

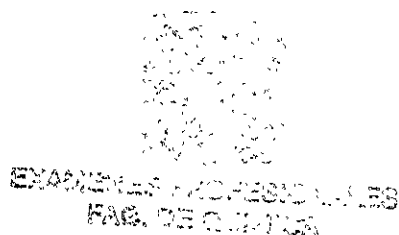
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Nuevos compuestos de coordinación del  
metronidazol y el 2-metil-4(5)-nitroimidazol  
con sales metálicas de Cu(II), Co(II) y Zn(II).**

TESIS  
PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA

PRESENTA:  
NADESHDA COSETTE GALVÁN TEJADA



MÉXICO, D.F.

2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## Jurado asignado:

Presidente	Profa. Noráh Barba Behrens
Vocal	Profa. Laura María Gasque Silva
Secretario	Profa. Silvia Castillo Blum
1er. Suplente	Profa. Matha Elena Sosa Torres
2do. Suplente	Prof. Jesús Gracia Mora

## Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Inorgánica  
División de Estudios de Posgrado  
Facultad de Química  
U.N.A.M.

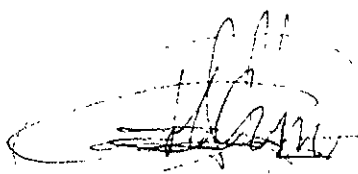
Asesor



---

Dra. Noráh Barba Behrens

Sustentante



---

Nadeshda Cosette Galván Tejada

## Agradecimientos.

Muy especiales a la Dra. Noráh Barba por asesorarme todo este tiempo en la tesis y permitir que fuera parte de este proyecto.

Al Dr. Sylvain Bernès por aportar sus conocimientos en la interpretación de las estructuras de rayos-X y por la obtención de una parte de las estructuras.

Al Dr. Nöth por la obtención de la otra parte de las estructuras de rayos-X.

A la Q. Marisela Gutiérrez Franco por la obtención de los espectros de infrarrojo.

A la Biol. Patricia Fierro por el apoyo que me brindó en la parte administrativa.

A los miembros del jurado por las aportaciones que dieron a la tesis.

Al proyecto CONACYT25564E por el apoyo económico dado a este trabajo.

## Gracias a:

Aurora Tejada Castro, por mostrándome el camino correcto y la perseverancia a través de su cariño y consejos.

Al resto de la tribú:

Aurora de la T. Galván Tejada, Sergio Galván Tejada, Irma Elizabeth Galván Tejada, Rafael Galván Tejada, Giselle Monserrat Galván Tejada, Sigfrido Galván Tejada, Walter Galván Tejada y Sergio Galván Herrera. Por apoyarme y consentirme en todos estos años.

Los peques:

Roberto E. Grimaldi Galván, Nadia A. Grimaldi Galván, Rodrigo Grimaldi Galván, Rafael Galván López, Aurora E. Manzano Galván y G. Stuart Orózco. Por hacerme la vida bella.

Abraham Rosas Arellano. Por el apoyo moral y sentimental otorgado de esa forma tan especial.

Horacio López. Por ser un gran amigo y acompañarme en las buenas y en las malas.

Los compañeros que estuvieron y a los que están en el laboratorio 211, no solo por ser compañeros sino también por su buena amistad.

# Contenido

Abreviaturas	1
1.Introducción	2
2.Antecedentes	4
2.1 Características del ligante 2-metil-4-nitroimidazol (mni).	4
2.1.1. Espectroscopia infrarroja del ligante 2-metil-4-nitroimidazol (mni).	5
2.1.2. Rayos-X del ligante 2-metil-4-nitroimidazol (mni).	6
2.2. Características del ligante [ 1 (β hidroxietil)-2 metil-5- nitroimidazol], metronidazol (emni).	9
2.2.1. Espectroscopia infrarroja del ligante 1 (β hidroxietil)-2 metil-5-nitroimidazol, metronidazol (emni).	10
2.2.2. Difracción de rayos-X del ligante emni.	11
2.3. Compuestos de coordinación obtenidos con 2-metil-4-nitroimidazol (mni) y metronidazol (emni).	17
2.4 Objetivos.	19
3. Resultados y Discusión de los compuestos de coordinación de 2-metil-4-nitroimidazol (mni).	20
3.1 Espectroscopia infrarroja.	21
3.2 Espectroscopia electrónica.	23
3.3 Momento magnético	24
3.4. Rayos-X del compuesto [Cu(mni) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ].	24
4.Resultados y discusión de los compuestos de coordinación con el metronidazol (emni)	27
4.1 Compuestos [Cu(emni) <sub>2</sub> μCl(Cl)] y [Cu(emni) <sub>2</sub> μCl(H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	29
4.2 Compuesto [Cu(emni) <sub>2</sub> μBr(Br)]	37
4.3 Compuesto [Cu(emni) μ (OAc) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	38
4.4 Compuesto [Co(emni)Cl <sub>2</sub> ]	43
4.5 Compuestos [Zn(emni) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] y[Zn(emni) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] H <sub>2</sub> O	47

<b>5. Parte experimental</b>	<b>53</b>
5.1 Instrumentación y Reactivos.	53
5.2. Síntesis de los compuestos de coordinación de emni y mni.	55
5.2.1 Síntesis de los compuestos de coordinación de mni.	56
5.2.2. Síntesis de los compuestos de coordinación de emni.	57
<b>6. Conclusiones.</b>	<b>59</b>
6.1 Con el ligante mni	59
6.2 Con el ligante emni.	59
<b>7. Referencias.</b>	<b>62</b>
Anexo I	I
Anexo II	III
Anexo III	V
Anexo IV	VIII
Anexo V	XI
Anexo VI	XIII
Anexo VII	XVI

# 1. Introducción

En los últimos tiempos se ha ampliado la investigación en el campo de la bioinorgánica, teniendo como interés el papel que desempeñan los iones metálicos en los sistemas biológicos. Esto es, por ejemplo en la bomba de sodio-potasio<sup>1-3</sup>, el cobalto en la vitamina B-12, el Fe(II), en el grupo hemo<sup>4</sup> o simplemente como elementos traza requeridos por la mayoría de los sistemas biológicos: Cu, Co, Zn, Ni, Fe, Mn, Mo, B, Si y Se. Ya sea formando parte de estructuras o interviniendo en diferentes sistemas biológicos<sup>5</sup>.

Se han realizado también en este campo estudios con compuestos de coordinación con ligantes no pertenecientes a los sistemas biológicos, con actividad farmacológica, que tienen utilidad en diversos tratamientos clínicos<sup>6-7</sup>.

Dentro de la diversidad de fármacos existentes, son de interés los compuestos de coordinación que son empleados para el tratamiento del cáncer. Como es el caso del cis-diamino-dicloro-platino(II), que conlleva a una serie de compuestos derivados de platino con actividad anti-tumoral, como el iproplatino y el carboplatino, que son compuestos que tienen una mayor actividad anticancerígena y menos efectos colaterales<sup>8</sup>.

Dentro del campo de investigación de compuestos de coordinación con ligantes de interés biológico, este grupo de trabajo ha efectuado la síntesis de compuestos de coordinación con derivados imidazólicos como el N-metilimidazol<sup>9-10</sup> y el etil-metilimidazol carboxilato<sup>11</sup> y con anillos bencimidazólicos como el 2-aminobencimidazol<sup>12</sup>, el tri(2-bencimidazilmetil) amina<sup>13</sup> y el 2-guanidinobencimidazol<sup>14-18</sup> que presentan actividad biológica como herbicidas, antihelmínticos y fungicidas que al coordinarse con



iones metálicos pueden potenciar su actividad biológica, dependiendo del ion al que se coordinen.

La química de coordinación de los ligantes imidazólicos ha sido tema de estudios intensivos debido a la importancia que existe entre estos ligantes y su analogía con el aminoácido histidina cuya interacción con iones metálicos en muchos sistemas biológicos es de suma importancia<sup>19</sup>. Los imidazoles son heterociclos aromáticos de cinco miembros con dos átomos de nitrógeno. Uno de los átomos de nitrógeno (el que no está enlazado a un hidrógeno) tiene su par de electrones no compartido en un orbital  $sp^2$  que no está implicado en el sistema aromático, este par no compartido es básico ( $pka \approx 7$ )<sup>20</sup>. El otro nitrógeno emplea su tercer orbital  $sp^2$  para enlazarse al hidrógeno y su par no compartido es parte del sistema aromático siendo este nitrógeno menos básico<sup>21</sup>.

Se han llevado a cabo estudios donde al coordinar carboxilatos de cobre(II)<sup>22</sup> con ligantes imidazólicos se han encontrado una variedad de efectos farmacológicos tales como anticancerígenos<sup>23</sup> y actividades miméticas de catecolasas<sup>24-25</sup>.

Continuando con el estudio de los derivados imidazólicos, se decidió estudiar interacciones de iones metálicos con el 2-metil-4-nitroimidazol (mni) y el 1( $\beta$  hidroxietil)-2-metil-5-nitroimidazol (emni) conocido comercialmente como metronidazol dada su relevancia farmacológica.

## 2. Antecedentes.

### 2.1 Características del ligante 2-metil-4-nitroimidazol (mni).

En la figura 2.1 se muestra la estructura del 2-metil-4-nitroimidazol (mni), un intermediario en la síntesis del metronidazol. Se presenta como un polvo blanco con fórmula mínima de  $C_4H_5N_3O_2$ , peso molecular es de 127.10 g/mol y punto de fusión de 252-254 °C.

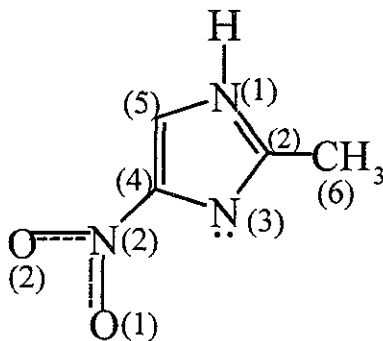


Figura 2.1. Fórmula desarrollada del 2-metil-4-nitroimidazol (mni).

El 2-metil-4-nitroimidazol presenta un tautomerismo como se muestra en la figura 2.2; característico de los imidazoles no sustituidos<sup>20</sup>, lo que da la posibilidad de que el metal se coordine a cualquiera de los nitrógenos (posiciones 1 ó 3) que se encuentran dentro del anillo imidazólico de mni.

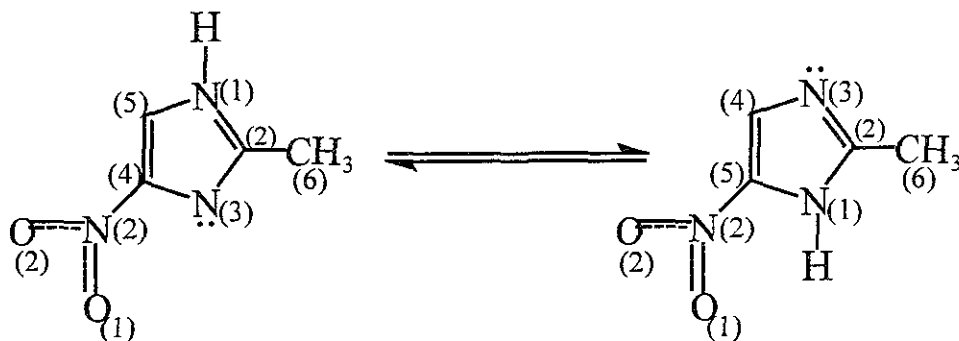


Figura 2.2. Tautomerismo del ligante mni.

### 2.1.1. Espectroscopia infrarroja del ligante 2-metil-4-nitroimidazol (mni).

El ligante mni es un heterociclo imidazólico que presenta en las bandas del espectro de infrarrojo vibraciones de carácter aromático (figura 2.3). La posición en la que se encuentren estas bandas es importante, ya que ellas nos muestran si existe algún cambio en la posición de los grupos funcionales de los espectros de IR de compuestos coordinados a iones metálicos.

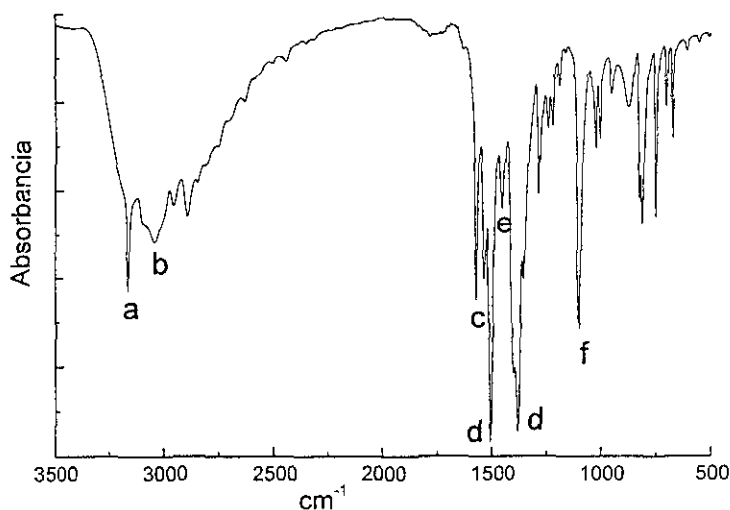


Figura 2.3. Espectro de infrarrojo del ligante mni.

Este ligante muestra un espectro de IR complejo, debido a que algunas de las bandas de vibración de los grupos funcionales se traslapan, la asignación fue realizada sobre la base de trabajos previos<sup>39</sup> que se hicieron con el mni y en datos de espectroscopía infrarroja<sup>42-43</sup>, como lo muestra la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Principales bandas de vibración asignadas del espectro de IR( $\text{cm}^{-1}$ ) de la molécula de mni.

Vibración	Número de onda $\nu(\text{cm}^{-1})$	Posición
$\nu(\text{N-H})$	3161	a
$\nu(\text{CH})$	3042	b
$\nu_s(\text{C=N}) + \delta(\text{NH})$	1571	c
$\nu_{as}(\text{NO}_2)$	1504	d
$\nu_s(\text{N-C-N})$	1453	e
$\nu_s(\text{NO}_2) + \delta(\text{NH})$	1379	d
$\nu_s(\text{N=O}) + \nu(\text{C-N})$	1101	f

### 2.1.2. Rayos-X del ligante 2-metil-4-nitroimidazol (mni).

La estructura de rayos-X del ligante 2-metil-4-nitroimidazol fue reportada en 1980 por Kalman y van Meurs, figura 2.4. Es trascendental tener en cuenta sus características cristalográficas para conocer los cambios que se tienen al coordinarse la molécula al ión metálico.

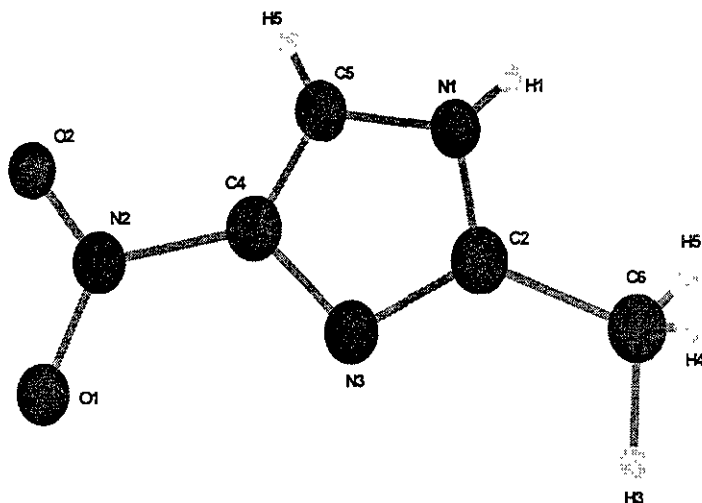


Figura 2.4. Estructura de rayos-X de la molécula mni.

A continuación la tabla 2.2. se presentan las distancias y los ángulos de mayor importancia para este trabajo.

Tabla 2.2. Principales distancias y ángulos de enlace del ligante mni.

Distancias	(Å)	Ángulos	(°)
N(3)-C(4)	1.360	N(3)-C(4)-N(2)	121.23
C(4)-N(2)	1.419	C(4)-N(2)-O(1)	118.12
N(2)-O(1)	1.224	C(4)-N(2)-O(2)	118.56
N(2)-O(2)	1.220	O(2)-N(2)-O(1)	123.32
N(3)-C(2)	1.308	C(5)-C(4)-N(2)	126.54
C(4)-C(5)	1.351	C(5)-C(4)-N(3)	112.22
N(1)-C(2)	1.357	C(4)-N(3)-C(2)	104.22

La figura 2.5 nos presenta el tipo de puentes de hidrógeno que tiene la molécula mni. Para este caso existen tres puentes de hidrógeno: uno a través del protón de N(1) con N(3) de otra molécula del ligante mni que forma cadenas y otros que se forma con un protón del grupo metilo C(6)...O(2) del NO<sub>2</sub> y el último con H- C(5).....O(1) también del NO<sub>2</sub>. Lo que conlleva a que la molécula se empaquete en forma de capas que interaccionan entre sí.

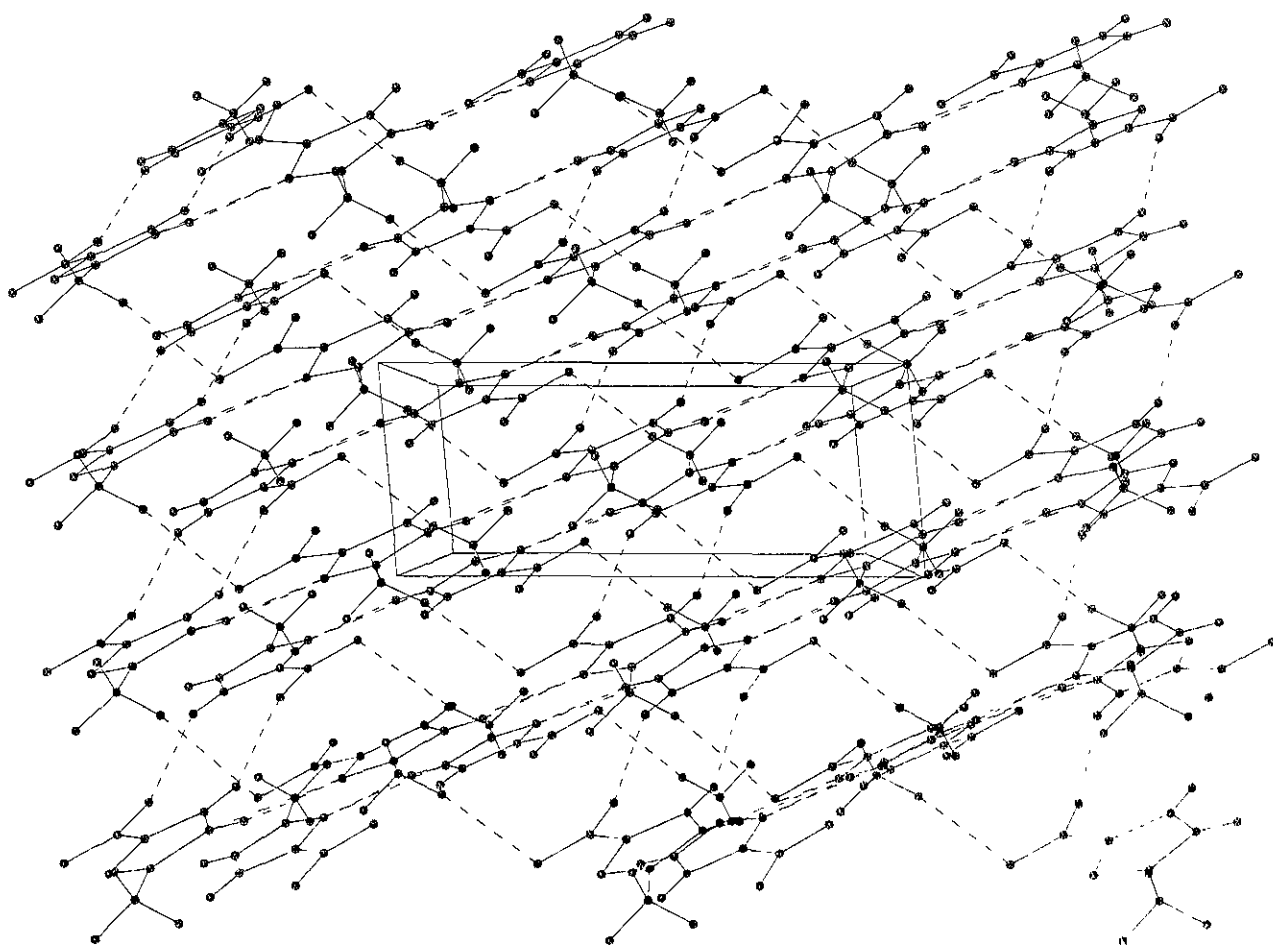


Figura 2.5. Empaquetamiento de la molécula de 2-metil-4-nitroimidazol (mni).

## 2.2. Características del ligante [ 1 (β hidroxietil)–2-metil-5-nitroimidazol], metronidazol (emni).

El metronidazol (emni), figura 2.6, sintetizado en Francia por Cosar y Julou en 1959. Se presenta como polvo blanco o amarillo, cristalino, hidrosoluble hasta una concentración de 100 mg/mL; soluble en cloroformo y alcohol hasta 4 y 5 mg/mL, respectivamente; en ácidos diluidos y esencialmente soluble en dimetilformamida. El pH en solución acuosa saturada es de 5.8 <sup>28</sup>, la fórmula mínima es C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, el peso molecular es de 171.154 g/mol y su punto de fusión de 154.8°C.

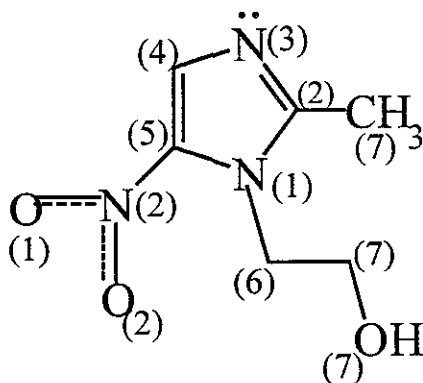


Figura 2.6. Fórmula desarrollada del ligante [ 1 (βhidroxietil) –2-metil –5-nitroimidazol] metronidazol (emni).

### 2.2.1. Espectroscopia infrarroja del ligante 1 ( $\beta$ hidroxietyl) -2-metil-5-nitroimidazol, metronidazol (emni).

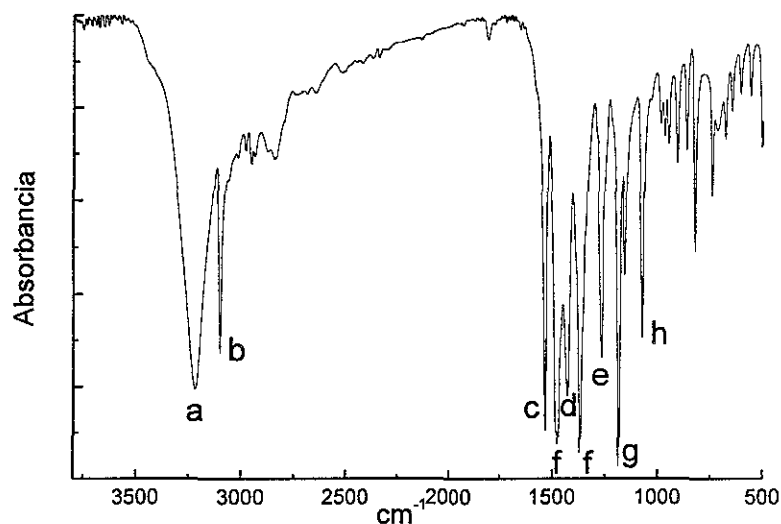


Figura 2.7. Espectro de infrarrojo del ligante emni.

Al igual que la molécula de mni, el espectro de IR (figura 2.7, tabla 2.3) del metronidazol presenta traslapamiento en las bandas de vibración, sólo que además se encontrarán también las bandas del grupo funcional grupo hidroxilo, que hace al espectro más complejo<sup>42-43</sup>.



Tabla 2.3. Principales bandas asignadas del espectro de IR ( $\text{cm}^{-1}$ )  
de la molécula de emni.

Vibración	Número de onda $\nu(\text{cm}^{-1})$	Posición
$\nu_s(\text{OH})$	3219	a
$\nu(\text{N-H})$	3099	b
$\nu_s(\text{C=N}) + \delta(\text{NH})$	1535	c
$\nu(\text{N-C-N})$	1428	d
$\nu(\text{C-N})$	1266	e
$\nu_{as}(\text{NO}_2)$	1474	f
$\nu_s(\text{NO}_2) + \delta(\text{NH})$	1368	
$\nu(\text{N-O}) + \nu(\text{C-N})$	1186	g
$\nu(\text{CH}_2\text{-OH})$	1074	h

### 2.2.2. Difracción de rayos-X del ligante emni.

La estructura de rayos-X de emni fue obtenida en la presente investigación, por lo que los principales datos cristalográficos se describen con mayor detalle.

La estructura molecular del ligante emni fue determinada a temperatura ambiente por difracción de rayos-X de cristal único:  $a = 6.663(4)$ ,  $b = 8.6853(7)$ ,  $c = 12.3900(10)$  Å,  $\beta = 94.438(1)^\circ$ , grupo  $P 2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 3.33\%$  para 138 parámetros refinados y 4044 reflexiones observadas. La estructura de la molécula se presenta en la figura 2.8. Los datos cristalográficos pueden consultarse en el anexo I.

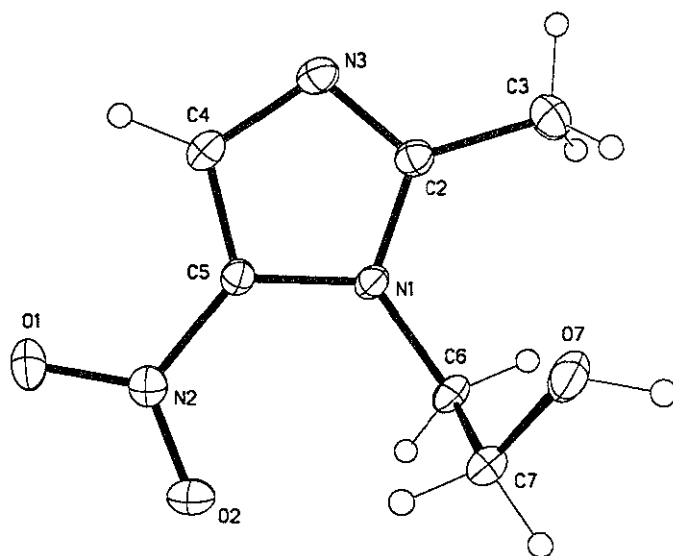


Figura 2.8 .Estructura de rayos-X del ligante emni.

A continuación se presentan las distancias y los ángulos de emni ( Tablas 2.4 y 2.5). Son importantes las longitudes de enlace del C(2)-N(3) =1.2966(17), el cual tiene una distancia menor por existir un doble enlace C=N como fue ya mencionada en el espectro de IR (Tabla 2.3); y del N(3)-C(4)= 1.353(2), donde se encuentra uno de los posibles sitios de coordinación.

Tabla 2.4. Longitudes de enlace (Å) del ligante emni.

Longitud	Å	Longitud	Å
N(1)-C(2)	1.345(17)	N(1)-C(5)	1.366(16)
N(1)-C(6)	1.431(16)	C(2)-N(3)	1.296(17)
C(2)-C(3)	1.472(2)	N(3)-C(4)	1.353(2)
C(4)-C(5)	1.327(18)	C(5)-N(2)	1.413(19)
C(6)-C(7)	1.493(2)	C(7)-O(7)	1.416(18)
N(2)-O(2)	1.190(15)	N(2)-O(1)	1.206(15)

Pese a que el ligante es un imidazol, el emni no es totalmente plano ( $sp^2$ ), por los grupos funcionales que se encuentran unidos a las posiciones 2 y 4 del anillo imidazólico (Tabla 2.5).

Tabla 2.5. Ángulos ( $^\circ$ ) de enlace del ligante emni.

Ángulos	( $^\circ$ )	Ángulos	( $^\circ$ )
C(2)-N(1)-C(5)	107.10(10)	C(2)-N(1)-C(6)	124.66(11)
C(5)-N(1)-C(6)	128.23(11)	N(3)-C(2)-N(1)	110.27(12)
N(3)-C(2)-C(3)	123.96(13)	N(1)-C(2)-C(3)	125.76(12)
C(2)-N(3)-C(4)	106.58(11)	C(5)-C(4)-N(3)	110.18(12)
C(4)-C(5)-N(1)	105.87(12)	C(4)-C(5)-N(2)	127.57(13)
N(1)-C(5)-N(2)	126.55(11)	N(1)-C(6)-C(7)	110.77(11)
O(7)-C(7)-C(6)	112.37(12)	O(2)-N(2)-O(1)	121.73(13)
O(2)-N(2)-C(5)	120.47(12)	O(1)-N(2)-C(5)	117.81(12)

La presencia de los sustituyentes en el ligante permite formar puentes de hidrógeno, en particular el N(3) del anillo imidazólico que funciona como aceptor y el O(7) del grupo hidroxilo como donador. Así también, este O(7) funciona como aceptor cuando uno de los oxígenos del grupo  $NO_2$  actúa como donador.

El ligante sólo se estabiliza por dos tipos de puentes. El primero que es el más fuerte es el que se forma entre el N(3) del imidazol y el OH, figura 2.9, con una distancia de 1.87Å y forma cadenas a lo largo del eje C de la celda. Con un ángulo de 173.6°, cercano a 180° que es el ángulo ideal para interacciones de este tipo.

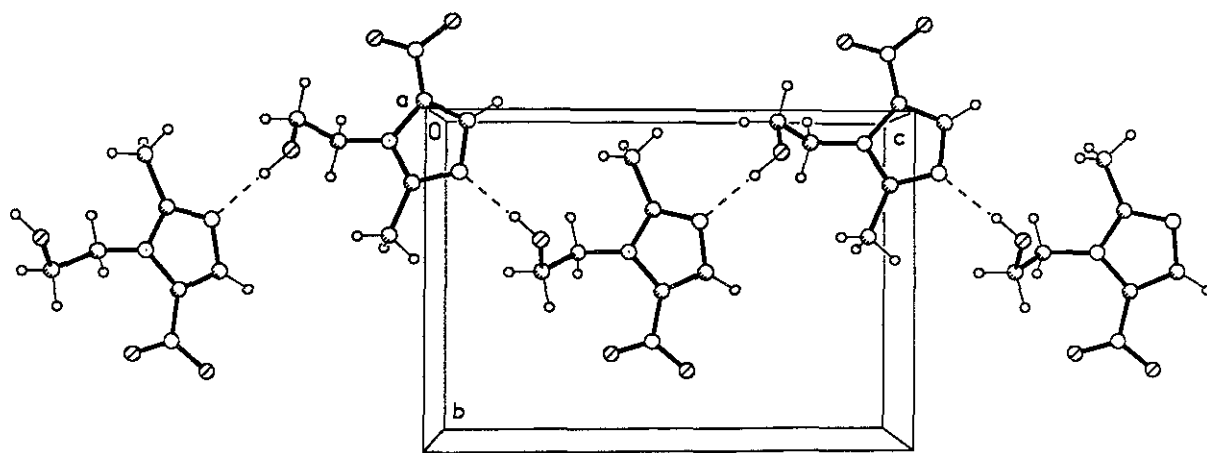


Figura 2.9. Primer tipo de puente de hidrógeno que se forma en la celda unitaria del ligante emni.

En segundo lugar se tienen las interacciones intercadenas que involucran uno de los oxígenos del grupo nitro y uno de los protones del C(6) del dihidroxietilo ( $2.483\text{\AA}$ ), formando cadenas en el eje b de la celda. Figura 2.10.

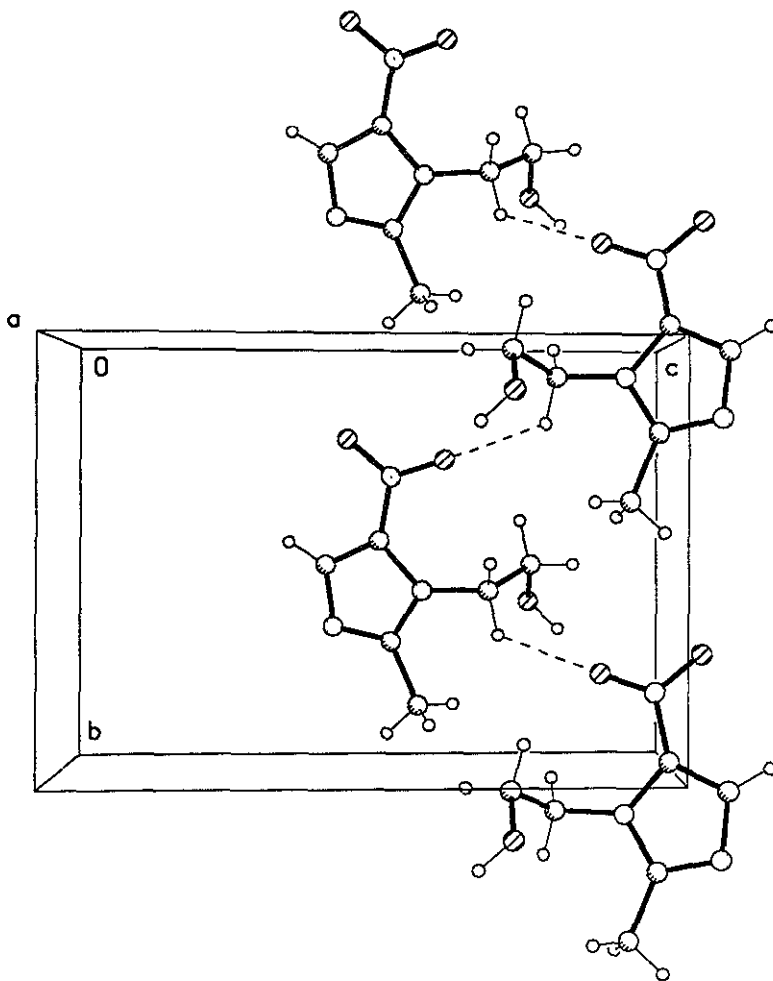


Figura 2.10. Segundo tipo de puente de hidrógeno de la celda unitaria del ligante emni.

Al ajustarse los dos tipos de cadenas, se tienen hojas supramoleculares que están perpendiculares al eje a, figura 2.11. Las hojas se apilan sin contacto directo formando una estructura bidimensional compacta de 73.2%, valor muy cercano al teórico máximo posible para cualquier cristal.

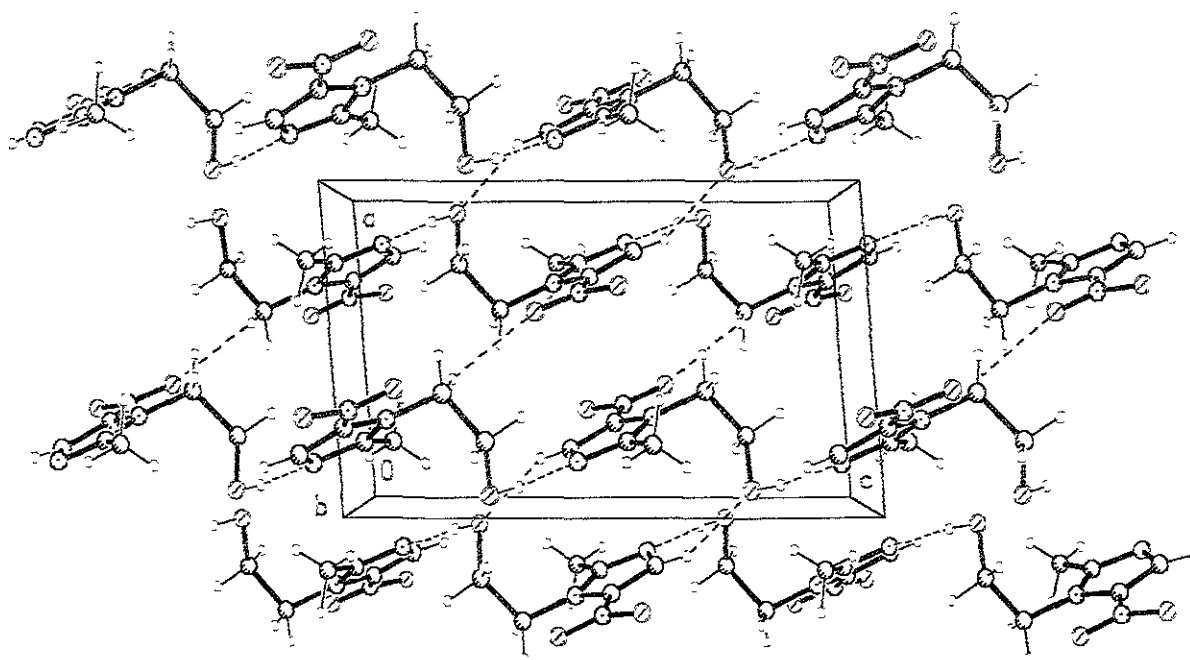


Figura 2.11. Empaquetamiento de la celda unitaria de la molécula de emni.

### 2.3. Compuestos de coordinación obtenidos con 2-metil-4-nitroimidazol (mni) y metronidazol (emni).

Hace tiempo se sabe que el metronidazol o 1( $\beta$  hidroxietil) -2-metil-5-nitroimidazol (emni), derivado del 2-metil-4-nitroimidazol (mni)<sup>29</sup>, es un fármaco que sensibiliza eficientemente las células hipóxicas con daño inducido por radiación  $\gamma$  y rayos-X tanto *in vitro* como *in vivo* (1974)<sup>30-31</sup>. Esta propiedad se ha usado en la clínica en terapia de radiación de células cancerosas (1986). Sin embargo, los efectos colaterales de la dosis mínima han restringido su uso y ha llevado a la búsqueda de compuestos con la propiedad sensibilizadora y menor toxicidad o mayor capacidad sensibilizadora que se pueda traducir en una menor dosis clínica con la concomitante reducción de efectos tóxicos colaterales<sup>32</sup>.

La eficiencia radiosensibilizadora de tales moléculas sensibilizantes, se ha correlacionado con su afinidad electrónica (1976). Por lo tanto los iones metálicos, que ofrecen un amplio intervalo de potenciales de reducción electrónica, han sido investigados activamente<sup>33</sup>.

Como el DNA es considerado el blanco para el daño ocasionado por la radiación, una tendencia relativamente reciente es el intento de diseñar compuestos con capacidad enlazante de DNA y con propiedades adecuadas de afinidad electrónica. La presencia de átomos donadores potenciales en los nitroimidazoles ha permitido modificar las propiedades de estas moléculas al coordinarse a iones metálicos de transición apropiados que tengan capacidad enlazante al DNA. Se han realizado estudios con compuestos de coordinación de diferentes nitroimidazoles, como el metronidazol y otros compuestos nitro aromáticos, con Pt (1984, 1987, 1990)<sup>34-36</sup>,

Ru (1986-89)<sup>37</sup>, Rh (1984)<sup>38</sup>, Cu (1989, 1990, 1995)<sup>39-40</sup>, Ni (1995)<sup>41</sup> y Co (1990)<sup>39</sup>. En estos estudios ha aumentado la sensibilización, así como su afinidad electrónica, al ser coordinados los ligantes a iones metálicos; en otros casos han tenido la misma sensibilización que la del derivado nitroimidazólico (el ligante) sin estar coordinado<sup>30-31</sup>.

Tara y colaboradores en 1989<sup>41</sup>, plantean (con su compuesto de rodio(II)) que el metronidazol (emni), se coordina de forma monodentada por el nitrógeno que se encuentra en la tercera posición de anillo imidazólico, sobre la base de estudios de espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H y difracción de rayos-X. Así como Barba y Mutio en 1990<sup>39</sup>, concuerdan en el mismo sitio de coordinación sólo que con cobre(II); en base también a la difracción de rayos-X y otros estudios de espectroscopía.

Barba y Mutio plantean el 2-metil-4-nitroimidazol (mni), forma complejos bidentados, teniendo como sitios de coordinación a uno de los oxígenos del grupo nitro y al nitrógeno que se encuentra en la primera posición del anillo imidazólico. Todo ello sobre la base de los estudios que hicieron por espectroscopia y difracción de rayos-X de compuestos con cobre(II)<sup>39</sup>.



## 2.4 Objetivos.

### Generales

- Investigar cómo actúan los iones metálicos frente al 2-metil-4-nitroimidazol (mni) y al metronidazol (emni), al realizar la síntesis y caracterización de sus compuestos de coordinación.

### Particulares

-Realizar la síntesis de los compuestos de cada uno de los ligantes [2-metil-4-nitroimidazol (mni) y metronidazol (emni)]con diferentes sales metálicas de: Cu(II), Co(II) y Zn(II).

- Determinar cuáles son los sitios de coordinación de cada uno de los ligantes: 2-metil-4-nitroimidazol (mni) y metronidazol (emni), para cada uno de los compuestos de coordinación. Establecer qué geometría tiene cada uno de los iones metálicos y su estado de oxidación en los compuestos obtenidos.

- Hacer un análisis comparativo del comportamiento de los iones metálicos al estar coordinados a cada uno de los ligantes.

### 3. Resultados y Discusión de los compuestos de coordinación de 2-metil-4-nitroimidazol (mni).

Con el 2-metil-4-nitroimidazol se obtuvieron tres compuestos de coordinación con Cu(II), Tabla 3.1, donde el análisis elemental muestra que para cada uno de los compuestos intervienen un metal, dos moléculas de ligante (mni) y dos moléculas de cloruros, bromuros o nitratos, según sea el caso.

Tabla 3.1 Análisis elemental de los compuestos de coordinación de mni con Cu(II).

Compuesto (color)	%C enc./calc.	%N enc./calc.	%H enc/calc.
[Cu(mni) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (verde)	25.21/24.85	21.75/21.73	2.57/2.60
[Cu(mni) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] (verde)	19.86/20.20	16.91/17.30	2.55/2.11
[Cu(mni) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (azul)	21.75/22.68	25.37/25.84	2.28/2.32
enc= encontrado		calc=calculado	

### 3.1 Espectroscopia infrarroja.

A través de los espectros de infrarrojo se puede observar (figura 3.1) que existe un desplazamiento en las bandas de vibración de  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$  con respecto a las del ligante<sup>42-43</sup>, Tabla 3.2.

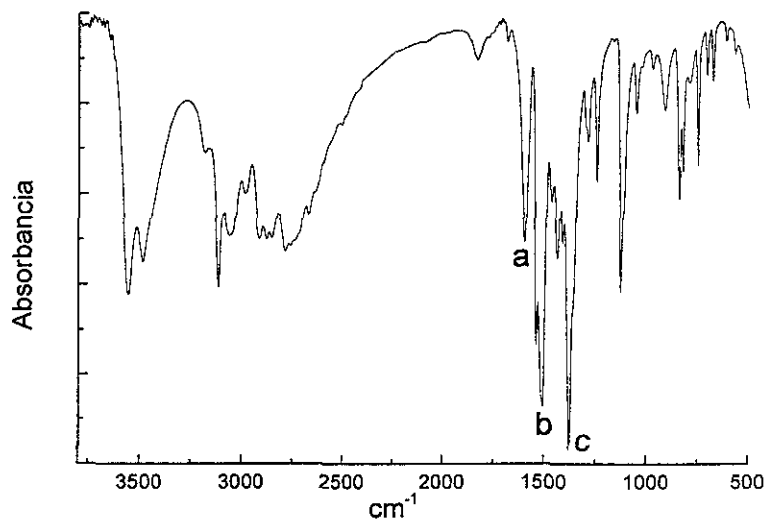


Figura 3.1. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Cu}(\text{mni})_2\text{Br}_2]$ .

Tabla 3.2. Principales bandas de vibración de los espectros de IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) los compuestos de coordinación de mni con Cu(II)

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	$\Delta\nu$
mni	1570	1504	1379	125
$[\text{Cu}(\text{mni})_2\text{Cl}_2]$	1579	1514	1373	141
* $[\text{Cu}(\text{mni})_2\text{Br}_2]$	1596	1507	1369	138
$[\text{Cu}(\text{mni})_2(\text{NO}_3)_2]$	1587	1519	1377	132

\*a, b y c son las posiciones en el espectro de IR (figura 3.1)

En el caso de la vibración de  $\nu(\text{C}=\text{N})$  que en el ligante está en  $1571\text{cm}^{-1}$ , se observa un desplazamiento de los compuestos a mayor energía, y las vibraciones  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ , que en el ligante presenta un  $\Delta\nu= 125\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$ ); en los compuestos obtenidos tienen una diferencia mayor. Los resultados anteriores nos llevan a pensar que el ligante se está coordinando de forma bidentada por uno de los oxígenos del grupo nitro y el N(3) del anillo imidazólico y, que hacen que la molécula de mni pierda su carácter tautomérico, ya que se fijan los enlaces C=N y C-N quedando el protón en el N(1).

Para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{mni})_2(\text{NO}_3)_2]$  no fue posible asignar las bandas debidas a las vibraciones del grupo nitrato por encontrarse en la misma región de las del grupo nitro.

Para el caso del compuesto  $[\text{Cu}(\text{mni})_2\text{Br}_2]$  aparecen bandas en  $3485$  y  $3555\text{cm}^{-1}$ , que se asignaron a interacciones de puentes de hidrógeno de uno de los nitrógenos del anillo imidazólico<sup>37</sup> que como se vio en los antecedentes no aparecen en el ligante.

### 3.2 Espectroscopia electrónica.

La reflectancia difusa es como se le llama a la espectroscopia electrónica cuando se trabaja en estado sólido y nos permite proponer el tipo de geometría que presentan los compuestos. Todos los compuestos presentan una banda de transición  $d \rightarrow d$ , característica de Cu(II) de geometría octaédrica distorsionada<sup>44</sup>, (figura 3.1.2), con las siguientes transiciones:

[Cu(mni) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	14371.07 cm <sup>-1</sup>
[Cu(mni) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	14220.86 cm <sup>-1</sup>
[Cu(mni) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	14521.29 cm <sup>-1</sup>

Las bandas que aparecen por arriba de 21000 cm<sup>-1</sup> son de transferencia de carga.

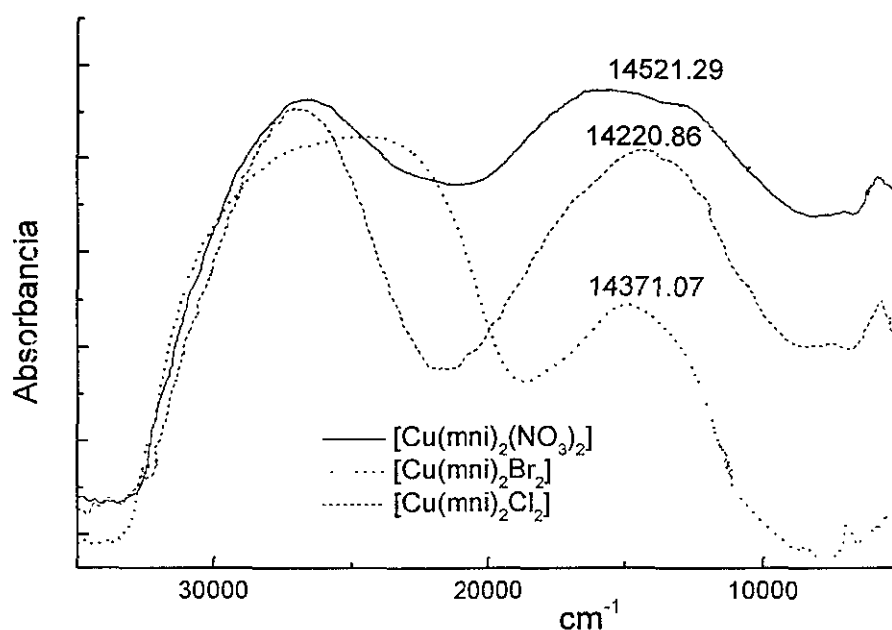


Figura 3.2. Comparación de espectros electrónicos de los compuestos de coordinación obtenidos de mni con Cu(II).

### 3.3 Momento magnético efectivo.

Se midió la susceptibilidad magnética de cada uno de los compuestos, y se calculó el momento magnético efectivo, que nos da información del estado de oxidación del ión metálico, para este caso en el intervalo de 1.7 a 2.1MB<sup>45</sup>, tabla 3.3, que corresponde a Cu(II) con un electrón desapareado con geometría octaédrica. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en la espectroscopia electrónica.

Tabla 3.3 Momento magnético efectivo de los compuestos de coordinación de mni con Cu(II)

Compuesto	$\mu_{\text{eff}}$ (M.B.)
[Cu(mni) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	1.86
[Cu(mni) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	1.72
[Cu(mni) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.88

### 3.4. Rayos-X del compuesto [Cu(mni)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>].

En este trabajo se obtuvo la estructura de rayos-X del compuesto [Cu(mni)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>], el cual presenta una geometría octaédrica como lo muestra la figura 3.3. Los datos cristalográficos pueden consultarse en el anexo II. El Cu(II) se coordina al N(3) (Cu-N(3) = 1.96Å) del anillo imidazólico y al O(2) (2.58Å) del grupo nitro formando un anillo quelato con un ángulo de 71.92°.

Al compararlo con su análogo  $[\text{Cu}(\text{mni})_2\text{Cl}_2]^{39}$  se observó que las distancias Cu-N(3) de 1.98Å y Cu-O(2) de 2.60Å son similares y el ángulo del quelato es ligeramente mayor (74.8°). Esta diferencia se debe a la sustitución de cloruros en vez de bromuros donde las distancias Cu-Br(1) y Cu-Br(1)#1 de 2.449Å, son más largas que las distancias Cu-Cl(1) y Cu-Cl(1)#1 de 2.307Å. Tabla 3.4.

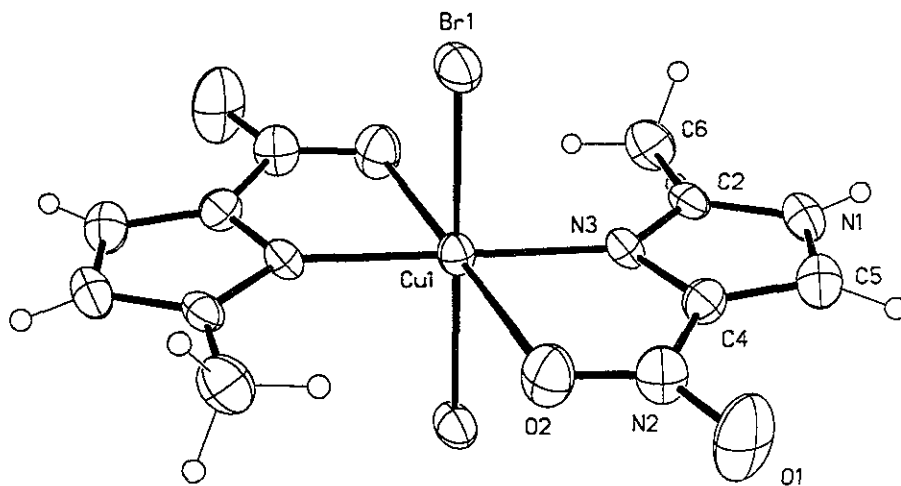


Figura 3.3. Estructura de rayos-X de la molécula  $[\text{Cu}(\text{mni})_2\text{Br}_2]$

Tabla 3.4. Principales longitudes y ángulos de compuesto  $[\text{Cu}(\text{mni})_2\text{Br}_2]$ .

Longitud de enlace	Å	Ángulo de enlace	(°)
Cu(1)-N(3)	1.967(3)	N(3)-Cu(1)-O(2)	71.92(13)
Cu(1)-O(2)	2.586(3)	Br(1)#1-Cu(1)-Br(1)	180.0(11)
Cu(1)-Br(1)	2.4499(5)		
Cu(1)-Br(1)#1	2.4499(5)		

Al igual que en ligante mni, la molécula de  $[\text{Cu}(\text{mni})_2\text{Br}_2]$  se empaqueta en forma de hojas sin contacto alguno sobre el eje b (figura 3.4), formando en esta ocasión dos tipos de puentes de hidrógeno: un puente con el protón del N(1) de anillo imidazólico y un bromo (el más fuerte de 2.494Å), y el otro con el protón del C(5) del mismo anillo con otro bromo.

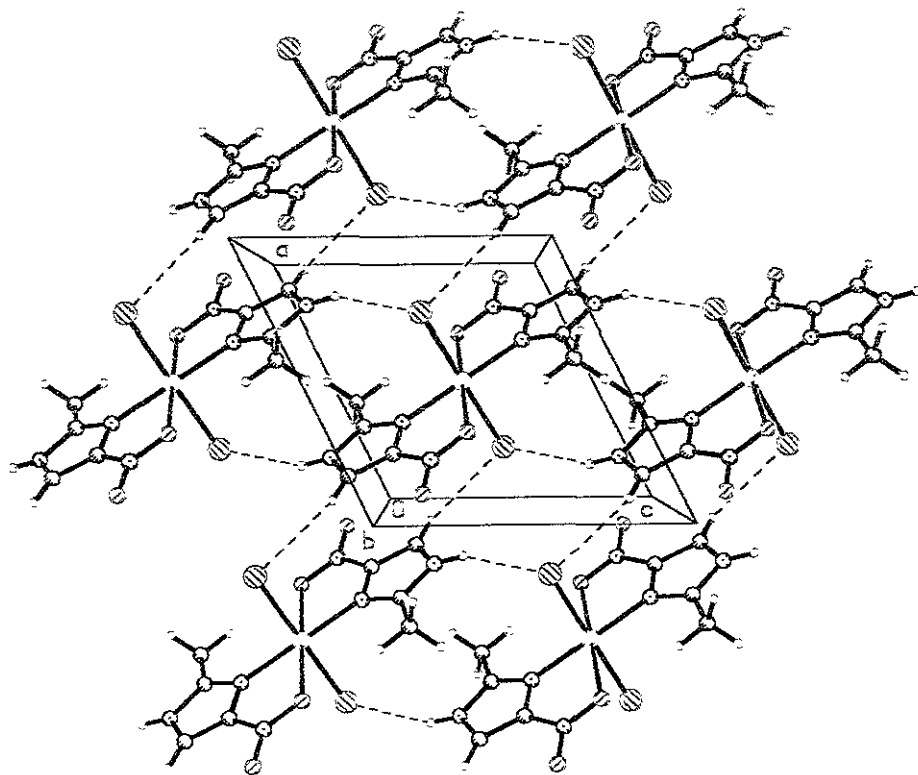


Figura 3.4. Celda unitaria de la molécula  $[\text{Cu}(\text{mni})_2\text{Br}_2]$



#### 4. Resultados y Discusión de los compuestos de coordinación obtenidos con el metronidazol (emni).

Se obtuvieron siete compuestos de coordinación que se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Análisis elemental de los compuestos de coordinación con emni

Compuesto (color)	%C enc./calc.	%N enc./calc.	%H enc/calc.
[Cu(emni) <sub>2</sub> μCl(Cl)] <sub>2</sub> (verde)	28.45/28.10	16.66/16.38	3.18/3.53
[Cu(emni) <sub>2</sub> μCl(H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> Cl (azul)	30.19/30.23	17.37/17.62	4.12/4.22
[Cu(emni) <sub>2</sub> μBr(Br)] <sub>2</sub> (verde)	25.46/25.54	14.48/14.86	3.15/3.56
[Cu(emni) <sub>μ</sub> (OAc) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (verde)	34.14/34.05	11.78/11.91	4.26/4.29
[Co(emni) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (azul)	30.59/30.52	17.63/17.80	3.87/3.84
[Zn(emni) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (blanco)	30.19/30.11	17.94/17.55	3.93/3.79
[Zn(emni) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] H <sub>2</sub> O (blanco)	26.51/26.85	15.17/15.63	3.30/3.37
enc= encontrado		calc=calculado	

En la espectroscopia infrarroja todos los compuestos presentan un comportamiento similar en la banda asignada a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  se desplaza a mayor energía<sup>42</sup> con respecto a la del ligante emni ( $1535\text{cm}^{-1}$ ), tabla 4.2. Originalmente se encuentra una deslocalización de los dobles enlaces en el anillo imidazólico con el grupo nitro, al coordinarse el ión metálico al N(3) el enlace C-N adquiere mayor carácter de doble enlace, disminuyendo la deslocalización. El  $\Delta\nu$  ( $\sim 105$ ) del grupo nitro no varía significativamente con respecto al del ligante o disminuye ligeramente, por lo que se propone que no participa en la coordinación.

Tabla 4.2. Principales bandas de vibración de los espectros de IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) para los compuestos de coordinación de emni

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$
emni	1535	1474	1369
$[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{Cl})]_2$	1552	1474	1388
$[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$	1557	1480	1390
$[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Br}(\text{Br})]_2$	1556	1482	1375
$[\text{Cu}(\text{emni})\mu(\text{OAc})_2]_2$	1549	1476	1370
$[\text{Co}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$	1545	1476	1388
$[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$	1546	1477	1389
$[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1561	1484	1388

En el espectro electrónico la banda que se observa por arriba de  $2000\text{cm}^{-1}$  es de transferencia de carga en todos los compuestos de coordinación que se obtuvieron.

#### 4.1 Compuestos $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{Cl})]_2$ y $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$ .

De la misma reacción de síntesis de emni con  $\text{CuCl}_2$  se obtuvieron dos compuestos,  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{Cl})]_2$  de color verde y  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$  de color azul. A continuación se describe la caracterización de ambos compuestos.

En el espectro de infrarrojo (figura 4.1) las vibraciones **a** de  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ , presentan un  $\Delta\nu$  de  $105\text{cm}^{-1}$  en emni, con el compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{Cl})]_2$  del  $\Delta\nu$  es de  $96\text{cm}^{-1}$  y con el compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$  es de  $90\text{cm}^{-1}$ , debido a la formación de puentes de hidrógeno con uno de los oxígenos del grupo nitro<sup>42</sup>.

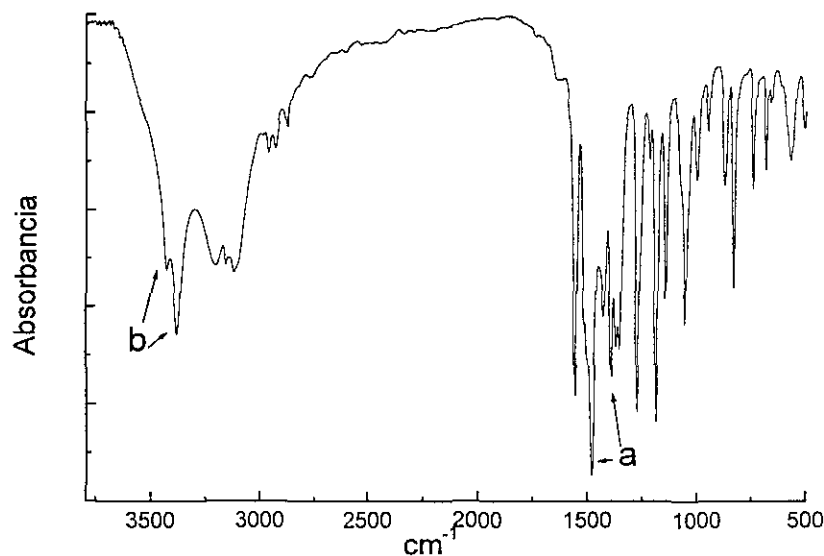


Figura 4.1. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$ .

Por arriba de  $3300\text{cm}^{-1}$  se presentan bandas de vibración que en el ligante no aparecen, para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$  se observa un desdoblamiento de la banda de vibración **b** que se debe al tipo de puentes de hidrógeno que se están formando, en este caso con el grupo  $\text{OH}$ <sup>43</sup>.

Estos compuestos presentan diferentes espectros electrónicos, como lo muestra la figura 4.2. El compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{Cl})]_2$  tiene una transición electrónica en  $12,434\text{cm}^{-1}$  que se encuentra en la región esperada para una geometría de bipirámide trigonal y un  $\mu_{\text{eff}}$  de 1.92 M.B.;  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$  presenta una banda más ancha que el anterior con una transición electrónica en  $15,000\text{cm}^{-1}$  característico de una geometría de pirámide de base cuadrada y presentan un  $\mu_{\text{eff}}$  de 1.70 M.B.<sup>44-45</sup>.

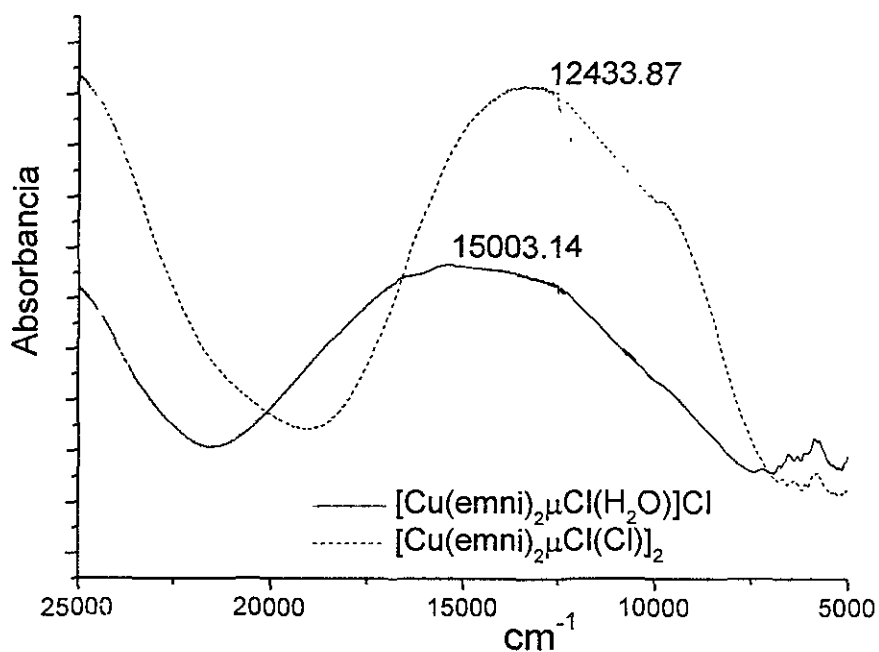


Figura 4.2. Espectros electrónicos de los compuestos  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{Cl})]_2$  y  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$ .

### Rayos-X del compuesto $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{Cl})]_2$ .

En un trabajo previo se sintetizó el compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{Cl})]_2$  de color verde, (figura 4.3) y se obtuvo su estructura de rayos-X. La geometría alrededor del átomo de cobre es de una bipirámide trigonal, con tres átomos de cloro ecuatoriales y dos moléculas del imidazol en posición axial, con dos cloros en la esfera de coordinación, uno terminal ( $2.30\text{\AA}$ ), tabla 4.3, y el otro puenteadando a los cobres ( $2.42\text{\AA}$ ). Las dos moléculas imidazolicas están enlazadas con el cobre a través del nitrógeno (3) del imidazol<sup>39</sup>.

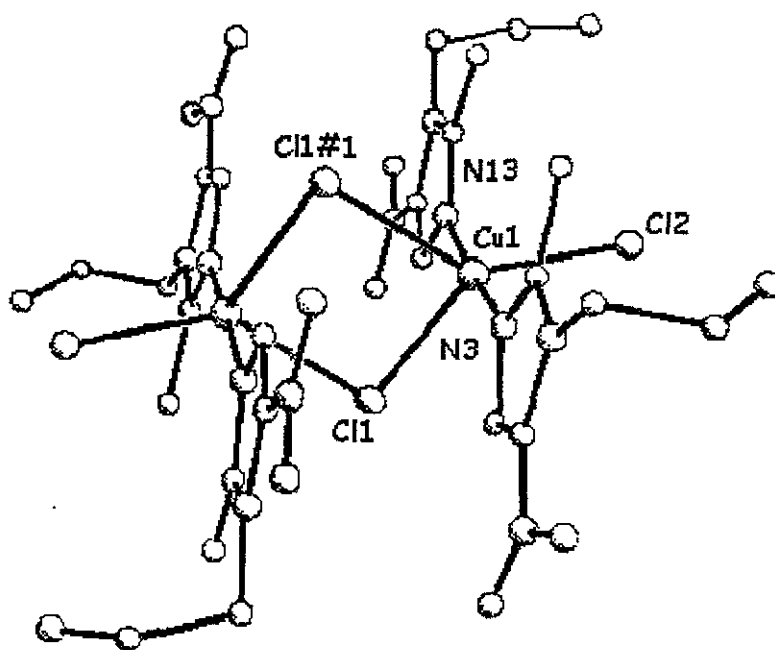
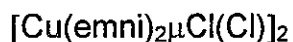


Figura 4.3. Estructura de rayos-X de  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{Cl})]_2$ .

Dos de los ángulos Cl-Cu-Cl son similares (134.5° y 135.3°), y el tercer ángulo que corresponde al puente de cloro es de 90.2°, sumando 360° los ángulos de la base. El ángulo N(3)-Cu(1)-N(13), de 175.4°, está ligeramente fuera de los 180° que se esperaría para esta geometría.

Tabla 4.3. Principales distancias y ángulos de enlace del compuesto



Distancias de enlace	(Å)	Ángulos de enlace	(°)
Cu(1)-Cl(2)	2.297(2)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	134.5(1)
Cu(1)-Cl(1)	2.418(1)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(1)#1	90.2(1)
Cu(1)-Cl(1)#1	2.619(1)	Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)#1	135.3(1)
Cu(1)-N(3)	1.993(4)	N(3)-Cu(1)-N(13)	175.4(2)
Cu(1)-N(13)	2.002(4)	Cl(2)-Cu(1)-N(3)	90.1(1)
		Cl(2)-Cu(1)-N(13)	89.0(1)

#### Rayos-X del compuesto $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$ .

En esta investigación se obtuvo la estructura de rayos-X del compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$  de color azul, que presenta una geometría de pirámide de base cuadrada como se muestra en la figura 4.4. Los datos cristalográficos pueden consultarse en el anexo III.

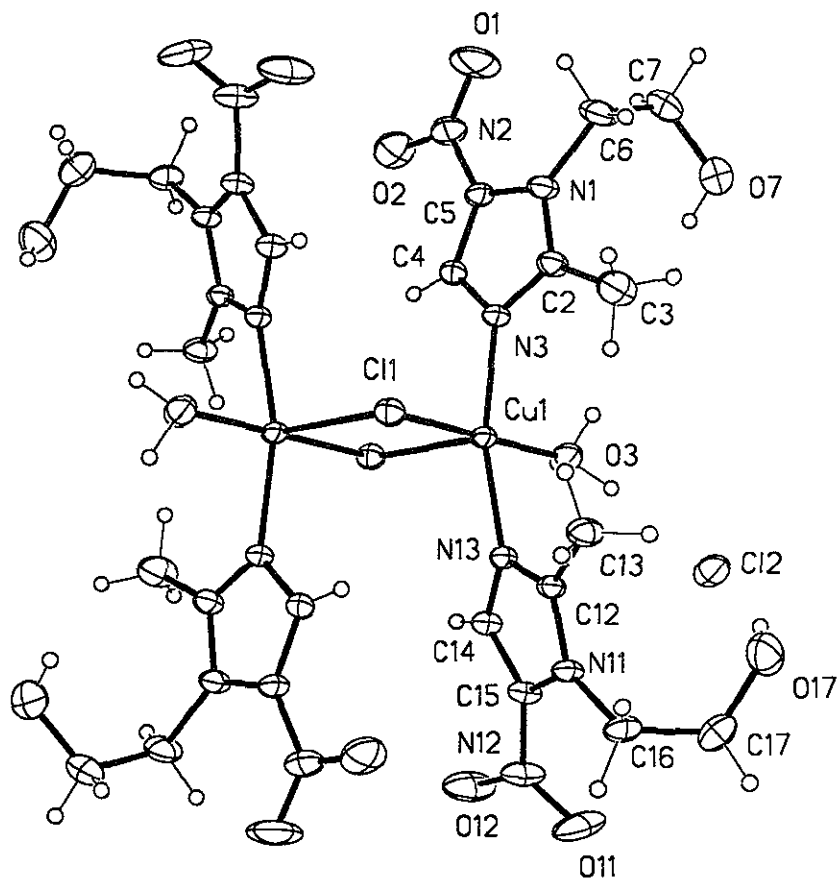


Figura 4.4. Estructura de rayos-X del compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$

A diferencia del  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{Cl})]_2$ , hay ahora una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  en lugar del  $\text{Cl}(2)$ .

La base de la pirámide está muy distorsionada, tabla 4.4, y está formada por el  $\text{O}(3)$  ( $1.993\text{\AA}$ ) de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}(1)$  ( $2.28\text{\AA}$ ) del puente y los nitrógenos  $\text{N}(3)$  ( $1.991\text{\AA}$ ) y  $\text{N}(13)$  ( $1.996\text{\AA}$ ), en la posición apical se encuentra el otro  $\text{Cl}(1)\#1$  del puente con una distancia de  $2.63\text{\AA}$ . Los ángulos son cercanos a  $90^\circ$ .

Tabla 4.4. Principales distancias (Å) y ángulos(°) de enlace de la molécula  
 $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$

Distancias de enlace	(Å)	Ángulos de enlace	(°)
Cu(1)-Cl(1)	2.281(6)	Cl(1)-Cu(1)-N(3)	90.46(6)
Cu(1)-N(3)	1.991(17)	N(3)-Cu(1)-O(3)	89.07(8)
Cu(1)-N(13)	1.996(17)	O(3)-Cu(1)-N(13)	86.07(7)
Cu(1)-O(3)	1.993(18)	N(13)-Cu(1)-Cl(1)	93.78(5)
Cu(1)-Cl(1)#1	2.630(6)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(1)#1	92.10(19)
		N(13)-Cu(1)-N(3)	163.33(8)
		Cl(1)-Cu(1)-O(3)	177.77(7)

La distancia Cu(1)-Cl(1) puente de 2.28Å es mucho más corta que la observada en la estructura de bipirámide trigonal (2.418Å), Las distancias Cu-N imidazólicas no varían significativamente en ambas geometrías.

En ambos compuestos el ángulo Cl(1)-Cu(1)-Cl(1)#1 es similar (90.2° y 90.46°), pese a que en la BPT ambos cloros están en el plano ecuatorial y en la PBC un átomo de cloro está en la posición apical y el otro en el plano ecuatorial.



El Cl(2) que está fuera de la esfera de coordinación, figura 4.5, forma puentes de hidrógeno con dos moléculas de H<sub>2</sub>O provenientes de dos dímeros distintos, con una distancia Cl···H en el intervalo de 2.15 a 2.30Å, este cloro a su vez forma puentes de hidrógeno, con los OH de los hidroxietilos (2.27Å) de los mismos dímeros.

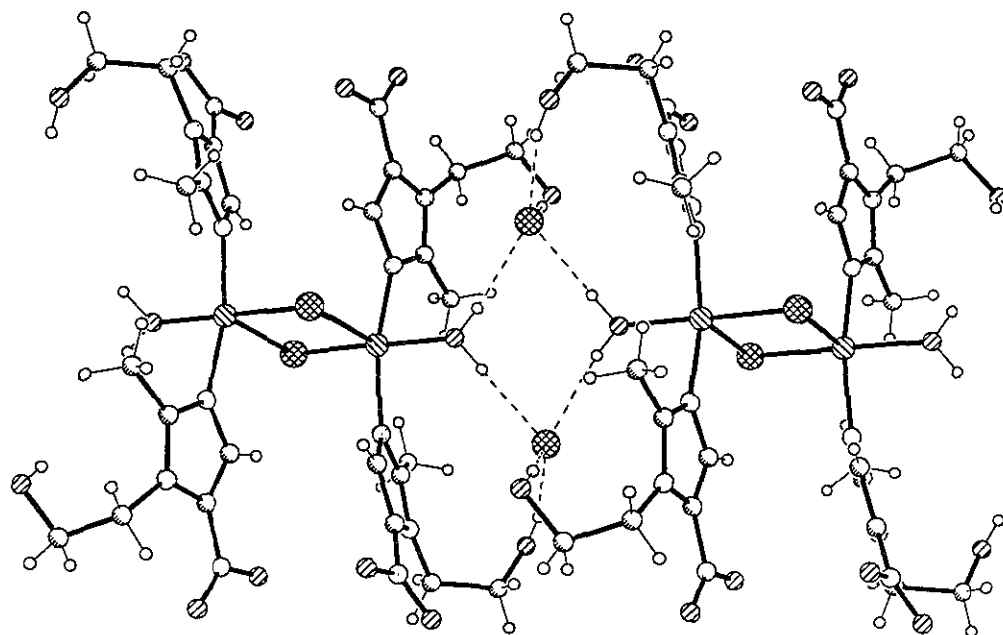


Figura 4.5. Puentes de hidrógeno que forma el compuesto  
 $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$ .

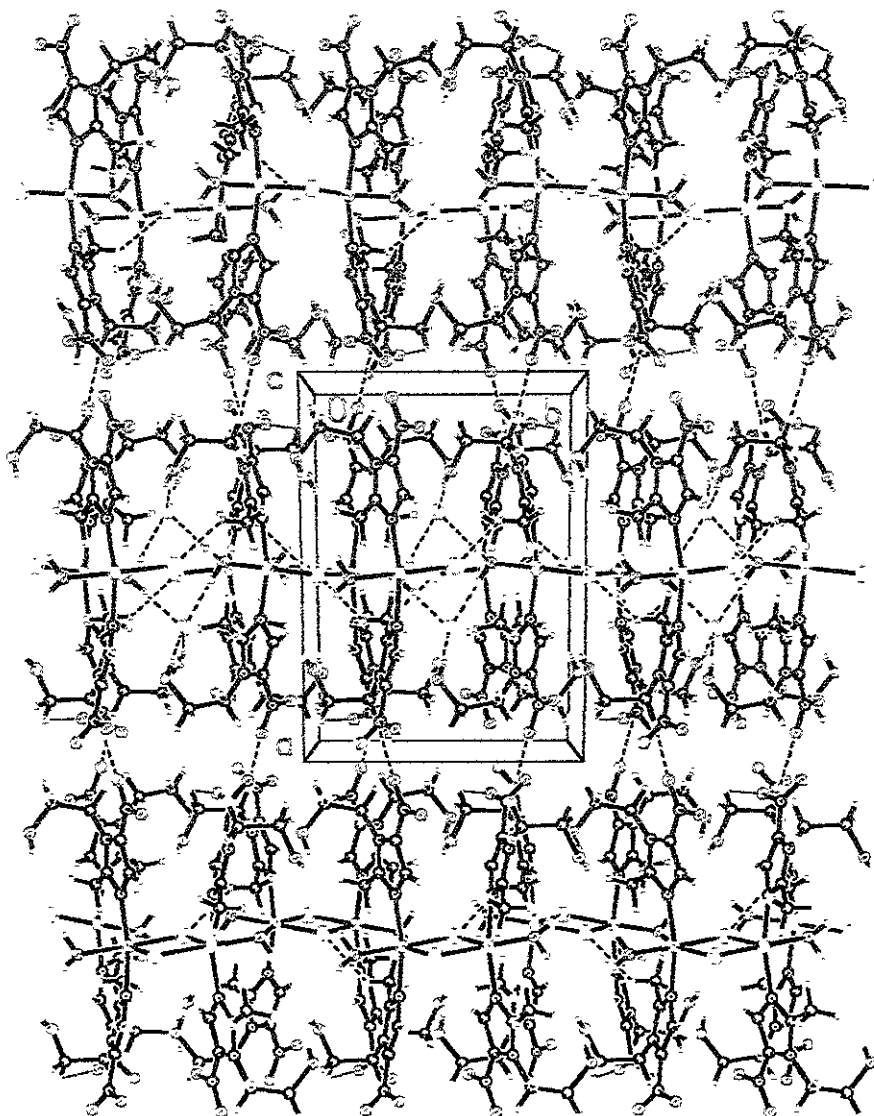


Figura 4.6. Empaquetamiento de la molécula  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$ .

La figura 4.6 muestra que la molécula tiene un empaquetamiento en forma de cadenas sobre el eje b de la celda y se observa un contacto débil intercadenas entre el H del C(6) y el O(1) del grupo nitro, (2.42Å), similar al que se observa en el ligante emni, dando un arreglo supramolecular monodimensional en forma de planos que interaccionan entre sí.

## 4.2. Compuesto $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Br}(\text{Br})]_2$ .

El espectro de infrarrojo es semejante al del compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$  en la región de los  $3000\text{ cm}^{-1}$ , ya que también presenta puentes de hidrógeno.

Como en los compuestos anteriores se tienen sus geometrías por difracción de rayos-X, en este caso se observó que el espectro electrónico del compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Br}(\text{Br})]_2$ , figura 4.7, presenta una transición electrónica en  $15,239\text{ cm}^{-1}$  y un momento magnético efectivo de  $1.71\text{ M.B}^{45}$ . similar al compuesto de  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$ , por lo que se propone que también presenta una geometría de pirámide de base cuadrada. Su desplazamiento a mayor energía se debe a la presencia del bromuro en la esfera de coordinación del Cu(II).

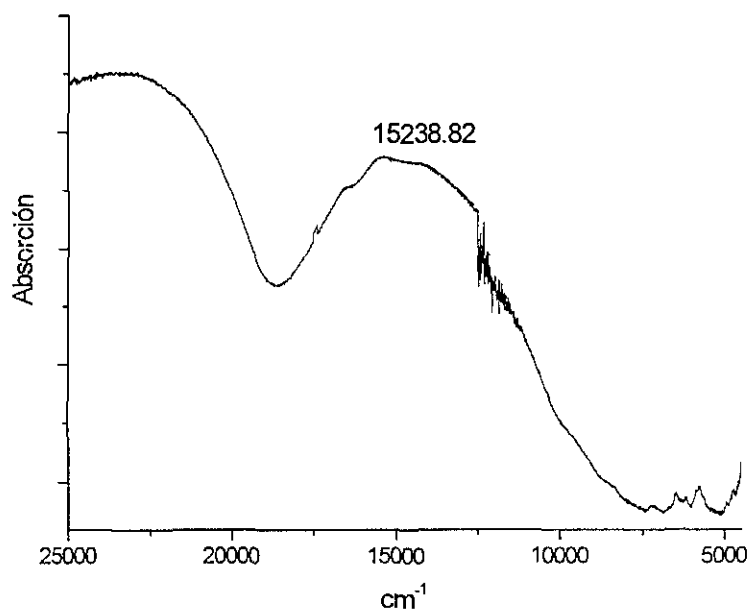


Figura 4.7. Espectro electrónico del compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Br}(\text{Br})]_2$ .

### 4.3. Compuesto $[\text{Cu}(\text{emni})\mu(\text{OAc})_2]_2$ .

Para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})\mu(\text{OAc})_2]_2$ , en el espectro de infrarrojo (figura 4.8), se observan con una gran intensidad las bandas de vibración  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  en  $1620\text{cm}^{-1}$  **a** y  $1429\text{cm}^{-1}$  **b**, respectivamente, características de las vibraciones de acetatos con un  $\Delta\nu$  de  $191\text{cm}^{-1}$ , que está dentro del intervalo de acetatos coordinados al ión metálico en forma de puente<sup>42</sup>.

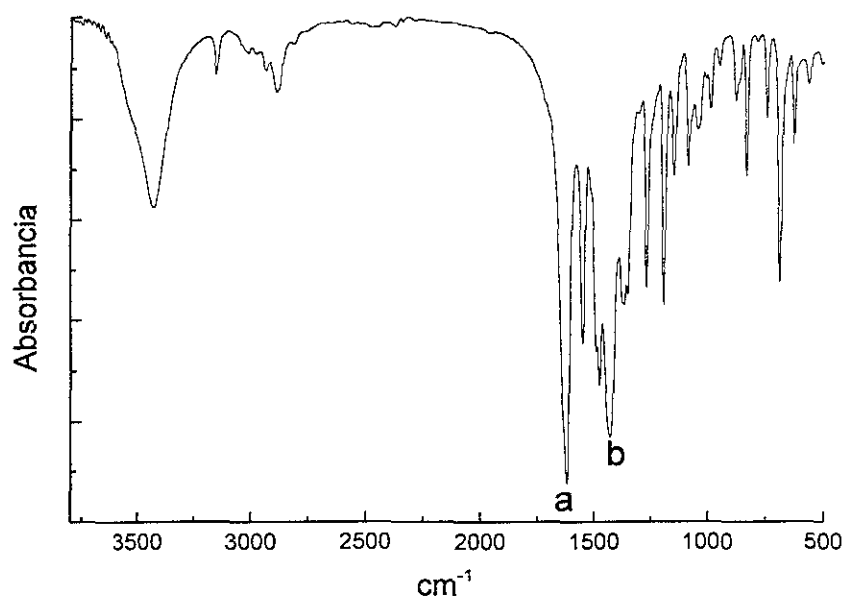


Figura 4.8 Espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})\mu(\text{OAc})_2]_2$ .

El espectro electrónico de este compuesto presenta una transición electrónica en  $14,000\text{cm}^{-1}$  (figura 4.9); que corresponde a una geometría de una pirámide de base cuadrada<sup>44</sup>, sin embargo es ligeramente diferente al compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$ , ya que existe una interacción Cu-Cu como lo muestra la difracción de rayos-X y su momento magnético  $\mu_{\text{eff}} = 1.52 \text{ M.B}^{\text{45}}$ .

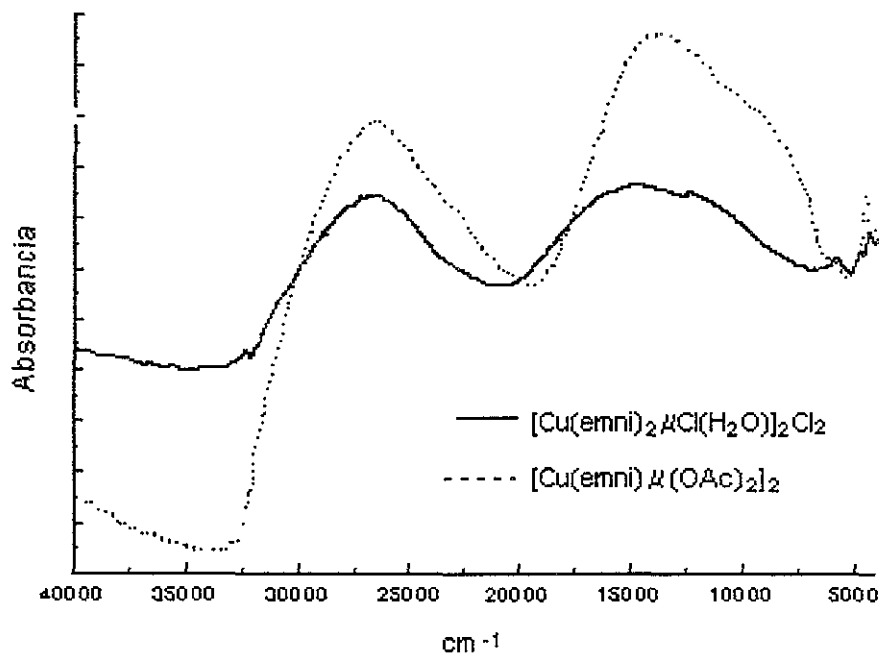


Figura 4.9. Espectros electrónicos de los compuestos  $[\text{Cu}(\text{emni})\mu(\text{OAc})_2]_2$  y  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$ .

#### Rayos-X del compuesto $[\text{Cu}(\text{emni})\mu(\text{OAc})_2]_2$ .

La estructura de este compuesto, figura 4.10 también es dinuclear. Los átomos de cobre se encuentran en una geometría de pirámide de base cuadrada con los ligantes imidazólicos en posición apical Cu(1)-N(3) con una longitud mayor ( $2.166\text{\AA}$ ) que la observada para los compuestos diméricos con puentes de cloruro debida a la interacción Cu-Cu ( $2.65\text{\AA}$ ) (tabla 4.10), similares a las observadas en complejos semejantes<sup>46</sup>. Los ángulos O-Cu-N(3) están en el intervalo de  $96.7$  a  $95.5^\circ$ , con una pequeña deformación de los  $90^\circ$ .

Los oxígenos de los acetatos están coordinados con distancias de 1.97 a 1.98Å, los ángulos O-Cu-O son prácticamente de 90° por lo que el plano es casi cuadrado. Los datos cristalográficos pueden consultarse en el anexo IV.

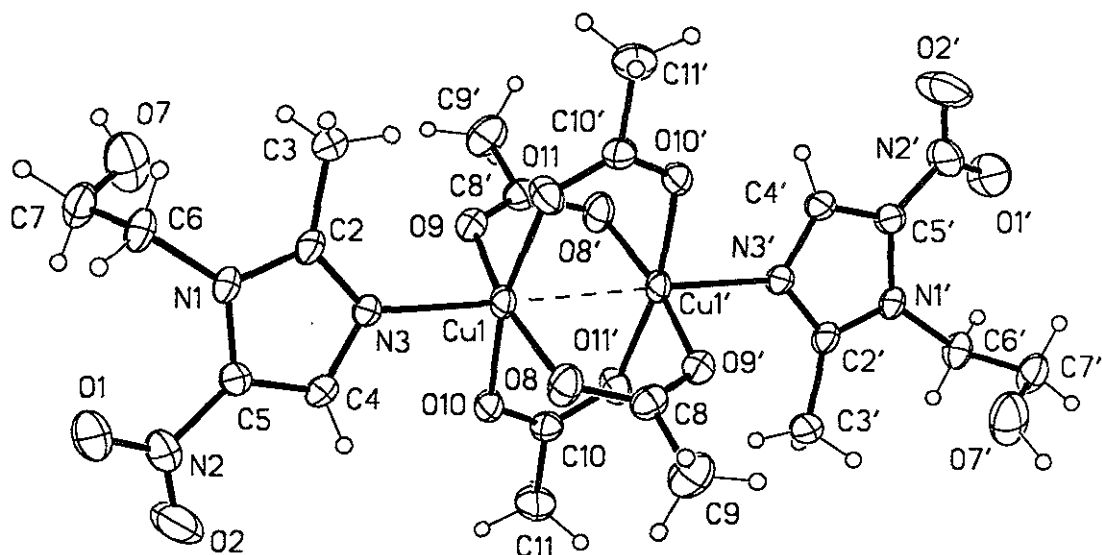


Figura 4.10. Estructura de la molécula de  $[Cu(emni)\mu(OAc)_2]_2$

Tabla 4.10. Principales longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace del compuesto  $[Cu(emni)\mu(OAc)_2]_2$ .

Longitud de enlace	Å	Ángulo	(°)
Cu(1)-N(3)	2.166(5)	O(11)-Cu(1)-O(9)	89.6(2)
Cu(1)-Cu(1)#1	2.648(15)	O(11)-Cu(1)-Cu(1)#1	81.75(14)
Cu(1)-O(9)	1.972(5)	O(9)-Cu(1)-O(8)	167.7(2)
Cu(1)-O(10)	1.981(5)	O(9)-Cu(1)-O(10)	91.6(2)
Cu(1)-O(8)	1.978(5)	O(11)-Cu(1)-N(3)	96.7(2)
Cu(1)-O(11)	1.967(5)	O(8)-Cu(1)-N(3)	95.5(2)

El O(7) del OH está deslocalizado entre dos posiciones con una ocupación de 40/60 dado que el O(7) tiene suficientes grados de libertad para ocupar dos posiciones diferentes, cada hidrógeno de las posiciones deslocalizadas puentea dos oxígenos de dos acetatos diferentes, figura 4.11, que están a 90°, uno de los puentes está a 1.85Å y el otro a 2.09Å. Formando hélices que están dentro de un eje helicoidal.

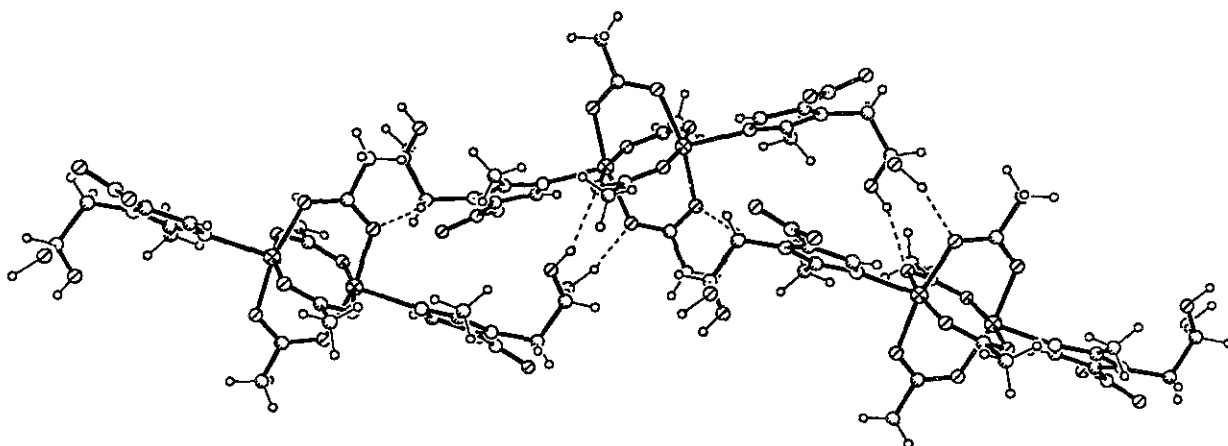


Figura 4.11. Formación de puentes de hidrógeno de la molécula  
 $[\text{Cu}(\text{emni})\mu(\text{OAc})_2]_2$

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

El grupo nitró no participa, ya que está localizado en las posiciones exteriores de la hélice por lo que no forma puentes, contrariamente a lo observado en la difracción de rayos-X del ligante y de los compuestos con cloruro.

Cada hélice está sobre el eje c y se encuentra paralelo al vecino sin que haya interacciones por puentes de hidrógeno significativos entre las cadenas, figura 4.12, dando lugar también a una estructura supramolecular monodimensional.

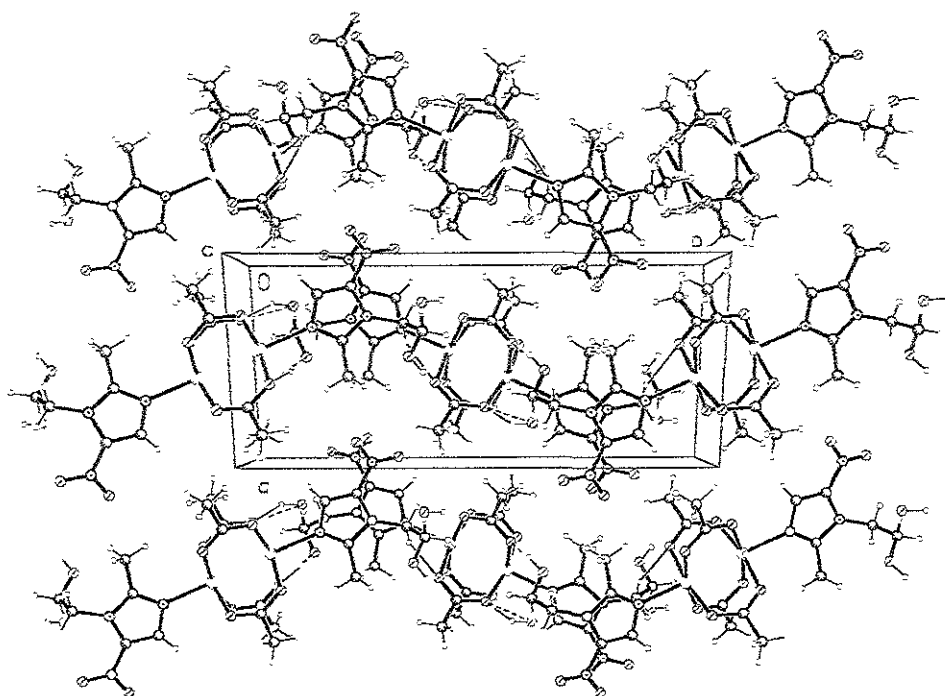


Figura 4.12. Celda unitaria del compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})\mu(\text{OAc})_2]_2$ .

Las hélices de la siguiente capa se acomodan entre las hélices de la capa superior dando lugar a un empaquetamiento muy eficiente, sin interacciones significativas. Figura 4.13.

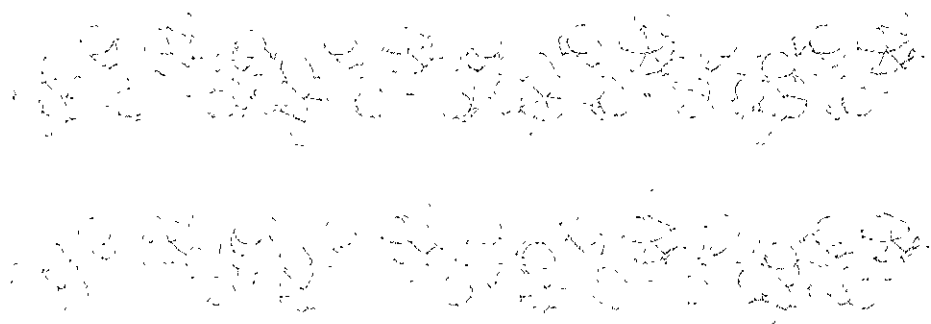


Figura 4.13. Empaquetamiento del compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})\mu(\text{OAc})_2]_2$ .



#### 4.4. Características del compuesto $[\text{Co}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$ .

En particular el espectro de infrarrojo (figura 4.14) presenta una banda de vibración compuesta muy fina e intensa en  $3552\text{cm}^{-1}$  a que probablemente se deba a puentes de hidrógeno con el grupo OH y el grupo nitro<sup>43</sup>.

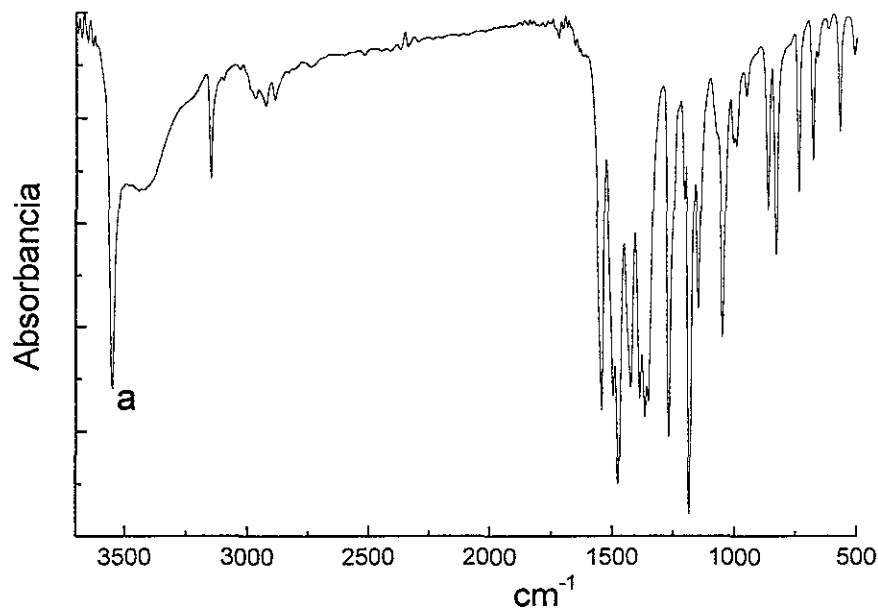


Figura 4.14. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Co}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$ .

Este compuesto presenta un momento magnético  $\mu_{\text{eff}} = 4.52 \text{ MB}^{45}$ , el cual es para cobalto  $d^7$  con estado de oxidación dos, y una geometría tetraédrica, donde se observan las transiciones  $\nu_3$  en  $16061\text{cm}^{-1}$  y  $\nu_2$  en  $7369\text{cm}^{-1}$  (figura 4.15)<sup>44</sup>. La transición  $\nu_1$  está fuera del intervalo en el que trabaja el aparato. La banda  $\nu_2$  se desdobra dada la distorsión de la geometría tetraédrica del átomo de  $\text{Co}(\text{II})$ .

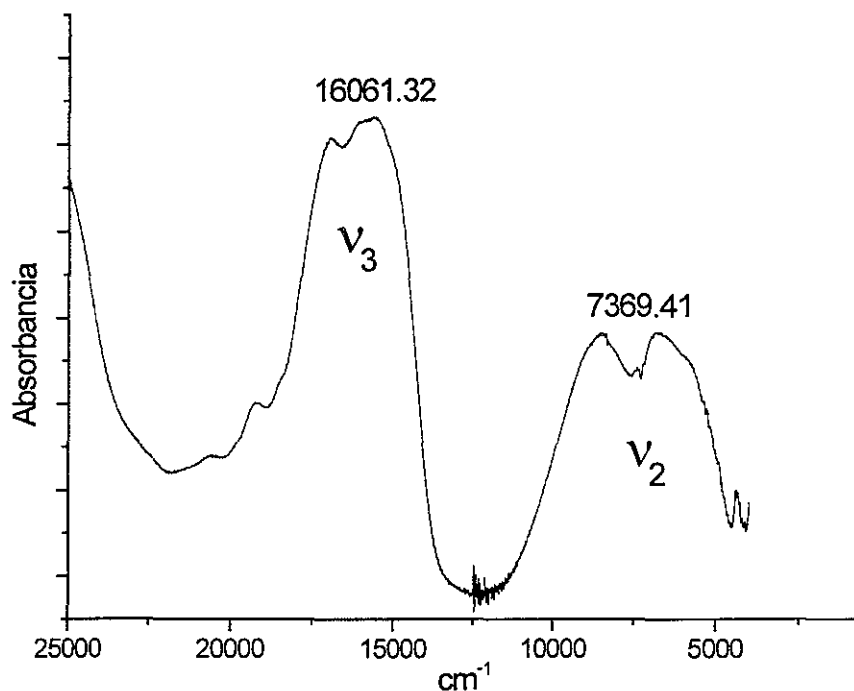


Figura 4.15. Espectro electrónico del compuesto  $[\text{Co}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$ .

#### Rayos-X del compuesto $[\text{Co}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$ .

El compuesto de cobalto en su estructura cristalográfica presenta una geometría tetraédrica (figura 4.16) como se observó por espectroscopia electrónica. El ángulo  $\text{Cl}(1)\text{-Co}(1)\text{-Cl}(2)$  está muy abierto ( $120.4^\circ$ ), todos los demás se encuentran en un intervalo entre  $103.2^\circ$  a  $111.9^\circ$ , muy probablemente por repulsiones entre los cloruros. El ángulo entre los dos imidazoles es de  $87.9^\circ$ , muy cercano a  $90^\circ$ . Los datos cristalográficos pueden consultarse en el anexo V.

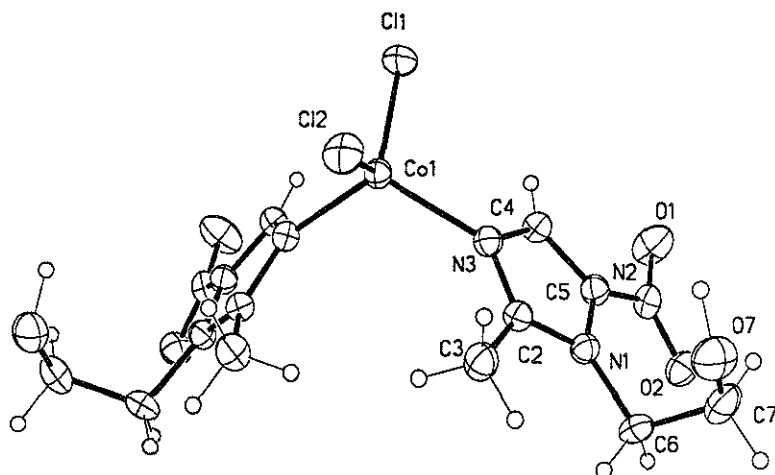


Figura 4.16. Estructura de rayos-x del compuesto de  $[\text{Co}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$ .

El primer puente de hidrógeno que se forma es simétrico entre un O de un grupo nitro y un H del C(7) ( $2.42\text{\AA}$ ) con un centro de inversión dando una cadena en un arreglo de zigzag. Figura 4.17.

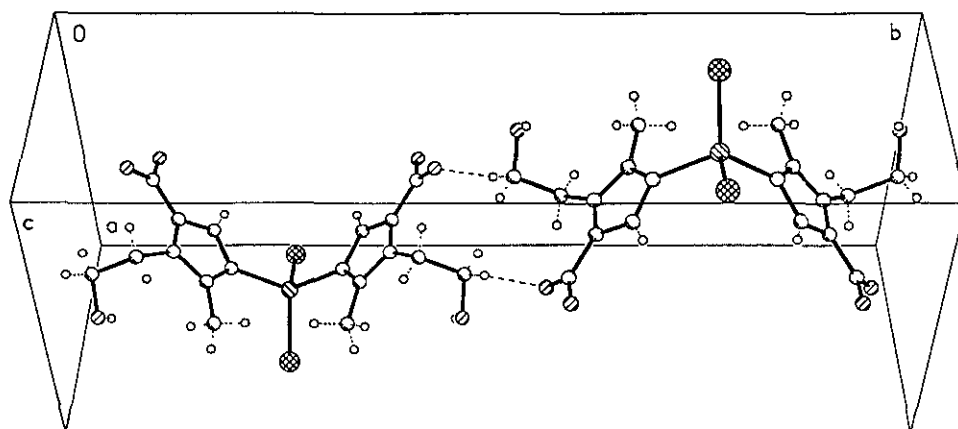


Figura 4.17. Puentes de hidrógeno de la molécula  $[\text{Co}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$ .

La celda ortorrómbica presenta un arreglo supramolecular bidimensional en forma de pliegues, a diferencia de los compuestos anteriores, figura 4.18. Los contactos intercadenas se dan entre el cloruro y el protón del C(4) del imidazol (2.87Å), es un doble puente ya que el mismo cloruro puentea con dos C(4). Otro puente intercadenas es el de el O del grupo nitro con el H del hidroxilo (2.16Å).

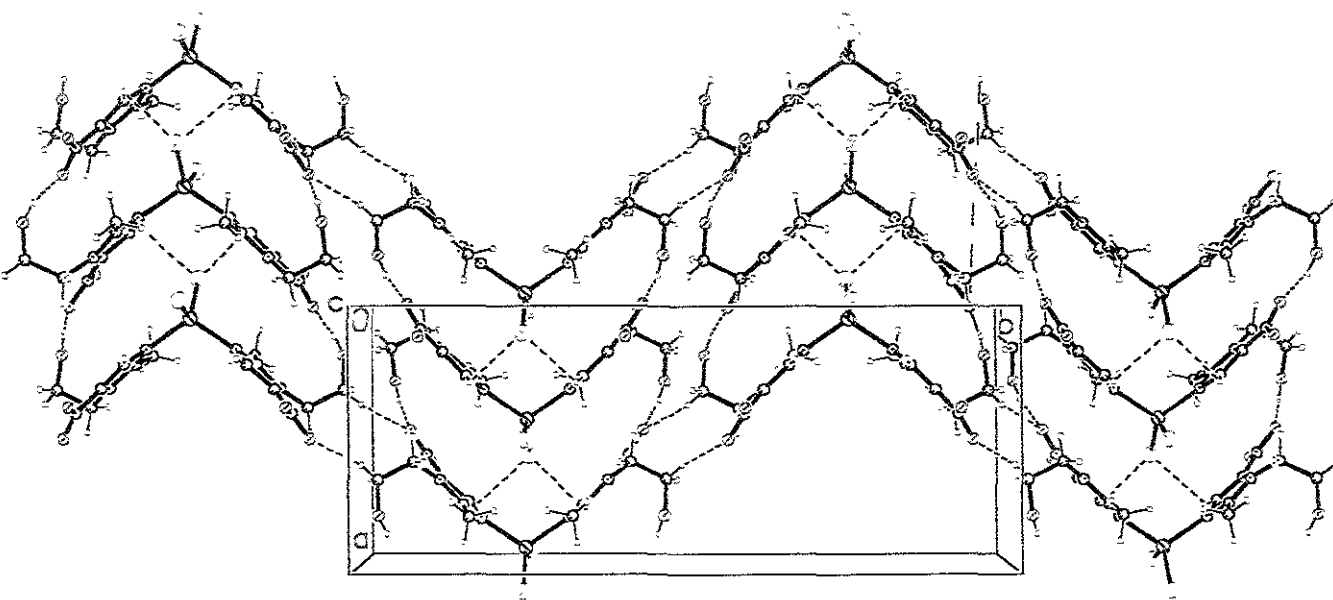


Figura 4.18. Celda unitaria de la molécula de  $[\text{Co}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$ .

#### 4.5. Compuestos $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

El espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$  es análogo al espectro del compuesto de cobalto. A diferencia de estos, el compuesto  $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  que presenta una banda de vibración ancha **a** que está en la región de  $3000\text{cm}^{-1}$ , figura 4.19, debido a otro tipo de puentes de hidrógeno que se forman por la presencia del  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>43</sup>.

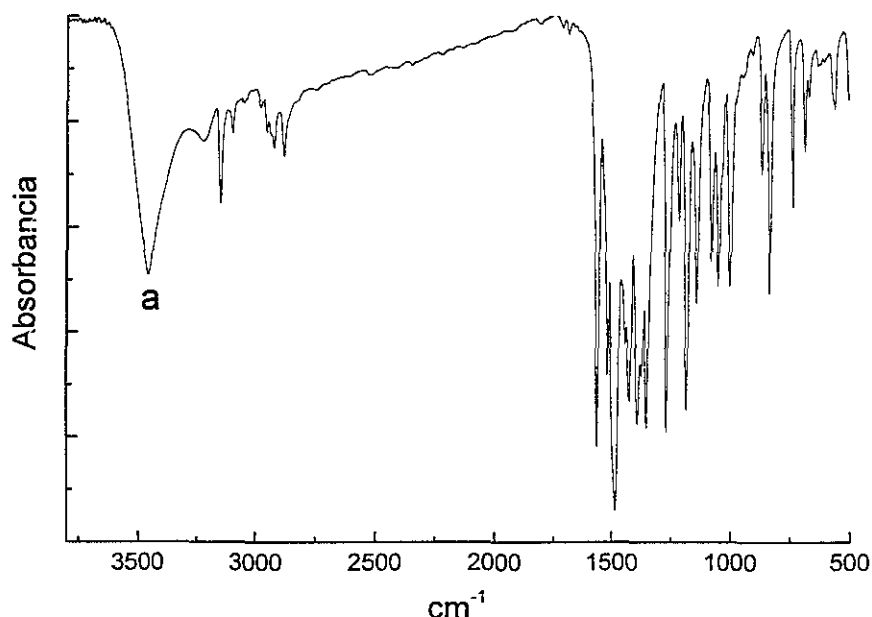


Figura 4.19. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

#### Rayos-X del compuesto $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$ .

El Zn(II) presenta en este compuesto una geometría tetraédrica deformada (figura 4.20) pero no como en el caso del compuesto con Co(II), ya que el ángulo más pequeño es de  $104.7^\circ$  y el más grande es de  $115.9^\circ$ . Las distancias  $\text{Zn}(1)\text{-Cl}(1)=2.238\text{\AA}$  y  $\text{Zn}(1)\text{-Cl}(2)=2.223\text{\AA}$  son similares a las reportadas en otros complejos<sup>47</sup> así como  $\text{Zn}(1)\text{-N}(1)=2.032\text{\AA}$  y  $\text{Zn}(1)\text{-N}(13)=2.045\text{\AA}$ <sup>48-49</sup>. Los datos cristalográficos pueden consultarse en el anexo VI.

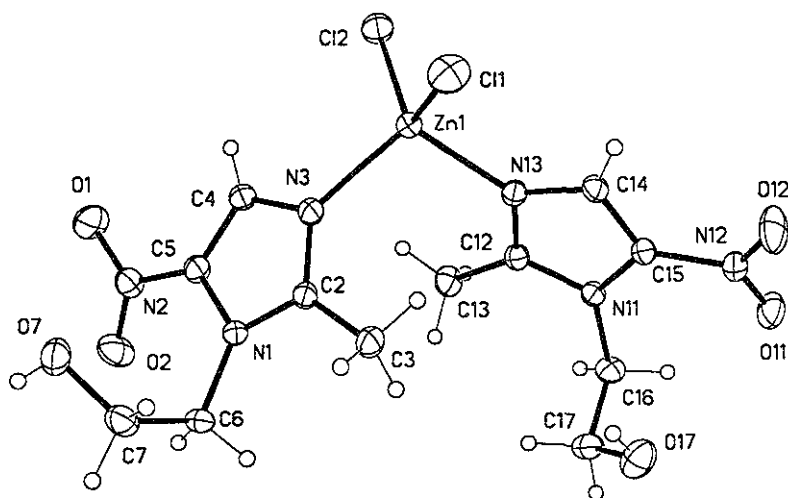


Figura 4.20. Estructura cristalográfica de la molécula de  $[Zn(emni)_2Cl_2]$ .

Forma cadenas helicoidales a través de dos tipos de puentes de hidrógeno del grupo hidroxilo con el oxígeno del OH de otra molécula vecina ( $1.95\text{\AA}$ ), que es un tipo de puente común en la molécula del agua, no así son los complejos de coordinación, donde el ángulo de  $154^\circ$ , alejándose de  $180^\circ$ , pero todavía es favorable. Figura 4.21.

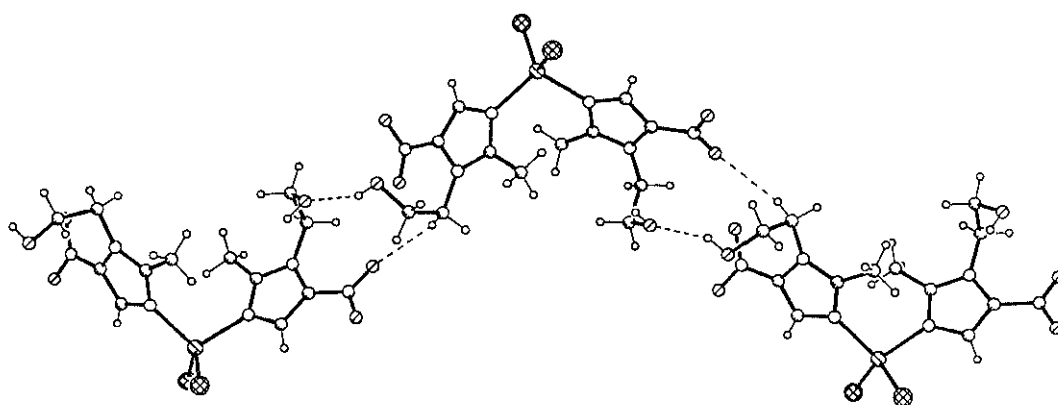


Figura 4.21. Principales puentes de hidrógeno que se forman en la molécula de  $[Zn(emni)_2Cl_2]$

Hay otro puente mucho más débil (figura 4.21) que involucra a un oxígeno del grupo nitro con el protón del C(6), con una distancia de 2.57Å, este puente también se presenta en el ligante libre.

Las hélices son paralelas en la celda y corren aproximadamente en el eje a+c. De una cadena a otra hay interacciones débiles intercadenas entre un protón del grupo CH<sub>3</sub> y un oxígeno del grupo nitro (2.55Å), el otro oxígeno del mismo grupo nitro puentea con el H del C(6) ( 2.34Å), figura 4.22, dando lugar como en otros casos anteriores a una estructura supramolecular monodimensional.

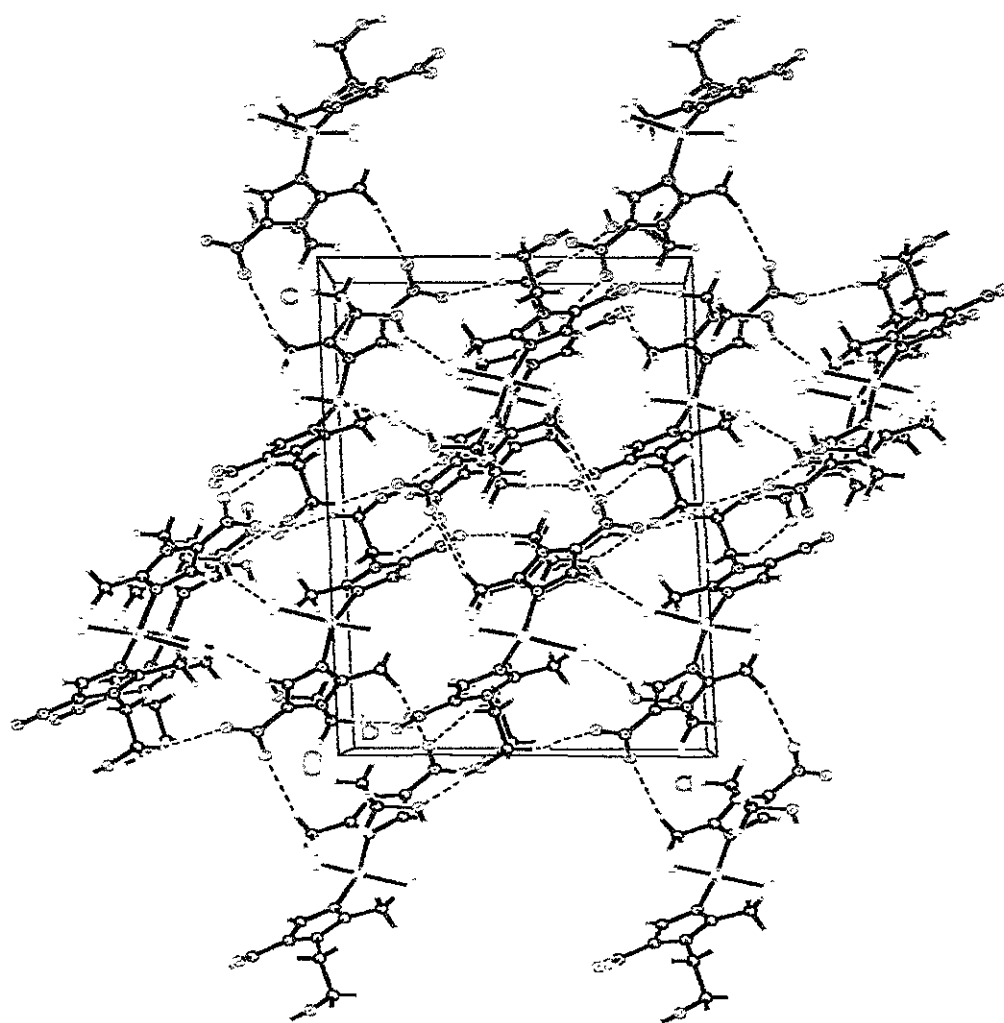


Figura 4.22. Celda unitaria de la molécula de [Zn(emni)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].

Estos dos puentes acercan dos moléculas vecinas en la celda y además como esta molécula se encuentra en el eje helicoidal, el conjunto de estas dos cosas hace que se formen hélices supramoleculares (figura 4.23), como en el caso del compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})(\text{OAc})_2]_2$

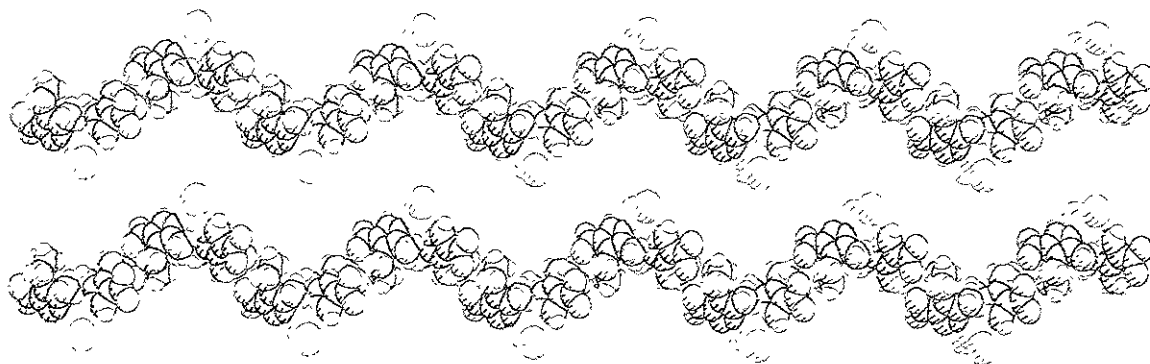


Figura 4.23. Empaquetamiento de la molécula de  $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$ .

#### Rayos-X del compuesto $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

El compuesto  $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  presenta la misma geometría tetraédrica distorsionada que el compuesto  $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$ , figura 4.24. Con la diferencia de que las distancias  $\text{Zn}(1)\text{-Br}(1)$  de 2.371Å y  $\text{Zn}(1)\text{-Br}(2)$  de 2.362Å son más largas que con cloruros. Las distancias  $\text{Zn}(1)\text{-N}(3)$  (2.039Å) y  $\text{Zn}(1)\text{-N}(13)$  (2.048Å) no presentan cambios relevantes al igual que los ángulos que están alrededor del  $\text{Zn}(II)$ . Los datos cristalográficos pueden consultarse en el anexo VII.



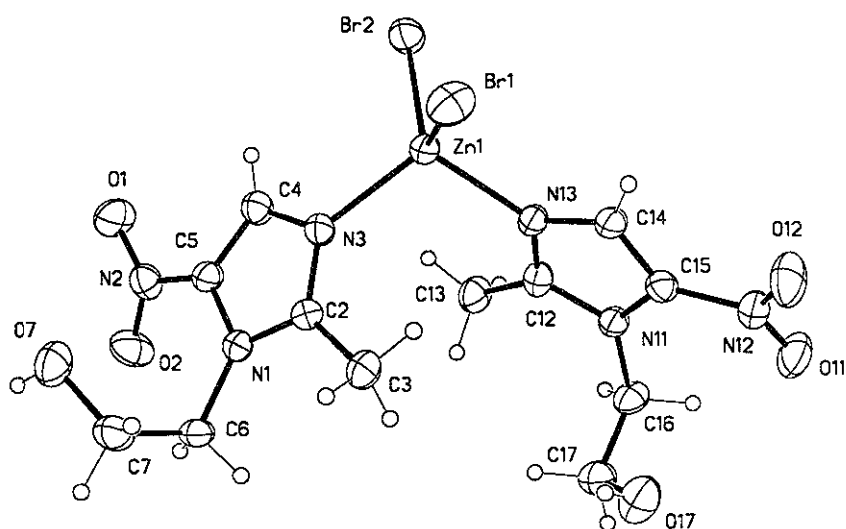


Figura 4.24. Estructura de la molécula de  $[Zn(emni)_2Br_2] \cdot H_2O$

También forma cadenas helicoidales a través de dos tipos de puentes de hidrógeno del grupo hidroxilo con el oxígeno del OH de otra molécula vecina (figura 4.26) con una distancia de  $1.81\text{\AA}$ , más cortas que con los cloruros ( $1.95\text{\AA}$ ) con un ángulo de  $153^\circ$ . Los otros puentes que se forman son similares al caso anterior.

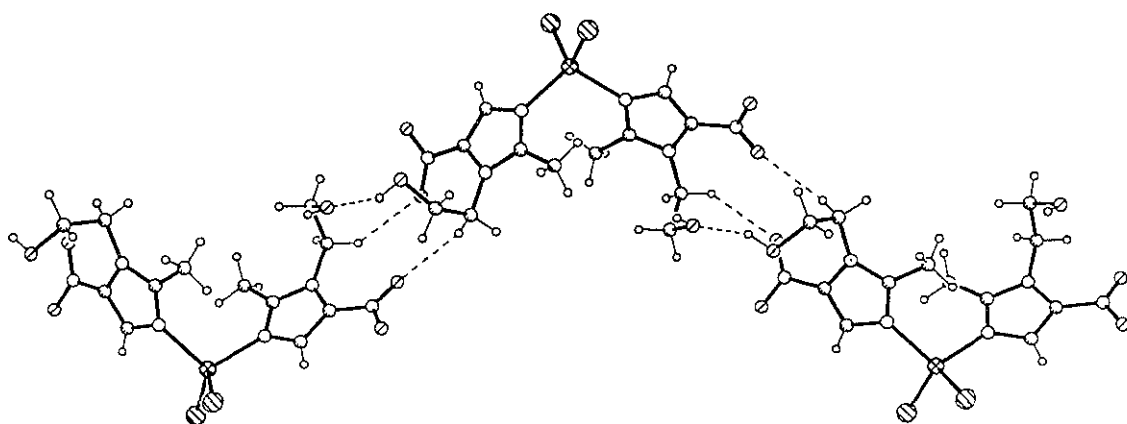


Figura 4.26. Puentes de hidrógeno de  $[Zn(emni)_2Br_2] \cdot H_2O$

El puente de hidrógeno con un protón de los carbonos que presenta el ligante emni, está en todos los compuestos como interacciones débiles excepto el compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})\mu(\text{OAc})_2]_2$  que no presenta ninguna interacción. Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Puente de hidrógeno del grupo hidroxietilo y un oxígeno del grupo nitro.

Compuesto	Puente de hidrógeno	Å
emni	C(6)-H····O	2.48
$[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2 \text{Cl}_2$	C(6)-H····O	2.42
$[\text{Co}(\text{emni})\text{Cl}_2]$	C(7)-H····O	2.42
$[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$	C(6)-H····O	2.34
$[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Br}_2] \text{H}_2\text{O}$	C(6)-H····O	2.34

## 5. Parte experimental.

### 5.1 Instrumentación y Reactivos.

Los espectros de IR lejano ( $4000-700\text{cm}^{-1}$ ) se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 599-B, utilizando pastillas de KBr. El equipo mencionado pertenece a la U.S.A.I. de la Facultad de Química.

Los espectros electrónicos se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 05 de Varian, utilizando la técnica de reflectancia difusa en un intervalo de  $40000\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . El momento magnético se midió en una balanza de susceptibilidad magnética Jhonson-Matthey-Gouy modelo 13094-3002 empleando el método de Gouy a una temperatura aproximada de 293 K. Parte de los análisis elementales se realizaron con un equipo Fisons Instruments modelo EA 1108, usando estándares de sulfanilamida. Todo el equipo mencionado anteriormente pertenece al Departamento de Química Inorgánica de la DEPg, UNAM.

Otra parte de los análisis elementales se realizaron en el Departamento de Microanálisis Orgánico del Imperial College, en Londres, Inglaterra.

Los datos cristalográficos fueron obtenidos con un difractor Siemens SMART-CCD a una temperatura de 183 K con una fuente de radiación  $\text{MoK } \alpha$  ( $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ ), este equipo pertenece al Instituto de Química Inorgánica de Munich, Alemania y con un difractor Siemens SMART-CCD a una temperatura de 298 K con una fuente de radiación  $\text{Mo-K}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ ), en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

Los ligantes mni y emni fueron adquiridos de Aldrich Co., las sales metálicas que se usaron fueron :  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2$  ,  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{ZnBr}_2$ , todas ellas adquiridas de J.T.Baker y los disolventes de The Merck Co. Todos los reactivos fueron empleados sin previa purificación.



A continuación se describe de una manera desarrollada el procedimiento para la obtención de los compuestos de coordinación.

### 5.2.1 Síntesis de los compuestos de coordinación de mni.

-Preparación de mni con las sales metálicas de Cu(II).

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

En la proporción ya mencionada de 2:1, se pesaron 0.2521g (1mmol) de mni y se disolvieron en 25mL de etanol caliente; así como 0.1704g (0.5mmol) de CuCl<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O también disolvió en 25mL de etanol para mezclarlos con el ligante, se dejó en un reflujo de 6 horas. Se obtuvieron los cristales de color azul por evaporación lenta del disolvente, para realizar su estudio cristalográfico.

#### **[Cu(mni)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]**

Por el mismo método se sintetizó el complejo con 0.2233g (0.5mmol) de CuBr<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O disueltos en 25mL de acetona caliente con 0.2521g (1mmol) de mni disuelto en 25mL de acetona caliente, obteniendo cristales color verde oscuro para realizar su estudio de rayos-X,

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

Se procedió de manera similar empleando 0.2416g (0.5mmol) de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O disueltos en 25mL de etanol caliente con 0.2521g (1mmol) del ligante también disuelto en etanol caliente , y se obtuvo un polvo color azul como compuestos.

### 5.2.2. Síntesis de los compuestos de coordinación de emni.

-Con las sales metálicas de cobre (II).

#### **[Cu(emni)<sub>2</sub>μCl(Cl)]<sub>2</sub> y [Cu(emni)<sub>2</sub>μCl(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>**

El compuesto de cloruro de cobre se sintetizó de la siguiente manera: 0.3423g (1mmol) del emni se disolvió en 25mL de etanol caliente, por separado 0.1704g (0.5mmol) de cloruro de cobre se disolvió en 25mL de etanol caliente; una vez disueltos, se añadió a la disolución del ligante (emni) la de la sal metálica y se dejó a reflujo de 6 horas. Posteriormente se dejó enfriar y se obtuvo el compuesto por evaporación lenta del disolvente, se filtraron los cristales de color verde y azul, de los cuales los azules se mandaron al difractómetro de rayos-X.

#### **[Cu(emni)<sub>2</sub>μBr(Br)]<sub>2</sub> y [Cu(emni)<sub>2</sub>μ(OAc)]<sub>2</sub>.**

El procedimiento para la obtención de los compuestos con bromuro de cobre y acetato de cobre fue análogo al descrito anteriormente, sólo que se pesaron 0.4466g (0.5mmol) de bromuro de cobre obteniendo cristales de color verde oscuro y en el caso de acetato de cobre se pesaron 0.3993g (0.5mmol) obteniendo cristales de color verde intenso, mismos que también fueron mandados al difractómetro de rayos-X.

- Compuesto de **[Co(emni)Cl<sub>2</sub>]**.

Esta síntesis se realizó de la misma forma que la del compuesto con cloruro de cobre, sólo que ahora se pesaron 0.23792g (0.5mmol) de cloruro de cobalto y 0.3423g (1mmol) del emni en un reflujo de 24 horas, se filtraron los cristales de color azul marino y se mandaron al difractómetro de rayos-X.

- Con las sales metálicas de Zn(II).

Para los casos de los compuestos con zinc, se obtuvieron de la siguiente manera:

#### **[Zn(emni)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]**

Se pesaron 0.343g (1mmol) de emni y como los compuestos anteriores se disolvieron en 25mL de etanol caliente, simultáneamente se pesaron 0.136g (0.5mmol) de ZnCl<sub>2</sub> los cuales se disolvieron en 25mL de etanol caliente. Se mezcló con el ligante y se dejó en un reflujo de 20 horas. Posteriormente se dejó enfriar y se obtuvo el compuesto por evaporación lenta del disolvente, se filtraron los cristales de color transparente y se mandaron al difractómetro de rayos-X.

#### **[Zn(emni)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] H<sub>2</sub>O**

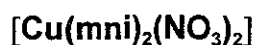
El mismo método se utilizó para el compuesto con bromuro de zinc, sólo que se pesaron 0.2252g (0.5mmol) de esta sal y los cristales del compuesto también incoloros se mandaron al difractómetro de rayos-X.



## 6. Conclusiones.

### 6.1 Con el ligante mni

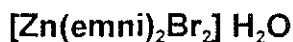
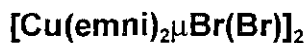
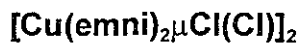
Se sintetizaron los siguientes compuestos:



En base a los resultados obtenidos de las diferentes técnicas empleadas para su caracterización, puede concluirse que en todos los compuestos el ligante se coordina de forma bidentada a través del N(3) del anillo imidazólico y uno de los oxígenos del grupo nitro al ión metálico de Cu(II). Se estabilizan todos los compuestos en una geometría octaédrica. Estando los contraiones en la posición trans.

### 6.2 Con el ligante emni.

Se sintetizaron los siguientes compuestos:



Todos los iones metálicos (Cu(II), Co(II) y Zn(II)) se coordinan al ligante emni, a través del N(3) del anillo imidazólico. Todos los compuestos presentan en la red cristalina estructuras supramoleculares, este tipo de asociaciones se ven favorecidas por la formación de puentes de hidrógeno con un protón de los carbonos del grupo hidroxietilo y un oxígeno del grupo nitro presente la mayoría de los compuestos de coordinación y en el ligante emni, no así en  $[\text{Cu}(\text{emni})\mu(\text{OAc})_2]_2$ , donde no presenta ninguna interacción.

Los compuestos obtenidos con las sales de cobre presentan estructuras diméricas y con Co(II) y Zn(II) compuestos monoméricos.



La reacción del ligante con la sal metálica de  $\text{CuCl}_2$  forma dos compuestos de coordinación diméricos. El primero de color verde,  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{Cl})]_2$ , presenta una geometría de bipirámide trigonal. El segundo de color azul,  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2 \text{Cl}_2$ , estabiliza una geometría de pirámide de base cuadrada al igual que el compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Br}(\text{Br})]_2$ .

El compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2 \text{Cl}_2$  forma planos monodimensionales que interaccionan entre sí. El compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})\mu(\text{OAc})_2]$  presenta también una geometría de pirámide de base cuadrada con interacción Cu-Cu y formando en su empaquetamiento hélices monodimensionales.

$[\text{Co}(\text{emni})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

El compuesto de Co(II), estabiliza una geometría tetraédrica, presenta un arreglo bidimensional en forma de pliegues a diferencia de los otros compuestos.

Al igual que el compuesto de Co(II), los compuestos de zinc tienen una estructura tetraédrica y en la red cristalina, forman cadenas helicoidales monodimensionales (semejante al compuesto  $[\text{Cu}(\text{emni})\mu(\text{OAc})_2]_2$ ) a través de puentes de hidrógeno del grupo hidroxilo con el oxígeno del OH de otra molécula vecina.

El análisis de los resultados de los compuestos nos conducen a la conclusión de que el metronidazol (emni) es un ligante de carácter débil, puesto que:

-En los compuestos de cobre obtenidos, el contraión (cloruro, bromuro y acetato) puede actuar como puente o como donador en los puentes de hidrógeno de la red cristalina para los iones metálicos de cobalto y zinc.

-Al tener grupos funcionales como el  $\text{NO}_2^-$  y el hidroxietilo, dan versatilidad a la molécula emni, permitiendo que se forme en los compuestos de coordinación, una diversidad de empaquetamientos y favorezcan arreglos supramoleculares.

## 7. Referencias.

- 1.- Nielsen Forrest H. *Metal Ions in Biological Systems. Vanadium and Its Role in life.* 31, 16. Marcel Dekker, Inc. 1995.
- 2.- Bertin, Gray, Lippard, Valentine. Bioinorganic Chemistry. University Science Book, U.S.A., 1994.
- 3.- Hughes M.N. The Inorganic Chemistry of Biological Processes. 2<sup>nd</sup> edition. John Wiley & Sons, U.S.A., 1981.
- 4.-R. J. Fessenden. Química Orgánica. 2a. edición. Grupo Editorial Iberoamérica. México, 1982.
- 5.- J.J. da Silva y R.J.P. Williams, The Biological Chemistry of the Elements, Clarendon Press, U.S.A., 1991.
- 6.- García R. Amelia. Cuadernos de Posgrado 1 (Química Inorgánica I ), Departamento de Química Inorgánica. División de Estudios de Posgrado. U.N.A.M., 1981.
- 7.-Mendoza Díaz G. y Barba Berens N. Cuadernos de Posgrado 5 (Química Inorgánica II ), Departamento de Química Inorgánica. División de Estudios de Posgrado. U.N.A.M., 1982.
- 8.- Mancilla Percino T. Compuestos orgánicos de estaño, posibles agentes antitumorales. IV de la Academia Mexicana de Química Inorgánica . A.C. ( La química inorgánica en el tratamiento del cáncer), Facultad de Química, UNAM, 1994.
- 9.- M. Ruiz V. Síntesis y Caracterización de los compuestos de coordinación con Cu(II) y Co(II) con el ligante 2-metilimidazol. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 2000.
- 10.-S. Padilla G. Equilibrio en disolución de compuestos de coordinación, con 2-metilimidazol. Cinéticas de formación de compuestos M-L. Tesisde licenciatura. Facultad de Química. U.N.A.M. 1999.
- 11.-B. King, N. Barba, J. Montes. *Z. Naturforsch.* 53c, 987-994. 1998.
- 12.- G. Osorio M. Interacción de iones metálicos con el ligante 2-aminobencimidazol. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 1998.

- 13.- M. Elba Quiroz C. Compuestos de coordinación del Tris (2-bencimidacilmetil) amina con iones metálicos: síntesis y caracterización. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 1996.
- 14.- América R. Vázquez O. Estudio de la relación magneto-estructural en compuestos de Ni(II) y Cu(II) con un ligante bencimidazólico sustituido. Tesis de doctorado. Facultad de Química. UNAM. 1999.
- 15.- América R. Vázquez O. Nuevos compuestos de coordinación a partir de derivados imidazólicos. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 1993.
- 16.- N. Barba, A. Vázquez, S. Castillo. *Transition Met. Chem.* **21**, 31-37. 1996.
- 17.- N. Andrade, A. Vázquez, A. Araiza. *Heteroatom Chemistry*, **8**, No. 5, 1997.
- 18.- A. Ceniceros, B. King, N. Barba. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 3075-3080, 1999.
- 19.- (a) Beinert. *Coord. Chem. Rev.* **33**, 55(1980); (b) D. J. Hodgson, *Prog. Inorg. Chem.*, **23**, 211, 1977.
- 20.- Paquette L. A. Fundamentos de Química Heterocíclica. LIMUSA. México 1993.
- 21.- Wade L. G. Jr. Química Orgánica 2a. Pearson Educación. México 1993.
- 22.- A. Latif Abuhijleh *Journal of Inorganic Biochemistry*, **55**, 255-262, 1993.
- 23.- H. Tamua, H. Imai, and Y. Suguira, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6870, 1987.
- 24.- R. G. Bhirud and T. S. Srivastava, *Inorg. Chem. Acta.* **173**, 121 (1990).
- 25.- A. J. Abuhijleh, C. Woods, E. Bogas, and G. LaGuenniou, *Inorg. Chem. Acta*, **195**, 67, 1992.
- 26.- Aldrich. Manual de Productos Químicos Finos y Equipo de Laboratorio. SIGMA - ALDRICH. México 2000 - 2001.
- 27.- A. Kalman, F. Van Meurs, J. Toth. *Cryst. Struct. Commun*, **9**, 709, 1980.
- 28.- D. Dámaso. Antibacterianos. Marquetin Pharm, S.A. México. 1990.
- 29.- Liisa Jokipii and Anssi M.M. Jokipii. *Antibacterial Agents and Chemotherapy*, **28**, No. 4, 561-564, 1985.
- 30.- Asquith, J.C. Foster, J. L. Willson, R. L. Ings, R. M., and Mac Fadzean, *British Journal of Radiology*, **47**, 474-481, 1974.
- 31.- Begg, Sheldon, P. W. and Foster. *British Journal of Radiology*, **47**, 399-404, 1974.

- 32.-Overgaard, J. Hansen, H. S. Anderson. Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Meeting on Process in Radio-Oncology, Raven New York. 1986.
- 33.- Adams, G. E., Flockhart, I. R., Smitten, C. E. *Radiation Research*, **67**, 9-20, 1976.
- 34.- Farrell, N. P., Gomes-Carneiro, T., Eintein, and Skov, K. *Inorg. Chim. Acta*, **92**, 61-66, 1984.
- 35.- Farrell N.P. and Skov, K. A. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1043-1044, 1987.
- 36.- Skov, K. A. and Ferrell, N. P. *Journal of Radiation Biology*, **57**, 947-958, 1990.
- 37.-Chan, P. K. L. James B. R. and Skov K.A. *Canadian Journal of Chemistry*, **67**, 508-516, 1989.
- 38.- Chibber, R., Stratford, I. J. and Lee, B. *International Journal of Radiation Oncology, Biology and Physics*, **10**, 1213-1215, 1984.
- 39.- Barba, B. N., Mutio, R. A. N., *Polyhedron*, **10**, 1333-1341, 1991.
- 40.- Basu, R. M., Mandal, P. C., *Int. J. Radiat. Biol.*, **4**, 471-480, 1996.
- 41.-Tara, M. D., Morrison, E. C., *Inorg. Chim. Acta*, **169**, 127-131, 1989.
- 42.- Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 4a. Jhon Wiley & Sons. N.Y., 1986.
43. Pretsch, E. Clere, T. Seibl, J. Simon, W. Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos. Alhambra. México. 1980.
44. Lever, A. B. P. Inorganic Electronic Spectroscopy. 2a. El Servier Asmsterdam. 1984.
45. Greenwood. N. y Earnshaw, A. Chemistry of the Elements. Pergamon Press. Oxford, 1984.
46. M. Bukowska - Strzyewska, J. Skoweranda, A. Tosik. *Acta Cryst. Sect. B*, **38**, 2904. 1982.
47. Sir Goeffrey Wilkinson. *Comprehensive Coordination Chemistry*. **5**, 932-948. 1987.

# Anexo I

## Datos cristalográficos del ligante emni.

Fórmula empírica	$C_6 H_9 N_3 O_3$
Color	Incoloro
Tamaño del cristal	0.38 x 0.27 x 0.25 mm <sup>3</sup>
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la Celda unitaria	$a = 6.9446 (4) b = 8.6853 (7) c = 12.3900 (10) \text{ \AA}$ $\beta = 94.438 (1)^\circ$
Volumen	745.07 (10) Å <sup>3</sup>
Z	4
Masa molecular	171.16
Densidad (calc.)	1.526 g.cm <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorción	0.124 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	360
$R_{int}$	2.02 %
Indice final R [ $I > 2 \sigma(I)$ ] <sup>(a)</sup>	$R_1 = 3.33 \%$

### Longitudes de enlace (Å)

N(1)-C(2)	1.345(17)	N(1)-C(5)	1.366(16)
N(1)-C(6)	1.431(16)	C(2)-N(3)	1.296(17)
C(2)-C(3)	1.472(2)	N(3)-C(4)	1.353(2)
C(4)-C(5)	1.327(18)	C(5)-N(2)	1.413(19)
C(6)-C(7)	1.493(2)	C(7)-O(7)	1.416(18)
N(2)-O(2)	1.190(15)	N(2)-O(1)	1.206(15)

### Ángulos de enlace (°)

N(3)-C(2)-C(3)	123.96(13)	N(1)-C(2)-C(3)	125.76(12)
C(2)-N(1)-C(5)	107.10(10)	C(2)-N(1)-C(6)	124.66(11)
	C(5)-N(1)-C(6)	128.23(11)	
	N(3)-C(2)-N(1)	110.27(12)	
C(2)-N(3)-C(4)	106.58(11)	C(5)-C(4)-N(3)	110.18(12)
C(4)-C(5)-N(1)	105.87(12)	C(4)-C(5)-N(2)	127.57(13)
N(1)-C(5)-N(2)	126.55(11)	N(1)-C(6)-C(7)	110.77(11)
O(7)-C(7)-C(6)	112.37(12)	O(2)-N(2)-O(1)	121.73(13)
O(2)-N(2)-C(5)	120.47(12)	O(1)-N(2)-C(5)	117.81(12)

### Puentes de hidrógeno (Å y °)

Puentes de hidrógeno con  $H \dots A < r(\text{Å}) + 2.000 \text{ Å}$  and  $D-H \dots A > 110^\circ$ .

D	H	A	Simetría por A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
O7	H7C	N3	$x, -y+1/2, z-1/2$	0.885	1.870	2.751	173.59

D: átomo donador

A: átomo aceptor



## Anexo II

### Datos cristalográficos del compuesto [Cu(mni)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]

Fórmula empírica	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> Cu N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
Color	Verde
Tamaño del cristal	0.40 x 0.25 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Dimensiones de la Celda unitaria	<i>a</i> = 7.7584(7) <i>b</i> = 13.6917(12) <i>c</i> = 7.7703(7) Å <i>β</i> = 115.866(2) °
Volumen	742.71(11) Å <sup>3</sup>
Z	2
Masa molecular	477.58
Densidad (calc.)	2.136 g.cm <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorción	6.874 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	462
<i>R</i> <sub>int</sub>	8.46 %
Indice final <i>R</i> [ <i>I</i> > 2 σ( <i>I</i> )] <sup>(a)</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 4.82 %

### Longitudes de enlace (Å)

Cu(1)-N(3)	1.967(3)	Cu(1)-N(3)#1	1.967(3)
Cu(1)-Br(1)#1	2.4499(5)	Cu(1)-Br(1)	2.4499(5)
Cu(1)-O(2)#1	2.586(3)	Cu(1)-O(2)	2.586(3)
N(1)-C(5)	1.358(6)	N(1)-C(2)	1.359(6)
C(2)-N(3)	1.319(5)	C(2)-C(6)	1.477(6)
N(3)-C(4)	1.370(5)	C(4)-C(5)	1.345(7)
C(4)-N(2)	1.426(6)	N(2)-O(1)	1.219(5)
N(2)-O(2)	1.234(5)		

### Ángulos de enlace (°)

N(3)-Cu(1)-N(3)#1	180.000(1)	N(3)-Cu(1)-Br(1)#1	89.76(11)
N(3)#1-Cu(1)-Br(1)#1	90.24(11)	N(3)-Cu(1)-Br(1)	90.24(11)
N(3)#1-Cu(1)-Br(1)	89.76(11)	Br(1)#1-Cu(1)-Br(1)	180.0(11)
N(3)-Cu(1)-O(2)#1	108.08(13)	N(3)#1-Cu(1)-O(2)#1	71.92(13)
Br(1)#1-Cu(1)-O(2)#1	89.35(9)	Br(1)-Cu(1)-O(2)#1	90.65(9)
N(3)-Cu(1)-O(2)	71.92(13)	N(3)#1-Cu(1)-O(2)	108.08(13)
Br(1)#1-Cu(1)-O(2)	90.65(9)	Br(1)-Cu(1)-O(2)	89.35(9)
O(2)#1-Cu(1)-O(2)	180.00(18)		
C(5)-N(1)-C(2)	109.4(4)	N(3)-C(2)-N(1)	109.2(4)
N(3)-C(2)-C(6)	126.8(4)	N(1)-C(2)-C(6)	124.0(4)
C(2)-N(3)-C(4)	105.5(4)	C(2)-N(3)-Cu(1)	132.7(3)
C(4)-N(3)-Cu(1)	121.7(3)	C(5)-C(4)-N(3)	111.5(4)
C(5)-C(4)-N(2)	127.5(4)	N(3)-C(4)-N(2)	120.9(4)
C(4)-C(5)-N(1)	104.3(4)	O(1)-N(2)-O(2)	124.3(4)
O(1)-N(2)-C(4)	117.4(4)	O(2)-N(2)-C(4)	118.3(4)
N(2)-O(2)-Cu(1)	106.8(3)		

### Puentes de hidrógeno (Å y °)

Puentes de hidrógeno con  $H \dots A < r(\text{Å}) + 2.000 \text{ Å}$  y  $D-H \dots A > 110^\circ$ .

D	H	A	Simetría por A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
N1	H1A	Br1	-x+1, -y, -z+1	0.880	2.494	3.312	154.99

D: átomo donador, A: átomo aceptos

## Anexo III

### Datos cristalográficos del compuesto [Cu(emni)<sub>2</sub>μ Cl (H<sub>2</sub>O) ]<sub>2</sub>Cl

Formula empírica	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>14</sub>
Color	Azul
Tamaño del cristal	0.70 x 0.45 x 0.15 mm <sup>3</sup>
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Dimensiones de la	<i>a</i> = 14.6947 (15) <i>b</i> = 10.2801 (7) <i>c</i> = 13.9242 (13) Å
Celda unitaria	<i>β</i> = 105.805 (7) °
Volumen	2023.9 (3) Å <sup>3</sup>
Z	2
Masa molecular	989.56
Densidad (calc.)	1.624 g.cm <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorción	1.390 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	1012
<i>R</i> <sub>int</sub>	1.89 %
Índice final <i>R</i> ( <i>I</i> > 2 σ( <i>I</i> )) <sup>(a)</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 3.87 %

### Longitudes de enlace (Å)

Cu(1)-N(3)	1.9912(17)	Cu(1)-O(3)	1.993(18)
Cu(1)-N(13)	1.9966(17)	Cu(1)-Cl(1)	2.281(6)
Cu(1)-Cl(1)#1	2.6309(6)	Cl(1)-Cu(1)#1	2.630(6)
N(1)-C(2)	1.348(3)	N(1)-C(5)	1.382(3)
N(1)-C(6)	1.475(3)	N(2)-O(1)	1.217(4)
N(2)-O(2)	1.227(3)	N(2)-C(5)	1.426(3)
C(2)-N(3)	1.339(3)	C(2)-C(3)	1.479(4)
N(3)-C(4)	1.354(3)	C(4)-C(5)	1.356(3)
C(6)-C(7)	1.501(5)	C(7)-O(7)	1.423(4)
N(11)-C(12)	1.347(3)	N(11)-C(15)	1.377(3)
N(11)-C(16)	1.481(3)	N(12)-O(12)	1.212(3)
N(12)-O(11)	1.224(4)	N(12)-C(15)	1.425(3)
C(12)-N(13)	1.339(3)	C(12)-C(13)	1.480(3)
N(13)-C(14)	1.363(3)	C(14)-C(15)	1.361(3)
C(16)-C(17)	1.520(4)	C(17)-O(17)	1.407(4)

### Puentes de hidrógeno (Å y °)

Puentes de hidrógeno con  $H \dots A < r(\text{Å}) + 2.000 \text{ Å}$  and  $D-H \dots A > 110^\circ$ .

D	H	A	Simetría por A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
O3	H3D	Cl2	-x+1, -y+1, -z+1	0.861	2.235	3.067	162.74
O3	H3E	Cl2		0.926	2.151	3.070	171.85
O7	H7	Cl2	-x+1, -y+1, -z+1	0.922	2.274	3.184	168.81
O17	H17	Cl2		0.898	2.303	3.179	164.93

D: átomo donador

A: átomo aceptos

### Ángulos de enlace (°)

N(3)-Cu(1)-O(3)	89.07(8)	N(3)-Cu(1)-N(13)	163.33(8)
O(3)-Cu(1)-N(13)	86.07(7)	N(3)-Cu(1)-Cl(1)	90.46(6)
O(3)-Cu(1)-Cl(1)	177.77(7)	N(13)-Cu(1)-Cl(1)	93.78(5)
N(3)-Cu(1)-Cl(1)#1	95.14(6)	O(3)-Cu(1)-Cl(1)#1	90.11(7)
N(13)-Cu(1)-Cl(1)#1	100.80(5)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(1)#1	92.100(19)
Cu(1)-Cl(1)-Cu(1)#1	87.900(19)		
C(2)-N(1)-C(5)	105.72(18)	C(2)-N(1)-C(6)	125.0(2)
C(5)-N(1)-C(6)	129.1(2)	O(1)-N(2)-O(2)	124.4(3)
O(1)-N(2)-C(5)	118.9(3)	O(2)-N(2)-C(5)	116.6(2)
N(3)-C(2)-N(1)	110.5(2)	N(3)-C(2)-C(3)	123.9(2)
N(1)-C(2)-C(3)	125.6(2)	C(2)-N(3)-C(4)	107.50(18)
C(2)-N(3)-Cu(1)	126.14(15)	C(4)-N(3)-Cu(1)	126.35(15)
N(3)-C(4)-C(5)	108.0(2)	C(4)-C(5)-N(1)	108.24(19)
C(4)-C(5)-N(2)	126.1(2)	N(1)-C(5)-N(2)	125.6(2)
N(1)-C(6)-C(7)	112.1(3)	O(7)-C(7)-C(6)	112.9(3)
C(12)-N(11)-C(15)	105.99(17)	C(12)-N(11)-C(16)	125.88(18)
C(15)-N(11)-C(16)	128.13(18)	O(12)-N(12)-O(11)	123.8(2)
O(12)-N(12)-C(15)	116.8(2)	O(11)-N(12)-C(15)	119.4(2)
N(13)-C(12)-N(11)	110.60(18)	N(13)-C(12)-C(13)	124.94(18)
N(11)-C(12)-C(13)	124.44(19)	C(12)-N(13)-C(14)	107.36(17)
C(12)-N(13)-Cu(1)	125.52(14)	C(14)-N(13)-Cu(1)	125.99(14)
C(15)-C(14)-N(13)	107.65(19)	C(14)-C(15)-N(11)	108.38(18)
C(14)-C(15)-N(12)	127.0(2)	N(11)-C(15)-N(12)	124.6(2)
N(11)-C(16)-C(17)	111.8(2)	O(17)-C(17)-C(16)	112.4(3)

## Anexo IV

### Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Cu}(\text{emni}) \mu (\text{AcO}^-)_2]_2$ .

Formula empírica	$\text{C}_{20} \text{H}_{30} \text{Cu}_2 \text{N}_6 \text{O}_{14}$
Color	Verde
Tamaño del cristal	0.70 x 0.70 x 0.15 mm <sup>3</sup>
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la Celda unitaria	$a = 9.2503(17)$ $b = 19.252(4)$ $c = 9.0675(16)$ Å $\beta = 115.296(10)^\circ$
Volumen	1460.0(5) Å <sup>3</sup>
Z	2
Masa molecular	705.58
Densidad (calc.)	1.605 g.cm <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorción	1.532 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	724
$R_{\text{int}}$	4.40 %
Indice final $R[I > 2 \sigma(I)]^a$	$R_1 = 6.65$ %

### Longitudes de enlace (Å)

Cu(1)-O(11)	1.967(5)	Cu(1)-O(9)	1.972(5)
Cu(1)-O(8)	1.978(5)	Cu(1)-O(10)	1.981(5)
Cu(1)-N(3)	2.166(5)	Cu(1)-Cu(1)#1	2.6481(15)
N(1)-C(2)	1.344(8)	N(1)-C(5)	1.376(9)
N(1)-C(6)	1.479(8)	O(1)-N(2)	1.208(9)
C(2)-N(3)	1.330(8)	C(2)-C(3)	1.494(10)
N(2)-O(2)	1.206(10)	N(2)-C(5)	1.433(10)
N(3)-C(4)	1.341(9)	C(4)-C(5)	1.352(9)
C(6)-C(7)	1.509(11)	C(7)-O(7)	1.247(17)
C(7)-O(7')	1.388(13)	C(8)-O(9)#1	1.258(9)
C(8)-O(8)	1.261(9)	C(8)-C(9)	1.485(11)
O(9)-C(8)#1	1.258(9)	C(10)-O(10)	1.239(9)
C(10)-O(11)#1	1.261(8)	C(10)-C(11)	1.508(10)
O(11)-C(10)#1	1.261(8)		

### Puentes de hidrógeno (Å y °)

Puentes de hidrógeno con  $H \dots A < r(\text{Å}) + 2.000 \text{ Å}$  y  $D-H \dots A > 110^\circ$ .

D	H	A	Simetría por A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
O7	H7	O11	$x, -y+3/2, z-1/2$	0.902	2.098	2.845	139.50
O7'	H7'	O8	$x, -y+3/2, z-1/2$	1.080	1.855	2.866	154.26

D: átomo donador

A: átomo aceptor

### Ángulos de enlace (°)

O(11)-Cu(1)-O(9)	89.6(2)	O(11)-Cu(1)-O(8)	89.3(2)
O(11)-Cu(1)-Cu(1)#1	81.75(14)	O(9)-Cu(1)-Cu(1)#1	81.95(15)
O(9)-Cu(1)-O(8)	167.7(2)	O(11)-Cu(1)-O(10)	167.29(19)
O(9)-Cu(1)-O(10)	91.6(2)	O(8)-Cu(1)-O(10)	86.9(2)
O(11)-Cu(1)-N(3)	96.7(2)	O(9)-Cu(1)-N(3)	96.7(2)
O(8)-Cu(1)-N(3)	95.5(2)	O(10)-Cu(1)-N(3)	95.7(2)
O(8)-Cu(1)-Cu(1)#1	85.77(15)	O(10)-Cu(1)-Cu(1)#1	85.88(14)
N(3)-Cu(1)-Cu(1)#1	177.99(15)		

C(2)-N(1)-C(5)	105.8(5)	C(2)-N(1)-C(6)	124.7(6)
C(5)-N(1)-C(6)	129.1(6)	N(3)-C(2)-N(1)	111.4(6)
N(3)-C(2)-C(3)	125.2(6)	N(1)-C(2)-C(3)	123.4(6)
O(2)-N(2)-O(1)	123.5(8)	O(2)-N(2)-C(5)	116.7(7)
O(1)-N(2)-C(5)	119.8(8)	C(2)-N(3)-C(4)	106.0(6)
C(2)-N(3)-Cu(1)	132.4(5)	C(4)-N(3)-Cu(1)	121.7(4)
N(3)-C(4)-C(5)	110.0(6)	C(4)-C(5)-N(1)	106.8(6)
C(4)-C(5)-N(2)	126.8(7)	N(1)-C(5)-N(2)	126.4(6)
N(1)-C(6)-C(7)	111.5(6)	O(7)-C(7)-O(7')	109.8(13)
O(7)-C(7)-C(6)	111.2(10)	O(7')-C(7)-C(6)	110.8(8)
O(9)#1-C(8)-O(8)	124.2(7)	O(9)#1-C(8)-C(9)	118.4(7)
O(8)-C(8)-C(9)	117.3(7)	C(8)-O(8)-Cu(1)	121.5(5)
C(8)#1-O(9)-Cu(1)	126.5(5)	O(10)-C(10)-O(11)#1	125.8(6)
O(10)-C(10)-C(11)	118.6(7)	O(11)#1-C(10)-C(11)	115.6(7)
C(10)-O(10)-Cu(1)	120.6(5)	C(10)#1-O(11)-Cu(1)	125.5(5)



## Anexo V

Datos cristalográficos del compuesto [Co(emni)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>].

Formula empírica	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> Co N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
Color	Azul
Tamaño del cristal	0.40 x 0.22 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	<i>Pnma</i>
Dimensiones de la Celda unitaria	$a = 9.6303(8)$ $b = 24.617(2)$ $c = 7.6306(7)$ Å
Volume	1809.0(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Masa molecular	472.15
Densidad (calc.)	1.734 g.cm <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorción	1.289 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	964
$R_{int}$	5.35 %
Indice final $R[I > 2 \sigma(I)]^a$	$R_1 = 4.22$ %

### Longitudes de enlace (Å)

Co(1)-N(3)#1	2.033(2)	Co(1)-N(3)	2.033(2)
Co(1)-Cl(2)	2.225(12)	Co(1)-Cl(1)	2.240(12)
N(1)-C(2)	1.352(4)	N(1)-C(5)	1.381(4)
N(1)-C(6)	1.475(4)	O(1)-N(2)	1.221(3)
C(2)-N(3)	1.350(4)	C(2)-C(3)	1.476(4)
N(2)-O(2)	1.229(3)	N(2)-C(5)	1.421(4)
N(3)-C(4)	1.360(3)	C(4)-C(5)	1.363(4)
C(6)-C(7)	1.499(4)	C(7)-O(7)	1.421(4)

### Ángulos de enlace (°)

N(3)#1-Co(1)-N(3)	111.89(14)	N(3)#1-Co(1)-Cl(2)	108.99(7)
N(3)-Co(1)-Cl(2)	108.99(7)	N(3)#1-Co(1)-Cl(1)	103.20(7)
N(3)-Co(1)-Cl(1)	103.20(7)	Cl(2)-Co(1)-Cl(1)	120.41(5)
C(2)-N(1)-C(5)	106.2(2)	C(2)-N(1)-C(6)	124.3(2)
C(5)-N(1)-C(6)	129.2(2)	N(3)-C(2)-N(1)	110.4(2)
N(3)-C(2)-C(3)	125.2(3)	N(1)-C(2)-C(3)	124.4(3)
O(1)-N(2)-O(2)	123.4(3)	O(1)-N(2)-C(5)	117.1(3)
O(2)-N(2)-C(5)	119.5(2)	C(2)-N(3)-C(4)	107.0(2)
C(2)-N(3)-Co(1)	130.37(19)	C(4)-N(3)-Co(1)	121.38(18)
N(3)-C(4)-C(5)	108.4(2)	C(4)-C(5)-N(1)	108.0(2)
C(4)-C(5)-N(2)	125.9(3)	N(1)-C(5)-N(2)	125.8(3)
N(1)-C(6)-C(7)	111.5(3)	O(7)-C(7)-C(6)	112.1(3)

### Puentes de hidrógeno (Å y °)

Puentes de hidrógeno con  $H \dots A < r(\text{Å}) + 2.000 \text{ Å}$  and  $D-H \dots A > 110^\circ$ .

D	H	A	Simetría por A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
O7	H7	O2	$x+1/2, y, -z+1/2$	0.968	2.164	3.100	162.03
O7	H7	O1	$x+1/2, y, -z+1/2$	0.968	2.601	3.417	142.02

D: átomo donador

A: átomo aceptor

## Anexo VI

### Datos cristalográficos del compuesto [Zn(emni)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].

Fórmula empírica	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Zn
Color	Amarillo pálido
Tamaño del cristal	0.60 x 0.30 x 0.15 mm <sup>3</sup>
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 12.6634(10)$ $b = 7.6963(5)$ $c = 19.2261(16)$ Å $\beta = 92.562(7)^\circ$
Volumen	1871.9(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Masa molecular	478.59
Densidad (calc.)	1.698 g.cm <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorción	1.641 mm <sup>-1</sup>
F(000)	976
R <sub>int</sub>	3.09 %
Índice final R [ $I > 2 \sigma(I)$ ] <sup>(a)</sup>	R <sub>1</sub> = 3.80 %

### Longitudes de enlace (Å)

Zn(1)-N(3)	2.032(2)	Zn(1)-N(13)	2.045(2)
Zn(1)-Cl(2)	2.2232(8)	Zn(1)-Cl(1)	2.2388(8)
N(1)-C(2)	1.347(3)	N(1)-C(5)	1.382(3)
N(1)-C(6)	1.477(3)	O(1)-N(2)	1.223(3)
C(2)-N(3)	1.343(3)	C(2)-C(3)	1.484(3)
N(2)-O(2)	1.222(3)	N(2)-C(5)	1.429(3)
N(3)-C(4)	1.365(3)	C(4)-C(5)	1.347(4)
C(6)-C(7)	1.521(4)	C(7)-O(7)	1.407(4)
N(11)-C(12)	1.352(3)	N(11)-C(15)	1.378(3)
N(11)-C(16)	1.479(3)	O(11)-N(12)	1.226(3)
C(12)-N(13)	1.340(3)	C(12)-C(13)	1.483(3)
N(12)-O(12)	1.210(3)	N(12)-C(15)	1.430(3)
N(13)-C(14)	1.367(3)	C(14)-C(15)	1.348(4)
C(16)-C(17)	1.505(4)	C(17)-O(17)	1.405(4)

### Puentes de hidrógeno (Å y °)

Puentes de hidrógeno con  $H \dots A < r(\text{Å}) + 2.000 \text{ Å}$  y  $D-H \dots A > 110^\circ$ .

D	H	A	Simetría por A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
O7	H7	O17	$x-1/2, -y+5/2, z-1/2$	0.886	1.950	2.774	154.02
O17	H17	Cl1	$-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$	0.904	2.446	3.270	151.58

D: átomo donador

A: átomo aceptor

### Ángulos de enlace (°)

N(3)-Zn(1)-N(13)	104.72(9)	N(3)-Zn(1)-Cl(2)	106.26(6)
N(13)-Zn(1)-Cl(2)	112.87(7)	N(3)-Zn(1)-Cl(1)	114.53(7)
N(13)-Zn(1)-Cl(1)	102.09(7)	Cl(2)-Zn(1)-Cl(1)	115.94(3)
C(2)-N(1)-C(5)	105.7(2)	C(2)-N(1)-C(6)	126.0(2)
C(5)-N(1)-C(6)	127.5(2)	N(3)-C(2)-N(1)	110.8(2)
N(3)-C(2)-C(3)	124.6(2)	N(1)-C(2)-C(3)	124.7(2)
O(2)-N(2)-O(1)	123.5(2)	O(2)-N(2)-C(5)	119.9(2)
O(1)-N(2)-C(5)	116.6(2)	C(2)-N(3)-C(4)	106.8(2)
C(2)-N(3)-Zn(1)	130.11(18)	C(4)-N(3)-Zn(1)	122.36(17)
C(5)-C(4)-N(3)	108.3(2)	C(4)-C(5)-N(1)	108.5(2)
C(4)-C(5)-N(2)	126.4(2)	N(1)-C(5)-N(2)	124.6(2)
N(1)-C(6)-C(7)	110.6(2)	O(7)-C(7)-C(6)	112.1(2)
C(12)-N(11)-C(15)	106.2(2)	C(12)-N(11)-C(16)	123.8(2)
C(15)-N(11)-C(16)	128.8(2)	N(13)-C(12)-N(11)	110.3(2)
N(13)-C(12)-C(13)	124.8(2)	N(11)-C(12)-C(13)	124.8(2)
O(12)-N(12)-O(11)	124.3(2)	O(12)-N(12)-C(15)	116.6(2)
O(11)-N(12)-C(15)	119.0(2)	C(12)-N(13)-C(14)	107.0(2)
C(12)-N(13)-Zn(1)	129.43(17)	C(14)-N(13)-Zn(1)	122.68(17)
C(15)-C(14)-N(13)	108.4(2)	C(14)-C(15)-N(11)	108.2(2)
C(14)-C(15)-N(12)	126.5(2)	N(11)-C(15)-N(12)	125.2(2)
N(11)-C(16)-C(17)	111.6(2)	O(17)-C(17)-C(16)	111.7(3)

## Anexo VII

Datos cristalográficos del compuesto [Zn(emni)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>].

Fórmula empírica	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Zn
Color	Incoloro
Tamaño del cristal	0.36 x 0.20 x 0.19 mm <sup>3</sup>
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 12.8470(9)$ $b = 7.7334(6)$ $c = 19.2700(14)$ $\beta = 93.7810(10)^\circ$
Volumen	1910.3(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Masa molecular	567.51
Densidad (calc.)	1.973 g.cm <sup>-3</sup>
Coeficiente de absorción	5.511 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	1120
$R_{\text{int}}$	3.96 %
Índice final [ $I > 2 \sigma(I)$ ] <sup>(a)</sup>	$R_1 = 4.26\%$

### Longitudes de enlace (Å)

Zn(1)-N(3)	2.039(4)	Zn(1)-N(13)	2.048(4)
Zn(1)-Br(2)	2.3621(7)	Zn(1)-Br(1)	2.3716(7)
N(1)-C(2)	1.348(6)	N(1)-C(5)	1.382(6)
N(1)-C(6)	1.471(6)	N(2)-O(2)	1.227(5)
N(2)-O(1)	1.230(5)	N(2)-C(5)	1.428(6)
C(2)-N(3)	1.334(6)	C(2)-C(3)	1.478(6)
N(3)-C(4)	1.369(5)	C(4)-C(5)	1.353(6)
C(6)-C(7)	1.515(7)	C(7)-O(7)	1.413(6)
N(11)-C(12)	1.364(5)	N(11)-C(15)	1.380(6)
N(11)-C(16)	1.481(6)	N(12)-O(12)	1.218(5)
N(12)-O(11)	1.228(5)	N(12)-C(15)	1.429(5)
C(12)-N(13)	1.331(6)	C(12)-C(13)	1.470(6)
N(13)-C(14)	1.367(5)	C(14)-C(15)	1.348(6)
C(16)-C(17)	1.512(7)	C(17)-O(17)	1.434(6)

### Puentes de hidrógeno (Å y °)

Puentes de hidrógeno con  $H \dots A < r(\text{Å}) + 2.000 \text{ Å}$  y  $D-H \dots A > 110^\circ$ .

D	H	A	Simetría por A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
O7	H7	O17	$x-1/2, -y+1/2, z-1/2$	1.017	1.811	2.761	153.80
O17	H17	Br1	$-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$	0.834	2.693	3.373	139.69

D: átomo donador

A: átomo aceptor

### Ángulos de enlace (°)

N(3)-Zn(1)-N(13)	106.05(15)	N(3)-Zn(1)-Br(2)	106.05(11)
N(13)-Zn(1)-Br(2)	112.23(11)	N(3)-Zn(1)-Br(1)	114.09(11)
N(13)-Zn(1)-Br(1)	102.59(11)	Br(2)-Zn(1)-Br(1)	115.56(3)
C(2)-N(1)-C(5)	105.8(4)	C(2)-N(1)-C(6)	125.6(4)
C(5)-N(1)-C(6)	127.9(4)	O(2)-N(2)-O(1)	124.2(4)
O(2)-N(2)-C(5)	118.8(4)	O(1)-N(2)-C(5)	117.0(4)
N(3)-C(2)-N(1)	110.9(4)	N(3)-C(2)-C(3)	124.5(4)
N(1)-C(2)-C(3)	124.7(4)	C(2)-N(3)-C(4)	107.1(4)
C(2)-N(3)-Zn(1)	130.0(3)	C(4)-N(3)-Zn(1)	122.1(3)
C(5)-C(4)-N(3)	107.9(4)	C(4)-C(5)-N(1)	108.4(4)
C(4)-C(5)-N(2)	125.8(4)	N(1)-C(5)-N(2)	125.4(4)
N(1)-C(6)-C(7)	110.9(4)	O(7)-C(7)-C(6)	112.4(4)
C(12)-N(11)-C(15)	106.0(4)	C(12)-N(11)-C(16)	123.5(4)
C(15)-N(11)-C(16)	129.4(4)	O(12)-N(12)-O(11)	124.3(4)
O(12)-N(12)-C(15)	116.4(4)	O(11)-N(12)-C(15)	119.2(4)
N(13)-C(12)-N(11)	110.0(4)	N(13)-C(12)-C(13)	125.3(4)
N(11)-C(12)-C(13)	124.7(4)	C(12)-N(13)-C(14)	107.5(4)
C(12)-N(13)-Zn(1)	128.4(3)	C(14)-N(13)-Zn(1)	123.3(3)
C(15)-C(14)-N(13)	108.3(4)	C(14)-C(15)-N(11)	108.2(4)
C(14)-C(15)-N(12)	126.6(4)	N(11)-C(15)-N(12)	125.2(4)
N(11)-C(16)-C(17)	111.7(4)	O(17)-C(17)-C(16)	111.1(4)