



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

Estudio espectroscópico, estructural y supramolecular de compuestos de coordinación con ligantes sulfonados derivados de 2-aminobencimidazol.

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. DAVID COLORADO SOLIS

TUTORA: DRA. NORÁH YOLANDA BARBA BEHRENS
FACULTAD DE QUÍMICA

Ciudad Universitaria, Ciudad de México, Noviembre de 2020



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

PRESIDENTE: Dr. Anatoly Yatsimirsky

VOCAL: Dra. Silvia Elena Castillo Blum

VOCAL: Dra. Angelina Flores Parra

VOCAL: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

SECRETARIO: Dra. Nuria Esturau Escofet

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 211, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Edificio B, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, UNAM.

Tutor

Dra. Noráh Y. Barba Behrens

Sustentante

Q. David Colorado Solis

Agradecimientos

A la Dra. Noráh Y. Barba Behrens, por el apoyo, la asesoría y la oportunidad para la realización de este proyecto. Por todo lo que ha aportado a mi formación profesional.

A la Facultad de Química, al Posgrado en Ciencias Químicas y a la Universidad Nacional Autónoma de México, por las oportunidades brindadas y el apoyo a la realización de este trabajo.

Al jurado asignado por la Coordinación del Posgrado en Ciencias Químicas, el Dr. Anatoly Yatsimirsky, la Dra. Silvia Elena Castillo Blum, la Dra. Angelina Flores Parra, el Dr. Noé Zúñiga Villarreal y la Dra. Nuria Esturau Escofet, por sus anotaciones y contribuciones al presente trabajo.

A la B. Patricia Fierro, por la empatía, la calidez, la amabilidad y el incontable número de problemas que solo ella sabe resolver.

A la Q. Marisela Gutiérrez, a la M. en C. Nayeli Balbiaux, al Q. Víctor Lemus y al Dr. Marcos Flores por su apoyo en los análisis realizados en la USAII. A la M.en C. Nayté Ortiz Pastrana por su apoyo con la elucidación de las estructuras cristalinas.

Al CONACyT, por la beca otorgada para la realización de estudios de maestría (No. de CVU: 941567).

A DGAPA, por el apoyo económico al proyecto IN223219 y la beca otorgada.

A la Facultad de Química, por el apoyo económico PAIP 5000-9035 para la realización de este proyecto.

A los integrantes pasados y presentes del laboratorio 211 cuyo trabajo, apoyo y guía han impactado en la realización de este trabajo. Al M. en C. Juan Felipe Huan Lew Yee por el desinteresado apoyo para el desarrollo de algunas de las ideas plasmadas en este texto.

Agradecimientos personales

No importa quién seas, ninguna persona puede construirse sola, todos crecemos a través de la interacción con otros. Las interacciones nunca son iguales, a veces ocurren mediante actos cálidos como el apoyo, el cariño o la enseñanza, otras veces son necesarios el conflicto, la confrontación o las malas rachas, pero en cualquier caso, la simple presencia de alguien lo cambia todo, así que si de algo debo agradecer al terminar este periodo de mi vida es de las personas que me permitieron crecer a través de lo que he vivido durante mi maestría.

A mi madre, Mary Solis, a mi hermana Mariana C. Solis, a mis abuelos y bisabuelos, sin cuyas historias no estaría aquí. A todos ellos porque de observarlos he aprendido lo que quiero y lo que no quiero ser, y porque de las historias que tenemos juntos he aprendido un poco más de lo que implica ser humano.

A Maricruz Mendoza, cuya incansable confianza depositada en mí me impulsa a convertirme en un diferente y mejor profesionalista. Que la experiencia que he reunido en mi camino pueda ayudarte durante el tuyo, querida kouhai. No nos rendimos.

A la familia que elegí, Adui Garnica, Areli González, Jareth Baeza, Alejandra Cisneros, Angie Aguilar y Héctor Balvanera, por saber perdonar a la parte de mí que aún no sabe vivir, por permanecer a mi lado y darme la oportunidad de crecer.

A mis amigos Nancy Flores, Alexa Diaz, Franco Fabro, Marlene Arellano y Victor M. Banda, porque ustedes traen consigo lo inesperado.

A Elizabeth Luna y Erika Anaya, por estar presente para empujarnos a crecer juntos.

A mi guía, Sarahi, porque repararme y echarme a andar ha sido un gran trabajo en equipo que no hubiera podido hacer solo.

A mi asesora, la Dra. Noráh, por empujarme cada vez que me estoy quedando quieto y por el deseo de verme crecer que va más allá de lo académico. Y si, más que nada por el apoyo incondicional que siempre me brindó para salir de los problemas en que acabo metido.

A Nathalia Delgado, por acompañarme en este último tramo del camino. Ofrecernos mutuo apoyo me salvó la vida.

Y finalmente, a ti, **Verdad**, porque nada que valga la pena se obtiene sin otorgar algo de igual valor a cambio, esa es tu ley, la del Intercambio Equivalente que arrogantemente rompí al iniciar este viaje. A cambio me diste dos años y medio para volverme humilde, sanarme y entender que solo soy un simple humano. Permíteme abrazar ahora la idea de vivir aceptando el caos.

Después de dejar atrás la pena y el dolor queda siempre algo muy valioso, un corazón de acero. Si lees esto y te encuentras desesperado, recuerda, lo único imposible de hacer es aquello que nosotros elegimos creer que es imposible.

Parte de este proyecto se expuso en la modalidad cartel durante el 9° Encuentro de Química Inorgánica, en Orizaba, Ver., realizado del 25 al 28 de junio de 2019.

Índice

Introducción

Factores estéricos y electrónicos que rigen las interacciones no-covalentes	9
Ejemplos de la importancia de las interacciones no-covalentes y la organización supramolecular	18
Bioinorgánica y compuestos de coordinación con actividad biológica basados en interacciones no-covalentes.....	20
Antecedentes	23
Estructura y actividad biológica de los compuestos de coordinación con el fármaco tinidazol como ligante.....	23
Compuestos de coordinación con derivados fenilsulfonados de imidazoles y bencimidazoles	27
Estructura e importancia biológica del 2-aminobencimidazol, sus derivados y sus compuestos de coordinación.....	33
Estudio semicualitativo de la densidad electrónica molecular mediante Resonancia Magnética Nuclear.....	41
Hipótesis y Objetivos	45
Sección Experimental	47
Resultados	58
Efecto de la coordinación en los ligantes bencimidazólicos.....	58
Análisis espectroscópico de la geometría de los centros metálicos	72
Compuestos de coordinación tetraédricos de Co, Ni, Zn, Cd y Hg con halógenos coordinados al centro metálico.....	73
Compuestos de coordinación tetracoordinados de Cu con halógenos coordinados al centro metálico.....	78
Compuestos de coordinación pentacoordinados de Cu con halógenos coordinados al centro metálico.....	81
Compuestos de coordinación con nitratos o acetatos coordinados al centro metálico ..	83
Propuesta estructural para los compuestos de Mn, Zn, Cd y Hg sin estructura cristalina	97
Análisis supramolecular de las estructuras cristalinas obtenidas	99
Descripción general de las interacciones que se observan en los compuestos con 2-amino-1-(2-etilsulfonil)etilbencimidazol y los grupos funcionales involucrados	99
Factores que afectan las interacciones no-covalentes en los compuestos con seabz. 115	
Equilibrio entre geometría, arreglo molecular unitario y arreglo cristalino y contraste entre los compuestos del ligante 2-amino-1-(2-etilsulfonil)etilbencimidazol y las	

estructuras de los compuestos con 2-amino-1-(2-fenilsulfonil)etilbencimidazol y otros ligantes sulfonados.	122
Conclusiones	128
Referencias	130
Anexos	138
Espectroscopía IR	138
Resonancia Magnética Nuclear	154
Espectroscopía electrónica	164
Cálculos de la transición ν_1 para los compuestos de Co^{2+} y Ni^{2+} con halógenos coordinados.	168

Código de colores empleado en las estructuras cristalinas presentadas en este texto

	Hidrógeno
	Carbono
	Nitrógeno
	Oxígeno
	Azufre
	Cloro
	Bromo
	Cobalto
	Níquel
	Cobre
	Zinc
	Cadmio
	Mercurio

Introducción

Factores estéricos y electrónicos que rigen las interacciones no-covalentes

La unión entre dos entidades químicas no siempre implica un enlace, una importante cantidad de procesos químicos, físicos y biológicos tiene sus bases en la interacción de dos átomos o grupos de átomos que inclusive impacta en la reactividad de algunas sustancias, sin embargo, estas interacciones no fueron reconocidas y estudiadas como un área independiente de la química hasta el surgimiento de la química supramolecular. La química supramolecular, que inició con el trabajo del Dr. Jahn-Marie Lehn, es el área de la química que estudia aquellos fenómenos relacionados con la cercanía de dos o más átomos sin la presencia de un enlace.^[1]

Para la interacción favorable entre dos átomos o grupos de átomos, muchas veces basta (o se requiere) de una atracción electrostática entre dos entidades para mantenerlos cerca, a estas atracciones electrostáticas se les llama interacciones no-covalentes y son clasificadas de acuerdo con los átomos o grupos de átomos involucrados. De manera esencial, toda interacción electrostática consta de dos partes que se atraen mutuamente, un átomo o grupo de átomos con poca densidad electrónica (carga parcial positiva) y un átomo o grupo de átomos con abundante densidad electrónica (carga parcial negativa).

Para un estudio más sistemático y debido al orden cronológico en que fueron descubiertas, se ha clasificado a estas interacciones por los átomos que participan en ellas según el siguiente listado:

- Interacciones ión-ión
- Interacciones ión-dipolo
- Interacciones dipolo-dipolo
- Interacciones de puentes de hidrógeno
- Interacciones de apilamiento π
- Interacciones catión/anión- π
- Interacciones H- π
- Interacciones par libre... π
- ... Entre otras

Ya que este trabajo no tiene como propósito el estudio de todas estas interacciones, de entre esta clasificación se mencionarán únicamente las más importantes para este trabajo y los aspectos más importantes relativos a su naturaleza y su observación en estructuras cristalinas.

Puentes de hidrógeno

En términos de interacciones puramente electrostáticas, la atracción más fuerte es la coulombica, originada entre cargas formales opuestas y puntuales; sin embargo, la simplicidad del átomo de hidrógeno es la aproximación más cercana al concepto de carga formal positiva, cuando se encuentra covalentemente unido a un átomo más electronegativo. Una vez formado el enlace covalente, la diferencia de electronegatividad de ambos átomos da origen a una carga parcial positiva en torno al H, haciéndolo ávido de carga negativa cercana.

Actualmente es aceptado^[2] que la naturaleza única del átomo de H permite una amplia gama de interacciones con átomos con carga parcial negativa, más electronegativos que él. Las interacciones van desde aquellas observadas entre dos moléculas de HF donde las distancias entre los átomos de F y un átomo de H son iguales, denominadas interacciones de 3 centros-4 electrones, hasta las interacciones donde la direccionalidad depende de la orientación y polarización instantánea de los orbitales atómicos o moleculares, nombradas como interacciones de Van der Waals; esta amplia gama de posibilidades hace necesario establecer una definición para la primera interacción no-covalente reconocida, los puentes de hidrógeno. Aunque a la fecha esta definición es aún tema de debate, un puente de hidrógeno puede definirse como la atracción linealmente direccionada y predominantemente electrostática entre un átomo de H con carga parcial positiva y un átomo o grupo de átomos con carga parcial negativa.

Para el estudio sistemático de los puentes de hidrógeno se ha establecido una terminología bien definida descrita a continuación: En una interacción típica de tres centros y 4 electrones (D-H...A) se denomina como “aceptor” (A) al átomo con carga parcial negativa, mientras que el átomo covalentemente unido al H es llamado “donador” (D). Debido a que tanto la naturaleza del átomo donador como la naturaleza de la entidad química aceptora pueden variar, la asignación de valores o intervalos de valores concretos para determinar de manera unívoca la presencia de un puente de hidrógeno se ha tornado algo muy discutido, sin embargo, se reconoce la tendencia hacia la linealidad del ángulo D-H...A; además, se ha reportado que las distancias H-A y A-D varían con la naturaleza de los átomos A y D. Gracias a estas premisas se han propuesto^[1] una serie de parámetros que permiten clasificar a estas interacciones respecto a su fuerza (fig. 1 y tabla 1), aun cuando los datos solo reflejan una tendencia y no deben usarse de manera categórica.

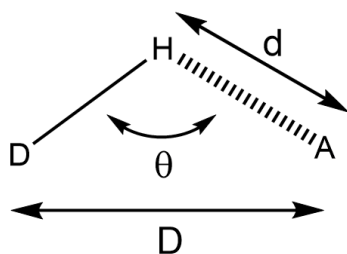


Figura 1: Parámetros para caracterizar los puentes de hidrógeno. D =Distancia D-A, d =Distancia H-A, θ =Ángulo D-H-A.

Tabla 1: Parámetros que caracterizan a las interacciones de puentes de hidrógeno. [2]

Fuerza de interacción	Moderada	Débil
Energía de enlace (kJ/mol)	16-60	<12
Distancia A-D [D] (Å)	2.5-3.2	3.2-4.0
Distancia A-H [d] (Å)	1.5-2.2	2.2-3.2
Ángulo A-H-D [θ] (°)	130-180	90-150
Ejemplos	Ácidos carboxílicos, alcoholes, biomoléculas.	C-H...O/N, O/N-H...π

Interacciones de apilamiento π

En contraste con los puentes de hidrógeno, donde la interacción no-covalente más simple descrita involucra 3 átomos, las interacciones no-covalentes que involucran dos grupos de átomos interactuando entre sí son mucho más complejas. Estos últimos sistemas se ven afectados por la naturaleza de cada uno de los átomos enlazados al conjunto que interacciona, por lo que los factores como el tamaño de los sistemas y el impedimento estérico cobran importancia. Dentro de este ámbito se encuentran las interacciones de apilamiento π , las cuales se definen como la atracción de dos sistemas aromáticos (e.g. benceno, piridina, bencimidazol, etc.) mediante sus caras, debida a la atracción electrostática entre las regiones con carga parcial positiva y las regiones con carga parcial negativa de ambos sistemas. Aunque la definición es simplista, la causa y disposición de estas zonas de carga parcial no siempre es igual de simple, por lo que para entender el origen de las regiones de carga parcial positiva y negativa en una molécula es necesario mencionar en primer lugar el origen de la disposición desigual de la densidad electrónica molecular.

De entre los electrones de cada átomo, los electrones de valencia son aquellos que se comparten al formar un enlace covalente, estos electrones compartidos entre todos los átomos de una molécula constituyen la densidad electrónica molecular; sin embargo, la capacidad de cada átomo de atraer electrones hacia su núcleo, su electronegatividad, da lugar a la desigual distribución de la densidad electrónica. En un mapa donde se representa el cálculo de potencial electrostático, una región con carga parcial negativa (rojo) es aquella donde uno o más átomos electronegativos atraen en torno a ellos gran parte de la densidad electrónica molecular, densidad que es abstraída de los átomos menos electronegativos, por lo que la posición de los átomos menos electronegativos pasa a ser una zona con carga parcial positiva (azul).^[3] (Ejemplo en fig. 2)

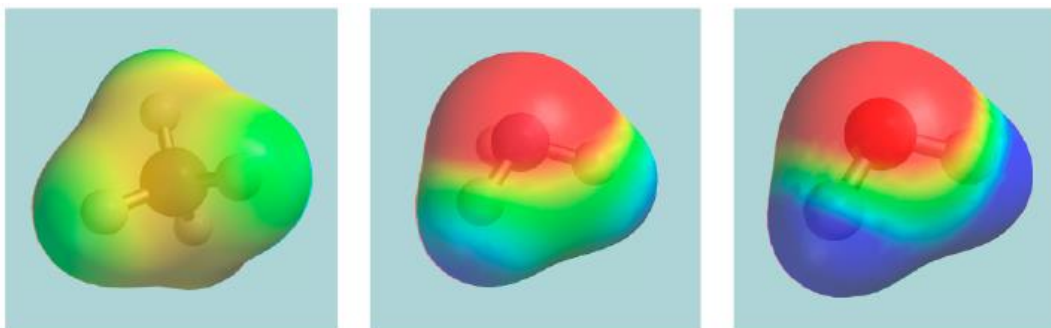


Figura 2: Mapas de potencial electrostático para metano, amoniaco y agua. En la escala de color rojo=carga parcial negativa y azul=carga parcial positiva.

En moléculas orgánicas aromáticas las zonas de cargas parciales se deben a los sustituyentes del anillo^[4]. Debido al efecto de resonancia, estas estructuras, presentan cargas parciales positivas o negativas en diferentes posiciones dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes del anillo. El fenómeno mejor estudiado causado por el efecto de cada sustituyente es su impacto en las reacciones de sustitución electrofílica aromática, donde se observa que los átomos de carbono con una mayor carga parcial negativa son los sitios más reactivos, por ejemplo, para la molécula de anilina, el grupo amino actúa como donador de densidad electrónica, favoreciendo la reacción de sustitución electrofílica en las posiciones *orto* y *para* del anillo, mientras que para el nitrobenzono, el grupo nitro disminuye la densidad electrónica en las posiciones *orto* y *para*, favoreciendo la sustitución en las posiciones *meta*. (Fig. 3)

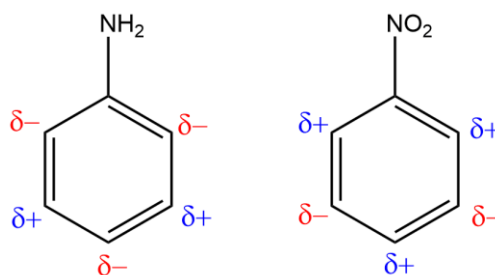


Figura 3: Cargas parciales en las moléculas de anilina y nitrobenzono.

A la par que se originan zonas de cargas parciales, la ubicación de átomos más electronegativos en la molécula puede dar origen a una polarización, la cual puede modificarse si cambia el ambiente electrónico en la misma, como ocurre cuando la molécula se coordina a un centro metálico; la interacción de dos dipolos de manera antiparalela favorece las interacciones de apilamiento, como se analizará más adelante.^[4]

Teniendo lo anterior como marco de referencia, para explicar las interacciones π es necesario referirse al primer modelo propuesto para explicarlas^[5], en el cual se considera como referencia a la molécula de benceno y se propone que la carga parcial negativa se encuentra localizada en la nube π en ambas caras del anillo,

mientras que la carga positiva se encuentra localizada en los átomos de hidrógeno, como se muestra en la siguiente figura.

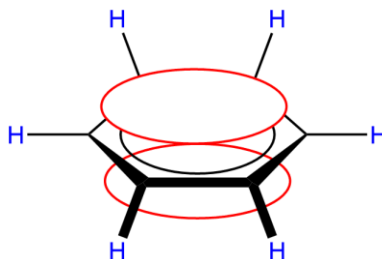


Figura 4: Molécula de benceno en donde se destacan las zonas de carga parcial negativa (rojo) y positiva (azul).

En este modelo, la atracción entre dos sistemas aromáticos puede llevarse a cabo mediante diversos acomodos espaciales que maximicen la interacción de las regiones de cargas opuestas, de entre estos acomodos la clasificación más común suele ser la siguiente:

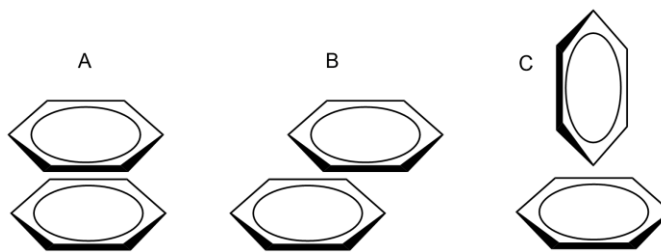


Figura 5: Esquema simplificado que presenta la clasificación más común para las interacciones π . A) Interacciones cara-cara. B). Interacciones cara-cara desplazadas. C) Interacciones borde-cara.

- Interacciones cara-cara (A)

El modelo más simple de este tipo de interacciones es también el menos frecuente, ya que en este modelo las nubes π de ambos anillos se encuentran frente a frente y los electrones de ambos anillos se repelen entre sí, sin embargo, es posible hallar este tipo de apilamientos cuando la nube de **uno** de los anillos es deficiente en electrones debido a estar sustituidos por grupos electroattractores (como el nitrobenzono) o la unión a varios átomos electronegativos, como en moléculas perfluoroaromáticas como el hexafluorobenceno^[6], donde los sustituyentes invierten la polaridad del anillo y ahora la nube π es la región deficiente en electrones.

- Interacciones cara-cara desplazadas (B)

En este tipo de apilamiento, los anillos quedan paralelos y desplazados entre sí de tal forma que la carga negativa de la nube π de los sistemas aromáticos interactúe con la región de carga parcial positiva, de tal manera que la atracción entre cargas parciales opuestas supera la repulsión entre ambos sistemas π . Se ha encontrado que este tipo de apilamientos es la conformación más común para sistemas π .

- Interacciones borde-cara (C)

Cuando una de las moléculas insaturadas se encuentra perpendicular, directamente encima de la otra y dirigida hacia su centro, la conformación se conoce como borde-cara. En este acomodo, la nube π de uno de los sistemas participa como la región de carga parcial negativa con el átomo de H de la molécula orientada al centro, debido a su carga parcial positiva. Como las conformaciones más favorables son aquellas donde un átomo de H queda directamente expuesto a la carga negativa, estas interacciones cambian su nombre a interacciones $H \cdots \pi$, las cuales serán tratadas más adelante.

Las 3 clasificaciones mencionadas son casos específicos dentro de una gran gama de acomodos que pueden adoptar dos moléculas insaturadas, ya que una atracción entre ambas partes puede ocurrir aun cuando una de las moléculas se desvíe de la coplanaridad y se desplace respecto a la otra. Para efecto de mostrar esto se han reportado cálculos^[5] que varían tanto el desplazamiento como la rotación de uno de los sistemas, simplificando ambas partes como un conjunto de cargas puntuales, encontrando como resultado un conjunto de acomodos en los cuales es una atracción entre las moléculas insaturadas es favorable. (Fig. 6)

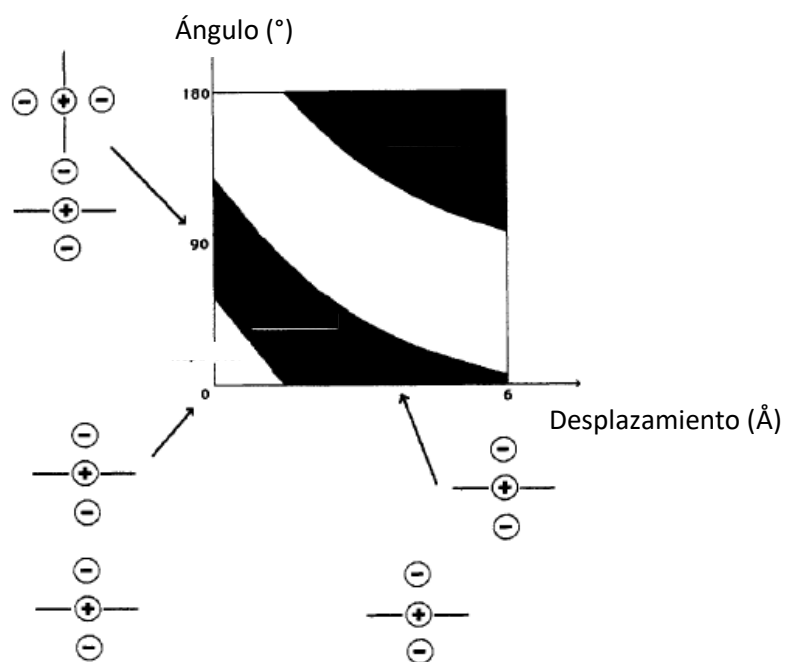


Figura 6: Gráfica que muestra los distintos acomodos favorables para dos moléculas insaturadas, modelados como conjuntos de cargas puntuales. Regiones de atracción en negro y de repulsión en blanco.

Como se ha señalado hasta ahora, el acomodo espacial que, estérica y electrostáticamente maximice la interacción de las regiones de carga parcial positiva y negativa de la molécula, determinará la posición de ambos grupos aromáticos. Estudios de estas interacciones en estructuras cristalinas reportan que la distancia promedio entre ambos anillos es de 3.5 \AA ^[7], aunque se han reportado interacciones con una distancia centroide a centroide de hasta 3.8 \AA .^[1] Energéticamente estas

interacciones son débiles, como ejemplo, la energía de dos moléculas de benceno se calculó en 0.52 kcal/mol.

Si bien la atracción electrostática permite explicar el acomodo de las moléculas, no basta para explicar la estabilidad termodinámica de estas interacciones, sino que factores como la polaridad del medio (efecto solvofóbico) o la participación de fuerzas de van der Waals son cruciales para entender la estabilidad de estas interacciones en estado sólido o en disolución.

Interacciones H $\cdots\pi$

Debido a su semejanza con los puentes de hidrógeno y al primer modelo propuesto para las interacciones de apilamiento π , en un inicio estas interacciones se estudiaron ya bien como “puentes de hidrógeno inusuales”^[8] o interacciones π ^[5]; su estudio como un tipo de interacción independiente no ocurrió hasta el reconocimiento de que, independientemente del átomo al que se encuentre unido, su existencia se basa en la carga parcial positiva del átomo de H en la mayoría de los ambientes químicos. Es también debido a la carga parcial del átomo de H que estas interacciones guardan mucha semejanza con los puentes de hidrógeno respecto a los parámetros geométricos que pueden determinarse en el análisis de estructuras cristalinas (distancias y ángulos), tomando como referencia de la nube π al centroide (c^*) entre los átomos involucrados en los enlaces insaturados. (tabla 2)

Tabla 2: Distancias y ángulos esperados para interacciones H $\cdots\pi$.^[7]

Tipo de donador	Distancia H-c* (Å)	Ángulo E-H-c* (°)
C _{sp} -H	2.62±0.13	159±13
C _{sp²} -H	2.73±0.13	154±13
C _{sp³} -H	2.75±0.10	157±13
N-H	2.80±0.21	
O-H	2.78±0.19	

Entre estas interacciones destacan las interacciones C-H $\cdots\pi$ debido a que se considera que un átomo de C no causa gran polarización del enlace E-H, como si ocurre cuando E es N u O; sin embargo, lejos de los casos aislados en estructuras cristalinas, se han reportado casos donde estas interacciones permiten el autoensamblaje de estructuras hidrofóbicas en disolución^[9], permitiendo detectar su participación mediante RMN. Estas interacciones son más débiles que las interacciones de apilamiento π .

Interacciones entre un par libre y un anillo aromático (pl $\cdots\pi$)

Hasta este punto se han mencionado interacciones no-covalentes donde, para su estudio, moléculas sencillas como agua o benceno pueden ser usadas como “prototipos”. Por otro lado, existen interacciones que requieren moléculas más

complejas y un análisis un poco más detallado para ser estudiadas. En el caso del benceno, el anillo aromático “prototipo”, resulta contradictorio proponer la existencia de una interacción $pl \cdots \pi$, definida como^[10] la interacción atractiva entre la cara del anillo aromático y el par libre de un átomo con abundante densidad electrónica; sin embargo, para anillos aromáticos **deficientes** en densidad electrónica este tipo de interacciones es favorable. Como fue señalado al abordar las interacciones de apilamiento π , un anillo aromático puede considerarse deficiente en densidad cuando está sustituido por heteroátomos o grupos electroattractores, o más aún si contiene heteroátomos protonados o coordinados a un centro metálico.^[10-12]

Para el estudio de estas interacciones en estructuras cristalinas se ha propuesto evaluar distintos parámetros geométricos desde dos diferentes enfoques, el primero considerando el centroide (c^*) del anillo aromático, y el segundo, centrado en el átomo donador del par libre. (Figura siguiente)

Para el enfoque basado en el centroide, Mooibroek, *et.al.*^[10] tomaron como base anillos de 6 miembros y ajustaron en 4 Å el radio máximo de interacción de cada átomo, lo que les permitió establecer la distancia máxima para una interacción (**3.82 Å**) y clasificar la fuerza de las interacciones como *fuerte* si la distancia “d” (figura 7) es menor a la suma de radios de van der Waals (tabla 3) y *débil* si la distancia se acerca a su valor máximo. A la par, con base en las estructuras depositadas en la base de datos cristalográficos de Cambridge, se evaluaron de manera estadística las variaciones existentes en distancias y ángulos de estas interacciones, encontrando los resultados mostrados en la tabla 4.

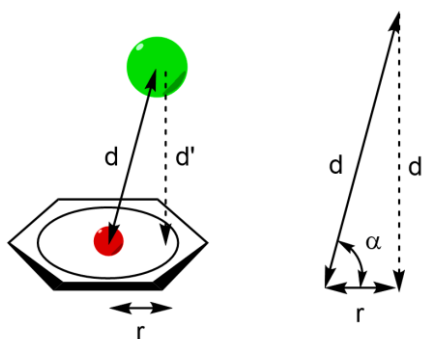


Figura 7: Esquema de una interacción $pl \cdots \pi$ donde se muestran los parámetros determinados en la ref. 10. d =Distancia $E-c^*$, α =Ángulo $E-c^*$ -plano del anillo aromático.

Tabla 3: Radios de Van der Waals (r_{vdW}) para algunos átomos donadores de par libre y sumas de los radios del átomo donador con C y N. Radios según A. Bondi^[13].

Átomo donador de par libre (X)	r_{vdW} (Å)	$r_{vdW}(X)+r_{vdW}(C)$ (Å)	$r_{vdW}(X)+r_{vdW}(N)$ (Å)
Cl	1.75	3.45	3.30
Br	1.85	3.55	3.40
O	1.52	3.22	3.07
N	1.55	3.25	3.10

Tabla 4: Parámetros determinados por [10] relevantes para este trabajo.

Átomo donador	Distancia “d” promedio (Å)	Ángulo “α” promedio
-Cl	3.218-3.450	70°-90°
-Br	3.338-3.519	75°-90°
C=O	2.914-3.317	65°-85°

Por su parte, para el enfoque centrado en el átomo donador Egli y Sharkel [11] estudiaron el grupo carbonilo como donador del par libre de electrones, a través del átomo de O, haciendo énfasis en la orientación del enlace C=O respecto al plano del anillo aromático, es decir, el ángulo θ (figura siguiente). En este estudio, basado en las estructuras cristalinas reportadas en la base de datos de Cambridge, encontraron que el valor del ángulo θ es cercano a 120°, un valor acorde a la orientación de los pares libres de un átomo de O con hibridación sp^2 .

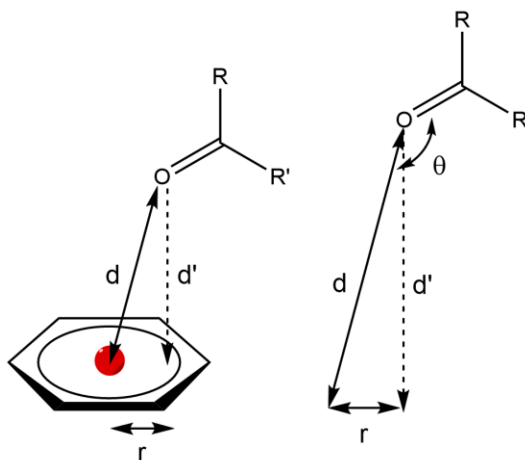


Figura 8: Esquema de una interacción $\pi \cdots \pi$ donde se muestran los parámetros determinados en la ref. 11. d =Distancia $O \cdots C^*$, θ =Ángulo $C=O-C^*$.

Otro parámetro evaluado en este enfoque es el desplazamiento del átomo donador en el plano del anillo aromático, la distancia “r”, la cual se indica que puede llegar a un valor de 2 Å, observando además que existe una correspondencia entre las distancias d y r que puede dar cuenta de la fuerza de la interacción. Del estudio se establece que los valores de d y r son inversamente proporcionales, a menor valor de “ d ”, mayor es la distancia “ r ”, por lo que si ambos valores son cortos se puede hablar de una interacción fuerte.

Desde su aceptación, se ha buscado la participación de estas interacciones en diferentes ambientes químicos, incluyendo el ámbito biológico, donde se ha encontrado su participación en la estabilidad de la conformación Z del ADN^[14] y en el arreglo de una estructura de pseudonudo de ARN^[12], observando en ambos casos que la interacción se favorece en anillos heterocíclicos aromáticos protonados con

dos átomos de N en su estructura, debido a la deficiencia electrónica en el anillo provocada por el enlace dativo al H⁺.

Este trabajo se centra en un estudio estructural y supramolecular de compuestos de coordinación, el proyecto surge a raíz del interés de comprender cómo favorecer diferentes interacciones no-covalentes intra e intermoleculares, por lo cual es importante mencionar la importancia de las interacciones no-covalentes en diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos con moléculas de origen biológico, así como los factores que pueden influir en ellas. A continuación, se presentan algunos ejemplos en los que se observa la importancia de estas interacciones.

Ejemplos de la importancia de las interacciones no-covalentes y la organización supramolecular

Pese al gran interés de las interacciones no-covalentes en diferentes áreas de la química, la física y la biología, el papel que desempeñan en sistemas biológicos es tal vez el de mayor importancia y aquél al que más estudio se le ha dedicado, ya que para el correcto funcionamiento de un organismo, las reacciones químicas que sustentan su existencia no deben ocurrir de manera aleatoria sino en respuesta a factores externos, lo cual se lleva a cabo mediante el reconocimiento molecular por interacciones no-covalentes^[15].

El reconocimiento molecular es responsable del correcto funcionamiento de procesos como son los casos de la replicación celular y la interacción entre proteínas y sustratos. Respecto a los ácidos nucleicos, el papel del reconocimiento molecular quedó de manifiesto mediante el trabajo de Frankiln, Watson y Crick sobre la complementariedad de las bases nitrogenadas y la doble hélice del ADN^[16,17]. Respecto a las proteínas, el reconocimiento molecular está presente en su síntesis, actividad y regulación, por tomar un ejemplo, las proteínas que fungen como factores de transcripción deben reconocer secuencias específicas del ADN y establecer una unión fuerte pero reversible al material genético; se ha reportado^[18] que ciertos aminoácidos tienen mayor tendencia a establecer interacciones de puente de hidrógeno con las bases nitrogenadas e inclusive existen interacciones preferentes que involucran a los átomos señalados en la figura siguiente.

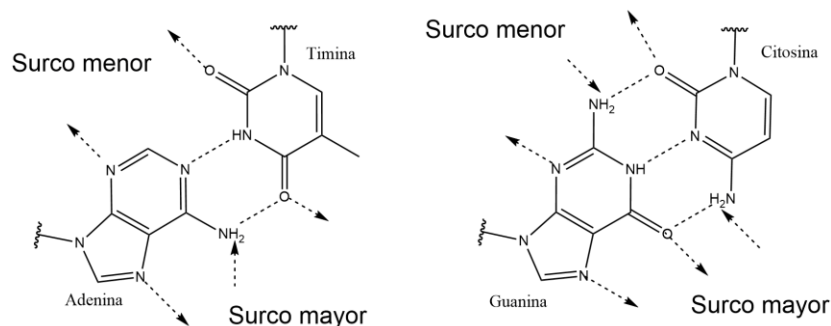


Figura 9: Complementariedad de las bases nitrogenadas y sitios de interacción por puentes de hidrógeno señalados con flechas punteadas (Donadores: cabeza de flecha, Aceptores (átomos de H): cola de flecha)

Respecto a la medicina, la selectividad es la propiedad de un fármaco para actuar exclusivamente contra la causa de una enfermedad y una forma de otorgarle selectividad a un fármaco desde su diseño y síntesis es considerar una estructura tal que solo interactúe con una biomolécula (molécula diana) o un conjunto específico de ellas, como por ejemplo podemos encontrar al fármaco Tafamidis^[19], recientemente aprobado para su uso por la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA, por sus siglas en inglés), para el tratamiento de la amiloidosis transtiretina. La amiloidosis transtiretina es causada por la disociación del tetrámero de transtiretina que es la forma activa de la proteína, los monómeros producto de esta disociación se asocian nuevamente en la forma de fibras amiloides que causan los signos de la enfermedad. Entre las funciones de la transtiretina destaca su función como acarreadora de la hormona tiroidea tiroxina. La estructura química del Tafamidis guarda semejanza con dicha hormona tiroidea, lo cual le permite al fármaco unirse al sitio de unión de la tiroxina y conferirle una mayor estabilidad al tetrámero frente a su proceso natural de disociación, inhibiendo la formación de fibras amiloides. (Figuras 10 y 11)

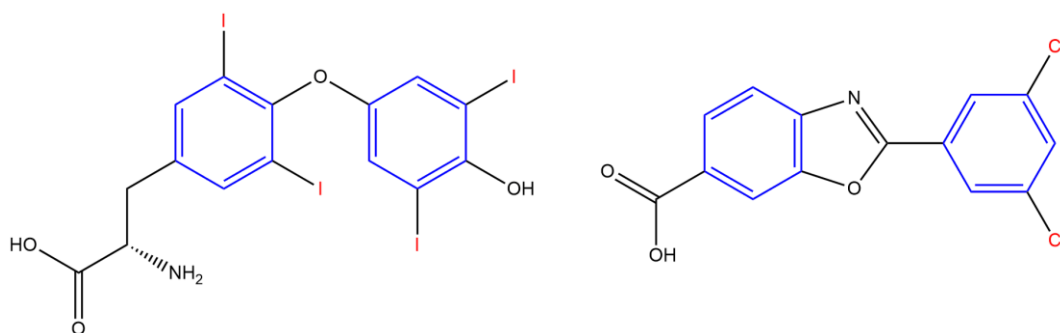


Figura 10: Estructura de la hormona tiroxina (izq.) y del fármaco Tafamidis (der.) destacando en rojo y azul los grupos semejantes entre ambos, los anillos aromáticos y los halógenos.

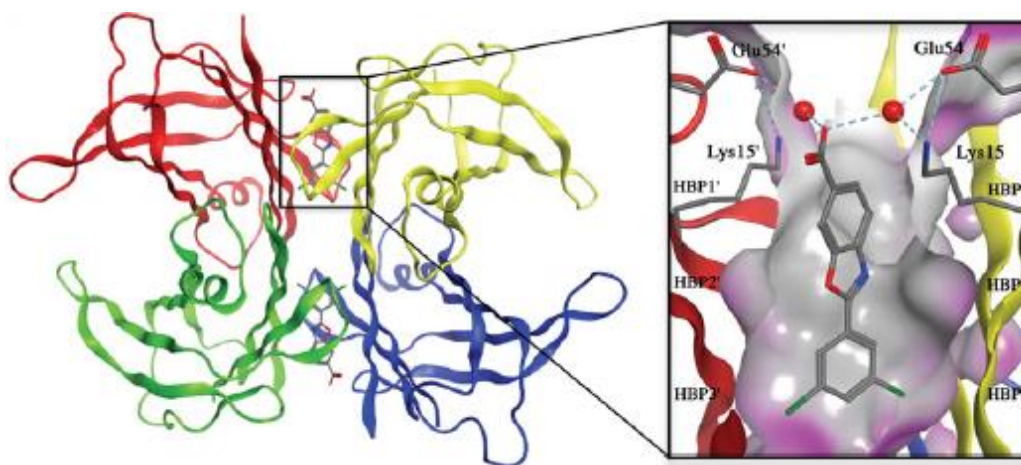


Figura 11: Sitio de unión del fármaco Tafamidis al tetrámero de transtiretina donde se destacan las interacciones no-covalentes presentes (gris: interacción hidrofóbica, líneas punteadas: puentes de hidrógeno)^[20].

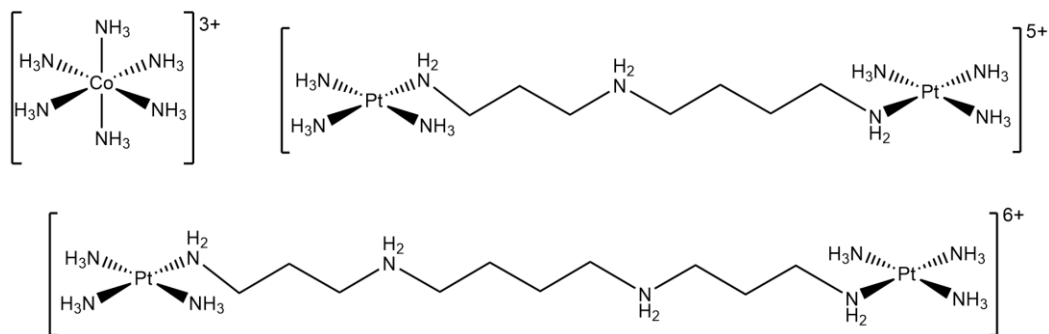


Figura 13: Compuestos de coordinación con interacción electrostática y por puentes de hidrógeno con el ADN. [25,26]

Por otra parte, la introducción en el ligante de fragmentos aromáticos con dos o más anillos fusionados permite al ligante coordinado interactuar con las bases nitrogenadas en la estructura del ADN vía apilamientos π , tanto en la estructura helicoidal del B-ADN, como por intercalamiento entre las bases, o mediante la interacción con los cuadruplejos de guanina teloméricos. Cuando un compuesto interactúa con las bases nitrogenadas en la estructura del ADN puede intervenir en el reconocimiento molecular enzimático de la célula, provocando mal funcionamiento de los mecanismos de reparación y mantenimiento del ADN y, consecuentemente, provocando la apoptosis.

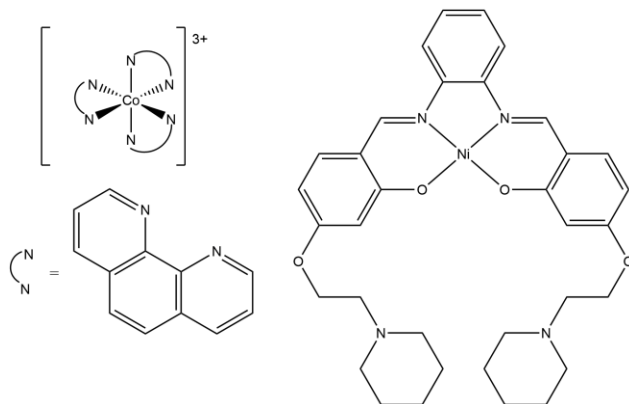


Figura 14: Ejemplos de compuestos de coordinación con ligandos que forman apilamientos π con las bases nitrogenadas del ADN. [27,28]

En los compuestos mencionados es de notar la importancia de factores como la elección del centro metálico empleado y la estructura de los ligandos. Para los compuestos que interactúan mediante puentes de hidrógeno, la elección de ligandos derivados de aminas o moléculas de amoníaco favorece que los compuestos interactúen mediante puentes de hidrógeno al presentar abundancia de donadores de puentes de hidrógeno; por parte del centro metálico, elegir el centro metálico Co^{3+} o dos Pt^{2+} aumenta la carga positiva de la molécula, favoreciendo aún más los puentes de hidrógeno mediante atracción electrostática de cargas opuestas, ya que el esqueleto de fosfatos posee carga negativa; además, en el caso del Pt, si un

ligante amoniaco sale de la esfera de coordinación, el centro metálico puede actuar de manera análoga al *cis*-platino con las bases nitrogenadas.

Respecto a los compuestos que actúan por interacciones π mostrados en la imagen anterior, la presencia de ligantes aromáticos es esencial, pero también lo es su tamaño y sustituyentes. En el compuesto de Co, el tamaño del ligante es suficiente como para intercalarse en las bases nitrogenadas de la doble hélice, sin embargo, debido a su geometría y al acomodo de sus ligantes, el compuesto no podría interactuar con la configuración de cuadruplejo de guanina del ADN en los telómeros, como si ocurre con compuestos cuyo centro metálico adquiere una geometría de plano cuadrado y posee un ligante π conjugado más grande con sustituyentes lejos del centro metálico que le ayudan a interactuar con otras estructuras de la parte externa del cuadruplejo, como el compuesto de Ni citado. (Fig. 15)

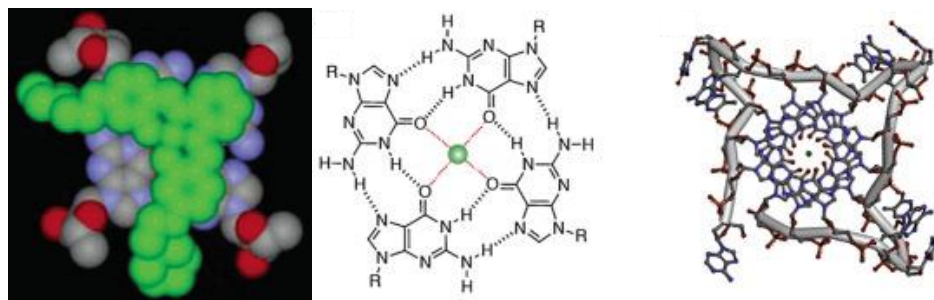


Figura 15: Compuesto de Ni de la figura 14 con la conformación de cuadruplejo del ADN y estructura del cuadruplejo.

Antecedentes

Estructura y actividad biológica de los compuestos de coordinación con el fármaco tinidazol como ligante

En el campo de la bioinorgánica, dentro del grupo de investigación de la Dra. Noráh Barba se sintetizan y estudian compuestos de coordinación cuyos ligantes son moléculas con actividad biológica o nuevas moléculas inspiradas en compuestos biológicamente relevantes, particularmente se usan como ligantes derivados imidazólicos y bencimidazólicos, como es el caso del fármaco Tinidazol (abreviado tnz, figura siguiente), un derivado de 5-nitroimidazol usado como parte del tratamiento de la tricomoniasis, giardiasis y amebiasis^[29]. A partir de esta molécula se sintetizaron compuestos de coordinación de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} de los cuales se seleccionaron los compuestos con Co, Cu y Zn para realizar pruebas de actividad antihelmíntica y antiproliferativa en los cuales fue descubierto que las diferencias estructurales de los compuestos modificaban su actividad biológica.

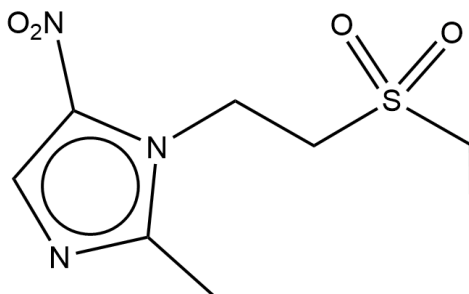


Figura 16: Estructura del Tinidazol

De entre los compuestos evaluados, aquellos que mostraron una mayor actividad son compuestos con geometría tetraédrica donde dos posiciones en el metal están ocupadas por moléculas de tinidazol y las otras dos por los átomos de halógenos, dando origen a compuestos neutros. Solo los compuestos de cobre presentaron una geometría significativamente distorsionada hacia la geometría plano-cuadrada. En estos compuestos, la geometría está estabilizada por una interacción intramolecular bifurcada $\text{pl}\cdots\pi$ entre uno de los átomos de oxígeno del grupo sulfona y ambos anillos de imidazol, interacción que prevalece en disolución (fig. 18).^[30,31]

Para estudiar las causas e importancia de esta interacción intramolecular, se simuló la donación de densidad electrónica del anillo de imidazol al centro metálico al sintetizar el hidrocloreto del ligante (fig. 17). La obtención de monocristales aptos para la elucidación de su estructura cristalina mediante difracción de rayos X, tanto del ligante como de su hidrocloreto, permitió realizar cálculos teóricos que permitieron corroborar el carácter estabilizante de esa interacción intramolecular $\text{pl}\cdots\pi$ por comparación de las energías (4.85 kJ/mol) de los dos posibles

confórmeros del ligante protonado, uno con la interacción $\text{pI}\cdots\pi$ (confórmero doblado) y otro en ausencia de la interacción intramolecular (confórmero extendido).
[30]

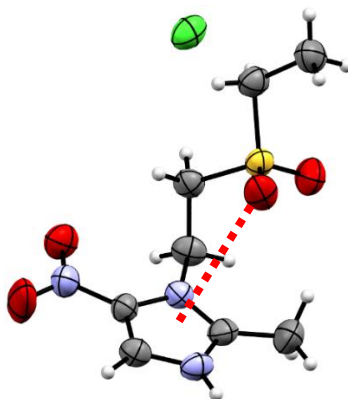


Figura 17: Estructura cristalina del hidrocloreto de tinidazol, mostrando la interacción intramolecular $\text{pI}\cdots\pi$.

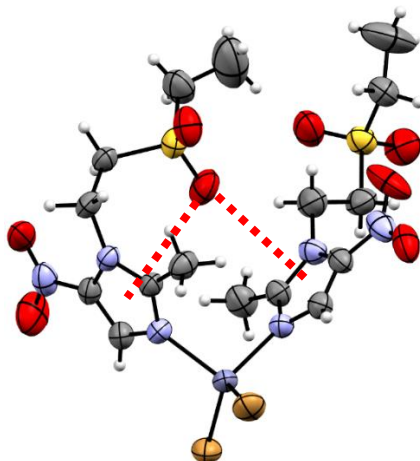


Figura 18: Estructura del compuesto $[\text{Zn}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$ mostrando la interacción $\text{pI}\cdots\pi$ bifurcada.

Otro aspecto importante estudiado sobre la interacción $\text{pI}\cdots\pi$ fue la formación de dos compuestos con fórmula $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$, ambos con geometría tetraédrica del centro metálico y diferenciables únicamente por su color, uno amarillo y otro verde. La diferencia de color se explicó al analizar las estructuras cristalinas de ambos, ya que solo en la estructura del cristal amarillo se encontró la interacción $\text{pI}\cdots\pi$ bifurcada, mientras que en la estructura del cristal verde no estaba presente la interacción. Esta interacción modifica la geometría del centro metálico, ya que el compuesto verde posee una geometría más distorsionada hacia plano cuadrado mientras que el compuesto amarillo, debido a la interacción, posee una geometría tetraédrica menos distorsionada; Esto se estableció al comparar el ángulo entre los planos formados por los átomos Cl-Cu-Cl y N-Cu-N de cada compuesto.^[30] Finalmente, si una disolución del compuesto verde se dejaba reposar, se obtenía el compuesto amarillo, mostrando que el compuesto amarillo era el confórmero termodinámico y el verde era el confórmero cinético. (fig. 19)

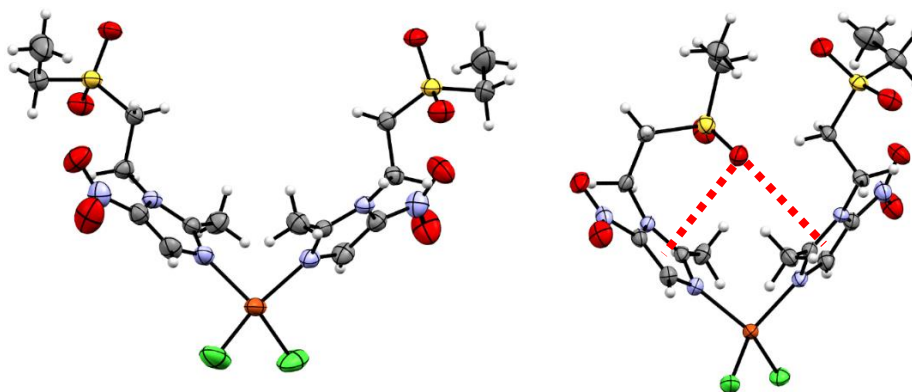


Figura 19: Confórmeros del compuesto $[Cu(sfabz)_2Cl_2]$, amarillo (derecha) y verde (izquierda)

Algo resaltable en estos compuestos es que la conformación molecular estabilizada por la interacción intramolecular favorece las interacciones intermoleculares de puentes de hidrógeno. En la estructura de estos compuestos se observan una gran cantidad de aceptores de puentes de hidrógeno, sin embargo, destaca la importancia de los protones pertenecientes a los metilenos que unen el grupo sulfona al anillo imidazólico, estos metilenos actúan como donadores de hidrógeno debido a la acidez que poseen debido a la cercanía de dos grupos electro atractores: anillo imidazólico y el grupo sulfona.

Los primeros estudios biológicos realizados con los compuestos derivados de halogenuros de Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} fueron de actividad antihelmíntica contra *Dactylogyridos Monogeneans*, una especie que parasita al pargo flamenco.^[32] En los estudios por el método de baño, que consiste en disolver los compuestos en los contenedores donde se encuentran los peces infectados hasta obtener una concentración y cuya metodología fue más eficiente, se observó que los compuestos presentaron actividad contra los helmintos a pesar de que el ligante libre no la posee. La actividad de los compuestos se compara en la siguiente gráfica.

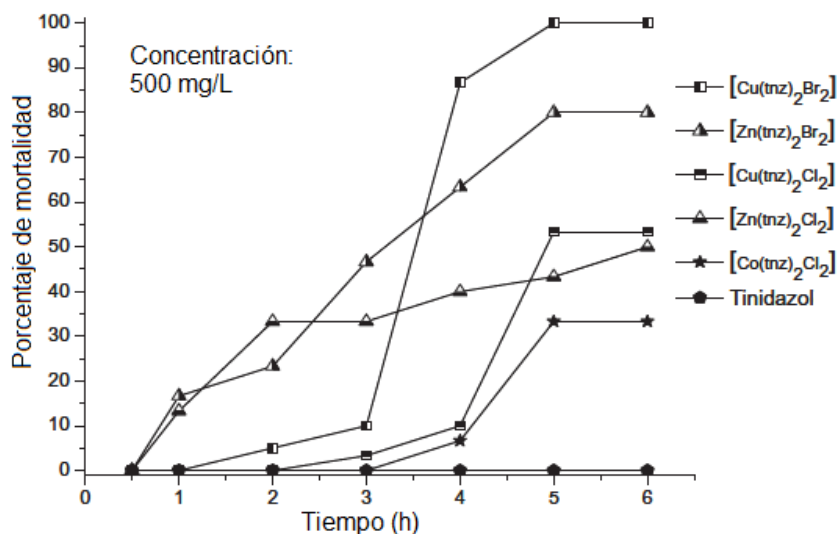


Figura 20: Comparación de la actividad antihelmíntica de los compuestos de coordinación con tinidazol como ligante.

En la gráfica anterior el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$ corresponde al confórmero termodinámico de color amarillo que presenta la interacción $\text{pl}\cdots\pi$ bifurcada. También se estudió la actividad del confórmero verde, encontrando una significativa disminución en la actividad antihelmíntica respecto al confórmero amarillo. Con base en la transición del compuesto verde al amarillo en disolución se ha propuesto que la actividad observada durante la evaluación del compuesto verde se debe a la generación *in situ* del compuesto amarillo. Lo anterior ilustra bien la gran importancia de la interacción intramolecular $\text{pl}\cdots\pi$ tanto en la geometría como en la actividad biológica de los compuestos. (fig. 21)

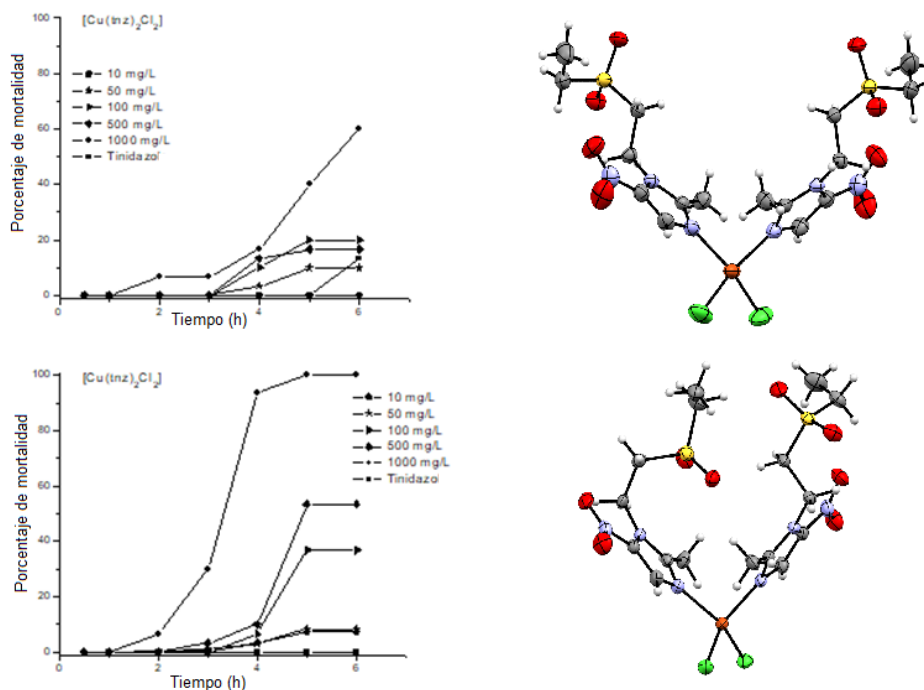


Figura 21: Comparación entre la actividad antihelmíntica de los dos confórmeros del compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$.

Posterior a los estudios antihelmínticos se sintetizaron los compuestos con nitratos y acetatos como ligantes aniónicos y un compuesto dinuclear de fórmula $[\text{Cu}(\text{tnz})_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, que junto con los compuestos de Cu previamente obtenidos se usaron para realizar pruebas de actividad citotóxica y de interacción con el ADN.

En las pruebas de actividad citotóxica, se probaron los compuestos contra las líneas celulares A549 (adenocarcinoma de pulmón), A375 (melanoma), MCF-7 (adenocarcinoma, cáncer de mama), SKOV3 (adenocarcinoma de ovario) y SW620 (adenocarcinoma colorrectal), las cuales se incubaron por 24 horas con los compuestos probados. Las líneas celulares donde los compuestos mostraron mayor actividad fueron MCF-7 y SW620, por lo que se determinó el valor de IC_{50} (concentración inhibitoria 50) frente a estas células y frente a células sanas de tejido mamario (línea celular MCF-10), los resultados se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 5: Valores de IC₅₀ para los compuestos cuya actividad citotóxica fue evaluada.[31,33]

Compuesto	SW620	Desviación estándar	MCF-7	Desviación estándar	MCF-10	Desviación estándar
[Cu(tnz) ₂ Cl ₂]	>100	n.a.	31.79	8.93	11.96	4.68
[Cu(tnz) ₂ (μ-Cl)Cl] ₂	17.60	2.77	9.20	6.13	12.22	1.54
[Cu(tnz) ₂ Br ₂]	37.43	2.79	28.87	4.54	32.86	14.72
[Cu(tnz) ₂ (NO ₃) ₂]	22.64	8.38	30.51	6.61	20.06	10.11
[Cu(tnz) ₂ (μ-AcO) ₂] ₂	19.71	5.96	25.70	0.96	17.08	6.41

Para proponer un mecanismo mediante el cual los compuestos presentan esta actividad citotóxica, proponiendo la interacción de los compuestos con el material genético, se determinó la constante de unión de los compuestos a ADN de timo de becerro a través de titulación acoplada a espectroscopía UV-Visible y se evaluó la capacidad del compuesto de intercalarse entre las bases nitrogenadas del ADN usando la prueba de desplazamiento de bromuro de etidio acoplada a espectroscopía de fluorescencia. Estos experimentos sugieren que los compuestos se unen al ADN vía **interacciones electrostáticas** con el esqueleto de fosfatos o con el surco mayor del ADN.^[31,33]

Los resultados obtenidos sobre los compuestos de coordinación con tinidazol reflejan el impacto sobre la actividad biológica de la geometría, el arreglo espacial y las interacciones no-covalentes de los compuestos de coordinación con anillos imidazólicos sulfonados, principalmente en lo que respecta a la presencia de la interacción π···π intramolecular, cuya presencia tiene notables efectos.

Compuestos de coordinación con derivados fenilsulfonados de imidazoles y bencimidazoles

Los resultados obtenidos de los compuestos de coordinación con tinidazol despertaron el interés de comprender cómo la geometría, las interacciones intramoleculares y, en consecuencia, el arreglo espacial de los compuestos, influyen en la actividad biológica de los compuestos de coordinación con ligantes alquilsulfonados como el tinidazol. Con el objetivo de estudiar el comportamiento de estos compuestos, se planteó sintetizar diferentes ligantes sulfonados derivados de imidazoles y bencimidazoles.

Por otra parte, aspirando a mejorar la metodología de síntesis se optó por sustituir el grupo etilo unido al grupo sulfona por un grupo fenilo. La síntesis de estos ligantes consiste en una reacción tipo adición de Michael^[34-41] entre una vinilsulfona y un anillo imidazólico o bencimidazólico, donde un aspecto importante es el control de la estequiometría para evitar productos no deseados o reacciones incompletas. (fig. 22)

Se ha reportado con anterioridad^[42] que modificar la polaridad de las moléculas tiene un efecto considerable en su actividad biológica, ya que reducir la polaridad de los compuestos los hace más afines a las membranas celulares y facilita el transporte pasivo de las moléculas al interior de la célula, un mecanismo mediado por difusión. En este sentido, se propuso cambiar el grupo etilo terminal de la estructura del tinidazol por un grupo fenilo. La elección del grupo fenilo se da en concordancia con trabajo previo del grupo de investigación con el ligante clotrimazol, una molécula poco polar debido a sus múltiples grupos fenilos.^[43]

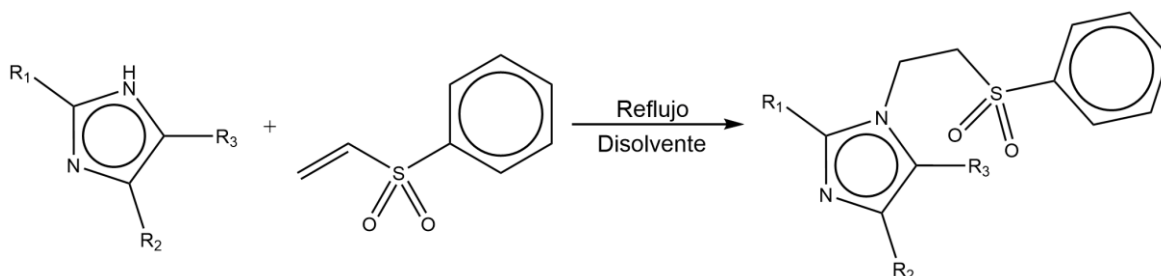


Figura 22: Síntesis de los compuestos fenilsulfonados.

El propósito de diseñar ligantes bencimidazólicos que incorporaran el grupo sulfona unido mediante dos metilenos puente ha sido estudiar el comportamiento de las interacciones no-covalentes que este grupo puede establecer al variar la estructura de los ligantes, siendo de particular interés la búsqueda de estructuras cristalinas donde el grupo sulfona presentara interacciones de tipo par libre... π ($pl \cdots \pi$) intramoleculares. Con base en este propósito, dentro del grupo de investigación de la Dra. Noráh Barba se han realizado varios estudios con diferentes ligantes derivados de imidazol y bencimidazol fenilsulfonados en los cuales se ha podido observar la versatilidad de este grupo funcional para interactuar con su entorno, pudiendo estabilizar diferentes arreglos cristalinos e interacciones intra e intermoleculares. A continuación, se abordarán algunos aspectos relevantes a las interacciones no-covalentes, las cuales han sido observadas en estudios previos dentro del grupo de investigación.

El factor más determinante para el arreglo cristalino de un compuesto de coordinación es la geometría que adopta el centro metálico. Al trabajar con un mismo ligante y una misma relación estequiométrica, la geometría que adopte el centro metálico modificará la disposición espacial de los ligantes y con ello las interacciones no-covalentes que pueden establecerse. Un ejemplo se observa con los compuestos de coordinación del ligante 2-mfsi (2-metil-1-(2-fenilsulfonil)etilbencimidazol)^[49], con fórmula $[M(2\text{-mfsi})_2X_2]$ (Con X: Cl o Br). Cuando estos compuestos poseen centros metálicos de la primera serie de transición sus geometrías son tetraédricas, mientras que el compuesto $[Pd(2\text{-mfsi})_2Cl_2]$ posee una geometría planar cuadrada; este cambio en la geometría favorece la presencia de interacciones de apilamiento π intramoleculares en el

compuesto de Pd, mientras que en los otros compuestos dichas interacciones no se observan. (fig. 23)

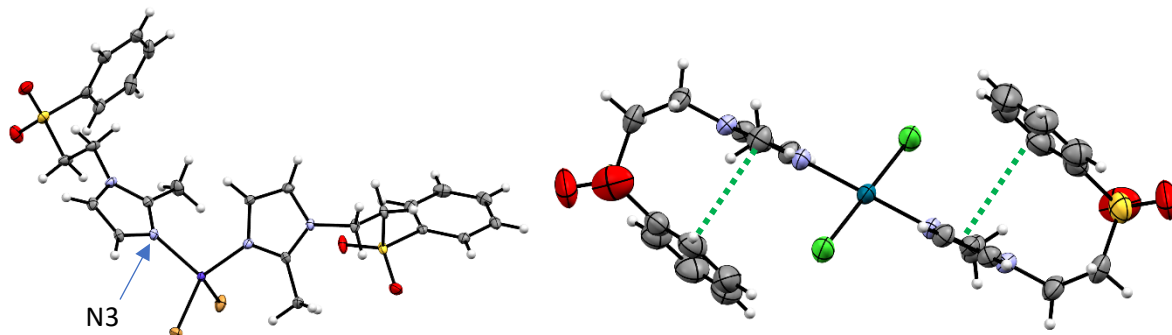


Figura 23: Estructura cristalina de los compuestos $[Co(2-mfsi)_2Br_2]$ y $[Pd(2-mfsi)_2Cl_2]$ marcando las interacciones de apilamiento π . [49]

Un aspecto importante para la geometría de los centros metálicos son las propiedades electrónicas de los sustituyentes adyacentes al átomo de nitrógeno enlazado al centro metálico (N3), las cuales pueden modificar, tanto la orientación de los ligantes sulfonados como la densidad electrónica del N3, e incluso prevenir la coordinación al centro metálico o coordinarse ellos mismos para dar lugar a un ligante bidentado, como en el caso de los compuestos con el ligante 1-(2-fenilsulfonil)etil-2-metil-4-nitroimidazol. (fig. 24)

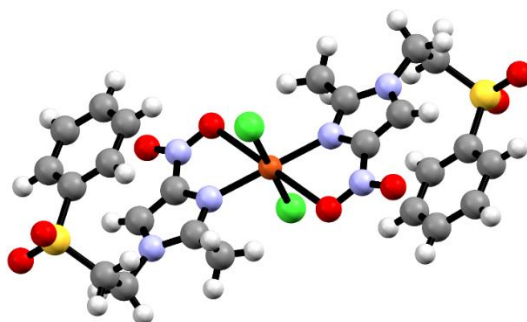


Figura 24: Estructura del compuesto $[Cu(2m4nfsiz)_2Cl_2]$. [40]

Una vez establecida la geometría de los compuestos de coordinación, el siguiente aspecto importante es la orientación de éstos en el compuesto de coordinación, para lo cual debe tomarse en cuenta la presencia de anillos fusionados al imidazol o los sustituyentes de las posiciones 2 y 4 de este anillo. Respecto a los imidazoles, el ligante que más destaca en este aspecto es el semizco (etil 1-(2-fenilsulfonil)etil-5-metil-4-imidazolcarboxilato)^[41], el cual es un imidazol sustituido en posición 4 por un grupo etiléster y en posición 5 por un metilo, los cuales son sustituyentes que no pueden formar interacciones con los ligantes aniónicos coordinados al centro metálico, por lo que se posicionan del lado contrario a éstos en el arreglo cristalino y favorecen la alineación en una misma dirección de los enlaces M-X y C2-H2. Estos sustituyentes que no pueden formar interacciones con los ligantes aniónicos, al situarse adyacentes uno al otro, causan una distorsión de la geometría tetraédrica

debido a la apertura del ángulo N-Co-N, el cual para la estructura mostrada a continuación tiene un valor de $134.10(1)^\circ$. (fig. 25)

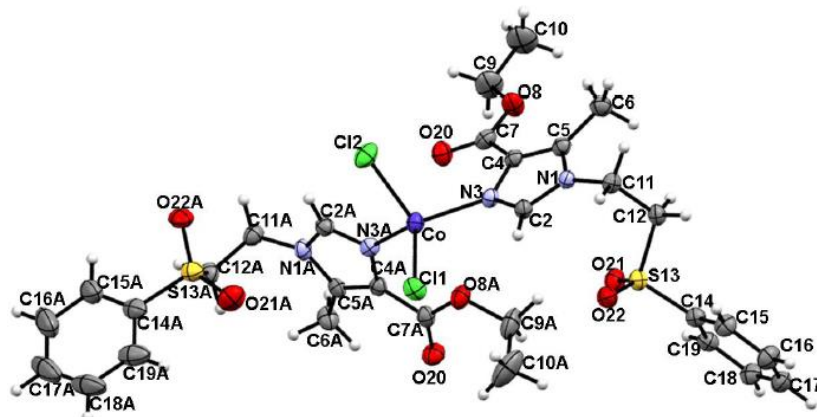


Figura 25: Estructura cristalina numerada del compuesto $[Co(semizco)_2Cl_2]$. [41]

Cuando el ligante es un derivado bencimidazólico, el anillo fusionado de 6 miembros también se aleja de los halógenos coordinados al centro metálico debido al volumen del bencimidazol que es equivalente a la presencia de un sustituyente en la posición 4 de un anillo de imidazol, esto se observa en los compuestos de los ligantes fsbz (1-(2-fenilsulfonil)etilbencimidazol)^[39] y dmsbz (1-(2-fenilsulfonil)etil-5,6-dimetilbencimidazol)^[37]. Lo anterior refleja que los sustituyentes en las posiciones 5 y 6 no modifican significativamente el acomodo de los ligantes cerca del centro metálico. (fig. 26 y fig. 27)

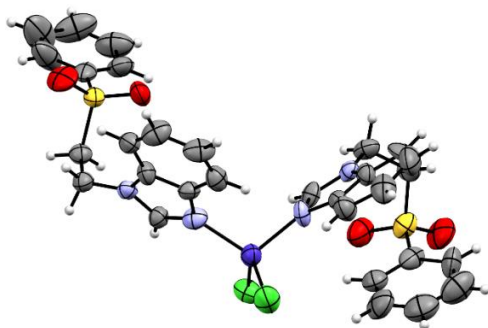


Figura 26: Estructura cristalina del compuesto $[Co(fsbz)_2Cl_2]$. [39]

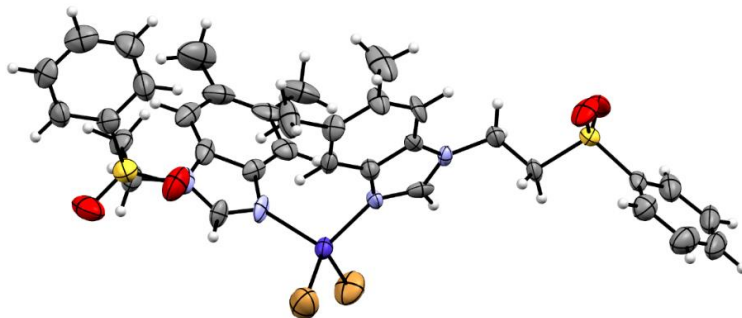


Figura 27: Estructura cristalina del compuesto $[Co(dmsbz)_2Cl_2]$. [37]

Finalmente, si un sustituyente en posición 2 del bencimidazol es más voluminoso que el H del anillo de 6 miembros, éste sustituyente ocupará la posición más alejada a los halógenos unidos al centro metálico, aunque esto obligue a la molécula a establecer una interacción $X\cdots H$ entre el H4 del bencimidazol, lo que se observa en los compuestos del ligante 2-mfsbz (1-(2-fenilsulfonil)etil-2-metilbencimidazol)^[36]. (fig. 28)

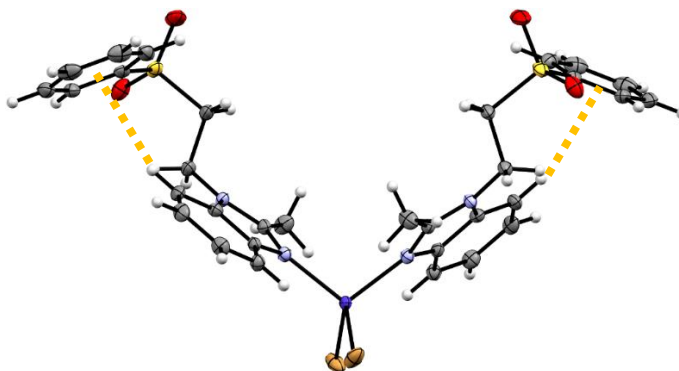


Figura 28: Estructura cristalina del compuesto $[Co(2-mfsbz)_2Cl_2]$ mostrando las interacciones $H\cdots\pi$. [36]

Una vez establecida la posición de los ligandos bencimidazólicos, su sustituyente tiene libertad de giro para establecer las interacciones intra e intermoleculares que favorezcan el arreglo cristalino más estable para el compuesto de coordinación. Para los ligandos fenilsulfonados sintetizados hasta el momento, estas interacciones involucran a la nube π del fenilo y a los oxígenos del grupo sulfona.

Para el grupo de investigación ha sido una meta para el grupo de investigación la síntesis de compuestos en cuyo arreglo cristalino estén presentes las interacciones de tipo $pl\cdots\pi$ observadas en los compuestos de tinidazol (fig. 29), sin embargo, la presencia sistemática de estas interacciones ha resultado esquiva aún tras modificar el heterociclo o sus sustituyentes, ya que son contados los compuestos en los cuales ha sido posible encontrarlas. En los escasos compuestos donde se han observado estas interacciones se han comprobado por cálculos *ab initio* a partir de las estructuras cristalinas de los compuestos.^[44]

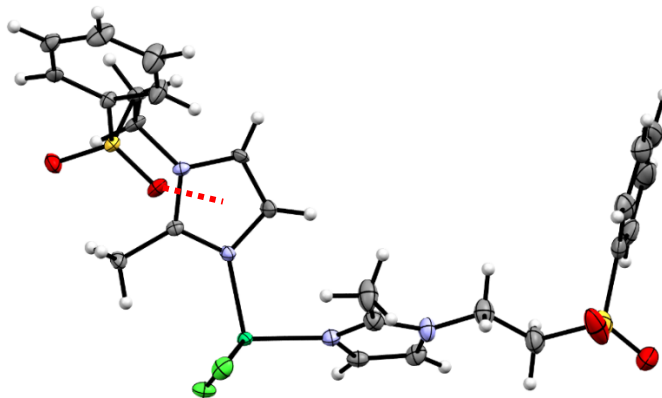


Figura 29: Estructura del compuesto $[Ni(2-mfsiz)_2Cl_2]$, se destaca con línea punteada roja la interacción $pl\cdots\pi$. [44]

Por el contrario, el grupo fenilo añadido a los ligantes en estos compuestos si adquiere gran importancia en el arreglo cristalino, ya que favorece interacciones con la nube π del anillo heterocíclico, interacciones que pueden ser $H \cdots \pi$ (figura siguiente amarillo) o de apilamiento (figura siguiente verde), intra o intermoleculares.

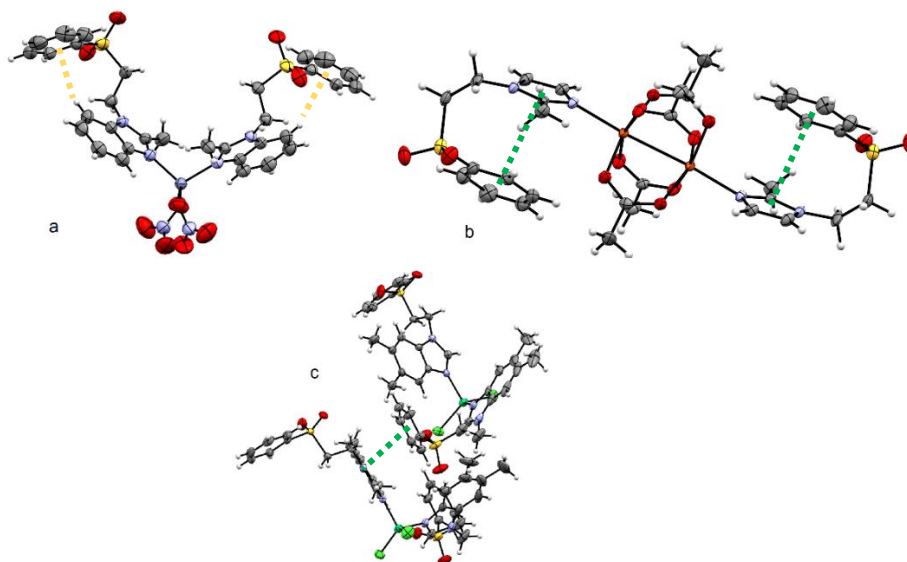


Figura 30: Estructuras de los compuestos a) $[Zn(2\text{-mfsbz})_2(NO_3)_2]$, b) $[Cu_2(2\text{-mfsiz})_2(\mu_2\text{-AcO})_4]$ y c) $[Ni(dmsbz)_2Cl_2]$. [37,44]

Aunque respecto a sus interacciones intramoleculares los compuestos con ligantes fenilsulfonados estudiados difieren de los compuestos con tinidazol, algo constante en todos los compuestos es que el grupo sulfona siempre forma interacciones de puente de hidrógeno intermoleculares, independientemente si está sustituido por un grupo fenilo o un grupo etilo. La importancia de los grupos metilenos se debe a la acidez que adquieren a causa de la deficiencia electrónica de los átomos unidos a ellos *i.e.* el N1 y el átomo de S del grupo sulfona. (fig. 31)

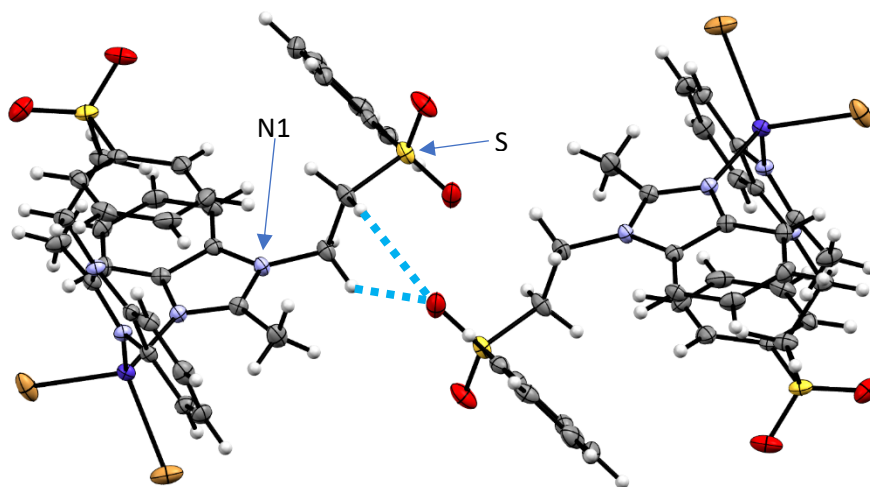


Figura 31: Estructura del compuesto $[Co(2\text{-mfsbz})_2Br_2]$ destacando en azul cielo los puentes de hidrógeno intermoleculares.

Debido a la actividad antibacteriana característica del grupo de los imidazoles y bencimidazoles, se realizaron pruebas de actividad antibacteriana de varios de estos compuestos con ligantes fenilsulfonados mediante el método de difusión de disco, sin embargo, ninguno de los compuestos evaluados mostró actividad bactericida, lo que sugiere que la inclusión del grupo fenilo es contraproducente y debe modificarse la estructura del ligante y sus interacciones no-covalentes.^[37]

Estructura e importancia biológica del 2-aminobencimidazol, sus derivados y sus compuestos de coordinación

Como se ha discutido hasta el momento, el propósito de los compuestos sintetizados consiste en favorecer estructuralmente la presencia de interacciones $\pi\cdots\pi$ intramoleculares y la capacidad de los compuestos de establecer tanto interacciones no-covalentes polares (puentes de hidrógeno) como no polares (que involucren sistemas aromáticos), con el fin de favorecer su interacción en medios polares y no polares para un buen transporte en medios biológicos; por lo anterior, se ha propuesto la síntesis de ligantes sulfonados a partir del 2-aminobencimidazol (2ab), un derivado bencimidazólico con gran afinidad por los puentes de hidrógeno por medio de su grupo amino, así como la posibilidad de establecer interacciones π mediante sus anillos aromáticos fusionados.

Otro aspecto importante de este heterociclo es que se ha reportado actividad biológica para el mismo y algunos de sus derivados, incluyendo compuestos de coordinación. Sin necesidad de mayor funcionalización, el 2ab ha sido evaluado respecto a su actividad antibacteriana, observando resultados positivos contra biopelículas de *P. Aeruginosa*^[45], mientras que sus derivados presentan actividad biológica como inhibidores de enzimas^[46-50], agentes antibacteriales^[45,51-53], agentes antiproliferativos^[54,55] y catalizadores de la hidrólisis de enlaces fosfodiéster en moléculas de ARN^[56].

Entre los compuestos derivados de 2ab con actividad biológica, es importante resaltar algunos aspectos estructurales que se enfocan en la relación estructura-actividad. En primera instancia, la mayoría de los compuestos derivados de 2ab probados están sustituidos en el N1 y en el grupo amino, además, la sustitución de las posiciones 5 y 6 del bencimidazol por halógenos mejora la actividad biológica de los compuestos. En gran parte, la actividad de los compuestos parece estar ligada al anillo imidazólico y el grupo amino por la posibilidad de entablar puentes de hidrógeno como aceptor mediante el N3 y como donador mediante el grupo amino, naturaleza que es esencial para su interacción con ARN.^[56]

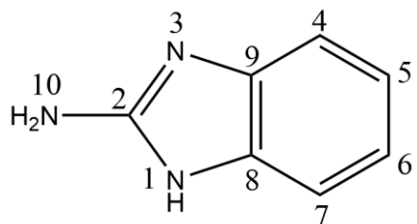


Figura 32: Estructura numerada del 2-aminobencimidazol (2ab)

Este heterociclo ha sido empleado como ligante en compuestos de coordinación que han aportado información sobre sus geometrías, sus arreglos espaciales y, en algunos casos, su actividad biológica.

Los primeros reportes de compuestos de coordinación con 2ab corresponden a Campbell y colaboradores^[57,58], quienes en dos publicaciones reportaron la síntesis y caracterización de compuestos con centros metálicos de Co^{2+} y Ni^{2+} ^[57], y de Cu^{2+} ^[58], a partir de algunas sales de los cationes metálicos. Estos primeros reportes sugieren un comportamiento definido para la estequiometría y estructura de los compuestos con 2ab, dos ligantes 2ab y dos halógenos coordinados al centro metálico con una geometría regularmente tetraédrica o pseudotetraédrica. Solo a partir de Ni^{2+} es posible obtener compuestos tetracoordinados con cuatro ligantes 2ab con geometría plano cuadrada y bajos valores de momentos magnéticos. Dentro del estudio con Cu^{2+} , solo se reporta **un** compuesto con el ligante 2ab neutro, el compuesto $[\text{Cu}(\text{2ab})(\text{AcO})_2]_2$, un compuesto usando como ligante el 2-aminobencimidazolato y otros dos obtenidos a partir del hidrocloreuro del 2ab. En la misma publicación se trabajó con el 2-(*N*-metil)aminobencimidazol, del cual se obtuvieron una amplia variedad de compuestos de coordinación tetra y hexacoordinados en su mayoría, con geometrías distorsionadas de la idealidad, entre ellos más compuestos de Cu^{2+} de los reportados con 2ab.

Posteriormente, dentro del grupo de investigación de la Dra. Noráh Barba se reporta la síntesis y caracterización de algunos compuestos de coordinación de Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} con 2ab como ligante^[59,60], donde se obtuvieron las estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{Co}(\text{2ab})_2(\text{AcO})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{2ab})_2(\text{AcO})_2]$. Dicho trabajo se enfocó en los compuestos con fórmula mínima $[\text{M}(\text{2ab})_2\text{X}_2]$ de Co^{2+} y Zn^{2+} habiendo probado su actividad antibacteriana y antiproliferativa.

Respecto a los estudios de actividad biológica de estos compuestos^[60], el compuesto $[\text{Co}(\text{2ab})_2\text{Cl}_2]$ mostró actividad antibacteriana frente a *P. Vulgaris* y *P. Aeruginosa*, mientras que el compuesto $[\text{Zn}(\text{2ab})_2\text{Cl}_2]$ fue activo frente a *M. Luteus* y *E. Colli*, en ambos casos, la actividad es comparable a los fármacos usados como referencia. Por otra parte, ninguno de los compuestos evaluados mostró significativa actividad anticancerígena frente a las líneas celulares probadas.

Se realizó la resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C del 2ab y de los compuestos de la serie de Zn, Cd y Hg con halógenos coordinados al centro

metálico, encontrando cambios en el desplazamiento químico de los compuestos de coordinación respecto del ligante, específicamente en los átomos de C más cercanos al sitio de coordinación, el N3, los cuales se muestran desplazados a frecuencia baja.

Con base en los datos de difracción de rayos X del compuesto $[\text{Co}(2\text{ab})_2(\text{AcO})_2]$ ^[59] fue posible observar la geometría tetraédrica distorsionada del compuesto, que difiere de la propuesta inicialmente por Campbell, ya que el 2ab se comporta como un ligante monodentado coordinando mediante el N3 del bencimidazol al centro metálico, donde la distorsión de la geometría se debe al ambiente electrónico del centro metálico. En lo que respecta al sustituyente amino, es posible observar su importancia en la interacción de estos compuestos por puentes de hidrógeno intra e intermoleculares entre los protones del sustituyente amino y los átomos de oxígeno de los ligantes aniónicos acetatos coordinados al centro metálico; interacciones mostradas en las siguientes imágenes.

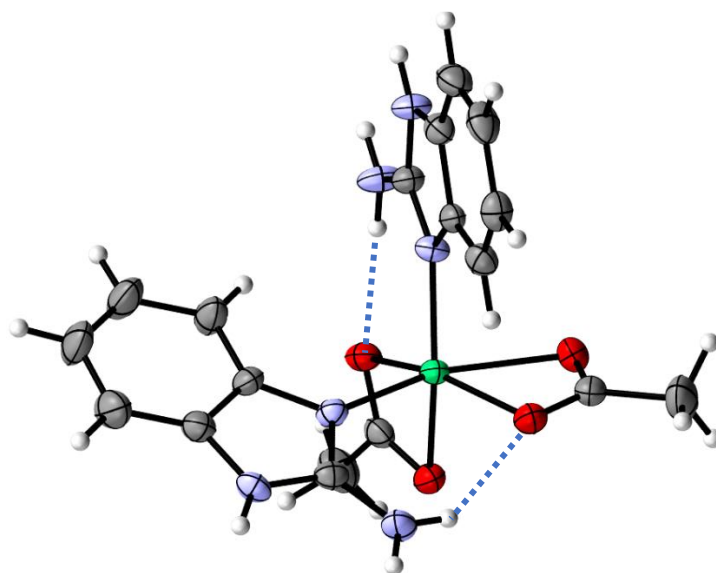


Figura 33: Estructura cristalina del compuesto $[\text{Ni}(2\text{ab})_2(\text{AcO})_2]$ destacando los puentes de hidrógeno intramoleculares.

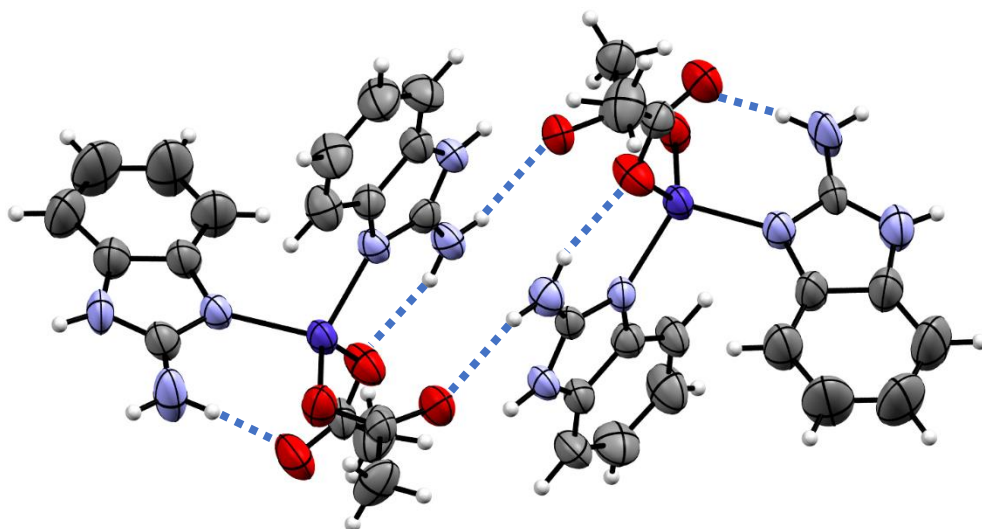


Figura 34: Estructura cristalina del compuesto $[Co(2ab)_2(AcO)_2]$ destacando los puentes de hidrógeno.

En el 2007 se dio a conocer el último estudio de compuestos de coordinación realizado con el 2ab^[61], en el que se reporta la síntesis y el estudio estructural del compuesto $[Cd(2ab)_2(AcO)_2]$, del cual se obtuvieron dos cristales y sus estructuras de difracción de rayos X. El primero de ellos corresponde al compuesto de coordinación cocrystalizado con tres moléculas de agua, mientras que el segundo corresponde al compuesto de coordinación anhidro. Se reportó que, si a los monocristales con moléculas de agua se les extrae del medio acuoso y se les permite deshidratarse al aire, los cristales sufren una transición de monocristal a monocristal, pasando de la estructura con moléculas de agua a la estructura del compuesto anhidro. La transición entre arreglos cristalinos es irreversible e involucra el giro de uno de los ligandos 2ab. Se muestran a continuación las dos estructuras cristalinas del mismo compuesto.

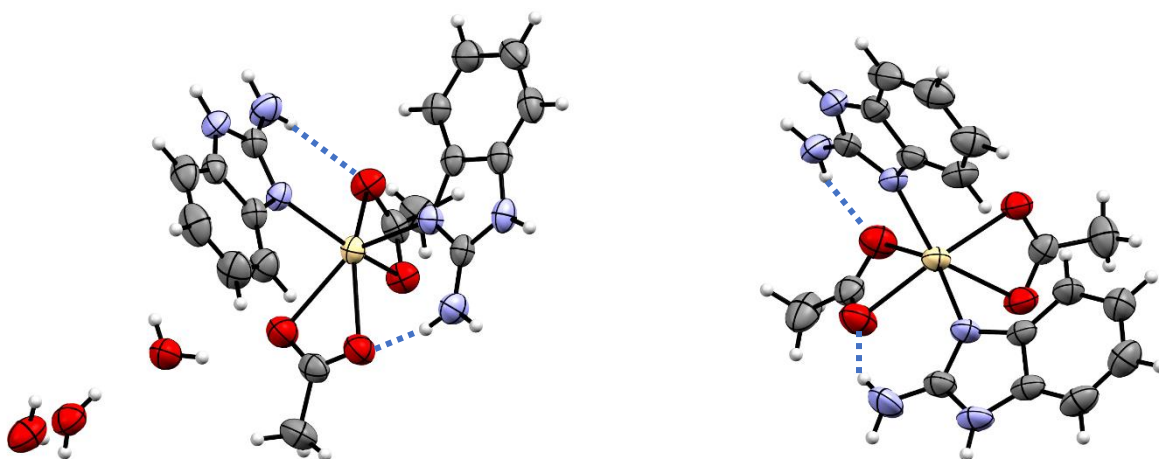


Figura 35: Estructuras cristalinas del compuesto $[Cd(2ab)_2(AcO)_2]$ reportadas por [61], estructura con moléculas de agua (izq.) y sin moléculas de agua (der.) destacando los puentes de hidrógeno intramoleculares.

En la estructura con moléculas de agua, el grupo amino de los ligantes 2ab forma un puente de H con uno de los acetatos coordinados, formando un anillo de 6 miembros que empareja cada heterociclo con un acetato (figura anterior, izquierda), sin embargo, al perder las moléculas de agua este arreglo se modifica y ambos ligantes se orientan hacia un mismo acetato (figura anterior, derecha); existe pues una tendencia del grupo amino a formar puentes de hidrógeno intramoleculares a pesar de los cambios en su entorno o de la presencia de moléculas de agua en las cercanías.

En la estructura del compuesto $[Cd(2ab)_2(AcO)_2]$ con moléculas de agua, estas moléculas se agrupan en cúmulos de seis moléculas que interactúan entre sí y con los compuestos de coordinación. En cuanto a las interacciones con los compuestos de coordinación, cuando las moléculas de agua participan como aceptores de puentes de hidrógeno las interacciones se dan con el grupo amino o el NH del bencimidazol, mientras que cuando las moléculas de agua participan como donadores las interacciones involucran a los átomos de O de los acetatos. Todas estas interacciones son de fuerza moderada, por lo que cuando se pierden las moléculas de agua se pierde la estabilidad del arreglo cristalino y uno de los ligantes 2ab debe girar en torno al eje del enlace M-N para dar origen a un arreglo cristalino más estable. (Fig. 36)

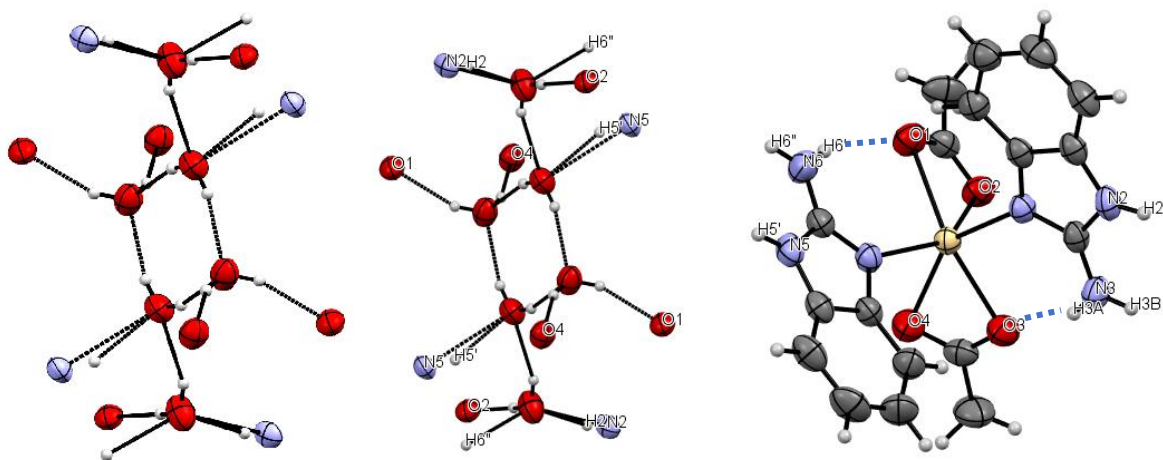


Figura 36: Moléculas de agua en la estructura cristalina del compuesto $[Cd(2ab)_2(AcO)_2]$ mostrando mediante la numeración reportada los átomos del compuesto de coordinación con los que se forman puentes de hidrógeno. [61]

Debido al interés dentro del grupo de investigación de la Dra. Noráh Barba por los derivados sulfonados de imidazoles y bencimidazoles como ligantes de compuestos de coordinación con potencial actividad biológica, se sintetizaron compuestos de coordinación con el ligante 2-amino-1-(2-**fenil**sulfonil)etilbencimidazol (**sfabz**) como parte de mi trabajo de licenciatura. Con este ligante se sintetizaron compuestos de coordinación de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} a partir de los cloruros, bromuros, nitratos y acetatos de los cationes metálicos, obteniendo 18 compuestos de coordinación a partir del nuevo ligante derivado de 2ab.^[38]

Durante este trabajo fue posible la obtención de la estructura cristalina del ligante, 3 compuestos de Co^{2+} , 3 compuestos de Ni^{2+} , 2 compuestos de Cu^{2+} y 3 de Zn^{2+} para un total de 12 estructuras cristalinas, el mayor número de estructuras para compuestos de coordinación de un derivado de bencimidazol o 2ab dentro del grupo de investigación, lo que permitió un buen estudio estructural de los mismos.

Independientemente del centro metálico, geometría o ligante aniónico coordinado al centro metálico, la mayoría de los compuestos de coordinación mantienen la fórmula $[\text{M}(\text{sfabz})_2\text{X}_2]$ y fue posible observar en todas las estructuras cristalinas la presencia de los puentes de hidrógeno intramoleculares entre el grupo amino de los ligantes y los ligantes aniónicos (X), formando ciclos de 6 miembros que emparejan un ligante sfabz y un ligante aniónico (X); este comportamiento repetitivo respecto a las interacciones intramoleculares se ve reflejado en los espectros de infrarrojo (IR) de los compuestos de coordinación (tabla 6), en los cuales las bandas debidas a los estiramientos N-H del grupo amino se desplazan a mayor o menor energía.

Tabla 6: Frecuencias de los estiramientos N-H del grupo amino en el ligante sfabz y algunos de sus compuestos de coordinación.

ν (NH ₂)	sfabz (L)	[CoL ₂ Cl ₂]	[NiL ₂ Br ₂]	[CuL ₂ (NO ₃) ₂]	[ZnL ₂ (AcO) ₂]
Asimétrico	3434	3387	3438	3413	3325
Simétrico	3342	3311	3321	3348	3180

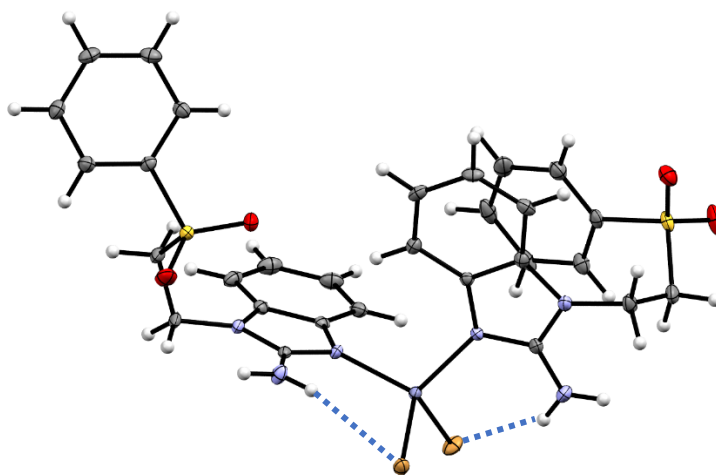


Figura 37: Estructura cristalina del compuesto $[\text{Zn}(\text{sfabz})_2\text{Br}_2]$ destacando los puentes de hidrógeno intramoleculares.

Tanto en los compuestos de sfabz como de 2ab, la presencia del grupo amino causa una importante diferencia respecto a compuestos con otros bencimidazoles puesto que los ligantes **siempre** se muestran alineados con los ligandos coordinados al centro metálico, en lugar de desviarse debido al impedimento estérico.

Otro aspecto interesante en el arreglo cristalino de estos compuestos fue el plegamiento en torno a sí mismo de uno de los dos ligandos sfabz en todas las estructuras cristalinas de los compuestos de coordinación obtenidas. Este

plegamiento se debe a la presencia de un apilamiento π intramolecular entre el bencimidazol y el grupo fenilo a extremos opuestos del ligante sfabz, apilamiento que favorece arreglos supramoleculares en donde los fenilos, el fragmento menos polar del ligante, se aísla, mientras que el bencimidazol, el grupo sulfona y los metilenos establecen puentes de hidrógeno que estabilizan el arreglo cristalino. (figuras siguientes)

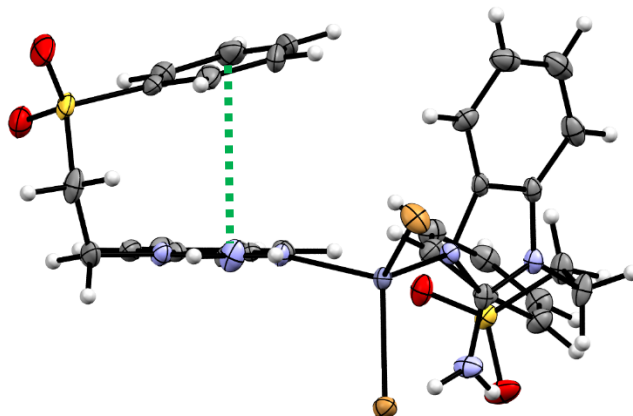


Figura 38: Estructura del compuesto $[Zn(sfabz)_2]Br_2$ destacando el apilamiento π intramolecular.

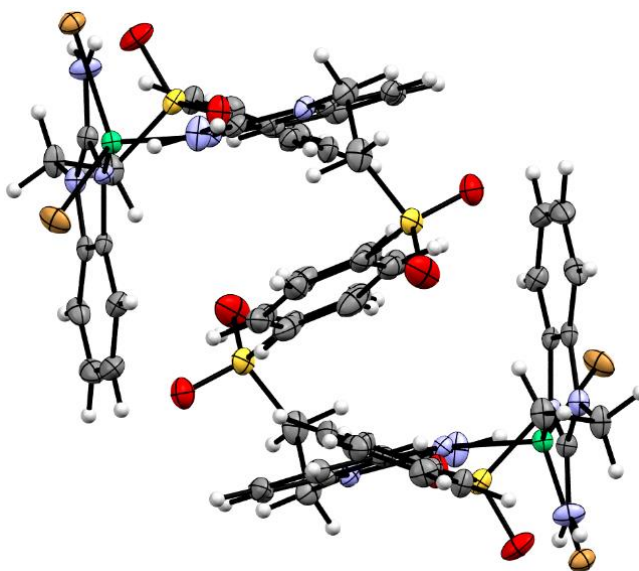


Figura 39: Dos moléculas del compuesto $[Ni(sfabz)_2]Br_2$. Los grupos fenilo de los ligantes plegados (superpuestos en la imagen) se aíslan dentro de una estructura de caja formada por el resto de la molécula.

Un aspecto no reportado hasta el momento que fue parte de este estudio es la obtención de dos estructuras cristalinas del compuesto $[Zn(sfabz)_2Cl_2]$, que al igual que el compuesto $[Cd(2ab)_2(AcO)_2]$ ^[61], sufre una transición de monocristal a monocristal debida a la pérdida de moléculas de acetonitrilo, el disolvente de cristalización. En esta estructura cristalina (figura y tabla siguientes) destaca la presencia de interacciones $pl \cdots \pi$ intramoleculares en ambos ligantes sfabz

coordinados al centro metálico, sin alterar los puentes de hidrógeno intramoleculares de los grupos amino.

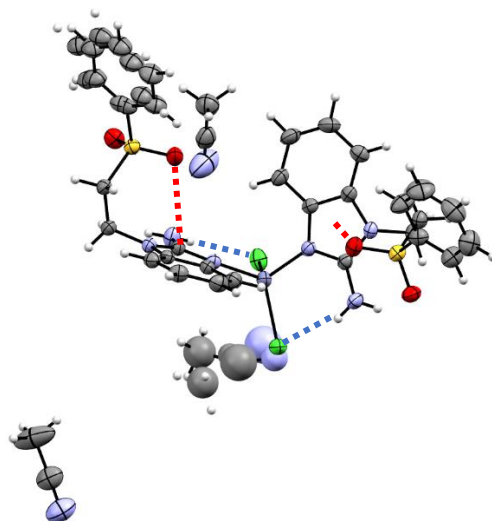


Figura 40: Estructura cristalina del compuesto $[Zn(sfabz)_2Cl_2] \cdot x MeCN$. Se destacan en rojo las interacciones $\pi \cdots \pi$.

Tabla 7: Distancias y ángulos relativos a las interacciones $\pi \cdots \pi$ encontradas en la estructura del compuesto $[Zn(sfabz)_2Cl_2] \cdot x MeCN$. c^* : centroide.

Interacción	Distancia O-c* (Å)	Ángulo O-c*-N1 (°)	Ángulo S=O-C* (°)
S1=O1...c*	3.28	67.4	107.62
S31=O31...c*	3.525	62.88	99.87

Respecto a las interacciones intermoleculares, el arreglo cristalino de estos compuestos se estabiliza mediante puentes de hidrógeno y apilamientos π , destacando la participación de los metilenos y grupos amino en los primeros, y los anillos fusionados del bencimidazol para los apilamientos.

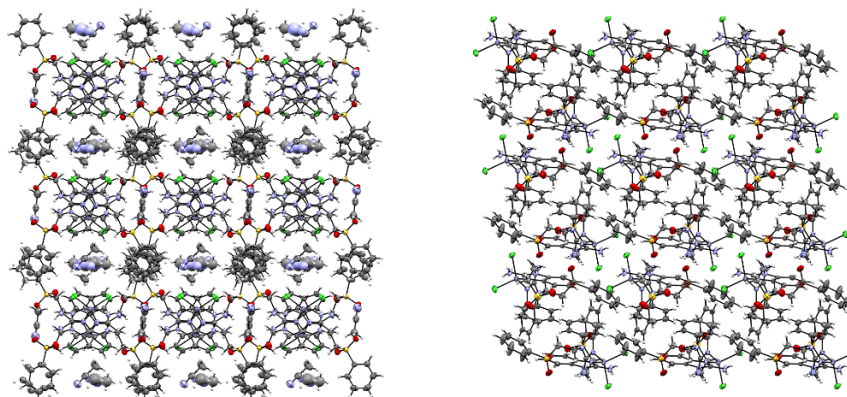


Figura 41: Arreglos cristalinos desde el eje c correspondientes al compuesto $[Zn(sfabz)_2Cl_2]$, la estructura con moléculas de disolvente se muestra a la izquierda, a la derecha se muestra la estructura sin MeCN.

Dadas las interacciones intra e intermoleculares observadas, este compuesto cumple con las características deseables para estudiar su actividad biológica, sin embargo, la transición de arreglo cristalino sugiere que su acomodo más favorable es aquél en donde se observa el apilamiento π intramolecular y que la presencia del grupo fenilo es la causa de este arreglo espacial. También es posible observar en la estructura cristalina con moléculas de disolvente, cómo las moléculas en movimiento causan el desorden que hizo necesario resolver algunas partes en dos posiciones para obtener un valor de R% de 6.1. (fig. 26)

Estudio semicualitativo de la densidad electrónica molecular mediante Resonancia Magnética Nuclear

En RMN, la distribución de la densidad electrónica confiere diferentes valores de desplazamiento químico a cada núcleo, siempre y cuando ningún otro átomo se encuentre en el mismo ambiente químico. Por lo anterior, aun cuando los desplazamientos químicos no indican de manera cuantitativa “la cantidad” de densidad electrónica en torno a un átomo, si es posible conocer de manera semicualitativa o relativa las posiciones con mayor o menor densidad electrónica de la molécula, y se puede comparar el efecto sobre la densidad electrónica de algunos fenómenos que modifican la distribución electrónica molecular.^[62] Cada molécula es un sistema distinto, por lo que para comprenderlo mejor es necesario compararlo con sistemas parecidos para comprender la influencia de diferentes sustituyentes y sus consecuencias a nivel estérico y electrónico sobre estructuras parecidas, que para este proyecto involucra hablar del grupo de imidazoles y bencimidazoles.

El valor de los desplazamientos químicos, tanto en ^{13}C como en ^1H , dependen de la hibridación, el orden de enlace del grupo, la presencia de grupos magnéticamente anisotrópicos y la presencia de átomos electronegativos en la molécula que sean cercanos al núcleo evaluado. La influencia de estos aspectos, tanto en las moléculas orgánicas como en sus compuestos de coordinación, se puede observar en el trabajo presentado por Henderson y colaboradores para compuestos de Co ^[63], y por Costes y colaboradores para compuestos de Ni ^[64]. Se presenta en la siguiente tabla los desplazamientos químicos para algunos compuestos imidazólicos y bencimidazólicos.

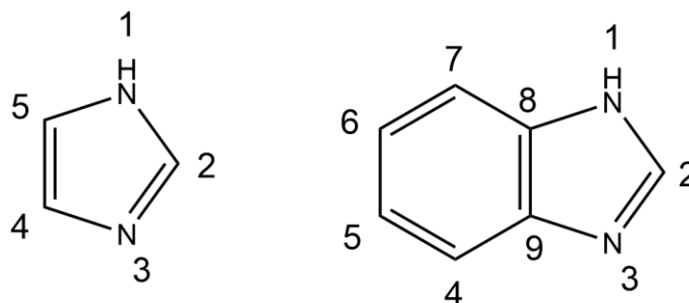


Figura 42: Numeración para los heterociclos imidazólicos y bencimidazólicos.

Tabla 8: Desplazamientos de los H (en ppm) reportados por Henderson y colaboradores^[63]. Valores en paréntesis corresponden al grupo metilo. 300 MHz, DMSO-d₆.

Compuesto	δ H2 (ppm)	δ H4 (ppm)	δ H5 (ppm)
Imidazol (iz)	7.68	7.04	7.04
[Co(NH ₃) ₅ (iz)] ³⁺	8.12	7.15	7.52
2-metilimidazol (2miz)	(2.25)	6.84	6.84
[Co(NH ₃) ₅ (2miz)] ³⁺	(2.34)	6.94	7.41

Tabla 9: Desplazamientos de los C (en ppm) reportados por Henderson y colaboradores^[63]. 75.45 MHz, 1:1 H₂O-D₂O.

Compuesto	δ C2 (ppm)	δ C4 (ppm)	δ C5 (ppm)	δ CH ₃ (ppm)
Imidazol (iz)	136.0	121.9	121.9	
2-metilimidazol (2miz)	145.7	121.4	121.4	12.54
[Co(NH ₃) ₅ (2miz)] ³⁺	149.0	127.4	119.8	12.91

En el imidazol, todos los núcleos observados, tanto para protón como para ¹³C, están únicamente influenciados por la nube π del heterociclo y la presencia de los dos N en el heterociclo. En su espectro de protón esto causa desplazamientos químicos arriba de 7 ppm y provoca que el H2 posea el desplazamiento a campo más bajo, 7.68 ppm, esta misma tendencia se observa en ¹³C, salvo que las diferencias en los desplazamientos químicos son más notorias. Al agregar un grupo metilo en posición 2 del imidazol este grupo presenta un desplazamiento químico en 2.25 ppm para ¹H y 12.54 ppm para ¹³C, debido al heterociclo, pero causa una protección de los H4 y H5 debido al efecto donador de densidad electrónica del grupo metilo, efecto inductivo. De mayor interés es lo que ocurre en las señales de ¹³C, donde provoca una protección apenas notable en los C4 y C5 respecto al imidazol, pero modifica por aproximadamente 10 ppm el desplazamiento químico del C2, ahora un C0 cuaternario.

Respecto a sus compuestos de coordinación, Lavalley y colaboradores^[65] proponen que el efecto de los centros metálicos sobre sus ligantes proviene de dos efectos: un efecto inductivo electroattractor provocado por el enlace al metal que desprotege las posiciones del heterociclo, y un efecto protector debido a la retrodonación del metal al heterociclo, condicionado a que el metal pueda presentarlo o no, como en el caso de compuestos con metales de la primera serie de transición donde no es significativamente apreciable. Respecto a estos compuestos, debido a la tautomería presente en disolución para el 2-metilimidazol, tanto los C como los H de las posiciones 4 y 5 se vuelven equivalentes para el ligante libre, lo que impide discutir sus diferencias respecto al ligante coordinado, sin embargo, se puede observar una desprotección significativa de los protones del metilo y el H5 para ambos ligantes. El efecto electroattractor del metal afecta más el desplazamiento del H5 al desplazar la densidad electrónica hacia el N3, desprotegiendo las posiciones más alejadas. Finalmente, respecto a los espectros de ¹³C, únicamente el desplazamiento hacia mayores ppm de la posición 2 puede considerarse como significativo.

Para ilustrar mejor el efecto del metal, se presenta el trabajo de Costes y colaboradores^[64] con compuestos de Ni, el ligante 7-amino-4-metil-5-aza-3-hepten-2-ona (AE) y derivados imidazólicos, en el cual se obtuvieron los espectros de protón y ¹³C de los compuestos de coordinación y los espectros de protón de los ligantes. Para inhibir el tautomerismo, se obtuvieron los espectros de protón a baja temperatura de los ligantes y sus compuestos de coordinación, reportándose únicamente las variaciones en los desplazamientos químicos ($\Delta\delta$ =compuesto de coordinación-ligante) según la siguiente tabla:

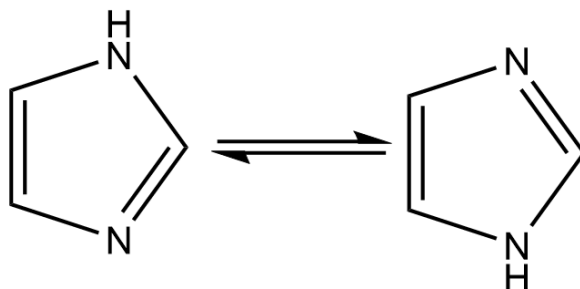


Figura 43: Tautomerismo en imidazoles.

Tabla 10: $\Delta\delta$ para los compuestos de Ni reportados por Costes. T: 203 K, 250 MHz, (CD₃)₂CO como disolvente.

Ligante imidazólico	$\Delta\delta$ H2	$\Delta\delta$ H4	$\Delta\delta$ H5	$\Delta\delta$ CH ₃
lz	0.23 ppm	-0.09 ppm	0.23 ppm	
2meiz	-	0.30 ppm	0.37 ppm	0.60 ppm

En estos compuestos se observa que, por el efecto general provocado por el centro metálico, los H de todas las posiciones sufren una desprotección, siendo únicamente la posición 4 la que apenas sufre cambio en el compuesto de imidazol. Esta misma posición sufre una mayor desprotección como efecto de la sustitución del H2 por un grupo metilo.

Desafortunadamente, en este trabajo no se obtuvieron los espectros de ¹³C para los ligantes, por lo que se recurrirá a los datos reportados en la literatura^[81, 82] para estas moléculas en estado sólido como una referencia de los desplazamientos químicos, ya que el equilibrio enamina que provoca el tautomerismo en estos heterociclos se inhibe en estado sólido o a baja temperatura, permitiendo diferenciar posiciones que el equilibrio enamina vuelve equivalentes. Se aclara que en disolución los valores de los ligantes libres pueden variar ligeramente debido a interacciones con el disolvente. En la tabla siguiente se presentan los datos para el imidazol, el 2-metilimidazol y el bencimidazol.

Tabla 11: Desplazamientos de los C (en ppm) reportados para los compuestos heterocíclicos (RMN en estado sólido) y sus compuestos de coordinación (T: 203 K, 62.5 MHz, (CD₃)₂CO como disolvente).

Compuesto	δ C2	δ C4	δ C5	δ C6	δ C7	δ C8	δ C9	Me
Imidazol	136.4	126.8	115.6					
[Ni(AE)(iz)]ClO ₄	137.4	126.8	117.8					
2-metilimidazol	144.8	125.4	115.6					13.8
[Ni(AE)(2miz)]ClO ₄	146.9	127.0	117.4					13.5
Bencimidazol (bz)	143.1	119.4	123.0	123.8	112.9	136.4	143.1	
[Ni(AE)(bz)]ClO ₄	143.4	118.5	124.3	124.3	113.6	132.7	139.5	

Si bien los autores no reportan con precisión los valores de los desplazamientos químicos para los ligantes libres, si se reporta que en los compuestos de coordinación con imidazol se observan desplazamientos de sus señales hacia frecuencias mayores, contrario a lo que ocurre con el bencimidazol, donde los carbonos cuaternarios no siguen el mismo patrón, el C2 no sufre variaciones significativas y las posiciones 8 y 9 se ven protegidas por la densidad electrónica que toman del anillo de 6 miembros.

En síntesis, los diferentes estudios aquí presentados demuestran la utilidad de la RMN para el estudio semicualitativo de la densidad electrónica molecular, particularmente para el caso de ligantes derivados de imidazoles y bencimidazoles, donde el centro metálico tiene, principalmente, un efecto inductivo electroattractor sobre la densidad electrónica de los heterociclos, el cual modifica la densidad electrónica de los ligantes.

Hipótesis

Con el fin de usar un ligante derivado de bencimidazol para sintetizar compuestos de coordinación que presenten arreglos cristalinos semejantes entre sí que permitan un estudio sistemático de sus interacciones no-covalentes, se propone como ligante al 2-amino-1-(2-etilsulfonil)etilbencimidazol (**seabz**). Se tiene como hipótesis que los compuestos de coordinación con fórmula $[M(\text{seabz})_2X_2]$ (donde M: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} o Hg^{2+} , y X: Cl, Br, NO_3 o AcO) presentarán las siguientes interacciones no-covalentes:

- Puentes de hidrógeno intramoleculares entre los protones del grupo amino y los ligantes aniónicos.
- Interacciones $\text{pI} \cdots \pi$ intramoleculares entre el O del grupo sulfona y el bencimidazol.
- Puentes de hidrógeno intermoleculares que involucren a los protones alifáticos de los ligantes.

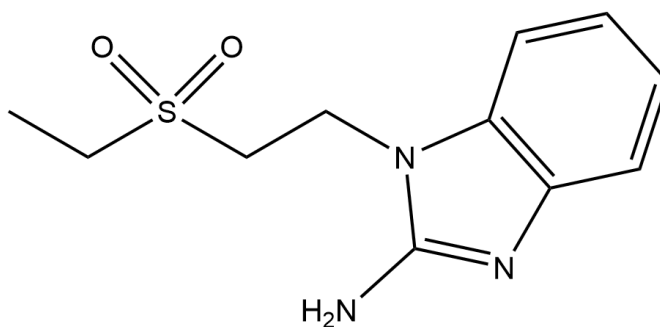


Figura 44: Estructura del ligante propuesto, 2-amino-1-(2-etilsulfonil)etilbencimidazol (seabz).

Objetivos

Objetivo Principal

Estudiar el arreglo cristalino de compuestos de coordinación con el nuevo ligante 2-amino-1-(2-etilsulfonyl)etilbencimidazol (**seabz**) y los factores estéricos y electrónicos involucrados en las interacciones no-covalentes observadas. Comparar estos resultados con los obtenidos previamente de los compuestos de coordinación del ligante **sfabz**^[38], además de sintetizar y estudiar los compuestos de Cd y Hg del ligante fenilsulfonado para completar un estudio que permita profundizar en el estudio del arreglo cristalino de ambos ligantes derivados de 2-aminobencimidazol y relacionarlos a otros ligantes sulfonados.

Objetivos particulares

- Sintetizar el ligante 2-amino-1-(2-etilsulfonyl)etilbencimidazol (**seabz**) y sus compuestos de coordinación con MnCl_2 y los cloruros, bromuros, nitratos y acetatos de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} .
- Sintetizar compuestos de coordinación con el ligante 2-amino-1-(2-fenilsulfonyl)etilbencimidazol (**sfabz**) a partir de MnCl_2 y los cloruros, bromuros, nitratos y acetatos de Cd^{2+} y Hg^{2+} .
- Caracterizar los compuestos obtenidos mediante técnicas analíticas, espectrofotométricas y magnéticas.
- Obtener monocristales de los compuestos sintetizados y realizar el análisis estructural mediante difracción de rayos X de monocristal.
- Analizar la información obtenida mediante las técnicas anteriores en búsqueda de los factores geométricos y electrónicos que favorezcan las interacciones no-covalentes observadas.
- Comparar en términos de su geometría, ambiente electrónico y arreglos cristalinos a los compuestos de coordinación obtenidos con los ligantes **seabz** y **sfabz** para determinar la influencia del cambio en el sustituyente sulfonado y obtener información que permita comprender las causas de su arreglo cristalino.

Sección Experimental

Reactivos

Para la síntesis de los ligantes se utilizaron como reactivos el 2-aminobencimidazol (97%), la fenilvinilsulfona (99%) y la etilvinilsulfona (99%), los cuales se obtuvieron de Sigma-Aldrich. Las sales metálicas $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (97%), CuBr_2 (98%), $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (98.3%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (100%), $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (100%), $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (100%), $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (97%), ZnBr_2 (>97%), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (100%), HgCl_2 (98%), $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ (99%) y $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (97%) fueron adquiridas de J.T. Baker, las sales metálicas $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ (98%), CoBr_2 (99%), ZnCl_2 (>97%), HgBr_2 (99.998%) y $\text{CdCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (98%) fueron adquiridas de Sigma Aldrich, en tanto la sal $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ fue adquirida de Mallinckrodt Chemical Works, la sal $\text{NiBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (99%) fue adquirida de Merck, la sal $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (100%) de Productos químicos Monterrey S.A., la sal $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ fue adquirida de Química Barsa y finalmente la sal $\text{Cd}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fue adquirida de RP Química.

Todos los disolventes fueron adquiridos de J.T. Baker, grado analítico y ninguna sustancia usada fue purificada previamente a su uso.

Síntesis del ligante 2-amino-1-(2-etilsulfonil)etilbencimidazol (**seabz**).

Se midieron y pesaron cantidades equimolares de etilvinilsulfona (4.768×10^{-3} mol/0.5 mL) y 2-aminobencimidazol (4.768×10^{-3} mol/0.6376 g); el 2-aminobencimidazol se colocó en un matraz bola de fondo plano con 10 mL de acetonitrilo y se sometió a agitación hasta su disolución, quedando un poco del sólido, tras lo cual se añadió la etilvinilsulfona. El sistema se sometió a calentamiento a reflujo por 30 minutos, realizando una cromatografía en capa fina cada 10 minutos para comprobar el avance de la reacción, y una vez terminado el tiempo de reacción se dejó evaporar el disolvente casi a sequedad y se filtró. El producto filtrado se lavó con acetato de etilo, tras lo cual se dejó secar y se almacenó. El precipitado obtenido es color beige claro. Se obtuvieron monocristales por recristalización a evaporación lenta del compuesto en metanol. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:51.27/51.24, H: 5.93/6.06, N: 16.35/16.30 y S: 12.50/12.44. Fórmula mínima: $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Rendimiento: 65.69%

Síntesis del ligante 2-amino-1-(2-fenilsulfonil)etilbencimidazol (**sfabz**).

Se siguió el protocolo previamente reportado.^[38]

Síntesis general de los compuestos de coordinación.

La síntesis general de los compuestos de coordinación consiste en pesar dos equivalentes de ligante sulfonado (5×10^{-4} mol/0.1507 g para **sfabz** y 0.1267 g para

seabz) y uno de sal metálica (2.5×10^{-4} mol) y disolver la sal en 20 mL de etanol dentro de un matraz bola de fondo plano, una vez disuelta la sal, añadir el ligante y someter la reacción a calentamiento a reflujo, tras lo cual se deja enfriar y se filtra el precipitado obtenido, lavándose con 5 mL de etanol frío.

Síntesis del compuesto $[\text{Mn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0495 g (2.5×10^{-4} mol) de $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color beige. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:40.46/40.62, H: 5.03/4.96, N: 12.86/12.92 y S: 9.19/9.86. Fórmula mínima: $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_5\text{S}_2\text{MnCl}_2$. Rendimiento: 69.89 %

Síntesis del compuesto $[\text{Co}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0598 g (2.5×10^{-4} mol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color azul. Se obtuvieron monocristales por recristalización a evaporación lenta del compuesto en acetona. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:40.33/40.37, H: 4.91/4.93, N: 13.26/12.84 y S: 9.11/9.80. Fórmula mínima: $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_5\text{S}_2\text{CoCl}_2$. Rendimiento: 97.57 %

Síntesis del compuesto $[\text{Ni}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0594 g (2.5×10^{-4} mol) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color azul turquesa. Se obtuvieron monocristales por recristalización a evaporación lenta del compuesto en acetona. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:39.69/39.31, H: 4.82/5.10, N: 12.56/12.50 y S: 8.80/9.54. Fórmula mínima: $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{NiCl}_2$. Rendimiento: 88.93 %

Síntesis del compuesto $[\text{Cu}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$.

Para la obtención del compuesto mononuclear de color café oscuro, en primera instancia, se sigue el mismo procedimiento de la síntesis general, se pesan 0.0426 g (2.5×10^{-4} mol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y 0.1267 g (5×10^{-4} mol) del ligante seabz y se somete la mezcla a reflujo por media hora. Para obtener este producto, se evapora disolvente casi a sequedad y posteriormente se filtra y lava. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:39.17/39.11, H: 5.44/5.08, N: 12.68/12.45 y S: 7.97/9.47. Fórmula mínima: $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{CuCl}_2$. Rendimiento: 79.55 %

Síntesis del compuesto $[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0341 g (2.5×10^{-4} mol) de ZnCl_2 y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es color blanco. Se obtuvieron monocristales por

recristalización a evaporación lenta del compuesto en acetonitrilo. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:40.02/39.98, H: 5.46/4.88, N: 13.12/12.72 y S: 9.08/9.70. Fórmula mínima: $C_{22}H_{32}N_6O_5S_2ZnCl_2$. Rendimiento: 78.89 %

Síntesis del compuesto $[Cu_4(seabz)_4(\mu^4-O)(\mu-Cl)_6]$.

Para la obtención del compuesto tetranuclear de color ocre oscuro se usa el mismo disolvente y la misma cantidad de este. Para esta reacción, la relación molar del ligante y la sal metálica es 1:1, es decir, se pesan 0.0852 g (5×10^{-4} mol) de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ y 0.1267 g (5×10^{-4} mol) del ligante seabz y se somete la mezcla a agitación sin calentamiento por 1 hora. Cuando la relación ligante : sal metálica es 2:1 en las mismas condiciones de reacción, se obtiene una mezcla de este compuesto y el compuesto $[Cu(seabz)_2Cl_2]$. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:42.38/42.38, H: 3.29/3.58, N: 9.96/9.96 y S: 7.52/7.60. Fórmula mínima: $C_{44}H_{60}N_{12}O_9S_4Cu_4Cl_6$. Rendimiento: 42.31 %

Síntesis del compuesto $[Cd(seabz)_2Cl_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0572 g (2.5×10^{-4} mol) de $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color blanco. Se obtuvieron monocristales por recristalización a evaporación lenta del compuesto en acetonitrilo. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:37.96/37.80, H: 4.77/4.47, N: 11.73/12.02 y S: 8.13/9.18. Fórmula mínima: $C_{22}H_{31}N_6O_{4.5}S_2CdCl_2$. Rendimiento: 88.89 %

Síntesis del compuesto $[Hg(seabz)_2Cl_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0678 g (2.5×10^{-4} mol) de $HgCl_2$ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color blanco. Se obtuvieron monocristales por recristalización a evaporación lenta del compuesto en acetonitrilo. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:33.95/33.96, H: 4.28/3.89, N: 10.73/10.80 y S: 7.08/8.24. Fórmula mínima: $C_{22}H_{30}N_6O_4S_2HgCl_2$. Rendimiento: 68.08 %

Síntesis del compuesto $[Co(seabz)_2Br_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0547 g (2.5×10^{-4} mol) de $CoBr_2$ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color azul. Se obtuvieron monocristales por recristalización a evaporación lenta del compuesto en acetona. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:36.25/36.43, H: 4.09/4.17, N: 12.16/11.59 y S: 8.10/8.84. Fórmula mínima: $C_{22}H_{30}N_6O_4S_2CoBr_2$. Rendimiento: 93.67 %

Síntesis del compuesto $[Ni(seabz)_2Br_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0681 g (2.5×10^{-4} mol) de $\text{NiBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color verde. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:33.97/34.31, H: 4.11/4.58, N: 11.25/10.91 y S: 7.84/8.37. Fórmula mínima: $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{N}_6\text{O}_{6.5}\text{S}_2\text{NiBr}_2$. Rendimiento: 68.90 %

Síntesis del compuesto $[\text{Cu}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0558 g (2.5×10^{-4} mol) de CuBr_2 y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora, en este caso se evapora el disolvente casi a sequedad. El precipitado obtenido es de color café oscuro. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:36.40/36.20, H: 4.46/4.14, N: 11.66/11.51 y S: 8.18/8.79. Fórmula mínima: $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2\text{CuBr}_2$. Rendimiento: 81.33 %

Síntesis del compuesto $[\text{Cu}_4(\text{seabz})_4(\mu^4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6]$.

Para la obtención del compuesto tetranuclear de color café se usa el mismo disolvente y la misma cantidad de éste. Para esta reacción, la relación molar del ligante y la sal metálica es 1:1, es decir, se pesan 0.1117 g (5×10^{-4} mol) de CuBr_2 y 0.1267 g (5×10^{-4} mol) del ligante seabz y se somete la mezcla a agitación con calentamiento a 45°C por media hora. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:42.38/42.38, H: 3.29/3.58, N: 9.96/9.96 y S: 7.52/7.60. Fórmula mínima: $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{N}_{12}\text{O}_{11}\text{S}_4\text{Cu}_4\text{Br}_6$. Rendimiento: 46.55 %

Cuando la relación ligante-sal metálica es 2:1 en las mismas condiciones de reacción, se obtiene una mezcla de este compuesto y el compuesto $[\text{Cu}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$ que no es posible separar.

Síntesis del compuesto $[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0563 g (2.5×10^{-4} mol) de ZnBr_2 y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color blanco. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:35.87/36.11, H: 3.86/4.13, N: 11.90/11.48 y S: 7.62/8.76. Fórmula mínima: $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2\text{ZnBr}_2$. Rendimiento: 92.14 %

Síntesis del compuesto $[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0861 g (2.5×10^{-4} mol) de $\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color blanco. Se obtuvieron monocristales por recristalización a evaporación lenta del compuesto en acetona. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:33.91/33.93, H: 3.95/3.88, N: 11.03/10.79 y S: 7.47/8.23. Fórmula mínima: $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_{4.5}\text{S}_2\text{CdBr}_2$. Rendimiento: 88.96 %

Síntesis del compuesto [Hg(seabz)₂Br₂].

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0901 g (2.5×10^{-4} mol) de HgBr₂ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color blanco. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:29.83/30.16, H: 3.55/3.57, N: 9.73/9.59 y S: 6.74/7.32. Fórmula mínima: C₂₂H₃₁N₆O_{4.5}S₂HgBr₂. Rendimiento: 83.24 %

Síntesis del compuesto [Co(seabz)₂(NO₃)₂].

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0728 g (2.5×10^{-4} mol) de Co(NO₃)₂·6 H₂O y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color púrpura. Se obtuvieron monocristales por recristalización a evaporación lenta del compuesto en acetona. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:37.99/37.82, H: 4.38/4.47, N: 16.25/16.04 y S: 8.58/9.18. Fórmula mínima: C₂₂H₃₁N₈O_{10.5}S₂Co. Rendimiento: 76.45 %

Síntesis del compuesto [Ni(seabz)₂(NO₃)₂].

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0727 g (2.5×10^{-4} mol) de Ni(NO₃)₂·6 H₂O y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color verde claro. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:37.56/37.36, H: 4.38/4.56, N: 16.20/15.84 y S: 8.20/9.07. Fórmula mínima: C₂₂H₃₂N₈O₁₁S₂Ni. Rendimiento: 82.15 %

Síntesis del compuesto [Cu(seabz)₂(NO₃)₂].

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0581 g (2.5×10^{-4} mol) de Cu(NO₃)₂·2.5 H₂O y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color verde olivo. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:37.17/37.10, H: 4.65/4.59, N: 15.57/15.73 y S: 8.74/9.01. Fórmula mínima: C₂₂H₃₂N₈O₁₁S₂Cu. Rendimiento: 67.43 %

Síntesis del compuesto [Zn(seabz)₂(NO₃)₂].

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0744 g (2.5×10^{-4} mol) de Zn(NO₃)₂·6 H₂O y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color blanco. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:37.47/37.48, H: 4.30/4.43, N: 15.37/15.89 y S: 8.33/9.10. Fórmula mínima: C₂₂H₃₁N₈O_{10.5}S₂Zn. Rendimiento: 47.09 %

Síntesis del compuesto [Cd(seabz)₂(NO₃)₂].

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0771 g (2.5×10^{-4} mol) de Cd(NO₃)₂·4 H₂O y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color blanco. Análisis elemental (%exp./%calc.):

C:35.50/35.64, H: 3.90/4.42, N: 14.44/14.46 y S: 7.62/8.27. Fórmula mínima: $C_{23}H_{34}N_8O_{11}S_2Cd$. Rendimiento: 71.55 %

Síntesis del compuesto $[Co(seabz)_2(AcO)_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0623 g (2.5×10^{-4} mol) de $Co(AcO)_2 \cdot 4 H_2O$ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color indigo. Se obtuvieron monocristales por recristalización a evaporación lenta del compuesto en una mezcla EtOH/acetona 1:1. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:44.83/45.08, H: 5.17/5.38, N: 12.40/12.13 y S: 8.86/8.26. Fórmula mínima: $C_{26}H_{37}N_6O_{8.5}S_2Co$. Rendimiento: 65.97 %

Síntesis del compuesto $[Ni(seabz)_2(AcO)_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0622 g (2.5×10^{-4} mol) de $Ni(AcO)_2 \cdot 4 H_2O$ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color verde claro. Se obtuvieron monocristales a partir de evaporación lenta de las aguas madres a las cuales se añadió 5 mL de metanol. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:44.91/45.10, H: 5.78/5.39, N: 11.79/12.14 y S: 8.38/9.26. Fórmula mínima: $C_{26}H_{37}N_6O_{8.5}S_2Ni$. Rendimiento: 89.45 %

Síntesis del compuesto $[Cu(seabz)_2(AcO)_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0499 g (2.5×10^{-4} mol) de $Cu(AcO)_2 \cdot H_2O$ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color verde. Se obtuvieron monocristales a partir de evaporación lenta de las aguas madre. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:44.52/44.21, H: 6.05/5.423, N: 11.41/11.90 y S: 7.76/9.08. Fórmula mínima: $C_{26}H_{38}N_6O_9S_2Cu$. Rendimiento: 30.73 %

Síntesis del compuesto $[Zn(seabz)_2(AcO)_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0549 g (2.5×10^{-4} mol) de $Zn(AcO)_2 \cdot 2 H_2O$ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color blanco. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:45.04/45.25, H: 5.26/5.26, N: 12.24/12.18 y S: 8.62/9.29. Fórmula mínima: $C_{26}H_{36}N_6O_8S_2Zn$. Rendimiento: 68.53 %

Síntesis del compuesto $[Cd(seabz)_2(AcO)_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0621 g (2.5×10^{-4} mol) de $Cd(AcO)_2 \cdot H_2O$ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color blanco. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:42.09/42.36, H: 4.92/4.92, N: 11.51/11.40 y S: 7.95/8.70. Fórmula mínima: $C_{26}H_{36}N_6O_8S_2Cd$. Rendimiento: 73.34 %

Síntesis del compuesto $[\text{Mn}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0495 g (2.5×10^{-4} mol) de $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color beige. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:49.29/49.46, H: 4.09/4.15, N: 11.84/11.54 y S: 8.64/8.78. Fórmula mínima: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2\text{MnCl}_2$. Rendimiento: 68.78 %

Síntesis del compuesto $[\text{Cd}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0572 g (2.5×10^{-4} mol) de $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color blanco. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:46.10/45.84, H: 3.88/3.85, N: 10.82/10.69 y S: 7.21/8.16. Fórmula mínima: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2\text{CdCl}_2$. Rendimiento: 89.60 %

Síntesis del compuesto $[\text{Hg}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0679 g (2.5×10^{-4} mol) de HgCl_2 y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color blanco. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:41.10/41.22, H: 3.35/3.46, N: 9.91/9.61 y S: 6.40/7.34. Fórmula mínima: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2\text{HgCl}_2$. Rendimiento: 93.35 %

Síntesis del compuesto $[\text{Cd}(\text{sfabz})_2\text{Br}_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0861 g (2.5×10^{-4} mol) de $\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color blanco. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:41.33/41.58, H: 3.35/3.55, N: 10.31/10.17 y S: 6.81/7.16. Fórmula mínima: $\text{C}_{31}\text{H}_{31.5}\text{N}_{6.5}\text{O}_4\text{S}_2\text{CdBr}_2$. Rendimiento: 91.26 %

Síntesis del compuesto $[\text{Hg}(\text{sfabz})_2\text{Br}_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0901 g (2.5×10^{-4} mol) de HgBr_2 y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color blanco. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:37.38/37.41, H: 3.06/3.14, N: 8.94/8.73 y S: 5.77/6.66. Fórmula mínima: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2\text{HgBr}_2$. Rendimiento: 92.17 %

Síntesis del compuesto $[\text{Cd}(\text{sfabz})_2(\text{NO}_3)_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0771 g (2.5×10^{-4} mol) de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color blanco. Análisis elemental (%exp./%calc.):

C:42.93/42.94, H: 3.48/3.60, N: 13.79/13.35 y S: 7.30/7.64. Fórmula mínima: $C_{22}H_{30}N_8O_{10}S_2Cd$. Rendimiento: 87.18 %

Síntesis del compuesto $[Cd(sfabz)_2(AcO)_2]$.

Se sigue el procedimiento general descrito anteriormente, pesando 0.0797 g (2.5×10^{-4} mol) de $Cd(AcO)_2 \cdot H_2O$ y sometiendo la mezcla a reflujo por media hora. El precipitado obtenido es de color blanco. Análisis elemental (%exp./%calc.): C:48.85/48.72, H: 4.22/4.50, N: 10.69/10.55 y S: 7.30/7.43. Fórmula mínima: $C_{31}H_{32.5}N_{6.5}O_8S_2Cd$. Rendimiento: 75.74 %

Obtención de monocristales.

Las aguas madre producto de la reacción de síntesis o una disolución de los compuestos en disolvente apropiado, generalmente acetona, se coloca en un vial pequeño o vaso de precipitado de 30 mL de vidrio perfectamente limpio, el cual se tapa con papel Parafilm que se perfora con una aguja limpia y se deja evaporar lentamente el disolvente.

Sólo de los compuestos $[Ni(seabz)_2(AcO)_2]$ y $[Cu(seabz)_2(AcO)_2]$ pudieron obtenerse monocristales a partir de las aguas madre de las reacciones, el resto de los monocristales fue obtenido por recristalización.

Mediciones físicas.

Todas las técnicas realizadas a los compuestos sintetizados se hicieron empleando los precipitados obtenidos, con excepción del compuesto $[Cu(seabz)_2(AcO)_2]$, del cual se obtuvieron cristales al día siguiente de su síntesis y se usaron estos cristales molidos.

La caracterización de los compuestos realizados durante el presente trabajo requirió el uso de técnicas espectroscópicas y analíticas varias: la susceptibilidad magnética y la espectroscopía electrónica (UV-Vis-IR cercano) fueron realizadas con los equipos pertenecientes al laboratorio 211 de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, la resonancia magnética nuclear, la espectroscopía de infrarrojo y el análisis elemental fueron realizadas con los equipos pertenecientes a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y la Industria (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM. Las obtenciones de estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X fueron realizadas en la USAI, de la Facultad de Química de la UNAM y en el Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV-Zacatenco).

Los equipos y parámetros usados para las diferentes técnicas realizadas en la USAII fueron: para la espectroscopía de infrarrojo, un espectrofotómetro FT-IR/FT-FIR spectrum 400, realizando un barrido de 4000-400 cm^{-1} , para el análisis elemental, un analizador Fisons EA 1180 usando estándares de sulfanilamida, y para los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C un equipo VARIAN Unity Inova a una frecuencia de 400 MHz para ^1H y 100 MHz para ^{13}C , usando DMSO-d_6 como disolvente, informando las señales en δ (ppm) referidas al tetrametilsilano (TMS).

Los resultados de análisis elemental se realizaron a partir de los precipitados obtenidos de la reacción de síntesis, ya que la cantidad de monocristales obtenidos de los compuestos no fue suficiente.

Para las técnicas realizadas en el laboratorio 211: los espectros electrónicos por reflectancia difusa de sólidos o en disolución (a una concentración de 0.001 mol/L) fueron realizados en un espectrofotómetro Cary-5000 (Varian), realizando un barrido de 40000-5000 cm^{-1} , y las mediciones de susceptibilidad magnética fueron realizadas en una balanza Sherwood Scientific empleando el método de Gouy a una temperatura de 298.15 K.

Las ecuaciones usadas para el cálculo del momento magnético efectivo de todos los compuestos en los que se realizó esta técnica se presentan a continuación.

$$\chi_g = \frac{[C \times h \times (R - R_0)]}{[10^9 \times (m - m_0)]}$$

$$\chi_{corr} = \chi_g \times MM \times \sum D$$

$$\mu_{ef} = 2.84 \times \sqrt{(\chi_{corr} \times T)}$$

Donde:

χ_g : Susceptibilidad Magnética	C: Constante de la balanza
h: Altura de la muestra en el tubo	R: Lectura de la balanza con muestra
R_0 : Lectura de la balanza del tubo	m: Masa del tubo lleno
m_0 : Masa del tubo vacío	χ_{corr} : Susceptibilidad Magnética corregida
MM: Masa molar del compuesto	D: Correcciones diamagnéticas
μ_{ef} : Momento magnético efectivo	T: Temperatura del experimento

Cristalografía.

La colección de datos del compuesto $[\text{Zn}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2] \cdot x \text{MeCN}$ se realizó en un difractorómetro Bruker D8 Venture λ -geometry con una fuente de radiación de Mo-K α ($\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$), perteneciente al Instituto de Química de la UNAM, a $150 \pm 2 \text{ K}$.

La colección de datos de los compuestos $[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Hg}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$ se realizó en un difractorómetro SMART APEX I (Bruker AXS) con una fuente de radiación de Mo-K α ($\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$), perteneciente al Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV), a 298.15 K .

La colección de datos de difracción de rayos X de monocristal del resto de los compuestos se llevó a cabo en un difractorómetro Oxford Diffraction Gemini A con una fuente de radiación de Cu-K α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) para los compuestos $[\text{Co}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$ y $[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$, y de Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) para los demás, perteneciente a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y la Industria (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM, a $130 \pm 2 \text{ K}$.

Todas las estructuras se resolvieron por métodos directos usando el paquete SHELXS-2012 y refinadas con una aproximación anisotrópica para todos los átomos a excepción de los hidrógenos usando el programa SHELXL-2014/7. Todos los átomos de H de los compuestos de coordinación fueron posicionados geoméricamente sobre los átomos enlazados a ellos según el tipo de átomo y geometría correspondientes.^[66-68]

Resumen de los resultados obtenidos de los espectros de RMN

Ligante seabz: δ 7.13 y 7.15 (H4 y H7, dd, $J = 7.4, 1.2 \text{ Hz}$, 2H), 6.94 (H6, td, $J = 7.4, 1.2 \text{ Hz}$, 1H), 6.88 (H5, td, $J = 7.4, 1.2 \text{ Hz}$, 2H), 6.48 (H10, s, 2H), 4.39 (H11, d, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H), 3.46 (H12, t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H), 3.08 (H16, q, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2H), 1.15 (H17, t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2H).

$[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$: δ 7.32 (H10, s, 2H), δ 7.28 y 7.26 (H4 y H7, m, 2H), δ 7.01 y 6.99 (H5 y H6, m, 2H), δ 4.49 (H11, t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2H), δ 3.55 (H12, t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2H), δ 3.14 (H16, q, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2H), δ 1.17 (H17, t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3H).

$[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$: δ 7.33 (H4, dd, $J = 6.4, 2.3 \text{ Hz}$, 1H), δ 7.22 (H7, dd, $J = 6.0, 2.2 \text{ Hz}$, 1H), δ 6.98 y 6.97 (H5 y H6, m, 2H), δ 6.86 (H10, s, 2H), δ 4.42 (H11, t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2H), δ 3.48 (H12, t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2H), δ 3.12 (H16, q, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2H), δ 1.16 (H17, t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3H).

$[\text{Hg}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$: δ 7.29 y 7.28 (H4 y H7, m, 2H), δ 7.13 (H10, s, 2H), δ 7.02 (H5 y H6, m, 2H), δ 4.46 (H11, t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2H), δ 3.52 (H12, t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2H), δ 3.13 (H16, q, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2H), δ 1.16 (H17, t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3H)

Ligante sfabz: δ 7.86 (H17, d, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2H), 7.71 (H19, t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 1H), 7.58 (H18, t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2H), 7.05 (H4, d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H), 6.89 (H5, t, $J = 7.5, 1 \text{ Hz}$), 6.79

(H6, t, J= 7.5 Hz, 1H), 6.74 (H7, d, J= 7.5 Hz, 1H), 6.43 (H10, s, 2H), 4.28 (H11, t, J= 7.0 Hz, 2H), 3.72 (H12, t, J= 7.0 Hz, 2H).

[Zn(sfabz)₂Cl₂]: δ 7.84 (H17, m, Hz, 2H), δ 7.67 (H19, m, 1H), δ 7.55 (H18, m, 2H), δ 7.21 (H4 y H10, s, 3H), δ 6.94, 6.92 y 6.92 (H5, H6 y H7, m, 3H), δ 4.40 (H11, t, J= 6.8 Hz, 2H), δ 3.81 (H12, t, J= 6.8 Hz, 2H).

[Cd(sfabz)₂Cl₂]: δ 7.85 (H17, d, J= 7.4 Hz, 2H), δ 7.69 (H19, t, J= 7.4 Hz, 1H), δ 7.58 (H18, t, J=7.4 Hz, 2H), δ 7.22 (H4, d, J= 7.5 Hz, 1H), δ 6.92 (H5, t, J=7.5, 1H), δ 6.85 (H6, t, J = 7.5 Hz, 1H), δ 6.82 (H7, d, J = 7.5 Hz, 1H), δ 6.75 (H10, s, 2H), δ 4.32 (H11, t, J = 6.9 Hz, 2H), δ 3.74 (H12, t, J = 6.9 Hz, 2H).

[Hg(sfabz)₂Cl₂]: δ 7.85 (H17, d, J= 7.4 Hz, 2H), δ 7.63 (H19, t, J= 7.4 Hz, 1H), δ 7.52 (H18, t, J= 7.4 Hz, 2H), δ 7.22 (H4, d, J= 7.6 Hz, 1H), δ 7.12 (H10, s, 2H), δ 6.98, 6.94 y 6.94 (H5, H6 y H7, m, 3H), δ 4.39 (H11, t, J = 6.7 Hz, 1H), δ 3.81 (H12, t, J = 6.7 Hz, 1H).

Resultados y Discusión

Para una presentación más clara de los resultados obtenidos durante este trabajo, éstos se expondrán en tres secciones: el efecto de la coordinación sobre los ligantes bencimidazólicos, el análisis espectroscópico y estructural de la geometría que adopta el centro metálico y el modo de coordinación de los ligantes, y, finalmente, el análisis de la estructura molecular completa y sus interacciones no-covalentes; por lo que la información cristalográfica y la caracterización espectroscópica se discutirán de acuerdo al tema que se aborde.

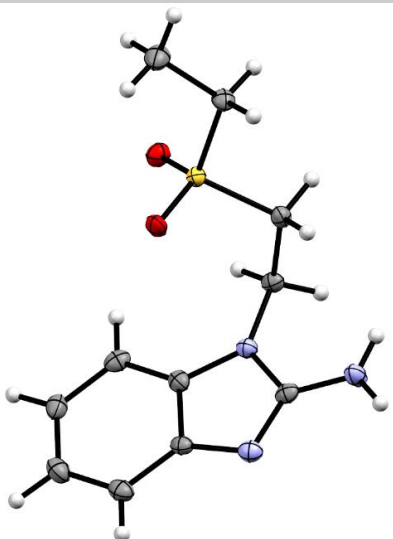
Efecto electrónico de la coordinación en los ligantes bencimidazólicos

Estructura cristalina de los ligantes sulfonados

En la estructura del ligante seabz todos los grupos funcionales pueden establecer interacciones que afecten su espectroscopía como también puede deberse a la coordinación, especialmente los grupos polares amino y sulfona. El análisis de la estructura cristalina de los ligantes permite conocer si, independientemente a su coordinación, el ligante podría establecer interacciones no-covalentes que modifiquen su espectroscopía de IR, permitiendo descartar la coordinación de dichos grupos funcionales al centro metálico, por lo que a continuación se presenta la estructura cristalina y la información cristalográfica del ligante **seabz**.

Tabla 12: Información cristalográfica y estructura cristalina del ligante seabz.

Estructura cristalina del ligante seabz .	
Fórmula del cristal	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₂ S
Grupo espacial	P 2 ₁ /n
A	5.6408 (8) Å
B	18.4530 (3) Å
C	11.1532 (15) Å
A	90°
B	97.747 (13)°
Γ	90°
Volumen de celda	1150.3 (3) Å ³
Z	4
R%	5.27
wR ² reflexiones	0.1255
Temp. de experimento	130 (2) K
Sistema cristalino	Monoclínico
Λ	0.71073 Å
Densidad (calculada)	1.463 mg/m ³



En la estructura cristalina del ligante no se observan interacciones no-covalentes intramoleculares, sin embargo, su arreglo cristalino se estabiliza principalmente por

puentes de hidrógeno donde el N3 y los oxígenos del grupo sulfona actúan como aceptores y los grupos amino, metilenos y metilo actúan como donadores. Con base en estos datos se sabe que el grupo amino del ligante podría modificar la longitud de onda a la que vibran sus enlaces N-H debido a interacciones de puentes de hidrógeno. Solo los oxígenos del grupo sulfona y el N3 del anillo de bencimidazol tienen carácter básico para actuar como átomos donadores para la coordinación del ligante. (fig. 45)

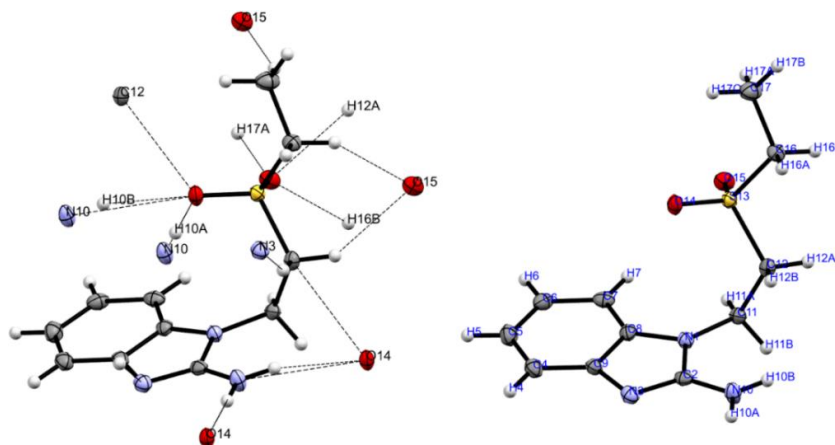


Figura 45: Interacciones intermoleculares en el arreglo cristalino del ligante seabz con la numeración del ligante.

Por su parte, el ligante fenilsulfonado **sfabz**, retomado^[38] en este trabajo, presenta la siguiente estructura cristalina e información cristalográfica.

Tabla 13: Estructura cristalina e información cristalográfica del ligante sfabz.

Estructura cristalina del ligante sfabz .	
Fórmula del cristal	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂ S
Grupo espacial	P 2 ₁ /n
A	9.9313 (12) Å
B	5.4217 (5) Å
C	26.904 (3) Å
A	90°
B	99.497 (12)°
Γ	90°
Volumen de celda	1428.8 (3) Å ³
Z	4
R%	4.45
wR ² reflexiones	0.1020
Temp. de experimento	130 (2) K
Sistema cristalino	Monoclínico
λ	0.71073 Å
Densidad (calculada)	1.401 mg/m ³

Este ligante también presenta los grupos sulfona y amino cuyas interacciones pueden presentarse en su espectroscopía, además del grupo fenilo que posee gran

importancia en el arreglo cristalino de sus compuestos de coordinación. El ligante tampoco presenta interacciones intramoleculares en su arreglo cristalino, siendo únicamente puentes de hidrógeno intermoleculares los responsables de éste. Se observa que, al igual que en el ligante etilsulfonado, el N3 del bencimidazol y el grupo sulfona son los que establecen estos puentes de hidrógeno como aceptores, mientras que el grupo amino y los metilenos funcionan como donadores. En este ligante, el sustituyente fenilo no participa en interacciones intermoleculares. (fig. 46)

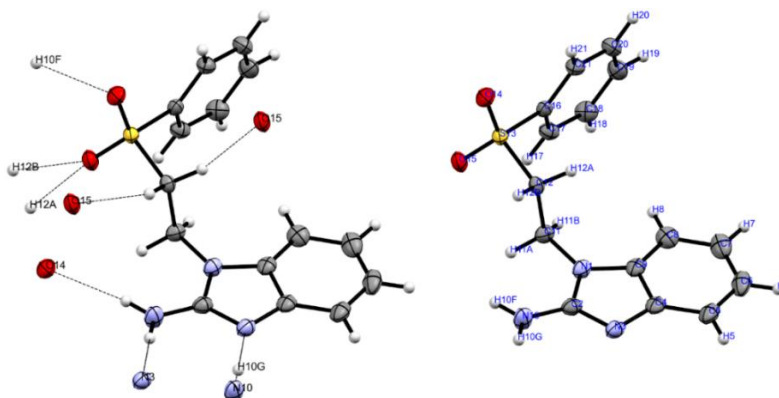


Figura 46: Interacciones no-covalentes en la estructura cristalina del ligante seabz.

Caracterización de los ligantes sulfonados

La espectroscopía de infrarrojo permite determinar la presencia de diferentes grupos de átomos mediante la vibración de sus enlaces a determinados intervalos de número de onda, los cuales dependen de la fuerza del enlace químico al que estén asociadas y su geometría; cuando un grupo de átomos forma un nuevo enlace o una interacción no-covalente con otro átomo se modifica su simetría original y, por consiguiente, se observan cambios en su espectro de infrarrojo. Este hecho permite emplear la espectroscopía de IR como una herramienta para estudiar de qué manera afecta al ligante su coordinación al centro metálico mediante la comparación del espectro del ligante contra el de sus compuestos de coordinación. Todos los espectros realizados se obtuvieron usando la técnica de ATR. Se presenta en primer lugar el nuevo ligante etilsulfonado **seabz**.

En el espectro del bencimidazol N1 sustituido, se observan las bandas correspondientes a los grupos metilo, metileno y sulfona. La sustitución no afecta al grupo amino, se observan dos finas bandas asignadas a los estiramientos simétrico (3373 cm^{-1}) y asimétrico (3460 cm^{-1}) de los enlaces N-H.

Tabla 14: Asignaciones del espectro de IR del ligante seabz [69]

Compuesto	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{+}}$ $\rho(\text{NH}_2)_{\text{+}}$ $\nu(\text{C}2\text{N}3)$	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{+}}$ $\rho(\text{NH}_2)_{\text{+}}$ $\nu(\text{C}2\text{N}10)$	$\nu(\text{SO}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{SO}_2)_{\text{s}}$
Banda	1	2	3	4	5	6	7	8
Seabz (cm^{-1})	3460	3373	3295 a 3255	3056 a 2886	1639	1549	1281	1132

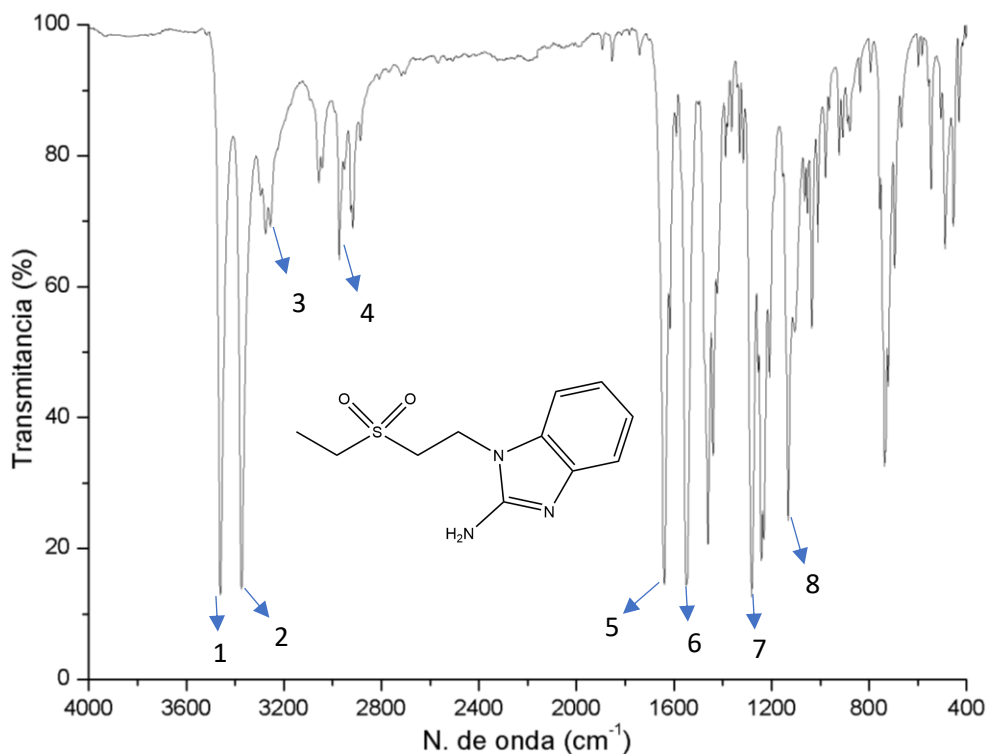


Figura 47: Espectro de IR del ligante seabz con su asignación según la tabla correspondiente.

Ahora se presenta el espectro del ligante fenilsulfonado **sfabz**.

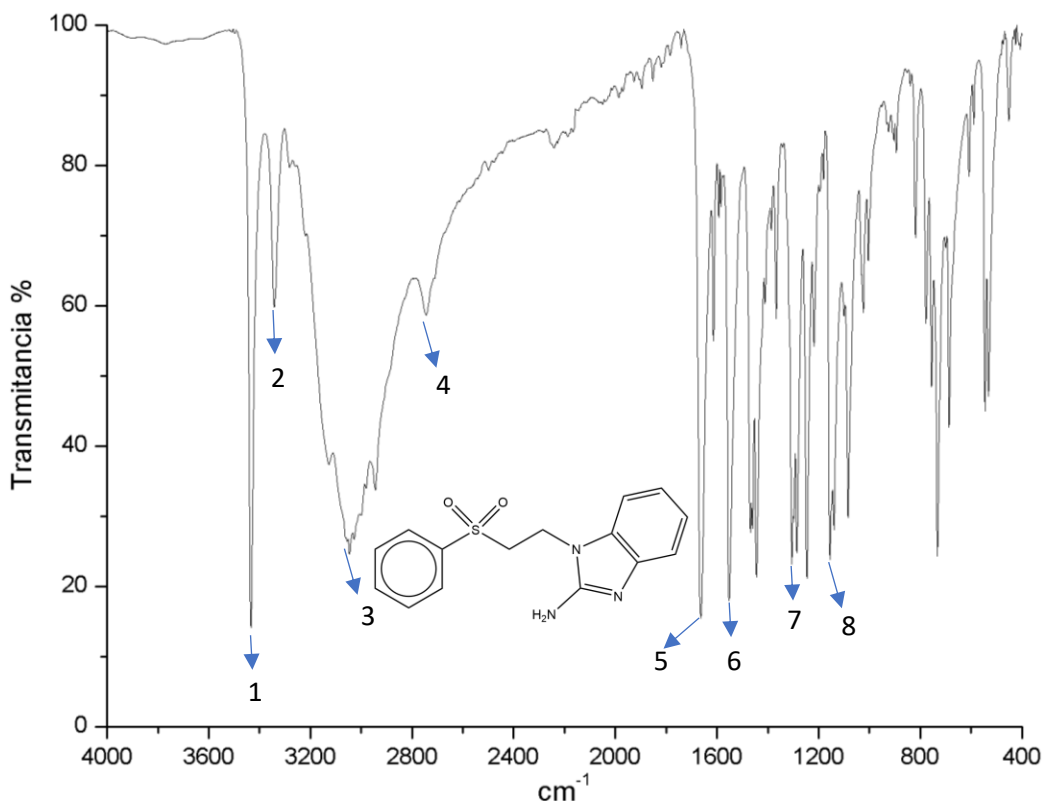


Figura 48: Espectro de IR del ligante sfabz previamente reportado con su asignación según la tabla correspondiente.

Tabla 15: Asignación de las bandas presentes en el espectro de IR del ligante sfabz. [69]

Compuesto	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})+$ $\rho(\text{NH}_2)+$ $\nu(\text{C}_2\text{N}_3)$	$\nu(\text{C}=\text{N})+$ $\rho(\text{NH}_2)+$ $\nu(\text{C}_2\text{N}_{10})$	$\nu(\text{SO}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{SO}_2)_{\text{s}}$
Banda	1	2	3	4	5	6	7	8
sfabz (cm^{-1})	3434	3341	3127 a 3046	3028 a 2944	1664	1552	1286	1140

Para el ligante fenilsulfonado **sfabz** se observan casi las mismas bandas características que en el ligante **seabz**, salvo por un aumento en la intensidad de las bandas debidas a los estiramientos C-H aromáticos (3127 a 3046 cm^{-1}), debido a los enlaces de este tipo en el grupo fenilo y un desplazamiento de la banda debida al estiramiento del enlace C=C (1664 cm^{-1}), debido este último a que en dicha banda aparecen reflejados todos los enlaces C=C de la molécula, los cuales se observan en el bencimidazol y el fenilo.

Espectroscopía de IR de los compuestos de coordinación

Se obtuvieron los espectros de IR de todos los compuestos de coordinación sintetizados, se muestra a manera de ejemplo el espectro del compuesto $[\text{Ni}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$, así como las asignaciones para todos los compuestos. Los espectros del resto de los compuestos se encuentran en la sección de anexos de este texto.

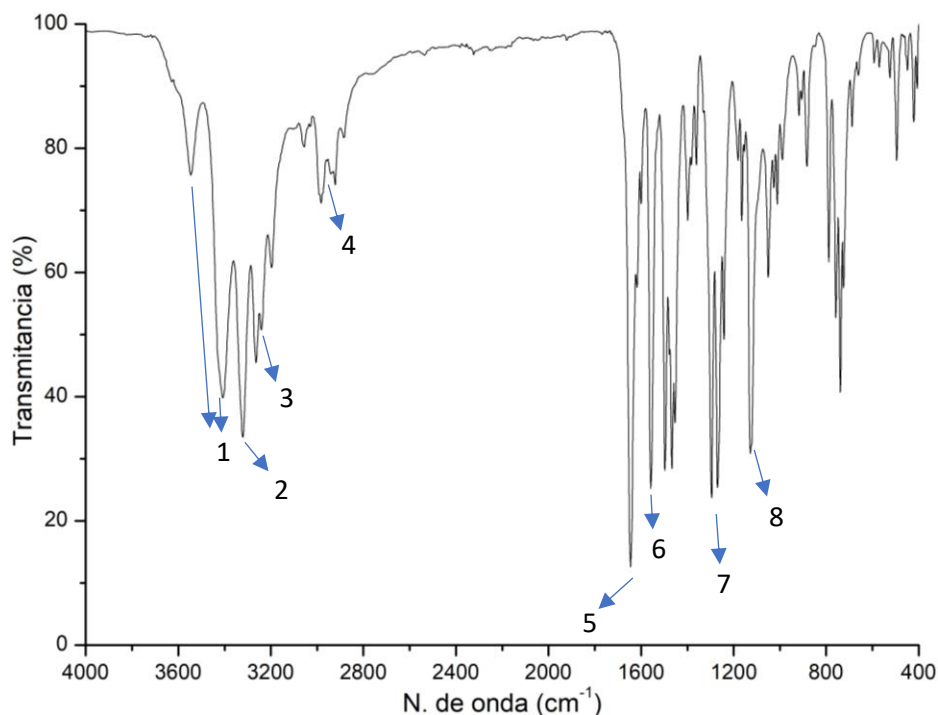


Figura 49: Espectro de IR del compuesto $[\text{Ni}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$ con su asignación.

Tabla 16: Asignaciones de los espectros de IR de los compuestos de coordinación con el ligante seabz. (1ª parte de la tabla) [69] Unidades en cm^{-1} .

Compuesto	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})+$ $\rho(\text{NH}_2)+$ $\nu(\text{C}_2\text{N}_3)$	$\nu(\text{C}=\text{N})+$ $\rho(\text{NH}_2)+$ $\nu(\text{C}_2\text{N}_{10})$	$\nu(\text{SO}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{SO}_2)_{\text{s}}$
Banda	1	2	3	4	5	6	7	8
seabz	3460	3373	3295 a 3255	3056 a 2886	1639	1549	1281	1132
$[\text{Mn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	3540 y 3406	3331	3264 a 3200	3029 a 2921	1647	1557	1294	1126
$[\text{Co}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	3544 y 3408	3324	3265 a 3198	3053 a 2885	1647	1560	1295	1128
$[\text{Ni}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	3546 y 3407	3321	3264 a 3197	3056 a 2884	1646	1559	1295	1128
$[\text{Cu}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	3527 y 3397	3308	3254 a 3188	3056 a 2885	1645	1558	1294	1125
$[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	3545 y 3411	3328	3268 a 3204	3055 a 2885	1650	1562	1295	1128
$[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	3534 y 3400	3332	3264 a 3205	3061 a 2884	1648	1558	1295	1127
$[\text{Hg}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	3533 y 3403	3331	3242 a 3202	3060 a 2883	1647	1559	1295	1125
$[\text{Co}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$	3400 y 3363	3326 y 3302	3262 a 3194	3062 a 2915	1637	1546	1307	1123
$[\text{Ni}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$	3414 ancha	3313 ancha	3261 a 3195	3060 a 2881	1639	1550	1294	1126
$[\text{Cu}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$	3388 ancha	3321 ancha	3258 a 3176	3063 a 2913	1639	1549	1289	1123
$[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$	3400 y 3365	3330 y 3306	3265 a 3198	3063 a 2915	1640	1550	1290	1124
$[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$	3410 y 3372	3337 y 3312	3265 a 3184	3063 a 2878	1640	1549	1289	1120
$[\text{Hg}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$	3413 y 3379	3335 y 3309	3263 a 3196	3063 a 3877	1639	1549	1289	1119
$[\text{Cu}_4(\text{seabz})_4(\mu^4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6]$	3378 y 3520	3316	3230 a 3183	3062 a 2881	1637	1551	1295	1122
$[\text{Cu}_4(\text{seabz})_4(\mu^4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6]$	3531 y 3371	3315	3225 a 3182	3061 a 2881	1635	1551	1295	1122
$[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$	3576 y 3450	3356	3271 a 3204	3066 a 2882	1640	1553	1299	1123
$[\text{Ni}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$	3561, 3477 y 3431	3379 y 3343	3259 a 3184	3061 a 2879	1637	1549	1299	1131
$[\text{Cu}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$	3424	3354	3276 a 3216	3069 a 2881	1647	1567	1291	1124
$[\text{Zn}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$	3575 y 3439	3354	3276 a 3208	3068 a 2942	1643	1567	1302	1120
$[\text{Cd}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$	3456 y 3412	3350	3268 a 3209	3063 a 2885	1640	1552	1293	1130

Tabla 17: Asignaciones de los espectros de IR de los compuestos de coordinación con el ligante seabz. (2ª parte de la tabla) [69] Unidades cm^{-1} .

Compuesto	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})+$ $\rho(\text{NH}_2)+$ $\nu(\text{C}_2\text{N}_3)$	$\nu(\text{C}=\text{N})+$ $\rho(\text{NH}_2)+$ $\nu(\text{C}_2\text{N}_{10})$	$\nu(\text{SO}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{SO}_2)_{\text{s}}$
Banda	1	2	3	4	5	6	7	8
seabz	3460	3373	3295 a 3255	3056 a 2886	1639	1549	1281	1132
$[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$	3382 ancha	3322 ancha	3222 a 3147	2991 a 2933	1650	1548	1294	1120
$[\text{Ni}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$	3595 y 3405	3346 ancha	3164 a 3135	2995 a 2942	1650	1558	1295	1136
$[\text{Cu}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$	3527 y 3406	3333	3236- 3171	3007 a 2878	1655	1548	1286	1123
$[\text{Zn}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$	3388	3307 ancha	3141	3007 a 2935	1652	1562	1296	1120
$[\text{Cd}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$	3427	3329	3265- 3189	3094 a 2928	1655	traslape	1299	1124

Tabla 18: Asignaciones de los espectros de IR de los compuestos de coordinación con el ligante sfabz. [69] Unidades cm^{-1} .

Compuesto	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})+$ $\rho(\text{NH}_2)+$ $\nu(\text{C}_2\text{N}_3)$	$\nu(\text{C}=\text{N})+$ $\rho(\text{NH}_2)+$ $\nu(\text{C}_2\text{N}_{10})$	$\nu(\text{SO}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{SO}_2)_{\text{s}}$
Banda	1	2	3	4	5	6	7	8
Sfabz	3434	3341	3127 a 3046	3028 a 2944	1664	1552	1286	1140
$[\text{Mn}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$	3415	3313	3228 a 3063	3002 a 2922	1630	1549	1290	1146
$[\text{Cd}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$	3463 y 3419	3356	3271 a 3213	3059 a 2935	1655	1568	1289	1144
$[\text{Hg}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$	3462 y 3407	3356	3269 a 3209	3059 a 2934	1656	1571	1289	1144
$[\text{Cd}(\text{sfabz})_2\text{Br}_2]$	3454 y 3420	3356	3274 a 3211	3057 a 2935	1653	1567	1288	1143
$[\text{Hg}(\text{sfabz})_2\text{Br}_2]$	3454 y 3412	3350	3270 a 3209	3058 a 2935	1653	1569	1288	1143
$[\text{Cd}(\text{sfabz})_2(\text{NO}_3)_2]$	3434	3357	3281 a 3209	3063 a 2932	1643	1564	1287	1142
$[\text{Cd}(\text{sfabz})_2(\text{AcO})_2]$	3362	3329	3221 a 3188	2988 a 2936	1658	1552	1296	1144

En los espectros obtenidos se observan desplazamientos de las bandas debidas a los enlaces H-N-H, C=C, C=N, C-NH₂ y O=S=O, de los cuales únicamente los desplazamientos de las bandas correspondientes a los enlaces C=C, C=N y C-NH₂ se pueden asociar a la coordinación del ligante al centro metálico, ya que en las estructuras cristalinas de los ligantes libres se observa la importancia de los grupos

sulfona y amino en interacciones no-covalente y, además, en los compuestos de sfabz y en otros derivados bencimidazólicos sulfonados^[35-41] es únicamente el N3 el átomo unido al centro metálico; por lo tanto, los desplazamientos de los grupos sulfona y amino, asociados a interacciones no-covalentes, serán retomados posteriormente en este texto. Las bandas debidas a los enlaces aromáticos o alifáticos C-H no muestran variación significativa.

Se presenta en la siguiente tabla los intervalos en donde se observan las bandas **5** y **6**, que corresponden a los estiramientos de los enlaces **C=C**, **C=N** y **C-NH₂**, separados por ligante. Para esta tabla también se toman en cuenta las bandas de los compuestos de sfabz con Co, Ni, Cu y Zn^[38].

Tabla 19: Intervalos de desplazamiento para las bandas asignadas como 5 y 6.

Compuestos	Banda 5 seabz	Banda 6 seabz	Banda 5 sfabz	Banda 6 sfabz
Ligante (L)	1639	1549	1664	1552
[ML ₂ Cl ₂]	1650-1645	1562-1547	1656-1630	1571-1546
[ML ₂ Br ₂]	1640-1637	1550-1546	1653-1627	1569-1549
[ML ₂ (NO ₃) ₂]	1647-1637	1567-1549	1649-1641	1568-1554
[ML ₂ (AcO) ₂]	1655-1650	1562-1548	1662-1649	1561-1541

Al comparar los valores de cada grupo de compuestos con los valores del ligante libre es posible observar que los compuestos con el ligante **seabz** tienden a desplazar ambas bandas a mayores números de onda, es decir, mayor energía, siendo destacable que sólo los compuestos con Br no muestran desplazamientos pronunciados. Estos desplazamientos indican que, tras la coordinación del centro metálico, los enlaces del bencimidazol aumentan su fuerza.

Por otra parte, lo contrario ocurre con los compuestos del ligante **sfabz**, los cuales desplazan la banda 5 a menor energía, mientras que para las vibraciones correspondientes a la banda 6, el valor para el ligante libre se encuentra comprendido en el intervalo donde se observa esta banda para los compuestos de coordinación, y solo en el caso de los compuestos con fórmula [ML₂(NO₃)₂], el intervalo de los compuestos se encuentra a mayor energía que el ligante libre. Esta diferencia respecto a los compuestos con el ligante etilsulfonado en el comportamiento del estiramiento de los enlaces C=C se debe a la presencia del fenilo, puesto que las bandas que corresponden a la vibración de los enlaces del bencimidazol y los enlaces del fenilo se traslapan, dando origen a una sola banda que reúne al efecto de la coordinación sobre el bencimidazol y de las interacciones no-covalentes que establece el fenilo; otro aspecto que soporta esta propuesta es que los intervalos para la banda 5 son más amplios con el ligante **sfabz**. Finalmente, al comparar compuestos con la misma fórmula y diferentes ligantes se observa que los intervalos para cada tipo de enlace son muy semejantes entre sí, lo que sugiere

que el efecto de la coordinación sobre los ligantes es muy similar, sin embargo, para comprender más a fondo este aspecto se realizaron estudios de RMN.

Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C y ^1H de los ligantes y los compuestos de coordinación con fórmula $[\text{ML}_2\text{Cl}_2]$ con M: Zn, Cd y Hg.

Como se discutió previamente en la sección de antecedentes, mediante la RMN es posible analizar más a detalle, de manera cualitativa, las modificaciones en la densidad electrónica de los ligantes bencimidazólicos que ocurren debido a la coordinación a diferentes centros metálicos, esto se debe a que los desplazamientos químicos son diferentes para cada posición en la molécula y cada ambiente electrónico. Es importante destacar nuevamente, que la densidad electrónica en torno a un átomo es elemental para determinar su desplazamiento químico, ya que átomos con menor densidad electrónica en torno a su núcleo poseerán desplazamientos químicos mayores y viceversa para átomos con mayor densidad electrónica.

Para evaluar las diferencias entre los centros metálicos se obtuvieron los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de ambos ligantes y sus compuestos de coordinación de Zn, Cd y Hg con Cl completando la esfera de coordinación. Se presentan a continuación los espectros para los ligantes no coordinados y sus asignaciones, mientras que los espectros de los compuestos se presentan en la sección de anexos. La asignación se hizo con base en la multiplicidad, el desplazamiento químico y la integración y se confirmó mediante el espectro bidimensional HSQC.

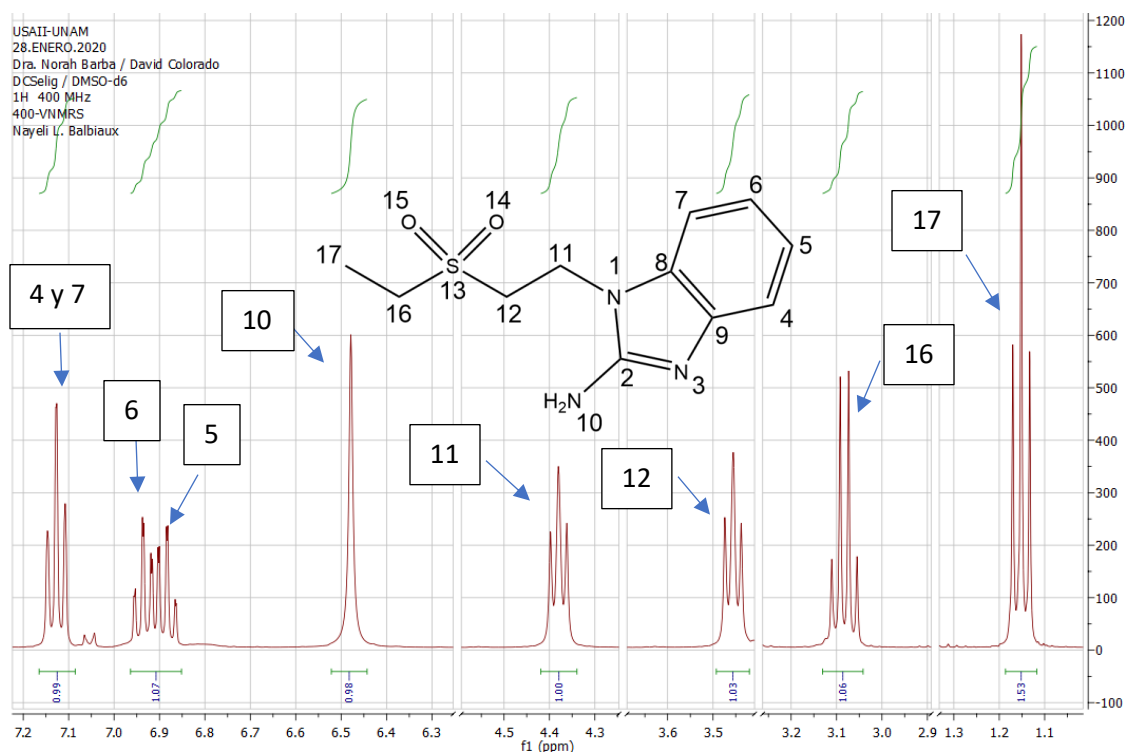


Figura 50: Espectro de ^1H -RMN del ligante seabz con su asignación.

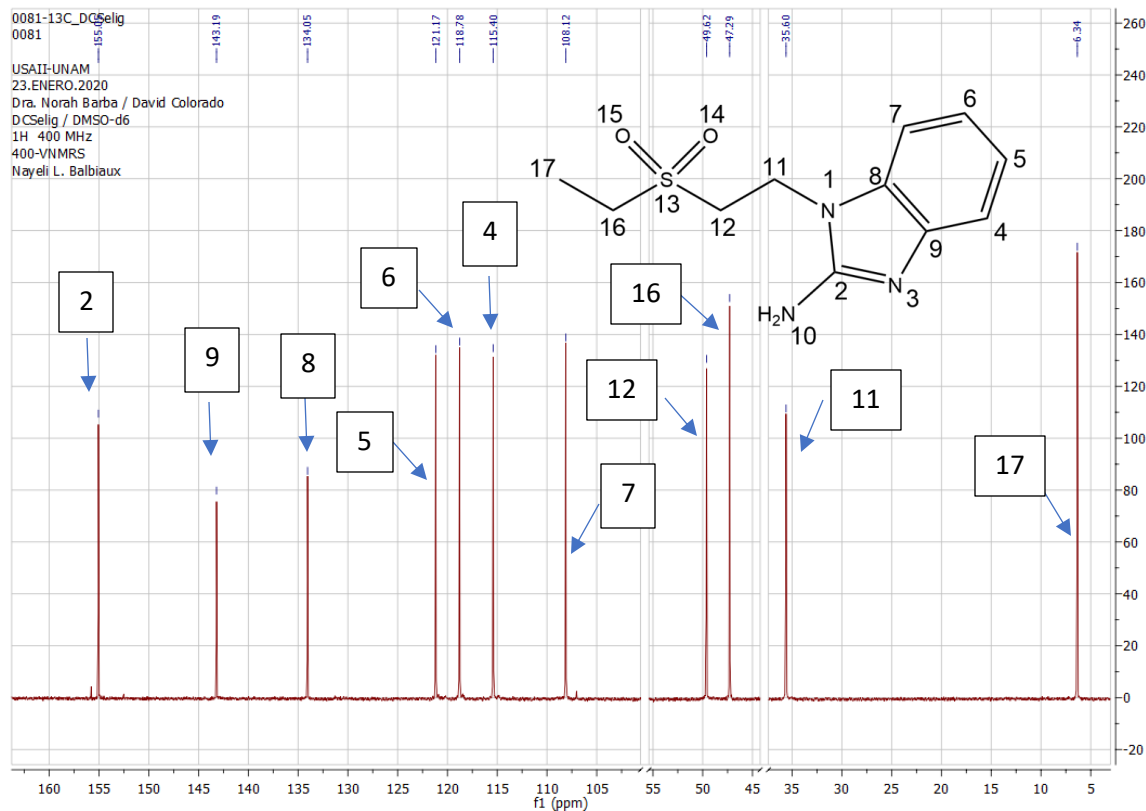


Figura 51: Espectro de ^{13}C -RMN del ligante seabz con su asignación.

Tabla 20: Asignación de los espectros de ^1H -RMN del ligante seabz y sus compuestos de coordinación. (δ en ppm)

Compuesto	H4 (d)	H5 (t)	H6 (t)	H7 (d)	H10 (s)	H11 (t)	H12 (t)	H16 (q)	H17 (t)
seabz	7.13	6.88	6.93	7.15	6.48	4.38	3.46	3.08	1.15
$[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	7.26	6.99	7.01	7.28	7.32	4.49	3.55	3.14	1.17
$[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	7.33	6.98	6.97	7.22	6.86	4.42	3.48	3.12	1.16
$[\text{Hg}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	7.29	7.02	7.02	7.28	7.13	4.46	3.52	3.13	1.16

Tabla 21: Asignación de los espectros de ^{13}C -RMN del ligante seabz y sus compuestos de coordinación. (δ en ppm)

Compuesto	C2	C4	C5	C6	C7	C8
seabz	155.05	115.40	121.17	118.78	108.12	134.05
$[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	155.10	114.65	122.37	120.81	109.36	132.45
$[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	155.12	115.59	121.70	119.92	108.70	133.11
$[\text{Hg}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	155.25	114.57	122.20	120.55	109.26	132.78
Compuesto	C9	C11	C12	C16	C17	
seabz	143.19	35.60	49.62	47.29	6.34	
$[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	138.81	35.78	49.04	47.34	6.28	
$[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	140.74	35.70	49.30	47.31	6.32	
$[\text{Hg}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	139.78	35.91	49.16	47.32	6.30	

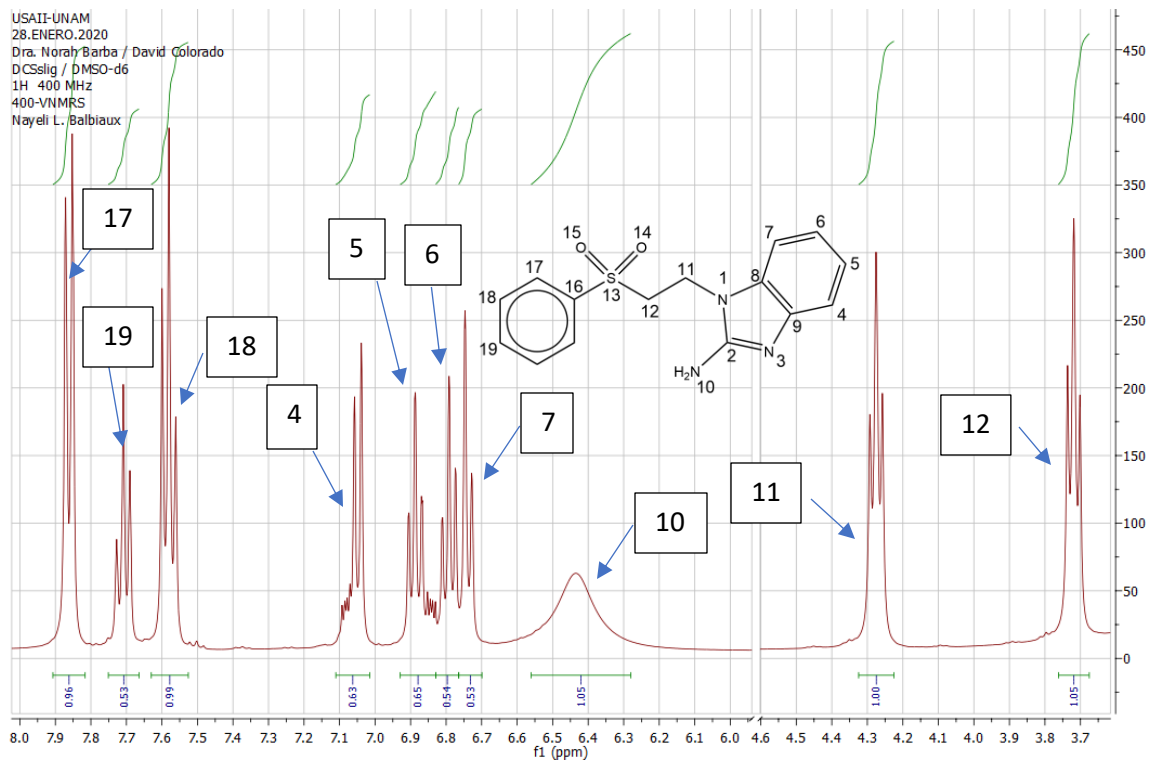


Figura 52: Espectro de ^1H -RMN del ligante sfabz con su asignación.

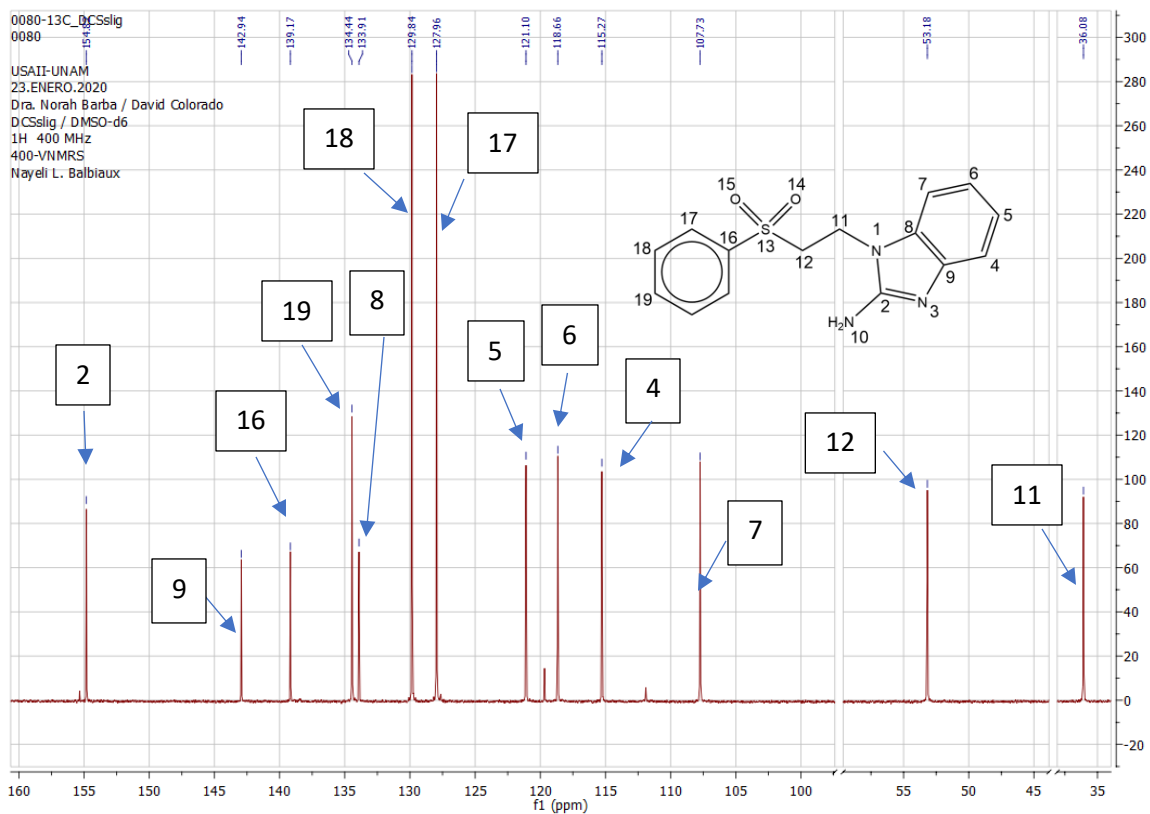


Figura 53: Espectro de ^{13}C -RMN del ligante sfabz con su asignación.

Tabla 22: Asignación de los espectros de ^1H -RMN del ligante sfabz y sus compuestos de coordinación. (δ en ppm)

Compuesto	H4 (d)	H5 (t)	H6 (t)	H7 (d)	H10 (s)	H11 (t)	H12 (t)	H17 (d)	H18 (t)	H19 (t)
sfabz	7.05	6.89	6.79	6.74	6.43	4.28	3.72	7.86	7.58	7.71
[Zn(sfabz) ₂ Cl ₂]	7.21	6.94	6.92	6.92	7.21	4.40	3.81	7.84	7.55	7.67
[Cd(sfabz) ₂ Cl ₂]	7.22	6.92	6.85	6.82	6.75	4.32	3.74	7.85	7.58	7.69
[Hg(sfabz) ₂ Cl ₂]	7.22	6.98	6.94	6.94	7.12	4.39	3.81	7.80	7.52	7.63

Tabla 23: Asignación de los espectros de ^{13}C -RMN del ligante sfabz y sus compuestos de coordinación. (δ en ppm)

Compuesto	C2	C4	C5	C6	C7	C8	C9
sfabz	154.82	115.27	121.1	118.66	107.73	133.91	142.94
[Zn(sfabz) ₂ Cl ₂]	154.92	114.62	122.24	120.62	108.98	132.33	139.08
[Cd(sfabz) ₂ Cl ₂]	154.97	115.43	121.54	119.62	108.25	133.09	140.91
[Hg(sfabz) ₂ Cl ₂]	155.06	114.36	122.21	120.57	109.08	132.49	139.29
Compuesto	C11	C12	C16	C17	C18	C19	
sfabz	36.08	53.18	139.17	127.96	129.84	134.44	
[Zn(sfabz) ₂ Cl ₂]	36.37	52.54	138.70	127.80	129.83	134.49	
[Cd(sfabz) ₂ Cl ₂]	36.21	52.86	139.10	127.91	129.88	134.50	
[Hg(sfabz) ₂ Cl ₂]	36.58	52.52	139.05	127.73	129.78	134.43	

Se observan diferencias entre los desplazamientos químicos de los compuestos de coordinación y sus respectivos ligantes, las cuales varían en función de la posición del átomo y que se limitan a los átomos del anillo de bencimidazol. En el caso de los espectros de ^1H , los átomos de las posiciones 4, 5, 6 y 7 se desplazan a **mayores frecuencias**, indicando que estos hidrógenos se encuentran más desprotegidos en los compuestos de coordinación que en los ligantes libres, lo mismo se observa en los espectros de ^{13}C para las posiciones 5, 6 y 7, las cuales son las posiciones bencimidazólicas más alejadas del N3, que es el sitio de coordinación, siendo la posición 6 la que mayor cambio sufre en sus desplazamientos químicos. Por otra parte, las posiciones 4, 8 y 9, que son las más cercanas al N3, pasan a **frecuencias menores**, lo que indica que estos átomos se encuentran más protegidos por densidad electrónica en los compuestos de coordinación que en los ligantes libres; particularmente el C9, el cual es adyacente al N3. (Fig. siguiente)

Estos cambios en los desplazamientos químicos son producto del efecto inductivo electroatractor que ejerce el centro metálico sobre los anillos heterocíclicos, ya que parte de la densidad electrónica del ligante pasa a ser compartida con el centro metálico mediante el N3, el cual a su vez toma densidad electrónica de sus átomos vecinos, de hecho, el fragmento de 2-aminobencimidazol en estos ligantes presenta

un comportamiento similar al discutido para el compuesto de bencimidazol discutido en la sección de antecedentes.

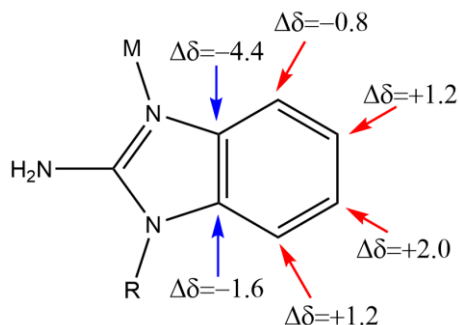


Figura 54: Estructura del 2ab sustituido indicando las posiciones que muestran cambios en sus desplazamientos químicos. En rojo las posiciones que pasan a mayores frecuencias y en azul las que pasan a menores frecuencias. Los valores de $\Delta\delta$ de ejemplo corresponden a la resta δ ligante seabz $- \delta$ $[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$.

El comportamiento de los desplazamientos químicos de estas moléculas solo difiere en el C2 y el C12. El C2, pese a estar unido al átomo vecino al centro metálico, no cambia significativamente su desplazamiento químico respecto al ligante libre. La razón de este comportamiento es la presencia del grupo amino, que dona densidad electrónica al C2 que contrarresta el efecto del metal, esto también se refleja en las variaciones de las vibraciones que involucran a estos átomos en los espectros de IR. La última consecuencia de esto se presenta en los desplazamientos químicos de ^1H -RMN del grupo amino, los cuales se desplazan a mayores frecuencias.

En el caso del C12, al ser un C alifático, estar unido al grupo sulfona y lejos del N3, se esperaría que sus desplazamientos químicos no variarían, sin embargo, presenta un pequeño efecto de protección sobre su desplazamiento químico (~ 0.6 ppm) al coordinarse el metal, mientras que C11, átomo unido a N1, no se ve afectado. Dado que el C11 no presenta variaciones, el cambio en el desplazamiento químico del C12 debe relacionarse con un cambio en la densidad electrónica del grupo sulfona, este cambio se refleja en las estructuras cristalinas, donde los compuestos de coordinación presentan menores distancias de enlace S=O que los ligantes libres, como se observa en la tabla siguiente.

Tabla 24: Distancias S=O de los compuestos estudiados por RMN. Los compuestos con * presentan interacciones $pl \cdots \pi$.

Compuesto	S13=O14	S13=O15	S13A=O14A	S13A=O15A
Seabz	1.452(2) Å	1.445(2) Å		
$[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]^*$	1.428(2) Å	1.434(2) Å	1.433(2) Å	1.439(2) Å
$[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]^*$	1.4347(19) Å	1.4363(17) Å	1.4358(17) Å	1.4395(17) Å
$[\text{Hg}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]^*$	1.431(3) Å	1.431(3) Å	1.433(3) Å	1.435(2) Å
Sfabz	1.443(1) Å	1.444(1) Å		
$[\text{Zn}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2] \cdot x \text{ MeCN}^*$	1.432(3) Å	1.438(2) Å	1.434(3) Å	1.447(2) Å
$[\text{Zn}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$	1.438(4) Å	1.442(3) Å	1.440(4) Å	1.428(4) Å

Para comparar correctamente las distancias de enlace anteriores es necesario mencionar que algunos de los compuestos presentan interacciones $pl \cdots \pi$ intramoleculares que serán discutidas posteriormente, pero que afectan las distancias $S=O$ del grupo sulfona. Se observa que, en la única estructura cristalina donde no se observan interacciones $pl \cdots \pi$, la del compuesto $[Zn(sfabz)_2Cl_2]$, las distancias de enlace no difieren tan notablemente respecto al ligante libre. El número en paréntesis corresponde a la desviación estándar de la distancia y debe entenderse que $(X)=0.00X$. A pesar de los datos observados, es necesario realizar más estudios para confirmar que el cambio en la densidad electrónica del grupo sulfona se deba a las interacciones intramoleculares presentadas.

Todas las variaciones en los desplazamientos químicos de los compuestos de coordinación son más pronunciadas en los compuestos de Zn y Hg, por lo que es posible observar el orden $Zn \approx Hg \gg Cd$, que destaca el distinto efecto del centro metálico. La similitud entre los efectos del Zn y el Hg y la diferencia respecto a los compuestos de Cd puede explicarse ya que el efecto inductivo de los centros metálicos está relacionado con la dureza o blandura del centro metálico. Los cationes metálicos que presenten una mayor afinidad al ligante, en términos de dureza y blandura, presentarán una mayor diferencia en sus desplazamientos químicos, por lo tanto, ya que el Hg sufre de contracción lantánida, el Hg y el Zn presentan un efecto similar.

Análisis espectroscópico de la geometría de los centros metálicos

En esta sección se estudiará a los compuestos de coordinación enfocados al centro metálico, desde su estado de oxidación a su geometría, apoyados en datos de espectroscopía electrónica, difracción de rayos X, susceptibilidad magnética y espectroscopía de IR.

Determinación de la susceptibilidad magnética de los compuestos de coordinación

La configuración electrónica de cada centro metálico determina sus propiedades magnéticas, otorgándole un valor de momento magnético efectivo, sin embargo, dependiendo de la naturaleza del metal, este valor puede modificarse debido al acomodo energético de los orbitales "d" o al acoplamiento magnético de dos o más centros metálicos en estructuras multinucleares. Para estudiar el comportamiento magnético de los compuestos sintetizados se determinó su valor de momento magnético efectivo.

Mediante las ecuaciones presentadas en la sección experimental, se determinó el momento magnético efectivo de los compuestos de coordinación con centros metálicos paramagnéticos, dichos valores se muestran a continuación.

Tabla 25: Momento magnético efectivo de los compuestos sintetizados.

Compuesto	μ_{ef} (M.B.)	Valor esperado (M.B.) ^[71-73]
[Co(seabz) ₂ Cl ₂] · H ₂ O	4.3	4.3-5.2
[Co(seabz) ₂ Br ₂]	4.5	
[Co(seabz) ₂ (NO ₃) ₂] · 0.5 H ₂ O	5.1	
[Co(seabz) ₂ (AcO) ₂] · 0.5 H ₂ O	4.5	
[Ni(seabz) ₂ Cl ₂] · 1.5 H ₂ O	3.6	3.2-4.1
[Ni(seabz) ₂ Br ₂] · 2.5 H ₂ O	3.6	
[Ni(seabz) ₂ (NO ₃) ₂] · H ₂ O	3.2	
[Ni(seabz) ₂ (AcO) ₂] · 0.5 H ₂ O	3.6	
[Cu(seabz) ₂ Cl ₂] · 2 H ₂ O	2.2	1.8-2.2
[Cu(seabz) ₂ Br ₂]	2.2	
[Cu(seabz) ₂ (NO ₃) ₂] · H ₂ O	1.9	
[Cu(seabz) ₂ (AcO) ₂] · H ₂ O	2.0	
[Cu ₄ (seabz) ₄ (μ^4 -O)(μ -Cl) ₆]	3.3	Cercano a 3.46
[Cu ₄ (seabz) ₄ (μ^4 -O)(μ -Br) ₆] · 2 H ₂ O	3.6	
[Mn(seabz) ₂ Cl ₂] · H ₂ O	5.9	5.6-6.1
[Mn(sfabz) ₂ Cl ₂]	5.4	

Como es posible observar en la tabla anterior, todos los compuestos muestran valores de momento magnético efectivo acordes a la configuración electrónica de su centro metálico, particularmente para los compuestos de Mn y Co, este momento magnético corresponde a compuestos de alto espín. Destaca la obtención de dos compuestos de coordinación tetranucleares obtenidos a partir de los halogenuros de cobre²⁺, que mediante la ecuación previamente presentada, muestran un valor de momento magnético efectivo más bajo de lo esperado por molécula, lo cual ha sido estudiado previamente dentro del grupo de investigación para este tipo de compuestos con ligantes imidazólicos o bencimidazólicos, mediante estudios de susceptibilidad magnética a temperatura variable mostrando un acoplamiento antiferromagnético entre los centros metálicos de Cu.^[73]

Compuestos de coordinación tetraédricos de Co, Ni, Zn, Cd y Hg con halógenos coordinados al centro metálico

Espectroscopía electrónica

Al formarse un compuesto de coordinación, los orbitales atómicos del centro metálico sufren una pérdida de degeneración según su orientación espacial, lo que da lugar a una diferencia energética entre los orbitales “d” del metal que, según su configuración electrónica, puede dar lugar a una o varias transiciones electrónicas. La energía y la naturaleza de estas transiciones permite conocer la geometría en torno al centro metálico de un compuesto de coordinación y dichas transiciones pueden observarse mediante la espectroscopía electrónica,

A continuación, se presentan algunos espectros electrónicos y sus asignaciones para los compuestos de coordinación con fórmula mínima $[M(\text{seabz})_2\text{X}_2]$ con M: Co o Ni y X: Cl o Br, los cuales presentan una geometría tetraédrica. El resto de los espectros de esta sección se presentan en la sección de anexos de este texto.

Tabla 26: Asignación de los espectros electrónicos de los compuestos tetraédricos de Co y Ni con halógenos.

Compuesto	Banda centrada en	Transición	Asignación
[Co(seabz) ₂ Cl ₂]	7630 cm ⁻¹	v ₂	⁴ T ₁ (F) ← ⁴ A ₂
	16650 cm ⁻¹	v ₃	⁴ T ₁ (P) ← ⁴ A ₂
[Co(seabz) ₂ Br ₂]	7425 cm ⁻¹	v ₂	⁴ T ₁ (F) ← ⁴ A ₂
	16580 cm ⁻¹	v ₃	⁴ T ₁ (P) ← ⁴ A ₂
[Ni(seabz) ₂ Cl ₂]	10250 cm ⁻¹	v ₂	³ A ₂ (F) ← ³ T ₁ (F)
	16690 cm ⁻¹	v ₃	³ T ₁ (P) ← ³ T ₁ (F)
[Ni(seabz) ₂ Br ₂]	10096 cm ⁻¹	v ₂	³ A ₂ (F) ← ³ T ₁ (F)
	16454 cm ⁻¹	v ₃	³ T ₁ (P) ← ³ T ₁ (F)

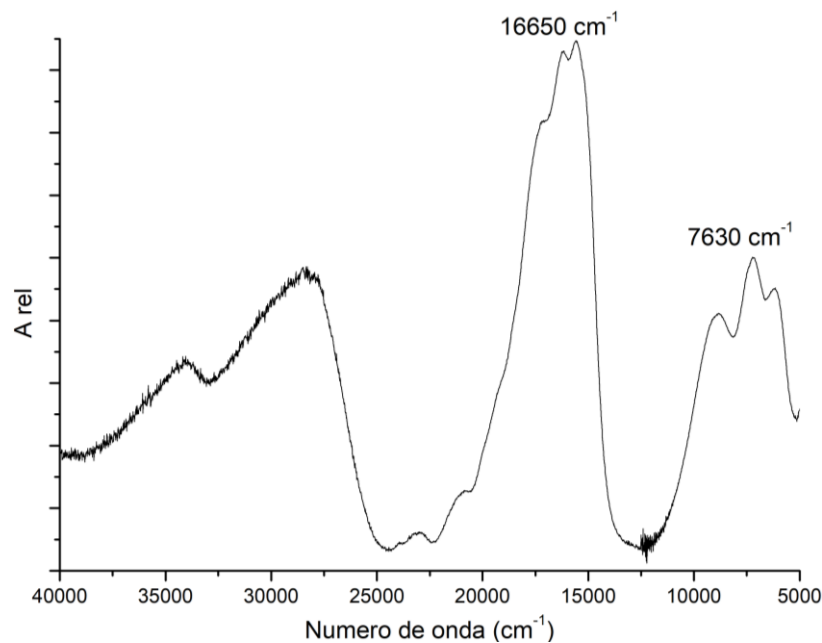


Figura 55: Espectro electrónico del compuesto $[Co(seabz)_2Cl_2]$.

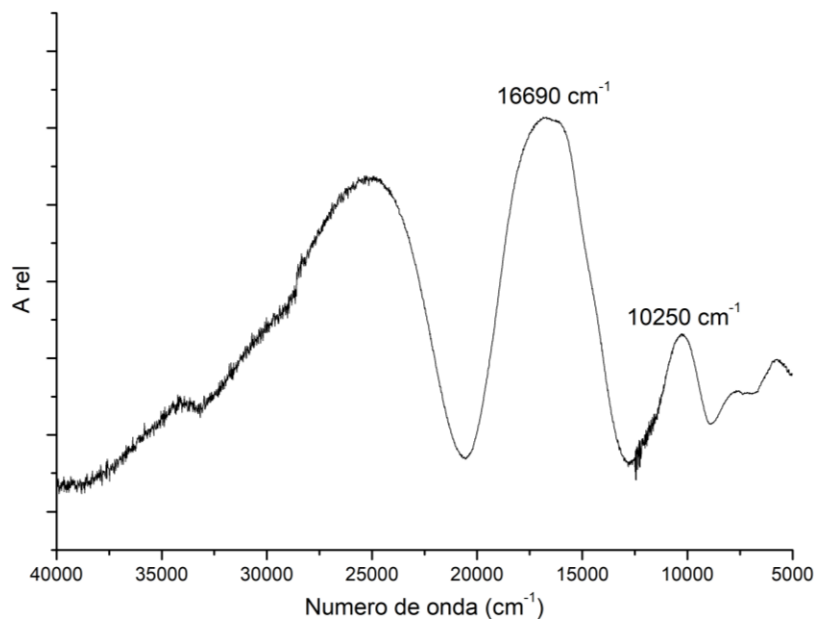


Figura 56: Espectro electrónico del compuesto $[Ni(seabz)_2Cl_2]$.

En compuestos de coordinación con la misma geometría y ligantes semejantes, es posible comparar el efecto de los ligantes en el desdoblamiento de los orbitales del centro metálico considerando que las transiciones electrónicas ocurren a mayor energía cuando el ligante es de campo más fuerte. Este efecto es visible al comparar los espectros de los compuestos con el mismo centro metálico, donde acorde a la serie espectroquímica, el Cl es un ligante más fuerte que el Br, sin embargo, este mismo criterio permite comparar a los ligantes bencimidazólicos. En la tabla siguiente se presentan de manera comparativa las transiciones electrónicas de los

compuestos de coordinación de Co y Ni. Se observa que el ligante etilsulfonado (**seabz**) es un ligante más fuerte que el ligante fenilsulfonado (**sfabz**). Los cálculos de 10 Dq realizados de acuerdo al método gráfico descrito por A.B.P. Lever^[74] se presentan en la sección de anexos.

Tabla 27: Transiciones electrónicas de los compuestos de coordinación tetraédricos de Co y Ni con los ligantes seabz y sfabz.

Centro metálico	10 Dq=v ₁ seabz	10 Dq=v ₁ sfabz	v ₂ seabz (cm ⁻¹)	v ₂ sfabz (cm ⁻¹)	v ₃ seabz (cm ⁻¹)	v ₃ sfabz (cm ⁻¹)
[CoL ₂ Cl ₂]	4367 cm ⁻¹	4181 cm ⁻¹	7630	7322	16650	16621
[CoL ₂ Br ₂]	4248 cm ⁻¹	4150 cm ⁻¹	7425	7263	16580	16247
[NiL ₂ Cl ₂]	5423 cm ⁻¹	5241 cm ⁻¹	10250	9257	16690	16993
[NiL ₂ Br ₂]	5312 cm ⁻¹	5143 cm ⁻¹	10096	9778	16454	16135

Geometría de los compuestos en sus estructuras cristalinas

Se obtuvieron las estructuras cristalinas de los compuestos [Co(seabz)₂Cl₂], [Ni(seabz)₂Cl₂], [Zn(seabz)₂Cl₂], [Cd(seabz)₂Cl₂], [Hg(seabz)₂Cl₂], [Co(seabz)₂Br₂] y [Cd(seabz)₂Br₂]. De ellas se discutirán en este apartado únicamente las distancias y ángulos que involucren al centro metálico. Se comparan estos compuestos con los compuestos de coordinación del ligante **sfabz**^[38]. (Figuras y tables siguientes)

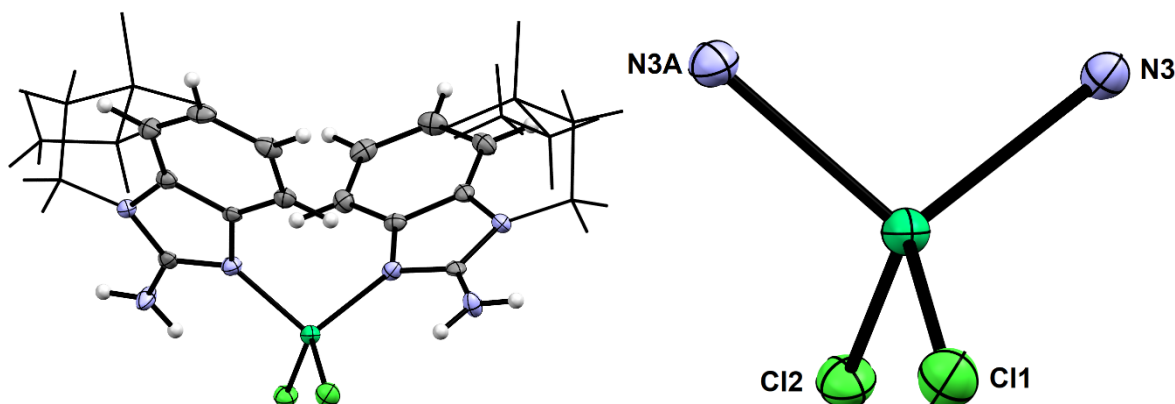


Figura 57: Estructura cristalina del compuesto [Ni(seabz)₂Cl₂] con numeración de los átomos enlazados al centro metálico.

Tabla 28: Distancias de enlace al centro metálico en los compuestos tetraédricos del ligante seabz.

Compuesto	[Co(seabz) ₂ Cl ₂]	[Ni(seabz) ₂ Cl ₂]	[Zn(seabz) ₂ Cl ₂]	[Cd(seabz) ₂ Cl ₂]
N3-M (Å)	1.999(5)	1.967(2)	2.0052(17)	2.2041(15)
N3A-M (Å)	2.017(6)	1.974(3)	2.0032(18)	2.2092(15)
X1-M (Å)	2.254(10)	2.2556(10)	2.2504(7)	2.4229(5)
X2-M (Å)	2.294(9)	2.2819(9)	2.2541(6)	2.4297(5)
Compuesto	[Hg(seabz) ₂ Cl ₂]	[Co(seabz) ₂ Br ₂]	[Cd(seabz) ₂ Br ₂]	
N3-M (Å)	2.228(2)	2.016 (6)	2.220(6)	
N3A-M (Å)	2.240(2)	1.997 (6)	2.194(6)	
X1-M (Å)	2.4368(8)	2.407 (2)	2.5598(10)	
X2-M (Å)	2.4500(7)	2.423 (1)	2.5824(9)	

Tabla 29: Ángulos que tienen vértice en el centro metálico en los compuestos tetraédricos del ligante seabz.

Compuesto	[Co(seabz) ₂ Cl ₂]	[Ni(seabz) ₂ Cl ₂]	[Zn(seabz) ₂ Cl ₂]	[Cd(seabz) ₂ Cl ₂]
N3-M-N3A	105.6(2)°	102.0(1)°	106.03(7)°	102.80(6)°
N3-M-X1	109.0(2)°	108.79(8)°	110.99(6)°	115.80(4)°
N3-M-X2	108.9(2)°	109.09(8)°	108.38(5)°	104.77(4)°
N3A-M-X1	111.3(2)°	107.22(8)°	108.62(5)°	104.92(4)°
N3A-M-X2	110.9(2)°	107.95(8)°	109.82(5)°	112.55(4)°
X1-M-X2	110.94(7)°	120.25(3)°	112.79(3)°	115.46(2)°
Compuesto	[Hg(seabz) ₂ Cl ₂]	[Co(seabz) ₂ Br ₂]	[Cd(seabz) ₂ Br ₂]	
N3-M-N3A	101.90(9)°	106.3 (3)°	102.8(3)°	
N3-M-X1	115.99(7)°	109.3 (2)°	106.20(17)°	
N3-M-X2	104.63(6)°	109.7 (2)°	110.80(17)°	
N3A-M-X1	105.09(6)°	111.6 (2)°	110.63(16)°	
N3A-M-X2	112.78(6)°	109.0 (2)°	110.00(17)°	
X1-M-X2	115.79(3)°	110.75 (6)°	115.61(3)°	

Tabla 30: Distancias de enlace al centro metálico en los compuestos tetraédricos del ligante sfabz.

Compuesto	[Co(sfabz) ₂ Cl ₂]	[Ni(sfabz) ₂ Cl ₂]	[Zn(sfabz) ₂ Cl ₂]
N3-M (Å)	2.001(2)	1.987(3)	1.996(3)
N3A-M (Å)	2.004(2)	1.979(3)	1.989(4)
X1-M (Å)	2.2509(9)	2.258(1)	2.244(2)
X2-M (Å)	2.2761(8)	2.2330 (9)	2.285(2)
Compuesto	[Co(sfabz) ₂ Br ₂]	[Ni(sfabz) ₂ Br ₂]	[Zn(sfabz) ₂ Br ₂]
N3-M (Å)	1.998(4)	1.975(2)	1.999(3)
N3A-M (Å)	1.997(5)	1.969(2)	1.992(3)
X1-M (Å)	2.3951(9)	2.3920(4)	2.3988(6)
X2-M (Å)	2.4136(8)	2.4141(4)	2.4304(6)

Tabla 31: Ángulos que tienen vértice en el centro metálico en los compuestos tetraédricos del ligante sfabz.

Compuesto	[Co(sfabz) ₂ Cl ₂]	[Ni(sfabz) ₂ Cl ₂]	[Zn(sfabz) ₂ Cl ₂]
N3-M-N3A	108.89(9)°	102.0(1)°	108.8(1)°
N3-M-X1	106.88(7)°	107.91(9)°	106.7(1)°
N3-M-X2	113.03(6)°	106.21(9)°	111.6(1)°
N3A-M-X1	113.64(7)°	111.73(9)°	115.2(1)°
N3A-M-X2	106.93(7)°	106.22(9)°	106.7(1)°
X1-M-X2	107.60(3)°	121.06(3)°	107.91(5)°
Compuesto	[Co(sfabz) ₂ Br ₂]	[Ni(sfabz) ₂ Br ₂]	[Zn(sfabz) ₂ Br ₂]
N3-M-N3A	110.5(2)°	107.94(8)°	111.1(1)°
N3-M-X1	110.9(1)°	109.49(6)°	110.34(9)°
N3-M-X2	109.1(1)°	103.65(6)°	106.04(9)°
N3A-M-X1	109.0(1)°	112.06(6)°	110.89(9)°
N3A-M-X2	110.2(1)°	109.12(6)°	109.85(9)°
X1-M-X2	107.07(4)°	114.09(2)°	108.52(2)°

En los compuestos de coordinación del ligante **seabz** se observa que las distancias de enlace que involucran al centro metálico por lo general se mantienen constantes, solo se observan variaciones al comparar compuestos con el mismo metal y diferentes ligantes aniónicos, o al comparar compuestos con diferente centro metálico. No se observan grandes diferencias respecto a las distancias de los compuestos con el ligante **fenilsulfonado**.

Respecto a los ángulos en torno al centro metálico, los compuestos mostrados tienen ángulos cercanos a 109.5°, correspondientes a una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada; únicamente los compuestos de Ni con Cl poseen un ángulo Cl-M-Cl cercano a 121°. Para describir mejor la distorsión respecto a una geometría ideal en compuestos tetracoordinados se han propuesto dos parámetros que toman en cuenta los ángulos en torno al centro metálicos, el parámetro τ_4 ^[75] y el THC_{DA} ^[76] (Carácter Tetrahédrico, por sus siglas en inglés). El parámetro τ_4 toma en cuenta los dos ángulos mayores en torno al centro metálico (α y β), los cuales se introducen en la siguiente ecuación.

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$$

Este parámetro está enfocado a geometrías que se encuentran entre las geometrías tetraédrica ideal y de plano cuadrado, que dan como resultado del cálculo valores de 1 y 0 respectivamente, sin embargo, otros valores del parámetro también pueden asociarse a otras geometrías: una pirámide trigonal perfecta tiene un valor de $\tau_4 = 0.85$ y una geometría de balancín puede presentar diferentes valores de τ_4 .

Por otra parte, el parámetro THC_{DA} toma en cuenta todos los ángulos entorno al centro metálico (θ_{1-6}) donde un valor de 100% indicará una geometría tetraédrica regular y un valor de 0% se obtiene para pirámides trigonales, mientras que geometrías de plano cuadrado o de balancín dan valores negativos. Este parámetro se calcula de la siguiente forma:

$$THC_{DA}[\%] = \left(1 - \frac{\sum_{n=1-6} (109.5^\circ - \theta_n)}{90^\circ} \right) \times 100\%$$

Se realizó el cálculo de ambos parámetros para los compuestos de esta sección.

Tabla 32: Valores de los parámetros τ_4 y THC_{DA} para los compuestos presentados.

Compuesto	τ_4	THC_{DA} (%)	Compuesto	τ_4	THC_{DA} (%)
[Co(seabz) ₂ Cl ₂]	0.98	99.60	[Co(sfabz) ₂ Cl ₂]	0.95	99.97
[Ni(seabz) ₂ Cl ₂]	0.93	98.11	[Ni(sfabz) ₂ Cl ₂]	0.90	97.92
[Zn(seabz) ₂ Cl ₂]	0.97	99.59	[Zn(sfabz) ₂ Cl ₂]	0.94	99.90
[Cd(seabz) ₂ Cl ₂]	0.91	99.22	[Co(sfabz) ₂ Br ₂]	0.98	99.74
[Hg(seabz) ₂ Cl ₂]	0.91	99.09	[Ni(sfabz) ₂ Br ₂]	0.95	99.28
[Co(seabz) ₂ Br ₂]	0.98	99.61	[Zn(sfabz) ₂ Br ₂]	0.98	99.71
[Cd(seabz) ₂ Br ₂]	0.95	98.93			

De los valores de T_4 y THC_{DA} se puede observar que todos corresponden a una geometría tetraédrica ya que los valores se aproximan a 1 y 100% respectivamente, sin embargo, los compuestos de Ni, Cd y Hg presentan una geometría ligeramente distorsionada, debido a la mayor apertura de uno de sus ángulos. Finalmente, comparando entre compuestos análogos de diferente ligante, se observa que el ángulo N3-M-N3A es menor en los compuestos con el ligante **seabz**. La combinación de un menor ángulo N3-M-N3A y un ángulo X-M-X de 120° provocó un cambio en las interacciones intramoleculares en compuesto $[Ni(\text{sfabz})_2Cl_2]$, respecto a otros compuestos tetraédricos de este ligante, cuyos ángulos son más cercanos a 109.5° .

Compuestos de coordinación tetracoordinados de Cu con halógenos coordinados al centro metálico

Espectroscopía electrónica

En los compuestos de coordinación de Cu^{2+} es común observar geometrías distorsionadas debido a la configuración electrónica de este centro metálico, cuyo efecto puede estudiarse en la espectroscopía electrónica de estos compuestos. Se obtuvieron los espectros electrónicos de los compuestos de coordinación $[Cu(\text{seabz})_2Cl_2]$ y $[Cu(\text{seabz})_2Br_2]$. Los espectros del compuesto $[Cu(\text{seabz})_2Br_2]$ se presentan en la sección de anexos y los de los compuestos $[Cu(\text{seabz})_2Cl_2]$ y $[Cu(\text{sfabz})_2Cl_2]$ se muestran a continuación para comparación.

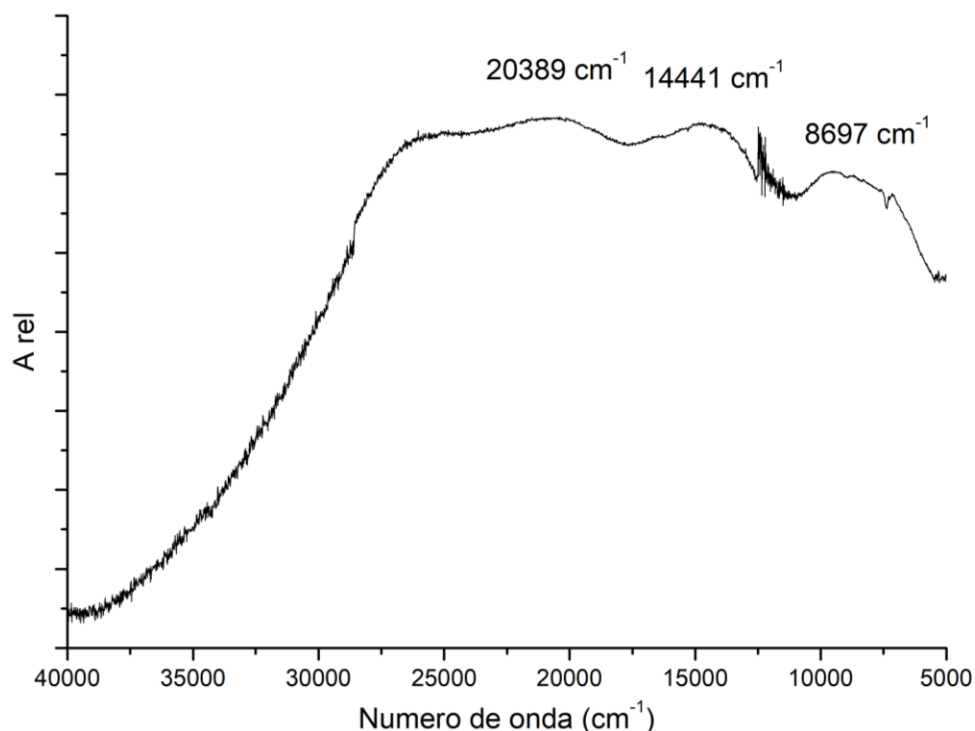


Figura 58: Espectro electrónico del compuesto $[Cu(\text{seabz})_2Cl_2]$.

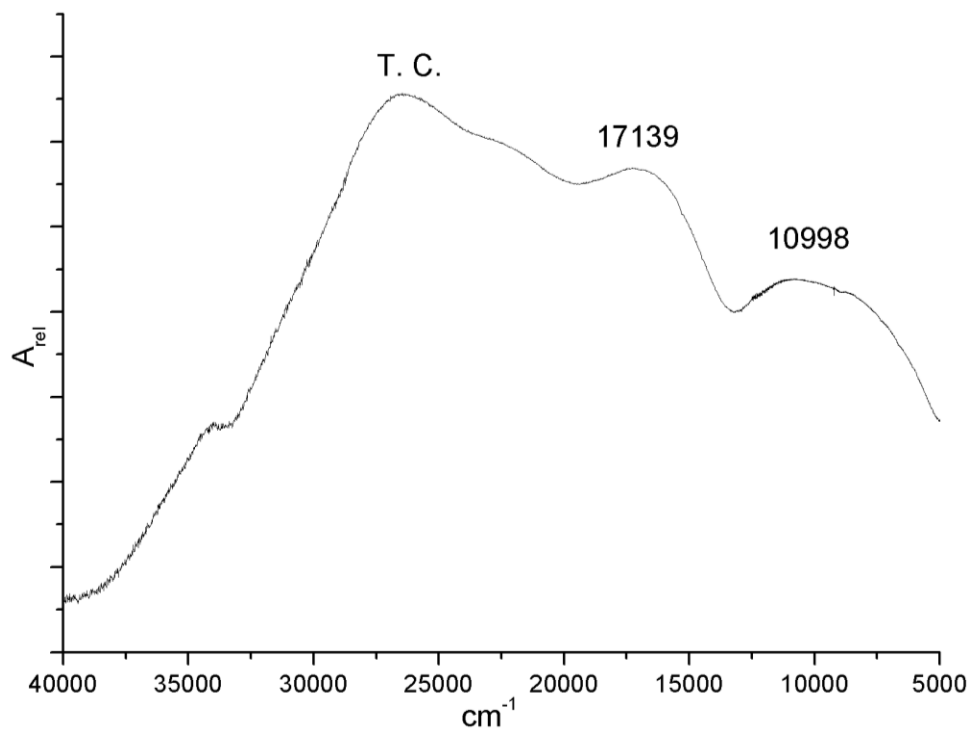


Figura 59: Espectro electrónico del compuesto $[Cu(sfabz)_2Cl_2]$. [38]

En estos espectros electrónicos se observan múltiples transiciones electrónicas traslapadas entre sí, pero identificables por varios máximos observables, lo cual se atribuye a una geometría tetraédrica distorsionada previamente observada en los compuestos del ligante *sfabz*^[38] y con tinidazol^[31]. Para estudiar mejor su geometría se obtuvieron los espectros en disolución, encontrándose diferencias respecto a los espectros en estado sólido. (fig. 60)

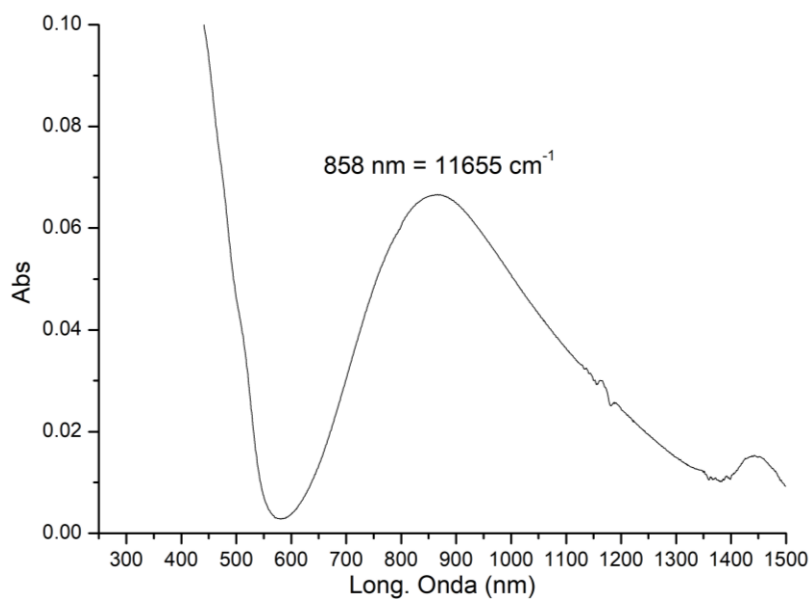


Figura 60: Espectro electrónico en disolución del compuesto $[Cu(seabz)_2Cl_2]$.

Se obtuvieron los espectros en disolución de todos los compuestos con fórmula $[\text{Cu}(\text{L})_2\text{X}_2]$ (donde X: Cl o Br) de ambos ligantes. Dado que estos espectros son muy semejantes entre sí, se presenta como ejemplo el espectro del compuesto $[\text{Cu}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$ y la serie completa de espectros se presenta en la sección de anexos de este texto. En todos los espectros electrónicos se observa una única transición electrónica entre 11500 cm^{-1} y 12020 cm^{-1} que se encuentra en la región donde se esperan las transiciones electrónicas para compuesto tetraédricos.

Tabla 33: Asignaciones de los espectros electrónicos en disolución de los compuestos de Cu^{2+} .

Compuesto	Transición electrónica
$[\text{Cu}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	11655 cm^{-1}
$[\text{Cu}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$	12019 cm^{-1}
$[\text{Cu}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$	11507 cm^{-1}
$[\text{Cu}(\text{sfabz})_2\text{Br}_2]$	11905 cm^{-1}

Los espectros en disolución permiten asociar los compuestos a una geometría tetraédrica que tiene el mismo comportamiento estructural, según lo indica la semejanza entre los compuestos en estado sólido. Sin embargo, la comparación entre los espectros en estado sólido y en disolución muestra una marcada diferencia entre los espectros obtenidos en estado sólido (que presentan múltiples transiciones electrónicas) y los espectros en disolución (donde se observa una sola transición). Esta diferencia podría deberse a un cambio hacia una geometría menos distorsionada en disolución, a la sustitución de los ligantes aniónicos por moléculas de disolvente o a un efecto solvatocrómico.

Respecto a la geometría tetraédrica en estado sólido, se propone que estos compuestos tengan una geometría similar a la observada en los compuestos $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$ y $[\text{Cu}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$, cuyas geometrías se deducen de sus estructuras cristalinas y se encuentran en una geometría intermedia entre tetraédrica ideal y de plano cuadrado. Se presentan a continuación las estructuras de los compuestos $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Cu}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$ y sus parámetros τ_4 y THC_{DA} .

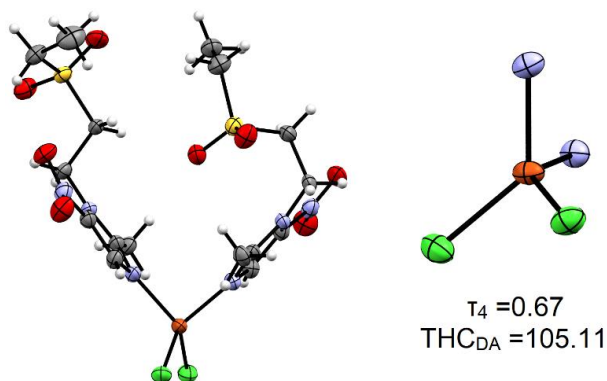


Figura 61: Estructura cristalina, geometría del centro metálico del compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$ y sus parámetros THC_{DA} y τ_4 .

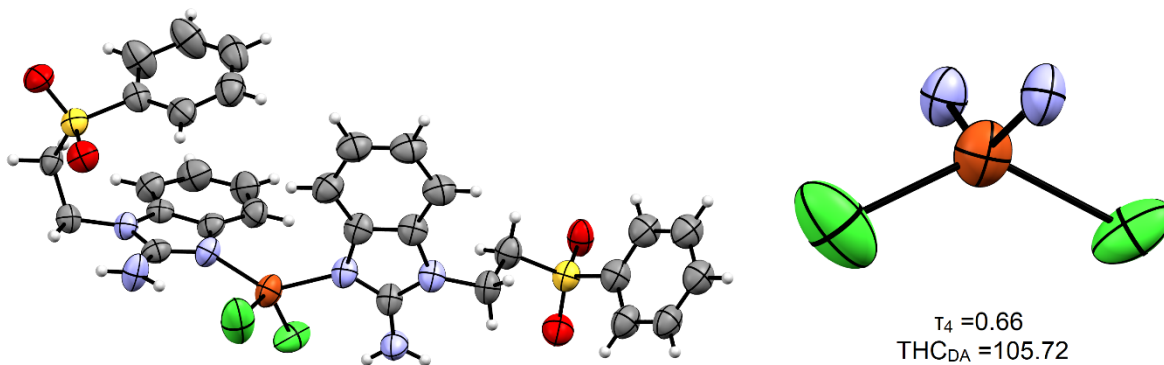


Figura 62: Estructura cristalina y geometría del centro metálico del compuesto $[Cu(sfabz)_2Cl_2]$ y sus parámetros THC_{DA} y τ_4 .

Compuestos de coordinación pentacoordinados de Cu con halógenos coordinados al centro metálico

Espectroscopía electrónica

Se obtuvieron dos compuestos de coordinación de Cu^{2+} cuyo análisis elemental se ajusta a la fórmula mínima $[Cu_4(seabz)_4OX_6]$, donde X: Cl o Br. Los valores de momento magnético efectivo de estos compuestos son inferiores al valor esperado para cuatro átomos de cobre no asociados. Se obtuvo el espectro electrónico de estos compuestos, los cuales se muestran a continuación.

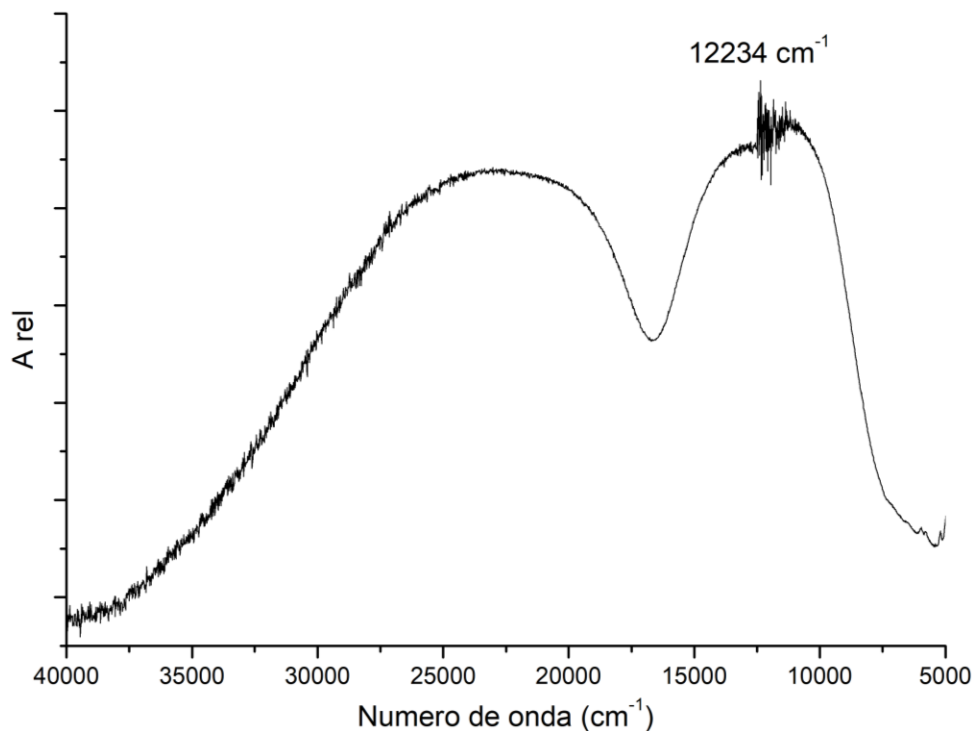


Figura 63: Espectro electrónico del compuesto $[Cu_4(seabz)_4(\mu^4-O)(\mu-Cl)_6]$.

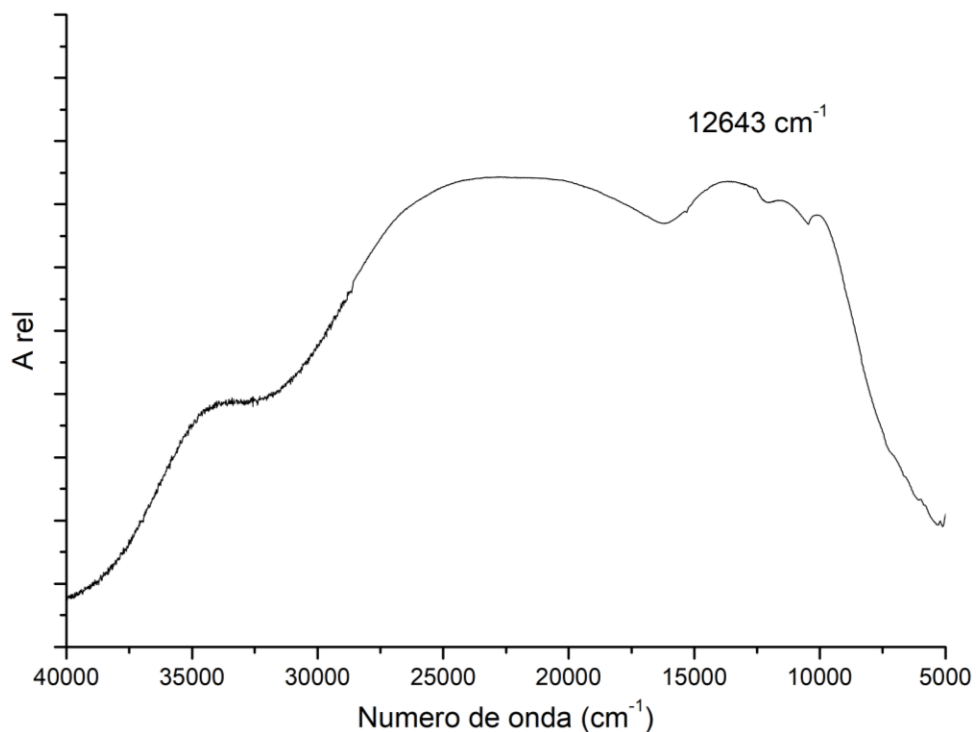


Figura 64: Espectro electrónico del compuesto $[Cu_4(seabz)_4(\mu^4-O)(\mu-Br)_6]$.

Ambos espectros presentan una única transición electrónica cercana a 12500 cm^{-1} característica en compuestos de coordinación pentacoordinados con ligantes derivados de imidazoles y bencimidazoles^[73]. En los compuestos reportados en la literatura los centros metálicos están puenteados por los átomos de halógenos y poseen un acoplamiento antiferromagnético que les confiere un valor de momento magnético efectivo bajo, similar. Con base en lo anterior, se presenta a continuación la estructura del compuesto $[Cu_4(2-mfsiz)_4(\mu^4-O)(\mu-Cl)_6]$, que se propone sea semejante a la de los compuestos pentacoordinados del ligante seabz.

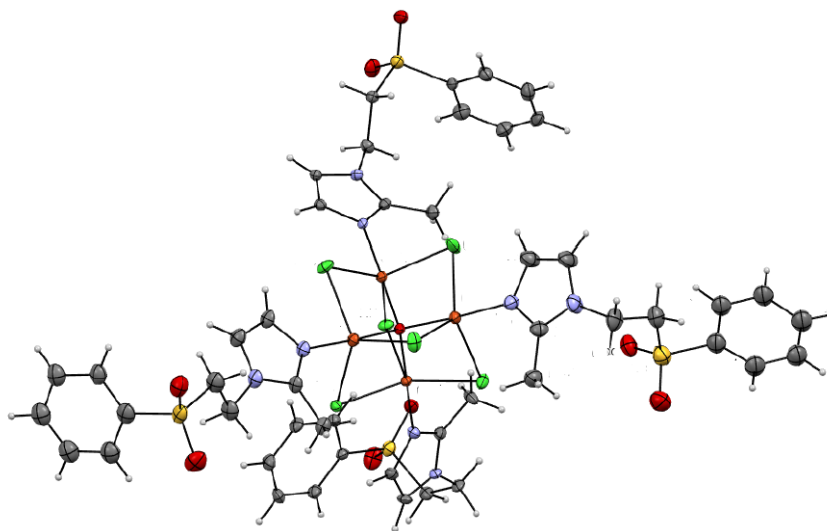


Figura 65: Estructura cristalina del compuesto $[Cu_4(2-mfsiz)_4(\mu^4-O)(\mu-Cl)_6]$.

Compuestos de coordinación con nitratos o acetatos coordinados al centro metálico

En los compuestos de coordinación obtenidos a partir de los nitratos y acetatos de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} , los aniones pueden quedar coordinados al centro metálico como ligantes monodentados, quelantes bidentados o bidentados puente, lo cual da lugar a diferentes geometrías posibles para los centros metálicos.

Espectroscopía de IR

El análisis de la separación de las bandas del espectro de IR correspondientes a los estiramientos asimétrico y simétrico de los grupos O-N-O y O-C=O de los nitratos y acetatos^[77] aporta información acerca del modo de coordinación de estos ligantes aniónicos. La diferencia de frecuencias ($\Delta = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) entre ambos estiramientos permite asignar los modos de coordinación de los ligantes aniónicos según la tabla siguiente:

Tabla 34: Asignación del modo de coordinación de los ligantes nitrato y acetato con base en el valor de Δ .

Ligante aniónico	Modo de coordinación	Valor de Δ (cm^{-1})
Nitrato	Bidentado	Cercano a 230
	Monodentado	Cercano a 190
Acetato	Bidentado	Menor a 164
	Puente	Cercano a 164
	Monodentado	Mayor a 164

De estos valores, únicamente los que corresponden al ligante aniónico acetato han sido reportados y son constantes en la literatura^[77]. Para el nitrato los valores suelen variar dependiendo de los otros ligantes y el centro metálico, sin embargo, durante el estudio de los compuestos con el ligante fenilsulfonado *sfabz*^[38] se pudieron obtener compuestos cuyas geometrías y valores se retoman ahora como referencia. Una vez asignadas las bandas de los estiramientos simétrico y asimétrico de los ligantes aniónicos y habiendo calculado el valor de Δ se propone el modo de coordinación que presentan estos ligantes. (Tablas 35 y 36)

Tabla 35: Asignación de las bandas debidas a los nitratos coordinados a los centros metálicos.

Compuesto	$\nu(\text{NO}_3)_{\text{as}}$	$\nu(\text{NO}_3)_{\text{s}}$	Δ (as - s)	Modo de coordinación
$[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$	1495	1275	220	Quelatante bidentado
$[\text{Ni}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$	1487	1267	220	Quelatante bidentado
$[\text{Cu}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$	1468	1274	194	Monodentado
$[\text{Zn}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$	1468	1283	185	Monodentado
$[\text{Cd}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$	1466	1271	195	Monodentado
$[\text{Cd}(\text{sfabz})_2(\text{NO}_3)_2]$	1461	1287	174	Monodentado

Tabla 36: Asignación de las bandas debidas a los acetatos coordinados a los centros metálicos.

Compuesto	$\nu(\text{CO}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{CO}_2)_{\text{s}}$	Δ (as - s)	Modo de coordinación
$[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$	1618	1378	240	Monodentado
$[\text{Ni}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$	1535	1455	80	Quelatante bidentado
$[\text{Cu}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$	1548	1449	99	Quelatante bidentado
$[\text{Zn}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$	1621	1380	241	Monodentado
$[\text{Cd}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$	1552	1423	129	Quelatante Bidentado
$[\text{Cd}(\text{sfabz})_2(\text{AcO})_2]$	1538	1427	111	Quelatante Bidentado

De los valores de Δ , únicamente el valor del compuesto de Cd es mayor respecto a otros compuestos bidentados debido a que la banda correspondiente al estiramiento asimétrico se traslapa con bandas del ligante seabz, por lo que su valor es impreciso y en consecuencia el valor de Δ , sin embargo, al ser inferior a 1620 cm^{-1} , se asigna como monodentado.

Con base en estos datos y en la fórmula mínima propuesta, es posible asignar a los compuestos con nitratos o acetatos coordinados de forma monodentada a una geometría tetraédrica, mientras que los que presentan un modo de coordinación quelatante bidentado corresponden a una geometría octaédrica.

Espectroscopía electrónica de los compuestos de Ni y Cu

Se obtuvieron los espectros electrónicos de los compuestos de Ni y Cu con acetatos y nitratos. Como ejemplo de este grupo se presentan los espectros de los compuestos $[\text{Cu}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$ y $[\text{Ni}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$, pudiendo encontrarse el resto en los anexos de este texto.

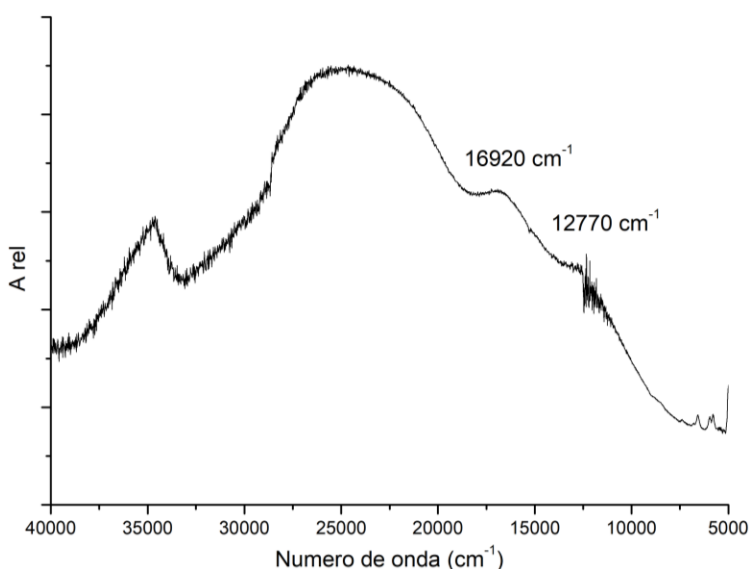


Figura 66: Espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$.

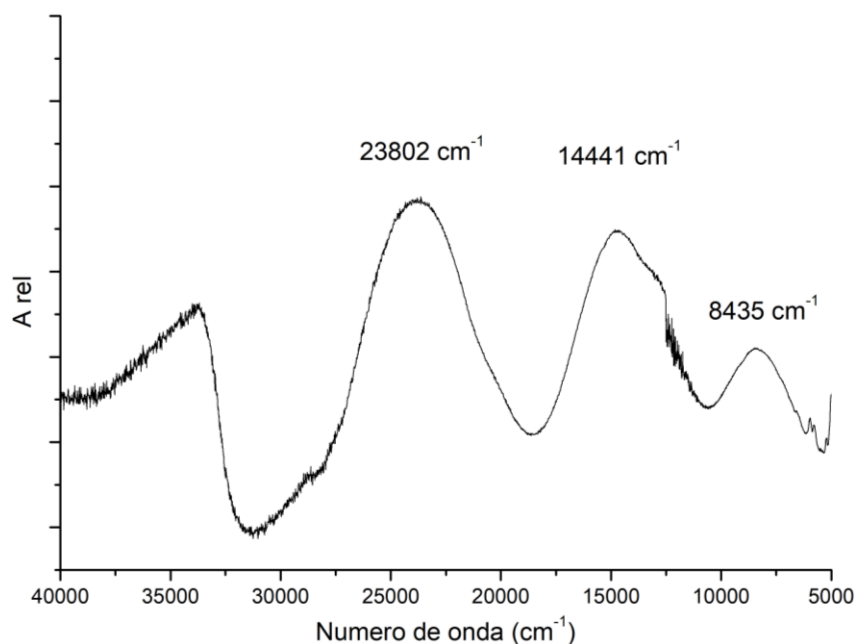


Figura 67: Espectro electrónico del compuesto $[Ni(seabz)_2(AcO)_2]$.

Los compuestos de Ni presentan espectros con transiciones electrónicas que los asocian a una geometría octaédrica. La transición ν_2 presenta un hombro hacia menores valores de número de onda debido a una distorsión de la geometría causada por ángulo de mordida del nitrato o el acetato ($<90^\circ$). Se presentan las asignaciones de los espectros de Ni.

Tabla 37: Asignaciones de los compuestos octaédricos de Ni.

Compuesto	Banda centrada en	Transición	Asignación
$[Ni(seabz)_2(NO_3)_2]$	8765 cm^{-1}	ν_1	${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$
	14782 cm^{-1}	ν_2	${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$
	23670 cm^{-1}	ν_3	${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$
$[Ni(seabz)_2(AcO)_2]$	8435 cm^{-1}	ν_1	${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$
	14441 cm^{-1}	ν_2	${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$
	23802 cm^{-1}	ν_3	${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$

En contraste con los compuestos de Ni, los compuestos de Cu no comparten una misma geometría pues los nitratos se comportan como ligantes monodentados, dando lugar a una geometría tetraédrica, mientras que los acetatos se encuentran coordinados de manera quelatante bidentada, dando lugar a un octaedro. El espectro del compuesto $[Cu(seabz)_2(NO_3)_2]$ no presenta una única transición electrónica, sino que se asemeja a los espectros de los compuestos tetraédricos con halógenos previamente abordados. En éstos se presentan varias transiciones electrónicas traslapadas entre sí, por lo que la propuesta estructural para este compuesto es también una geometría tetraédrica distorsionada con tendencia a la geometría de plano cuadrado. (fig. 68)

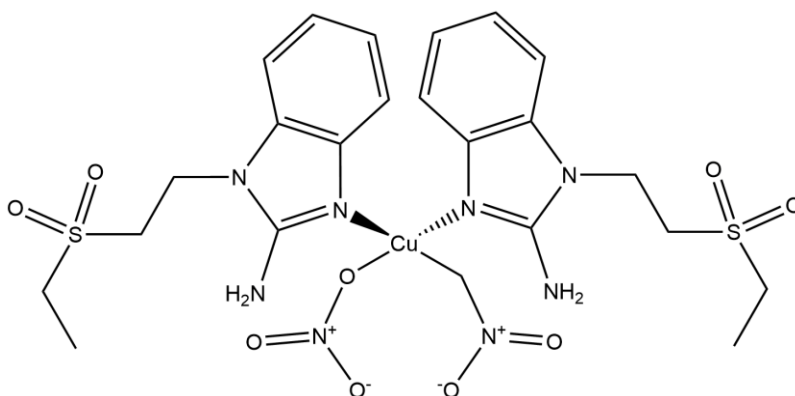


Figura 68: Propuesta estructural para el compuesto $[Cu(seabz)_2(NO_3)_2]$.

Por su parte, el compuesto $[Cu(seabz)_2(AcO)_2]$ presenta una única y ancha transición electrónica en 12905 cm^{-1} que puede asignarse a una geometría octaédrica distorsionada, la cual se analizará a mayor detalle al abordar su estructura cristalina.

La similitud estructural entre los compuestos de Ni derivados de **seabz** y **sfabz** permite plantear una comparación entre ellos, se presentan los valores de número de onda en donde se observan las transiciones electrónicas en los espectros de estos compuestos.

Tabla 38: Transiciones electrónicas de los compuestos octaédricos de Ni de los ligantes **sfabz**[38] y **seabz**.

Compuesto	V ₁	V ₂	V ₃
$[Ni(\text{seabz})_2(NO_3)_2]$	8765 cm^{-1}	14782 cm^{-1}	23670 cm^{-1}
$[Ni(\text{sfabz})_2(NO_3)_2]$	8543 cm^{-1}	15792 cm^{-1}	22787 cm^{-1}
$[Ni(\text{seabz})_2(AcO)_2]$	8435 cm^{-1}	14441 cm^{-1}	23802 cm^{-1}
$[Ni(\text{sfabz})_2(AcO)_2]$	8228 cm^{-1}	14077 cm^{-1}	23681 cm^{-1}

Al igual que en los compuestos con halógenos, las transiciones en los compuestos del ligante **seabz** ocurren a mayor energía, únicamente la transición v_2 en los compuestos con nitratos no sigue este comportamiento, sin embargo, debido a que esta transición posee un hombro hacia menor energía en ambos casos, esta anomalía puede deberse a una diferencia estructural entre estos compuestos.

Al respecto de los compuestos de Cu, en aquellos con fórmula $[CuL_2(NO_3)_2]$ el traslape de las bandas no permite realizar una asignación precisa de la longitud de onda a la que ocurren las transiciones electrónicas, por lo que un análisis comparativo no es posible. Por otra parte, el centro de la transición del compuesto $[Cu(\text{seabz})_2(AcO)_2]$ se encuentra a menor energía que en el compuesto $[Cu(\text{sfabz})_2(AcO)_2]$ debido a un hombro a menores valores de energía. Esta diferencia se debe a variaciones en los ángulos alrededor del metal que se discuten en el siguiente apartado.

Geometría de los compuestos en su estructura cristalina

Se obtuvieron las estructuras cristalinas de los compuestos octaédricos $[\text{Ni}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$ y $[\text{Cu}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$. En este apartado se discuten las distancias de enlace y los ángulos entorno al centro metálico comparados con los compuestos del ligante sfabz. Para realizar esta comparación se buscó una misma orientación de los ligantes coordinados, la cual se ilustra en la siguiente imagen.

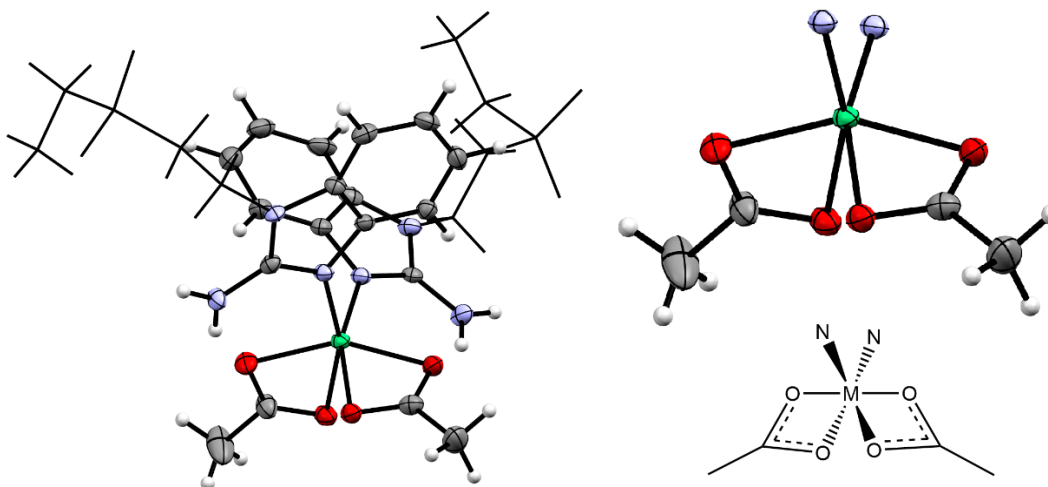


Figura 69: Estructura cristalina del compuesto $[\text{Ni}(\text{seabz})_2\text{X}_2]$ y la orientación elegida para comparación.

La coincidencia en la orientación de sus ligantes se usó como base para una numeración de los átomos unidos al centro metálico que facilitará la discusión en esta serie de compuestos. Se presenta esta numeración en la figura siguiente y en la tabla subsecuente se presentan los valores de distancias y ángulos para los compuestos de Ni y Cu con nitratos y acetatos.

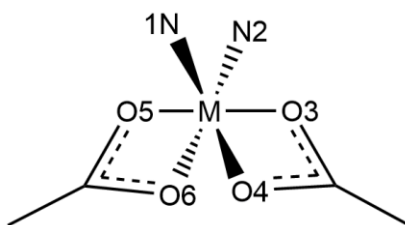


Figura 70: Numeración planteada para los átomos enlazados al centro metálico.

Tabla 39: Distancias de enlace entorno al centro metálico. X: AcO.

Enlace	$[\text{Ni}(\text{seabz})_2\text{X}_2]$	$[\text{Ni}(\text{sfabz})_2\text{X}_2]$	$[\text{Cu}(\text{seabz})_2\text{X}_2]$	$[\text{Cu}(\text{sfabz})_2\text{X}_2]$
N1-M	2.034(3) Å	2.048(2) Å	1.9747(17) Å	1.993(2) Å
N2-M	2.036(3) Å	2.040(2) Å	1.9640(17) Å	1.978(2) Å
O3-M	2.095(3) Å	2.092(2) Å	2.551(2) Å	2.548(3) Å
O4-M	2.170(3) Å	2.196(2) Å	1.9995(16) Å	2.007(2) Å
O5-M	2.098(3) Å	2.095(2) Å	2.539(2) Å	2.516(3) Å
O6-M	2.146(3) Å	2.148(1) Å	1.9908(15) Å	1.984(2) Å

Tabla 40: Ángulos entorno al centro metálico. X: AcO.

Ángulo (°)	[Ni(seabz) ₂ X ₂]	[Ni(sfabz) ₂ X ₂]	[Cu(seabz) ₂ X ₂]	[Cu(sfabz) ₂ X ₂]
N1-M-N2	93.37(13)	97.92(7)	95.42(9)	96.7(1)
N1-M-O3	97.80(13)	100.51(7)	99.90(8)	101.78(9)
N1-M-O4	90.96(12)	91.02(7)	155.65(8)	158.2(1)
N1-M-O5	99.52(12)	99.93(7)	101.53(8)	102.28(9)
N1-M-O6	161.59(12)	160.49(7)	94.37(8)	90.5(1)
N2-M-O3	100.05(12)	100.28 (7)	112.09(8)	105.45(9)
N2-M-O4	161.82(12)	160.49(7)	90.21(8)	91.3(1)
N2-M-O5	99.58(13)	97.13(7)	99.33(8)	101.37(9)
N2-M-O6	91.78(12)	90.35(7)	155.62(8)	158.4(1)
O3-M-O4	61.84(10)	60.88(6)	56.26(7)	56.43(9)
O3-M-O5	152.89(12)	150.93(6)	139.75(6)	141.26(8)
O3-M-O6	98.68(11)	95.32(6)	88.05(7)	92.86(9)
O4-M-O5	97.09(11)	98.36(6)	100.89(7)	95.95(9)
O4-M-O6	89.62(11)	86.74(6)	90.01(8)	89.4(1)
O5-M-O6	62.17(11)	61.34(6)	56.76(7)	57.13(9)

El análisis de las distancias de enlace destaca un patrón en estos compuestos, donde uno de los átomos de oxígeno pertenecientes a los acetatos se encuentra a mayor distancia que el otro, siendo mayor la diferencia de distancias en los compuestos de Cu que presentan distorsión Jahn-Teller por elongación. Comparando las distancias de enlace entre compuestos del mismo centro metálico y diferente ligante bencimidazólico, se observa que con el ligante seabz se presentan menores distancias N-M, mientras que las distancias O-M mantienen valores similares.

La correspondencia encontrada entorno a los ángulos con vértice en el centro metálico permite comparar el grado de distorsión de compuestos homólogos respecto a una geometría octaédrica ideal, para lo cual se calculó la diferencia entre los ángulos encontrados y los ángulos de una geometría idea. En la tabla siguiente se presentan los valores de la diferencia entre los ángulos observados y los de una geometría ideal, donde para posiciones *cis* el valor responde al valor absoluto de la resta “ángulo observado-90°”, mientras que para posiciones *trans* el valor se calcula como “ángulo observado-180°”. En la tabla se comparan también los ángulos de compuestos homólogos, marcando en negritas el valor más bajo para el mismo ángulo entre los compuestos homólogos.

Tabla 41: Diferencia de los ángulos entorno al centro metálico respecto a una geometría octaédrica ideal. X: AcO. Parte 1

Ángulo (°)	[Ni(seabz) ₂ X ₂]	[Ni(sfabz) ₂ X ₂]	[Cu(seabz) ₂ X ₂]	[Cu(sfabz) ₂ X ₂]
N1-M-N2	3.37	7.92	5.42	6.7
N1-M-O3	7.8	10.51	9.9	11.78
N1-M-O4	0.96	1.02	24.35	21.8
N1-M-O5	9.52	9.93	11.53	12.28
N1-M-O6	18.41	19.51	4.37	0.5

Tabla 42: Diferencia de los ángulos entorno al centro metálico respecto a una geometría octaédrica ideal. X: AcO. Parte 2

Ángulo (°)	[Ni(seabz) ₂ X ₂]	[Ni(sfabz) ₂ X ₂]	[Cu(seabz) ₂ X ₂]	[Cu(sfabz) ₂ X ₂]
N2-M-O3	10.05	10.28	22.09	15.45
N2-M-O4	18.18	19.51	0.21	1.3
N2-M-O5	9.58	7.13	9.33	11.37
N2-M-O6	1.78	0.35	24.38	21.6
O3-M-O4	28.16	29.12	33.74	33.57
O3-M-O5	27.11	29.07	40.25	38.74
O3-M-O6	8.68	5.32	1.95	2.86
O4-M-O5	7.09	8.36	10.89	5.95
O4-M-O6	0.38	3.26	0.01	0.6
O5-M-O6	27.83	28.66	33.24	32.87

Respecto a los compuestos de Ni, el compuesto con una geometría más regular es el del ligante **seabz**, con ángulos significativamente más cercanos a los de una geometría ideal, mientras que, entre los compuestos de Cu el más regular es el del ligante **sfabz**. La comparación respecto a distancias de enlace y ángulos de estos compuestos concuerda con lo observado espectroscópicamente, ya que son los compuestos con geometría más cercana a la ideal los que presentan transiciones electrónicas más definidas y regulares.

Espectroscopía electrónica y geometría en la estructura cristalina de los compuestos de Co

Debido la diversidad de geometrías, números de coordinación y transiciones electrónicas fáciles de asignar que favorece la configuración electrónica del Co²⁺, la espectroscopía electrónica de estos compuestos ha sido estudiada ampliamente. Particularmente con los compuestos con nitratos o acetatos y derivados de 2-aminobencimidazol se observan dos geometrías posibles: tetraédricas y octaédricas.

Con los ligantes sulfonados presentes en este trabajo se obtuvieron compuestos tetraédricos y octaédricos con geometrías generalmente distorsionadas que se ven reflejadas en sus espectros electrónicos. Como parte del trabajo enfocado en el ligante **sfabz**^[38], se realizó la obtención de dos compuestos a partir de Co(NO₃)₂, un compuesto tetraédrico (color índigo) y uno octaédrico (color rosa) de los cuales no se pudo obtener estructura cristalina, pero cuyos espectros electrónicos se presentan a continuación.

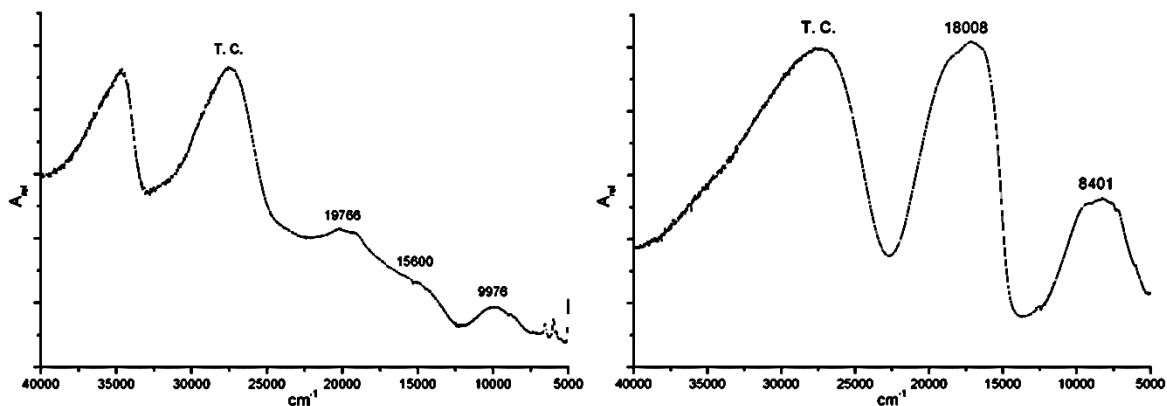


Figura 71: Espectros electrónicos de los compuestos obtenidos a partir de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ con el ligante *sfabz*. Octaédrico (izq.) y tetraédrico (der.). [38]

A partir del nitrato de cobalto(II), con el ligante **seabz**, solo se obtuvo un compuesto de coordinación que podría considerarse un compuesto tetraédrico distorsionado si únicamente se analizara su espectro electrónico. De éste se obtuvo su estructura cristalina con un valor de $R\% = 14.51$, que, si bien no permite un análisis de sus interacciones no-covalentes, sí permite establecer la conectividad de este compuesto. Esta conectividad concuerda con las bandas de su espectro de IR discutidas anteriormente y corresponde a un compuesto **octaédrico**. Se presenta un acercamiento a la estructura de este compuesto y su espectro electrónico.

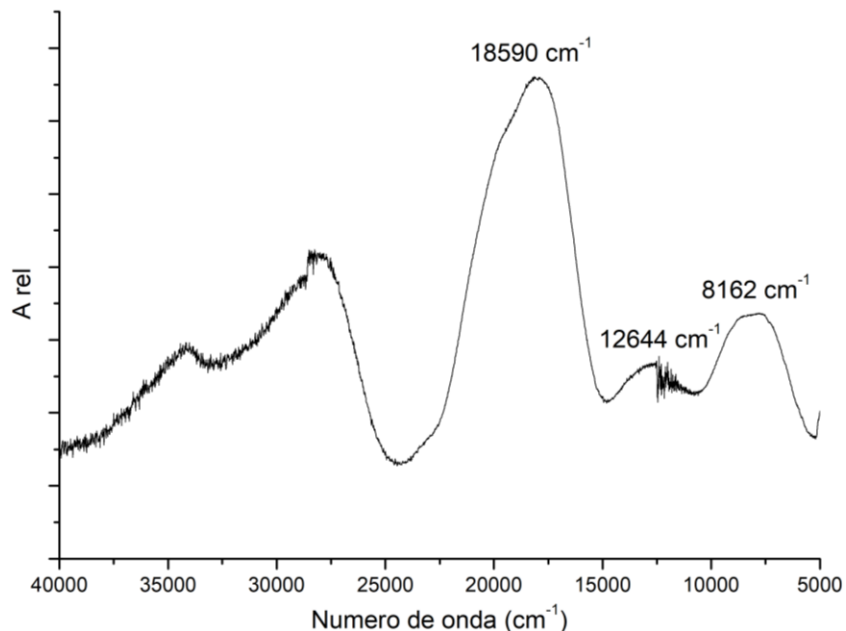


Figura 72: Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$.

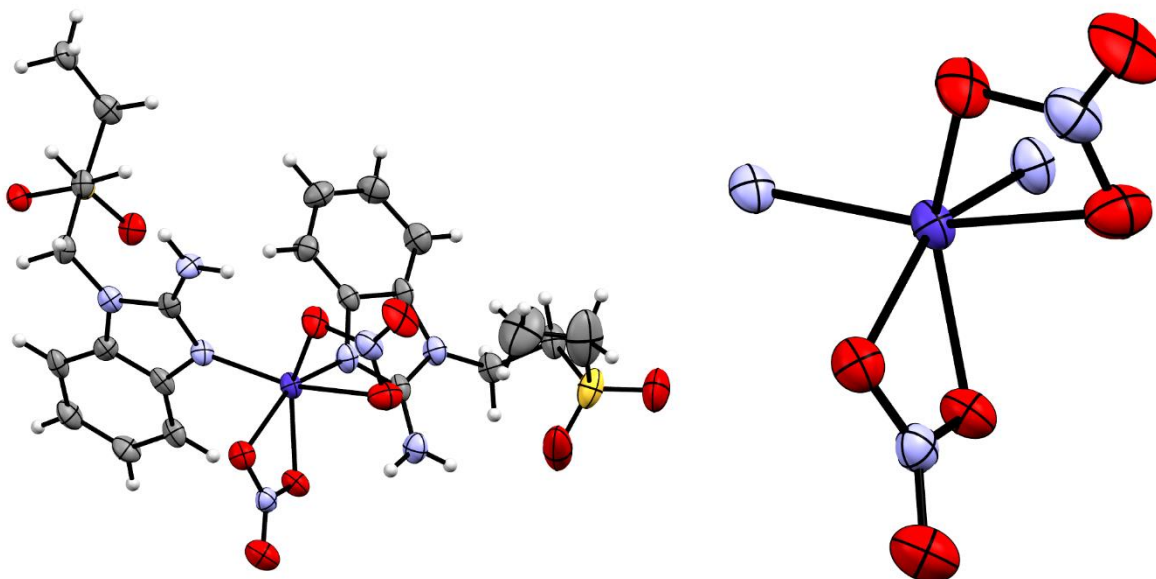


Figura 73: Estructura cristalina del compuesto $[Co(seabz)_2(NO_3)_2]$ y acercamiento al centro metálico.

Tabla 43: Distancias de enlace del compuesto $[Co(seabz)_2(NO_3)_2]$.

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Co-N3A	2.010(5)	Co-O004	2.067(5)
Co-N3	2.034(5)	Co-O008	2.360(5)
Co-O00A	2.061(5)	Co-O00E	2.407(5)

Tabla 44: Ángulos entorno al centro metálico del compuesto $[Co(seabz)_2(NO_3)_2]$. Posiciones trans en **negritas**.

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
N3A-Co-N3	106.6(2)°	O00A-Co-O004	135.0(2)°	N3A-Co-O00E	88.4(2)°
N3A-Co-O00A	102.7(2)°	N3A-Co-O008	157.8(2)°	N3-Co-O00E	154.4(2)°
N3-Co-O00A	99.2(2)°	N3-Co-O008	86.73(19)°	O00A-Co-O00E	56.51(19)°
N3A-Co-O004	100.0(2)°	O00A-Co-O008	92.24(19)°	O004-Co-O00E	86.06(18)°
N3-Co-O004	110.8(2)°	O004-Co-O008	58.15(17)°	O008-Co-O00E	86.25(18)°

Con base en los datos presentados en las tablas anteriores, este compuesto dista mucho de una geometría octaédrica regular: dos de sus distancias de enlace son considerablemente más largas al resto y sus ángulos con vértice en el centro metálico difieren de los valores de 90° y 180° esperados para posiciones *cis* y *trans* respectivamente. Esta distorsión se pone de manifiesto en su espectro electrónico, dando origen a un espectro diferente a los obtenidos con los compuestos del ligante *sfabz*, donde se observan las tres transiciones correspondientes a un compuesto octaédrico, siendo respectivamente asignadas como 8162 cm^{-1} : ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$, 12644 cm^{-1} : ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$ y 18590 cm^{-1} : ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}$.

Por parte de los compuestos con acetatos, como antecedente de este trabajo^[59], en el grupo de investigación de la Dra. Noráh Barba se sintetizó el compuesto

[Co(2ab)₂(AcO)₂], del cual se muestra su estructura cristalina y su espectro electrónico.

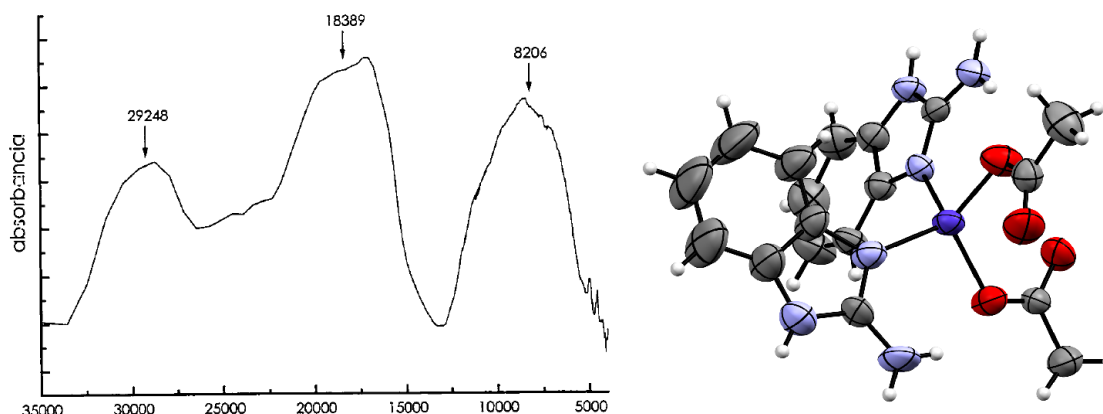


Figura 74: Espectro electrónico y estructura cristalina del compuesto [Co(2ab)₂(AcO)₂].

Tabla 45: Distancias de enlace del compuesto [Co(2ab)₂(AcO)₂].

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Co-N3	1.963(6)	Co-N13	2.043(5)
Co-O21	1.972(5)	Co-O25	1.964(4)

Tabla 46: Ángulos entorno al centro metálico del compuesto [Co(2ab)₂(AcO)₂].

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
N3-Co-N13	105.7(2)	N13-Co-O21	96.8(2)
N3-Co-O21	122.2(2)	N13-Co-O25	116.1(2)
N3-Co-O25	98.9(2)	O21-Co-O25	117.6(2)

Como se observa en las tablas precedentes, el compuesto [Co(2ab)₂(AcO)₂] presenta una geometría tetraédrica muy distorsionada particularmente notoria en los ángulos con vértice en el centro metálico, los cuales difieren de los de una geometría tetraédrica ideal (109.5°). Pese a lo anterior, su espectro electrónico no aparenta reflejar esta distorsión, pudiendo observarse las dos transiciones electrónicas esperadas para una geometría tetraédrica, aunque más anchas y menos definidas.

A partir de Co(AcO)₂, con el ligante **etilsulfonado** se obtiene un compuesto con una geometría tetraédrica muy distorsionada, cuyo espectro electrónico tampoco presenta diferencias significativas respecto al de un compuesto con geometría tetraédrica regular, salvo por el ensanchamiento de su primera transición. (figuras siguientes)

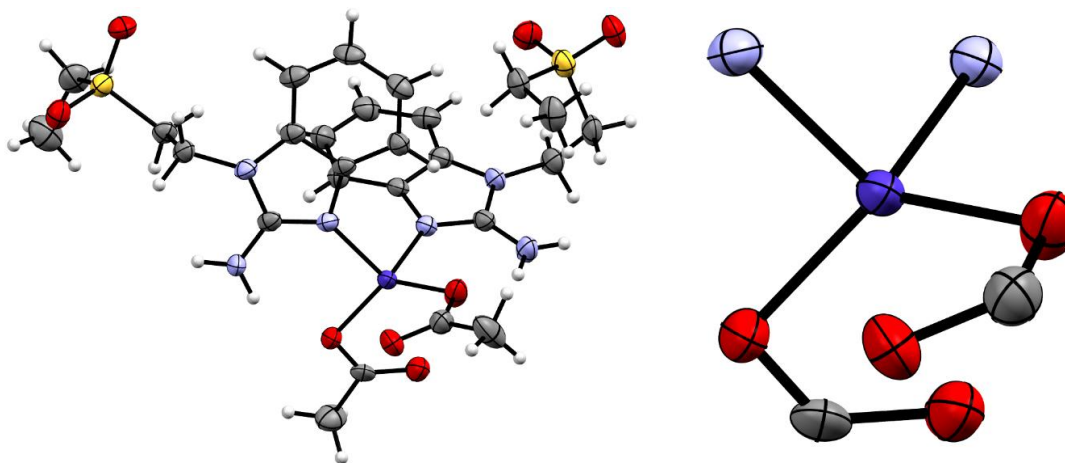


Figura 75: Estructura cristalina del compuesto $[Co(seabz)_2(AcO)_2]$ y acercamiento al centro metálico.

Tabla 47: Distancias de enlace del compuesto $[Co(seabz)_2(AcO)_2]$.

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Co-N3	2.035(4)	Co-N3A	2.041(4)
Co-O008	1.985(3)	Co-O00B	1.987(4)

Tabla 48: Ángulos entorno al centro metálico del compuesto $[Co(seabz)_2(AcO)_2]$.

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
N3-Co-N3A	99.70(16)	N3A-Co-O008	114.18(16)
N3-Co-O008	99.03(15)	N3A-Co-O00B	98.93(16)
N3-Co-O00B	112.22(16)	O008-Co-O00B	129.49(15)

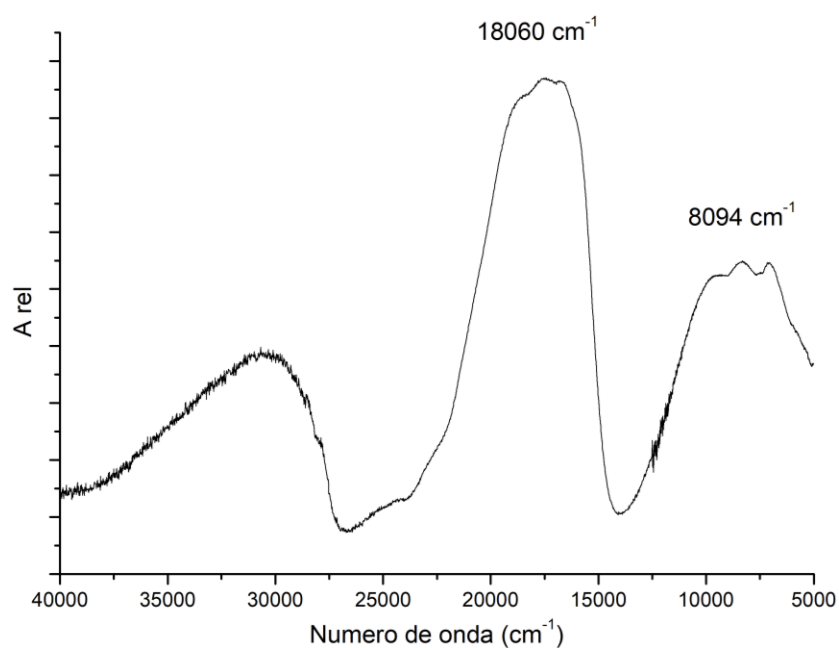


Figura 76: Espectro electrónico del compuesto $[Co(seabz)_2(AcO)_2]$.

Al comparar el compuesto $[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$ su análogo del ligante **sfabz**, la geometría del compuesto con **seabz** es más regular, lo que se refleja al comparar las distancias de enlace y ángulos de su estructura cristalina y en su espectro electrónico. En cuanto a su espectro electrónico, el compuesto del ligante **fenilsulfonado** presenta la transición ν_2 desdoblada de dos máximos. Se presentan a continuación el espectro electrónico de este compuesto y las distancias de enlace y ángulos observados en su estructura cristalina.

Tabla 49: Distancias de enlace del compuesto $[\text{Co}(\text{sfabz})_2(\text{AcO})_2]$. [38]

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Co-N3	2.046(3)	Co-N3A	2.034(2)
Co-O004	2.018(2)	Co-O005	2.000(2)

Tabla 50: Ángulos entorno al centro metálico del compuesto $[\text{Co}(\text{sfabz})_2(\text{AcO})_2]$. [38]

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
N3-Co-N3A	105.64(9)	N3A-Co-O004	107.76(8)
N3-Co-O004	96.29(8)	N3A-Co-O005	100.17(9)
N3-Co-O005	110.07(9)	O004-Co-O005	134.46(8)

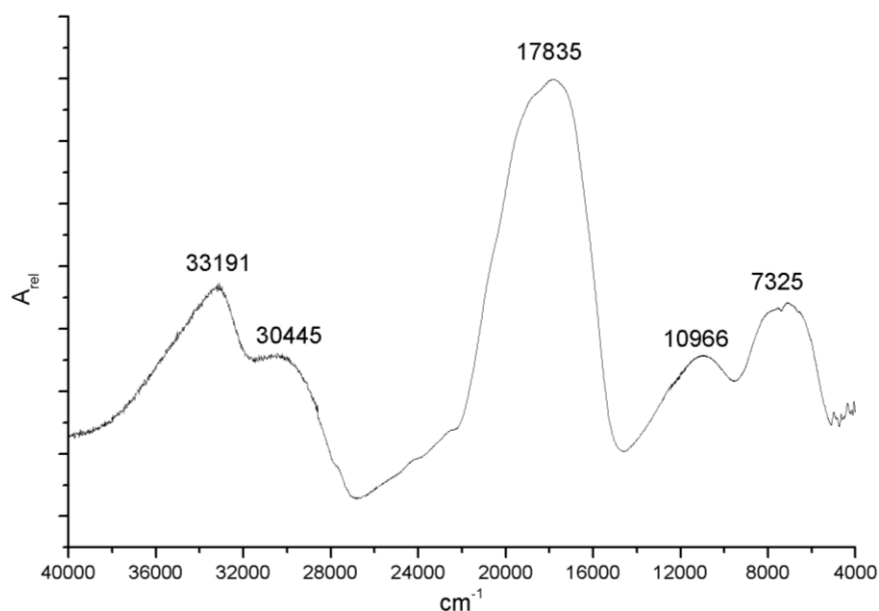


Figura 77: Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{sfabz})_2(\text{AcO})_2]$. [38]

En este último compuesto, la transición electrónica cercana a 11000 cm^{-1} es cercana a la transición en 12644 cm^{-1} del compuesto $[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (figura 71) cuya geometría es octaédrica. La presencia de esta transición se relaciona con una geometría tetraédrica distorsionada donde sus ángulos y distancias se asemejan, sin llegar a serlo, a una geometría octaédrica como la del compuesto $[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$. Para mostrar las relaciones estructurales entre el compuesto $[\text{Co}(\text{sfabz})_2(\text{AcO})_2]$, sus homólogos de 2ab y seabz y el compuesto $[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$ se analizaron las distancias de enlace y ángulos de los

compuestos tetracoordinados como octaédricos. En las siguientes tablas se reúnen las distancias y ángulos de los compuestos de Co^{2+} . Con el fin de destacar los aspectos más importantes en las siguientes tablas, se indican en **rojo** los átomos de oxígeno más distantes al centro metálico, se usan corchetes “[]” cuando las medidas correspondan a compuestos tetraédricos, se presentan en **negritas** las posiciones *trans* y se señalan en color **naranja** los ángulos de mordida de los ligantes aniónicos.

Tabla 51: Distancias Co-X (en Å) para los compuestos de Co^{2+} con nitratos y acetatos.

Compuesto	N1-Co	N2-Co	O3-Co	O4-Co	O5-Co	O6-Co
$[\text{Co}(\text{2ab})_2(\text{AcO})_2]$	1.963(6)	2.043(5)	1.972(5)	1.964(4)	[2.945(8)]	[2.987(5)]
$[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$	2.035(4)	2.041(4)	1.985(3)	1.987(4)	[2.603(4)]	[2.785(4)]
$[\text{Co}(\text{sfabz})_2(\text{AcO})_2]$	2.046(3)	2.034(2)	2.018(2)	2.000(2)	[2.562(2)]	[2.702(2)]
$[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$	2.010(5)	2.034(5)	2.061(5)	2.067(5)	2.360(5)	2.407(5)

Tabla 52: Ángulos con vértice en el centro metálico para los compuestos de Co^{2+} con nitratos y acetatos. X=AcO, Y= NO_3

Ángulo (°)	$[\text{Co}(\text{2ab})_2\text{X}_2]$	$[\text{Co}(\text{seabz})_2\text{X}_2]$	$[\text{Co}(\text{sfabz})_2\text{X}_2]$	$[\text{Co}(\text{seabz})_2\text{Y}_2]$
N1-M-N2	105.7(2)	99.7(2)	105.64(9)	106.6(2)
N1-M-O3	122.2(2)	99.0(2)	96.29(8)	99.2(2)
N1-M-O4	98.9(2)	112.2(2)	110.07(9)	110.8(2)
N1-M-O5	[95.6(2)]	[153.6(1)]	[151.36(8)]	86.73(19)
N1-M-O6	[143.5(2)]	[90.9(1)]	[96.66(8)]	154.4(2)
N2-M-O3	96.8(2)	114.2(2)	107.76(8)	102.7(2)
N2-M-O4	116.1(2)	98.9(2)	100.17(9)	100.0(2)
N2-M-O5	[144.4(2)]	[87.9(1)]	[88.43(8)]	157.8(2)
N2-M-O6	[84.1(2)]	[150.1(1)]	[150.39(8)]	88.4(2)
O3-M-O4	117.6(2)	129.5(2)	134.46(8)	135.0(2)
O3-M-O5	[47.6(2)]	[55.3(1)]	[55.28(7)]	92.24(19)
O3-M-O6	[90.4(2)]	[91.3(1)]	[88.48(7)]	56.51(19)
O4-M-O5	[87.7(2)]	[91.2(1)]	[91.22(8)]	58.15(17)
O4-M-O6	[47.1(2)]	[51.3(1)]	[53.07(8)]	86.06(18)
O5-M-O6	[95.6(2)]	[94.9(1)]	[88.66(7)]	86.25(18)

Para poder explicar la tendencia de los compuestos de Co^{2+} con ligantes acetatos, resta mencionar la fuerza del 2-aminobencimidazol como ligante, para lo cual se realizó el cálculo de 10 Dq para el compuesto $[\text{Co}(\text{2ab})_2\text{Cl}_2]$, con base en los datos reportados por Osorio Monreal^[59], los cálculos se presentan detallados en la sección de anexos. Se compararon los valores de 10 Dq de los compuestos $[\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$: con un valor de 10 Dq de 4688 cm^{-1} , el **2ab** sin sustituir es el ligante más fuerte, seguido del ligante **seabz** con 4367 cm^{-1} y el más débil el ligante **sfabz** con un valor de 4181 cm^{-1} . Con base en estos datos se puede establecer una tendencia a la geometría octaédrica con base en la fuerza de los ligantes coordinados.

Al analizar todas las estructuras de Co^{2+} como si se tratasen de compuestos octaédricos se puede apreciar que existe una tendencia hacia una mayor distorsión de la geometría tetraédrica cuando los ligantes bencimidazólicos son más débiles.

Comparando los compuestos con acetatos, el compuesto del ligante *sfabz* es aquél cuya geometría tetraédrica presenta una mayor distorsión, lo que es principalmente visible en los ángulos de las posiciones *trans* y en los ángulos de mordida de los acetatos, es este compuesto el que presenta en su espectro electrónico una transición electrónica en 10966 cm^{-1} . Por su parte, los compuestos con nitratos (que son ligantes más débiles que los acetatos) presentan una tendencia a formar compuestos con geometría octaédrica.

En lo referente a sus espectros electrónicos, como un primer antecedente, se ha reportado con anterioridad el efecto en la espectroscopía electrónica de una geometría octaédrica con distorsión tetragonal (que las distancias de enlace más largas correspondan a átomos en posición *trans*), dando como resultado un espectro semejante al observado para el compuesto $[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$, con una nueva transición electrónica cerca de 15000 cm^{-1} , correspondiente a la transición ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$ [78] para una geometría octaédrica, sin embargo, para la identificación de una geometría “*cis* distorsionada” (que las distancias de enlace más largas correspondan a átomos en posición *cis*), como la del compuesto $[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$, únicamente se había propuesto como un criterio, sin evidencia estructural obtenida mediante difracción de rayos X [79], que la transición ν_2 (${}^4T_1 \leftarrow {}^4A_2$) de la geometría tetraédrica debería desdoblarse en dos transiciones independientes, la transición ν_2 (${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$) y la transición ν_1 (${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$) de una geometría octaédrica. En efecto, la transición en 12644 cm^{-1} del compuesto $[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$ confirma su geometría octaédrica, y su diferencia de casi 2500 cm^{-1} con la transición de un compuesto con distorsión tetragonal da cuenta de las posiciones involucradas en la distorsión, sin embargo, ya que la distorsión de la geometría tetraédrica de los compuestos con acetatos se asemeja a una geometría octaédrica debido al acercamiento de los átomos O5 y O6, la similitud entre los diferentes compuestos obtenidos con ligantes derivados de 2ab y acetatos como ligantes aniónicos ofrece una oportunidad de ahondar en la propuesta de sobre el desdoblamiento de la transición ν_2 de la geometría tetraédrica, para lo cual es menester comparar a nivel espectroscópico ambas geometrías.

En la imagen siguiente se presenta el diagrama de Orgel para la configuración electrónica d^7 , además de los niveles energéticos de las componentes de los términos espectroscópicos involucradas en las transiciones observadas en los espectros electrónicos, las cuales son 3 para cada geometría. La diferencia entre la geometría tetraédrica y la octaédrica respecto al nivel energético de sus componentes se encuentra en el término basal y el segundo estado excitado; mientras que para la geometría tetraédrica el término basal es el 4A_2 y el segundo estado excitado es la componente 4T_1 , lo inverso ocurre para la geometría octaédrica, en tanto que el primer estado excitado y el tercero son el 4T_2 y el ${}^4T_1(P)$, respectivamente para ambas geometrías. Para la geometría octaédrica las componentes se escriben añadiendo “g” al final debido a la simetría del grupo puntual O_h .

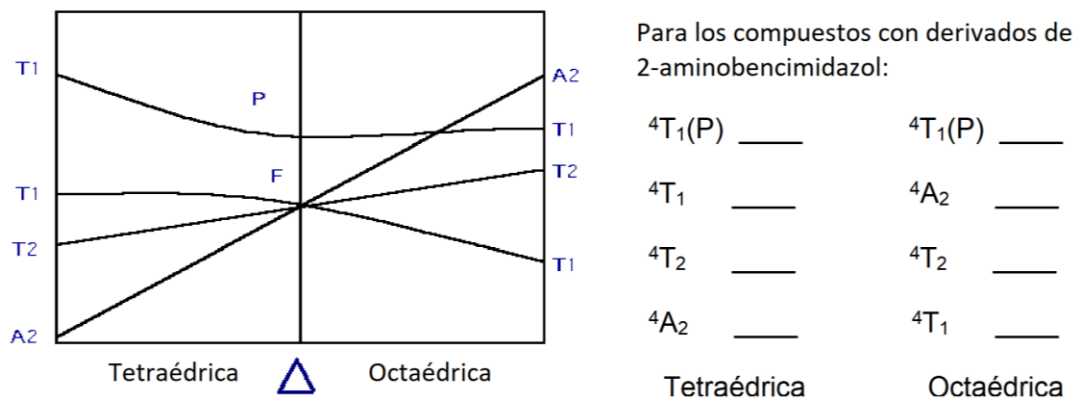


Figura 78: Diagrama de Orgel para la configuración electrónica d^7 . Se omite la "g" en las componentes de la geometría octaédrica para concordar con el diagrama, estrictamente las componentes de la geometría octaédrica deben llevar la letra "g".

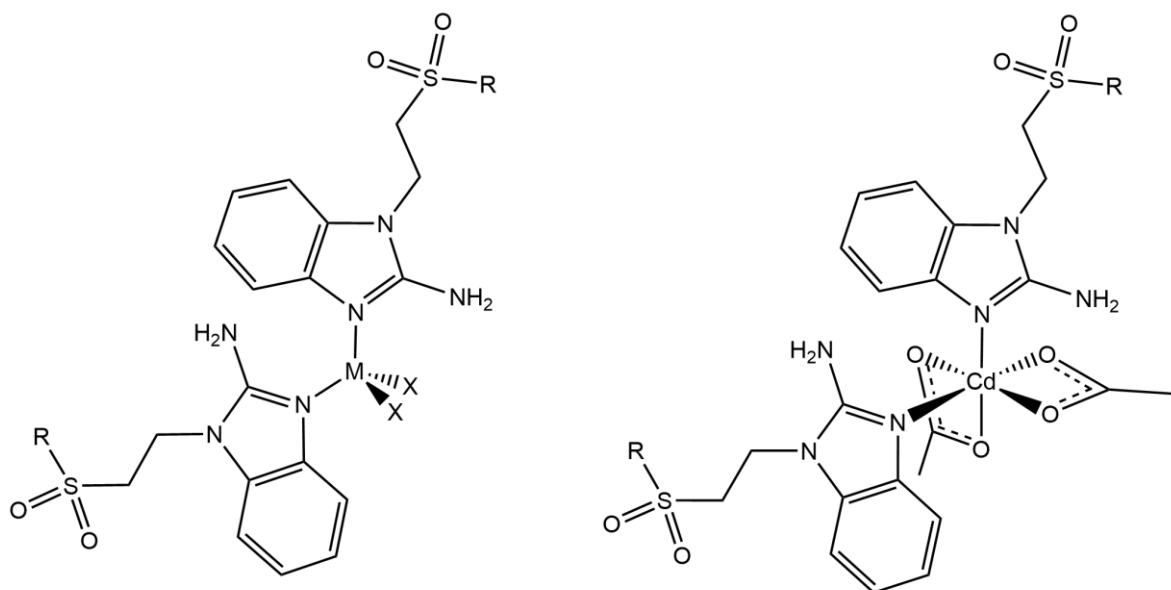
Cuando la geometría del compuesto se encuentra distorsionada como en caso de los compuestos con acetatos y ligantes derivados de 2ab, el nivel energético de las componentes de los estados electrónicos cambia. En los espectros mostrados, la transición al ${}^4T_1(P)$ no presenta gran variación debido a que para ambas geometrías el estado electrónico de mayor energía es el ${}^4T_1(P)$ (${}^4T_{1g}(P)$ para geometría octaédrica), mientras que la transición ν_2 tetraédrica se modifica en forma y amplitud conforme varían los ángulos y distancias debido al cambio de nivel energético de las componentes 4T_1 , 4A_2 y 4T_2 .

En geometrías distorsionadas como la del compuesto $[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$, dos de las componentes 4T_2 , 4A_2 y 4T_2 deben encontrarse a un nivel energético similar, por lo que se observa una única transición amplia que podría causar una asignación errónea del espectro a una geometría tetraédrica regular. En el compuesto $[\text{Co}(\text{sfabz})_2(\text{AcO})_2]$ el desdoblamiento de la primera transición en dos transiciones individuales corresponde a la separación energética de las componentes para dar origen a dos transiciones electrónicas individuales como respuesta a una mayor distorsión, una de las cuales se observa a 10966 cm^{-1} , a menos de 2000 cm^{-1} de la transición del compuesto $[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$. Finalmente, en el compuesto $[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$, que corresponde a una geometría octaédrica "cis distorsionada", las componentes se separan aún más debido a la coordinación de los oxígenos más distantes, causando el desplazamiento del valor de su transición ν_2 .

Propuesta estructural para los compuestos de Mn, Zn, Cd y Hg sin estructura cristalina

Para los compuestos de Mn, Cd y Hg con halógenos coordinados, se propone una geometría tetraédrica regular respecto a sus ángulos, de manera similar a los compuestos con otros centros metálicos. Esta propuesta es respaldada para los compuestos de Cd y Hg al considerar los datos de RMN discutidos anteriormente.

Por otra parte, para los compuestos con nitratos y acetatos, se toma en cuenta que, debido a la naturaleza del Co y el Zn, sus compuestos de coordinación suelen ser isoestructurales, además, los espectros de IR proporcionan información sobre el modo de coordinación de los ligantes aniónicos nitrato y acetato. Con base en esto, se propone que los compuestos de Zn presentan una geometría tetraédrica que podría ser irregular. Por su parte, los compuestos con fórmula $[CdL_2(NO_3)_2]$ poseen a una geometría tetraédrica pues de acuerdo con los datos de IR, los nitratos se encuentran coordinados al centro metálico de manera monodentada. Finalmente, los compuestos con fórmula $[CdL_2(AcO)_2]$ (con L= seabz o sfabz) son compuestos octaédricos, nuevamente, de acuerdo con los espectros de IR de los compuestos.



Con X: Cl, M: Mn, R: etilo o fenilo
 Con X: Cl, Br o O-NO₂, M: Zn, Cd o Hg,
 R: etilo o fenilo
 Con X: AcO, M: Zn, R: etilo

R: etilo o fenilo

Figura 79: Propuesta estructural para los compuestos de Mn, Zn, Cd y Hg sin estructuras cristalinas.

Análisis supramolecular de las estructuras cristalinas obtenidas

Con base en lo abordado en la sección de antecedentes, el diseño del ligante seabz se orientó para el cumplimiento de dos propósitos: aprovechar los puentes de hidrógeno intramoleculares presentes en las estructuras cristalinas de los compuestos de coordinación con 2ab para establecer una orientación preferente de los heterociclos de los ligantes, y estudiar el tipo de interacciones no-covalentes que presenta el grupo sulfona al cambiar el grupo fenilo del ligante sfabz y por el etilo. Con estos propósitos de base, el análisis de las estructuras cristalinas de los compuestos con el ligante **seabz** procederá de acuerdo al siguiente orden: En primer lugar, se describirán las interacciones presentes en el ligante y los compuestos de coordinación, separando las interacciones de acuerdo al grupo funcional involucrado. Después, los datos de las interacciones no-covalentes se relacionarán con los datos previamente discutidos para proponer una explicación a los factores electrónicos y estéricos que favorecen las interacciones no-covalentes. Se estudiará la influencia del disolvente, se discutirá el equilibrio entre la geometría y el arreglo espacial en el arreglo cristalino, para finalizar con una comparación entre la estructura cristalina de los compuestos con los ligantes **seabz** y **sfabz**.

Descripción general de las interacciones que se observan en los compuestos con seabz y los grupos funcionales involucrados

Interacciones de puentes de hidrógeno del grupo amino

Tanto en la estructura cristalina del 2-aminobencimidazol, como de otros ligantes derivados de este heterociclo, se puede observar la tendencia del grupo amino a formar puentes de hidrógeno que son fundamentales en su arreglo cristalino^[59], lo que también está presente en los ligantes sulfonados derivados del heterociclo. En el caso del ligante seabz, cuatro moléculas del ligante se encuentran conectadas por puentes de hidrógeno que involucran a los grupos sulfona y amino, como se muestra en la siguiente imagen. A partir de este punto, cada tipo de interacción no-covalente abordada estará seguido por la tabla donde se presentan los parámetros que definen a las interacciones encontradas.

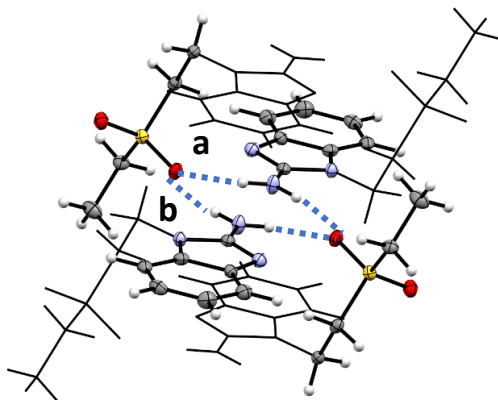


Figura 80: Dos interacciones (a y b) entre el grupo amino y el grupo sulfona en la estructura cristalina del ligante seabz.

Tabla 53: Distancias y ángulos de las interacciones entre el grupo amino y el grupo sulfona.

Interacción	Etiqueta	Distancia D-A	Distancia H-A	Ángulo D-H-A
N10-H10A...O14	A	2.960 (3) Å	2.088 Å	171.0°
N10-H10B...O14	B	2.984 (3) Å	2.127 Å	164.3°

En los compuestos de coordinación átomo de H del grupo amino interactúa de manera distinta, aquél que queda de cara al centro metálico forma un puente de hidrógeno con el ligante aniónico enlazado al centro metálico, específicamente con el átomo del ligante enlazado al centro metálico, mientras que el otro H del grupo amino participa en un puente de hidrógeno intermolecular.

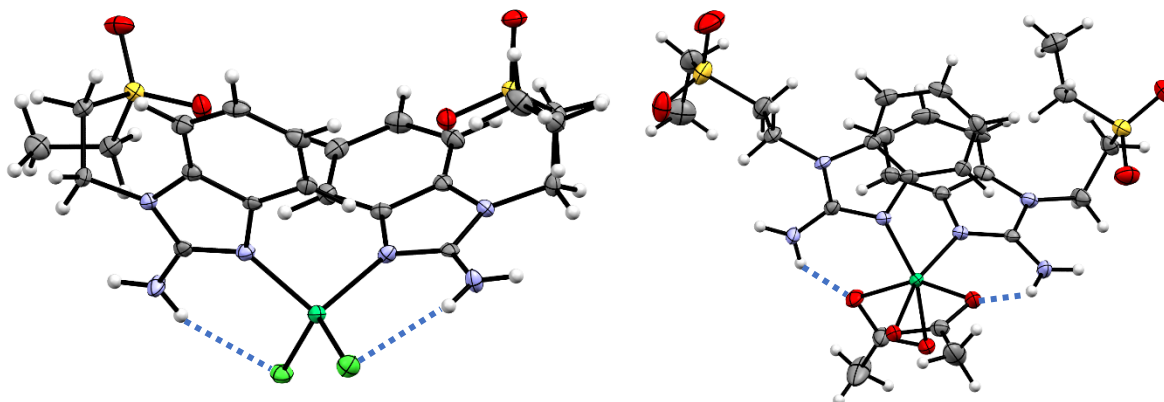


Figura 81: Estructura cristalina de los compuestos $[\text{Ni}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Ni}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$, destacando las interacciones intramoleculares del grupo amino.

Tabla 54: Distancias y ángulos de las interacciones intramoleculares del grupo amino en los compuestos de coordinación del ligante seabz. (1ª parte de la tabla)

Compuesto	Átomos pesados	Distancia D-A	Distancia H-A	Ángulo D-H-A
$[\text{Co}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	N10A/Cl1	3.361 (7) Å	2.537 Å	156.21°
	N10/Cl0	3.292 (6) Å	2.47 Å	155.75°
$[\text{Ni}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	N10/Cl1	3.242 (3) Å	2.424 Å	154.78°
	N10A/Cl0	3.231 (3) Å	2.414 Å	154.59°
$[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	N10A/Cl1	3.238 (3) Å	2.50 (3) Å	157 (2)°
	N10/Cl2	3.273 (3) Å	2.49 (3) Å	154 (3)°
$[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	N10A/Cl1	3.298 (2) Å	2.46 (3) Å	166 (2)°
	N10/Cl2	3.351 (2) Å	2.54 (3) Å	162 (3)°
$[\text{Hg}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	N10A/Cl2	3.305 (3) Å	2.52 (4) Å	165 (3)°
	N10/Cl1	3.354 (3) Å	2.56 (4) Å	165 (3)°
$[\text{Co}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$	N10A/Br01	3.414 (6) Å	2.5833 Å	157.9°
	N10/Br02	3.376 (6) Å	2.5429 Å	158.2°
$[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$	N10A/Br03	3.566 (6) Å	2.7154 Å	162.9°
	N10/Br02	3.469 (7) Å	2.6153 Å	163.9°

Tabla 55: Distancias y ángulos de las interacciones intramoleculares del grupo amino en los compuestos de coordinación del ligante seabz. (2ª parte de la tabla)

Compuesto	Átomos pesados	Distancia D-A	Distancia H-A	Ángulo D-H-A
[Co(seabz) ₂ (AcO) ₂] (2 moléculas en unidad asimétrica)	N10/O008	2.879(6) Å	2.103 Å	154.78°
	N10A/O00B	2.886(6) Å	2.130 Å	154.59°
	N10B/O007	2.778(6) Å	1.979 Å	150.17°
	N10C/O00H	2.814(6) Å	1.942 Å	170.98°
[Ni(seabz) ₂ (AcO) ₂]	N10/O006	2.977 (4) Å	2.217 Å	144.4°
	N10A/O007	2.905 (5) Å	2.130 Å	146.6°
[Cu(seabz) ₂ (AcO) ₂]	N10/O101	2.943 (3) Å	2.157 Å	148.5°
	N10A/O0AA	2.865 (3) Å	2.010 Å	163.8°

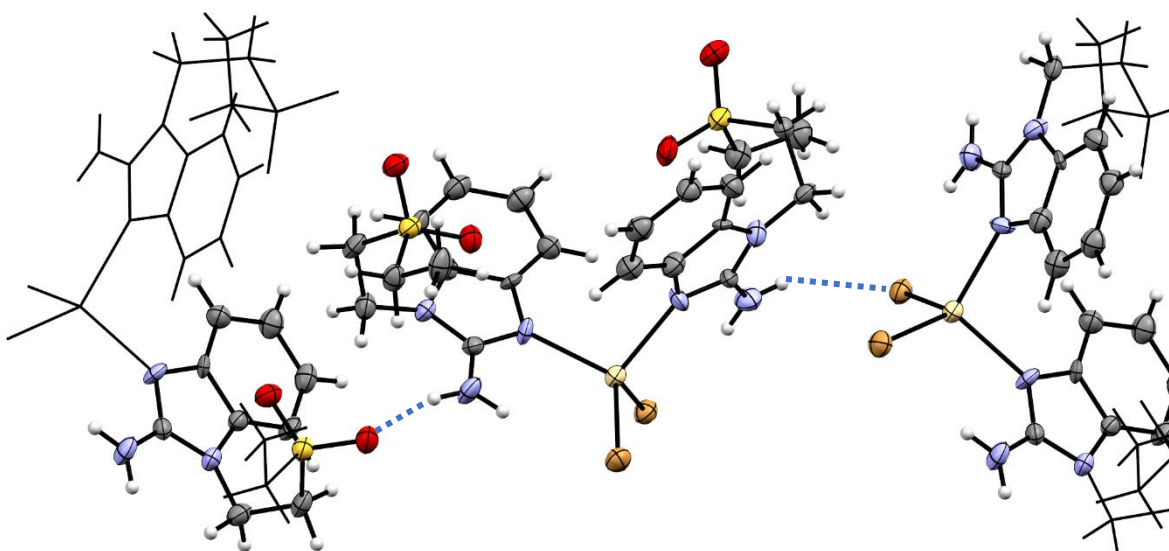


Figura 82: Interacciones intermoleculares del grupo amino del compuesto [Cd(seabz)₂Br₂].

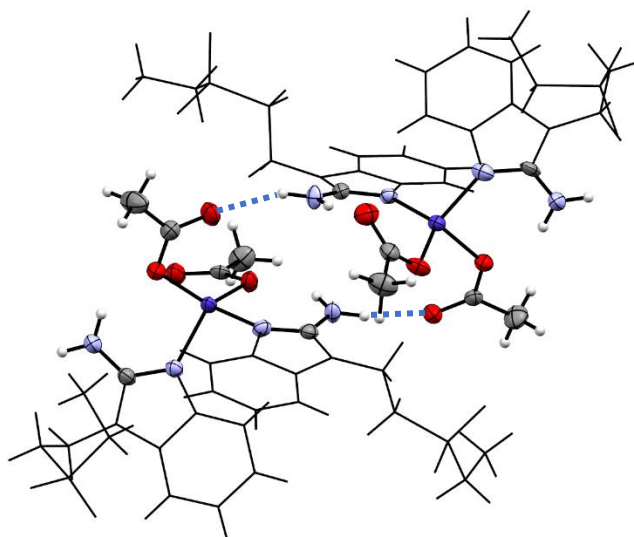


Figura 83: Interacciones intermoleculares del grupo amino del compuesto [Co(seabz)₂(AcO)₂].

Tabla 56: Distancias y ángulos de las interacciones intermoleculares del grupo amino en los compuestos de coordinación del ligante seabz.

Compuesto	Átomos pesados	Distancia D-A	Distancia H-A	Ángulo D-H-A
[Co(seabz) ₂ Cl ₂]	N10A/O14A	2.927 (9) Å	2.068 Å	165.06°
	N10/Cl0	3.436 (6) Å	2.647 Å	149.51°
[Ni(seabz) ₂ Cl ₂]	N10/O14	2.949 (4) Å	2.098 Å	162.54°
	N10A/Cl0	3.453 (3) Å	2.662 Å	150.12°
[Zn(seabz) ₂ Cl ₂]	N10A/O15A	3.083 (3) Å	2.34 (3) Å	164 (2)°
	N10/Cl1	3.454 (3) Å	2.83 (4) Å	146 (3)°
[Cd(seabz) ₂ Cl ₂]	N10A/O15A	3.061 (3) Å	2.28 (3) Å	155 (2)°
	N10/Cl1	3.446 (2) Å	2.90 (3) Å	130 (2)°
[Hg(seabz) ₂ Cl ₂]	N10A/O15A	3.064 (4) Å	2.31 (4) Å	161 (4)°
	N10/Cl2	3.460 (3) Å	2.83 (5) Å	132 (4)°
[Co(seabz) ₂ Br ₂]	N10A/O14A	2.959 (9) Å	2.104 Å	163.3°
	N10/Br02	3.537 (8) Å	2.7476 Å	150.0°
[Cd(seabz) ₂ Br ₂]	N10A/O14A	2.92 (1) Å	2.066 Å	161.7°
	N10/Br02	3.499 (7) Å	2.7001 Å	151.5°
[Co(seabz) ₂ (AcO) ₂] (2 moléculas en unidad asimétrica)	N10C/O00I	2.918 (6) Å	2.088 Å	156.88°
	N10A/O00F	2.869 (6) Å	2.093 Å	146.6°
	N10/O00D	2.816 (6) Å	1.950 Å	168.0°
[Ni(seabz) ₂ (AcO) ₂]	N10A/O005	2.847 (4) Å	2.151 Å	135.6°
	N10/O004	2.934 (4) Å	2.148 Å	148.4°
[Cu(seabz) ₂ (AcO) ₂]	N10/O14A	3.196 (3) Å	2.379 Å	154.6°
	N10A/O102	2.897 (3) Å	2.173 Å	144.3°

De las interacciones de este grupo es necesario resaltar dos ambientes comunes, el primero de ellos es que en las interacciones intermoleculares es común encontrar que el puente de hidrógeno que forma el grupo amino es parte de un puente bifurcado donde se comparte un mismo aceptor de puente de hidrógeno y el segundo donador es el metileno en posición 11.

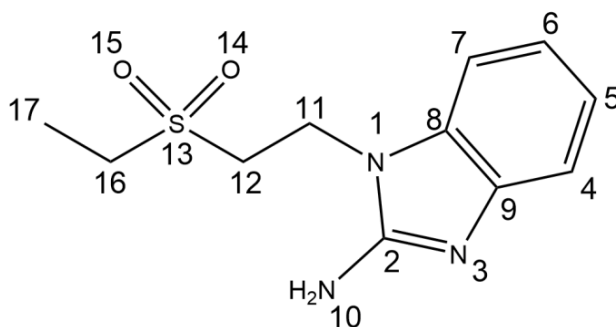


Figura 84: Estructura numerada del ligante seabz.

El segundo ambiente corresponde a la estructura del compuesto $[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$ en el cual la geometría del centro metálico favorece la interacción entre los grupos amino de una molécula interactúen y los ligantes acetato en otra molécula. En este ambiente ambas moléculas pueden constituir la unidad asimétrica de la estructura cristalina, al igual que en el compuesto $[\text{Co}(\text{2ab})_2(\text{AcO})_2]$ ^[59], lo cual destaca la importancia de los átomos próximos al grupo amino y la disposición espacial del donador y el aceptor de puentes de hidrógeno.

Interacciones de apilamiento π del anillo bancimidazólico del ligante

Debido a su estructura, el ligante seabz solo puede realizar interacciones de apilamiento π mediante los heterociclos de dos moléculas adyacentes, para lo cual se debe disponer del espacio y la orientación adecuada de los heterociclos. La presencia de este tipo de interacciones indica que en el arreglo cristalino existen una o más regiones con poca polaridad, contrario a los puentes de hidrógeno que caracterizan una región con átomos o grupos funcionales de alta polaridad. Únicamente en regiones de baja polaridad se pueden observar las interacciones de apilamiento π .

En los compuestos del ligante seabz, la presencia de estas interacciones está asociada a la naturaleza del compuesto de coordinación y el disolvente de cristalización, puesto que solo se presentan en cuatro estructuras: $[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Hg}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Cu}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$. Las primeras tres se obtuvieron a partir de una disolución del compuesto en acetonitrilo, y la última, que corresponde a un compuesto octaédrico distorsionado, se obtuvo a partir de las aguas madres de la reacción. Como se puede observar en las siguientes figuras, en todos los casos se trata de interacciones de apilamiento de tipo cara-cara desplazadas y que, a diferencia de otros compuestos con fórmula $[\text{M}(\text{seabz})_2\text{X}_2]$ (M= Co, Ni; X= Cl, Br), los compuestos con interacciones de apilamiento contienen una molécula de disolvente incluida en el arreglo cristalino del compuesto.

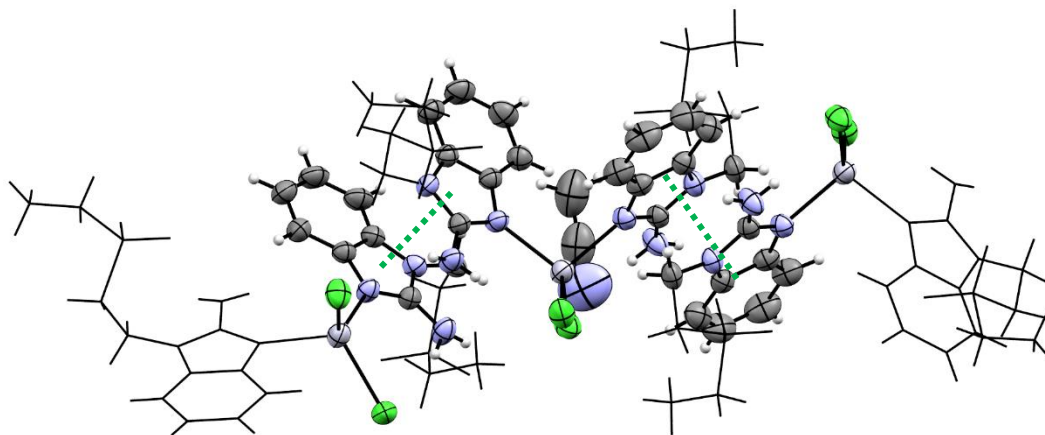


Figura 85: Apilamientos π en la estructura cristalina del compuesto $[\text{Hg}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$.

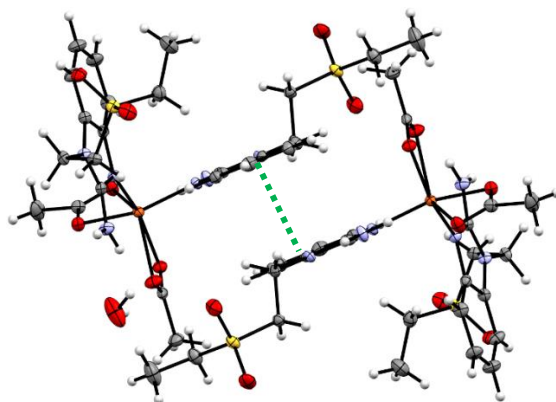


Figura 86: Apilamiento π en la estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$.

Dado que en estas interacciones no se trata con átomos individuales sino con un conjunto de átomos que forma un sistema aromático, se determinó en primer lugar el ángulo que forman los planos de los anillos aromáticos y, con base en este valor, se determinó la distancia entre los sistemas. Si el ángulo entre los planos es de 0° (anillos completamente paralelos) la distancia medida fue la distancia entre los planos, mientras que, si el ángulo es diferente de 0° se calculó el centroide del anillo y la distancia de éste al átomo del anillo adyacente más cercano. Se presentan a continuación los ángulos y distancias encontrados en estas interacciones.

Tabla 57: Interacciones de apilamiento π intermoleculares en los compuestos de coordinación del ligante seabz.

Compuesto	Alineación	Distancia	Ángulo entre planos
[Zn(seabz) ₂ Cl ₂]	A	3.473 Å	0°
	B	3.520 Å	6.61°
[Cd(seabz) ₂ Cl ₂]	A	3.551 Å	0°
	B	3.559 Å	10.13°
[Hg(seabz) ₂ Cl ₂]	A	3.548 Å	0°
	B	3.552 Å	10.39°
[Cu(seabz) ₂ (AcO) ₂]	A	3.304 Å	0°

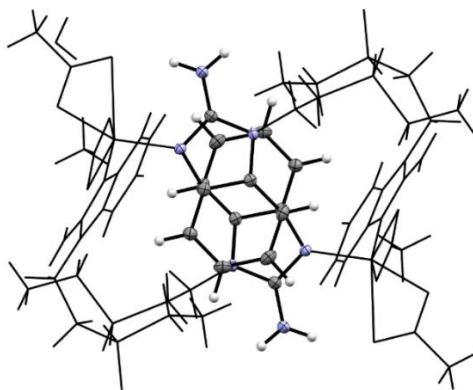


Figura 87: Alineación tipo A de los anillos de bencimidazol.

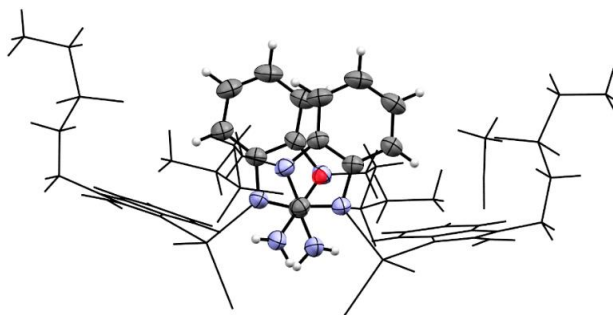


Figura 88: Alineación tipo B de los anillos de bencimidazol.

En este punto se observa que, en comparación con los compuestos de ligantes fenilsulfonados, los compuestos con el ligante **seabz** escasamente presentan interacciones de apilamiento π , indicando un drástico cambio en la presencia de entornos hidrofóbicos en los arreglos cristalinos.

Interacciones de tipo $pl \cdots \pi$ del grupo sulfona

Los oxígenos del grupo sulfona poseen suficiente densidad electrónica en torno a sus núcleos para actuar como donadores de esta densidad a través de interacciones no-covalentes en el caso de las interacciones $pl \cdots \pi$, donde un átomo dona parte de su densidad electrónica a un fragmento insaturado deficiente en densidad electrónica. Este tipo de interacciones no se observan en los ligantes debido a factores electrónicos que se discutirán más adelante, sin embargo, si es posible observar este tipo de interacciones en el arreglo cristalino de los compuestos de coordinación con fórmula $[M(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$ o $[M(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$). Estas interacciones son intramoleculares entre el oxígeno del grupo sulfona y el anillo de 5 miembros del bencimidazol, tal como se observa en la siguiente imagen. Es importante mencionar que para diferenciar entre los ligantes seabz coordinados al centro metálico, sin perder la correcta numeración del heterociclo, los átomos de los ligantes en los compuestos de coordinación se encuentran etiquetados como "N3", "C11" y "O14" para un ligante, mientras que para el otro las mismas posiciones se etiquetan "N3A", "C11A" y "O14A" respectivamente.

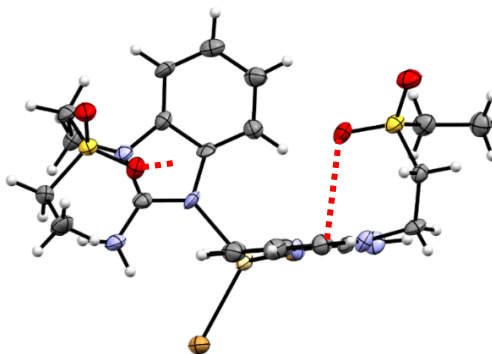


Figura 89: Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$ donde se destacan las interacciones $pl \cdots \pi$ intramoleculares.

Tabla 58: Interacciones intramoleculares $pl\cdots\pi$. (1ª parte de la tabla) Centroide: c^*

Compuesto	Átomo de O	Distancia O- c^* (Å)	Ángulo O- c^* -N1
[Co(seabz) ₂ Cl ₂]	O14	3.065	76.55°
	O15A	3.04	72.09°
[Ni(seabz) ₂ Cl ₂]	O15	3.052	71.09°
	O14A	3.066	74.17°
[Zn(seabz) ₂ Cl ₂]	O14	3.511	66.25°
	O14A	3.471	66.60°
[Cd(seabz) ₂ Cl ₂]	O14	3.441	66.89°
	O14A	3.451	66.54°
[Hg(seabz) ₂ Cl ₂]	O14	3.431	66.78°
	O14A	3.448	66.35°
[Co(seabz) ₂ Br ₂]	O15	3.06	74.87°
	O15A	2.996	72.95°
[Cd(seabz) ₂ Br ₂]	O15	3.072	74.66°
	O15A	2.956	73.81°

Las interacciones $pl\cdots\pi$ también se pueden observar de forma intermolecular con menor intensidad si el arreglo cristalino lo favorece. Las interacciones son de menor intensidad debido a la mayor distancia del átomo de oxígeno al anillo aromático, pero siempre se encuentran direccionadas al anillo de 5 miembros del benzimidazol. Se presentan en las siguientes imágenes ejemplos de estas interacciones y los parámetros que las caracterizan en las estructuras cristalinas donde se encontraron.

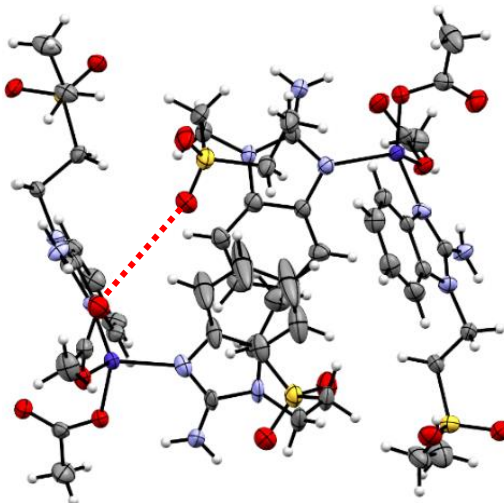


Figura 90: Interacción $pl\cdots\pi$ intermolecular en la estructura cristalina del compuesto [Co(seabz)₂(AcO)₂].

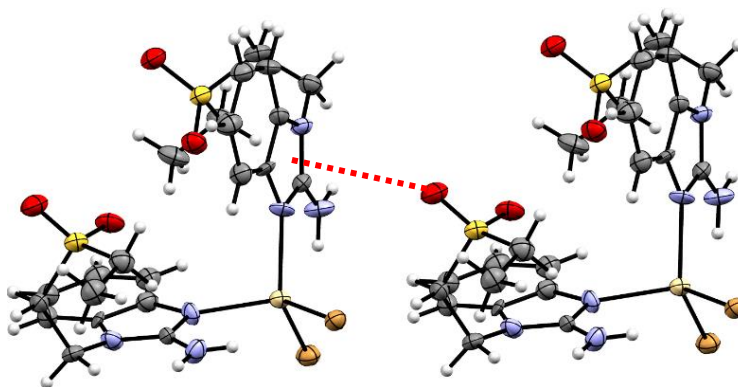


Figura 91: Interacción $\pi\cdots\pi$ intermolecular en la estructura cristalina del compuesto $[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$.

Tabla 59: Interacciones intermoleculares $\pi\cdots\pi$. Centroide: c^* .

Compuesto	Átomo de O y c^*	Distancia O- c^* (Å)	Ángulo O- c^* -átomo
$[\text{Co}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	O15A / c^*	3.422	70.20° (a C2A)
$[\text{Ni}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	O15A / c^*	3.347	70.49° (a C2A)
$[\text{Co}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$	O14 / c^*A	3.542	70.27° (a C2A)
$[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$	O14 / c^*A	3.647	68.63° (a C2A)
$[\text{Co}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$	O14A... c^*C	3.756	73.20° (a C8C)

En estas interacciones se debe medir el ángulo del átomo donador del par libre al plano del anillo de bencimidazol teniendo como vértice el centroide del anillo, para lo cual se toma como segunda punta del ángulo al átomo del anillo más cercano al átomo de oxígeno, tanto para las interacciones intramoleculares como para las intermoleculares. (Ver figura siguiente)

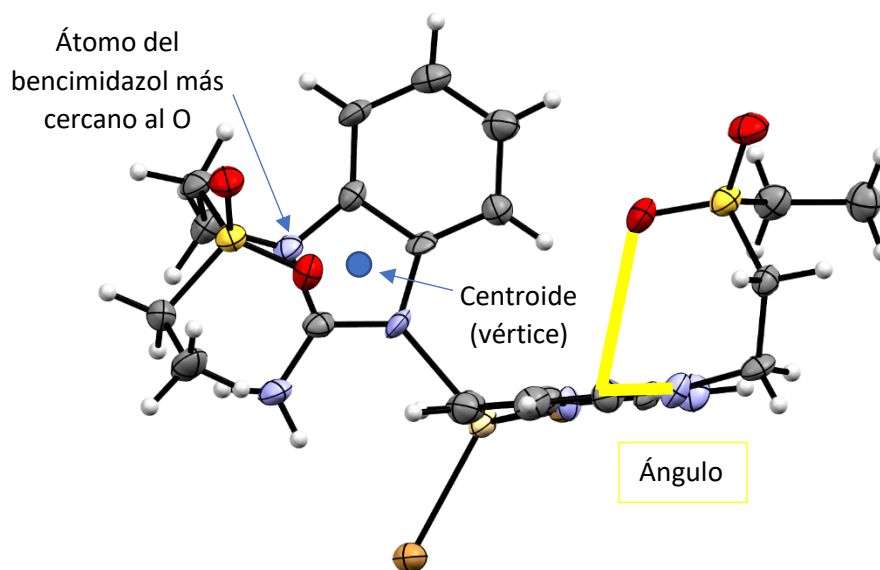


Figura 92: Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$ ilustrando los puntos de referencia para la medición del ángulo O- c^* -plano.

Como conclusión de este apartado es posible señalar que, a pesar de estar unido directamente a un grupo electrodonador como el grupo amino, el 2-aminobencimidazol coordinado a diferentes centros metálicos si puede presentar una importante cantidad de interacciones $\pi\cdots\pi$ de fuerza igualmente considerable. Los factores electrónicos que favorecen este tipo de interacciones se discutirán más a fondo más adelante, sin embargo, esta observación podría sugerir que otros ligantes imidazólicos o bencimidazólicos etilsulfonados podría favorecer estas interacciones gracias a su coordinación al centro metálico.

Puentes de hidrógeno que involucran a los hidrógenos alifático o aromáticos del ligante

Como fue abordado en la introducción de este texto, los átomos de hidrógeno alifáticos también pueden interactuar mediante puentes de hidrógeno si poseen la acidez adecuada, lo cual ocurre con los protones de las posiciones alifáticas del ligante seabz, especialmente los metilenos que unen al anillo de bencimidazol con el grupo sulfona, ya que ambos son grupos que abstraen densidad electrónica de los átomos vecinos. En los sistemas de los ligantes seabz y sfabz, debido a la abundancia de protones alifáticos, la mayoría de los puentes de hidrógeno en las estructuras cristalinas tanto del ligante como de sus compuestos de coordinación, involucran posiciones alifáticas. (Figura y tabla a continuación)

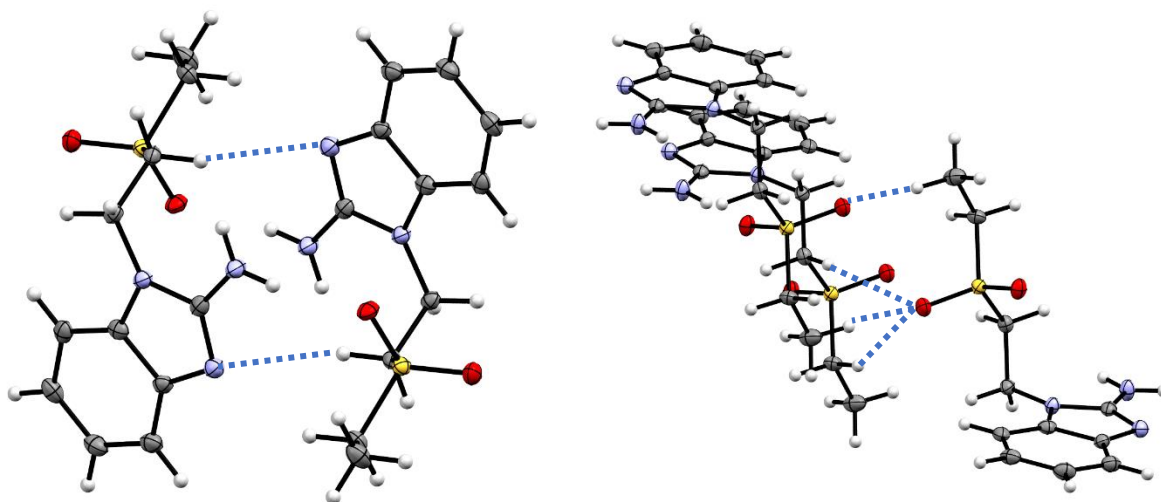


Figura 93: Puentes de hidrógeno en la estructura cristalina del ligante seabz.

Tabla 60: Distancias y ángulos que caracterizan a las interacciones de puentes de hidrógeno con átomos de H alifáticos en el ligante seabz.

Interacción	Distancia D-A (Å)	Distancia H-A (Å)	Ángulo D-H-A (°)
C12-H12A...O15	3.412 (3)	2.577	142.0
C16-H16B...O15	3.400 (3)	2.559	152.4
C17-H17A...O15	3.413 (4)	2.514	148.8
C12-H12B...N3	3.536 (3)	2.603	157.1

A diferencia del ligante libre, en los compuestos de coordinación el N3 no se encuentra disponible para establecer interacciones no-covalentes, por lo que, en su lugar, los compuestos de coordinación pueden presentar interacciones con los ligantes aniónicos, lo que en general implica un mayor número de sitios aceptores de puentes de hidrógeno y un mayor número de orientaciones en las cuales el aceptor puede formar las interacciones. Otra diferencia entre los compuestos de coordinación y el ligante es que en los primeros los hidrógenos del bencimidazol participan en puentes de hidrógeno. Se presentan en las imágenes siguientes ejemplos de estas interacciones y en las tablas subsecuentes se encuentran los parámetros de distancias y ángulos que se observan en estas interacciones.

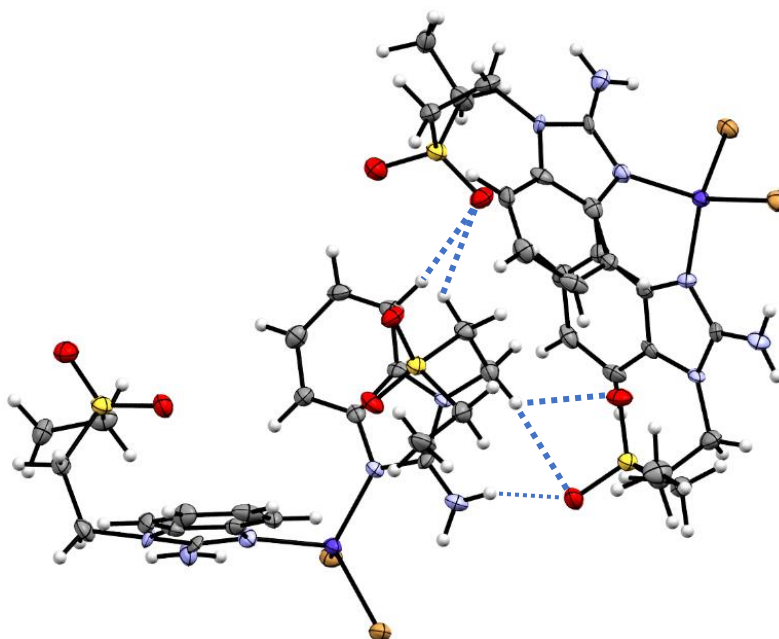


Figura 94: Interacciones de puente de hidrógeno con protones alifáticos o aromáticos en la estructura del compuesto $[Co(seabz)_2Br_2]$.

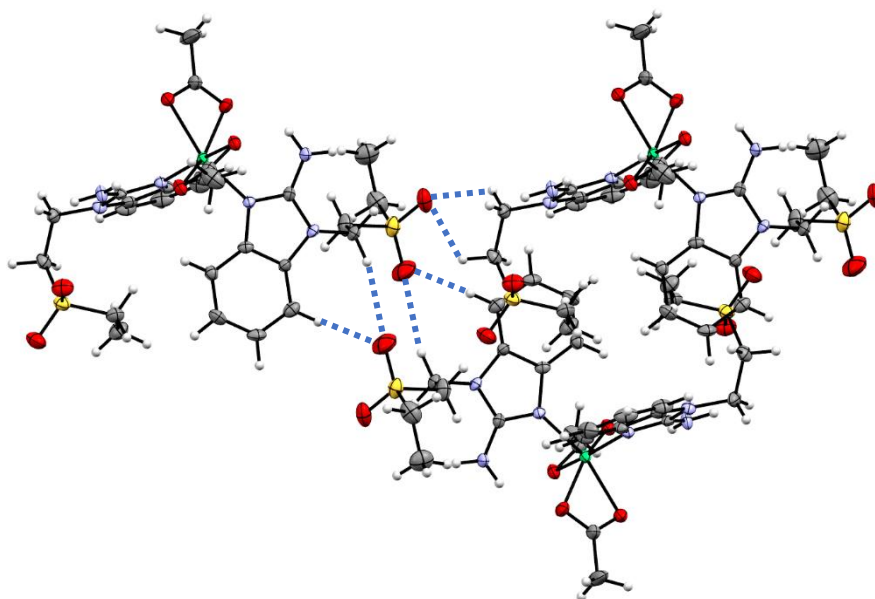


Figura 95: Interacciones de puente de hidrógeno con protones alifáticos o aromáticos en la estructura del compuesto $[Ni(seabz)_2(AcO)_2]$.

Tabla 61: Interacciones de puentes de hidrógeno con protones alifáticos o aromáticos en los compuestos de coordinación del ligante seabz. (1ª parte de la tabla)

Compuesto	Átomos pesados	Distancia D-A	Distancia H-A	Ángulo D-H-A
[Co(seabz) ₂ Cl ₂]	C11A/O15A	3.19 (1) Å	2.477 Å	128.59 °
	C11A/O14A	3.55 (1) Å	2.572 Å	171.49°
	C7A/O14	3.637 (9) Å	2.73 Å	159.85°
	C12A/O14	3.251 (9) Å	2.521 Å	130.31°
	C11A/C10	3.733 (8) Å	2.838 Å	150.67°
[Ni(seabz) ₂ Cl ₂]	C11/O15	3.219 (4) Å	2.495 Å	129.77°
	C11/O14	3.593 (4) Å	2.610 Å	172.58°
	C7/O14A	3.598 (4) Å	2.692 Å	159.70°
	C12/O14A	3.192 (4) Å	2.470 Å	129.43°
	C11A/C10	3.733 (3) Å	2.821 Å	153.34°
	C17/C11	3.596 (4) Å	2.923 Å	126.75°
[Zn(seabz) ₂ Cl ₂]	C12/O15	3.430 (3) Å	2.98 (3) Å	112 (3)°
	C17A/O14	3.562 (4) Å	2.774 Å	140.0°
	C11A/O15A	3.736 (3) Å	2.786 Å	166.4°
	C11/C11	3.731 (3) Å	2.76 (2) Å	178 (2)°
	C16/C11	3.580 (3) Å	2.716 Å	148.6°
	C11A/C12	3.672 (2) Å	2.7765 Å	153.8°

Tabla 62: Interacciones de puentes de hidrógeno con protones alifáticos o aromáticos en los compuestos de coordinación del ligante seabz. (2ª parte de la tabla)

Compuesto	Átomos pesados	Distancia D-A	Distancia H-A	Ángulo D-H-A
[Cd(seabz) ₂ Cl ₂]	C17A/O14	3.622 (4)	2.89 (3)	137 (3)
	C11A/O15A	3.801 (3)	2.85 (2)	166 (2)
	C16A/O14A	3.819 (4)	2.92 (6)	154 (4)
	C11/Cl1	3.817 (2)	2.85 (2)	178 (2)
	C16/Cl1	3.597 (2)	2.74 (3)	143 (2)
	C11A/Cl2	3.633 (2)	2.73 (3)	156 (2)
[Hg(seabz) ₂ Cl ₂]	C17A/O14	3.635 (6)	2.864	138
	C11A/O15A	3.803 (4)	2.87 (4)	163 (3)
	C11/Cl2	3.817 (4)	2.85 (3)	178 (3)
	C16/Cl2	3.589 (5)	2.80 (5)	151 (4)
	C11A/Cl1	3.618 (3)	2.76 (4)	156 (3)
[Co(seabz) ₂ Br ₂]	C17/O14	3.35 (1)	2.793	116.6
	C7A/O15	3.60 (1)	2.693	159.2
	C12A/O15	3.22 (1)	2.487	131.1
	C11A/O14A	3.63 (1)	2.644	172
	C11A/O15A	3.21 (1)	2.476	130.6
	C11/Br02	3.876 (8)	2.9495	156.1
	C17A/Br03	3.67 (1)	2.9999	126.6
[Cd(seabz) ₂ Br ₂]	C17/O14	3.35 (1)	2.688	125.3
	C7A/O15	3.569 (8)	2.648	163.5
	C12A/O15	3.28 (1)	2.554	129.8
	C11A/O14A	3.67 (1)	2.693	171.3
	C11A/O15A	3.26 (1)	2.509	132
	C11/Br02	3.889 (7)	2.9464	159.6
	C17A/Br03	3.62 (1)	3.0056	121.7
[Co(seabz) ₂ (AcO) ₂] (2 moléculas en unidad asimétrica)	C11C/O00I	3.257 (5)	2.28	169.33
	C16C/O00I	3.517 (7)	2.558	161.35
	C11AO00F	3.299 (7)	2.553	132.1
	C12C/O15A	3.220 (7)	2.461	133.1
	C7B/O14	3.855 (9)	2.928	165.4
	C7/O15	3.357 (7)	2.476	154
	C11/O15	3.603 (7)	2.614	176.9
	C11/O00D	3.351 (6)	2.649	128
	C12/O00D	3.349 (5)	2.634	129.3
	C11B/O00C	3.171 (8)	2.561	119.8
	C11/O00C	3.143 (6)	2.367	134.7
	C17/O00H	3.412 (9)	2.663	133.5
	C12/O14B	3.260 (6)	2.371	149.2

Tabla 63: Interacciones de puentes de hidrógeno con protones alifáticos o aromáticos en los compuestos de coordinación del ligante seabz. (3ª parte de la tabla)

Compuesto	Átomos pesados	Distancia D-A	Distancia H-A	Ángulo D-H-A
[Co(seabz) ₂ (AcO) ₂] (2 moléculas en unidad asimétrica)	C7C/O14C	3.502 (7)	2.562	170.6
	C11C/O14C	3.492 (5)	2.685	138.9
	C12C/O15C	3.527 (6)	2.644	148.6
	C11A/O15C	2.983 (7)	2.466	112.1
	C12A/O14C	3.465 (7)	2.519	159.9
[Ni(seabz) ₂ (AcO) ₂]	C6/O15	3.535 (6)	2.699	147
	C017/O15	3.402 (8)	2.693	129.5
	C12A/O14	3.135 (5)	2.294	140.3
	C16A/O14	3.363 (7)	2.541	142.1
	C015/O15A	3.357 (7)	2.719	123.2
	C11/O15A	3.281 (5)	2.585	127.3
	C12/O15A	3.251 (6)	2.693	116
	C7A/O14A	3.349 (6)	2.411	169.7
	C11A/O14A	3.607 (6)	2.672	157.3
	C11A/O005	3.550 (4)	2.639	153.1
[Cu(seabz) ₂ (AcO) ₂]	C11/O004	3.297 (6)	2.32	168.9
	C12/O14A	3.174 (2)	2.552	120.8
	C12/O15A	3.366 (2)	2.417	160.5
	C16/O15A	3.419 (4)	2.604	139.7
	C5A/O14	3.382 (3)	2.526	149.8
	C4A/O15	3.298 (3)	2.584	132.3
	C12/O15	3.522 (4)	2.684	142.7
	C11A/O102	3.196 (3)	2.326	146.1
	C16/O0AA	3.437 (4)	2.486	161

Como es posible apreciar por el número de interacciones por compuesto, estos puentes de hidrógeno de fuerza débil tienen un efecto aditivo y son los responsables de la interacción intermolecular en los compuestos de coordinación. Como se mencionó antes de la tabla, el número de interacciones en un compuesto está relacionado al número de aceptores de puentes de hidrógeno disponibles, así, en los compuestos con acetatos el número de puentes de hidrógeno intermoleculares aumenta de 6 a un aproximado de 9 interacciones por molécula, lo que sugiere que el número de puentes de hidrógeno no está limitado por el número de donadores, sino por el número de aceptores disponibles. Finalmente, dado que la fuerza de estas interacciones es débil, es factible señalar que no impondrán el arreglo cristalino de los compuestos de coordinación, sino que se adaptarán al ambiente químico en el cristalicen las moléculas de los compuestos de coordinación, algo que se pondrá de manifiesto en el siguiente apartado.

Evidencia en espectroscopía de IR de la presencia de interacciones no-covalentes

Si bien la espectroscopía de IR no ofrece detalles precisos sobre los átomos que participan de las interacciones, a partir del comportamiento vibracional de algunos grupos funcionales es posible detectar la presencia de algunos tipos de interacciones no-covalentes al analizar los espectros de IR.

El caso más evidente de lo anterior en los compuestos de coordinación con ligantes derivados de 2-aminobencimidazol son las interacciones de puente de hidrógeno intramoleculares que se observan entre el grupo amino del ligante y los ligantes aniónicos coordinados al centro metálico. Estas interacciones se ven sumamente favorecidas debido a la acidez de los protones del grupo amino, teniendo como consecuencias la corta distancia entre los protones del grupo amino y los átomos en los ligantes aniónicos que actúan como aceptores de puentes de hidrógeno, y la estabilidad que otorga a la molécula el establecimiento de este tipo de interacciones intramoleculares donde la interacción forma un ciclo, un efecto similar a la formación de anillos quelato en compuestos de coordinación.

En los compuestos de los ligantes estudiados en este trabajo, además del desplazamiento de las bandas en el espectro de IR respecto al ligante libre, se puede observar un desdoblamiento de las bandas de estiramiento de los enlaces N-H, dando origen a dos bandas cada una o a una banda con dos componentes traslapadas. Se pudo observar que la separación entre dichas componentes depende del ligante aniónico en el compuesto de coordinación. Este tipo de desdoblamiento ha sido reportado previamente en compuestos con interacciones intramoleculares semejantes^[80]. En la tabla siguiente se presenta una relación de la posición y el desdoblamiento de las bandas de estiramiento del grupo amino en función del ligante aniónico del compuesto de coordinación. Se observa que en ambas bandas existe una tendencia a desplazarse a menores valores de energía; cabe señalar que algunos de estos intervalos se ven modificados (siendo más amplios) debido a los valores de un solo compuesto que difiere en comportamiento al resto.

Tabla 64: Posición y tipo de bandas del espectro de IR en compuestos con el ligante seabz. Unidades: cm^{-1} .

Ligante aniónico	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}$	Tipo de bandas
Ligante	3460	3373	Simples
Cl	3411-3403	3332-3308	Desdobladas
Br	3414-3363	3337-3302	Componentes traslapadas
NO_3	3477-3412	3379-3343	Tetraédricos: muy anchas Octaédricos: simples
AcO	3527-3382	3406-3307	Anchas

Tabla 65: Posición y tipo de bandas del espectro de IR en compuestos con el ligante sfabz. Unidades: cm^{-1} .

Ligante aniónico	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}$	Tipo de bandas
Ligante	3434	3341	Simples
Cl	3440-3387	3372-3305	Desdobladas
Br	3525-3412	3356-3307	Anchas
NO_3	3434-3405	3357-3341	Tetraédricos: muy anchas Octaédricos: simples
AcO	3415-3325	3339-3180	Anchas

El otro grupo funcional con importantes interacciones no-covalentes intra e intermoleculares es el grupo sulfona, sobre el cual no existen reportes respecto al tipo de desplazamiento o modificación que pueden seguir sus bandas en el espectro de IR, sin embargo, en los compuestos de los ligantes seabz y sfabz se observan desplazamientos de las bandas diferentes para los compuestos de cada ligante. Con los compuestos del ligante **seabz** se observa que el estiramiento *asimétrico* tiene un mayor desplazamiento hacia valores más altos de energía que los compuestos con el ligante **sfabz**, mientras que el estiramiento *simétrico* de los compuestos con **seabz** se desplaza a menor energía al contrario de los compuestos con el ligante **sfabz**. Los valores de las bandas correspondientes al grupo sulfona se muestran en la siguiente tabla, separando los compuestos por el ligante aniónico y tomando en cuenta los compuestos ya reportados en mi trabajo anterior^[38].

Tabla 66: Posición de las bandas del espectro de IR en compuestos con los ligantes seabz y sfabz. Unidades: cm^{-1} .

Ligante aniónico	$\nu(\text{SO}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{SO}_2)_{\text{s}}$	$\nu(\text{SO}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{SO}_2)_{\text{s}}$
	Seabz		Sfabz	
Ligante	1281	1132	1286	1140
Cl	1295-1294	1128-1125	1293-1289	1146-1138
Br	1307-1289	1126-1119	1294-1288	1146-1136
NO_3	1302-1291	1131-1120	1287-1277	1142-1138
AcO	1296-1286	1136-1120	1298-1284	1146-1135

Si bien las diferencias encontradas entre los compuestos de ambos ligantes respecto a la vibración del grupo sulfona podrían sugerir una relación entre el comportamiento de las bandas a la presencia de interacciones $\text{pl}\cdots\pi$, no se cuenta con información cristalográfica que corrobore las interacciones en los compuestos con nitratos y acetatos ni se encontró en la bibliografía un referente mediante el cual asociar el comportamiento espectroscópico del grupo sulfona a la presencia de las interacciones $\text{pl}\cdots\pi$. Se requieren más estudios u otros compuestos como referentes para corroborar o refutar esta idea.

Factores que afectan las interacciones no-covalentes en los compuestos del ligante seabz

La comprensión de un arreglo cristalino no solo involucra el conocimiento del tipo y cantidad de interacciones no-covalentes que le dan forma, sino también el entendimiento de las causas a nivel estérico y electrónico que las producen. Para encontrar una propuesta que ayude a explicar estas interacciones es necesario apoyarse en otras técnicas espectroscópicas que permitan conocer el ambiente electrónico de los compuestos, tales como la RMN. Si bien no se analizaron los monocristales de los compuestos de coordinación de ambos ligantes, los resultados del estudio en disolución pueden aportar información útil para conocer el ambiente electrónico que favorece las interacciones no-covalentes observadas.

Características electrónicas de los ligantes que favorecen estas interacciones

Una de las conclusiones obtenidas del análisis de los espectros de RMN fue que la coordinación a los centros metálicos tiene como consecuencia un efecto inductivo de atracción de densidad electrónica en los anillos heterocíclicos de los ligantes hacia el N3, que tiene como consecuencia el desplazamiento de las señales del heterociclo respecto al ligante libre.

El 2-aminobencimidazol de los ligantes seabz y sfabz presenta dos tipos distintos de interacciones no-covalentes. Por parte de los compuestos del ligante **etilsulfonado seabz** se presentan interacciones $\text{pl}\cdots\pi$ favorecidas por el grado de libertad del grupo etilo unido a la sulfona, mientras que en los compuestos con el ligante **fenilsulfonado sfabz** se observa un apilamiento π entre el heterociclo y el sustituyente fenilo. Las interacciones $\text{pl}\cdots\pi$ son más fuertes en ciclos deficientes en densidad electrónica, mientras que las interacciones de apilamiento π de un grupo fenilo sulfonado se favorecen si el 2-aminobencimidazol es rico en densidad electrónica.

Con base en los espectros de RMN es posible plantear que, concretamente el anillo de 5 miembros alberga ambos ambientes electrónicos en lados opuestos del ciclo. En los compuestos del ligante **seabz**, las interacciones intramoleculares $\text{pl}\cdots\pi$ siempre se observan cercanas al N1 y C2 del heterociclo, no solo debido a la corta separación entre el N1 y el grupo sulfona, sino debido a que la región comprendida por los átomos N1, N10 y C2 es la región del heterociclo con mayor afinidad por densidad electrónica, lo cual se refleja no solo en el desplazamiento químico de este carbono (aproximadamente 155 ppm para ambos ligantes), sino en las estructuras resonantes del heterociclo.

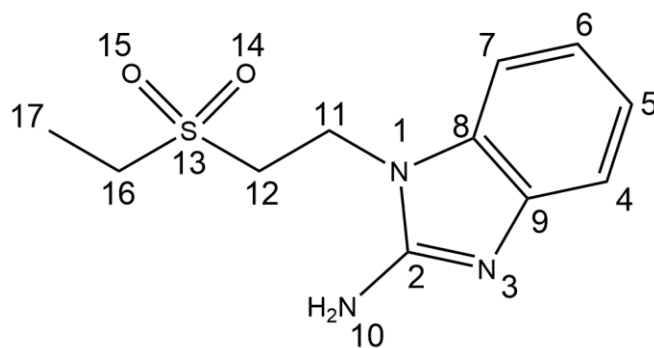


Figura 96: Estructura numerada del ligante seabz.

Cada uno de los átomos de N se encuentra en distintas circunstancias. El N10, perteneciente al grupo amino, se encuentra donando parte de su densidad electrónica al heterociclo por efecto de la resonancia de su par libre con la nube π del heterociclo, lo cual causa la desprotección de los H10 que posiciona su desplazamiento químico en 6.48 ppm, esta desprotección aumenta debido al efecto inductivo causado por el centro metálico, como fue previamente discutido, por lo que este átomo de N solo puede recuperar densidad electrónica si el heterociclo la recibe; de igual forma, lo que hace que el heterociclo cumpla las condiciones de aromaticidad es la resonancia del par libre del N1, por lo que este átomo se encuentra en condiciones semejantes al N del grupo amino. (fig. 97)

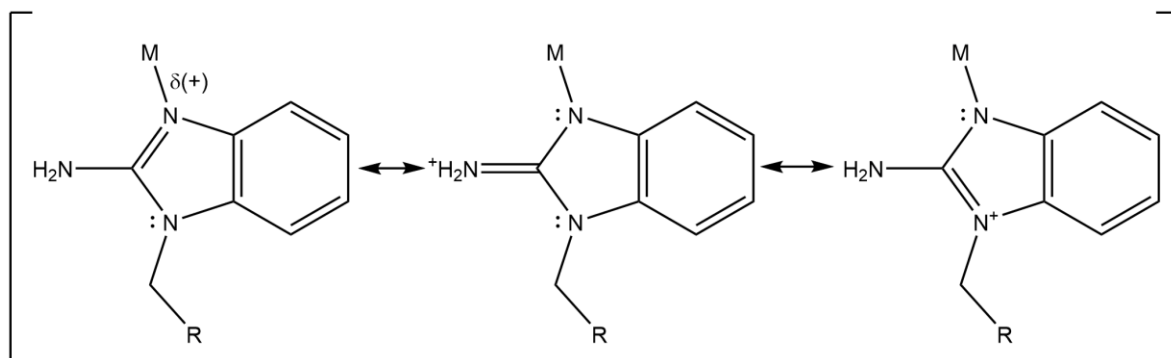


Figura 97: Algunas de las estructuras de resonancia que dan origen al desplazamiento químico del C2.

En contraste, del otro lado del anillo de 5 miembros existe un aumento en la densidad electrónica que protege los átomos C8 y C9 ($\Delta\delta$ C8= -1.6, $\Delta\delta$ C9= -3.9, $\Delta\delta = \delta$ [Zn(sfabz)₂Cl₂] - δ sfabz), modificando la posición de sus desplazamientos químicos hacia menores frecuencias. Esto ocurre debido a que los carbonos 8 y 9 fusionan ambos ciclos, pudiendo tomar densidad electrónica del resto de los carbonos del anillo de 6 miembros con facilidad.

Con base en lo anterior, en las estructuras cristalinas de los compuestos con ligante **fenilsulfonado sfabz**^[38] las interacciones de apilamiento π se ven favorecidas debido a la presencia del grupo fenilo, el cual provoca un agrupamiento de los anillos aromáticos, obligando a las moléculas de compuesto a establecer interacciones de

apilamiento π entre sí, como se discutirá más adelante. Por parte del bencimidazol las posiciones más favorecidas para establecer estas interacciones con el grupo fenilo son los carbonos 8 y 9, que donan densidad electrónica mediante la interacción de apilamiento, por lo cual ubicación del grupo fenilo se encuentra directamente sobre estos átomos. (fig. 98)

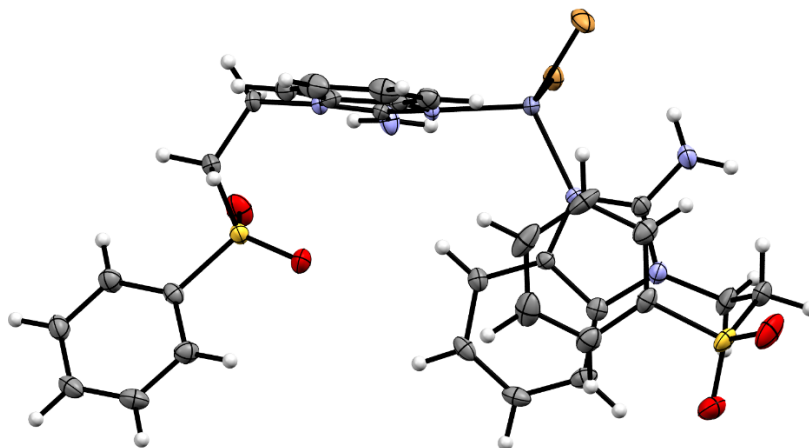


Figura 98: Apilamiento π intramolecular presente en la estructura cristalina del compuesto $[Zn(sfabz)_2Br_2]$.

Finalmente, y de manera independiente al heterociclo aromático gracias a la distancia, las cadenas hidrocarbonadas y el grupo sulfona se ven escasa o nualmente afectados por la coordinación al centro metálico, sin embargo, el arreglo cristalino de los compuestos con ambos compuestos se encuentra fuertemente asociado con la presencia de interacciones de puentes de hidrógeno que involucran a estos átomos. En cuanto a las cadenas hidrocarbonadas, la mayoría de las interacciones no-covalente ocurren con los hidrógenos de las posiciones 11 y 12 del ligante **seabz**, las cuales deben su actividad supramolecular a la acidez que les confiere estar unidos a dos fragmentos electroattractores de la molécula, lo cual se hace presente también en su desplazamiento químico en los espectros de 1H -RMN.

Geometría favorecida por los ligantes aniónicos

Además de su papel como aceptores de puentes de hidrógeno, los ligantes aniónicos coordinados al centro metálico influyen en la modificación de la geometría entorno al centro metálico, modificando los ángulos y la disposición espacial de los ligantes. Estos cambios son importantes al considerar que el cambio del ángulo N-M-N en los compuestos de coordinación modifica las interacciones intramoleculares que involucran al grupo sulfona y su sustituyente, las cuales se presentan en la región comprendida por este ángulo.

En los compuestos del ligante **seabz** las interacciones intramoleculares $pl \cdots \pi$ sólo se encuentran presentes en los compuestos con geometría tetraédrica, mientras que en las estructuras de los compuestos del ligante **sfabz**, el apilamiento π modifica su ángulo entre planos, teniendo que los compuestos tetraédricos poseen ángulos más cerrados, mientras que los compuestos octaédricos, distorsionados o

no, poseen interacciones de apilamiento π con ángulos más abiertos, lo que modifica su arreglo cristalino (figuras a continuación). Es importante señalar que en todas las estructuras cristalinas de los compuestos de coordinación con **sfabz** se observa el apilamiento π intramolecular.

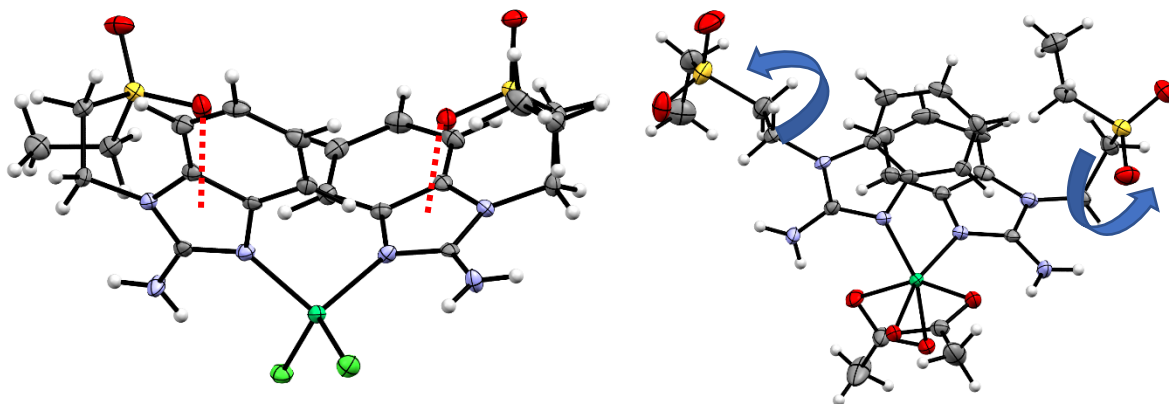


Figura 99: Estructura cristalina de los compuestos $[\text{Ni}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Ni}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$ destacando la conformación que adoptan los sustituyentes del anillo bencimidazólico mencionada en el texto.

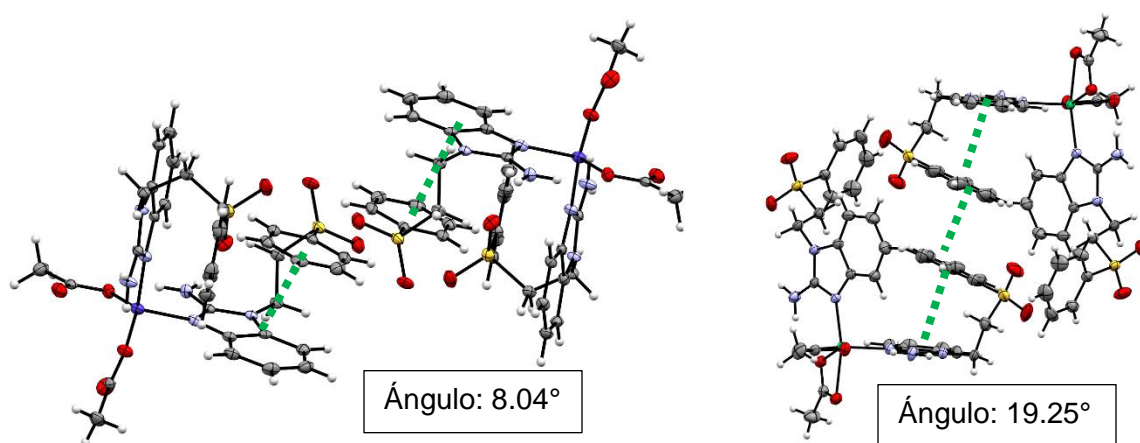


Figura 100: Estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{Co}(\text{sfabz})_2(\text{AcO})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{sfabz})_2(\text{AcO})_2]$ en donde se observa el efecto del cambio que provoca el ángulo interplanar de los apilamientos π en el arreglo cristalino de los compuestos.

Disolvente

Además de las diferencias inherentes a la estructura de los compuestos de coordinación, el disolvente de recristalización demostró tomar parte importante en el arreglo cristalino de los compuestos obtenidos, ya que al igual que con el caso del compuesto $[\text{Zn}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$ discutido en los antecedentes, el disolvente juega un papel fundamental en la organización de las moléculas del compuesto, pues al eliminarse las moléculas de disolvente se modifica el arreglo cristalino del compuesto. El papel del disolvente de recristalización se presenta de dos formas en el arreglo cristalino de estos compuestos.

Compuestos tetracoordinados con halógenos

De los compuestos de coordinación con halógenos como ligantes aniónicos se obtuvieron un total de 7 estructuras cristalinas, de las cuales 4 cristalizaron a partir de una disolución del compuesto en acetona y las otras 3 a partir de acetonitrilo, disolventes de polaridad intermedia. Las estructuras obtenidas de acetonitrilo fueron las de los compuestos $[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Hg}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$, en las cuales es posible observar una molécula de acetonitrilo atrapada en el arreglo cristalino que presenta mucho desorden. En el caso de los compuestos cristalizados a partir de acetona no se presentan moléculas de disolvente o agua de cristalización en su arreglo cristalino.

En las estructuras obtenidas con acetonitrilo, el disolvente interactúa a través de dos puentes de hidrógeno con las moléculas del compuesto. En una de estas interacciones el disolvente es donador de puente de hidrógeno mediante el metilo y en la otra participa como aceptor a través del N. Se presentan en la imagen y la tabla a continuación las interacciones de estas moléculas de disolvente.

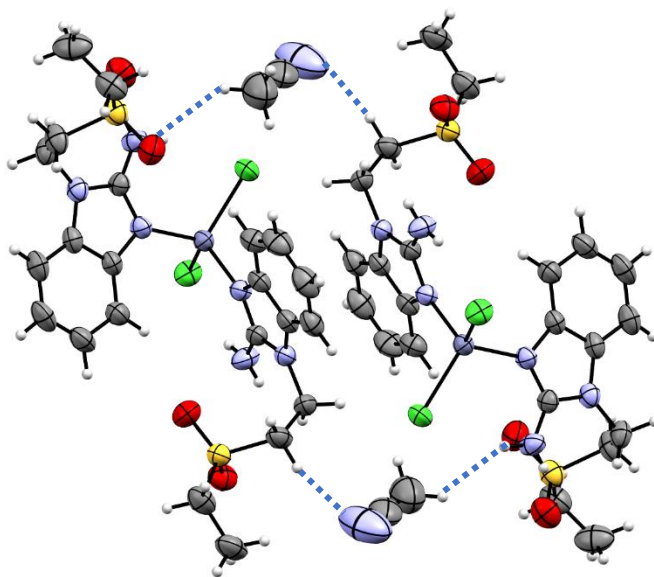


Figura 101: Interacciones intermoleculares de la molécula de acetonitrilo en las estructura cristalina del compuesto $[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$.

Tabla 67: Interacciones intermoleculares de la molécula de acetonitrilo en las estructuras cristalinas que la presentan.

Compuesto	Átomos pesados	Distancia D-A	Distancia H-A	Ángulo D-H-A
$[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	C22/O14	3.413 (5) (Å)	2.69 (Å)	132.5°
	C12A/N21	3.393 (6) (Å)	2.55 (3) (Å)	146 (3)°
$[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	C22/O14	3.409 (5) (Å)	2.636 (Å)	137.8°
	C22/O15A	3.550 (5) (Å)	2.608 (Å)	167.1°
$[\text{Hg}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$	C22/O15A	3.548 (9) (Å)	2.658 (Å)	154.1°
	C12A/N21	3.413 (9) (Å)	2.59 (4) (Å)	146 (3)°

En estos arreglos cristalinos, la presencia de esta molécula modifica al resto de las interacciones presentes en la estructura cristalina. En el caso de las interacciones intramoleculares $pl \cdots \pi$ las interacciones son más débiles que en las estructuras obtenidas de acetona. En la tabla siguiente se presenta un ejemplo de este cambio.

Tabla 68: Ejemplo de cómo se modifican las interacciones $pl \cdots \pi$ debido al disolvente empleado para recristalizar.

Compuesto	Átomo de O	Distancia O-c* (Å)	Ángulo O-c*-N1
[Ni(seabz) ₂ Cl ₂]	O15	3.052	71.09°
	O14A	3.066	74.17°
[Zn(seabz) ₂ Cl ₂] · x MeCN	O14	3.511	66.25°
	O14A	3.471	66.60°

A pesar de sus similitudes estructurales, los empaquetamientos cristalinos de estos compuestos no se relacionan entre sí, siendo más compacto el empaquetamiento de las estructuras obtenidas a partir de recristalización en acetonitrilo, como se observa en la siguiente figura.

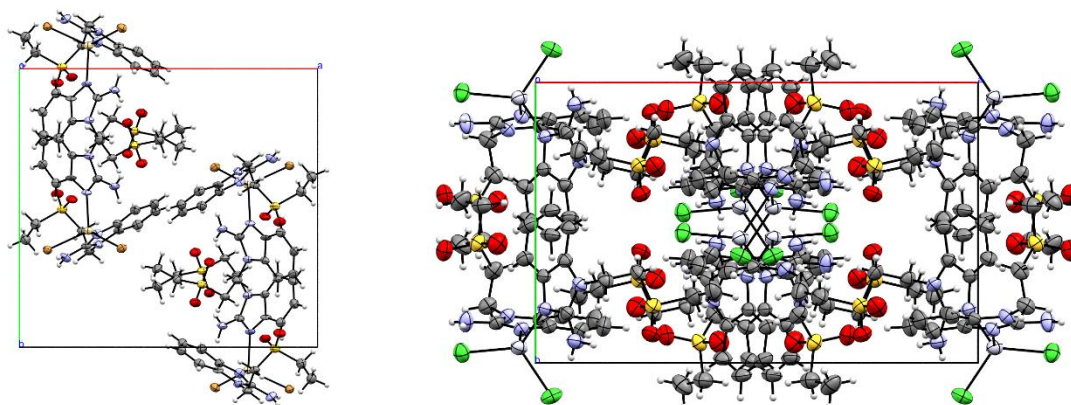


Figura 102: Empaquetamiento de la celda unitaria de los compuestos [Cd(seabz)₂Br₂] (izq.) y [Hg(seabz)₂Cl₂] (der.). Vistas desde el eje c.

Compuestos con acetatos

Se obtuvieron durante este proyecto tres estructuras con acetatos, en donde cada una presentaba una situación particular respecto a la inclusión de moléculas de agua o disolvente. La estructura cristalina del compuesto [Co(seabz)₂(AcO)₂] no contiene moléculas pequeñas, mientras que el compuesto [Cu(seabz)₂(AcO)₂] cristaliza con una molécula de agua que proveniente de las aguas madres a partir de las cuales cristalizó el compuesto, y el compuesto [Ni(seabz)₂(AcO)₂] cristalizó con una molécula de metanol en dos posiciones distintas y desorden. A pesar de la presencia de estas moléculas pequeñas, y en contraste a los compuestos con halógenos, los compuestos con acetatos presentan un arreglo cristalino semejante entre sí a pesar de sus diferentes geometrías, lo cual se aprecia mucho mejor al observar el empaquetamiento de la celda unitaria en la imagen siguiente.

En estos compuestos, el papel del disolvente se observa al comparar directamente las estructuras cristalinas de los compuestos de Ni y Co. En la estructura del compuesto de Ni las moléculas de disolvente en la estructura forman un canal en el cristal, esta estructura acanalada se conserva en el compuesto de Co, pero el canal se encuentra vacío, tal como se muestra en la siguiente imagen.

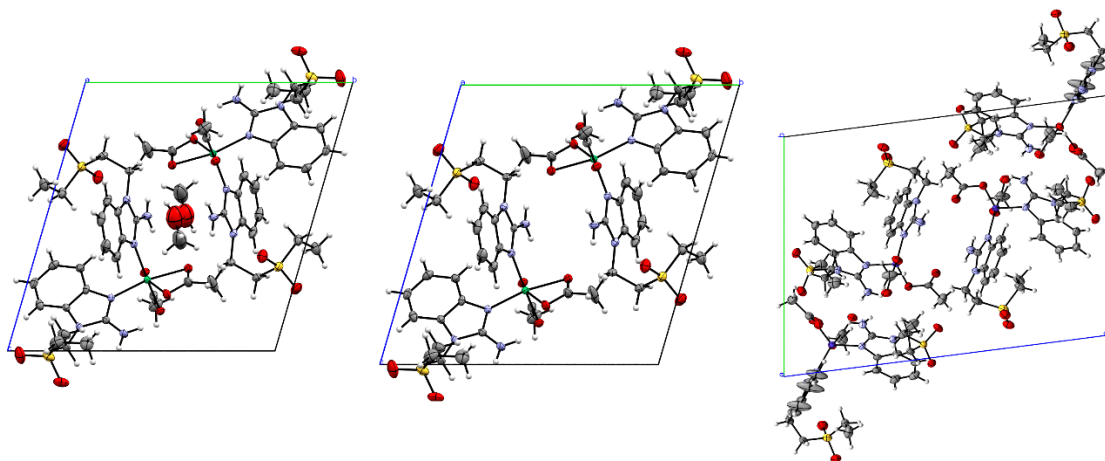


Figura 103: Celda unitaria de los compuestos de Ni (izquierda y central) y Co (derecha). La estructura de Ni se presenta con y sin MeOH para claridad. Vista desde el eje a en ambos casos.

La presencia de estas estructuras acanaladas y el desorden de la molécula de metanol sugieren que mientras se forma el cristal las moléculas de disolvente pueden transitar atraídas por los sitios de interacción a lo largo de este espacio. Con base en la estructura de Co se propone que las moléculas pueden abandonar este espacio, dejando en el cristal intacta la estructura del canal al evaporarse o exponer el cristal a un ambiente seco. Destaca en las estructuras que en ambos casos las estructuras acanaladas estén delimitadas por los anillos de bencimidazol y los acetatos.

La estructura acanalada se presenta también vacía en el compuesto de Cu, ya que la molécula de agua en la estructura, se alberga en un sitio distinto de la red cristalina. En esta estructura la molécula de agua presenta una interacción trifurcada, donde sus dos protones establecen puentes de hidrógeno de fuerza moderada. Las interacciones y la posición de esta molécula en la estructura cristalina se presentan en la tabla y la imagen a continuación.

Tabla 69: Interacciones intermoleculares de la molécula de agua en la estructura del compuesto $[Cu(seabz)_2(AcO)_2]$.

Interacción	Distancia D-A (Å)	Distancia H-A (Å)	Ángulo D-H-A (°)
O100-H10L...O101	2.793 (3)	1.955	168.2
O100-H10K...O103	2.875 (2)	2.069	158.2
C12A-H12B...O100	3.111 (4)	2.353	132.8

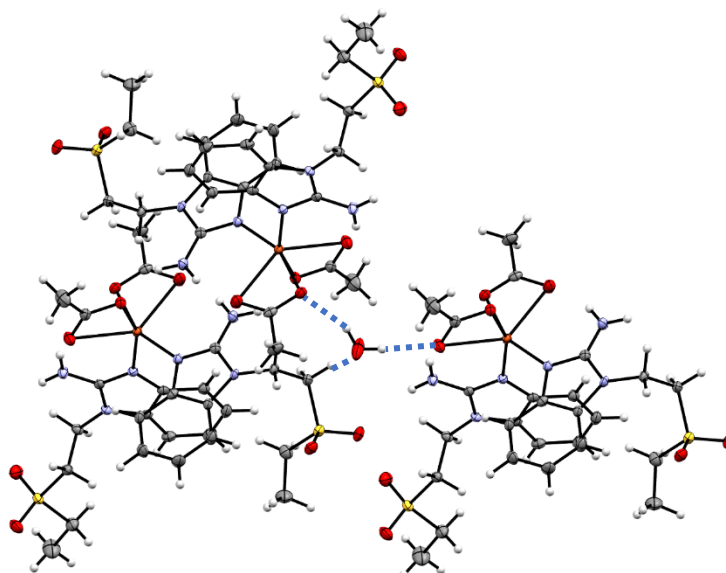


Figura 104: Interacciones intermoleculares de la molécula de agua en la estructura del compuesto $[Cu(seabz)_2(AcO)_2]$.

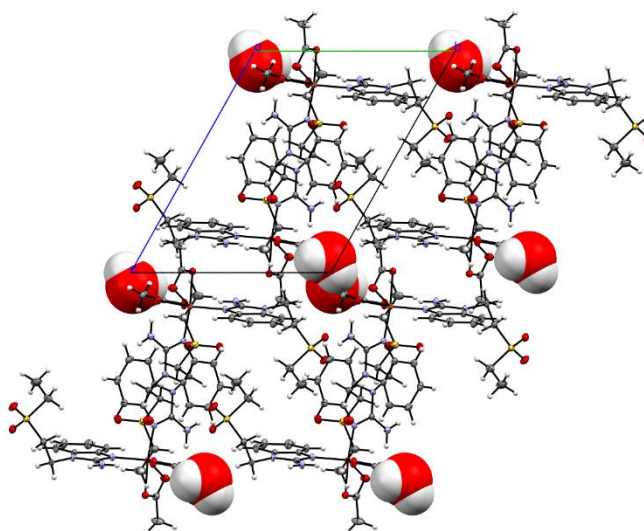


Figura 105: Posición de la molécula de agua y los canales vacíos vistos desde el eje a de la estructura cristalina del compuesto.

Equilibrio entre geometría, arreglo molecular unitario y arreglo cristalino y contraste entre los compuestos del ligante seabz y las estructuras de los compuestos con sfabz y otros ligantes sulfonados

Uno de los desafíos de la química supramolecular moderna reside en la predicción de la estructura cristalina que adoptará un compuesto antes de poder obtener el monocristal apto para difracción de rayos X, sin embargo, cada compuesto presenta un desafío particular y dicho objetivo aún se ve lejano. Para lograr esto es importante considerar factores estéricos y electrónicos difíciles de predecir.

En este proyecto, cuyo objetivo principal fue el estudio comparativo de las interacciones no-covalentes presentes en los compuestos de coordinación

derivados de 2-aminobencimidazol donde la proporción de ligantes unidos al centro metálico sea 2:1, se obtuvieron datos suficientes para esbozar el comportamiento estructural de estos compuestos frente a cambios como la geometría del centro metálico y la preferencia de ciertas interacciones por sobre otras en función del sustituyente del grupo sulfona, siendo los sustituyentes estudiados el grupo fenilo y el grupo etilo.

En este apartado final, el propósito consiste en emplear la información obtenida de estos compuestos para explicar la intrincada y sutil relación entre diferentes niveles de organización conceptual y espacial que influyen en sus arreglos cristalinos.

Restringiendo el número de ligantes bencimidazólicos a 2, lo primero que se debe considerar de estos compuestos es la geometría que se desea que adopten los centros metálicos, lo cual permite elegir la sal metálica de partida con la certeza de obtener compuestos tetracoordinados si se emplean halogenuros, compuestos que poseerán una geometría tetraédrica regular si se elige Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} o Hg^{2+} , pero que poseerán una geometría intermedia entre la tetraédrica y la planar cuadrada si se elige Cu^{2+} . Estos compuestos ofrecen una excelente oportunidad para el estudio a nivel electrónico del efecto de las geometrías distorsionadas mediante espectroscopía electrónica.

Si por el contrario se eligen nitratos o acetatos, las únicas geometrías que se pueden observar regulares son las de los compuestos de Ni^{2+} y Zn^{2+} , ya que los compuestos de Cu^{2+} presentan una distorsión de Jahn-Teller que sería un error subestimar y los compuestos de Co^{2+} , como se discutió previamente, presentan una gran oportunidad para comprender espectroscópicamente la transición entre una geometría tetraédrica y una octaédrica. Son estos compuestos los que ofrecen una primera variación con repercusión a nivel de interacciones no-covalentes, la modificación del ángulo N-M-N puede favorecer o impedir la formación de interacciones $\text{p}\pi\cdots\pi$ intramoleculares en los compuestos o modificar la fuerza de la interacción de apilamiento π mediante la modificación del ángulo entre los planos de los anillos aromáticos.

Es en este punto, la apertura de los ángulos en los compuestos de coordinación pareciera imponerse sobre las interacciones no-covalentes, sin embargo, al mirar detalladamente las diferencias entre los compuestos de ambos ligantes sulfonados se puede apreciar que las interacciones pueden modificar ligeramente los ángulos de los compuestos. Aunque con ambos ligantes se observa una interacción intramolecular característica, los compuestos del ligante fenilsulfonado **sfabz** presentan un mayor valor para el ángulo N-M-N que solo puede explicarse relacionándolo al impedimento estérico que ocurre al colocar el voluminoso grupo fenilo frente al segundo anillo bencimidazólico, lo cual se ilustra en la imagen a siguiente.

Tabla 70: Comparación entre los ángulos N-M-N de los compuestos de coordinación de los ligantes sulfonado derivados de 2-aminobencimidazol.

Compuesto	Ángulo N3-M-N3A		Compuesto
[Co(seabz) ₂ Cl ₂]	105.6(2)°	108.89(9)°	Co(sfabz) ₂ Cl ₂]
[Ni(seabz) ₂ Cl ₂]	102.0(1)°	102.0(1)°	[Ni(sfabz) ₂ Cl ₂]
[Zn(seabz) ₂ Cl ₂]	106.03(7)°	108.8(1)°	[Zn(sfabz) ₂ Cl ₂]
[Co(seabz) ₂ Br ₂]	106.3 (3)°	110.5(2)°	[Co(sfabz) ₂ Br ₂]

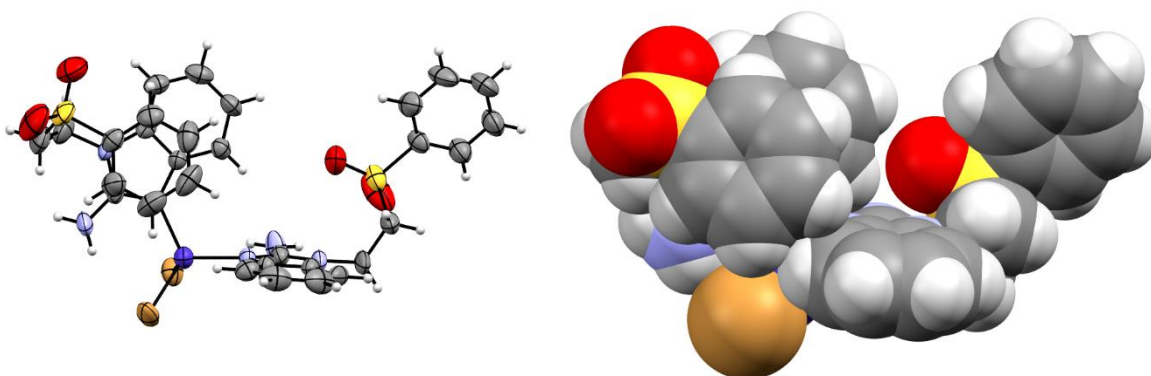


Figura 106: Estructura cristalina del compuesto [Co(sfabz)₂Br₂] destacando mediante el modelo de esferas el choque entre el grupo fenilo y el bencimidazol del ligante extendido.

Únicamente en los compuestos de Ni con Cl este ángulo permanece idéntico, debido a que en este compuesto de **sfabz** la naturaleza del metal y los halógenos favorece un mayor ángulo Cl-Ni-Cl que modifica todo el arreglo cristalino del compuesto y que hace disminuir al ángulo N-M-N, lo cual provoca un efecto similar al de la geometría octaédrica en compuestos con acetatos. Este ángulo no se ve modificado en los compuestos del ligante **etilsulfonado** ya que el tamaño del átomo de oxígeno y su posición no interfieren con el segundo ligante, por el contrario, como fue señalado por los espectros de RMN, los protones bencimidazólicos son suficientemente ácidos como para establecer interacciones de puentes de hidrógeno débiles que afiancen la posición del oxígeno, como ocurre en los compuestos cristalizados a partir de acetonitrilo al establecerse un puente de hidrógeno entre el O14A y el H4.

Tabla 71: Interacciones intramoleculares de puente de hidrógeno que involucran al grupo sulfona.

Compuesto	Distancia D-A (Å)	Distancia H-A (Å)	Ángulo D-H-A (°)
[Zn(seabz) ₂ Cl ₂]	3.379 (3)	2.75 (3)	125 (2)
[Cd(seabz) ₂ Cl ₂]	3.523 (3)	2.99 (3)	119 (2)
[Hg(seabz) ₂ Cl ₂]	3.539 (4)	2.95 (4)	124 (3)

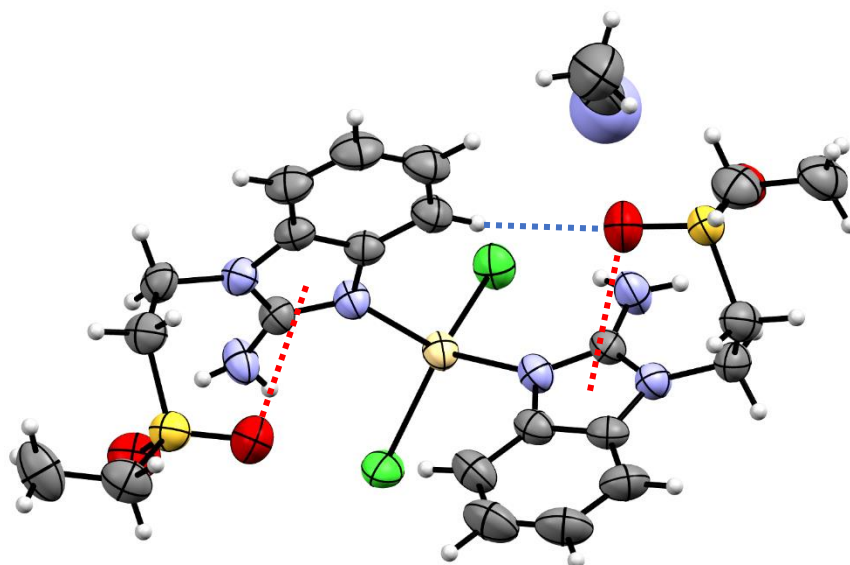


Figura 107: Interacción de puente de hidrógeno intramolecular que involucra al grupo sulfona en la estructura del compuesto $[Cd(seabz)_2Cl_2]$, las interacciones $\pi \cdots \pi$ se presentan en rojo.

Otro de los objetivos de este trabajo es el estudio de las interacciones no-covalentes que se estabilizan en compuestos bencimidazólicos sulfonados frente al cambio en el sustituyente del grupo sulfona por un grupo **etilo**, reemplazando al grupo **fenilo** propuesto en trabajos previos del grupo de investigación. El efecto directo de este cambio fue la observación de interacciones $\pi \cdots \pi$ intramoleculares donde participa el grupo sulfona de manera similar a como ocurre con el ligante tinidazol, lo que confirma la hipótesis con la cual se planteó este proyecto, sin embargo, los estudios realizados con el ligante sfabz permiten observar que las interacciones intramoleculares en estos compuestos prefieren la región comprendida por el ángulo N-M-N, sean de apilamiento π o $\pi \cdots \pi$.

En los compuestos donde están presentes interacciones $\pi \cdots \pi$, puede proponerse una repulsión entre los ligantes aniónicos coordinados y el oxígeno del grupo sulfona, dado que hasta el momento en que se escribe este trabajo no se han sintetizado compuestos con interacciones $\pi \cdots \pi$ presentes del lado del anillo imidazólico o bencimidazólico que queda de cara a los ligantes aniónicos, pero en los compuestos con apilamientos π de otros ligantes bencimidazólicos fenilsulfonados trabajados en el grupo de la Dra. Noráh Barba, se observa que la tendencia de las interacciones a ubicarse dentro del ángulo N-M-N no siempre ocurre, como ocurre en el compuesto $[Co(fsbz)_2Cl_2]$ ^[39]. Esta interacción tampoco es tan favorable como para permanecer a pesar de los cambios en su entorno, como se aprecia con la transición de monocristal a monocristal observada en el compuesto $[Zn(sfabz)_2Cl_2]$, causada por la pérdida de moléculas de acetonitrilo, el disolvente de recristalización. Es más correcto decir entonces que, gracias a la libertad de giro que ofrece la cadena hidrocarbonada, la posición del grupo fenilo y, en general de cualquier sustituyente del grupo sulfona, se adecuará para ofrecer la conformación más adecuada para el ambiente circundante.

Es en la imposición del ambiente circundante donde queda manifiesta la importancia del sustituyente del grupo sulfona, ya que cuando el sustituyente es el grupo fenilo y no hay moléculas de disolvente que modifiquen el arreglo del compuesto, el grupo fenilo hidrofóbico se rodeará de otros fragmentos aromáticos de las moléculas del compuesto en el arreglo cristalino más favorable, lo cual explica la formación de arreglos diméricos de tipo “caja” que están presentes en distintos compuestos con el ligante **sfabz**. (fig. 108)

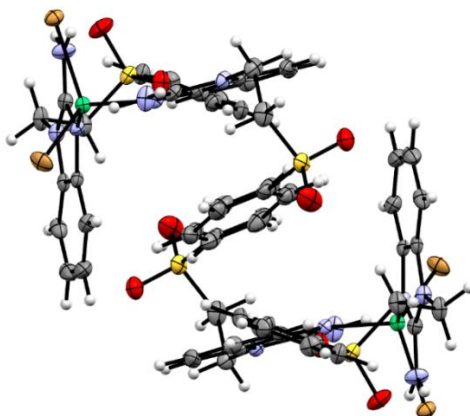


Figura 108: Arreglo dimérico tipo "caja" presente en la estructura cristalina del compuesto $[Ni(sfabz)_2Br_2]$.

A partir de este punto incluso el disolvente usado para cristalizar o recristalizar el compuesto puede jugar un papel importante, ya que no siempre es posible asegurar que los compuestos pasan de la disolución al acomodo cristalino en un solo paso, sino que pueden atravesar por otros arreglos cristalinos intermedios dependiendo de la presencia del disolvente. Estas etapas intermedias pueden limitar el grado de libertad que tenga la molécula para alcanzar un arreglo óptimo, lo que junto a la transición de monocristal a monocristal del compuesto $[Zn(sfabz)_2Cl_2]$ permitiría explicar por qué solo uno de los ligantes **sfabz** queda en conformación plegada. Otro posible efecto del disolvente es la formación de estructuras como huecos o canales que pueden permanecer en el arreglo cristalino tras la desaparición total o parcial del disolvente, como en las estructuras de compuestos con acetatos del ligante **seabz**. (fig. 109)

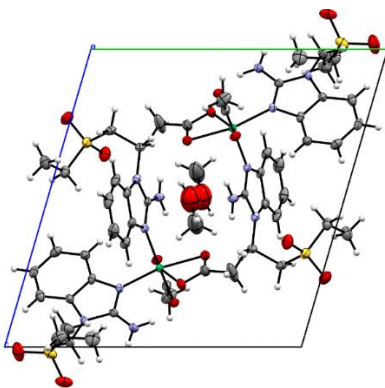


Figura 109: Empaquetamiento cristalino visto desde el eje a de la celda del compuesto $[Ni(seabz)_2(AcO)_2]$.

Como punto final de este capítulo es necesario puntualizar la diferencia entre los ligantes derivados de 2-aminobencimidazol y otros ligantes imidazólicos y bencimidazólicos; esta diferencia radica en la influencia que ejercen los sustituyentes del heterociclo sobre su acomodo respecto a los ligantes aniónicos. Mientras que sustituyentes como el grupo metilo en posición 2 del tinidazol, el 2-metilimidazol o el 2-metilbencimidazol se alejan de los ligantes aniónicos, el grupo amino se alinea a ellos y se enlaza mediante puentes de hidrógeno, lo que ofrece conformaciones mucho más predecibles y estables que otros ligantes, haciendo del grupo amino un grupo muy útil en el diseño de estructuras cristalinas de este tipo de compuestos de coordinación, una oportunidad de incursionar en la ingeniería de cristales. Este comportamiento también tiene sus desventajas, ya que a la par de “asegurar” la conformación de los bencimidazoles, también se restringe que puedan presentar interacciones $\text{pi}\cdots\pi$ totalmente análogas a las observadas en los compuestos de tinidazol^[30], que deben su estabilidad en disolución a la interacción simultánea de un solo oxígeno del grupo sulfona con ambos anillos imidazólicos.

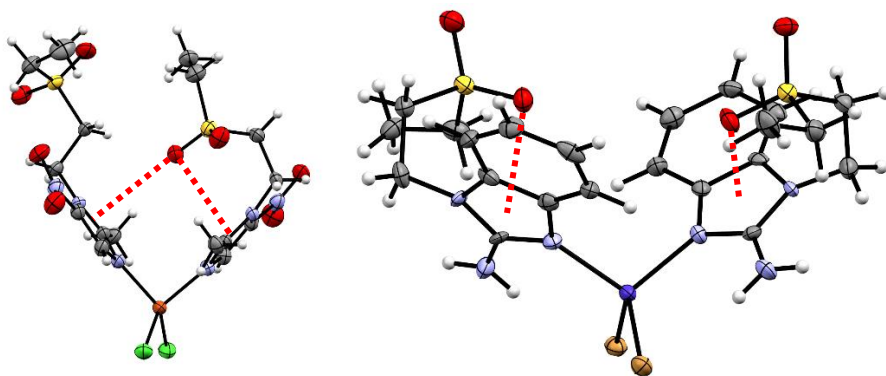


Figura 110: Estructuras cristalinas de los compuestos $(\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2)$ y $[\text{Co}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$ destacando sus interacciones $\text{pi}\cdots\pi$.

Conclusiones

Geometría de los compuestos de coordinación:

- Todos los compuestos con fórmula mínima $[ML_2X_2]$ con L: seabz o sfabz, y X: Cl o Br, presentan una geometría tetraédrica cercana a la ideal. Sólo los compuestos de Cu presentan una geometría distorsionada hacia la geometría planar cuadrada.
- Los compuestos de coordinación del ligante seabz con fórmula mínima $[M(seabz)_2(NO_3)_2]$ presentan una geometría octaédrica cuando M^{2+} : Co o Ni, mientras que será tetraédrica cuando M^{2+} : Cu, Zn o Cd. De igual forma, el compuesto $[Cd(seabz)_2(NO_3)_2]$ posee una geometría tetraédrica.
- Los compuestos de coordinación del ligante seabz con fórmula mínima $[M(seabz)_2(AcO)_2]$ presentan una geometría octaédrica cuando M^{2+} : Ni, Cu o Cd, mientras que será tetraédrica cuando M^{2+} : Co o Zn. De igual forma, el compuesto $[Cd(seabz)_2(AcO)_2]$ posee una geometría octaédrica.

Espectroscopía electrónica de los compuestos de Co y ligantes derivados de 2-aminobencimidazol:

- En los compuestos con fórmula mínima $[CoL_2(AcO)_2]$, al comparar los espectros electrónicos y las estructuras cristalinas, se observó que existe una mayor distorsión de la geometría tetraédrica en los compuestos cuyo ligante derivado de 2ab es más débil. Se obtuvieron las estructuras cristalinas y los espectros electrónicos que permiten la caracterización espectroscópica de geometrías octaédricas *cis* distorsionadas.

Interacciones no-covalentes presentes en compuestos de coordinación con ligantes sulfonados derivados de 2-aminobencimidazol:

- Se confirmó la hipótesis de este trabajo, ya que los compuestos de coordinación con fórmula mínima $[M(seabz)_2Cl_2]$ y $[M(seabz)_2Br_2]$ presentan un mismo patrón en su arreglo cristalino, en el cual se observan los puentes de hidrógeno del grupo amino y las interacciones $\text{libre}\cdots\pi$ intramoleculares esperadas.
- Los compuestos de coordinación con acetatos también presentan interacciones de puentes de hidrógeno intramoleculares con el grupo amino que favorecen similitudes de su arreglo cristalino, sin embargo, no presentan interacciones $\text{libre}\cdots\pi$ intramoleculares debido a sus geometrías octaédricas o tetraédricas distorsionadas y al cambio en las interacciones no-covalentes que promueve la presencia de los acetatos.
- Con base en los espectros de RMN de los compuestos sintetizados se observó que el efecto inductivo electroattractor, provocado por el centro metálico al coordinarse al ligante, favorece las diferentes interacciones no-covalentes presentes en estado sólido, ya que reduce la densidad electrónica

en torno al C2, el N1 y el N10, mientras que aumenta la densidad electrónica en los átomos C8 y C9, aunque a diferencia del estado sólido, las interacciones no se observan en disolución.

- La unión al heterociclo aromático o al grupo sulfona aumenta la acidez de los protones alifáticos por efecto inductivo, lo cual les permite actuar como donadores de puente de hidrógeno. Debido a su abundancia, los puentes de hidrógeno que establecen estos protones son mayormente responsables de la interacción intermolecular en el arreglo cristalino de los compuestos de coordinación de los ligantes seabz y sfabz.
- Las interacciones intramoleculares de par libre... π o apilamiento π presentes en los compuestos de coordinación de los ligantes seabz y sfabz, respectivamente, se establecen más favorablemente en la región entre ligantes comprendida por el ángulo N-M-N, el cual varía principalmente debido a la geometría del centro metálico y en menor medida para favorecer la estabilidad de las interacciones no-covalentes.
- La orientación final que presente el sustituyente del N1 del bencimidazol depende del disolvente de cristalización y de las interacciones no-covalentes que favorezca el grupo funcional unido al grupo sulfona.
- En los dos sistemas comparados, los compuestos de coordinación de los ligantes seabz y sfabz, se observa una destacada importancia de la orientación de los diferentes grupos funcionales de las moléculas en sus arreglos cristalinos.
- La presencia del grupo etilo como sustituyente de la sulfona en el ligante seabz da origen a una escasa presencia de interacciones de apilamiento π , siendo posible observar que, en moléculas con este sustituyente, los grupos aromáticos preferirán establecer interacciones π ... π , rodeadas de un ambiente polar dominado por puentes de hidrógeno intermoleculares.
- Las interacciones intermoleculares de puentes de hidrógeno que involucran a los metilenos alifáticos, debido a ser de fuerza débil, no imponen el acomodo de las moléculas en el arreglo cristalino, sino que se establecen con base en la conformación más estable de la molécula en presencia o ausencia de moléculas de disolvente.

Referencias

- [1]: Steed, J. W., Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry* Second Edition. John Wiley and Sons, Ltd. Publication (2009).
- [2]: Steiner, T., "The Hydrogen Bond in the Solid State", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 48-76.
- [3]: Hinze, S.R., Williamson, V.M., Deslongchamps, G., Shultz, M.J., Williamson, K.C., Rapp, D.N., "Textbook Treatments of Electrostatic Potential Maps in General and Organic Chemistry", *J. Chem. Educ.* 2013, 90, 1275–1281.
- [4]: Janiak, C., "A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3885–3896.
- [5]: Hunter, C.A., Sanders, J.K.M., "The Nature of π - π interactions", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 112, No. 14, 1990, 5525-5534
- [6]: Zhu, S., Zhu, S., Jin, G., Li, Z., "Strong phenyl-perfluorophenyl π - π stacking and C-H \cdots F-C hydrogen bonding interactions in the crystals of the corresponding aromatic aldimines", *Tetrahedron Letters* 46 (2005) 2713–2716
- [7]: Tiekink, E. R. T., Zukerman-Schpector, J. *The Importance of Pi-Interactions in Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering*. John Wiley and Sons, Ltd. Publication (2012).
- [8]: Rozas, I., Alkorta, I., Elguero, J., "Unusual Hydrogen Bonds: H \cdots π Interactions", *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101, 9457-9463.
- [9]: Zhang, Z., Luo, Y., Chen, J., Dong, S., Yu, Y., Ma, Z., Huang, F., "Formation of Linear Supramolecular Polymers That Is Driven by C-H \cdots π Interactions in Solution and in the Solid State", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 1397 –1401
- [10]: Mooibroek, T.J., Gamez, P., Reedijk, J., "Lone pair- π interactions: a new supramolecular bond?", *CrystEngComm*, 2008, 10, 1501-1515.
- [11]: Egli, M., Sarkhel, S., "Lone pair-aromatic interactions: To stabilize or not to stabilize", *Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 197-205
- [12]: Sarkhel, S., Rich, A., Egli, M., "Water-Nucleobase "Stacking": H- π and Lone Pair- π Interactions in the Atomic Resolution Crystal Structure of an RNA Pseudoknot", *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 8998-8999
- [13]: Bondi, A., "Van der Waals volumes and radii", *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 3, 441-451

- [14]: Egli, M., Gessner, R.V., "Stereo-electronic effects of deoxyribose 04' on DNA conformation", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 1995, 92, 180-184.
- [15]: Steed, J.W., Atwood, J.L., "Supramolecular Chemistry Second edition", John Wiley and Sons, Ltd. Publication. E.U.A., (2009).
- [16]: Franklin R.E., Gosling R.G., "Molecular configuration in sodium thymonucleate", *Nature* 171 (4356), 1953, 740-741.
- [17]: Watson, J. D., Crick, F. H., "Molecular structure of nucleic acids; a structure for deoxyribose nucleic acid", *Nature* 171 (4356), 1953, 737-738.
- [18]: Luscombe, N.M., Laskowski, R.A., Thornton, J.M., "Amino acid-base interactions: a three-dimensional analysis of protein-DNA interactions at an atomic level", *Nucleic Acids Research*, Vol. 29, No. 13, 2001, 2860-2874.
- [19]: Bulawa, C.E., Connelly, S., DeVit, M., Wang, L., Weigel, C., Fleming, J.A., Packman, J., Powers, E.T., Wiseman, R.L., Foss, T.R., Wilson, I.A., Kelly, J.W., Labaudinière, R., "Tafamidis, a potent and selective transthyretin kinetic stabilizer that inhibits the amyloid cascade", *PNAS*, 2012, vol. 109, no. 24, 9629–9634.
- [20]: Huggins, D.J., Sherman, W., Tidor, B., "Rational Approaches to Improving Selectivity in Drug Design", *J. Med. Chem.* 2012, 55, 1424–1444.
- [21]: Zoroddua, M.A., Aaseth, J., Crisponi, G., Medici, S., Peana, M., Nurchi, V.M., "The essential metals for humans: a brief overview", *Journal of Inorganic Biochemistry* 195 (2019) 120–129.
- [22]: Ribas, J., "Coordination Chemistry", 1a Ed., Wiley-VCH, Alemania, 2008.
- [23]: Bruijninx, P.C.A., Sadler, P.J., "New trends for metal complexes with anticancer activity", *Current Opinion in Chemical Biology* 2008, 12, 197–206.
- [24]: Bigham, M., Copes, R., "Thiomersal in Vaccines. Balancing the Risk of Adverse Effects with the Risk of Vaccine-Preventable Disease", *Drug Safety*, 2005, 28, 2, 89-101.
- [25]: Malina, J., Farrell, N.P., Brabec, V., "DNA condensing effects and sequence selectivity of DNA binding of antitumor noncovalent polynuclear platinum complexes." *Inorganic chemistry*, 53, 3, 2014, 1662-1671.
- [26]: Widom, J., Baldwin, R.L., "Monomolecular condensation of λ -DNA induced by cobalt hexammine.", *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 22, 6, 1983, 1595-1620.
- [27]: Zheng, J., Li, Z., Wu, A., Zhou, H., Bai, H., Song, Y., "The structural transition of DNA–Tris (1, 10-phenanthroline) cobalt (III) complexes in ethanol–water solution.", *Biochemical and biophysical research communications*, 299, 5, 2002, 910-915.

- [28]: Reed, J.E., Arnal, A.A., Neidle, S., Vilar, R., "Stabilization of G-quadruplex DNA and inhibition of telomerase activity by square-planar nickel (II) complexes." *Journal of the American Chemical Society* 128.18 (2006): 5992-5993.
- [29]: A. Mital, "Synthetic Nitroimidazoles: Biological Activities and Mutagenicity Relationships", *Sci. Pharm.*, 2009, 77(3), 497-520.
- [30]: Alfaro-Fuentes, I., López-Sandoval, H., Mijangos, E., Duarte-Hernández, A.M., Rodríguez-López, G., Bernal-Uruchurtu, M.I., Contreras, R., Flores-Parra, A., Barba-Behrens, N., "Metal coordination compounds derived from tinidazole and transition metals. Halogen and oxygen lone pair··· π interactions", *Polyhedron* 67 (2014) 373–380
- [31]: Castro Ramírez, R. 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, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016).
- [32]: Alfaro-Fuentes, I., Castro-Ramírez, R., Ortiz-Pastrana, N., Medina-Guerrero, R.M., Soler-Jiménez, L.C., Martínez-Rodríguez, I., Betancourt-Lozano, M., Ibarra-Castro, L., Barba-Behrens, N., Fajer-Ávila, E.J., "Novel antihelmintic activity of tinidazole coordination compounds. Relevance of the metal ion and structural properties", *Journal of Inorganic Biochemistry* 176 (2017) 159–167
- [33]: Castro-Ramírez, R., Ortiz-Pastrana, N., Caballero, A.B., Zimmerman, M.T., Stadelman, B.S., Gaertner, A.A.E., Brumaghim, J.L., Korrodi-Gregório, L., Pérez-Tomás, R., Gamez, P., Barba-Behrens, N., "DNA interactions of non-chelating tinidazole-based coordination compounds and their structural, redox and cytotoxic properties", *Dalton Trans.*, 2018, 47, 7551-7560.
- [34]: L.G. Wade, J. *Química Orgánica. II*, Pearson (2012).
- [35]: Durán Solares, G. Estudio espectroscópico, estructural y supramolecular de compuestos con metales de transición y el 2-metil-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol. (Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 2017).
- [36]: Fugarolas Gómez, W. G. Estudio de las interacciones no-covalentes en los arreglos supramoleculares de nuevos compuestos de coordinación de cobalto(II), cobre(II) y zinc(II) con un bencimidazol sulfonado. (Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2018).
- [37]: Aguilar Herrera, M. P. Compuestos de un derivado de bencimidazol sulfonado con metales de transición. Estudio espectroscópico y estructural. (Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2018).
- [38]: Colorado Solis, D., Análisis estructural de compuestos de coordinación con un ligante 2-aminobencimidazol sulfonado. (Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2018)

- [39]: Rodríguez Virto, I., Efecto de interacciones no-covalentes en la estabilización de arreglos supramoleculares de compuestos de coordinación de un ligante sulfonado derivado de bencimidazol con Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II). (Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2018)
- [40]: Flores Leyva, S.B., 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 de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 2018)
- [41]: Navarro Peñaloza, R., Actividad biológica de compuestos de coordinación con metales de transición y derivados imidazólicos. (Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 2018)
- [42]: VanBrocklin, H.F., Liu, A., Welch, M.J., O'Neil, J.P., Katzenellenbogen, J.A., "The synthesis of 7 -methyl-substituted estrogens labeled with fluorine-18: potential breast tumor imaging agents", *Steroids*, 1994, vol. 59, 34-45.
- [43]: Betanzos-Lara, S., Chmel, N.P., Zimmerman, M.T., Barrón-Sosa, L.R., Garino, C., Salassa, L., Rodger, A., Brumaghim, J.L., Gracia-Mora, I., Barba-Behrens, Y., "Redox-active and DNA-binding coordination complexes of clotrimazole", *Dalton Trans.*, 2015, 44, 3673–3685.
- [44]: Durán-Solares, G., Fugarolas-Gómez, W., Ortiz-Pastrana, N., López-Sandoval, H., Villaseñor-Granados, T.O., Flores-Parra, A., Altmann, P.J., Barba-Behrens, N., "Lone pair $\cdots\pi$ interactions on the stabilization of intra and intermolecular arrangements of coordination compounds with 2-methyl imidazole and benzimidazole derivatives", *Journal Of Coordination Chemistry*, 2018, Vol. 71, No. 11-13, 1935–1958
- [45]: Frei, R., Breitbach, A. S., Blackwell, H. E., "2-aminobenzimidazole derivatives strongly inhibit and disperse *Pseudomonas aeruginosa* biofilms.", *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51, 5226–5229 (2012).
- [46]: Zhu, J., Wu, C., Li, X., Wu, G., Xie, S., Hu, Q.N., Deng, Z., Zhu, M.X., Luo, H., Hong, H., "Synthesis, biological evaluation and molecular modeling of substituted 2- aminobenzimidazoles as novel inhibitors of acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2013, vol. 21, no 14, p. 4218-4224.
- [47]: Correa, R.G., Khan, P.M., Askari, N., Zhai, D., Gerlic, M., Brown, B., Magnuson, G., Spreafico, R., Albani, S., Sergienko, E., Diaz, P.W., Roth, G.P., Reed, J.C., "Discovery and characterization of 2-aminobenzimidazole derivatives as selective NOD1 inhibitors", *Chemistry & biology*, 2011, vol. 18, no 7, p. 825-832.
- [48]: Rivara, M., Zuliani, V., Cocconcelli, G., Morini, G., Comini, M., Rivara, S., Mor, M., Bordi, F., Barocelli, E., Ballabeni, V., Bertoni, S., Plazzi, P.V., "Synthesis and

biological evaluation of new non-imidazole H3-receptor antagonists of the 2-aminobenzimidazole series.”, *Bioorganic & medicinal chemistry*, 2006, vol. 14, no 5, p. 1413-1424.

[49]: Mor, M., Bordi, F., Silva, C., Rivara, S., Zuliani, V., Vacondio, F., Rivara, M., Barocelli, E., Bertoni, S., Ballabeni, V., Magnanini, F., Impicciatore, M., Plazzi, P.V., “Synthesis, biological activity, QSAR and QSPR study of 2-aminobenzimidazole derivatives as potent H3-antagonists.”, *Bioorganic & medicinal chemistry*, 2004, vol. 12, no 4, p. 663-674.

[50]: de Dios, A., Shih, C., López de Uralde, B., Sánchez, C., del Prado, M., Martín Cabrejas, L.M., Pleite, S., Blanco-Urgoiti, J., Lorite, M.J., Nevill Jr., C.R., Bonjouklian, R., York, J., Vieth, M., Wang, Y., Magnus, N., Campbell, R.M., Anderson, B.D., McCann, D.J., Giera, D.D., Lee, P.A., Schultz, R.M., Li, L.C., Johnson, L.M., Wolos, J.A., “Design of potent and selective 2-aminobenzimidazole-based p38 α MAP kinase inhibitors with excellent in vivo efficacy.”, *Journal of medicinal chemistry*, 2005, vol. 48, no 7, p. 2270-2273

[51]: Rogers, S.A., Huigens III, R.W., Melander, C., “A 2-aminobenzimidazole that inhibits and disperses gram-positive biofilms through a zinc-dependent mechanism.”, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, vol. 131, no 29, p. 9868-9869.

[52]: Seth, P.P., Jefferson, E.A., Risen, L.M., Osgood, S.A., “Identification of 2-Aminobenzimidazole dimers as antibacterial agents.”, *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 2003, vol. 13, no 10, p. 1669-1672.

[53]: Huigens III, R.W., Reyes, S., Reed, C.S., Bunders, C., Rogers, S.A., Steinhauer, A.T., Melander, C., “The chemical synthesis and antibiotic activity of a diverse library of 2-aminobenzimidazole small molecules against MRSA and multidrug-resistant *A. baumannii*.”, *Bioorganic & medicinal chemistry*, 2010, vol. 18, no 2, p. 663-674.

[54]: Zhong, M., Bui, M., Shen, W., Baskaran, S., Allen, D.A., Elling, R.A., Flanagan, W.M., Fung, A.D., Hanan, E.J., Harris, S.A., Heumann, S.A., Hoch, U., Ivy, S.N., Jacobs, J.W., Lam, S., Lee, H., McDowell, R.S., Oslob, J.D., Purkey, H.E., Romanowski, M.J., Silverman, J.A., Tangonan, B.T., Taverna, P., Yang, W., Yoburn, J.C., Yu, C.H., Zimmerman, K.M., O'Brien, T., Lew, W., “2-Aminobenzimidazoles as potent Aurora kinase inhibitors.”, *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 2009, vol. 19, no 17, p. 5158-5161.

[55]: Nawrocka, W., Sztuba, B., Kowalska, M.W., Liszkiewicz, H., Wietrzyk, J., Nasulewicz, A., Pełczynska, M., Opolski, A., “Synthesis and antiproliferative activity in vitro of 2-aminobenzimidazole derivatives.”, *Il Farmaco*, 2004, vol. 59, no 2, p. 83-91.

- [56]: Scheffer, U., Strick, A., Ludwig, V., Peter, S., Kalden, E., Göbel, M.W., "Metal-free catalysts for the hydrolysis of RNA derived from guanidines, 2-aminopyridines, and 2-aminobenzimidazoles.", *Journal of the American Chemical Society*, 2005, vol. 127, no 7, p. 2211-2217.
- [57]: Campbell, M.J.M., Card, D.W., Grzeskowiak, R., Goldstein, M., "Complexes of 2-aminobenzimidazole with cobalt (II) and nickel (II).", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1972, no 15, p. 1687-1691.
- [58]: Campbell, M.J.M., Grzeskowiak, R., Juneja, S. G., "Copper (II) complexes with 2-aminobenzimidazole and 2-aminomethylbenzimidazole.", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1974, vol. 36, no 11, p. 2485-2488.
- [59]: Osorio Monreal, G., Interacción de iones metálicos con el ligante 2-aminobenzimidazol., (Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 1998)
- [60]: Lopez-Sandoval, H., Londoño-Lemos, M. E., Garza-Velasco, R., Poblano-Meléndez, I., Granada-Macías, P., Gracia-Mora, I., Barba-Behrens, N., "Synthesis, structure and biological activities of cobalt (II) and zinc (II) coordination compounds with 2-benzimidazole derivatives.", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2008, vol. 102, no 5-6, p. 1267-1276.
- [61]: Zhao, X. J., Li, J., Ding, B., Wang, X. G., Yang, E. C., "The irreversible crystal transformation of a novel Cadmium (II) supramolecular complex containing planar tetrameric water cluster.", *Inorganic Chemistry Communications*, 2007, vol. 10, no 5, p. 605-609.
- [62]: Field, L.D., Sternhell, S., Kalman, J.R., *Organic structures from spectra.*, **Cuarta edición**, Wiley & Sons, LTD. (2008)
- [63]: Henderson, W.W., Shepherd, R.E., Abola, J., "Proton and carbon-13 NMR spectra of a series of methyl-substituted imidazole complexes of pentaamminecobalt (III) and crystal structure of the remote isomer of [(4-methylimidazole) pentaamminecobalt (III)] trichloride dihydrate.", *Inorganic Chemistry*, 1986, vol. 25, no 18, p. 3157-3163.
- [64]: Costes, J.P., Commenges, G., Laurent, J.P., "New route to bimetallic imidazolate-bridged complexes. II. NMR study of dinickel complexes. Importance of the non-bonded interactions.", *Inorganica chimica acta*, 1987, vol. 134, no 2, p. 237-244.
- [65]: Lavalley, D.K., Baughman, M.D., Phillips, M.P., "Comparisons of proton and carbon NMR chemical shifts for low spin d6 complexes of pyridine and substituted pyridines as probes of pi. back-bonding.", *Journal of the American Chemical Society*, 1977, vol. 99, no 3, p. 718-724.
- [66]: Sheldrick, G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr.* **A64**,112 (2008).

- [67]: Clark, R.C., Reid, J.S. The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals. *Acta Crystallogr.* **A51**, 887 (1995).
- [68]: Hübschle, C.B., Sheldrick, G.M., Dittrich, B. ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1281-1284 (2011).
- [69]: Sudha, S., Karabacak, M., Kurt, M., Cinar, M., Sundaraganesan, N. Molecular structure, vibrational spectroscopic, first-order hyperpolarizability and HOMO, LUMO studies of 2-aminobenzimidazole. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **84**, 184–195 (2011).
- [70]: Bondi, A., “van. van der Waals volumes and radii.”, *The Journal of physical chemistry*, 1964, vol. 68, no 3, p. 441-451.
- [71]: Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter R. L. *Química inorgánica: principios de estructura y reactividad. Alfaomega* (1997).
- [72]: Greenwood, N. N., Earnshaw, A. *Chemistry of the elements. Pearson Press* (1984).
- [73]: Cruz Galván, C. A. Estudio estructural y magnético de compuestos tetranucleares de cobre(II) con ligantes derivados de imidazol. (Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 2018).
- [74]: Lever, A.B.P., “Electronic spectra of some transition metal complexes: Derivation of Dq and B.”, *Journal of Chemical Education*, 1968, vol. 45, no 11, p. 711.
- [75]: Yang, L., Powell, D.R., Houser, R.P., “Structural variation in copper (I) complexes with pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 .”, *Dalton Transactions*, 2007, no 9, p. 955-964.
- [76]: Höpfl, H., “The tetrahedral character of the boron atom newly defined—a useful tool to evaluate the N→B bond.”, *Journal of organometallic chemistry*, 1999, vol. 581, no 1-2, p. 129-149.
- [77]: Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds (fourth edition). John Wiley and Sons* (1986).
- [78]: Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy (second edition). Elsevier* (1984).
- [79]: Zafiroopoulos, T.F., Perlepes, S.P., Plakatouras, J., “Bis (1-methylbenzotriazole) dinitratocobalt (II): A pseudo-octahedral complex with pseudo-tetrahedral magnetochemical and ligand field characteristics.”, *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 1989, vol. 120, no 4, p. 357-361.

[80]: Mido, Y.; Okuno, T., "The intramolecular NH \cdots Cl hydrogen bond in urea derivatives containing the o-chlorophenyl group.", *Journal of Molecular Structure*, 1982, vol. 82, no 1-2, p. 29-34.

[81]: Nieto, C. I., Cabildo, P., García, M. Á., Claramunt, R. M., Alkorta, I., & Elguero, J., "An experimental and theoretical NMR study of NH-benzimidazoles in solution and in the solid state: proton transfer and tautomerism.", *Beilstein journal of organic chemistry*, 2014, vol. 10, no 1, p. 1620-1629.

[82]: López, C., Claramunt, R., García, M., & Elguero, J., "Pyrazoles as molecular probes to study the properties of co-crystals by solid state NMR spectroscopy.", *Open Chemistry*, 2004, vol. 2, no 4, p. 660-671.

Anexos

Espectroscopía IR

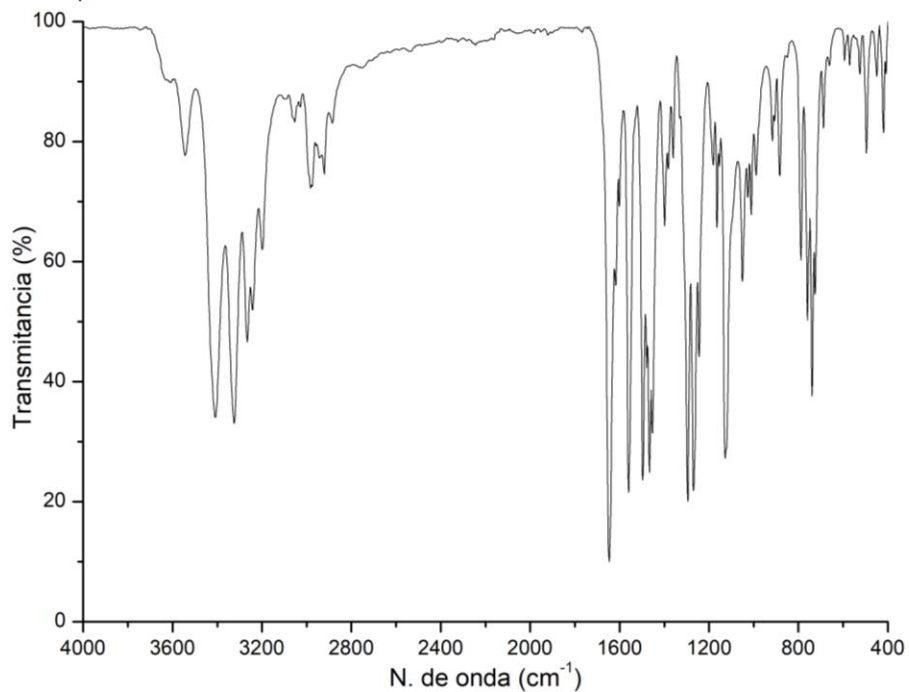


Figura 111: Espectro del compuesto $[Co(seabz)_2Cl_2]$.

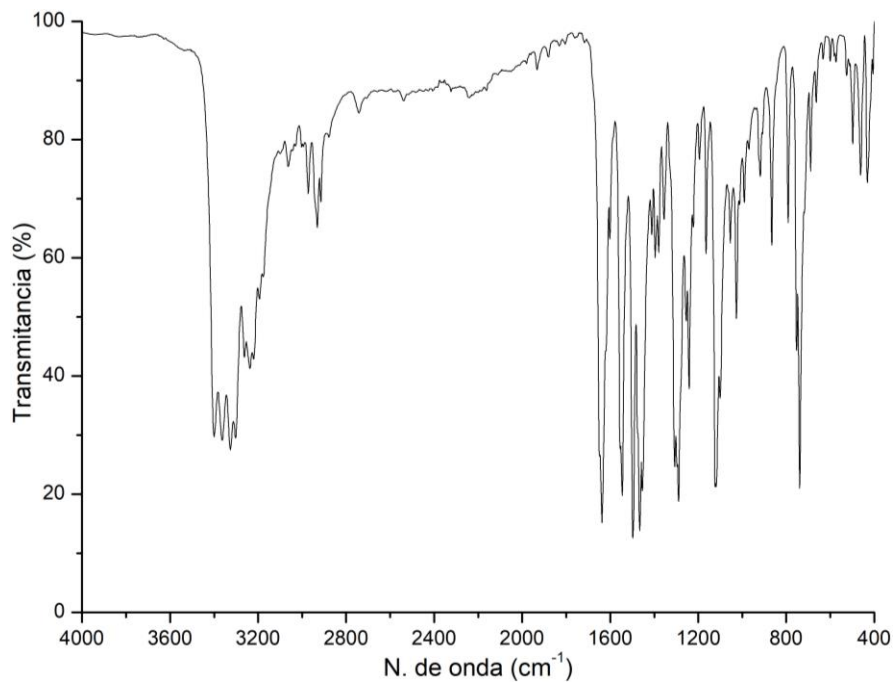


Figura 112: Espectro del compuesto $[Co(seabz)_2Br_2]$.

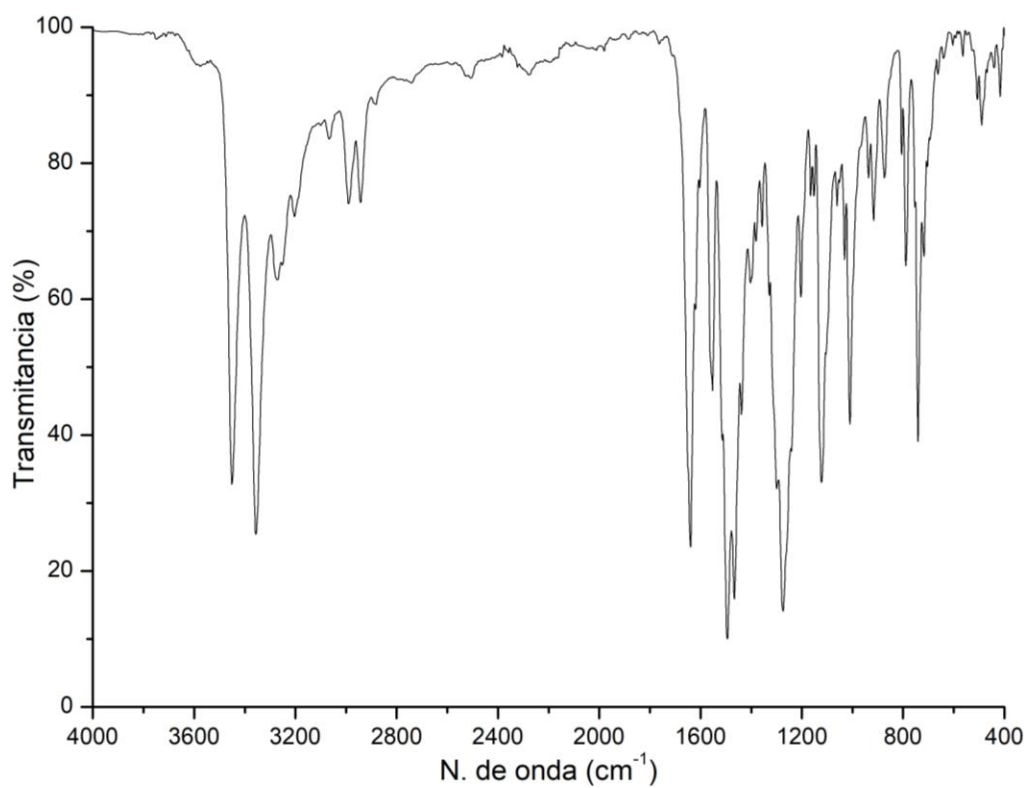


Figura 113: Espectro del compuesto $[Co(seabz)_2(NO_3)_2]$.

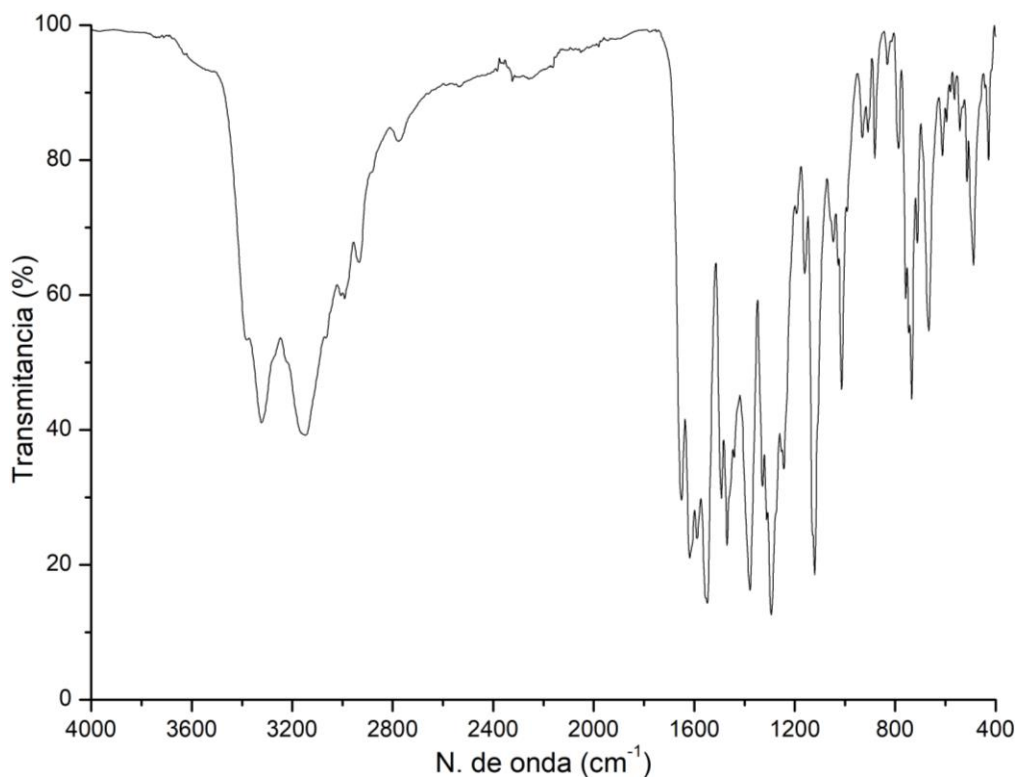


Figura 114: Espectro del compuesto $[Co(seabz)_2(AcO)_2]$.

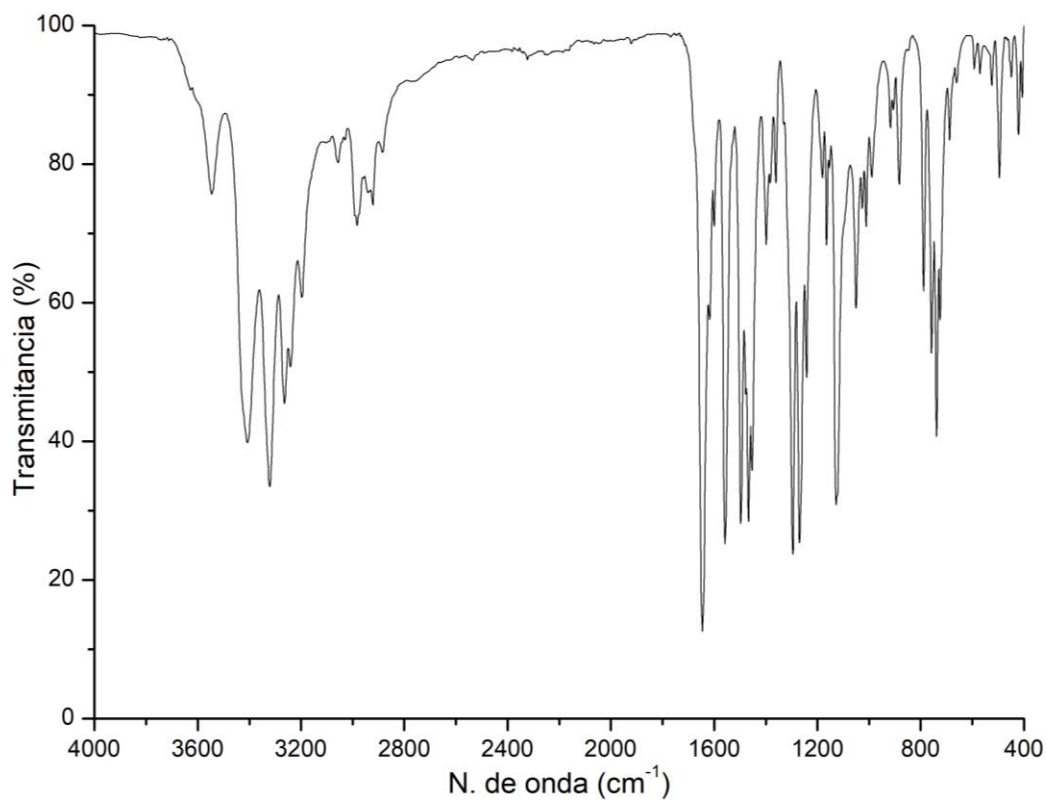


Figura 115: Espectro del compuesto $[Ni(seabz)_2Cl_2]$.

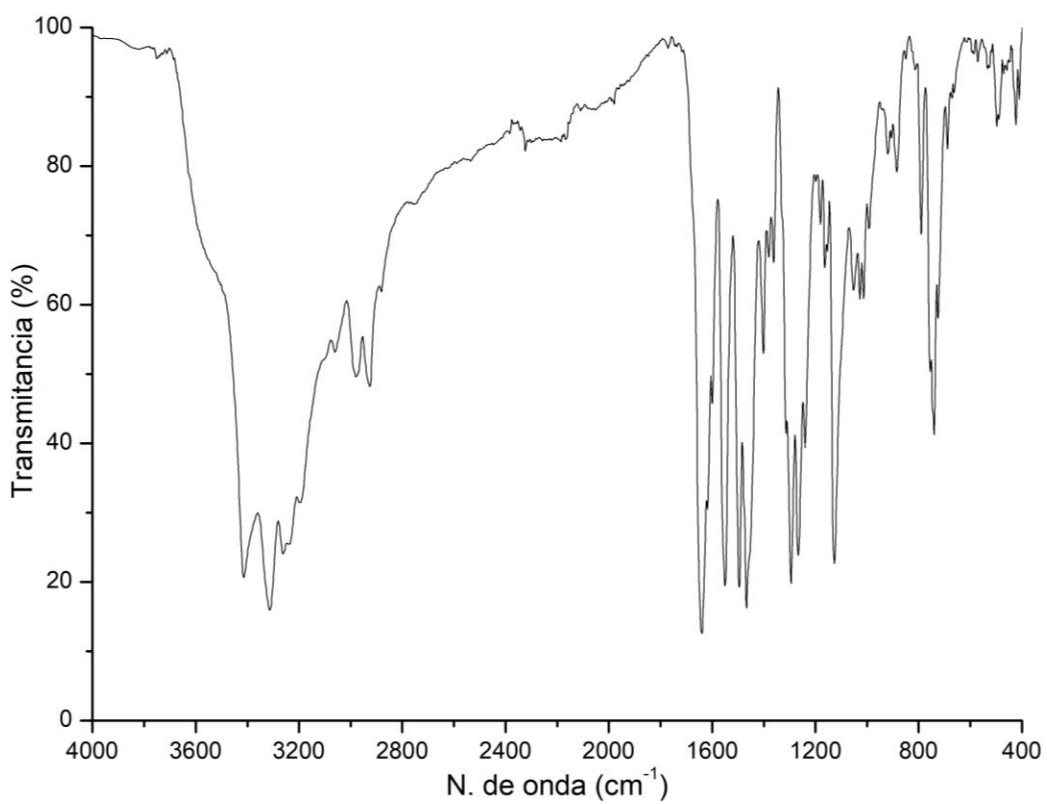


Figura 116: Espectro del compuesto $[Ni(seabz)_2Br_2]$.

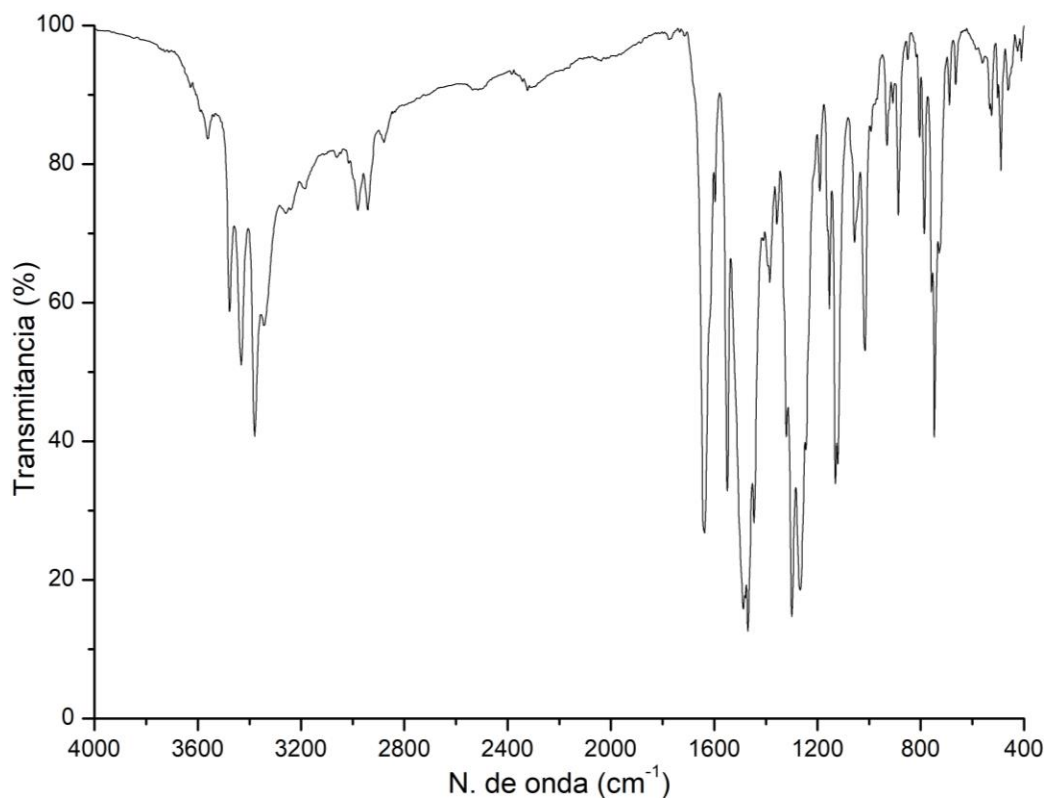


Figura 117: Espectro del compuesto $[\text{Ni}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$.

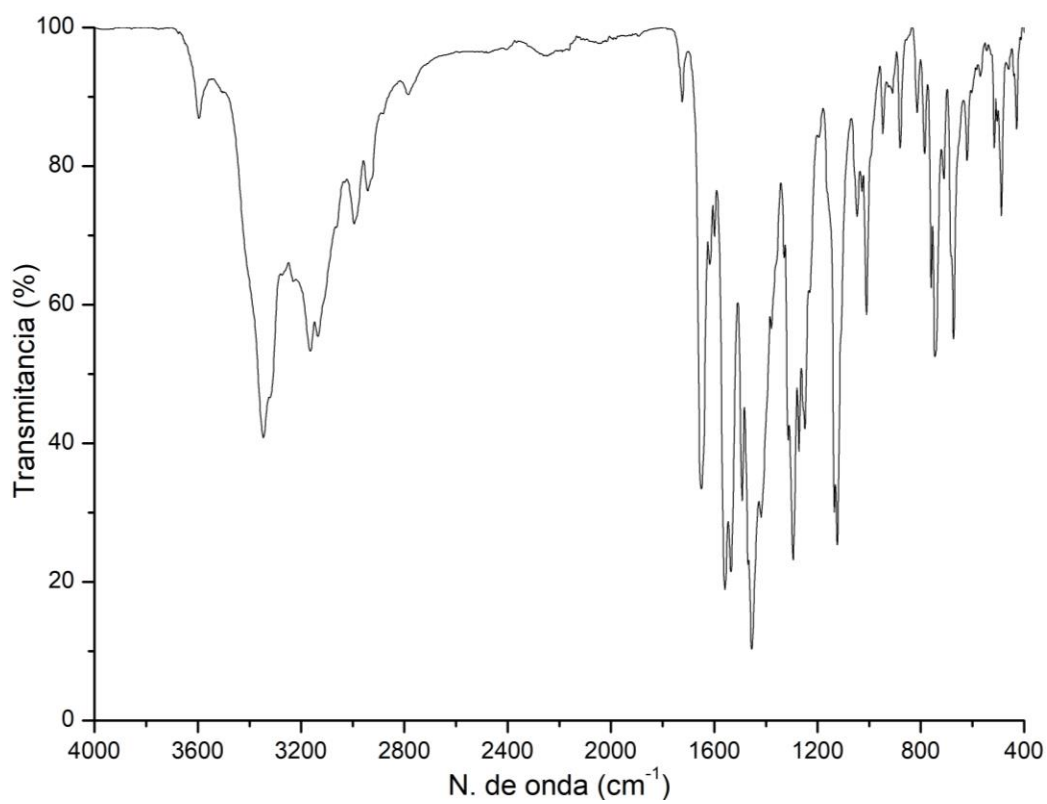


Figura 118: Espectro del compuesto $[\text{Ni}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$.

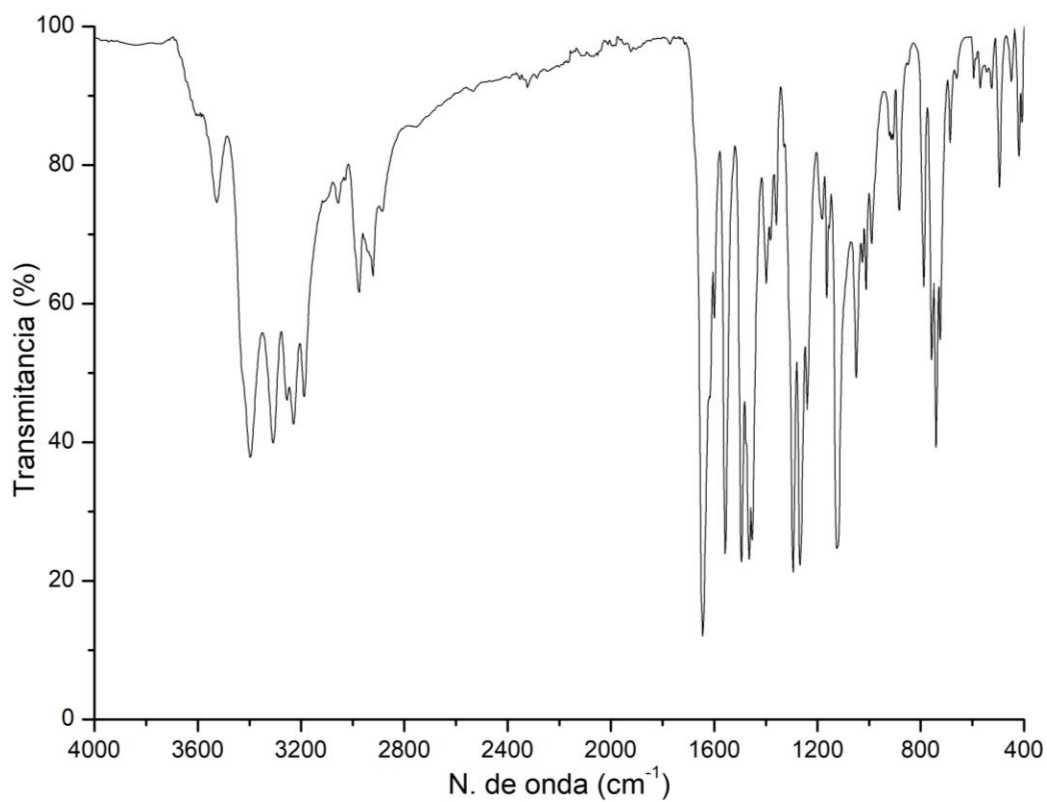


Figura 119: Espectro del compuesto $[Cu(seabz)_2Cl_2]$.

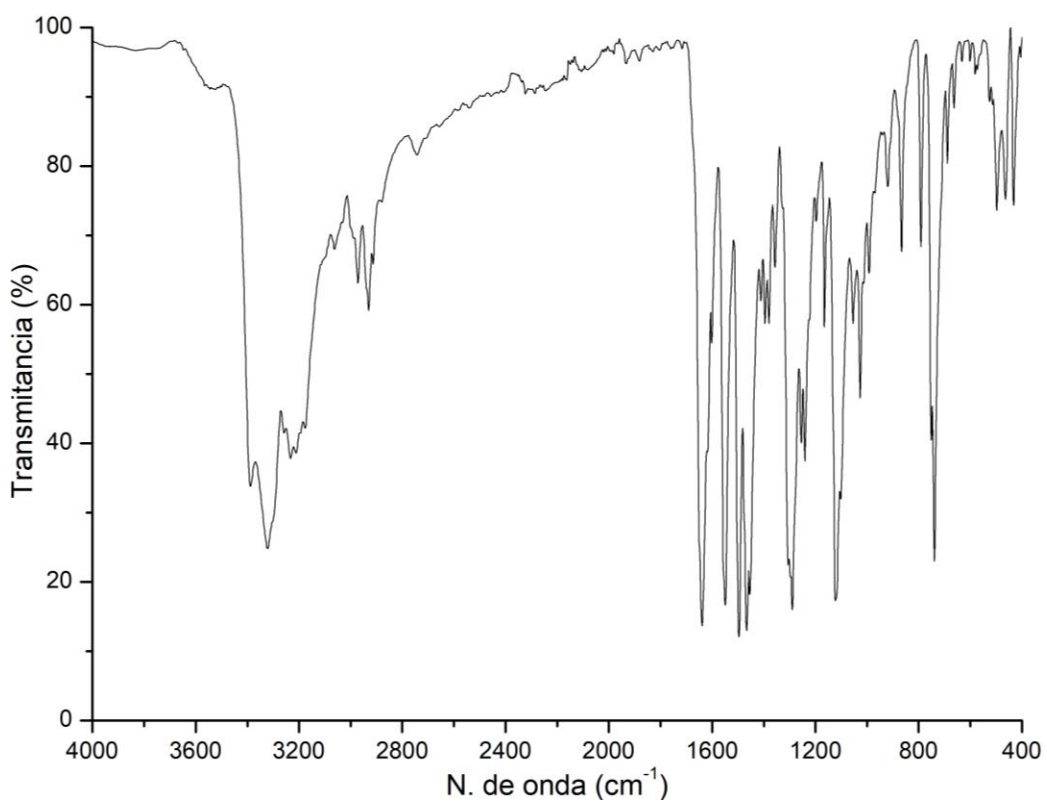


Figura 120: Espectro del compuesto $[Cu(seabz)_2Br_2]$.

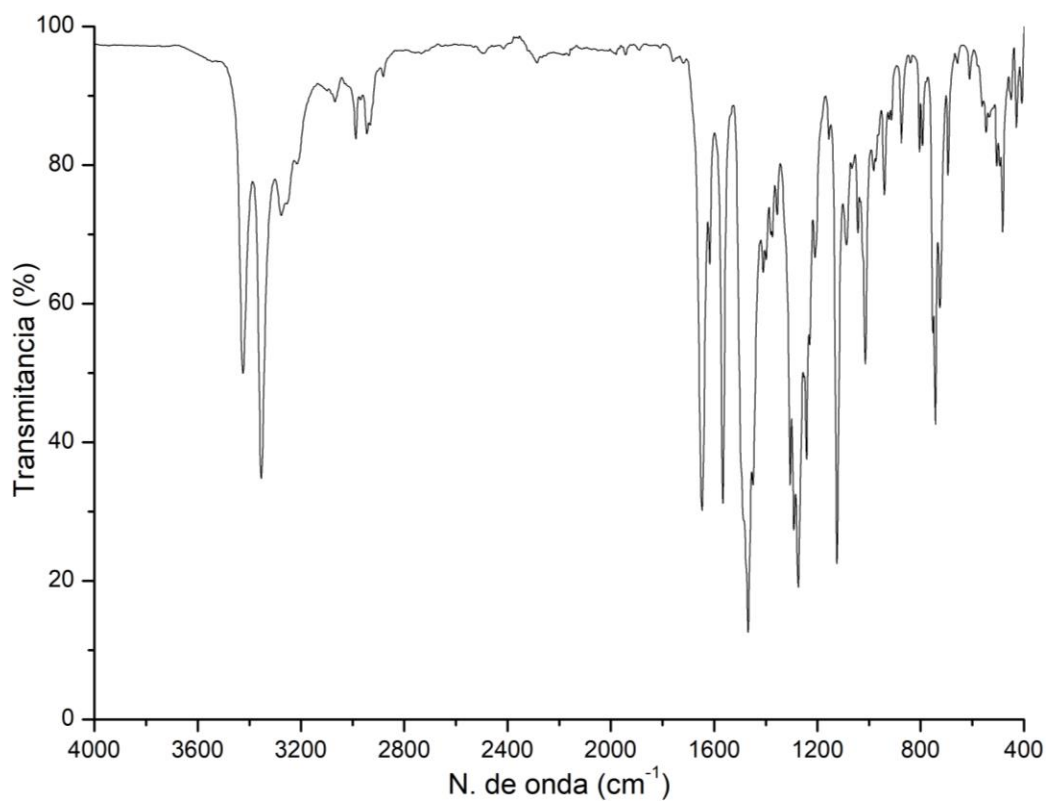


Figura 121: Espectro del compuesto $[Cu(seabz)_2(NO_3)_2]$.

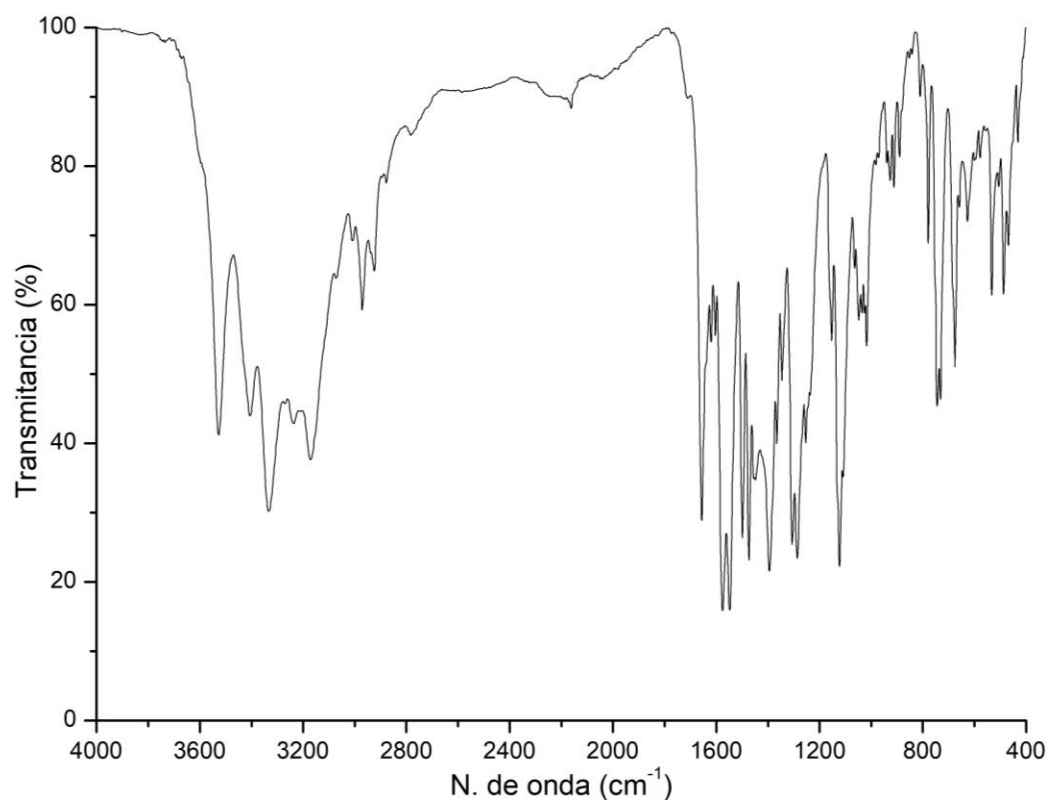


Figura 122: Espectro del compuesto $[Cu(seabz)_2(AcO)_2]$.

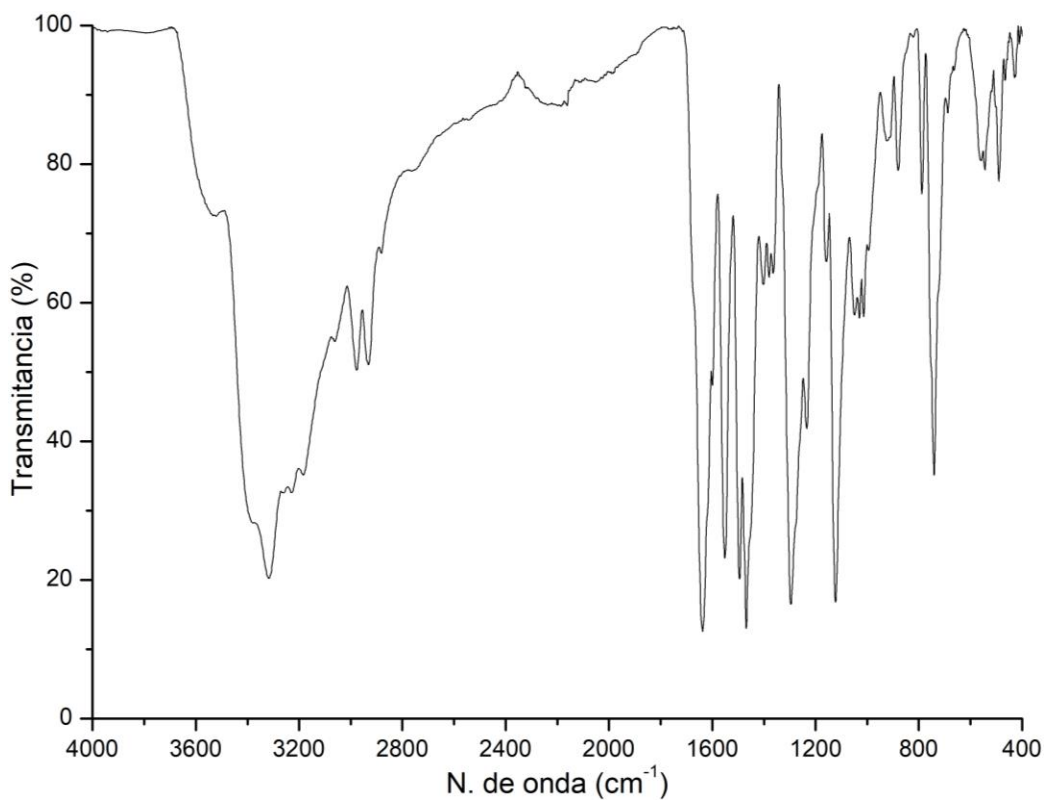


Figura 123: Espectro del compuesto $[Cu_4(seabz)_4(\mu^4-O)(\mu-Cl)_6]$.

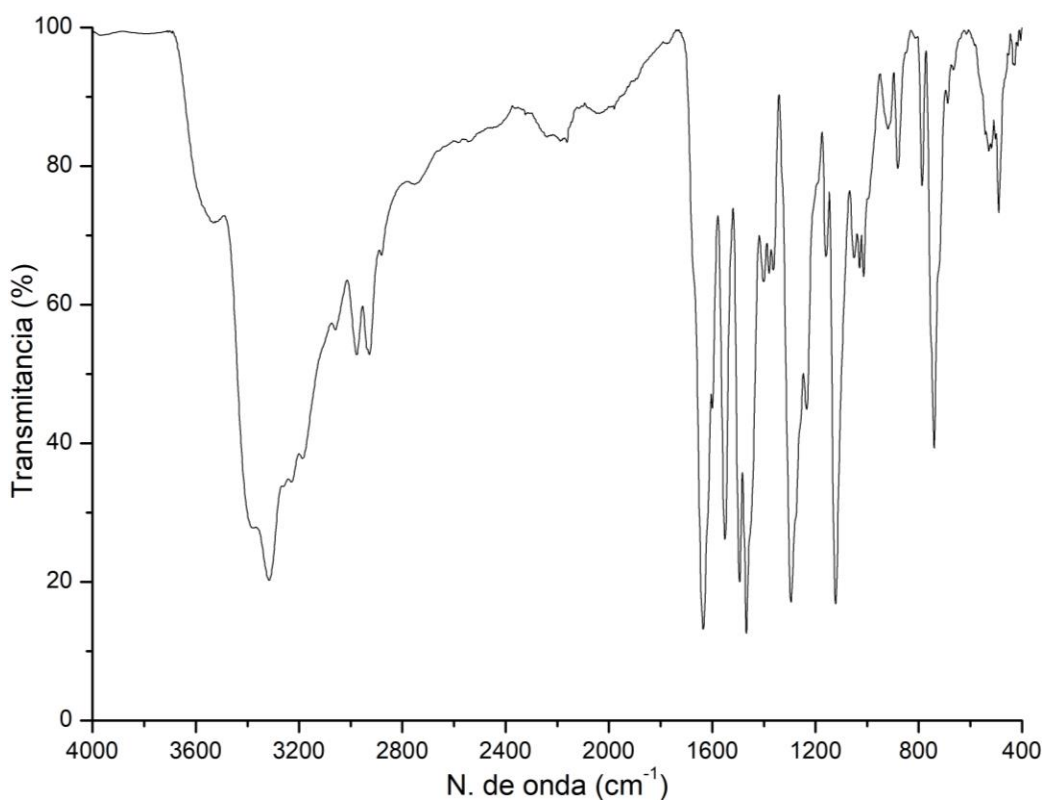


Figura 124: Espectro del compuesto $[Cu_4(seabz)_4(\mu^4-O)(\mu-Br)_6]$.

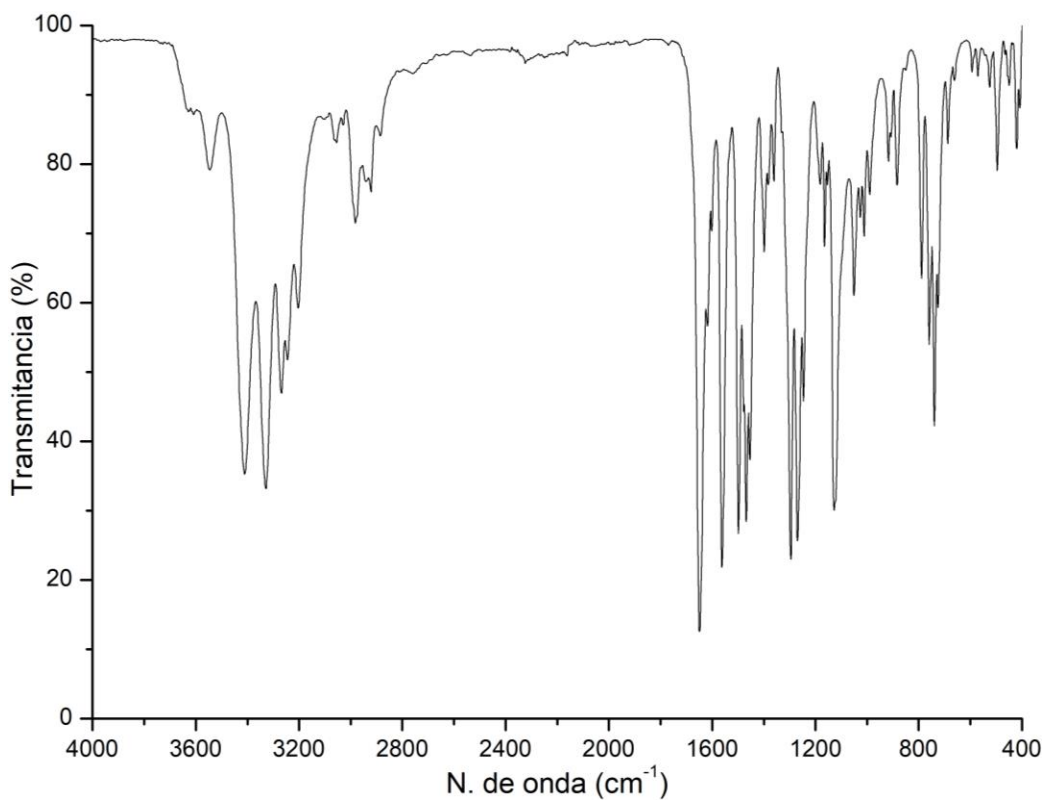


Figura 125: Espectro del compuesto $[Zn(seabz)_2Cl_2]$.

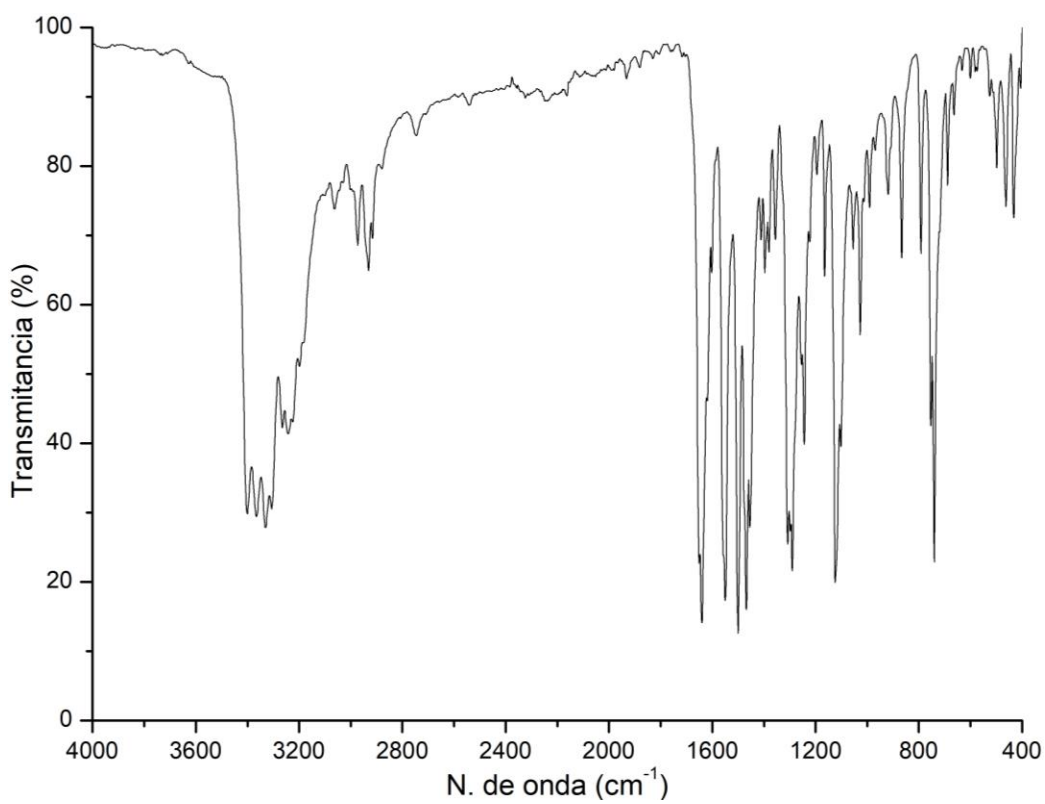


Figura 126: Espectro del compuesto $[Zn(seabz)_2Br_2]$.

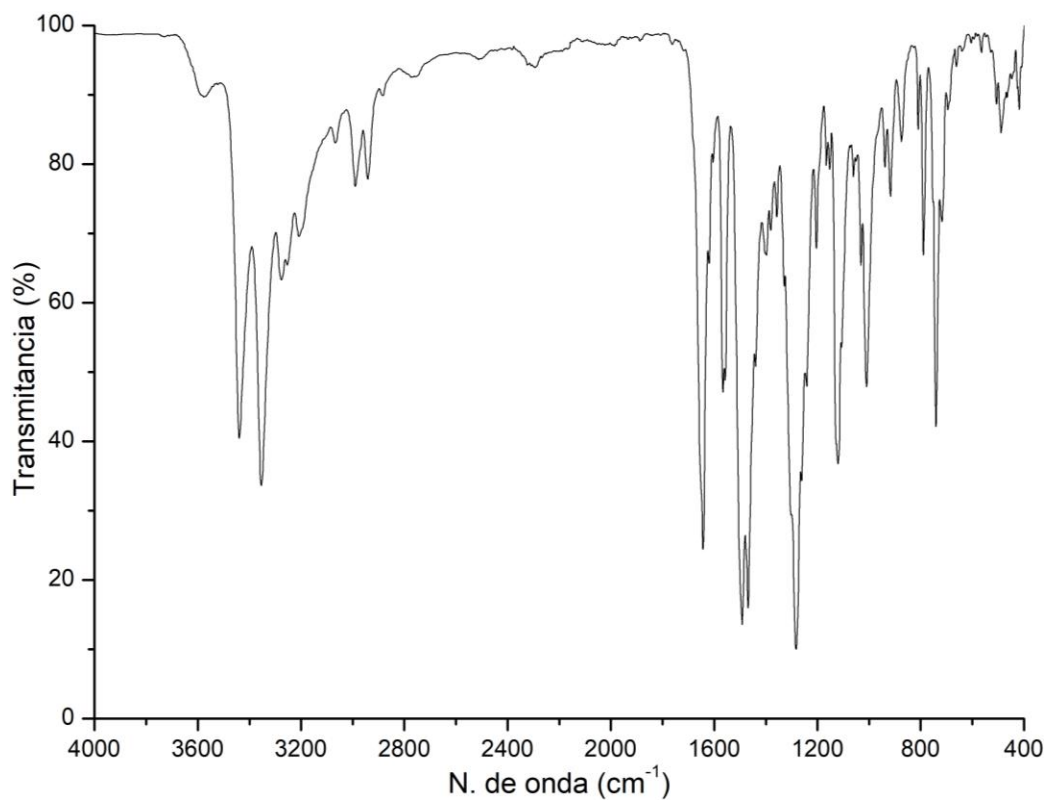


Figura 127: Espectro del compuesto $[Zn(seabz)_2(NO_3)_2]$.

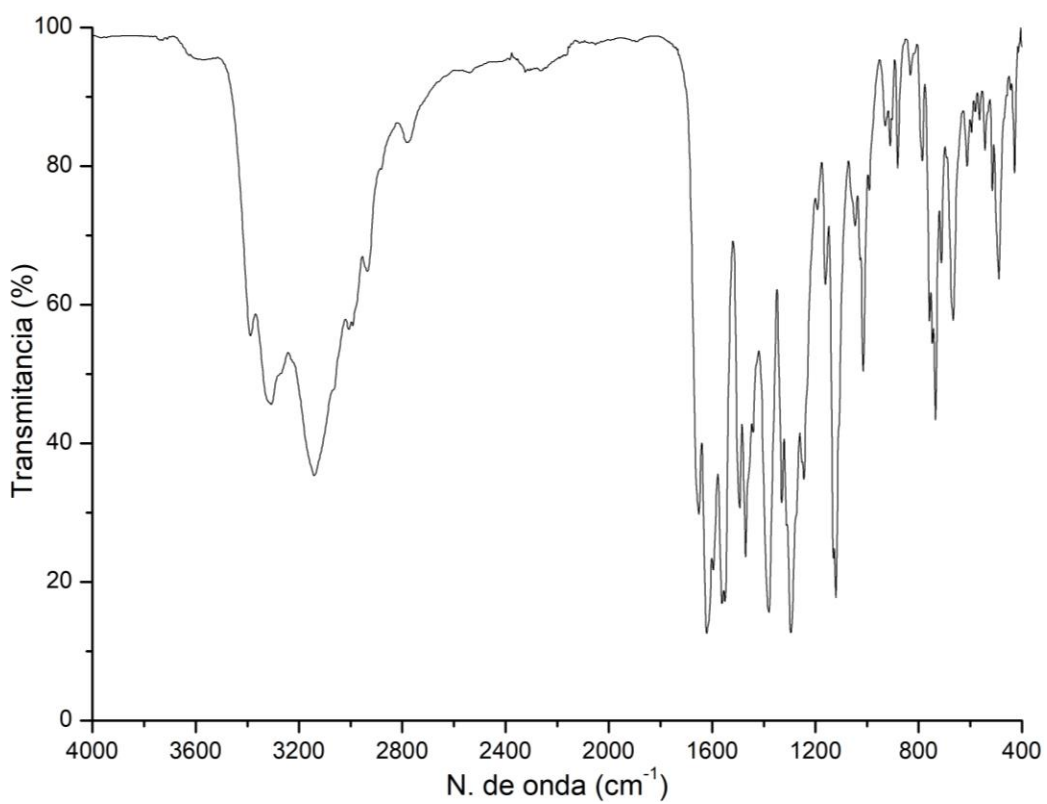


Figura 128: Espectro del compuesto $[Zn(seabz)_2(AcO)_2]$.

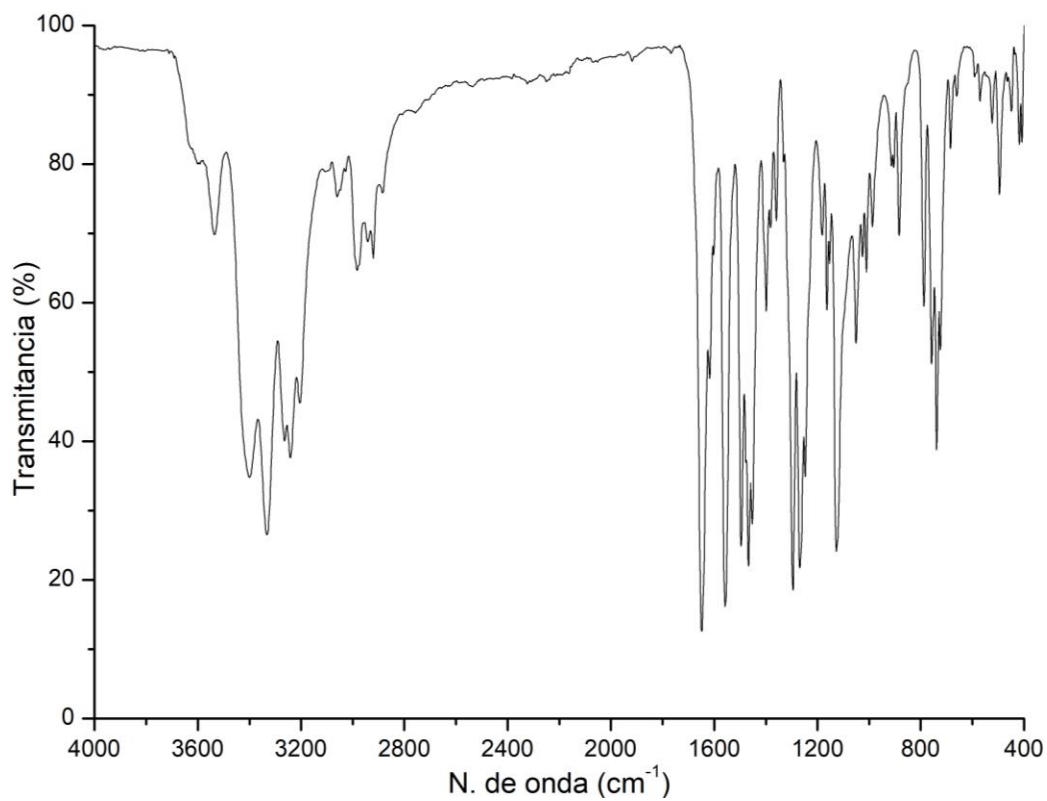


Figura 129: Espectro del compuesto $[Cd(seabz)_2Cl_2]$.

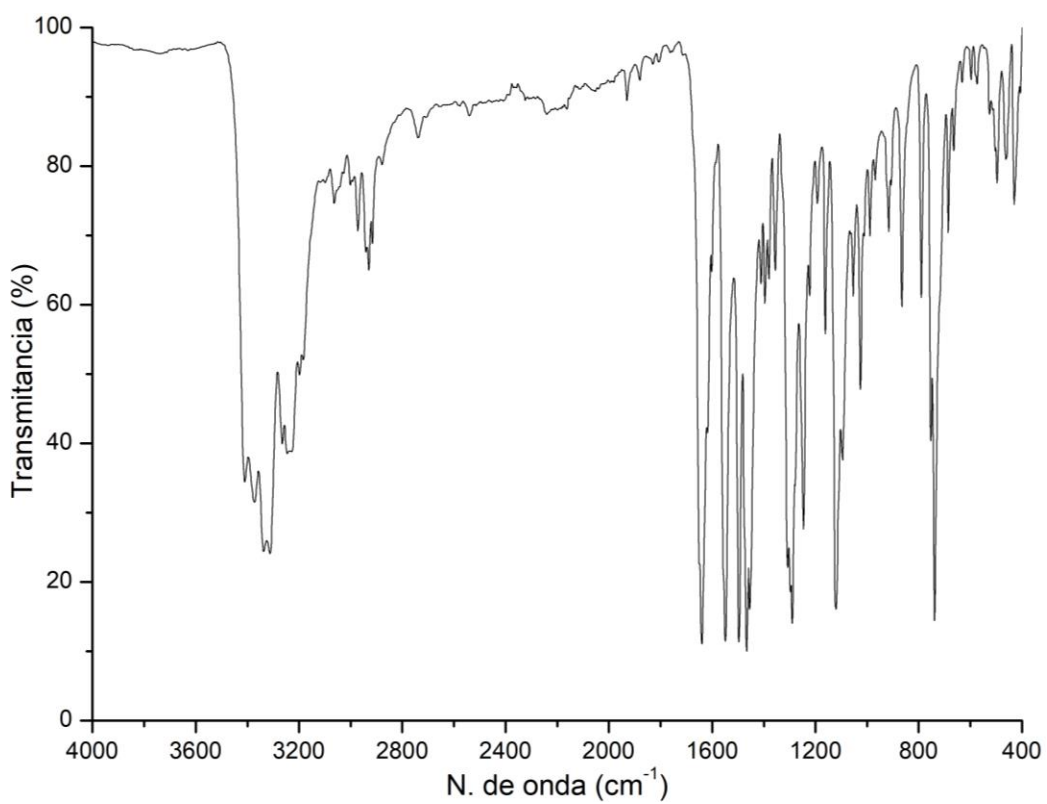


Figura 130: Espectro del compuesto $[Cd(seabz)_2Br_2]$.

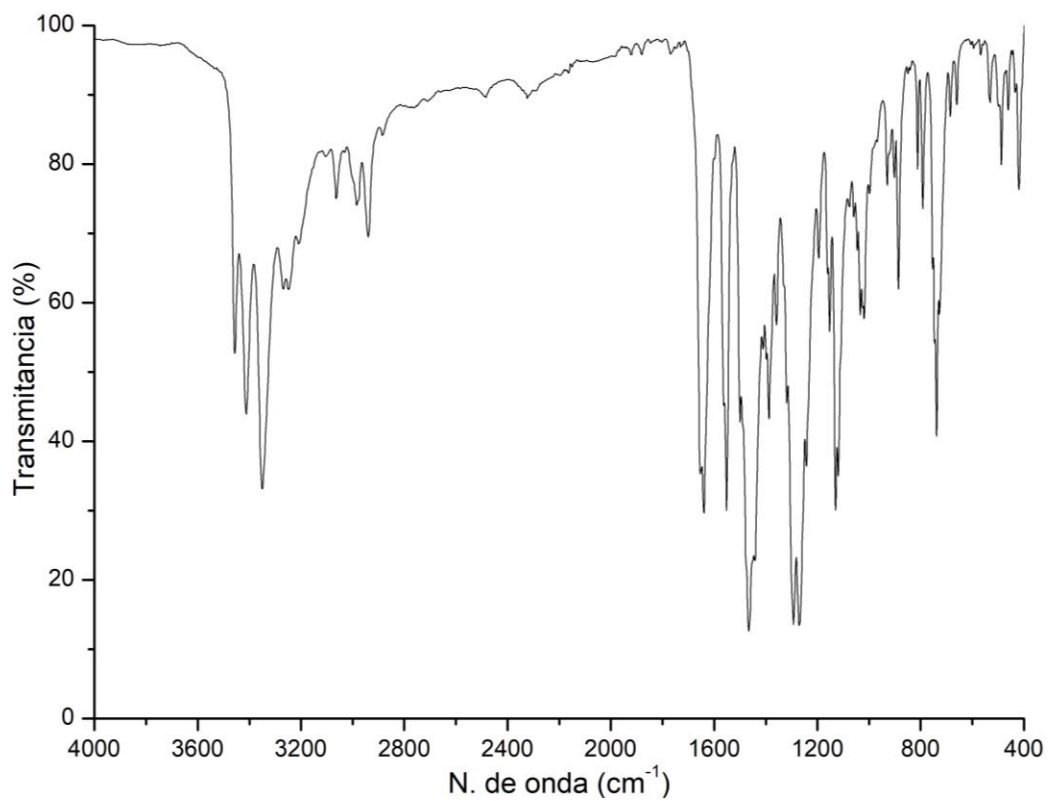


Figura 131: Espectro del compuesto $[Cd(seabz)_2(NO_3)_2]$.

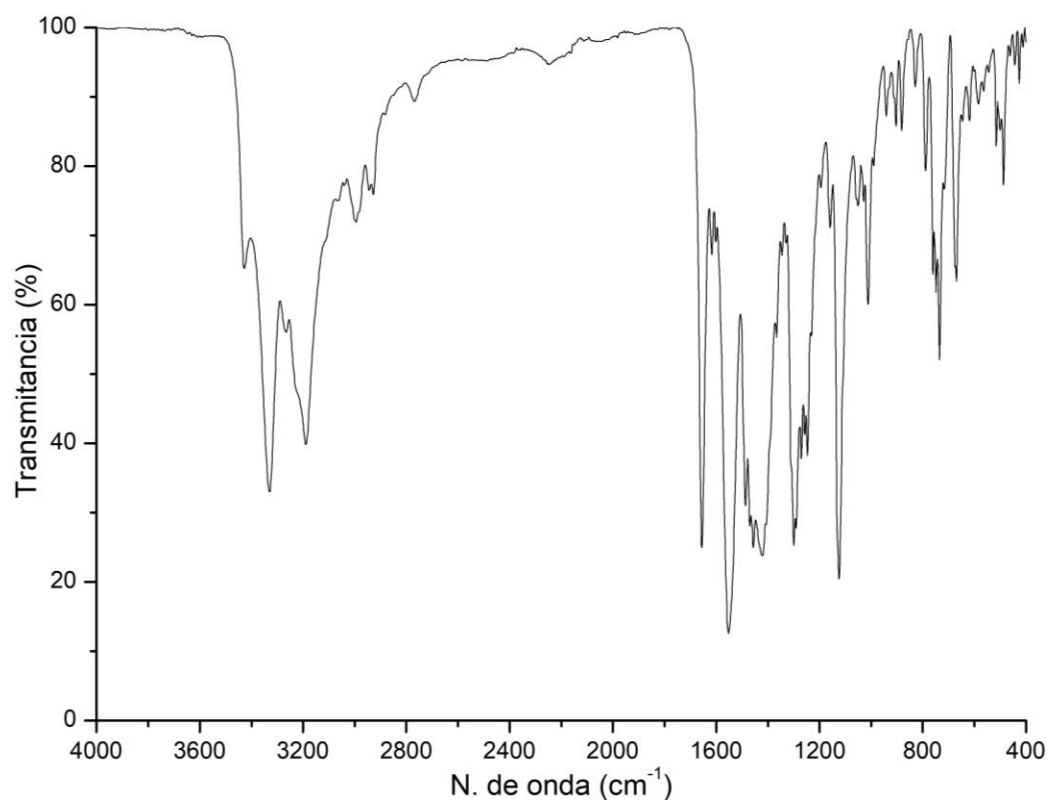


Figura 132: Espectro del compuesto $[Cd(seabz)_2(AcO)_2]$.

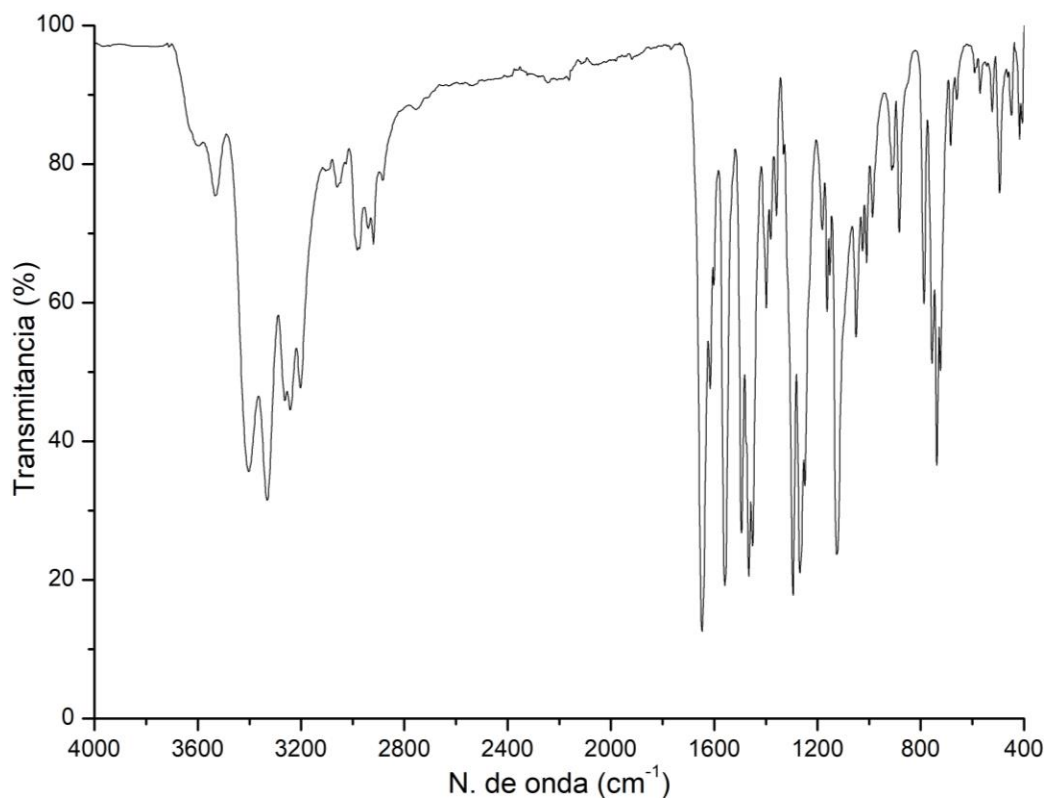


Figura 133: Espectro del compuesto $[Hg(seabz)_2Cl_2]$.

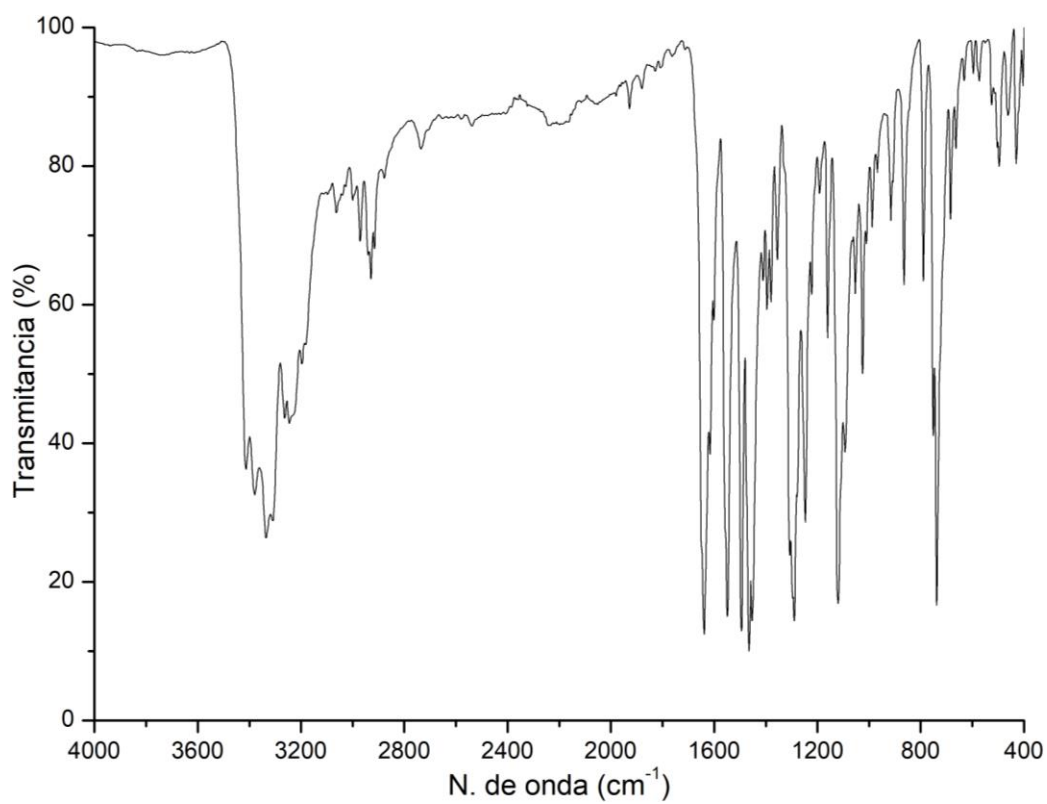


Figura 134: Espectro del compuesto $[Hg(seabz)_2Br_2]$.

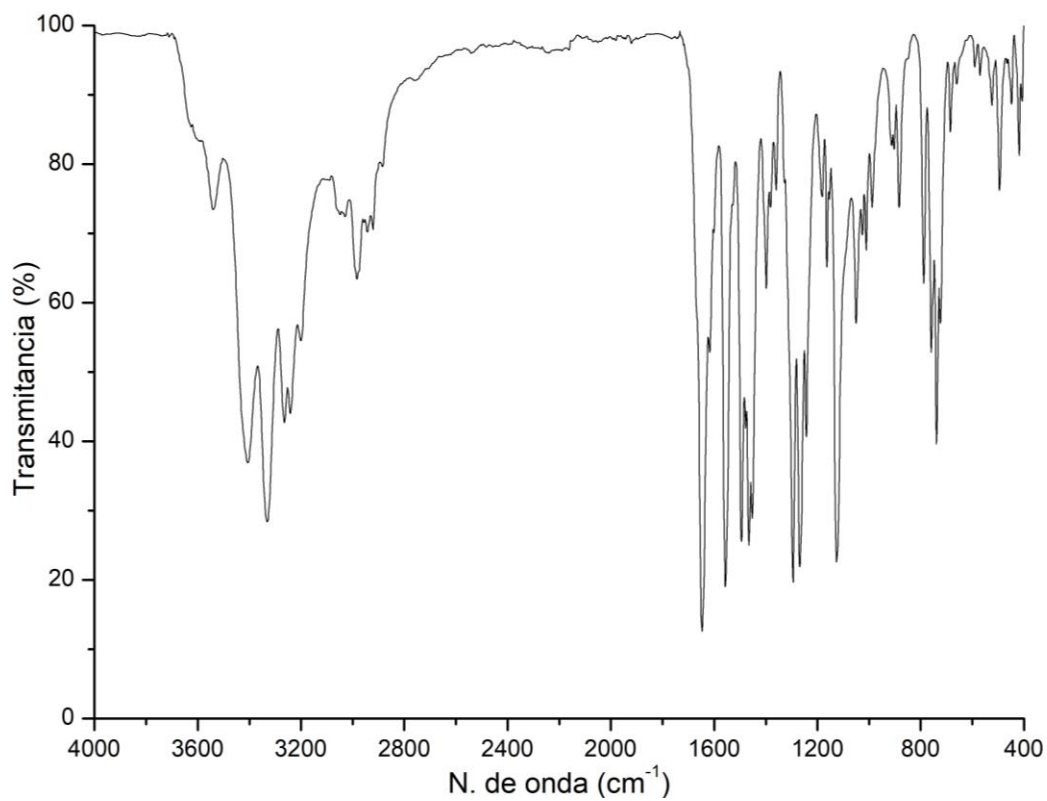


Figura 135: Espectro del compuesto $[Mn(seabz)_2Cl_2]$.

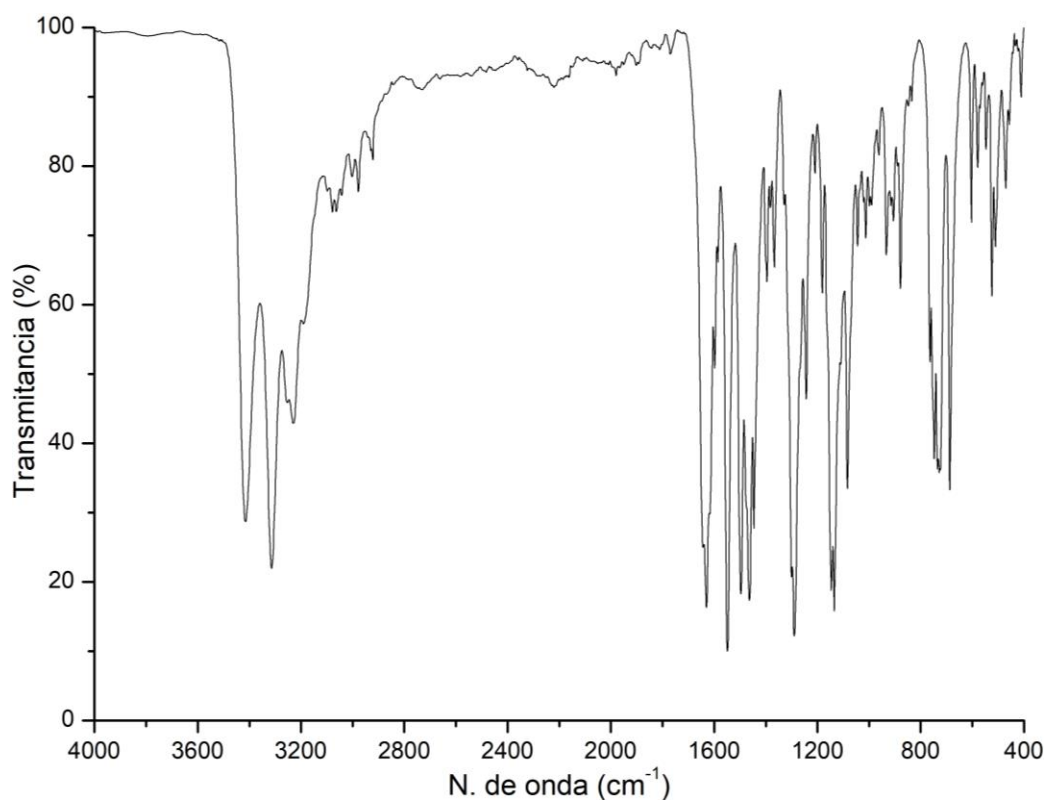


Figura 136: Espectro del compuesto $[Mn(sfabz)_2Cl_2]$.

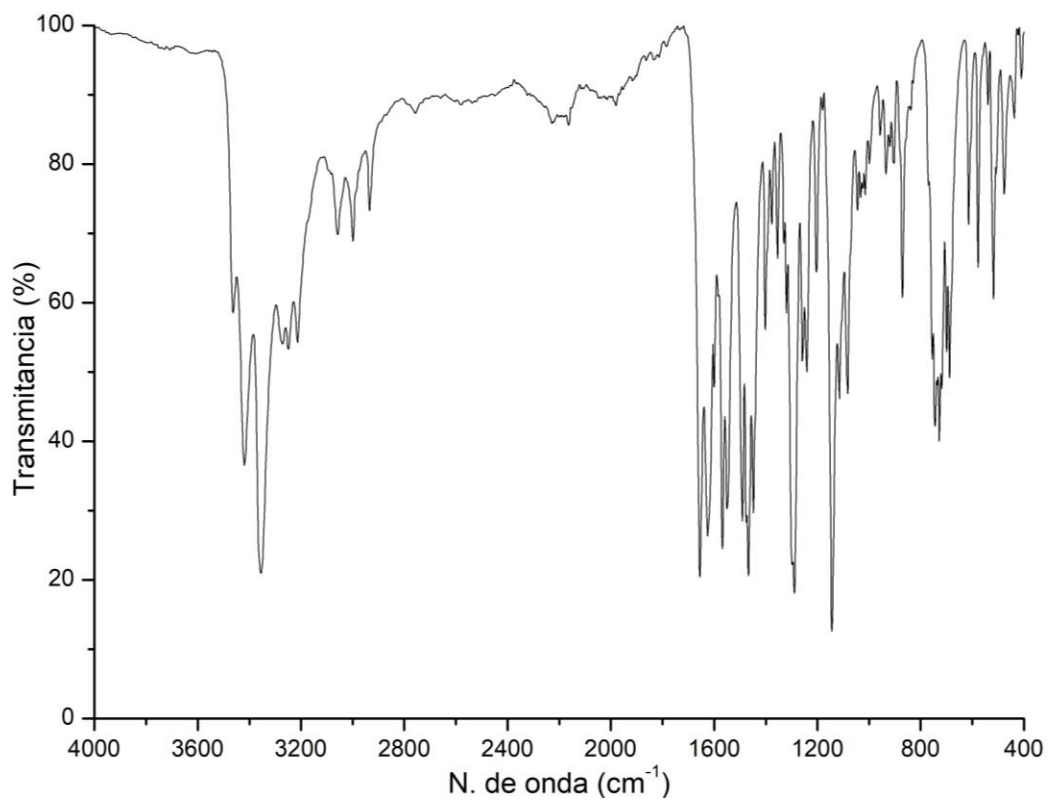


Figura 137: Espectro del compuesto $[Cd(sfabz)_2Cl_2]$.

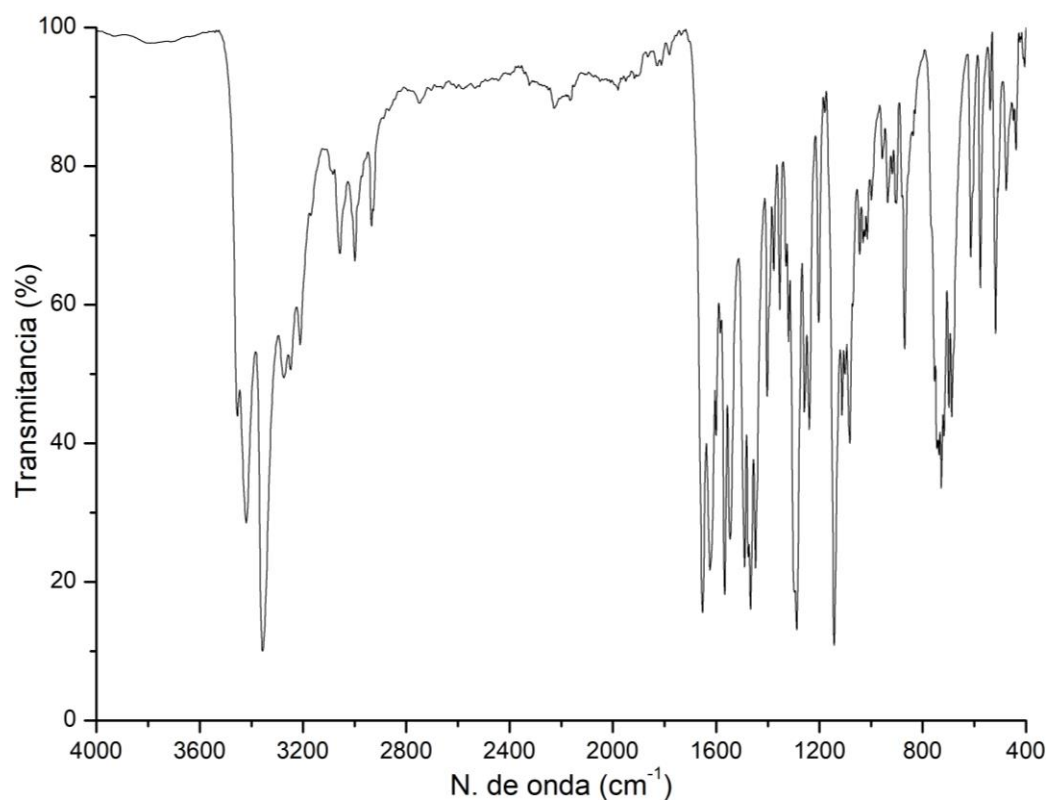


Figura 138: Espectro del compuesto $[Cd(sfabz)_2Br_2]$.

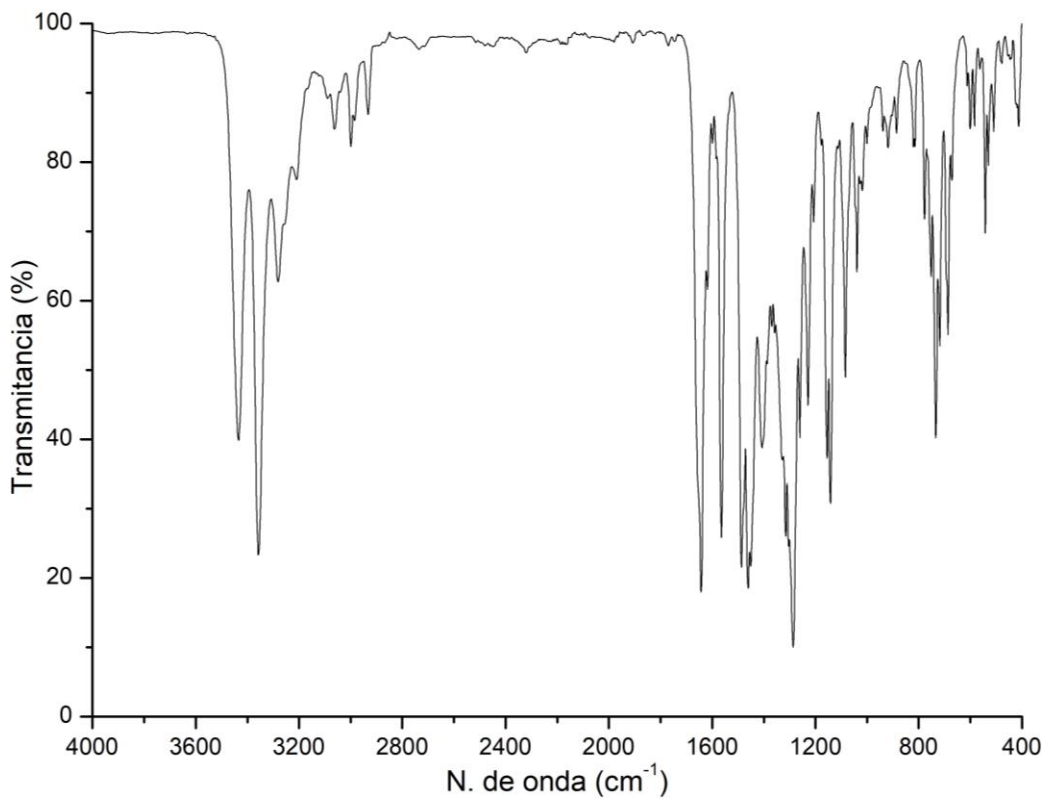


Figura 139: Espectro del compuesto $[Cd(sfabz)_2(NO_3)_2]$.

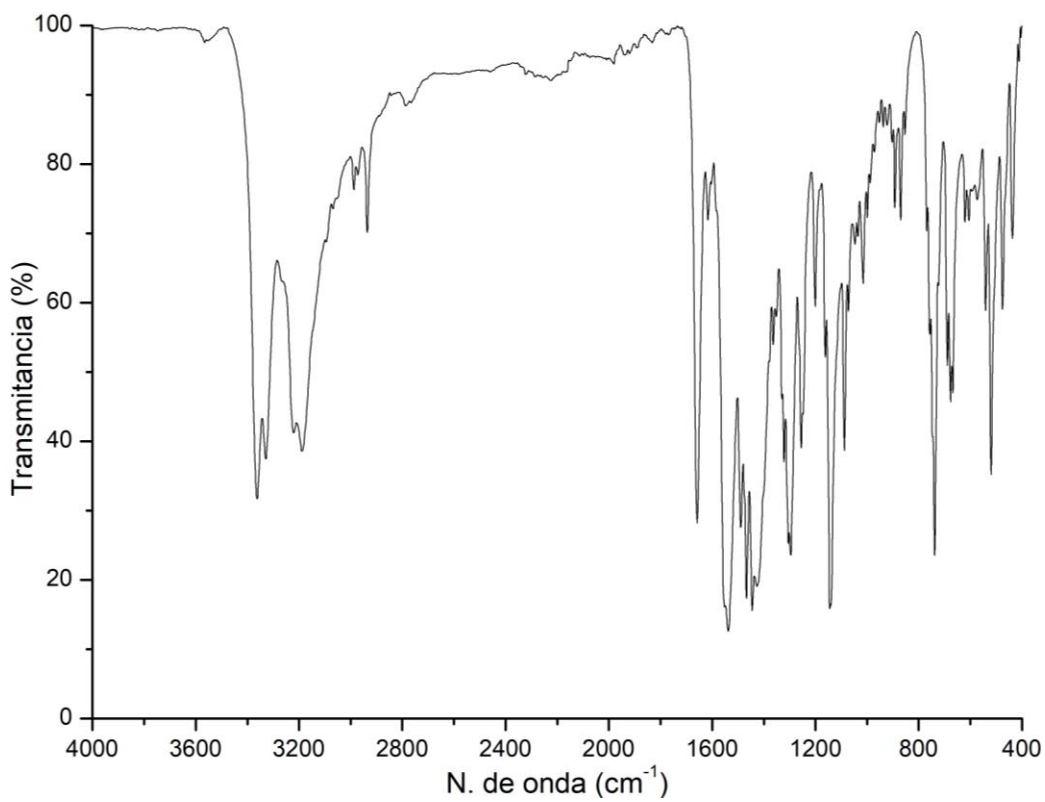


Figura 140: Espectro del compuesto $[Cd(sfabz)_2(AcO)_2]$.

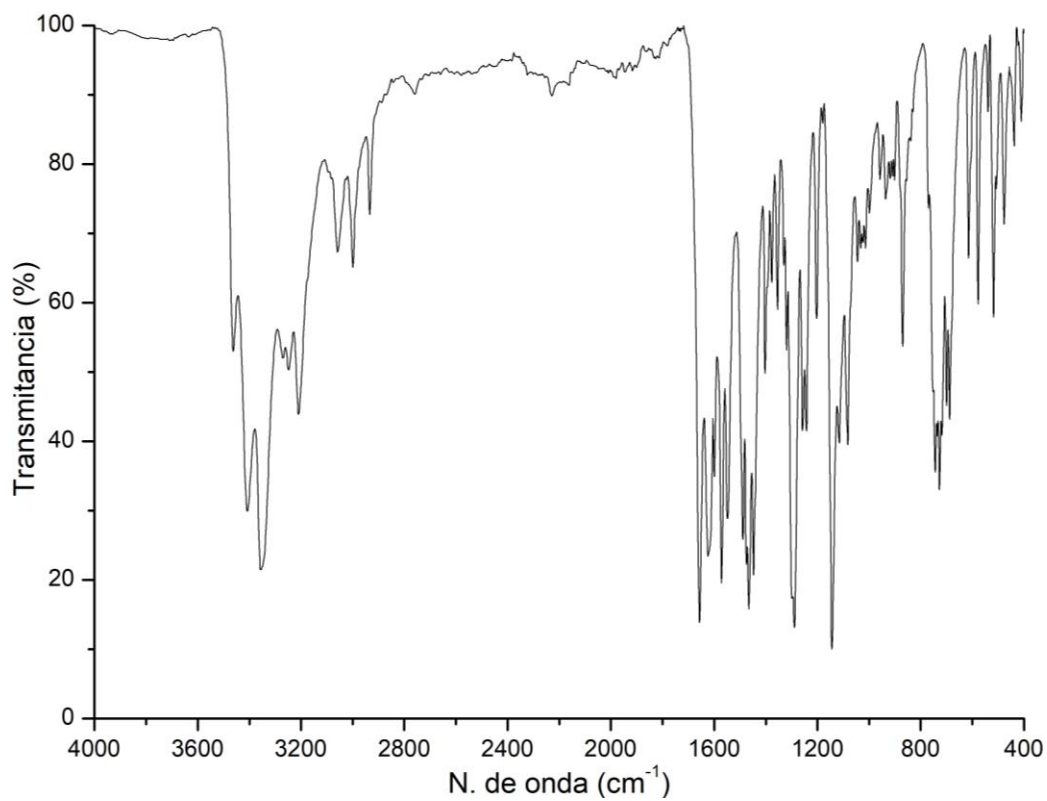


Figura 141: Espectro del compuesto $[Hg(sfabz)_2Cl_2]$.

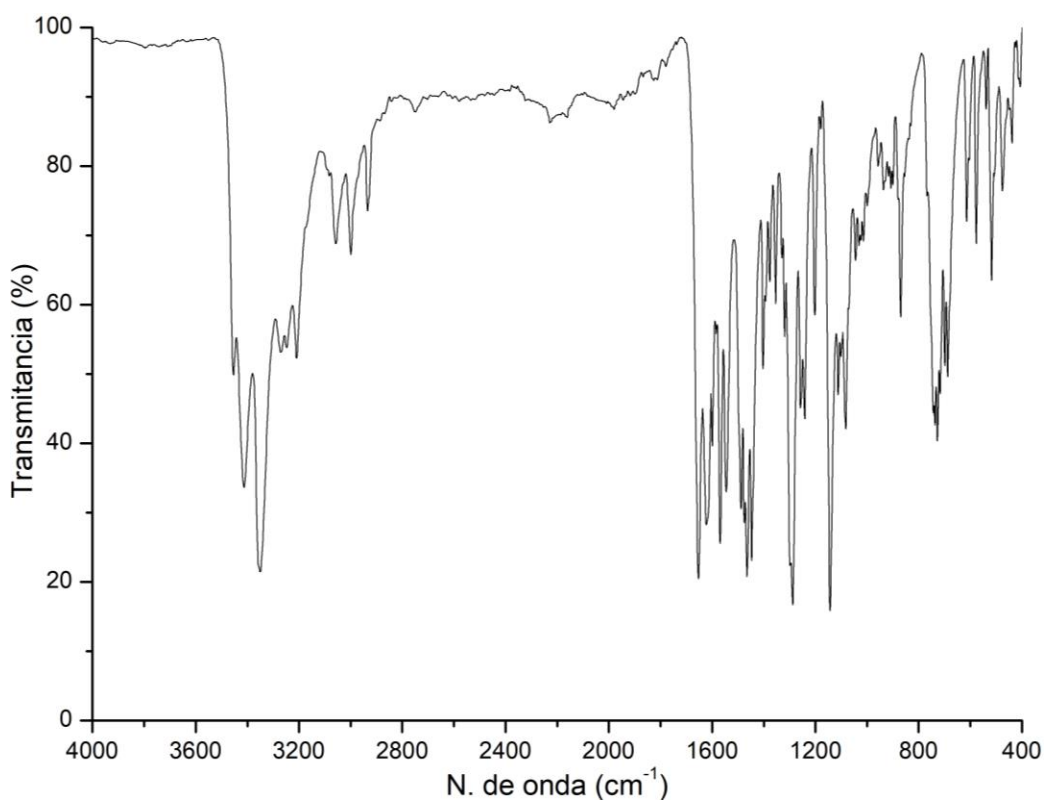


Figura 142: Espectro del compuesto $[Hg(sfabz)_2Br_2]$.

Resonancia Magnética Nuclear

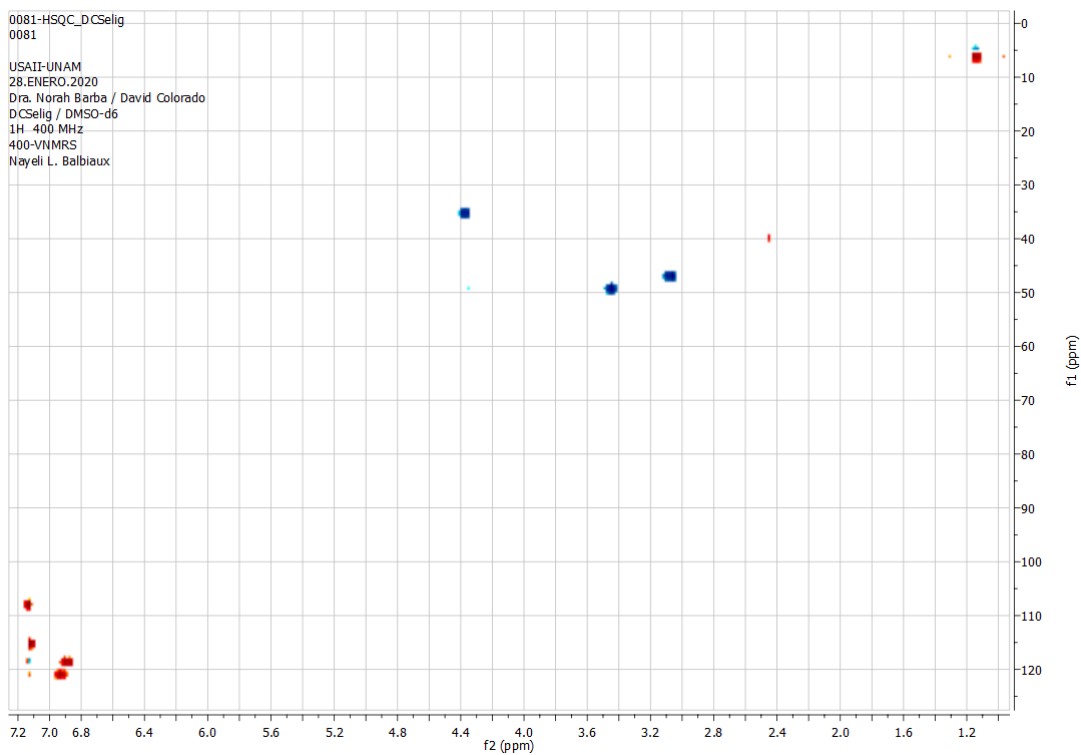


Figura 143: Espectro HSQC ^1H - ^{13}C del ligante seabz.

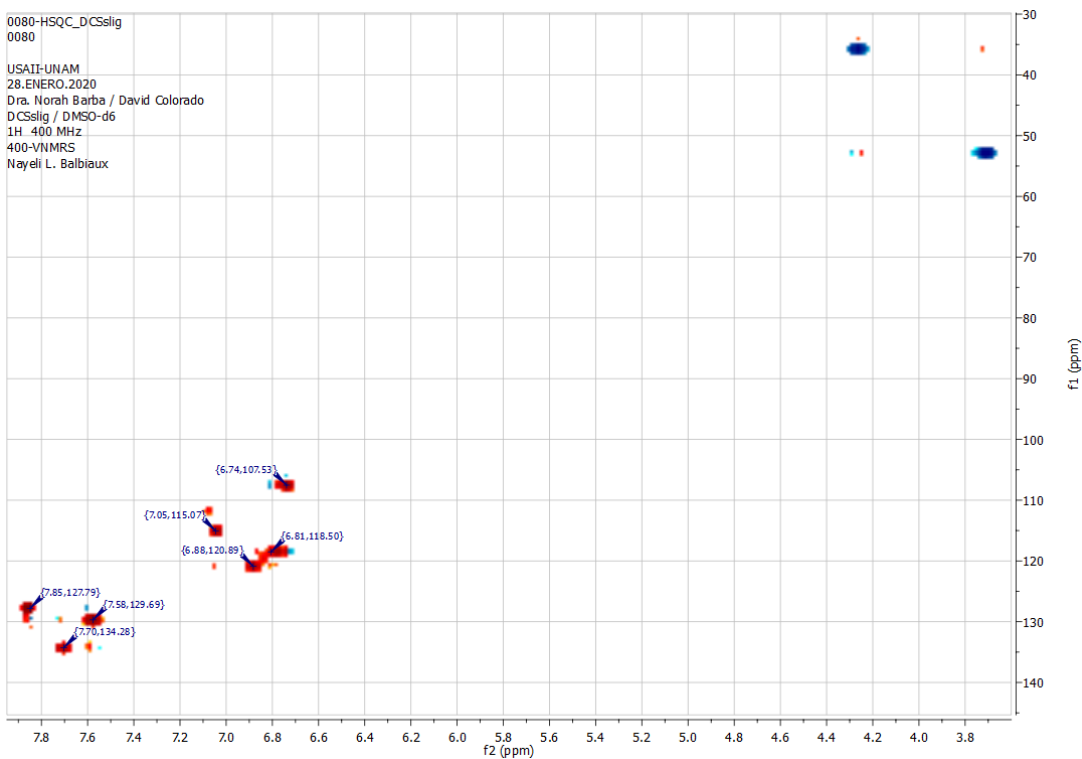


Figura 144: Espectro HSQC ^1H - ^{13}C del ligante sfabz.

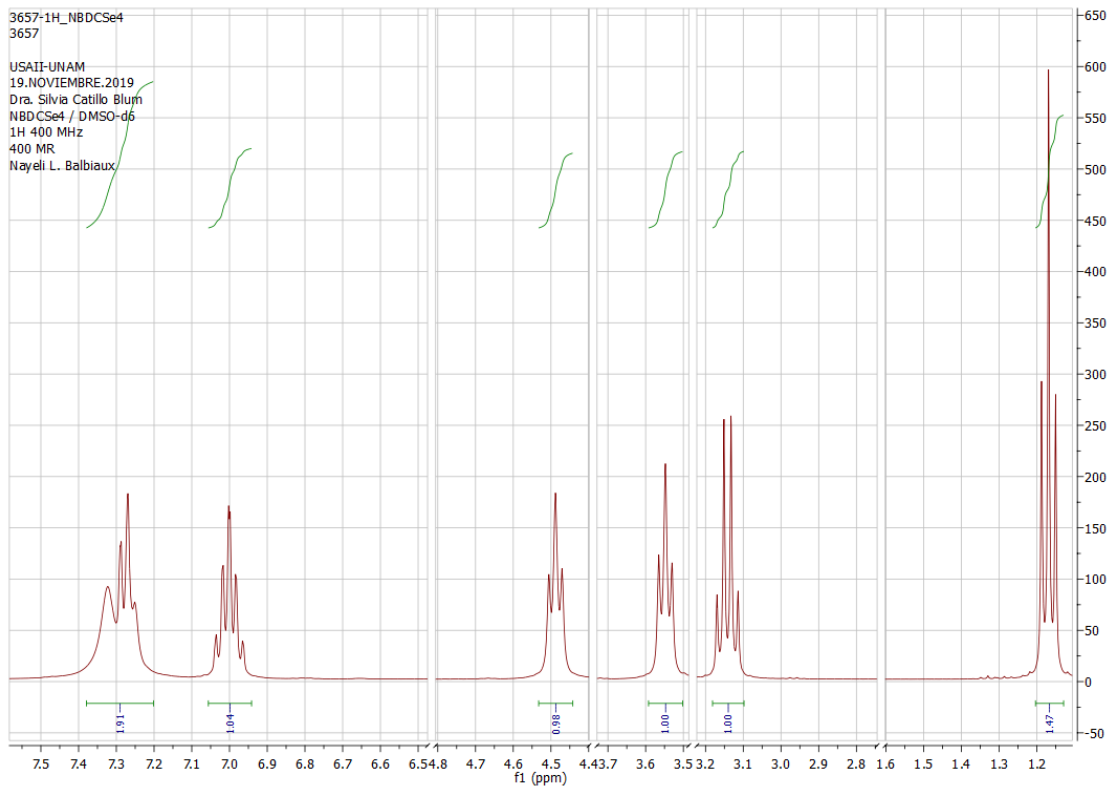


Figura 145: Espectro de ^1H del compuesto $[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$.

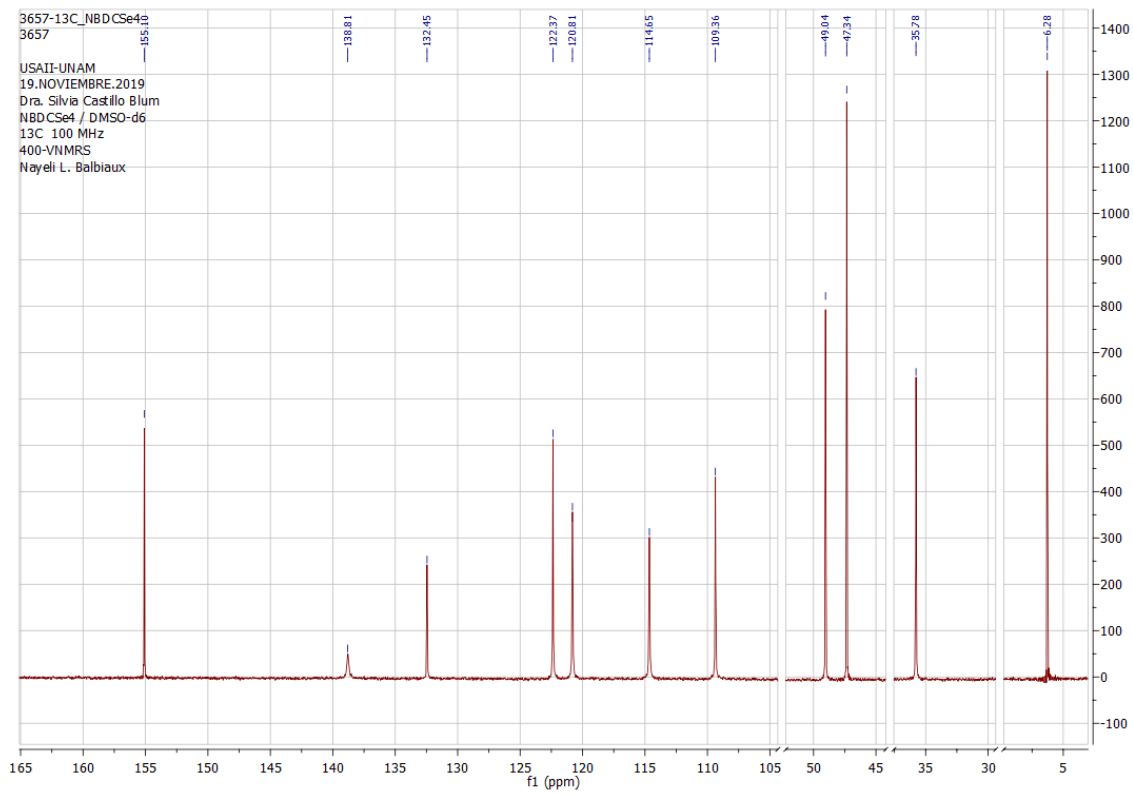


Figura 146: Espectro de ^{13}C del compuesto $[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$.

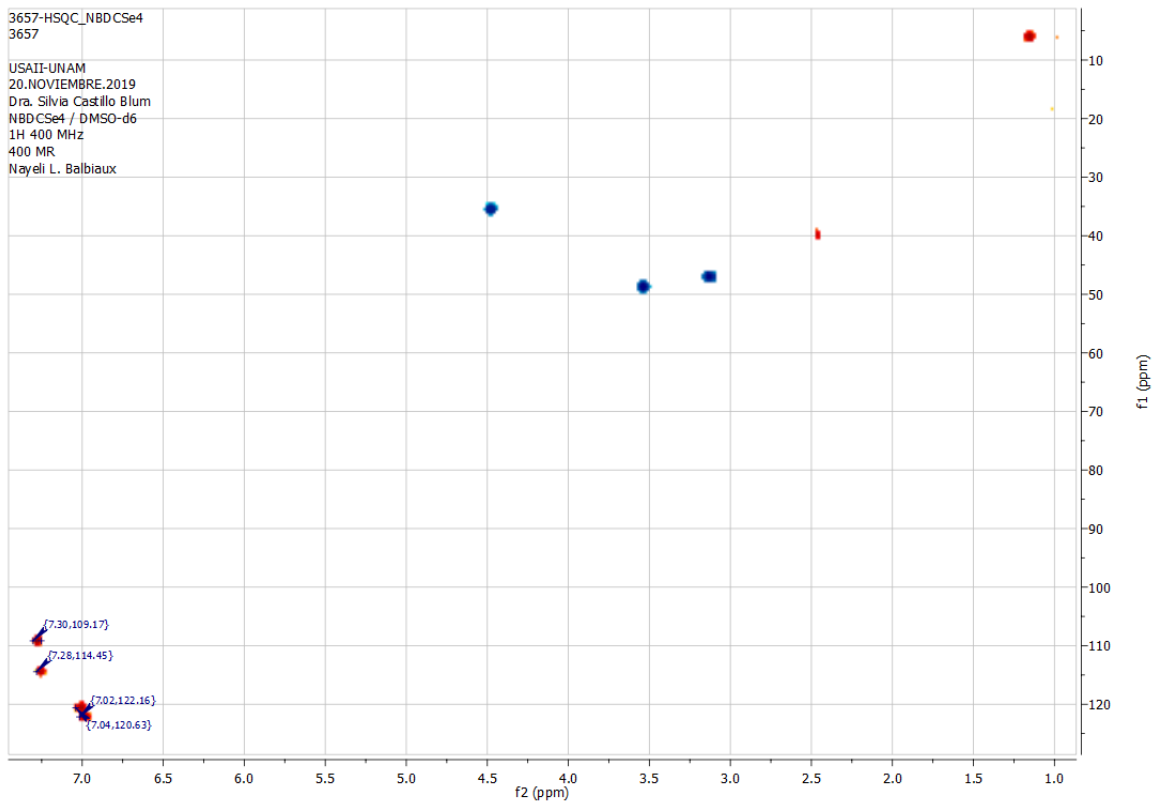


Figura 147: Espectro HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto $[\text{Zn}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$.

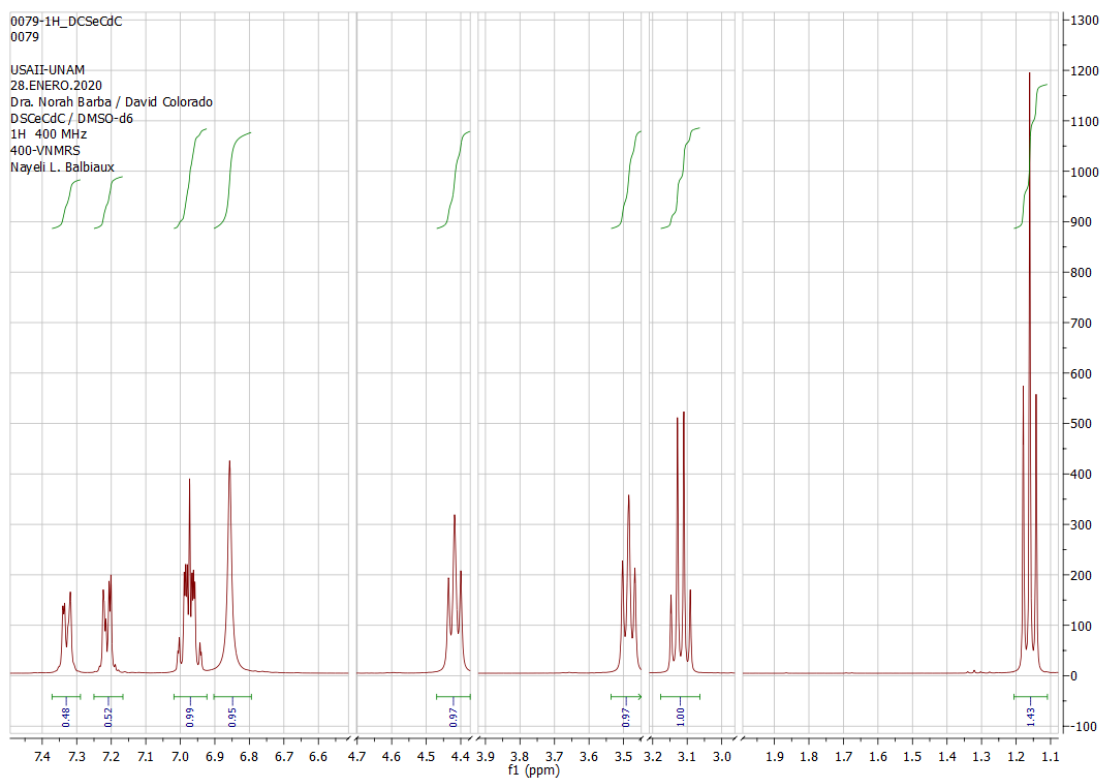


Figura 148: Espectro de ^1H del compuesto $[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$.

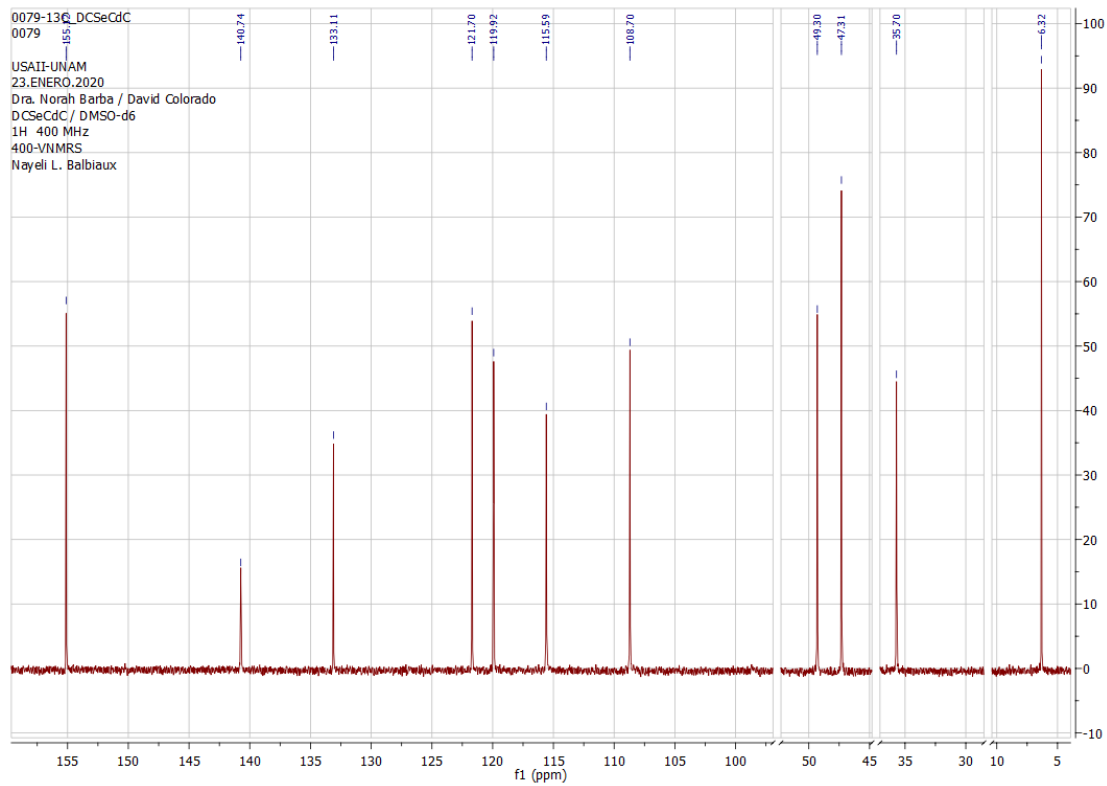


Figura 149: Espectro de ^{13}C del compuesto $[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$.

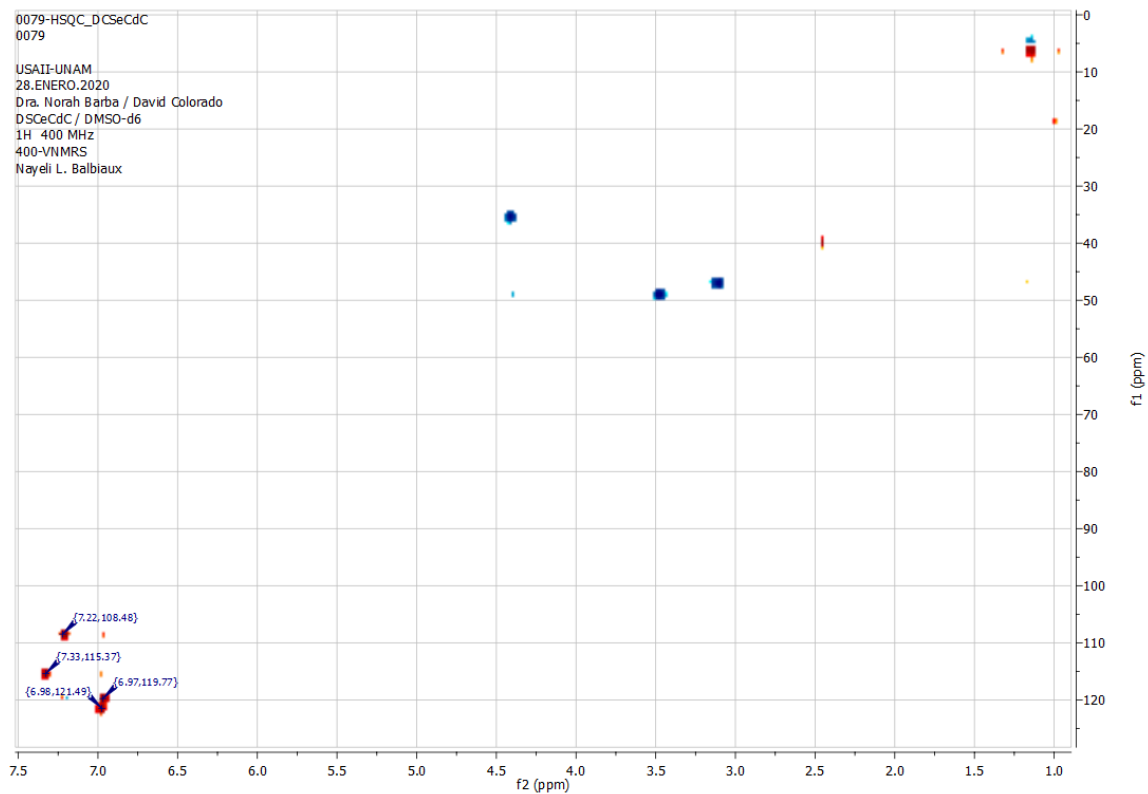


Figura 150: Espectro HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto $[\text{Cd}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$.

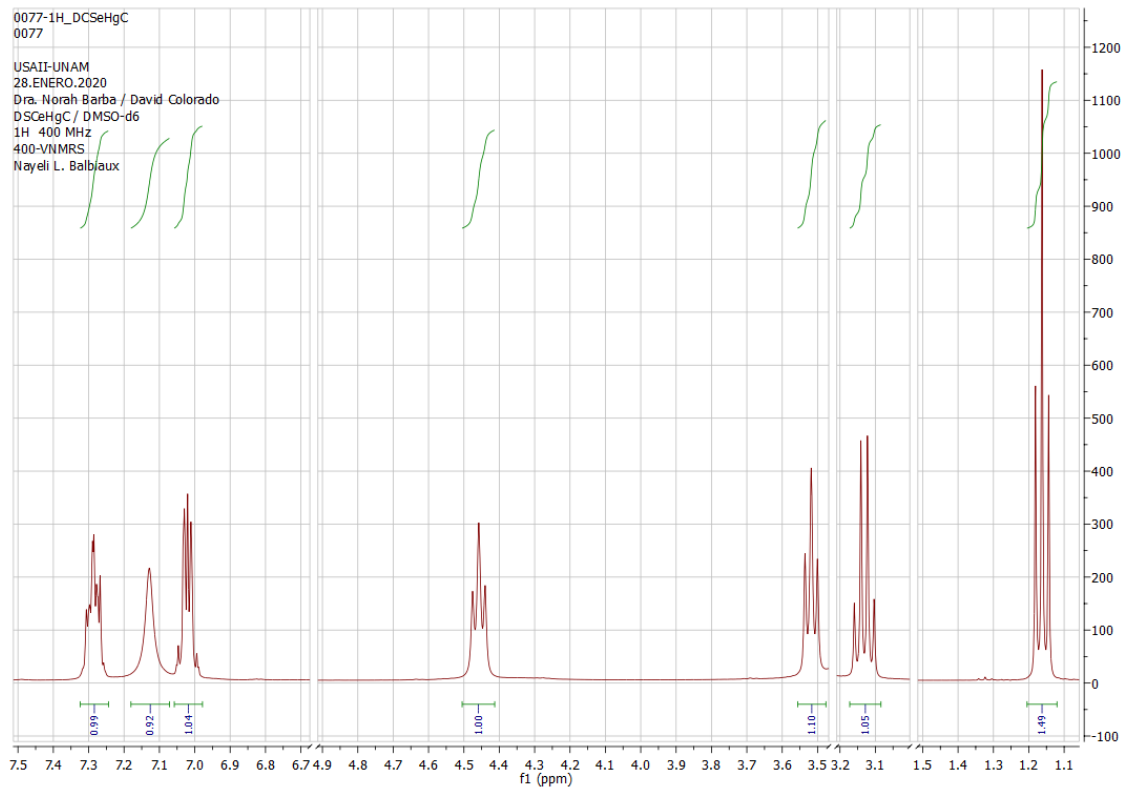


Figura 151: Espectro de ^1H del compuesto $[\text{Hg}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$.

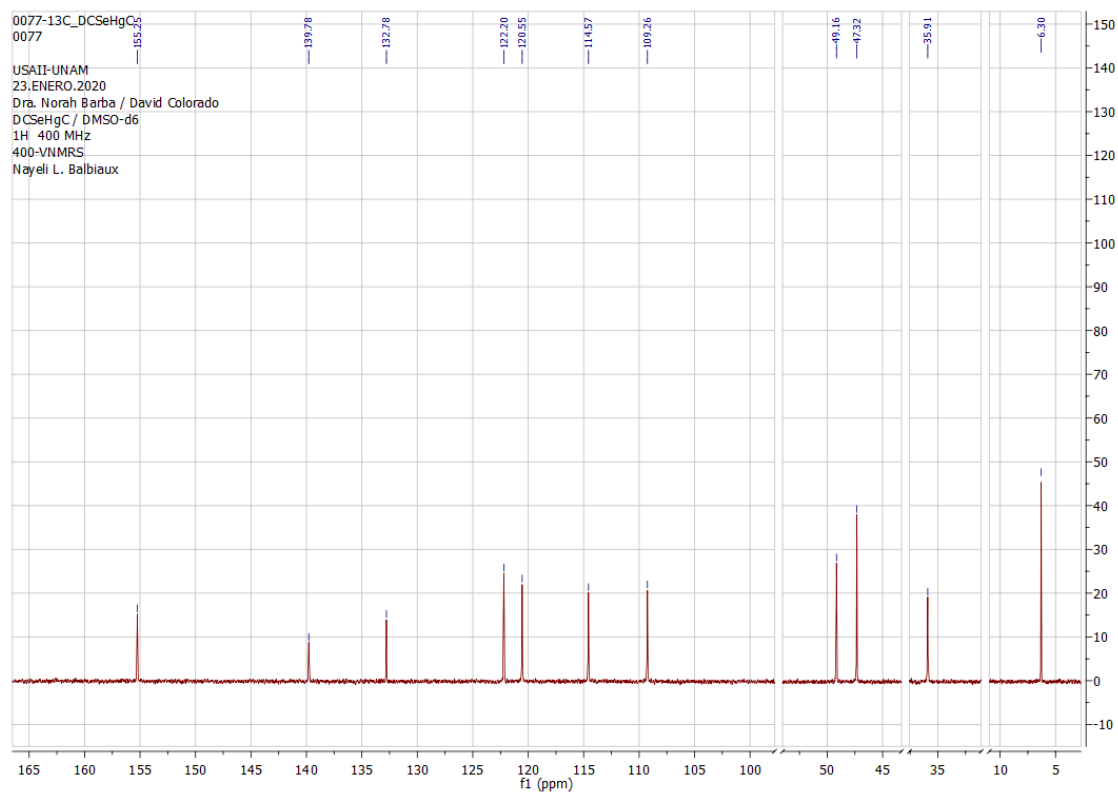


Figura 152: Espectro de ^{13}C del compuesto $[\text{Hg}(\text{seabz})_2\text{Cl}_2]$.

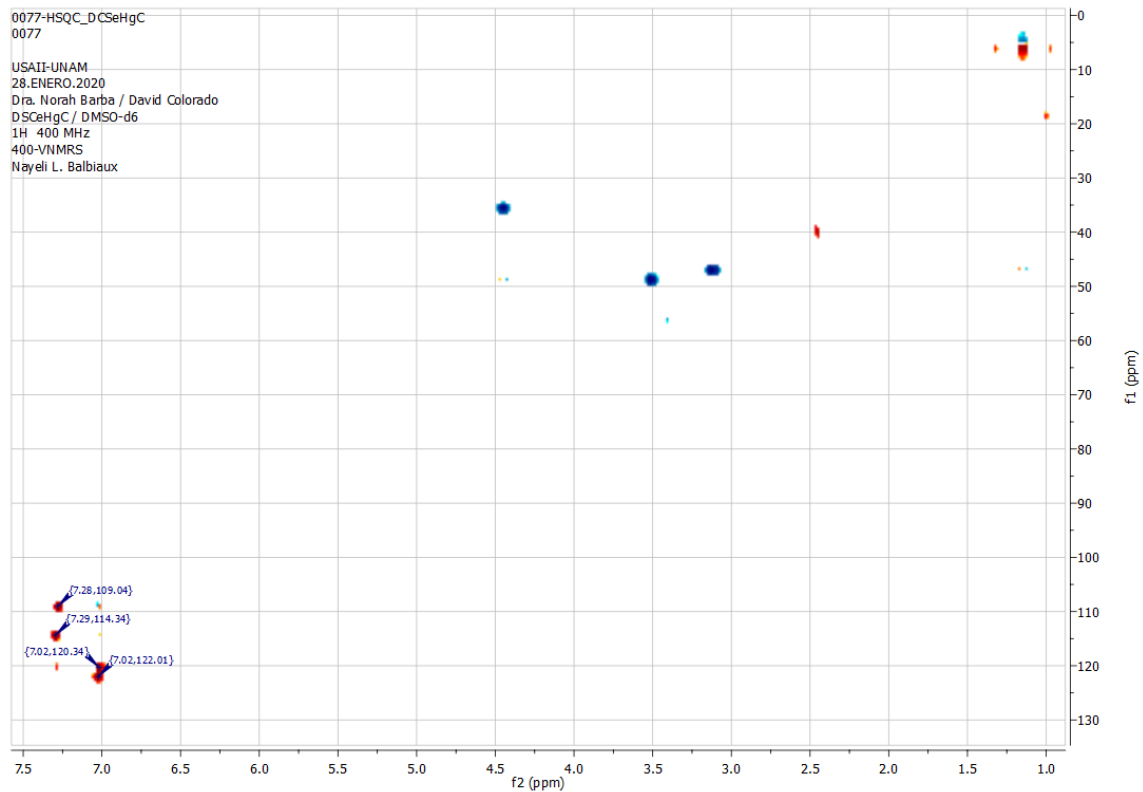


Figura 153: Espectro HSQC del compuesto $[Hg(seabz)_2Cl_2]$.

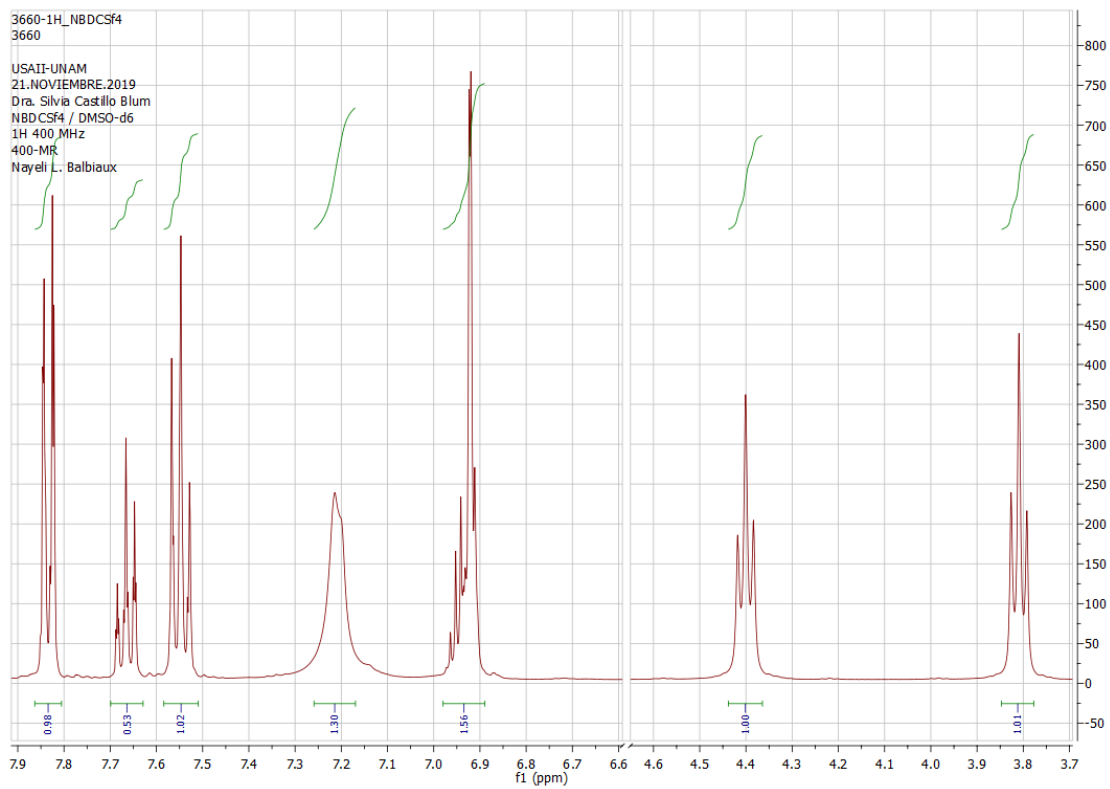


Figura 154: Espectro de 1H del compuesto $[Zn(sfabz)_2Cl_2]$.

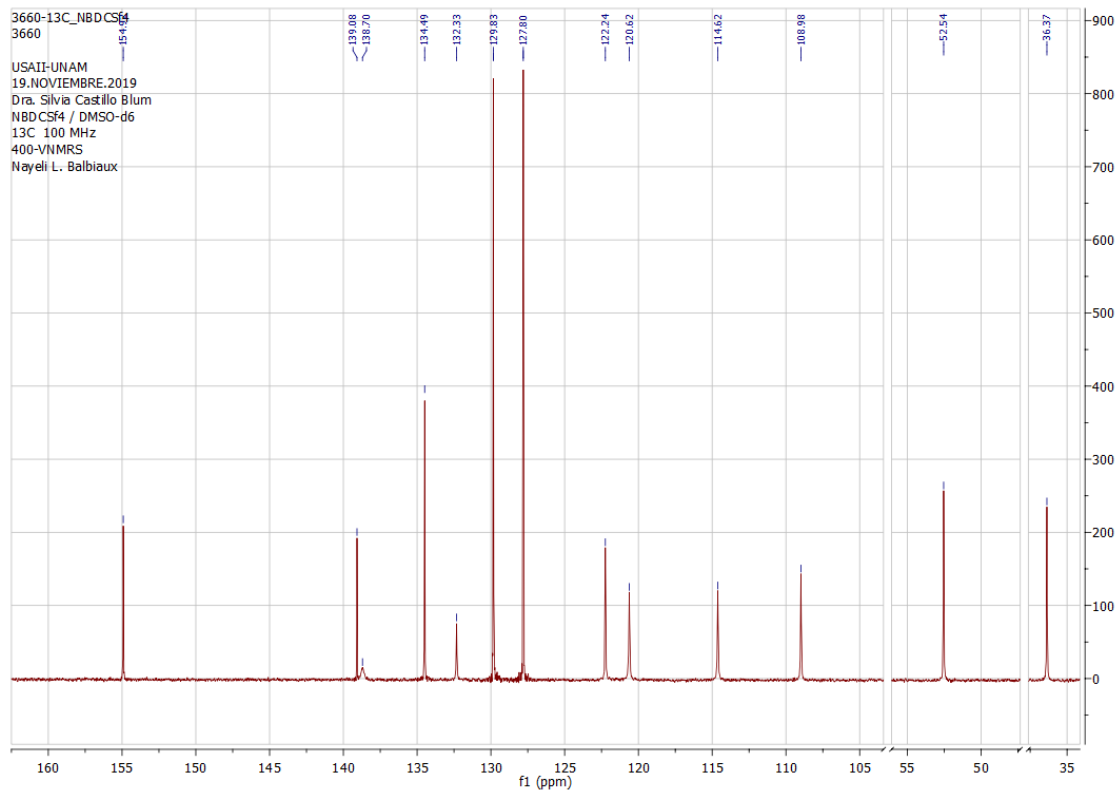


Figura 155: Espectro de ^{13}C del compuesto $[\text{Zn}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$.

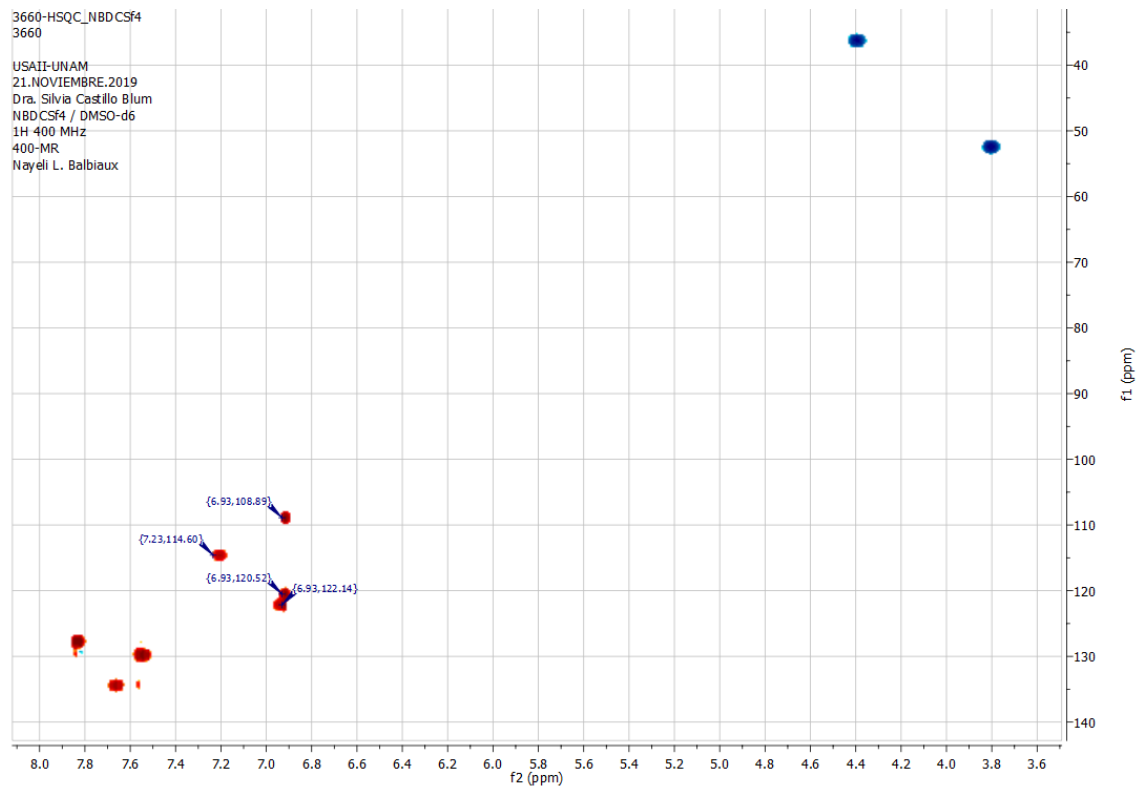


Figura 156: Espectro HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto $[\text{Zn}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$.

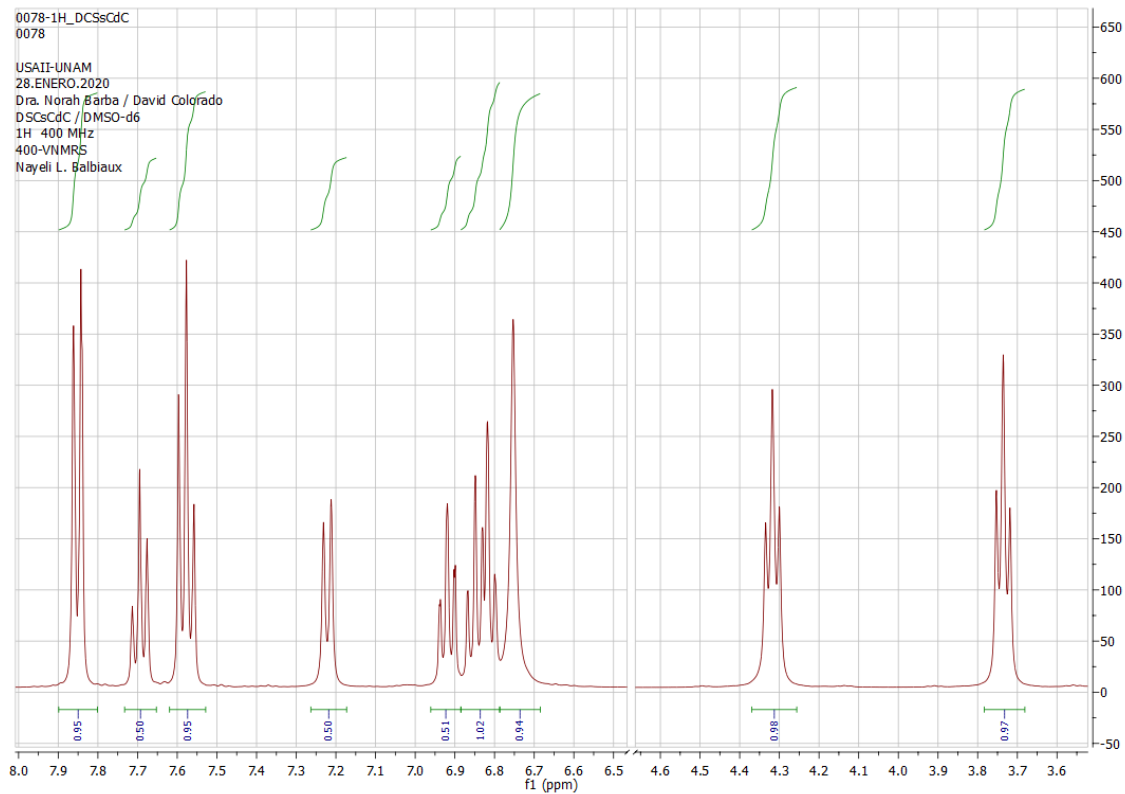


Figura 157: Espectro de ^1H del compuesto $[\text{Cd}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$.

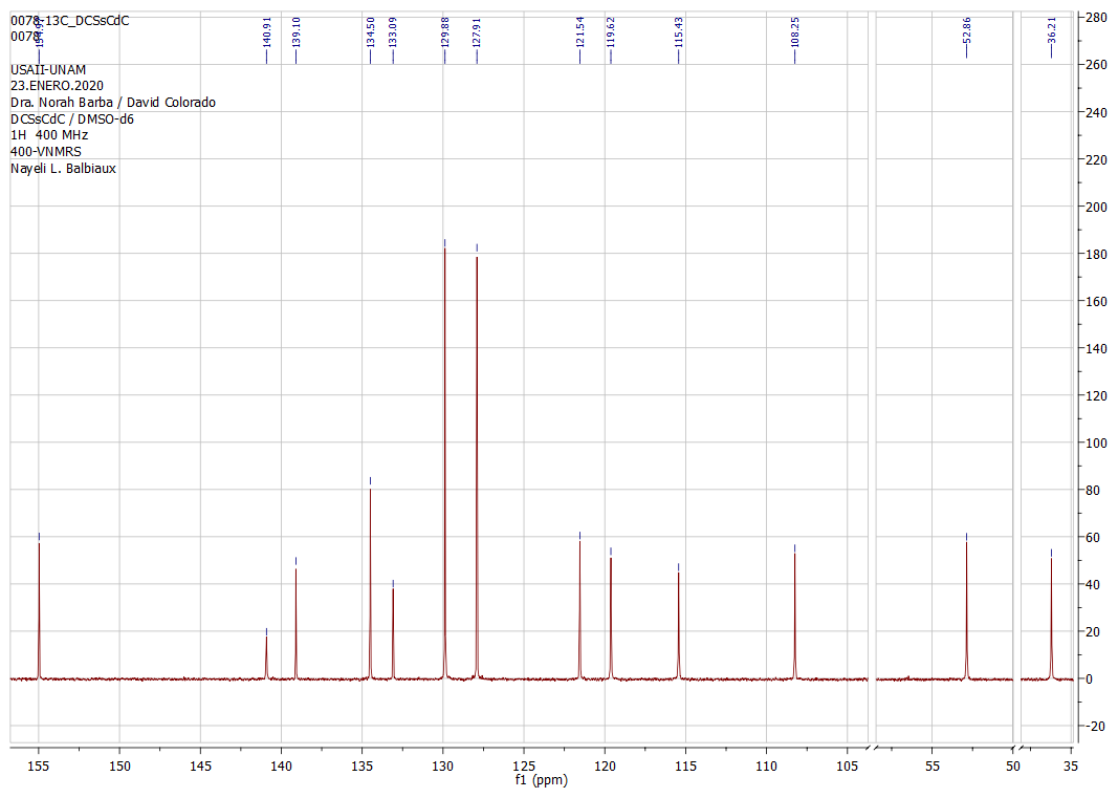


Figura 158: Espectro de ^{13}C del compuesto $[\text{Cd}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$.

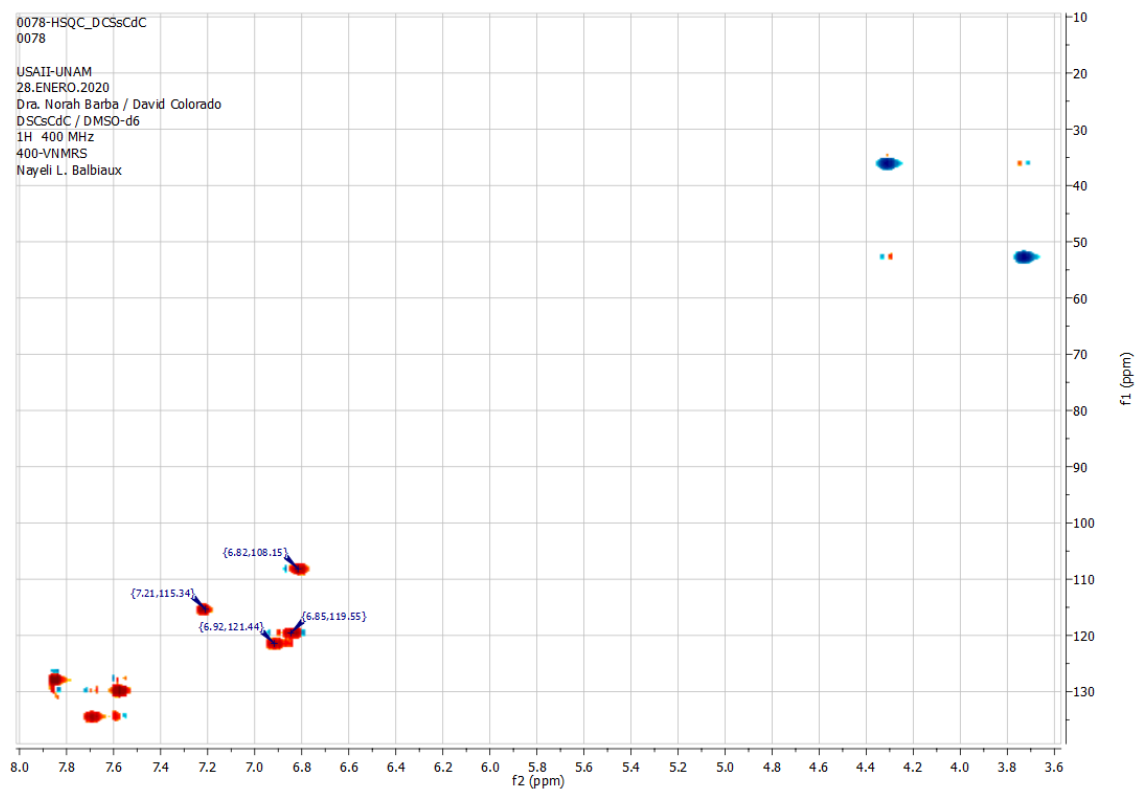


Figura 159: Espectro HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto $[\text{Cd}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$.

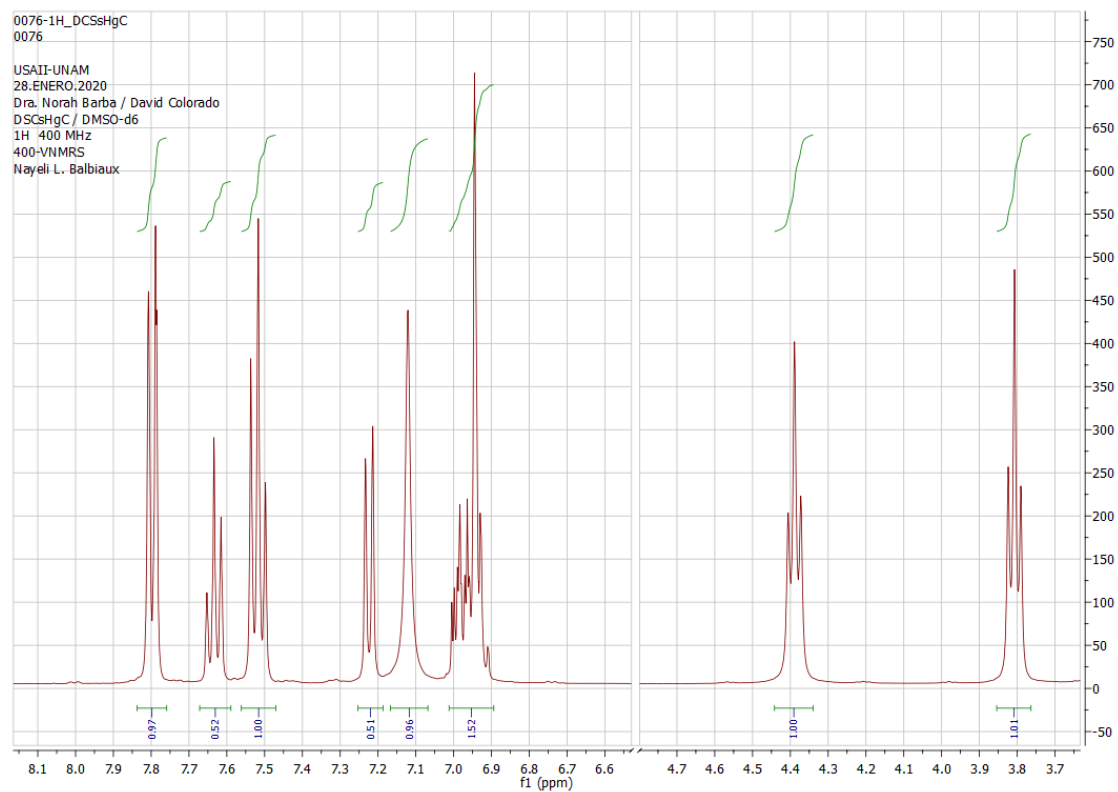


Figura 160: Espectro de ^1H del compuesto $[\text{Hg}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$.

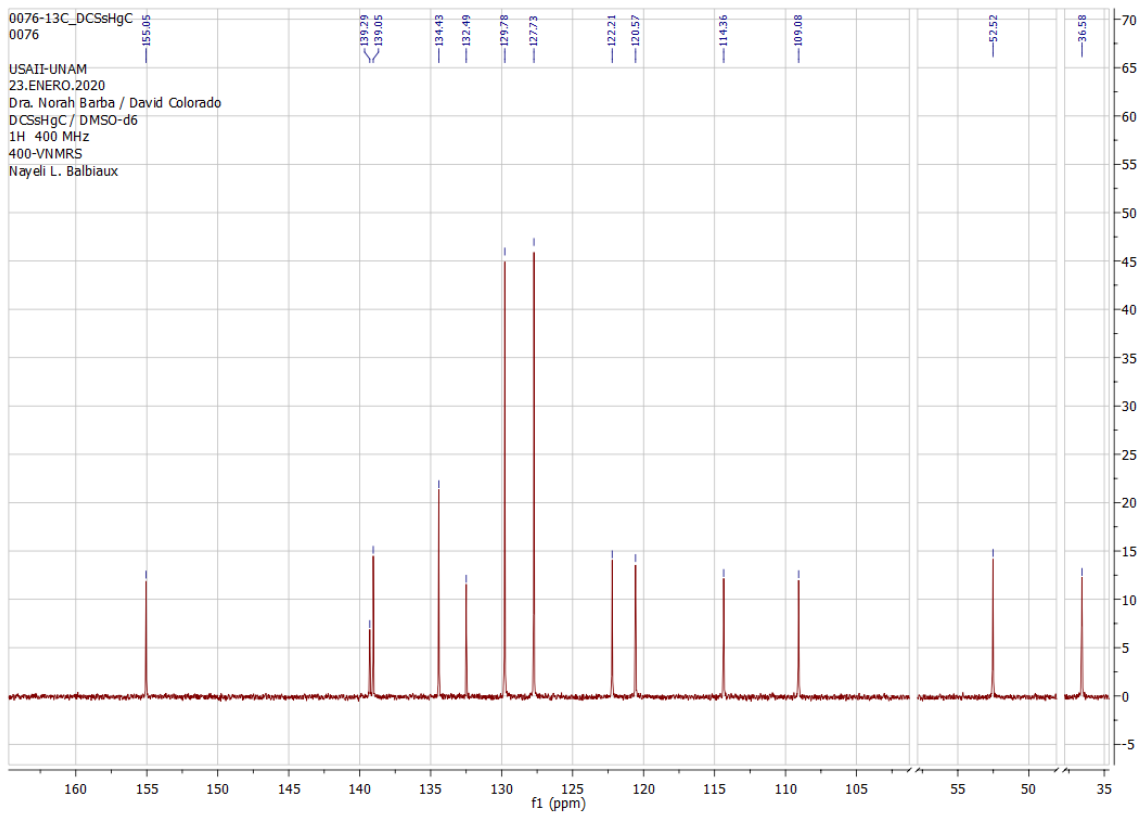


Figura 161: Espectro de ^{13}C del compuesto $[\text{Hg}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$.

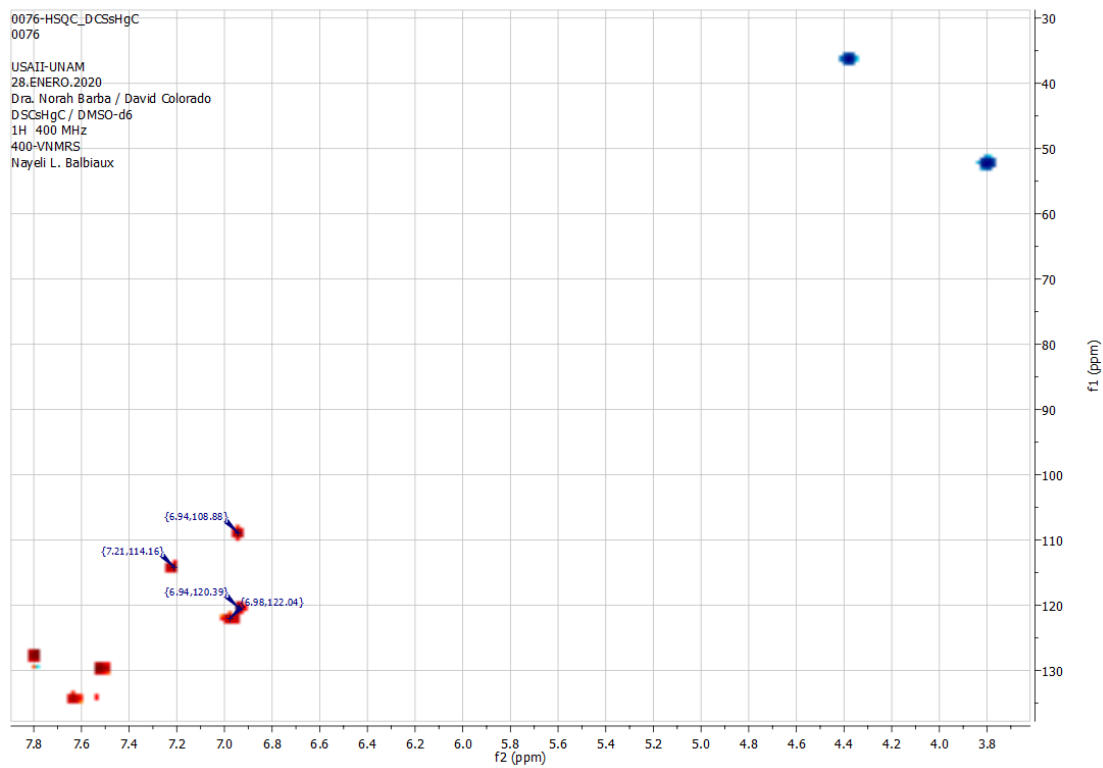


Figura 162: Espectro HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto $[\text{Hg}(\text{sfabz})_2\text{Cl}_2]$.

Espectroscopía electrónica

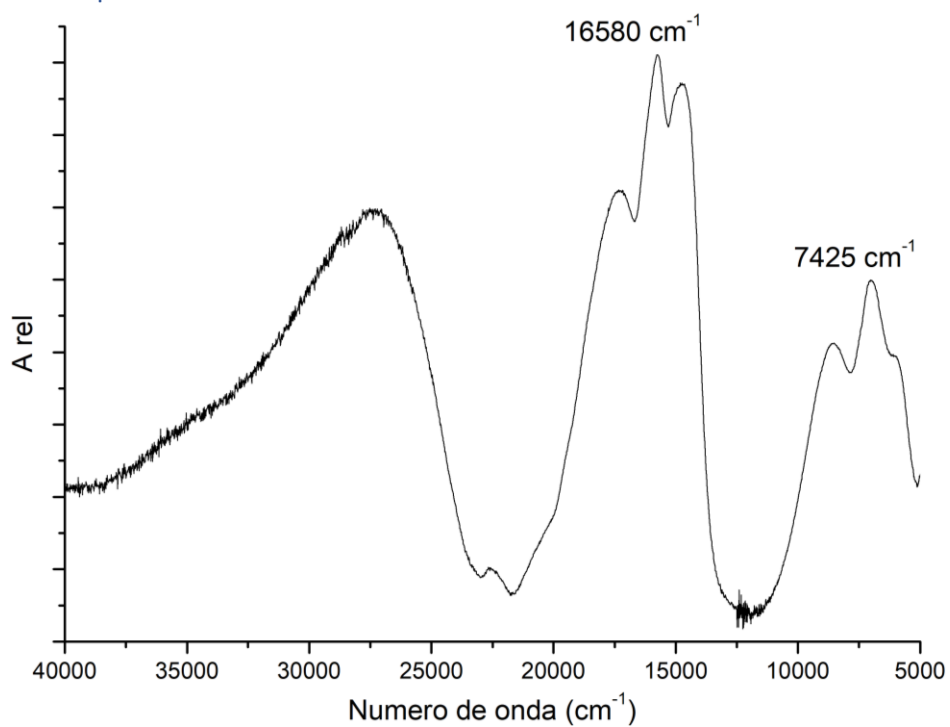


Figura 163: Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$.

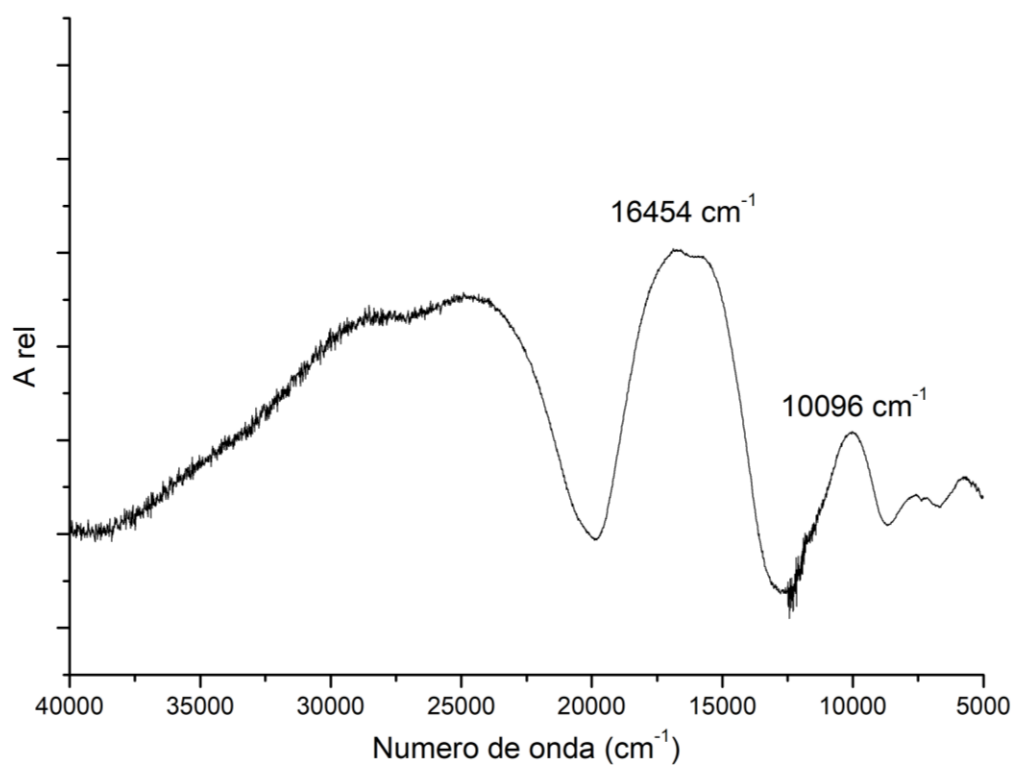


Figura 164: Espectro electrónico del compuesto $[\text{Ni}(\text{seabz})_2\text{Br}_2]$.

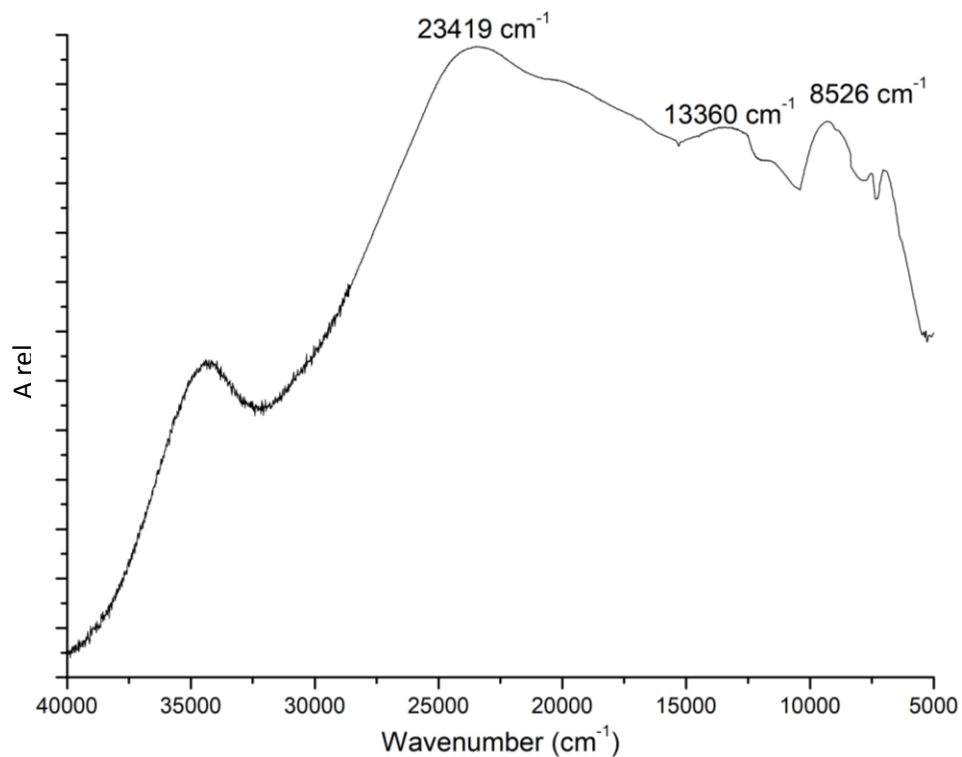


Figura 165: Espectro electrónico del compuesto $[Cu(seabz)_2Br_2]$.

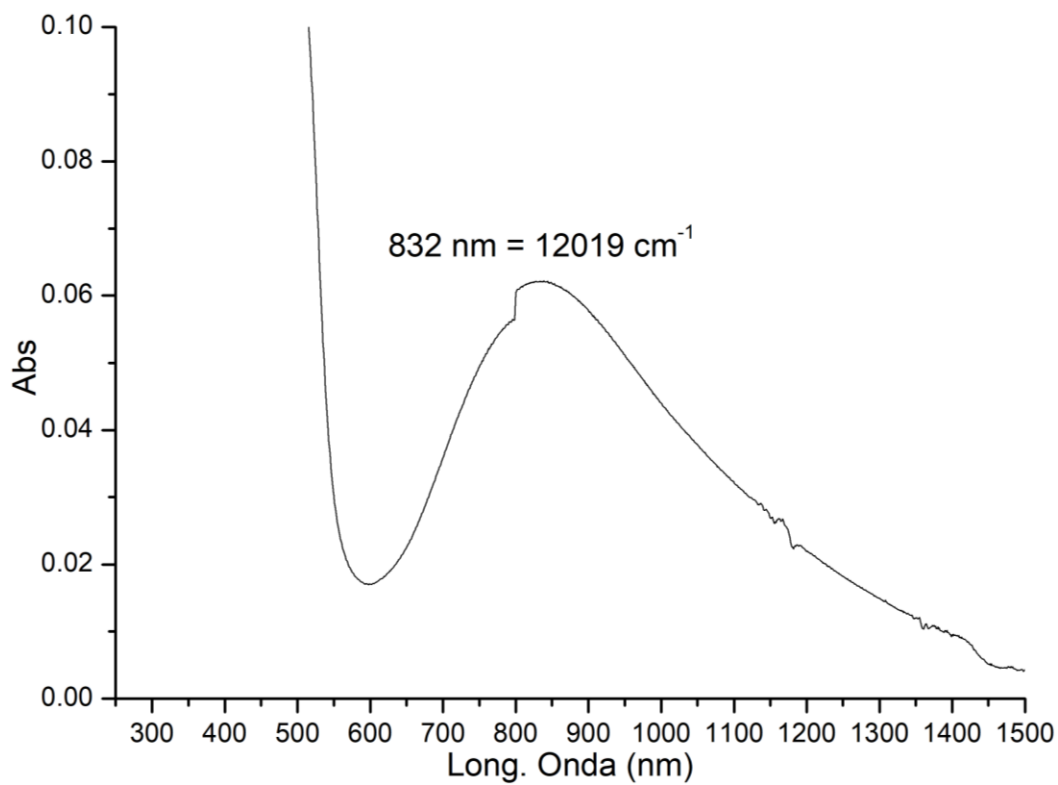


Figura 166: Espectro electrónico en disolución del compuesto $[Cu(seabz)_2Br_2]$.

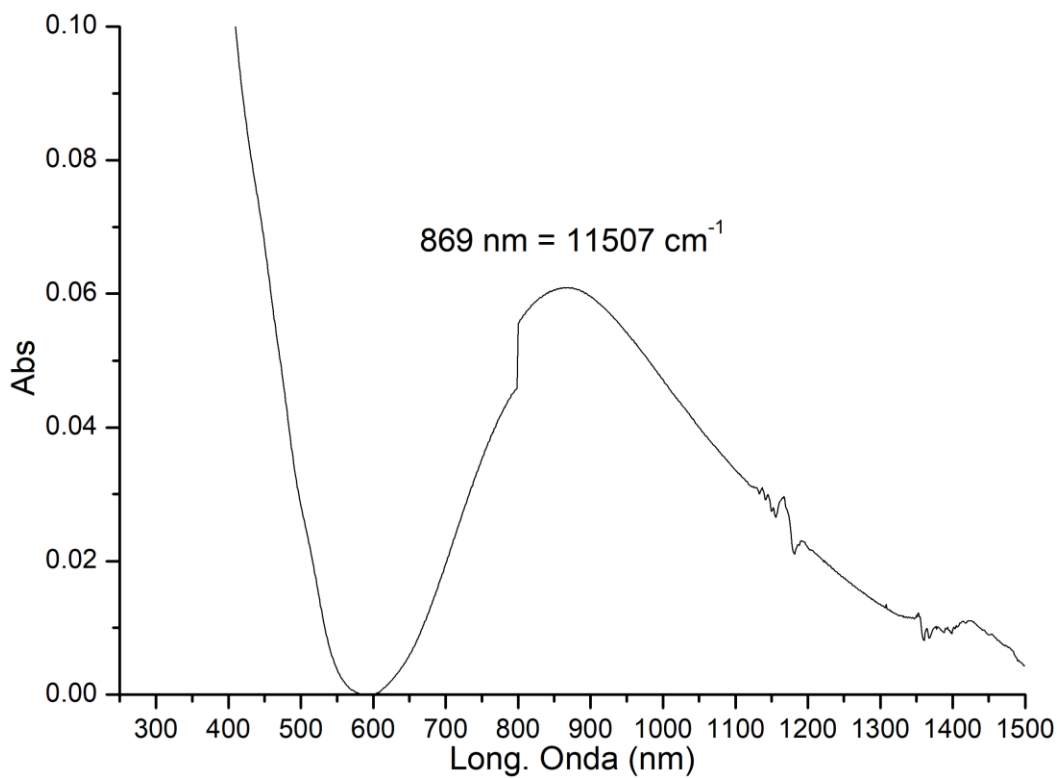


Figura 167: Espectro electrónico en disolución del compuesto $[Cu(sfabz)_2Cl_2]$.

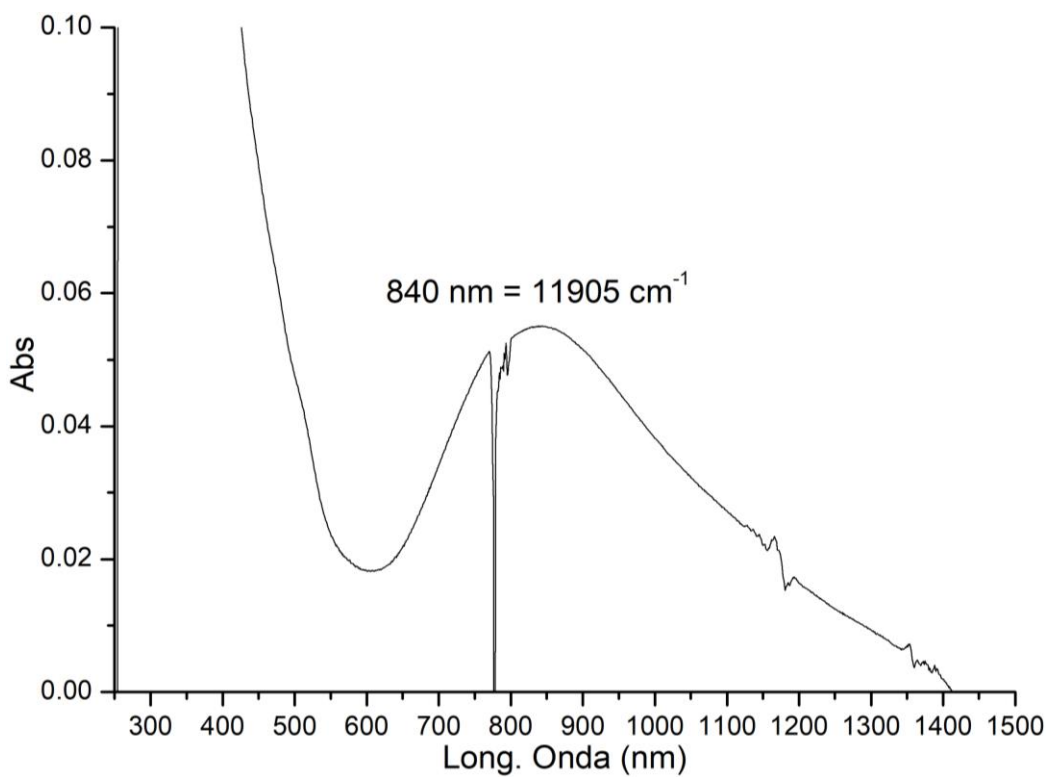


Figura 168: Espectro electrónico en disolución del compuesto $[Cu(sfabz)_2Br_2]$.

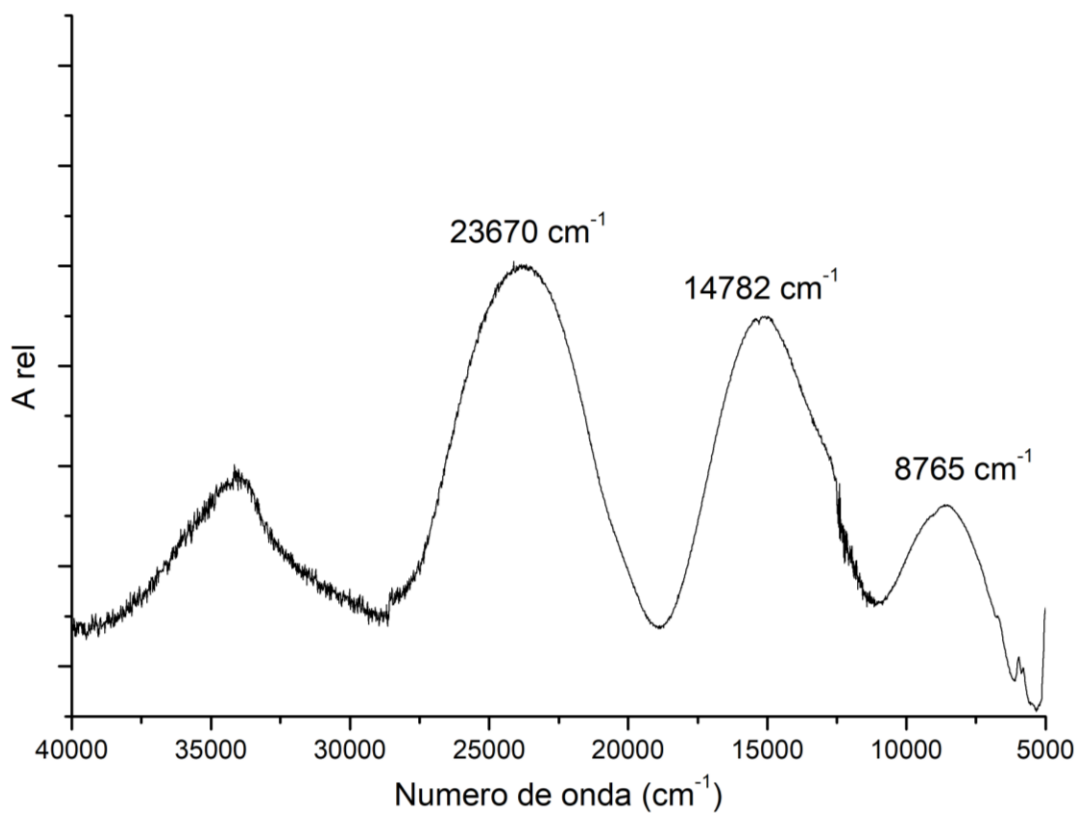


Figura 169: Espectro electrónico del compuesto $[\text{Ni}(\text{seabz})_2(\text{NO}_3)_2]$.

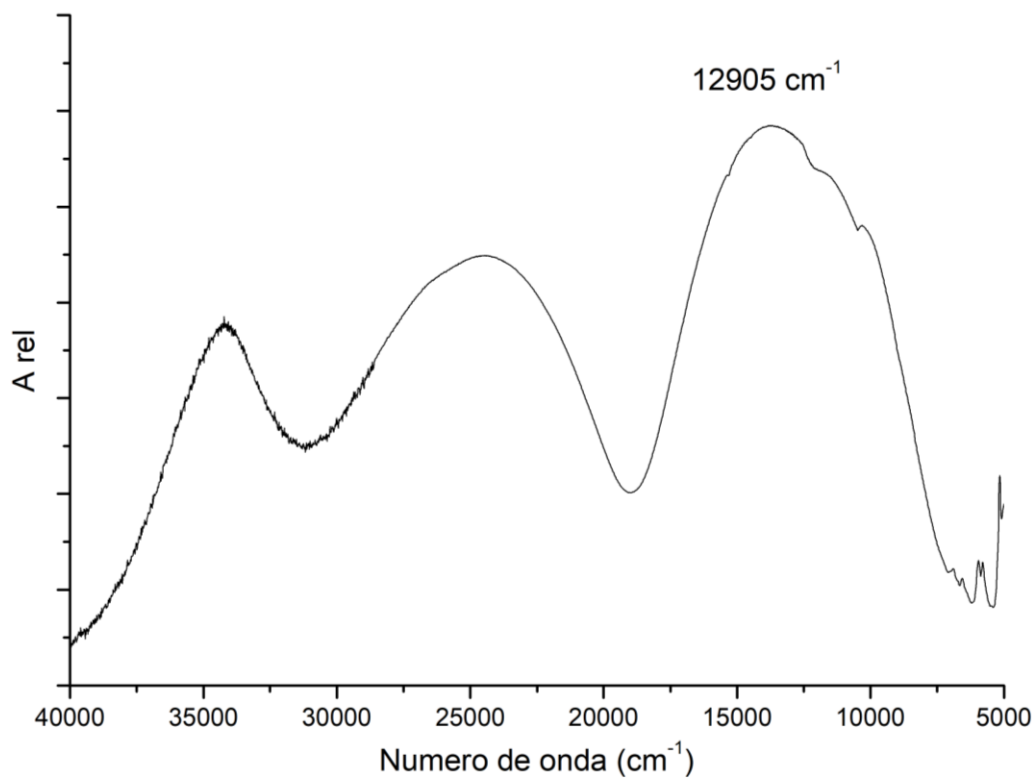


Figura 170: Espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{seabz})_2(\text{AcO})_2]$.

Cálculos de $10 Dq$ para los compuestos de Co^{2+} y Ni^{2+} con halógenos coordinados

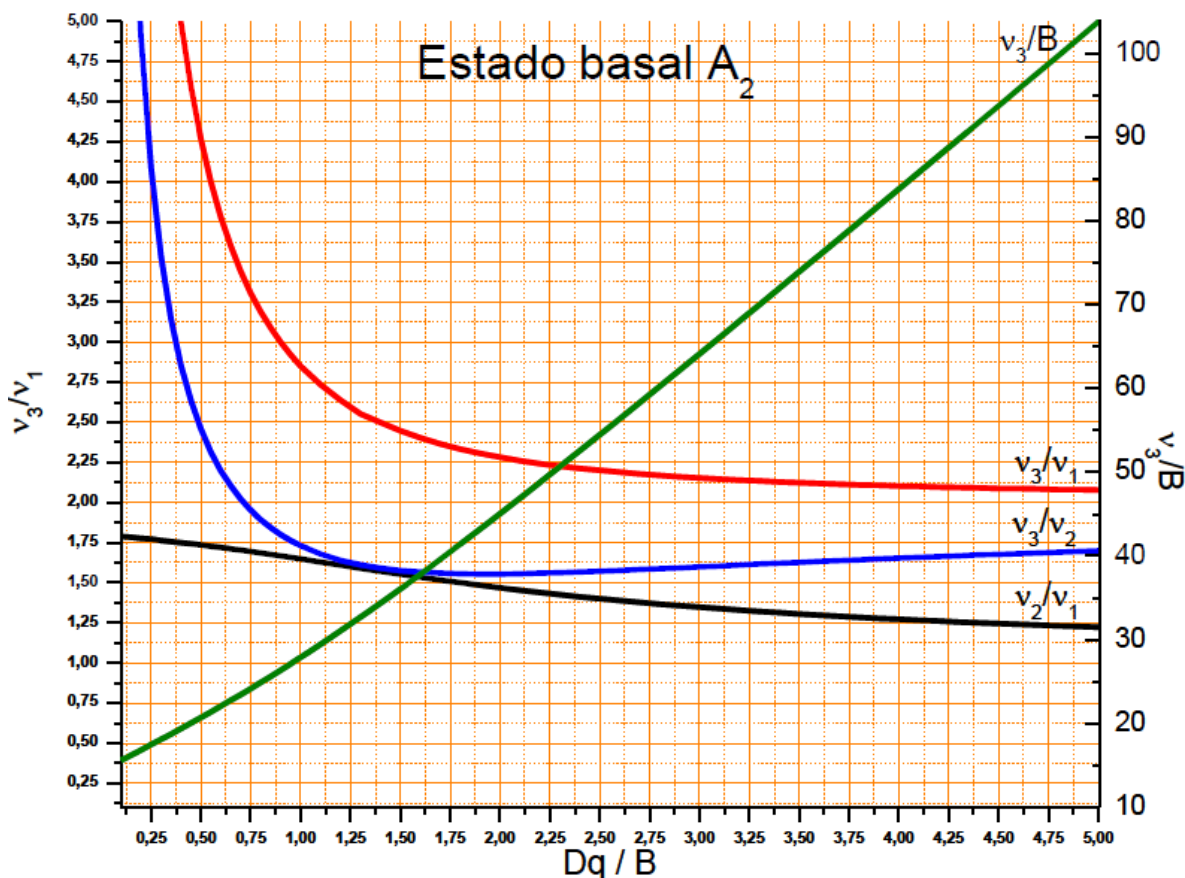


Figura 171: Gráfica para cálculo de B y $10 Dq$ para el término A_2 .

[Co(seabz)₂Cl₂]

Del espectro electrónico del compuesto se tiene que $\nu_2=7630 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3=16650 \text{ cm}^{-1}$

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = 2.182$$

A partir de este valor y de la gráfica para el estado A_2 se tiene

$$\frac{\nu_3}{B} = 23.299 \quad \text{y} \quad \frac{Dq}{B} = 0.611$$

Por lo tanto

$$B = \frac{\nu_3}{23.299} = \frac{16650 \text{ cm}^{-1}}{23.299} = 714.64 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = 0.611 \times B = 0.611 \times 714.64 \text{ cm}^{-1} = 436.7 \text{ cm}^{-1}$$

Finalmente, dado que $10 Dq = \nu_1$

$$\nu_1 = 10 Dq = 10 \times 436.7 \text{ cm}^{-1} = 4367 \text{ cm}^{-1}$$

[Co(seabz)₂Br₂]

Del espectro electrónico del compuesto se tiene que $\nu_2=7425 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3=16580 \text{ cm}^{-1}$

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = 2.233$$

A partir de este valor y de la gráfica para el estado A₂ se tiene

$$\frac{\nu_3}{B} = 22.985 \quad \text{y} \quad \frac{Dq}{B} = 0.589$$

Por lo tanto

$$B = \frac{\nu_3}{22.985} = \frac{16580 \text{ cm}^{-1}}{22.985} = 721.35 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = 0.589 \times B = 0.589 \times 721.35 \text{ cm}^{-1} = 424.8 \text{ cm}^{-1}$$

Finalmente, dado que $10 Dq = \nu_1$

$$\nu_1 = 10 Dq = 10 \times 424.8 \text{ cm}^{-1} = 4248 \text{ cm}^{-1}$$

[Co(sfabz)₂Cl₂]

Del espectro electrónico del compuesto se tiene que $\nu_2=7322 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3=16621 \text{ cm}^{-1}$

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = 2.270$$

A partir de este valor y de la gráfica para el estado A₂ se tiene

$$\frac{\nu_3}{B} = 22.749 \quad \text{y} \quad \frac{Dq}{B} = 0.572$$

Por lo tanto

$$B = \frac{\nu_3}{22.749} = \frac{16621 \text{ cm}^{-1}}{22.749} = 730.61 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = 0.572 \times B = 0.572 \times 730.61 \text{ cm}^{-1} = 418.1 \text{ cm}^{-1}$$

Finalmente, dado que $10 Dq = \nu_1$

$$\nu_1 = 10 Dq = 10 \times 418.1 \text{ cm}^{-1} = 4181 \text{ cm}^{-1}$$

[Co(sfabz)₂Br₂]

Del espectro electrónico del compuesto se tiene que $\nu_2=7263 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3=16247 \text{ cm}^{-1}$

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = 2.237$$

A partir de este valor y de la gráfica para el estado A₂ se tiene

$$\frac{\nu_3}{B} = 22.946 \text{ y } \frac{Dq}{B} = 0.586$$

Por lo tanto

$$B = \frac{\nu_3}{22.946} = \frac{16247 \text{ cm}^{-1}}{22.946} = 708.07 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = 0.586 \times B = 0.586 \times 708.07 \text{ cm}^{-1} = 415.0 \text{ cm}^{-1}$$

Finalmente, dado que $10 Dq = \nu_1$

$$\nu_1 = 10 Dq = 10 \times 415.0 \text{ cm}^{-1} = 4150 \text{ cm}^{-1}$$

[Co(2ab)₂Cl₂]

Del espectro electrónico del compuesto se tiene que $\nu_2=8144 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3=16936 \text{ cm}^{-1}$

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = 2.080$$

A partir de este valor y de la gráfica para el estado A₂ se tiene

$$\frac{\nu_3}{B} = 24.083 \text{ y } \frac{Dq}{B} = 0.667$$

Por lo tanto

$$B = \frac{\nu_3}{24.083} = \frac{16936 \text{ cm}^{-1}}{24.083} = 703.24 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = 0.667 \times B = 0.667 \times 703.24 \text{ cm}^{-1} = 468.8 \text{ cm}^{-1}$$

Finalmente, dado que $10 Dq = \nu_1$

$$\nu_1 = 10 Dq = 10 \times 468.8 \text{ cm}^{-1} = 4688 \text{ cm}^{-1}$$

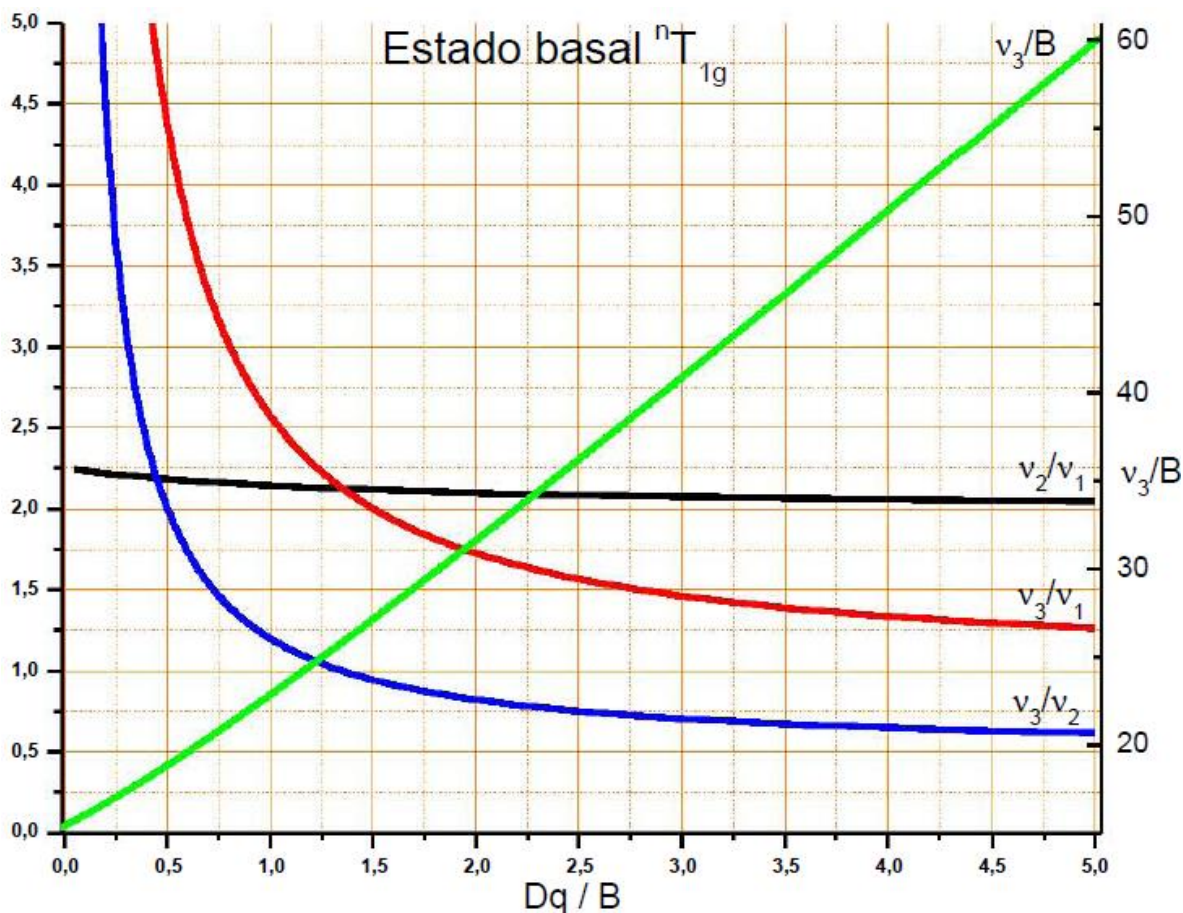


Figura 172: Gráfica para cálculo de B y 10 Dq para el término 4T_1 .

[Ni(seabz)₂Cl₂]

Del espectro electrónico del compuesto se tiene: $\nu_2=10250 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3=16690 \text{ cm}^{-1}$

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = 1.628$$

A partir de este valor y de la gráfica para el estado 4T_1 se tiene

$$\frac{\nu_3}{B} = 19.783 \text{ y } \frac{Dq}{B} = 0.643$$

Por lo tanto

$$B = \frac{\nu_3}{19.783} = \frac{16690 \text{ cm}^{-1}}{19.783} = 843.65 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = 0.643 \times B = 0.643 \times 843.65 \text{ cm}^{-1} = 542.3 \text{ cm}^{-1}$$

Finalmente, dado que $10 Dq = \nu_1$

$$\nu_1 = 10 Dq = 10 \times 542.3 \text{ cm}^{-1} = 5423 \text{ cm}^{-1}$$

[Ni(seabz)₂Br₂]

Del espectro electrónico del compuesto se tiene: $\nu_2=10096 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3=16454 \text{ cm}^{-1}$

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = 1.630$$

A partir de este valor y de la gráfica para el estado nT_1 se tiene

$$\frac{\nu_3}{B} = 19.542 \quad \text{y} \quad \frac{Dq}{B} = 0.631$$

Por lo tanto

$$B = \frac{\nu_3}{19.542} = \frac{16454 \text{ cm}^{-1}}{19.542} = 841.97 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = 0.631 \times B = 0.631 \times 841.97 \text{ cm}^{-1} = 531.2 \text{ cm}^{-1}$$

Finalmente, dado que $10 Dq = \nu_1$

$$\nu_1 = 10 Dq = 10 \times 531.2 \text{ cm}^{-1} = 5312 \text{ cm}^{-1}$$

[Ni(sfabz)₂Cl₂]

Del espectro electrónico del compuesto se tiene que $\nu_2=9257 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3=16993 \text{ cm}^{-1}$

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = 1.836$$

A partir de este valor y de la gráfica para el estado nT_1 se tiene

$$\frac{\nu_3}{B} = 19.301 \quad \text{y} \quad \frac{Dq}{B} = 0.595$$

Por lo tanto

$$B = \frac{\nu_3}{19.301} = \frac{16993 \text{ cm}^{-1}}{19.301} = 880.41 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = 0.595 \times B = 0.595 \times 880.41 \text{ cm}^{-1} = 524.1 \text{ cm}^{-1}$$

Finalmente, dado que $10 Dq = \nu_1$

$$\nu_1 = 10 Dq = 10 \times 524.1 \text{ cm}^{-1} = 5241 \text{ cm}^{-1}$$

[Ni(sfabz)₂Br₂]

Del espectro electrónico del compuesto se tiene que $\nu_2=9778 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3=16135 \text{ cm}^{-1}$

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = 1.650$$

A partir de este valor y de la gráfica para el estado nT_1 se tiene

$$\frac{\nu_3}{B} = 19.422 \text{ y } \frac{Dq}{B} = 0.619$$

Por lo tanto

$$B = \frac{\nu_3}{19.422} = \frac{16135 \text{ cm}^{-1}}{19.422} = 830.77 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = 0.619 \times B = 0.619 \times 830.77 \text{ cm}^{-1} = 514.3 \text{ cm}^{-1}$$

Finalmente, dado que $10 Dq = \nu_1$

$$\nu_1 = 10 Dq = 10 \times 514.3 \text{ cm}^{-1} = 5143 \text{ cm}^{-1}$$

Datos cristalográficos de las estructuras cristalinas

[Zn(sfabz)₂Cl₂] · x MeCN

Fórmula del cristal	C ₃₆ H ₃₉ Cl ₂ N ₉ O ₄ S ₂ Zn
Grupo espacial	P-1
A	10.8585(3) Å
B	12.0645(4) Å
C	15.8975(5) Å
A	76.3428(9)°
B	78.6612(9)°
Γ	86.9613(10)°
Volumen de celda	1984.18(11) Å ³
Z	2
R%	6.1
wR ² reflexiones	0.1374
Temperatura de experimento	150(2) K
Sistema cristalino	Triclinico
Λ	0.71073 Å
Densidad (calculada)	1.443 mg/m ³

2-amino-1-(2-etilsulfonil)etilbencimidazol (seabz)

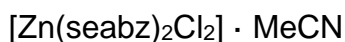
Fórmula del cristal	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₂ S
Grupo espacial	P 2 ₁ /n
A	5.6408 (8)
B	18.4530 (3)
C	11.1532 (15)
A	90
B	97.747 (13)
Γ	90
Volumen de celda	1150.3 (3)
Z	4
R%	5.27
wR ² reflexiones	0.1255
Temperatura de experimento	130 (2) K
Sistema cristalino	Monoclínico
Λ	0.71073 Å
Densidad (calculada)	1.463 mg/m ³

[Co(seabz)₂Cl₂]

Fórmula del cristal	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₆ CoO ₄ S ₂
Grupo espacial	P 2 ₁ /c
A	16.775 (12)
B	15.740 (5)
C	10.305 (5)
A	90
B	100.15
Γ	90
Volumen de celda	2679 (2)
Z	4
R%	9.82
wR ² reflexiones	0.2578
Temperatura de experimento	130 (2) K
Sistema cristalino	Monoclínico
Λ	0.71073 Å
Densidad (calculada)	1.578 mg/m ³



Fórmula del cristal	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₆ NiO ₄ S ₂
Grupo espacial	P 2 ₁ /c
A	16.9816 (12)
B	15.3376 (8)
C	10.2625 (7)
A	90
B	100.987
Γ	90
Volumen de celda	2623.95
Z	4
R%	4.86
wR ² reflexiones	0.1035
Temperatura de experimento	130 (2) K
Sistema cristalino	Monoclínico
Λ	0.71073 Å
Densidad (calculada)	1.611 mg/m ³



Fórmula del cristal	C ₂₄ H ₃₃ Cl ₂ N ₇ ZnO ₄ S ₂
Grupo espacial	C 2/c
A	18.2535 (15)
B	11.4361 (8)
C	29.067 (2)
A	90
B	92.780 (3)
Γ	90
Volumen de celda	6060.5 (8)
Z	8
R%	3.73
wR ² reflexiones	0.1
Temperatura de experimento	296 (2) K
Sistema cristalino	Monoclínico
Λ	0.71073 Å
Densidad (calculada)	1.499 mg/m ³

[Cd(seabz)₂Cl₂] · MeCN

Fórmula del cristal	C ₂₄ H ₃₃ Cl ₂ N ₇ CdO ₄ S ₂
Grupo espacial	C 2/c
a	18.4006(9) Å
b	11.6417(6) Å
c	28.8330(14) Å
α	90
β	92.056(2)°
γ	90
Volumen de celda	6172.5(5) Å ³
Z	8
R%	3.5
wR ² reflexiones	0.0985
Temperatura de experimento	296 (2) K
Sistema cristalino	Monoclínico
λ	0.71073 Å
Densidad (calculada)	1.573 mg/m ³

[Hg(seabz)₂Cl₂] · MeCN

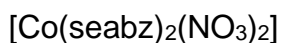
Fórmula del cristal	C ₂₄ H ₃₃ Cl ₂ N ₇ HgO ₄ S ₂
Grupo espacial	C 2/c
a	18.3853(9) Å
b	11.6452(5) Å
c	28.8195(14) Å
α	90
β	92.046(2)°
γ	90
Volumen de celda	6166.3(5) Å ³
Z	8
R%	2.97
wR ² reflexiones	0.0808
Temperatura de experimento	297 (2) K
Sistema cristalino	Monoclínico
λ	0.71073 Å
Densidad (calculada)	1.765 mg/m ³

[Co(seabz)₂Br₂]

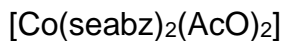
Fórmula del cristal	C ₂₂ H ₃₀ Br ₂ CoN ₆ O ₄ S ₂
Grupo espacial	P 2 ₁ /c
a	17.0356(17) Å
b	15.5514(16) Å
c	10.4154(10) Å
α	90°
β	100.852(10) °
γ	90°
Volumen de celda	2710.0 (5) Å ³
Z	4
R%	6.72
wR ² reflexiones	0.193
Temperatura de experimento	130 (2) K
Sistema cristalino	Monoclínico
λ	1.54184 Å
Densidad (calculada)	1.778 mg/m ³

[Cd(seabz)₂Br₂]

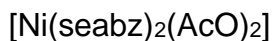
Fórmula del cristal	C ₂₂ H ₃₀ Br ₂ CdN ₆ O ₄ S ₂
Grupo espacial	P 2 ₁ /c
a	17.1646(18) Å
b	15.7283(13) Å
c	10.5468(11) Å
α	90°
β	101.168(10) °
γ	90°
Volumen de celda	2793.4(5) Å ³
Z	4
R%	6.19
wR ² reflexiones	0.1936
Temperatura de experimento	130 (2) K
Sistema cristalino	Monoclínico
λ	1.54184 Å
Densidad (calculada)	1.852 mg/m ³



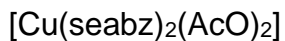
Fórmula del cristal	C ₂₂ H ₃₀ Co N ₈ O ₁₀ S ₂
Grupo espacial	P 21/c
a	14.7048(11) Å
b	11.4031(9) Å
c	17.6710(14) Å
α	90°
β	102.897(10)°
γ	90°
Volumen de celda	2888.3(4) Å ³
Z	4
R%	14.51
wR ² reflexiones	0.3914
Temperatura de experimento	130 (2) K
Sistema cristalino	Monoclínico
λ	0.71073 Å
Densidad (calculada)	1.586 mg/m ³



Fórmula del cristal	C ₅₂ H ₇₂ Co ₂ N ₁₂ O ₁₆ S ₄
Grupo espacial	P -1
A	10.1209(6)
B	15.2774(9)
C	20.7797(12)
A	82.727(5)
B	89.793(5)
Γ	85.213(5)
Volumen de celda	3175.93
Z	2
R%	7.33
wR ² reflexiones	0.2303
Temperatura de experimento	130 (2) K
Sistema cristalino	Triclínico
λ	0.71073 Å
Densidad (calculada)	1.430 mg/m ³



Fórmula del cristal	C ₂₇ H ₄₀ N ₆ Ni O ₉ S ₂
Grupo espacial	P -1
a	9.0010 (18)
b	14.001 (2)
c	14.0652 (17)
α	102.919 (11)
β	97.752 (13)
γ	107.381 (15)
Volumen de celda	1609.6(5) Å ³
Z	2
R%	6.29
wR ² reflexiones	0.1752
Temperatura de experimento	130 (2) K
Sistema cristalino	Triclínico
λ	0.71073 Å
Densidad (calculada)	1.476 mg/m ³



Fórmula del cristal	C ₂₆ H ₃₈ Cu N ₆ O ₉ S ₂
Grupo espacial	P -1
a	12.2105 (9)
b	12.2821 (10)
c	14.0239 (10)
α	114.568 (7)
β	93.026 (6)
γ	115.874 (8)
Volumen de celda	1649.0(3) Å ³
Z	2
R%	4
wR ² reflexiones	0.1039
Temperatura de experimento	130 (2) K
Sistema cristalino	Triclínico
λ	0.71073 Å
Densidad (calculada)	1.422 mg/m ³