



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ELECTRÓNICA DE LOS  
COMPUESTOS DE COBRE(II) CON EL LIGANTE CLOTRIMAZOL**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICA**

**PRESENTA**

**CARMEN ANAYELY CRUZ GALVÁN**



**MÉXICO, D.F.**

**AÑO 2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **Jurado asignado**

**Presidente:** Noráh Yolanda Barba Behrens

**Vocal:** Armando Marín Becerra

**Secretario:** Jesús Gracia Mora

**1° suplente:** Claudia Paola Gómez Tagle Chávez

**2° suplente:** Juan Pablo Saucedo Vázquez

## **Sitio donde se desarrolló el tema**

Laboratorio 211, Departamento de Química Inorgánica

División de Estudios de Posgrado

Facultad de Química. UNAM

Asesor del tema:

\_\_\_\_\_  
Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

Sustentante:

\_\_\_\_\_  
Carmen Anayely Cruz Galván

## RESUMEN

En este trabajo se realizó la síntesis de siete compuestos de coordinación empleando como ligante el clotrimazol y los compuestos obtenidos presentaron diferente nuclearidad. La fórmula mínima general para los compuestos mononucleares es  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{X}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , la geometría del centro metálico es octaédrica formada por cuatro ligantes unidos mediante un átomo de nitrógeno y dos contraiones, representados como X, en las posiciones apicales. Se obtienen dos compuestos dinucleares cuya propuesta estructural se propone con base en su caracterización. Finalmente se obtuvieron dos compuestos tetranucleares, el número de coordinación de cada átomo de cobre es cinco y la geometría que adopta es bipirámide trigonal, mientras que en el centro de la molécula se encuentra un átomo de oxígeno que adopta geometría tetraédrica donde los átomos de cobre se orientan hacia las aristas. La fórmula mínima general es  $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-X}_6\mu_4\text{-O}] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . Todos los compuestos fueron caracterizados mediante análisis elemental, espectroscopía electrónica e infrarrojo, susceptibilidad magnética y termogravimetría, fueron estudiados tanto estructural como electrónicamente mediante rayos X y resonancia paramagnética electrónica respectivamente con el fin de conocer su comportamiento. Los arreglos supramoleculares de los compuestos mononucleares y tetranucleares son estabilizadas mediante interacciones en su mayoría débiles, y en el caso de los compuestos tetranucleares el momento magnético efectivo mostró que los átomos metálicos poseen acoplamientos fuertes, lo que motiva a continuar con su estudio magnético.

## ÍNDICE

<b><i>Resumen</i></b>	<b>III</b>
<b><i>1. Introducción</i></b>	<b>1</b>
<b>1.1 Importancia de los metales de transición en seres vivos</b>	<b>2</b>
<b>1.2 Interacciones intermoleculares</b>	<b>5</b>
<b>1.3 Magnetismo</b>	<b>8</b>
<b>1.4 Resonancia paramagnética electrónica</b>	<b>9</b>
<b><i>2. Antecedentes</i></b>	<b>15</b>
<b>2.1 Clotrimazol</b>	<b>16</b>
<b>2.2 Compuestos de coordinación derivados del clotrimazol</b>	<b>17</b>
Compuestos de paladio(II)	<b>17</b>
Compuestos de rutenio(III)/(II)	<b>17</b>
Compuestos de rutenio(II), paladio(II), oro(III), platino(II) y cobre(II)	<b>20</b>
Compuestos de cobalto(II), níquel(II), zinc(II) y cobre(II)	<b>21</b>
<b>2.3 Compuestos de coordinación tetranucleares</b>	<b>23</b>
<b><i>3. Justificación y objetivos</i></b>	<b>28</b>
<b><i>4. Caracterización del ligante</i></b>	<b>30</b>
<b><i>5. Desarrollo experimental</i></b>	<b>33</b>
<b>5.1 Instrumentación</b>	<b>34</b>
<b>5.2 Reactivos</b>	<b>35</b>
<b>5.3 Método de síntesis</b>	<b>35</b>
<b><i>6. Resultados y discusión</i></b>	<b>39</b>

<b>6.1 Compuestos mononucleares</b>	
Caracterización	40
Estudio de resonancia paramagnética electrónica	46
Caracterización estructural	48
- <i>Análisis estructural</i>	52
- <i>Interacciones intramoleculares</i>	54
- <i>Arreglo supramolecular de los compuestos</i> <i>[Cu(clotri)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O y [Cu(clotri)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O</i>	57
- <i>Arreglo supramolecular del</i> <i>compuesto [Cu(clotri)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</i>	60
<b>6.2 Compuestos dinucleares</b>	
Caracterización	63
Estudio de resonancia paramagnética electrónica	68
Propuesta estructural	70
<b>6.3 Compuestos tetranucleares</b>	
Caracterización	71
Caracterización estructural	74
- <i>Análisis estructural</i>	77
- <i>Geometría tetraédrica del oxígeno</i>	78
- <i>Geometría BPT del átomo de cobre(II)</i>	79
- <i>Comportamiento del ligante en los compuestos</i> <i>de coordinación</i>	81
- <i>Interacciones intramoleculares</i>	82
- <i>Arreglo supramolecular</i>	83
<b>7. Conclusiones</b>	91
<b>8. Referencias</b>	94
<i>Anexo A</i>	98
<i>Anexo B</i>	119

# ***1. INTRODUCCIÓN***

## 1.1 Importancia de los metales de transición en los seres vivos <sup>[1-3]</sup>

Numerosos procesos biológicos ocurren a diario en todos los organismos vivos y cada proceso cumple con un propósito mediante mecanismos efectuados por sustratos que requieren composiciones específicas, muchos de ellos implican metales en forma iónica o compuestos de coordinación como sitio activo de enzimas y proteínas, su composición depende de los roles que desempeñen.

A nivel fisiológico, algunos metales mantienen el balance osmótico del organismo, participando en bombas intermembranales y gradientes de potencial. En forma de minerales participan en la estabilización de estructuras complejas como tejidos, huesos entre otros. Los iones metálicos como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  participan en mayor medida en los procesos mencionados.

Los metales de transición realizan funciones catalíticas, estructurales así como recepción o transporte de electrones y moléculas pequeñas. A nivel celular, los metales participan como mensajeros intracelulares y como sitio activo de metaloenzimas. Los metales que suelen asociarse a las enzimas son  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ .

Por intereses de este trabajo se destacan las propiedades y funciones del cobre en sistemas vivos.

El cobre se encuentra de manera natural formando parte de diversas metaloenzimas y metaloproteínas donde presentan diferente nuclearidad y estados de oxidación variados (I, II, III y IV) para llevar a cabo sus funciones.

El cobre cambia de estado de oxidación para transportar electrones en el caso de las proteínas azules o para el transporte de moléculas de oxígeno en la hemocianina. Estas dos proteínas poseen dos átomos de cobre unidos a los átomos de nitrógeno de las histidinas de la proteína correspondiente integrándose al resto del arreglo. El cobre también participa en la reacción de reducción del oxígeno molecular, proceso que se lleva a cabo en la cadena transportadora de

electrones durante el proceso de respiración celular, adicionalmente al macrociclo de hierro(III), la citocromo c oxidasa cataliza el fin del proceso tomando los electrones provenientes de otro sitios activos de esta metaloenzima, los cuales constan de dos centros para catalizar la reacción: el  $\text{Cu}_A$  que posee dos átomos de cobre con estado de oxidación de 1.5 cada uno, puenteados por azufre de cisteína y cada átomo de cobre está unido a un anillo imidazólico de histidina, un átomo de cobre está unido a un azufre de metionina y el otro átomo de cobre a un oxígeno de ácido glutámico, mientras que el  $\text{Cu}_B$  está formado por un solo átomo de cobre unido a tres átomos de nitrógeno de la histidina (Figura 1.1.1) [2].

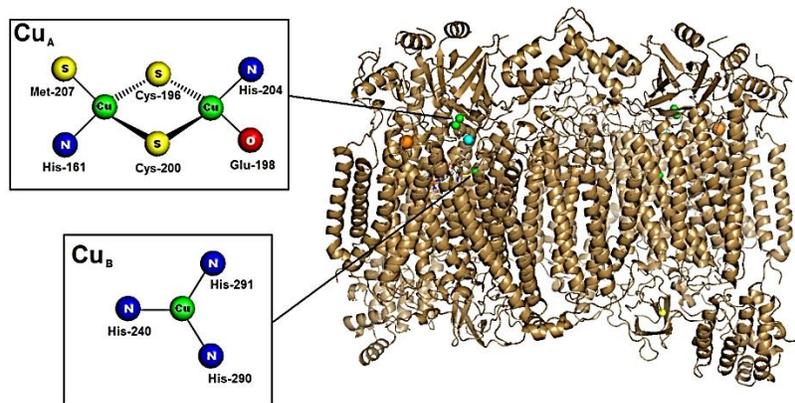


Figura 1.1.1. Representación de la enzima citocromo oxidasa y ampliación del centro activo  $\text{Cu}_A$  y  $\text{Cu}_B$ .

Por otra parte, en un ciclo de desnitrificación de la bacteria *Pseudomonas stutzeri* es necesario llevar a cabo la reducción del  $\text{N}_2\text{O}$ , reacción que, aunque es favorecida termodinámicamente, cinéticamente es muy lenta por lo que se requiere la intervención de una metaloenzima [4]. En esta metaloenzima también se encuentra un centro dinuclear de cobre similar al  $\text{Cu}_A$  de la citocromo c oxidasa (Figura 1.1.2). El sitio catalítico de la enzima oxidonitroreductasa lleva a cabo la reducción mediante un cúmulo de cobre, mejor conocido como  $\text{Cu}_Z$ . Su estructura consiste en cuatro átomos de cobre unidos a un átomo de azufre en común, a su vez, cada cobre se une al nitrógeno imidazólico de las histidinas provenientes del resto de la enzima (Figura 1.1.2) [4,5].

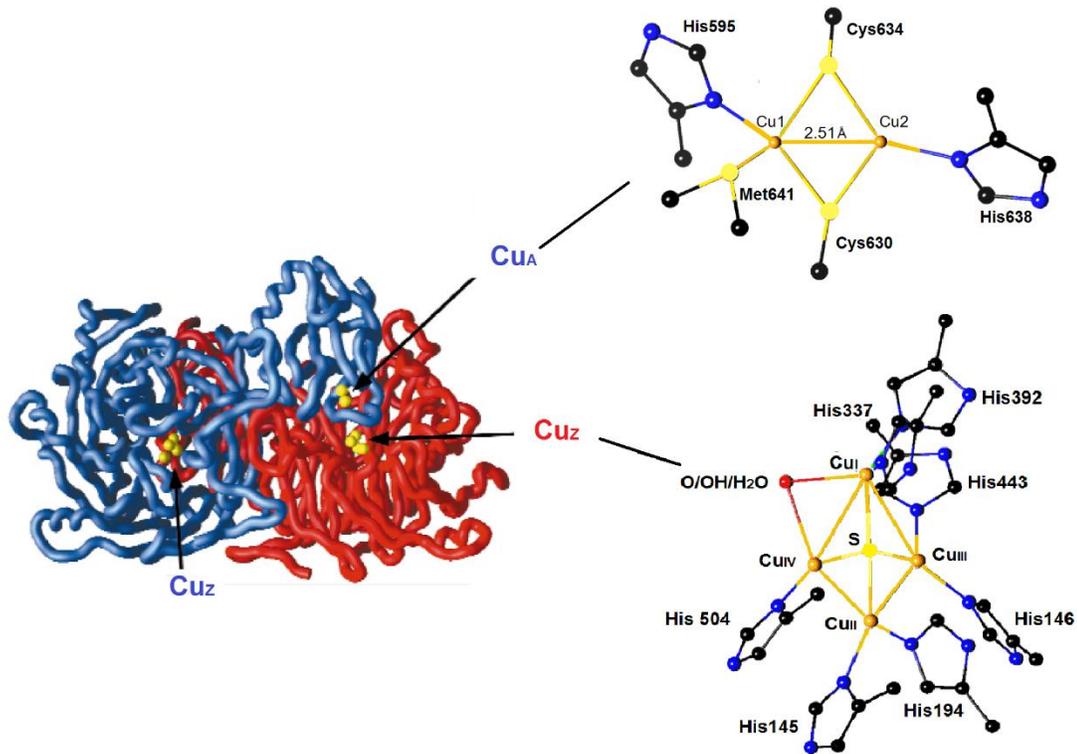


Figura 1.1.2. Estructura los sitios activos  $Cu_A$  y  $Cu_z$  y su ubicación en la proteína.

Los cuatro átomos de cobre presentan diferentes estados de oxidación, esta característica es crucial porque le confiere capacidad catalítica a la enzima mediante reacciones de óxido reducción, la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



La reacción de reducción es la última etapa de la desnitrificación en la bacteria.

## 1.2 Interacciones intermoleculares

Los metales de transición se enlazan a átomos donadores de electrones provenientes de los aminoácidos que componen a las enzimas y proteínas, que a su vez, adoptan arreglos en el espacio favoreciendo la actividad de los centros metálicos. Dichos arreglos se estabilizan de manera electrostática mediante interacciones intermoleculares, las cuales se originan por la participación de cargas parciales o totales. Para facilitar su estudio se han clasificado en interacciones tipo ion-ion, ion-dipolo, dipolo-dipolo inducido, puentes de hidrógeno y apilamiento  $\pi$  [6]. Estas dos últimas interacciones son de mayor interés en este trabajo y su descripción se presenta a continuación.

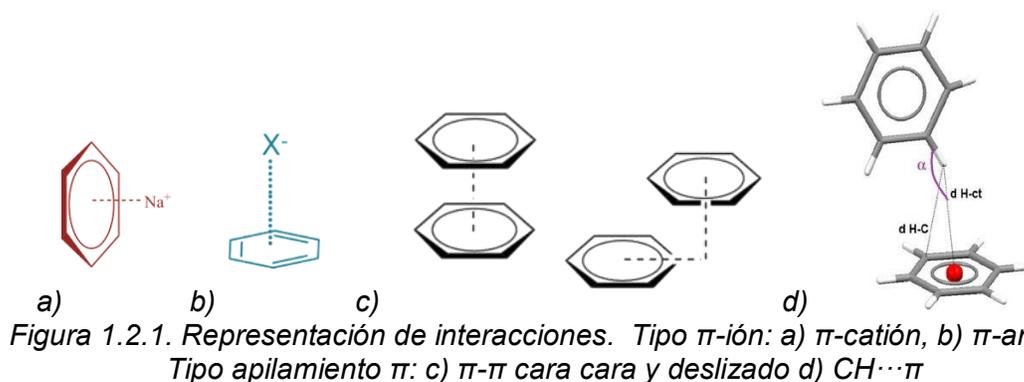
Los puentes de hidrógeno son interacciones donde un protón proveniente de un átomo electronegativo (A-H = donador) interactúa con otro átomo electronegativo (B = aceptor) formando un dipolo. La energía de la interacción varía dependiendo la distancia y ángulo entre donador y aceptor, si se encuentran lo suficientemente cerca la interacción puede ser considerada débilmente covalente, en cambio, si la distancia es grande se trata de interacción electrostática. El criterio para clasificar las interacciones se plantea en la tabla 1.2.1. [5]

*Tabla 1.2.1. Interacciones de los puentes de hidrógeno y su clasificación.*

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

En ocasiones, los protones interactúan con más de un aceptor formando dos o más puentes, según sea el caso se denominan puentes de hidrógeno bifurcados, trifurcados, etc.

La diversidad de interacciones que presentan los anillos aromáticos también son relevantes, las más comunes son tipo  $\pi$ -ion y apilamiento  $\pi$ - $\pi$  las cuales se ejemplifican a continuación:



Las interacciones entre iones y anillos aromáticos se dan entre la carga neta del ion y la carga parcial del anillo generando un dipolo. En cambio, la interacción entre dos anillos aromáticos es de tipo dipolo-dipolo inducido ya que los anillos aromáticos, dependiendo de los sustituyente que posean, adquieren cargas parciales positivas o negativas generando atracción entre ellos y estableciendo arreglos en el espacio. El inciso c de la misma figura muestra dos tipos de interacción apilamiento  $\pi$ - $\pi$ : los anillos encontrados en apilamiento cara a cara y los anillos deslizados donde existe interacción entre el carbono de un anillo y el centroide del anillo aromático cercano. También las interacciones tipo  $CH \cdots \pi$  participan en la estabilización de los arreglos supramoleculares, también conocida como interacción tipo T <sup>[6]</sup>.

Las interacciones de tipo apilamiento  $\pi$ - $\pi$  son más fuertes si el ángulo se acerca a  $90^\circ$  considerando los centroides de los anillos y la distancia entre los átomos participantes es menor a  $3.8 \text{ \AA}$ . Por el contrario, las interacciones  $C-H \cdots \pi$  son más fuertes si el ángulo entre  $C-H \cdots \pi$  (centroide) es próximo a  $180^\circ$  y la distancia entre el protón y el centroide del anillo aromático es menor a  $3.5 \text{ \AA}$  <sup>[6,7]</sup>.

Los puentes de hidrógeno y las interacciones  $\pi$  son abundantes los sistemas vivos, participan en la estabilización y funcionamiento de enzimas y proteínas, estas les dan características de comportamiento y arreglo espacial. La interacción entre los aminoácidos de la estructura primaria genera la estructura secundaria y terciaria de una proteína <sup>[2]</sup>.

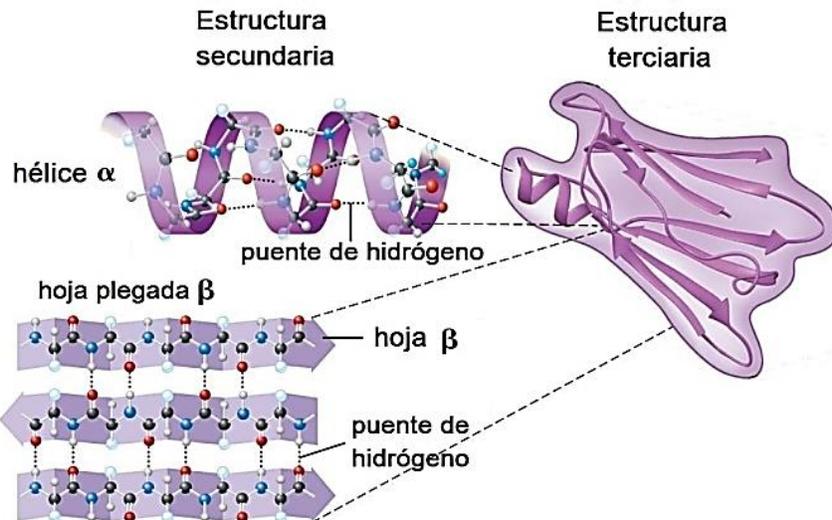


Figura 1.2.2. Estabilización de las estructuras primaria y terciaria mediante interacciones intermoleculares en proteínas.

El ADN también se estabiliza por interacciones intermoleculares. Las dos cadenas se mantienen unidas por puentes de hidrógeno entre las bases nitrogenadas, mientras que el crecimiento de la doble hélice se estabiliza mediante interacciones apilamiento  $\pi$ - $\pi$  como se muestra en la figura 1.2.3 [3].

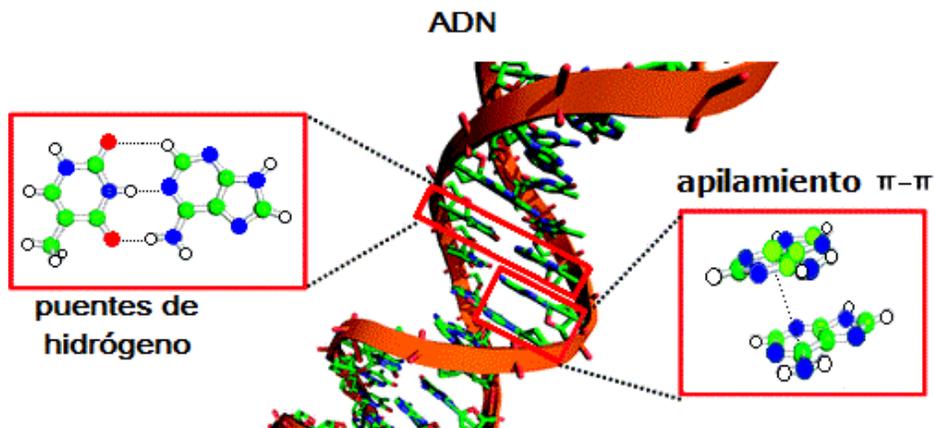


Figura 1.2.3. Interacciones intermoleculares en el ADN.

La desnaturalización del ADN se da por la pérdida de estabilidad entre los puentes de hidrógeno al aumentar la temperatura.

Sólo se describieron dos ejemplos en los que las interacciones juegan un rol importante en el desempeño de funciones biológicas, sin embargo, existen un sinnúmero de moléculas que presentan múltiples interacciones en los organismos vivos. Por este motivo es importante entender cómo influyen dichas interacciones y cómo se pueden modificar cambiando alguna propiedad en las moléculas participantes.

### 1.3 Magnetismo

Las propiedades de los compuestos biomiméticos de los sitios activos  $Cu_A$  y  $Cu_Z$  son relevantes para su función biológica, entre las que se encuentran el comportamiento magnético.

El magnetismo se refiere al comportamiento de los sistemas según los electrones que posee, si tales electrones se encuentran apareados el sistema es diamagnético, de lo contrario se trata de sistemas paramagnéticos. Algunos metales de transición presentan paramagnetismo y diamagnetismo dependiendo del número de electrones apareados o desapareados que posean, por ejemplo, los compuestos de coordinación de metales como de  $Cu^{2+}$  ( $d^9$ ) son paramagnéticos debido al único electrón desapareado que posee. Cuando una muestra se somete a un campo magnético, los espines desapareados en el compuesto se orientan en dirección del campo magnético ocurriendo dentro de la muestra lo que se denomina magnetización. Dicha magnitud en química se mide en magnetización por mol del cual se calcula la susceptibilidad molar ( $\chi_M$ ) y con ello, el momento magnético efectivo ( $\mu_{ef}$ )<sup>[7]</sup>.

En el caso de los compuestos de coordinación de  $Cu^{2+}$ , el momento magnético efectivo esperado para un átomo de cobre por molécula se encuentra entre 1.7 y 2.2 MB. Sin embargo, en compuestos polinucleares el cobre no se comporta de la misma manera ya que los electrones de los átomos de cobre(II) interactúan entre sí. Si los átomos metálicos están unidos directamente (enlace M-M) el momento

magnético efectivo disminuye como consecuencia del acoplamiento entre los átomos metálicos por el traslape de los orbitales del metal, si el traslape es lo suficientemente fuerte el compuesto resulta diamagnético, pero si un ligante los une de tal manera que evite el traslape entre los orbitales de los metales (unión indirecta M-ligante-M) entonces conservan su comportamiento paramagnético<sup>[8,11]</sup>. En este último caso, los átomos de cobre se acoplan entre sí provocando disminución del momento magnético efectivo en respuesta al acoplamiento Cu<sup>2+</sup>-Cu<sup>2+</sup>. El momento magnético efectivo de los compuestos polinucleares se calcula considerando el momento angular de espín electrónico (S) y el número de núcleos(n) metálicos contenidos en una molécula, en tal caso se desprecia la contribución del acoplamiento espín-órbita dado que para los metales de la primera serie de transición dicha aportación es muy pequeña, sin embargo, existe la participación de otros efectos<sup>[8]</sup>. La ecuación que describe tal fenómeno es la siguiente<sup>[9]</sup>.

$$\mu_{ef} = \sqrt{n[4S(S + 1)]} \dots \text{Ecuación (1)}$$

El espín electrónico del átomo de cobre es S=1/2, de esta manera el momento magnético efectivo teórico para un compuesto dinuclear es 2.44 MB, para un trinuclear es de 3.00 MB, para un compuesto tetranuclear es de 3.46 MB y así sucesivamente.

## 1.4 Resonancia paramagnética electrónica

Esta técnica se comenzó a utilizar desde 1945 y hoy en día se emplea en el estudio de radicales orgánicos, moléculas inorgánicas con electrones desapareados, metales de transición con electrones desapareados, defectos puntuales en sólidos y electrones conductores.

La resonancia paramagnética electrónica (RPE) es una técnica espectroscópica no destructiva que se refiere al estudio de compuestos con electrones desapareados mediante la incidencia de radiación electromagnética (hv) a una frecuencia fija del orden de microondas y la variación del campo magnético, lo cual

induce transiciones electrónicas del estado basal al estado excitado. La frecuencia utilizada generalmente es de 9.5GHz para la banda X y campo magnético de 3400 G. La radiación absorbida induce la ruptura de la degeneración de espín, promoviendo al electrón de un nivel de energía menor a un nivel superior respetando la regla de selección  $\Delta m_s = \pm 1/2$ , esto sucede cuando la energía suministrada satisface la condición de resonancia <sup>[10]</sup>:

$$\Delta E = Hg\beta = h\nu \dots \text{Ecuación (2)}$$

Dónde: H=Campo magnético (T)       $\beta$ =Magnetón de Bohr=  $9.27 \times 10^{-24}$  J/T  
 $\nu$ = Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )      h=Constante de Planck=  $6.628 \times 10^{-34}$  Js  
g= Constante giromagnética

El sistema posee un momento angular de espín que depende del momento magnético y es característico de cada núcleo y es denominada constante giromagnética (g).

En el caso de un electrón libre, la ruptura de la degeneración produce dos estados de espín  $\pm 1/2$  y el instrumento de RPE registra la energía absorbida a un campo definido, convirtiéndolo en una señal del cual se reporta la primera derivada.

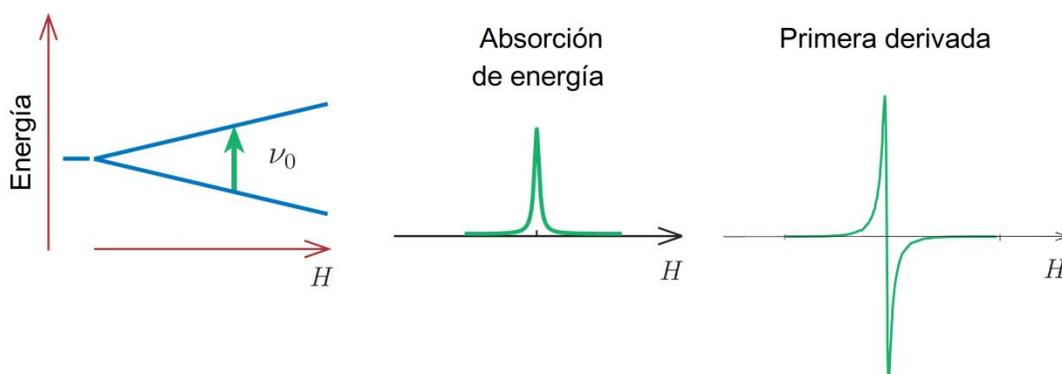


Figura 1.4.1. Representación de la ruptura de degeneración de espín de un electrón libre, registro de la absorción de energía necesaria y la primera derivada de la misma.

El fenómeno ocurrido es descrito por el término Zeeman electrónico que representa la interacción entre el espín electrónico y el campo magnético aplicado,

éste efecto incluye contribuciones dipolomagnéticas e interacción espín-órbita, donde los espines contenidos en la muestra se orientan a favor o en contra de dicho campo provocando el desdoblamiento de los niveles energéticos del sistema<sup>[9]</sup>. La constante giromagnética para cada compuesto se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$g = \frac{h\nu}{H\beta} \dots \text{Ecuación (3)}$$

El principal aporte de esta técnica es el valor de la constante giromagnética (g), el cual, proporciona información sobre el entorno en el que se encuentra el electrón y muestra distorsiones en alguna geometría prevista. Para un electrón libre la constante giromagnética es de 2.0023, sin embargo, en el caso de un compuesto de coordinación, el electrón dentro de una molécula no se encuentra únicamente interactuando con su núcleo sino que su comportamiento se ve afectado por los orbitales de los ligantes, por lo que el electrón se encuentra deslocalizado. Bajo estas condiciones, el acoplamiento entre el núcleo y el electrón es determinado mediante una constante de acoplamiento (A)<sup>[11]</sup>.

Cuando una muestra es sometida a un campo magnético, la magnitud de la orientación del espín electrónico es diferente según el caso que se trate. Sí el compuesto se somete a un campo magnético y la respuesta es la misma para las tres direcciones x, y, z, se trata de un sistema isotrópico donde se obtiene sólo un valor de g, si la respuesta no es la misma, se trata de un sistema anisotrópico. Los sistemas anisotrópicos se derivan en axiales u ortorrómbicos. Sí al aplicar campo magnético la respuesta del espín es diferente para las tres direcciones, el sistema es ortorrómbico.

$$g_x \neq g_y \neq g_z$$

Si la respuesta hacia el eje en dirección del campo magnético es distinta a los dos ejes restantes, el sistema es axial y las constantes giromagnéticas son conocidas como paralela ( $g_{\perp}$ ) y perpendicular ( $g_{\parallel}$ ) al campo magnético aplicado.

$$g_{\perp}: g_z \quad \text{y} \quad g_{\parallel}: g_x = g_y$$

Conocer el comportamiento del electrón y saber el valor de las constantes giromagnéticas proporciona información respecto a la geometría. Es bien sabido que los compuestos de cobre(II) presentan distorsión de Jahn Teller y en compuestos octaédricos la constante giromagnética ( $g$ ) proporciona el tipo de distorsión que los compuestos presentan, si  $g_{||} > g_{\perp}$  se trata de distorsión tetraedral (elongación o compresión, distorsión en el eje  $z$ ) y si  $g_{||} < g_{\perp}$  o  $g_{||} = 2.00$  se trata de distorsión rómbica (distorsión en los ejes  $x, y, z$ ) <sup>[11,12]</sup>.

La descripción de la interacción entre los momentos magnéticos del electrón desapareado y el núcleo próximo se denomina interacción hiperfina. Sin embargo, como ya se mencionó antes, los electrones desapareados en un compuesto de coordinación también interactúan con núcleos cercanos cuyo momento magnético nuclear difiere de cero, en tal caso, los momentos magnéticos del espín electrónico y los espines nucleares tanto del metal como de los átomos provenientes del ligante se denominan interacción superhiperfina <sup>[10,11]</sup>. El tipo de interacción se evidencia en la forma de las señales registradas en el espectro de RPE.

Cuando el electrón interactúa con un número de núcleos equivalentes ( $n$ ) del mismo valor de espín nuclear ( $I$ ), la absorción del espectro se desdobra tal que, el número de señales esperadas son:

$$\#Señal = 2nI + 1 \dots Ecuación (4)$$

En algunos compuestos de coordinación las señales esperadas se obtienen en su espectro de RPE, sin embargo, en ocasiones tales señales se encuentran traslapadas y su interpretación se dificulta. Por esta razón, la forma del espectro es relevante ya que proporciona información sobre el ambiente electrónico y magnético del compuesto, sobre la geometría del metal y nuclearidad de las moléculas contenidos en el compuesto.

Para compuestos con espín electrónico de  $1/2$ , la ecuación 4 es suficiente para determinar las señales esperadas, sin embargo, cuando el espín es mayor a  $1/2$  participan otros efectos que se reflejan en el espectro como señales adicionales.

Existe la probabilidad de que un sistema presente desdoblamiento aún antes de imponer un campo magnético externo, este efecto es conocido como desdoblamiento de campo nulo (D) y es más evidente en sistemas con  $S > 1/2$ . Es necesario que D sea menor a la energía electromagnética empleada, de otra forma, no se logra obtener el espectro de EPR. El diagrama de la figura 1.4.2 ilustra el desdoblamiento de campo nulo y la aplicación de un campo magnético externo a un sistema polinuclear.

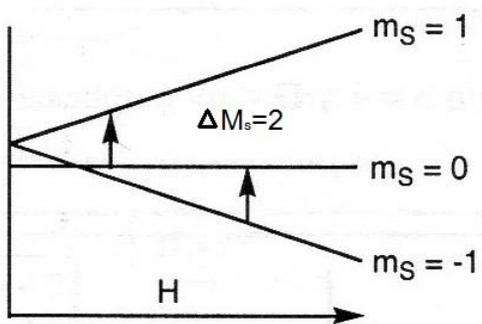


Figura 1.4.2. Diagrama del espectro de RPE en el sistema  $S=1$

En el caso de un compuesto dinuclear de cobre(II) donde los electrones se encuentran desapareados ( $S=1$ ) con simetría axial y distorsión de la geometría, la interacción entre los dos átomos de cobre(II) provoca que el campo cristalino se desdoble en ausencia de campo magnético externo, así que al someterlo al campo magnético aparecen cuatro señales en campo bajo en la región entre 1000 y 2000 G, adicionales a las esperadas según la ecuación 4. Dichas señales son características de compuestos dinucleares de cobre (II).

A manera de ejemplo, se plantea el caso de un compuesto dinuclear de cobre de fórmula mínima  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}_3)_2]^{4+}$  donde L= bispicolilamidrazona <sup>[13,14]</sup>. Los dos centros metálicos se encuentran unidos a dos átomos de oxígeno y a su vez a cuatro átomos de nitrógeno del ligante, la geometría de cada cobre es octaédrica y esta presenta distorsión como se muestra en la figura 1.4.2.

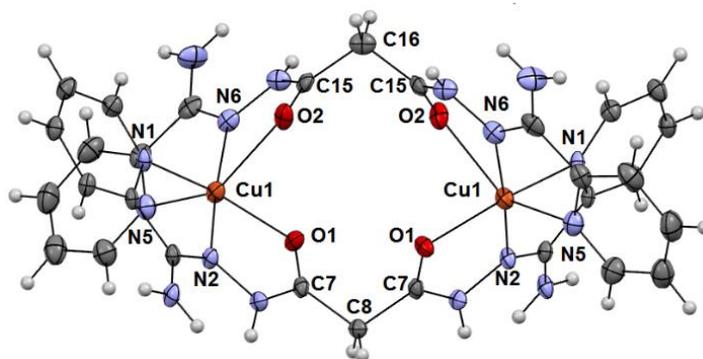


Figura 1.4.3. Estructura de rayos X del compuesto  $[Cu_2(H_2L_3)_2]^{4+}$ .

Se realizó el estudio por RPE para la molécula anterior y se reporta el siguiente espectro:

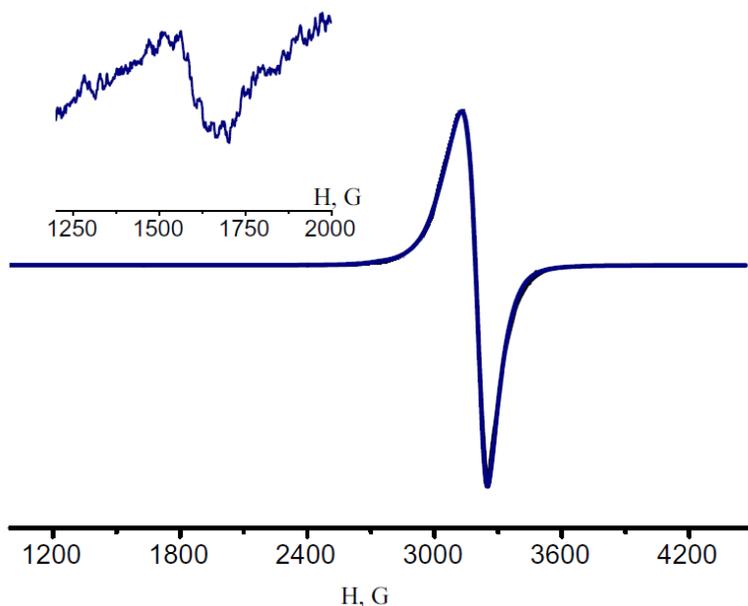


Figura 1.4.4. Espectro de RPE del compuesto  $[Cu_2(HL_1)(H_2L_1)](ClO_4)_3 \cdot CH_3CN \cdot H_2O$  a 20 K con una ampliación en la zona de 12500 a 2000 G.

La señal amplificada en la región de 1250-2000 G es característica de un compuesto dinuclear de cobre debida al acoplamiento de dos núcleos con el mismo valor de espín nuclear y electrónico.

El siguiente esquema ejemplifica lo que sucede en la región mencionada <sup>[11,12]</sup>.

## ***2. ANTECEDENTES***

## 2.1 Clotrimazol

El clotrimazol se emplea en la industria farmacéutica como agente antifúngico siendo el principio activo en diversos medicamentos. Investigaciones recientes han mostrado que el clotrimazol por sí mismo posee actividad contra parásitos como *Trypanosoma cruzi*, *Leishmania major*, *Schistosoma* y actividad antineoplásica en ciertas líneas celulares, en éste último caso se ha estudiado la selectividad del clotrimazol, el mecanismo de acción y cómo induce a la célula cancerígena a apoptosis<sup>[16-20]</sup>.

Por esta razón, se ha buscado potenciar la actividad biológica del clotrimazol coordinándolo a metales de transición que muestren compatibilidad con el organismo humano.

La estructura cristalina del clotrimazol se ha determinado mediante difracción de rayos X y se encuentra reportado en la literatura<sup>[15]</sup>. La molécula posee un volumen de 875.2(2) Å<sup>3</sup>, corresponde a un sistema triclinico y grupo espacial P-1. Los parámetros de celda son  $a = 8.8776(1)$  Å,  $b = 10.571(2)$  Å,  $c = 10.622(3)$  Å y los ángulos son  $\alpha = 114.08(2)^\circ$ ,  $\beta = 96.87(2)^\circ$  y  $\gamma = 97.61(2)^\circ$ .

Consta de cuatro anillos aromáticos unidos a un carbono cuaternario. Tres son bencenos de los cuales uno presenta un sustituyente Cl en un carbono, el cuarto anillo es un imidazol que contiene un nitrógeno con un par de electrones disponibles para coordinarse. (Figura 2.1.1).

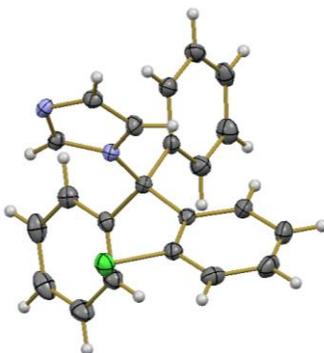


Figura 2.1.1. Estructura de rayos X del clotrimazol.

## 2.2 Compuestos de coordinación derivados del clotrimazol

### - Compuesto de Pd(II)

El resultado de la reacción de clotrimazol con  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  es un compuesto mononuclear de fórmula mínima  $[\text{Pd}(\text{Clotri})_2\text{Cl}_2]$ , de geometría cuadrado-plano mostrada por su estructura obtenida mediante difracción de rayos X.

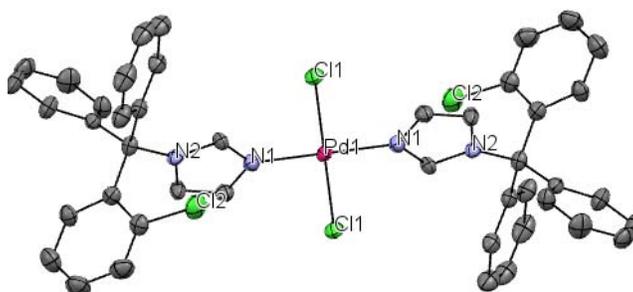


Figura 2.2.1. Estructura de rayos X del compuesto  $[\text{Pd}(\text{Clotri})_2\text{Cl}_2]$ , los protones se omiten en el esquema.

Este compuesto se probó en líneas celulares cancerígenas mostrando un incremento del IC50 respecto al ligante solo, mostrando baja toxicidad. Dichas líneas celulares son: PANC-1 (páncreas), SKBR-3 (mama), MDA-MB231 (mama) y HT-29 (colon). No se realizó comparación con cis platino <sup>[22]</sup>.

### - Compuestos de Ru(III)/Ru(II)

Se reporta la actividad in vitro de dos compuestos de rutenio cuya diferencia radica en el estado de oxidación del metal <sup>[23]</sup>. Los dos compuestos son mononucleares con fórmulas mínimas de  $[\text{RuCl}_3(\text{clotri})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  y  $[\text{RuCl}_3(\text{clotri})_2]$ , con base en la caracterización realizada se proponen estructuras octaédrica para Ru(III) y tetraédrica para Ru(II) (Figura 2.2.2).

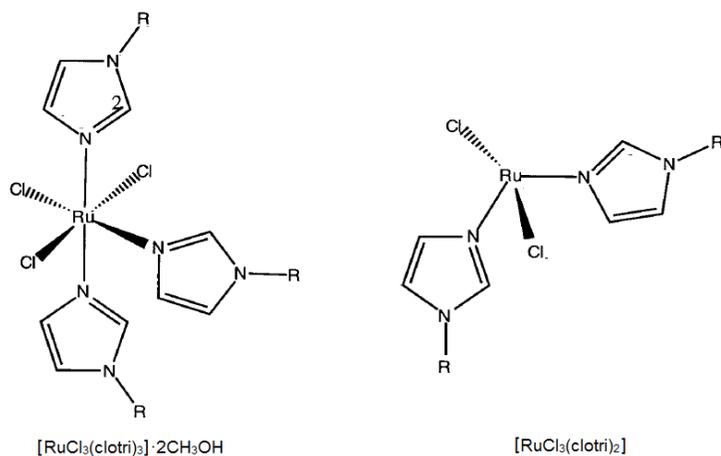


Figura 2.2.2. Estructuras propuestas de los compuestos de rutenio.

Se evaluó la actividad de ambos compuestos contra *Trypanosoma cruzi*, un protozoo responsable de causar el mal de Chagas, y los resultados muestran que el Ru(II) presenta un porcentaje de inhibición de los protozoarios muy alta (82%) siendo más activo que el compuesto de coordinación del Ru(III).

En otro informe, se obtuvieron 8 compuestos de coordinación mononucleares empleando diferentes sales de rutenio <sup>[24]</sup>. Dichos compuestos se sometieron a evaluaciones contra cultivos de *Leishmania major* y *Trypanosoma cruzi* resultando ser activos. El compuesto que mostró tener mayor actividad es el  $[Ru(\eta^6\text{-p-cimeno})Cl_2(\text{clotri})]$  cuya geometría es tetraédrica si se considera enlace al centro del anillo aromático, dicho compuesto actúa incrementando la actividad del clotrimazol por factores de 110 y 58 contra *L. major* y *T. cruzi* respectivamente sin señales de toxicidad a células humanas normales. La estructura se presenta en la figura 2.2.3.

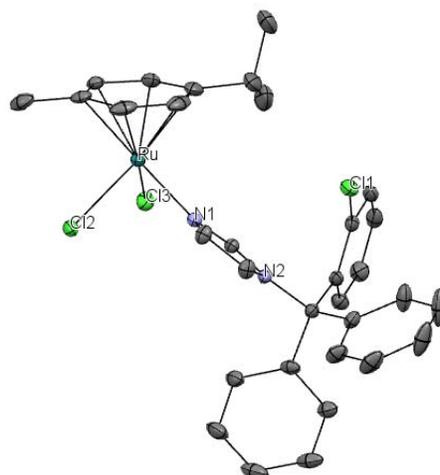


Figura 2.2.3. Estructura cristalina del compuesto  $[Ru(\eta_6\text{-}p\text{-cimeno})Cl_2(\text{clotri})]$ .

Otro reporte informa una serie de compuestos de rutenio sintetizados a partir de tres ligandos distintos: clotrimazol, tioconazol y miconazol [25]. Los nueve compuestos fueron sometidos a pruebas de actividad biológica utilizando cultivos de *Culvularia lunata* y pruebas contra el parásito *Schistosoma*, responsable de esquistosomiasis en humanos. El resultado de las pruebas realizadas fue favorable para los compuestos con los tres ligandos, sin embargo, el compuesto con mejor actividad son los provenientes del miconazol. Se obtuvo la estructura de rayos X de un compuesto con clotrimazol, el cual se muestra a continuación:

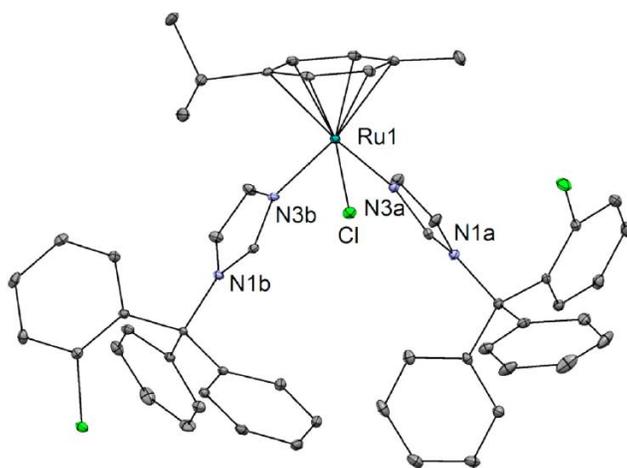


Figura 2.2.4. Estructura cristalina del compuesto  $[Ru(\eta_6\text{-}p\text{-cimeno})Cl(\text{clotri})_2]Cl$ .

- **Compuestos de Ru(II), Rh(II), Au(I), Pt(II) y Cu(II)** <sup>[26]</sup>

Los estudios de Sanches Delgado y colaboradores obtienen 7 compuestos de coordinación a partir de distintas sales metálicas los cuales son sometidos a evaluación de su actividad biológica, también contra *Trypanosoma cruzi*, presentan números de coordinación mayoritariamente 4 y 6.

Tabla 2.2.1. Compuestos de coordinación de Ru(II), Rh(II), Au(I), Pt(II) y Cu(II)

(1) [RuCl <sub>2</sub> (clotri) <sub>2</sub> ]	(2) [RhCl(COD)(clotri)]
(3) [Ru(bipy)(clotri)(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ]	(4) [RhCl(COD)(clotri)]
(5) [Cu(clotri) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	(6) [AuCl <sub>3</sub> (clotri)]
(7) K <sub>2</sub> [PtCl <sub>4</sub> (clotri) <sub>2</sub> ]	

Los resultados de la evacuación indican que el compuesto con mayor actividad in vitro contra los cultivos fue el de rutenio y el de menor actividad el de platino. Se establece una tendencia para entender mejor los resultados incluyendo la evaluación del ligante solo de mayor a menor actividad (utilizando los números de cada compuesto):



La estructura del compuesto que resultó ser más activo se muestra en la figura 2.2.5.

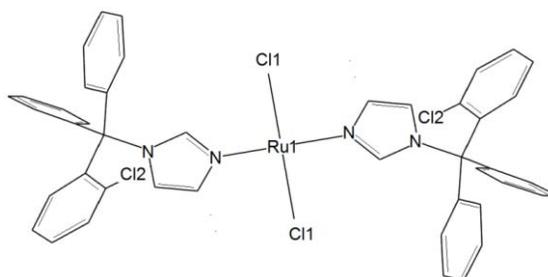


Figura 2.2.5. Propuesta estructural del compuesto [RuCl<sub>2</sub>(clotri)<sub>2</sub>].

El rodio resultó no ser activo.

## - Compuestos de Co(II), Ni(II), Zn(II) y Cu(II) <sup>[27]</sup>

En un trabajo previo realizado en el grupo de investigación se realizó la síntesis de compuestos de coordinación a partir de sales de cobalto(II), níquel(II), zinc(II) y cobre(II) con el clotrimazol. Se obtuvieron 12 compuestos de coordinación con un centro metálico, de los cuales se informa la estructura cristalina de 4 compuestos. La geometría que presentan tales compuestos es tetraédrica y pirámide de base cuadrada como se observa en la figura 2.2.6.

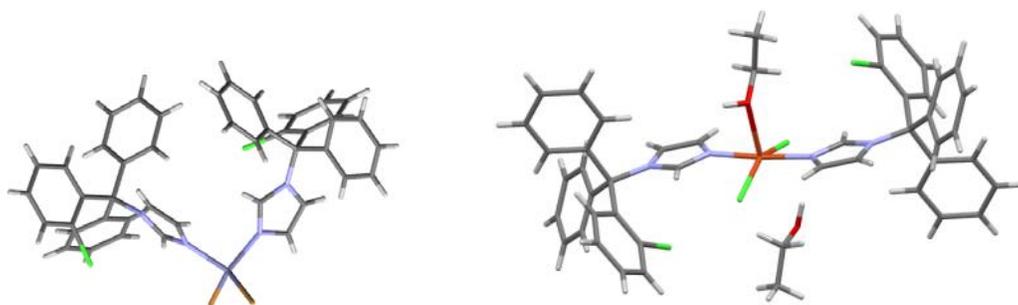


Figura 2.2.6. Estructura cristalina de los compuestos  $[Zn(\text{clotri})_2\text{Br}_2]$  y  $[Cu(\text{clotri})_2(\text{EtOH})\text{Cl}_2]$ .

Con base en la caracterización del resto de los compuestos se proponen estructuras con geometrías tetraédrica, octaédrica y bipirámide trigonal. A continuación se muestra un ejemplo de cada geometría

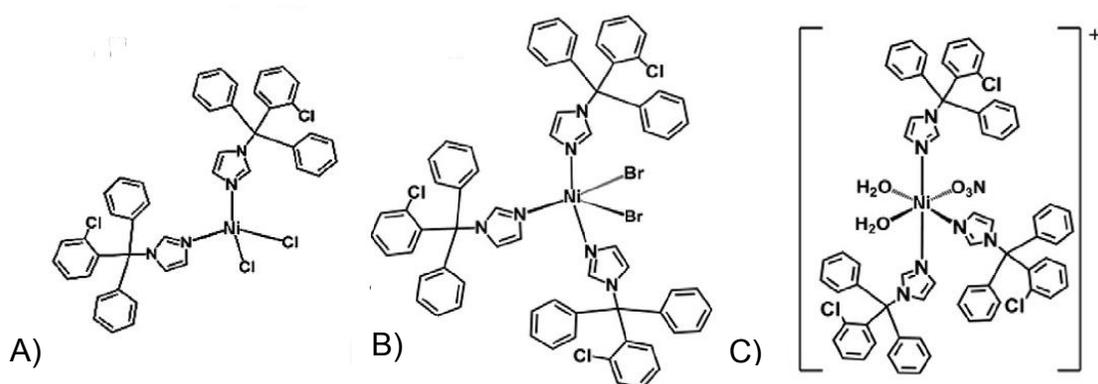


Figura 2.2.7. Propuesta estructural para los compuestos A)  $[Ni(\text{clotri})_2\text{Cl}_2]$ , B)  $[Ni(\text{clotri})_2\text{Br}_2]$  y C)  $[Ni(\text{clotri})_3(\text{OH}_2)_2(\text{NO}_3)]^+$ .

Estos compuestos, se sometieron a pruebas de actividad biológica en las líneas celulares cancerígenas HeLa (cervico-uterino), PC3 (próstata) y HCT-15 (colon). El resultado de la medición de concentración de inhibición media (IC<sub>50</sub>) se resume en la tabla 2.2.2.

Tabla 2.2.2. de IC<sub>50</sub> (μM) para los compuestos de coordinación con clotrimazol.

Compuesto	Líneas celulares cancerígenas		
	HeLa	PC3	HCT15
[Cu(clotri) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	6.8	6.3	15.4
[Co(clotri) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	7.0	12.8	22.7
[Ni(clotri) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	7.1	11.9	26.1
[Zn(clotri) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	8.1	13.2	17.2
[Cu(clotri) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	3.9	4.9	6.5
[Co(clotri) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	20.6	25.4	26.9
[Ni(clotri) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	12.1	29.2	29.8
[Zn(clotri) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	13.6	28.5	27.1
[Cu(clotri) <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3.5	8.2	4.8
[Co(clotri) <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub>	14.1	27.0	26.5
[Ni(clotri) <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	ND	ND	ND
[Zn(clotri) <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub>	ND	ND	ND
Clotrimazol	12.4	12.3	52.3
Cisplatin	5.2	19.0	4.6

El compuesto de cobre [Cu(clotri)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O resulta ser activo en cáncer cervico-uterino en la línea celular HeLa y el compuesto [Cu(clotri)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] es activo en cáncer de colon en la línea celular HCT-15.

También se estudió su comportamiento y el mecanismo de acción dentro de las mismas líneas celulares cancerígenas HeLa, PC3, y HCT-15. Se llegó a la conclusión de que los compuestos mononucleares se unen al surco mayor de las cadenas de ADN linealizando la estructura de doble hélice, impidiendo su replicación e induciendo a la célula a apoptosis. Se sugiere que el mecanismo de acción de algunos de esos compuestos generan especies reactivas de oxígeno (ROS) causando muerte celular <sup>[21]</sup>.

Entre los compuestos de cobre(II) que se sintetizaron en ese trabajo se obtuvieron compuestos que se propusieron como dinucleares, cuyas fórmulas mínimas son  $[\text{Cu}_2(\text{clotri})_2\mu_2\text{-Cl}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}_2(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sin embargo estos compuestos no se estudiaron a detalle ya que el objetivo era investigar la actividad biológica de los compuestos mononucleares. Adicionalmente, se resolvió la estructura cristalina de un compuesto tetranuclear  $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$ .

### 2.3 Compuestos de coordinación tetranucleares

En la literatura se encuentra este tipo de centros tetranucleares con diferentes halógenos puente y ligantes orgánicos coordinados, en su mayoría, moléculas más pequeñas que el clotrimazol <sup>[28-41]</sup>. Algunos ejemplos se muestran a continuación.

En la figura 2.3.1 se observan dos estructuras correspondientes a los compuestos  $[\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}]$  y  $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{imidazol})_4]$ . En el primero cada átomo de cobre(II) se une un átomo de cloro como ligante, mientras que en la segunda molécula si hay un nitrógeno de imidazol coordinado a cada cobre(II), las distancias entre los átomos de cobre(II) se encuentran alrededor de 3 Å, mientras que el momento magnético para cada átomo metálico en la molécula correspondiente se encuentra dentro del intervalo esperado para un átomo de cobre(II) a temperatura ambiente <sup>[28,29]</sup>.

Las dos moléculas se encuentran puenteadas por átomos de cloro y las distancias son menores a 3.2 Å, el momento magnético en ambos casos se encuentra en el intervalo esperado para un átomo de cobre(II), lo cual indica que no hay interacción entre los cuatro núcleos metálicos. Como se observa, los ligantes unidos al cobre(II) son pequeños lo cual influye en la simetría de cada átomo de cobre.

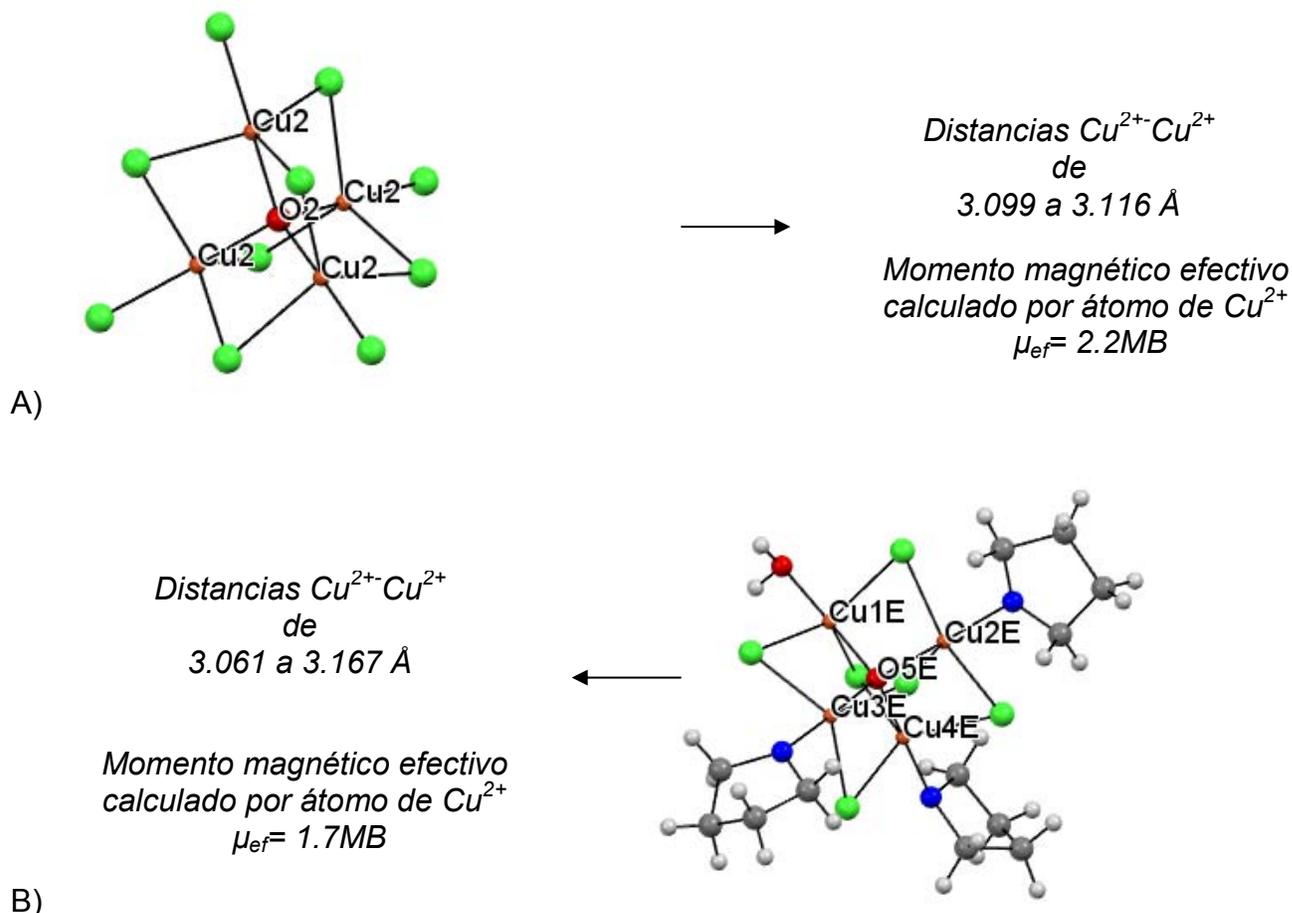


Figura 2.3.1. Distancias de los átomos de cobre(II) y momento magnético reportados en la literatura: A)  $[\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}]$  y B)  $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{imidazol})_3\text{H}_2\text{O}]$ .

Este tipo de compuestos tienden a estabilizarse mediante diferentes interacciones formando redes cristalinas. A manera de ejemplo, se muestran dos estructuras cristalinas y su comportamiento ante el crecimiento del cristal. En la figura 2.3.2 se presenta un compuesto cuyos cloro puente se encuentran desprotegidos por los ligantes permitiendo la interacción con los cloro puente de las moléculas vecinas, también, la red se estabiliza por la interacción entre átomos de oxígeno proveniente de los ligantes. En sí, las interacciones se dan entre homoátomos <sup>[30]</sup>.

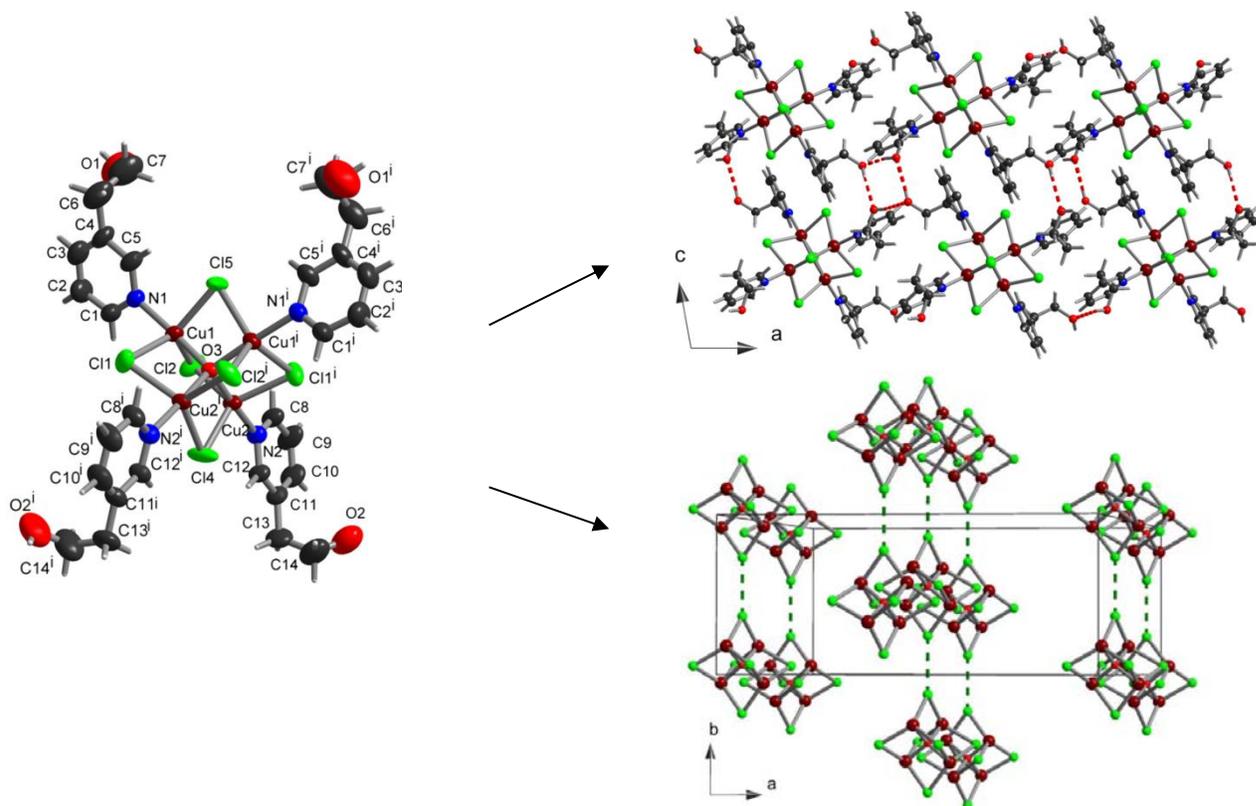


Figura 2.3.2. Estabilización la red cristalina del compuesto  $[Cu_4(\mu-Cl)_6(\mu_4-O)L_4]$  mediante interacción entre oxígenos del ligante(eje b) y halógenos (eje c).

Donde L=2-(3-piridil)etano-1-ol

De alguna manera, los átomos de oxígeno de los ligantes y los átomos de cloro puente poseen cargas parciales que favorecen la interacción entre átomos de la misma especie.

Como segundo ejemplo se muestra el compuesto tetranuclear de la figura 2.3.3, el cual se estabiliza por la presencia de moléculas de disolvente en la red cristalina (etanol), ya que cuando el etanol se evapora, el cristal se descompone <sup>[31]</sup>.

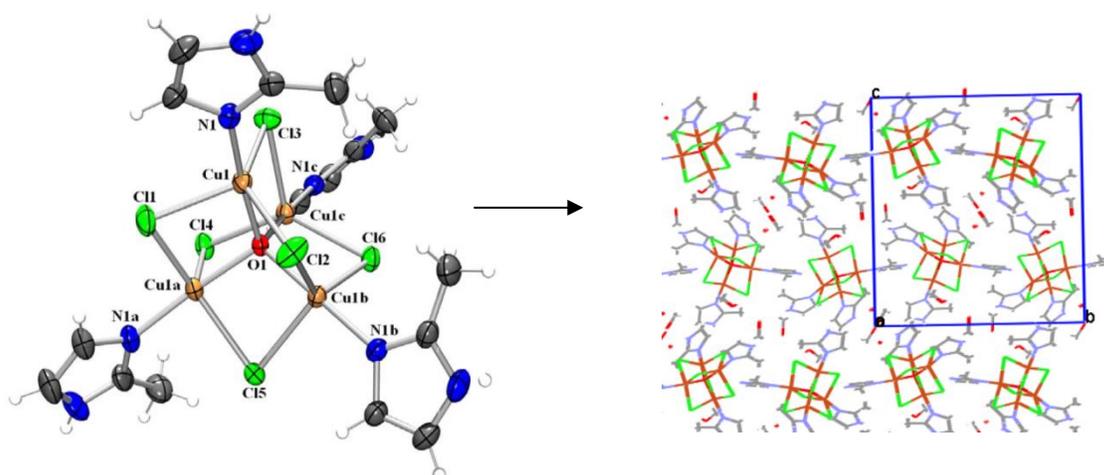
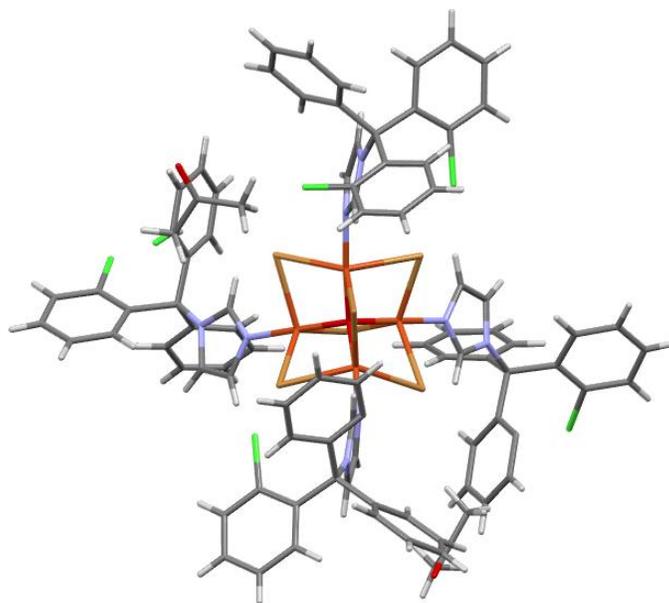


Figura 2.3.3. Estabilización la red cristalina del compuesto  $[Cu_4Cl_6O(C_7H_8N_2)_4] \cdot 2C_2H_5OH$ , mediante interacción entre oxígenos del disolvente y los átomos de cloro.

Los átomos de cloro que cloro unen a los átomos de cobre actúan estabilizando la red cristalina por su participación en la formación de puentes de hidrógeno, un puente con el oxígeno proveniente del etanol y otro con un protón de la molécula vecina.

Se informó un compuesto tetranuclear de cobre(II) proveniente de la misma serie de compuestos del clotrimazol antes descritos <sup>[27]</sup> cuya fórmula mínima es  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}] \cdot 2C_3H_6O$ , se obtuvieron cristales y se resolvió su estructura (Figura 2.3.4). La descripción detallada de dicha molécula se presentará en el desarrollo de la sección 6.3 al ser comparada con un compuesto isoestructural obtenido en éste trabajo.



*Figura 2.3.4. Estructura cristalina del compuesto  $[Cu_4(clotri)_4\mu_2-Br_6\mu_4-O]\cdot 2C_3H_6O$ .*

El comportamiento de los compuestos tetranucleares varía dependiendo del ligante que se encuentre coordinado al cobre, por este motivo es necesario un estudio más profundo. Dado que se trata de cuatro átomos metálicos en la misma molécula, estos pueden poseer comportamiento magnético y electrónico cuyas propiedades pueden ser útiles al aplicarse para mimetizar funciones en sistemas vivos o el desarrollo de magnetos moleculares.

### ***3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS***

## Justificación

El clotrimazol al coordinarse a los iones metálicos puede dar lugar a compuestos mononucleares que presentan diferentes geometrías. Al modificar las condiciones de reacción es posible obtener compuestos de cobre(II) de diferente nuclearidad, los cuales pueden ser estudiados como posibles sistemas biomiméticos, para lo cual es necesario investigar sus propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas.

## Objetivo general

Sintetizar compuestos de coordinación de diferente nuclearidad a partir de sales de cobre(II) con clotrimazol y estudiar su comportamiento magnético, electrónico y estructural.

## Objetivos particulares

- Sintetizar compuestos de coordinación con el ligante clotrimazol a partir de sales de cobre(II):  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- Caracterizar espectroscópicamente y analíticamente los compuestos obtenidos mediante análisis elemental, espectroscopía infrarroja, susceptibilidad magnética, espectro electrónico, termogravimetría y rayos X de monocristal.
- Estudiar las interacciones intra e intermoleculares de los compuestos obtenidos, así como sus arreglos supramoleculares.
- Estudiar los compuestos mediante resonancia paramagnética electrónica.

## ***4. CARACTERIZACIÓN DEL LIGANTE***

El clotrimazol es un sólido color blanco hueso cuyo nombre IUPAC es 1-(2-clorofenil)-difenilmetilimidazol, su peso molecular es de 344.84g/mol y su punto de fusión es de 140-142°C. Es soluble en metanol, etanol, acetona, cloroformo, éter etílico y DMSO.

El análisis elemental se muestra en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Análisis elemental del clotrimazol

%C calc/exp	%H calc/exp	%N calc/exp
76.72/76.22	4.98/4.59	8.14/8.27

El espectro IR del clotrimazol con la asignación correspondiente de las bandas se muestra a continuación.

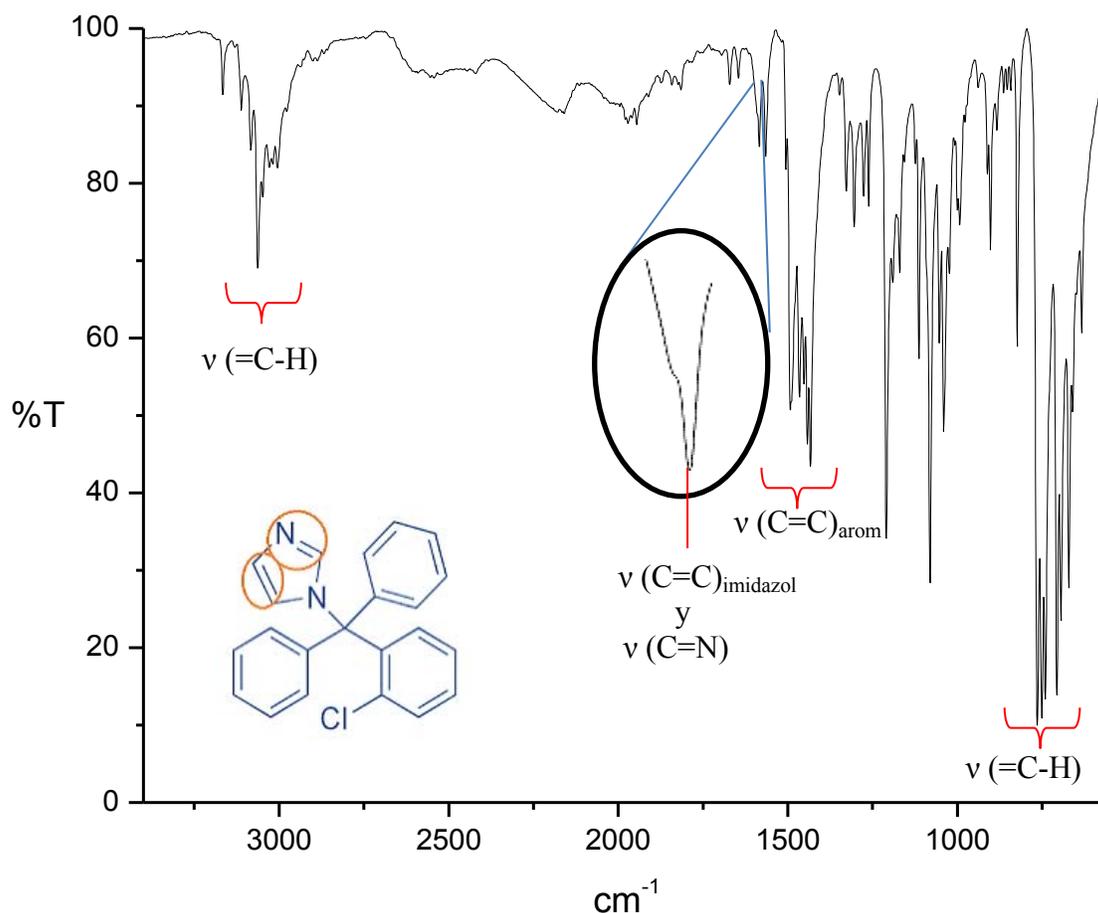


Figura 4.1. Espectro de infrarrojo del clotrimazol

Las bandas correspondientes a la vibración de  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de los fenilos se encuentran entre  $1500$  y  $1430 \text{ cm}^{-1}$  mientras que las señales correspondientes a la

vibración  $\nu(\text{C-H})$  de los mismos se muestran entre 3000 y 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Las señales características del ligante se encuentran en la región 1584  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones  $\nu(\text{C=N})$  y  $\nu(\text{C=C})$  <sup>[27,42]</sup>, que se observan como una señal compuesta. Esta señal  $\nu(\text{C=N})$  resulta importante porque da indicio de si ocurre o no la coordinación del nitrógeno imidazólico al metal.

## ***5. DESARROLLO EXPERIMENTAL***

## 5.1 Instrumentación

Los espectros electrónicos se realizaron con muestras sólidas mediante reflectancia difusa en el espectrofotómetro CARY 5000 UV-vis-NIR en el intervalo de 4000-40000  $\text{cm}^{-1}$ .

Los valores de susceptibilidad magnética se determinaron en una balanza Johnson Matthey tipo MSB modelo MK II 13094-3002 con el método de Gouy a temperatura ambiente.

Los equipos antes mencionados se encuentran en el laboratorio 211 del posgrado, Facultad de Química, UNAM.

La espectroscopía infrarroja se llevó a cabo en la región de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  a 298 K por reflectancia atenuada en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 400.

Los análisis elementales se determinaron usando un microanalizador Fision EA1108 con un estándar de cistina.

Los datos de difracción de rayos X de monocristal se colectaron con un equipo Oxford Diffraction Gemini A con detector CDD-Atlas con fuente de radiación  $\text{Mo-K}\alpha$  a 298K.

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE), se realizaron en sólido a temperatura ambiente (298.75 K). Se utilizó un equipo Bruker Elexsys E-500 en frecuencia de 9.45 GHz (Banda X), con intensidad de un campo magnético de 0.0000 a 12,000 G.

Los análisis anteriores se realizaron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), Facultad de Química UNAM.

Para el análisis termogravimétrico (TGA) se empleó un termoanalizador TA SDT Q600, modelo DSC-TGA estándar con un flujo de nitrógeno seco de 100.00

mL/min y una rampa de calentamiento de 10 °C/min de 25°C a 500°C. Este estudio se realizó en el Instituto de Materiales, UNAM.

## 5.2 Reactivos

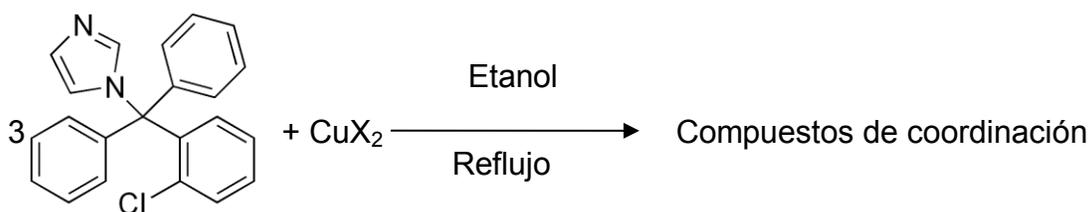
El clotrimazol se obtuvo de Sigma-Aldrich con una pureza del <98%. Las sales de cobre(II) utilizadas en este trabajo (pureza) fueron  $\text{CuBr}_2$  (98%),  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (97%) y  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (99.7 obtenidas en J.T. Baker mientras que  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (98%) se obtuvo de Sigma-Aldrich. Los disolventes utilizados fueron agua destilada, etanol, acetona y hexano. Ningún reactivo tuvo tratamiento previo a su uso.

## 5.3 Método de síntesis

Se llevaron a cabo 4 reacciones empleando sales de cobre(II) distintas:  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mediante la siguiente reacción.

Se disuelven 3mmol de clotrimazol en etanol y se añade 1mmol de la sal metálica correspondiente, la disolución se mantiene a reflujo por 4 horas y al término de la reacción se filtra el producto sólido obtenido, se colectan las aguas madre y se deja evaporar el disolvente lentamente hasta la obtención de cristales o precipitación de otro compuesto en algunos casos.

### Esquema general de reacción



Donde X=  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

Estequiometría ligante/metal 3:1

Cantidad de disolvente:

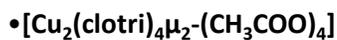
- 40mL para la reacción con  $\text{CuBr}_2$
- 20mL para las reacciones con  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

### Obtención del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{clotri})_4\mu_2-(\text{CH}_3\text{COO})_4]$

Se pesaron 0.52g (1.50mmol) de clotrimazol y se disolvieron en 20mL de etanol, posteriormente se añadieron 0.10g (0.50mmol) de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

t=1 día

• Al término de la reacción precipita un compuesto azul morado el cual se filtra al vacío y se lava con porciones de hexano, se deja secar toda la noche.



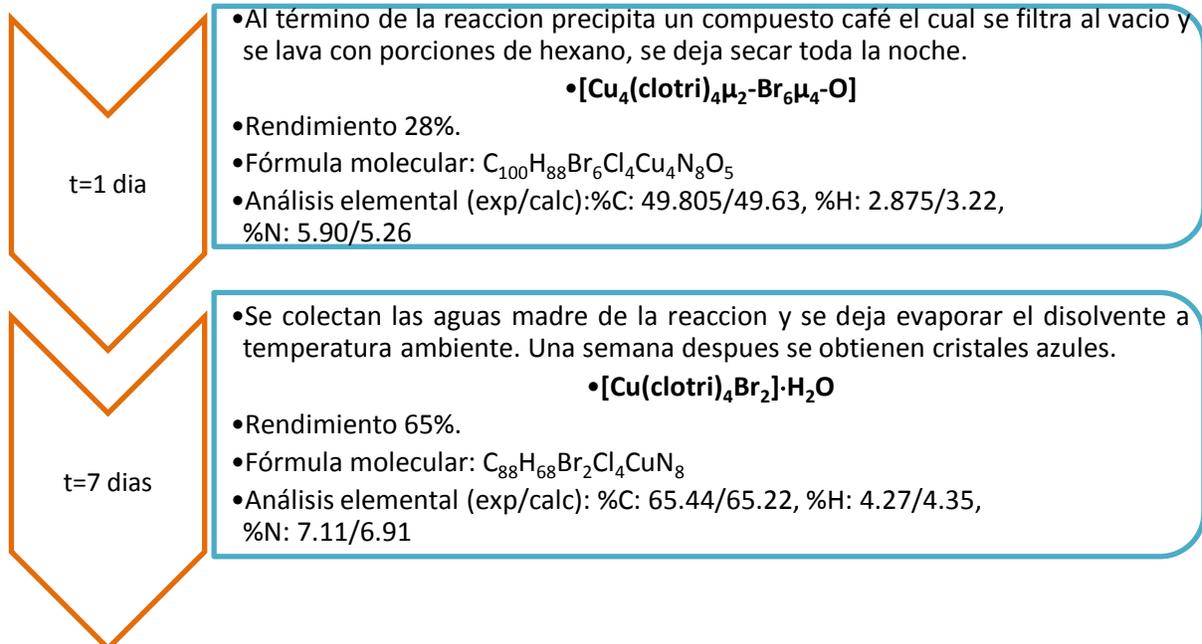
• Rendimiento 82%.

• Fórmula molecular:  $\text{C}_{96}\text{H}_{80}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_8$

• Análisis elemental (exp/calc): %C: 65.88/66.17, %H: 3.8/4.63, %N: 6.81/6.43

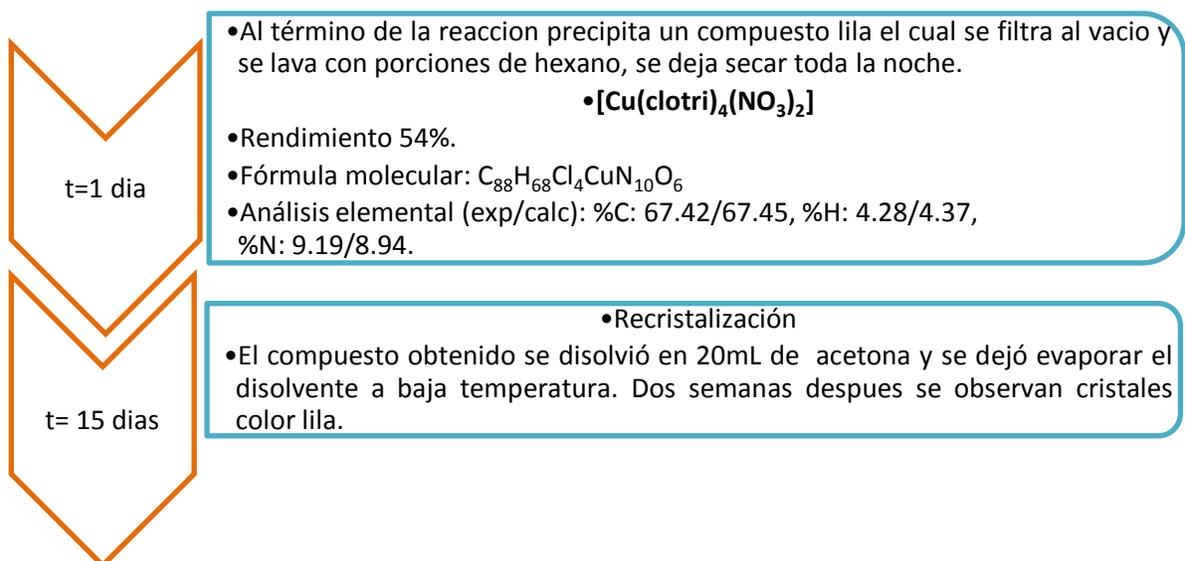
### Obtención de los compuestos $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$ y $[Cu(\text{clotri})_4\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Se pesaron 0.45g (1.32mmol) de clotrimazol y se disolvieron en 40mL de etanol, posteriormente se añadieron 0.10g (0.44mmol) de  $\text{CuBr}_2$ .



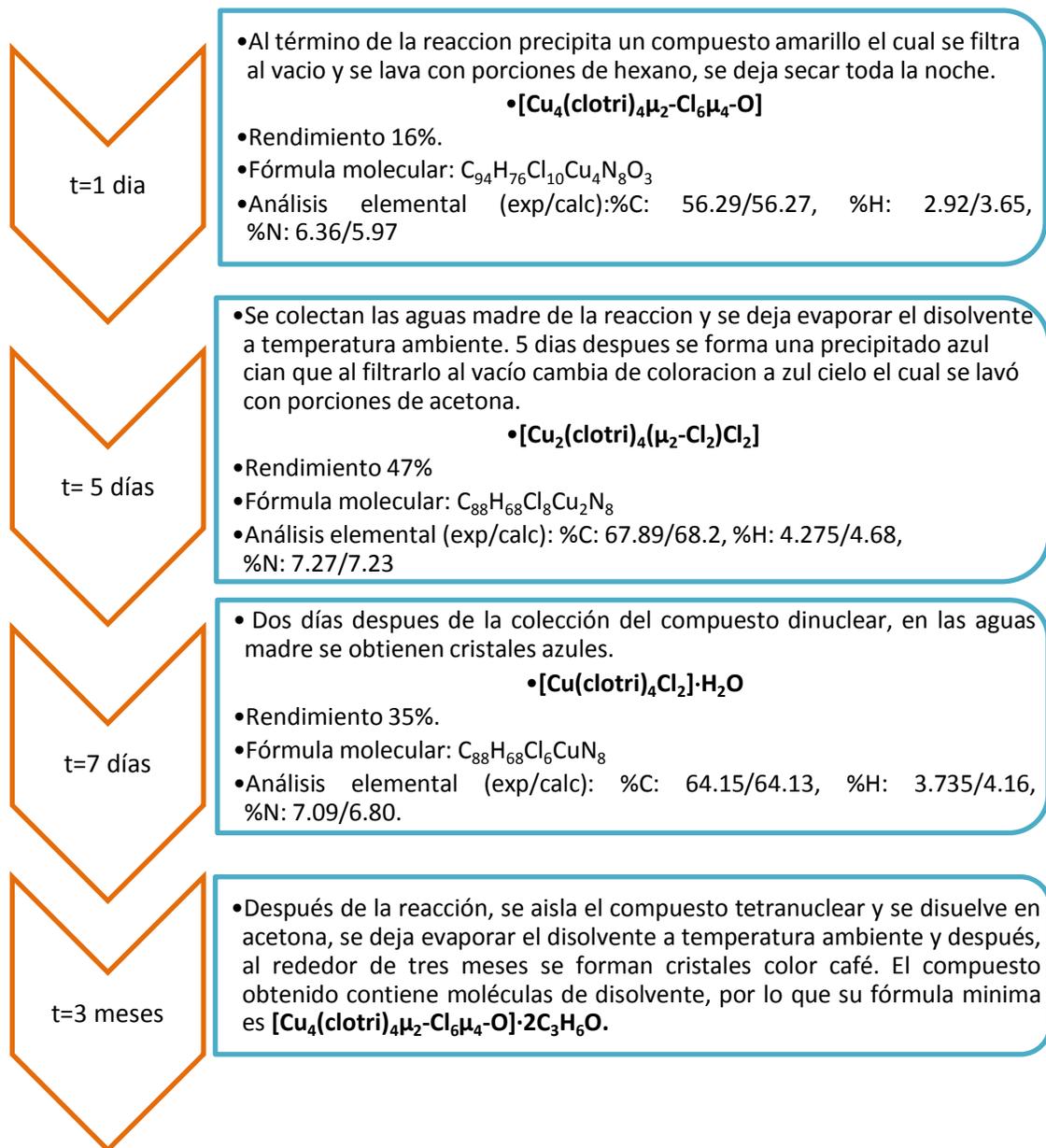
### Obtención del compuesto $[Cu(\text{clotri})_4(\text{NO}_3)_2]$

Se pesaron 0.44g (1.29mmol) de clotrimazol y se disolvieron en 20mL de etanol, posteriormente se añadieron 0.10g (0.43mmol) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ .



**Obtención de los compuestos  $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{clotri})_4(\mu_2\text{-Cl}_2)\text{Cl}_2]$   
y  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

Se pesaron 0.60g (1.75mmol) de clotrimazol y se disolvieron en 20mL de etanol, posteriormente se añadieron 0.10g (0.58mmol) de  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



## ***6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN***

Los compuestos de coordinación sintetizados se dividen para su estudio conforme a su nuclearidad, de esta forma se estudian también las propiedades electrónicas y estructurales de los compuestos que se lograron cristalizar.

## 6.1 COMPUESTOS MONONUCLEARES

A partir de diferentes sales de cobre(II) se obtienen tres compuestos de coordinación:

- (1)  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$
- (2)  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- (3)  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4(\text{NO}_3)_2]$

### Caracterización

#### - Análisis elemental

Tabla 6.1.1. Análisis elemental de los compuestos de coordinación mononucleares

Compuesto	%C <sub>exp/calc</sub>	%H <sub>exp/calc</sub>	%N <sub>exp/calc</sub>
1) $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	65.44/65.22	4.27/4.35	7.11/6.91
2) $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	67.89/68.20	4.27/4.68	7.27/7.23
3) $[\text{Cu}(\text{clotri})_4(\text{NO}_3)_2]$	67.42/67.45	4.28/4.37	9.19/8.94

La estructura de rayos X de los compuestos 1 y 2 no presenta moléculas de agua en la red cristalina, sin embargo, el análisis elemental indica que los compuestos se encuentran hidratados. Esto se debe a que los compuestos son higroscópicos, es decir, en estado sólido tienden a captar agua del medio ambiente. Las estructuras de los compuestos fueron determinadas de cristales que se tomaron directamente del disolvente en el que cristalizaron (etanol).

## - Espectroscopía infrarroja

En general, la vibración del  $\nu(\text{C}=\text{N})$  del anillo imidazólico de ligante se ve modificada una vez que se coordina al metal, la banda correspondiente a dicho enlace se desplaza a mayor energía respecto a las señales del ligante libre, mientras que la vibración  $\nu(\text{C}=\text{C})$  que en el ligante se traslapa en la misma región permanece en aproximadamente  $1584\text{cm}^{-1}$ , la comparación se muestra en la tabla 6.1.2.

El comportamiento de los compuestos 1 y 2 es similar por lo que se comparan sobre el mismo espectro (figura 6.1.1)

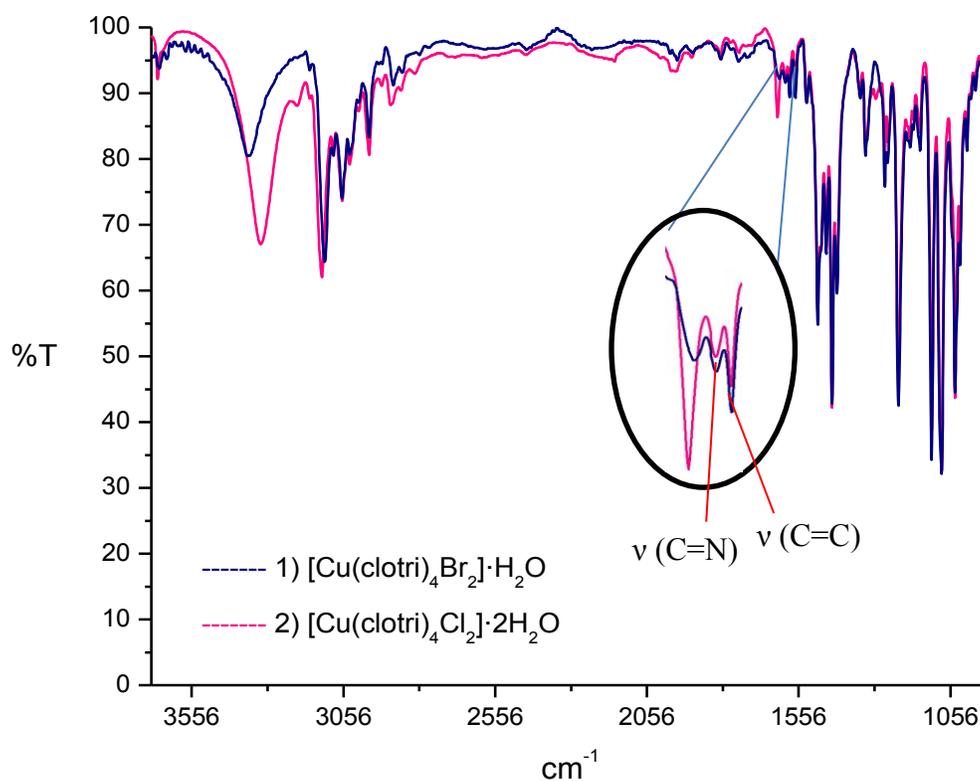


Figura 6.1.1. Comparación de los espectros de infrarrojo de los compuestos  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Por otra parte, en el espectro del compuesto 3 se observa que la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  presenta un desplazamiento hacia mayor energía con respecto al ligante libre como se observa en la figura 6.1.2.

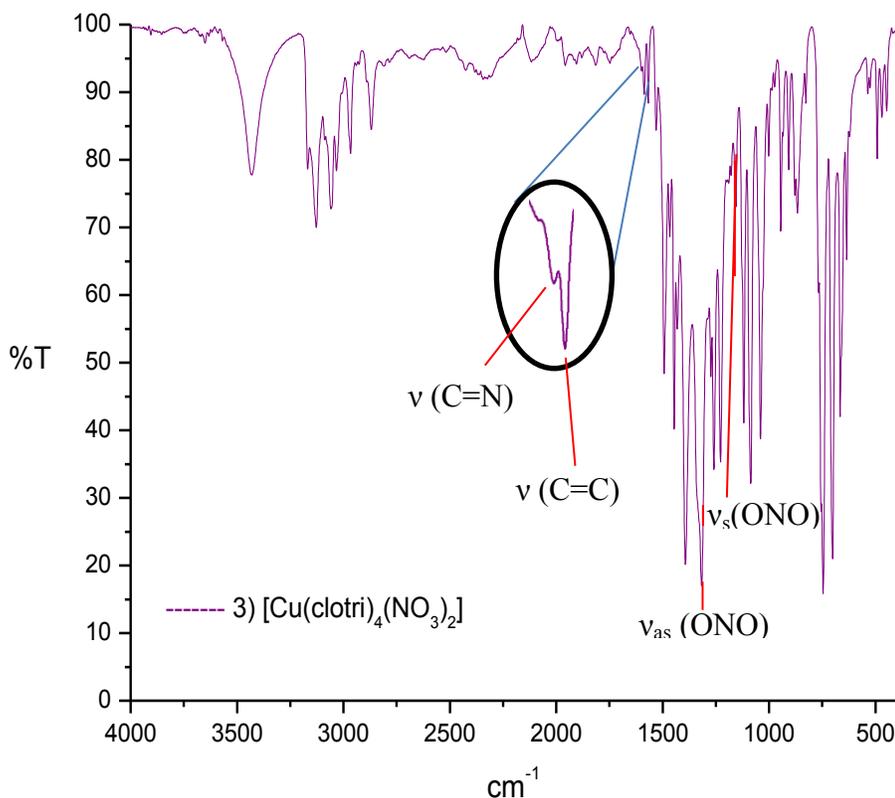


Figura 6.1.2. Espectro infrarrojo del compuesto  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4(\text{NO}_3)_2]$ .

La frecuencia en que aparecen las bandas para los tres compuestos se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 6.1.2. Comparación de las bandas de vibración de los compuestos 1, 2 y 3 en comparación al ligante libre en  $\text{cm}^{-1}$ .

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
Clotrimazol	1584	---
1) $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1585	1599
2) $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1585	1600
3) $[\text{Cu}(\text{clotri})_4(\text{NO}_3)_2]$	1586	1601

En los tres casos, la señal correspondiente a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  del imidazol se desplaza hacia  $1600 \text{ cm}^{-1}$  indicando que nitrógeno del anillo imidazólico se ha coordinado y se han obtenido los compuestos de coordinación.

El espectro de infrarrojo del compuesto con nitrato también proporciona información sobre el modo de coordinación por lo que sus bandas también son importantes de identificar <sup>[43]</sup>. La banda correspondiente a la vibración  $\nu_{as}(\text{ONO})$  del nitrato se observa en  $1316\text{ cm}^{-1}$  mientras que la vibración  $\nu_s(\text{ONO})$  aparece a menor energía en  $1273\text{ cm}^{-1}$ , la diferencia entre las bandas es de  $43\text{ cm}^{-1}$  que indica una coordinación monodentada, esto es, el nitrato se coordina al cobre mediante un oxígeno (Figura 6.1.2).

### - Termogravimetría.

Para determinar la naturaleza de las moléculas de agua dentro del compuesto 2, se realizó un estudio de termogravimetría el cual se basa en la pérdida de masa conforme incrementa la temperatura. La fórmula mínima indica que posee dos moléculas de agua que corresponden al 2.33 % de la masa molecular total.

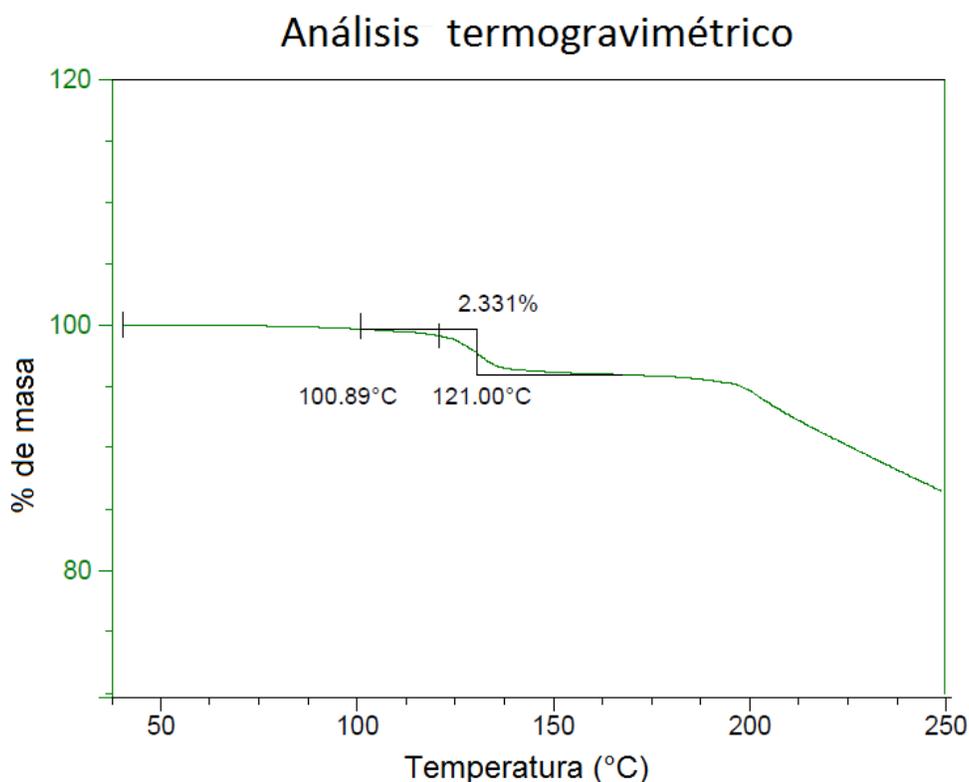


Figura 6.1.3. Termograma del compuesto  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

El termograma muestra la pérdida de 2.33% de masa que efectivamente corresponde a las dos moléculas de agua esperadas en el intervalo de 100.89°C a 121.00°C, lo que indica que las moléculas se encuentran fuera de la esfera de coordinación.

### - Espectroscopía electrónica

En el espectro electrónico en estado sólido se puede observar solo una banda debida a la única transición electrónica d-d permitida para los compuestos de  $\text{Cu}^{2+}$ .

El espectro electrónico de los compuestos 1 y 2 se muestran a continuación.

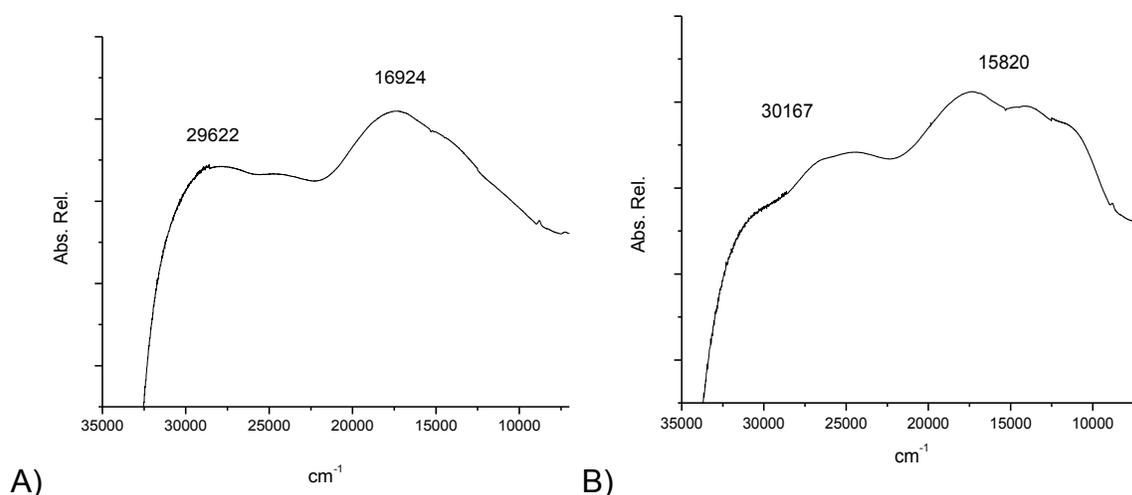


Figura 6.1.4. Espectro electrónico de los compuestos: A)  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  y B)  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Las bandas asignadas a la transferencia de carga se encuentran en la región de aproximadamente  $30000 \text{ cm}^{-1}$ . La transición electrónica d-d presente en los dos compuestos, indica una geometría octaédrica para el átomo de cobre(II) en cada caso, la transición correspondiente a la geometría octaédrica es  ${}^2\text{T}_{2g} \leftarrow {}^2\text{E}_g$ . Sin embargo, la forma de las bandas muestran distorsión de Jahn Teller en ambos casos como resultado de la ruptura de la degeneración de los orbitales  ${}^2\text{T}_{2g}$  y  ${}^2\text{E}_g$ , cuya modificación estabiliza la geometría de menor energía [7,8,43].

En el compuesto 3 la banda de la transición electrónica d-d es más simétrica que en los casos anteriores, sin embargo, presenta un pequeño hombro que indica cierta distorsión en la geometría (Figura 6.1.5).

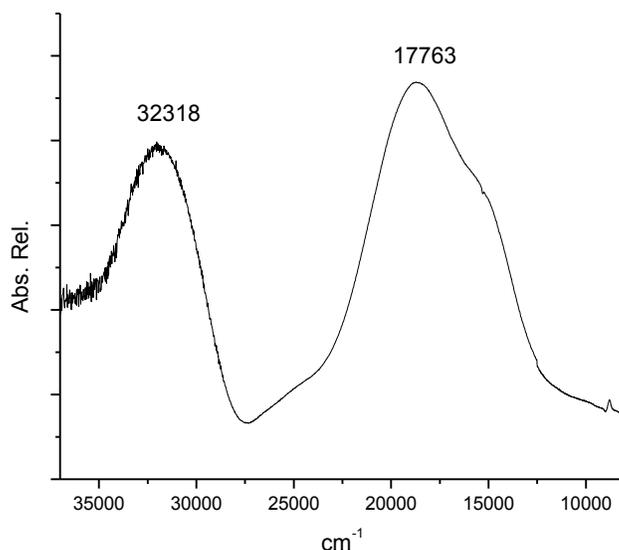


Figura 6.1.5. Espectro electrónico del compuesto  $[Cu(\text{clotri})_4(\text{NO}_3)_2]$ .

En la geometría octaédrica, cuando los átomos de las posiciones axiales se alejan del plano formado por el cobre(II) y los cuatro ligantes ecuatoriales, provoca la ruptura de la degeneración, dando lugar a lo que se conoce como distorsión de Jahn Teller. El campo cristalino se desdobla de la siguiente manera:

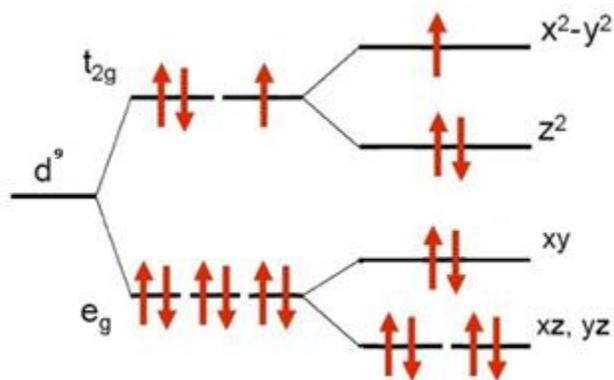


Figura 6.1.6. Desdoblamiento del campo cristalino por efecto de la distorsión de elongación tipo Jahn Teller.

Las distorsiones se explican más adelante en el análisis estructural.

### - Susceptibilidad magnética

Debido a que el  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ) presenta un único electrón desapareado, los compuestos formados muestran carácter paramagnético y cuando la muestra se somete a un campo magnético, se genera lo que se conoce como magnetización. El momento magnético efectivo ( $\mu_{\text{ef}}$ ) esperado para compuestos mononucleares de cobre(II) es de 1.7-2.1 MB.

Tabla 6.1.3. Susceptibilidad magnética de los tres compuestos

Compuesto	$\mu_{\text{ef}}$ (MB)
1) $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.99
2) $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.05
3) $[\text{Cu}(\text{clotri})_4(\text{NO}_3)_2]$	2.00

El momento magnético de cada compuesto se encuentra dentro del intervalo esperado para un cobre(II).

### Estudio de resonancia paramagnética electrónica

El estudio magnético se realizó mediante espectroscopía paramagnética electrónica. Los tres compuestos presentan espectros similares, a manera de ejemplo sólo se muestra el espectro del compuesto  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Se trata de un sistema anisotrópico axial o parcial, ya que al someter la muestra a un campo magnético, se observan dos tipos de desdoblamiento donde el espín electrónico se orienta a favor del campo magnético aplicado en un eje y en contra del campo en los otros dos ejes.

El espectro de la figura 6.1.7 muestra 3 de las 4 señales características para un solo núcleo de cobre(II) esperadas según la ecuación 4, dichas señales corresponden al eje z ( $g_{\parallel}$ ) el cual se orienta de manera paralela al campo magnético externo. La cuarta señal se encuentra traslapada con la señal más

grande correspondiente a las componentes x y y perpendiculares al campo aplicado ( $g_{\perp}$ ). Como se puede observar, las tres señales de  $g_{\parallel}$  son definidas, lo cual indica que el electrón interactúa únicamente con el espín nuclear del cobre(II), por lo que se trata de acoplamiento hiperfino en los tres casos.

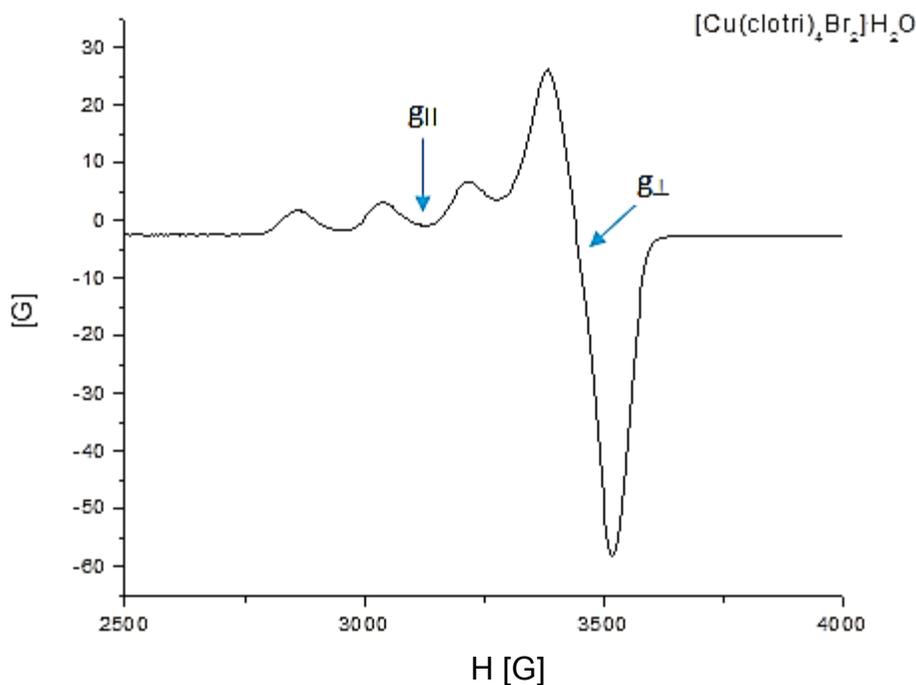


Figura 6.1.7. Espectro del compuesto  $[Cu(\text{clotri})_4Br_2] \cdot H_2O$  obtenido a 298K.

Como se aprecia, el espectro presenta bandas definidas debido a que el clotrimazol es lo suficientemente voluminoso para no permitir que el cobre interactúe con el cobre de las moléculas vecinas, el ligante aísla al metal dentro de la molécula, de tal manera que el espectro se define muy bien.

Se empleó la ecuación 3 para el cálculo de las constantes giromagnéticas, los resultados se muestran a continuación.

Tabla 6.1.4. Comparación de las constantes giromagnéticas y de acoplamiento de los tres compuestos.

Compuesto	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	A
1) $[Cu(\text{clotri})_4Br_2] \cdot H_2O$	2.2591	2.0265	169.43
2) $[Cu(\text{clotri})_4Cl_2] \cdot 2H_2O$	2.2598	2.0446	173.34
3) $[Cu(\text{clotri})_4(NO_3)_2]$	2.2534	2.0382	178.55

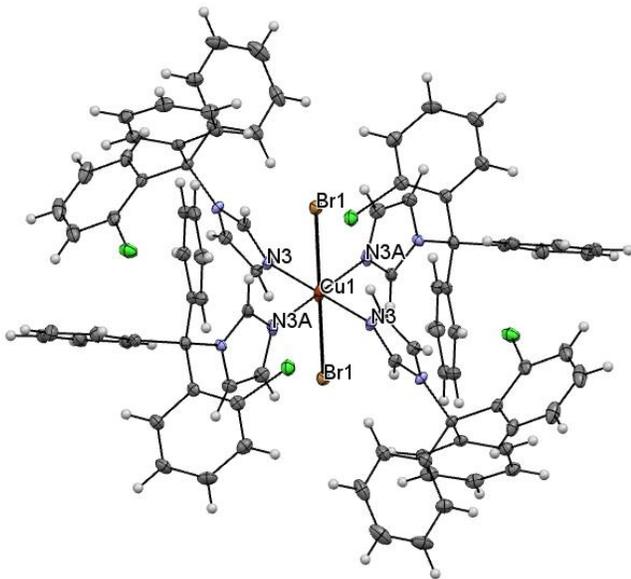
Las constantes giromagnéticas entre los tres compuestos son muy cercanos y comparten el hecho de que  $g_{\parallel}$  es mayor que  $g_{\perp}$ , lo que indica que la geometría en los tres casos presenta una distorsión de tipo tetragonal [7], lo cual se observa en la discusión de las tres estructuras en la caracterización estructural.

También se puede observar en la tabla 6.1.4 que la constante de acoplamiento es mayor para el compuesto 3 lo que indica que el electrón se encuentra acoplado en mayor medida con el núcleo de cobre(II) que en el caso del compuesto 1, cuya constante de acoplamiento es más pequeño debido al menor grado de acoplamiento entre el espín electrónico y nuclear.

### **Caracterización estructural**

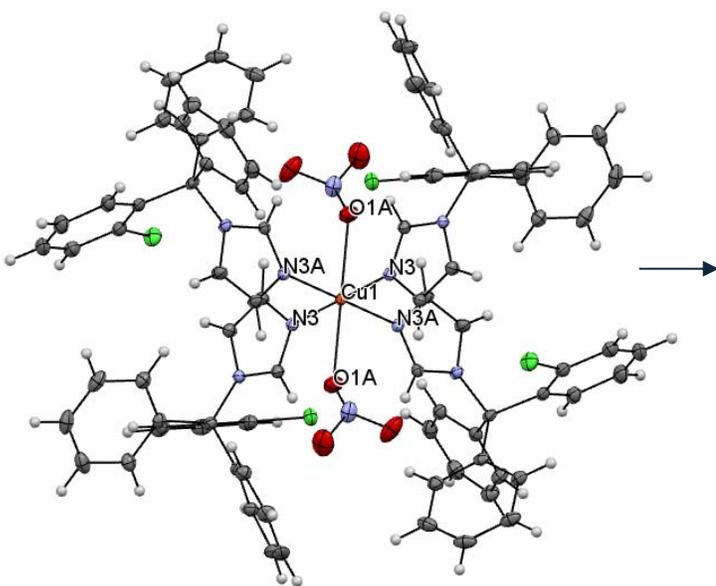
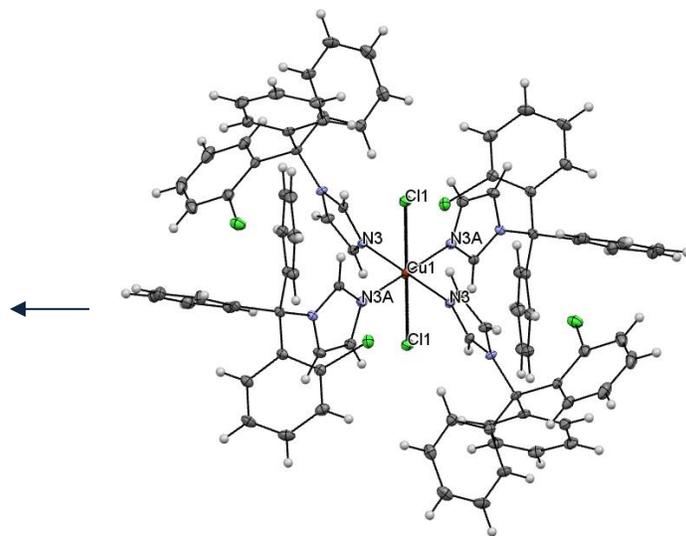
Se obtuvieron cristales azul rey de los compuestos  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  directamente de las aguas madre de reacción, mientras que los cristales del compuesto  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4(\text{NO}_3)_2]$  se obtuvieron mediante recristalización, dichos cristales son color morado, aptos para difracción de rayos X, se colectaron los datos y se resolvieron sus estructuras.

A continuación se muestran las estructuras de rayos X de los tres compuestos con sus respectivos parámetros de celda.



<b>Fórmula mínima</b>	$[Cu( clotri )_4Br_2] \cdot H_2O$
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>P</i> -1
<b>Dimensiones de celda</b>	$a = 11.528(19) \text{ \AA}$ $\alpha = 66.072^\circ$ $b = 12.836(9) \text{ \AA}$ $\beta = 68.787^\circ$ $c = 15.201(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 78.454^\circ$
<b>Temperatura (K)</b>	130(2)
<b>GOOF</b>	1.121

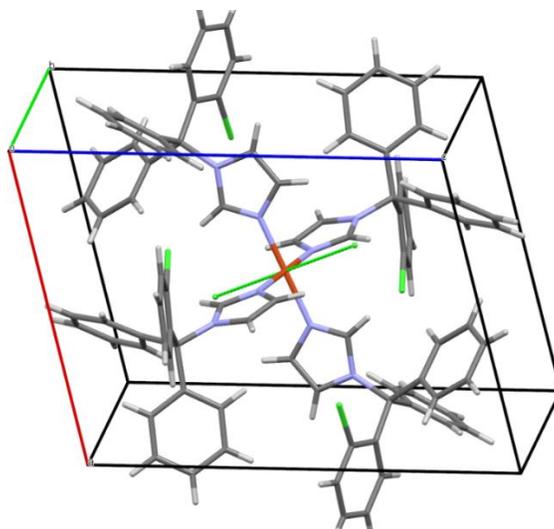
<b>Fórmula mínima</b>	$[Cu( clotri )_4Cl_2] \cdot 2H_2O$
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>P</i> -1
<b>Dimensiones de celda</b>	$a = 11.581(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 66.469(3)^\circ$ $b = 12.676(4) \text{ \AA}$ $\beta = 69.779(3)^\circ$ $c = 15.503(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 79.664(2)^\circ$
<b>Temperatura (K)</b>	130(2)
<b>GOOF</b>	1.052



<b>Fórmula mínima</b>	$[Cu( clotri )_4(NO_3)_2]$
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>P</i> -1
<b>Dimensiones de celda</b>	$a = 11.788(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 115.244(8)^\circ$ $b = 13.313(10) \text{ \AA}$ $\beta = 101.052(6)^\circ$ $c = 14.758(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 103.605(6)^\circ$
<b>Temperatura (K)</b>	173(2)
<b>GOOF</b>	1.053

### **Compuesto $[Cu(\text{clotri})_4Cl_2] \cdot 2H_2O$**

La celda unitaria se refiere a la porción mínima repetible a lo largo de una red cristalina, también da información sobre el empaquetamiento de las moléculas en la misma y la forma en que creció el cristal a continuación se muestra la celda unidad para el compuesto con cloro.

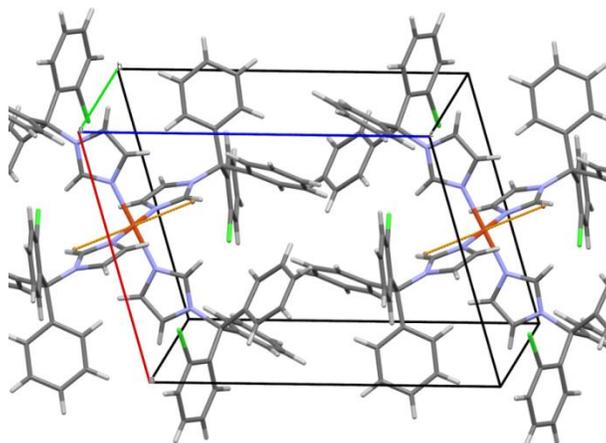


*Figura 6.1.8. Celda unitaria del compuesto  $[Cu(\text{clotri})_4Cl_2] \cdot 2H_2O$ .*

El compuesto cristalizó en un sistema triclinico cuyo grupo espacial corresponde a P-1, el detalle de la celda unitaria se encuentra en el anexo A. En este caso la celda contiene una molécula entera del compuesto, por lo que el cristal crece como si se ensamblaran los bloques correspondientes.

### **Compuesto $[Cu(\text{clotri})_4Br_2] \cdot H_2O$**

La celda unidad de este compuesto se muestra a continuación:

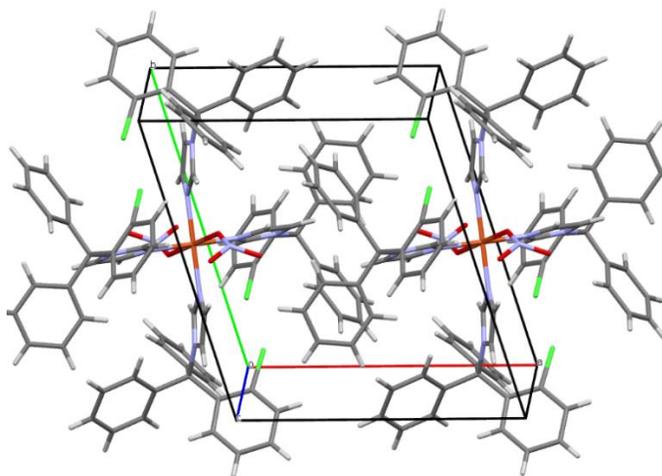


*Figura 6.1.9. Celda unitaria del compuesto  $[Cu(clotri)_4Br_2] \cdot H_2O$ .*

El compuesto cristalizó en un sistema triclinico cuyo grupo espacial corresponde a P-1, el detalle de la celda unitaria se encuentra en el anexo A. La celda unidad contiene una molécula y se observa una primera aproximación del patrón que se repite al crecer el cristal.

### **Compuesto $[Cu(clotri)_4(NO_3)_2]$**

La celda unidad de este compuesto con nitrato se muestra a continuación.



*Figura 6.1.10. Celda unitaria del compuesto  $[Cu(clotri)_4(NO_3)_2]$ .*

La celda unidad contiene una molécula, el compuesto cristalizó en un sistema triclinico cuyo grupo espacial pertenece a P-1, el detalle de la celda unitaria se encuentra en el anexo A.

### Análisis estructural

En las tres estructuras, se observan sobre el plano cuatro ligantes unidos al cobre(II) a través un átomo de nitrógeno y en las posiciones axiales se coordina el anión correspondiente, las moléculas se generan por simetría por lo que solo se indican numéricamente dos de los cuatro nitrógenos unidos al cobre(II).

Tabla 6.1.5. Distancias de enlace entre el cobre(II) y los sustituyentes.

Distancia(Å)	[Cu(clotri) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	[Cu(clotri) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	[Cu(clotri) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
Cu1-N3	2.006(3)	2.007(16)	1.997(18)
Cu1-N3A	2.011(3)	2.006(16)	1.998(18)
Cu1-X1	3.182	2.971	2.524

La mayor distancia se presenta en el bromo unido al cobre(II), seguido por el cloro y luego el oxígeno del nitrato, si se compara el radio de Wan Der Waals de estos tres se observa dicha tendencia



Si se consideran los cuatro ligantes unidos al cobre(II) sobre el plano sin contemplar los aniones, en las posiciones axiales, se visualiza que hay una cavidad donde un anión se puede incluir, este interacciona con los hidrógenos de los anillos imidazólicos estabilizando la geometría. La diferencia de distancia de enlace entre el oxígeno del nitrato al cobre(II) y los nitrógenos del ligante al cobre(II) es de 0.52 Å, presentando una ligera elongación en la geometría distorsionando el octaedro. El efecto Jahn Teller es más notorio para los compuestos con bromo y cloro donde la diferencia entre los nitrógenos y el contraión es de 1.17 y 0.96 Å respectivamente.

La diferencia de enlace de las distancias entre el cobre(II) y los átomos de nitrógeno imidazólicos entre un compuesto y otro afecta el ángulo como lo muestra la figura 6.1.11.

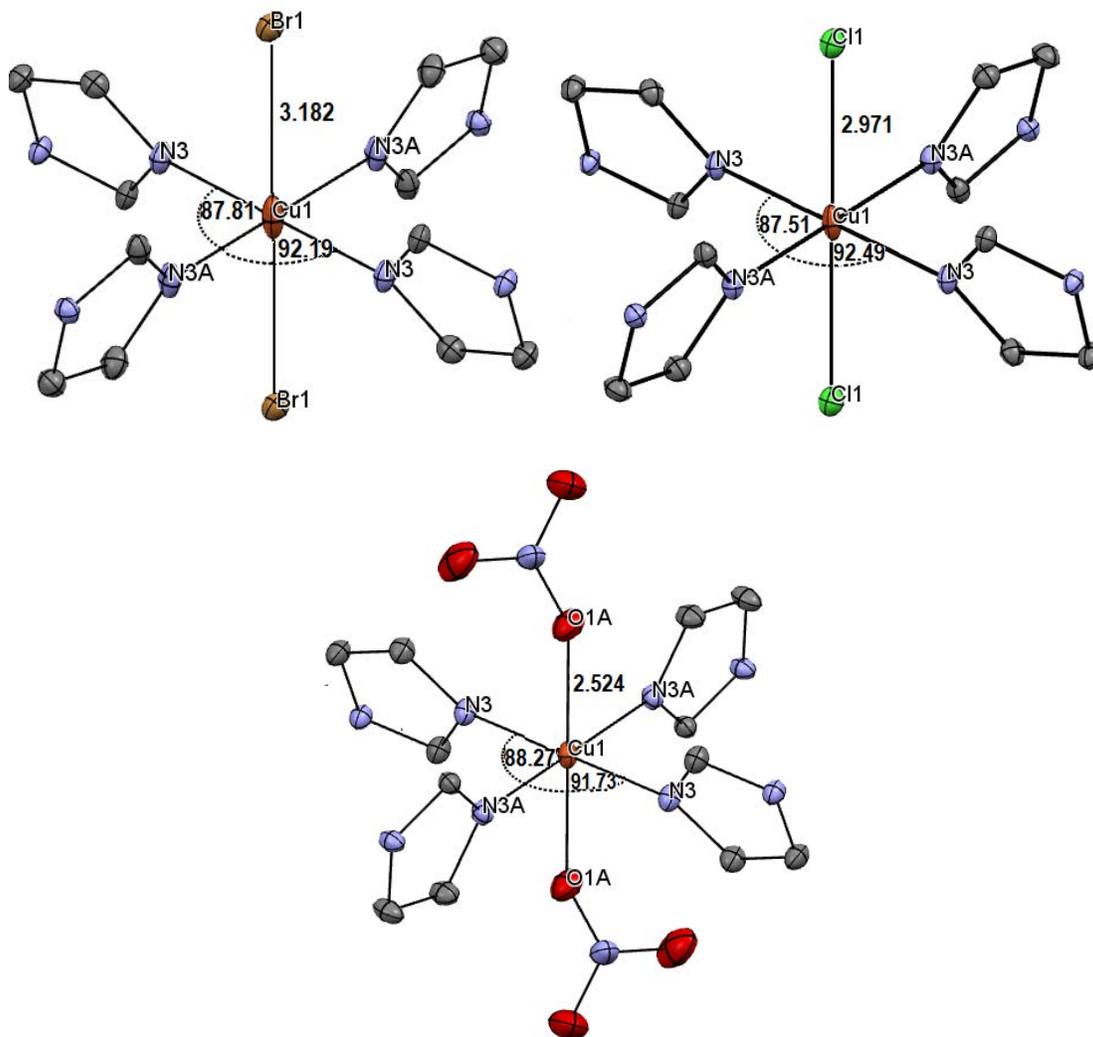


Figura 6.1.11. Distancias y ángulos del cobre en cada compuesto.

Los ángulos entre los átomos N3-Cu1-N3A para el compuesto 3 son de 88.21° y 91.73°, ambos cercanos a los 90° de un ángulo recto y considerando la distancia entre el cobre y los cuatro nitrógenos, es el compuesto con menor grado de distorsión. El compuesto de bromo presenta ángulos de 92.19° y 87.81° entre los átomos N3-Cu1-N3A correspondientes, mientras que el compuesto de cloro presenta ángulos de 92.49° y 87.51°, este último se aleja más de los 90° esperados por lo que se considera el compuesto con mayor distorsión respecto a los ángulos, esto concuerda con la distorsión de Jahn Teller observada en el espectro electrónico.

### Interacciones intramoleculares

El anión de cada compuesto interactúa con un hidrógeno de los cuatro anillos imidazólicos del clotrimazol unidos al cobre, el resto de los anillos aromáticos no participan en estas interacciones. Una vez más, los compuestos de bromo y cloro son similares en sus interacciones con los protones de los anillos imidazólicos.

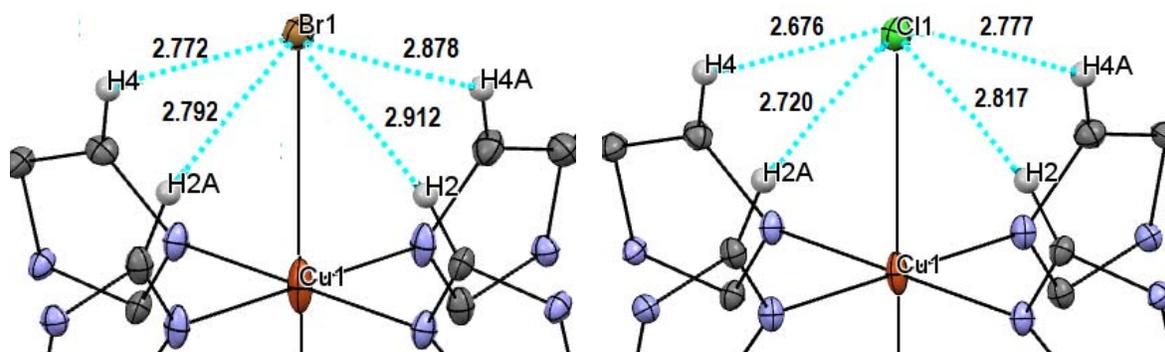


Figura 6.1.12. Puentes de hidrógeno de los compuestos  $[Cu(\text{clotri})_4\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[Cu(\text{clotri})_4\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Las distancias de los puentes de hidrógeno del compuesto con bromo son ligeramente mayores que las del compuesto con cloro. En el caso del compuesto de nitrato existen más puentes por la participación de los dos oxígenos del nitrato, las interacciones se muestran a continuación:

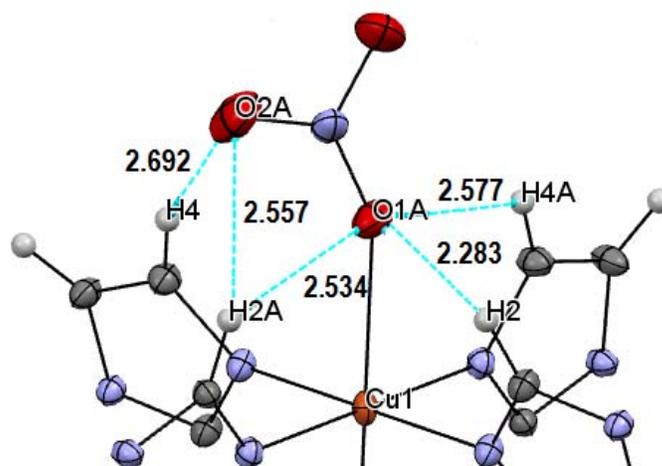


Figura 6.1.13. Puentes de hidrógeno del compuesto  $[Cu(\text{clotri})_4(\text{NO}_3)_2]$ .

Las distancias van de 2.28 a 2.95 Å, por lo que se consideran puentes de hidrógeno de fuerza media y débil.

El cloro del clotrimazol también forma puentes de hidrógeno dentro de la misma molécula en los tres casos.

Los compuestos de bromo y de cloro presentan las mismas interacciones intramoleculares, cuatro puentes de hidrógeno donde cada átomo de cloro bencénico participa formando un puente (Incisos A) y B) de la figura 6.1.14), dos puentes se forman entre los átomos H21A y Cl3, los cuales miden 3.157 Å y 3.170 Å con ángulos de 103.22° y 102.28° para bromo y cloro respectivamente. Adicionalmente se crean dos puentes de hidrógeno entre el H14 y el Cl2 con distancias y ángulos de 3.266 Å y 136.45° para el compuesto con bromo y 3.215 Å y 135.19° para el compuesto de cloro, de esta forma, las interacciones se consideran débiles. Cabe destacar que los átomos de cloro del ligante se encuentran hacia adentro de la misma molécula, interactuando únicamente de manera intramolecular.

En el inciso C) de la figura 6.1.14 se observa que en el compuesto con nitrato los ligantes se acomodan de manera diferente permitiendo al Cl3 formar puentes de hidrógeno bifurcados, cada puente con distancias de 3.132Å y ángulo de 104.31° para el H24A y 3.222Å con 101.57° de ángulo para el H23A, los otros dos átomos Cl2 interaccionan con un solo protón H24, cuya distancia es de 3.167Å y con un ángulo de 138°. De igual manera que A) y B) todos los puentes son de carácter débil. La disposición de los ligantes en la molécula permite la interacción intermolecular de sus átomos de cloro.

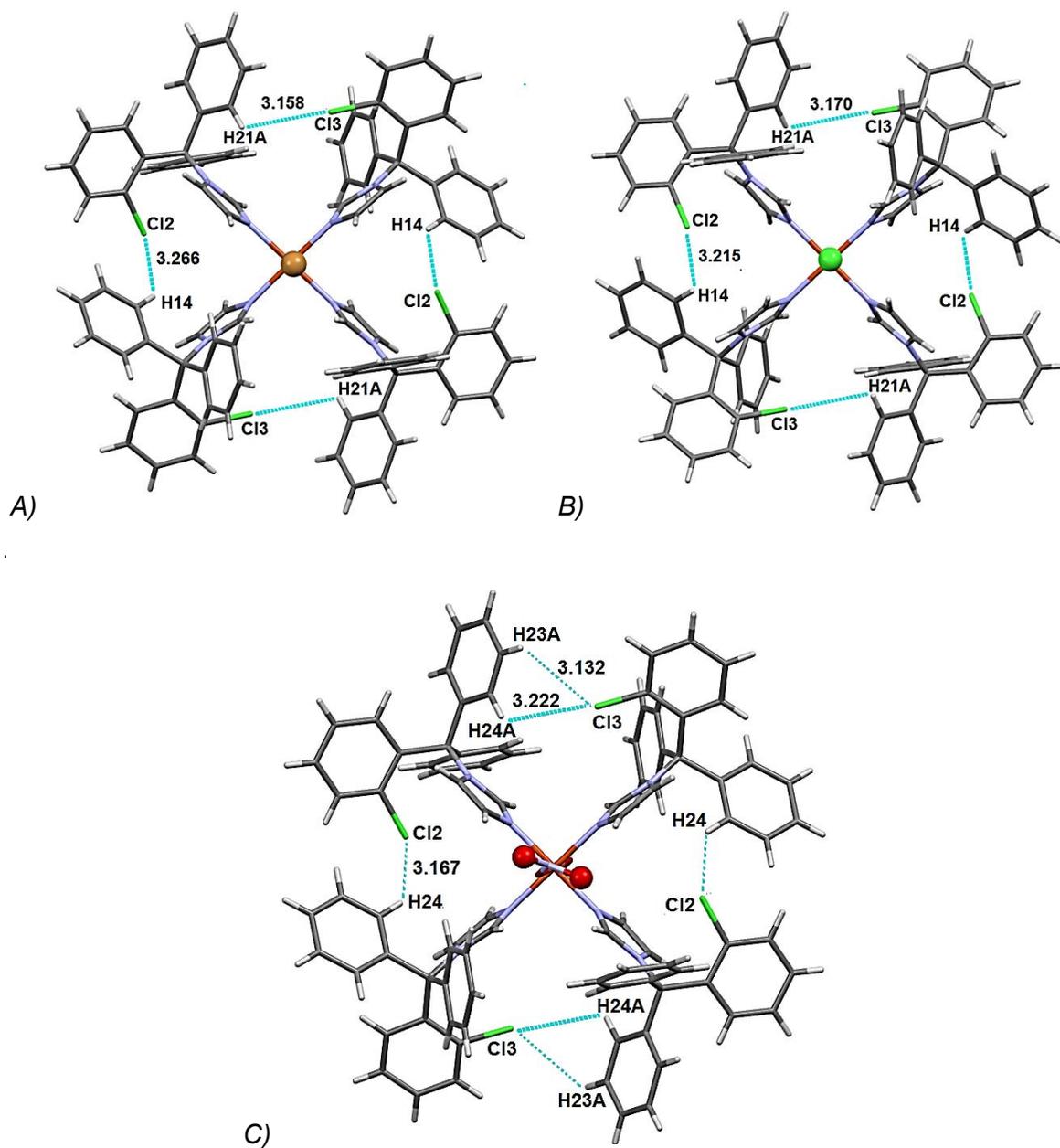
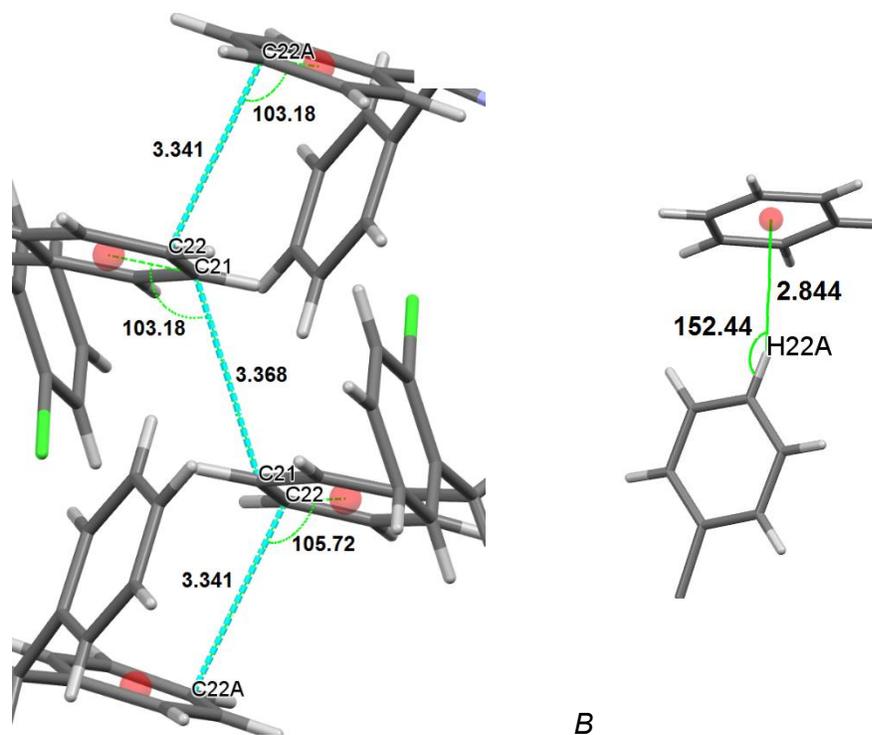


Figura 6.1.14. Comparación de los puentes de hidrógeno entre el cloro del ligante y los anillos aromáticos vistos desde arriba. Compuestos A)  $[Cu(\text{clotri})_4\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , B)  $[Cu(\text{clotri})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y C)  $[Cu(\text{clotri})_4(\text{NO}_3)_2]$ .

**Arreglo supramolecular de los compuestos  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  
 $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Br}_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$**

El arreglo supramolecular de los compuestos con cloro y bromo es igual por lo que se analizan de manera conjunta, tomando como ejemplo el compuesto  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{Br}_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ .

La manera en que una molécula interacciona con la molécula vecina es a través de un apilamiento  $\pi$ - $\pi$  deslizado donde el borde de un anillo aromático interacciona con el borde del anillo de la molécula vecina alternándose de esta forma los anillos entre sí en forma de zig-zag (Figura 6.1.15). Este apilamiento es repetitivo a lo largo del eje b. En el crecimiento lateral del cristal se observa que las distancias de los carbonos borde en los cuatro anillos son menores a 3.5Å, los ángulos desde los centroides de los anillos con los dos carbonos más cercanos del anillo siguiente son ligeramente mayores a 90° confirmando el tipo de interacción. El crecimiento también se da por interacción tipo  $\text{CH}\cdots\pi$  el cual se muestra en el inciso B de la figura 6.1.14 visto desde otro punto de vista, dicha interacción presenta una distancia de 2.844 Å y el ángulo entre el centroide, un carbono del anillo aromático y el H22 A es de 152.44°. Las interacciones entonces son principalmente apilamiento tipo  $\pi$ .



A) B)  
 Figura 6.1.15. Interacciones del compuesto  $[Cu(\text{clotri})_4\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  vistas desde el eje b: A) tipo  $\pi$ - $\pi$  en forma zig-zag en el crecimiento lateral, B) interacción tipo  $\text{CH}\cdots\pi$  del crecimiento vertical de la red cristalina.

También están las interacciones tipo puente de hidrógeno donde los protones se encuentran próximos al bromo estabilizando el crecimiento del cristal, dichas interacciones se visualizan mejor desde la dirección del eje a (Figura 6.1.17).

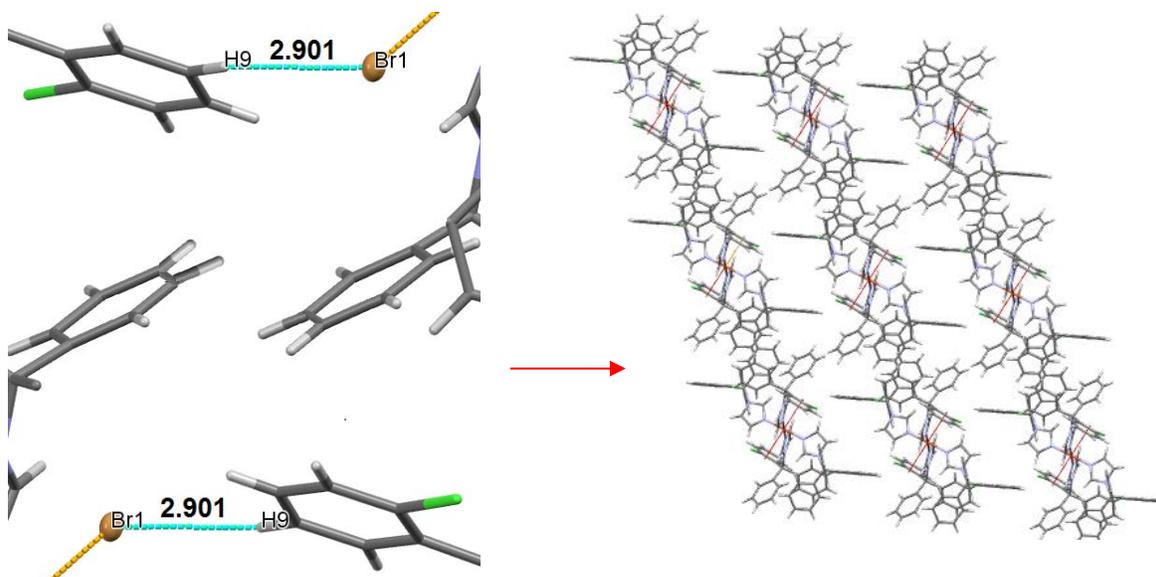


Figura 6.1.16. Interacciones intermoleculares del compuesto  $[Cu(\text{clotri})_4\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  desde la vista a y crecimiento de la red cristalina desde otro ángulo.

La interacción entre una molécula y otra se da por puentes de hidrógeno, la distancia entre H9 y Br1 es de 2.901 Å al cual le corresponde un ángulo de 147.53°, por lo cual se trata de interacciones débiles. Es importante recordar que los átomos de cloro de los ligantes se encuentran dispuestos hacia adentro de la molécula, por lo cual no participan en el arreglo supramolecular.

Una vez expandida la red cristalina se observa el patrón formado por las interacciones antes mencionadas vista por los ejes a y b de la celda unitaria (Figura 6.1.17).

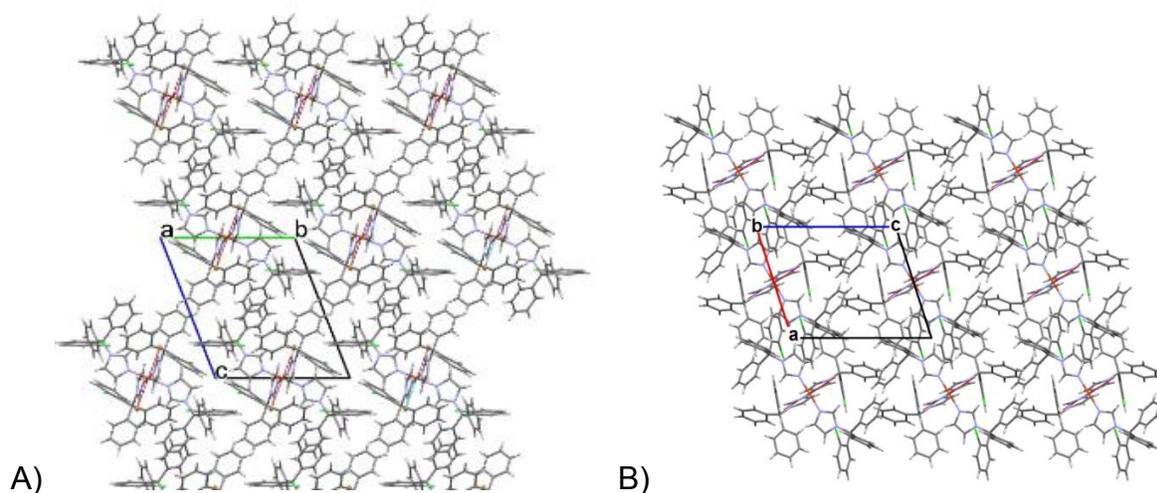


Figura 6.1.17. Representación de la red cristalina del compuesto  $[Cu(\text{clotri})_4\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  sobre A) el eje a y B) el eje b.

En el inciso A) en dirección del eje b de la celda unitaria se muestran cadenas entre las cuales se aprecian los anillos de una molécula y otra alternándose por las interacciones  $\pi$ - $\pi$  en zig-zag antes discutidas. En dirección opuesta al eje b se aprecia un arreglo en forma de diagonal formado por los centros octaédricos y estabilizado por interacciones  $\pi$ - $\pi$  borde y puentes de hidrógeno. El inciso B) muestra estas mismas interacciones y dentro de la celda unitaria se aprecian como se encuentran los anillos alternándose e interaccionando de la manera antes descrita.

### Arreglo supramolecular del compuesto $[\text{Cu}(\text{clotri})_4(\text{NO}_3)_2]$

El compuesto se comporta de manera similar a los compuestos 1 y 2, ya que también presenta, en menor proporción, interacciones  $\pi$ - $\pi$  borde entre los carbonos 10A de dos anillos aromáticos de moléculas vecinas ( $3.396\text{\AA}$  y  $119.91^\circ$ ) y en mayor proporción la estructura se estabiliza por puentes de hidrógeno. A diferencia de los compuestos antes discutidos, este compuesto presenta puentes de hidrógeno bifurcados en el que un protón del anillo aromático de una molécula interacciona con los dos oxígenos del nitrato de la molécula vecina, mientras que otro protón forma otro puente de hidrógeno bifurcado con un oxígeno del nitrato y un cloro del ligante vecino. El protón H9 de un anillo aromático interactúa con el oxígeno O1\_a del nitrato vecino con una distancia de  $3.088\text{\AA}$  y ángulo  $161.67^\circ$ , mientras que la distancia para el oxígeno O2A con el mismo hidrógeno es de  $2.630\text{\AA}$  y un ángulo de  $127.50^\circ$ , lo cual indica que el carácter de los puentes es de fuerza media. El protón H10 interacciona con O2A con una distancia de  $2.832\text{\AA}$  y un ángulo de  $118.54^\circ$ . Los átomos de cloro también participan en la estabilización entre las moléculas formando puentes de hidrógeno débiles con el protón H10 cuya distancia es de  $3.064\text{\AA}$  formado un ángulo de  $144.20^\circ$ . (Figura 6.1.18).

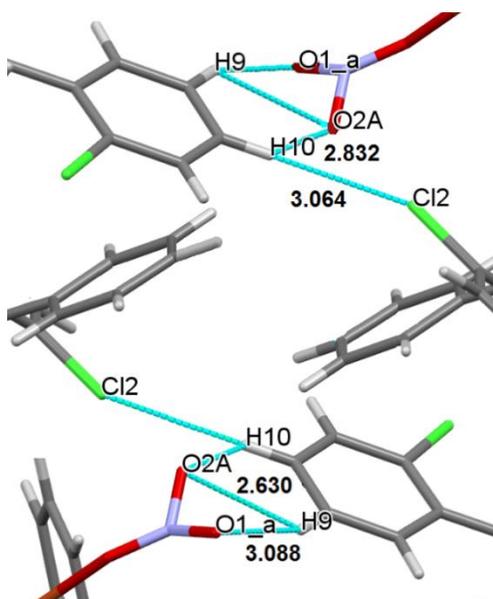


Figura 6.1.18. Interacciones de puente de hidrógeno entre las moléculas de  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4(\text{NO}_3)_2]$ .

Por otra parte, si el cristal crece sobre el mismo eje existen interacciones  $\pi$ - $\pi$  borde entre los carbonos de anillos aromáticos vecinos y puentes de hidrógeno, dichas interacciones se aprecian mejor desde el eje b.

Las interacciones que este compuesto posee son similares al eje b de los compuestos 1 y 2 con la diferencia que en este participan los átomos de cloro de los ligantes.

Respecto al eje b, se aprecia que sigue una secuencia de zig-zag donde los anillos aromáticos de una molécula y otra se encuentran alternados entre sí. La distancia entre C22A y C16 es de 3.305Å y el ángulo de 105.55° considerando el centroide de cualquiera de los anillos, dichas interacciones son de carácter débil ya que las distancias son cercanas a 3.5Å y los ángulos se encuentran ligeramente alejados de 90°. Recordando, los átomos de cloro del ligante se orientan de tal forma que si participan en la estabilización de la red cristalina como se observa en la figura 6.1.19. Los puentes de hidrógeno que se forman entre el Cl3 y el H17 es de 3.039Å y el ángulo mide 144° por lo que se trata de interacciones débiles.

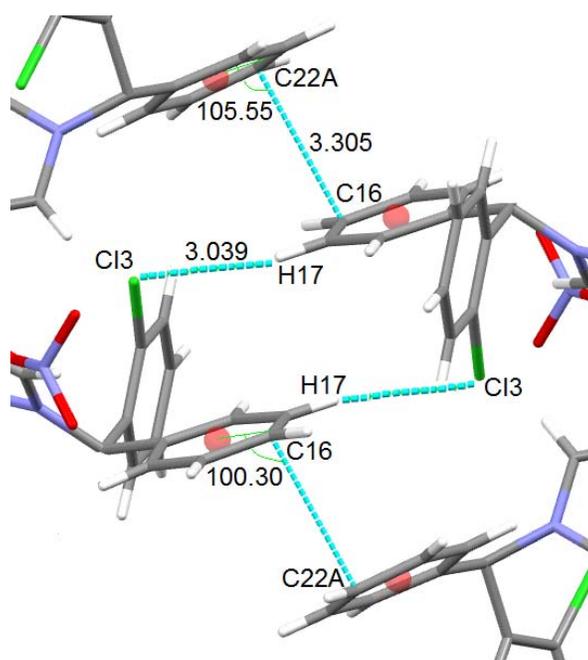
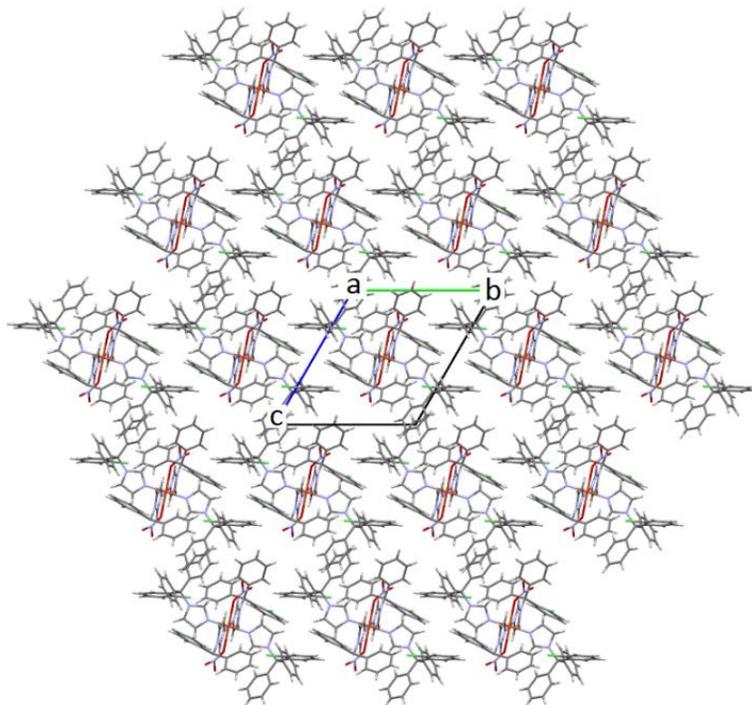


Figura 6.1.19. Representación de la interacción de dos moléculas vista desde el eje b.

Al hacer crecer el cristal, se aprecia la secuencia de las moléculas formando un patrón a lo largo del arreglo cristalino (Figura 6.1.20).

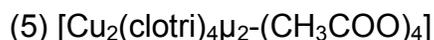
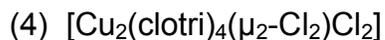


*Figura 6.1.20. Arreglo supramolecular sobre el eje a.*

En el eje a la red cristalina crece de manera hexagonal y se aprecian dos direcciones, la diagonal perpendicular al eje b crea cadenas que interactúan entre sí por puentes de hidrógeno principalmente, mientras que en la diagonal del eje b se aprecian líneas rojas debidas a los grupos nitro coordinados al centro metálico, estos se unen por interacciones  $\pi$ - $\pi$  borde.

## 6.2 COMPUESTOS DINUCLEARES

De las reacciones con  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se obtiene un compuesto dinuclear en cada caso cuyas fórmulas mínimas propuestas son:



### Caracterización

#### - Análisis elemental

De estos dos compuestos no hay estructura cristalina por lo que se proponen estructuras cuya fórmula mínima concuerda con los resultados experimentales.

Tabla 6.2.1. Análisis elemental de los compuestos de coordinación dinucleares.

Compuesto	%C <sub>exp/calc</sub>	%H <sub>exp/calc</sub>	%N <sub>exp/calc</sub>
4) $[\text{Cu}_2(\text{clotri})_4(\mu_2\text{-Cl}_2)\text{Cl}_2]$	64.15/64.13	3.74/4.16	7.09/6.80
5) $[\text{Cu}_2(\text{clotri})_4\mu_2\text{-(CH}_3\text{COO)}_4]$	65.88/66.17	3.8/4.63	6.81/6.43

#### - Espectroscopía infrarroja

En el espectro del compuesto obtenido con cloruro se observa el desplazamiento a mayor energía de la banda correspondiente a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  respecto al ligante libre lo cual indica que el nitrógeno del ligante se ha coordinado al metal, mientras que la vibración  $\nu(\text{C}=\text{C})$  se mantiene (Figura 6.2.1).

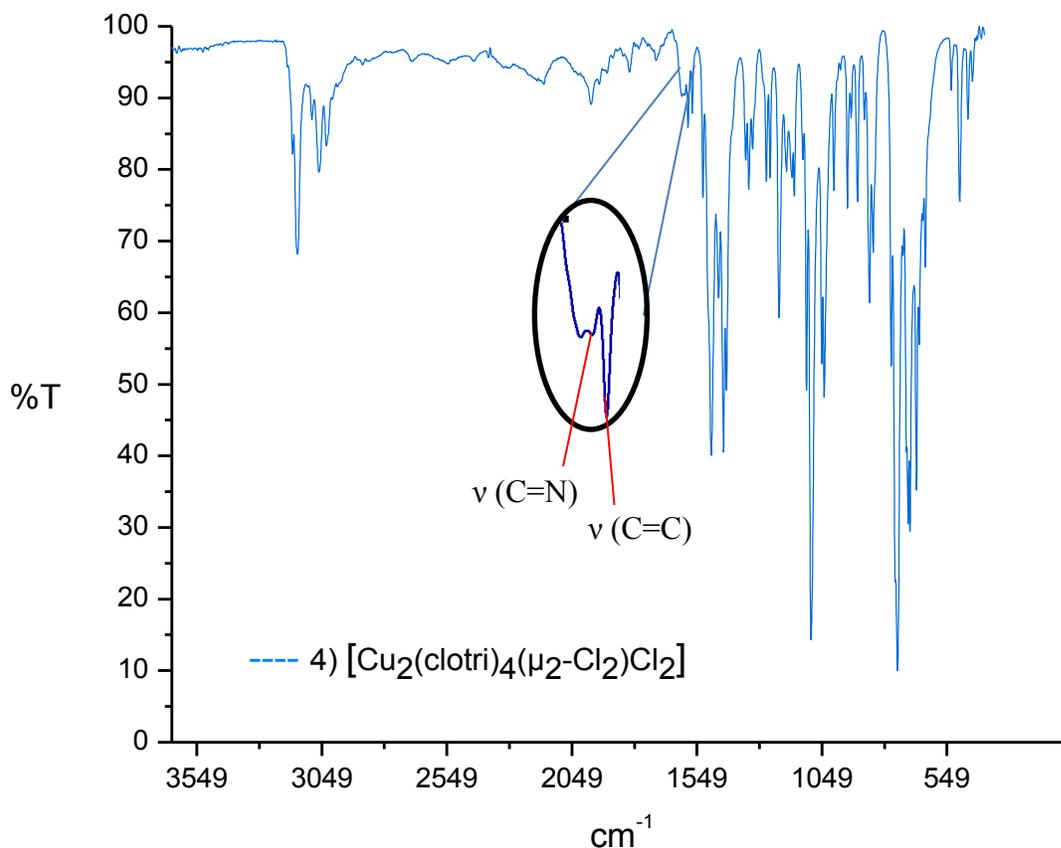


Figura 6.2.1. Espectro infrarrojo del compuesto  $[Cu_2(clotri)_4(\mu_2-Cl_2)Cl_2]$ .

En la siguiente tabla se muestran los valores correspondientes a la vibración de los enlaces.

Tabla 6.2.2. Bandas de vibración del compuesto 4 en comparación al ligante libre en  $cm^{-1}$

Compuesto	$\nu(C=C)$	$\nu(C=N)$
Clotrimazol	1584	---
4) $[Cu_2(clotri)_4(\mu_2-Cl_2)Cl_2]$	1584	1598

En el compuesto obtenido a partir de acetato de cobre no se pueden observar las bandas de vibración  $\nu(C=N)$  y  $\nu(C=C)$  ya que se encuentran ocultas por la vibración característica del carbonilo del acetato, que se encuentra en  $1608\text{ cm}^{-1}$ .

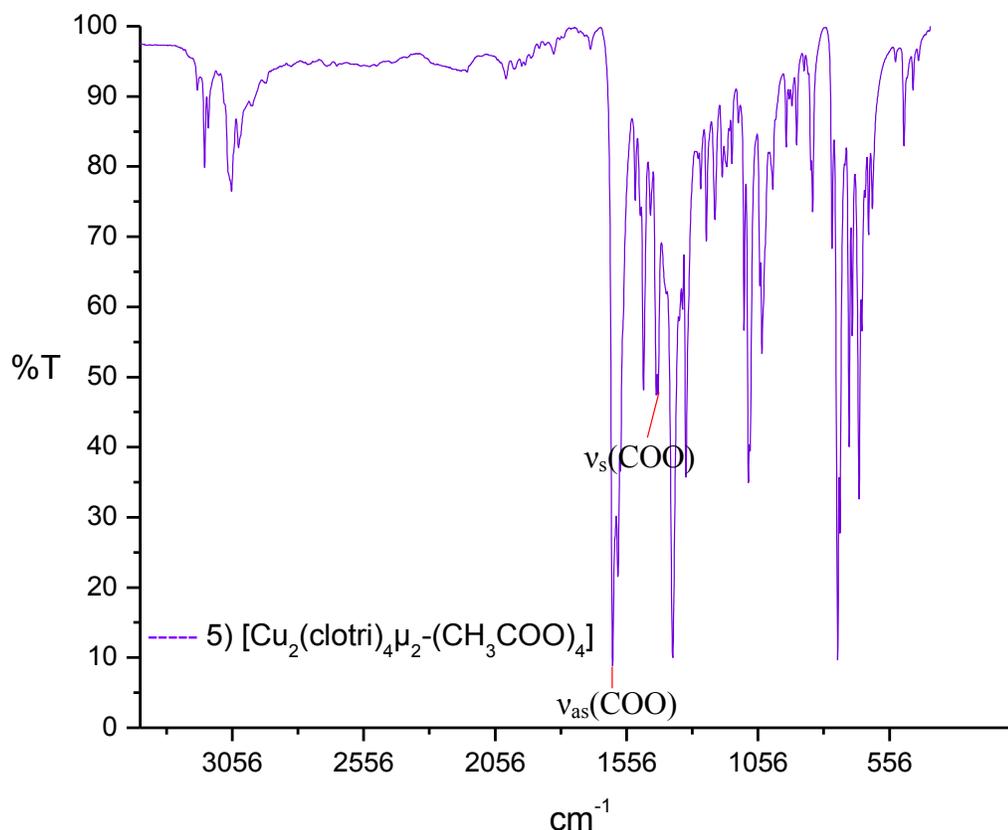


Figura 6.2.2. Espectro infrarrojo del compuesto  $[Cu_2(\text{clotri})_4\mu_2-(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ .

La diferencia de la banda simétrica y asimétrica correspondientes a la vibración del carbonilo proporciona información sobre la forma de coordinación del acetato como monodentado, bidentado o puente. Indicadas en el espectro, la vibración  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  aparece en  $1608 \text{ cm}^{-1}$  mientras que la vibración  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  está en  $1436 \text{ cm}^{-1}$ , la diferencia de energía entre una forma de vibración y otra es de  $172 \text{ cm}^{-1}$  lo cual indica que las moléculas de acetato se encuentran formando puentes mediante la coordinación de los átomos de oxígeno hacia los dos centros de cobre(II) <sup>[44]</sup>.

### - Espectroscopía electrónica

En el espectro electrónico del compuesto dinuclear  $[Cu_2(\text{clotri})_4(\mu_2\text{-Cl}_2)\text{Cl}_2]$  se observan las bandas de transferencia de carga y transición electrónica. La banda de transición electrónica d-d se encuentra centrada en  $15674 \text{ cm}^{-1}$  y por su forma, la geometría del cobre(II) en este compuesto es distorsionada (Figura 6.2.3).

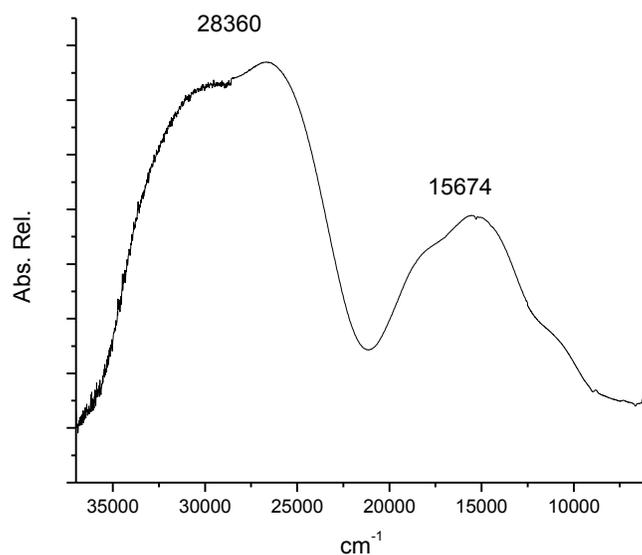


Figura 6.2.3. Espectro electrónico del compuesto  $[Cu_2(clotri)_4(\mu_2-Cl_2)Cl_2]$ .

En un trabajo previo del grupo de investigación se reporta un compuesto de coordinación cuyo espectro electrónico es similar al mostrado en la figura 6.2.3, la banda de transferencia de carga se encuentra centrada en  $15000\text{ cm}^{-1}$  y su geometría se confirma con la resolución de la estructura cristalina de tal compuesto <sup>[45,46]</sup> por lo cual se sugiere que el cobre (II) del compuesto obtenido en este trabajo también es pentacoordinado. (Figura 6.2.4).

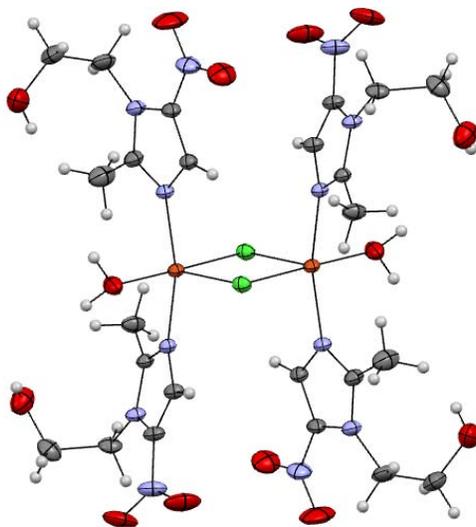


Figura 6.2.4. Estructura de rayos X del compuesto  $[Cu_2(emni)_4(\mu_2-Cl_2)Cl_2]$ .

Por otro lado se presenta el espectro electrónico del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{clotri})_4\mu_2\text{-(CH}_3\text{COO)}_4]$ . La forma de la banda de transición electrónica es similar a la banda que presenta el espectro de la sal metálica por sí misma, con un pequeño desplazamiento a menor energía, es probable que se deba a la naturaleza del acetato de cobre(II) ya que en sí mismo es dinuclear puentado por acetatos, de ser así, durante la reacción de síntesis ocurre la sustitución de las moléculas de agua por el ligante. Por esta razón y la posición de la banda de la transición electrónica d-d, se infiere que se trata de un octaedro distorsionado o bipirámide de base cuadrada.

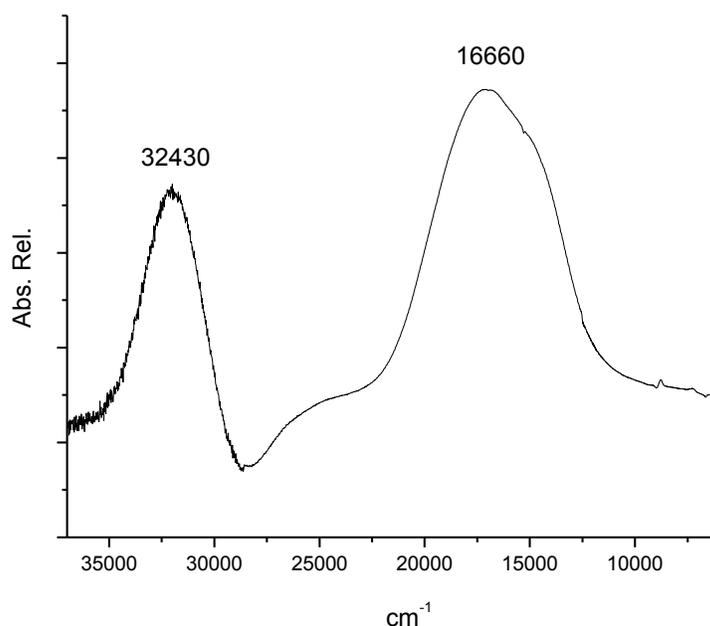


Figura 6.2.5. Espectro electrónico del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{clotri})_4\mu_2\text{-(CH}_3\text{COO)}_4]$ .

## - Susceptibilidad magnética

El momento magnético de los compuestos dinucleares de cobre(II) es de 2.40 y 2.32 MB por molécula (Tabla 6.2.3)

Tabla 6.2.3. Momento magnético efectivo por molécula

Compuesto	$\mu_{\text{ef}}$ (MB)
	Por molécula
4) $[\text{Cu}_2(\text{clotri})_4(\mu_2\text{-Cl}_2)\text{Cl}_2]$	2.40
5) $[\text{Cu}_2(\text{clotri})_4\mu_2\text{-(CH}_3\text{COO)}_4]$	2.32

Se observa que los valores de momento magnético molécula son menores al esperado para dos átomos de cobre(II) debido a un acoplamiento antiferromagnético

El comportamiento magnético a temperatura ambiente es similar en ambos compuestos.

## Estudio de Resonancia paramagnética electrónica

No se tiene estructuras de rayos X de ninguno de los dos compuestos, pero el espectro de RPE revela la presencia de dos centros de cobre(II) en cada molécula, ya que presentan señales específicas en la región de 1000 a 2000G características para este tipo de compuestos. La presencia de dos centros de cobre explica lo observado experimentalmente, lo cual se discute a continuación.

En compuestos dinucleares de cobre(II) se esperan siete señales según la ecuación 4, sin embargo, los espectros no muestran dichas bandas debido a que el acoplamiento entre los átomos de cobre provoca que las señales se traslapen. Las bandas no son definidas y presentan desdoblamientos que muestran la deslocalización del electrón en el sistema, esto es, el electrón de un átomo de cobre no se acopla únicamente con su núcleo sino que existe cierto grado de

acoplamiento con los núcleos de nitrógeno de los ligantes coordinados. En ambos casos, se trata de acoplamiento superhíperfino.

El compuesto dinuclear  $[\text{Cu}_2(\text{clotri})_4(\mu_2\text{-Cl}_2)\text{Cl}_2]$  muestra cinco señales desdobladas y distorsionadas, esto da la probabilidad de encontrar las siete esperadas que se encuentran traslapadas entre sí, debido a la presencia de acoplamiento entre los dos núcleos. Sin embargo, presentan una señal entre 1500 y 2000G característica de un compuesto dinuclear de cobre(II) ampliada en la figura 6.2.6.

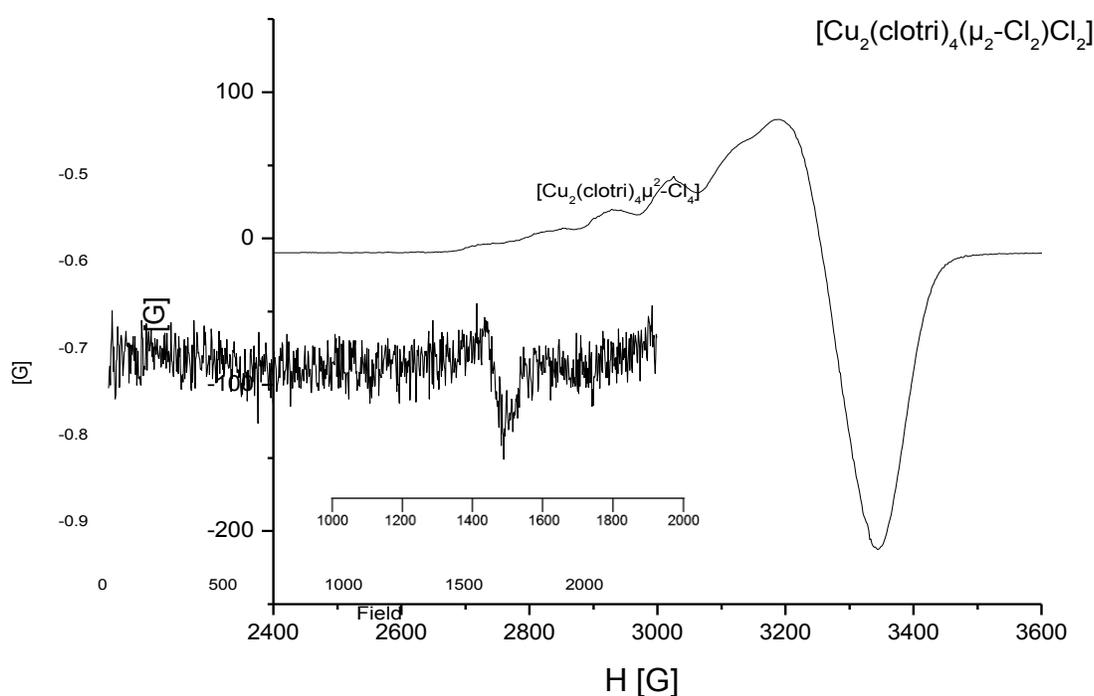


Figura 6.2.6. Espectro de RPE del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{clotri})_4(\mu_2\text{-Cl}_2)\text{Cl}_2]$  obtenido a 77K, con una ampliación de la zona entre 1000 y 2000G.

Por otra parte, la forma del espectro del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{clotri})_4\mu_2\text{-(CH}_3\text{COO)}_4]$  parece típico de un compuesto mononuclear de cobre(II) ya que presenta cuatro señales, no obstante, también presenta una señal, y mejor definida, alrededor de 1500 G característica de un sistema dinuclear de cobre(II), lo cual se observa en la figura 6.2.7.

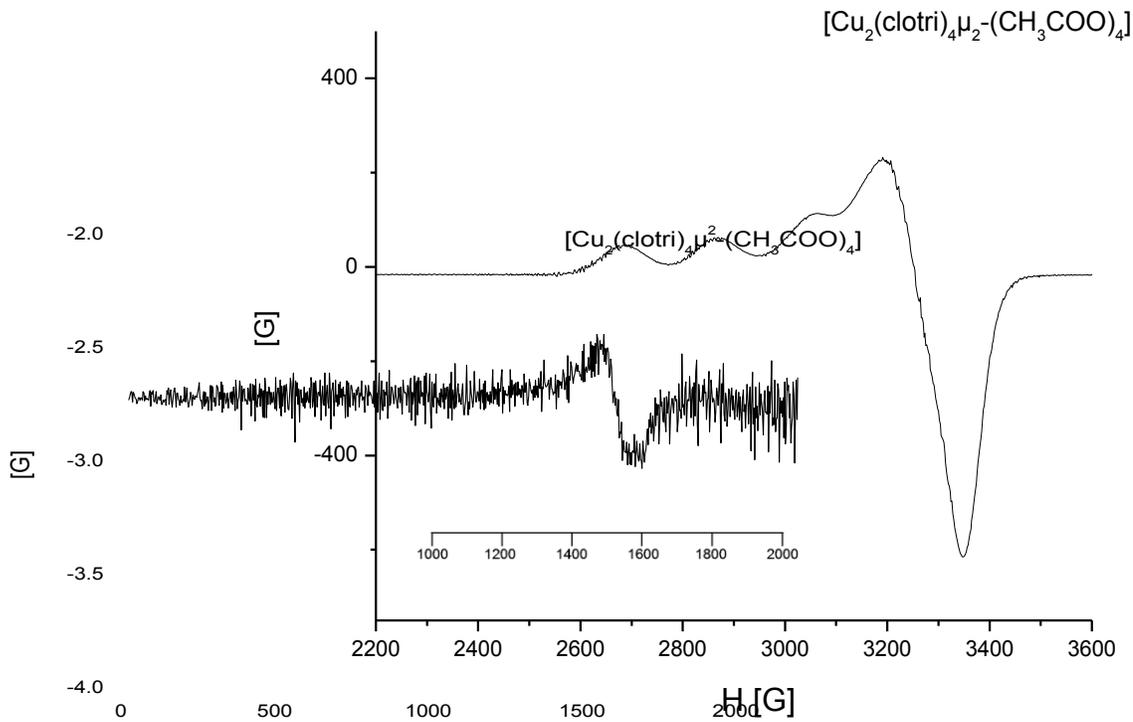


Fig. 6.2.7. Espectro de RPE del compuesto  $[Cu_2(clotri)_4\mu_2-(CH_3COO)_4]$  obtenido a 77K, con una ampliación de la zona entre 1000 y 2000G.

### Propuesta estructural

Con base en la caracterización de ambos compuestos y las observaciones en trabajos previos, se proponen las siguientes estructuras:

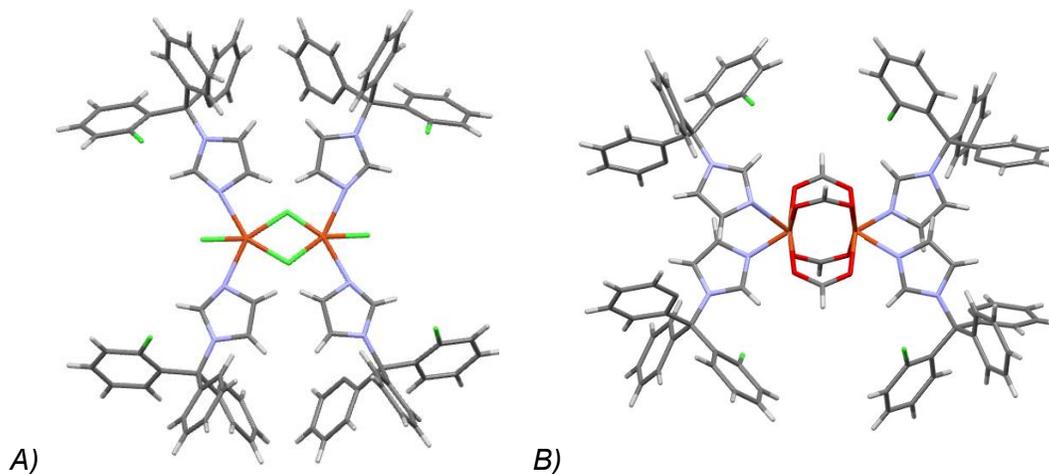
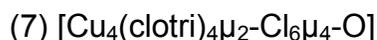
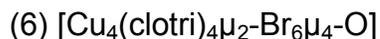


Figura 6.2.8. Propuestas estructurales: A)  $[Cu_2(clotri)_4(\mu_2-Cl_2)Cl_2]$  y B)  $[Cu_2(clotri)_4\mu_2-(CH_3COO)_4]$ .

## 6.3 COMPUESTOS TETRANUCLEARES

A partir de las reacciones con  $\text{CuBr}_2$  y  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se obtienen los siguientes compuestos:



Los dos compuestos son isoestructurales como se observa en su caracterización.

### Caracterización

#### - Análisis elemental

La comparación de los valores calculados según la composición de los compuestos y los valores experimentales se plantean a continuación.

Tabla 6.3.1. Análisis elemental de los compuestos de coordinación tetranucleares.

Compuesto	%C <sub>exp/calc</sub>	%H <sub>exp/calc</sub>	%N <sub>exp/calc</sub>
6) $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$	49.81/49.63	2.88/3.22	5.90/5.26
7) $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$	56.29/56.27	2.92/3.65	6.36/5.97

Contrario a los compuestos mononucleares 1, 2 y 3, los compuestos tetranucleares presentan dos moléculas de disolvente (acetona) como parte de su estructura cristalina, sin embargo, en el análisis elemental los compuestos no poseen disolvente en su composición, esto se debe a que las moléculas de acetona forman parte de la red cristalina y cuando el disolvente se evapora los cristales se descomponen quedando el compuesto en polvo, el cual se sometió a dicho análisis.

#### - Espectroscopía infrarroja

En ambos espectros se observa un desplazamiento a mayor energía de la señal correspondiente a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  del anillo imidazólico.

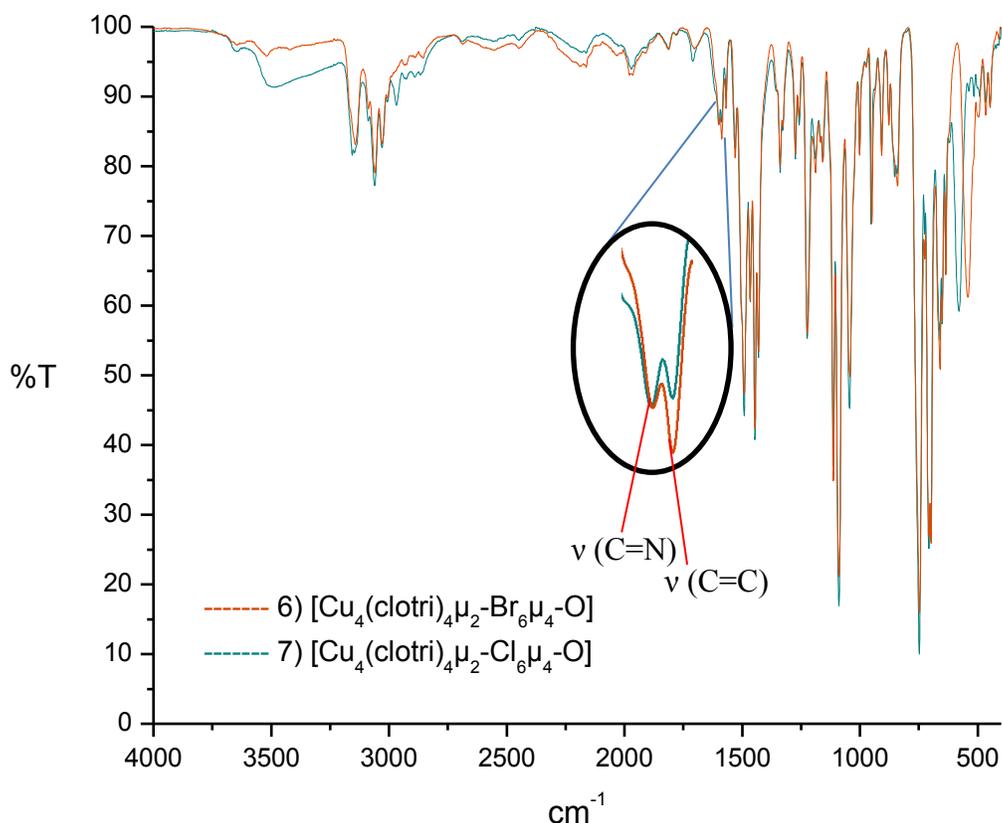


Figura 6.3.1. Espectro infrarrojo de los compuestos  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  y  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$ .

Los dos espectros son similares y la banda de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  se desplaza a mayor energía corroborando la coordinación del nitrógeno del ligante al metal, la señal de la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  de cada compuesto aparece a la misma frecuencia así como la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  que se mantiene cerca de  $1584\text{ cm}^{-1}$ , en la siguiente tabla se presentan los valores correspondientes tales vibraciones.

Tabla 6.3.2. Bandas de vibración de los compuestos 6 y 7 en comparación al ligante libre en  $\text{cm}^{-1}$ .

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
Clotrimazol	1584	---
6) $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$	1587	1598
7) $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$	1587	1599

## - Espectroscopía electrónica

El espectro electrónico es similar para ambos compuestos donde el máximo de absorción es parecido. Los espectros se muestran a continuación.

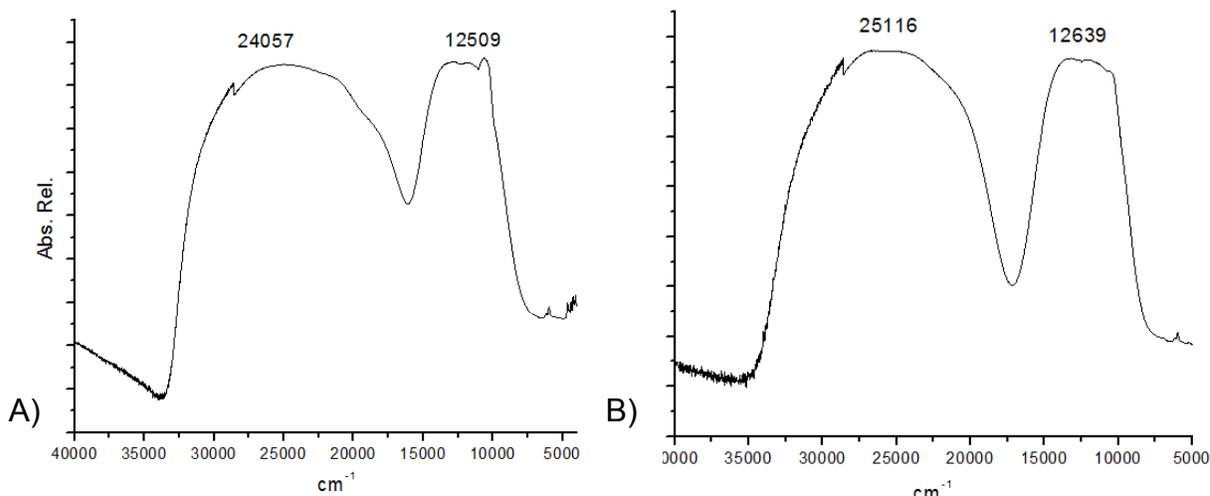


Figura 6.3.2. Espectros electrónicos de los compuestos A)  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  y B)  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$ .

En ambos compuestos la banda de transición electrónica se encuentra centrada alrededor de  $12500\text{ cm}^{-1}$  lo que indica una geometría bipirámide trigonal para cada átomo de cobre(II), en este caso, el espectro electrónico no es suficiente para definir una geometría por lo que el análisis cristalográfico es necesario para establecer la geometría correcta.

Para una bipirámide trigonal, el desdoblamiento del campo cristalino es el siguiente:

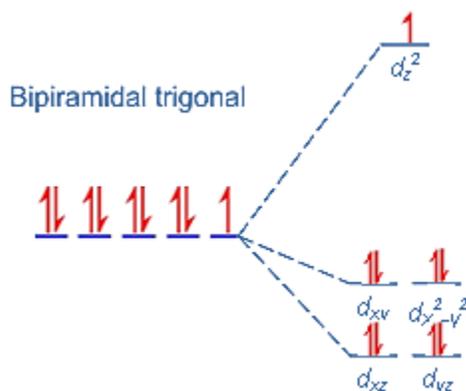


Figura 6.3.3. Representación del desdoblamiento del campo cristalino de la geometría bipirámide trigonal de un  $d^9$ .

La transición d-d del compuesto 6 se encuentra en  $12509\text{ cm}^{-1}$  mientras que la transición electrónica para el compuesto 7 se encuentra a mayor energía en  $12639\text{ cm}^{-1}$ , aunque la diferencia no es grande ( $120\text{ cm}^{-1}$ ), se refleja en el color ya que el color del compuesto con bromo es café marrón y el compuesto con cloro es amarillo ocre.

### - Susceptibilidad magnética

Para los compuestos tetranucleares de cobre(II) el momento magnético efectivo es de 4.41 y 3.52 MB por molécula (Tabla 6.3.3), lo que indica que presentan un acoplamiento antiferromagnético.

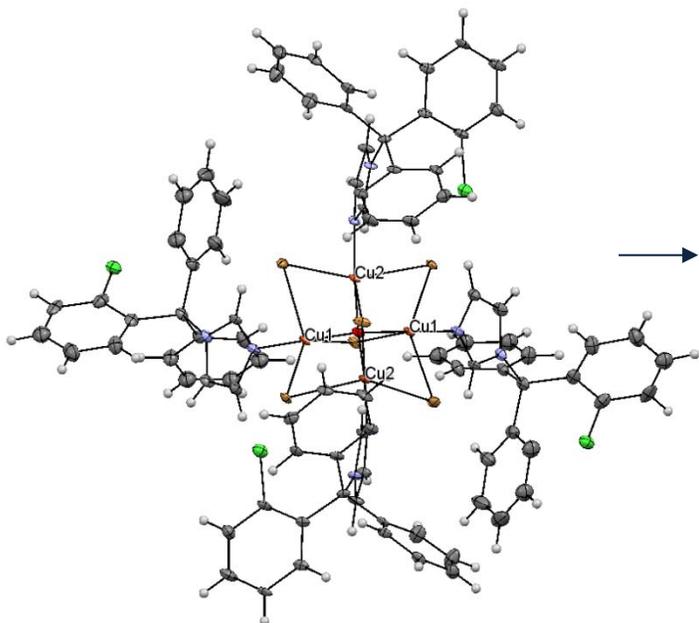
*Tabla 6.3.3. Momento magnético efectivo por molécula*

Compuesto	$\mu_{\text{ef}}$ (MB)
	Por molécula
6) $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$	4.41
7) $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$	3.52

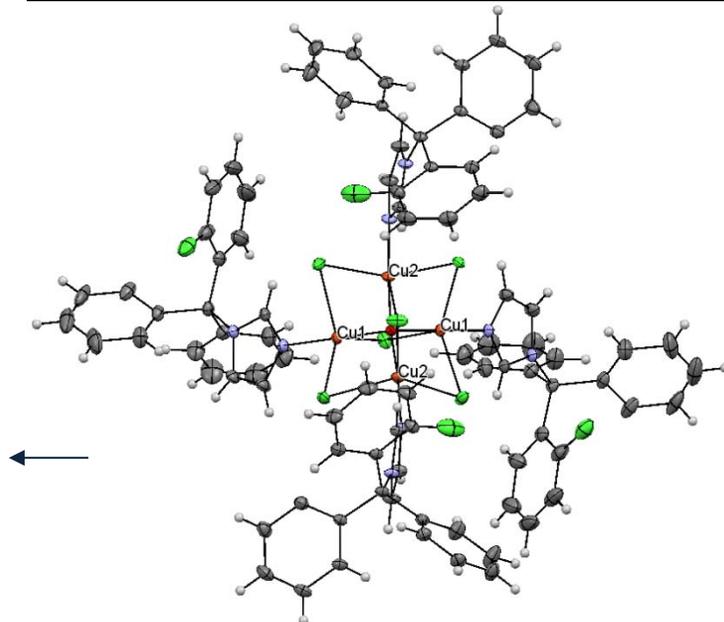
### Caracterización estructural

La estructura del compuesto  $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  se ha reportado en trabajos previos <sup>[27]</sup> y se ha mencionado en los antecedentes, por lo que se compara con el compuesto  $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  obtenido en este trabajo.

Se obtuvieron cristales color café del compuesto  $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]\cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , aptos para difracción de rayos X, se colectaron los datos y se resolvió su estructura. A continuación se presentan los parámetros de celda de los dos compuestos.

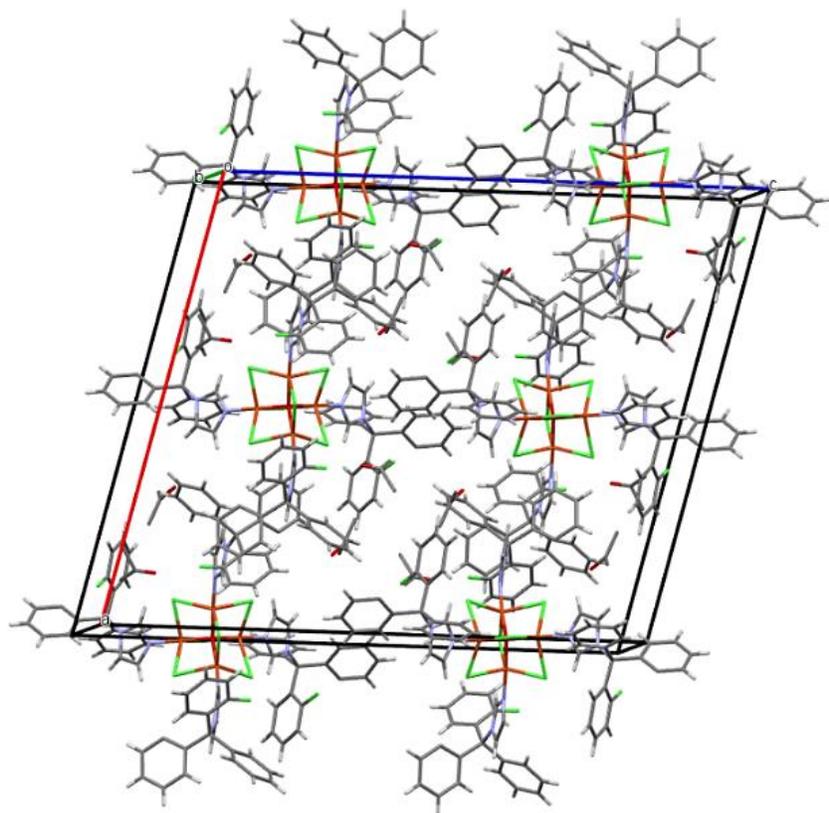


<b>Fórmula mínima</b>	$[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]\cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	C 2/c
<b>Dimensiones de celda</b>	$a=25.322(9)\text{Å}$ $\alpha=90^\circ$ $b=13.556(4)\text{Å}$ $\beta=104.81(4)^\circ$ $c=29.778(12)\text{Å}$ $\gamma=90^\circ$
<b>Temperatura (K)</b>	130(2)
<b>GOOF</b>	0.929



<b>Fórmula mínima</b>	$[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]\cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	C 2/c
<b>Dimensiones de celda</b>	$a=25.410(2)\text{Å}$ $\alpha=90^\circ$ $b=13.549(9)\text{Å}$ $\beta=103.673(8)^\circ$ $c=29.647(3)\text{Å}$ $\gamma=90^\circ$
<b>Temperatura (K)</b>	298
<b>GOOF</b>	1.052

Como se puede observar, los dos compuestos son isoestructurales y por esa razón solo se analiza el compuesto obtenido en este trabajo. Ambos presentan el mismo empaquetamiento en la celda unidad, la cual se muestra en la figura 6.3.4.



*Figura 6.3.4. Celda unitaria del compuesto  $[Cu_4(clotri)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]\cdot 2C_3H_6O$ .*

Los dos compuestos cristalizaron en un sistema monoclinico cuyo grupo espacial corresponde a  $C 2/c$ , el detalle de la celda unitaria se encuentra en el anexo A. Cada celda unidad contiene cuatro moléculas y se observa una primera aproximación del patrón que se repite al crecer el cristal.

### Análisis estructural

La estructura consta de un átomo de oxígeno en el centro de la molécula unido a cuatro átomos de cobre(II) que, a su vez, están puenteados por átomos de cloro; una molécula de clotrimazol se coordina a cada átomo de cobre mediante el par de electrones del nitrógeno del anillo imidazólico como se observa en la figura 6.3.5. El átomo de oxígeno contenido en la molécula muestra una geometría tetraédrica y cada átomo de cobre(II) una bipirámide trigonal.

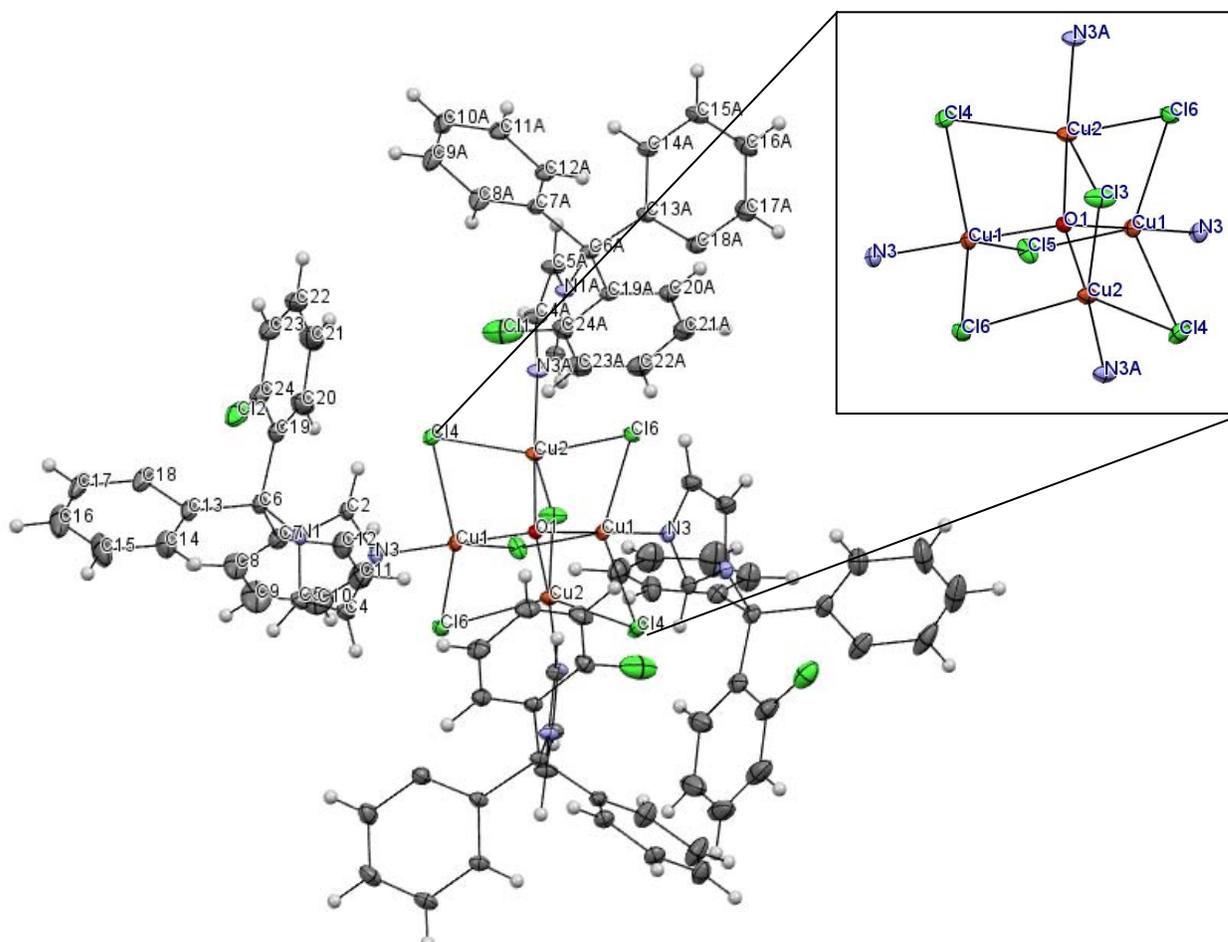


Figura 6.3.5. Representación ORTEP de  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}] \cdot 2C_3H_6O$  y la ampliación del centro metálico

### Geometría tetraédrica del oxígeno

El oxígeno se encuentra formando un tetraedro en cuyos vértices se encuentran los cuatro átomos de cobre(II). Las distancias y ángulos de los compuestos 6 y 7 se representan en la figura 6.3.6.

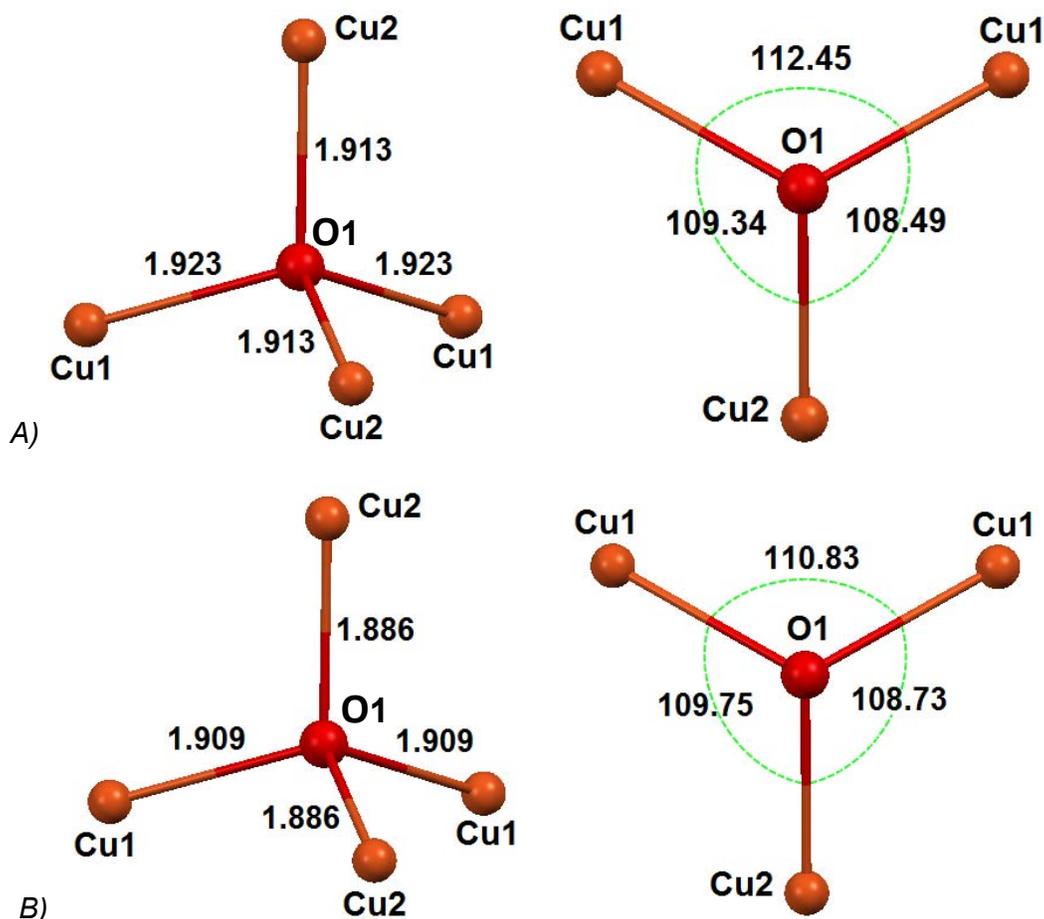


Figura 6.3.6. Ángulos y distancias del oxígeno tetraédrico de los compuestos A)  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]\cdot 2C_3H_6O$  y B)  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]\cdot 2C_3H_6O$ .

Para el compuesto con bromo, la diferencia entre las distancias del O1 con Cu1 y O1 con Cu2 es de 0.010 Å, no es significativo en términos de distorsión, sin embargo, los tres ángulos mostrados son diferentes entre sí y uno de ellos se aleja por 3.45° de los 109° de un tetraedro regular. En el compuesto de cloro, la diferencia entre las mismas distancias es de 0.23 Å pero los ángulos son más cercanos a 109°, por lo que la distorsión es menor.

De esta geometría se pueden analizar las distancias de los átomos de cobre(II) y comparar entre los dos casos.

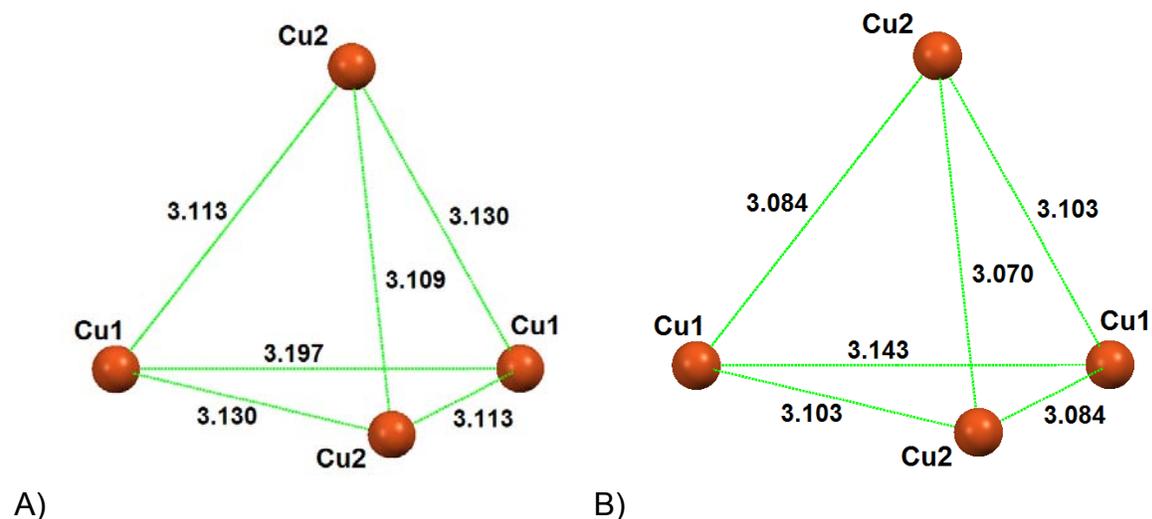


Figura 6.3.7. Comparación de las distancias entre los átomos de cobre de los compuestos A)  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}] \cdot 2C_3H_6O$  y B)  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}] \cdot 2C_3H_6O$ .

En el inciso A) de la figura 6.3.7, se observa que las distancias son similares ya que la variación se da en la segunda cifra decimal, esto es, las distancias van de 3.109 a 3.197 Å. El inciso B) muestra que las distancias son más variadas y menores, pues van de 3.070 a 3.143 Å. Dado que los átomos de cobre(II) se encuentran más cercanos entre sí en el compuesto de cloro, se explica porque el momento magnético efectivo revela un acoplamiento más fuerte ( $\mu_{\text{ef}} = 3.52$  MB) que para el compuesto con bromo ( $\mu_{\text{ef}} = 4.41$  MB).

### **Geometría bipirámide trigonal del átomo de cobre(II)**

El número de coordinación de cada átomo metálico es cinco, el cobre(II) se une a tres ligantes halógenos, al oxígeno descrito anteriormente y al nitrógeno del anillo imidazólico proveniente del ligante. La bipirámide trigonal resulta ser distorsionada para los dos compuestos y la comparación se muestra a continuación:

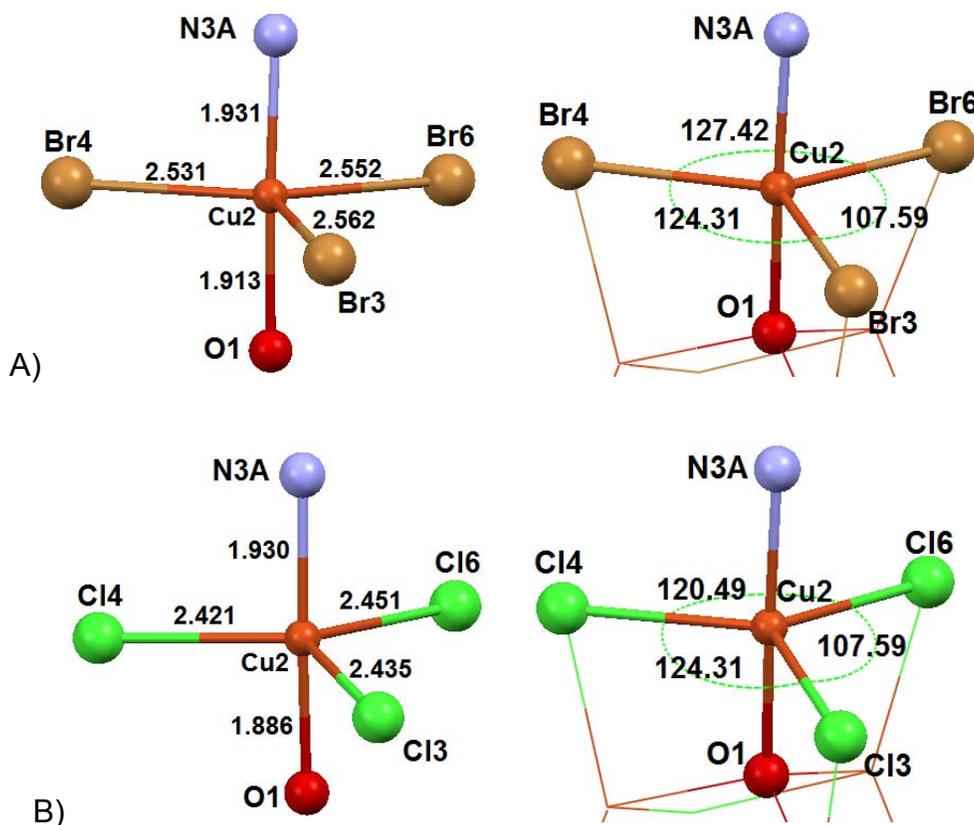


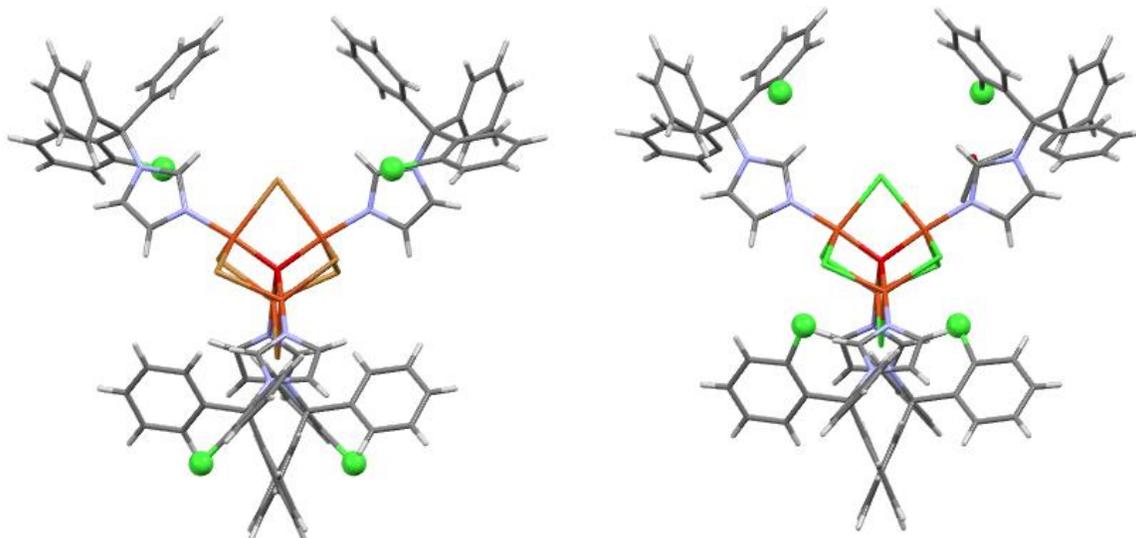
Figura 6.3.8. Ángulos y distancias del cobre de los compuestos A)  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]\cdot 2C_3H_6O$  y B)  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]\cdot 2C_3H_6O$ .

Las distancias entre los átomos de oxígeno y el cobre(II) ya se discutió anteriormente y la distancia entre el Cu2 y el N3A es prácticamente la misma en ambos casos, por lo que los enlaces de interés son los del metal con los halógenos. Las distancias entre el cobre(II) y los átomos de bromo del compuesto 6 van de 2.531 a 2.562 Å mientras que para el cobre(II) y los átomos de cloro del compuesto 7 son de 2.421 a 2.451 Å, son menores en el último caso lo cual es de esperarse dado que el bromo es un átomo más voluminoso que el cloro. Respecto a los ángulos, el compuesto puenteado por bromo presenta tres valores alejados totalmente de los 120° deseados para el triángulo plano, se describen con valores de 124°, 127° y 107°. En cambio, el compuesto puenteado por cloros describe ángulos más cercanos a 120° con valores de 120°, 124° y 112°, lo cual sugiere que los átomos de cobre(II) que sufren mayor distorsión de la geometría son los

punteados por bromo. El efecto de la distorsión ya se discutió al observar los espectros electrónicos que concuerdan con las estructuras de rayos X.

### ***Comportamiento del ligante en los compuestos de coordinación***

La disposición de los átomos de cloro de los ligantes no es la misma en ambos compuestos, los cuatro anillos aromáticos se encuentran unidos a un carbón cuaternario en el cual los ligantes se arreglan de distinta forma en el espacio, modificando la orientación de los átomos de cloro del ligante, lo cual les confiere interacciones distintas.



*Figura 6.3.9. Comparación de la posición de los átomos de cloro del anillo bencénico en los ligantes de los compuestos de bromo y cloro desde el eje c.*

### Interacciones intramoleculares

Ambos compuestos son isoestructurales, sin embargo, la orientación de los átomos de cloro de los ligantes es diferente en cada molécula lo que conlleva a que el número de interacciones intramoleculares e intermoleculares sea diferente (Figura 6.3.10). En el compuesto 7 los átomos de cloro provenientes de los ligantes participan en la estabilización de la molécula por lo que hay dos puentes de hidrógeno con los átomos de cloro de los ligantes y otra interacción con el cloro puente. Esto no sucede en el compuesto 6 donde las únicas interacciones se dan con los bromo puente.

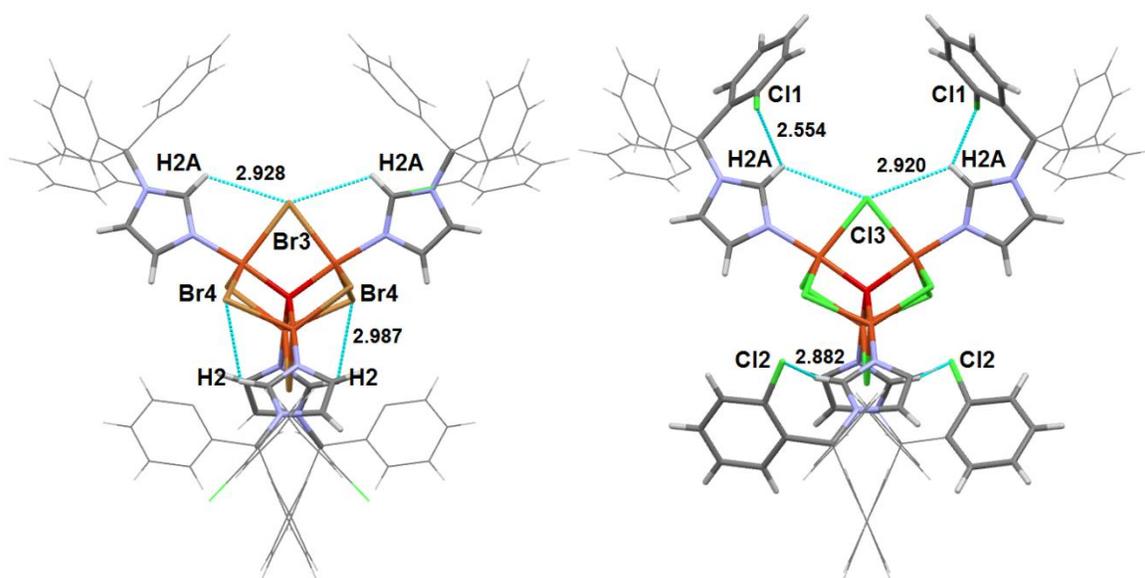


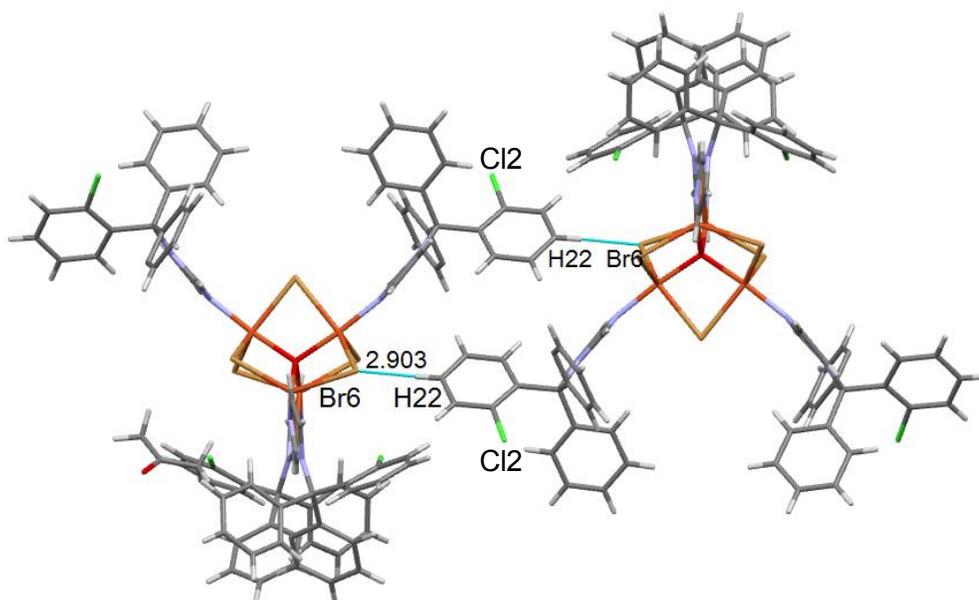
Figura 6.3.10. Interacciones intramoleculares en ambos compuestos.

En el compuesto de bromo se aprecian dos interacciones diferentes, un puente de hidrógeno entre Br4 y H2 que miden 2.987 Å con ángulo de 113.26° y otro puente entre los átomos Br3 y H2A cuya distancia es de 2.927 Å y 116.68° de ángulo, mientras que en el compuesto con cloro se aprecian más interacciones, dos puentes de hidrógeno se forman entre el Cl3 y el protón H2A con distancia de 2.920 Å y ángulo de 115.04°, éste protón forma un puente de hidrógeno bifurcado ya que también interactúa con el Cl1 proveniente de un ligante cuya distancia resulta en 2.554 Å con un ángulo de 105.77° y un último puente se crea entre el

Cl2 proveniente de un ligante y el protón H2 de anillo imidazólico con 2.882 Å de distancia y 99.85° de ángulo. Como se puede observar, en los dos casos el halógeno es bifurcado. En las dos moléculas las interacciones son de carácter débil.

### **Arreglo supramolecular**

El crecimiento de la red cristalina del compuesto 6 se estabiliza mediante la formación de un puente de hidrógeno entre el Br6 y el H22 cuya distancia es de 2.903 Å y presenta un ángulo de 128.33° (Figura 6.3.11), no participan las moléculas de disolvente y se observa que los anillos aromáticos de ambas moléculas están orientadas de forma que uno de los átomos de cloro apunta hacia arriba y el otro hacia abajo. (Figura 6.3.11).



*Figura 6.3.11. Crecimiento de la red cristalina del compuesto  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]\cdot 2C_3H_6O$  sobre el eje a.*

Por otro lado, en el compuesto 7 los anillos aromáticos que contienen al cloro salen del plano y ambas moléculas se juntan permitiendo interacción con los hidrógenos de la molécula vecina (Figura 6.3.12). Un puente de hidrógeno se forma entre el Cl6 y el protón 16 con 2.848 Å y un ángulo de 138.99°, mientras que un segundo puente se establece entre el cloro 2 bencénico y el H15 cuya distancia

es de 2.720 Å y 147.39° de ángulo como se observa en la misma figura. Es importante destacar que en este compuesto participan moléculas de disolvente en la estabilización de la red cristalina. En la figura 6.3.12 se muestra la participación del O30 de la acetona formando un puente de hidrógeno con el H21A de un ligante cuya distancia es de 2.564 Å y un ángulo de 143.86°, también se aprecia la interacción entre el O30 de la acetona y Cl1 del ligante con distancia de 2.564 Å y ángulo de 157.39°. Las interacciones antes descritas son de fuerza media a fuerza débil.

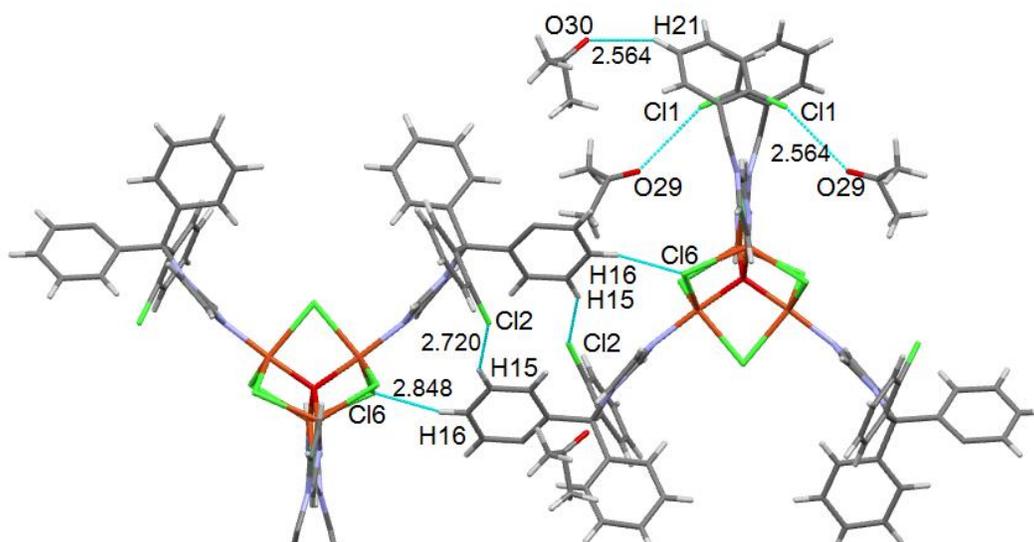


Figura 6.3.12. Crecimiento de la red cristalina del compuesto  $[Cu_4(clotri)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O] \cdot 2C_3H_6O$  sobre el eje *a*.

En las figuras 6.3.11 y 6.3.12 es evidente que el compuesto puenteado por cloro presenta mayor número de puentes de hidrógeno, sin embargo, cuando la red cristalina crece en otra dirección se observa que el compuesto puenteado por bromo presenta mayor número de interacciones (Figura 6.3.13)

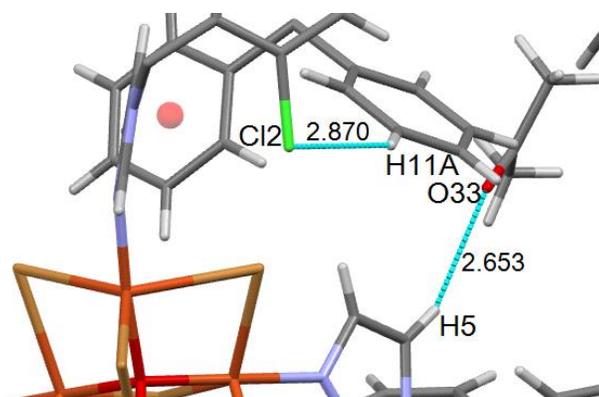


Figura 6.3.13. Crecimiento de la red cristalina sobre el eje b.

El compuesto 6 presenta tres puentes de hidrógeno que se describen a continuación. El átomo de cloro del anillo bencénico se orienta de tal forma que interactúa con un hidrógeno de la molécula vecina formando el puente entre el Cl2 y H11A cuya distancia es de 2.870Å y 144.09° de ángulo, además el oxígeno O33 de una molécula de acetona participa orientándose de tal forma que interactúa con el H5 de la molécula vecina cuya distancia y ángulo son 2.653Å y 156.38° (Figura 6.3.13).

Los compuestos 6 y 7 presentan una interacción en común, se trata de una interacción tipo  $\text{CH}\cdots\pi$  que se muestra en la figura 6.3.14.

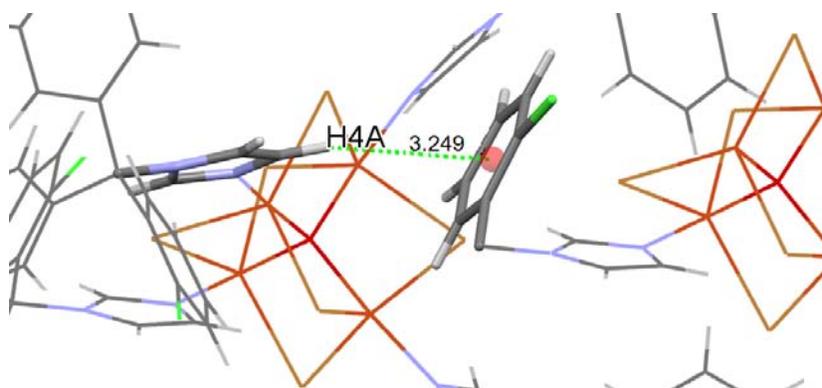


Figura 6.3.14. Interacción  $\text{CH}\cdots\pi$  vista desde el eje a.

En el compuesto 6 la distancia es de 3.249Å con un ángulo de 164.39° mientras que en el compuesto 7 la distancia es ligeramente mayor siendo de 3.279Å con

ángulo de 165.92°. Aunque el compuesto 7 es un poco más distante, la secuencia que siguen las moléculas a lo largo de la red cristalina es la misma.

Continuando sobre el eje a, se ha mencionado que el arreglo de las moléculas es igual creando la misma red cristalina, sin embargo, la manera en que las moléculas participan en la estabilización es distinta (Figura 6.3.15 y 6.3.16).

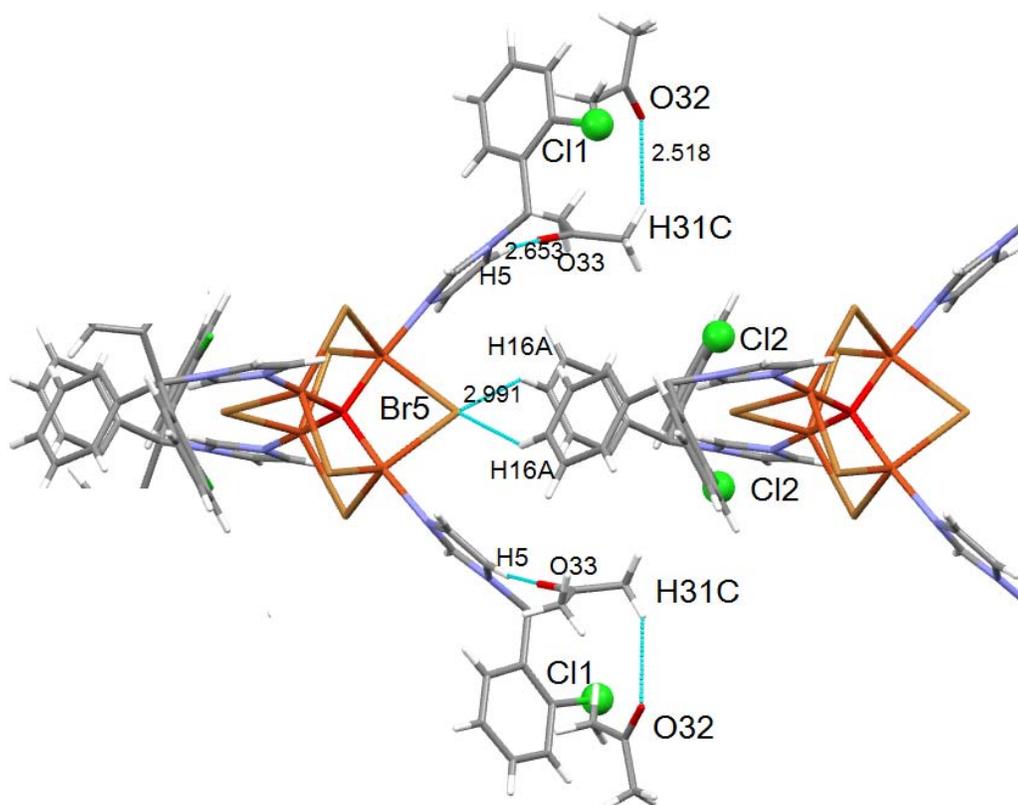


Figura 6.3.15. Interacciones que estabilizan el crecimiento de la red cristalina sobre el eje a en el compuesto  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]\cdot 2C_3H_6O$ .

En ésta figura se muestra como crece la red cristalina mediante tres interacciones. Un Br5 bifurcado forma puentes de hidrógeno con dos H16A de anillos distintos provenientes de una molécula vecina, la distancias y ángulos para ambos puentes son las mismas: 2.991 Å y 141.88°. Los oxígenos de dos moléculas de acetona participan formando puentes de hidrógeno de fuerza media. El O33 de una molécula de acetona forma un puente de hidrógeno con el protón H5 midiendo 2.653 Å de distancia, y el protón H31C de la misma molécula interactúa el O32 de otra molécula de disolvente cuya distancia es de 2.518 Å.

El comportamiento del compuesto puentado por cloro es distinto (Figura 6.3.16).

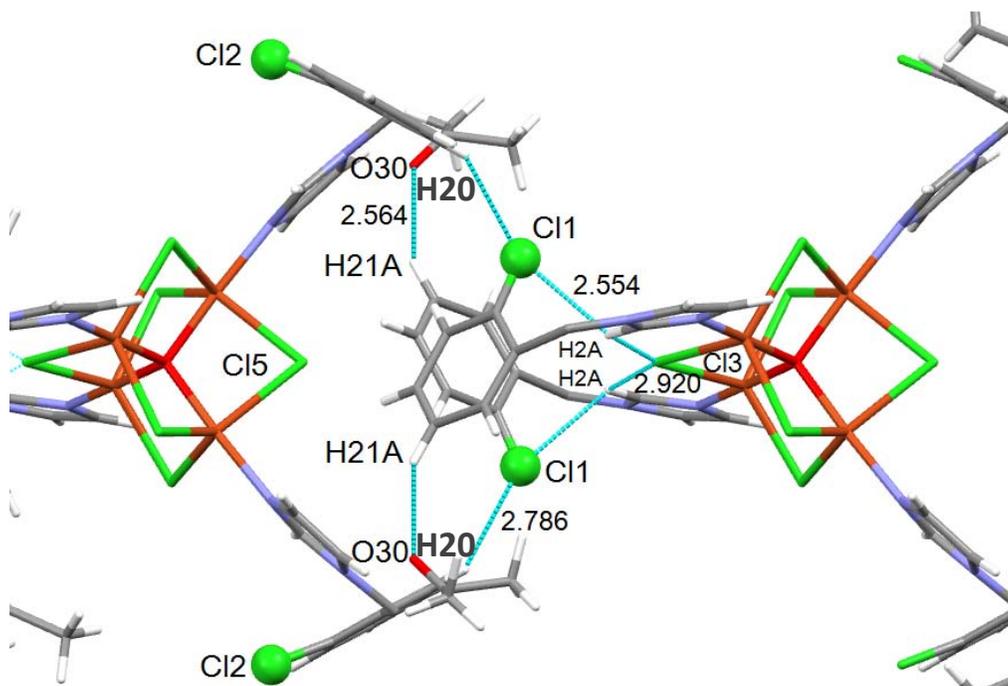
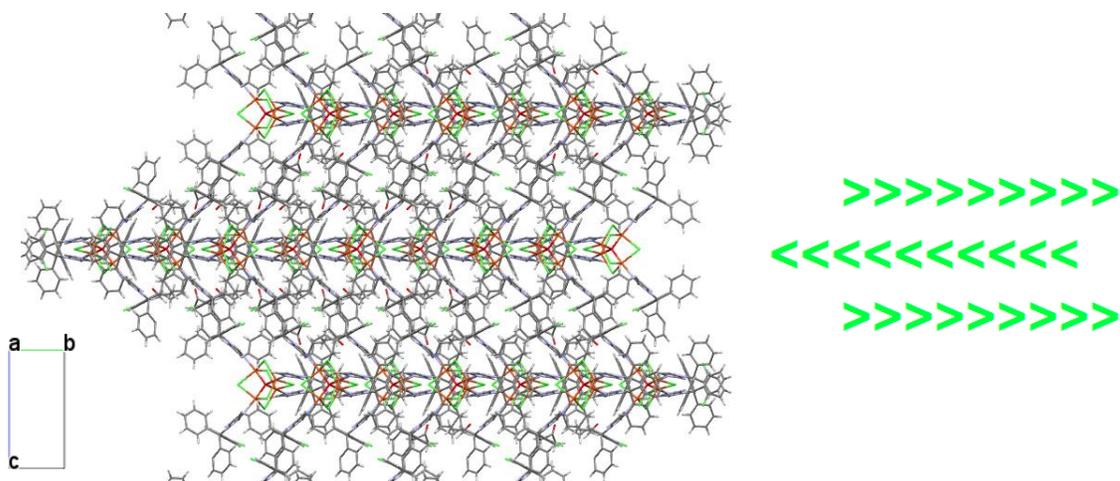


Figura 6.3.16. Interacciones que estabilizan el crecimiento de la red cristalina sobre el eje *a* en el compuesto  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]\cdot 2C_3H_6O$ .

Es evidente que la cantidad de interacciones aumenta, en este caso el Cl5 no interactúa con los hidrógenos de la molécula vecina como el compuesto de bromo, sin embargo, el halógeno 3 forma un puente bifurcado entre el Cl3 y los protones H2A, a su vez, el protón H2A interactúa con el Cl1 que a su vez interactúa con el protón H20 midiendo 2.786Å y un ángulo de 123.9°. Participa una molécula de acetona formando un puente de hidrógeno entre el O30 y H21A y en todos los casos la fuerza de las interacciones es débil.

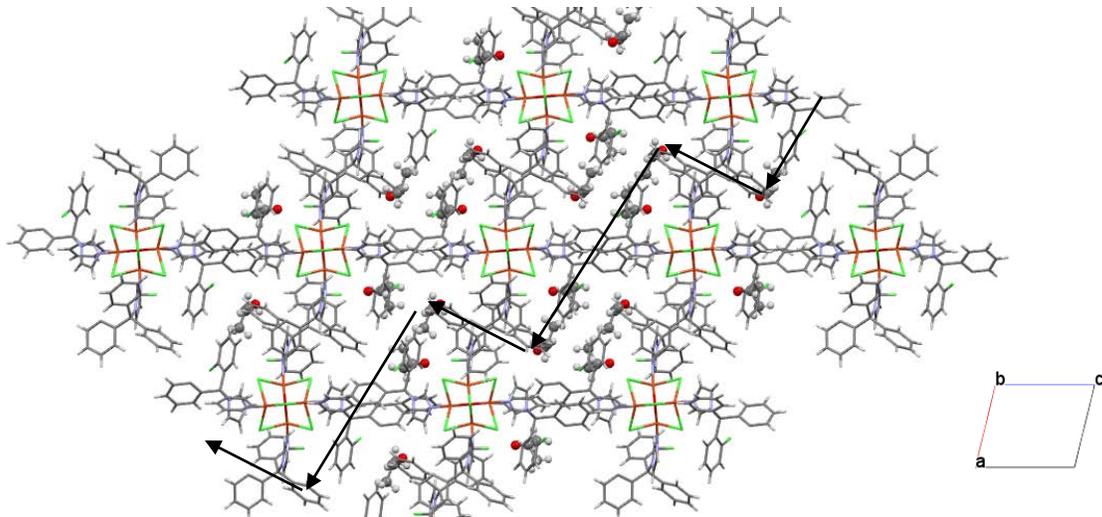
A pesar de las diferentes interacciones que presenta cada compuesto, en el crecimiento de la red cristalina se observan los mismos arreglos estabilizados por las interacciones antes discutidas en los tres ejes.



*Figura 6.3.17. Crecimiento de la red cristalina del compuesto  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]\cdot 2C_3H_6O$  sobre el eje a. Del lado izquierdo se muestra la estructura cristalina, del lado derecho la tendencia que sigue.*

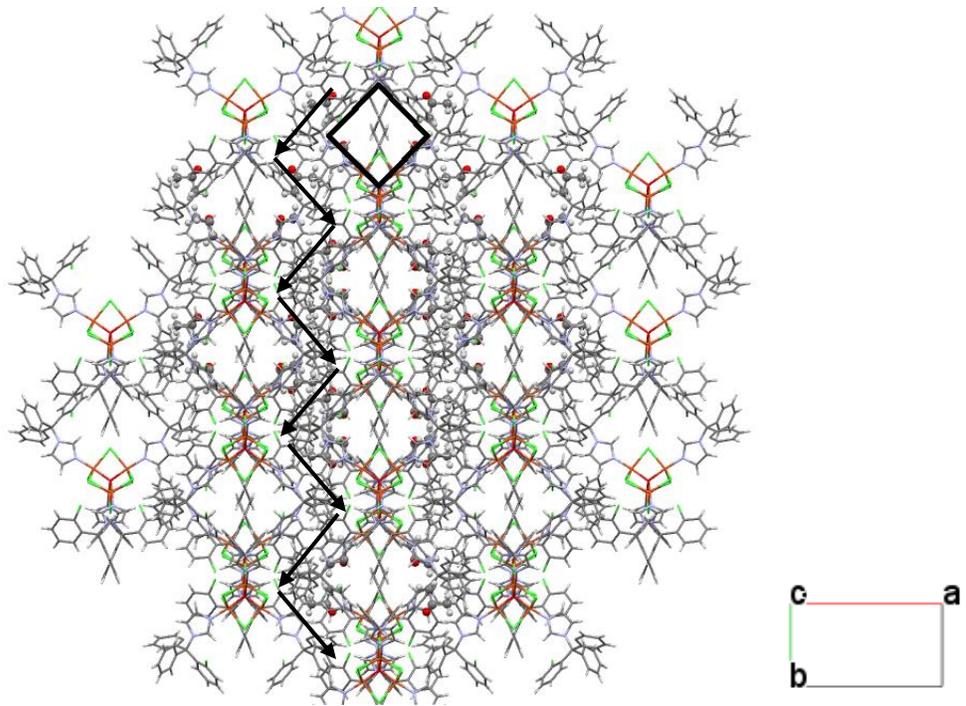
En el eje a, las moléculas se orientan horizontalmente en una dirección formando una cadena continua, en la cadena paralela las moléculas se acomodan orientándose en la dirección contraria, apuntando como puntas de flecha de un lado a otro de manera alternada. Se traslapan los anillos aromáticos en el espacio entre las cadenas formando zonas hidrofóbicas.

Al hacer crecer el cristal sobre el eje b se muestra un segundo arreglo. En la figura 6.3.18 se aprecian los centros tetranucleares donde las moléculas se posicionan horizontalmente formando una cadena lineal, estas cadenas se encuentran de manera paralela entre ellas y ligeramente deslizadas entre sí, de tal manera que los ligantes se traslapan y con la participación de moléculas de acetona, crean una escalera que desciende de forma diagonal, dicha tendencia se indica con flechas negras sobre la figura correspondiente.



*Figura 6.3.18. Crecimiento de la red cristalina sobre el eje b. Las flechas indican la tendencia del arreglo de los anillos aromáticos.*

Finalmente, el eje c representado en la figura 6.3.19 muestra un tercer arreglo donde la red cristalina crece de manera hexagonal. Las moléculas se arreglan entre sí formando rombos que se representan en la figura en negro, donde en el centro se encuentran anillos aromáticos encontrados, a su vez dichos rombos se apilan formando entre ellos cadenas en zig-zag representada con flechas negras. Desde esta perspectiva, pareciera que se forman cavidades dentro de los rombos pero no es así, ya que estos rombos son resultado de la interacción de dos moléculas distintas que no se encuentran sobre el mismo plano sino que se crecen en tres dimensiones.



*Figura 6.3.19. Crecimiento de la red cristalina sobre el eje c, el rombo negro representa la forma de las cavidades.*

A pesar de ser moléculas voluminosas presentan arreglos bien definidos que permiten el estudio de su comportamiento.

## ***7. CONCLUSIONES***

- Se obtuvieron compuestos de coordinación de diferente nuclearidad: mono, di y tetranucleares.
- El cobre(II) presenta geometría octaédrica y bipirámide trigonal en los compuestos obtenidos.
- Los compuestos mononucleares son isoestructurales entre sí cuya fórmula general es  $[\text{Cu}(\text{clotri})_4\text{X}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , donde el cobre(II) adopta geometría octaédrica y su comportamiento electrónico es similar. Las interacciones intra e intermoleculares de los compuestos de bromuro, cloruro y nitrato son similares, pero el último presenta más interacciones debido a la participación de los átomos de cloro provenientes de los ligantes y los oxígenos del nitrato.
- Las interacciones que estabilizan los arreglos cristalinos en los compuestos mononucleares son puentes de hidrógeno y apilamiento  $\pi$ .
- Los tres compuestos mononucleares presentan distorsión de Jahn Teller, la elongación del octaedro es mayor en el compuesto con el anión bromo y menor el de nitrato. Sin embargo, el compuesto con cloro presenta mayor distorsión en los ángulos del plano formado por el cobre(II) y los átomos de nitrógeno imidazólicos.
- A partir de la caracterización espectroscópica y analítica, se proponen estructuras para los compuestos dinucleares, se propone que en dichos compuestos los átomos de cobre se encuentran puenteados por cloro y acetato. La cual se confirmó mediante resonancia paramagnética electrónica.
- El compuesto tetranuclear obtenido en este trabajo es similar en estructura y arreglo cristalino al tetranuclear reportado en trabajos previos, sin embargo, las interacciones que estabilizan los cristales son distintas, ya que el compuesto de cloro presenta más interacciones debido a la participación de los átomos de cloro que se encuentran como sustituyentes en los anillos bencénicos de los ligantes. Sin embargo, estabilizan el mismo arreglo supramolecular.

- Los compuestos tetranucleares contienen un oxígeno tetraédrico en el centro de la molécula y cuatro átomos de cobre(II) con una geometría de bipirámide trigonal.
- El momento magnético efectivo de los compuestos dinucleares y tetranucleares muestran un acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de cobre(II).

## ***8. REFERENCIAS***

1. E. Ochai. *Bioinorganic Chemistry: A Survey*. 1° ed. Elsevier, China, **2008**.
2. A) B. E. Douglas. *Conceptos y modelos de química inorgánica*. 2° ed. Editorial Reverté S. A. España, **1994**. B) K. Brown, M. Tegoni, M. Prudêncio, A. S. Pereira, S. Besson, J. J. Moura, I. Moura, C. Cambillau, *Nature Structural Biology*. 7 (**2000**) 191-195.
3. José Sergio Casas Fernández. *Química Bioinorgánica*. Editorial síntesis. España **2002**.
4. P. Chen, S. I. Gorelsky, S. Ghosh, E. I. Solomon. *Angew. Chem.* 43 (**2004**) 4132 – 4140
5. K. Brown, K. Djinovic-Carugo, T. Haltia, I. Cabrito, M. Saraste, J. G. Moura, I. Moura, M. Tegoni, C. Cambillau. *J. Biol. Chem.* 275 (**2000**) 41133–41136.
6. W. Steed, L. Atwood, *Supramolecular chemistry*. 2° ed., John & Wiley Sons, United Kingdom, **2009**.
7. J. Ribas Gispert. *Química de coordinación*. Edicions universitat de Barcelona. España, **2000**.
8. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Química Inorgánica*. 2° ed. Editorial pearson. España, **2006**.
9. J. G. Converse, R. E. McCarley. *J. Inorg. Chem.* 9 (**1970**) 1361-1366.
10. J. Ribas Gispert. *Coordination chemistry*. John & Wiley Sons. Spain **2008**.
11. R. S. Drago. *Physical methods for chemists*. 2° ed. W. B. Saunders Company, Philadelphia, **1977**.
12. F. Muhammad Akhyar. *Advanced Aspects of Spectroscopy*. Intech. Pakistan, **2012**.
13. B. Kozlevcar, P. Segedin. *Croatica Chemica Acta*. 81 (**2008**) 369-379.
14. C. Núñez, R. Bastida, L. Lezama, A. Macías, P. Pérez Lourido, L. Valencia. *J. Inorg. Chem.* 50 (**2011**) 5596–5604.
15. A. Dugarte, J. Contreras, G. Díaz de Delgado, J.M. Delgado, J.L. Pinto, J.A. Henao. *Powder Diffr.* 29 (**2014**) 289-294.
16. P. Zancan, A. Rosas, M. Marcondes, M. Marinho-Carvalho, M. Sola-Penna, *Biochem. Pharma.* 73 (**2007**) 1520–1527.
17. J. Penso. *Eur. J. Pharm.* 342 (**1998**) 113–117.

18. J. Penso, R. Beitner. *Eur. J. Pharma.* 451 (2002) 227–235.
19. J. Penso, R. Beitner. *Mol. Genet. Metab.* 76 (2002) 181–188.
20. D. D. Meiraa, M. M. Marinho-Carvalho, C. A. Teixeirac, V. F. Veigad, A. T. Da Poianb, C. Holandinoc, M. S. de Freitas, M. Sola-Penna. *Mol. Genet. Metab.* 84 (2005) 354–362.
21. S. Betanzos-Lara, N. P. Chmel, M. T. Zimmerman, L. R. Barrón-Sosa, C. Garino, L. Salassa, A. Rodger, J. L. Brumaghim, I. Gracia-Mora, N. Barba-Behrens. *Dalton Trans.* 44 (2015) 3673-3685.
22. M. Navarro, N. Prieto Peña, I. Colmenares, T. González, M. Arsenak, P. Taylor. *J. Inorg. Biochem.* 100 (2006) 152–157.
23. M. Navarro, T. Lehmann, E. J. Cisneros-Fajardo, A. Fuentes, R. A. Sánchez-Delgado, P. Silva, J. A. Urbina. *Polyhedron.* 19 (2000) 2319–2325.
24. A. Martínez, T. Carreon, E. Iniguez, A. Anzellotti, A. Sánchez, M. Tyan, A. Sattler, L. Herrera, R. A. Maldonado, R. A. Sánchez-Delgado. *J. Med. Chem.* 55 (2012) 3867-3877.
25. J. Kljun, A. J. Scott, T. L. Ri. ner, J. Keiser, I. Turel. *Organometallics.* 33 (2014) 1594–1601.
26. R. A. Sánchez-Delgado, M. Navarro, K. Lazard, R. Atencio, M. Capparelli, F. Vargas, J. A. Urbina, A. Bouillez, A. F. Noels, D. Masi. *Inorg. Chem. Acta.* 276 (1998) 528-540.
27. S. Betanzos-Lara, C. Gómez-Ruiz, L. Barrón-Sosa, I. Gracia-Mora, M. Flores-Álamo, N. Barba-Behrens. *J. Inorg. Biochem.* 114 (2012) 82-93.
28. J. A. Bertrand, J. A. Kelley. *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1982–1985.
29. A. M. Atria, A. Vega, M. Contreras, J. Valenzuela, E. Spodine. *Inorg. Chem.* 38 (1999) 5681-5685.
30. G. A. Van-Albada, M. Ghazzali, K. Al-Farhan, J. Reedijk. *Inorg. Chem. Commun.* 14 (2011) 1149–1152.
31. Cruz Núñez. *Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación de  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  con el 2-metilimidazol.* Tesis de licenciatura, FQ-UNAM, 2007.
32. L. Xiaoming, K. A. Colin, M. A. Halcrow. *Acta Cryst.* 59 (2003) 100-102.
33. Z. Yun-Qian, X. Duan-Jun, S. Jian-Rong. *Acta Cryst.* 59 (2003) 919-120.

34. J. Fang-fang, Z. Pu-su, W. Huan-xiang, L. Lu-de. *Bull. Korean Chem. Soc.* 5 (2004) 673-675.
35. G. Ondrejovič, M. Koman, A. Kotočova. *Chemical Papers.* 62 (2008) 566–574.
36. C. Zining, M. Yong-qiang, L. Yun, Y. Xin-ling, *Jpn. Soc. Anal. Chem.* 25 (2009) 79-80.
37. L. Ying-Ya, M. Grzywa, M. Weil, D. Volkmer. *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 208–217.
38. G. A. Bowmaker, C. Di Nicola, F. Marchetti, C. Pettinari, B. W. Skelton, N. Somers, A. H. White. *Inorg. Chim. Acta.* 375 (2011) 31–40.
39. M. Melnik, M. Koman, G. Ondrejovic. *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 1581–1586.
40. W. Line, P. Weinbergera, E. Herlinge, G. Ondrejovicb, D. Mkanovab. *TEOCHEM*, 348 (1995) 437-440.
41. S. Low, J. Becker, C. Würtele, A. Miska, C. Kleeberg, U. Behrens, O. Walter, S. Schindler. *Chem. Eur. J.* 19 (2013) 5342 – 5351.
42. V.V. Olijnyk, B. Zarychta, V. Kinzhybalo. *Polyhedron.* 69 (2014) 234–239.
43. A. B. P. Lever. *Inorganic Electronic spectroscopy.* 2° ed. Elsevier, Amsterdam, 1984.
44. K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4° ed. John & Sons. Nueva York, 1986.
45. N. Galván-Tejada, S. Bernès, S. E. Castillo-Blum, H. Nöthc, R. Vicente, N. Barba-Behrens. *J. Inorg. Biochem*, 91 (2002) 339–348.
46. Castro Ramírez. *Química de coordinación de los compuestos Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con tinidazol, derivado de nitroimidazol con actividad biológica.* Tesis de licenciatura. FQ-UNAM, 2014.

## ***ANEXO A***

### ***Datos cristalográficos***

**Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento del compuesto**



<b>Fórmula empírica</b>	C <sub>88</sub> H <sub>68</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Cu N <sub>8</sub>
<b>Peso formula</b>	1602.66
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico
<b>Grupo espacial</b>	P -1
<b>Dimensiones de celda</b>	a = 11.5282(10) Å    α = 66.072(7)° b = 12.8361(9) Å    β = 68.787(8)° c = 15.2013(12) Å    γ = 78.454(7)°
<b>Volumen</b>	1913.0(3) Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	1
<b>Densidad (calculada)</b>	1.391 Mg/m <sup>3</sup>
<b>Temperatura</b>	130(2) K
<b>Longitud de onda</b>	1.54184 Å
<b>F(000)</b>	819
<b>Dimensiones del cristal</b>	0.520 x 0.240 x 0.130 mm <sup>3</sup>
<b>Intervalo de θ para colección de datos</b>	3.349 to 73.677°.
<b>Intervalo de los índices</b>	-14 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18
<b>Reflecciones colectadas</b>	21683
<b>Reflecciones independientes</b>	7505 [R(int) = 0.0403]
<b>Método de refinamiento</b>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
<b>Datos / restricciones / parámetros</b>	7505 / 0 / 466
<b>Goodness-of-fit en F<sup>2</sup></b>	1.122
<b>Indices finales de [ &gt;2σ(I)]</b>	R1 = 0.0533, wR2 = 0.1044
<b>Indices de R (todos los datos)</b>	R1 = 0.0683, wR2 = 0.1147

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - (F_c^2)|}{\sum F_o^2}, \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m-n}}$$

***Distancias de enlace (Å) del compuesto [Cu(clotri)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O***

C(2)-N(3)	1.315(5)	C(13)-C(18)	1.397(5)
C(2)-N(1)	1.355(4)	C(13A)-C(14A)	1.389(6)
C(2)-H(2)	0.9500	C(13A)-C(18A)	1.400(5)
C(2A)-N(3A)	1.322(5)	C(14)-C(15)	1.376(6)
C(2A)-N(1A)	1.343(5)	C(14)-H(14)	0.9500
C(2A)-H(2A)	0.9500	C(14A)-C(15A)	1.390(6)
C(4)-C(5)	1.351(5)	C(14A)-H(14A)	0.9500
C(4)-N(3)	1.381(5)	C(15)-C(16)	1.365(7)
C(4)-H(4)	0.9500	C(15)-H(15)	0.9500
C(4A)-C(5A)	1.346(6)	C(15A)-C(16A)	1.383(6)
C(4A)-N(3A)	1.370(5)	C(15A)-H(15A)	0.9500
C(5)-N(1)	1.394(5)	C(16)-C(17)	1.385(7)
C(4A)-H(4A)	0.9500	C(16)-H(16)	0.9500
C(5)-H(5)	0.9500	C(16A)-C(17A)	1.375(7)
C(5A)-N(1A)	1.378(5)	C(16A)-H(16A)	0.9500
C(5A)-H(5A)	0.9500	C(17)-C(18)	1.382(6)
C(6)-N(1)	1.484(4)	C(17)-H(17)	0.9500
C(6)-C(7)	1.534(5)	C(17A)-C(18A)	1.385(6)
C(6)-C(13)	1.539(5)	C(17A)-H(17A)	0.9500
C(6)-C(19)	1.546(5)	C(18)-H(18)	0.9500
C(6A)-N(1A)	1.504(5)	C(18A)-H(18A)	0.9500
C(6A)-C(13A)	1.537(5)	C(19)-C(20)	1.387(5)
C(6A)-C(19A)	1.543(5)	C(19)-C(24)	1.394(5)
C(6A)-C(7A)	1.550(5)	C(19A)-C(20A)	1.387(6)
C(7)-C(8)	1.404(5)	C(19A)-C(24A)	1.395(6)
C(7)-C(12)	1.407(6)	C(20)-C(21)	1.396(6)
C(7A)-C(8A)	1.388(5)	C(20)-H(20)	0.9500
C(7A)-C(12A)	1.399(5)	C(20A)-C(21A)	1.391(6)
C(8)-C(9)	1.392(6)	C(20A)-H(20A)	0.9500
C(8)-H(8)	0.9500	C(21)-C(22)	1.374(6)
C(8A)-C(9A)	1.383(6)	C(21)-H(21)	0.9500
C(8A)-H(8A)	0.9500	C(21A)-C(22A)	1.371(6)
C(9)-C(10)	1.371(8)	C(21A)-H(21A)	0.9500

**Distancias de enlace (Å) del compuesto [Cu(clotri)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O**

C(9)-H(9)	0.9500	C(22)-C(23)	1.390(6)
C(9A)-C(10A)	1.375(6)	C(22)-H(22)	0.9500
C(9A)-H(9A)	0.9500	C(22A)-C(23A)	1.387(6)
C(10)-C(11)	1.379(7)	C(22A)-H(22A)	0.9500
C(10)-H(10)	0.9500	C(23)-C(24)	1.380(5)
C(10A)-C(11A)	1.390(6)	C(23)-H(23)	0.9500
C(10A)-H(10A)	0.9500	C(23A)-C(24A)	1.379(6)
C(11)-C(12)	1.389(6)	C(23A)-H(23A)	0.9500
C(11)-H(11)	0.9500	C(24)-H(24)	0.9500
C(11A)-C(12A)	1.389(6)	C(24A)-H(24A)	0.9500
C(11A)-H(11A)	0.9500	Cu(1)-N(3)#1	2.006(3)
C(12)-Cl(3)	1.741(4)	Cu(1)-N(3)	2.006(3)
C(12A)-Cl(2)	1.743(4)	Cu(1)-N(3A)#1	2.011(3)
C(13)-C(14)	1.390(6)	Cu(1)-N(3A)	2.011(3)

**Ángulos de enlace (°) del compuesto [Cu(clotri)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O**

N(3)-C(2)-N(1)	111.0(3)	C(16)-C(15)-C(14)	121.7(5)
N(3)-C(2)-H(2)	124.5	C(16)-C(15)-H(15)	119.2
N(1)-C(2)-H(2)	124.5	C(14)-C(15)-H(15)	119.2
N(3A)-C(2A)-N(1A)	110.3(4)	C(16A)-C(15A)-C(14A)	120.2(4)
N(3A)-C(2A)-H(2A)	124.8	C(16A)-C(15A)-H(15A)	119.9
N(1A)-C(2A)-H(2A)	124.8	C(14A)-C(15A)-H(15A)	119.9
C(5)-C(4)-N(3)	108.9(3)	C(15)-C(16)-C(17)	118.9(4)
C(5)-C(4)-H(4)	125.6	C(15)-C(16)-H(16)	120.5
N(3)-C(4)-H(4)	125.6	C(17)-C(16)-H(16)	120.5
C(5A)-C(4A)-N(3A)	108.9(4)	C(17A)-C(16A)-C(15A)	119.8(4)
C(5A)-C(4A)-H(4A)	125.5	C(17A)-C(16A)-H(16A)	120.1
N(3A)-C(4A)-H(4A)	125.5	C(15A)-C(16A)-H(16A)	120.1
C(4)-C(5)-N(1)	106.8(3)	C(18)-C(17)-C(16)	120.2(5)
C(4)-C(5)-H(5)	126.6	C(18)-C(17)-H(17)	119.9
N(1)-C(5)-H(5)	126.6	C(16)-C(17)-H(17)	119.9
C(4A)-C(5A)-N(1A)	106.7(4)	C(16A)-C(17A)-C(18A)	120.3(4)

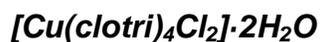
**Ángulos del enlace (°) del compuesto [Cu(clotri)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O**

C(4A)-C(5A)-H(5A)	126.6	C(16A)-C(17A)-H(17A)	119.8
N(1A)-C(5A)-H(5A)	126.6	C(18A)-C(17A)-H(17A)	119.8
N(1)-C(6)-C(7)	105.4(3)	C(17)-C(18)-C(13)	121.0(4)
N(1)-C(6)-C(13)	109.0(3)	C(17)-C(18)-H(18)	119.5
C(7)-C(6)-C(13)	112.0(3)	C(13)-C(18)-H(18)	119.5
N(1)-C(6)-C(19)	110.9(3)	C(17A)-C(18A)-C(13A)	120.6(4)
C(7)-C(6)-C(19)	112.8(3)	C(17A)-C(18A)-H(18A)	119.7
C(13)-C(6)-C(19)	106.7(3)	C(13A)-C(18A)-H(18A)	119.7
N(1A)-C(6A)-C(13A)	110.3(3)	C(20)-C(19)-C(24)	118.1(4)
N(1A)-C(6A)-C(19A)	108.9(3)	C(20)-C(19)-C(6)	122.3(3)
C(13A)-C(6A)-C(19A)	106.3(3)	C(24)-C(19)-C(6)	119.3(3)
N(1A)-C(6A)-C(7A)	104.7(3)	C(20A)-C(19A)-C(24A)	118.3(4)
C(13A)-C(6A)-C(7A)	114.5(3)	C(20A)-C(19A)-C(6A)	123.1(4)
C(19A)-C(6A)-C(7A)	112.0(3)	C(24A)-C(19A)-C(6A)	118.6(4)
C(8)-C(7)-C(12)	115.8(4)	C(19)-C(20)-C(21)	120.7(4)
C(8)-C(7)-C(6)	121.2(4)	C(19)-C(20)-H(20)	119.7
C(12)-C(7)-C(6)	122.9(3)	C(21)-C(20)-H(20)	119.7
C(8A)-C(7A)-C(12A)	116.4(4)	C(19A)-C(20A)-C(21A)	120.2(4)
C(8A)-C(7A)-C(6A)	120.6(3)	C(19A)-C(20A)-H(20A)	119.9
C(12A)-C(7A)-C(6A)	122.8(3)	C(21A)-C(20A)-H(20A)	119.9
C(9)-C(8)-C(7)	121.6(4)	C(22)-C(21)-C(20)	120.5(4)
C(9)-C(8)-H(8)	119.2	C(22)-C(21)-H(21)	119.8
C(7)-C(8)-H(8)	119.2	C(20)-C(21)-H(21)	119.8
C(9A)-C(8A)-C(7A)	122.4(4)	C(22A)-C(21A)-C(20A)	120.8(4)
C(9A)-C(8A)-H(8A)	118.8	C(22A)-C(21A)-H(21A)	119.6
C(7A)-C(8A)-H(8A)	118.8	C(20A)-C(21A)-H(21A)	119.6
C(10)-C(9)-C(8)	120.5(5)	C(21)-C(22)-C(23)	119.3(4)
C(10)-C(9)-H(9)	119.7	C(21)-C(22)-H(22)	120.4
C(8)-C(9)-H(9)	119.7	C(23)-C(22)-H(22)	120.4
C(10A)-C(9A)-C(8A)	120.3(4)	C(21A)-C(22A)-C(23A)	119.6(4)
C(10A)-C(9A)-H(9A)	119.8	C(21A)-C(22A)-H(22A)	120.2
C(8A)-C(9A)-H(9A)	119.8	C(23A)-C(22A)-H(22A)	120.2
C(9)-C(10)-C(11)	120.0(4)	C(24)-C(23)-C(22)	120.2(4)
C(9)-C(10)-H(10)	120.0	C(24)-C(23)-H(23)	119.9
C(11)-C(10)-H(10)	120.0	C(22)-C(23)-H(23)	119.9

**Ángulos del enlace (°) del compuesto [Cu(clotri)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O**

C(9A)-C(10A)-C(11A)	119.1(4)	C(24A)-C(23A)-C(22A)	119.9(4)
C(9A)-C(10A)-H(10A)	120.5	C(24A)-C(23A)-H(23A)	120.1
C(11A)-C(10A)-H(10A)	120.5	C(22A)-C(23A)-H(23A)	120.1
C(10)-C(11)-C(12)	119.4(5)	C(23)-C(24)-C(19)	121.1(4)
C(10)-C(11)-H(11)	120.3	C(23)-C(24)-H(24)	119.5
C(12)-C(11)-H(11)	120.3	C(19)-C(24)-H(24)	119.5
C(12A)-C(11A)-C(10A)	120.0(4)	C(23A)-C(24A)-C(19A)	121.1(4)
C(12A)-C(11A)-H(11A)	120.0	C(23A)-C(24A)-H(24A)	119.4
C(10A)-C(11A)-H(11A)	120.0	C(19A)-C(24A)-H(24A)	119.4
C(11)-C(12)-C(7)	122.6(4)	N(3)#1-Cu(1)-N(3)	180.0
C(11)-C(12)-Cl(3)	115.4(4)	N(3)#1-Cu(1)-N(3A)#1	92.19(13)
C(7)-C(12)-Cl(3)	122.0(3)	N(3)-Cu(1)-N(3A)#1	87.81(13)
C(11A)-C(12A)-C(7A)	121.9(4)	N(3)#1-Cu(1)-N(3A)	87.81(13)
C(11A)-C(12A)-Cl(2)	115.0(3)	N(3)-Cu(1)-N(3A)	92.19(13)
C(7A)-C(12A)-Cl(2)	123.1(3)	N(3A)#1-Cu(1)-N(3A)	180.00(7)
C(14)-C(13)-C(18)	117.8(4)	C(2)-N(1)-C(5)	106.4(3)
C(14)-C(13)-C(6)	123.7(3)	C(2)-N(1)-C(6)	129.4(3)
C(18)-C(13)-C(6)	118.4(4)	C(5)-N(1)-C(6)	124.2(3)
C(14A)-C(13A)-C(18A)	118.5(4)	C(2A)-N(1A)-C(5A)	107.2(3)
C(14A)-C(13A)-C(6A)	122.3(3)	C(2A)-N(1A)-C(6A)	130.1(3)
C(18A)-C(13A)-C(6A)	118.8(4)	C(5A)-N(1A)-C(6A)	122.7(3)
C(15)-C(14)-C(13)	120.4(4)	C(2)-N(3)-C(4)	106.9(3)
C(15)-C(14)-H(14)	119.8	C(2)-N(3)-Cu(1)	124.4(3)
C(13)-C(14)-H(14)	119.8	C(4)-N(3)-Cu(1)	127.8(2)
C(13A)-C(14A)-C(15A)	120.5(4)	C(2A)-N(3A)-C(4A)	106.8(3)
C(13A)-C(14A)-H(14A)	119.7	C(2A)-N(3A)-Cu(1)	127.9(3)
C(15A)-C(14A)-H(14A)	119.7	C(4A)-N(3A)-Cu(1)	125.2(3)

**Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento del compuesto**



<b>Fórmula empírica</b>	C <sub>88</sub> H <sub>68</sub> Cl <sub>6</sub> Cu N <sub>8</sub>
<b>Peso formula</b>	1513.74
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico
<b>Grupo espacial</b>	P -1
<b>Dimensiones de celda</b>	a = 11.5811(4) Å    α = 66.469(3)° b = 12.6768(4) Å    β = 69.779(3)° c = 15.2034(5) Å    γ = 79.664(2)°
<b>Volumen</b>	1918.07(12) Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	1
<b>Densidad (calculada)</b>	1.310 Mg/m <sup>3</sup>
<b>Temperatura</b>	130(2) K
<b>Longitud de onda</b>	1.54184 Å
<b>F(000)</b>	783
<b>Dimensiones del cristal</b>	0.580 x 0.440 x 0.260 mm <sup>3</sup>
<b>Intervalo de θ para colección de datos</b>	3.328 to 73.927°.
<b>Intervalo de los índices</b>	-13 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18
<b>Reflecciones colectadas</b>	41335
<b>Reflecciones independientes</b>	7588 [R(int) = 0.0421]
<b>Método de refinamiento</b>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
<b>Datos / restricciones / parámetros</b>	7588 / 0 / 466
<b>Goodness-of-fit en F<sup>2</sup></b>	1.052
<b>Indices finales de [I &gt; 2σ(I)]</b>	R1 = 0.0415, wR2 = 0.1040
<b>Indices de R (todos los datos)</b>	R1 = 0.0468, wR2 = 0.1101

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - (F_c^2)|}{\sum F_o^2}, \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m-n}}$$

**Distancias de enlace (Å) del compuesto [Cu(clotri)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O**

C(2)-N(3)	1.319(3)	C(13)-C(18)	1.399(3)
C(2)-N(1)	1.349(2)	C(13A)-C(18A)	1.386(3)
C(2)-H(2)	0.95	C(13A)-C(14A)	1.400(3)
C(2A)-N(3A)	1.318(3)	C(14)-C(15)	1.391(3)
C(2A)-N(1A)	1.349(3)	C(14)-H(14)	0.95
C(2A)-H(2A)	0.95	C(14A)-C(15A)	1.382(3)
C(4)-C(5)	1.358(3)	C(14A)-H(14A)	0.95
C(4)-N(3)	1.371(3)	C(15)-C(16)	1.380(4)
C(4)-H(4)	0.95	C(15)-H(15)	0.95
C(4A)-C(5A)	1.354(3)	C(15A)-C(16A)	1.389(4)
C(4A)-N(3A)	1.375(3)	C(15A)-H(15A)	0.95
C(4A)-H(4A)	0.95	C(16)-C(17)	1.378(4)
C(5)-N(1)	1.387(2)	C(16)-H(16)	0.95
C(5)-H(5)	0.95	C(16A)-C(17A)	1.379(4)
C(5A)-N(1A)	1.381(3)	C(16A)-H(16A)	0.95
C(5A)-H(5A)	0.95	C(17)-C(18)	1.385(3)
C(6)-N(1)	1.495(2)	C(17)-H(17)	0.95
C(6)-C(19)	1.542(3)	C(17A)-C(18A)	1.396(3)
C(6)-C(13)	1.544(3)	C(17A)-H(17A)	0.95
C(6)-C(7)	1.546(3)	C(18)-H(18)	0.95
C(6A)-N(1A)	1.491(3)	C(18A)-H(18A)	0.95
C(6A)-C(13A)	1.543(3)	C(19)-C(20)	1.392(3)
C(6A)-C(19A)	1.544(3)	C(19)-C(24)	1.397(3)
C(6A)-C(7A)	1.552(3)	C(19A)-C(24A)	1.383(3)
C(7)-C(8)	1.395(3)	C(19A)-C(20A)	1.400(3)
C(7)-C(12)	1.397(3)	C(20)-C(21)	1.386(3)
C(7A)-C(12A)	1.398(3)	C(20)-H(20)	0.95
C(7A)-C(8A)	1.399(3)	C(20A)-C(21A)	1.385(3)
C(8)-C(9)	1.397(3)	C(20A)-H(20A)	0.95
C(8)-H(8)	0.95	C(21)-C(22)	1.386(4)
C(8A)-C(9A)	1.391(3)	C(21)-H(21)	0.95
C(8A)-H(8A)	0.95	C(21A)-C(22A)	1.383(3)
C(9)-C(10)	1.370(4)	C(21A)-H(21A)	0.95
C(9)-H(9)	0.95	C(22)-C(23)	1.382(3)
C(9A)-C(10A)	1.376(4)	C(22)-H(22)	0.95
C(9A)-H(9A)	0.95	C(22A)-C(23A)	1.372(3)

**Ángulos del enlace (°) del compuesto [Cu(clotri)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]-2H<sub>2</sub>O**

C(10)-C(11)	1.376(4)	C(22A)-H(22A)	0.95
C(10)-H(10)	0.95	C(23)-C(24)	1.385(3)
C(10A)-C(11A)	1.387(4)	C(23)-H(23)	0.95
C(10A)-H(10A)	0.95	C(23A)-C(24A)	1.398(3)
C(11)-C(12)	1.397(3)	C(23A)-H(23A)	0.95
C(11)-H(11)	0.95	C(24)-H(24)	0.95
C(11A)-C(12A)	1.390(3)	C(24A)-H(24A)	0.95
C(11A)-H(11A)	0.95	N(3)-Cu(1)	2.0068(16)
C(12)-Cl(3)	1.738(2)	N(3A)-Cu(1)	2.0063(16)
C(12A)-Cl(2)	1.749(2)	Cu(1)-N(3A)#1	2.0063(17)
C(2)-N(3)	1.319(3)	Cu(1)-N(3)#1	2.0068(16)

**Ángulos de enlace (°) del compuesto [Cu(clotri)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]-2H<sub>2</sub>O**

N(3)-C(2)-N(1)	110.79(17)	C(16)-C(15)-C(14)	120.7(2)
N(3)-C(2)-H(2)	124.6	C(16)-C(15)-H(15)	119.7
N(1)-C(2)-H(2)	124.6	C(14)-C(15)-H(15)	119.7
N(3A)-C(2A)-N(1A)	110.59(18)	C(14A)-C(15A)-C(16A)	119.8(2)
N(3A)-C(2A)-H(2A)	124.7	C(14A)-C(15A)-H(15A)	120.1
N(1A)-C(2A)-H(2A)	124.7	C(16A)-C(15A)-H(15A)	120.1
C(5)-C(4)-N(3)	109.15(17)	C(17)-C(16)-C(15)	119.6(2)
C(5)-C(4)-H(4)	125.4	C(17)-C(16)-H(16)	120.2
N(3)-C(4)-H(4)	125.4	C(15)-C(16)-H(16)	120.2
C(5A)-C(4A)-N(3A)	108.70(18)	C(17A)-C(16A)-C(15A)	119.9(2)
C(5A)-C(4A)-H(4A)	125.6	C(17A)-C(16A)-H(16A)	120
N(3A)-C(4A)-H(4A)	125.6	C(15A)-C(16A)-H(16A)	120
C(4)-C(5)-N(1)	106.23(17)	C(16)-C(17)-C(18)	120.3(2)
C(4)-C(5)-H(5)	126.9	C(16)-C(17)-H(17)	119.8
N(1)-C(5)-H(5)	126.9	C(18)-C(17)-H(17)	119.8
C(4A)-C(5A)-N(1A)	106.71(18)	C(16A)-C(17A)-C(18A)	120.3(2)
C(4A)-C(5A)-H(5A)	126.6	C(16A)-C(17A)-H(17A)	119.9
N(1A)-C(5A)-H(5A)	126.6	C(18A)-C(17A)-H(17A)	119.9
N(1)-C(6)-C(19)	110.87(15)	C(17)-C(18)-C(13)	120.8(2)
N(1)-C(6)-C(13)	109.14(16)	C(17)-C(18)-H(18)	119.6
C(19)-C(6)-C(13)	106.29(15)	C(13)-C(18)-H(18)	119.6
N(1)-C(6)-C(7)	105.04(15)	C(13A)-C(18A)-C(17A)	120.4(2)

**Ángulos del enlace (°) del compuesto [Cu(clotri)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]-2H<sub>2</sub>O**

C(19)-C(6)-C(7)	113.28(16)	C(13A)-C(18A)-H(18A)	119.8
C(13)-C(6)-C(7)	112.23(16)	C(17A)-C(18A)-H(18A)	119.8
N(1A)-C(6A)-C(13A)	111.17(16)	C(20)-C(19)-C(24)	118.30(19)
N(1A)-C(6A)-C(19A)	109.15(16)	C(20)-C(19)-C(6)	122.20(18)
C(13A)-C(6A)-C(19A)	105.89(16)	C(24)-C(19)-C(6)	119.19(18)
N(1A)-C(6A)-C(7A)	105.19(15)	C(24A)-C(19A)-C(20A)	118.4(2)
C(13A)-C(6A)-C(7A)	113.95(16)	C(24A)-C(19A)-C(6A)	123.00(19)
C(19A)-C(6A)-C(7A)	111.50(16)	C(20A)-C(19A)-C(6A)	118.54(18)
C(8)-C(7)-C(12)	116.2(2)	C(21)-C(20)-C(19)	120.9(2)
C(8)-C(7)-C(6)	121.07(19)	C(21)-C(20)-H(20)	119.5
C(12)-C(7)-C(6)	122.58(18)	C(19)-C(20)-H(20)	119.5
C(12A)-C(7A)-C(8A)	115.79(19)	C(21A)-C(20A)-C(19A)	120.8(2)
C(12A)-C(7A)-C(6A)	123.38(18)	C(21A)-C(20A)-H(20A)	119.6
C(8A)-C(7A)-C(6A)	120.55(18)	C(19A)-C(20A)-H(20A)	119.6
C(7)-C(8)-C(9)	121.9(2)	C(22)-C(21)-C(20)	120.0(2)
C(7)-C(8)-H(8)	119	C(22)-C(21)-H(21)	120
C(9)-C(8)-H(8)	119	C(20)-C(21)-H(21)	120
C(9A)-C(8A)-C(7A)	122.6(2)	C(22A)-C(21A)-C(20A)	120.3(2)
C(9A)-C(8A)-H(8A)	118.7	C(22A)-C(21A)-H(21A)	119.9
C(7A)-C(8A)-H(8A)	118.7	C(20A)-C(21A)-H(21A)	119.9
C(10)-C(9)-C(8)	120.2(2)	C(23)-C(22)-C(21)	119.7(2)
C(10)-C(9)-H(9)	119.9	C(23)-C(22)-H(22)	120.1
C(8)-C(9)-H(9)	119.9	C(21)-C(22)-H(22)	120.1
C(10A)-C(9A)-C(8A)	119.7(2)	C(23A)-C(22A)-C(21A)	119.3(2)
C(10A)-C(9A)-H(9A)	120.1	C(23A)-C(22A)-H(22A)	120.3
C(8A)-C(9A)-H(9A)	120.1	C(21A)-C(22A)-H(22A)	120.3
C(9)-C(10)-C(11)	119.8(2)	C(22)-C(23)-C(24)	120.2(2)
C(9)-C(10)-H(10)	120.1	C(22)-C(23)-H(23)	119.9
C(11)-C(10)-H(10)	120.1	C(24)-C(23)-H(23)	119.9
C(9A)-C(10A)-C(11A)	119.6(2)	C(22A)-C(23A)-C(24A)	121.0(2)
C(9A)-C(10A)-H(10A)	120.2	C(22A)-C(23A)-H(23A)	119.5
C(11A)-C(10A)-H(10A)	120.2	C(24A)-C(23A)-H(23A)	119.5
C(10)-C(11)-C(12)	119.9(2)	C(23)-C(24)-C(19)	120.6(2)
C(10)-C(11)-H(11)	120.1	C(23)-C(24)-H(24)	119.7
C(12)-C(11)-H(11)	120.1	C(19)-C(24)-H(24)	119.7
C(10A)-C(11A)-C(12A)	119.8(2)	C(19A)-C(24A)-C(23A)	120.1(2)
C(10A)-C(11A)-H(11A)	120.1	C(19A)-C(24A)-H(24A)	119.9

**Ángulos del enlace (°) del compuesto [Cu(clotri)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O**

<b>C(12A)-C(11A)-H(11A)</b>	120.1	<b>C(23A)-C(24A)-H(24A)</b>	119.9
<b>C(7)-C(12)-C(11)</b>	122.0(2)	<b>C(2)-N(1)-C(5)</b>	106.98(16)
<b>C(7)-C(12)-Cl(3)</b>	122.67(17)	<b>C(2)-N(1)-C(6)</b>	129.30(16)
<b>C(11)-C(12)-Cl(3)</b>	115.34(19)	<b>C(5)-N(1)-C(6)</b>	123.71(16)
<b>C(11A)-C(12A)-C(7A)</b>	122.4(2)	<b>C(2A)-N(1A)-C(5A)</b>	107.00(17)
<b>C(11A)-C(12A)-Cl(2)</b>	115.22(17)	<b>C(2A)-N(1A)-C(6A)</b>	129.96(16)
<b>C(7A)-C(12A)-Cl(2)</b>	122.40(16)	<b>C(5A)-N(1A)-C(6A)</b>	122.95(17)
<b>C(14)-C(13)-C(18)</b>	118.4(2)	<b>C(2)-N(3)-C(4)</b>	106.83(16)
<b>C(14)-C(13)-C(6)</b>	123.40(18)	<b>C(2)-N(3)-Cu(1)</b>	124.29(14)
<b>C(18)-C(13)-C(6)</b>	118.18(18)	<b>C(4)-N(3)-Cu(1)</b>	127.82(13)
<b>C(18A)-C(13A)-C(14A)</b>	118.69(19)	<b>C(2A)-N(3A)-C(4A)</b>	106.98(17)
<b>C(18A)-C(13A)-C(6A)</b>	122.20(18)	<b>C(2A)-N(3A)-Cu(1)</b>	128.17(14)
<b>C(14A)-C(13A)-C(6A)</b>	118.69(18)	<b>C(4A)-N(3A)-Cu(1)</b>	124.82(14)
<b>C(13)-C(14)-C(15)</b>	120.3(2)	<b>N(3A)#1-Cu(1)-N(3A)</b>	180.00(3)
<b>C(13)-C(14)-H(14)</b>	119.9	<b>N(3A)#1-Cu(1)-N(3)#1</b>	92.49(7)
<b>C(15)-C(14)-H(14)</b>	119.9	<b>N(3A)-Cu(1)-N(3)#1</b>	87.52(7)
<b>C(15A)-C(14A)-C(13A)</b>	120.9(2)	<b>N(3A)#1-Cu(1)-N(3)</b>	87.51(7)
<b>C(15A)-C(14A)-H(14A)</b>	119.5	<b>N(3A)-Cu(1)-N(3)</b>	92.49(7)
<b>C(13A)-C(14A)-H(14A)</b>	119.5	<b>N(3)#1-Cu(1)-N(3)</b>	180

**Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento del compuesto**



<b>Fórmula empírica</b>	C88 H68 Cl4 Cu N10 O6
<b>Peso formula</b>	1566.86
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico
<b>Grupo espacial</b>	P -1
<b>Dimensiones de celda</b>	a = 11.7883(7) Å    α = 115.244(8)°. b = 13.3130(10) Å    β = 101.052(6)°. c = 14.7585(12) Å    γ = 103.605(6)°.
<b>Volumen</b>	1920.6(3) Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	1
<b>Densidad (calculada)</b>	1.355 Mg/m <sup>3</sup>
<b>Temperatura</b>	173(2) K
<b>Longitud de onda</b>	0.71073 Å
<b>F(000)</b>	811
<b>Dimensiones del cristal</b>	0.240 x 0.100 x 0.060 mm <sup>3</sup>
<b>Intervalo de θ para colección de datos</b>	3.435 to 29.501°.
<b>Intervalo de los índices</b>	-16<=h<=14, -16<=k<=17, -19<=l<=20
<b>Reflecciones colectadas</b>	25668
<b>Reflecciones independientes</b>	9359 [R(int) = 0.0443]
<b>Método de refinamiento</b>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
<b>Datos / restricciones / parámetros</b>	9359 / 0 / 505
<b>Goodness-of-fit en F<sup>2</sup></b>	1.053
<b>Indices finales de [I&gt;2σ(I)]</b>	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1432
<b>Indices de R (todos los datos)</b>	R1 = 0.0832, wR2 = 0.1571

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - (F_c^2)|}{\sum F_o^2}, \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m-n}}$$

***Distancias de enlace (Å) del compuesto [Cu(clotri)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]***

C(2)-N(3)	1.324(3)	C(13A)-C(18A)	1.393(4)
C(2)-N(1)	1.343(3)	C(13A)-C(18A)	1.393(4)
C(2)-H(2)	0.9500	C(14)-H(14)	0.9500
C(2A)-N(3A)	1.325(3)	C(14A)-C(15A)	1.389(4)
C(2A)-N(1A)	1.347(3)	C(14A)-Cl2a	1.745(3)
C(2A)-H(2A)	0.9500	C(14A)-H14Ab	0.9500
C(4)-C(5)	1.350(4)	C(15)-C(16)	1.386(5)
C(4)-N(3)	1.378(3)	C(15)-H(15)	0.9500
C(4)-H(4)	0.9500	C(15A)-C(16A)	1.380(4)
C(4A)-C(5A)	1.340(4)	C(15A)-H(15A)	0.9500
C(4A)-N(3A)	1.376(3)	C(16)-C(17)	1.372(5)
C(4A)-H(4A)	0.9500	C(16)-H(16)	0.9500
C(5)-N(1)	1.374(3)	C(16A)-C(17A)	1.369(5)
C(5)-H(5)	0.9500	C(16A)-H(16A)	0.9500
C(5A)-N(1A)	1.382(3)	C(17)-C(18)	1.391(4)
C(5A)-H(5A)	0.9500	C(17)-H(17)	0.9500
C(6)-N(1)	1.500(3)	C(17A)-C(18A)	1.384(4)
C(6)-C(13)	1.540(3)	C(17A)-H(17A)	0.9500
C(6)-C(19)	1.543(3)	C(18)-H(18)	0.9500
C(6)-C(7)	1.543(3)	C(18A)-H(18A)	0.9500
C(6A)-N(1A)	1.494(3)	C(19)-C(24)	1.389(4)
C(6A)-C(7A)	1.536(3)	C(19)-C(20)	1.395(4)
C(6A)-C(19A)	1.538(4)	C(19A)-C(24A)	1.385(4)
C(6A)-C(13A)	1.562(3)	C(19A)-C(20A)	1.390(4)
C(7)-C(8)	1.397(3)	C(20)-C(21)	1.388(4)
C(7)-C(12)	1.400(3)	C(20)-H(20)	0.9500
C(7A)-C(8A)	1.387(4)	C(20A)-C(21A)	1.392(4)
C(7A)-C(12A)	1.394(4)	C(20A)-H(20A)	0.9500
C(8)-C(9)	1.376(4)	C(21)-C(22)	1.382(5)
C(8)-H(8)	0.9500	C(21)-H(21)	0.9500
C(8A)-C(9A)	1.389(4)	C(21A)-C(22A)	1.380(4)
C(8A)-H(8A)	0.9500	C(21A)-H(21A)	0.9500
C(9)-C(10)	1.380(4)	C(22)-C(23)	1.370(5)

**Distancias de enlace (Å) del compuesto [Cu(clotri)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**

C(9)-H(9)	0.9500	C(22)-H(22)	0.9500
C(9A)-C(10A)	1.362(4)	C(22A)-C(23A)	1.383(4)
C(9A)-H(9A)	0.9500	C(22A)-H(22A)	0.9500
C(10)-C(11)	1.380(4)	C(23)-C(24)	1.389(4)
C(10)-H(10)	0.9500	C(23)-H(23)	0.9500
C(10A)-C(11A)	1.383(5)	C(23A)-C(24A)	1.390(4)
C(10A)-H(10A)	0.9500	C(23A)-H(23A)	0.9500
C(11)-C(12)	1.384(4)	C(24)-H(24)	0.9500
C(11)-H(11)	0.9500	C(24A)-H(24A)	0.9500
C(11A)-C(12A)	1.384(4)	Cu(1)-N(3A)	1.9879(18)
C(11A)-H(11A)	0.9500	Cu(1)-N(3A)#1	1.9879(18)
C(12)-Cl(3)	1.745(3)	Cu(1)-N(3)	1.9967(19)
C(12A)-Cl2Bb	1.675(13)	Cu(1)-N(3)#1	1.9968(19)
C(12A)-H12Aa	0.9500	N(01)-O(1A)	1.222(3)
C(13)-C(18)	1.385(4)	N(01)-O(2A)	1.242(3)
C(13)-C(14)	1.400(4)	N(01)-O3Ab	1.266(6)
C(13A)-C(14A)	1.392(4)	N(01)-O1a	<b>1.279(6)</b>

**Ángulos de enlace (°) del compuesto [Cu(clotri)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**

N(3)-C(2)-N(1)	111.0(2)	C(16)-C(15)-H(15)	120.1
N(3)-C(2)-H(2)	124.5	C(14)-C(15)-H(15)	120.1
N(1)-C(2)-H(2)	124.5	C(16A)-C(15A)-C(14A)	119.9(3)
N(3A)-C(2A)-N(1A)	110.5(2)	C(16A)-C(15A)-H(15A)	120.1
N(3A)-C(2A)-H(2A)	124.8	C(14A)-C(15A)-H(15A)	120.1
N(1A)-C(2A)-H(2A)	124.8	C(17)-C(16)-C(15)	120.1(3)
C(5)-C(4)-N(3)	108.8(2)	C(17)-C(16)-H(16)	119.9
C(5)-C(4)-H(4)	125.6	C(15)-C(16)-H(16)	119.9
N(3)-C(4)-H(4)	125.6	C(17A)-C(16A)-C(15A)	119.3(3)
C(5A)-C(4A)-N(3A)	108.9(2)	C(17A)-C(16A)-H(16A)	120.3
C(5A)-C(4A)-H(4A)	125.5	C(15A)-C(16A)-H(16A)	120.3
N(3A)-C(4A)-H(4A)	125.5	C(16)-C(17)-C(18)	120.0(3)

**Ángulos de enlace (°) del compuesto [Cu(clotri)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**

C(4)-C(5)-N(1)	107.1(2)	C(16)-C(17)-H(17)	120.0
C(4)-C(5)-H(5)	126.5	C(18)-C(17)-H(17)	120.0
N(1)-C(5)-H(5)	126.5	C(16A)-C(17A)-C(18A)	120.3(3)
C(4A)-C(5A)-N(1A)	107.2(2)	C(16A)-C(17A)-H(17A)	119.9
C(4A)-C(5A)-H(5A)	126.4	C(18A)-C(17A)-H(17A)	119.9
N(1A)-C(5A)-H(5A)	126.4	C(13)-C(18)-C(17)	121.0(3)
N(1)-C(6)-C(13)	110.66(18)	C(13)-C(18)-H(18)	119.5
N(1)-C(6)-C(19)	108.75(19)	C(17)-C(18)-H(18)	119.5
C(13)-C(6)-C(19)	106.19(19)	C(17A)-C(18A)-C(13A)	122.3(3)
N(1)-C(6)-C(7)	105.53(18)	C(17A)-C(18A)-H(18A)	118.9
C(13)-C(6)-C(7)	112.5(2)	C(13A)-C(18A)-H(18A)	118.9
C(19)-C(6)-C(7)	113.26(19)	C(24)-C(19)-C(20)	118.3(2)
N(1A)-C(6A)-C(7A)	110.97(19)	C(24)-C(19)-C(6)	123.4(2)
N(1A)-C(6A)-C(19A)	108.80(19)	C(20)-C(19)-C(6)	118.2(2)
C(7A)-C(6A)-C(19A)	107.2(2)	C(24A)-C(19A)-C(20A)	118.3(2)
N(1A)-C(6A)-C(13A)	104.37(19)	C(24A)-C(19A)-C(6A)	123.2(2)
C(7A)-C(6A)-C(13A)	113.6(2)	C(20A)-C(19A)-C(6A)	118.4(2)
C(19A)-C(6A)-C(13A)	111.9(2)	C(21)-C(20)-C(19)	120.8(3)
C(8)-C(7)-C(12)	116.1(2)	C(21)-C(20)-H(20)	119.6
C(8)-C(7)-C(6)	121.3(2)	C(19)-C(20)-H(20)	119.6
C(12)-C(7)-C(6)	122.6(2)	C(19A)-C(20A)-C(21A)	120.8(2)
C(8A)-C(7A)-C(12A)	117.9(2)	C(19A)-C(20A)-H(20A)	119.6
C(8A)-C(7A)-C(6A)	122.8(2)	C(21A)-C(20A)-H(20A)	119.6
C(12A)-C(7A)-C(6A)	119.1(2)	C(22)-C(21)-C(20)	120.2(3)
C(9)-C(8)-C(7)	122.3(2)	C(22)-C(21)-H(21)	119.9
C(9)-C(8)-H(8)	118.8	C(20)-C(21)-H(21)	119.9
C(7)-C(8)-H(8)	118.8	C(22A)-C(21A)-C(20A)	120.3(3)
C(7A)-C(8A)-C(9A)	120.7(3)	C(22A)-C(21A)-H(21A)	119.8
C(7A)-C(8A)-H(8A)	119.6	C(20A)-C(21A)-H(21A)	119.8
C(9A)-C(8A)-H(8A)	119.6	C(23)-C(22)-C(21)	119.3(3)
C(8)-C(9)-C(10)	120.1(3)	C(23)-C(22)-H(22)	120.4
C(8)-C(9)-H(9)	120.0	C(21)-C(22)-H(22)	120.4
C(10)-C(9)-H(9)	120.0	C(21A)-C(22A)-C(23A)	119.0(3)
C(10A)-C(9A)-C(8A)	120.7(3)	C(21A)-C(22A)-H(22A)	120.5
C(10A)-C(9A)-H(9A)	119.6	C(23A)-C(22A)-H(22A)	120.5

C(8A)-C(9A)-H(9A)	119.6	C(22)-C(23)-C(24)	121.2(3)
C(11)-C(10)-C(9)	119.5(3)	C(22)-C(23)-H(23)	119.4
C(11)-C(10)-H(10)	120.2	C(24)-C(23)-H(23)	119.4
C(9)-C(10)-H(10)	120.2	C(22A)-C(23A)-C(24A)	120.7(3)
C(9A)-C(10A)-C(11A)	119.6(3)	C(22A)-C(23A)-H(23A)	119.6
C(9A)-C(10A)-H(10A)	120.2	C(24A)-C(23A)-H(23A)	119.6
C(11A)-C(10A)-H(10A)	120.2	C(23)-C(24)-C(19)	120.2(3)
C(10)-C(11)-C(12)	120.0(3)	C(23)-C(24)-H(24)	119.9
C(10)-C(11)-H(11)	120.0	C(19)-C(24)-H(24)	119.9
C(12)-C(11)-H(11)	120.0	C(19A)-C(24A)-C(23A)	120.6(2)
C(10A)-C(11A)-C(12A)	120.1(3)	C(19A)-C(24A)-H(24A)	119.7
C(10A)-C(11A)-H(11A)	120.0	C(23A)-C(24A)-H(24A)	119.7
C(12A)-C(11A)-H(11A)	120.0	N(3A)-Cu(1)-N(3A)#1	180.0
C(11)-C(12)-C(7)	122.0(2)	N(3A)-Cu(1)-N(3)	88.27(8)
C(11)-C(12)-Cl(3)	115.5(2)	N(3A)#1-Cu(1)-N(3)	91.73(8)
C(7)-C(12)-Cl(3)	122.5(2)	N(3A)-Cu(1)-N(3)#1	91.73(8)
C(11A)-C(12A)-C(7A)	120.9(3)	N(3A)#1-Cu(1)-N(3)#1	88.27(8)
C(11A)-C(12A)-Cl2Bb	105.5(5)	N(3)-Cu(1)-N(3)#1	180.0
C(7A)-C(12A)-Cl2Bb	133.4(5)	C(2)-N(1)-C(5)	106.9(2)
C(11A)-C(12A)-H12Aa	119.5	C(2)-N(1)-C(6)	128.3(2)
C(7A)-C(12A)-H12Aa	119.5	C(5)-N(1)-C(6)	124.81(19)
C(18)-C(13)-C(14)	118.2(2)	C(2A)-N(1A)-C(5A)	106.77(19)
C(18)-C(13)-C(6)	122.4(2)	C(2A)-N(1A)-C(6A)	129.8(2)
C(14)-C(13)-C(6)	119.1(2)	C(5A)-N(1A)-C(6A)	123.40(19)
C(14A)-C(13A)-C(18A)	116.0(2)	C(2)-N(3)-C(4)	106.2(2)
C(14A)-C(13A)-C(6A)	123.2(2)	C(2)-N(3)-Cu(1)	123.31(17)
C(18A)-C(13A)-C(6A)	120.7(2)	C(4)-N(3)-Cu(1)	129.65(17)
C(15)-C(14)-C(13)	120.6(3)	C(2A)-N(3A)-C(4A)	106.64(19)
C(15)-C(14)-H(14)	119.7	C(2A)-N(3A)-Cu(1)	128.84(17)
C(13)-C(14)-H(14)	119.7	C(4A)-N(3A)-Cu(1)	124.49(16)
C(15A)-C(14A)-C(13A)	122.2(3)	O(1A)-N(01)-O(2A)	119.3(2)
C(15A)-C(14A)-Cl2a	114.7(2)	O(1A)-N(01)-O3Ab	112.6(3)
C(13A)-C(14A)-Cl2a	123.05(19)	O(2A)-N(01)-O3Ab	120.2(3)
C(15A)-C(14A)-H14Ab	118.9	O(1A)-N(01)-O1a	127.0(3)
C(13A)-C(14A)-H14Ab	118.9	O(2A)-N(01)-O1a	<b>107.2(3)</b>

---

<b>C(15A)-C(14A)-H(34)</b>	120.2	<b>C(2A)-N(1A)-C(6A)</b>	128.7(4)
<b>C(13A)-C(14A)-H(34)</b>	120.2	<b>C(5A)-N(1A)-C(6A)</b>	123.7(4)
<b>C(16)-C(15)-C(14)</b>	119.8(3)		

---

**Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento del compuesto**



<b>Fórmula empírica</b>	C <sub>100</sub> H <sub>88</sub> Cl <sub>10</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>5</sub>
<b>Peso formula</b>	1974.28
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclinico
<b>Grupo espacial</b>	C 2/c
<b>Dimensiones de celda</b>	a = 25.410(2) Å      α = 90° b = 13.5498(9) Å      β = 103.673(8)° c = 29.647(3) Å      γ = 90°
<b>Volumen</b>	9918.1(14) Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	4
<b>Densidad (calculada)</b>	1.322 Mg/m <sup>3</sup>
<b>Temperatura</b>	298(2) K
<b>Longitud de onda</b>	0.71073 Å
<b>F(000)</b>	4024
<b>Intervalo de θ para colección de datos</b>	3.5 a 29.7°
<b>Intervalo de los índices</b>	-35 ≤ h ≤ 35, -18 ≤ k ≤ 18, -41 ≤ l ≤ 40
<b>Reflecciones colectadas</b>	26804
<b>Reflecciones independientes</b>	11909 [R(int) = 0.042]
<b>Método de refinamiento</b>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
<b>Datos / restricciones / parámetros</b>	9756 / 22 / 550
<b>Goodness-of-fit en F<sup>2</sup></b>	0.932
<b>Indices finales de [I &gt; 2σ(I)]</b>	R1 = 0.0598, wR2 = 0.1318
<b>Indices de R (todos los datos)</b>	R1 = 0.0926, wR2 = 0.1400

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - (F_c^2)|}{\sum F_o^2}, \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m-n}}$$

**Distancias de enlace (Å) del compuesto  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]\cdot 2C_3H_6O$**

<b>N(1)-C(2)</b>	1.351(4)	<b>C(19)-C(20)</b>	1.407 (6)
<b>N(1)-C(5)</b>	1.378 (5)	<b>C(20)-C(21)</b>	1.390 (9)
<b>N(1)-C(6)</b>	1.503 (5)	<b>C(21)-C(22)</b>	1.347 (11)
<b>Cu(1)-O(1)</b>	1.8855 (16)	<b>C(22)-C(23)</b>	1.351 (12)
<b>Cu(1)-N(3A)</b>	1.930 (3)	<b>C(23)-C(24)</b>	1.388 (8)
<b>Cu(1)-Cl(6)</b>	2.4205 (11)	<b>N(1A)-C(2A)</b>	1.344 (4)
<b>Cu(1)-Cl(5)</b>	2.4348 (11)	<b>N(1A)-C(5A)</b>	1.378 (5)
<b>Cu(1)-Cl(4)</b>	2.4507 (10)	<b>N(1A)-C(6A)</b>	1.494 (4)
<b>Cl(1)-C(20A)</b>	1.33 (4)	<b>C(2A)-N(3A)</b>	1.316 (4)
<b>Cl(1B)-C(8A)</b>	1.748 (4)	<b>N(3A)-C(4A)</b>	1.375 (5)
<b>Cl(2)-C(14)</b>	1.596 (7)	<b>C(4A)-C(5A)</b>	1.345 (5)
<b>Cl(2B)-C(20)</b>	1.597 (7)	<b>C(6A)-C(19A)</b>	1.536 (5)
<b>Cl(3)-Cu(2)</b>	2.4462 (10)	<b>C(6A)-C(7A)</b>	1.542 (5)
<b>Cl(3)-Cu(2i)</b>	2.4463 (10)	<b>C(6A)-C(13A)</b>	1.553 (5)
<b>O(1)-Cu(1i)</b>	1.8854 (16)	<b>C(7A)-C(12A)</b>	1.388 (5)
<b>O(1)-Cu(2)</b>	1.9085 (16)	<b>C(7A)-C(8A)</b>	1.399 (6)
<b>O(1)-Cu(2i)</b>	1.9086 (16)	<b>C(8A)-C(9A)</b>	1.385 (6)
<b>C(2)-N(3)</b>	1.314 (5)	<b>C(9A)-C(10A)</b>	1.366 (7)
<b>Cu(2)-N(3)</b>	1.953 (3)	<b>C(10A)-C(11A)</b>	1.373 (7)
<b>Cu(2)-Cl(4)</b>	2.3490 (10)	<b>C(11A)-C(12A)</b>	1.387 (6)
<b>Cu(2)-Cl(6i)</b>	2.4247 (10)	<b>C(13A)-C(14A)</b>	1.369 (6)
<b>N(3)-C(4)</b>	1.376 (5)	<b>C(13A)-C(18A)</b>	1.390 (5)
<b>C(4)-C(5)</b>	1.341 (6)	<b>C(14A)-C(15A)</b>	1.393 (7)
<b>Cl(5)-Cu(1i)</b>	2.4347 (11)	<b>C(15A)-C(16A)</b>	1.369 (7)
<b>C(6)-C(19)</b>	1.541 (6)	<b>C(16A)-C(17A)</b>	1.368 (7)
<b>C(6)-C(13)</b>	1.547 (6)	<b>C(17A)-C(18A)</b>	1.376 (6)
<b>C(6)-C(7)</b>	1.558 (6)	<b>C(19A)-C(24A)</b>	1.373 (6)
<b>Cl(6)-Cu(2i)</b>	2.4247 (10)	<b>C(19A)-C(20A)</b>	1.397 (6)
<b>C(7)-C(8)</b>	1.357 (7)	<b>C(20A)-C(21A)</b>	1.397 (6)
<b>C(7)-C(12)</b>	1.391 (7)	<b>C(21A)-C(22A)</b>	1.377 (7)
<b>C(8)-C(9)</b>	1.391 (8)	<b>C(22A)-C(23A)</b>	1.348 (7)
<b>C(9)-C(10)</b>	1.360 (10)	<b>C(23A)-C(24A)</b>	1.404 (6)
<b>C(10)-C(11)</b>	1.353 (9)	<b>O(29)-C(29)</b>	1.05 (2)
<b>C(11)-C(12)</b>	1.382 (8)	<b>C(29)-C(28)</b>	1.461 (10)
<b>C(13)-C(14)</b>	1.381 (7)	<b>C(29)-C(27)</b>	1.491 (10)

**Distancia de enlace (°) del compuesto [Cu<sub>4</sub>(clotri)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Cl<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O]·2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O**

C(13)-C(18)	1.385 (7)	O(30)-C(30)	1.170 (9)
C(14)-C(15)	1.386 (8)	C(30)-C(32)	1.460 (10)
C(15)-C(16)	1.370 (12)	C(30)-C(31)	1.467 (10)
C(16)-C(17)	1.329 (12)	C(33)-C(33)	1.158 (13)
C(17)-C(18)	1.394 (9)	C(33)-C(34)	1.446 (13)
C(19)-C(24)	1.390 (7)	C(33)-C(35)	1.442 (13)

**Ángulos de enlace (°) del compuesto [Cu<sub>4</sub>(clotri)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Cl<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O]·2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O**

C(2)-N(1)-C(5)	106.0 (3)	C(24)-C(19)-C(20)	116.4 (5)
C(2)-N(1)-C(6)	128.3 (3)	C(24)-C(19)-C(6)	122.8 (4)
C(5)-N(1)-C(6)	125.0 (3)	C(20)-C(19)-C(6)	120.8 (4)
O(1)-Cu(1)-N(3A)	174.57 (11)	C(21)-C(20)-C(19)	121.0 (6)
O(1)-Cu(1)-Cl(6)	86.21 (5)	C(21)-C(20)-C(12B)	111.2 (5)
N(3A)-Cu(1)-Cl(6)	93.91 (10)	C(19)-C(20)-C(12B)	127.8 (5)
O(1)-Cu(1)-Cl(5)	86.40 (7)	C(22)-C(21)-C(20)	120.0 (7)
N(3A)-Cu(1)-Cl(5)	97.94 (9)	C(21)-C(22)-C(23)	121.0 (7)
Cl(6)-Cu(1)-Cl(5)	124.82 (3)	C(22)-C(23)-C(24)	120.1 (8)
(O1)-Cu(1)-Cl(4)	83.46 (4)	C(19)-C(24)-C(23)	121.4 (6)
N(3A)-Cu(1)-Cl(4)	91.82 (10)	C(2A)-N(1A)-C(5A)	106.4 (3)
Cl(6)-Cu(1)-Cl(4)	120.49 (4)	C(2A)-N(1A)-C(6A)	129.9 (3)
Cl(5)-Cu(1)-Cl(4)	112.77 (3)	C(5A)-N(1A)-C(6A)	123.5 (3)
Cu(2)-Cl(3)-Cu(2i)	79.94 (4)	N(3A)-C(2A)-N(1A)	111.4 (3)
Cu(1i)-O(1)-Cu(1)	109.01 (13)	C(2A)-N(3A)-C(4A)	106.1 (3)
Cu(1i)-O(1)-Cu(2)	108.73 (2)	C(2A)-N(3A)-Cu(1)	129.7 (2)
Cu(1)O(1)-Cu(2)	109.753 (19)	C(4A)-N(3A)-Cu(1)	122.5 (2)
Cu(1i)-O(1)-Cu(2i)	109.751 (19)	C(5A)-C(4A)-N(3A)	109.1 (3)
Cu(1)-O(1)-Cu(2i)	108.73 (2)	C(4A)-(C5A)-N(1A)	107.0 (3)
Cu(2)-O(1)-Cu(2i)	110.84 (13)	N(1A)-C(6A)-C(19A)	110.9 (3)
N(3)-C(2)-N(1)	111.2 (3)	N(1A)-C(6A)-C(7A)	104.4 (3)
O(1)-Cu(2)-N(3)	177.10 (12)	C(19A)-C(6A)-C(7A)	113.1 (3)
O(1)-Cu(2)-Cl(4)	85.83 (5)	N(1A)-C(6A)-C(13A)	108.7 (3)
N(3)-Cu(2)-Cl(4)	95.89 (9)	C19A-C(6A)-C(13A)	107.4 (3)
O(1)-Cu(2)-Cl(6i)	85.59 (4)	C(7A)-C(6A)-C(13A)	112.2 (3)
N(3)-Cu(2)-Cl(6i)	95.60 (9)	C(12A)-C(7A)-C(8A)	116.2 (3)
Cl(4)-Cu(2)-Cl(6i)	118.49 (4)	C(12A)-C(7A)-C(6A)	120.9 (3)
O(1)-Cu(2)-Cl(3)	84.61 (7)	C(8A)-C(7A)-C(6A)	122.8 (3)
N(3)-Cu(2)-Cl(3)	92.48 (10)	C(9A)-C(8A)-C(7A)	121.9 (4)
Cl(4)-Cu(2)-Cl(3)	125.12 (3)	C(9A)-C(8A)-Cl(1B)	115.4 (3)
Cl(6i)-Cu(2)-Cl(3)	114.42 (3)	C(7A)-C(8A)-Cl(1B)	122.8 (3)
C(2)-N(3)-C(4)	106.4 (3)	C(10A)-C(9A)-C(8A)	120.1 (4)

**Ángulo de enlace (°) del compuesto [Cu<sub>4</sub>(clotri)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Cl<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O]·2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O**

C(2)-N(3)-Cu(2)	124.8 (3)	C(9A)-C(10A)-C(11A)	119.8 (4)
C(4)-N(3)-Cu(2)	127.6 (3)	C(10A)-C(11A)-C(12A)	120.0 (4)
C(5)-C(4)-N(13)	108.8 (4)	C(11A)-C(12A)-C(7A)	122.0 (4)
Cu(2)-Cl(4)-Cu(1)	80.53 (3)	C(14A)-C(13A)-C(18A)	117.7 (4)
C(4)-C(5)-N(3)	107.5 (3)	C(14A)-C(13A)-C(6A)	123.7 (3)
Cu(1i)-Cl(5)-Cu(1)	78.17 (4)	C(18A)-C(13A)-C(6A)	118.6 (3)
N(1)-C(6)-C(19)	110.7 (3)	C(13A)-C(14A)-C(15A)	121.3 (4)
N(1)-C(6)-C(13)	108.9 (3)	C(16A)-C(15A)-C(14A)	120.2 (5)
C(19)-C(6)-C(13)	107.7 (3)	C(15A)-C(16A)-C(17A)	118.9 (4)
N(1)-C(6)-C(7)	104.0 (3)	C(16A)-C(17A)-C(18A)	121.1 (4)
C(19)-C(6)-C(7)	112.4 (3)	C(17A)-C(18A)-C(13A)	120.8 (4)
C(13)-C(6)-C(7)	113.2 (4)	C(24A)-C(19A)-C(20A)	117.8 (4)
Cu(1)-C(6)-Cu(2i)	79.05 (3)	C(24A)-C(19A)-C(6A)	122.6 (3)
C(8)-C(7)-C(12)	117.7 (5)	C(20A)-C(19A)-C(6A)	119.4 (4)
C(8)-C(7)-C(6)	123.3 (4)	Cl(1)-C(20A)-C(19A)	124.4 (10)
C(12)-C(7)-C(6)	118.9 (4)	Cl(1)-C(20A)-C(21A)	115.7 (11)
C(7)-C(8)-C(9)	120.2 (6)	C(19A)-C(20A)-C(21A)	119.8 (5)
C(10)-C(9)-C(8)	122.3 (6)	C(22A)-C(21A)-C(20A)	121.1 (4)
C(11)-C(10)-C(9)	117.4 (6)	C(23A)-C(22A)-C(21A)	119.4 (4)
C(10)-C(11)-C(12)	121.6 (6)	C(22A)-C(23A)-C(24A)	120.4 (5)
C(11)-C(12)-C(7)	120.6 (5)	C(19A)-C(24A)-C(23A)	121.5 (4)
C(14)-C(13)-C(18)	117.9 (5)	O(29)-C(29)-C(28)	110 (2)
C(14)-C(13)-C(6)	120.5 (5)	O(29)-C(29)-C(27)	131 (3)
C(18)-C(13)-C(6)	121.4 (5)	C(28)-C(29)-C(27)	100.7 (19)
C(13)-C(14)-C(15)	120.9 (6)	O(30)-C(30)-C(32)	112.0 (19)
C(13)-C(14)-C(12)	129.3 (5)	O(30)-C(30)-C(31)	131 (2)
C(15)-C(14)-C(12)	109.5 (5)	C(32)-C(30)-C(31)	100 (2)
C(16)-C(15)-C(14)	120.4 (7)	O(33)-C(33)-C(34)	135 (3)
C(17)-C(16)-C(15)	119.1 (7)	O(33)-C(33)-C(35)	114 (2)
C(16)-C(17)-C(18)	122.3 (8)	C(34)-C(33)-C(35)	102 (2)
C(13)-C(18)-C(17)	119.5 (7)		

## ***ANEXO B***

### ***Condiciones experimentales de las mediciones de RPE***

**Condiciones de medida de RPE para el compuesto  
[Cu(clotri)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O**

<b>Aspecto</b>	solido (polvo) color azul rey
<b>Temperatura [K]</b>	298
<b>Escaneo promedio</b>	1
<b>Tiempo de muestreo [s]</b>	0.08192
<b>Campo Amplitud Mod. [T]</b>	0.0001
<b>Campo Frecuencia Mod. [Hz]</b>	100000
<b>Frecuencia de microondas [Hz]</b>	9.866489e+09
<b>Energía de microondas [W]</b>	0.002029
<b>Cosntante de tiempo de recepción [s]</b>	0.02048
<b>Fase de recepción [deg]</b>	180.0
<b>Receptor armónico</b>	1
<b>[%FS]</b>	0.0

**Condiciones de medida de RPE para el compuesto  
[Cu(clotri)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O**

<b>Aspecto</b>	solido (polvo) color azul rey
<b>Temperatura [K]</b>	298
<b>Escaneo promedio</b>	1
<b>Tiempo de muestreo [s]</b>	0.08192
<b>Campo Amplitud Mod. [T]</b>	0.0001
<b>Campo Frecuencia Mod. [Hz]</b>	100000
<b>Frecuencia de microondas [Hz]</b>	9.86305e+09
<b>Energía de microondas [W]</b>	0.002031
<b>Cosntante de tiempo de recepción [s]</b>	0.02048
<b>Fase de recepción [deg]</b>	180.0
<b>Receptor armónico</b>	1
<b>[%FS]</b>	0.0

**Condiciones de medida de RPE para el compuesto  
[Cu(clotri)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**

<b>Aspecto</b>	solido (polvo) lila
<b>Temperatura [K]</b>	298
<b>Escaneo promedio</b>	1
<b>Tiempo de muestreo [s]</b>	0.08192
<b>Campo Amplitud Mod. [T]</b>	0.0001
<b>Campo Frecuencia Mod. [Hz]</b>	100000
<b>Frecuencia de microondas [Hz]</b>	9.864005e+09
<b>Energía de microondas [W]</b>	0.001018
<b>Cosntante de tiempo de recepción [s]</b>	0.01024
<b>Fase de recepción [deg]</b>	180.0
<b>Receptor armónico</b>	1
<b>[%FS]</b>	0.0

**Condiciones de medida de RPE para el compuesto  
[Cu<sub>2</sub>(clotri)<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]**

<b>Aspecto</b>	solido (polvo) lila
<b>Temperatura [K]</b>	77
<b>Escaneo promedio</b>	1
<b>Tiempo de muestreo [s]</b>	0.04096
<b>Campo Amplitud Mod. [T]</b>	0.0001
<b>Campo Frequency Mod. [Hz]</b>	100000
<b>Frecuencia de microondas [Hz]</b>	9.350239e+09
<b>Energía de microondas [W]</b>	0.001018
<b>Cosntante de tiempo de recepción [s]</b>	0.01024
<b>Fase de recepción [deg]</b>	0.0
<b>Receptor armónico</b>	1
<b>[%FS]</b>	0.0

**Condiciones de medida de RPE para el compuesto  
[Cu<sub>2</sub>(clotri)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>]**

<b>Aspecto</b>	solido (polvo) lila
<b>Temperatura [K]</b>	77
<b>Escaneo promedio</b>	1
<b>Tiempo de muestreo [s]</b>	0.04096
<b>Campo Amplitud Mod. [T]</b>	0.0001
<b>Campo Frequency Mod. [Hz]</b>	100000
<b>Frecuencia de microondas [Hz]</b>	9.351882e+09
<b>Energía de microondas [W]</b>	0.001018
<b>Cosntante de tiempo de recepción [s]</b>	0.01024
<b>Fase de recepción [deg]</b>	0.0
<b>Receptor armónico</b>	1
<b>[%FS]</b>	0.0