



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

## **PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Influencia del grupo nitro en las propiedades electrónicas y estructurales de nuevos compuestos de coordinación con un derivado de nitroimidazol y diferentes centros metálicos**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

**Q. SILVIA BERTHA FLORES LEYVA**

**TUTORA: DRA. NORÁH YOLANDA BARBA BEHRENS  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2018.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **MIEMBROS DEL JURADO**

**PRESIDENTA:** Dra. Lena Ruiz Azuara

**VOCAL:** Dra. Silvia Elena Castillo Blum

**VOCAL:** Dra. Angelina Flores Parra

**VOCAL:** Dr. Noé Zúñiga Villarreal

**SECRETARIO:** Dr. Jesús Gracia Mora

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Facultad de Química, Edificio B, División de estudios de Posgrado, Departamento de Química Inorgánica, Laboratorio 211, UNAM

---

Dra. Noráh Y. Barba Behrens

**ASESORA DEL TEMA**

---

Q. Silvia Bertha Flores Leyva

**SUSTENTANTE**

## *Agradecimientos*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por la formación académica y personal que me ofrecieron, y por hacer posible el desarrollo de este proyecto.*

*A la Dra. Noráh Barba Behrens por permitirme formar parte de su grupo de trabajo, por sus conocimientos y asesoría durante la dirección de esta tesis, por todo su apoyo incondicional, su infinita paciencia y su confianza.*

*Al jurado asignado por la Coordinación del Posgrado en Ciencias Químicas integrado por la Dra. Lena Ruiz Azuara, la Dra. Silvia Elena Castillo Blum, la Dra. Angelina Flores Parra, el Dr. Noé Zúñiga Villarreal y al Dr. Jesús Gracia Mora, por las valiosas aportaciones realizadas en este trabajo.*

*A la B. Patricia Fierro por su amable apoyo en la resolución de problemas, por ser una gran ayuda para el grupo de trabajo, mostrando su interés y preocupación en la parte profesional y personal.*

*Al Dr. Horacio López Sandoval por todo el apoyo, enseñanzas y aportaciones durante mi estancia en el laboratorio, además de brindarme su gran amistad.*

*A todos mis compañeros de laboratorio 211 por su asesoría y conocimientos compartidos, por hacerme pasar momentos tan divertidos y agradables*

*A la Q. Marisela Gutiérrez Franco por la obtención de los espectros de infrarrojo, a la M. en C. Nayely Balbiaux, al M. en I. Víctor Lemus por la determinación de los análisis elementales y al Dr. Marcos Flores Álamo por la colección de datos y análisis de las estructuras de rayos X, realizados en la USAII de la Facultad de Química.*

*A los proyectos CONACYT CB2012-178851 y DGAPA IN224516 por el apoyo económico otorgado.*

*Al CONACYT por la beca otorgada para la realización de maestría, CVU 651303, con número de becario 605783.*

# Índice

1. Introducción.....	9
1.1 Química Supramolecular.....	10
Interacciones no covalentes.....	11
Enlace de Hidrógeno.....	12
Apilamiento $\pi \cdots \pi$ .....	14
Par libre $\cdots \pi$ .....	15
2. Antecedentes.....	17
2.1 Imidazoles.....	18
Nitroimidazoles.....	20
Compuestos de coordinación con derivados nitroimidazólicos.....	21
Compuestos de coordinación con 2-metil-5-nitroimidazol ( $C_4H_5N_3O_2$ ).....	21
Compuestos de coordinación con metronidazol ( $C_6H_9N_3O_3$ ).....	24
Compuestos de coordinación con un derivado imidazólico sulfonado.....	29
Tinidazol ( $C_8H_{13}N_3O_4S$ ).....	29
3. Objetivos.....	34
4. Desarrollo Experimental.....	36
4.1 Reactivos.....	37
4.2 Instrumentación.....	37
Espectroscopía de infrarrojo.....	37
Análisis elemental.....	37
Difracción de rayos X.....	38
Resonancia Magnética Nuclear.....	38
Espectroscopía electrónica UV- Visible- NIR.....	38
Susceptibilidad magnética.....	38
4.3 Síntesis de ligante 2-metil-5-nitro-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol.....	39
4.4 Síntesis de los compuestos de coordinación.....	40
Método general de síntesis.....	40
Síntesis de compuestos de cobalto (II).....	40
Síntesis del compuesto de níquel (II).....	41

<i>Síntesis de compuestos de cobre (II)</i> .....	42
<i>5.1 Síntesis de ligante 2-metil-5-nitro-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol (2m5nfsiz)</i> .....	45
<i>Espectroscopía de infrarrojo del 2m5nfsiz</i> .....	45
<i>Espectroscopía electrónica UV-VIS-NIR del 2m5nfsiz</i> .....	47
<i>Resonancia Magnética Nuclear de protón <sup>1</sup>H</i> .....	47
<i>Difracción de rayos X del ligante 2m5nfsiz</i> .....	50
<i>5.2 Compuestos de coordinación con metales de transición y el 2m5nfsiz</i> .....	56
<i>Compuestos de Cobalto(II)</i> .....	56
<i>Análisis elemental</i> .....	56
<i>Espectroscopía de infrarrojo</i> .....	56
<i>Espectroscopía electrónica UV-VIS-NIR</i> .....	58
<i>Propuesta estructural para los compuestos [Co(2m5nfsiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] y [Co(2m5nfsiz)Br<sub>2</sub>]·MeCN·H<sub>2</sub>O</i> .....	60
<i>5.3 Compuesto de níquel(II)</i> .....	61
<i>Análisis elemental</i> .....	61
<i>Espectroscopía de infrarrojo</i> .....	61
<i>Espectroscopía electrónica UV-VIS-NIR</i> .....	62
<i>Propuesta estructural</i> .....	63
<i>5.4 Compuestos de cobre(II)</i> .....	64
<i>Análisis elemental</i> .....	64
<i>Espectroscopía de infrarrojo</i> .....	65
<i>Espectroscopía electrónica UV-VIS-NIR para los compuestos [Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] y [Cu(2m5nfsiz)Br<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O</i> .....	66
<i>Difracción de rayos X del compuesto [Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]</i> .....	68
<i>Análisis de interacciones para el compuesto [Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]</i> .....	69
<i>Arreglo supramolecular para el compuesto [Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]</i> .....	74
<i>Propuesta estructural para el compuesto [Cu(2m5nfsiz)Br<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O</i> .....	79
<i>Espectro de infrarrojo para el compuesto [Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</i> .....	80
<i>Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto [Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</i> .....	81
<i>Difracción de rayos X del compuesto [Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</i> .....	87
<i>Arreglos supramoleculares el compuesto [Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</i> .....	88

<i>Espectro de infrarrojo para el compuesto <math>[Cu_2(2m5nfsiz)_2\mu(AcO)_2]_2</math></i> .....	90
<i>Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto <math>[Cu_2(2m5nfsiz)_2\mu(AcO)_2]_2</math></i> .....	91
<i>Propuesta estructural para el compuesto <math>[Cu_2(2m5nfsiz)_2\mu(AcO)_2]_2</math></i> .....	92
6. Conclusiones	
7. Anexos.....	98

## Resumen

En este trabajo se realizó la síntesis de un nuevo ligante nitroimidazólico: 2-metil-5-nitro-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol (2m5nfsiz), y se obtuvieron sus compuestos de coordinación con los iones metálicos  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ . Todos ellos se caracterizaron mediante diferentes técnicas espectroscópicas y analíticas, como espectroscopías de infrarrojo y electrónica, análisis elemental, también se determinó el momento magnético. Cuando fue posible, se resolvieron las estructuras por difracción de rayos X.

El ligante 2m5nfsiz, mostró dos formas de coordinación hacia los iones metálicos, de forma monodentada por medio del átomo de nitrógeno del imidazol, o como un ligante bidentado a través del nitrógeno imidazólico y el oxígeno del grupo nitro formando un anillo quelato de cinco miembros.

Se obtuvieron compuestos en donde los metales adoptaron geometrías tetraédricas:  $[\text{Co}(2\text{m}5\text{nfsiz})_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Co}(2\text{m}5\text{nfsiz})\text{Br}_2]\cdot\text{MeCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; así como octaédricas:  $[\text{Ni}(2\text{m}5\text{nfsiz})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(2\text{m}5\text{nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$  y  $[\text{Cu}(2\text{m}5\text{nfsiz})_2\text{Cl}_2]$ .

En el compuesto  $[\text{Co}(2\text{m}5\text{nfsiz})_2\text{Cl}_2]$  el ligante se comporta como monodentado, mientras que en los compuestos:  $[\text{Co}(2\text{m}5\text{nfsiz})\text{Br}_2]\cdot\text{MeCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(2\text{m}5\text{nfsiz})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(2\text{m}5\text{nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$  y  $[\text{Cu}(2\text{m}5\text{nfsiz})_2\text{Cl}_2]$ , el 2m5nfsiz se coordinada a los iones metálicos de manera bidentada.

Se lograron obtener dos cristales adecuados para el estudio por difracción de rayos X de los compuestos:  $[\text{Cu}(2\text{m}5\text{nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$  y  $[\text{Cu}(2\text{m}5\text{nfsiz})_2\text{Cl}_2]$ , los cuales estabilizan una geometría *trans*-octaédrica distorsionada, en ambos, el 2m5nfsiz se coordinada de manera bidentada al centro metálico por el O(6) del grupo nitro y el N(3) del imidazol, mientras que en las posiciones axiales las ocupan los contraiones.

Para el ligante 2-metil-5-nitro-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol (2m5nfsiz) y los compuestos de cobre, se llevó a cabo un análisis comparativo de sus estructuras de rayos X, con las del ligante 2-metil-5-nitroimidazol (2m5nHiz) y sus compuestos de cobre, para investigar la influencia del grupo nitro en las propiedades estructurales de los compuestos, en las interacciones no covalentes intra e intermoleculares, que dan lugar a diferentes arreglos supramoleculares.

# ***1. Introducción***

## 1.1 Química Supramolecular

La química supramolecular ha sido definida por J. M. Lehn, premio Nobel de química en 1987, como “una rama de la ciencia altamente interdisciplinaria que abarca la química, la física y la biología de especies químicas muy complejas que se mantienen unidas y organizadas gracias a interacciones no covalentes intermoleculares [1].

La química supramolecular se ocupa de la construcción de ensamblajes moleculares de tamaños mayores, que abarcan el intervalo de nanómetros a micras. Estos agregados supramoleculares pueden formarse mediante un proceso de autoensamblaje, es decir, el reconocimiento dirigido de un número de componentes mediante el control de interacciones no covalentes [2].

Es conveniente señalar que, en este proceso, los componentes preexistentes pueden estar separados o pertenecer a distintas partes de una estructura desordenada y que, dado el carácter dinámico de las interacciones no covalentes, la formación del agregado tiene naturaleza reversible [3].

Aunque existe un gran número de ejemplos de sistemas biológicos en los que las interacciones supramoleculares juegan un papel determinante, quizás el paradigma de autoensamblaje en la naturaleza es la doble hélice del ADN [4]. En ella, las dos cadenas de polinucleótidos se mantienen unidas mediante enlaces de hidrógeno entre bases nitrogenadas complementarias para dar lugar a la doble hélice.

Una segunda contribución importante proviene de las interacciones de apilamiento  $\pi \cdots \pi$  entre las bases, las cuales son moléculas planas que exhiben la tendencia a acomodarse una sobre otra con una orientación casi perpendicular al eje de la hélice. (Figura 1.1) [5].

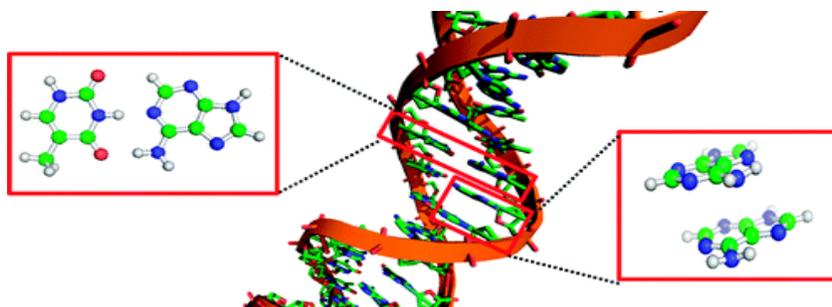


Figura 1.1 Interacciones presentes en el ADN

## Interacciones no covalentes

Las interacciones no covalentes es la energía que mantiene unidas a las especies supramoleculares. Son considerablemente más débiles que los enlaces covalentes, cuya energía está ubicada entre 150 – 450 kJ mol<sup>-1</sup> para enlaces sencillos.

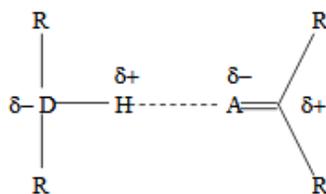
La energía de las interacciones no covalentes se encuentra en el intervalo de 2 kJ mol<sup>-1</sup> en las fuerzas de dispersión, hasta 300 kJ mol<sup>-1</sup> para las interacciones iónicas. Sin embargo, cuando estas interacciones se presentan de manera cooperativa pueden existir estructuras supramoleculares estables [6].

Tabla 1.1 Tipo de interacciones no covalentes

Tipo de interacción	Energía de enlace kJ mol <sup>-1</sup>
Ión- Ión	100- 3890
Ión- Dipolo	50-200
Dipolo- Dipolo	4-160
Puente de hidrógeno	4-120
Anión...π	20-80
Apilamiento π...π	0-50

## Enlace de Hidrógeno

El enlace de hidrógeno es considerado como un tipo especial de interacción dipolo- dipolo entre un protón unido a un grupo donador (D) y un grupo aceptor (A), ambos electronegativos (Figura 1.2). Los donadores en el enlace de hidrógeno son grupos con un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo, formando así un dipolo, en donde el átomo de hidrógeno tendrá una carga parcial positiva [7].



*Figura 1.2 Representación de la interacción enlace de hidrógeno. El átomo aceptor es representado por la letra A y el donador por la letra D*

Los grupos aceptores (A) en el enlace de hidrógenos son dipolos con átomos que contienen electrones disponibles (no enlazados), como por ejemplo el átomo de oxígeno del grupo carbonilo, con los cuales puede interactuar el hidrógeno con carga parcial positiva [8].

En la naturaleza existen varios tipos de moléculas que forman “unidades de construcción” de macromoléculas biológicamente importantes, que contienen varios grupos funcionales tanto aceptores como donadores de enlace de hidrógeno: aminoácidos, carbohidratos, nucleótidos, entre otros. La energía de esta interacción está en el intervalo de 4 - 120 kJ mol<sup>-1</sup>, aunque la mayoría se ubica por debajo de los 60 kJ mol<sup>-1</sup> [9].

La fuerza de la interacción depende principalmente del tipo de átomo electronegativo unido al átomo de hidrógeno y a la geometría que adopta el enlace en la estructura. Las diferentes geometrías de los enlaces de hidrógeno se muestran en la figura 1.3.

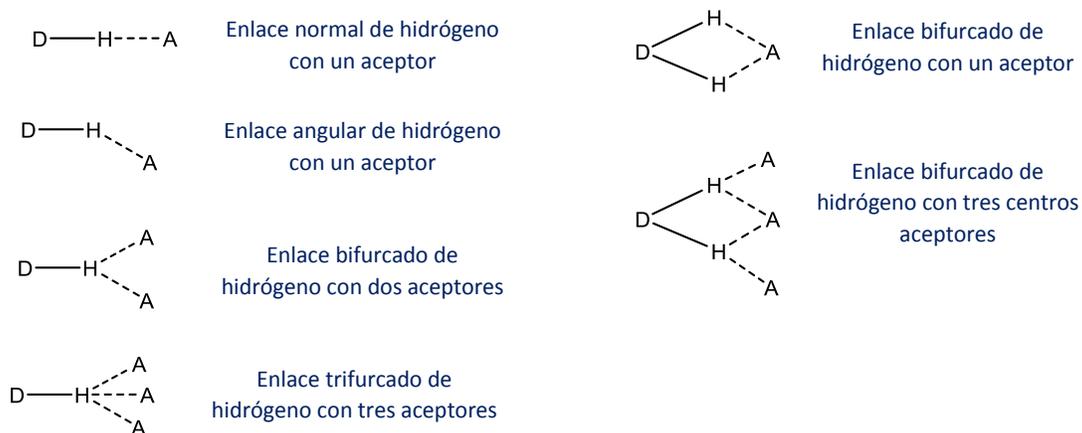


Figura 1.3 Diferentes tipos de puentes de hidrógeno

La geometría de un enlace de hidrógeno y el tipo de grupo donador y aceptor determinan la longitud del enlace y la fuerza de la interacción, ésta última se clasifica en tres categorías: fuerte, intermedia y débil [9]. (Tabla 1.2).

Tabla 1.2 Clasificación de puentes de hidrógeno

	<b>Fuerte</b>	<b>Moderado</b>	<b>Débil</b>
<b>Energía de enlace (kJ/mol)</b>	60-120	16-60	<12
<b>Distancia (Å) B...H</b>	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
<b>Distancia (Å) A-B</b>	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
<b>Ángulo (°) A-H...B</b>	175-180	130-180	90-150

## Apilamiento $\pi \cdots \pi$

El apilamiento  $\pi \cdots \pi$  es una interacción débil que ocurre entre anillos aromáticos, ya que contribuyen y controlan el ensamble molecular, se optimizan por geometrías de traslape específico [10, 11].

Existen tres tipos de interacciones que generan un apilamiento favorable entre anillos aromáticos: apilamiento cara-borde (a), apilamiento desplazado cara-cara (b) y apilamiento eclipsado cara-cara (c) [12] (Figura 1.4)

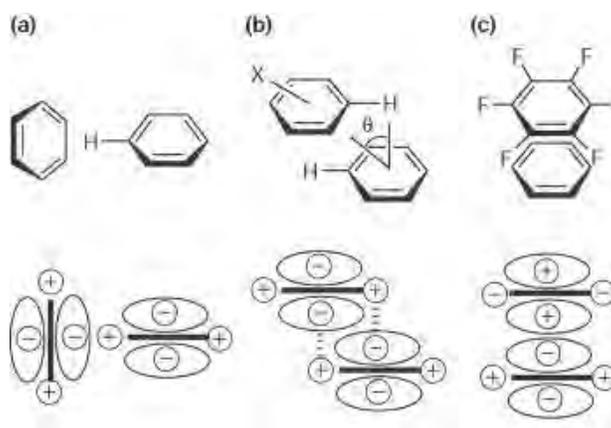


Figura 1.4 Apilamientos presentes en los sistemas aromáticos a) cara-borde, b) desplazadas cara-cara y c) eclipsadas cara-cara

En un sistema  $\pi \cdots \pi$  la densidad de carga negativa presente en la nube electrónica puede originar repulsión entre anillos en el acomodo cara-cara, sin embargo, cuando los sistemas aromáticos están desplazados de tal forma que las cargas positivas, en posición correcta, se puede ejercer una fuerza atractiva con el sistema  $\pi$  [13].

Sustituyentes electroattractores favorecen la conformación desplazada o eclipsada, estas conformaciones dependerán del número de sustituyentes en el anillo aromático.

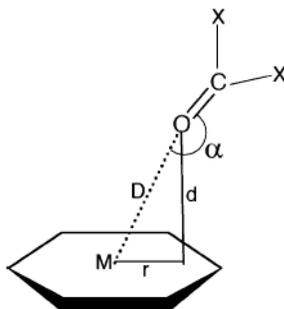
La separación entre plano-plano en el apilamiento desplazado cara-cara y eclipsado cara-cara es comúnmente de entre 3.3-3.8 Å, en el caso del apilamiento cara-borde puede llegar a tener una distancia de 5 Å [14].

## Par libre $\cdots\pi$

Este tipo de interacción describe contactos no covalentes entre par(es) libre(s) del oxígeno y compuestos aromáticos independientes del ambiente químico covalente del átomo de oxígeno [15].

El anillo aromático puede mostrar una gama de polaridades. A través de cálculos teóricos se ha demostrado que las interacciones par-libre $\cdots\pi$  pueden presentar una gran estabilidad cuando el anillo aromático se encuentra protonado.

Patrick Gamez y colaboradores realizaron búsquedas en la base de datos estructurales de Cambridge (versión 5.26, noviembre de 2004) para los enlaces  $C=O\cdots\pi$  empleando las siguientes limitaciones de distancias y ángulos: la distancia ( $D$ ) entre el átomo de oxígeno del grupo  $O=C$  y el centroide del anillo ( $M$ ) tiene que ser de 2.8 a 3.8 Å, y el ángulo diedro ( $\alpha$ ) entre los planos definidos por los restos  $O=CX_2$  y el anillo aromático debe ser de  $90^\circ$  o inclusive menor (Figura 1.4) [16, 17].



$$2.8 \text{ \AA} \leq D \leq 3.8 \text{ \AA}$$
$$\alpha \leq 180^\circ$$

Figura 1.5 El anillo de seis miembros representa el anillo aromático, X denota a cualquier átomo y M representa el centroide.

## Bibliografía

- [1] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, New York, 1995
- [2] S. Scheiner, *Noncovalent Forces*, Springer International Publishing, New York, 20015
- [3] J. Pioquinto, D. Mendoza, N. Andrade, J. Alvarado, R. Moreno, M. Flores, *J. Coord. Chem.*, 2013, 66, 2477.
- [4] F. Ballesteros, Tesis Doctoral, UNAM, México, 2012
- [5] M. Sinnokrot, C. Sherril, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 10887-10893.
- [6] M. Hoffmann, U. Rychlewska, B. Warzajtis, *Cryst. Eng. Comm*, 2005,7, 260-265.
- [7] F. J. Martínez-Martínez, I. I. Padilla-Martínez, M. A. Brito, E. D. Geniz, R. C. Rojas, J. B. R. Saavedra, H. Höpfl, M. Tlahuextl, R. Contreras, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1998, 401-406.
- [8] R. Taylor, O. Kennard, W. Versichel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106 (1),244–248.
- [9] G. Desajiru, *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35 (7), 565–573.
- [10] T. Steiner, *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102 (35), 7041–7052.
- [11] M. Nishio, *Cryst. Eng. Comm*, 2004, 27 (6), 130-158.
- [12] H. Suezawa, T. Yoshida, M. Hirota, H. Takahashi, Y. Umezawa, K. Honda, S. Tsuboyama, M. Nishio, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2001, 2053-2058.
- [13] W. Steed, L. Atwood, *Supramolecular chemistry*. 2° ed., John & Wiley Sons, United Kingdom, 2009.
- [14] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112 (14), 5525–5534.
- [15] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 21, 3885-3896.
- [16] T. J. Mooibroek, P. Gamez, J. Reedijk. *Cryst.Eng.Comm*, 2008, 10, 1501-1515.
- [17] M. Egli, S. Sarkhel, *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40 (3),197–205.

## ***2. Antecedentes***

## 2.1 Imidazoles

El imidazol es un anillo heterocíclico planar de cinco miembros con dos átomos de nitrógeno sustituidos en la posición uno y tres del anillo (Figura 2.1). El compuesto es aromático, en donde los orbitales p de los carbonos se encuentran perpendiculares al anillo (figura 2.1.3) y con tres pares de electrones forman la nube de electrones  $\pi$ . En cuanto a los nitrógenos, uno de ellos posee un par electrónico que forma parte del sistema aromático, mientras que el par electrónico del segundo nitrógeno no forma parte de la nube (está dispuesto como los pares electrónicos de un carbono  $sp^2$ ).

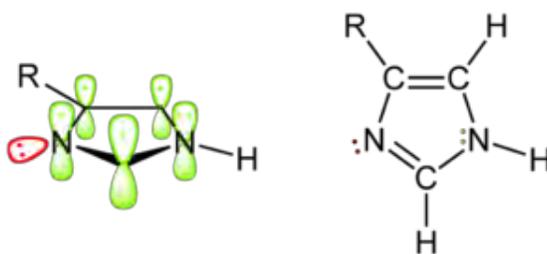


Figura 2.1 A la izquierda representación de los electrones  $\pi$  (color verde) así como los  $sp^2$  (color rojo). A la derecha diagrama de un anillo aromático imidazólico.

Debido a su carácter anfotérico puede actuar como ácido o como base. Posee un pKa de 6.8 en su carácter básico, mientras que como ácido su pKa se eleva a 14.5. Tanto el anión como el catión poseen estructuras deslocalizadas simétricas [4] (figura 2.2).

Las reacciones acido-base del imidazol como residuo de la histidina son importantes en muchos sistemas biológicos ya que está asociado con subunidades de proteínas que actúan para transportar protones [5].

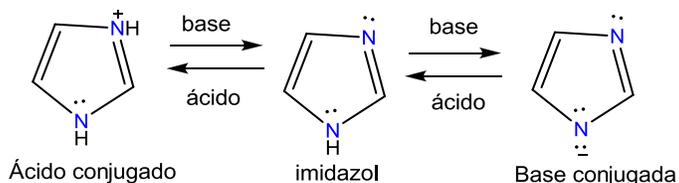


Figura 2.2 Equilibrios de transferencia de iones hidrógeno

Los imidazoles no simétricos que tienen un hidrógeno sobre el átomo de nitrógeno están sujetos a tautomería (Figura 2.3) [3].

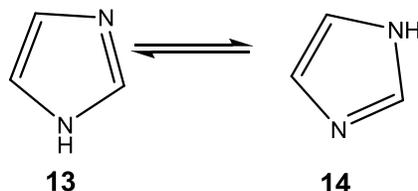
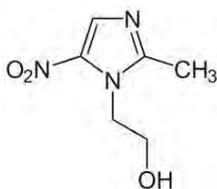


Figura 2.3 Tautomería del imidazol

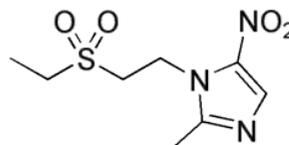
La importancia de mencionar la tautomería de los compuestos azólicos es por la actividad biológica que estos presentan la cual puede aumentar, disminuir o cambiar dependiendo del tipo de sustituyente, la posición en la que se encuentren y del tamaño del mismo, algunos ejemplos son:

- **Antibacterianos y antiprotozoarios:** metronidazol, tinidazol [6,7]



**METRONIDAZOL**

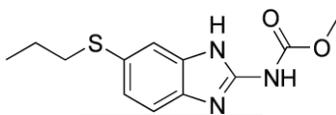
2-(2-metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)etanol



**TINIDAZOL**

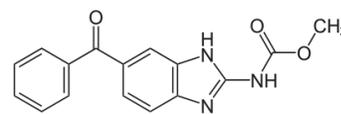
1-(2-(etilsulfonil)etil)-2-metil-5-nitro-1H-imidazol

- **Antihelmínticos:** mebendazol y albendazol



**ALBENDAZOL**

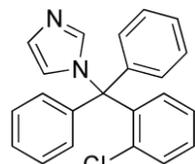
metil(5-propilsulfanil-3H- benzoimidazol-2-il) amino



**MEBENDAZOL**

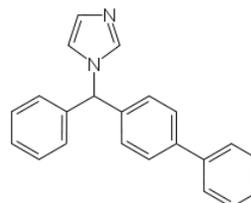
metil [(6-benzoil-1H-benzimidazol-2-il)carbamato

- **Antifúngicos:** clotrimazol, bifonazol, econazol



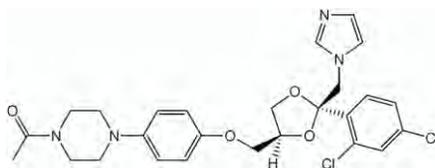
**CLOTRIMAZOL**

1-[(2-clorofenil)-difenil-metil]imidazol



**BIFONAZOL**

1-[fenil-(4-fenilfenil)metil]-1H-imidazol



**KETOCONAZOL**

1-[4-[4-[[[(2R,4S)-2-(2,4-diclorofenil)-2-(imidazol-1-ilmetil)-1,3-dioxolan-4-yl]metoxi]fenil]piperazin-1-yl]etanol

## Nitroimidazoles

El estudio sobre los nitroimidazoles ha tenido un gran desarrollo debido a sus interesantes propiedades, ya que dependiendo de la naturaleza del sustituyente y de la posición del grupo nitro, los derivados nitroimidazólicos pueden mostrar diferentes tipos de actividad farmacológica [8].

Es por ello que en los últimos años los nitroimidazoles han aumentado notablemente su espectro terapéutico y se les ha incorporado como importantes biocidas en el tratamiento de infecciones gástricas causadas por *Helicobacter pylori*, *Giardia lamblia* y *Entamoeba histolytica* [8]; así como también han sido útiles coadyudantes en terapias contra el cáncer [9, 10].

La actividad de los nitroimidazoles en procesos bactericidas se debe a la formación de radicales libres en la molécula, los cuáles son capaces de interactuar con el DNA de la especie infectante [11]. Las propiedades mutagénicas y carcinogénicas se atribuyen principalmente por ser análogos de bases nitrogenadas de los ácidos nucleicos [12]; esta actividad está determinada por la capacidad de unirse a receptores celulares estructuralmente afines; así como también está relacionada a los grupos funcionales presentes en la molécula, los cuales pueden unirse a proteínas, enzimas o a un gran número de moléculas biológicas para reducirse u oxidarse [13].

### **Compuestos de coordinación con derivados nitroimidazólicos**

En el grupo de investigación se han sintetizado y caracterizado compuestos de coordinación con derivados de nitromidazol y diversos centros metálicos, principalmente cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II).

Estos compuestos de coordinación han sido ampliamente estudiados, debido a que son capaces de estabilizar distintos modos de coordinación, y también presentan versatilidad estructural. A continuación, se presentarán algunos de los compuestos obtenidos en el grupo.

### **Compuestos de coordinación con 2-metil-5-nitroimidazol ( $C_4H_5N_3O_2$ )**

A partir del 2-metil-5-nitroimidazol se obtuvieron compuestos de coordinación con diversos metales de transición ( $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ,  $Cd^{II}$  y  $Hg^{II}$ ). En el caso del ion cobre(II) se obtuvieron 2 compuestos con sus respectivas estructuras de rayos-X:  $[Cu(2m5nHiz)_2Cl_2]$  y  $[Cu(2m5nHiz)_2(NO_3)_2]$ , en ambos compuestos el ligante se coordina al centro metálico de manera bidentada por medios de los átomos O(2) del grupo nitro y el N(3) del anillo imidazólico ocupando las posiciones del plano xy; mientras que las posiciones axiales del octaedro son ocupadas por iones que adoptan los compuestos de coordinación [14, 15].

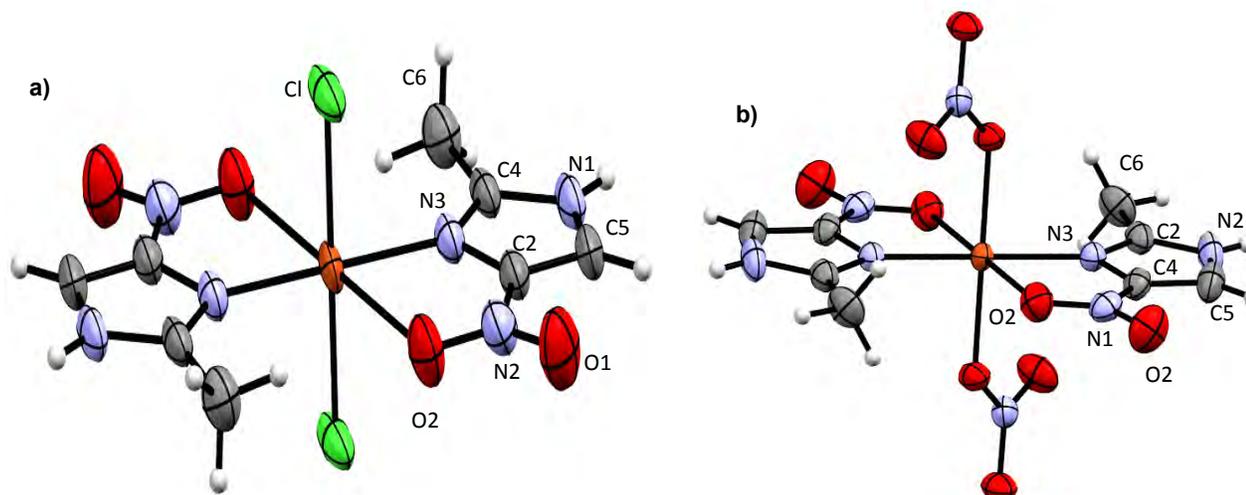


Figura 2.4 Estructuras de rayos X para los compuestos octaédricos de cobre(II) a)  $[Cu(2m5nHiz)_2(Cl)_2]$  y b)  $[Cu(2m5nHiz)_2(NO_3)_2]$

El compuesto  $[Cu(2m5nHiz)_2Cl_2]$  se estabiliza por interacciones intermoleculares tipo puente de hidrógeno como se observa en la figura 2.5; uno entre los átomos  $N(1)H \cdots Cl(1)$  de moléculas vecinas con una distancia de 2.374 Å, el segundo entre el  $C(5)-H \cdots Cl(1\#)$ , de otra molécula próxima, con una distancia de 3.441 Å.

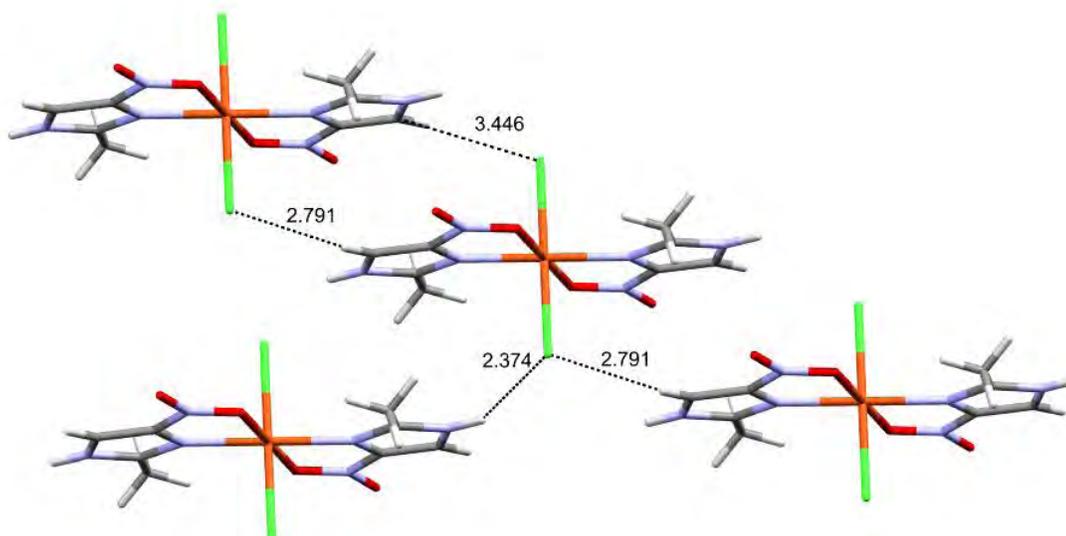


Figura 2.5 Puentes de hidrógeno presentes en el compuesto  $[Co(2m5nHiz)_2(Cl)_2]$

El arreglo supramolecular que se da es alternado, reduce las repulsiones entre moléculas y estabiliza la estructura cristalina. La vista sobre el eje c muestra el acomodo de las moléculas en forma de zig-zag dando y este empaquetamiento forma hojas plegadas (figura 2.6).

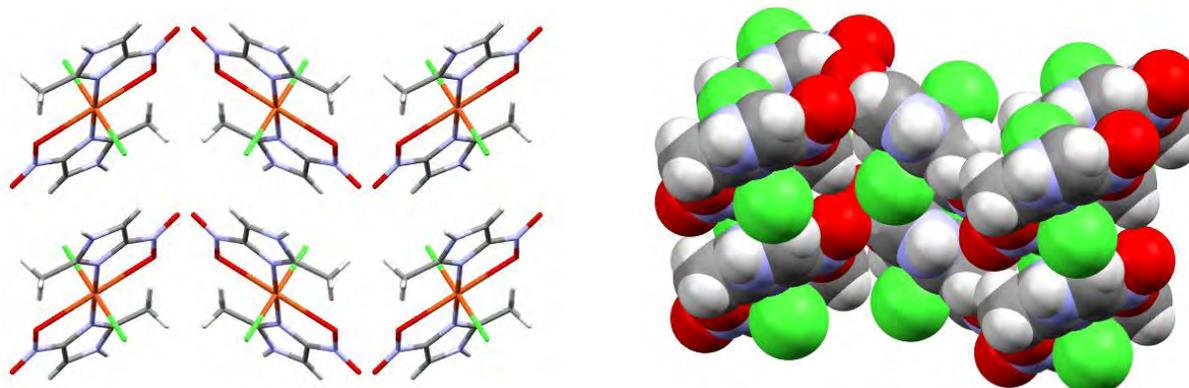


Figura 2.6 Arreglo en forma de hojas plegadas (zig-zag)

La estructura cristalina del compuesto  $[\text{Cu}(2\text{m}5\text{nHiz})_2(\text{NO}_3)_2]$  se mantiene estabilizada por puentes hidrógeno (figura 2.7), en donde participa el grupo nitrato y el protón del nitrógeno en el anillo imidazólico presentando una distancia  $\text{N}(1)\text{-H}\cdots\text{O}(3)$  de 2.081 Å, por lo que se trata de una interacción de fuerza moderada.

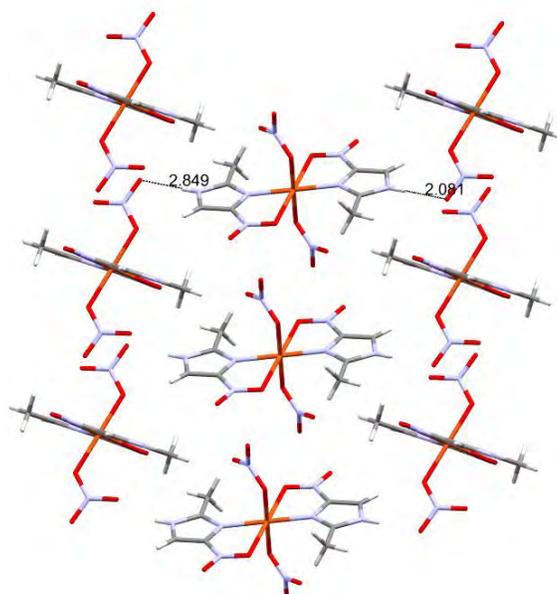


Figura 2.7 Puentes de hidrógeno intermoleculares presentes en el compuesto  $[\text{Cu}(2\text{m}5\text{nHiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

El arreglo supramolecular que se da entre las moléculas es alternado, de tal forma que las interacciones de repulsión entre los grupos electronegativos (nitro y nitrato) se minimizan. La vista sobre el eje c se observa un arreglo en forma de zig-zag, generando una estructura en 3D de hojas plegadas (figura 2.8).

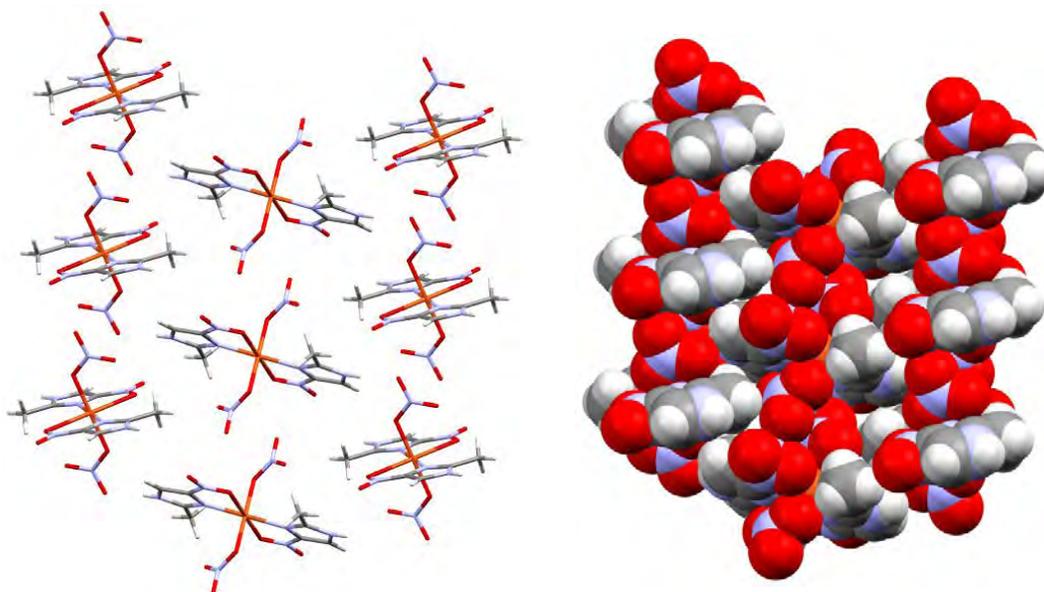


Figura 2.8 Arreglo en forma de hojas plegadas (zig-zag) del compuesto  $[Cu(2m5nHiz)_2(NO_3)_2]$

### Compuestos de coordinación con metronidazol ( $C_6H_9N_3O_3$ )

Se obtuvieron compuestos de coordinación utilizando los iones metálicos  $Co^{II}$ ,  $Cu^{II}$  y  $Zn^{II}$ . Se obtuvieron las estructuras de rayos X para los compuestos  $[Co(emni)_2Cl_2]$ ,  $[Co(emni)_2Br_2]$ ,  $[Zn(emni)_2Cl_2]$  y  $[Zn(emni)_2Br_2]$ , los cuales son isoestructurales al presentar una geometría tetraédrica (figura 2.9), en donde el metronidazol actúa como un ligante monodentado al coordinarse al ión metálico a través del N3 del anillo imidazólico [16, 17].

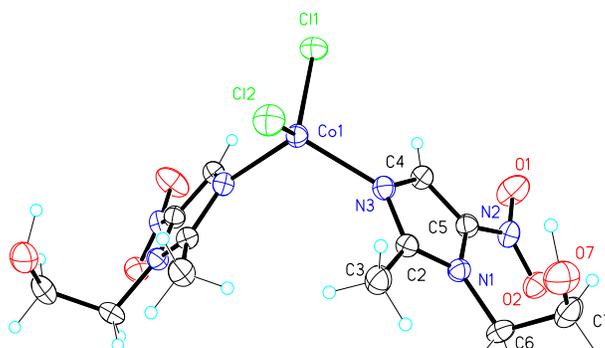


Figura 2.9 Estructura de rayos X del compuesto  $[Co(emni)_2Cl_2]$

El compuesto  $[Co(emni)_2Cl_2]$  presenta interacciones intermoleculares tipo puente de hidrogeno, ya que la red cristalina se estabiliza por puentes intercadena entre el O del grupo nitro con el H del hidroxilo  $O7-H7 \cdots O2$ , favoreciendo un arreglo supramolecular en dos dimensiones formando hojas plegadas (2.16 Å) (ver figuras 2.10 y 2.11).

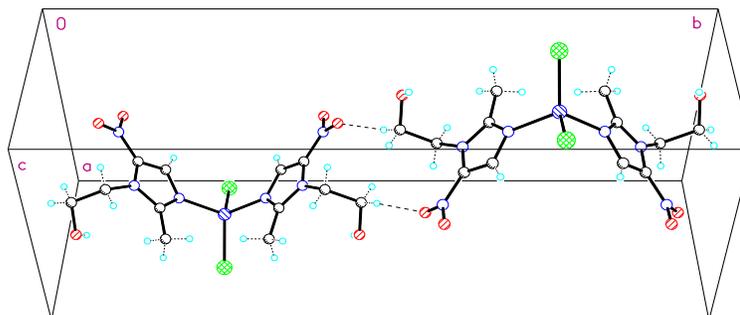


Figura 2.10 Puentes de hidrógenos de la molécula  $[Co(emni)_2Cl_2]$  formando una cadena en un arreglo tipo zig zag

Existe una segunda interacción intercadena donde el átomo de cloro forma un puente bifurcado con el hidrógeno del anillo imidazólico con una distancia (2.87Å), que favorece un arreglo supramolecular bidimensional en forma de hoja plegada.

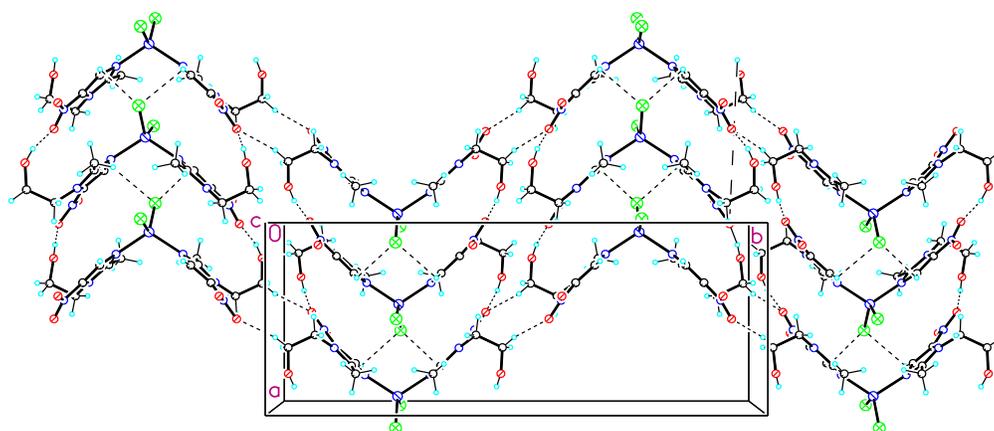


Figura 2.11 Estructura supramolecular en 2D del compuesto  $[Co(emni)_2Cl_2]$

Como se mencionó anteriormente los compuestos  $[Zn(emni)_2Cl_2]$ ,  $[Zn(emni)_2Br_2]$  y  $[Co(emni)_2Br_2]$  son isoestructurales y presentan ángulos similares X-M-X de 115.9, 115.5 y 114°.

El arreglo supramolecular que estabilizan estos compuestos consiste en la formación de cadenas helicoidales dando así un arreglo tipo zig-zag a través de puentes de hidrógeno.

A manera de ejemplo en la figura 2.12 se muestra el arreglo para el compuesto  $[Zn(emni)_2Cl_2]$ . En la primera interacción participan dos grupos hidroxilo de dos moléculas vecinas O7-H7...O17 (1.95Å), para el segundo puente participa el oxígeno del grupo nitro C6-H6...O11 (2.57Å).

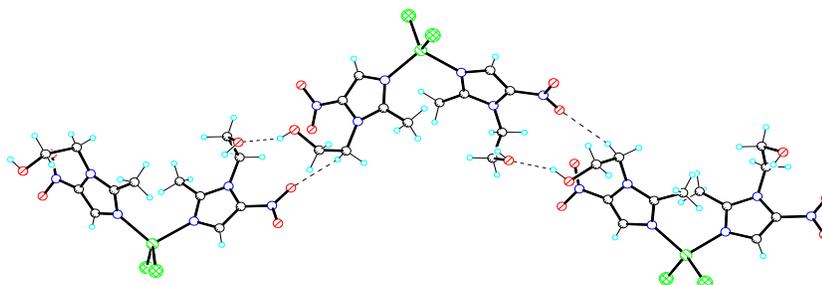


Figura 2.12 Puentes de hidrógeno presentes en el compuesto  $[Zn(emni)_2Cl_2]$

Así mismo, presenta contactos inter-cadena en donde participan los grupos nitros y los átomos de cloro C13-H13...O12 (2.55 Å), Cl1-H17...O17 (2.45 Å), formando un arreglo en 2D (figura 2.13).

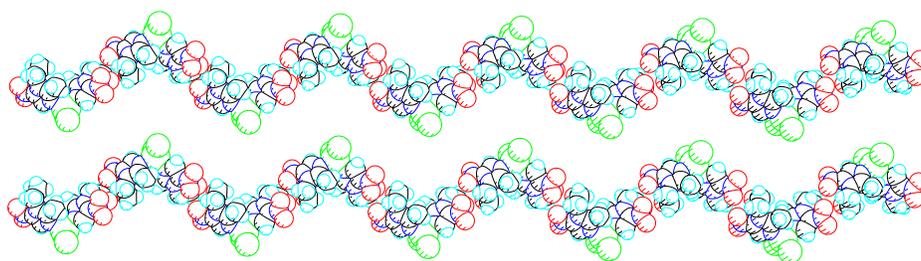


Figura 2.13 Empaquetamiento en forma de zig-zag en el compuesto  $[Zn(emni)_2Cl_2]$

También se obtuvo un compuesto dinuclear  $[Cu(emni)_2\mu(AcO)_2]_2$ , (figura 2.14). El arreglo de este compuesto consta de dos átomos de cobre(II) formando una pirámide de base cuadrada, mientras que los ligantes se encuentra en posición apical a través del N3 del anillo imidazólicos, además los oxígenos de los grupos acetato se encuentran en el plano al formar un ángulo muy cercano a  $90^\circ$ .

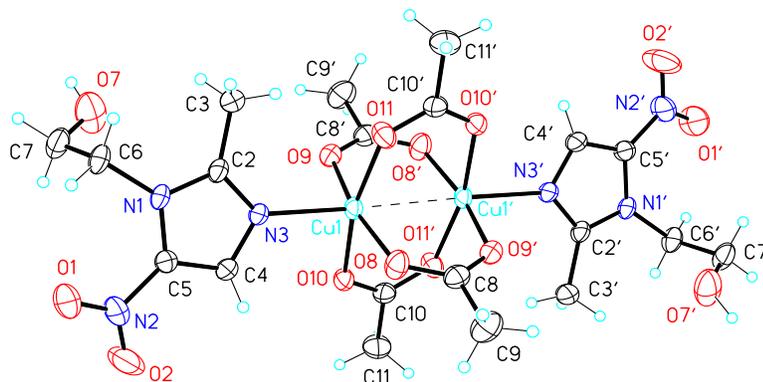


Figura 2.14 Estructura de rayos X del compuesto  $[Cu(emni)_2\mu(AcO)_2]_2$

El O(7) del OH está deslocalizado entre dos posiciones, dado que este átomo tiene suficientes grados de libertad para ocupar dos posiciones diferentes, cada hidrógeno de las posiciones deslocalizadas puentea dos oxígenos de dos acetatos diferentes, como se observa en la figura 2.15, que están a  $90^\circ$ , uno de los puentes está a  $1.85 \text{ \AA}$  (O17 – H17...O8) y el otro a  $2.09 \text{ \AA}$  (O7 – H7...O11).

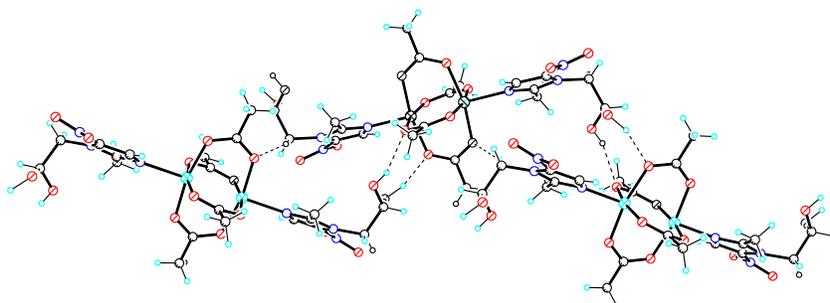


Figura 2.15 Formación de puentes de hidrógeno de la molécula  $[Cu(emni)_2\mu(AcO)_2]_2$

Existe una segunda interacción más débil entre el H del C(6) y otro de los oxígenos del grupo acetato con una distancia de 2.55 Å.

El grupo nitro no participa, ya que está localizado en las posiciones exteriores de la hélice por lo que no forma puentes, contrariamente a lo observado en los compuestos con cloruro.

Cada hélice esta sobre el eje c y se encuentra paralelo al vecino sin que haya interacciones por puentes de hidrógeno significativos entre las cadenas (figura 2.16), dando lugar a una estructura monodimensional.

Las hélices de la siguiente capa se acomodan entre las hélices de la capa superior generando un empaquetamiento eficiente, sin interacciones significativas.

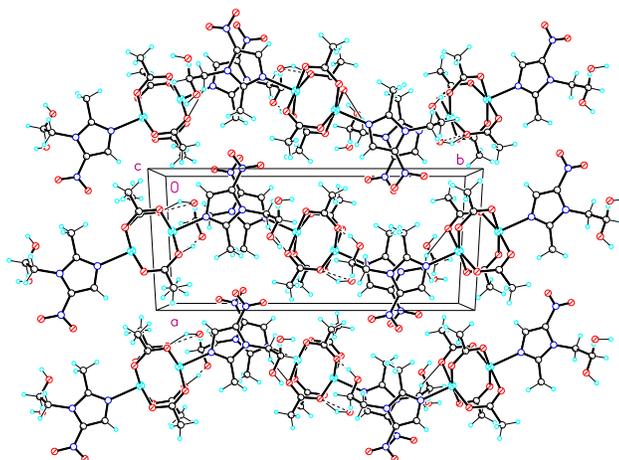


Figura 2.16 Empaquetamiento cristalino del compuesto  $[Cu(emni)_2\mu(AcO)_2]_2$

## Compuestos de coordinación con un derivado imidazólico sulfonado

### Tinidazol ( $C_8H_{13}N_3O_4S$ )

Empleando al tinidazol (1-(2-etilsulfoniletil)-2-metil-5-nitroimidazol) se obtuvieron diversos compuestos de coordinación adoptando diversas geometrías. Utilizando los contraiones cloruro y bromuro mostraron una geometría tetraédrica empleando las sales metálicas de  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$  y  $Zn^{II}$ ,

A partir de la sal de cloruro de cobre(II) se obtuvieron dos conforméres, los cuales mostraron un color verde (cinético) y amarillo (termodinámico) [18, 19].

El isómero cinético presenta dos moléculas de tinidazol con el grupo sulfona orientados hacia afuera, favoreciendo diferentes interacciones intermoleculares  $Cl \cdots \pi$  y  $S=O \cdots \pi$  con los anillos imidazólicos. En el caso del conforméromo termodinámico, el grupo sulfona de una molécula de tinidazol se orienta a los anillos imidazólicos de otra molécula vecina, favoreciendo una interacción por libre  $\cdots \pi$  ( $S=O \cdots \pi$ ) con una distancia de 3.45 Å (figura 2.17).

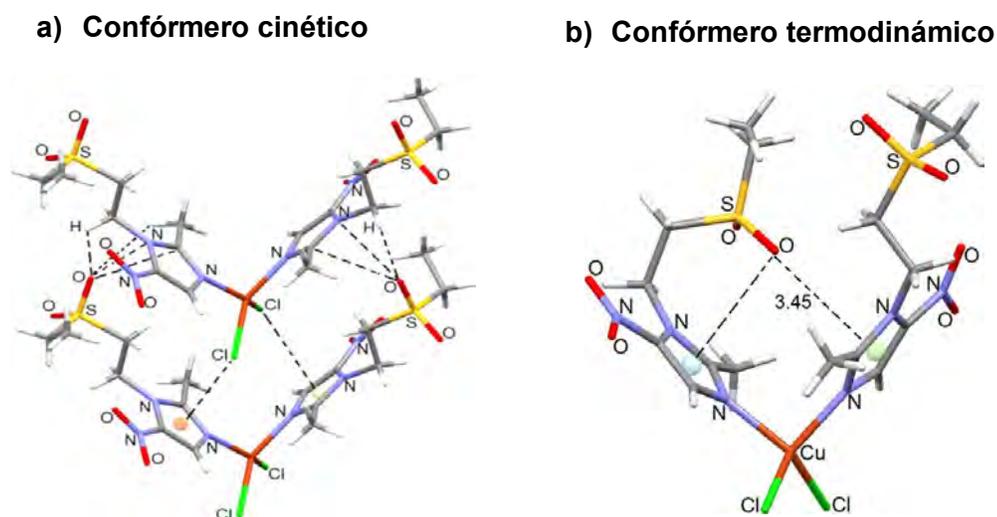


Figura 2.17 Interacciones intermoleculares presentes en el compuesto  $[Cu(tnz)_2Cl_2]$

Se obtuvo un compuesto con geometría octaédrica, en donde el anión nitrato se coordina como quelato [20, 21]. En la figura 2.18 se muestra la estructura de difracción de rayos X para el compuesto  $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$ .

El compuesto se encuentra estabilizado por interacciones intermoleculares tipo puente de hidrógeno entre el oxígeno del grupo sulfonilo y el hidrógeno de los grupos metilenos, mostrando un arreglo de fechas encontradas a lo largo del eje a

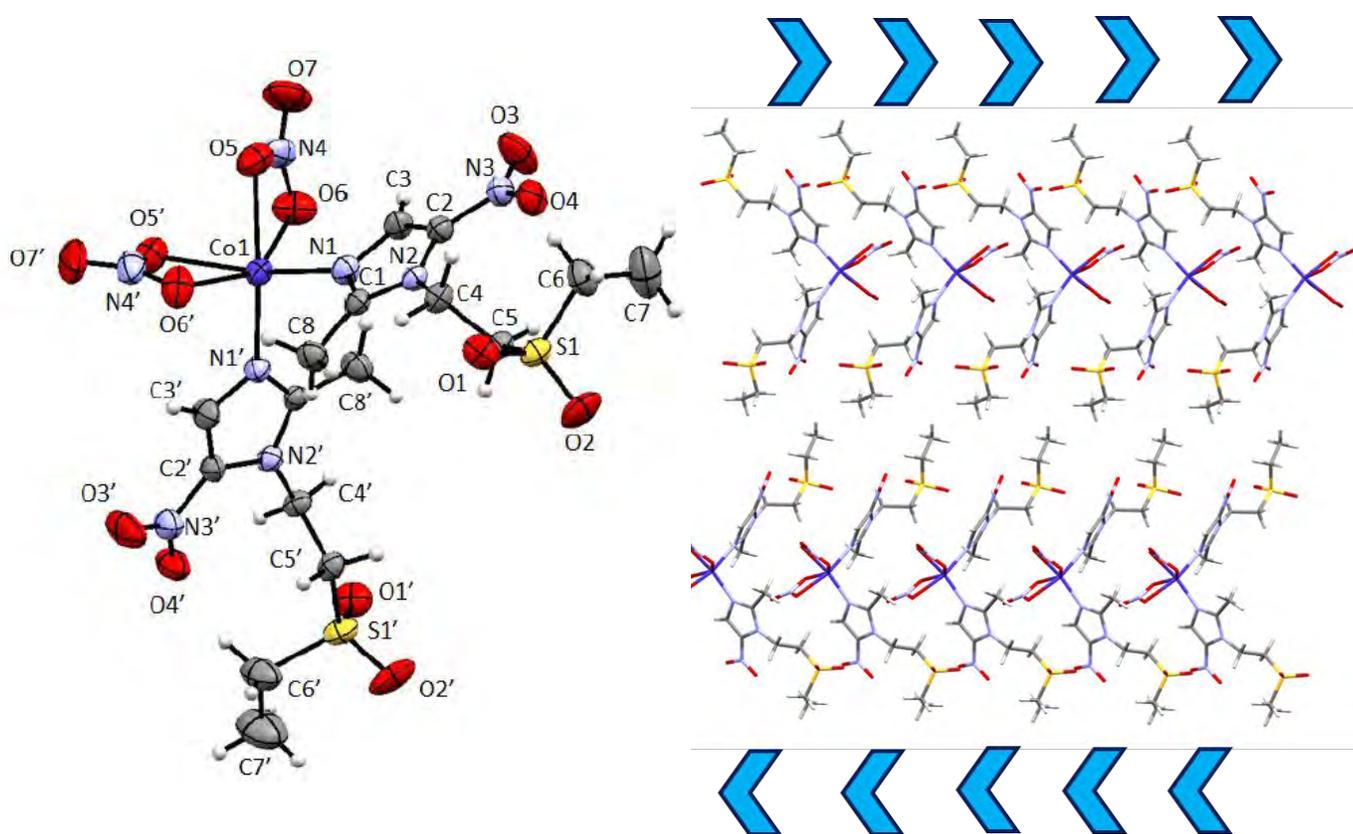


Figura 2.18 Estructura de rayos X para el compuesto  $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$  y su arreglo supramolecular visto desde el eje a.

Como se ha descrito anteriormente, los compuestos de coordinación con derivados nitroimidazólicos presentan estabilidad en estado sólido, ya que en su estructura tienen diversos grupos funcionales, por ejemplo, el grupo hidroxietilo, que se encuentra en el metronidazol, o en el caso del tinidazol tiene como sustituyente un sulfonietilo.

Este tipo de ligantes dan versatilidad en la estabilización de diversas geometrías, al presentar diferentes interacciones intra e inter moleculares, como son: puentes de hidrógeno, par libre $\cdots\pi$  y apilamientos  $\pi$ - $\pi$ , que favorezcan la formación de distintos arreglos supramoleculares.

Tomando en cuenta estas características, se decidió estudiar la relevancia del grupo nitro ( $-\text{NO}_2$ ) y cómo influye en la estabilización de diferentes interacciones no covalentes: par libre $\cdots\pi$ , apilamiento  $\pi$ - $\pi$  y puentes de hidrógeno. Se planteó la síntesis de un ligante nitroimidazólico sulfonado (figura 2.19), el cual es un derivado del 2-metil-5-nitroimidazol y tiene una estructura semejante al tinidazol. Sin embargo, la diferencia radica en la sustitución del etilo, donde se encuentra el sulfonilo, para cambiarlo por un grupo fenilo. Este tipo de modificación en el sustituyente le confiere diferencias químicas, debido a que las interacciones entre moléculas cambian.

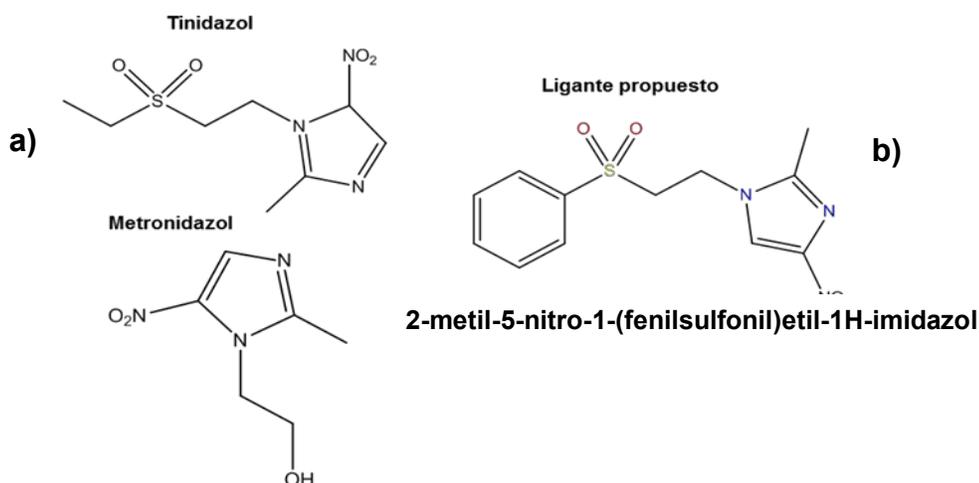


Figura 2.19 Estructura de 5-nitroimidazoles (a) y del ligante propuesto (b)

## Bibliografía

- [1] T.L.Gilchrist, *Química Heterocíclica*, Addison-Wesley Iberoamericana, Madrid, 1995
- [2] A. R. Katritzky, Rees. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. Vol. 5, Elsevier, 1984.
- [3] T.Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*, Wiley-VCH, 2003.
- [4] O. Diav-Citrin, S. Shechtman, T. Gotteine, *Teratology*, 2001, 63, (5), 186-92.
- [5] T. Caro-Paton, A. Carvajal, I. Martin de Dieg, *Br J Clin Pharmacol* 1997, 44, (2), 179- 82.
- [6] Martindale, *The extra Pharmacopeia*. 28a ed. The pharmaceutical Press. 1982
- [7] P. Rutgeerts, G. Van Assche, S. Vermeine, *Gastroenterology*, 2005, 128 (4), 856- 871.
- [8] G.E Adams, *Radiat, Res*. 1992, 132, 129–139.
- [9] G.E Adams, I.J Stratford, *Biochem Pharmacol*.1986, 35, 71–76.
- [10] J.C. Gillis, L.R. Wiseman, *Drugs*. 1996, 51, 621.
- [11] J. Dupouy-Camet, *Parassitologia*. 2004, 46, 81-84.
- [12] S. Bollo, L.J. Núñez-Vergara, M. Bontá, G. Chauviere, J. Périé, J.A. Squella, *J. Electroanal. Chem.* 2011,11, 46-54.
- [13] G. Ressel, *Anaerobe*, 1996 (2), 59-59
- [14] A. García-Ortiz, Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  con el 2-metil-5-nitroimidazol. Tesis de licenciatura. FQ-UNAM. 2007.
- [15] N. Barba-Behrens, A. M. Mutio-Rico, P. J. Nathan, R.Contreras, *Polyhedron*, 1991, 10, 1333-1341.
- [16] N. Galván-Tejada, S. Bernés, S.E. Castillo-Blum, H. Nöth, R. Vicente; N. Barba-Behrens, *J. Inorg. Biochem.* 2002, 91, 339–348.
- [17] N. Galván-Tejada, Nuevos compuestos de coordinación del metronidazol y el 2-metil-4(5)-nitroimidazol con sales metálicas de Cu(II), Co(II) y Zn(II). Tesis de licenciatura. FQ-UNAM,2001.

- [17] S. Betanzos, C. Gómez, L. Barrón, I. Gracia, M. Flores, N. Barba, *J. Inorg. Biochem.*, 2012, 114, 82.
- [18] I. Alfaro-Fuentes, H. López-Sandoval, E. Mijangos, A. M. Duarte-Hernández, G. Rodríguez-López, M. I. Bernal-Uruchurtu, R. Contreras, A. Flores-Parra, N. Barba-Behrens, *Polyhedron*. 2014, 67, 373-380
- [19] I. Alfaro-Fuentes, Desarrollo de nuevos compuestos de coordinación útiles en el tratamiento de helmintos (Monogea, *dactylogiridae*) en pargo flamenco (*Lutjanus guttatus*). Tesis de doctorado. FQ-UNAM, 2014.
- [20] R. Castro, Química de coordinación de compuestos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con tinidazol, derivado de nitroimidazol con actividad biológica. Tesis de licenciatura, FQ-UNAM, 2014.
- [21] R. Castro-Ramírez, N. Ortiz-Pastrana, A. B. Caballero, M. T. Zimmerman, B. S. Stadelman, A. E. Gaertner, J. L. Brumaghim, L. Korrodi-Gregório, R. Pérez-Tomás, P. Gamez, N. Barba-Behrens, *Dalton Trans.*, 2018. DOI: 10.1039/c8dt00716k.

# ***3. Hipótesis y Objetivos***

### 3.1 Hipótesis

El grupo nitro (-NO<sub>2</sub>) en el ligante 2-metil-5-nitro-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol (2m5nfsiz) influirá en el modo de coordinación que presenta hacia los centros metálicos Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>, estabilizando diversas geometrías dadas las diferentes interacciones intra e intermoleculares que presenten.

### 3.2 Objetivo General

Sintetizar compuestos de coordinación con el ligante 2-metil-5-nitro-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol (2m5nfsiz) con los metales de transición cobalto(II), níquel(II) y cobre(II). Llevar a cabo un análisis espectroscópico y estructural con la finalidad de determinar la influencia del grupo nitro tomando en cuenta la geometría y las interacciones no covalentes que dan lugar a diferentes arreglos supramoleculares

### 3.3 Objetivos Particulares

- ✓ Sintetizar y caracterizar el ligante 2-metil-5-nitro-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol.
- ✓ Sintetizar y caracterizar los compuestos obtenidos empleando varias técnicas espectroscópicas como son: espectroscopía de infrarrojo, análisis elemental, espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR (reflectancia difusa en estado sólido), resonancia magnética nuclear en <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C , así como difracción de rayos-X en monocristal cuando sea posible.
- ✓ Analizar los sitios y el modo de coordinación del 2-metil-5-nitro-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol hacia el centro metálico, así como la geometría que presentan dichos compuestos.
- ✓ Investigar las interacciones (intra e intermoleculares) que establecen los grupos nitro y sulfonilo en las estructuras cristalinas.

***4. Desarrollo***

***Experimental***

## 4.1 Reactivos

La fenilvinilsulfona y el 2-metil-(4)5-nitroimidazol fueron adquiridos de Sigma Aldrich. Las sales metálicas utilizadas fueron  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoBr}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , marca *J. T Baker*. Las sales metálicas  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  son obtenidas de Sigma Aldrich.

Para la síntesis de los compuestos de coordinación se utilizó como disolvente acetonitrilo, acetato de etilo y acetona de la marca *J. T. Baker*.

Tanto los reactivos y los disolventes fueron empleados sin previa purificación.

## 4.2 Instrumentación

Los equipos mencionados a continuación se encuentran en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación e Industria (USAII) en el Edificio "Mario Molina" de la Facultad de Química, UNAM

### Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se determinaron en la región de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  en un espectrofotómetro *Perkin Elmer Spectrum 400*, por reflectancia total atenuada, a una temperatura de 298 K.

### Análisis elemental

Los análisis elementales se realizaron en un analizador elemental *Perkin Elmer Precisely Serie II CN/O 2400*, empleando un estándar de cistina.

## **Difracción de rayos X**

Los datos para difracción de rayos X de monocristal se colectaron en un difractómetro *Oxford Diffraction Gemini A* con un detector de área CDD y como fuente de radiación Mo- Ka ( $\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$ ) a 298 K.

## **Resonancia Magnética Nuclear**

Los espectros de resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en solución se determinaron con un espectrómetro VARIAN Unity Inova de 400 MHz. Las señales se encuentran reportadas en  $\delta$  (ppm) referido al TMS.

Los siguientes equipos se encuentran en el laboratorio 211 de la División de Estudios de Posgrado, en la Facultad de Química.

## **Espectroscopía electrónica UV- Visible- NIR**

Los espectros electrónicos de los compuestos obtenidos se realizaron empleando la técnica de reflectancia difusa en estado sólido, en un espectrofotómetro *Cary-5E Varian* a 298 K en un intervalo de 5000-40000  $\text{cm}^{-1}$ .

## **Susceptibilidad magnética**

Las medidas de susceptibilidad magnética se determinaron en una balanza *Johnson Matthey MSB* modelo MK II 13094-3002 a temperatura ambiente empleando el método de Gouy.

### 4.3 Síntesis de ligante 2-metil-5-nitro-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol

Para la obtención del ligante se pesaron 0.86 g (6.77 mmol) de 2-metil-5-nitroimidazol y se colocaron en 20 mL de acetonitrilo bajo calentamiento hasta su solubilización, después se adicionaron 0.93 g  $K_2CO_3$  (6.77 mmol). Posteriormente se pesaron 0.57 g (3.38 mmol) de fenilvinilsulfona y se disolvieron en 20 mL de acetonitrilo. Finalmente se mezclaron ambas disoluciones y se dejó a reflujo durante una hora. La reacción se sigue por cromatografía de capa fina (TLC) empleando como eluyente una mezcla de acetato de etilo: hexano (7:3)

Al finalizar el tiempo de reacción se agregaron 20 mL de acetato de etilo y el producto crudo se trasvasó a un embudo de separación, al cual se agregaron 20 mL de salmuera preparada a partir de  $NH_4Cl$ . Posteriormente, se realizaron 3 extracciones de la fase acuosa con 20 mL de acetato de etilo, y fueron colectadas las fases orgánicas.

La fase orgánica se seca con sulfato de sodio y se deja en calentamiento, bajo agitación constante hasta concentrar. La solución saturada resultante se deja enfriar en un baño de hielo-agua, obteniendo un precipitado en forma de agujas. El producto final se filtra al vacío y se lava con etanol frío.

El rendimiento obtenido es del 85%, el aspecto físico del ligante es un sólido color blanco y presenta un punto de fusión de  $174^{\circ}C-176^{\circ}C$

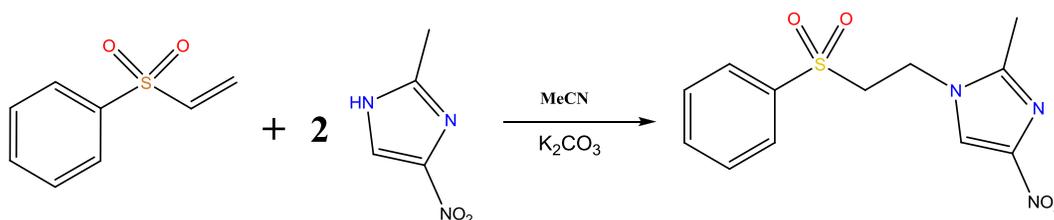


Figura 4.1 Esquema general de reacción del ligante 2m5nfsiz

## 4. 4 Síntesis de los compuestos de coordinación

### Método general de síntesis

En el siguiente esquema general se muestra la síntesis de los compuestos de coordinación presentados en este trabajo. Se llevaron a cabo series de reacciones en distintas condiciones, modificando las relaciones estequiométricas metal: ligante (M: L), teniendo el ligante en exceso (relación 1:2) y el metal en exceso (relación 2:1)

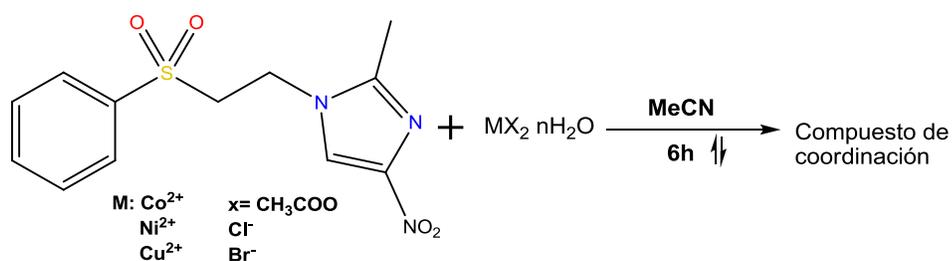


Figura 4.2 Esquema general de síntesis

### Síntesis de compuestos de cobalto (II)

#### [Co(2m5nfsiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (1)

Se disolvieron 0.40 g (1.7 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 15 mL de acetonitrilo caliente, por separado 0.25 g (0.85 mmol) de 2m4nfsiz se colocaron en 15 mL de acetonitrilo caliente. Una vez disueltos, se mezclaron ambas disoluciones y se dejó la reacción a reflujo por 6 horas, transcurrido este tiempo, la solución se dejó en evaporación lenta a temperatura ambiente. Se obtuvo una solución oleosa de color azul, y para inducir la precipitación se agregaron 25 mL de hexano. Se obtuvo un precipitado de color azul marino, el cual fue filtrado al vacío y lavado con etanol frío. Rendimiento 60.2%. Análisis elemental (exp/calc): C%: 40.05/40.13, H%:3.61/3.21, N%:11.68/11.66.

### **[Co(2m5nfsiz)Br<sub>2</sub>·MeCN·2H<sub>2</sub>O (2)**

Se disolvieron 0.15 g (0.51 mmol) de CoBr<sub>2</sub> en 15 mL de acetonitrilo caliente, a esta se agregó la solución de 0.24 g (1.02 mmol) de 2m4nfsiz en 15 mL de etanol caliente. La reacción se dejó a reflujo por 6 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se obtuvo un precipitado de color azul celeste, el cual fue filtrado al vacío y lavado con etanol frío. Rendimiento 45.67%. Análisis elemental (exp/calc): C%: 29.53/28.73, H%:3.55/3.20, N%:10.65/10.34.

### **Síntesis del compuesto de níquel (II)**

#### **[Ni(2m5nfsiz)Br<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (3)**

Se pesaron 0.20 g (0.69 mmol) de 2m4nfsiz y se colocaron en 15 mL de acetonitrilo caliente, por separado se pesaron 0.33 g (1.38 mmol) de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y se disolvieron en 15 mL de acetonitrilo caliente. Ambas soluciones fueron mezcladas y la reacción se dejó a reflujo durante 6 horas. Al finalizar el tiempo de reflujo se observa la formación de un precipitado verde, el cual se filtró al vacío y se lavó con etanol frío. El sólido es muy higroscópico, el cual se redisolvió en acetato de etilo, la solución se evaporó a sequedad obteniéndose un compuesto de color verde claro. Rendimiento 34.87%. Análisis elemental (exp/calc): C%: 24.70//24.53, H%: 3.56/ 3.50, N%: 8.21/8.18.

## Síntesis de compuestos de cobre (II)

### **[Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (4)**

Se disolvieron 0.23 g (0.69 mmol) de CuCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O en 15 mL de acetonitrilo caliente, por separado 0.20 g (1.38 mmol) de 2m4nfsiz se colocaron en 15 mL de acetonitrilo caliente. Una vez disueltos, se mezclaron ambas disoluciones y se dejó la reacción a reflujo por 6 horas. Al término del tiempo de reacción se obtuvo un precipitado de color azul cielo, el cual fue filtrado al vacío y lavado con etanol frío. Fue posible tener cristales adecuados para la realización de rayos X, a través de la evaporación lenta del disolvente. Rendimiento 56.77%. Análisis elemental (exp/calc): C%:39.83/39.66, H%:3.59/3.10, N%: 11.61/11.57.

### **[Cu(2m5nfsiz)Br<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (5)**

Se pesaron 0.25 g (0.85 mmol) de 2m4nfsizI y se colocaron en 15 mL de acetonitrilo caliente, a parte se pesaron 0.38 g (1.69 mmol) de CuBr<sub>2</sub> y se disolvieron en 15 mL de acetonitrilo caliente. Ambas soluciones se mezclaron y la reacción se dejó a reflujo en un lapso de 6 horas. Al finalizar el tiempo de reflujo se obtuvo un precipitado verde olivo, el cual se filtra al vacío y es lavado con etanol frío. Rendimiento 62.43%. Análisis elemental (exp/calc): C%: 25.26/25.70, H%: 3.22/3.76, N%: 7.36/7.60.

### **[Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (6)**

Se disolvieron 0.32 g (1.38 mmol) de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O en 15 mL de acetonitrilo caliente, por separado 0.20 g (0.68 mmol) de 2m4nfsiz se colocaron en 15 mL de acetonitrilo caliente. Una vez disueltos, se mezclaron ambas disoluciones y se dejó la reacción a reflujo por 6 horas.

Al término del tiempo de reacción se dejó la solución en evaporación lenta a temperatura ambiente, y se obtuvo un precipitado de color azul, el cual fue filtrado al vacío y lavado con etanol frío. A través de una difusión lenta de acetato de etilo dentro de una solución saturada del compuesto en acetonitrilo, se lograron tener cristales adecuados de color azul para analizar su comportamiento por la técnica de difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento 60.20%. Análisis elemental (exp/calc): C%: 29.87/29.60, H%: 2.69/2.45, N%: 11.39/11.60.

### **[Cu<sub>2</sub>(2m5nfsiz)<sub>2</sub>μ(AcO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (7)**

Se pesaron 0.20 g (0.68 mmol) de 2m5nfsiz y se colocaron en 15 mL de acetonitrilo caliente, a esta disolución se le agregaron directamente y bajo agitación constante 0.34 g (1.38 mmol) de Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. La reacción se llevó a reflujo donde permaneció 6 horas, terminado el tiempo de reacción, se obtuvo un precipitado color verde pasto, el cual fue filtrado al vacío y lavado con etanol frío. Rendimiento 20.92%. Análisis elemental (exp/calc): C%: 41.20/41.35, H%: 3.64/4.01, N%: 8.31/8.81.

# ***5. Resultados y Discusión***

## 5.1 Síntesis de ligante 2-metil-5-nitro-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol (2m5nfsiz)

La síntesis del 2-metil-5-nitro-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol (2m5nfsiz) se lleva a cabo mediante una reacción tipo Michael, entre el 2-metil-5-nitroimidazol y la fenilvinilsulfona (figura 5.1).

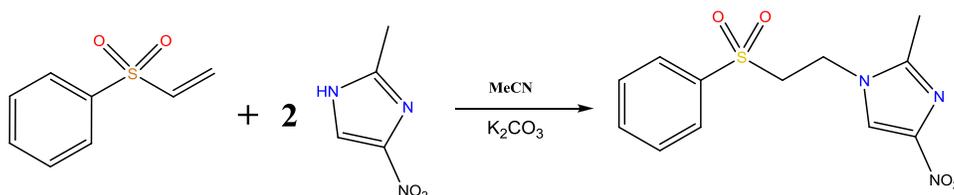


Figura 5.1 Esquema general de reacción del ligante 2m5nfsiz

## Espectroscopía de infrarrojo del 2m5nfsiz

El espectro de infrarrojo mostrado en la figura 5.2 corresponde al ligante 2m5nfsiz, en donde son señaladas los principales grupos funcionales que poseen pares electrónicos libres para la coordinación al átomo metálico. En la tabla 5.1 se muestran las principales bandas de los grupos funcionales más relevantes.

Tabla 5.1 Bandas seleccionadas del ligante 2m5nfsiz en el infrarrojo (cm<sup>-1</sup>)

Vibración	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Posición
v(N-H)	3143	a
v <sub>arom</sub> (C-H)	3064	b
v(C=N)	1568	c
v <sub>as</sub> (NO <sub>2</sub> )	1490	d
v <sub>s</sub> (NO <sub>2</sub> )	1363	e
v <sub>as</sub> (SO <sub>2</sub> )	1294	f
v <sub>s</sub> (SO <sub>2</sub> )	1145	g

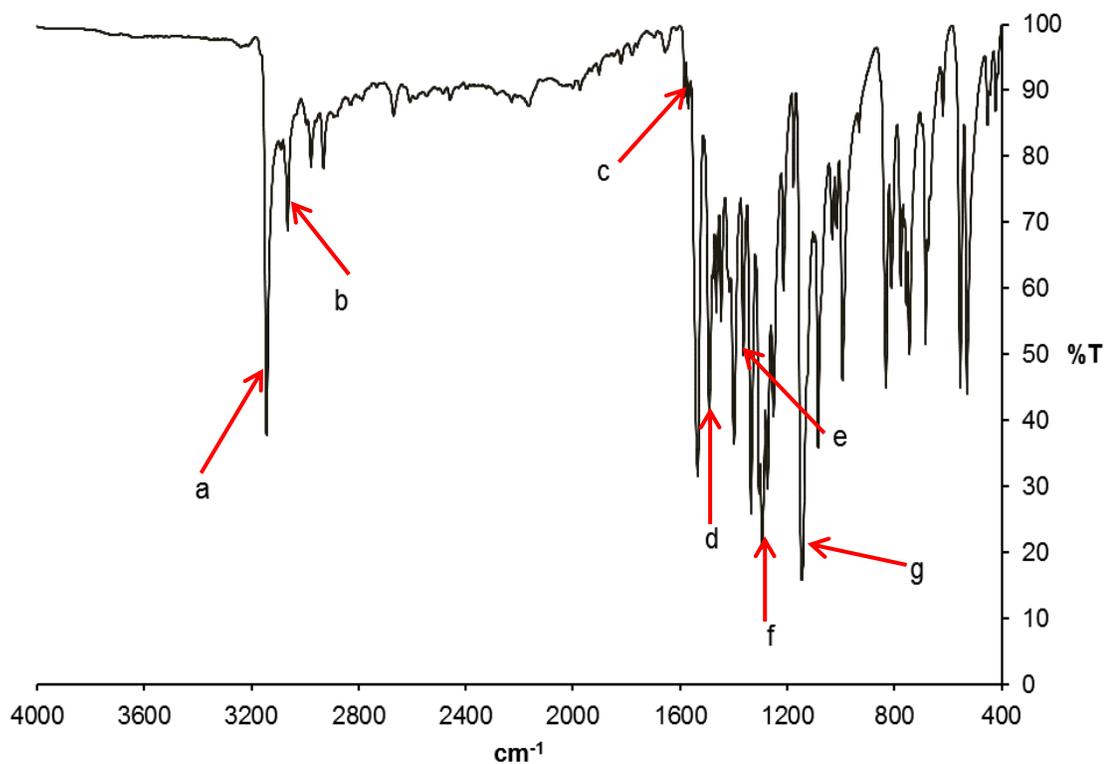


Figura 5.2. Espectro IR del ligante 2m5nfsiz

Como se observa, el espectro de IR del ligante presenta una banda fina e intensa en  $3143\text{ cm}^{-1}$  debido a la vibración  $\nu(\text{N-H})$ ; también se encuentran varias bandas que corresponden a la región de los sistemas aromáticos, tal es el caso de la vibración ubicada en  $3064\text{ cm}^{-1}$ . La vibración  $\nu(\text{C=N})$  del anillo se encuentra en  $1668\text{ cm}^{-1}$ , además hay dos bandas en  $1490\text{ cm}^{-1}$  y  $1363\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones del grupo nitro:  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ , respectivamente; por último, las vibraciones que pertenecen al grupo sulfona se señalan en  $1294\text{ cm}^{-1}$  para  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$  y  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  en  $1145\text{ cm}^{-1}$ .

## Espectroscopía electrónica UV-VIS-NIR del 2m5nfsiz

En el espectro electrónico (reflectancia difusa) del 2m5nfsiz presentado en la figura 5.3, se observa un máximo de absorción en  $28507\text{ cm}^{-1}$ , y corresponde a las transiciones permitidas de  $\pi^* \leftarrow \pi$ , atribuido a los sistemas aromáticos presentes en el ligante.

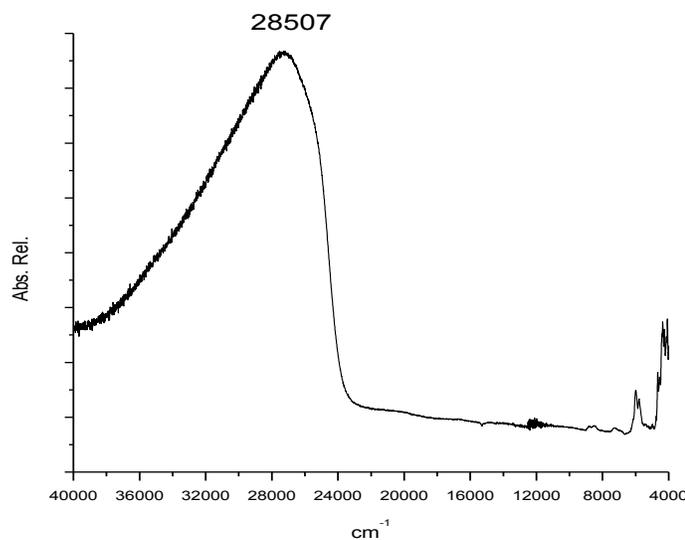


Figura 5.3 Espectro de reflectancia difusa para 2m5nfsiz

## Resonancia Magnética Nuclear de protón <sup>1</sup>H

El espectro de RMN <sup>1</sup>H (figura 5.4) se realizó en el equipo de 400 MHz empleando como disolvente CD<sub>3</sub>CN encontrándose los siguientes desplazamientos  $\delta$  8.02 (s, 2H, **5**), 7.93 (s, 1H, **2**), 7.89 (d,  $J = 18.0\text{ Hz}$ , 1H, **7**), 7.78 (s, 2H, **6**), 4.52 (s, 2H, **4**), 3.89 (s, 2H, **3**), 2.52 (s, 3H, **1**)

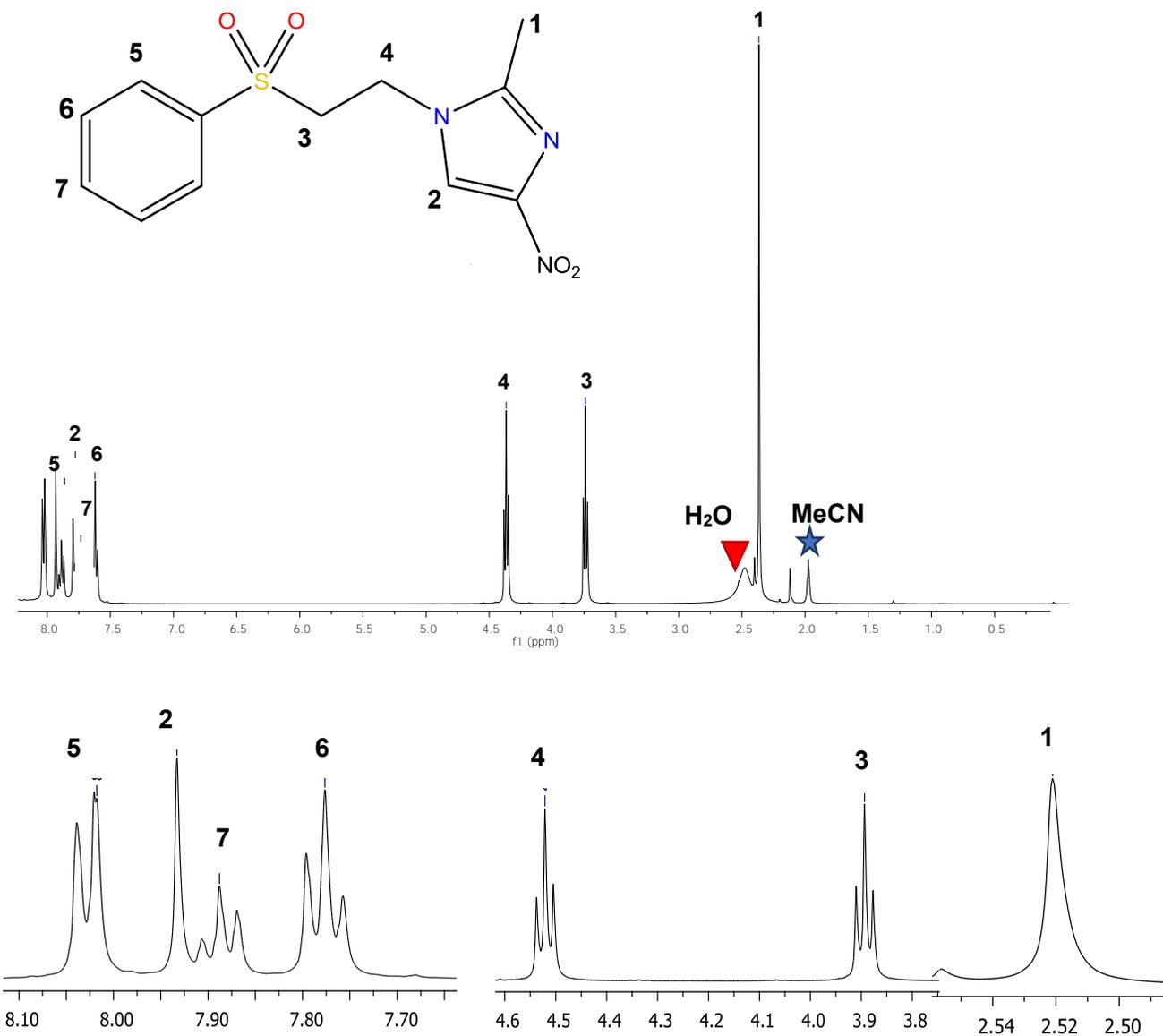


Figura 5.4 Espectro de RMN  $^1\text{H}$   $\text{CD}_3\text{CN}$  del 2m5nfsiz con ampliaciones de los desplazamientos

## Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$

El espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  se realizó en el equipo de 400 MHz utilizando  $\text{CD}_3\text{CN}$  como disolvente, los desplazamientos observados se muestran a continuación  $\delta$  145.51 (**2**), 139.17 (**7**), 134.45 (**10**), 129.80 (**9**), 127.82 (**8**), 120.96 (**4**), 54.46 (**6**), 40.88 (**5**), 12.52 (**1**). El carbono 4 no fue posible observarlo dentro del espectro debido a que la señal es muy débil, y debe encontrarse a una mayor frecuencia ya que es un carbono cuaternario y está enlazado a un grupo electroattractor.

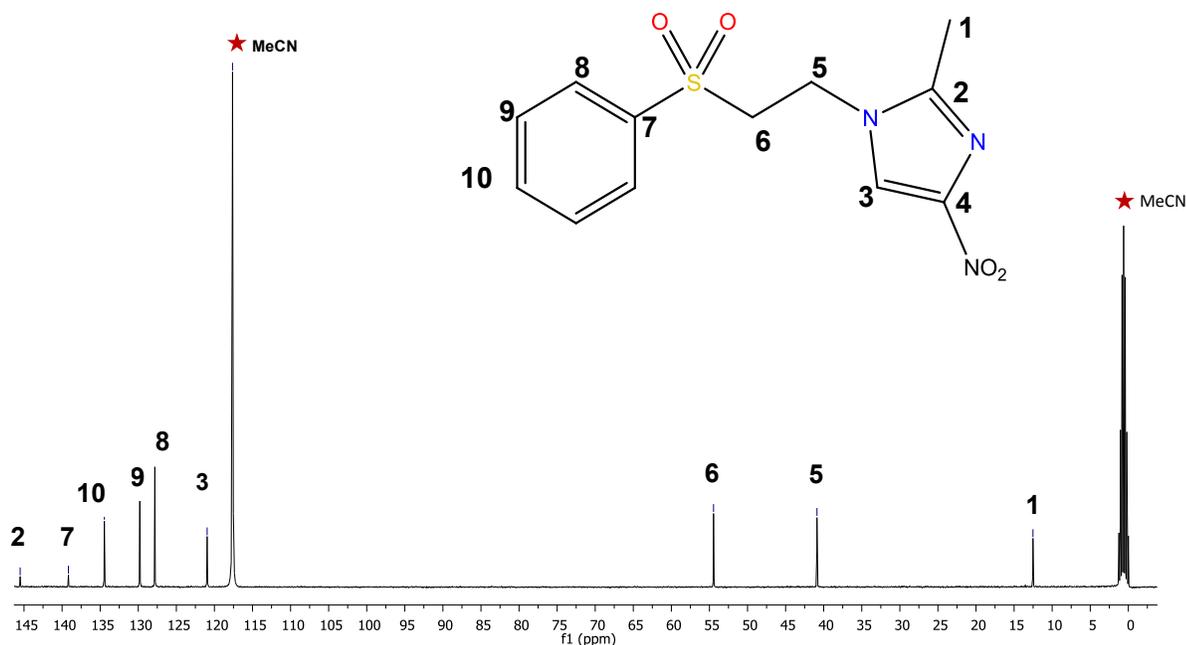


Figura 5.5 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$   $\text{CD}_3\text{CN}$  del 2m5nfsiz con ampliaciones de los desplazamientos

## Difracción de rayos X del ligante 2m5nfsiz

Empleando una solución saturada del ligante en acetato de etilo fue posible obtener cristales adecuados para la determinación de la estructura de rayos X de este compuesto. La figura 5.6 muestra la estructura encontrada para el 2m5nfsiz, los datos cristalográficos se encuentran en el anexo 2.

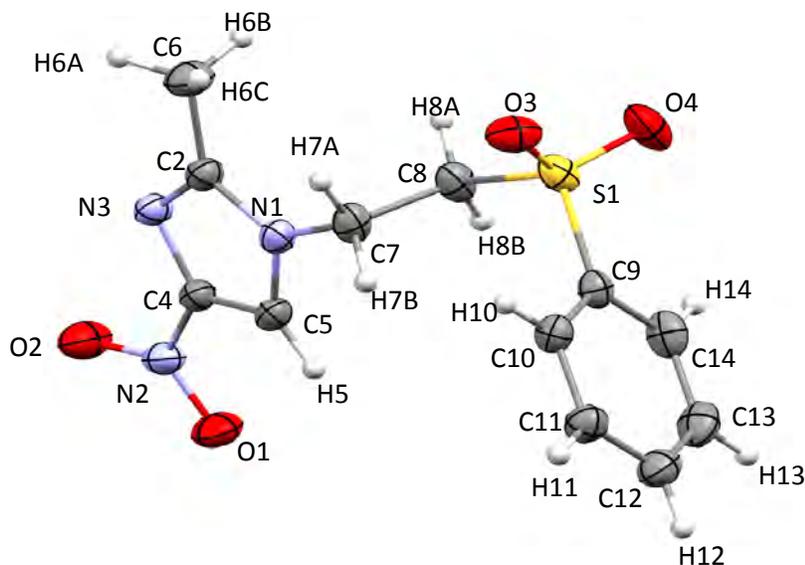
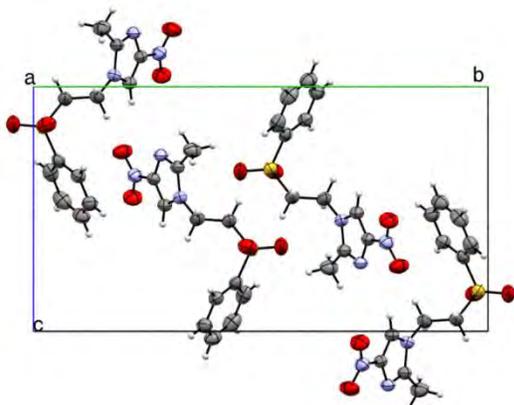


Figura 5.6 Diagrama ORTEP del 2m5nfsiz al 50% de probabilidad

En la figura 5.7 se muestra la celda unitaria del 2m5nfsiz, en donde dos moléculas forman parte del empaquetamiento cristalino



Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c	
Dimensiones de celda	a = 6.009(3) Å b = 20.227(10) c = 11.063(5) Å	α = 90° β = 99.9480(10) γ = 90°
Volumen	1324.50(11) Å <sup>3</sup>	
Índice final de todos los datos	R1 = 0.0414, wR2 = 0.1026	

Figura 5.7 Celda unitaria y parámetros cristalográficos para el ligante 2m4nfsiz

Las distancias de mayor importancia encontradas para el ligante se muestran en la tabla 5.2, de acuerdo a lo reportado por la literatura se observa que el enlace C(2)-C(6) corresponde a un enlace sencillo; los átomos que forman parte del anillo imidazólico y del fenilo presentan carácter de doble enlace, lo que le confiere las propiedades de aromaticidad y por último, para los átomos de oxígeno del grupo nitro, así como del grupo sulfonilo también presentan valores cercanos a un doble enlace debido al efecto de resonancia [3].

*Tabla 5.2 Distancias de enlace presentes en el ligante [2m5nfsiz]*

<b>Enlace</b>	<b>Distancia (Å)</b>	<b>Enlace</b>	<b>Distancia (Å)</b>
<b>N(1)-C(5)</b>	1.355(2)	<b>S(1)-O(3)</b>	1.436(1)
<b>N(1)-C(2)</b>	1.375(2)	<b>S(1)-O(4)</b>	1.440(1)
<b>N(1)-C(6)</b>	1.461(2)	<b>S(1)-C(9)</b>	1.758(1)
<b>C(2)-N(3)</b>	1.315(2)	<b>C(9)-C(10)</b>	1.380(1)
<b>C(2)-C(6)</b>	1.486(2)	<b>C(9)-C(14)</b>	1.388(2)
<b>N(3)-C(4)</b>	1.359(2)	<b>C(10)-C(11)</b>	1.384(2)
<b>C(7)-C(8)</b>	1.519(2)	<b>C(11)-C(12)</b>	1.373(2)
<b>C(5)-C(4)</b>	1.357(2)	<b>C(12)-C(13)</b>	1.373(3)
<b>C(4)-N(2)</b>	1.421(2)	<b>C(13)-C(14)</b>	1.385(2)
<b>C(8)-S(1)</b>	1.774(1)	<b>N(1)-O(2)</b>	1.221(2)
		<b>N(1)-O(1)</b>	1.227(2)

En la tabla 5.3 se muestran los ángulos del anillo imidazólico para el ligante, en donde los átomos N(3)-C(2)-N(1) forman un ángulo de 112.2° y se debe al enlace N(2)-C(3) que tiene un sustituyente metilo y por impedimento estérico provoca que el anillo se encuentre más abierto.

Tabla 5.3 Ángulos de enlace presentes en el ligante 2m5nfsiz

Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)
<b>C(5)-N(1)-C(2)</b>	107.53(1)	<b>N(3)-C(2)-N(1)</b>	111.49(1)
<b>C(2)-N(1)-C(7)</b>	128.29(1)	<b>N(1)-C(2)-C(6)</b>	123.36(1)
<b>N(3)-C(2)-C(6)</b>	125.13(1)	<b>N(1)-C(7)-C(8)</b>	109.48(1)
<b>C(2)-N(3)-C(4)</b>	103.68(1)	<b>N(1)-C(5)-C(4)</b>	104.21(1)
<b>C(5)-C(4)-N(3)</b>	113.08(1)	<b>C(5)-C(4)-N(2)</b>	124.64(1)
<b>N(3)-C(4)-N(2)</b>	122.26(1)	<b>C(7)-C(8)-S(1)</b>	113.91(9)
<b>O(3)-S(1)-C(9)</b>	108.43(6)	<b>O(3)-S(1)-O(15)</b>	118.78(8)
<b>O(3)-S(1)-C(8)</b>	108.61(7)	<b>O(4)-S(1)-C(9)</b>	108.35(7)
<b>C(9)-S(1)-C(8)</b>	104.95(6)	<b>O(4)-S(1)-C(8)</b>	106.88(7)
<b>C(10)-C(9)-S(1)</b>	119.48(1)	<b>C(1)-C(9)-C(14)</b>	120.86(1)
<b>C(9)-C(12)-C(11)</b>	119.18(1)	<b>C(14)-C(9)-S(1)</b>	119.66(1)
<b>C(11)-C(14)-C(13)</b>	120.27(2)	<b>C(12)-C(11)-C(10)</b>	120.36(1)
<b>C(13)-C(16)-C(9)</b>	118.82(14)	<b>C(12)-C(13)-C(14)</b>	120.47(1)
<b>O(2)-N(2)-C(4)</b>	119.52(11)	<b>O(2)-N(2)-O(1)</b>	123.32(1)
<b>C(5)-N(1)-C(7)</b>	124.08(11)	<b>O(1)-N(2)-C(4)</b>	117.15(1)

Tabla 5.4. Distancias y ángulos de los puentes de hidrógeno presentes en el 2m5nfsiz

Átomos	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Fuerza de la interacción
<b>C(5)-H(5)···O(2)</b>	2.310	159.8	MODERADO
<b>C(10)-H(10)···O(2)</b>	2.646	154.8	DÉBIL
<b>C(6)-H(6A)···O(1)</b>	2.685	166.8	DÉBIL
<b>C(11)-H(11)···O(1)</b>	2.530	131.8	DÉBIL
<b>C(8)-H(8A)···O(1)</b>	2.584	143.8	DÉBIL

La estructura cristalina del ligante 2m5nfsiz se encuentra asociada como dímeros. Estas moléculas se estabilizan por puentes de hidrógeno intermoleculares, así como una interacción par libre $\cdots\pi$  (N-O $\cdots\pi$ ) como se observa en la figura 5.8.

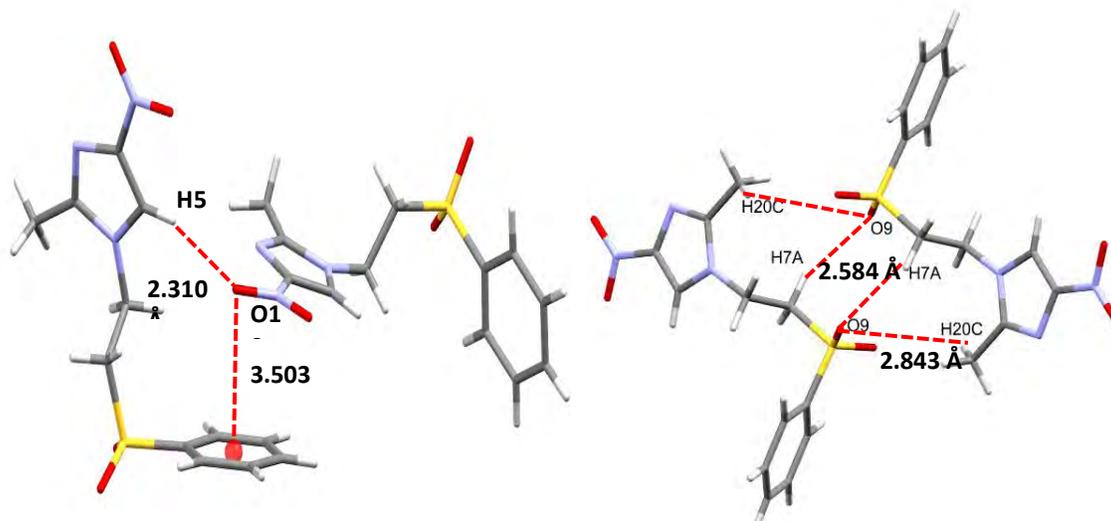


Figura 5.8 Interacciones intermoleculares: puente de hidrógeno y par libre N-O $\cdots\pi$  presentes en el 2m5nfsiz

El oxígeno del grupo sulfonilo O9 forma un puente bifurcado con un protón (H9) del metilo (H20C $\cdots$ O9= 2.843 Å) y el protón H7A del etileno (H7A $\cdots$ O9= 2.584 Å). Por otro lado, se observa que el grupo nitro tiene una interacción tipo par libre N=O $\cdots\pi$  entre el oxígeno (3.503 Å) con el fenilo de una molécula vecina, induciendo densidad electrónica al fenilo para compensar la deficiencia electrónica.

Ese mismo átomo de oxígeno participa en la formación de un enlace de hidrogeno con el protón H5 del imidazol (H5 $\cdots$ O9= 2.310 Å).

La estabilización del ligante 2m5nfsiz es por medio de puentes de hidrógeno (figura 5.9), a través de los dos oxígenos del grupo nitro. El O1 presenta un puente de hidrógeno bifurcado con hidrógenos de los sustituyentes metileno (C6-H6A $\cdots$ O1= 2.685 Å) y fenilo (C11-H11 $\cdots$ O1= 2.530 Å). Del mismo modo, el O2 interactúa de forma bifurcada con el hidrógeno del imidazol (C5-H5 $\cdots$ O2= 2.310 Å) y uno de los hidrógenos del fenilo (C10-H10 $\cdots$ O2= 2.646 Å).

Dichas interacciones se muestran en la tabla 5.9, dada la distancia encontrada podemos concluir que se trata de interacciones débiles.

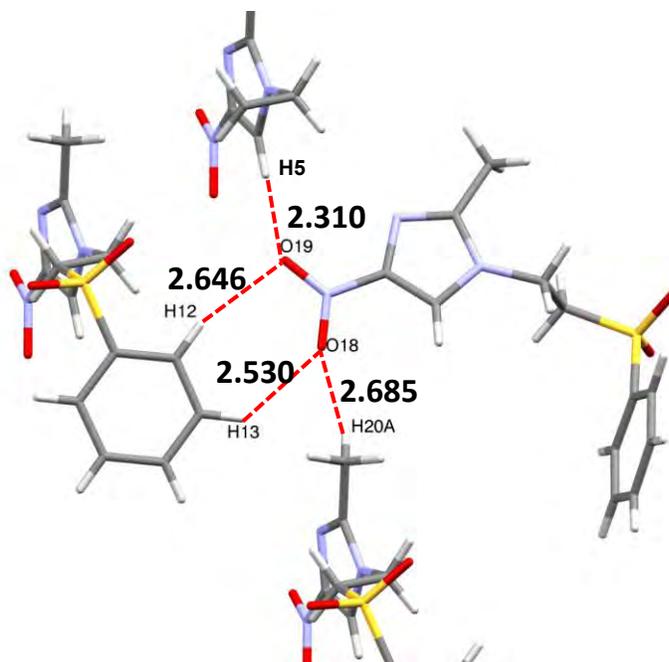
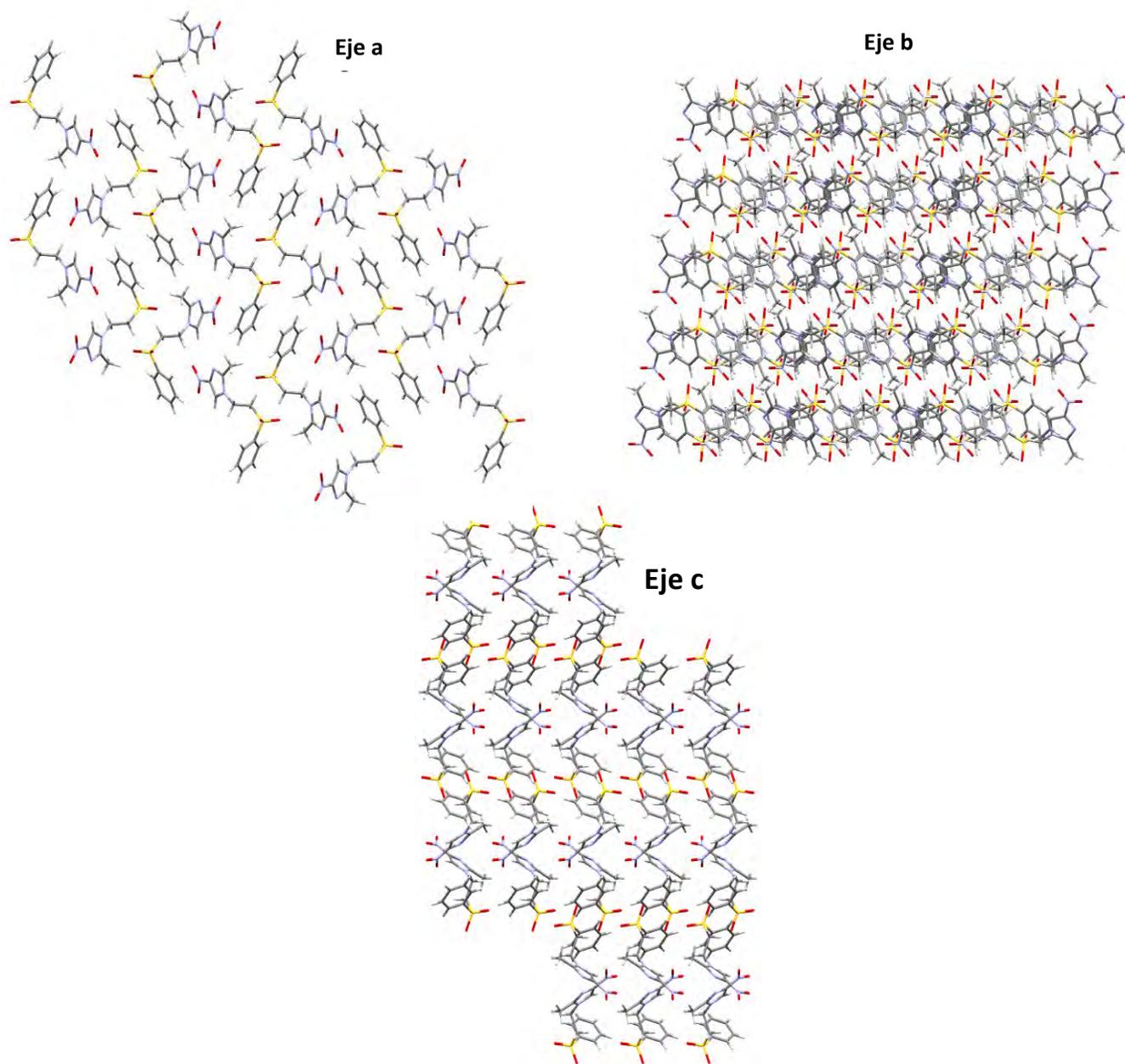


Figura 5.9 Puentes de hidrógeno presentes en el 2m5nfsiz

El arreglo que presenta el ligante 2m5nfsiz, así como como las interacciones entre moléculas a través de puentes de puentes de hidrógeno y par libre N-O... $\pi$ , permite que se establezca un arreglo supramolecular en 3D (figura 5.10).

La vista sobre el eje a se observan las unidades que generan los dímeros, los cuales favorecen un arreglo tipo zig-zag. En el eje b, se muestra un acomodo de las moléculas en forma de cadenas. Finalmente, la vista sobre el eje c presenta un arreglo de flechas encontradas.



*Figura 5.10 Arreglos supramoleculares presentes en el ligante 2m5nfsiz. En el eje a se marcan las dos diferentes unidades diméricas que son estabilizadas por puentes de hidrógeno.*

## 5. 2 Compuestos de coordinación con metales de transición y el 2m5nfsiz

### Compuestos de Cobalto(II)

#### Análisis elemental

Se sintetizaron dos compuestos de coordinación diferentes utilizando cobalto(II). En la tabla 5.5 se muestra el análisis elemental de los compuestos obtenidos.

Tabla 5.5 Análisis elementales de los compuestos de coordinación de cobalto(II)

Compuesto	[Co(2m5nfsiz) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]			[Co(2m5nfsiz)Br <sub>2</sub> ]·MeCN·2H <sub>2</sub> O		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N
<i>Teórico</i>	40.05	3.21	11.68	29.53	3.15	10.34
<i>Experimental</i>	40.14	3.61	11.66	28.73	3.20	10.65

#### Espectroscopía de infrarrojo

En la figura 5.11 se muestran los espectros de infrarrojo obtenidos para los compuestos [Co(2m5nfsiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**1**) [Co(2m5nfsiz)Br<sub>2</sub>]·MeCN·2H<sub>2</sub>O (**2**) , así mismo en la tabla 5.6 son señaladas las bandas seleccionadas del 2m5nfsiz, como para ambos compuestos de coordinación

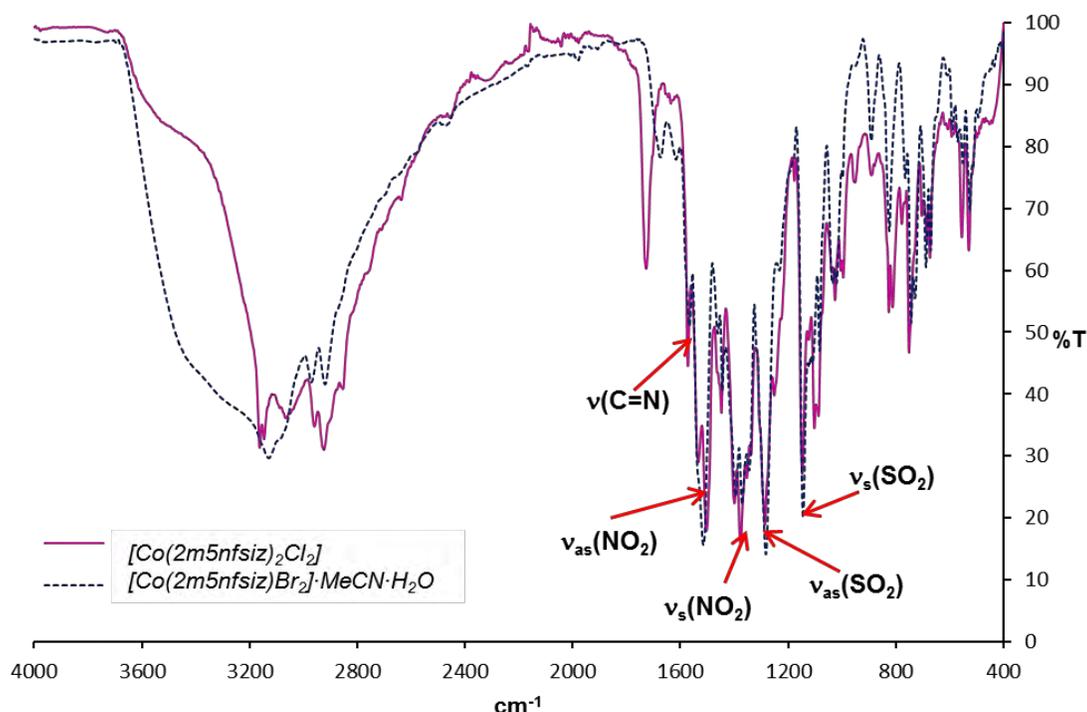


Figura 5.11 Espectros de infrarrojo para los compuestos de cobalto(II)  $[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$   $[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})\text{Br}_2] \cdot \text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$

La vibración correspondiente al estiramiento  $\nu(\text{C}=\text{N})$  se encuentra desplazada a mayor número de onda con respecto al ligante libre, por lo que la coordinación del *2m5nfsiz* al centro metálico es a través del nitrógeno imidazólico. Las bandas simétrica y asimétrica del grupo  $\text{NO}_2$  para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$  no se ven desplazadas de manera significativa por lo que no participa en la coordinación al átomo metálico. Sin embargo, para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})\text{Br}_2] \cdot \text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  las frecuencias de vibración del grupo  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$  se encuentran  $1516 \text{ cm}^{-1}$  y  $1372 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, esta diferencia ( $\Delta\nu = 144 \text{ cm}^{-1}$ ) indica que el ligante se coordina de forma bidentada a través del nitrógeno del imidazol y por uno de los oxígenos del grupo nitro.

Por otro lado, se pueden observar las bandas asimétricas  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$  y simétricas  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$  del grupo sulfonilo que se encuentran desplazadas en los compuestos de coordinación, lo que implica la participación de este grupo en la estructura y arreglos supramoleculares [5, 6]

Tabla 5.6 Bandas seleccionadas en el espectro de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) para los compuestos  $[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})\text{Br}_2] \cdot \text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	$\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
<b>2m5nfsiz</b>	1568	1490	1363	127	1292	1145
<b><math>[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]</math></b>	1571	1503	1376	127	1286	1147
<b><math>[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})\text{Br}_2] \cdot \text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b>	1578	1516	1372	144	1284	1145

## Espectroscopía electrónica UV-VIS-NIR

En la figura 5.12 se presentan los espectros electrónicos de los compuestos  $[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})\text{Br}_2] \cdot \text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . En dichos compuestos se observan las transiciones electrónicas  $\nu_2: {}^4\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$  y  $\nu_3: {}^4\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{P})$ . La transición que corresponde a  $\nu_1: {}^4\text{T}_2(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$  no se observa debido a que se encuentra en la región del infrarrojo medio [7].

Empleando el método gráfico definido por A. B. P. Lever [8] es posible determinar la energía de  $\nu_1$  la cual tiene un valor de  $4256 \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto con cloro y  $3874 \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto de bromo. Las trasferencias de carga se encuentran centradas en  $28000 \text{ cm}^{-1}$ .

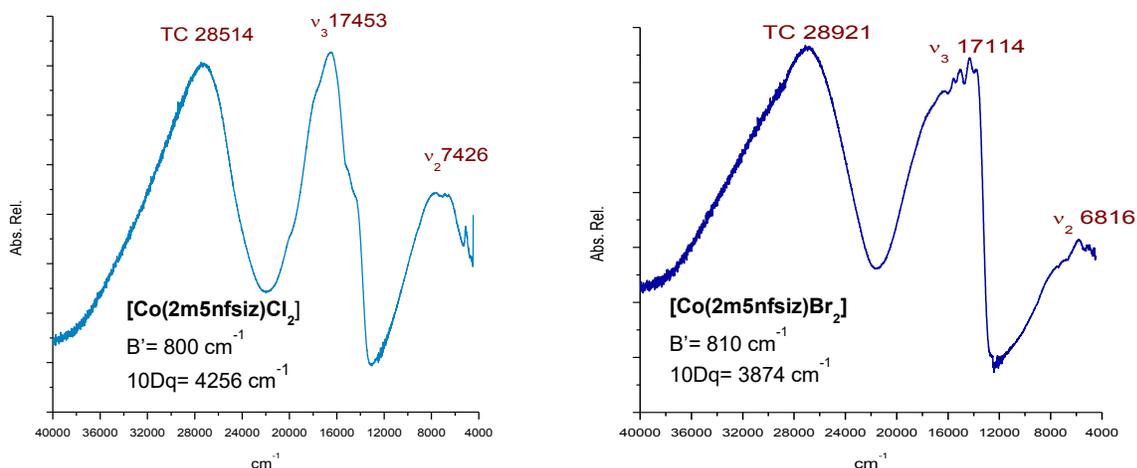


Figura 5.12 Espectros electrónicos UV-VIS-NIR de los compuestos tetraédricos de cobalto(II)

Por otra parte el cálculo de la primera transición electrónica  $\nu_1$  también proporciona el valor de 10 Dq, el cual hace referencia a la energía de desdoblamiento de campo cristalino (los cálculos realizados y la gráfica empleada son mostrados en Anexo III); de modo que el valor de 10 Dq calculado para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2m4nfsiz})_2\text{Cl}_2]$  es mayor, a consecuencia de la naturaleza del halógeno, al ser el cloro un ligante ligeramente más fuerte que el bromo respecto a su posición en la serie espectroquímica [9].

El parámetro de Racah (B') se relaciona a las repulsiones interelectrónicas en el centro metálico, el valor reportado para el ión libre es de  $971 \text{ cm}^{-1}$ . El resultado obtenido para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$  es de  $810 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})\text{Br}_2] \cdot \text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  fue  $810 \text{ cm}^{-1}$ , ambos valores son menores a  $971 \text{ cm}^{-1}$ , indicando la disminución de la repulsión interelectrónica, debido a la expansión de la nube electrónica, lo que implica un enlace con mayor grado de covalencia. [10, 11].

En la tabla 5.7 se compendian los valores asignados a las transiciones electrónicas ( $\text{cm}^{-1}$ ), así como los valores de calculados de 10 Dq y B. También se presenta el momento magnético efectivo ( $\mu_{\text{ef}}$ ), indicando que se encuentra dentro del intervalo esperado para compuestos de cobalto(II) con geometría tetraédrica [12].

*Tabla 5.7 Transiciones electrónicas, parámetros electrónicos y momento magnético efectivo para los compuestos de cobalto(II) con geometría tetraédrica*

Compuesto	$\nu_1(\text{cm}^{-1})$ ${}^4\text{T}_2(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$	$\nu_2(\text{cm}^{-1})$ ${}^4\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$	$\nu_3(\text{cm}^{-1})$ ${}^4\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{P})$	10 Dq	B'	$\mu_{\text{ef}}$ (MB)
$[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$	<b>4256 (calc)</b>	<b>7426</b>	<b>17453</b>	4256	800	4.37
$[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})\text{Br}_2] \cdot \text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	<b>3874 (calc)</b>	<b>6816</b>	<b>17114</b>	3874	810	4.76

## Propuesta estructural para los compuestos $[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})\text{Br}_2]$

Con base a los resultados obtenidos de las diferentes técnicas empleadas para la caracterización, se propone que ambos compuestos de cobalto (II) estabilizan una geometría tetraédrica.

Para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$ , el 2m5nfsiz actúa como un ligante monodentado, ya que se coordina al centro metálico a través del nitrógeno del anillo imidazólico.

En el caso del compuesto  $[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})\text{Br}_2]$  solo contiene una molécula de ligante, donde se coordina de forma bidentada al cobalto (II), por medio del átomo de oxígeno del grupo nitro y por el nitrógeno del imidazol. Finalmente, la esfera de coordinación se completa con dos halogenuros (cloro o bromo), como se muestra en la figura 5.13.

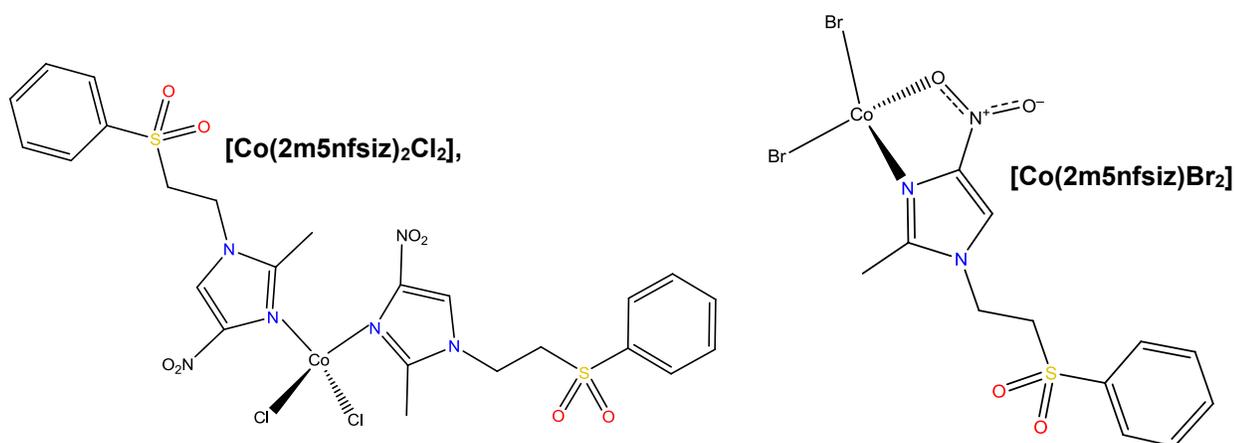


Figura 5.13 Propuestas estructurales para los compuestos de coordinación de cobalto(II)

## 5.3 Compuesto de níquel(II)

### Análisis elemental

El compuesto se sintetizó a partir de la sal de bromuro de níquel (II), obteniéndose un compuesto color verde. A continuación, se muestra los resultados del análisis elemental, en donde la fórmula mínima propuesta se ajusta a los valores experimentales.

Tabla 5.8 Análisis elemental para el compuesto de coordinación de níquel(II)

Compuesto	[Ni(2m5nfsiz)Br <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O			
Elementos	%C	%H	%N	%S
Teórico	24.70	3.56	8.21	5.48
Experimental	24.53	3.50	8.18	2.29

### Espectroscopía de infrarrojo

El espectro de infrarrojo para el compuesto [Ni(2m5nfsiz)Br<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O se presenta en la figura 5.14, en donde son señaladas las bandas que indican la coordinación del ligante al centro metálico.

La banda asignada a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  se encuentra en  $1574\text{ cm}^{-1}$ , indicando que se desplaza a mayor número de onda, mientras que las vibraciones simétrica y asimétrica del grupo nitro presentan un  $\Delta\nu=152\text{ cm}^{-1}$ , indicando que el ligante 2m5nfsi actúa de manera bidentada, en donde el centro metálico se coordina por medio del nitrógeno del imidazol y uno de los oxígenos del grupo nitro [1]. Así mismo, las frecuencias de vibración del grupo sulfonilo no participan en la coordinación al ion níquel(II) dada la similitud de  $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$  con respecto al 2m5nfsiz.

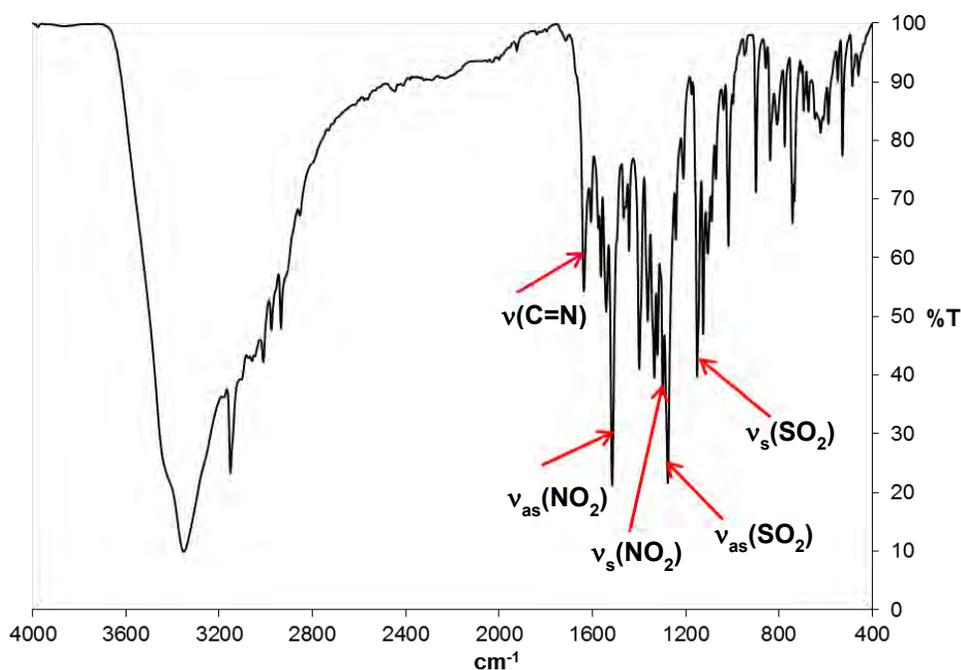


Figura 5.14 Espectro de infrarrojo del compuesto  $[Ni(2m5nfsiz)Br_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$

Tabla 5.9 Bandas seleccionadas del espectro de infrarrojo ( $cm^{-1}$ ) para el compuesto de  $Ni^{II}$

Compuesto	$\nu(C=N)$	$\nu_{as}(NO_2)$	$\nu_s(NO_2)$	$\nu_{as}(SO_2)$	$\nu_s(SO_2)$
<b>2m5nfsiz</b>	1568	1490	1363	1292	1145
<b><math>Ni(2m5nfsiz)Br_2 \cdot 2H_2O</math></b>	1574	1514	1362	1297	1150

## Espectroscopia electrónica UV-VIS-NIR

El espectro electrónico para el compuesto  $[Ni(2m5nfsiz)Br_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  (figura 5.15) se observan tres bandas que corresponden a las transiciones electrónicas  $\nu_1 = 8243 \text{ cm}^{-1}$   ${}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ ,  $\nu_2 = 14152 \text{ cm}^{-1}$   ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$  y  $\nu_3 = 25885 \text{ cm}^{-1}$   ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ , las cuales son característicos para compuestos de  $Ni^{II}$  con geometría octaédrica [8].

También se determinó el parámetro de Racah en  $B' = 877 \text{ cm}^{-1}$ , en donde el valor es menor al ión libre (níquel(II)  $B = 1041 \text{ cm}^{-1}$ ), esto muestra que el enlace del centro metálico y el nitrógeno imidazólico presenta un mayor carácter covalente, debido a la expansión de la nube electrónica.

El valor de  $10 Dq$  corresponde la transición electrónica  $\nu_1$ , y corresponde a la energía de desdoblamiento de campo cristalino.

El momento magnético para este compuesto es de 3.75 MB, dicho valor se encuentra en el intervalo esperado para compuestos de níquel(II) [8]

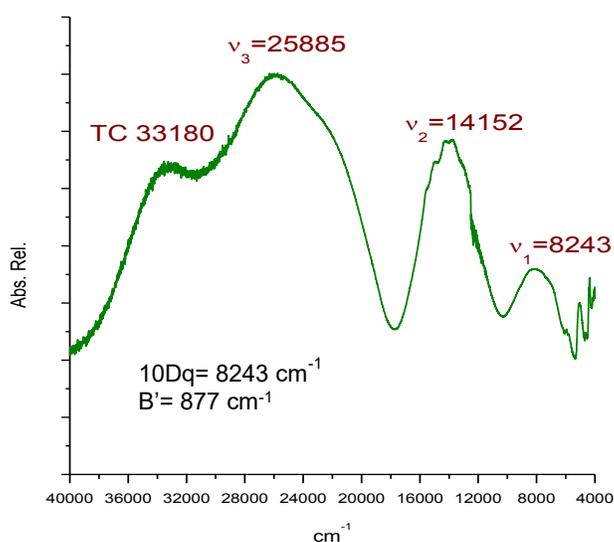


Figura 5.15 Espectro electrónico UV-VIS-NIR para el compuesto  $[Ni(2m5nfsiz)Br_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$

## Propuesta estructural

De acuerdo con la caracterización descrita previamente, se propone que el compuesto de níquel(II) estabiliza una geometría octaédrica, en donde una molécula de 2m4nfsiz se coordina de forma bidentada al ion metálico, formando un anillo quelato que le proporciona estabilidad al compuesto, como se observa en la figura 5.16.

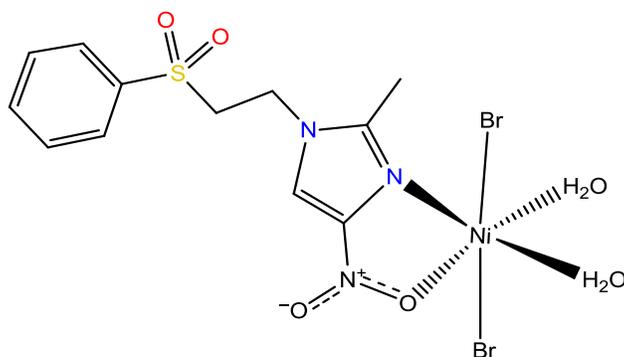


Figura 5.16 Propuesta estructural para el compuesto octaédrico de níquel(II)

## 5.4 Compuestos de cobre(II)

### Análisis elemental

Se sintetizaron cuatro compuestos de coordinación con cobre(II). En la tabla 5.10 se colocan los porcentajes calculados (calc) y experimentales (exp), los cuales concuerdan con las fórmulas mínimas propuestas

Tabla 5.10 Análisis elemental de los compuestos de coordinación con cobre(II)

Compuesto	[Cu(2m5nfsiz) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]			[Cu(2m5nfsiz) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O		
Elementos	%C	%H	%N	%C	%H	%N
<b>Teórico</b>	39.83	3.59	11.61	35.26	3.66	6.83
<b>Experimental</b>	39.66	3.10	11.57	35.70	3.74	6.60
Compuesto	[Cu(2m5nfsiz) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]			[Cu <sub>2</sub> (2m5nfsiz) <sub>2</sub> μ(AcO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>		
Elementos	%C	%H	%N	%C	%H	%N
<b>Teórico</b>	29.87	2.69	14.39	41.04	4.15	10.85
<b>Experimental</b>	27.04	2.82	18.46	41.19	3.63	12.34

## Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo para los compuestos  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  son muy similares (figura 5.17). A continuación, se presenta una tabla con los valores de algunas vibraciones así como las del ligante para su comparación. (tabla 5.11).

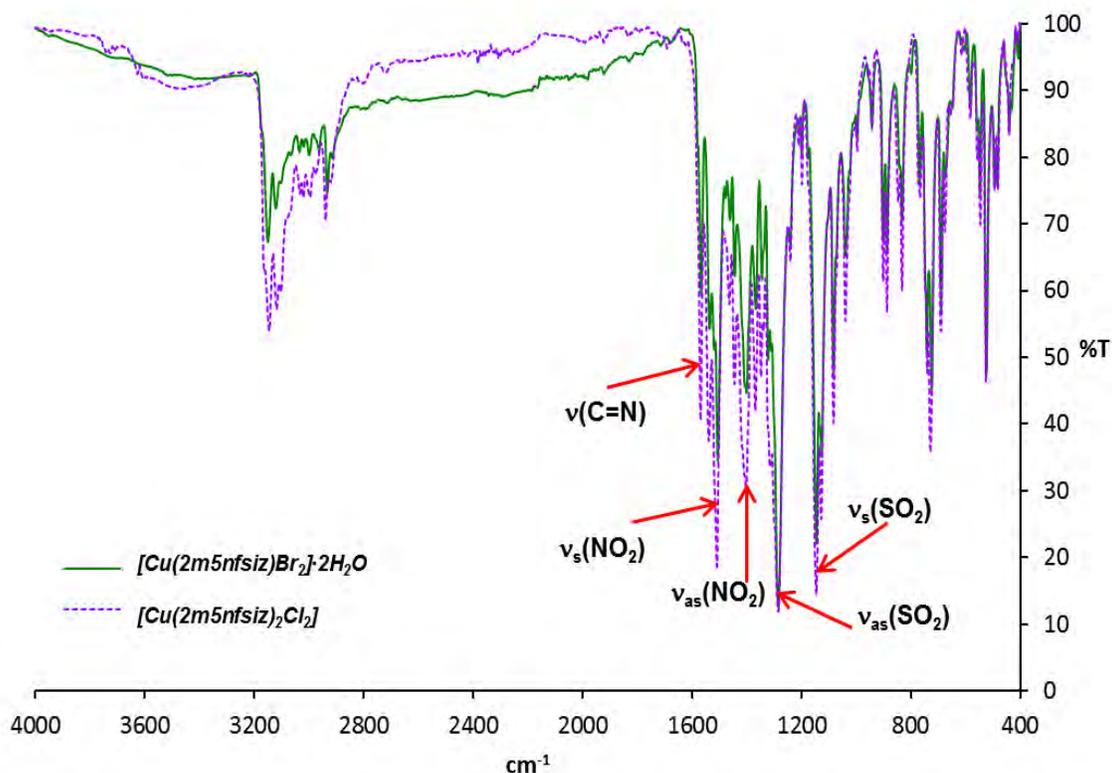


Figura 5.17 Espectro de infrarrojo para los compuestos  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En el caso de la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  que en el ligante está  $1568 \text{ cm}^{-1}$ , se observa un desplazamiento de los compuestos a mayor energía, y las vibraciones  $\nu_{\text{as}}$  y  $\nu_{\text{s}}$  del grupo nitro ( $\text{NO}_2$ ) presentan un  $\Delta\nu \sim 140 \text{ cm}^{-1}$ , la diferencia entre estas bandas es mayor en comparación a la del ligante libre ( $127 \text{ cm}^{-1}$ ), indicando su coordinación hacia el centro metálico [1].

Las vibraciones observadas a mayores números de onda nos indican que el ligante se coordina de manera bidentada, por medio del nitrógeno del anillo imidazólico y uno de los oxígenos del grupo nitro. A continuación, se presenta en la tabla 5.11 los valores de las vibraciones seleccionadas, así como las del ligante para su comparación.

Tabla 5.11 Bandas seleccionadas del espectro de infrarrojo (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para los compuestos

$[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Compuesto	$\nu(\text{C=N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	$\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
<b>2m5nfsiz</b>	1568	1490	1363	127	1292	1145
<b><math>[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]</math></b>	1574	1513	1376	137	1292	1154
<b><math>[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></b>	1578	1510	1373	137	1284	1145

## Espectroscopía electrónica UV-VIS-NIR para los compuestos $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Los compuestos de cobre(II) se presenta una sola transición electrónica permitida  $\nu_1 = {}^2\text{E} \leftarrow {}^2\text{T}_2$  por tratarse de un ion con configuración  $d^9$  [8, 9]. La transición d-d se encuentra  $15916 \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$ , donde se observa un hombro indicando una distorsión de Jahn-Teller.

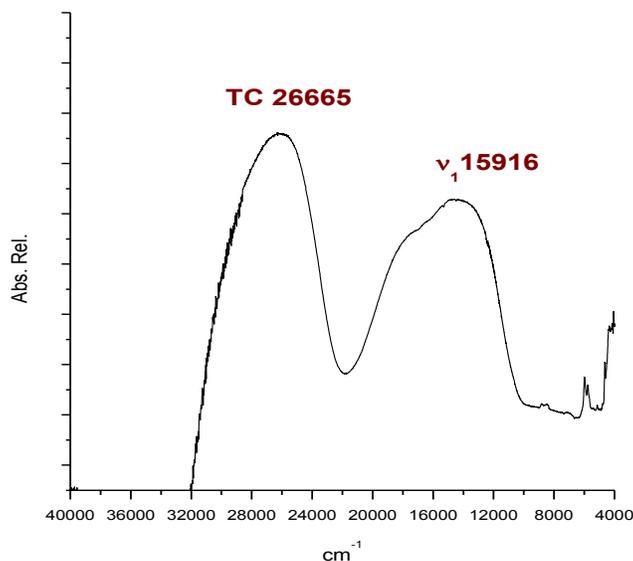


Figura 5.18 Espectro electrónico UV-VIS-NIR para el compuesto  $[Cu(2m5nfsiz)Br_2]$

La transición electrónica observada en el compuesto  $[Cu(2m4nfsiz)Br_2]$  se encuentra en  $14358\text{ cm}^{-1}$ , la cual se encuentra en una región de menor energía en comparación al compuesto  $[Cu(2m4nfsiz)Cl_2]$ , en donde el Cl es un ligante más fuerte que Br. La región en la que aparecen ambas transiciones electrónicas corresponde a compuestos que presentan una geometría octaédrica.

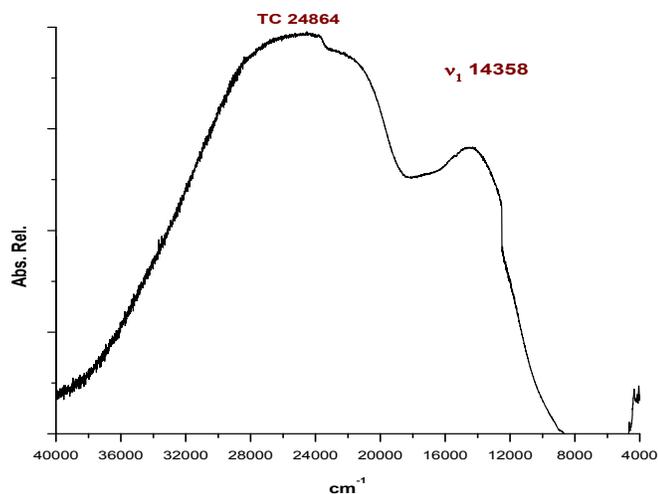


Figura 5.19 Espectro electrónico UV-VIS-NIR para el compuesto  $[Cu(2m5nfsiz)_2Br_2] \cdot 2H_2O$

Ambos compuestos presentan momentos magnéticos efectivos que están dentro del intervalo esperado para compuestos de cobre(II). El compuesto  $[\text{Cu}(\text{2m4nfsiz})_2\text{Cl}_2]$  presenta un  $\mu_{\text{ef}} = 1.86 \text{ MB}$ , mientras que el compuesto  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})\text{Br}_2]$  tiene  $\mu_{\text{ef}} = 1.91 \text{ MB}$ .

## Difracción de Rayos X del compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$

Se obtuvieron cristales color azul del compuesto de coordinación  $[\text{Cu}(\text{2m4nfsiz})_2\text{Cl}_2]$ , por lo que su estructura octaédrica se confirmó mediante el estudio de rayos X en monocristal.

El compuesto cristaliza en un sistema triclínico y el grupo espacial es P-1, con dos moléculas por celda unitaria (Z=2). El empaquetamiento de la celda cristalina se observa en la figura 5.20.

Fórmula	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{CuN}_3\text{O}_4$
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de celda	$a = 7.8997(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 88.262(6)^\circ$ $b = 9.7339(7) \text{ \AA}$ $\beta = 85.395(6)^\circ$ $c = 19.0962(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 86.956(7)^\circ$
Temperatura	298 K
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0.0489$ $wR2 = 0.1228$

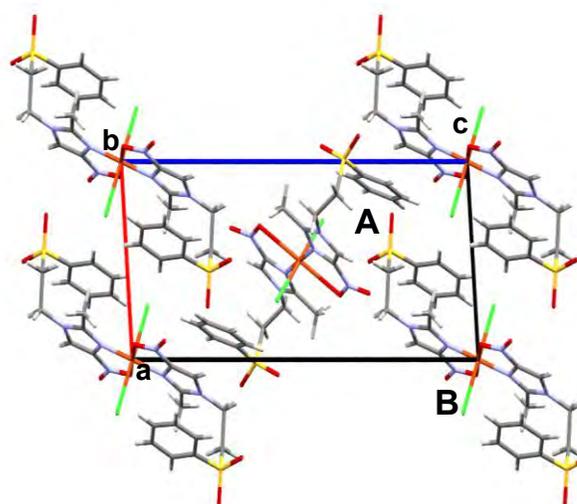


Figura 5.20 Celda unitaria del compuesto  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$

La estructura se resolvió con dos moléculas cristalográficamente diferentes dentro de la misma celda cristalina, pero son estructuralmente similares, las cuales se nombraron como **A** y **B**.

Las moléculas de **A** se encuentran en el centro de la celda, donde se observa que los grupos sulfonilo apuntan hacia fuera. En los vértices de la celda se localizan las moléculas **B**, en donde los cloros coordinados y una molécula de 2m5nfsiz están fuera de la celda.

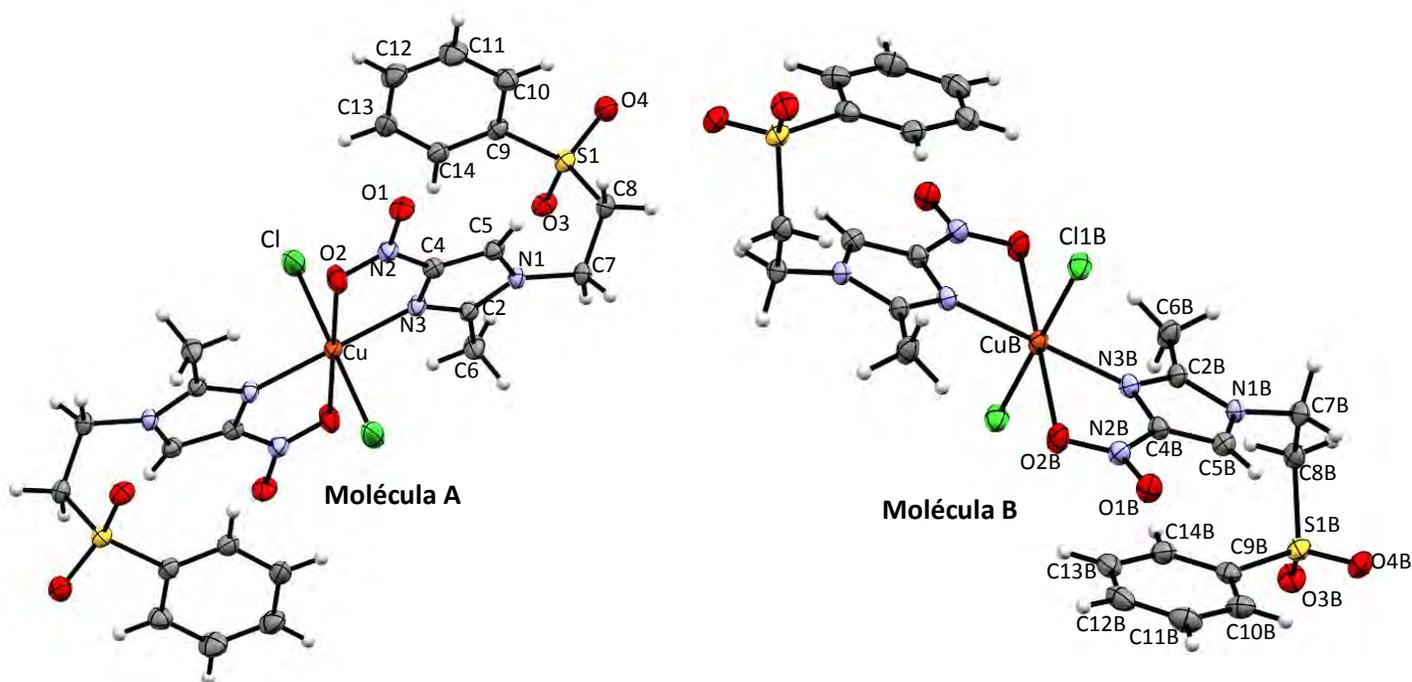


Figura 5.21 Estructura de rayos X del compuesto  $[Cu(2m5nfsiz)_2Cl_2]$  con elipsoides al 50% de probabilidad

El 2m5nfsiz se coordina al cobre(II) de manera bidentada, por medio del N(3) del anillo imidazólico, cuya distancia de enlace es de 2.006 Å para la molécula **A** y de 1.980 Å para la molécula **B**. También participa el oxígeno del grupo nitro O(2) con una distancia de 2.653 Å y 2.692 Å para las moléculas A y B respectivamente, las cuales presentan una longitud mayor, en comparación a las longitudes anteriormente señaladas; esto se debe al efecto Jahn-Teller de elongación, además de que este enlace se confirma debido al desplazamiento de la banda  $\nu_{as}(NO_2)$  en el espectro de infrarrojo

Tabla 5.12 Distancia de enlace(Å) alrededor del centro metálico para el compuesto  $[Cu(2m5nfsiz)_2Cl_2]$

Enlace	Molécula A (Å)	Enlace	Molécula B (Å)
<b>Cu(1)-N(3)</b>	2.006(3)	<b>Cu(1B)-N(3B)</b>	1.980(3)
<b>Cu(1)-O(2)</b>	2.653(3)	<b>Cu(1B)-O(2B)</b>	2.692(3)
<b>Cu(1)-Cl(1)</b>	2.247(1)	<b>Cu(1)-Cl(1B)</b>	2.289 (9)

En la figura 5.22 se muestran los ángulos más relevantes que presentan las moléculas A y B sobre el plano ecuatorial, en donde el ángulo quelato tiene un valor aproximadamente de 69°, y el correspondiente a los átomos N(1)-Cu-O(6), es de 110°.

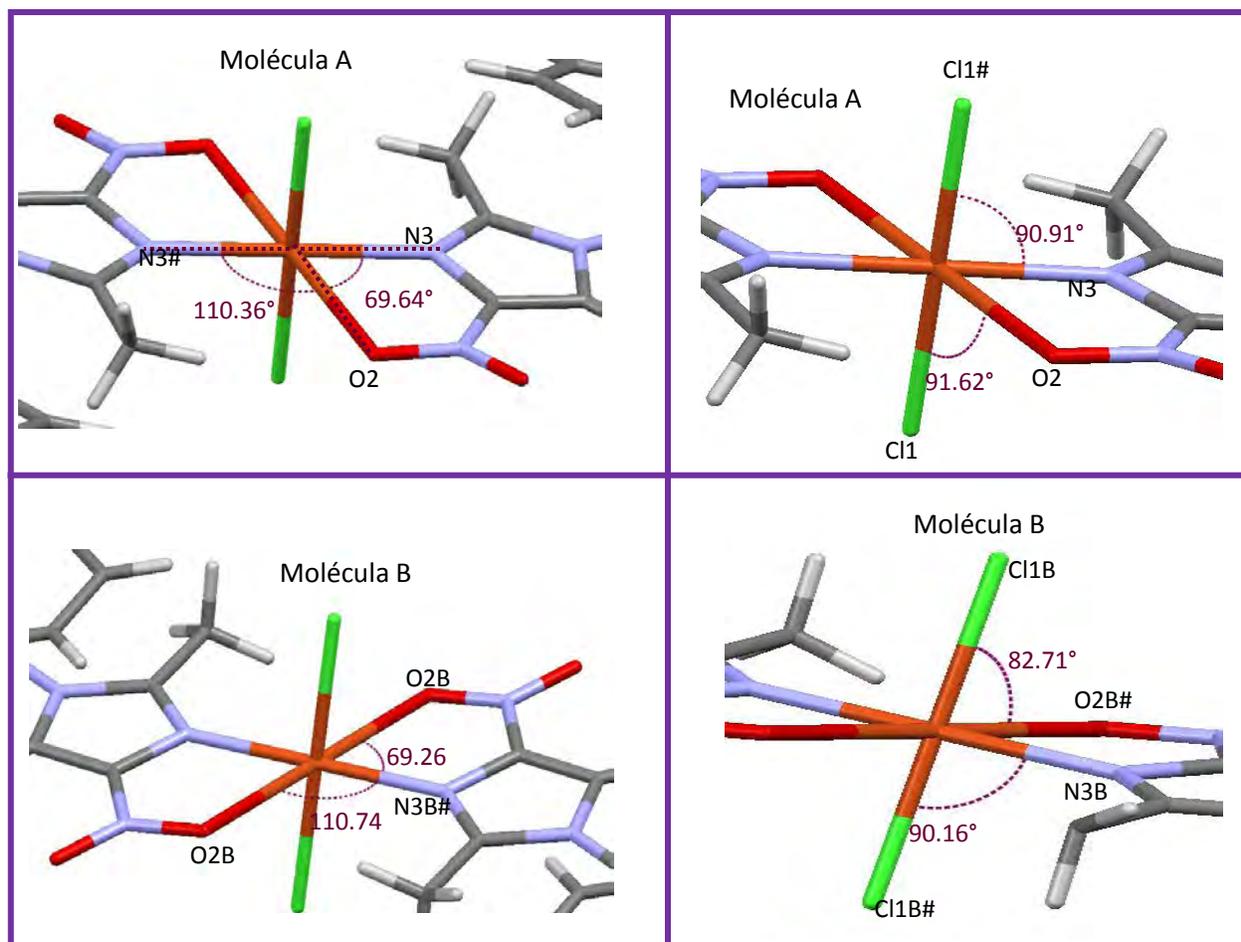


Figura 5.22 Ángulos (°) más importantes del centro metálico en el compuesto  $[Cu(2m5nfsiz)_2Cl_2]$

Los ángulos axiales presentan valores cercanos a 90°, generando una geometría distorsionada del compuesto, ya que las estructuras para las moléculas A y B se generaron por simetría, por lo que los ángulos complementarios presentan los mismos valores.

Tabla 5.13 Ángulos de enlace (°) del compuesto  $[Cu(2m4nfsiz)_2Cl_2]$

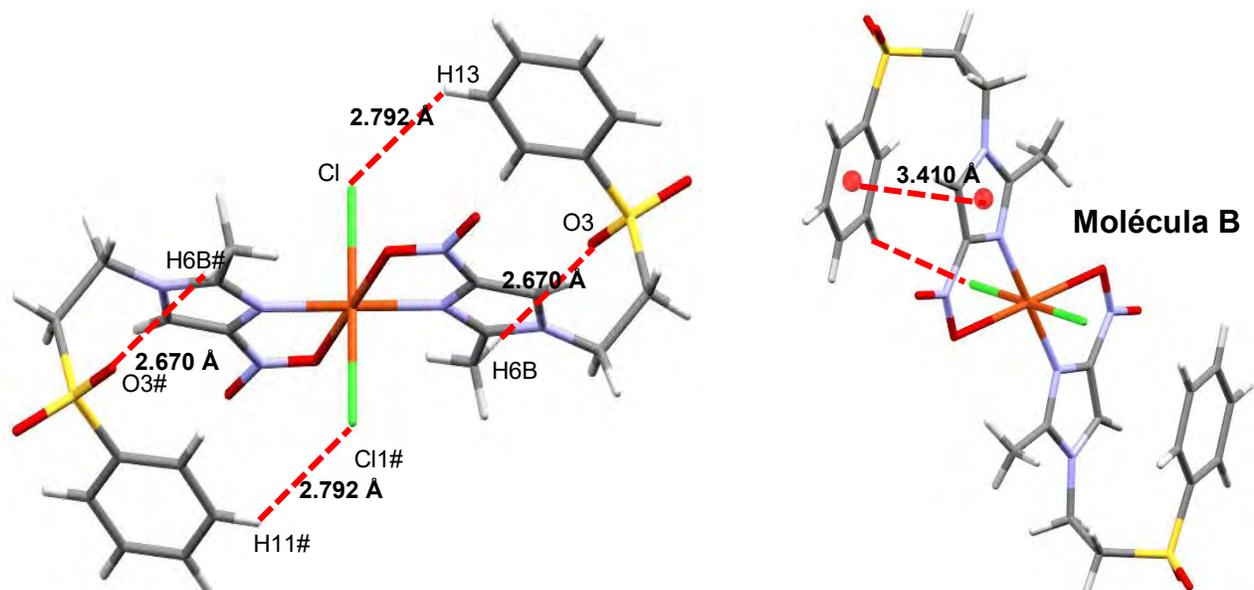
Molécula A	(°)	Molécula B	(°)
N(3#)-Cu(1)-Cl(1)	89.08	N(3B)-Cu(1B)-Cl(1B)	90.16
Cl(1)-Cu(1)-O(2)	88.38	Cl(1B)-Cu(1B)-O(2B)	97.29
N(2)-Cu(1)-Cl(1)	90.91	N(3B#)-Cu(1B)-Cl(1B)	90.17
Cl(1)-Cu(1)-Cl(1#)	180	Cl(1B)-Cu(1B)-Cl(1B#)	180
Cl(1)-Cu(1)-O(2#)	91.62	Cl(1B)-Cu(1B)-O(2B)	82.71
N(3)-Cu(1)-O(2#)	110.36	N(1B)-Cu(1B)-O(2B#)	110.74
N(3)-Cu(1)-O(2)	69.64	N(1B#)-Cu(1B)-O(2B#)	69.26

### Análisis de interacciones para el compuesto $[Cu(2m5nfsiz)_2Cl_2]$

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

El compuesto  $[Cu(2m5nfsiz)_2Cl_2]$  presenta interacciones intramoleculares débiles, ya que los dos ligantes tienen una conformación plegada [13]. En la molécula A se tienen dos puentes de hidrógeno, donde la primera interacción se da entre un cloro y uno de los hidrógenos del fenilo (H13) presentando una distancia de 2.792 Å, por otro lado, el átomo de oxígeno del grupo sulfonilo (O3) forma un puente con uno de los hidrógenos del sustituyente metilo (H6B) con una distancia de 2.670 Å

En el caso de la molécula B, estabiliza una interacción intramolecular de tipo apilamiento  $\pi \cdots \pi$  entre el anillo imidazólico y el fenilo del ligante 2m5nfsiz con una distancia de 3.410 Å [14].

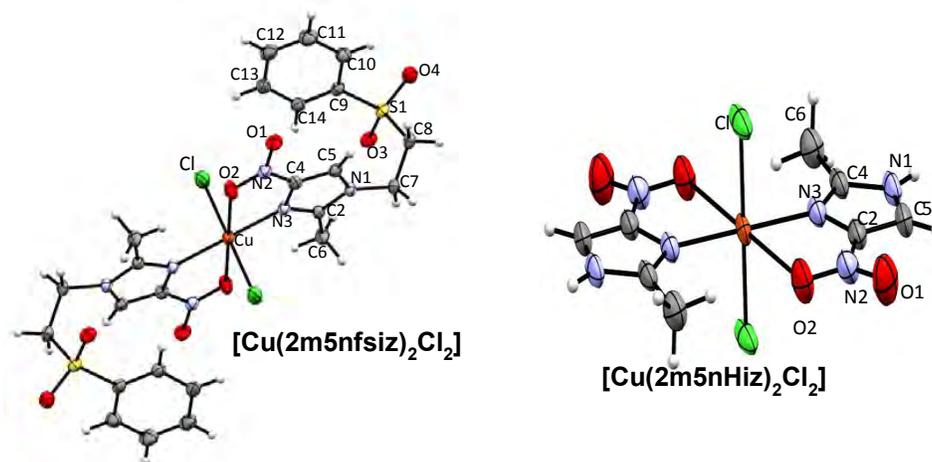


Átomos (D-H...A)	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Interacción
C(13)-H(13) ...Cl(1)	2.792	131.71	Débil
C(6)-H(6B) ...O(3)	2.670	142.46	Débil

Figura 5.23 Interacciones intramoleculares: C(13)-H(13)···Cl, C(6)-H(6B)···O(3) y  $\pi_{im}-\pi_{fen}$  presentes en el compuesto  $[Cu(2m4nfsiz)_2Cl_2]$

En el grupo de investigación se obtuvo un compuesto de coordinación de cobre(II) con el ligante 2-metil-5-nitroimidazol (2m5nHiz), el cual no presenta el sustituyente fenilsulfona:  $[Cu(2m5nHiz)_2Cl_2]$ , y estabiliza una geometría octaédrica distorsionada *trans* similar a compuesto  $[Cu(2m5nfsiz)_2Cl_2]$  obtenido en este trabajo.

Para realizar un análisis de cómo influye el grupo nitro, se tiene especial atención en las distancias de enlace Cu-N(3), Cu-O(2) y Cu-Cl(1), así como los ángulos de enlace alrededor del centro metálico.



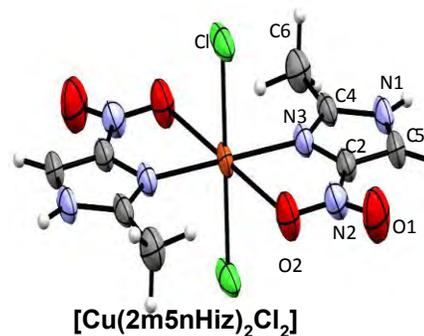
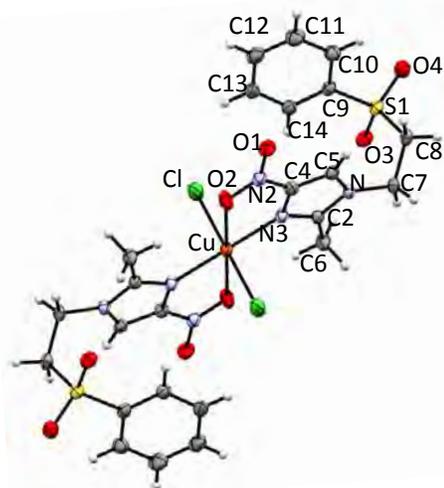
Enlace	[Cu(2m5nfsiz) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>A</sub> (Å)	[Cu(2m5nfsiz) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>B</sub> (Å)	[Cu(2m5nHiz) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (Å)
<b>Cu(1)-N(3)</b>	2.006(3)	1.980(3)	1.978(4)
<b>Cu(1)-O(2)</b>	2.653 (4)	2.692 (4)	2.593(6)
<b>Cu(1)-Cl(1)</b>	2.2467(10)	2.2885(9)	2.296(12)

Tabla 5.14 Distancias de enlace (Å) más importantes en los compuestos [Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] y Cu(2m5nHiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

En la tabla 5.14 se indican las longitudes del enlace para los compuestos de coordinación [Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] y [Cu(2m5nHiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], donde los valores que corresponden a los átomos Cu-N(3) y Cu-Cl(1) no es significativa, por lo que no se ve afectada por el efecto del grupo nitro.

Para los enlaces Cu-O(2) se observa un mayor efecto sobre la longitud de enlace por efecto de la coordinación del cobre hacia el oxígeno del grupo nitro, ya que la distancia observada para el compuesto [Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] es mayor, en comparación al [Cu(2m5nHiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]; esta diferencia se debe a la sustitución del grupo fenilsulfona en el N(1).

El ángulo quelato de cinco miembros donde participan los átomos Cu-O(2) y Cu-N(3) contribuye a que el ligante 2m5nfsiz presente cambios en las distancias de enlace, en donde los átomos N(3)-O(2) presenta una mayor longitud de enlace, ya que se coordina al átomo de cobre(II), esto se debe a que el grupo nitro (-NO<sub>2</sub>), esta donando densidad electrónica al metal.



Enlace	2m5nHiz (Å)	Cu(2m5nHiz) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (Å)	2m5nfsiz	[Cu(2m5nfsiz) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>A</sub> (Å)	[Cu(2m5nfsiz) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>B</sub> (Å)
<b>N(1)-C(5)</b>	1.352 (2)	1.356(3)	1.355 (2)	1.368 (2)	1.365 (2)
<b>N(1)-C(2)</b>	1.352 (2)	1.344(3)	1.375 (2)	1.369 (3)	1.376 (2)
<b>N(3)-C(2)</b>	1.368 (2)	1.363(4)	1.315 (2)	1.330 (3)	1.322 (2)
<b>N(3)-C(4)</b>	1.319 (2)	1.314(2)	1.359 (2)	1.365 (3)	1.366 (3)
<b>C(4)-N(3)</b>	1.423 (2)	1.423(2)	1.421 (2)	1.432 (3)	1.431 (3)
<b>C(4)-C(4)</b>	1.366 (2)	1.368(3)	1.357 (2)	1.349 (2)	1.351 (3)
<b>N(3)-O(2)</b>	1.226 (2)	1.235(4)	1.227 (2)	1.237 (3)	1.231 (2)
<b>N(3)-O(1)</b>	1.223 (2)	1.220(4)	1.221 (2)	1.228 (2)	1.232 (2)

Tabla 5.15 Distancias de enlace (Å) más importantes para los ligantes 2m5nHiz y 2m5nfsiz, así como los compuestos [Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] y Cu(2m5nHiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

También se observa un cambio en los ángulos del imidazol, donde los átomos C(2)-N(3)-C(4) presentan un ángulo de 105°, el cual es mayor a los ligantes libres ya que tienen un valor de 103°, este efecto provoca que los ángulos Cu-N(3)-C(4) y Cu-N(1)-C(2) sean mayores, como se observa en la figura 5.24.

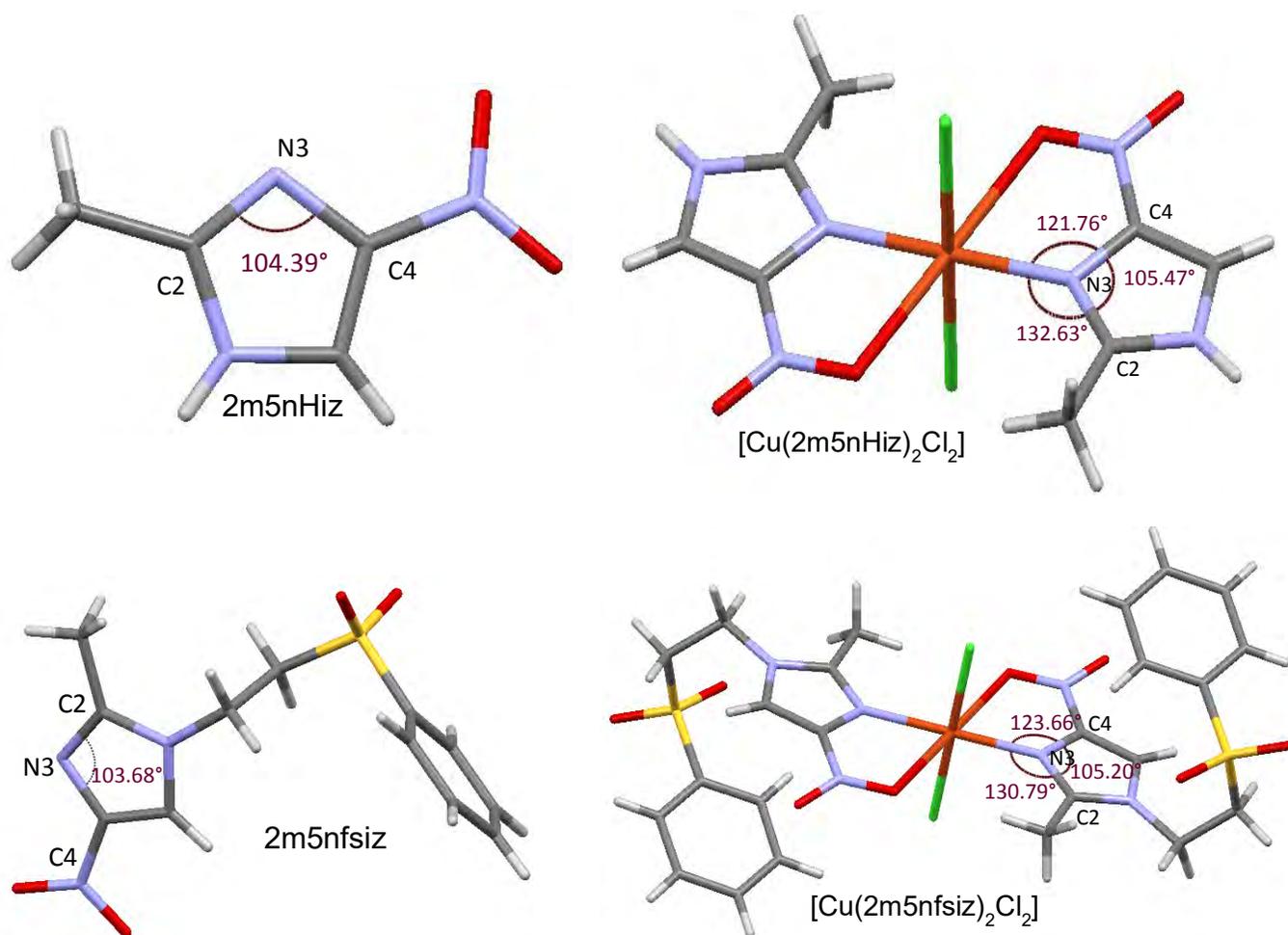


Figura 5.24 Ángulos de enlace (°) más importantes para los ligantes 2m5nHiz y 2m5nfsiz, así como los compuestos  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2\text{Cl}_2]$ .

Lo anterior va relacionado con los ángulos de enlace alrededor del centro metálico, donde los átomos **Cl(1)-Cu(1)-O(3)** de los compuestos de coordinación:  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2\text{Cl}_2]$ , no corresponden a  $90^\circ$ , indicando la distorsión de la geometría.

Tabla 5.16 Ángulos de enlace (°) más importantes alrededor del centro metálico en los compuestos  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2\text{Cl}_2]$ .

Molécula A	$[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]_A$ (°)	$[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]_B$ (°)	$[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2\text{Cl}_2]$ (°)
<b>N(3#)-Cu-(1)-Cl(1)</b>	89.08	89.84	89.81
<b>Cl(1)-Cu(1)-O(3)</b>	88.38	97.29	89.88
<b>N(3)-Cu(1)-Cl(1)</b>	90.91	90.17	90.19

## Arreglo supramolecular para el compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$

La molécula B, estabiliza una interacción intramolecular de tipo apilamiento  $\pi\cdots\pi$  entre el anillo imidazólico y el fenilo del ligante 2m5nfsiz con una distancia de 3.410 Å [14]. También hay un puente de hidrógeno que involucra como aceptor al cloro y como donador el fenilo (H13), con una distancia de 2.792 Å

Las interacciones intermoleculares que presenta la molécula A son principalmente enlaces de hidrógeno de fuerza débil [13]. En donde cada átomo de cloro interactúa con el hidrógeno de un metileno (H7B) entre moléculas vecinas con una distancia de 2.697 Å y un ángulo de 127°, mostrando un arreglo en forma de láminas alternadas a lo largo del eje a (ver figura 5.25)

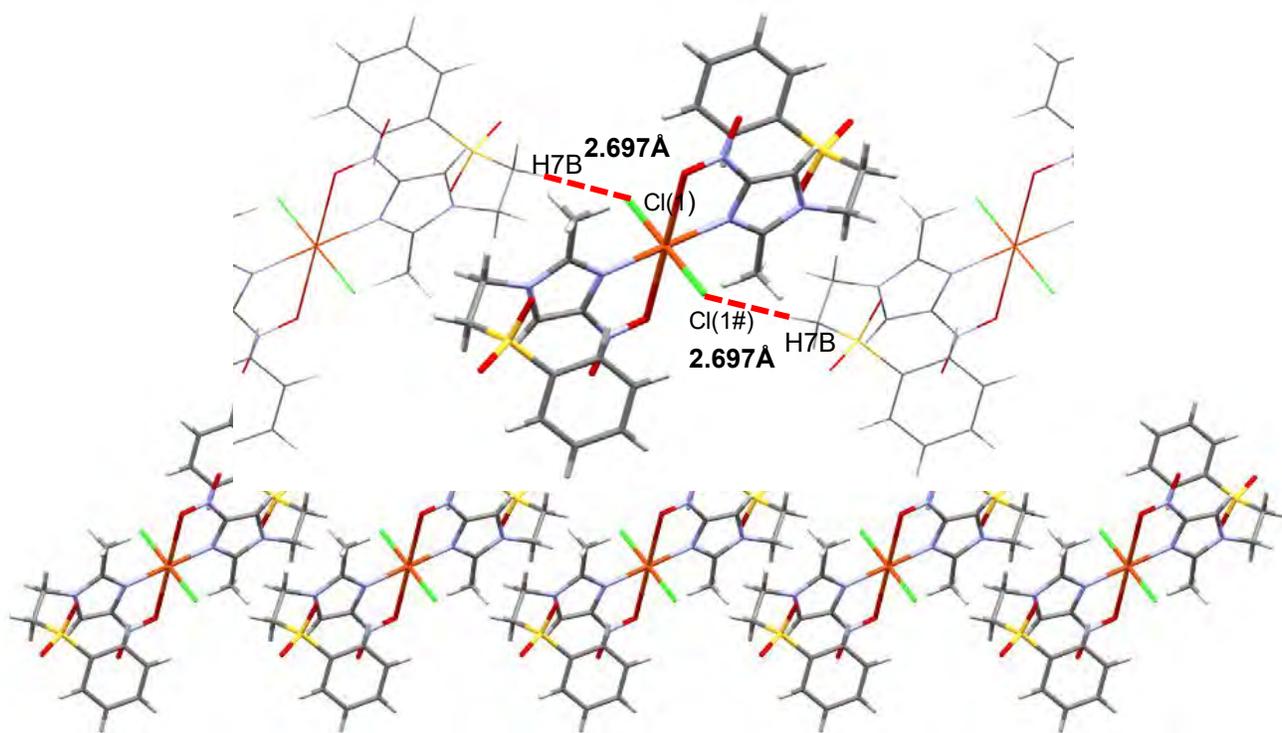


Figura 5.25 Arreglo en forma de laminillas sobre el eje presentes en la molécula A

Respecto al eje c se muestra un arreglo en forma de láminas alternadas acomodadas en diagonal, donde se observan cavidades formadas por los átomos de oxígeno del grupo sulfonilo y los hidrógenos del metileno, el cual se estabiliza por un enlace de hidrógeno  $O(4)-H(7B) = 2.380 \text{ \AA}$ .

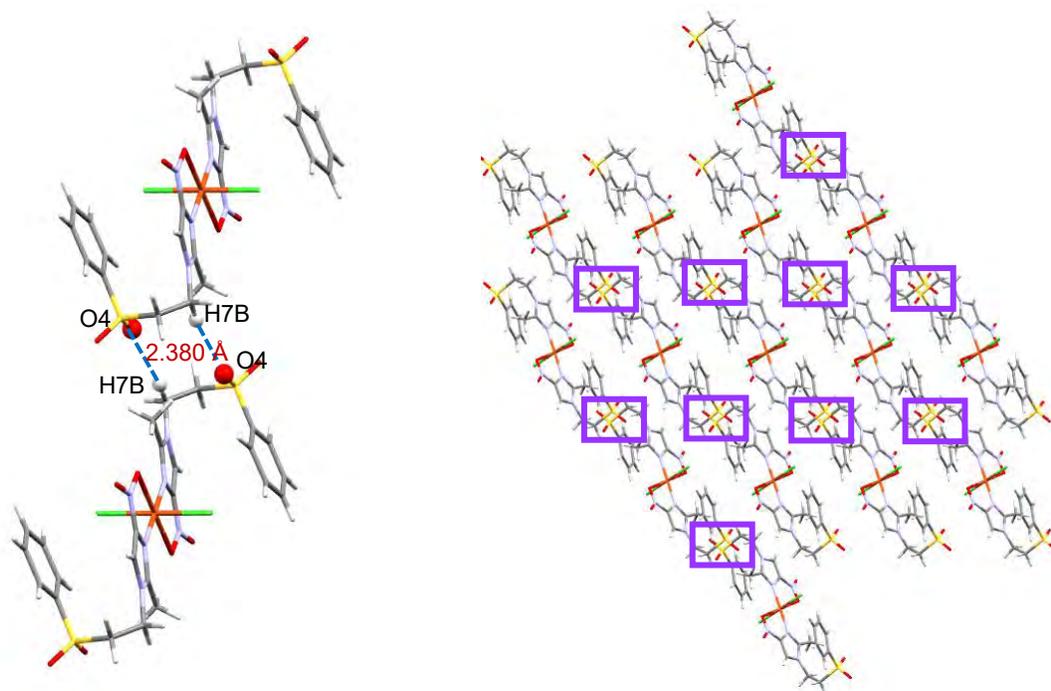
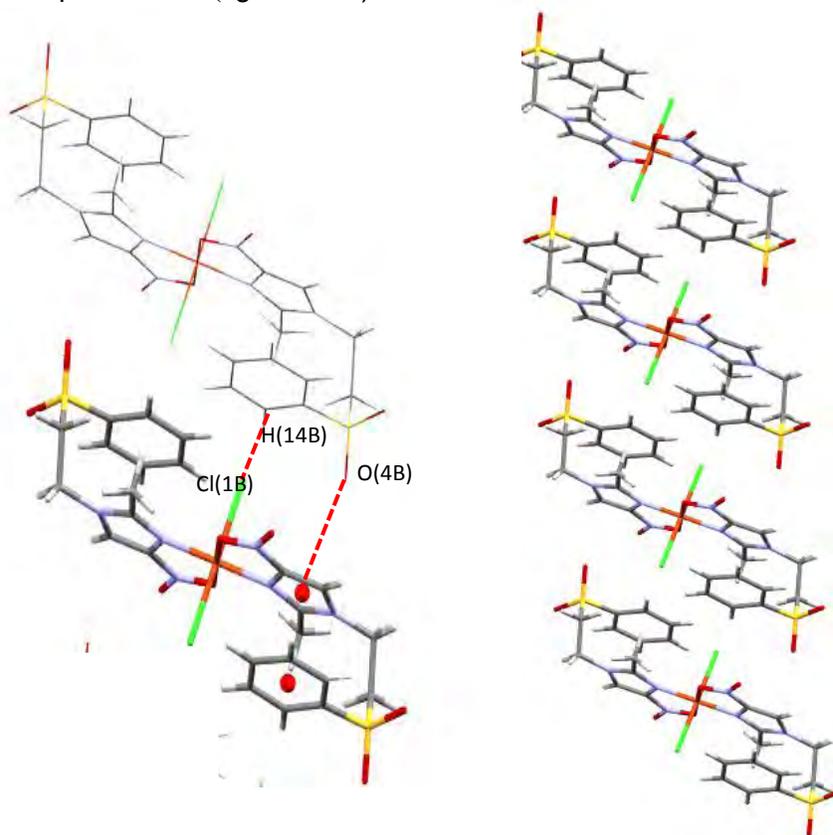


Figura 5.26 Arreglo supramolecular sobre el eje c observado en la molécula A

Para la molécula B, se tienen interacciones intermoleculares tipo puente de hidrógeno y una interacción  $\pi$ - $\pi$  libre ( $S=O \cdots \pi$ ). En el enlace de hidrógeno participan como aceptores los átomos de cloro, y como donadores, los grupos fenilo ( $C14-H14 \cdots Cl = 2.159 \text{ \AA}$ ,  $168.45^\circ$ ).

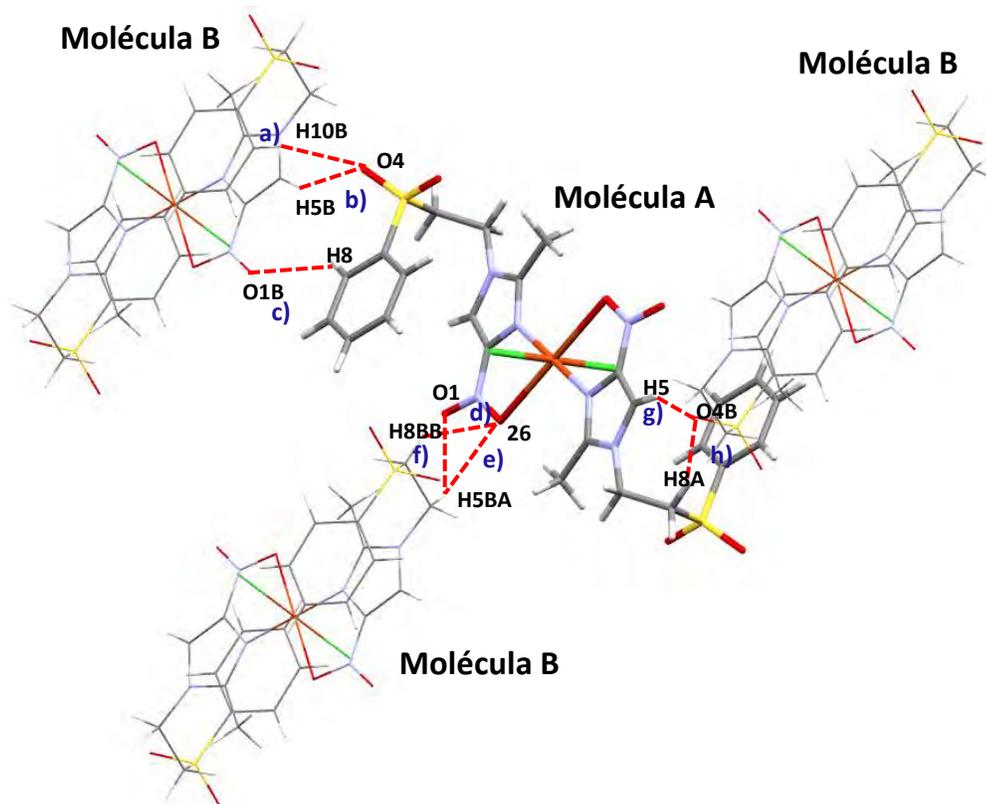
En la interacción tipo  $\pi$ - $\pi$  libre participa el oxígeno del grupo sulfonilo y la nube  $\pi$  del anillo imidazólico de una molécula vecina. La distancia que corresponde a esta interacción es de  $3.471 \text{ \AA}$  y forma un ángulo de  $150.49^\circ$ , por lo que es una interacción débil, cuya función es la de inducir densidad electrónica al anillo imidazólico deficiente de electrones [15,16].

Las interacciones anteriormente propician un arreglo supramolecular en forma de cadenas, en donde los oxígeno del sulfonilo se encuentran apuntando hacia fuera del plano. Este arreglo alternado se debe a interacciones par libre $\cdots\pi$  (figura 5.27).



*Figura.5 27 Interacciones intermoleculares presentes en la molécula B*

La unión entre las moléculas A y B se dan a través de puentes de hidrógeno de distinta naturaleza (figura 5.28). El grupo sulfonilo de una molécula A forma un puente bifurcado con los hidrógenos del imidazol y el fenilo de una molécula B vecina. Por otra parte, el oxígeno del grupo nitro que se coordina de forma bidentada al centro metálico de la molécula A, forma un puente bifurcado con los metilenos de otra molécula B vecina. Los átomos de oxígeno del sulfonilo y del grupo nitro libre de moléculas B, interaccionan con los hidrógenos presentes en los metilenos, el fenilo y el imidazol de una molécula A. Tomando en consideración las distancias de enlace, se concluye que se tratan de interacciones débiles a moderadas.

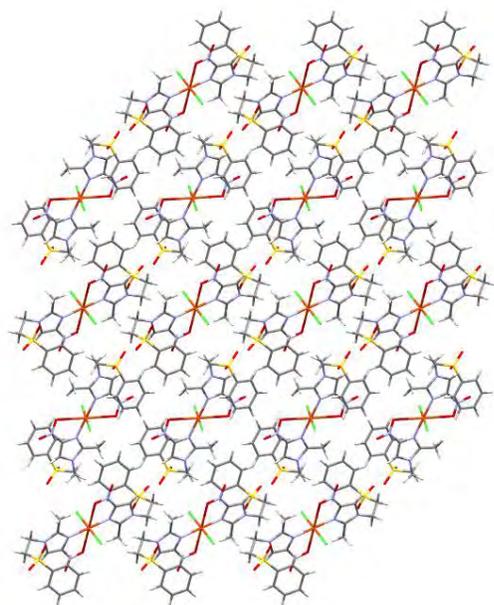


	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>g</b>	<b>h</b>
<b>Distancia</b>	2.679 Å	2.456 Å	2.626 Å	2.588 Å	2.562 Å	2.714 Å	2.210 Å	2.389 Å
<b>Ángulo</b>	119.77°	148.82°	133.78°	130.10°	121.14°	137.66°	152.23°	151.31°

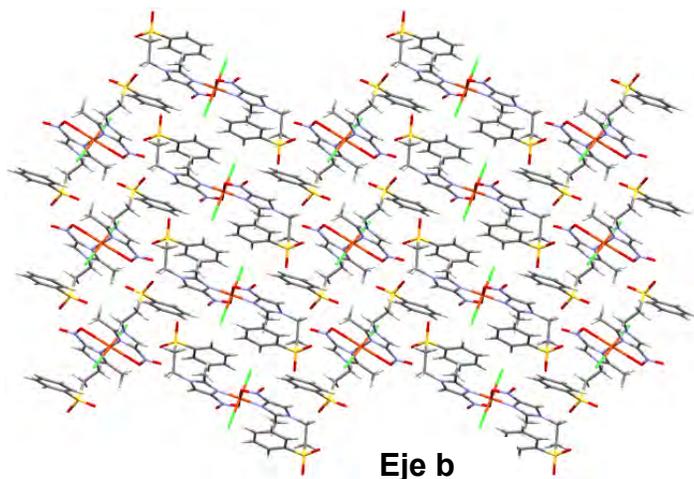
Figura 5.28 Interacciones intermoleculares tipo puente de hidrógeno entre la molécula A y la molécula B

Las interacciones discutidas dan lugar a distintos arreglos supramoleculares en tres dimensiones. Las figuras que se muestran a continuación corresponden a los distintos arreglos encontrados sobre los ejes a, b y c. En el eje a se muestra un arreglo de las moléculas en forma diagonal, en donde las láminas moléculas A y B acomodan de manera alternada.

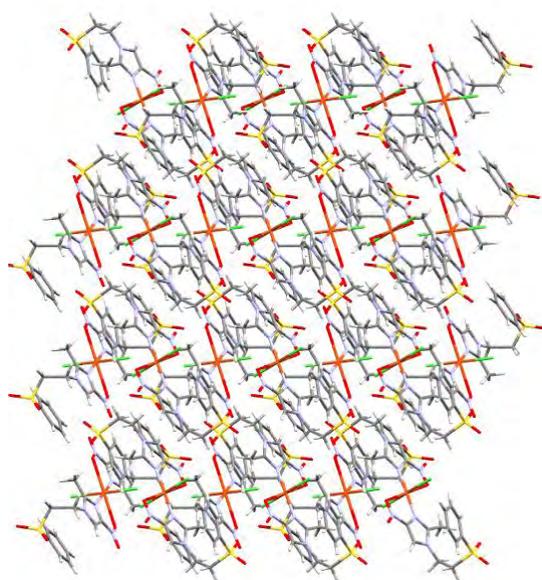
En el eje b también se observa un arreglo alternado, donde se reduce la repulsión entre las moléculas y estabiliza la estructura cristalina también dando un arreglo tipo zig-zag. Por último, la vista sobre el eje C, muestra un acomodo de las moléculas en forma de cadenas diagonales.



**Eie a**



**Eje b**



**Eie c**

*Figura 5.29 Arreglos supramoleculares que presenta el compuesto  $[Cu(2m4nfsiz)_2Cl_2]$*

## Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Con base a la caracterización espectroscópica realizada y tomando en cuenta el estudio de difracción rayos X para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$  se propone una geometría octaédrica *trans* similar, en la cual dos moléculas de ligante se coordinan de manera bidentada, donde los átomos donadores (N y O) se encuentran en el plano xy, y dos átomos de bromo se encuentran en las posiciones axiales (Figura 5.30).

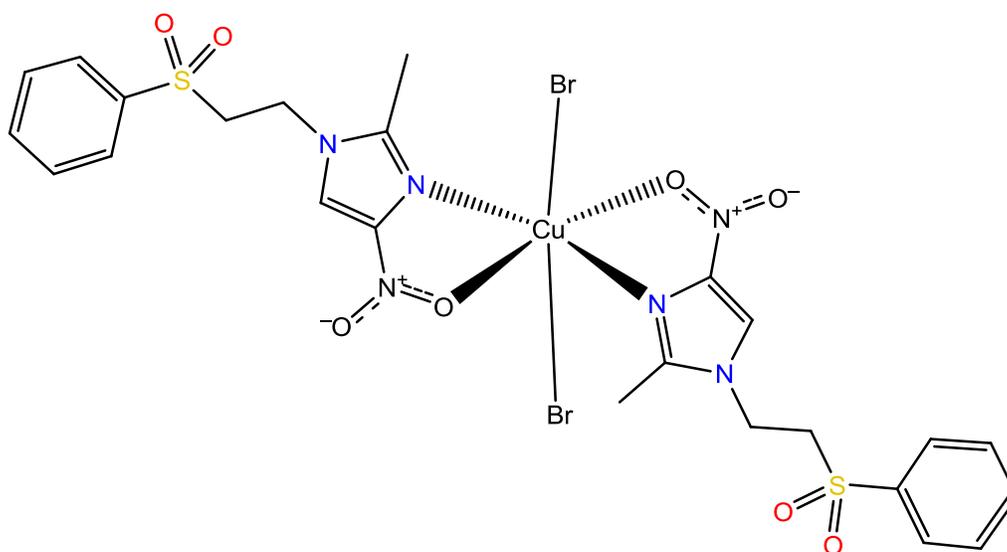


Figura 5.30 Propuesta estructural para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

El grupo nitrato es muy versátil debido puede coordinarse al centro metálico de manera monodentada, bidentada o, inclusive, actuar como puente, tal como se muestra en la figura 5.31[1].

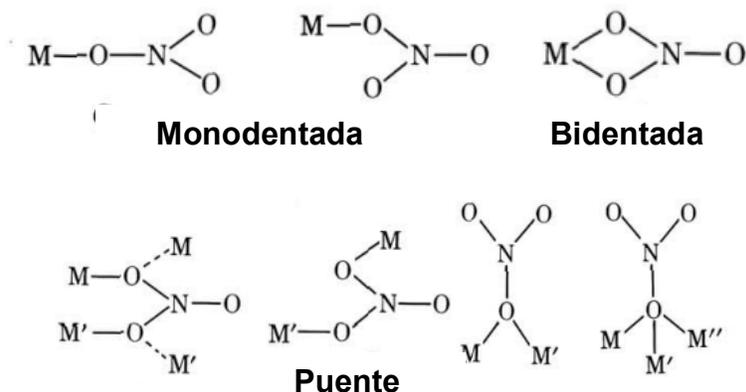


Figura 5.31 Distintos modos de coordinación para el nitrato

El grupo nitrato tiene dos bandas de vibración principales, las cuales son  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$  y se encuentran señaladas en el espectro de infrarrojo (figura 5.32), cuya intensidad y número de onda muestran el modo de coordinación hacia el centro metálico, de acuerdo con el valor de  $D_n$ , el cual se obtiene a partir de la diferencia  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$ . El valor encontrado en el compuesto se encuentra dentro del intervalo para una coordinación de tipo monodentada [1,17].

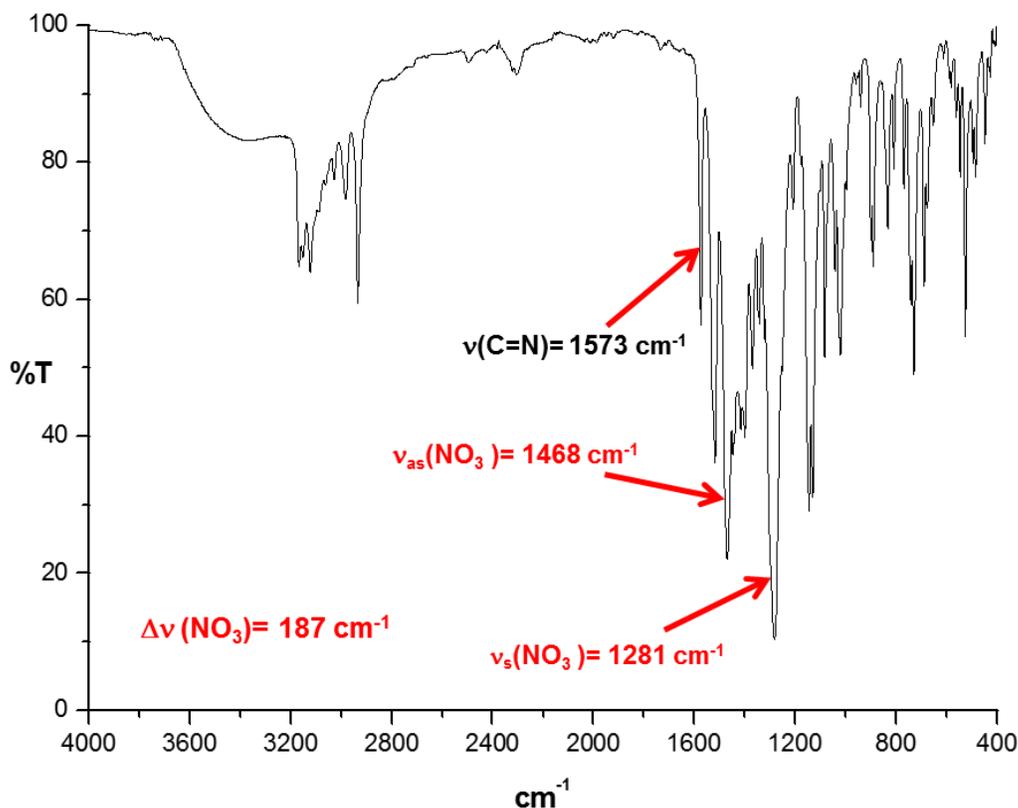


Figura 5.32 Espectro de infrarrojo para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

### Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

El espectro electrónico obtenido presenta una transición electrónica en  $15181 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ). En esta región del espectro se encuentran compuestos con geometría octaédrica; además se observa un desdoblamiento en la banda, indicando una distorsión de Jahn-Teller [7, 2].

La banda que se observa en  $28168 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la transferencia de carga del centro metálico al ligante.

El momento magnético efectivo para el compuesto es 1.98 MB, dicho valor se encuentra en el intervalo esperado para un átomo de cobre(II).

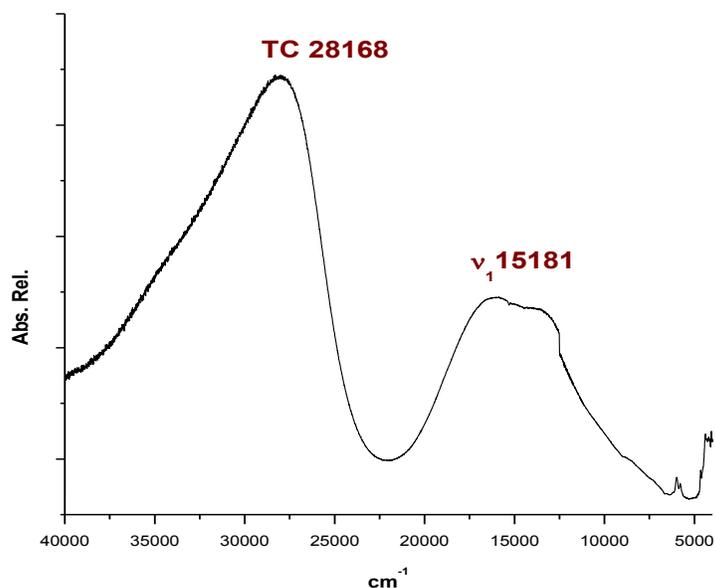
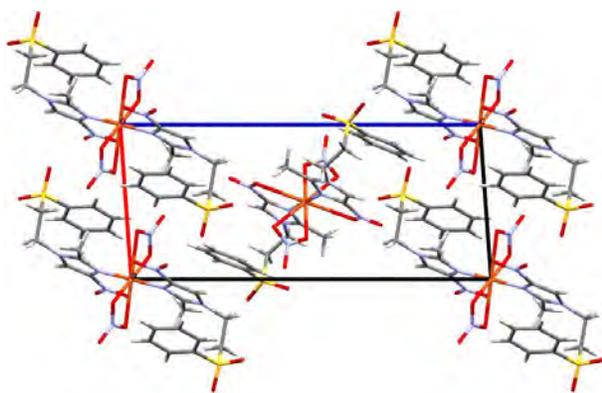


Figura 5.33 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

### Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

Se obtuvieron cristales de color azul cielo, por lo que su estructura se confirmó gracias al estudio de difracción de rayos X en monocristal.

El compuesto  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$  presenta un sistema triclínico con un grupo espacial P-1, presenta 2 moléculas por celda unitaria ( $Z=2$ ), como se observa en la figura 5.34.



Fórmula	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{CuN}_3\text{O}_7\text{S}_2$
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de celda	$a = 8.1426(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 84.601(5)^\circ$ $b = 10.0360(6) \text{ \AA}$ $\beta = 85.777(5)^\circ$ $c = 18.9258(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 86.807(4)^\circ$
Temperatura	298 K
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0.0489$ $wR2 = 0.1228$

Figura 5.34 Celda cristalina del compuesto  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

En la estructura del compuesto (figura 5.35), el átomo de cobre(II) presenta una geometría octaédrica tipo *trans*, ya que tienen dos ligandos 2m5nfsiz coordinados de forma bidentada, donde los átomos N1 y O6 se ubican en el plano ecuatorial, mientras que los nitratos se ubican en las posiciones axiales, los cuales se unen de manera monodentada por el O7 hacia el centro metálico.

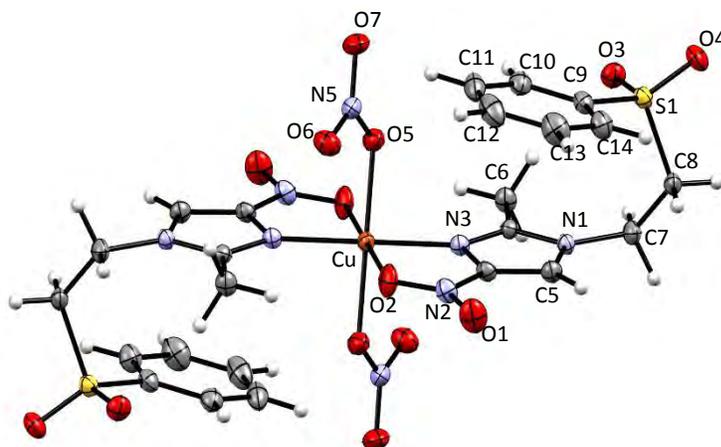


Figura 5.35. Estructura de rayos X del compuesto  $[Cu(2m5nfsiz)_2(NO_3)_2]$  con elipsoides al 50% de probabilidad

Los enlaces ubicados en las posiciones ecuatoriales son ocupados por los nitrógenos del imidazol N3 y por el O2 del grupo nitro, las distancias de enlace son es 1.994 (3) Å y 2.760 (3) Å respectivamente y la distancia del O5 al centro metálico tiene un valor de 1.971(10) Å.

Tabla 5.17 Distancias de enlace (Å) alrededor del centro metálico para el compuesto  $[Cu(2m5nfsiz)_2(NO_3)_2]$

Enlace	Distancia (Å)
<b>Cu(1)-N(3)</b>	1.994(3)
<b>Cu(1)-O(2)</b>	2.760 (3)
<b>Cu(1)-O(5)</b>	1.971(10)

En la figura 5.36, se muestran los ángulos más importantes que estabilizan al compuesto; en donde se puede observar que el ángulo de mordida O(2)-Cu-N(3) para tiene un valor de 68.25°, esto se debe a la distorsión en su geometría, ya que los ángulos se alejan de lo esperado para una geometría octaédrica regular.

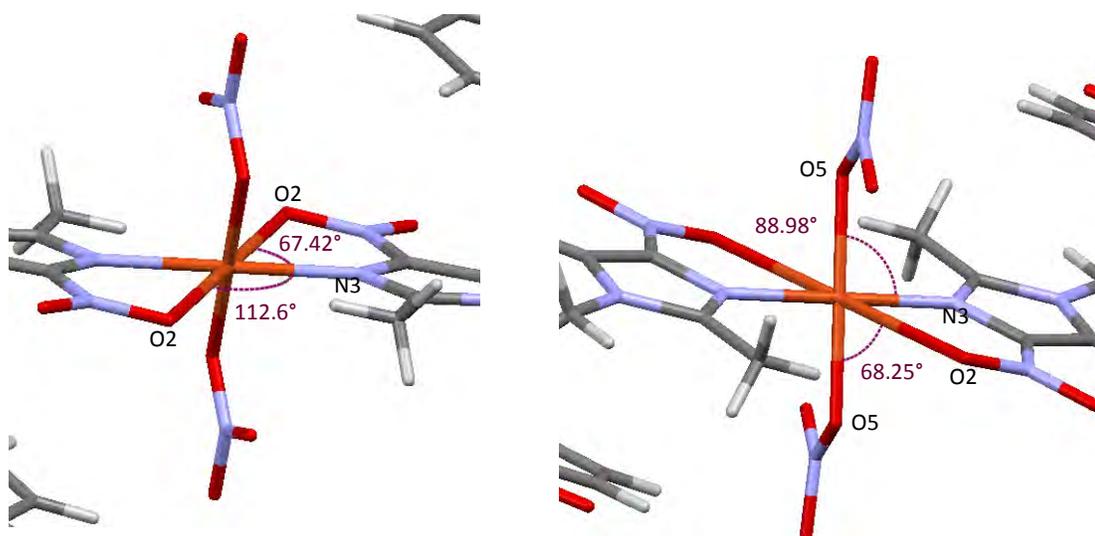


Tabla 5.36 Ángulos relacionados al átomo de cobre(II)

### Análisis de interacciones para el compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

Debido a que cede densidad electrónica el grupo nitro al encontrarse coordinado al cobre(II), los ligantes 2m5nfsiz estabilizan un arreglo plegado, favoreciendo una interacción intramolecular tipo apilamiento  $\pi \cdots \pi$  entre el imidazol y el grupo fenilo del ligante con una distancia de 3.718 Å, por lo que este tipo de conformación impide interacciones par libre  $\cdots \pi$ . También se estabiliza un puente de hidrógeno entre unos de los oxígenos del grupo nitrato (O7) y un hidrógeno del (C10-H10 $\cdots$ O7=2.491)

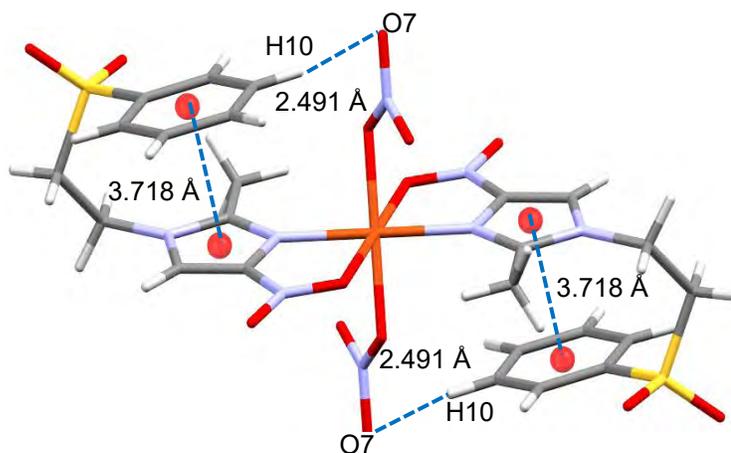


Tabla 5.37 Interacciones intramoleculares presentes en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

Se llevo a cabo el mismo análisis para determinar la influencia del grupo nitro en los compuestos  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{2m5Hiz})_2(\text{NO}_3)_2]$ , ya que ambos compuestos estabilizan geometrías octaédricas *trans*.

En la tabla 5.18, se colocan las distancias más importantes alrededor del centro metálico para ambos compuestos; en donde la distancia de enlace Cu-O(2), es mayor para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$ , debido al efecto Jahn-Teller, el cual provoca un fenómeno de elongación sobre esta distancia intermolecular.

Tabla 5.18 Distancias de enlace (Å) más importantes en los compuestos  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{2m5Hiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

Enlace	$[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (Å)	$[\text{Cu}(\text{2m5Hiz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (Å)
<b>Cu(1)-N(3)</b>	1.994(3) Å	2.000 (3) Å
<b>Cu(1)-O(2)</b>	2.760(2) Å	2.606 2) Å
<b>Cu(1)-O(5)</b>	1.971(10) Å	1.978 Å

La distancia de enlace Cu-N(3) en ambos compuestos es muy similar, lo cual nos indica que el modo de coordinación de estos compuestos está regida por la funcionalidad del grupo nitro, esto se confirma por el ángulo de mordida formado entre N(3)-Cu-O(2).

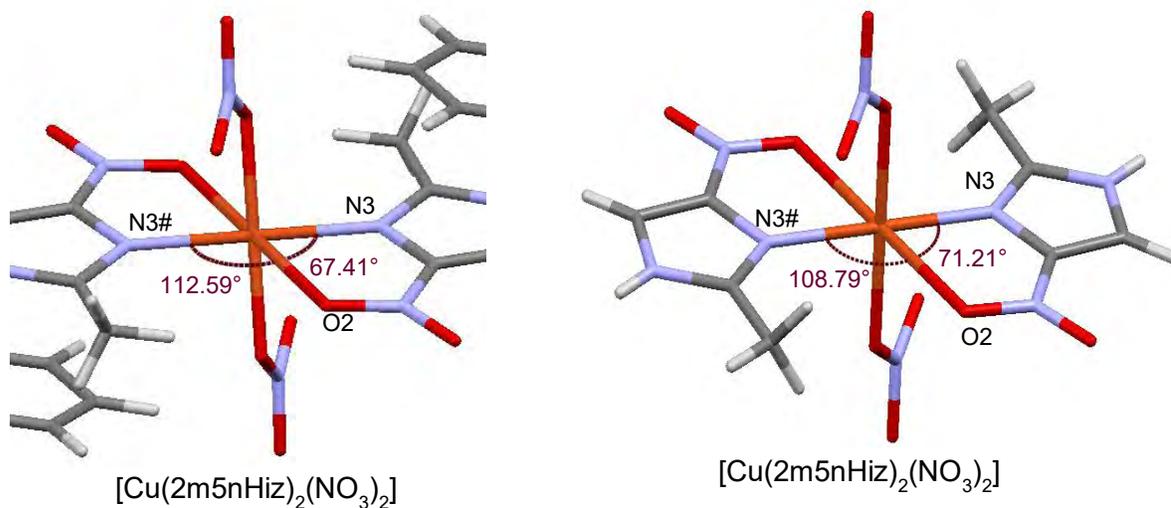


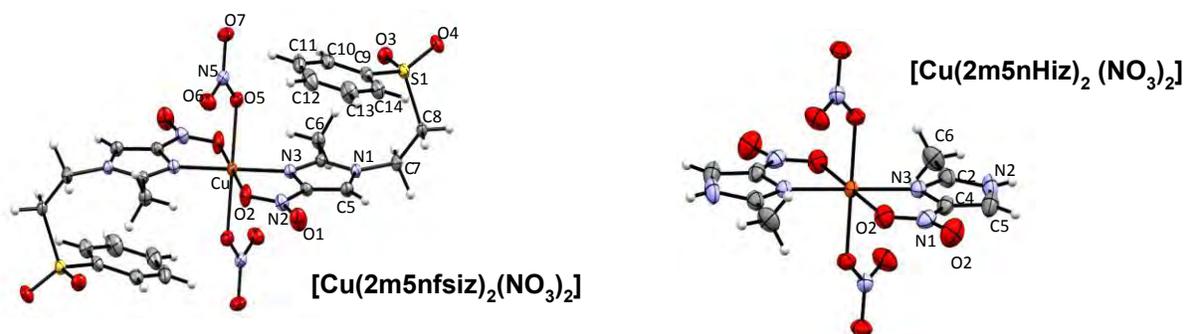
Tabla 5.38 Ángulos de mordida para los compuestos  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

En la tabla 5.19 se muestran los ángulos de enlace para ambos compuestos, donde ninguno corresponde a 90°, indicando la distorsión en la geometría octaédrica.

Tabla 5.19 Ángulos de enlace (°) alrededor del centro metálico en los compuestos  $[\text{Cu}(2\text{m}5\text{nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$  y  $[\text{Cu}(2\text{m}5\text{Hiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

Ángulo	$[\text{Cu}(2\text{m}5\text{nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$	$[\text{Cu}(2\text{m}5\text{Hiz})_2(\text{NO}_3)_2]$
O(5)-Cu-(1)-O(2)	99.43	111.75
O(5#)-Cu(1)-O(2)	80.57	68.25
O(5)-Cu(1)-N(3)	86.33	88.99
O(5#) Cu(1)-N(3)	93.67	91.06
O(5)-Cu(1)-O(5#)	180.0	180.0
N(3)-Cu(1)-O(4#)	108.98	112.59
O(4)-Cu(1)-N(2)	71.02	67.41

El ángulo de mordida donde participan los átomos Cu-O(2) y Cu-N(3) provoca cambios en las longitudes de enlace del 2m5nfsiz. La distancia que corresponde a los átomos N(3)-O(2) es mayor debido a que el O(2) se coordina al átomo de cobre(II).



Enlace	2m5nHiz (Å)	$\text{Cu}(2\text{m}5\text{nHiz})_2(\text{NO}_3)_2$ (Å)	2m5nfsiz	$[\text{Cu}(2\text{m}5\text{nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (Å)
N(1)-C(5)	1.352 (2)	1.352(3)	1.355 (2)	1.367 (2)
N(1)-C(2)	1.352 (2)	1.350(3)	1.375 (2)	1.368 (2)
N(3)-C(2)	1.368 (2)	1.336(4)	1.315 (2)	1.324 (2)
N(3)-C(4)	1.319 (2)	1.373(2)	1.359 (2)	1.370 (3)
C(4)-N(3)	1.423 (2)	1.419(2)	1.421 (2)	1.427 (3)
C(4)-C(4)	1.366 (2)	1.369(3)	1.357 (2)	1.368 (3)
N(3)-O(2)	1.226 (2)	1.239(4)	1.227 (2)	1.231 (2)
N(3)-O(1)	1.223 (2)	1.226(4)	1.221 (2)	1.228 (2)

Tabla 5.20 Distancias de enlace (Å) más importantes para los ligandos 2m5nHiz y 2m5nfsiz, así como los compuestos  $[\text{Cu}(2\text{m}5\text{nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$  y  $[\text{Cu}(2\text{m}5\text{nHiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

Los ángulos del imidazol también se ven afectados, ya que el ángulo formado por los átomos C(3)-N(1)-C(2) es de  $105^\circ$ , el cual es mayor en comparación a los ligantes libres, ya que tienen un valor de  $103^\circ$ , este efecto hace que los ángulos Cu-N(1)-C(2) y Cu-N(1)-C(3) sean mayores, como se observa en a continuación.

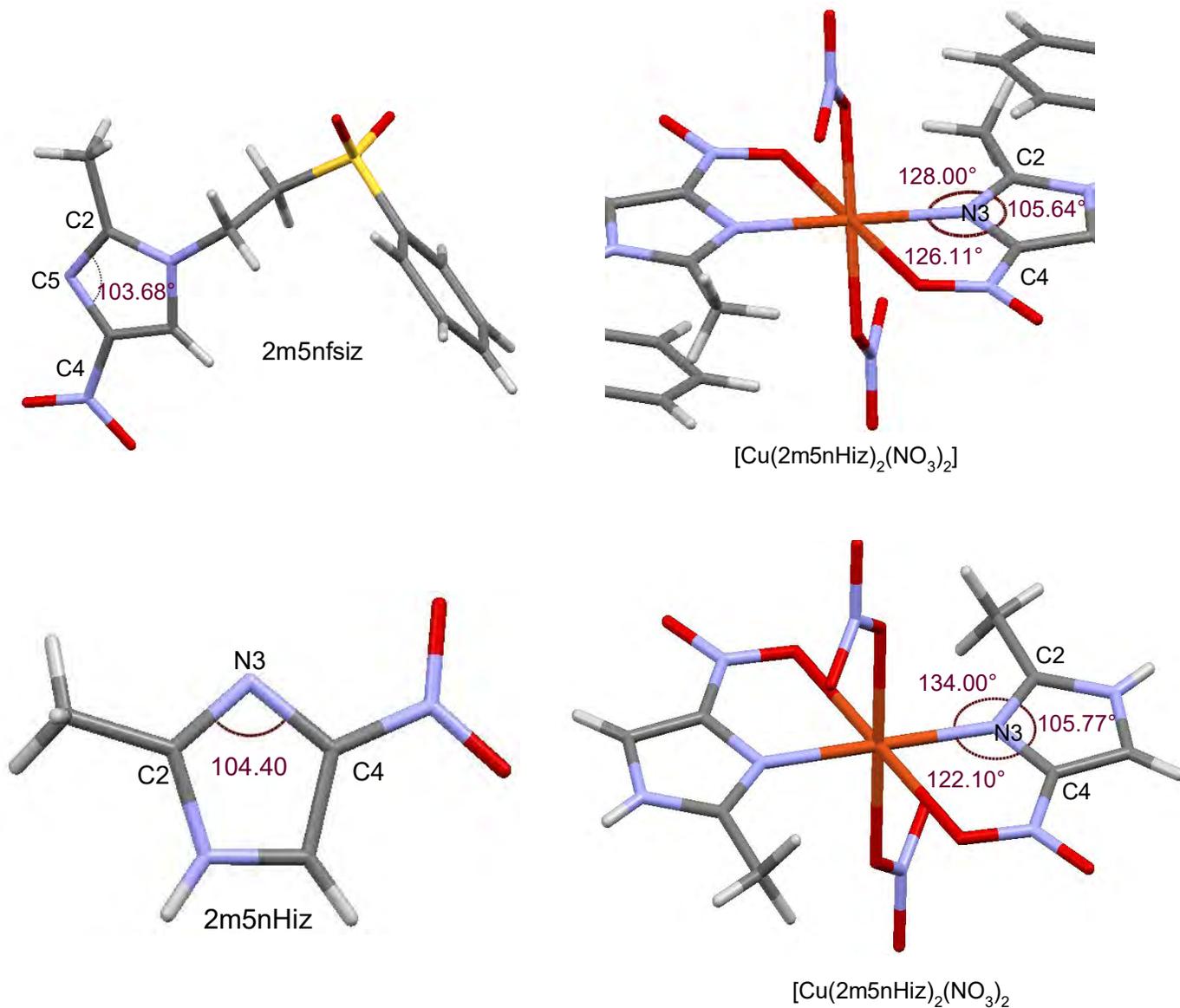
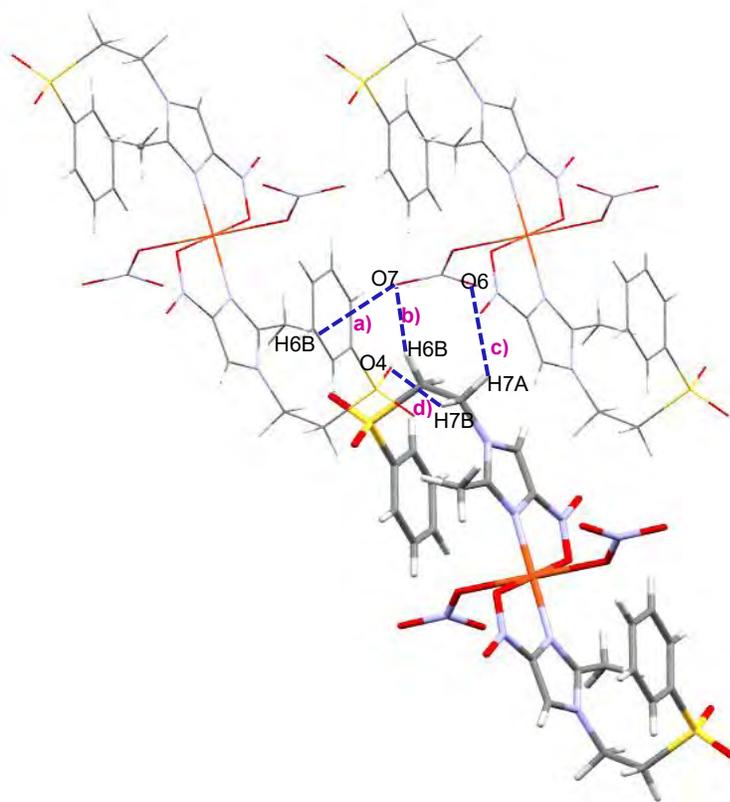


Figura 5.39 Ángulos de enlace ( $^\circ$ ) más importantes para los ligantes 2m5nHiz y 2m5nfsiz, así como los compuestos  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

## Arreglos supramoleculares el compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

Las interacciones intermoleculares que presenta el compuesto  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$  son principalmente enlaces de hidrógeno, provenientes de metilenos y los átomos de oxígeno de los nitratos. Además, se presenta una segunda interacción entre el oxígeno (O4) del sulfonilo y un hidrógeno del metileno de una molécula vecina (figura 5.40)



	a	b	c	d
<b>Distancia</b>	2.494 Å	2.279 Å	2.701 Å	2.416 Å
<b>Ángulo</b>	164.25°	123.63°	127.86°	145.73°

Figura 5.40. Distancias y ángulos de enlace presentes en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

Los puentes de hidrógeno que estabilizan estas moléculas generan arreglos supramoleculares en 3D (figura 5.41).

Desde el eje a se favorece la formación de cadenas entre moléculas adyacentes generando un arreglo tipo zig-zag. En el eje b se el acomodo de las moléculas se da de forma alternada, y forma un arreglo tipo zig-zag, favoreciendo la disminución de las fuerzas de repulsión entre las moléculas, siendo el impedimento estérico la repulsión más importante. Finalmente, en el eje c las moléculas se acomodan en forma diagonal, donde se forma una cavidad con los grupos sulfonilo.

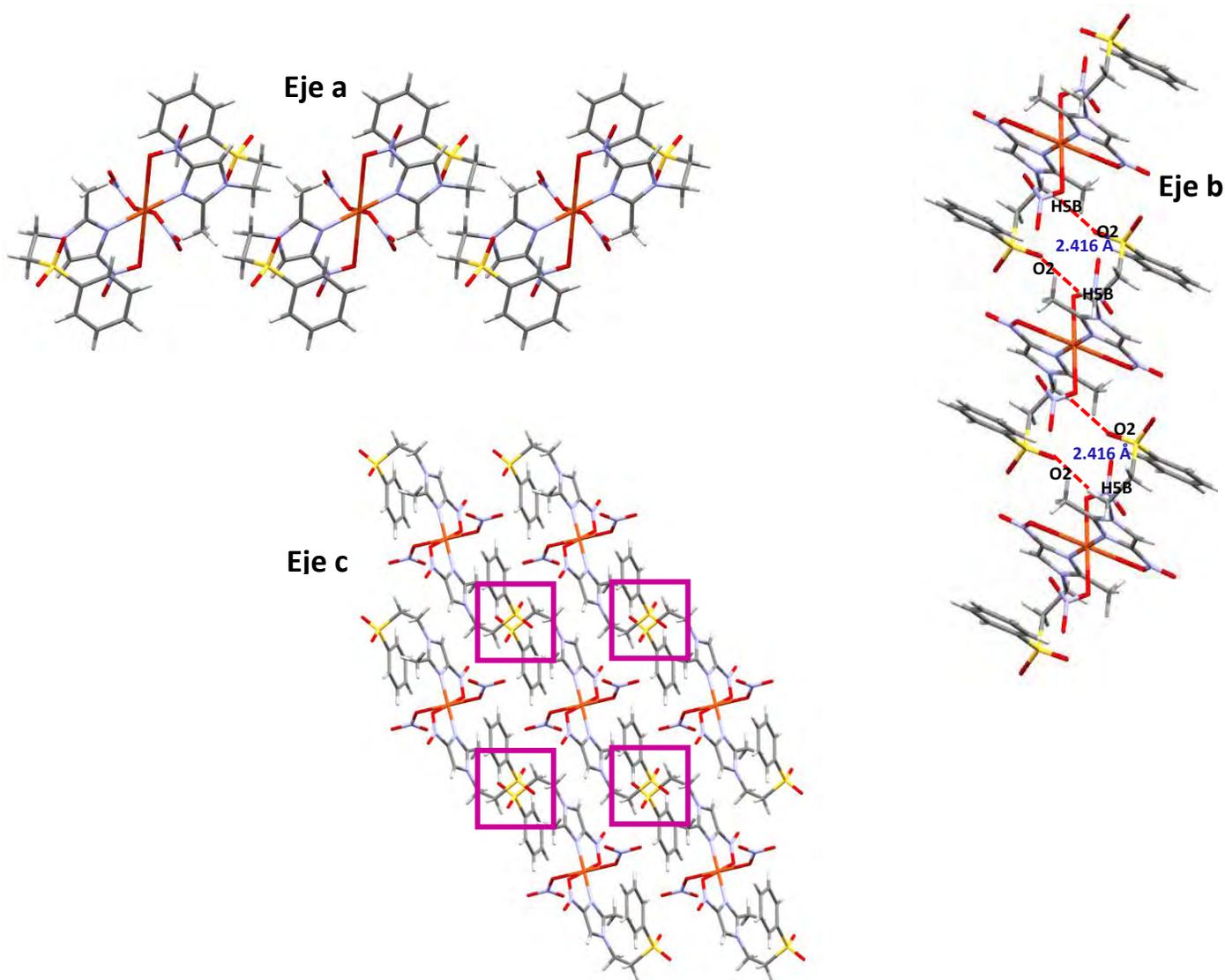


Figura 5.41. Arreglos supramoleculares sobre los ejes a, b y c para el compuesto  $[Cu(2m5nfsiz)_2(NO_3)_2]$

## Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{Cu}_2(2\text{m}5\text{nfsiz})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$

La señal que corresponde a la vibración del enlace  $\nu(\text{C}=\text{N})$  se encuentra desplazada a mayor energía, por lo que el metal se coordina a través del átomo de N(1) del anillo imidazólico, de igual forma se analizaron las bandas que pertenecen al ión acetato  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , las cuales se indican en el espectro de infrarrojo mostrado en la figura 5.42. La diferencia que se obtiene de las señales anteriormente mencionadas, hace referencia al modo de coordinación que tiene el acetato. El valor resultante para  $\Delta\nu$  ( $\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$ ) es  $192 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a un acetato coordinado al centro metálico en forma de puente [1,17].

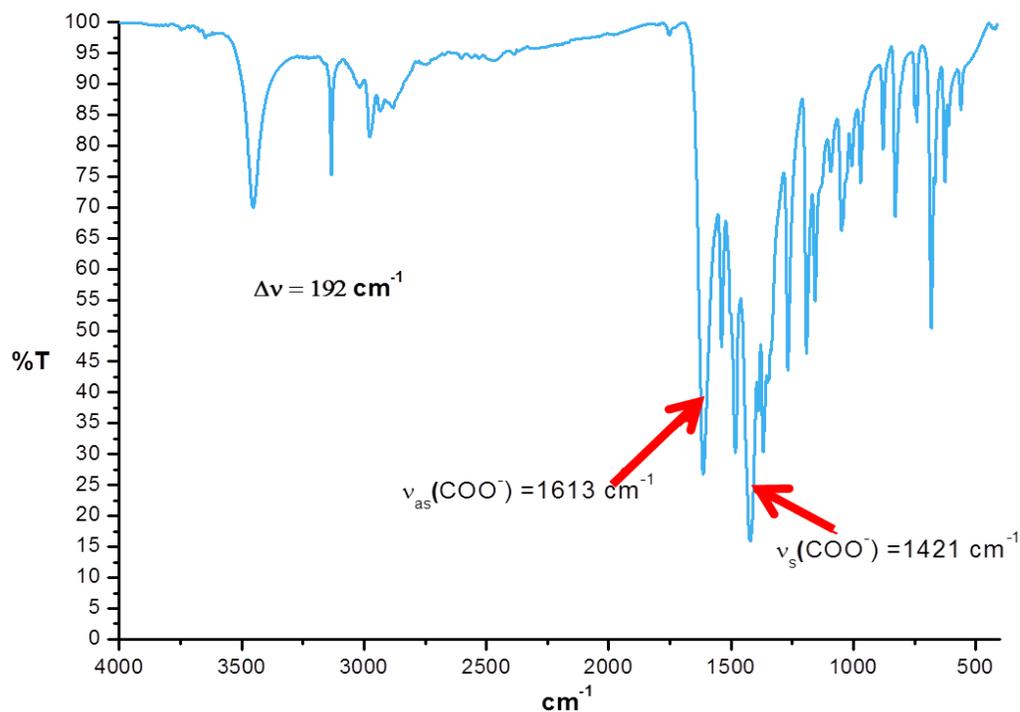


Figura 5.42 Espectro de infrarrojo para el compuesto  $[\text{Cu}_2(2\text{m}5\text{nfsiz})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$

## Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}_2(2\text{m}5\text{nfsiz})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$

El espectro electrónico del compuesto se encuentra en la figura 5.43, donde se observa la banda de transferencia de carga en  $27867 \text{ cm}^{-1}$  y la transición electrónica  $\nu_1$  en  $14151 \text{ cm}^{-1}$ , dicha banda se encuentra asociada a una geometría de pirámide de base cuadrada [7].

El momento magnético efectivo obtenido por cada centro metálico de cobre(II) es de 1.52 MB, este valor indica que presenta un acoplamiento antiferromagnético.

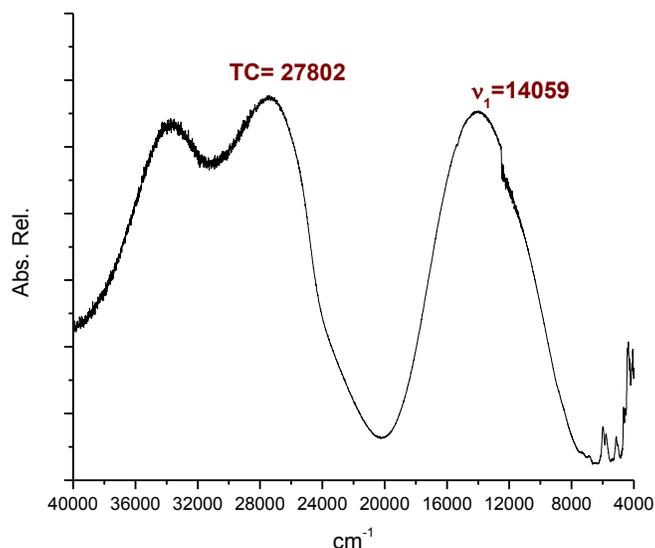


Figura 5.43 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto  $[\text{Cu}_2(2\text{m}5\text{nfsiz})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$

En el grupo de trabajo se sintetizó un compuesto similar al compuesto  $[\text{Cu}_2(2\text{m}5\text{nfsiz})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$  empleando 2-metil-1-f-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol (2mfsi) como ligante [2]; el espectro electrónico de este compuesto, con fórmula mínima  $[\text{Cu}_2(2\text{-mfsi})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$  (Figura 5.44), presenta una transición electrónica en  $13394 \text{ cm}^{-1}$  y tiene un momento magnético efectivo de 1.48 M.B, indicando un acoplamiento antiferromagnético; debido a la interacción entre ambos átomos de cobre, al presentar una distancia de  $2.689 \text{ \AA}$ . Estos resultados sugieren una similitud estructural y un comportamiento químico semejante entre estos dos compuestos de coordinación [21].

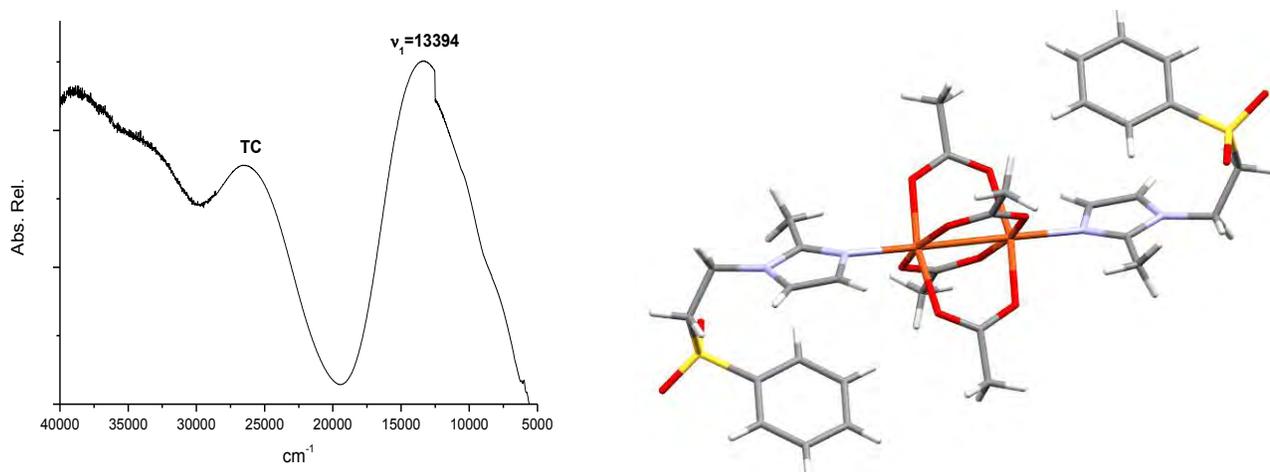


Figura 5.44 Espectro electrónico UV-Vis-NIR y estructura de rayos X para el compuesto  $[Cu_2(2\text{-mfsi})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$

### Propuesta estructural para el compuesto $[Cu_2(2\text{m5nfsiz})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$

De acuerdo con los estudios realizados de espectroscopía electrónica indica que el compuesto (7) estabiliza una geometría de pirámide de base cuadrada, así como el análisis por espectroscopía de infrarrojo permite establecer que el modo de coordinación de los grupos acetato actúan como grupos puente hacia el centro metálico. Compuestos de coordinación que estabilizan esta geometría se han obtenido a partir de los ligantes tinidazol y metronidazol [19,20].

En la figura 5.45 se observa la estructura propuesta, la cual corresponde a un compuesto dinuclear, en donde una molécula de ligante se coordina por cada centro metálico de cobre (II).

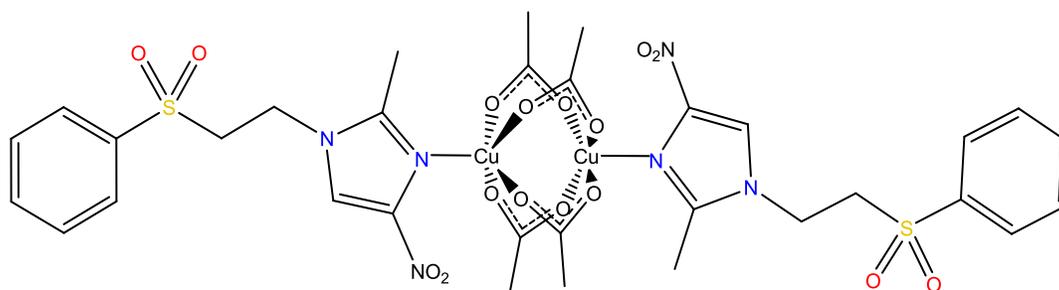


Figura 5.45 Propuesta estructural de  $[Cu_2(2\text{m5nfsiz})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$

## Bibliografía

- [1] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th Ed., John Wiley & Sons, U.S.A. 1986.
- [2] G. Durán- Solares, Estudio espectroscópico, estructural y supramolecular de compuestos con metales de transición y el 2-metil-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol. Tesis de maestría. FQ-UNAM, 2017.
- [3] R. Chang, *Química*, Ed. Ultra 6° edición, Mexico, 1999.
- [4] R. Castro-Ramírez, Estudio estructural y espectroscópico de compuestos de coordinación con tinidazol y diversos centros metálicos. Evaluación electroquímica con un enfoque en su potencial actividad biológica. Tesis de maestría. FQ-UNAM, 2016.
- [5] I. Alfaro-Fuentes, Desarrollo de nuevos compuestos de coordinación útiles en el tratamiento de helmintos (Monogea, *dactylogiridae*) en pargo flamenco (*Lutjanus guttatus*). Tesis de doctorado. FQ-UNAM, 2014.
- [6] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 2ª Ed., Elseiver, Amsterdam, 1984.
- [7] A. B. P. Lever, *J. Chem. Ed.* 1968, **45** (11), 711-712.
- [8] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*. 4ª ed., Oxford University Press, 2007.
- [9] J. G. Allpress, A. N. Hambly, *Aust. J. Chem.* 12, 1959, 569-574
- [10] E. J. Duff, M. N. Hughes, K. J. Rutt, *J. Chem. Soc.* 1969, 2126-2128.
- [11] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*. 2nd ed. Butterworth-Heinemann: Oxford, Boston, 1997.
- [12] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, **41**(1), 48-76.
- [13] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000, **21**, 3885-3896.
- [14] I. Alfaro-Fuentes, H. López-Sandova, E. Mijangos, A. M. Duarte-Hernández, G. Rodríguez-Lopez, M. I. Bernal-Uruchurtu, R. Contreras, A. Flores-Parra, N. Barba-Behrens, *Polyhedron*. 2014, **67**, 373-380.

- [15] M. Egli, S. Sarkhel, *Acc. Chem. Res.* 2007, **40**, 197-205.
- [16] C. C. Addison, W. B. Simpson, *J. Chem. Soc.* 1965, 598-602.
- [17] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* 1980, **33**, 227.
- [18] N. Galván-Tejada, S. Bernés, S.E. Castillo-Blum, H. Nöth, R. Vicente, N. Barba-Behrens, *J. Inorg. Biochem.* 2002, **91**, 339–348.
- [19] P. García-Holley, N. Ortiz-Pastrana, R. A. Toscano, M. Flores-Álamo, N. Barba-Behrens, *Polyhedron*, 2016, **104**, 127–137.

# ***6. Conclusiones***

Se obtuvo la estructura cristalina del ligante 2m5nfsiz, donde se observa un arreglo dimérico debido a las interacciones intermoleculares tipo puente de hidrógeno que presenta, además el O(6) del grupo nitro estabiliza una interacción intramolecular por libre N-O...π. Estas interacciones en conjunto permiten que se establezca un arreglo supramolecular en 3D.

El 2m5nfsiz puede coordinarse de manera monodentada a través del N(3) del imidazol, y también puede comportarse como un ligante bidentado, en donde participa el O(2) del grupo nitro formando un anillo quelato de cinco miembros.

La versatilidad de coordinación que presenta el ligante 2m5nfsiz dio lugar a compuestos en los que se estabilizan geometrías tetraédricas y octaédricas.

Respecto a los compuestos tetraédricos se obtuvieron dos tipos de coordinación del ligante al ion metálico: monodentada para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$ , así como bidentada para el  $[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})\text{Br}_2]\cdot\text{MeCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Los compuestos  $[\text{Ni}(\text{2m5nfsiz})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$ , estabilizan una geometría octaédrica, en donde el ligante tiene un modo de coordinación bidentada.

Se obtuvieron las estructuras cristalinas de dos compuestos cobre(II):  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2(\text{NO}_3)_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$ ; las cuales estabilizan una geometría *trans*-octaédrica distorsionada. En ambos compuestos, el ligante 2m5nfsiz se coordina de manera bidentada al centro metálico, y lo hace por el O(2) del grupo nitro y el N(3) del imidazol, completando la esfera de coordinación con los aniones (cloros o nitratos).

Se compararon las distancias de enlace de los átomos que participan en la coordinación al centro metálico [Cu-N(3), Cu-O(2) y Cu-(X), X= Cl y O] en las estructuras cristalinas de los compuestos de cobre(II) con dos ligantes similares: el derivado nitroimidazólico sulfonado con el grupo nitro

(2m5nfsiz) y el derivado imidazólico con el grupo nitro sin la sulfona (2m5nHiz) para analizar la influencia del nitro en los compuestos de coordinación.

Los enlaces que corresponden a los átomos Cu-N(3), y Cu-X (X= Cl y O) no se ven modificadas, sin embargo, la distancia Cu-O(6) en los compuestos con 2m5nfsiz son ligeramente mayores, (en un intervalo cercano a 2.8 Å) en comparación con los del ligante 2m5nHiz (en un intervalo cercano a 2.7 Å).

El ángulo quelato de cinco miembros formado por los átomos Cu-O(6) y Cu-N(3) afecta a los ángulos de enlace en el anillo imidazólico; ya que en los ligantes libres (2m5nHiz y 2m5nfsiz) los átomos C(3)-N(1)-C(2) presentan un ángulo de 103°, mientras que en los compuestos de coordinación este valor es mayor (cercano 105°).

La distancia de enlace N(3)-O(2) del grupo nitro, es mayor para los átomos de oxígeno que se coordinan al átomo de cobre, esto se debe a que el oxígeno cede densidad electrónica al ion metálico.

En las estructuras de rayos X obtenidas para los compuestos de cobre(II) se observó que el ligante 2m5nfsiz, al actuar como bidentado favorece que el sustituyente fenilsulfonilo tenga una conformación plegada, presentando una interacción intramolecular  $\pi \cdots \pi$  entre el anillo imidazólico y el fenilo.

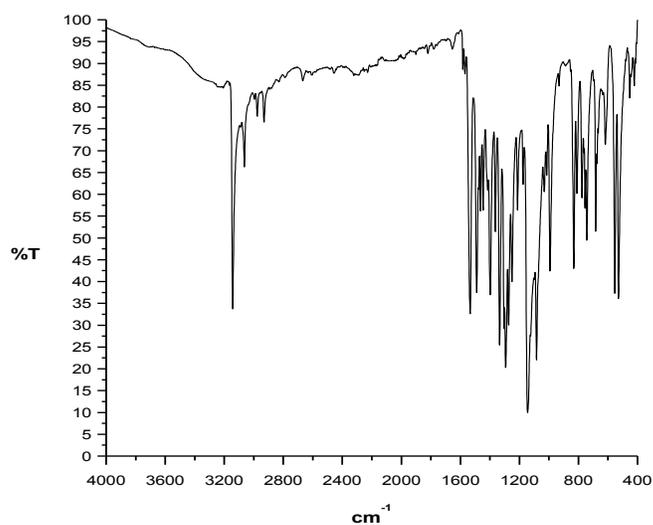
Los grupos nitro y sulfona estabilizan únicamente interacciones intermoleculares tipo puente de hidrógeno, de distinta naturaleza, favoreciendo la estabilización de arreglo supramoleculares similares: láminas y cadenas.

# ***7. Anexos***

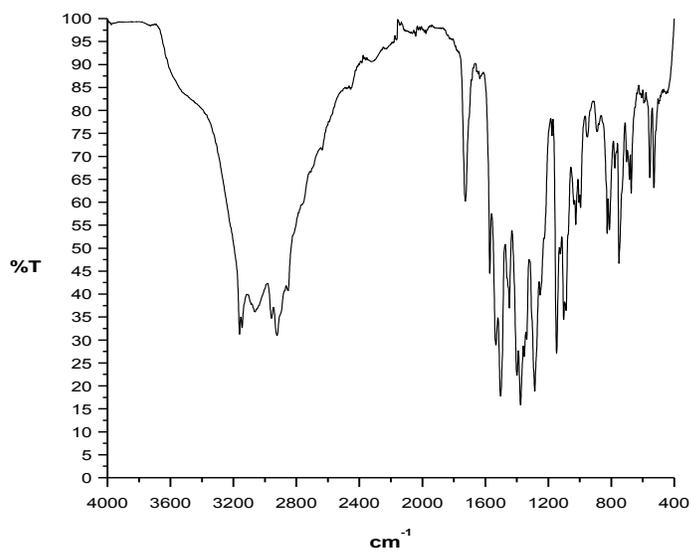
## ANEXO 1

### Espectros de Infrarrojo de los compuestos de coordinación

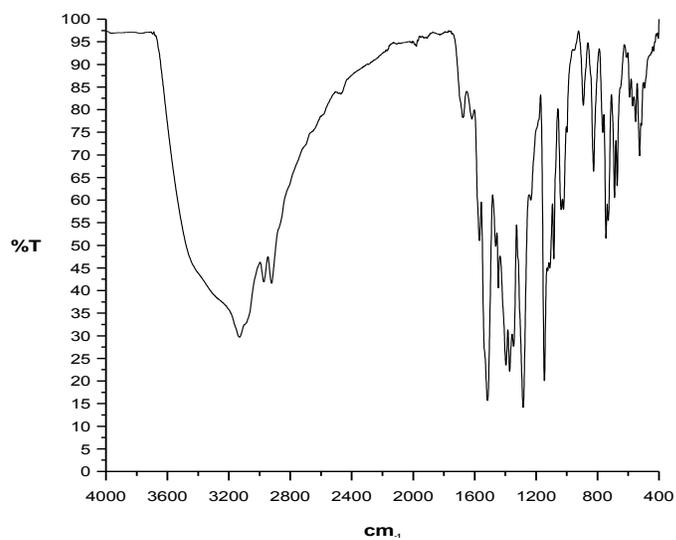
#### 2m5nfsiz



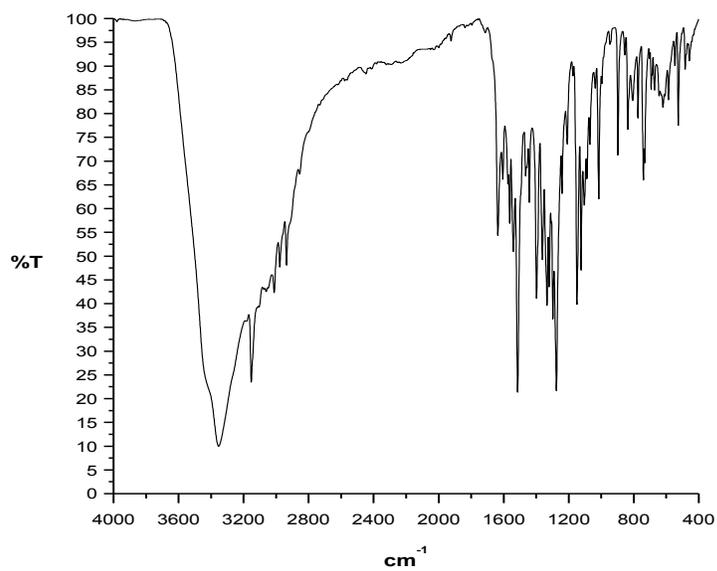
#### [Co(2m5nfsiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]



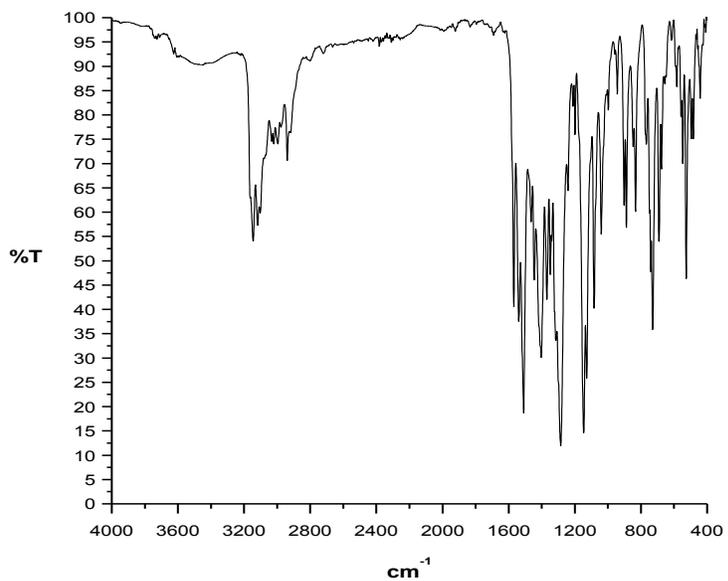
**[Co(2m5nfsiz)Br<sub>2</sub>·MeCN·2H<sub>2</sub>O**



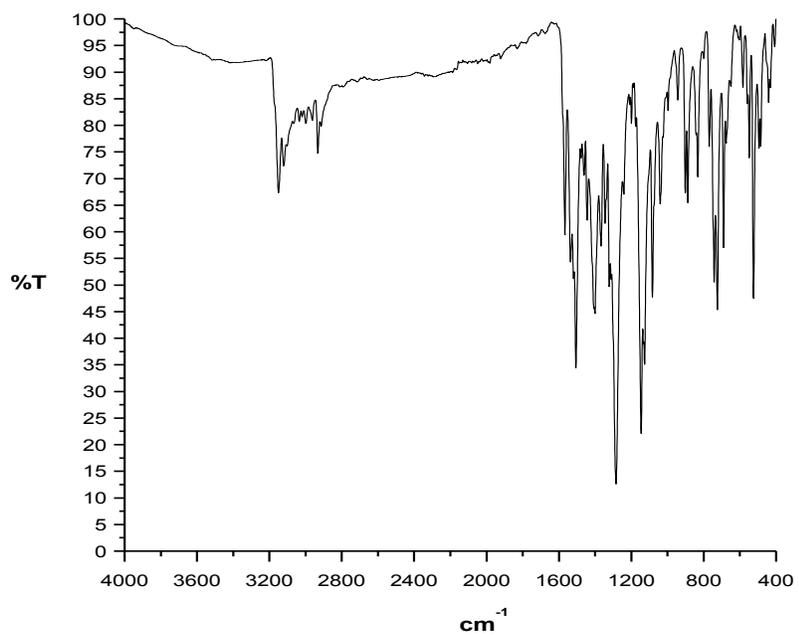
**[Ni(2m5nfsiz)Br<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O**

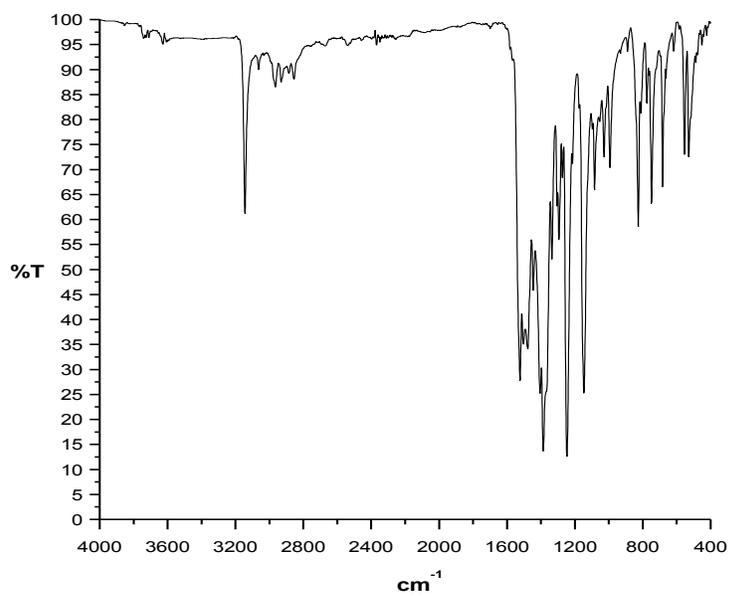
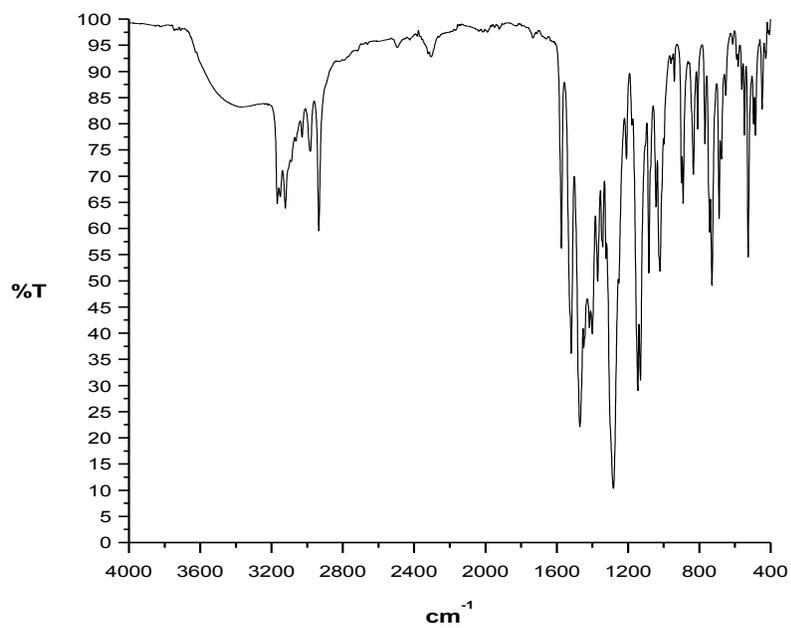


### [Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]



### [Cu(2m5nfsiz)Br<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]





## ANEXO II

### Datos cristalográficos del ligante 2m5nfsiz

---

Fórmula empírica	$C_{24} H_{26} N_6 O_8 S_2$	
Peso fórmula	590.63	
Temperatura	273(2) K	
Radiación	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P2_1/c$	
Dimensiones de celda	$a = 6.0091(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 20.2274(10) \text{ \AA}$	$\beta = 99.9480(10)^\circ$
	$c = 11.0632(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1324.50(11) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Densidad (calculada)	$1.481 \text{ Mg/m}^3$	
Coefficiente de absorción	$0.262 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	616	
Dimensiones del cristal	$0.358 \times 0.336 \times 0.240 \text{ mm}$	
Intervalo de $\theta$ para la colección de datos	$2.748 \text{ to } 28.700^\circ$	
Intervalo de índices	$-7 \leq h \leq 8, -27 \leq k \leq 27, -13 \leq l \leq 14$	
Reflecciones colectadas	13509	
Reflecciones independiente s	3401 [R(int) = 0.0198]	
Goodness-of-fit sobre $F^2$	1.068	
Índices finales de R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0372, wR2 = 0.0993$	
Índices de R (Todos los datos)	$R1 = 0.0414, wR2 = 0.1026$	

---

## Distancias de los enlaces presentes en el 2m5nfsiz

<b>Enlace</b>	<b>Distancia (Å)</b>	<b>Enlace</b>	<b>Distancia (Å)</b>
N(1)-C(5)	1.3547(2)	S(1)-C(9)	1.7575(1)
N(1)-C(2)	1.3751(2)	C(9)-C(10)	1.3804(2)
N(1)-C(6)	1.4611(2)	C(9)-C(14)	1.388(2)
C(2)-N(3)	1.3146(2)	C(10)-C(11)	1.3837(2)
C(2)-C(6)	1.4858(2)	C(10)-H(10)	0.93
N(3)-C(4)	1.3589(2)	C(11)-C(12)	1.373(2)
C(7)-C(8)	1.5188(2)	C(11)-H(11)	0.93
C(7)-H(7A)	0.97	C(12)-C(13)	1.373(3)
C(7)-H(7B)	0.97	C(12)-H(12)	0.93
C(5)-C(4)	1.3572(2)	C(11)-C(14)	1.385(2)
C(5)-H(5)	0.93	C(13)-H(13)	0.93
C(4)-N(2)	1.4210(2)	C(14)-H(14)	0.93
C(8)-S(1)	1.7743(1)	N(2)-O(2)	1.2207(2)
C(8)-H(8A)	0.97	N(2)-O(1)	1.2273(2)
C(8)-H(7B)	0.97	C(6)-H(6A)	0.96
S(1)-O(3)	1.4355(1)	C(20)-H(20B)	0.96
S(1)-O(4)	1.4401(1)	C(20)-H(20C)	0.96

## Ángulos de enlace presentes en el 2m5nfsiz

Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)
C(5)-N(1)-C(2)	107.53(1)	O(4)-S(8)-C(8)	106.88(7)
C(5)-N(1)-C(7)	124.08(1)	C(9)-S(8)-C(8)	104.95(6)
C(2)-N(1)-C(7)	128.29(1)	C(10)-C(9)-C(14)	120.86(1)
N(3)-C(2)-N(1)	111.49(1)	C(10)-C(9)-S(1)	119.48(10)
N(3)-C(2)-C(6)	125.13(1)	C(14)-C(9)-S(1)	119.66(1)
N(1)-C(2)-C(6)	123.36(1)	C(9)-C(10)-C(11)	119.18(1)
C(2)-N(3)-C(4)	103.68(10)	C(9)-C(10)-H(10)	120.4
N(1)-C(7)-C(8)	109.48(10)	C(11)-C(10)-H(10)	120.4
N(1)-C(7)-H(7A)	109.8	C(12)-C(11)-C(10)	120.36(1)
C(8)-C(7)-H(7A)	109.8	C(12)-C(11)-H(11)	119.8
N(1)-C(7)-H(7B)	109.8	C(10)-C(11)-H(11)	119.8
C(8)-C(7)-H(7B)	109.8	C(11)-C(12)-C(13)	120.27(2)
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.2	C(11)-C(12)-H(12)	119.9
N(1)-C(5)-C(4)	104.21(1)	C(13)-C(12)-H(12)	119.9
N(1)-C(5)-H(5)	127.9	C(12)-C(13)-C(14)	120.47(14)
C(4)-C(5)-H(5)	127.9	C(12)-C(13)-H(13)	119.8
C(5)-C(4)-N(3)	113.08(1)	C(14)-C(13)-H(13)	119.8
C(5)-C(4)-N(2)	124.64(1)	C(13)-C(14)-C(9)	118.82(14)
N(3)-C(4)-N(2)	122.26(1)	C(13)-C(14)-H(14)	120.6
C(7)-C(8)-S(1)	113.91(9)	C(9)-C(14)-H(14)	120.6
C(7)-C(8)-H(8A)	108.8	O(2)-N(2)-O(1)	123.32(1)
S(1)-C(8)-H(8A)	108.8	O(2)-N(2)-C(4)	119.52(1)
C(7)-C(8)-H(8B)	108.8	O(12)-N(2)-C(4)	117.15(1)
S(1)-C(8)-H(8B)	108.8	C(2)-C(6)-H(6A)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.7	C(2)-C(6)-H(6B)	109.5
O(3)-S(1)-O(4)	118.78(8)	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
O(3)-S(1)-C(9)	108.43(6)	C(2)-C(6)-H(6C)	109.5
O(4)-S(1)-C(9)	108.35(7)	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
O(3)-S(1)-C(8)	108.61(7)	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5

## Parámetros cristalográficos para el compuesto [Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

---

Fórmula empírica	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	
Peso fórmula	725.07	
Temperatura/ K	130(2)	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celda	a= 7.8997(7)	α=88.262(6)
	b= 9.7339(7)	β= 85.395(6)
	c=19.0962(13)	γ= 86.956(7)
Volumen	1461.09(19)Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.648 g/cm <sup>3</sup>	
μ/mm <sup>-1</sup>	1.132	
F(000)	742.0	
Dimensiones del cristal / mm <sup>3</sup>	0.46 × 0.24 × 0.17	
Radiación MoKa (λ = 0.71073)		
Intervalo de θ para la colección de datos	6.83 a 58.88°	
Intervalo de índices	-10 = h = 10, -12 = k = 12, -26 = l = 25	
Reflecciones colectadas	19050	
Reflecciones independientes	7087 [R <sub>int</sub> = 0.0431, R <sub>sigma</sub> = 0.0606]	
Datos/restricciones/parámetros	7087/0/393	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.056	
	R1 = 0.0489, wR2 =	
Índices finales de R [I>2σ(I)]	0.1073	
	R1 = 0.0718, wR2 =	
Índices de R (Todos los datos)	0.1228	

---

## Distancias de enlace presentes en el compuesto [Cu(2m4nfsiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

Átomos	Distancia (Å)	Átomos	Distancia (Å)
Cu1B-N1B	1.980(3)	N3-C3	1.431(4)
Cu1B-N1B#	1.980(3)	N2B-C4B	1.360(4)
Cu1B-Cl1B	2.288(9)	N2B-C2B	1.376(4)
Cu1B-Cl1B#	2.288(9)	N2B-C5B	1.466(4)
Cu1-N1	2.006(3)	N2-C4	1.368(4)
Cu1-N1#	2.006(3)	N2-C2	1.369(4)
Cu1-Cl1	2.247(10)	N2-C5	1.473(4)
Cu1-Cl1#	2.247(10)	C3B-C4B	1.351(4)
S1-O3B	1.437(2)	C3-C4	1.349(4)
S1-O4B	1.443(2)	C7-C12	1.390(5)
S1-C9B	1.765(3)	C7-C8	1.396(4)
S1-C8B	1.777(3)	C2-C1	1.486(4)
S1-O3	1.443(2)	C2B-C1B	1.482(5)
S1-O4	1.446(2)	C6-C5	1.512(4)
S1-C9	1.767(3)	C12-C11	1.391(5)
S2-C8	1.782(3)	C8-C9	1.393(5)
O1B-N2B	1.237(3)	C5B-C6B	1.529(4)
O1-N2	1.232(3)	C7B-C8B	1.395(5)
O2B-N2B	1.228(3)	C7B-C12B	1.399(5)
O2-N2	1.231(3)	C10-C9	1.378(6)
N3-C2	1.331(4)	C10-C11	1.390(5)
N3-C3	1.365(4)	C12B-C11B	1.389(5)
N3B-C2B	1.322(4)	C11B-C10B	1.383(5)
N3B-C4B	1.366(4)	C10B-C9B	1.381(5)
N2B-C4B	1.432(4)	C8B-C9B	1.394(5)

## Ángulos de enlace presentes en el compuesto [Cu(2m4nfsiz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

Átomo	Ángulo	Átomo	Ángulo
N3B-Cu1B-N1B#	180.00(19)	C2B-N1B-C6B	126.2(3)
N3B-Cu1B-Cl1B	89.83(8)	C5-N1-C2	108.8(3)
N3B#-Cu1B-Cl1B	90.17(8)	C5-N1-C5	125.4(3)
N3B-Cu1B-Cl1B#	90.17(8)	C2-N1-C6	125.8(3)
N3B#-Cu1B- #Cl1B	89.83(8)	C5B-C4B-N3B	111.2(3)
Cl1B-Cu1B-Cl1B#	180	C5B-C4B-N2B	128.0(3)
N3-Cu1-N1#	180	N3B-C4B-N2B	120.8(3)
N3-Cu1-Cl1	90.92(8)	C5-C4-N3	112.3(3)
N3#-Cu1-Cl1	89.08(8)	C5-C4-N2	127.1(3)
N3-Cu1-Cl1#	89.08(8)	N3-C4-N2	120.6(3)
N#-Cu1-Cl1#	90.92(8)	C10-C9-C14	121.9(3)
Cl1-Cu1-Cl1#	180	C10-C9-S2	120.0(2)
O3B-S004-O2B	117.89(14)	C14-C9-S2	118.1(3)
O3B-S004-C7B	110.81(15)	C4B-C5B-N1B	105.1(3)
O4B-S004-C7B	108.09(15)	N3-C2-N1	109.5(3)
O3B-S004-C6B	106.23(15)	N3-C2-C6	125.1(3)
O4B-S004-C6B	107.19(15)	N1-C2-C6	125.4(3)
C9B-S004-C6B	105.93(15)	N3B-C2B-N1B	109.1(3)
O3-S005-O2	119.05(14)	N3B-C2B-C1B	125.9(3)
O3-S2-C9	108.41(15)	N1B-C2B-C6B	125.0(3)
O4-S2-C9	108.29(15)	C6-C8-S2	115.6(2)
O3-S2-C8	108.46(14)	C11-C10-C11	118.6(3)
O4-S2-C8	105.64(15)	N1-C6-C8	114.2(3)
C9-S2-C8	106.30(15)	C13-C14-C11	118.3(3)
C2-N3-C4	105.2(3)	N1B-C6B-C8B	113.4(3)
C2-N3-Cu1	130.8(2)	C6B-C8B-S1	115.4(2)
C4-N3-Cu1	123.7(2)	C4-C5-N1	104.3(3)
C2B-N3B-C4B	106.1(3)	C14B-C11B-C10B	121.9(3)
C2B-N3B-Cu1B	129.2(2)	C14B-C11B-S1	119.1(3)
C4B-N3B-Cu1B	124.4(2)	C10B-C11B-S1	118.8(3)
O2B-N2B-O1B	124.3(3)	C13-C12-C11	120.9(3)
O2B-N2B-C4B	117.5(3)	C11B-C10B- C9B	118.1(3)
O1B-N2B-C4B	118.2(3)	C12-C11 C10	120.0(3)
O2-N2-O1	124.1(3)	C12B C11B-C10B	120.5(3)
O2-N2-C4	117.9(3)	C13B C12B-C11B	120.8(3)
O1-N2-C4	117.9(3)	C13B C14B C9B	118.3(3)
C5B-N1B-C2B	108.5(2)	C12B C13B C14B	120.2(3)
C5B-N1B-C6B	125.3(3)	C12-C13-C14	120.3(3)

## Parámetros cristalográficos para el compuesto [Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

---

Fórmula empírica	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> CuN <sub>8</sub> O <sub>14</sub> S <sub>2</sub>	
Peso fórmula	778.19	
Temperatura/ K	130(2)	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celda	a= 8.1426(4)	α=84.601(5)
	b= 10.0360(6)	β= 85.777(5)
	c=18.9258(12)	γ= 88.807(4)
Volumen	1535.41(15)Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.683 g/cm <sup>3</sup>	
μ/mm <sup>-1</sup>	0.931	
F(000)	798.0	
Dimensiones del cristal / mm <sup>3</sup>	0.49 × 0.29 × 0.18	
Radiación	MoKa (λ =0.71073)	
Intervalo de θ para la colección de datos	6.864 a 58.97°	
Intervalo de índices	-10 = h = 10, -13 = k = 13, -25 = l = 23	
Reflecciones colectadas	20354	
Reflecciones independientes	7401 [R <sub>int</sub> = 0.0299, R <sub>sigma</sub> = 0.0463]	
Datos/restricciones/parámetros	7401/0/447	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.061	
Índices finales de R [ >2σ(I)]	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0766	
Índices de R (Todos los datos)	R1 = 0.0477, wR2 = 0.1228	

---

## Distancias de enlace presentes en el compuesto [Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

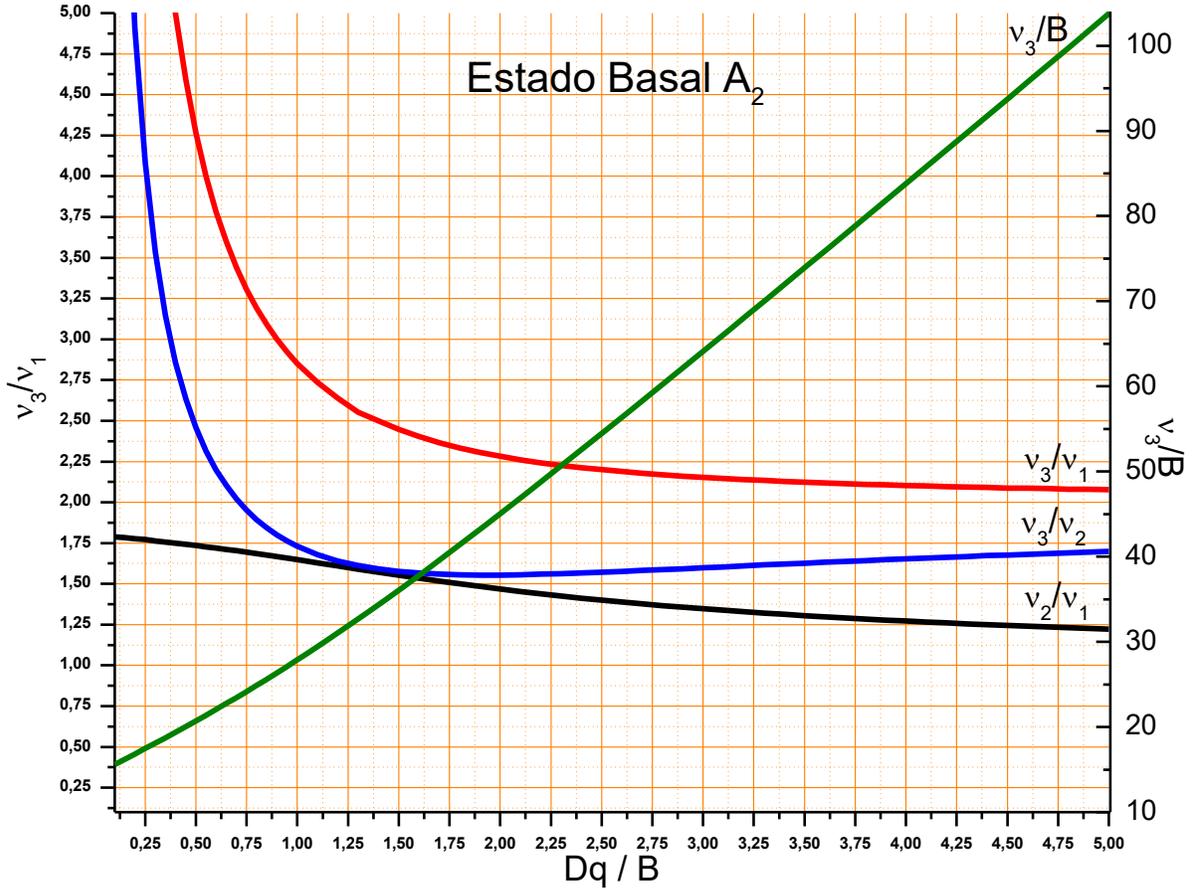
Átomos	Distancia(Å)	Átomos	Distancia (Å)
Cu1-O5#	1.9718(14)	N2-C4	1.427(3)
Cu1-O5	1.9718(14)	N1-C5	1.367(3)
Cu1-N3#	1.9941(16)	N1-C2	1.368(2)
Cu1-N3	1.9941(16)	N1-C7	1.472(2)
S1-O4	1.4381(15)	C4-C5	1.353(3)
S1-O3	1.4407(15)	C2-C1	1.348(3)
S1-C9	1.767(2)	C9-C10	1.481(3)
S1-C8	1.781(19)	C9-C14	1.525(3)
O2-N2	1.228(2)	C8-C7	1.386(3)
O5-N4	1.240(2)	C10-C11	1.388(3)
O2-N2	1.230(2)	C14-C13	1.391(3)
N3-C6	1.324(2)	C11-C12	
N3-C4		C12-C13	
O7-N4			

## Ángulos de enlace presentes en el compuesto [Cu(2m5nfsiz)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

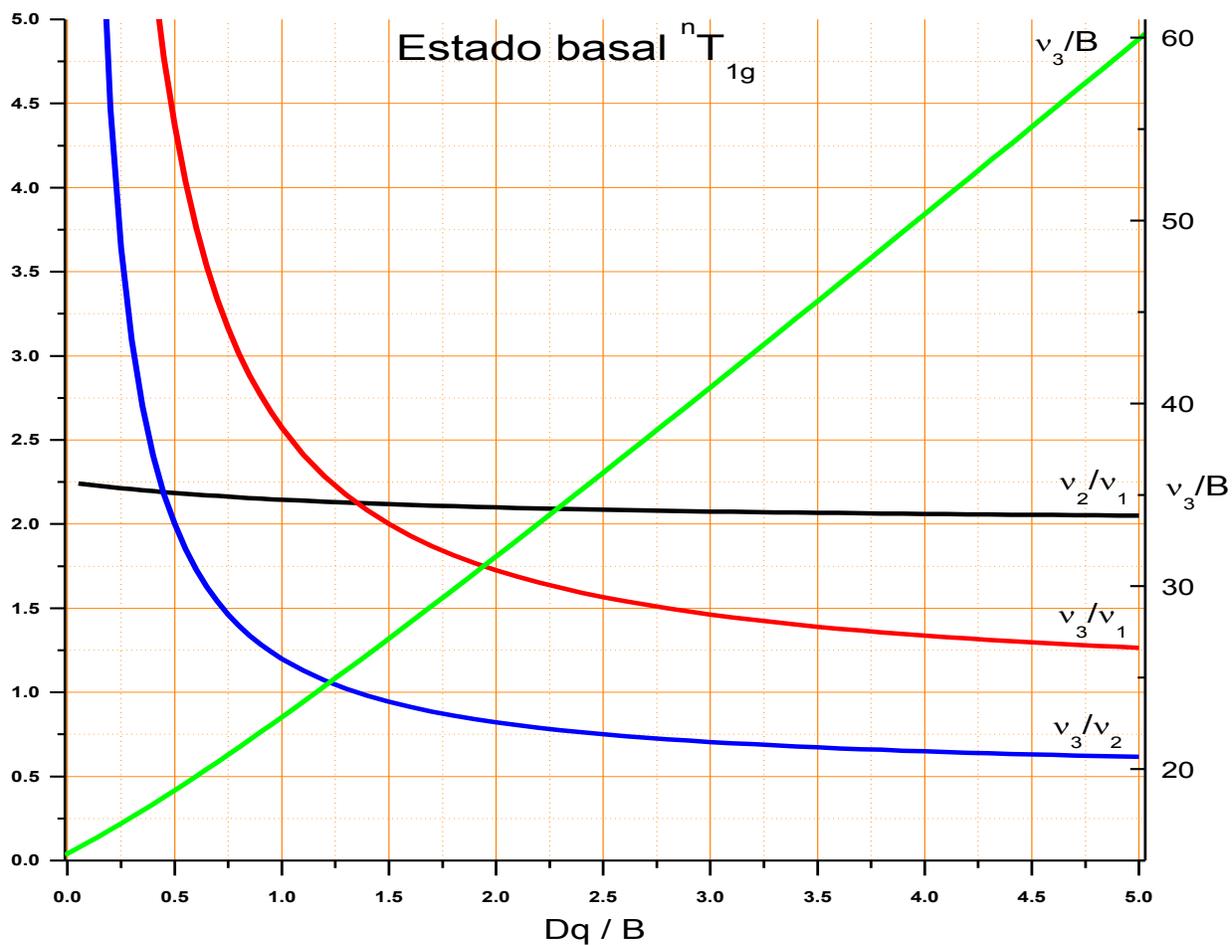
Átomos	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
O7#Cu1-O5	180	C5-C4-N3	111.39(17)
O7#-Cu1-N3#	91.01(6)	C5-C3-N2	127.24(18)
O7-Cu1-N3#	88.99(6)	N3-C3-N2	121.27(17)
O7#-Cu1-N3	88.99(6)	N3-C2-N3	109.64(17)
O7-Cu1-N3	91.01(6)	N3-C2-C6	126.10(17)
N3#-Cu1-N3	180	N1-C2-C6	124.26(17)
O4-S1-O3	118.56(9)	C4-C5-N3	104.67(17)
O4-S1-C9	108.70(9)	C14-C9-C10	121.5(2)
O3-S1-C9	108.60(10)	C14-C9-S1	120.00(17)
O4-S1-C8	109.11(10)	C10-C9-S1	118.54(16)
O3-S1-C8	105.48(9)	C7-C8-S1	116.33(13)
C9-S1-C8	105.63(9)	N1-C7-C8	114.21(17)
N4-O7-Cu1	110.03(12)	C9-C14-C13	118.2(2)
C2-N3-C3	105.64(16)	C11-C10-C9	119.5(2)
C2-N3-Cu1	127.99(13)	C12-C13-C14	120.5(2)
C3-N3-Cu1	126.11(13)	C13-C12-C11	120.9(2)
O2-N2-O3	124.17(17)	C10-C11-C12	119.2(2)
O2-N2-C3	117.87(17)	O6-N4-O7	123.12(19)
O1-N2-C3	117.95(17)	O7-N4-O6	123.12(19)
C5-N1-C2	108.65(16)	O7-N4-O5	118.25(18)
C5-N1-C7	125.04(16)	O6-N4-O5	118.63(16)
C2-N1-C7	126.31(17)		

# ANEXO III

## Cálculo de transiciones electrónicas, constante de repulsión electrónica (B) y 10Dq



Gráfica 1. Variación de las relaciones  $v_3/v_1$ ,  $v_2/v_1$ ,  $v_3/v_2$  y  $v_3/B$  con  $Dq/B$  para iones metálicos en estado basal  ${}^nA_{2g}$ .



Gráfica 2. Variación de las relaciones  $v_3/v_1$ ,  $v_2/v_1$ ,  $v_3/v_2$  y  $v_3/B$  con  $Dq/B$  para iones metálicos en estado basal  ${}^nT_{1g}$ .

### Compuesto $[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]$

$v_2=7426 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_3= 17453 \text{ cm}^{-1}$

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{17453}{7426} = 2.350$$

De la gráfica de estado  $A_2$  tenemos los datos

$$\frac{Dq}{B} = 0.5327 \quad \text{y} \quad \frac{v_3}{B} = 21.84$$

Donde se obtiene

$$B = \frac{v_3}{21.84} = \frac{17453}{21.84} = 799.11 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = 0.5327 * B = 0.5327 * 799.11 = 425.69 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_1 = 10Dq = 4256 \text{ cm}^{-1}$$

### Compuesto $[\text{Co}(\text{2m5nfsiz})_2\text{Cl}_2]\text{MeCN}\cdot\text{H}_2\text{O}$

$$v_2=6816 \text{ cm}^{-1}, v_3= 17114\text{cm}^{-1}$$

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{17114}{6816} = 2.511$$

De la gráfica de estado  $A_2$  tenemos los datos

$$\frac{Dq}{B} = 0.4789 \quad \text{y} \quad \frac{v_3}{B} = 21.15$$

Donde se obtiene

$$B = \frac{v_3}{21.15} = \frac{17114}{21.15} = 809 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = 0.4789 * B = 0.4789 * 809 = 387.43 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_1 = 10Dq = 3874 \text{ cm}^{-1}$$

## Compuesto $[\text{Ni}(\text{2m5nfsiz})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$\nu_2 = 14152 \text{ cm}^{-1}, \nu_1 = 8243 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{14152}{8243} = 1.7168$$

De la gráfica de estado  $T_2$  tenemos los datos

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = 1.8291 \quad \text{y} \quad \frac{\nu_3}{B} = 27.6905$$

Donde se obtiene

$$\nu_3 = \nu_2 * 1.8291 = 14152 * 1.8282 = \mathbf{25885 \text{ cm}^{-1}}$$

$$B = \frac{\nu_3}{27.6905} = \frac{25885}{29.6905} = 877 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_1 = \mathbf{10Dq} = 8243 \text{ cm}^{-1}$$