



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“EFECTO DE INTERACCIONES NO COVALENTES EN LA ESTABILIZACIÓN DE ARREGLOS SUPRAMOLECULARES DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE UN LIGANTE SULFONADO DERIVADO DE BENCIMIDAZOL CON  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  Y  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ”**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**Irvin Rodríguez Virto**



**Ciudad de México**

**2019**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

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

**SECRETARIO:** Dr. Jesús Gracia Mora

**1er. SUPLENTE:** Dra. Claudia Paola Gómez Tagle Chávez

**2° SUPLENTE:** M. en C. Jorge Luis López Zepeda

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO 211, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA,**

**ESTUDIOS DE POSGRADO,**

**FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**

\_\_\_\_\_

**DRA. NORÁH YOLANDA BARBA BEHRENS**

**SUSTENTANTE:**

\_\_\_\_\_

**IRVIN RODRÍGUEZ VIRTO**

# Agradecimientos

Este trabajo de tesis es especialmente dedicado a mi hermana **Metzli Itzayana**, por que desde que ella apareció en mi vida me dio un objetivo y no me he sentido sentir solo desde ese momento, ya que siempre puedo confiar en ti así como tu siempre puedes confiar en mí. *Tú siempre serás la niña más importante para mí.*

A mis padres **Celia Virto** y **José Ignacio Rodríguez** por todo el apoyo y cariño que me han dado desde el momento de mi nacimiento y que sé que perdurará a pesar de buenos y malos momentos. Además de siempre apoyarme en las decisiones que he tomado en mi corta vida, siempre estaré agradecido con ustedes.

A la **Dra. Nórah Y. Barba Behrens** por permitirme ser parte de su grupo de investigación, así como todas las asesorías, conocimientos y disponibilidad que me otorgó para la realización de este proyecto.

A la **UNAM** por todas las oportunidades que me brindó por pertenecer a la máxima casa de estudios y a la **Facultad de Química** por brindarme todas las herramientas para mi formación académica y abrirme las puertas de aulas y laboratorios.

A la **Bióloga Patricia Fierro** por siempre proporcionar su apoyo para la resolución de problemas, así como su disposición para ayudar en todo momento.

A la **M. en C. Naytzeé Ortiz Pastrana** por la elucidación y análisis de estructuras de rayos X.

A la **USAI** de la Facultad de Química por los análisis realizados, en especial a la **Q. Maricel Guitiérrez Franco** por la obtención de espectros de IR, **M. en I. Víctor Lemus Neri** por la determinación de análisis elemental, **M. en C. Rosa Isela del Villas** y a la **M. en C. Nayeli López Balbiaux** por la obtención de espectros de RMN y al **Dr. Marcos Flores Álamo** por la colección de datos para la determinación de estructuras de RX.

A mis compañeros y amigos de laboratorio 211 **Horacio L., Rubí N., Walter F., Dr. Hugo R., León L., Mónica A., Guillermo D., Silvia F., Karen R., Rodrigo C., David C., Anayely C.**, con quienes comparto memorias muy gratas para mí y por toda la ayuda y confianza que me dieron.

A **Amira Grain**, por jamás abandonarme y ayudarme en cualquier circunstancia a conseguir mis objetivos, a pesar de todo, son gestos que jamás olvidaré.

A mis amigos **Martín Emiliano R., Erick Javier V., Aldo L., David H., Luis R., David R., Alberto C., Raymundo B., Geovanni G., Salvador A., Miguel Ángel B., Jorge Rubén O.**, por todas las risas, aprendizaje, buenos y malos momentos que hemos tenido y que me han hecho crecer como persona.

Al proyecto DGAPA IN223219 por el apoyo económico brindado y al proyecto PAIP Facultad de Química 5000-9035 por el apoyo económico para la realización de análisis

# Índice

|  |    |
|--|----|
| <b>1. Introducción</b>   |    |
| 1.1. Química Supramolecular.....   | 1  |
| 1.2. Metales esenciales.....   | 3  |
| <b>2. Antecedentes</b>   |    |
| 2.1 Bencimidazol.....  | 9  |
| 2.2 Grupo Sulfona.....   | 11 |
| 2.3 Compuestos de coordinación usando a derivados sulfonados de bencimidazol como ligante.....   | 15 |
| 2.4 Interacciones de par libre $\sigma$ - $\pi$ .....  | 17 |
| <b>3. Objetivo</b>   |    |
| 3.1 Objetivo general.....  | 20 |
| 3.2 Objetivos particulares.....  | 20 |
| <b>4. Desarrollo experimental</b>  |    |
| 4.1 Reactivos.....   | 21 |
| 4.2 Instrumentación.....   | 21 |
| 4.3 Metodología para la síntesis del ligante.....  | 22 |
| 4.4 Metodología general para la síntesis de los compuestos de coordinación.....  | 24 |
| 4.5 Síntesis de los compuestos de coordinación.....  | 24 |
| <b>5. Resultados y discusión</b>   |    |
| 5.1 Caracterización del ligante 1-((2-fenilsulfonil)etil)-1H-bencimidazol (fsbz).....  | 30 |
| 5.1.1. Análisis elemental y espectroscopía de infrarrojo del ligante fsbz... ..  | 30 |
| 5.1.2. Resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de ligante fsbz.....   | 31 |
| 5.1.3. Difracción de rayos X de monocristal del ligante fsbz.....  | 36 |
| 5.2 Compuestos tetraédricos con halógenos de $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ .....   | 40 |
| 5.2.1 Análisis elemental y espectroscopía de compuestos de coordinación tetraédricos con halógenos.....  | 40 |
| 5.2.2. Espectroscopía electrónica en estado sólido y momento magnético de los compuestos tetraédricos con $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Cu}^{2+}$ ..... | 42 |
| 5.2.3. Mediciones de conductividad eléctrica .....   | 44 |

|   |    |
|---|----|
| 5.2.4. Difracción de rayos X en monocristal para el compuesto<br>[Co(fsbz) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].....  | 45 |
| 5.3. Compuestos tetraédricos con nitrato y acetato de los centros metálicos de<br>Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> y Zn <sup>2+</sup> . X= NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y AcO <sup>-</sup> .....   | 50 |
| 5.3.1. Análisis elemental y espectroscopía de compuestos de coordinación<br>tetraédricos con nitrato y acetato.....   | 50 |
| 5.3.2. Espectroscopía electrónica en estado sólido y momento magnético de<br>los compuestos tetraédricos con nitrato y acetato de Co <sup>2+</sup> y Cu <sup>2+</sup> .....   | 53 |
| 5.3.3. Mediciones de conductividad eléctrica de compuestos de<br>coordinación tetraédricos con nitrato y acetato .....  | 55 |
| 5.3.4. Propuesta estructural para los compuestos tetraédricos con nitrato y<br>acetato.....   | 55 |
| 5.4 Compuestos octaédricos con nitrato de los centro metálicos de Co <sup>2+</sup> y Zn <sup>2+</sup> ...   | 57 |
| 5.4.1. Análisis elemental y espectroscopía de compuestos de coordinación<br>octaédricos con nitrato.....  | 57 |
| 5.4.2. Espectroscopía electrónica en estado sólido y momento magnético<br>del compuesto [Co(fsbz) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].....   | 58 |
| 5.4.3. Mediciones de conductividad eléctrica de compuestos de<br>coordinación octaédricos con nitrato.....  | 61 |
| 5.4.4. Propuesta estructural para los compuestos hexacoordinados con<br>nitrato.....  | 61 |
| 5.5 Compuestos pentacoordinados de níquel [Ni(fsbz) <sub>4</sub> Br]Br y de cobre<br>[Cu <sub>2</sub> (fsbz) <sub>2</sub> (μ <sup>2</sup> -AcO) <sub>4</sub> ] y [Cu <sub>4</sub> (fsbz) <sub>4</sub> (μ <sup>6</sup> -X <sub>6</sub> )(μ <sup>4</sup> -O)], donde X= Cl <sup>-</sup> y Br <sup>-</sup> ..... | 63 |
| 5.5.1. Análisis elemental de compuestos pentacoordinados de níquel y<br>compuestos polinucleares de cobre.....  | 63 |
| 5.5.2. Espectroscopía de infrarrojo y espectro electrónico en estado sólido<br>del compuesto [Ni(fsbz) <sub>4</sub> Br]Br.....  | 63 |
| 5.5.3. Difracción de rayos X en monocristal del compuesto<br>[Ni(fsbz) <sub>4</sub> Br]Br.....  | 65 |

|   |            |
|---|------------|
| 5.5.4. Espectroscopía de infrarrojo, espectro electrónico en estado sólido y momento magnético del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-AcO})_4]$ .....                                   | 70         |
| 5.5.5. Difracción de rayos X en monocristal del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-AcO})_4]$ .....  | 72         |
| 5.5.6 Espectro electrónico en estado sólido de compuestos polinucleares de la fórmula $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_4(\mu^6\text{-X}_6)(\mu^4\text{-O})]$ donde X= Cl <sup>-</sup> y Br <sup>-</sup> ..... | 76         |
| 5.5.7. Difracción de rayos X de monocristal del compuesto $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_4(\mu^6\text{-Br}_6)(\mu^4\text{-O})]$ .....   | 78         |
| 5.5.8 Propuestas estructural del compuesto $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_4(\mu^6\text{-Br}_6)(\mu^4\text{-O})]$ .....  | 84         |
| <b>6. Estudio de las interacciones no covalentes presentes en derivados bencimidazólicos y sus compuestos de coordinación</b>   |            |
| 6.1 Interacción tipo H···π presente en ligantes bencimidazólicos y sus compuestos de coordinación.....  | 85         |
| 6.2 Interacción de puente de hidrógeno presente en compuestos de coordinación con ligantes bencimidazólicos.....  | 87         |
| 6.3 Compuestos de coordinación dinucleares con derivados sullfonados de bencimidazol.....   | 89         |
| 6.4 Compuestos de coordinación tetranucleares de cobre con derivados sulfonados de bencimidazol.....  | 91         |
| 6.5 Compuestos de coordinación pentacoordinados.....  | 94         |
| 6.6 Análisis comparativo de interacciones no covalentes.....  | 95         |
| <b>7. Conclusiones.....</b>   | <b>96</b>  |
| <b>8. Referencias.....</b>  | <b>98</b>  |
| <b>9. Anexos.....</b>   | <b>103</b> |

# 1. Introducción

## 1.1 Química Supramolecular

El concepto de la química supramolecular fue introducido por J. M. Lehn, premio Nobel de química en 1987, como una rama de la ciencia altamente interdisciplinaria que abarca la química, física y biología de especies químicas que se mantienen unidas y organizadas gracias a interacciones intermoleculares no covalentes<sup>[1-3]</sup>.

Las especies supramoleculares se caracterizan esencialmente, por la naturaleza de las fuerzas intermoleculares que mantienen unidos a sus componentes, a pesar de ser interacciones débiles individualmente, colectivamente son muy importantes<sup>[4]</sup> debido a que en conjunto forman estructuras supramoleculares tridimensionales muy estables como el caso de las proteínas y enzimas<sup>[5]</sup>. En la tabla 1.1 se muestran algunas interacciones importantes.

Tabla 1.1 Interacciones no covalentes en compuestos

| Tipo de interacción          | Energía de enlace (KJ mol <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------|---|
| Ión-Ión                      | 100-3890                                  |
| Dipolo-Dipolo                | 50-200                                    |
| Puente de hidrógeno          | 4-160                                     |
| Catión... $\pi$              | 4-160                                     |
| Anión... $\pi$               | 20-80                                     |
| Apilamientos $\pi$ ... $\pi$ | 0-50                                      |

Dentro de las interacciones más importantes se encuentra el puente de hidrógeno, el cual se lleva a cabo cuando un átomo pequeño muy electronegativo con al menos un par libre de electrones como átomos de F, O y N, (aceptor/A) interactúa con un átomo de hidrógeno que se encuentra unido de manera covalente a otro átomo electronegativo (donador/D) para la formación de una interacción. La fuerza del puente de hidrógeno depende de tres factores: la distancia entre H...A, la distancia entre D...A y por último el ángulo entre DH...A.



Tabla 1.2 Parámetros para la determinación de la fuerza del puente de hidrógeno

| Parámetros                                | Fuerza de puente de hidrógeno |          |         |
|---|-------------------------------|----------|---------|
|   | Fuerte                        | Moderado | Débil   |
| Distancia H...A (Å)                       | 1.2-1.5                       | 1.5-2.2  | 2.2-3.2 |
| Distancia D...A (Å)                       | 2.2-2.5                       | 2.5-3.2  | 3.2-4   |
| Ángulo DH...A (°)                         | 170-180                       | 130-180  | 90-150  |
| Energía de enlace (KJ mol <sup>-1</sup> ) | 60-160                        | 15-60    | <15     |

Este tipo de interacciones son fundamentales a nivel biológico, pues son parte fundamental de las estructuras secundarias, terciarias y cuaternarias en las proteínas, así como las dobles hélices del ADN y ARN donde los puentes de hidrógeno están presentes en las bases púricas<sup>[6]</sup>.

El puente de hidrógeno se puede presentar de varias maneras, debido a que el hidrógeno puede interactuar con varios átomos aceptores y viceversa, varios átomos aceptores pueden interactuar con varios hidrógenos. En la figura 1.1 se muestran varios tipos de puentes de hidrógeno presentes en la naturaleza.

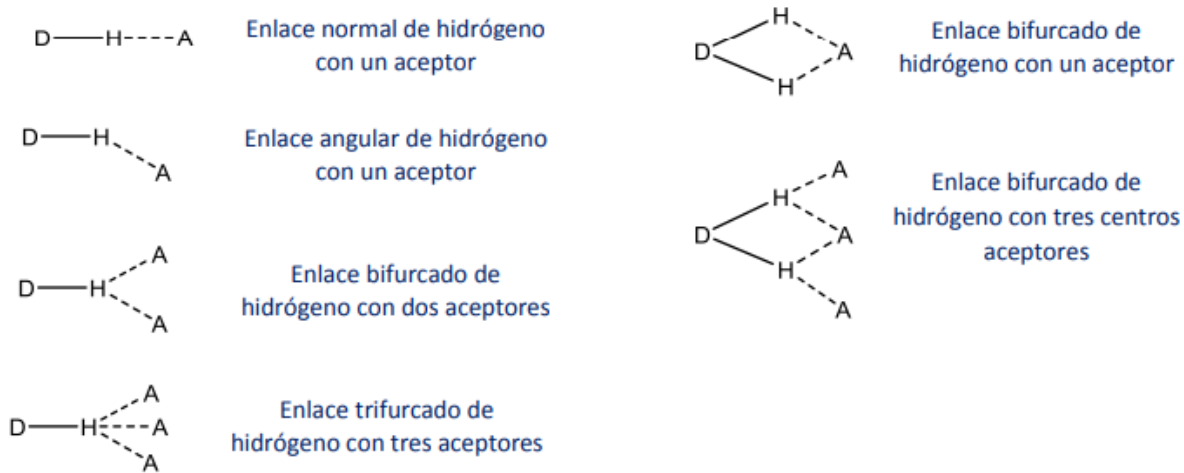


Figura 1.1. Diversos puentes de hidrógeno que se presentan en la naturaleza

Otro tipo de interacción son los apilamientos  $\pi$ , los cuales son de gran importancia en diversos procesos biológicos como el apilamiento de proteínas, así como en la estructura del ADN. Este tipo de interacción se lleva a cabo como resultado de la deslocalización electrónica de una molécula aromática creando una región con alta densidad electrónica

asociada con los electrones  $\pi$  y una región con baja densidad electrónica asociada a los átomos de hidrógeno como se muestra en la figura 1.2. Por lo tanto, las moléculas tienden a formar interacciones débiles de aproximadamente 0.52 Kcal/mol asociadas por sus cargas parciales  $\delta +$  y  $\delta -$ . Hay dos tipos de conformaciones que favorecen el apilamiento entre anillos aromáticos: el apilamiento cara-cara y el apilamiento borde-cara o  $H \cdots \pi$ , como se muestra en la figura 1.2. En el primer caso, los anillos de benceno no interactúan cara-cara ya que se encuentran ligeramente desfasados, esta interacción incrementa su energía, si el ángulo entre los anillos es de  $90^\circ$  y la distancia se encuentra en el intervalo de 3.5 a 3.8 Å<sup>[7]</sup>. Para el segundo caso, los hidrógenos son capaces de interactuar con el sistema  $\pi$  de manera perpendicular resultando en un ensamblaje de tipo T<sup>[8]</sup>.

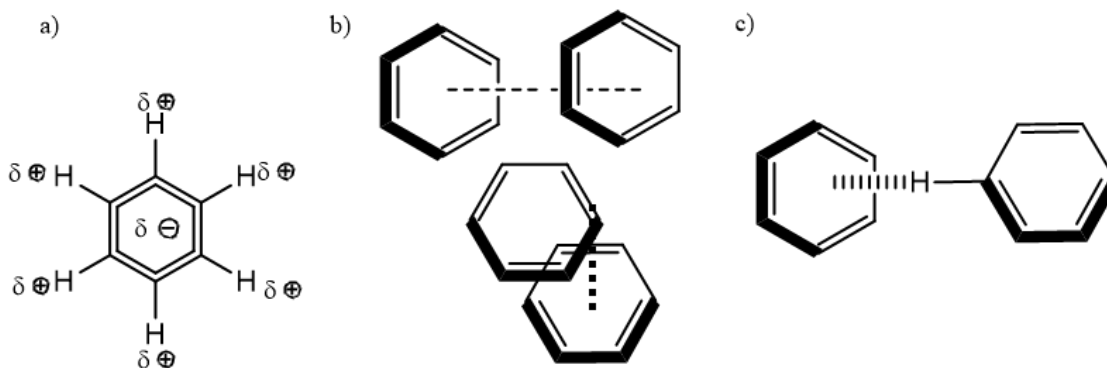


Figura 1.2 a) Distribución de carga en el anillo aromático. b) Apilamiento  $\pi \cdots \pi$ , cara-cara y desfasado, c) Apilamiento  $H \cdots \pi$ .

Los sistemas heterocíclicos son más propensos a presentar estas interacciones, debido al incremento en la deslocalización de electrones en el sistema en donde se favorecen las conformaciones desplazadas. La polarización de estas moléculas puede ser diferentes entre sí en función del número y la posición del heteroátomo presente en el sistema aromático.

## 1.2. Metales esenciales.

Algunos metales de transición cumplen un rol muy importante en varias funciones biológicas y se encuentran en varias proteínas llamadas metaloproteínas. A estos elementos se les conoce como elementos esenciales, denominados así porque son

necesarios para el correcto funcionamiento de los seres vivos. Los metales de transición pertenecen a los elementos esenciales traza, es decir, elementos presentes en procesos biológicos en cantidades pequeñas, así también existen los elementos ultratrazas, elementos que se encuentran en cantidades menores a 1 mg. Dentro de estos elementos traza se encuentran el cobalto, níquel, cobre y zinc<sup>[9-10]</sup>.

### Cobalto

El cobalto pertenece al grupo 9 de la tabla periódica, con una configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^74s^2$ . Dos de sus estados de oxidación comunes son  $\text{Co}^{\text{III}}$  y  $\text{Co}^{\text{II}}$ , la mayor parte de los compuestos de coordinación de cobalto son octaédricos y tetraédricos, y forma varios compuestos con ligantes que son donadores por nitrógeno.

El cobalto está presente en la vitamina  $\text{B}_{12}$  como un importante cofactor de transferasas e isomerasas, incluso algunas enzimas son dependientes de la llamada coenzima  $\text{B}_{12}$ . Estas enzimas están implicadas en la transferencia de grupos metilos en diferentes procesos entre los que se encuentran la síntesis de metionina a partir de homocisteína, dicha enzima es la metionina sintasa. Los mamíferos usan esta enzima en caso de deficiencia del aminoácido. En la enzima, el cobalto presenta una geometría octaédrica, donde se encuentra unido a un macrociclo de tipo corrina en las posiciones ecuatoriales, mientras que en las posiciones axiales se encuentra un metilo y un anillo de imidazol perteneciente a una histidina para completar la esfera de coordinación<sup>[11]</sup>, como se muestra en la figura 1.3.

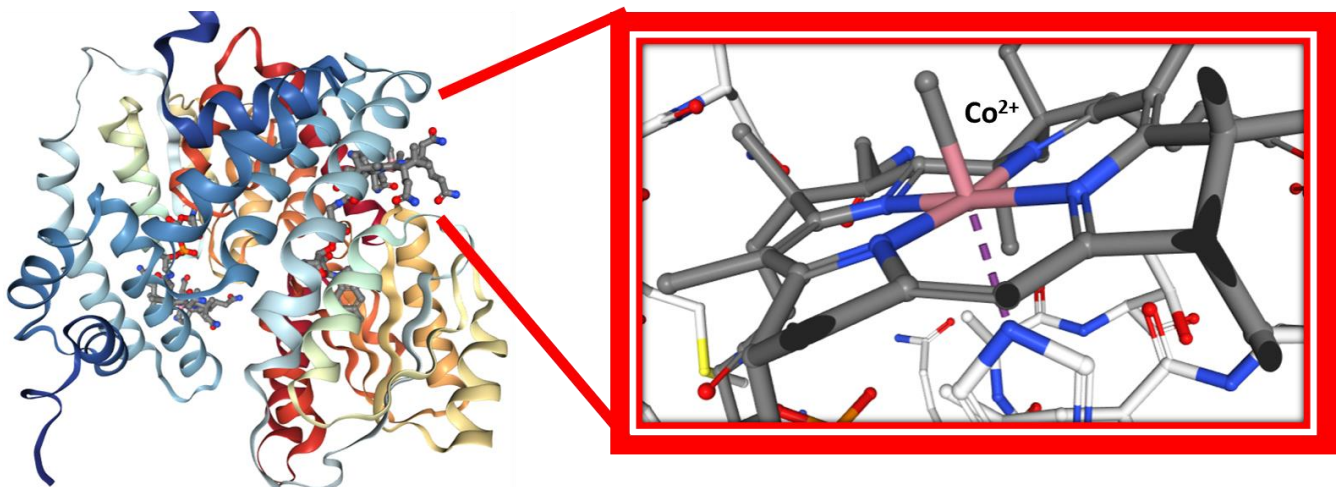


Figura 1.3. Enzima metionina sintasa de  $\text{Co}^{\text{II}}$  en el centro activo del organismo *Escherichia coli*. PDB: 1BMT

## Níquel

El níquel pertenece al grupo 10 de la tabla periódica, el estado de oxidación más común es el  $Ni^{II}$ , estabiliza geometrías octaédricas o tetraedros distorsionados, pero también presenta geometrías de cuadrado plano, pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal. La versatilidad del níquel enzimático es debido a sus propiedades redox y de catálisis que usualmente presentan cambios en la geometría y de estado de espín.

Recientemente y debido a la optimización de las técnicas analíticas y estructurales se han descubierto varias enzimas que contienen al níquel en el centro activo. Estas enzimas se pueden dividir en dos principales grupos: enzimas redox e hidrolasas. Algunos ejemplos de enzimas que contienen níquel son la hidrogenasa, acetil-CoA sintetasa, superóxido dismutasa y la ureasa; esta última es una enzima dinuclear de níquel en el sitio activo que cataliza la hidrólisis de la urea a ácido carbónico y amoníaco y puede ser encontrada en plantas, bacterias, hongos e invertebrados. La ureasa es tan efectiva que puede hidrolizar 3500 moléculas de urea en un segundo<sup>[12]</sup>.

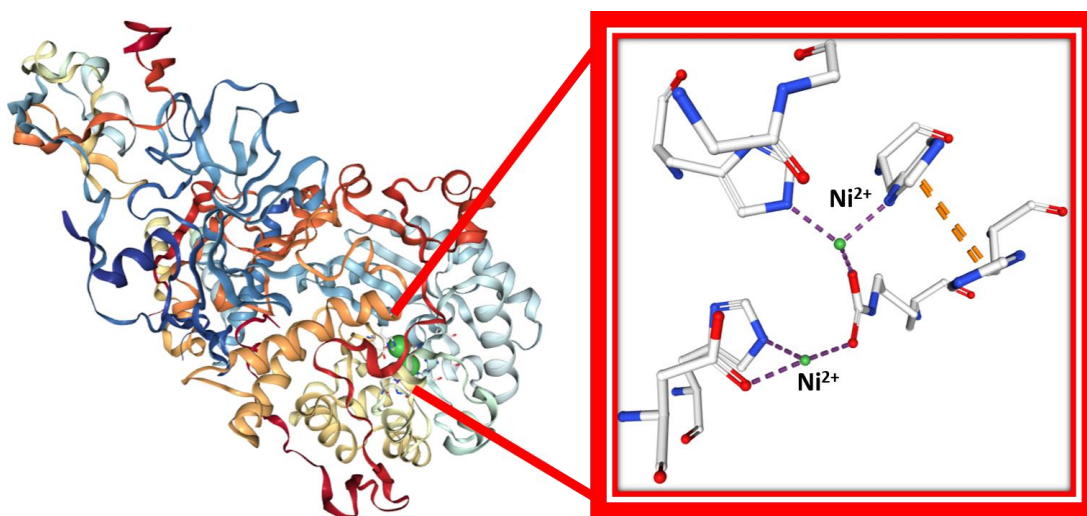


Figura 1.4. Estructura de la enzima ureasa con un centro activo dinuclear de níquel del organismo *Klebsiella aerogenes*. PDB: 4EP8

## Cobre

El cobre junto con la plata y el oro forman el grupo 11 de la tabla periódica con una configuración  $[Ar]3d^{10}4s^1$ . Los estados de oxidación más comunes son el  $Cu^I$  y  $Cu^{II}$ , este último, es un sistema  $d^9$  que forma varios complejos con una estereoquímica fuertemente

influenciada por la distorsión Jahn-Teller. Los números de coordinación más comunes son 4, 5 y 6; frecuentemente estabiliza geometrías irregulares.

En los sistemas biológicos el cobre forma parte de numerosas proteínas y sus funciones están relacionadas con la transferencia electrónica y con el transporte y activación del dioxígeno, sin embargo, no son sus únicas funciones pues también se han encontrado oxidasas, oxigenasas y reductasas. Un ejemplo de estas metaloproteínas de cobre es la plastocianina, encargada del transporte de electrones presentes en plantas y parte importante de la fotosíntesis; adopta una estructura terciaria que se denomina barril- $\beta$ , que se encuentra estabilizada por puentes de disulfuro, interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno, apilamientos  $\pi$  e interacciones hidrofóbicas, como se muestra en la figura 1.5<sup>[13]</sup>.

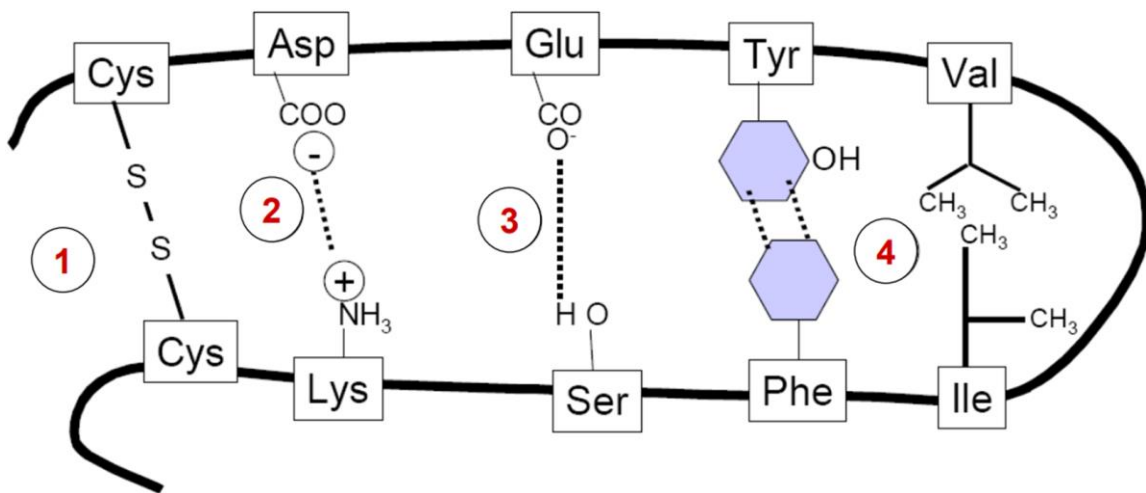


Figura 1.5. Interacciones que estabilizan la estructura de barril- $\beta$ . 1) Puente disulfuro, 2) Interacciones electrostáticas, 3) Puente de hidrógeno, 4) Apilamiento  $\pi$  e interacciones hidrofóbicas

En la plastocianina, el cobre tiene una coordinación tetraédrica distorsionada formada por una cisteína, dos histidinas y una metionina. El centro activo está cerca de la superficie de la proteína, con una de las histidinas coordinadas expuestas al exterior<sup>[14]</sup>.

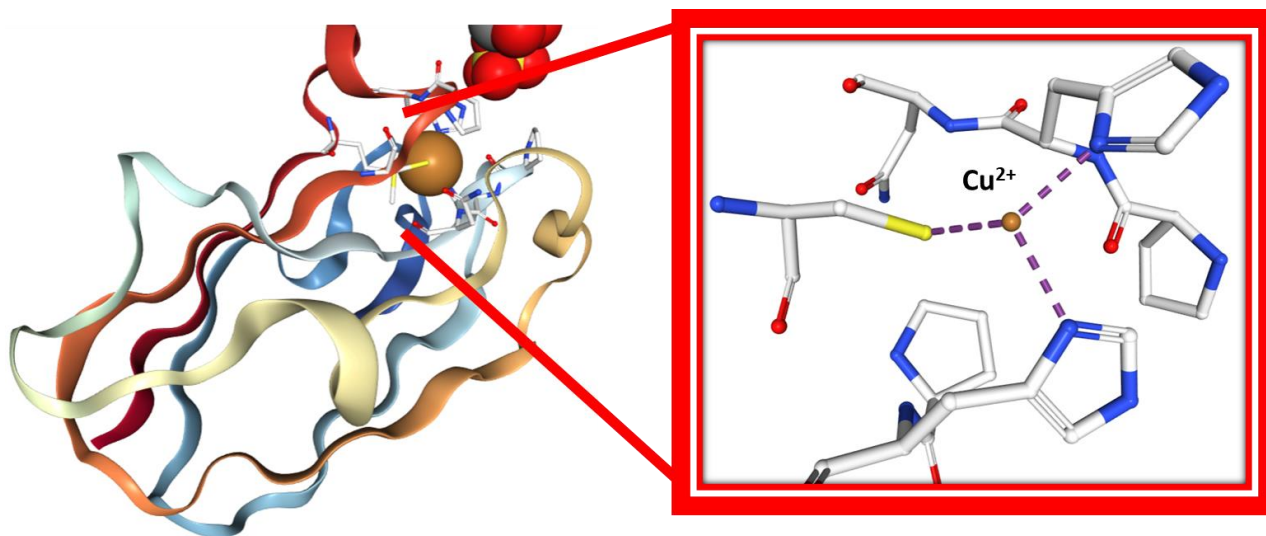


Figura 1.6. Centro activo y estructura de la proteína plastocianina del organismo *Populus nigra*. PDB: 4DP0

### Zinc

El zinc al igual que el cadmio y mercurio, forma parte del grupo 12 de la tabla periódica con una configuración electrónica de  $[Ar]3d^{10}4s^2$ . El único estado de oxidación presente es el de  $Zn^{II}$  y así se le puede encontrar en células siendo estable y sin actividad redox, por lo que principalmente está involucrado en procesos catalíticos no redox, actúa principalmente como activador, modulador de acidez, nucleofilicidad así como electrofilicidad de la especie reactiva presente en el sitio activo. Debido a su flexibilidad, en la química de coordinación el  $Zn^{II}$ , puede aceptar ligantes donadores de nitrógeno, oxígeno y azufre con números de coordinación que van desde cuatro hasta 6.

Se conocen enzimas que contienen zinc, pertenecientes a todos los grupos de clasificación enzimática habitual; clase I oxidoreductasas, clase II transferasa, clase III hidrolasas, clase IV liasas, clase V isomerasas y clase VI ligasas. Las más estudiadas son las enzimas de clase III como la carboxipeptidasa. De clase I tenemos a la alcohol deshidrogenasa y de clase IV a la anhidrasa carbónica II, la cual contiene un átomo de zinc por monómero y fue la primera enzima de zinc descubierta. Se encuentra en plantas, animales y microorganismos. Cataliza la reacción reversible del  $CO_2$  con agua para la formación de ácido carbónico, así como la hidratación de aldehídos o la hidrólisis de ésteres, aunque la reacción es más lenta. Dentro de los aspectos estructurales, se sabe que el átomo de zinc

estabiliza una geometría tetraédrica, que se encuentra unidos a tres grupos imidazólicos de residuos histidínicos completando su coordinación con una molécula de agua<sup>[15]</sup>.

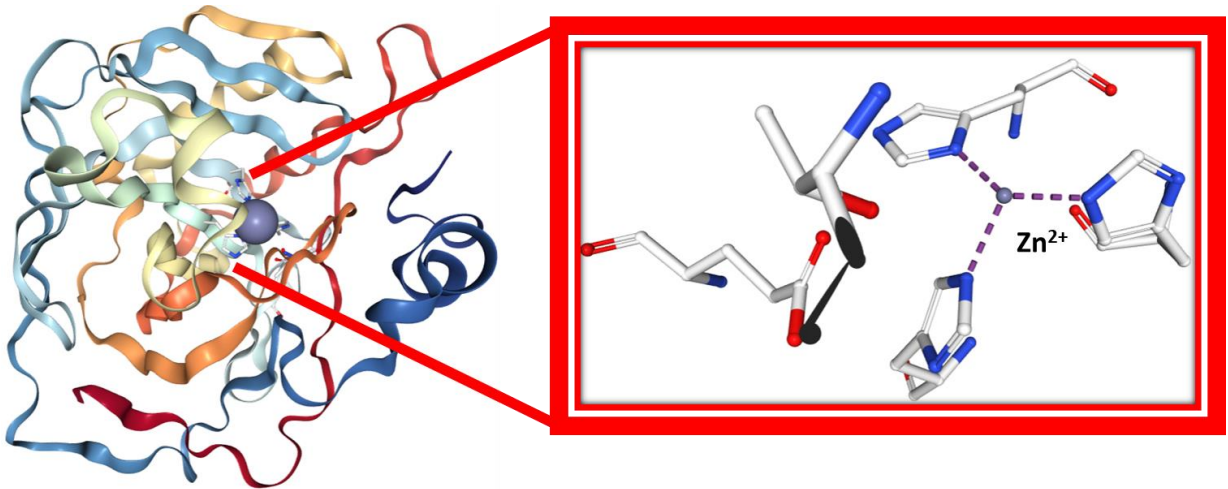


Figura 1.7. Centro activo y estructura de la enzima anhidrasa carbónica humana II. PDB: 1CA2

## 2. Antecedentes

### 2.1 Bencimidazol

El bencimidazol es un anillo aromático heterocíclico conformado por un anillo de benceno unido a un anillo de imidazol que tiene dos átomos de nitrógeno; uno en la posición 1 en forma de amina y otro en la posición 3 en forma de imina, debido a ello, presenta un equilibrio tautomérico al intercambiar el hidrógeno entre ambos nitrógenos<sup>[16]</sup> como se muestra en la figura 2.1

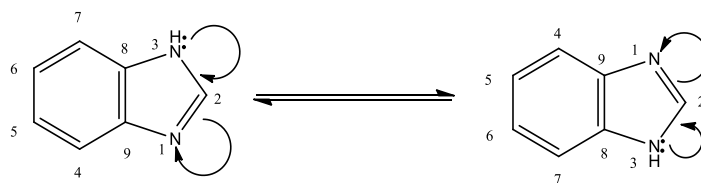


Figura 2.1 Tautomerismo en el bencimidazol

El primer bencimidazol sintetizado fue preparado en 1872 por Hoebrecker, quien obtuvo el 2,5 o 2,6-dimetilbencimidazol<sup>[17]</sup>. Posteriormente se identificó al 5,6-dimetilbencimidazol que se encontraba presente dentro de la vitamina B<sub>12</sub> o cobalamina lo que detonó una activa investigación de la molécula para encontrar diversas actividades y derivados. Actualmente el bencimidazol se ha posicionado como un sistema heterociclo importante debido a que presenta un amplio intervalo de compuestos biológicamente activos que se pueden usar como agentes antiparasitarios, analgésicos, antihistamínicos, antiulcerosos, antifúngicos entre otros.

Una gran variedad de rutas sintéticas se ha desarrollado para la síntesis del bencimidazol y sus derivados, que ha resultado en una diversidad de fármacos comerciales como el albendazol, mebendazol, omeprazol entre otros<sup>[18]</sup>, esto debido a que el bencimidazol puede ser sustituido en 7 posiciones con una gran variedad de entidades químicas, pero se ha descubierto que las moléculas con mayor actividad biológica están sustituidas con grupos funcionales en las posiciones 1,2 y 5 ó 6. Estos compuestos pueden encontrarse como mono, di o tri sustituidos. En la figura 2.2 se muestran ejemplos.



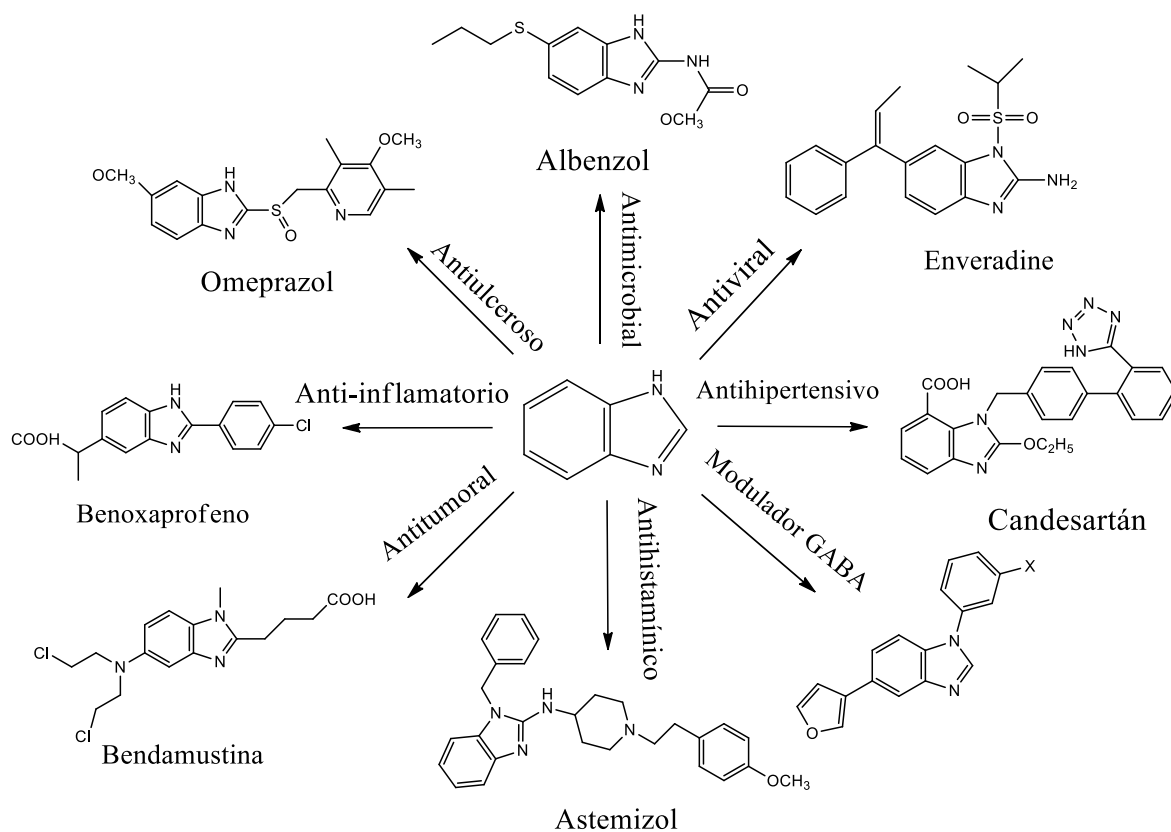


Figura 2.2 Derivados de bencimidazol y funciones biológicas de cada molécula.

El bencimidazol es una molécula con un dipolo a causa del efecto electrotractor de los átomos de nitrógeno, donde el anillo de benceno es la especie deficiente mientras que el anillo de imidazol es la especie rica en densidad electrónica. Cuando un átomo de nitrógeno se coordina a un metal con una carga positiva aumenta la polaridad del bencimidazol generando una mayor facilidad para la formación de interacciones débiles como los apilamientos  $\pi$ . Estos apilamientos pueden ser de tres tipos: cola-cola, cola-cabeza y cabeza-cabeza como se muestran en la figura 2.3. Resultados experimentales muestran que la interacción más estable y común entre dos anillos de bencimidazol es la del tipo cola-cabeza<sup>[19]</sup>.

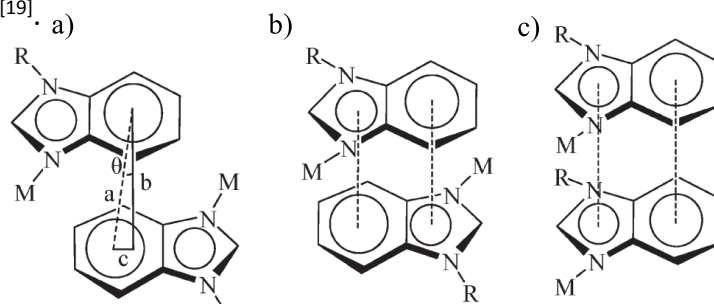


Figura 2.3 Tipos de apilamiento  $\pi$  en anillos de bencimidazol. a) Apilamiento tipo cola-cola, b) Apilamiento de tipo cola-cabeza, c) Apilamiento de tipo cabeza-cabeza

Otro tipo de interacción común en los bencimidazoles son los puentes de hidrógeno lineales con moléculas de agua. Pueden presentarse de dos maneras; por el grupo imina ( $O-H \cdots N$ ) que actúa como un grupo aceptor de protones y por el grupo amina ( $N-H \cdots O$ ) que actúa como un grupo donador de protones<sup>[20]</sup>.



Figura 2.4 Puentes de hidrógeno entre una molécula de bencimidazol y una molécula de agua.

También se pueden presentar puentes de hidrógeno intermoleculares de fuerza media entre el grupo imina y el grupo amina del bencimidazol del tipo  $N-H \cdots N$  como se muestra en la figura 2.5 formando arreglos supramoleculares en dos dimensiones en forma de lámina y zig-zag<sup>[21]</sup>.

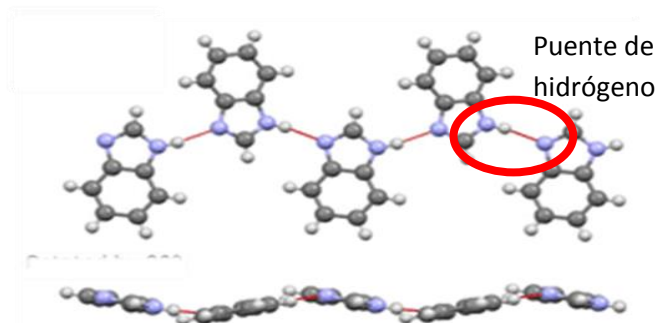


Figura 2.5 Puentes de hidrógeno intermoleculares presentes en el bencimidazol

## 2.2 Grupo sulfona

Las sulfonas son compuestos orgánicos de azufre, S-dióxidos de éter representados por la fórmula general  $R-S(O)_2-R'$ , donde R y R' son grupos orgánicos. La química de las sulfonas ha sido ampliamente estudiada debido a su importancia como intermediario sintético para la producción de una amplia gama de moléculas química y biológicamente activas<sup>[22-23]</sup> por lo que varios fármacos que contienen al grupo sulfona, como la dapsona, que es usada para el tratamiento de tuberculosis y dermatitis. También se han determinado

muchas actividades terapéuticas para los compuestos que contienen sulfonas, de las cuales destacan: antibacterial, antifúngico y como un importante inhibidor de la enzima cisteína proteasa<sup>[24]</sup>. Un caso particular del grupo sulfona son las vinil sulfona; una sulfona  $\alpha\beta$ -insaturado, las cuales son ampliamente usadas como intermediarios en síntesis orgánica de moléculas que presentan usos biomédicinales<sup>[25]</sup>.

Las vinil sulfonas llevan a cabo una gran variedad de reacciones debido a que pueden ser utilizadas como un excelente aceptor de Michael, ya que la sulfona tienen una alta capacidad para atraer electrones generando una deficiencia electrónica en el doble enlace convirtiéndolo en un buen electrófilo. Para estas reacciones, se ha utilizado al nitrógeno del grupo de aminas como nucleófilo, sin embargo, para llevar a cabo las reacciones es necesario el uso de un catalizador básico para su deprotonación<sup>[26]</sup> como se muestra en el siguiente esquema:

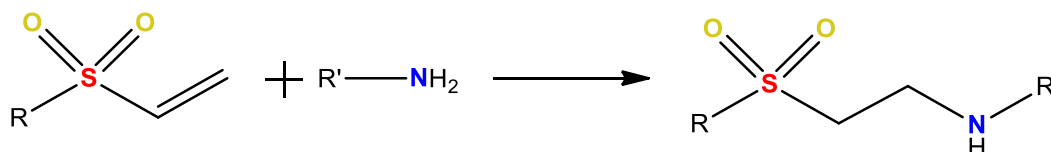


Figura 2.6. Esquema general de una reacción tipo Michael entre una vinil sulfona y una amina.

Se han investigado las interacciones no covalentes que presenta el grupo sulfona en varios de sus derivados, en donde la interacción intermolecular que predomina son los puentes de hidrógeno de fuerza débil teniendo como aceptor a uno o ambos oxígenos de la sulfona. Estos puentes de hidrógeno pueden formar dímeros cuando todas las moléculas de sulfona son idénticas en términos estereoquímicos<sup>[24]</sup>. A continuación, se presentan tres moléculas y sus interacciones no covalentes.

El primer compuesto, [(fenilmetil)sulfonyl]benceno, presenta 3 interacciones intermoleculares. La primera interacción se lleva a cabo entre los anillos bencil y aril de moléculas adyacentes, que forman una interacción débil de apilamiento  $\pi$ , con una distancia entre centroides de 3.78 Å. La molécula también muestra un puente de hidrógeno bifurcado entre un oxígeno de la sulfona y dos hidrógenos de cadena alifática de dos moléculas adyacentes, como se muestra en la figura 2.7.

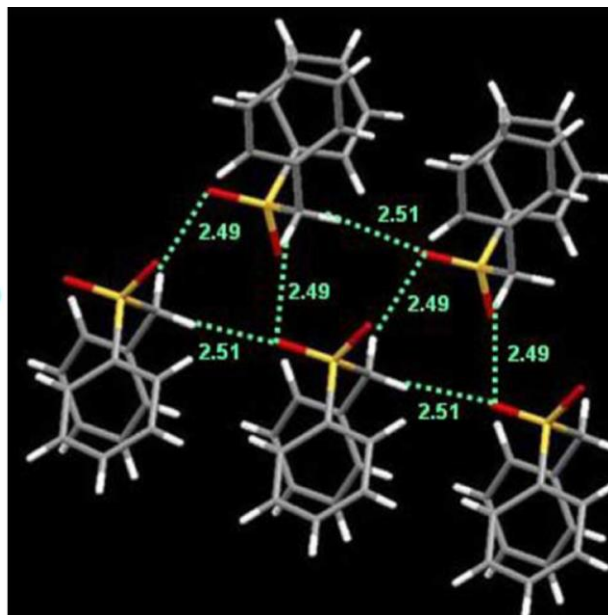
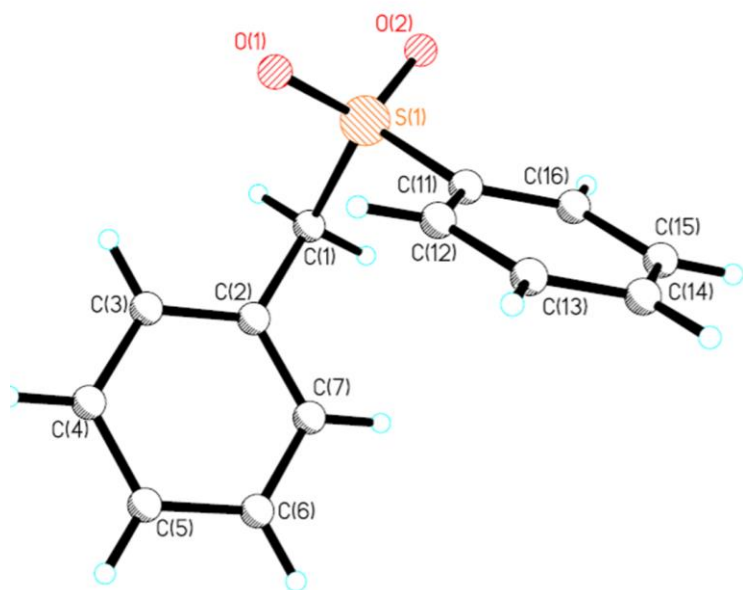


Figura 2.7. Estructura cristalina del compuesto [(fenilmetil)sulfonyl]-benceno, así como sus interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno

El segundo compuesto, [(fenilmetil)sulfonyl]-nitrobenceno, tiene un grupo nitro en posición *para*, el cual es un buen grupo aceptor de hidrógenos. En el compuesto se determinó que el grupo nitro no está involucrado en la influencia del arreglo supramolecular, ya que el grupo sulfona es el grupo dominante para la estabilización del arreglo supramolecular. La sulfona presenta las mismas interacciones que el primer compuesto, es decir, puentes de hidrógeno bifurcados, los cuales determinan la conformación de las moléculas. Los puentes de hidrógeno son de fuerza débil que se forman de la siguiente manera  $O \cdots H_{\text{aril}}$  y  $O \cdots H_{\text{alquil}}$ , como se muestra en la figura 2.8.

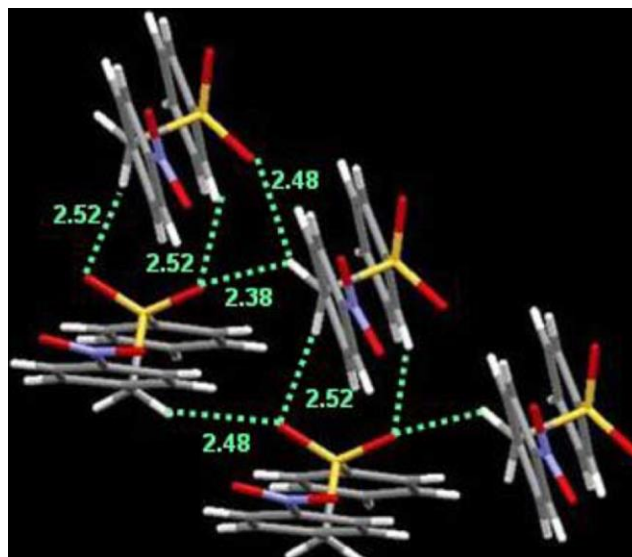
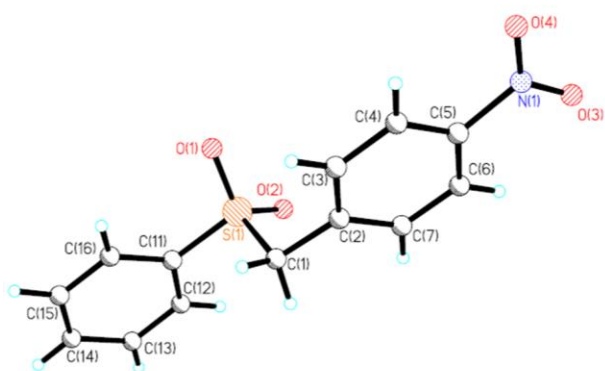


Figura 2.8. Estructura cristalina del compuesto [(fenilmetil)sulfonyl]-nitrobenzeno, así como sus interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno

Al agregar más carbonos alifáticos, como en el tercer compuesto, 1,1'-[sulfonilbis(metileno)]bis-benceno, se observa un cambio en los arreglos supramoleculares, a pesar de que las interacciones por puente de hidrógeno en donde un oxígeno de la sulfona actúa como aceptor de un puente de hidrógeno bifurcado se mantienen. El cambio se debe a la diferente conformación del compuesto 3, ya que se puede observar una conformación tipo mariposa. Al observar los eje a y c, las sulfonas presentan puentes de hidrógeno que mantienen asociadas a las moléculas, sin embargo, sobre el eje b, se observa una interacción de apilamiento  $\pi$  que genera un arreglo en forma de zig-zag<sup>[27-30]</sup>.

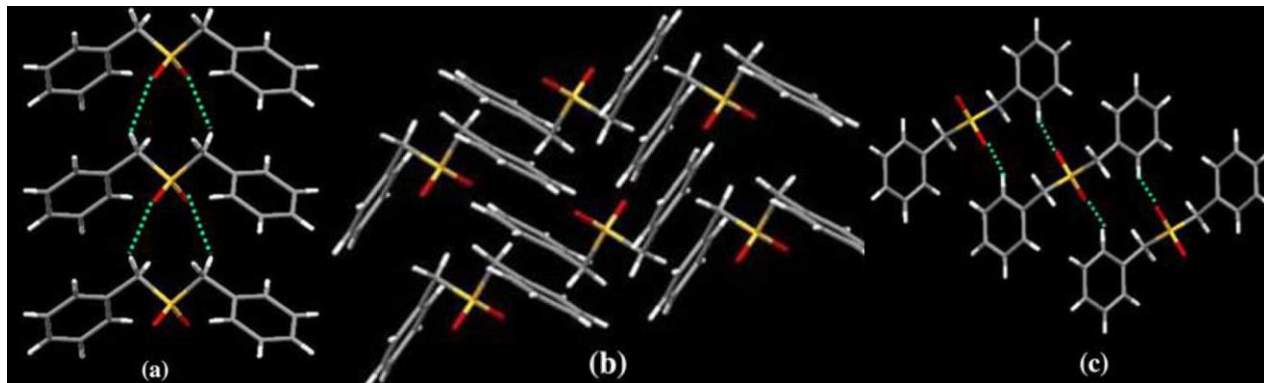
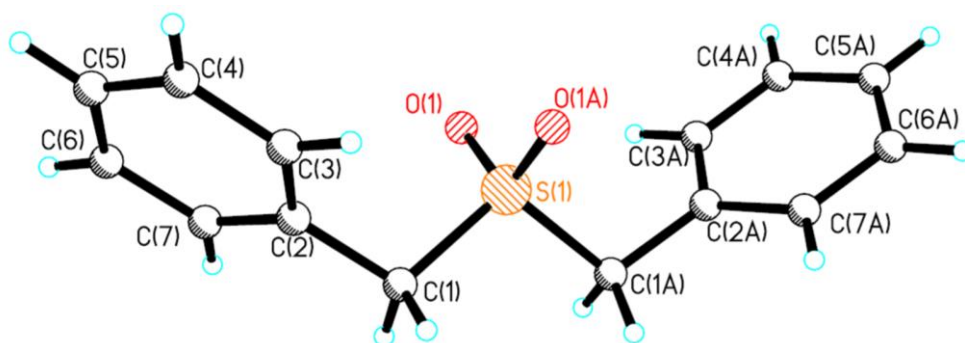


Figura 2.9. Estructura cristalina del compuesto 1,1'-[sulfonilbis(metileno)]bis-benceno. (a) Vista sobre el eje a, (b) Vista sobre el eje b (c) Vista sobre el eje c.

### 2.3. Compuestos de coordinación con derivados sulfonados de bencimidazol como ligante

Debido a que los compuestos bencimidazólicos e imidazólicos con sustituyentes que contienen azufre presentan una buena actividad como antihelmínticos, como es el caso del albendazol, envirodin y tinidazol; en el grupo de trabajo se realizaron estudios con una serie de compuestos sulfonados derivados del bencimidazol como el caso del ligante 2-metil-1(2-(fenilsulfonil)etil)-bencimidazol (**2-mfsbz**), 5,6-dimetil-1(2-(fenilsulfonil)etil)-bencimidazol (**dmsbz**) y el 2-amino-1(2-(fenilsulfonil)etil)-bencimidazol (**2-afsbz**) con el objetivo de investigar interacciones inter e intramoleculares que participan en la estabilización de los ligantes y sus compuestos de coordinación con metales de transición.<sup>[31-33]</sup>

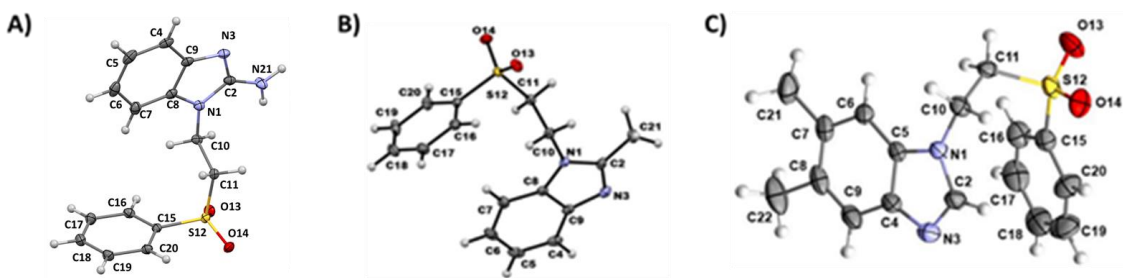


Figura 2.10. Ligantes sulfonas derivados de bencimidazol. A) 2-afsbz, B) 2-mfsbz y C) dmsbz

En las tres moléculas, los arreglos supramoleculares están estabilizados principalmente por puentes de hidrógeno. Estos puentes de hidrógeno se forman entre los oxígenos del grupo sulfona y los hidrógenos de metilos y metilenos de moléculas vecinas, un ejemplo se presenta en la figura 2.10, donde se muestra al ligante dmsbz que presenta una interacción de puente de hidrógeno de fuerza débil bifurcada entre uno de los oxígenos e hidrógenos del carbono del anillo imidazólico e hidrógenos de la cadena alifática del ligante, generando un arreglo en donde los fenilos unidos al azufre están orientados hacia el centro de dos moléculas.

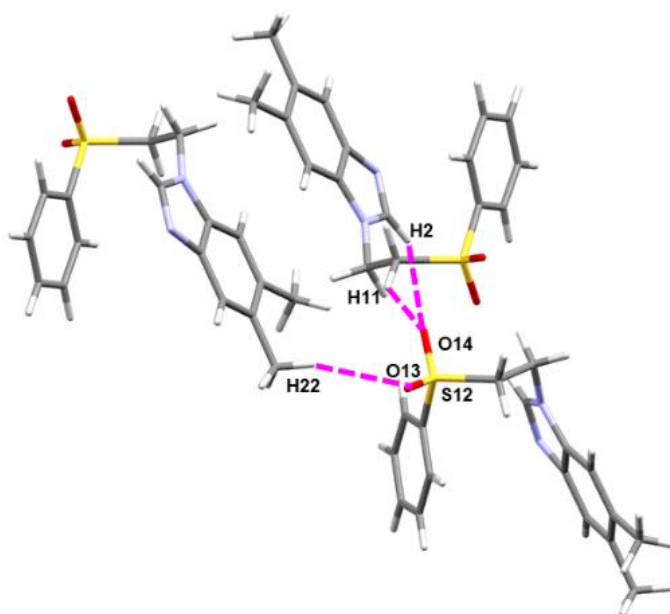


Figura 2.11. Interacciones por puente de hidrógeno y el arreglo supramolecular en el eje b de dmsbz.

Con estos tres ligantes se obtuvieron compuestos de coordinación partiendo de sales metálicas de cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II) y como contraiones al cloruro, bromuro, acetato y nitrato. Los centros metálicos en compuestos con halógenos,

estabilizan geometrías tetraédricas principalmente. La orientación de los ligantes cambia en los compuestos, estabilizando conformaciones cerradas o abiertas, debido a que presentan puentes de hidrógeno o interacciones de apilamiento  $\pi$ .

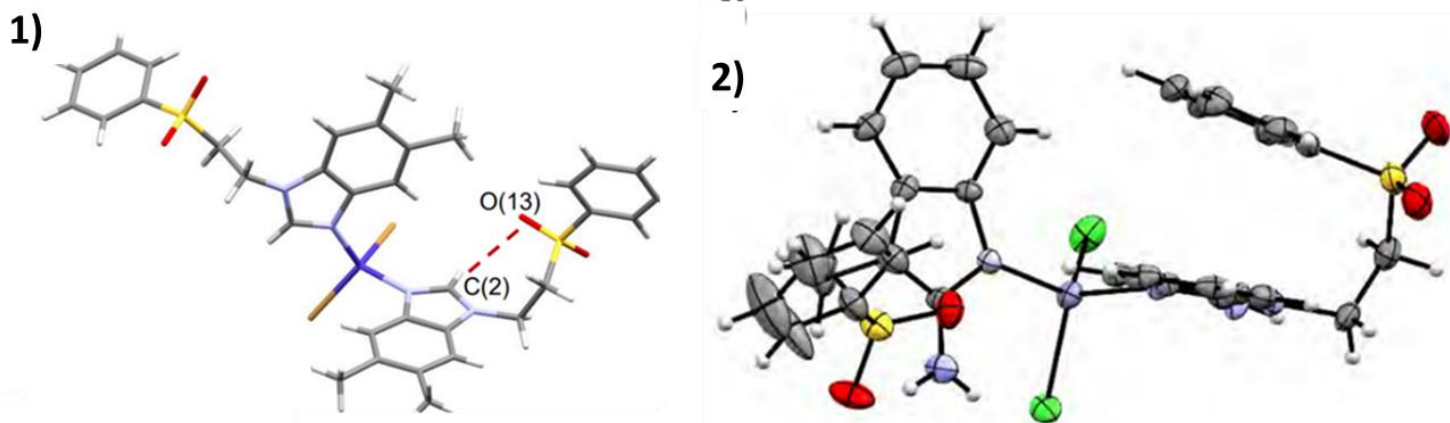


Figura 2.12. Compuestos de coordinación con los ligantes 2-mfsbz y sfabz. 1)  $[\text{Co}(\text{dmsbz})_2\text{Br}_2]$   
2)  $[\text{Zn}_2(2\text{-mfsbz})_2(\mu^2\text{-AcO})_4]$  3)  $[\text{Ni}(2\text{-afsbz})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

#### 2.4. Interacciones de par libre $\cdots\pi$

Las interacciones de par libre  $\pi$  son interacciones electrostáticas, recientemente, reconocidas como una asociación supramolecular presente en compuestos orgánicos e inorgánicos, así como en sistemas biológicos en estado sólido y en disolución. También se ha encontrado que están presentes en la estabilización de estructuras de ácidos nucleicos y proteínas<sup>[34-38]</sup>.

Egli y Gressner fueron los primeros en analizar varias estructuras cristalinas del ADN-Z, en donde proponen que la conformación se encuentra dada por interacciones de par libre  $\cdots\pi$ , que se dan entre el par libre de electrones del  $\text{O}_{40}$  de la citidina y el sistema  $\pi$  de la guanina<sup>[39-40]</sup>. Otro ejemplo en donde se han observado interacciones de par libre  $\cdots\pi$  en moléculas biológicas se presenta entre el oxígeno del agua y el sistema  $\pi$  del triptófano, que se encuentran en proteínas<sup>[41-42]</sup>.



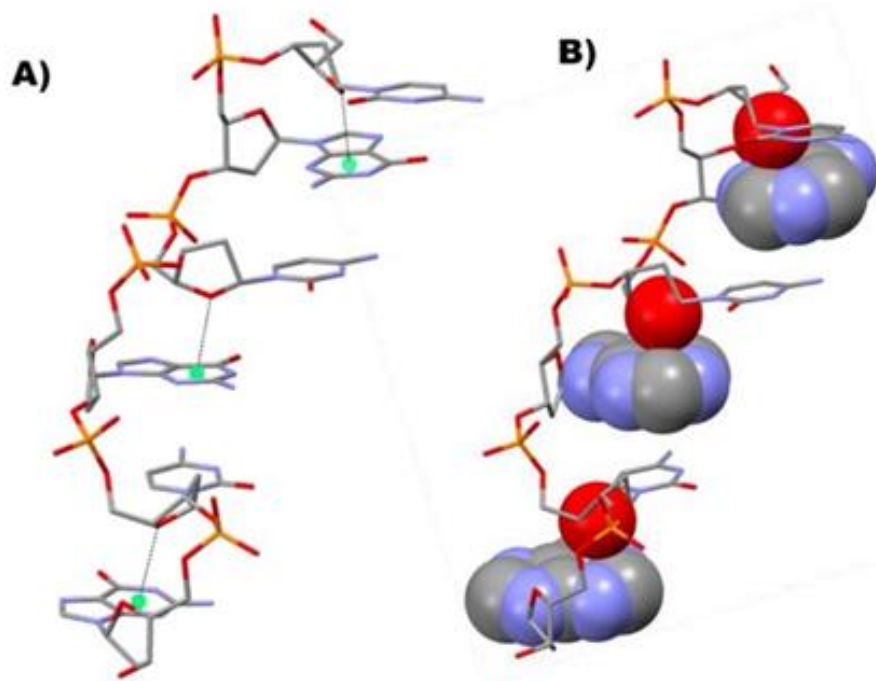


Figura 2.13. Estructura cristalina del DNA-Z y conformación spacefill en donde se observa la interacción de par libre... $\pi$ .

En el grupo de investigación, se ha encontrado que la interacción intramolecular de par libre... $\pi$  tiene un importante papel en la estabilización de compuestos de coordinación biológicamente activos. El ejemplo es un compuesto tetraédrico de cobre(II) de la fórmula  $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$  con un derivado sulfonado de imidazol, el cual, estabiliza dos conforméromos diferentes: un conforméromo cinético de color amarillo y un conforméromo termodinámico de color verde. La diferencia radica en la orientación de un ligante en el conforméromo termodinámico. Debido a que presenta una interacción bifurcada de par libre... $\pi$  entre el oxígeno de la sulfona y dos anillos imidazólicos del compuesto, generando una conformación cerrada para el ligante, a diferencia del compuesto cinético en donde ambos ligantes se encuentran en conformación abierta<sup>[43]</sup>.

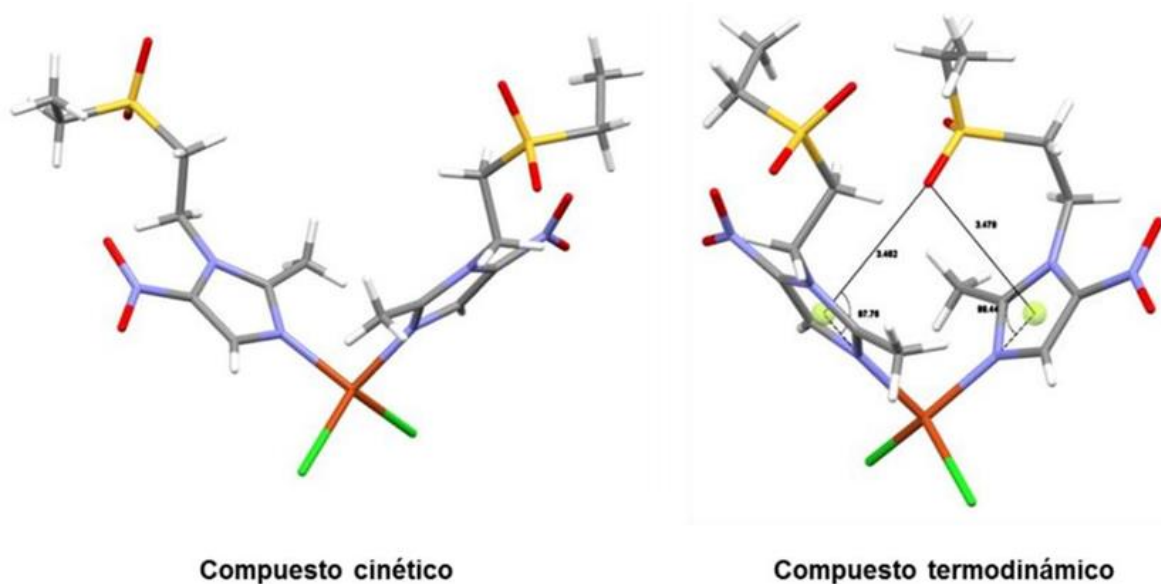


Figura 2.14. Estructura cristalina del conformero cinético y termodinámico del compuesto  $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$

Posteriormente, se realizaron estudios de la actividad biológica de ambos compuestos frente al helminto *Monogea dactyloiridae* en pargo flamenco. Los resultados indican que el producto cinético presentó una baja actividad ante el helminto, mientras que el producto termodinámico presentó una buena actividad biológica obteniendo un 93% de mortalidad del helminto<sup>[44]</sup>.

Con base en estos trabajos con derivados de bencimidazol sulfonados, se propuso la síntesis del ligante 1-((2-fenilsulfonil)etil)-1H-bencimidazol (fsbz) para investigar la influencia del grupo sulfona en la molécula de bencimidazol sin sustituyentes en la coordinación hacia iones metálicos de transición y en la estabilización de interacciones inter e intramoleculares no covalentes presentes en los compuestos obtenidos.

## 3. Objetivos

### 3.1 Objetivo general

Sintetizar el nuevo ligante 1-((2-fenilsulfonil)etil)-1H-bencimidazol y sus compuestos de coordinación con cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II), así como caracterizarlos por medio de técnicas espectroscópicas, analíticas y magnéticas para determinar su geometría e interacciones que establezcan los arreglos supramoleculares.

### 3.2 Objetivos particulares

- Determinar las condiciones de reacción para una óptima síntesis del nuevo ligante 1-((2-fenilsulfonil)etil)-1H-bencimidazol (fsbz) y sus compuestos de coordinación con cloruros, bromuros, acetatos y nitratos de los iones metálicos cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II).
- Caracterizar los compuestos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas, analíticas y magnéticas: análisis elemental, espectroscopía infrarroja, espectroscopía electrónica de UV-Vis-NIR, conductimetría, momento magnético y difracción de rayos X (en caso de obtener cristales aptos para el análisis).
- Estudiar la influencia del grupo sulfona y de los aniones empleados en la geometría del centro metálico y la estabilización de arreglos supramoleculares en las estructuras cristalinas.
- Analizar las interacciones inter e intramoleculares no covalentes que dan lugar a el arreglo supramolecular en las estructuras cristalinas.

## 4. Desarrollo experimental

### 4.1 Reactivos

Los reactivos y disolventes que se mencionan a continuación fueron utilizados sin previa purificación.

Los reactivos fenilvinilsulfona y bencimidazol fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. La base carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ) y las sales metálicas de  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CuBr_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ ,  $ZnBr_2$  y  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  fueron obtenidas de J.T. Baker, las sales de  $CoBr_2$ ,  $Cu(AcO_2)_2 \cdot H_2O$  y  $ZnCl_2$  fueron obtenidas de Aldrich y, finalmente, las sales de  $NiBr_2 \cdot 3H_2O$  y  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  se obtuvieron de Merk; todas ellas en grado analítico.

Los disolventes: acetato de etilo, acetona, etanol, acetonitrilo utilizados para la síntesis del ligante y los compuestos de coordinación, fueron obtenidos de J. T. Baker con grado analítico.

### 4.2 Instrumentación

La caracterización por análisis elemental, espectroscopía infrarroja, RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$  y difracción de rayos X en monocristal de los compuestos de coordinación obtenidos se llevó a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y la Industria (USAII).

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

A continuación, se describen las características de cada equipo utilizado:

- Analizador elemental

Los análisis elementales se llevaron a cabo utilizando un Analizador Elemental Perkin Elmer 2400 para CHNS usando cistina como compuesto de calibración.

- Espectrofotómetro de FTIR/FIR

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

- Difractómetro de rayos X

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

- Espectrofotómetro de reflectancia difusa

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

- Balanza de susceptibilidad magnética

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

- Conductividad eléctrica

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

- Resonancia magnética nuclear

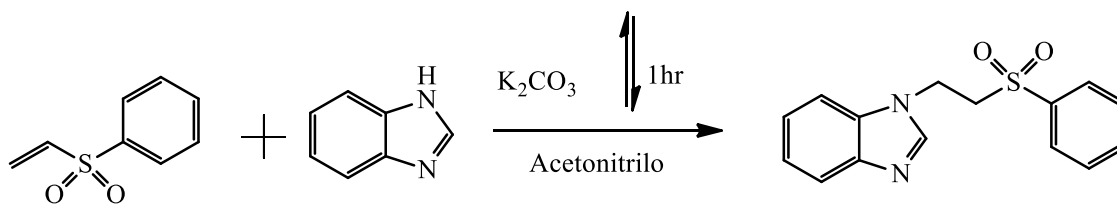
Los espectros de RMN tanto de  $^1\text{H}$  como de  $^{13}\text{C}$  se obtuvieron en un espectrómetro de RMN de 400 MHz (9.4 T), marca JEOL.

#### **4.3 Metodología para la síntesis del ligante fsbz**

Para la síntesis del ligante, 1-([2-fenilsulfonilo]etil)-1H-bencimidazol, que se nombrará fsbz; se siguió la metodología descrita por Groutas en 1993<sup>[46]</sup> en donde se describe una

reacción tipo de Michael con derivados de vinil sulfonados. La reacción se lleva a cabo debido a que el bencimidazol puede ser sustituido en el nitrógeno de la posición 1.

La síntesis se llevó a cabo como se muestra en el esquema 4.1, donde el bencimidazol actúa como nucleófilo, al cual, se le adiciona un compuesto  $\alpha\beta$ -insaturado como la fenilvinilsulfona, que al reaccionar pierde el doble enlace C=C del vinilo dando lugar a un enlace sencillo C-N. A esta reacción se le añade un base de  $K_2CO_3$  para llevar a cabo la deprotonación del bencimidazol y activar al nitrógeno para efectuar el ataque nucleofílico.



Esquema 4.1. Esquema de reacción para la obtención del ligante fsbz

Se pesaron 412.5 mg (3.49 mmol) de bencimidazol y se disolvieron con 20 mL de acetonitrilo caliente y se aplicó agitación hasta que se disuelva completamente. A esta disolución se le agregó 477 mg (3.49 mmol) carbonato de potasio disueltos en 5 mL de agua destilada. Posteriormente a la disolución se le agregan 587.2 mg (3.32 mmol) de fenilvinilsulfona disueltos en 20 mL de acetonitrilo. La disolución resultante se dejó en condiciones de reflujo con agitación. La reacción se siguió mediante una cromatografía de capa fina empleando como eluyente una mezcla de 70:30 hexano-acetato de etilo cada 10 minutos hasta notar la desaparición de fenilvinilsulfona con un RF de 70 para mostrar la aparición del producto a un RF de 40 teniendo un tiempo de reacción de 1 hora.

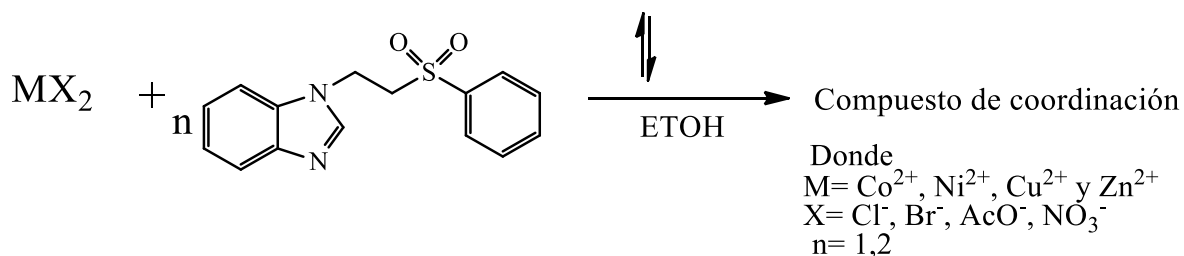
Una vez culminada la reacción, la disolución se trasvasó a un embudo de separación donde se le agregó 10 mL de una salmuera de  $NH_4Cl$  para realizar tres lavados con 15 mL de acetato de etilo. Se extrajo la fase de interés que fue la fase orgánica.

Una vez lavado, se agregaron aproximadamente 10 mg de sulfato de calcio para eliminar el agua presente. Esta disolución resultante se trasvasó a otro vaso de precipitado de 100 mL para evaporar el exceso de disolvente y se dejó evaporar las aguas madres a temperatura ambiente. Después de un día se obtuvieron cristales de color amarillo pálido

con un rendimiento del 95% (3.15 mmol, 0.903g), con un punto de fusión de (170-172)°C. Anal. Cal. para C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> C: 62.91%, H: 4.93%, N: 9.78%, S: 11.17%. Anal. Exp. C: 62.49%, H: 4.72%, N: 9.48%, S: 11.39%.

#### 4.4 Metodología general para la síntesis de los compuestos de coordinación

En el esquema 4.2 se muestra la metodología general para la obtención de compuestos de coordinación con los centros metálicos de Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>. Para encontrar las condiciones óptimas de reacción se hicieron reaccionar un equivalente de sal metálica con estequiometrías diferentes del ligante fsbz, así como empleando diferentes tiempos de reacción.



Esquema 4.12. Esquema general de reacción para síntesis de compuestos de coordinación.

#### 4.5 Síntesis para compuestos de coordinación

##### Compuestos de coordinación con Co<sup>2+</sup>

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

Se disolvieron 118.9 mg (0.5 mmol) de CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en 10 mL de etanol, con agitación. Posteriormente a la disolución se le agregaron 143.1 mg (0.5 mmol) del ligante fsbz disueltos en 20 mL de etanol. A esta disolución se le dejó en condiciones de reflujo durante 30 minutos, pasado este tiempo se observó un precipitado color azul marino que se filtró al vacío y se le realizaron 3 lavados con etanol frío. Para la cristalización se disolvieron 20 mg del compuesto en 10 mL de acetona y se dejó a evaporación lenta a temperatura ambiente obteniendo cristales en forma de rombo color azul marino aptos para su análisis por difracción de rayos X. Rendimiento: 80% (0.4 mmol, 280 mg) Anal. Cal. Para C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>CoN<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> C: 51.28%, H: 4.01%, N: 7.97%, S: 9.12%. Anal. Exp. C: 51.44%, H: 3.84%, N: 8.22%, S: 8.87%.

## **(2) [Co(fsbz)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]**

Se disolvieron 54.68 mg (0.25 mmol) de CoBr<sub>2</sub> en 10 mL de etanol, con agitación. Posteriormente a la disolución se le agregaron 143.1 mg (0.5 mmol) del ligante fsbz disueltos en 20 mL de etanol. Inmediatamente se observó la formación de un precipitado color azul y a la disolución se le dejó en agitación por 30 minutos, se filtró al vacío y se le realizaron 3 lavados con etanol frío obteniendo un rendimiento del 88% (0.22 mmol, 173.14 mg). Anal. Cal. Para C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>CoN<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> C: 45.76%, H: 3.07%, N: 7.11%, S: 8.14%. Anal. Exp. C: 45.85%, H: 3.31%, N: 7.33%, S: 7.62%.

## **(3) [Co(fsbz)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**

Se disolvieron 72.73 mg (0.25 mmol) de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en 10 mL de etanol, con agitación. Posteriormente a la disolución se le agregaron 143.1 mg (0.5 mmol) del ligante fsbz disueltos en 20 mL de etanol. Se dejó la disolución en condiciones de reflujo durante 2 horas, pasado este tiempo se observó la presencia de un precipitado azul marino que se filtró al vacío y se le realizaron 3 lavados con etanol frío obteniendo un rendimiento del 56% (0.14 mmol, 105.7 mg). Anal. Cal. Para C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>CoN<sub>6</sub>S<sub>2</sub>O<sub>10</sub> C: 47.68%, H: 3.73%, N: 9.12%, S: 8.48%. Anal. Exp. C: 47.88%, H: 3.21%, N: 9.35%, S: 9.00%.

## **(4) [Co(fsbz)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**

Se disolvieron 72.73 mg (0.25 mmol) de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en 10 mL de etanol, con agitación. Posteriormente a la disolución se le agregaron 235.12 mg (1 mmol) del ligante fsbz disueltos en 20 mL de etanol. Se dejó la disolución en condiciones de reflujo durante 4 horas, pasado este tiempo se observó la presencia de un precipitado color morado que se filtró al vacío y se le realizaron 3 lavados con etanol frío obteniendo un rendimiento del 82% (0.20 mmol, 213.4 mg). Anal. Cal. Para C<sub>45</sub>H<sub>42</sub>CoN<sub>8</sub>S<sub>2</sub>O<sub>12</sub> C: 51.87%, H: 4.06%, N: 10.75%, S: 9.23%. Anal. Exp. C: 51.13%, H: 3.76%, N: 10.7%, S: 8.72%. **(5)**

## **[Co(fsbz)<sub>2</sub>(AcO)<sub>2</sub>]·2.5H<sub>2</sub>O**

Se disolvieron 62.27 mg (0.25 mmol) de Co(AcO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O en 10 mL de etanol, con agitación. Posteriormente a la disolución se le agregaron 143.1 mg (0.5 mmol) del ligante fsbz disueltos en 20 mL de etanol. Se dejó la disolución en condiciones de reflujo durante 2



horas, pasado este tiempo se observó la presencia de un precipitado azul marino que se filtró al vacío y se le realizaron 3 lavados con etanol frío obteniendo un rendimiento del 69% (0.17 mmol, 136.63 mg). Anal. Cal. Para  $C_{34}H_{34}CoN_6S_2O_8$  C: 51.53%, H: 4.05%, N: 8.00%, S: 8.07%. Anal. Exp. C: 51.03%, H: 3.32%, N: 7.70%, S: 8.5%.

### **Compuestos de coordinación con $Ni^{2+}$**

#### **(6) $[Ni(fsbz)_2Cl_2]$**

Se disolvieron 59.39 mg (0.25 mmol) de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  en 10 mL de etanol, con agitación. Posteriormente a la disolución se le agregaron 143.1 mg (0.5 mmol) del ligante fsbz disueltos en 20 mL de etanol. Se dejó la disolución en condiciones de reflujo durante 2 hora, pasado este tiempo se observó la presencia de un precipitado morado que se filtró al vacío y se le realizaron 3 lavados con etanol frío obteniendo un rendimiento del 83% (0.2 mmol, 145 mg). Anal. Cal. Para  $C_{30}H_{28}NiN_4S_2O_4Cl_2$  C: 51.30%, H: 4.01%, N: 7.97%, S: 9.13%. Anal. Exp. C: 51.23%, H: 3.43%, N: 8.18%, S: 8.46%.

#### **(7) $[Ni(fsbz)_4Br]Br$**

Se disolvieron 63.18 mg (0.25 mmol) de  $NiBr_2 \cdot 3H_2O$  en 10 mL de etanol, con agitación. Posteriormente a la disolución se le agregaron 143.1 mg (0.5 mmol) del ligante fsbz disueltos en 20 mL de etanol. A esta disolución se le dejó en condiciones de reflujo durante 30 minutos, pasado este tiempo se observó una disolución verde, a la cual se eliminó el exceso de disolvente obteniendo un polvo verde que se filtró al vacío y se le realizaron 3 lavados con etanol frío. Para la cristalización se disolvieron 20 mg del compuesto en 10 mL de acetonitrilo y se dejó a evaporación lenta a temperatura ambiente obteniendo cristales en forma de cubos color verde esmeralda aptos para su análisis por difracción de rayos X con un rendimiento del 52% (0.14 mmol, 190.45 mg). Anal. Cal. Para  $C_{50}H_{56}NiN_8S_2O_8Br_2$  C: 52.83%, H: 4.13%, N: 8.21%, S: 9.4%. Anal. Exp. C: 52.94%, H: 4.52%, N: 8.35%, S: 9.35%.

## Compuestos de coordinación con Cu<sup>2+</sup>

### (8) [Cu(fsbz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O

Se disolvieron 42.65 mg (0.25 mmol) de CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O en 10 mL de etanol, con agitación. Posteriormente a la disolución se le agregaron 143.1 mg (0.5 mmol) del ligante fsbz disueltos en 20 mL de etanol. Se dejó la disolución en condiciones de reflujo durante 4 horas, pasado este tiempo se observó la presencia de un precipitado verde que se filtró al vacío y se le realizaron 3 lavados con etanol frío obteniendo un rendimiento del 63% (0.15mmol, 111.35 mg). Anal. Cal. Para C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>CuN<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> C: 49.79%, H: 4.18%, N: 7.74%, S: 8.84%. Anal. Exp. C: 50.1%, H: 3.78%, N: 7.96%, S: 8.36%.

### (9) [Cu<sub>4</sub>(fsbz)<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-Cl<sub>6</sub>)(μ<sup>4</sup>-O)]

Se disolvieron 42.65 mg (0.25 mmol) de CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O en 10 mL de etanol, con agitación. Posteriormente a la disolución se le agregaron 143.1 mg (0.5 mmol) del ligante fsbz disueltos en 20 mL de etanol. A esta disolución se le dejó en agitación durante 30 minutos, pasado este tiempo se observó una disolución amarillo, a la cual se eliminó el exceso de disolvente obteniendo un polvo amarillo que se filtró al vacío y se le realizaron 3 lavados con etanol frío obteniendo un rendimiento del 34% (0.17 mmol, 179.45 mg). Anal. Cal. Para C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>Cu<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub> C: 44.25%, H: 3.46%, N: 6.88%, S: 7.87%. Anal. Exp. C: 44.72%, H: 3.26%, N: 7.32%, S: 7.38%.

### (10) [Cu<sub>4</sub>(fsbz)<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-Br<sub>6</sub>)(μ<sup>4</sup>-O)]

Se disolvieron 49.36 mg (0.25 mmol) de CuBr<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O en 10 mL de etanol, con agitación. Posteriormente a la disolución se le agregaron 143.1 mg (0.5 mmol) del ligante fsbz disueltos en 20 mL de etanol. Se dejó la disolución en condiciones de reflujo durante 2 horas, pasado este tiempo se observó la presencia de un precipitado color café que se filtró al vacío y se le realizaron 3 lavados con etanol frío. Para la cristalización se disolvieron 20 mg del compuesto en 10 mL de acetonitrilo y se dejó a evaporación lenta a temperatura ambiente obteniendo cristales en forma de prismas rectangulares color café aptos para su análisis por difracción de rayos X con un rendimiento de 86% (0.21 mmol,

284.23 mg). Anal. Cal. Para  $C_{30}H_{28}Cu_4N_4S_2O_5Br_6$  C: 27.24%, H: 2.1%, N: 4.43%, S: 6.04%. Anal. Exp. C: 27.41%, H: 2.56%, N: 4.81%, S: 6.93%.

### **(11) $[Cu(fsbz)_2(NO_3)_2] \cdot 2H_2O$**

Se disolvieron 46.89 mg (0.25 mmol) de  $Co(NO_3)_2$  en 10 mL de etanol, con agitación. Posteriormente a la disolución se le agregaron 143.1 mg (0.5 mmol) del ligante fsbz disueltos en 20 mL de etanol. Se dejó la disolución en condiciones de reflujo durante 3 horas, pasado este tiempo se observó la presencia de un precipitado verde pálido que se filtró al vacío y se le realizaron 3 lavados con etanol frío obteniendo un rendimiento del 67% (0.16 mmol, 131.48 mg). Anal. Cal. Para  $C_{30}H_{32}CuN_5S_2O_{11}$  C: 45.25%, H: 4.05%, N: 10.55%, S: 8.05%. Anal. Exp. C: 45.24%, H: 3.35%, N: 10.18%, S: 8.89%.

### **(12) $[Cu_2(fsbz)_2(\mu^2-AcO)_4]$**

Se disolvieron 49.9 mg (0.25 mmol) de  $Cu(AcO)_2 \cdot H_2O$  en 10 mL de etanol, con agitación. Posteriormente a la disolución se le agregaron 143.1 mg (0.5 mmol) del ligante fsbz disueltos en 20 mL de etanol. Se dejó la disolución en condiciones de reflujo durante 4 horas, pasado este tiempo se observó la presencia de un precipitado color amarillo que se filtró al vacío y se le realizaron 3 lavados con etanol frío. Para la cristalización se disolvieron 20 mg del compuesto en 10 mL de etanol y se dejó a evaporación lenta a temperatura ambiente obteniendo cristales de forma de prismas cuadrados color amarillo aptos para su análisis por difracción de rayos X con un rendimiento del 42% (0.10 mmol, 98.07 mg). Anal. Cal. Para  $C_{38}H_{40}Cu_2N_4S_2O_{12}$  C: 48.76%, H: 4.3%, N: 5.98%, S: 6.85%. Anal. Exp. C: 49.02%, H: 4.45%, N: 6.65%, S: 7.32%.

## **Compuestos de coordinación con $Zn^{2+}$**

### **(13) $[Zn(fsbz)_2Cl_2]$**

Se disolvieron 34.07 mg (0.25 mmol) de  $ZnCl_2$  en 10 mL de etanol, con agitación. Posteriormente a la disolución se le agregaron 143.1 mg (0.5 mmol) del ligante fsbz disueltos en 20 mL de etanol. Se dejó la disolución en condiciones de reflujo durante 2

horas, obteniendo un precipitado color marfil que se filtró al vacío y se le realizaron 3 lavados con etanol frío obteniendo un rendimiento del 76% (0.19 mmol, 134.65 mg). ). Anal. Cal. Para  $C_{30}H_{28}ZnN_4S_2O_4Cl_2$  C: 49.88%, H: 4.17%, N: 8.72%, S: 7.66%. Anal. Exp. C: 49.72%, H: 3.85%, N: 8.83%, S: 8.32%.

#### **(14) $[Zn(fsbz)_2Br_2]$**

Se disolvieron 56.29 mg (0.25 mmol) de  $ZnCl_2$  en 10 mL de etanol, con agitación. Posteriormente a la disolución se le agregaron 143.1 mg (0.5 mmol) del ligante fsbz disueltos en 20 mL de etanol. Se dejó la disolución en condiciones de reflujo durante 2 horas, pasado este tiempo se observó la presencia de un precipitado blanco que se filtró al vacío y se le realizaron 3 lavados con etanol frío obteniendo un rendimiento del 81% (0.20 mmol, 159.54 mg). Anal. Cal. Para  $C_{30}H_{28}ZnN_4S_2O_4Br_2$  C: 45.15%, H: 3.53%, N: 7.02%, S: 8.03%. Anal. Exp. C: 45.7%, H: 3.51%, N: 7.14%, S: 8.11%.

#### **(15) $[Zn(fsbz)_3(NO_3)_2]$**

Se disolvieron 74.34 mg (0.25 mmol) de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  en 10 mL de etanol, con agitación. Posteriormente a la disolución se le agregaron 143.1 mg (0.5 mmol) del ligante fsbz disueltos en 20 mL de etanol. Se dejó la disolución en condiciones de reflujo durante 2 horas, pasado este tiempo se observó la presencia de un precipitado color blanco marfil que se filtró al vacío y se le realizaron 3 lavados con etanol frío obteniendo un rendimiento del 78% (0.19 mmol, 199.12 mg). Anal. Cal. Para  $C_{45}H_{42}ZnN_8S_2O_{12}$  C: 50.67%, H: 4.15%, N: 9.5%, S: 9.02%. Anal. Exp. C: 50.42%, H: 3.88%, N: 9.35%, S: 8.35%.

#### **(16) $[Zn(fsbz)_2(AcO)_2] \cdot 3H_2O$**

Se disolvieron 54.87 mg (0.25 mmol) de  $Zn(AcO)_2$  en 10 mL de etanol, con agitación. Posteriormente a la disolución se le agregaron 143.1 mg (0.5 mmol) del ligante fsbz disueltos en 20 mL de etanol. Se dejó la disolución en condiciones de reflujo durante 2 horas, pasado este tiempo se observó la presencia de un precipitado color blanco marfil que se filtró al vacío y se le realizaron 3 lavados con etanol frío obteniendo un rendimiento del 79% (0.19 mmol, 143.58 mg). Anal. Cal. Para  $C_{34}H_{40}ZnN_4S_2O_{11}$  C: 49.92%, H: 4.35%, N: 8.85%, S: 7.92%. Anal. Exp. C: 49.88%, H: 3.85%, N: 8.72%, S: 7.66%.

## 5. Resultados y discusión

### 5.1 Caracterización del ligante 1-([2-fenilsulfonilo]etil)-1H-bencimidazol (fsbz)

El ligante se obtuvo mediante una reacción de adición de Michael entre el bencimidazol y la fenil vinil sulfona en medio básico (esquema 4.1), obteniendo un polvo color amarillo pálido con un rendimiento del 95%, de punto de fusión de 130-132°C y masa molecular de 286 g/mol.

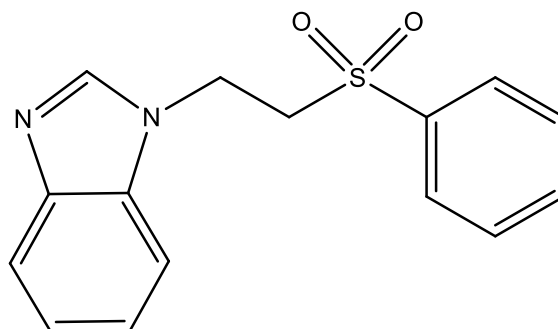


Figura 5.1. Estructura del ligante fsbz

#### 5.1.1 Análisis elemental y espectroscopía de infrarrojo del ligante fsbz

En la tabla 5.1.1 se presentan los valores del porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre tanto experimental como calculado; indicando que la fórmula mínima propuesta para el ligante  $C_{15}H_{14}N_2SO_2$  es correcta.

Tabla 5.1 Análisis elemental del ligante fsbz

| Elemento | %C Cal/Exp  | %H Cal/Exp | %N Cal/Exp | %S Cal/Exp  |
|----------|-------------|------------|------------|-------------|
| Ligante  | 62.91/62.49 | 4.93/4.72  | 9.78/9.48  | 11.17/11.39 |

En la figura 5.2 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido para el ligante fsbz. Las bandas representativas del ligante son las correspondientes al anillo imidazólico  $\nu(C=N)$  se encuentran en  $1493\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(C=C)$  en  $1585\text{ cm}^{-1}$ , así como las bandas características del grupo sulfona  $\nu_s(SO_2)$  en  $1300\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{as}(SO_2)$  en  $1137\text{ cm}^{-1}$ . Se muestra el espectro en la región de  $1000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ . El espectro completo se incluyó en los anexos.

En el espectro también se pueden observar vibraciones pertenecientes a grupos aromáticos entre  $3000$  y  $3100\text{ cm}^{-1}$  que se confirman con las vibraciones de sobre tonos aromáticos que se encuentran entre  $1700$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, también se

encuentran presentes las vibraciones de metilos y metilenos localizadas entre 2800 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  que se pueden confirmar con las bandas de 1460 y 1382  $\text{cm}^{-1}$

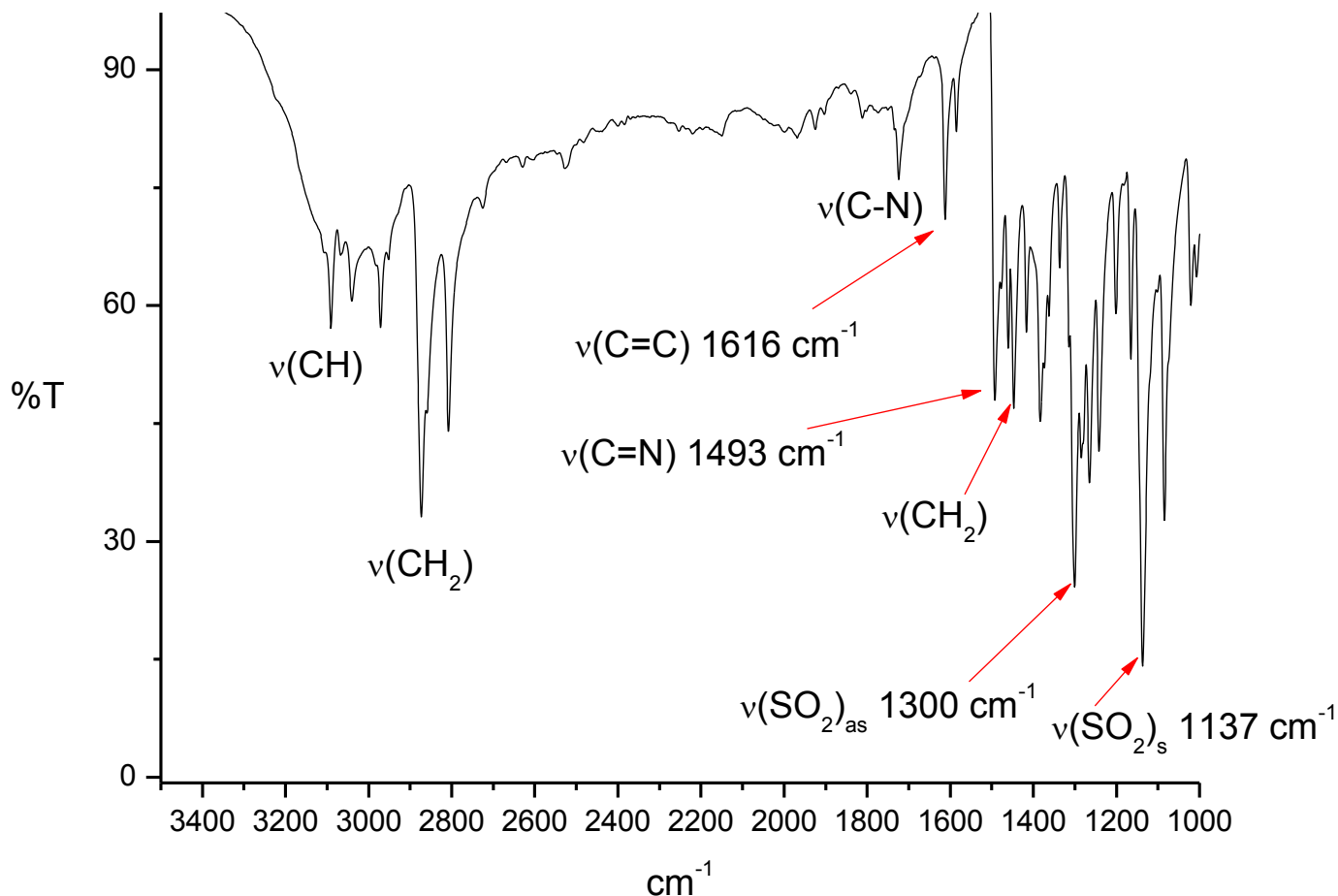


Figura 5.2 Espectro de infrarrojo del ligante fsbz

### 5.1.2 Resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ del ligante fsbz

Se realizó el estudio de resonancia magnética nuclear. El espectro se muestra en la figura 5.4, se empleó acetonitrilo deuterado ( $\text{MeCN-D}_3$ ) como disolvente. En la tabla 5.2 se incluyen las designaciones y desplazamientos químicos del fsbz.

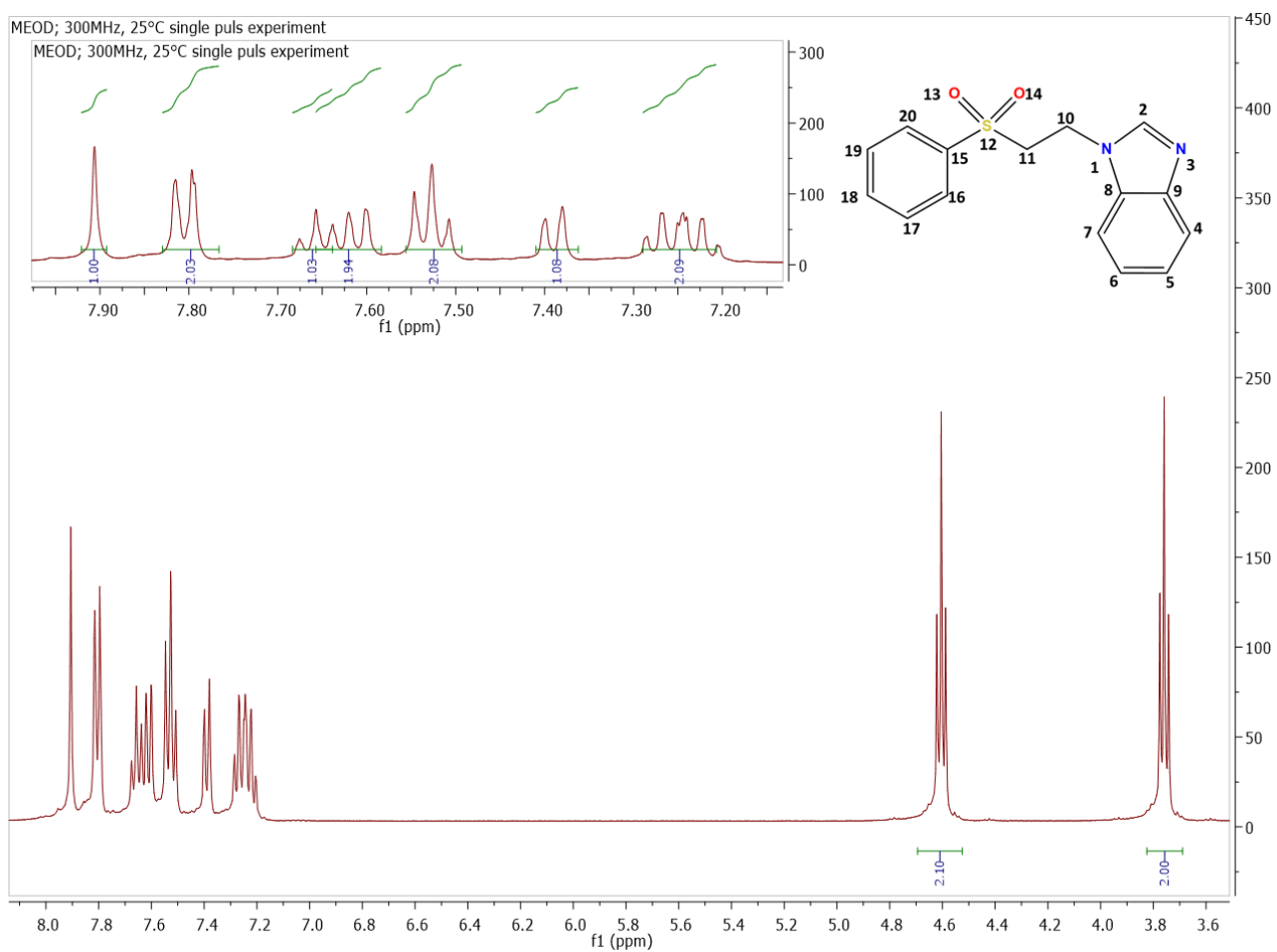


Figura 5.4 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CD}_3\text{CN}$  del fsbz

Tabla 5.2 Desplazamientos químicos (ppm) de  $^1\text{H}$  en  $\text{CD}_3\text{CN}$  del fsbz

| Átomos asignados         | ppm  | Multiplicidad | Integración |
|--------------------------|------|---------------|-------------|
| $\delta\text{H}_2$       | 7.9  | s             | 1           |
| $\delta\text{H}_4$       | 7.68 | d             | 1.06        |
| $\delta\text{H}_{5,6}$   | 7.24 | m             | 2.08        |
| $\delta\text{H}_7$       | 7.39 | d             | 1.01        |
| $\delta\text{H}_{10}$    | 3,76 | t             | 2           |
| $\delta\text{H}_{11}$    | 4.6  | t             | 2.01        |
| $\delta\text{H}_{16,20}$ | 7.8  | d             | 1.98        |
| $\delta\text{H}_{17,19}$ | 7.63 | m             | 1.72        |
| $\delta\text{H}_{18}$    | 7.52 | t             | 1.04        |

En el espectro se muestran dos señales de triplete con un desplazamiento químico de 3.76 y 4.6 ppm, correspondientes a los hidrógenos de cadenas alifáticas en posición 10 y 11 respectivamente. El hidrógeno 11 se encuentra a mayores partes por millón que el carbono 10 debido a que el grupo sulfona genera un mayor efecto de desprotección sobre el hidrógeno desplazándolo a mayor frecuencia.

En la región de los hidrógenos aromáticos observamos 7 señales. Se aprecia que los hidrógenos 4 y 7 presentan un ambiente químico diferente, debido a que los vecinos del hidrógeno 4 provocan un mayor desplazamiento químico que el hidrógeno en posición 7. Dichas señales presentan un desplazamiento químico de 7.68 ppm para el hidrógeno en posición 4, mientras que para el hidrógeno en posición 7 se observa una señal de doblete en 7.39 ppm.

En la posición 2 de la molécula de fsbz, se encuentra un hidrógeno cuya señal es un singulete observado a 7.9 ppm, la cual se encuentra con un mayor desplazamiento debido a que sus dos átomos vecinos son nitrógenos que genera un efecto de desprotección mayor a cualquier hidrógeno de la molécula.

Adicionalmente se realizó la RMN  $^{13}\text{C}$  en disolución con  $\text{CD}_3\text{CN}$ . El espectro ese encuentra en la figura 5.5 y las asignaciones para cada átomo de carbono en la tabla 5.3. Se encontraron 12 señales de carbono, donde 2 son señales de carbonos alifáticos, 9 señales pertenecen a carbonos aromáticos y una señal correspondiente al disolvente utilizado.



Tabla 5.3 Desplazamientos químicos (ppm) de  $^{13}\text{C}$  del fsbz en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

| Átomos asignados                         | Desplazamiento químico (ppm) |
|--|------------------------------|
| <b>C(2)</b>                              | 143.9                        |
| <b>C(4), C(7)</b>                        | 119.23                       |
| <b>C(5), C(6)</b>                        | 110.97                       |
| <b><math>\text{CD}_3\text{CN}</math></b> | 117.63                       |
| <b>C(8)</b>                              | 129.6                        |
| <b>C(9)</b>                              | 134.25                       |
| <b>C(10)</b>                             | 54.32                        |
| <b>C(11)</b>                             | 38.75                        |
| <b>C(15)</b>                             | 139.2                        |
| <b>C(16), C(20)</b>                      | 122.2                        |
| <b>C(17), C(19)</b>                      | 123                          |
| <b>C(18)</b>                             | 127.8                        |

Los carbonos que presentan menor desplazamiento químico son el C(10) y C(11), al ser carbonos alifáticos, siendo el C(11) el que se encuentra a mayores ppm debido a que su vecino es el azufre de un grupo sulfona. La señal con mayor intensidad a 117.63 ppm corresponde al disolvente, ya que es la señal esperada para el acetonitrilo por parte del enlace CN.

En el intervalo entre 110 y 145 ppm se encuentran las señales pertenecientes a carbonos aromáticos, siendo el C(2) (143.91 ppm) el mayor desplazado por el efecto de los nitrógenos unidos a él. Las señales pertenecientes al benceno que se encuentra unido a la sulfona aparecen en: 122.2 ppm (C16 y C20), 123 ppm (C17 y C19), 127.8 ppm (C18) y 139.2 ppm (C15).

Para las señales del anillo de bencimidazol, la señal que se encuentra a menores ppm es la que corresponde a los C5 y C6 encontrándola a 110.23 ppm. Las señales de los carbonos 9 y 8 son diferentes ya que tienen diferente ambiente químico puesto que el C8 su vecino es un nitrógeno sustituido y su señal se encuentra a 129.6 ppm, el C9 tiene como átomo vecino a un nitrógeno con una doble ligadura presentando una señal a 134.25 ppm.

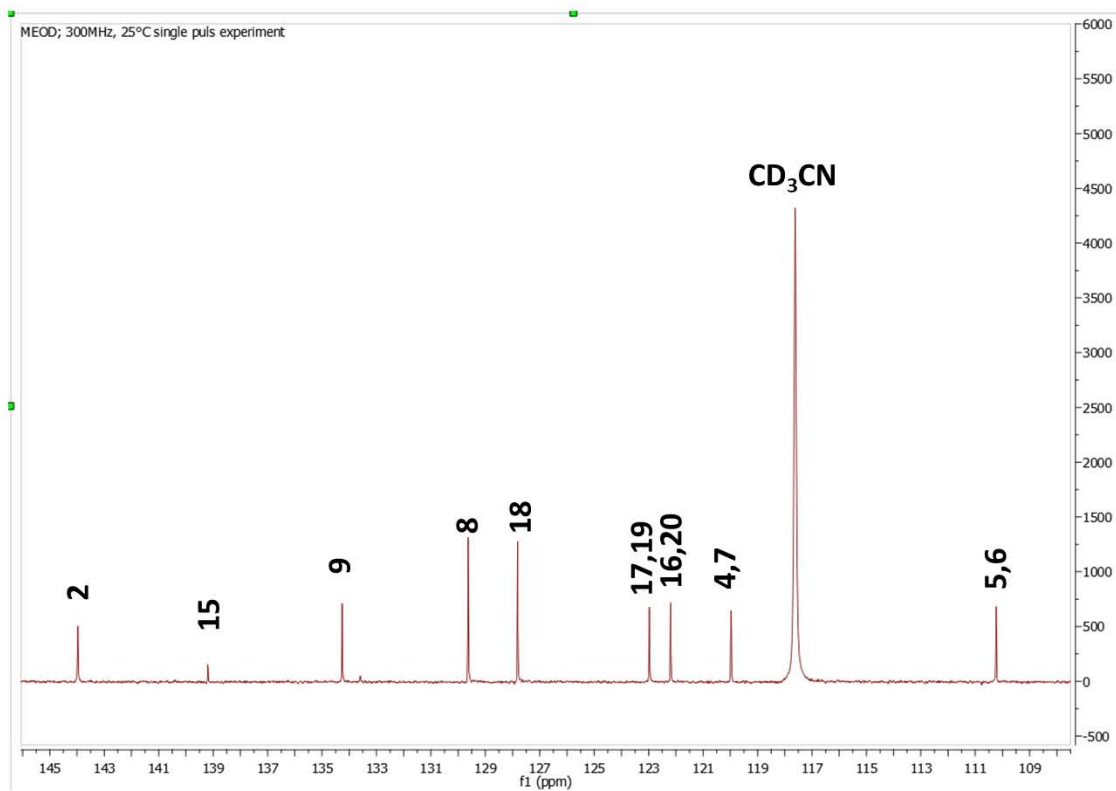
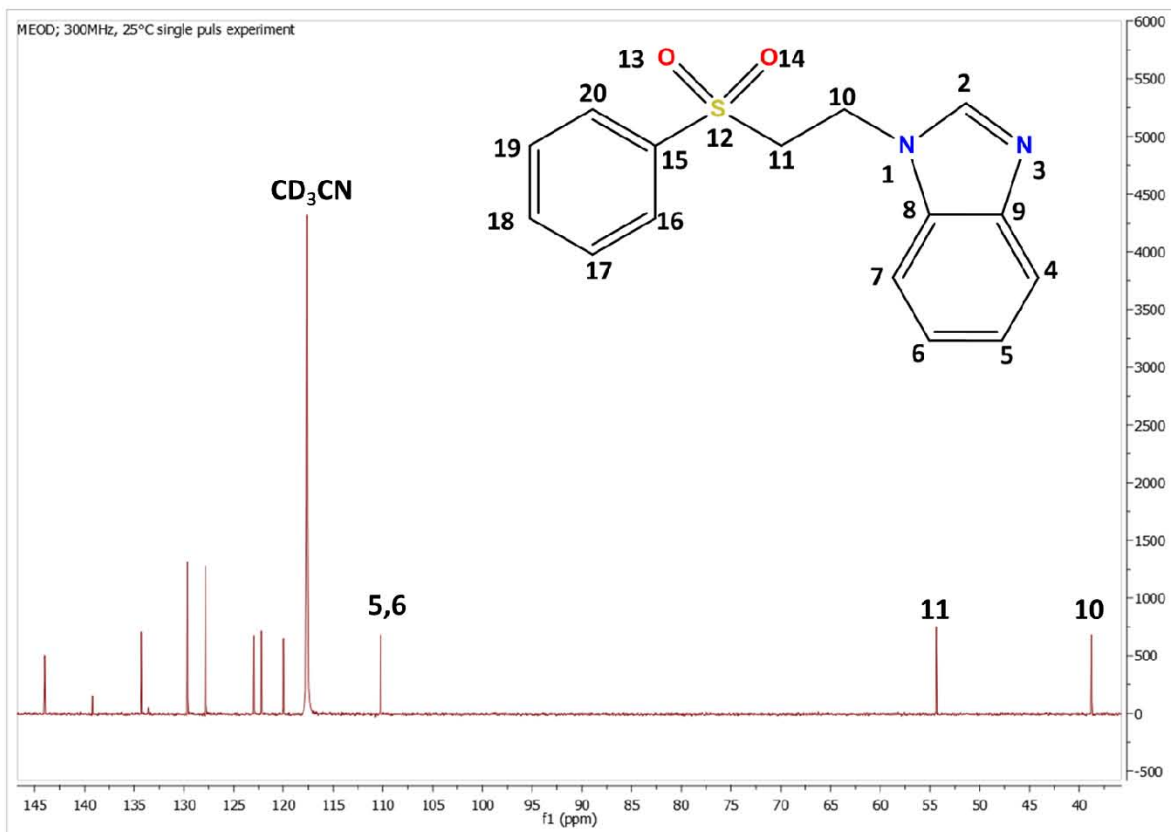


Figura 5.5. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C en CD<sub>3</sub>CN de fsbz

### 5.1.5 Difracción de rayos X en monocristal del ligante fsbz

Se obtuvieron cristales del ligante fsbz aptos para la difracción de rayos X de monocristal, a partir de la evaporación lenta de las aguas madres de reacción de acetato de etilo. La estructura del ligante fsbz se muestra en la figura 5.6, la cual presentó un grupo espacial  $P2_1/C$ . Los datos cristalográficos se encuentran en la sección de anexos.

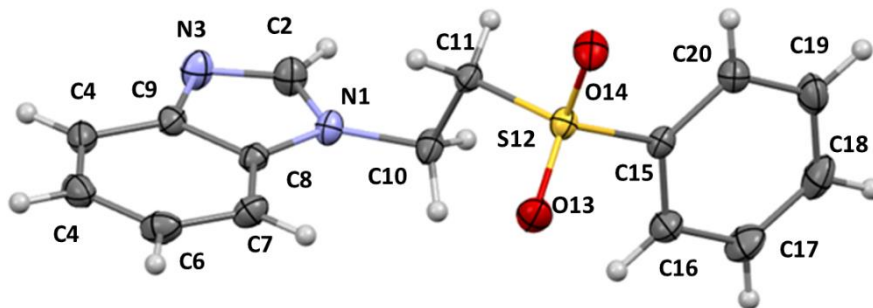


Figura 5.6 Diagrama de ORTEP al 50% de probabilidad del ligante fsbz

El ligante muestra una conformación abierta y en la celda unitaria, se encuentran 4 moléculas de fsbz que al repetir genera el arreglo cristalino. Se observan interacciones intermoleculares de apilamiento  $\pi \cdots \pi$  de tipo borde-cara entre anillos de benceno que se encuentran unidos a la sulfona con una distancia de 3.62 Å y un ángulo de  $90^\circ$  como se muestra en la figura 5.7.

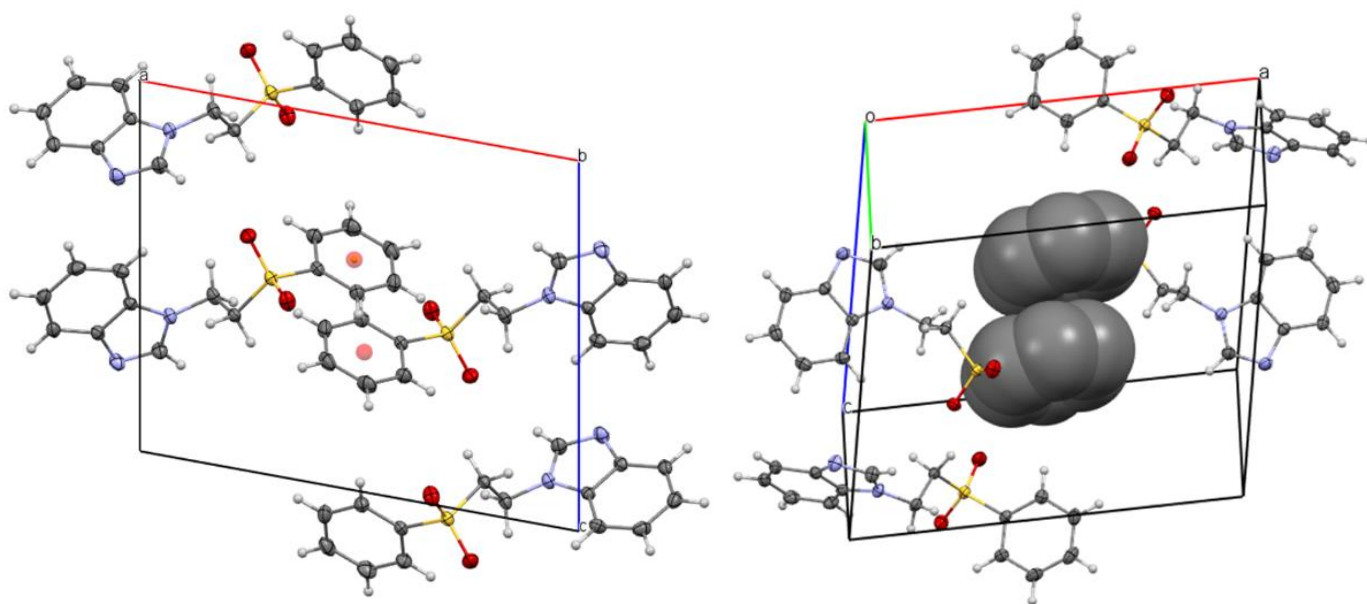


Figura 5.7 Celda unitaria del ligante fsbz e interacción  $\pi \cdots \pi$  entre anillos de benceno de la fenil sulfona.

Adicionalmente se presenta una interacción intermolecular de tipo  $H\cdots\pi$ , entre el hidrógeno en posición 2 del anillo imidazólico y el centroide perteneciente al anillo de benceno del bencimidazol con una distancia de 2.7 Å y un ángulo de 144°, siendo una interacción de fuerza media<sup>[1]</sup>.



Figura 5.8 Interacción intermolecular  $H\cdots\pi$  del ligante fsbz en la red cristalina.

La molécula también presenta interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno, en donde un oxígeno de la sulfona actúa como un aceptor en un puente de hidrógeno bifurcado entre dos hidrógenos de dos moléculas vecinas. La primera interacción se da entre un hidrógeno del anillo de benceno que está unido al grupo sulfona  $CH18A\cdots O13$ , con una distancia de 2.63 Å y ángulo de 148°. La segunda interacción ocurre en el hidrógeno de metileno del ligante fsbz,  $CH11B\cdots O13$ , con una distancia de 2.47 Å y un ángulo de 154°. Este puente de hidrógeno bifurcado se presenta en la figura 5.9.

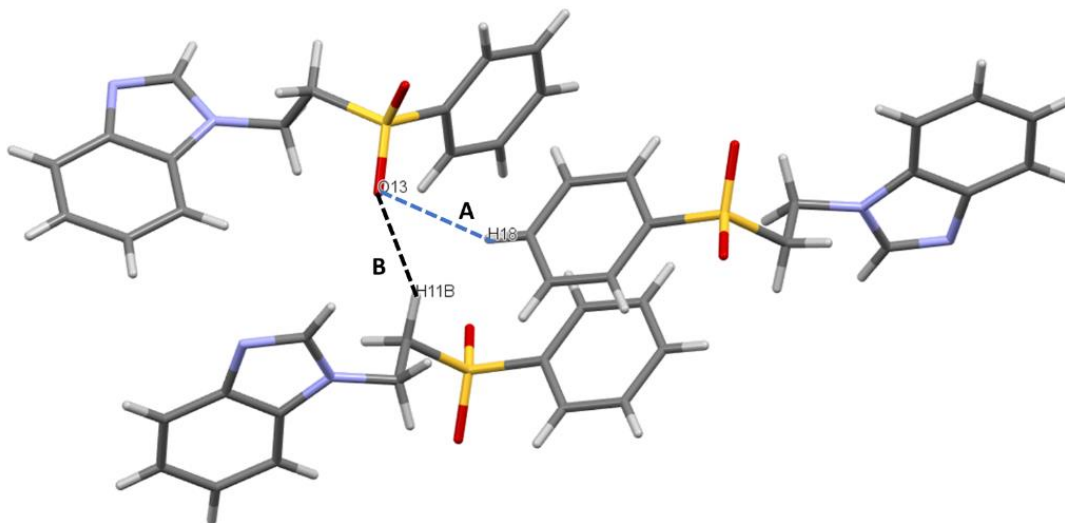


Figura 5.9 Puente de oxígeno bifurcado del O13 de la sulfona: A) Interacción  $CH18A\cdots O13$  B)  $CH11B\cdots O13$

En el eje A se puede observar la asociación de dos moléculas de fsbz alternadas, generando un arreglo de caja en donde los anillos aromáticos se encuentran orientados al centro de las dos moléculas. El arreglo se mantiene por la interacción de apilamiento  $\pi \cdots \pi$  entre los anillos de fenilo que están unidos al grupo sulfonilo con una distancia de 3.6 Å.

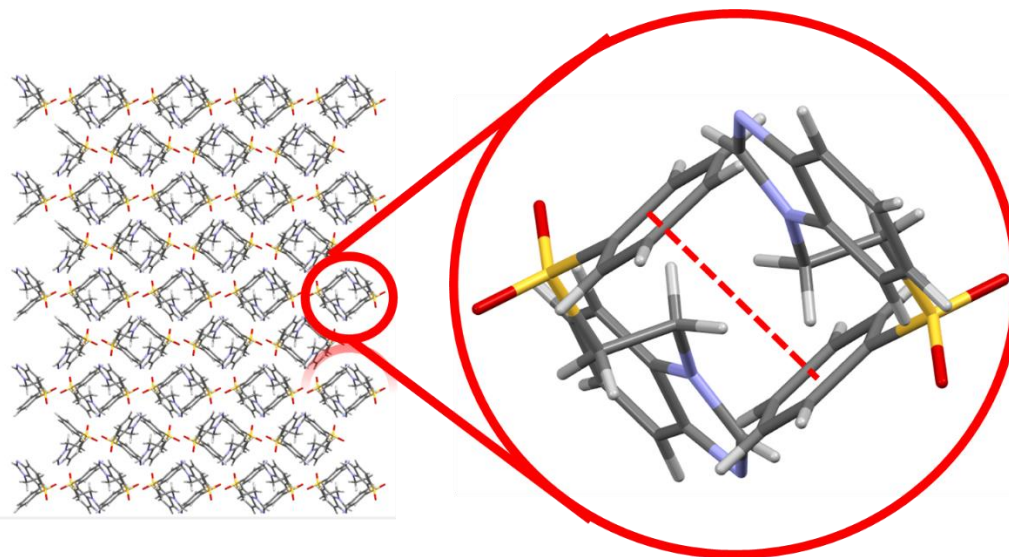


Figura 5.10 Arreglo de caja estabilizado generado por interacciones de apilamiento  $\pi \cdots \pi$  sobre el eje A. En el eje B se observa un arreglo en dos dimensiones tipo zigzag debido a las interacciones de puente de hidrógeno por parte del oxígeno del grupo sulfona con dos moléculas vecinas, favoreciendo la interacción  $\pi \cdots \pi$  entre anillos de bencimidazol, dando lugar a una capa hidrofóbica como se muestra en la figura 5.11.

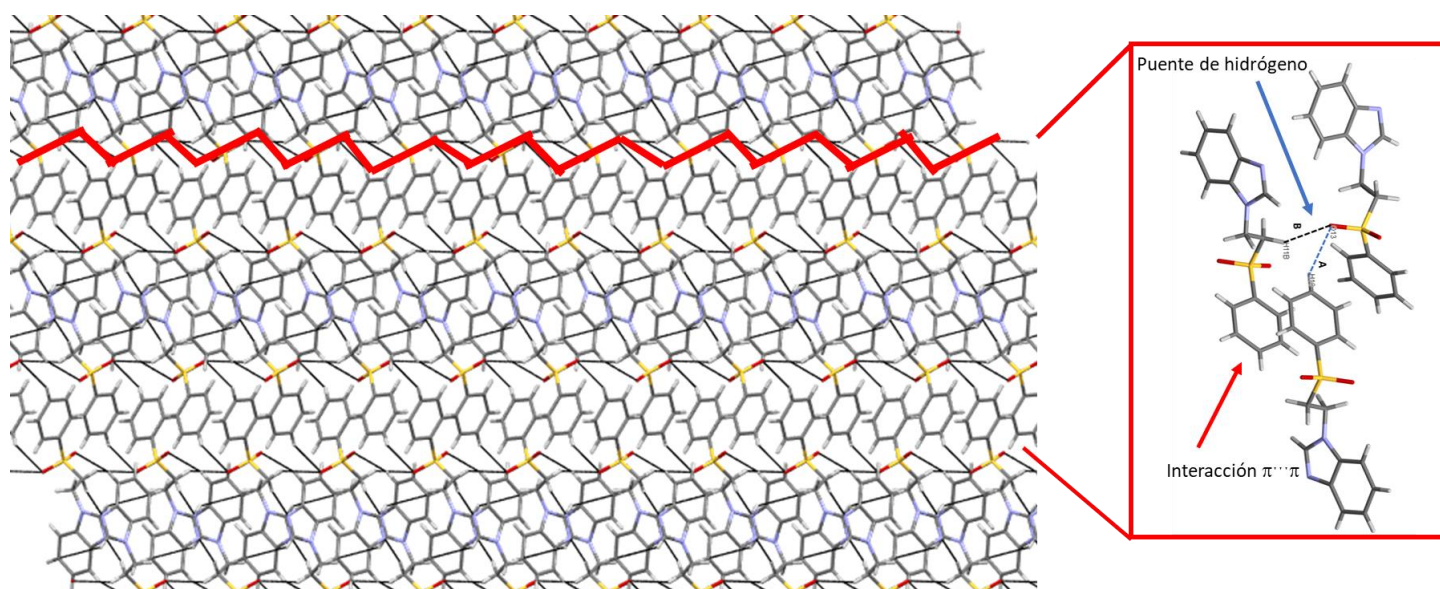
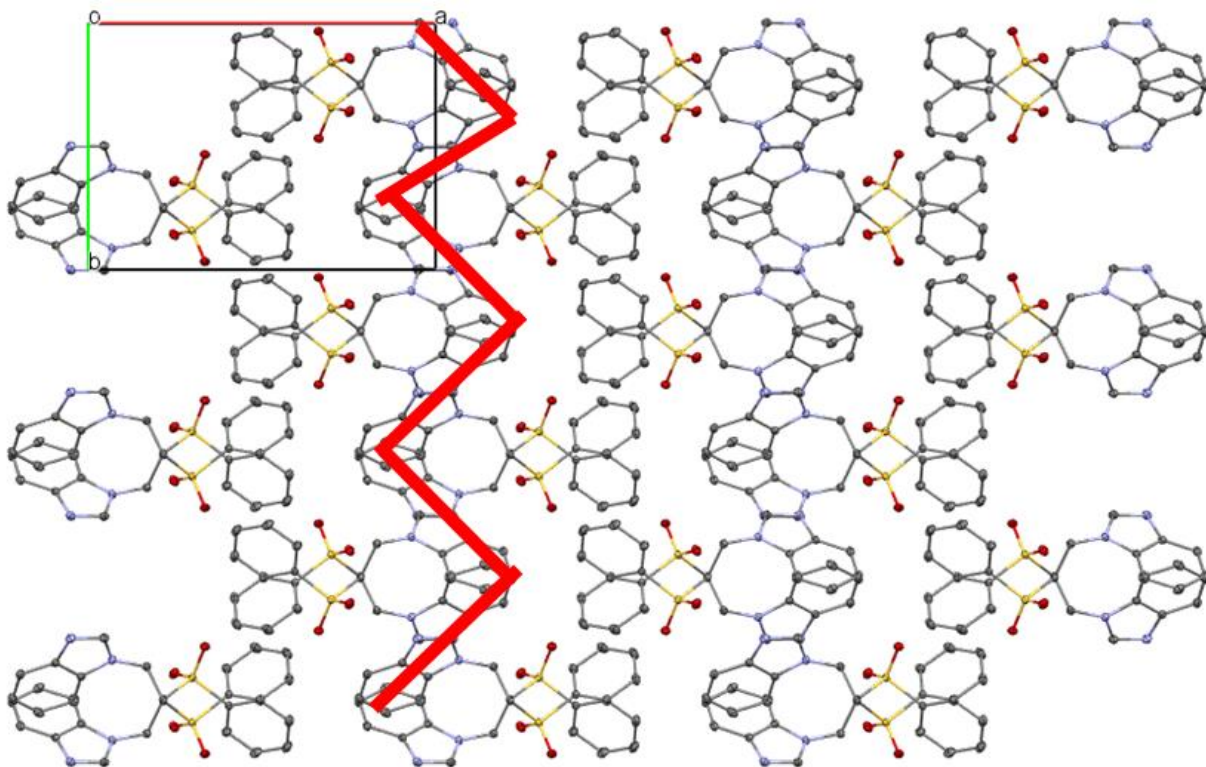


Figura 5.11. Arreglo supramolecular de dos dimensiones de tipo zigzag, sobre el eje b

Por último, sobre el eje c se observa un arreglo de tipo zig-zag por parte de los anillos de bencimidazol. Se observa que los anillos de fenilo de la fenil sulfona se alinean formando una capa hidrofóbica. Por otro lado, los anillos de bencimidazol también se asocian



generando una capa hidrofílica, como se muestra a continuación en la imagen 5.12

Figura 5.12. Arreglo supramolecular sobre el eje c.

## 5.2 Compuestos tetraédricos con halógenos de $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$

### 5.2.1 Análisis elemental y espectroscopía de los compuestos de coordinación tetraédricos con halógenos

Se obtuvieron 6 compuestos tetraédricos con halógenos,  $[\text{M}(\text{fsbz})_2\text{X}_2]$ , con centros metálicos de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . En la tabla 5.4 se muestra el análisis elemental para cada uno de los compuestos obtenidos.

Tabla 5.4 Análisis elemental de los compuestos tetraédricos de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  con fsbz

| Compuesto  | %C Cal/Exp  | %H Cal/Exp | %N Cal/Exp | %S Cal/Exp |
|--|-------------|------------|------------|------------|
| $[\text{Co}(\text{fsbz})_2\text{Cl}_2]$                          | 51.28/51.44 | 4.01/3.84  | 7.97/8.22  | 9.12/8.87  |
| $[\text{Ni}(\text{fsbz})_2\text{Cl}_2]$                          | 51.30/51.23 | 4.01/3.43  | 7.97/8.18  | 9.13/8.46  |
| $[\text{Co}(\text{fsbz})_2\text{Br}_2]$                          | 45.76/45.85 | 3.07/3.31  | 7.11/7.33  | 8.14/7.62  |
| $[\text{Cu}(\text{fsbz})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 49.79/50.1  | 4.18/3.78  | 7.74/7.96  | 8.84/8.36  |
| $[\text{Zn}(\text{fsbz})_2\text{Cl}_2]$                          | 49.88/49.72 | 4.17/3.85  | 8.72/8.83  | 7.66/8.32  |
| $[\text{Zn}(\text{fsbz})_2\text{Br}_2]$                          | 45.15/45.7  | 3.53/3.51  | 7.02/7.14  | 8.03/8.11  |

En la figura 5.13 se muestran los espectros de infrarrojo obtenidos del ligante y del compuesto  $[\text{Zn}(\text{fsbz})_2\text{Br}_2]$ . En el compuesto de coordinación, las bandas asignadas a las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})$  presentan un ligero desplazamiento con respecto a las bandas de vibración del ligante, así como un cambio de intensidad indicando la coordinación del ligante al centro metálico, así como las bandas de vibración del grupo sulfona:  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ , las cuales también se desplazan, en este caso, el desplazamiento es mayor.

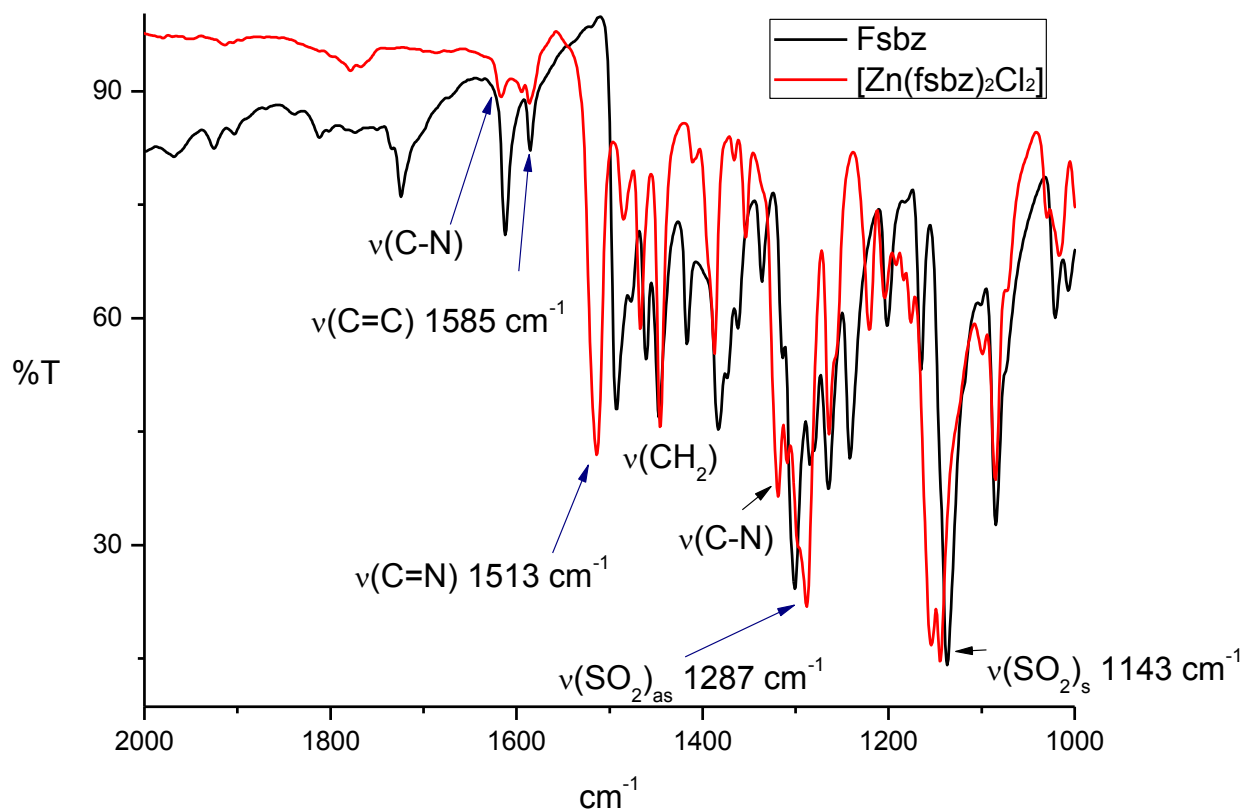


Figura 5.13. Espectro de infrarrojo del ligante fsbz y el compuesto  $[Zn(fsbz)_2Cl_2]$

En la tabla 5.5 se muestran las asignaciones de las bandas de vibración seleccionadas del espectro de infrarrojo para los compuestos de coordinación obtenidos. Los espectros de infrarrojo de todos los compuestos se encuentran en los anexos.

Tabla 5.5 Vibraciones seleccionadas en el IR de fsbz y los compuestos de coordinación.

| Compuesto                                       | $\nu(C=C)$ ( $cm^{-1}$ ) | $\nu(C=N)$ ( $cm^{-1}$ ) | $\nu_{as}(SO_2)$ ( $cm^{-1}$ ) | $\nu_s(SO_2)$ ( $cm^{-1}$ ) |
|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| <b>Fsbz</b>                                     | 1585                     | 1493                     | 1300                           | 1137                        |
| <b><math>[Co(fsbz)_2Cl_2]</math></b>            | 1585                     | 1511                     | 1287                           | 1143                        |
| <b><math>[Ni(fsbz)_2Cl_2]</math></b>            | 1586                     | 1512                     | 1286                           | 1144                        |
| <b><math>[Co(fsbz)_2Br_2]</math></b>            | 1584                     | 1513                     | 1287                           | 1143                        |
| <b><math>[Cu(fsbz)_2Cl_2] \cdot H_2O</math></b> | 1585                     | 1512                     | 1287                           | 1144                        |
| <b><math>[Zn(fsbz)_2Cl_2]</math></b>            | 1584                     | 1514                     | 1287                           | 1143                        |
| <b><math>[Zn(fsbz)_2Br_2]</math></b>            | 1584                     | 1514                     | 1287                           | 1144                        |



## 5.2.2 Espectroscopía electrónica en estado sólido y momento magnético de los compuestos tetraédricos de $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Cu}^{2+}$

En el espectro electrónico en estado sólido para los compuestos de cobalto(II) con cloro y bromo, se observan dos bandas  $\nu_2$  y  $\nu_3$  que corresponden a las transiciones electrónicas esperadas para compuestos tetraédricos de cobalto(II), para a  $\nu_2$   ${}^4\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$  y  $\nu_3$   ${}^4\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ . La primera transición  $\nu_1$  correspondiente a  ${}^4\text{T}_2(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$  no se observa en el espectro ya que es de baja energía por lo que se encuentra en la región del infrarrojo medio, la cual no es detectada por el equipo. En la figura 5.14 se muestran los espectros electrónicos de los compuestos  $[\text{Co}(\text{fsbz})_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Co}(\text{fsbz})_2\text{Br}_2]$ . Para el primer compuesto se observan las transiciones  $\nu_2$  en  $7240 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_3$  en  $16170 \text{ cm}^{-1}$ , para el segundo compuesto  $\nu_2$  aparece en  $7400 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_3$  en  $16200 \text{ cm}^{-1}$ . Para ambos casos se calculó  $\nu_1$  y el  $10 \text{ Dq}$  utilizando el método gráfico descrito por A.B.P. Lever<sup>[46]</sup>, obteniendo los valores de  $4141 \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto con cloro y de  $4314 \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto de bromo.

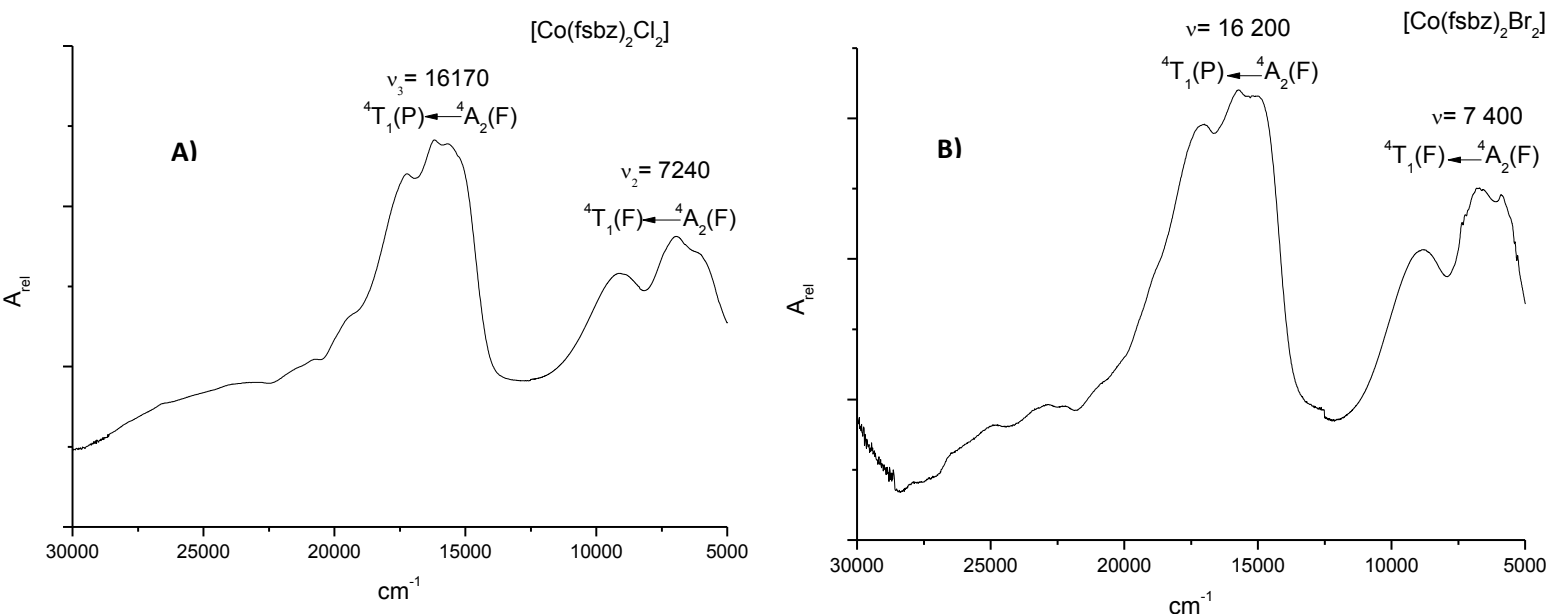


Figura 5.14. Espectro electrónico para compuestos de  $\text{Co}^{2+}$ . **A)**  $[\text{Co}(\text{fsbz})_2\text{Cl}_2]$  **B)**  $[\text{Co}(\text{fsbz})_2\text{Br}_2]$ .

En la tabla 5.6 se muestran los valores calculados de  $\nu_1$ , que corresponde al valor de la energía de desdoblamiento de campo cristalino (10Dq), dichos cálculos se muestran en el anexo II. Así mismo, se presentan los valores obtenidos para el momento magnético efectivo ( $\mu_{\text{ef}}$ ) que concuerdan con lo esperado para un átomo de cobalto(II) con configuración  $d^7$  y tres electrones desapareados.

Tabla 5.6. Transiciones electrónicas y momento magnético efectivo de compuestos de cobalto(II) con cloro y bromo.

| Compuesto                                | $\nu_1$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\nu_2$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\nu_3$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\mu_{\text{eff}}$ (MB) |
|--|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| [Co(fsbz) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] | 4142                        | 7240                        | 16170                       | 3.78                    |
| [Co(fsbz) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] | 4314                        | 7400                        | 16200                       | 4.82                    |

En la figura 5.15 se muestran el espectro para el compuesto [Ni(fsbz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], en donde se observan las dos transiciones electrónicas correspondientes  $\nu_2$   ${}^3A_2(F) \leftarrow {}^3T_1(F)$  en 7575 cm<sup>-1</sup> y  $\nu_3$   ${}^3T_1(P) \leftarrow {}^3T_1(F)$  en 17400 cm<sup>-1</sup>, las transiciones son observadas en la región característica para compuestos tetraédricos de níquel(II).

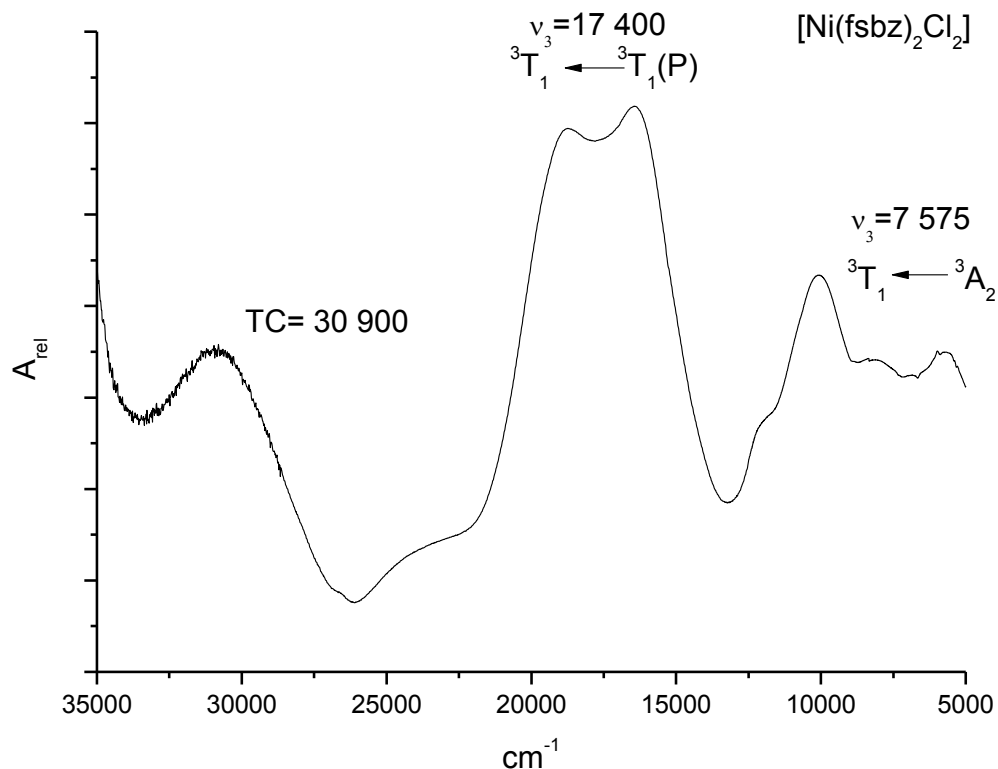


Figura 5.15. Espectro electrónico para el compuesto [Ni(fsbz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].

Para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{fsbz})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , solo se observa una transición, debido a que el cobre(II) tiene una configuración  $d^9$ ,  $\nu \ ^2E \leftarrow \ ^2T_2$  en  $11289 \text{ cm}^{-1}$ . Dicha transición ocurre en la región característica para compuestos tetraédricos de cobre(II). En la figura 5.16 se muestra el espectro obtenido.

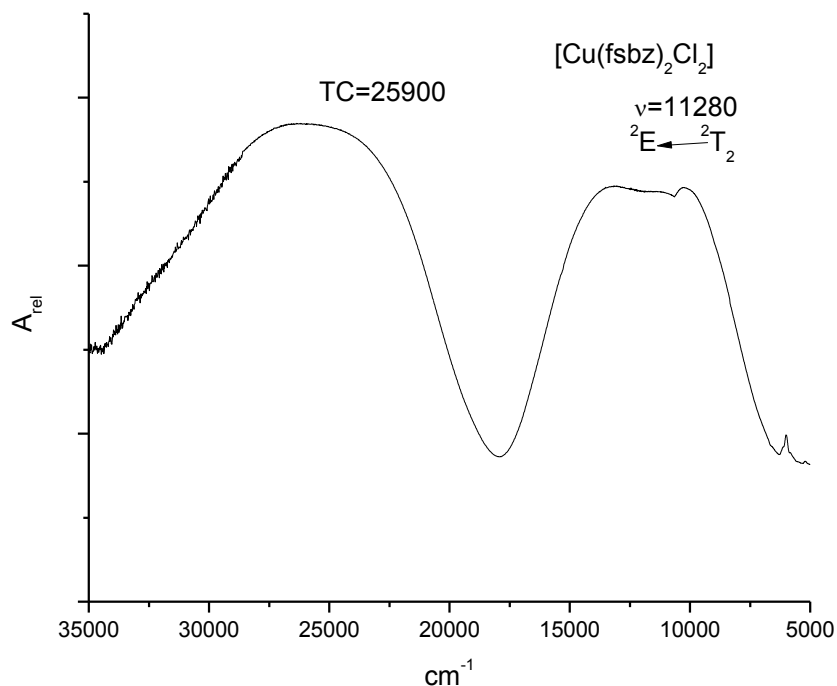


Figura 5.16. Espectro electrónico UV-VIS-NIR para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{fsbz})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Se obtuvo el momento magnético para ambos compuestos, para  $[\text{Ni}(\text{fsbz})_2\text{Cl}_2]$  es de 3.78 MB, dicho valor concuerda para compuestos de níquel de configuración  $d^8$  y con dos electrones desapareados. Mientras que para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{fsbz})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  es de 1.95 MB, indicando un solo electrón desapareado que concuerda con una configuración  $d^9$  para un cobre(II).

### 5.2.3. Mediciones de conductividad eléctrica

Los estudios de conductividad eléctrica se realizaron para los 6 compuestos de coordinación obtenidos. Se prepararon disoluciones en concentraciones de  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  empleando acetona como disolvente. Los resultados se muestran en la tabla 5.7.

|                               | [Co(fsbz) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] | [Ni(fsbz) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] | [Co(fsbz) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] | [Cu(fsbz) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O | [Zn(fsbz) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] | [Zn(fsbz) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] |
|-------------------------------|--|--|--|---|--|--|
| Conductividad eléctrica μS/cm | 10                                       | 38                                       | 2.5                                      | 44  | 6.7                                      | 11                                       |

Tabla 5.7. Valores de conductividad (μS/cm) para los compuestos de coordinación.

El valor esperado de conductividad eléctrica para un electrolito 1:1 usando acetona como disolvente esta en el intervalo 100-140 μS/cm y para un electrolito 2:1 en 160-200 μS/cm<sup>[50]</sup>. Los valores obtenidos son menores a 100 μS/cm, por lo que todos los compuestos son no electrolitos, confirmando que los dos átomos de halógeno se encuentran enlazados al centro metálico, con dos moléculas de ligante completando la esfera de coordinación.

#### 5.2.4. Difracción de rayos X en monocristal para el compuesto [Co(fsbz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

Se obtuvieron cristales aptos para el estudio por difracción de rayos X para el compuesto [Co(fsbz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] a partir de una disolución del compuesto en acetona. Los cristales fueron de color azul, el cual presenta un sistema cristalino monoclinico de grupo espacial P 2<sub>1</sub> 2<sub>1</sub> 2<sub>1</sub> y 4 moléculas por celda unitaria. En la figura 5.17 se muestra la estructura cristalina del compuesto y la celda unitaria del mismo.

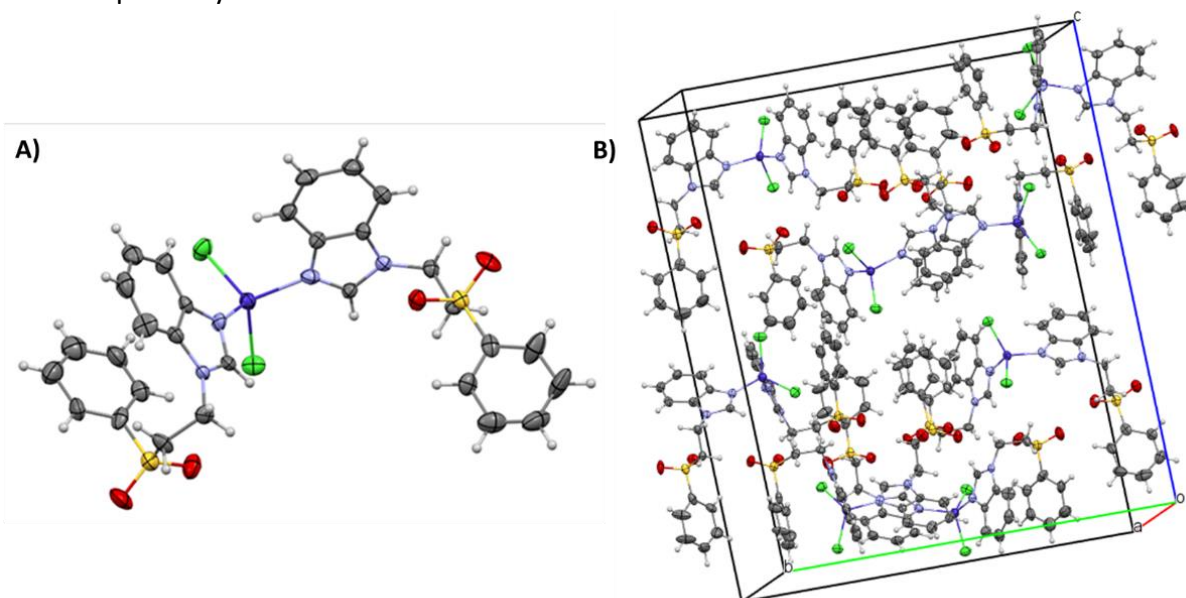


Figura 5.17. **A)** Diagrama de ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto [Co(fsbz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **B)** Celda unitaria

En la tabla 5.8 se muestran los datos de distancias y ángulos seleccionados para el compuesto de coordinación. Se observa una geometría ligeramente distorsionada, pues se esperarán ángulos de  $109^\circ$ , sin embargo algunos ángulos se alejan de este valor.

Tabla 5.8. Distancias y ángulos seleccionados del compuesto  $[\text{Co}(\text{fsbz})_2\text{Cl}_2]$

| Distancia (Å) |       | Ángulos ( $^\circ$ ) |        |              |        |
|---------------|-------|----------------------|--------|--------------|--------|
| Co-N(1)       | 2.012 | N(1)-Co-N'(1)        | 108.41 | N(1)-Co-Cl'  | 108.19 |
| Co-N'(1)      | 2.046 | Cl-Co-Cl'            | 114.26 | N'(1)-Co-Cl  | 109.97 |
| Co-Cl         | 2.255 | N(1)-Co-Cl           | 102.33 | N'(1)-Co-Cl' | 112.97 |
| Co-Cl'        | 2.242 |                      |        |              |        |

En la molécula del compuesto, se observa que uno de los dos ligantes de fsbz presenta un apilamiento  $\pi$  entre el bencimidazol un anillo de fenilo que se encuentra unido al grupo sulfona, dicho comportamiento no se muestra en el ligante por si solo. Dicho comportamiento se presenta por el efecto de la coordinación del ligante al centro metálico, generando una interacción intramolecular de apilamiento  $\pi_{\text{bz}} \cdots \pi_{\text{fenilo}}$  con una distancia  $\pi \cdots \pi$  de  $3.69\text{Å}$  y un ángulo C(15)-H $\cdots\pi$  de  $105^\circ$ , como se muestra en la figura 5.18.

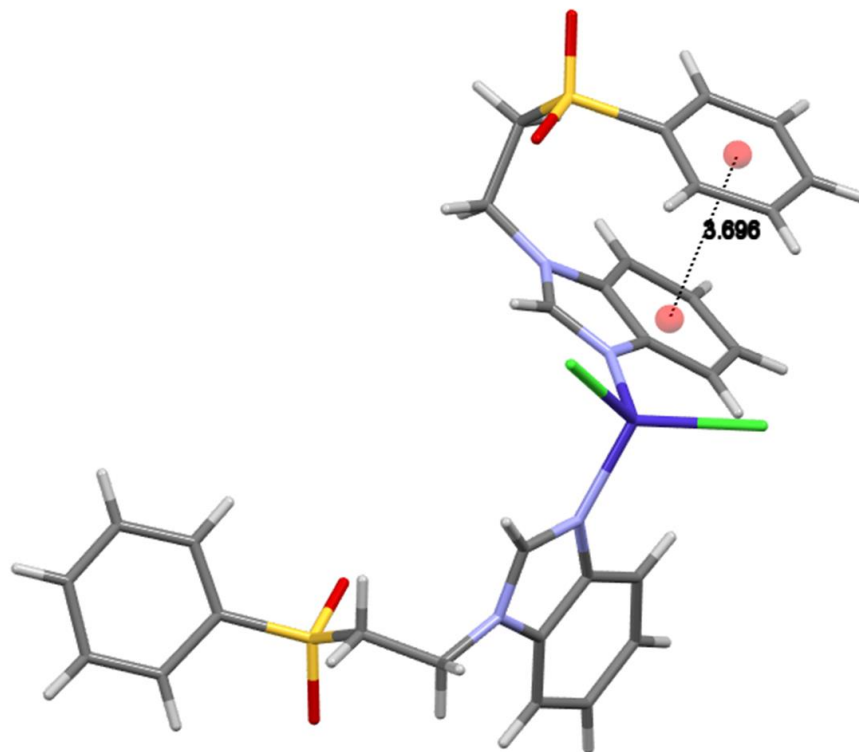


Figura 5.18. **A)** Diagrama de ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto  $[\text{Co}(\text{fsbz})_2\text{Cl}_2]$  **B)** Celda unitaria

Esta conformación cerrada del ligante es debido al apilamiento  $\pi\cdots\pi$  que orienta al grupo sulfonilo, favoreciendo las interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno, como se muestra en la figura 5.19. Se presenta una interacción bifurcada de puente de hidrógeno entre el O13 de la sulfona y el hidrógeno en posición H(2) así como un hidrógeno en posición H(11) de una molécula vecina, resaltando que esta interacción se lleva a cabo con un ligante fsbz que no se encuentra en conformación cerrada. Otra interacción de puente de hidrógeno se lleva a cabo entre el Cl(2) y el H(11) de la cadena alifática de una molécula vecina.

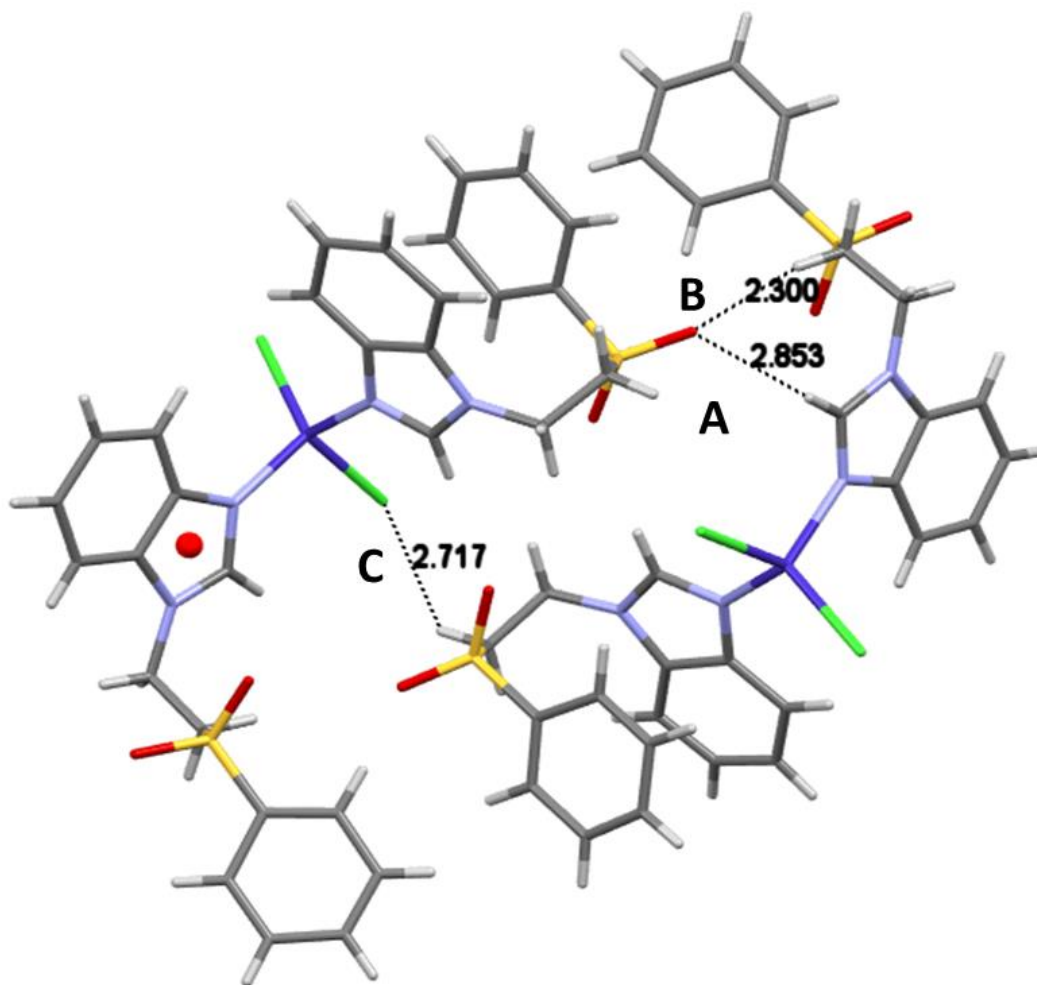


Figura 5.19. Interacciones de puente de hidrógeno del compuesto [Co(fsبز)2Cl2]

Por otro lado, ambos halógenos del compuesto de coordinación presentan puentes de hidrógeno, el Cl(1) con el H(5) perteneciente al anillo de bencimidazol, el Cl(2) el H(16) del

anillo de benceno que se encuentra unido al grupo sulfona, como se muestra en la figura 5.20, ambas interacciones son de fuerza media.

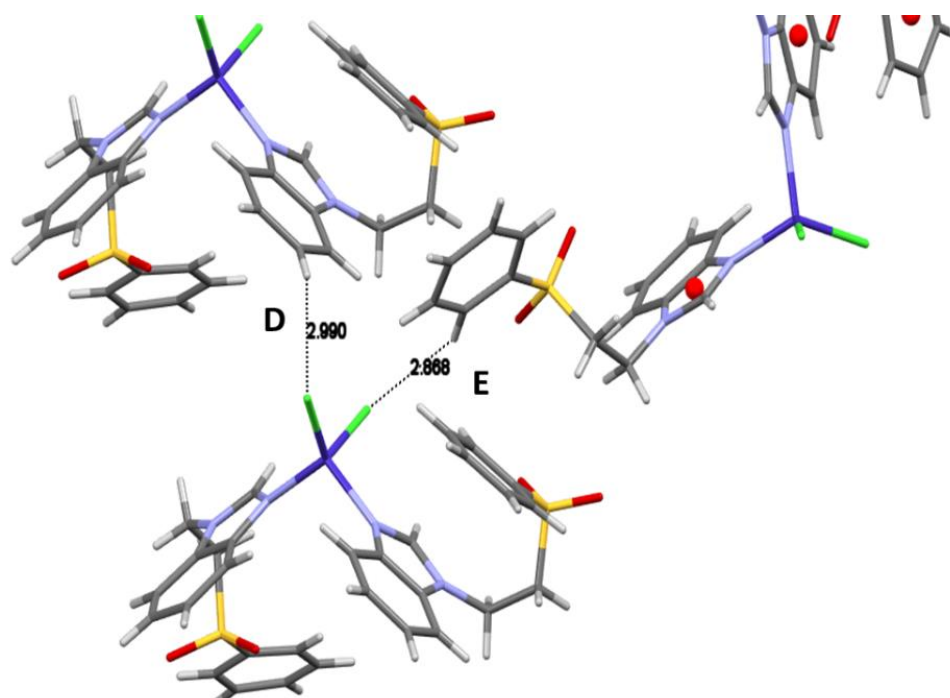


Figura 5.20. Interacciones de puente de hidrógeno donde el Cl actúa como aceptor.

En la tabla 5.9 se muestran los valores de distancia y ángulos para los puentes de hidrógeno presentes en el compuesto.

Tabla 5.9. Distancias y ángulos de los puentes de hidrógeno del compuesto  $[\text{Co}(\text{fsbz})_2\text{Cl}_2]$

| Puente de hidrógeno | Distancia H...A (Å) | Ángulo DH...A (°) |
|---------------------|---------------------|-------------------|
| CH2...O13 (A)       | 2.85                | 134.7             |
| CH11...O13 (B)      | 2.3                 | 151.23            |
| CH11'...Cl (C)      | 2.72                | 138.34            |
| CH5...Cl1 (D)       | 2.99                | 145.42            |
| C16...Cl2 (E)       | 2.86                | 157.39            |

La presencia de dos tipos de interacciones, apilamientos  $\pi \cdots \pi$  intramoleculares y puentes de hidrógeno intermoleculares generan arreglos supramoleculares de columnas en el eje a, en donde las moléculas forman una asociación de 4 moléculas que va creciendo sobre el eje b. Se forma una zona hidrofóbica de anillos de benceno, que pertenecen a los ligantes coordinados que se encuentra con una conformación expandida. Por otro lado, también

se observa como todos los grupos sulfona se orientan en una línea debido a la presencia de los enlaces de hidrógeno, esto se puede observar en la figura 5.21 con mayor claridad.

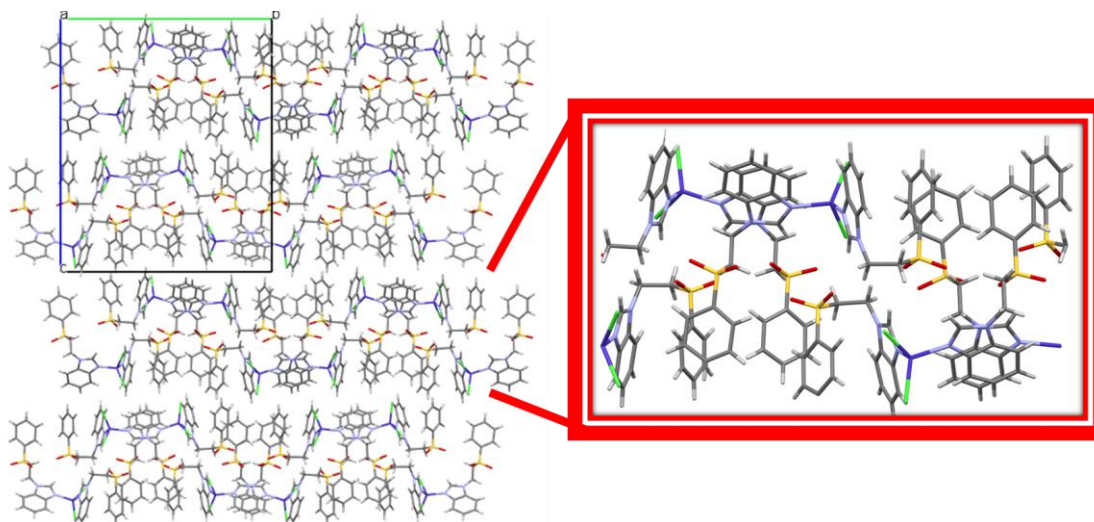


Figura 5.21. Arreglo supramolecular del compuesto  $[Co(fsbz)_2Cl_2]$  desde el eje a. A) Asociación de 4 moléculas. B) Zona hidrofóbica formado por anillos de benceno

En el eje b, se observan canales entre las moléculas, en donde la sulfona queda en el centro del canal formando hileras a causa de los puentes de hidrógeno que presenta, como se observa en la figura 5.22.

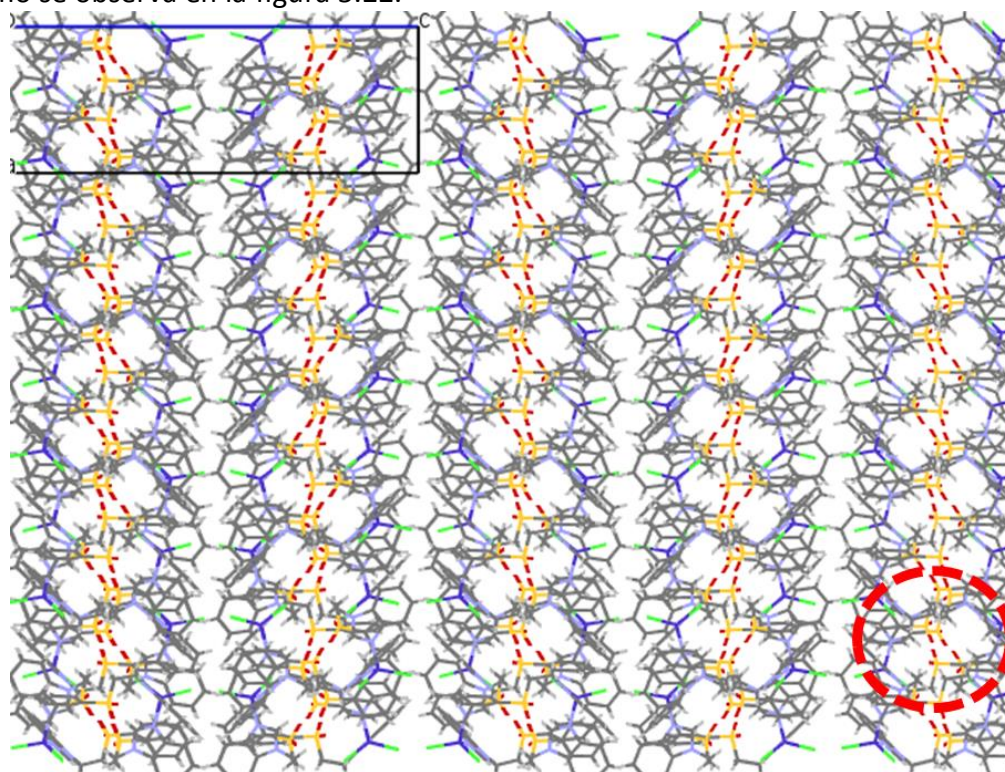


Figura 5.22. Arreglo supramolecular desde el eje b estabilizados principalmente por puentes de hidrógeno



### 5.3 Compuestos tetraédricos con nitrato y acetatos de los centros metálicos de $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$

#### 5.3.1. Análisis elemental y espectroscopía infrarroja de los compuestos de coordinación tetraédricos con nitrato y acetatos

El análisis elemental fue realizado a los 4 compuestos tetraédricos con nitrato y acetato que fueron obtenidos. Para todos los compuestos, la fórmula mínima coincide con las propuestas obteniendo que se encuentran dos moléculas de ligante y dos moléculas ya sea de nitrato o acetato, así como moléculas de agua presentes. Los resultados se muestran en la tabla 5. 10.

Tabla 5.10. Análisis elemental de los 4 compuestos tetraédricos con nitratos y acetatos como contraíón

| Compuesto  | %C Cal/Exp  | %H Cal/Exp | %N Cal/Exp  | %S Cal/Exp |
|--|-------------|------------|-------------|------------|
| $[\text{Co}(\text{fsbz})_2(\text{NO}_3)_2]$                            | 47.68/47.88 | 3.73/3.21  | 9.12/9.35   | 8.48/9.00  |
| $[\text{Cu}(\text{fsbz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  | 45.25/45.24 | 4.05/3.35  | 10.55/10.18 | 8.05/8.89  |
| $[\text{Co}(\text{fsbz})_2(\text{AcO})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ | 51.53/51.03 | 4.05/3.32  | 8.00/7.70   | 8.07/8.5   |
| $[\text{Zn}(\text{fsbz})_2(\text{AcO})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   | 44.83/44.72 | 3.51/3.26  | 6.97/7.32   | 7.96/7.34  |

Las bandas de vibración en el espectro de infrarrojo mas relevantes son aquellas asociadas al ligante como  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ , así como las bandas asociadas al nitrato. Estas señales nos indican el tipo de coordinación del nitrato, que puede presentarse un comportamiento monodentado, bidentado, ambos o de tipo puente, dependiendo de la diferencia de número de onda entre las bandas  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$ <sup>[47]</sup>, como se muestra en la figura 5.23.

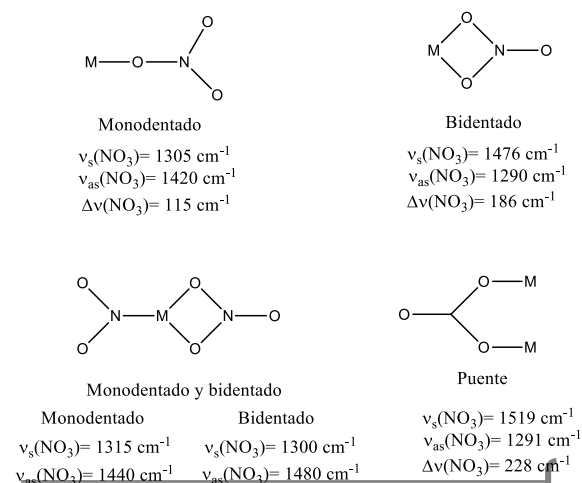


Figura 5.23. Modos de coordinación del nitrato y valores en donde sus bandas de vibración aparecen.

El espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Co}(\text{fsbz})_2(\text{NO}_3)_2]$  se muestra en la figura 5.24, así como el espectro del compuesto  $[\text{Zn}(\text{fsbz})_2\text{Cl}_2]$ . Se muestran las bandas pertenecientes a nitrato;  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$  encontrada a  $1465 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$  que se superpone con la vibración  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$  en la región de  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , como se observa el ensanchamiento de la banda con respecto a la banda del ligante. La diferencia entre estas dos señales es de  $165 \text{ cm}^{-1}$ , mostrando una coordinación de manera monodentada del grupo nitrato al centro metálico.

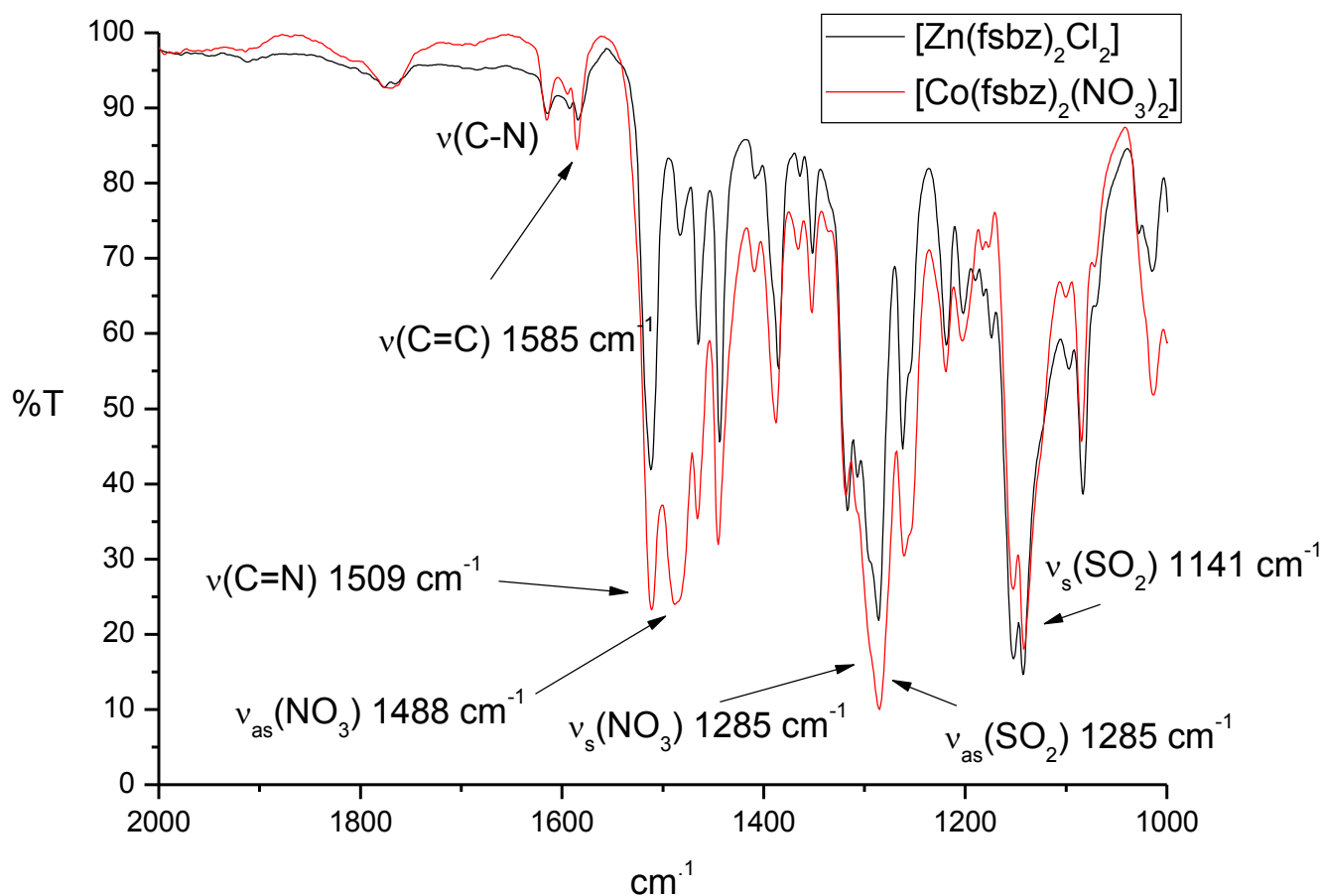


Figura 5.24. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Co}(\text{fsbz})_2(\text{NO}_3)_2]$

En la figura 5.25 se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Co}(\text{fsbz})_2(\text{AcO})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Las bandas del estiramiento asimétrico del acetato, se encuentran en  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  en  $1589 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_s(\text{COO}^-)$  en  $1386 \text{ cm}^{-1}$ , sin embargo la banda  $\nu_s(\text{COO}^-)$  que se esperaría en la región de  $1380 \text{ cm}^{-1}$ , no es posible asignarla ya que se encuentra traslapada con las bandas que presenta el ligante en esa región. Para el compuesto de  $[\text{Zn}(\text{fsbz})_2(\text{AcO})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  la banda  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  se observa en  $1535 \text{ cm}^{-1}$ , pero al igual que para el compuesto con cobalto, la banda  $\nu_s(\text{COO}^-)$  se encuentra traslapada.

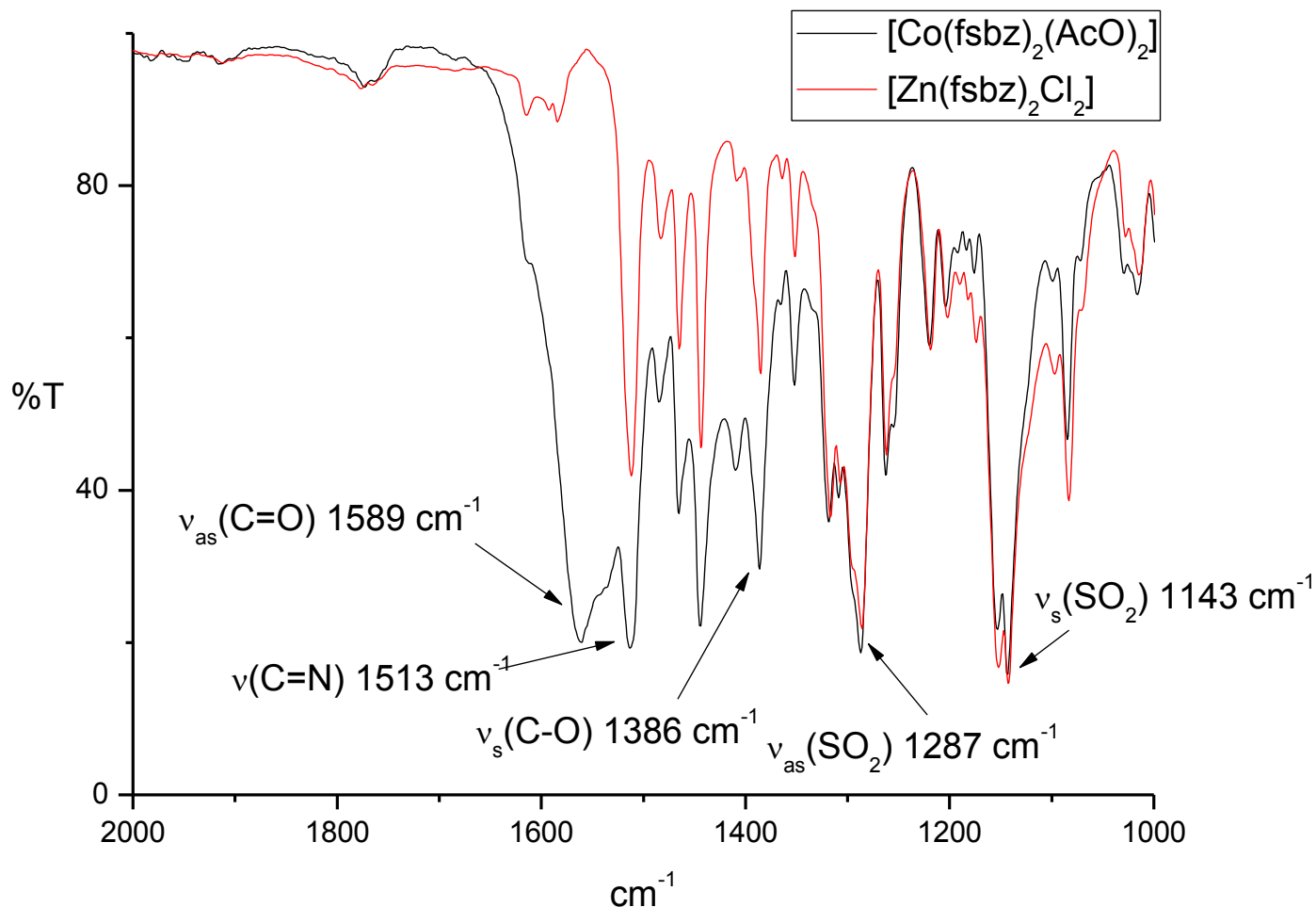


Figura 5.25. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Co}(\text{fsbz})_2(\text{AcO})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

En la tabla 5.11 se muestran las bandas seleccionadas de cada compuesto, así como las bandas de vibración de nitrato y acetato correspondientes.

Tabla 5.11. Bandas representativas de los compuestos con acetato y nitrato

| Compuesto con nitrato  | $\nu(\text{C}=\text{N})$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Delta\nu(\text{NO}_3)$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--|--|--|---|--|---|--|
| $[\text{Co}(\text{fsbz})_2(\text{NO}_3)_2]$                            | 1509   | 1285   | 1141  | 1488   | 1300  | 188  |
| $[\text{Cu}(\text{fsbz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  | 1510   | 1286   | 1141  | 1478   | 1300  | 178  |
| Compuestos con acetato   | $\nu(\text{C}=\text{N})$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$<br>( $\text{cm}^{-1}$ )  | $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$<br>( $\text{cm}^{-1}$ )  | $\Delta\nu(\text{COO})$<br>( $\text{cm}^{-1}$ )  |
| $[\text{Co}(\text{fsbz})_2(\text{AcO})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ | 1513   | 1287   | 1143  | 1589   | -   | 203  |
| $[\text{Zn}(\text{fsbz})_2(\text{AcO})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   | 1513   | 1287   | 1143  | 1546   | -   | 228  |

### 5.3.2 Espectroscopía electrónica en estado sólido y momento magnético de los compuestos tetraédricos con nitrato y acetato de $\text{Co}^{2+}$ y $\text{Cu}^{2+}$

Las transiciones observadas para los compuestos  $[\text{Co}(\text{fsbz})_2(\text{NO}_3)_2]$  y  $[\text{Co}(\text{fsbz})_2(\text{AcO})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  se muestran en la figura 5.26. Dichas transiciones son asignadas a los compuestos de cobalto(II);  $\nu_2$  como  ${}^4\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$  y  $\nu_3$  como  ${}^4\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ , y se encuentran en la región característica para compuestos tetraédricos. Para el compuesto con nitratos, las transición  $\nu_2$  se encuentra en  $7850 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_3$  en  $16500 \text{ cm}^{-1}$ , para el compuesto con acetatos,  $\nu_2$  se observó en  $7670 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_3$  se encuentra en  $16420 \text{ cm}^{-1}$ .

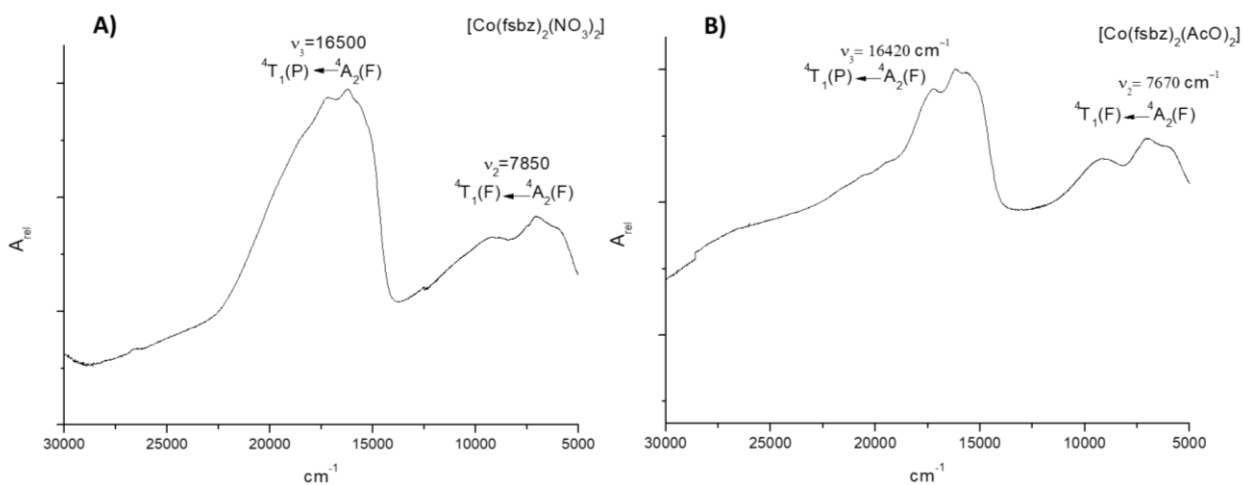


Figura 5.26. Espectro electrónico en estado sólido para compuestos de cobalto(II). A)  $[\text{Co}(\text{fsbz})_2(\text{NO}_3)_2]$ ,

B)  $[\text{Co}(\text{fsbz})_2(\text{AcO})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Para ambos compuestos se calculó  $\nu_1$  por medio del método gráfico de A.B.P. Lever<sup>[48]</sup> y se presenta en la tabla 5.12, así como el valor obtenido de momento magnético efectivo, con un valor de 4.76 MB para el compuesto con nitratos y para el compuesto con acetatos 5.05 MB, para un cobalto(II) con 3 electrones desapareados.

Tabla 5.12. Transiciones electrónicas y momento magnético para compuestos tetraédricos de cobalto(II) con nitrato y acetato.

| Compuesto   | $\nu_1$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\nu_2$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\nu_3$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\mu_{\text{eff}}$ (MB) |
|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| [Co(fsbz) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]      | 4627                        | 7850                        | 16500                       | 4.76                    |
| [Co(fsbz) <sub>2</sub> (AcO) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O | 4480                        | 7670                        | 16420                       | 5.05                    |

Se obtuvo el espectro electrónico del compuesto [Cu(fsbz)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O, figura 5.27, en donde se observa una transición en 1200 cm<sup>-1</sup> asignada a  ${}^2E \leftarrow {}^2T_2$ , dicha transición ocurre en la zona característica para compuestos tetraédricos de cobre(II). Se determinó el momento magnético del compuesto con un valor de 1.7 MB.

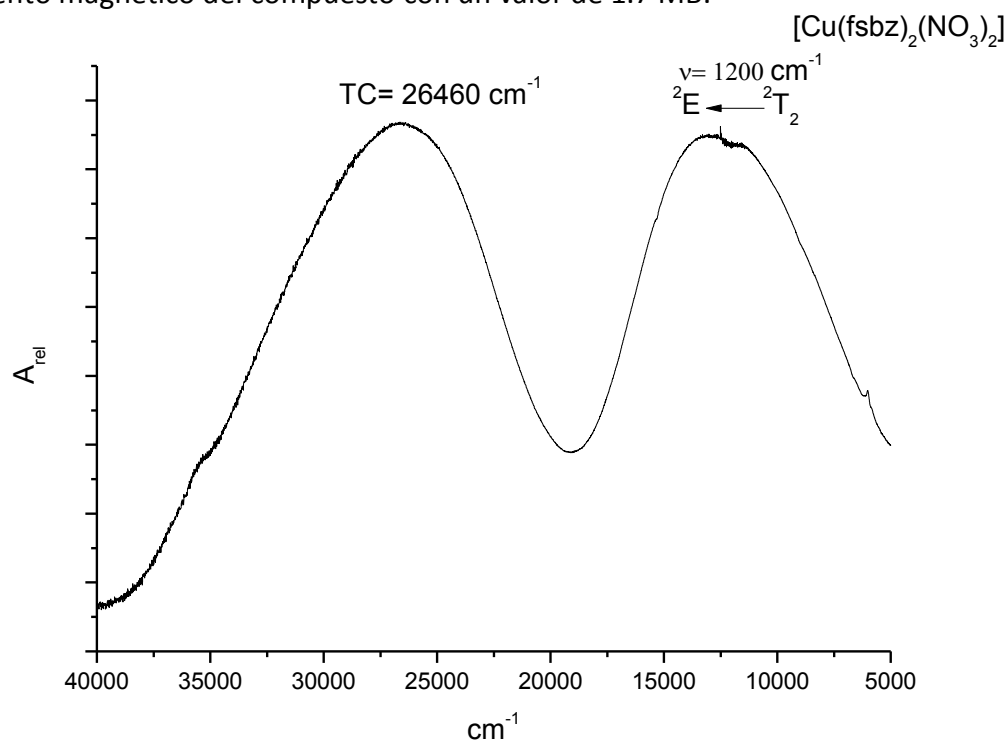


Figura 5.27. Espectro electrónico en estado sólido para el compuesto [Cu(fsbz)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O

### 5.3.3. Mediciones de conductividad eléctrica de compuestos tetraédricos con nitratos y acetatos.

La medición de conductividad eléctrica se realizó para los 4 compuestos, para los compuestos con nitrato se realizó en etanol, mientras que para los compuestos con acetatos, se empleó como disolvente acetonitrilo. Los resultados obtenidos, tabla 5.13, muestran que ningún compuesto resultó electrolito, ya que los valores para los compuestos con nitrato fueron menores a 35  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , valor esperado para un electrolito 1:1 en etanol y para los compuestos de acetato se observan valores menores a 120  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , para un electrolito 1:1 en acetonitrilo<sup>[48]</sup>. Dados estos valores, se confirma que en los compuestos que presentan moléculas de agua en la fórmula estén coordinadas al centro metálico.

Tabla 5.13. Tabla con los valores de conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) para compuestos tetraédricos con nitrato y acetatos

| Compuesto  | Conductividad eléctrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) |
|--|---|
| $[\text{Co}(\text{fsbz})_2(\text{NO}_3)_2]$                            | 4   |
| $[\text{Cu}(\text{fsbz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  | 22  |
| $[\text{Co}(\text{fsbz})_2(\text{AcO})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ | 12  |
| $[\text{Zn}(\text{fsbz})_2(\text{AcO})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   | 76  |

### 5.3.4. Propuesta estructural para los compuestos tetraédricos con nitrato y acetato.

Con base en la caracterización realizada, se propone las siguientes estructuras para estos cuatro compuestos, figura 5.28. En donde los compuestos con nitratos y acetatos presentan dos moléculas de fsbz y dos moléculas de nitrato y acetatos, según corresponda, que se encuentran enlazadas al centro metálico de manera monodentada para completar la esfera de coordinación.

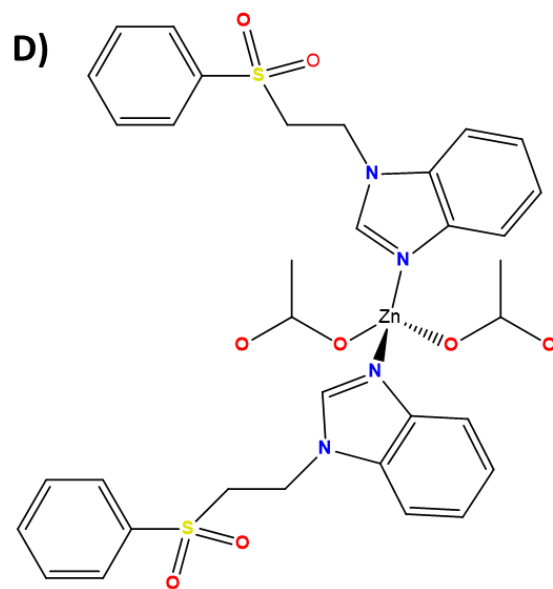
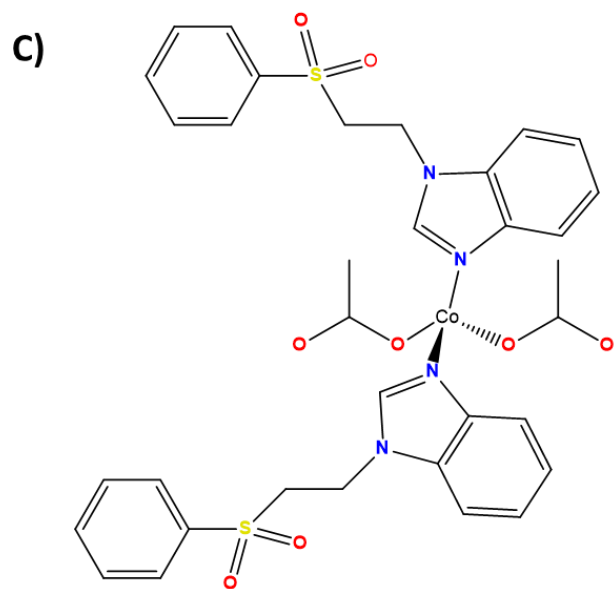
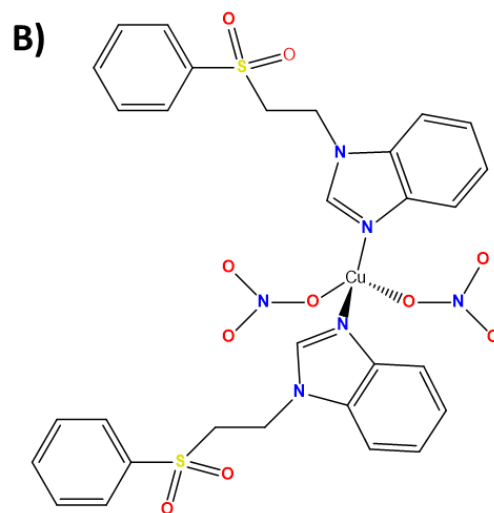
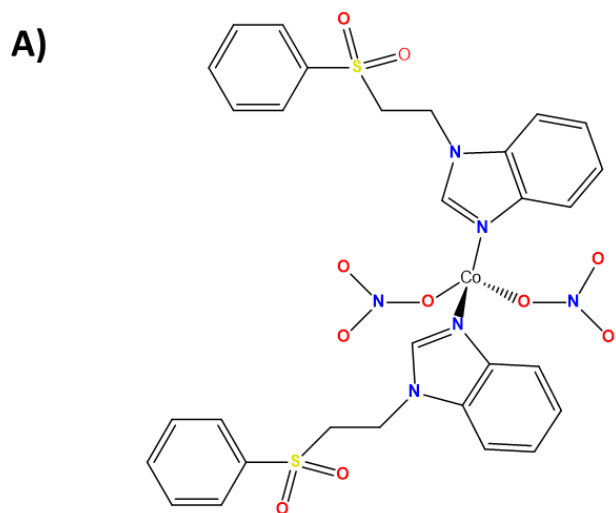


Figura 5.28. Propuestas estructurales para los compuestos A)  $[\text{Co}(\text{fsbz})_2(\text{NO}_3)_2]$ , B)  $[\text{Cu}(\text{fsbz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,

C)  $[\text{Co}(\text{fsbz})_2(\text{AcO})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  y D)  $[\text{Zn}(\text{fsbz})_2(\text{AcO})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

## 5.4. Compuestos octaédricos con nitrato de los centros metálicos de $\text{Co}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$

### 5.4.1. Análisis elemental y espectroscopía de los compuestos de coordinación octaédricos con nitrato.

Se obtuvieron dos compuestos con tres moléculas de ligante fsbz y dos aniones nitratos, dicho análisis se muestra en la tabla 5.14.

Tabla 5.14. Análisis elemental de compuestos hexacoordinados.

| Compuesto                                   | %C Cal/Exp  | %H Cal/Exp | %N Cal/Exp  | %S Cal/Exp |
|---|-------------|------------|-------------|------------|
| $[\text{Co}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$ | 51.87/51.13 | 4.06/3.76  | 10.75/10.73 | 9.23/8.72  |
| $[\text{Zn}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$ | 50.67/50.02 | 4.15/3.88  | 9.5/8.35    | 9.02/8.35  |

El nitrato se puede coordinar de diversas maneras; de forman monodentada, bidentada, pueden ocurrir ambos tipos en donde se encuentre mono y bidentado, así como tipo puente. La información se obtiene de los espectros de IR, a partir de la diferencia entre las bandas asimétricas y simétricas, proporcionando información del tipo de coordinación que presentan los aniones como ya se discutió anteriormente.

Para el compuesto  $[\text{Co}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$ , cuyo espectro de infrarrojo se muestra en la figura 5.29. Las vibraciones asociadas al ligantes fsbz se presentan  $\nu(\text{C}=\text{N})$  en  $1512 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_s(\text{SO}_2)$  aparece en  $1141 \text{ cm}^{-1}$ . En el espectro se presentan las bandas de estiramiento asimétrico y simétrico del anión nitrato, donde se observa las bandas  $\nu_s(\text{NO}_3)$  en  $1260 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{as}(\text{NO}_3)$  en  $1488 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a una comportamiento monodentado. También se presentan las bandas correspondientes a un comportamiento bidentado en  $\nu_s(\text{NO}_3)$  en  $1290 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{as}(\text{NO}_3)$  en  $1511 \text{ cm}^{-1}$ . Para el compuesto  $[\text{Zn}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$  también se presentan las vibraciones correspondientes al nitrato coordinado de forma monodentado con las bandas  $\nu_s(\text{NO}_3)$  en  $1262 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{as}(\text{NO}_3)$  en  $1445 \text{ cm}^{-1}$ , y para el comportamiento bidentado del nitrato se presentan las bandas  $\nu_s(\text{NO}_3)$  en  $1308 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{as}(\text{NO}_3)$  en  $1514 \text{ cm}^{-1}$ . En ambos casos, las bandas de vibración del nitrato indican que presenta un comportamiento tanto monodentado como bidentado al momento de coordinarse con los centros metálicos.



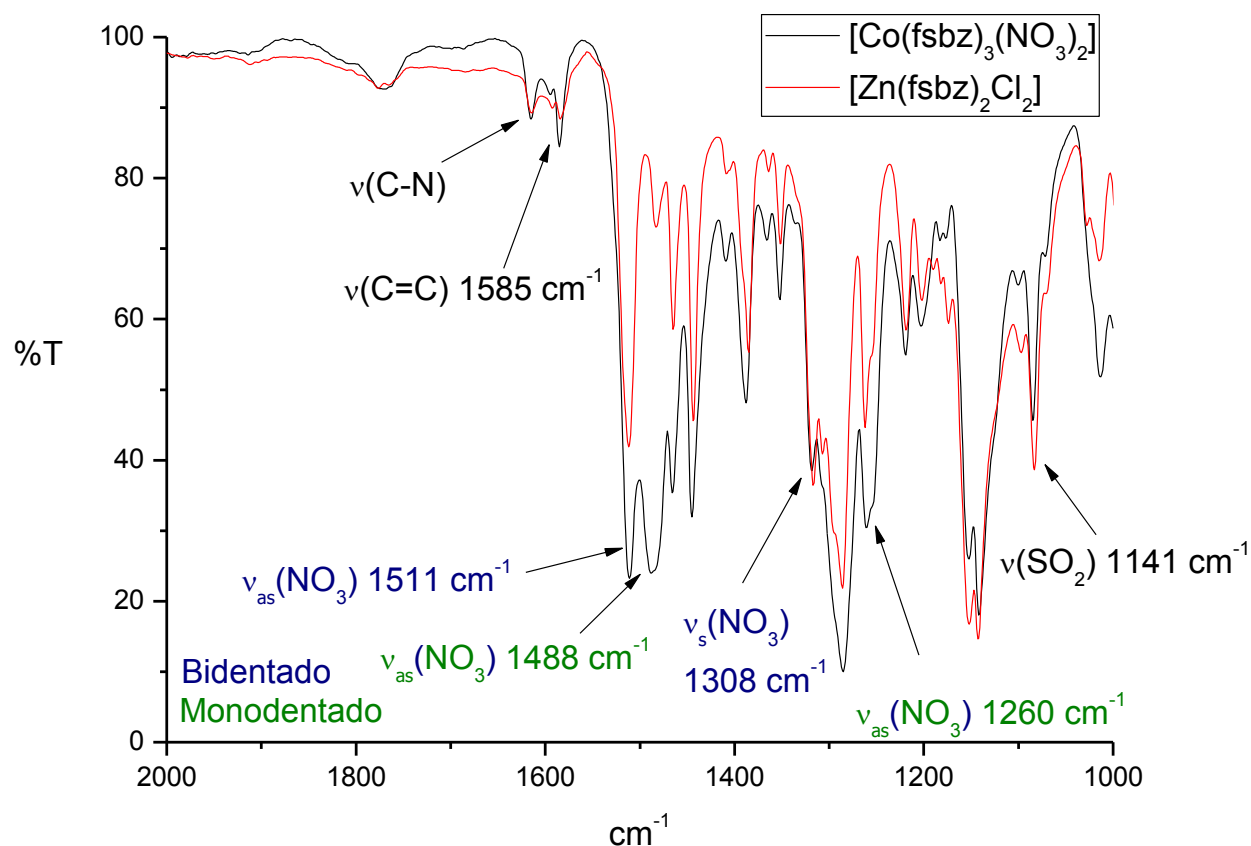


Figura 5.29. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Co}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$

En ambos compuestos de coordinación, se muestran las bandas de vibración de nitratos a números de onda similares, como se muestra en la tabla 5.15.

Tabla 5.14. Análisis elemental de compuestos hexacoordinados.

| Compuesto                                   | Monodentado                              |   | Bidentado                                |   |
|---|--|---|--|---|
|   | $\nu_s(\text{NO}_3)$<br>$\text{cm}^{-1}$ | $\nu_{as}(\text{NO}_3)$<br>$\text{cm}^{-1}$ | $\nu_s(\text{NO}_3)$<br>$\text{cm}^{-1}$ | $\nu_{as}(\text{NO}_3)$<br>$\text{cm}^{-1}$ |
| $[\text{Co}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$ | 1260                                     | 1488  | 1308                                     | 1511  |
| $[\text{Zn}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$ | 1262                                     | 1445  | 1300                                     | 1514  |

#### 5.4.2 Espectroscopía electrónica en estado sólido y momento magnético del compuesto $[\text{Co}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$

En el espectro electrónico del compuesto  $[\text{Co}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$ , figura 5.30, se muestran dos transiciones correspondientes a  $\nu_1$  y  $\nu_3$  correspondientes a compuestos octaédricos para compuestos de cobalto(II). Dichas transiciones aparecen en  $\nu_1$  correspondiente a  ${}^4T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$  en  $8850 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_3$  correspondiente a  ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$  en  $19850 \text{ cm}^{-1}$ . Mientras

que  $v_2$  perteneciente a  ${}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ , se calculó usando el método de Lever obtenido un valor  $18379\text{ cm}^{-1}$ , los cálculos se muestran en el anexo II.

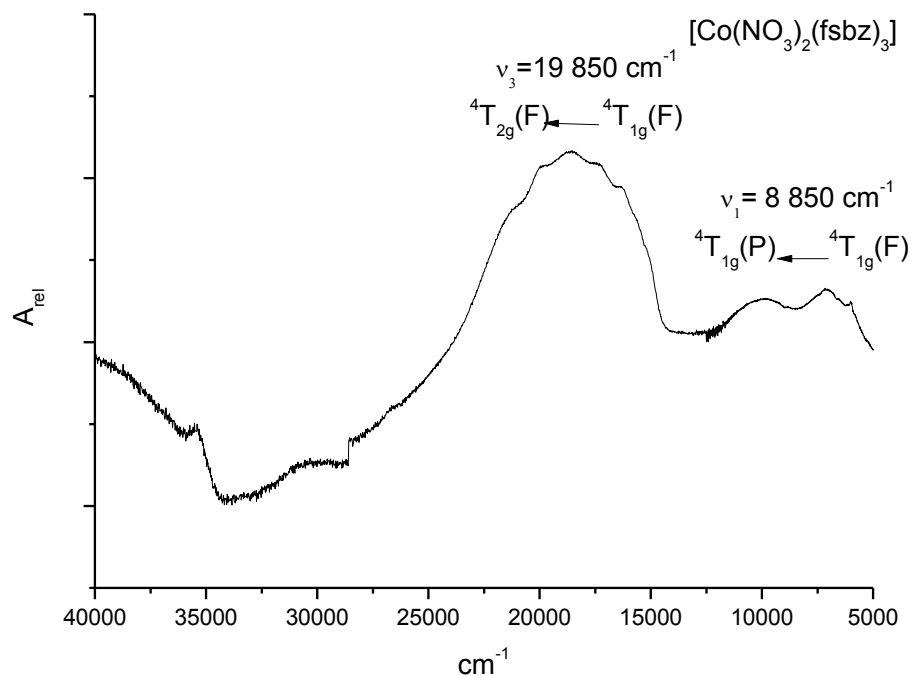


Figura 5.30 Espectro electrónico de UV-Vis-NIR en estado sólido del compuesto  $[\text{Co}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$

En el grupo de investigación se han obtenido compuestos con geometría octaédrica, en donde 3 moléculas de ligante se encuentran coordinadas al centro metálico y dos aniones nitrato, donde uno se encuentra coordinado de manera monodentada y el segundo de manera bidentada. Dichos compuestos fueron obtenidos con el ligante sulfonado dimetil bencimidazol. En la figura 5.28, se muestra la estructura cristalina del compuesto  $[\text{Co}(\text{dmsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$ <sup>[30]</sup>. La fórmula de este compuesto aparecerá en azul para diferenciar con los compuestos obtenidos en este trabajo.

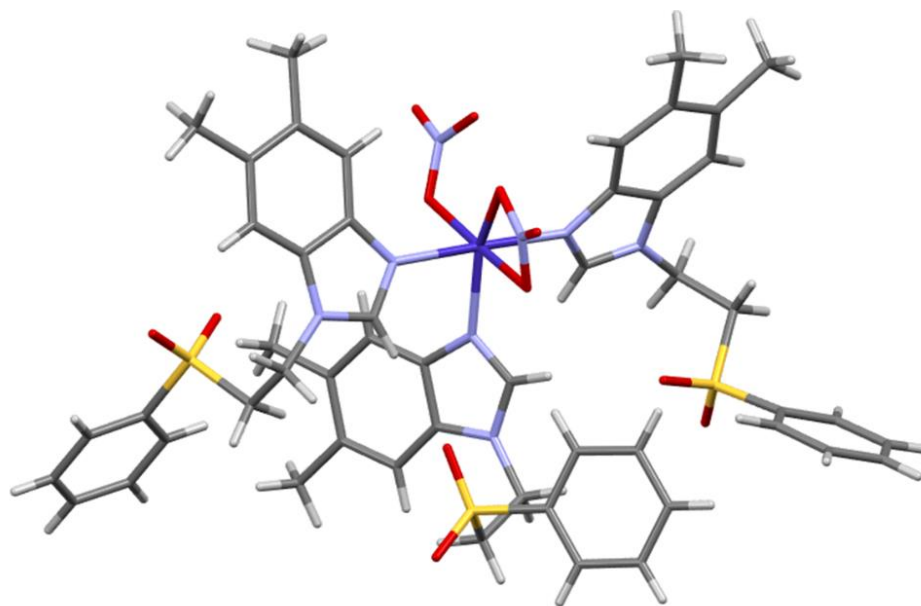


Figura 5.31 Estructura cristalina para el compuesto  $[\text{Co}(\text{dmsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$ <sup>[30]</sup>

El espectro electrónico del compuesto  $[\text{Co}(\text{dmsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$  se muestra en la figura 5.32, el cual muestra un comportamiento similar al espectro electrónico del compuesto  $[\text{Co}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$ , en donde la transición  $\nu_2$  se muestra en  $8599 \text{ cm}^{-1}$  y la transición correspondiente a  $\nu_3$  en  $20136 \text{ cm}^{-1}$ .

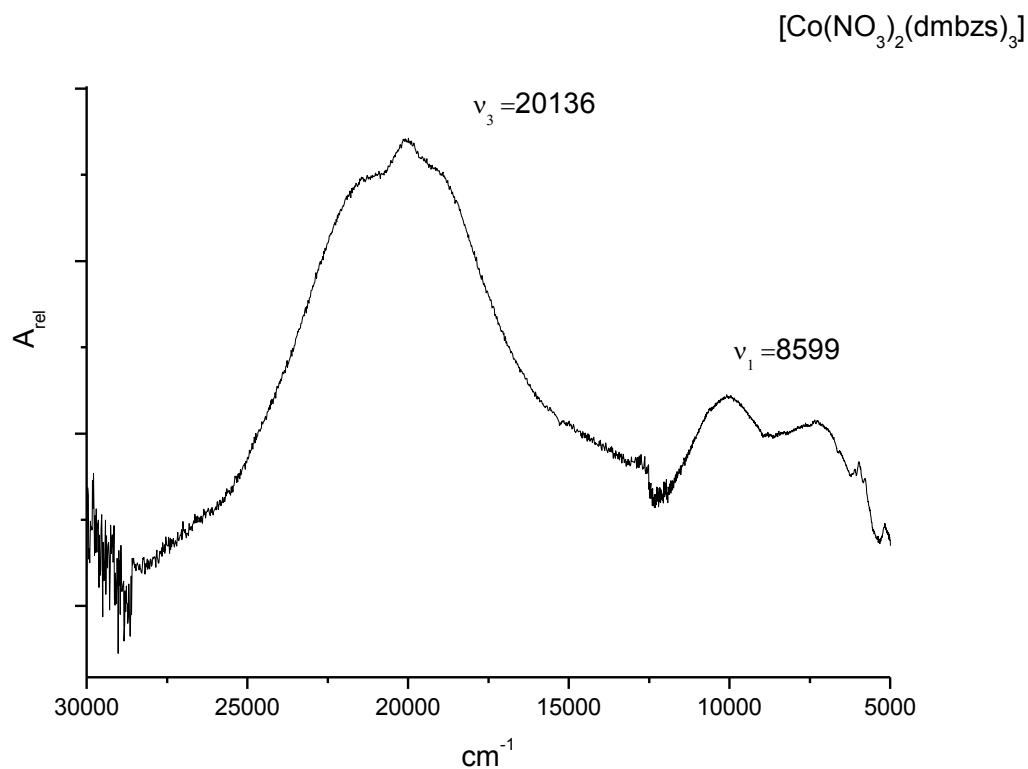


Figura 5.32 Espectro electrónico de UV-Vis-NIR en estado sólido del compuesto  $[\text{Co}(\text{dmsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$

El momento magnético del compuesto  $[\text{Co}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$  fue de 4.37MB, indicando que se encuentran 3 electrones desapareados, comportamiento esperado para compuestos octaédricos de cobalto(II) de alto espín.

#### 5.4.3. Estudios de conductividad eléctrica de compuestos octaédricos con nitratos.

Se realizaron los estudios de conductividad eléctrica para los compuestos con nitrato;  $[\text{Co}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$  y  $[\text{Zn}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$ , utilizando como disolvente acetona, obteniendo los resultados de la tabla 5.15.

Tabla 5.15. Resultados para la conductividad eléctrica para compuestos hexacoordinados con nitrato

| Compuesto                                   | Medición | Electrolito |
|---|----------|-------------|
| $[\text{Co}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$ | 35       | No          |
| $[\text{Zn}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$ | 12       | No          |

Los valores obtenidos fueron menores a  $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ , valor mínimo esperado para electrolitos 1:1, lo que indica que los compuestos son no electrolitos.

#### 5.4.4. Propuesta estructural para los compuestos hexacoordinados con nitrato.

No se logró obtener cristales aptos para la técnica de rayos X de monocristal, sin embargo, ya se han obtenido estructuras cristalinas compuestos con tres ligantes y dos aniones de nitrato en el grupo de investigación, como se mencionó anteriormente, el centro metálico estabiliza una geometría octaédrica, en donde se encuentran 3 ligantes de dmsbz coordinados al centro metálico y dos aniones nitrato, uno de ellos coordinado de manera monodentada y el segundo de manera bidentada.

La estructura propuesta para los compuestos  $[\text{Co}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$  y  $[\text{Zn}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$  se muestra en la figura 5.33, que es similar al del compuesto de coordinación con el ligante dmsbz, esto se basa en la similitud de los espectros de IR y los espectros electrónicos.

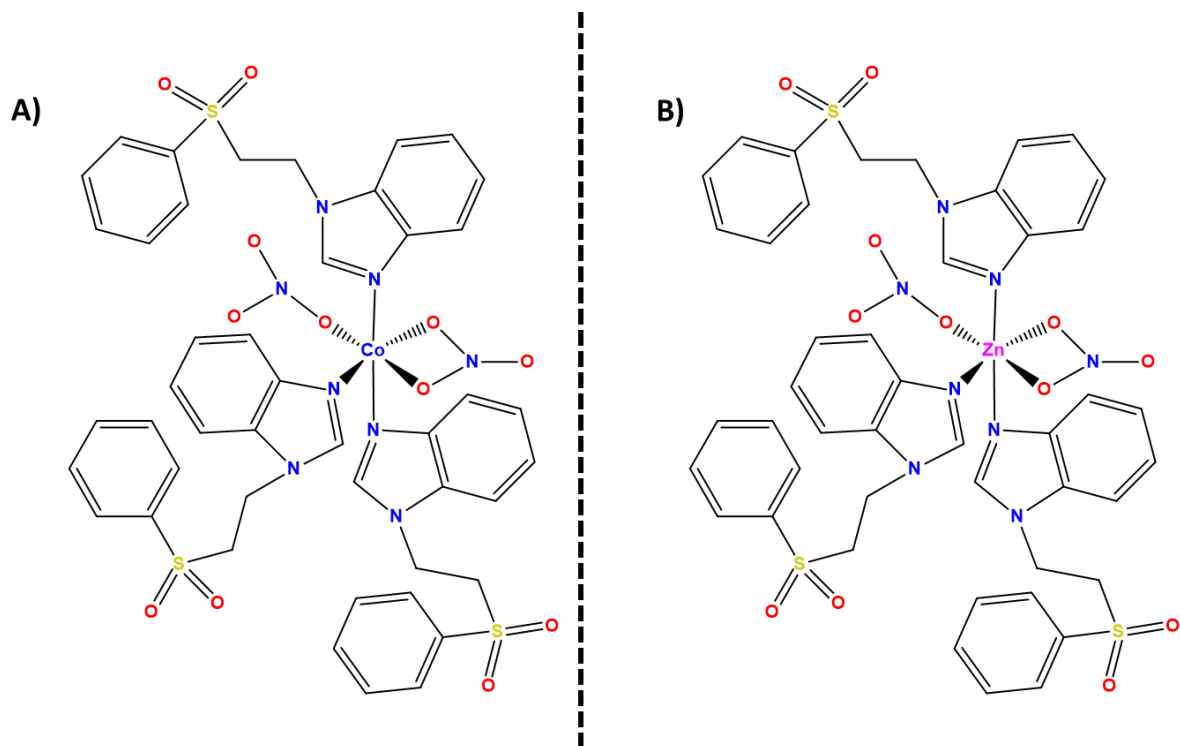


Figura 5.33 Propuesta para los compuestos: **A)**  $[\text{Co}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$  y **B)**  $[\text{Zn}(\text{fsbz})_3(\text{NO}_3)_2]$

5.5. Compuestos pentacoordinados de níquel  $[\text{Ni}(\text{fsbz})_4\text{Br}]\text{Br}$  y de cobre  $[\text{Cu}_2(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-AcO})_4]$  y  $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_4(\mu^2\text{-X}_6)(\mu^4\text{-O})]$ , donde X=Cl y Br.

5.5.1. Análisis elemental de compuestos pentacoordinados de níquel y compuestos polinucleares de cobre.

En la tabla 5.16, se muestran los análisis elementales obtenidos para cada compuesto. En la tabla se encuentra un compuesto de níquel y tres compuestos polinucleares de cobre.

Tabla 5.16. Análisis elemental de compuestos pentacoordinados de níquel y cobre

| Elemento  | %C Cal/Exp  | %H Cal/Exp | %N Cal/Exp | %S Cal/Exp |
|---|-------------|------------|------------|------------|
| $[\text{NiBr}(\text{fsbz})_4]\text{Br}$                           | 52.93/52.45 | 4.14/3.58  | 8.23/8,93  | 9.4/9.01   |
| $[\text{Cu}_2(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-AcO})_4]$                | 48.81/49.04 | 4.31/4.57  | 5.99/6.78  | 6.84/7.34  |
| $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-Br}_6)(\mu^4\text{-O})]$ | 44.39/44.72 | 3.47/3.26  | 6.9/7.32   | 7.88/7.38  |
| $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-Cl}_6)(\mu^4\text{-O})]$ | 44.25/44.72 | 3.46/3.26  | 6.88/7.32  | 7.87/7.38  |

5.5.2. Espectroscopía infrarroja y espectro electrónico en estado sólido del compuesto  $[\text{Ni}(\text{fsbz})_4\text{Br}]\text{Br}$

El espectro de infrarrojo se muestra en la figura 5.34. En el se muestran las bandas características del ligante; la banda correspondiente a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{C})$  que aparece en  $1585\text{ cm}^{-1}$ , la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$  aparece en  $1512\text{ cm}^{-1}$ , el estiramiento asimétrico del grupo sulfona  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$  aparece en  $1285\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el estiramiento simétrico  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$  se encuentra en  $1143\text{ cm}^{-1}$ .

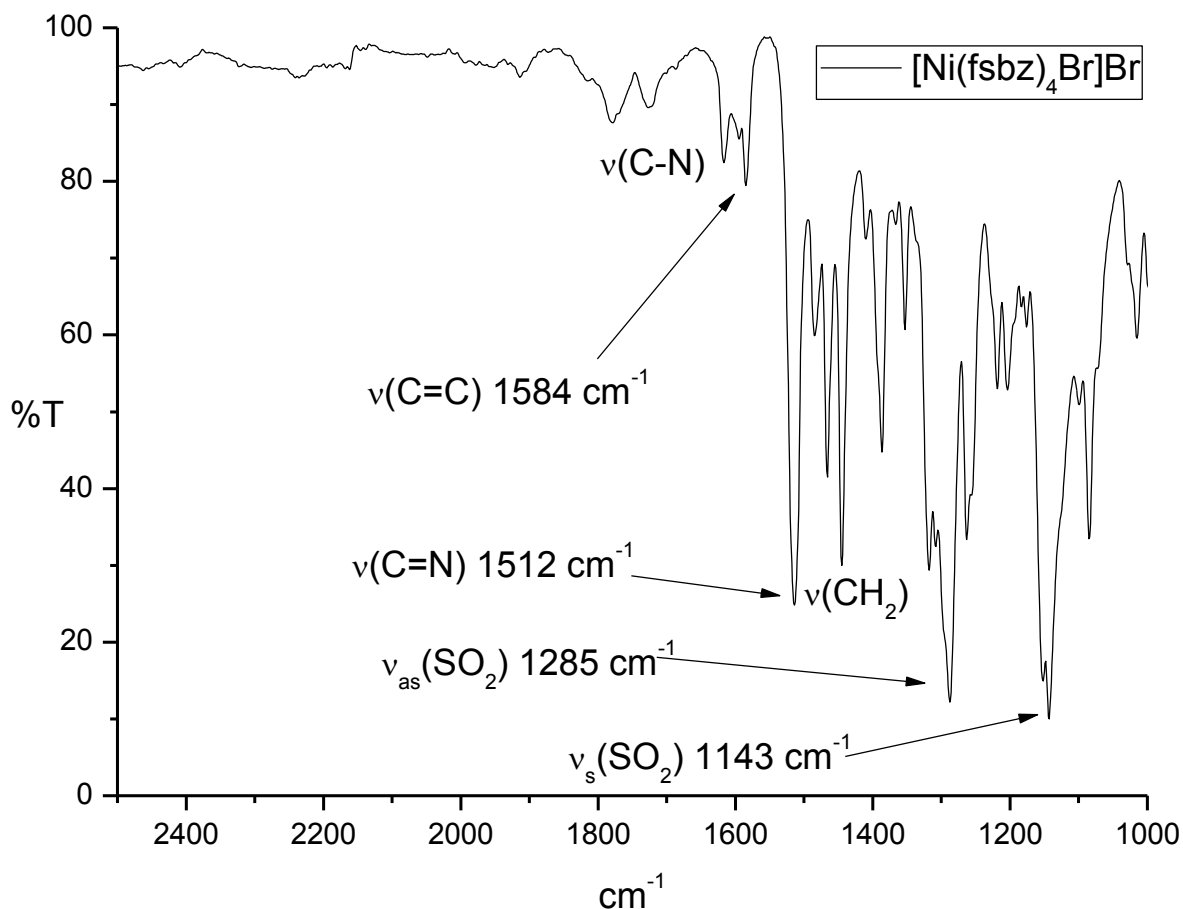


Figura 5.34 Espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Ni}(\text{fsbz})_4\text{Br}]\text{Br}$

En el espectro electrónico se pueden observar 4 transiciones electrónicas. Lo esperado para compuestos pentacoordinados de níquel(II) son 5 transiciones electrónicas,  $\nu_1$  correspondiente a la transición  ${}^3\text{E} \leftarrow {}^3\text{B}_1$  no es detectable por el equipo ya que se encuentra a más baja energía.

La transición  $\nu_2 {}^3\text{B}_2 \leftarrow {}^3\text{B}_1$  se encuentra en  $9251 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 {}^3\text{E} \leftarrow {}^3\text{B}_1$  en  $13940 \text{ cm}^{-1}$ , se observa  $\nu_4 {}^3\text{A}_2(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{B}_1$  como un hombro de  $\nu_3$ , la cual pertenece a la transición  ${}^3\text{E} \leftarrow {}^3\text{B}_1$  que se muestra en  $15600 \text{ cm}^{-1}$  y la transición de mayor energía correspondiente a  ${}^3\text{E}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{B}_1$  que se observa en  $22280 \text{ cm}^{-1}$ . El espectro electrónico en estado sólido se muestra en la figura 5.35.

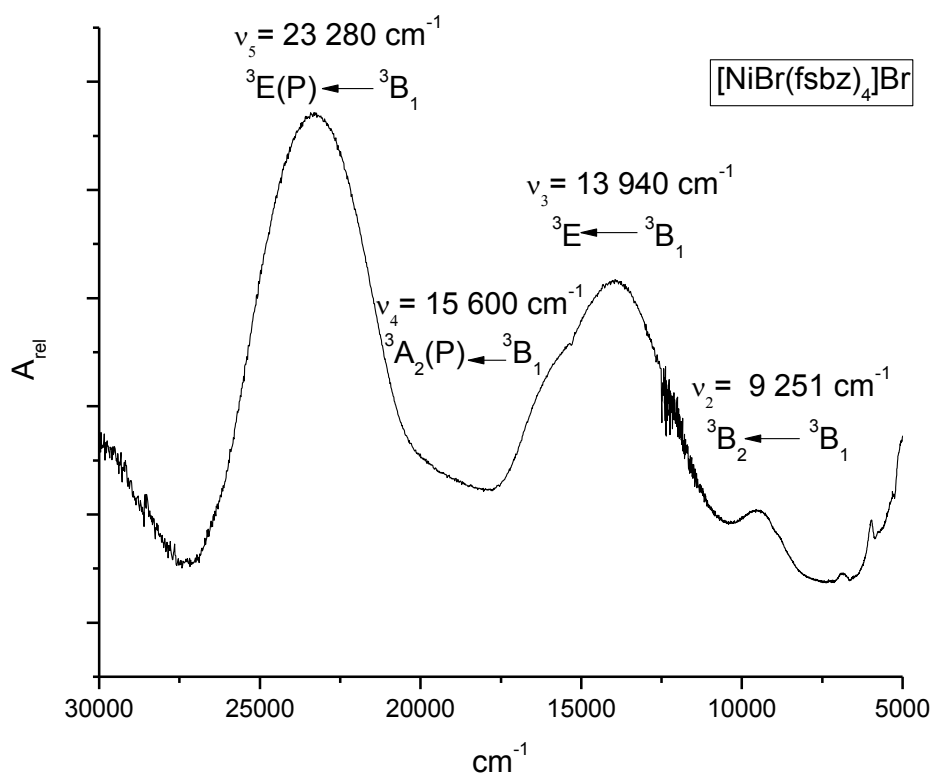


Figura 5.35 Espectro electrónico de UV-Vis-NIR

### 5.5.3. Difracción de rayos X de monocristal del compuesto $[\text{Ni}(\text{fsbz})_4\text{Br}]\text{Br}$

Se obtuvieron cristales color verde de las aguas madres de la reacción, los cuales fueron aptos para rayos X en monocristal. Los cristales presentan un sistema cristalino tetragonal con un grupo espacial  $P/4n$  con 2 moléculas del compuesto de coordinación por celda unitaria. La celda unitaria y la estructura cristalina se muestra en la figura 5.36. El compuesto estabiliza una geometría pentacoordinada donde 4 ligantes de fsbz y un átomo de bromo se encuentran coordinados al centro metálico.

El arreglo que presenta la estructura cristalina del compuesto es de propela entres los 4 ligantes fsbz, donde al centro de la forma se encuentra un anión de bromuro que es estabilizado por puentes de hidrógeno como se discutirá mas adelante.



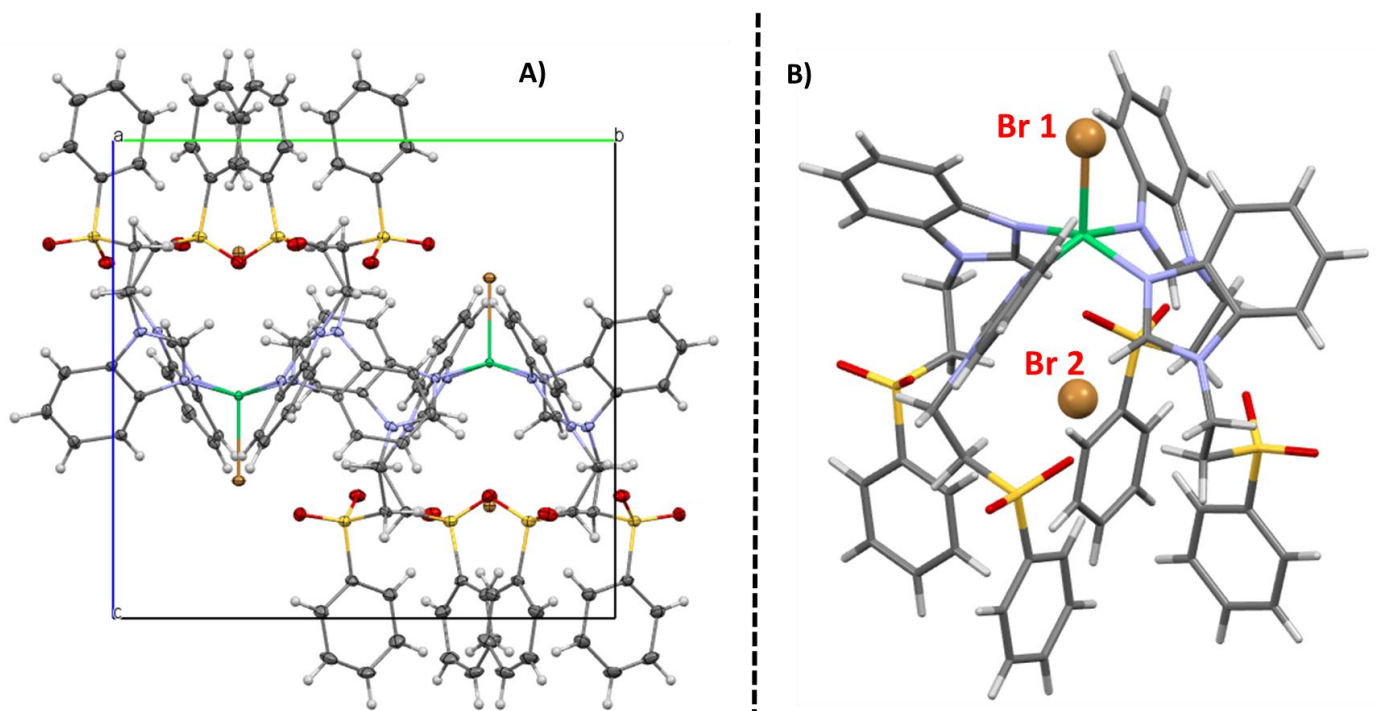
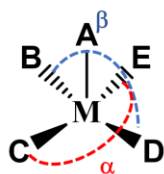


Figura 5.36. Rayos X del compuesto  $[\text{Ni}(\text{fsbz})_4\text{Br}]\text{Br}$ : A) Celda unitaria y B) Estructura cristalina en forma de propela.

Para determinar la geometría en compuestos pentacoordinados existe el parámetro  $\tau$ , el cual ayuda a diferenciar si una estructura estabiliza una geometría de base cuadrada o una geometría de pirámide de base cuadrada como se muestra en la figura 5.37. El cálculo se realiza con la siguiente ecuación<sup>[51]</sup>:

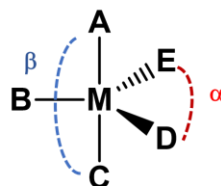
$$\tau = \frac{(\beta - \alpha)}{60}$$



Pirámide de base cuadrada

$$\alpha = \beta = 180^\circ$$

$$\tau \rightarrow 0$$



Pirámide trigonal

$$\alpha = 120^\circ, \beta = 180^\circ$$

$$\tau \rightarrow 1$$

Figura 5.37. Fórmula y ángulos para la determinación del parámetro  $\tau$ .

Si el parámetro  $\tau$  tiende a 0, significa que el compuesto presenta una geometría de pirámide de base cuadrada, pero si tiende a valores cercano a 1, la geometría que estabiliza al compuesto es una bipirámide trigonal. Para el compuesto  $[\text{Ni}(\text{fsbz})_4\text{Br}]\text{Br}$  el ángulo de  $\alpha$  y  $\beta$  son idénticos con un valor  $154.63^\circ$  teniendo un parámetro que tiende a 0 indicando que la geometría del centro metálico corresponde a una pirámide de base cuadrada. En la figura 5.38 se muestran los ángulos con los cuales se realizó el cálculo.

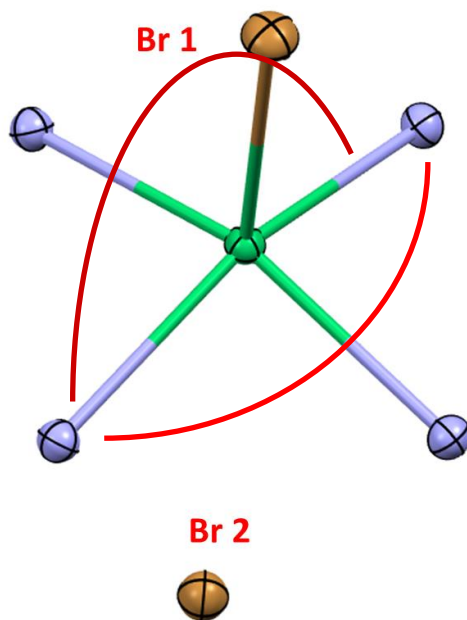


Figura 5.38. Ángulos para la determinación del parámetro  $\tau$  del compuesto  $[\text{Ni}(\text{fsbz})_4\text{Br}]\text{Br}$

En la tabla 5.17 se muestran las distancias y ángulos más relevantes del compuesto de coordinación, en donde destaca la distancia del Ni-Br(2) siendo de  $4.17 \text{ \AA}$ , la cual, es una distancia muy grande, confirmando que el Br(2) no se encuentra coordinado al centro metálico. Los cristales se resolvieron por simetría partiendo de una cuarta parte del compuesto, por lo que todas las distancias entre el Ni-N(3) de los cuatro ligandos fsbz es el mismo, así como todos los ángulos tomaran el mismo valor.

Tabla 5.17. Distancias y ángulos más relevantes del compuesto  $[\text{Ni}(\text{fsbz})_4\text{Br}]\text{Br}$

| Distancia (Å) |      | Ángulos (°)   |        |
|---------------|------|---------------|--------|
| Ni-N(3)       | 2.06 | Br(1)-Ni-N(3) | 102.69 |
| Ni-Br(1)      | 2.47 | N(3)-Ni-(N3A) | 87.24  |
| Ni-Br(2)      | 4.17 |               |        |

Los ligantes coordinados al metal adoptan una conformación de propela, en donde se encuentra una cavidad que tiene al Br<sub>2</sub>, que está estabilizado por 12 puentes de hidrógeno intramoleculares de fuerza débil, en donde cada molécula de fsbz contribuye con 3 puentes de hidrógeno, el primero entre un hidrógeno del anillo de imidazol que se encuentra en posición 2, el segundo se da entre un hidrógeno de la cadena alifática en posición 11 y el último se lleva a cabo entre el Br(2) y un hidrógeno en posición 16 del anillo de benceno que se encuentra unido al grupo sulfona. Las distancias y los ángulos son las mismas en todos los puentes de hidrógeno debido a la alta simetría del compuesto.

Tabla 5.18. Distancias y ángulos de los puentes de hidrógeno intramoleculares

| Puente de hidrógeno | C-H(2) ...Br(2) | C-H(11) ...Br(2) | C-H(20) ...Br(2) |
|---------------------|-----------------|------------------|------------------|
| Distancia D...A (Å) | 3.64            | 3.88             | 3.89             |
| Ángulo DH...A (°)   | 117.11          | 140.6            | 136.5            |

En La figura 5.39 e muestran los tres puentes de hidrógeno presentes en una molécula de ligante, así como los 12 puentes de hidrógeno que estabilizan al bromo en posición 2 dentro del compuesto de coordinación.

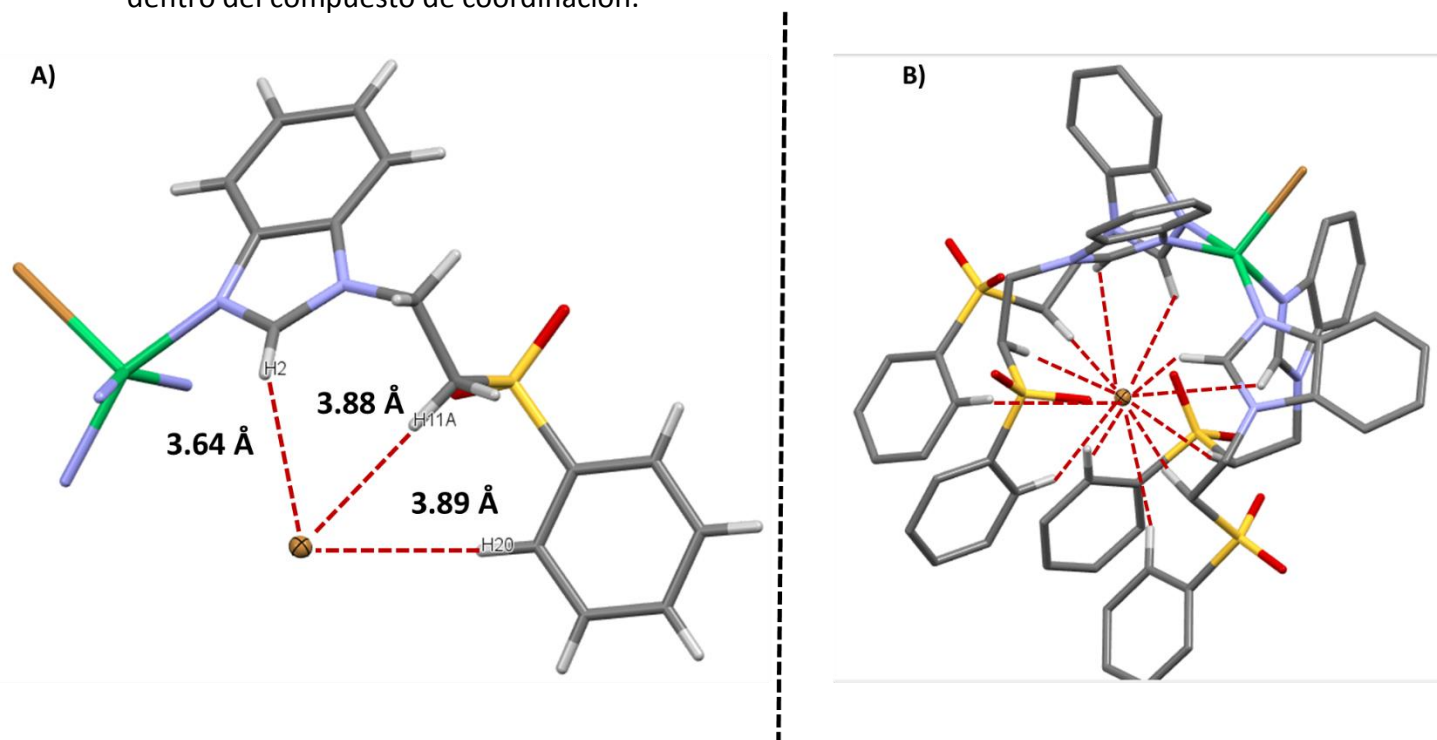


Figura 5.39. Puente de hidrógeno intramoleculares. A) Tres puentes de hidrógeno presentes en un ligante, B) El total de los puentes de hidrógeno de la molécula

El grupo sulfona también presenta interacciones por puente de hidrógeno de fuerza débil, donde un oxígeno presenta una interacción intermolecular y el segundo una interacción intramolecular. El oxígeno en posición 13 presenta la interacción de manera intermolecular con un hidrógeno del anillo de benceno perteneciente al bencimidazol en posición 8, teniendo una distancia C(8)···O(13) de 3.38 Å y un ángulo CH(8)···O(13) de 147.35° (figura 5.40). El oxígeno en posición 14, presenta una interacción intramolecular con un hidrógeno del anillo imidazólico ubicado en la posición 2, con una distancia C(2)···O(14) de 3.39 Å y un ángulo CH(2)···O(14) de 147.62°.

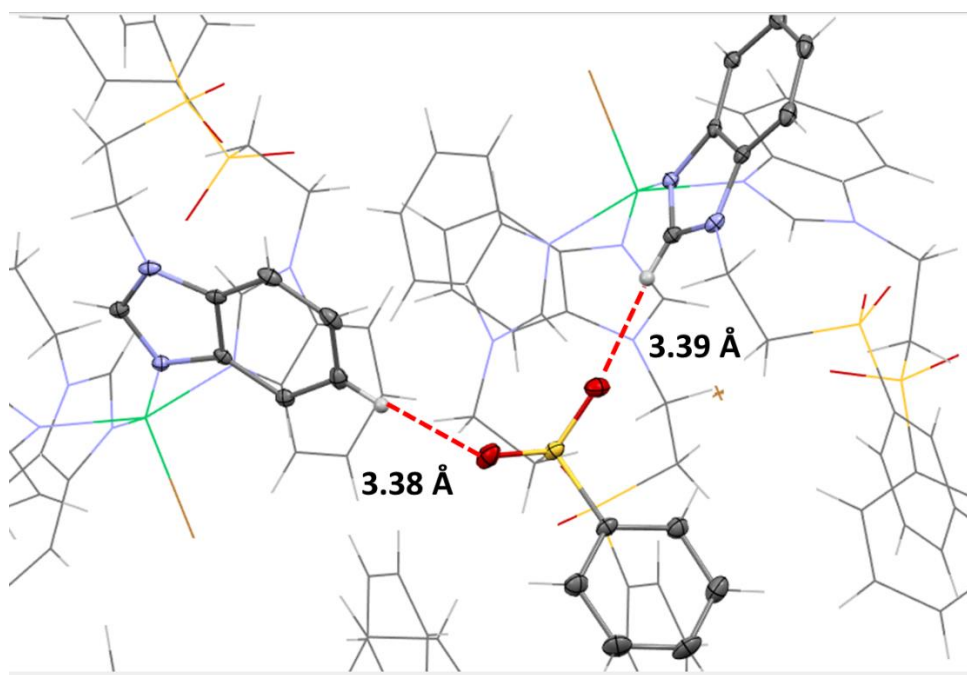


Figura 5.40. Puentes de hidrógeno que presenta el grupo sulfona

El compuesto de níquel muestra en el eje a y b un arreglo alternado sobre el bromo que se encuentra coordinado en posición apical al centro metálico. La estabilización de este arreglo está dada por los puentes de hidrógeno intermoleculares del grupo sulfona, ya que al interactuar con una molécula del compuesto de coordinación vecina genera que esta molécula se acomode de manera alternada para efectuar la interacción. Sobre el eje a, también se aprecia una columna hidrofóbica conformada por anillos de benceno que no interactúan, al estar en distancias mayores de 5 Å entre sí. Por otro lado, el bromo genera canales de halógeno que crecen sobre el eje c. El acomodo de las moléculas que se logra

visualizar en el eje c, es un arreglo en forma de diagonal estabilizado por los puentes de hidrógeno del grupo sulfona, ver figura 5.41

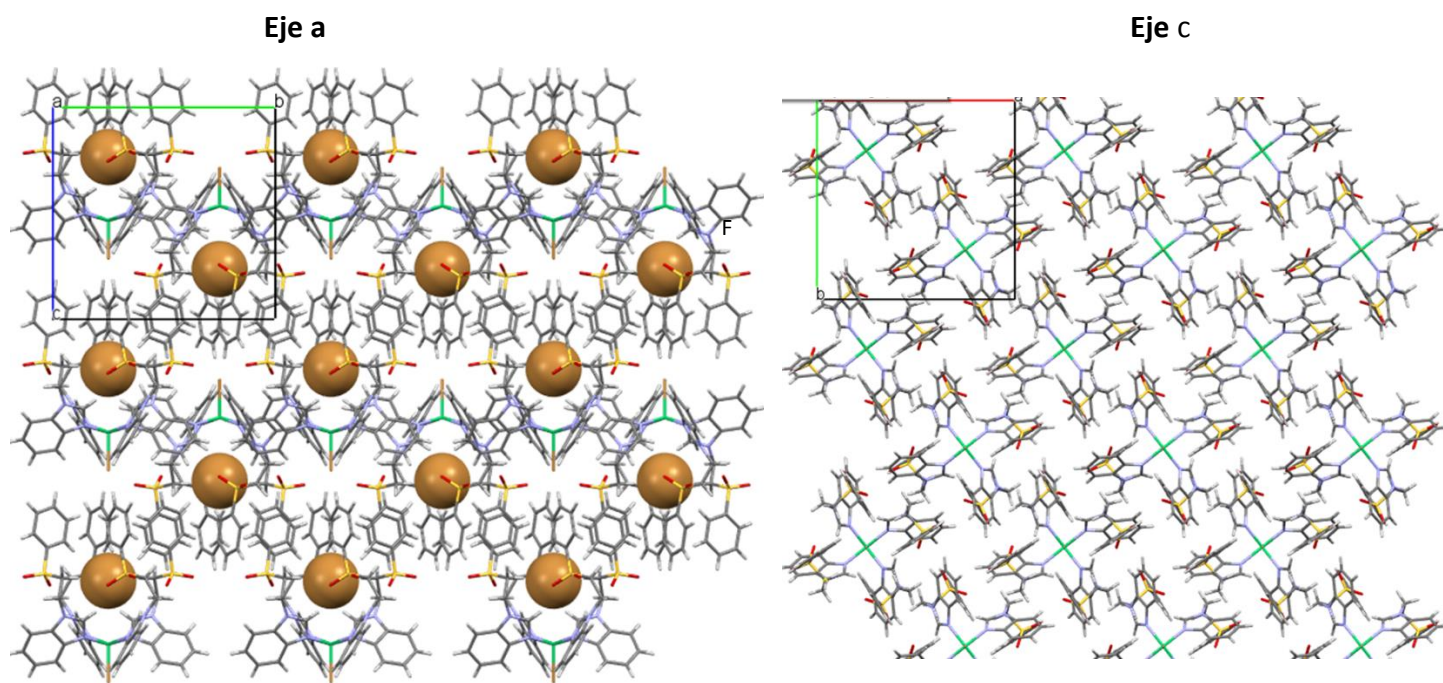


Figura 5.41. Arreglo supramolecular sobre el eje a y el eje c.

#### 5.5.4. Espectroscopía de infrarrojo, espectro electrónico en estado sólido y momento magnético del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-AcO})_4]$

El espectro de infrarrojo, que se muestra en la figura 5.42, pertenece al compuesto de coordinación de cobre  $[\text{Cu}_2(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-AcO})_4]$ , en donde se observan las bandas pertenecientes al ligante fsbz que se encuentran señaladas, es importante mencionar que las bandas asociadas al acetato son relevantes debido a que nos indicarán el tipo de coordinación que presenta calculando la diferencia de las bandas de vibración de los estiramientos simétrico y asimétrico. En el espectro, la banda perteneciente al estiramiento  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  se presenta en  $1545 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que la banda de vibración  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  se encuentra en  $1319 \text{ cm}^{-1}$ . La diferencia entre las dos bandas da un resultado de  $196 \text{ cm}^{-1}$ , indicando que la forma de coordinación del acetato es de tipo puente.

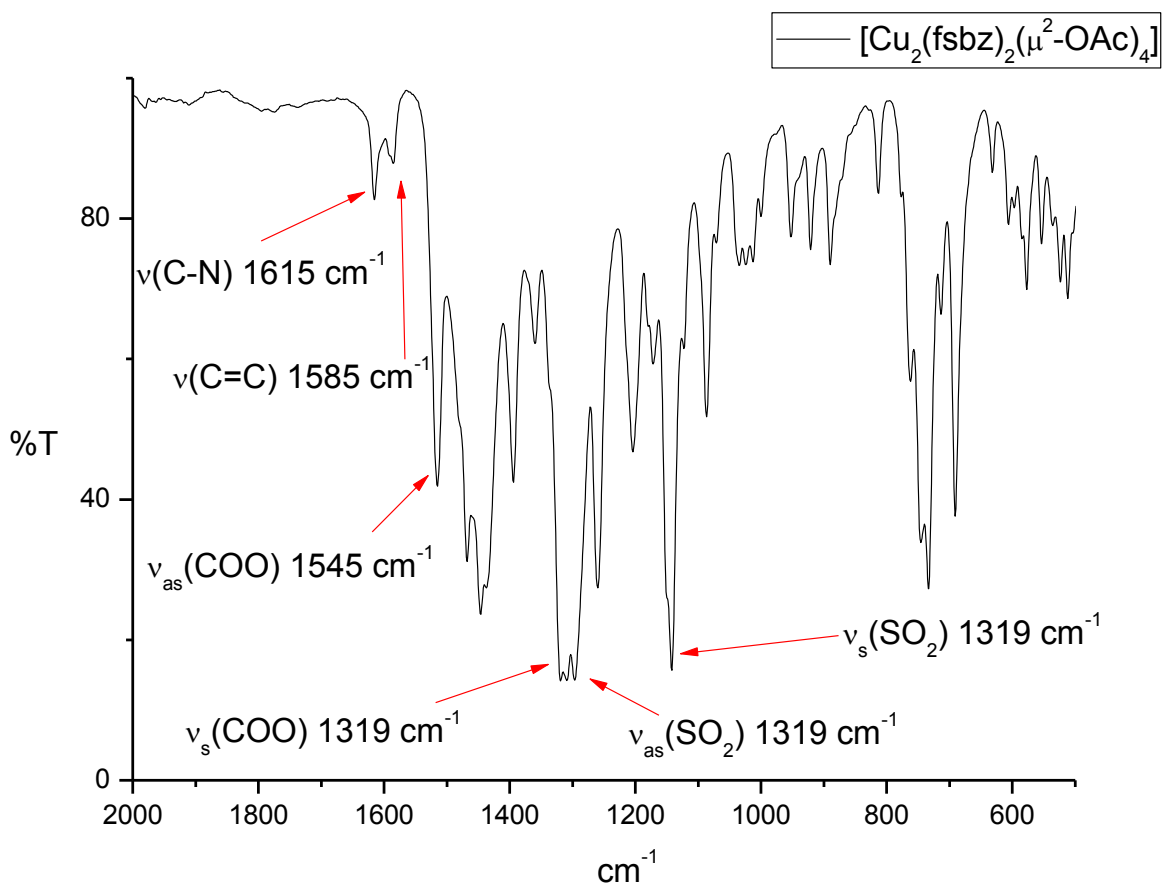


Figura 5.42. Espectro de infrarrojo del compuesto [Cu<sub>2</sub>(fsbz)<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-AcO)<sub>4</sub>].

El espectro electrónico de UV-Vis-NIR del compuesto [Cu<sub>2</sub>(fsbz)<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-AcO)<sub>4</sub>] figura 5.43, presenta una transición en 13090 cm<sup>-1</sup>, característica para compuestos de cobre(II) con geometría de pirámide de base cuadrada o bipirámide trigonal. En el grupo de investigación se han obtenido previamente compuestos dinucleares de acetato de cobre<sup>[37]</sup>. Al compuesto [Cu<sub>2</sub>(fsbz)<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-AcO)<sub>4</sub>] se le determinó el momento magnético efectivo, obteniendo que para cada molécula presenta un valor de 1.58 MB, este valor es menor al esperado para compuestos de cobre(II), pero en el grupo de investigación se han reportado valores similares, se tiene un valor de 1.57 MB para el compuesto [Cu<sub>2</sub>(dmsbz)<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-AcO)<sub>4</sub>], mientras que para el compuesto [Cu<sub>2</sub>(2-mfsbz)<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-AcO)<sub>4</sub>] el valor es de 1.40 MB, indicando un acoplamiento antiferromagnético entre los dos átomos de cobre(II) presentes.

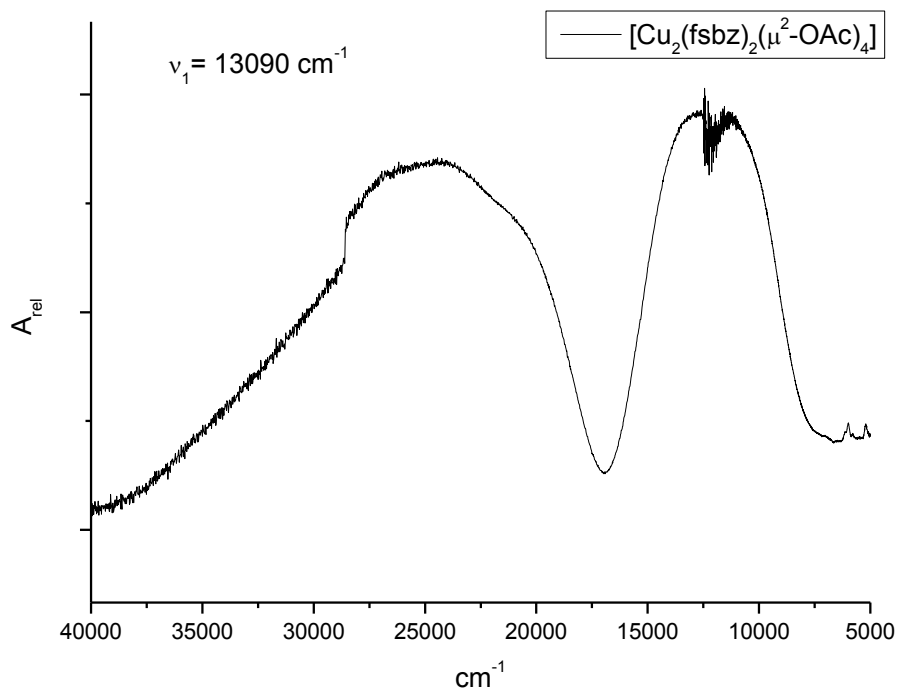


Figura 5.43. Espectro electrónico de UV-Vis-NIR del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-AcO})_4]$

### 5.5.5. Difracción de rayos X en monocristal del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-AcO})_4]$

Se lograron obtener cristales aptos para la técnica de rayos X en monocristal que se muestran en la figura 5.44. Los cristales fueron obtenidos por evaporación lenta, utilizando acetonitrilo como disolvente, dichos cristales presentan un sistema dinuclear donde cada centro metálico está coordinado a una molécula de fsbz en la posición apical y a cuatro átomos de oxígeno. Cada átomo de oxígeno pertenece a una molécula de acetato la cual está actuando de manera de puente entre los dos centros metálicos de cobre, encontrando un sistema cristalino monoclinico perteneciente a un grupo espacial  $P2_1/n$ , donde se observan dos moléculas de compuesto por celda unitaria.

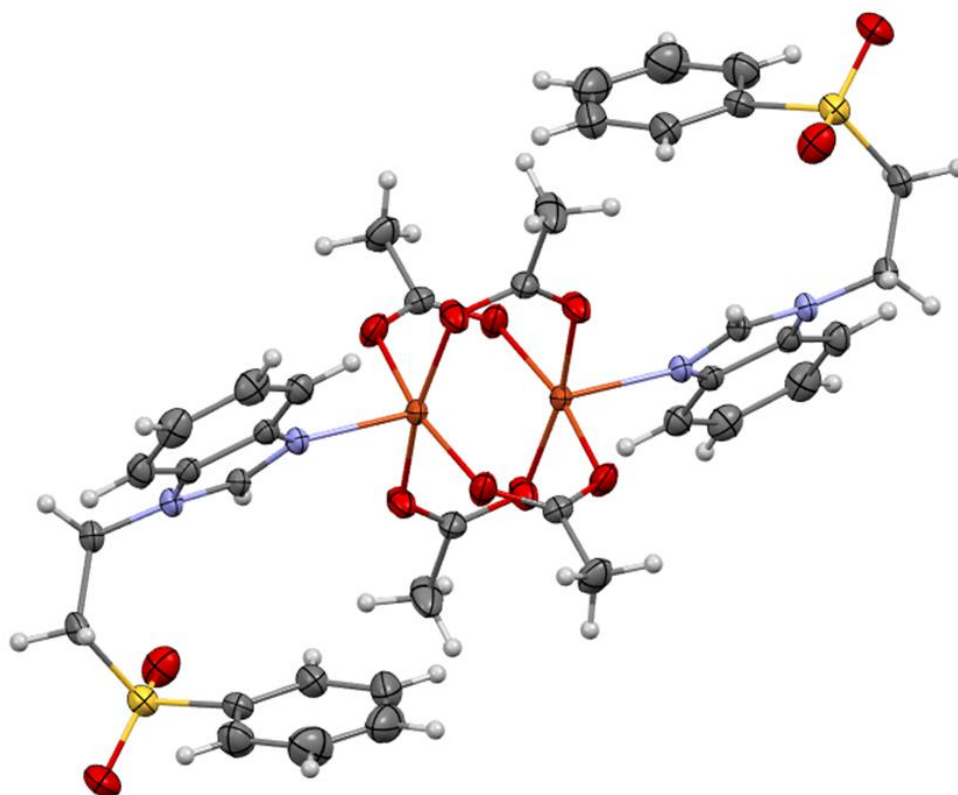


Figura 5.44. Estructura cristalina del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-AcO})_4]$

La geometría del compuesto fue determinada al calcular el parámetro  $\tau$  con el método previamente descrito, tomando los valores de  $\alpha = 89.92^\circ$  y de  $\beta = 91.14^\circ$  figura 5.45, se encontró que cada átomo de cobre estabiliza la geometría de pirámide de base cuadrada, se obtuvo un valor de  $t = 0.02$ .

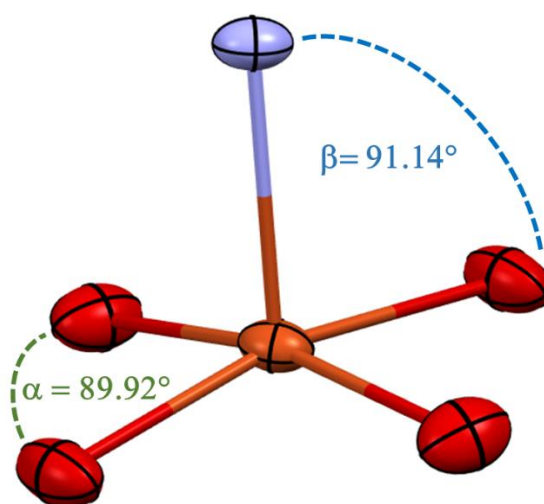


Figura 5.45. Ángulos para la determinación del parámetro  $\tau$  del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-AcO})_4]$

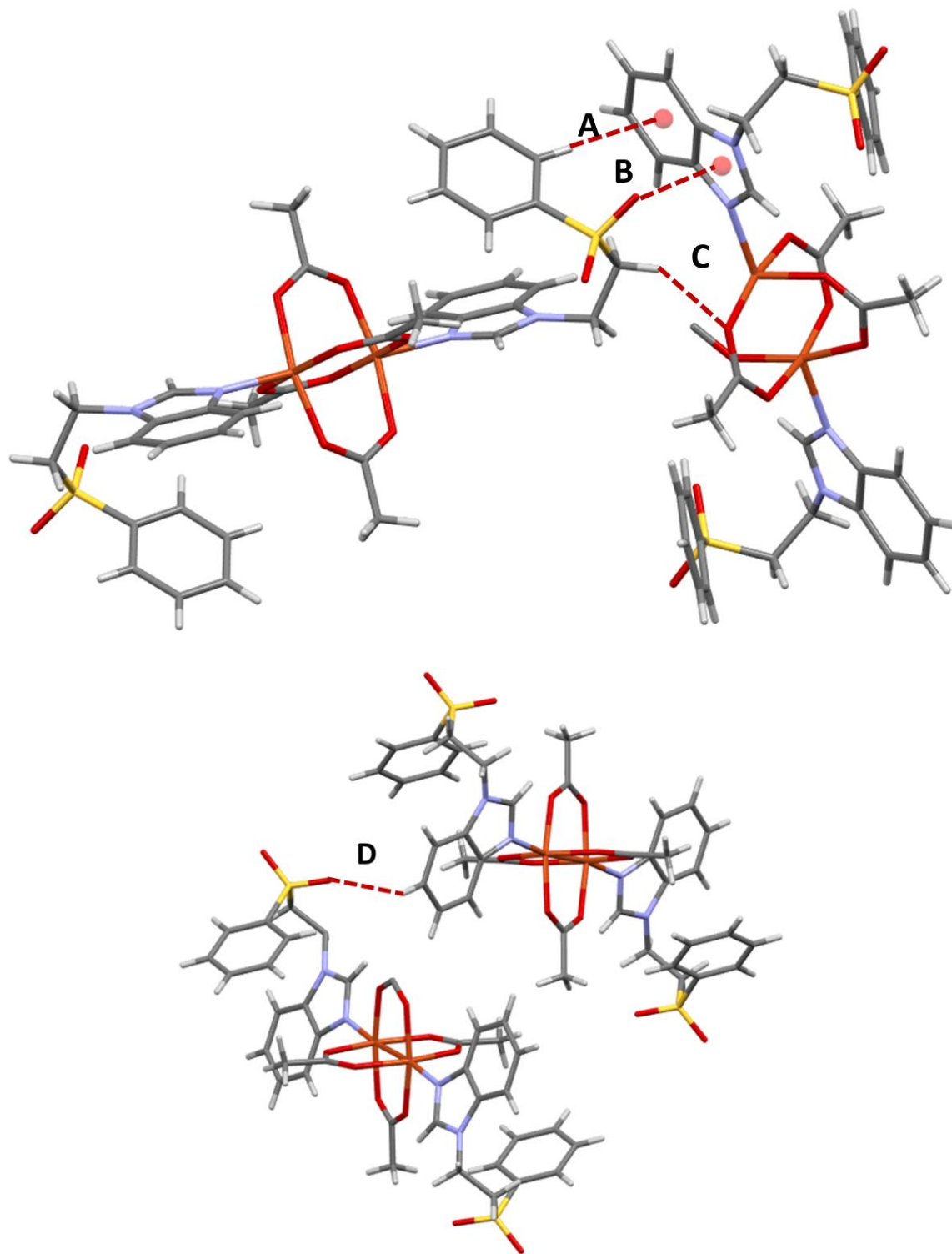


En la tabla 5.19 se muestran las distancias y ángulos alrededor del centro metálico. Los ángulos son cercanos a 90° confirmando que la geometría estabilizada por los centros metálicos es una pirámide de base cuadrada. Por otro lado, la distancia Cu-Cu es muy cercana de 2.6 Å, por lo que se genera un acoplamiento entre los centros metálicos.

Tabla 5.19. Ángulos y distancias cercanas al centro metálico del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-AcO})_4]$

| Ángulo                   | Grados (°) | Enlace             | Distancia (Å) |
|--------------------------|------------|--------------------|---------------|
| <b>O(5)-Cu(1)-O(3)</b>   | 89.92      | <b>Cu(1)-N(1)</b>  | 2.15          |
| <b>O(3)-Cu(1)-O(5')</b>  | 88.2       | <b>Cu(1)-O(3)</b>  | 1.96          |
| <b>O(3')-Cu(1)-O(5')</b> | 88.88      | <b>Cu(1)-O(5)</b>  | 1.98          |
| <b>O(3')-Cu(1)-O(5)</b>  | 90.18      | <b>Cu(1)-Cu(2)</b> | 2.65          |

El compuesto presenta 4 interacciones intermoleculares que se muestran en la figura 5.46. La primera, marcada con la etiqueta A, es una interacción protón- $\pi$  que se lleva a cabo entre un hidrógeno del anillo de benceno que está unido al grupo sulfonilo y la nube  $\pi$  del anillo de benceno del bencimidazol con un ángulo C-H- $\pi$  de 179.80°. La interacción con la etiqueta B es una interacción de par libre- $\pi$  entre un oxígeno de la sulfona y la nube  $\pi$  del anillo de imidazol con una distancia de 3.36 Å y un ángulo S-O- $\pi$  de 114.42°. También encontramos dos interacciones por puente de hidrógeno de fuerza débil, la primera marcada con la etiqueta C que se lleva a cabo entre un hidrógeno de la cadena alifática de la molécula fsbz y como aceptor actúa un oxígeno perteneciente a los acetatos con un ángulo C-H-O de 138°. La segunda interacción esta marcada con la etiqueta D, en donde el donador es un hidrógeno del anillo de benceno y como aceptor se encuentra a un oxígeno del grupo sulfonilo que tiene un ángulo C-H-O de 141.9°.



|                      | A     | B      | C      | D     |
|----------------------|-------|--------|--------|-------|
| <b>Distancia (Å)</b> | 2.89  | 3.36   | 3.32   | 3.43  |
| <b>Ángulo (°)</b>    | 179.8 | 114.42 | 138.12 | 141.9 |

Figura 5.46. Interacciones intermoleculares presentes en el compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-AcO})_4]$

Las interacciones que se mencionan generan diferentes arreglos supramoleculares en los ejes a, b y c. Como resultado de orientación de las moléculas a causa de las interacciones de par libre  $\pi$ , protón- $\pi$  y puente de hidrógeno, en el eje a se observa un acomodo en forma de zig-zag, mientras que en el eje b se observa un arreglo en forma de diagonal en dos dimensiones, ver figura 5.47.

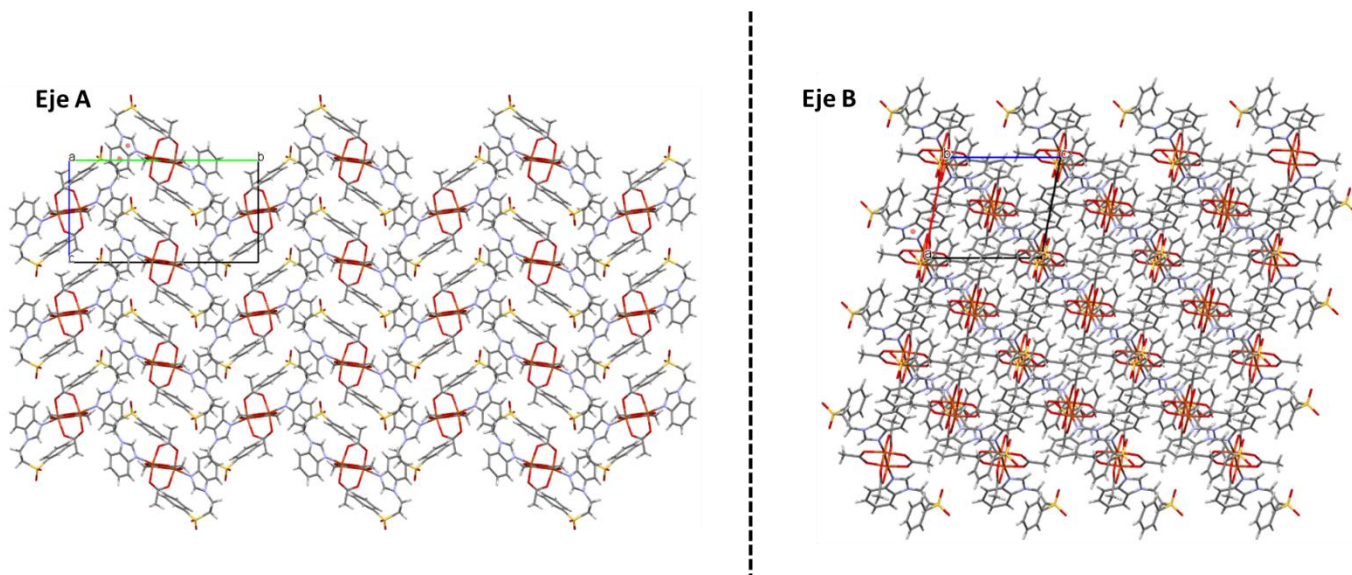


Figura 5.47. Arreglos supramoleculares sobre los ejes a y b del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-AcO})_4]$

### 5.5.6. Espectro electrónico en estado sólido y momento magnético de los compuestos tetranucleares de cobre de la fórmula $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_4(\mu^2\text{-X}_6)(\mu^4\text{-O})]$ . Donde $\text{X}=\text{Cl}$ y $\text{Br}$ .

Los espectros electrónicos de los compuestos tetranucleares de cobre(II) con bromo y cloro se muestran en la figura 5.44, en ambos casos, se observa una transición electrónica que corresponde a  $dx^2-y^2 \leftarrow dz^2$ . Para el compuesto con cloro, la transición se muestra en  $12050 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que para el compuesto con bromo  $\nu_1$  en  $12250 \text{ cm}^{-1}$ , ver figura 5.48.

Se obtuvo el momento magnético efectivo para ambos compuestos. Para el compuesto,  $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_4(\mu^2\text{-Cl}_6)(\mu^4\text{-O})]$  de 3.12 MB y  $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_4(\mu^2\text{-Br}_6)(\mu^4\text{-O})]$  de 2.78 MB. Estos valores son por compuesto y son valores bajos para lo esperado en compuestos de cobre(II), sin embargo, los valores bajos se presentan cuando hay acoplamientos presentes entre los

átomos de cobre en la molécula. En el grupo de investigación se han encontrado valores similares en compuestos con una estructura tetranuclear<sup>[52]</sup>.

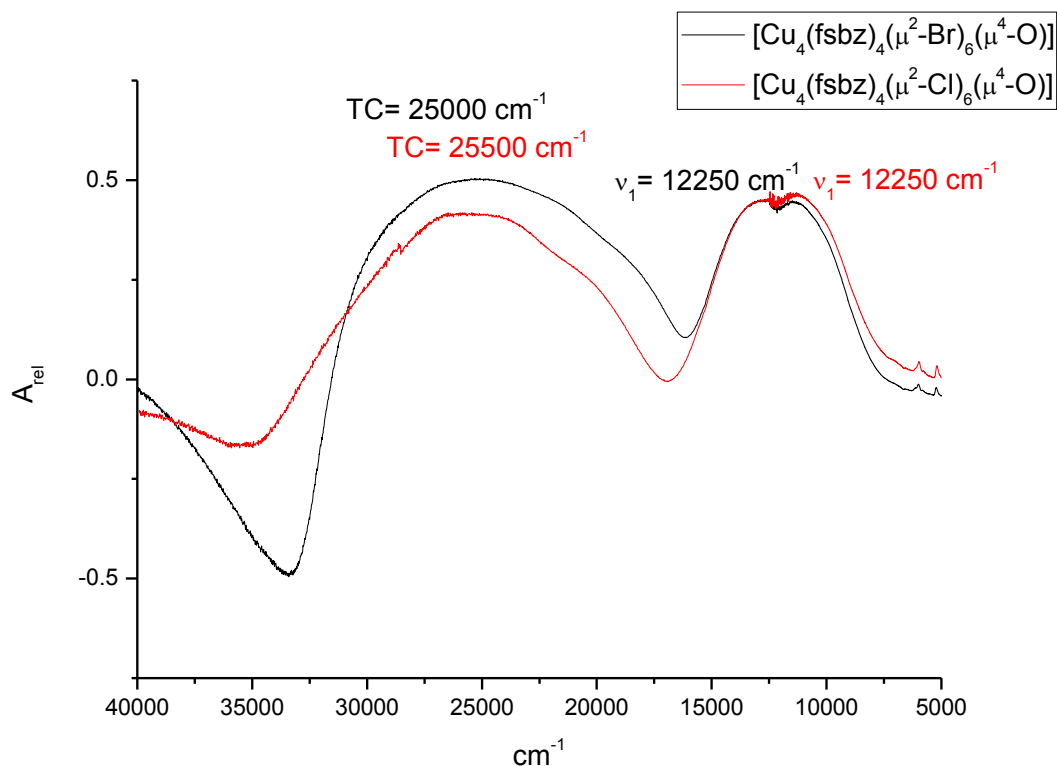


Figura 5.48. Espectro electrónico de UV-Vis-NIR de los compuestos  $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-Br})_6(\mu^4\text{-O})]$  y  $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-Cl})_6(\mu^4\text{-O})]$

En el grupo de investigación se han reportado compuestos similares con el ligante 2-mfsi de las fórmulas  $[\text{Cu}_4(2\text{-mfsi})_4(\mu^2\text{-Cl})_6(\mu^4\text{-O})]$  y  $[\text{Cu}_4(2\text{-mfsi})_4(\mu^2\text{-Br})_6(\mu^4\text{-O})]\cdot\text{MeCN}$ . Para el compuesto de cloro se observó una transición electrónica  $\nu_1$  en  $12016\text{ cm}^{-1}$  y para el compuesto de bromo  $\nu_1$  en  $12224\text{ cm}^{-1}$ . Mientras que los momentos magnéticos efectivos calculados se obtuvieron los valores de 3.31 MB para el compuesto con bromo y 2.84 MB. Los valores de momento magnético efectivo y el valor asociado a las transiciones electrónicas son similares a los compuestos obtenidos previamente<sup>[51]</sup>.

### 5.5.7. Difracción de rayos X en monocristal del compuesto $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-Br}_6)(\mu^4\text{-O})]$

Se obtuvo un cristal café apto para difracción de rayos X mediante la técnica de recristalización por par de disolvente usando acetonitrilo y éter. Los cristales son en forma de rombos de color café.

El compuesto  $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-Br}_6)(\mu^4\text{-O})]$  presenta un sistema cristalino triclinico , pertenece al grupo espacial P-1. La celda unitaria está conformada por dos moléculas, figura 5.49.

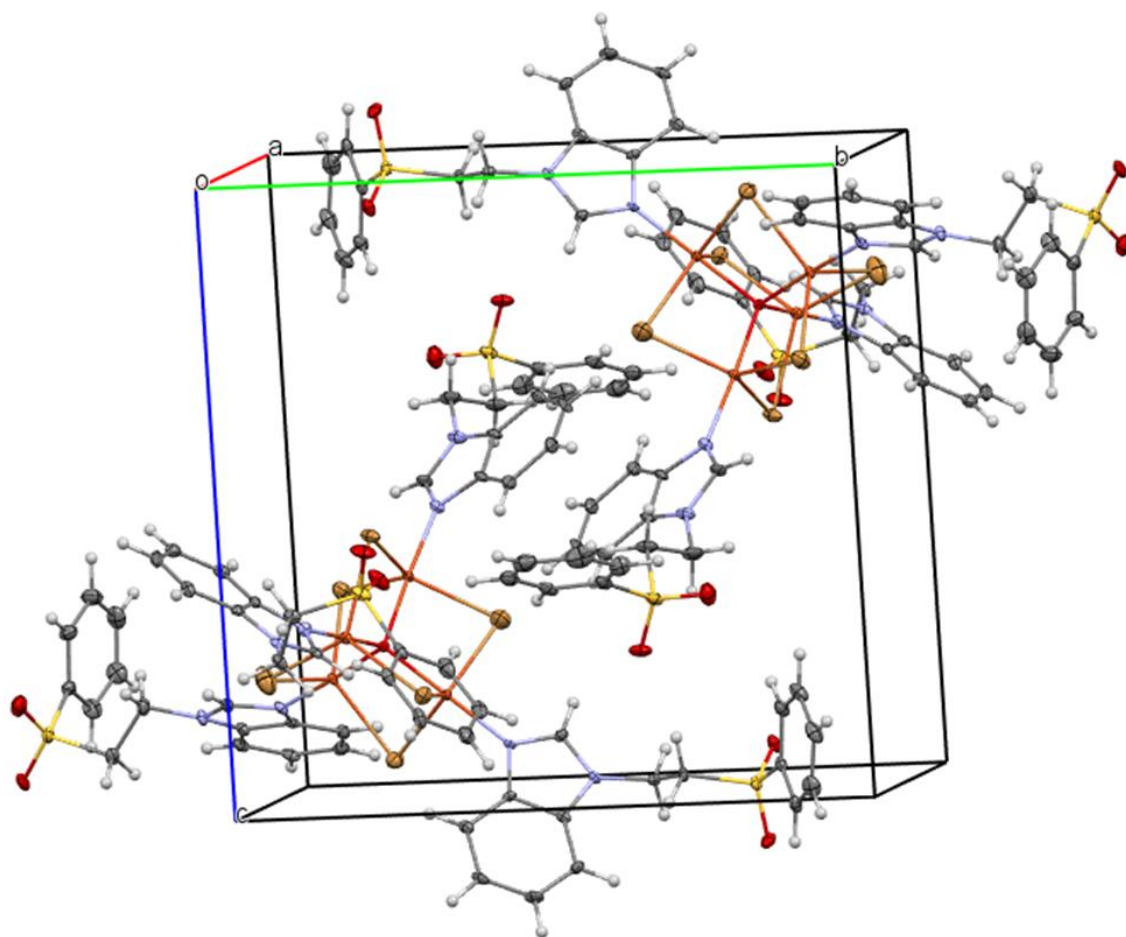


Figura 5.49. Celda unitaria para el compuesto  $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-Br}_6)(\mu^4\text{-O})]$

En la estructura cristalina se puede apreciar un átomo de oxígeno que se encuentra el centro de la molécula que está actuando como puente entre los cuatro centros metálicos de cobre, brindando estabilidad al compuesto. Otro átomo que actúa como puente es el átomo de bromo, el cual une a dos centros metálicos de cobre, esto se puede ver representado en la figura 5.50.

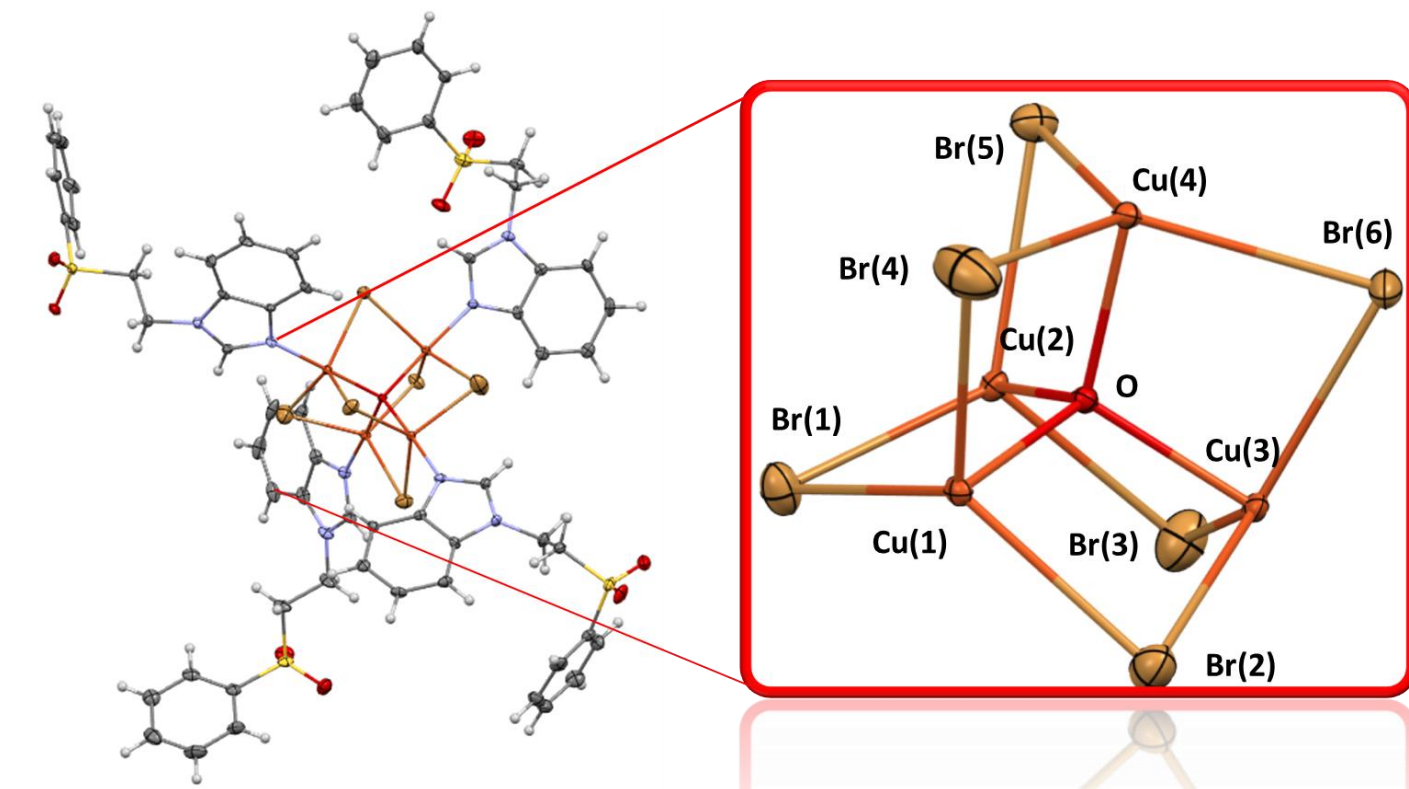


Figura 5.50. Estructura cristalina del compuesto  $[Cu_4(fsbz)_2(\mu^2-Br_6)(\mu^4-O)]$

El oxígeno central presenta una geometría tetraédrica, lo que se confirma con las distancias de enlace y los ángulos que presenta. En la literatura para compuestos tetranucleares de cobre con un átomo de oxígeno central, se ha observado la relación entre los ángulos que conforman la geometría tetraédrica y el tipo de acoplamiento magnético que presentan los átomos de cobre. Habrá un acoplamiento ferromagnético si los ángulos Cu-O-Cu son menores a  $97.5^\circ$ , un ángulo mayor indica un acoplamiento antiferromagnético. En el compuesto, todos los ángulos son mayores, por lo que el acoplamiento entre átomos de cobre es antiferromagnético<sup>[52]</sup>, ver figura 5.51.

Tabla 5.20. Distancia y ángulos entre los cuatro centros metálicos de cobre y el átomo central de oxígeno

| Enlace         | Distancia (Å) | Ángulo        | Grados (°) |
|----------------|---------------|---------------|------------|
| <b>Cu(1)-O</b> | 1.92          | Cu(1)-O-Cu(2) | 108.79     |
| <b>Cu(2)-O</b> | 1.93          | Cu(2)-O-Cu(3) | 110.58     |
| <b>Cu(3)-O</b> | 1.91          | Cu(2)-O-Cu(4) | 109.17     |
| <b>Cu(4)-O</b> | 1.91          | Cu(4)-O-Cu(1) | 110.38     |

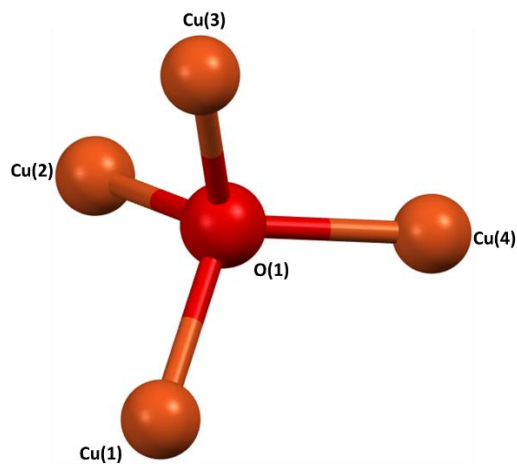


Figura 5.51. Geometría tetraédrica del átomo central de oxígeno

Cada átomo de cobre está coordinado a una molécula de fsbz por el nitrógeno 3, dos átomos de bromo y un átomo de oxígeno, por lo que el compuesto está pentacoordinado. Por medio de los valores de los ángulos que involucran al centro metálico, se observa una geometría de bipirámide trigonal distorsionada, ya que, al medir los ángulos ecuatoriales del cobre, los valores son diferentes al valor de  $120^\circ$  esperado para una geometría regular. Para confirmar, se calculó el parámetro  $\tau$  para cada centro metálico de cobre. Los resultados se muestran en la tabla 5.21.

Tabla 5.21. Valor de  $\tau$  asociado a cada átomo de cobre del compuesto

| Átomo        | $\tau$ |
|--------------|--------|
| <b>Cu(1)</b> | 0.88   |
| <b>Cu(2)</b> | 0.91   |
| <b>Cu(3)</b> | 0.9    |
| <b>Cu(4)</b> | 0.89   |

Todos los valores de  $\tau$  obtenidos se aproximan a 1, confirmando que todos los centros metálicos de cobre estabilizan una geometría de bipirámide de base cuadrada, como se muestra en la figura 5.52.

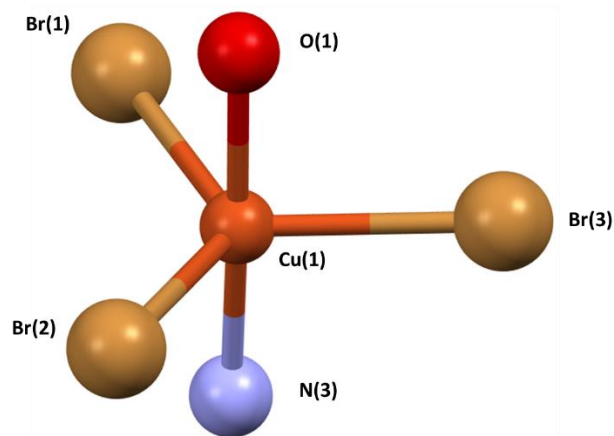


Figura 5.52. Geometría de bipirámide de base cuadrada de un átomo de cobre.

El compuesto de coordinación presenta 4 interacciones intramoleculares por puente de hidrógeno. El bromo actúa como átomo aceptor mientras que el carbono en posición dos actúa como donador.

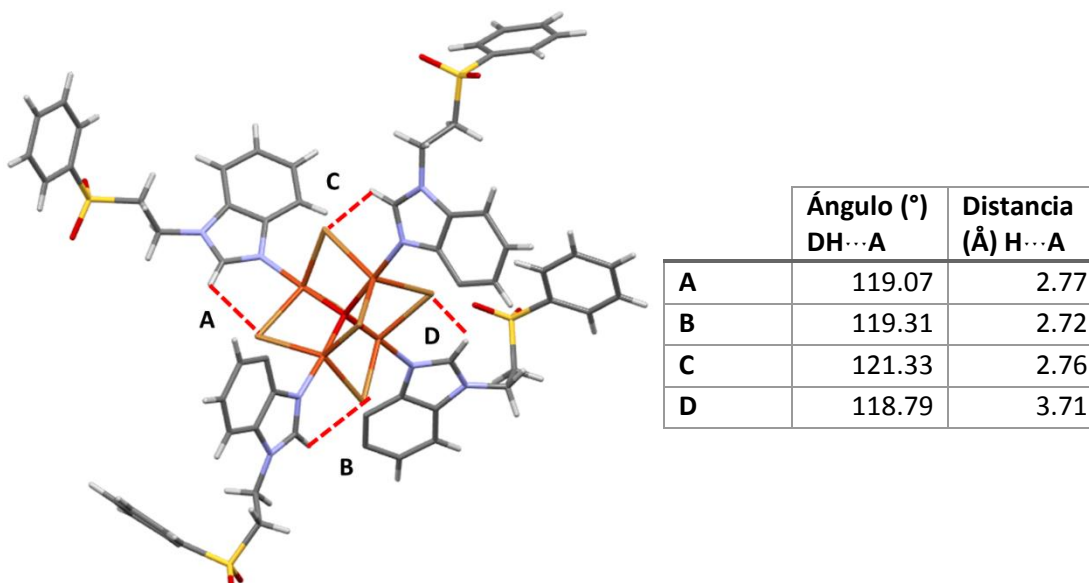
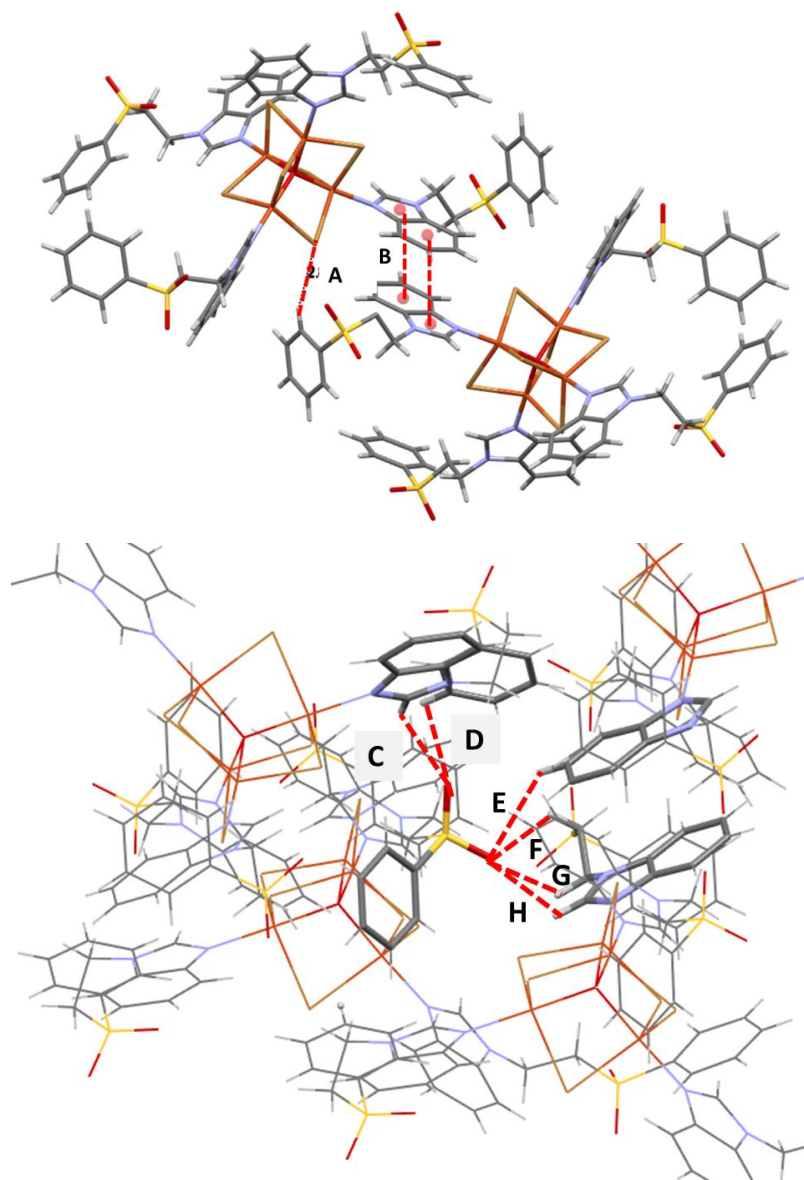


Figura 5.53. Puentes de hidrógeno intramoleculares del compuesto  $[Cu_4(fsbz)_2(\mu^2-Br_6)(\mu^4-O)]$

Las interacciones intermoleculares que predominan son los puentes de hidrógeno, en donde se involucran como aceptores los halógenos y átomos de oxígeno del grupo sulfonilo (figura 5.53). La única interacción entre anillos es el apilamiento  $\pi$ - $\pi$  cabeza (benceno)-cola (imidazol) que se da entre anillos de bencimidazol de moléculas vecinas,



que se marca con la etiqueta B, tiene una distancia de 3.73 Å y un ángulo cercano a los 90°, figura 5.54.



|                      | A      | B     | C      | D      | E     | F      | G      | H      |
|----------------------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| <b>Distancia (Å)</b> | 3.64   | 3.73  | 3.64   | 3.44   | 3.51  | 3.21   | 3.21   | 3.06   |
| <b>Ángulo (°)</b>    | 147.42 | 86.21 | 137.25 | 143.74 | 132.8 | 113.54 | 113.54 | 111.51 |

Figura 5.54. Interacciones intermoleculares del compuesto  $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-Br}_6)(\mu^4\text{-O})]$

La medición de los ángulos para las interacciones por puente de hidrógeno se tomó como la distancia entre el átomo aceptor y el átomo donador. Los puentes de hidrógeno con las etiquetas A, C, D, E y F son de fuerza débil, mientras que las interacciones con etiqueta G y

Ellos son de fuerza media debido a los ángulos y distancias presentes. Cabe mencionar que estas interacciones se dan entre 4 moléculas vecinas del compuesto de coordinación.

Estas interacciones generan arreglos supramoleculares como los que se muestran en la figura 5.55. Sobre el eje a se muestra un arreglo de láminas antiparalelas en dos dimensiones, sobre el eje b se muestra un arreglo de zig-zag, mismo que se observa sobre el eje c.

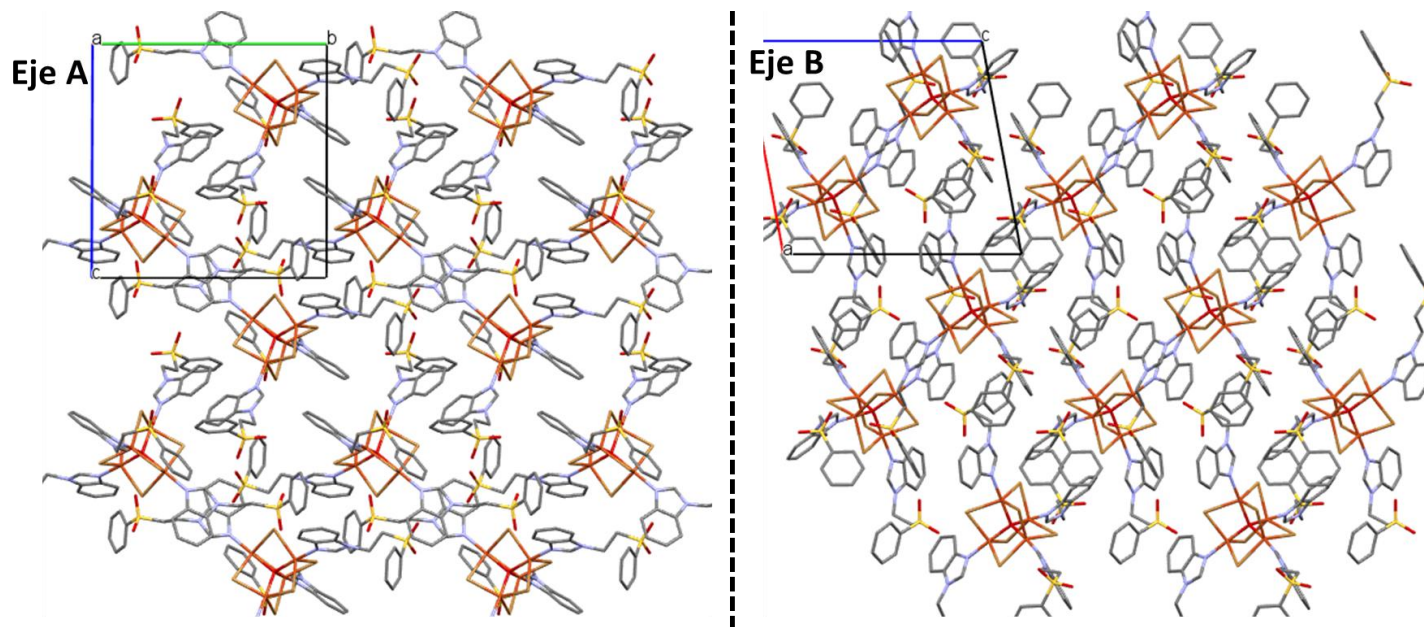


Figura 5.55. Arreglos supramoleculares sobre el eje A y B del compuesto  $[Cu_4(fsbz)_2(\mu^2-Br_6)(\mu^4-O)]$

### 5.5.8. Propuesta estructural del compuesto $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-Cl}_6)(\mu^4\text{-O})]$

Para el compuesto  $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-Cl}_6)(\mu^4\text{-O})]$  no se lograron obtener cristales aptos para su estudio. Debido a la gran similitud en los espectros de IR y espectro electrónico entre el compuesto tetranuclear con cloro y bromo, así como los momentos magnéticos, se propone que los compuestos son isoestructurales, es decir, que cada átomo de cobre está coordinado a una molécula de fsbz, dos átomos de bromo y un átomo de oxígeno que está actuando de forma de puente entre los cuatro átomos de cobre, como se muestra en la figura 5.56.

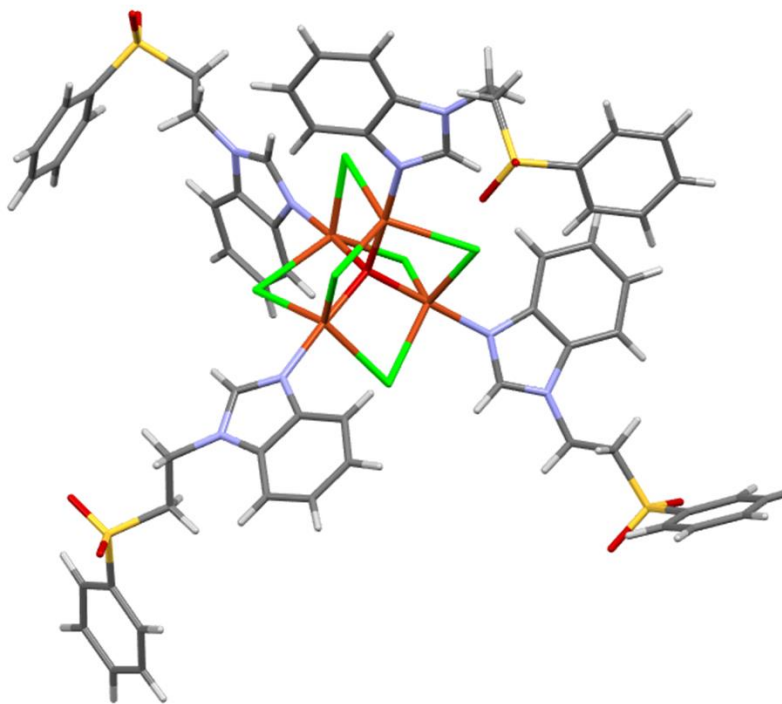


Figura 5.56. Propuesta estructural para el compuesto  $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-Cl}_6)(\mu^4\text{-O})]$

## 6. Estudio de las interacciones no covalentes presentes en derivados bencimidazólicos y sus compuestos de coordinación.

En este trabajo se sintetizó el ligante fsbz con el objetivo de estudiar las interacciones no covalentes del bencimidazol sustituido con el grupo etilfenilsulfona, así como en sus compuestos de coordinación, por lo que fue de interés comparar las interacciones que se presentan en este ligante que no está sustituido en posición 2 del anillo imidazólico con los derivados **2-metilo** (2-mfsbz) y **2-amino** (2-afsbz) del bencimidazol sustituido con etilfenilsulfona. Con estos ligantes se han obtenido compuestos de coordinación, los cuales, presentan interacciones tipo  $H\cdots\pi$ , puentes de hidrógeno e inclusive se han observado interacciones de par libre $\cdots\pi$  entre el oxígeno de la sulfona con los anillos de bencimidazol, estas interacciones generan diferentes conformaciones que forman diferentes arreglos supramoleculares.

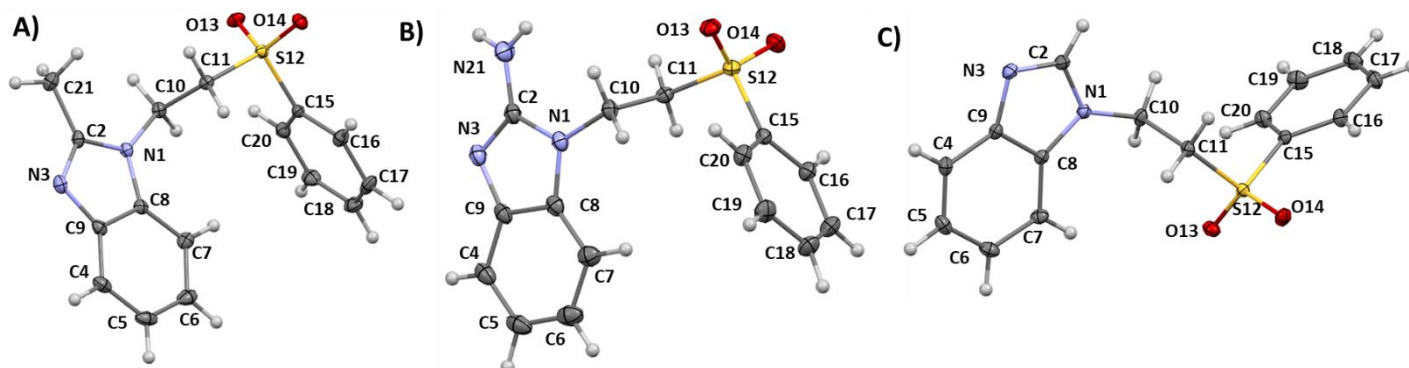


Figura 6.1 Estructuras cristalinas de los tres ligantes: A) **2-metilo** (2-mfsbz), B) **2-amino** (2-afsbz) y C) fsbz.

### 6.1 Interacción tipo $H\cdots\pi$ presente en ligantes bencimidazólicos y sus compuestos de coordinación.

Los ligantes **2-metilo** y **2-amino** presentan sustituyentes en la posición dos del anillo de bencimidazol. Debido a estas sustituciones, la densidad de carga en el anillo de bencimidazol se modifica, dependiendo de la naturaleza donadora o aceptora de los sustituyentes, favoreciendo interacciones intramoleculares. Un ejemplo es la interacción tipo  $H\cdots\pi$ , como se muestra en la figura 6.2.

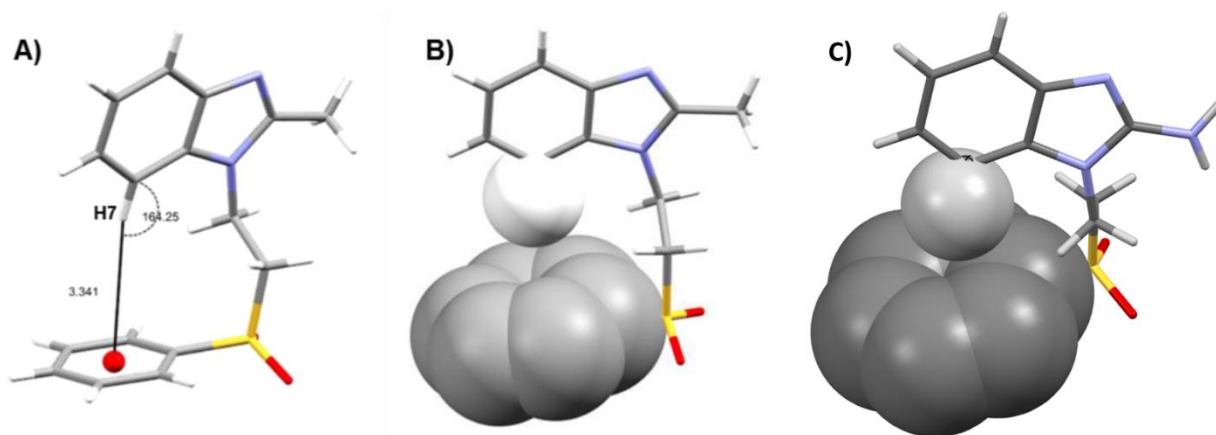


Figura 6.2 A) Interacción de tipo H... $\pi$ , B) Interacción H... $\pi$  de la molécula **2-metilo** representada mediante el modelo espacio lleno, C) Interacción H... $\pi$  de la molécula **2-amino** representada mediante el modelo espacio

Dichas interacciones generan que tanto la molécula de **2-metilo** como **2-amino** presenten una conformación cerrada, sin embargo, cuando el sustituyente en la posición 2 es un protón, como el caso de la molécula fsbz, la densidad de carga no se ve afectada y no se favorecen las interacciones intramoleculares, lo que lleva a la molécula a presentar una conformación abierta.

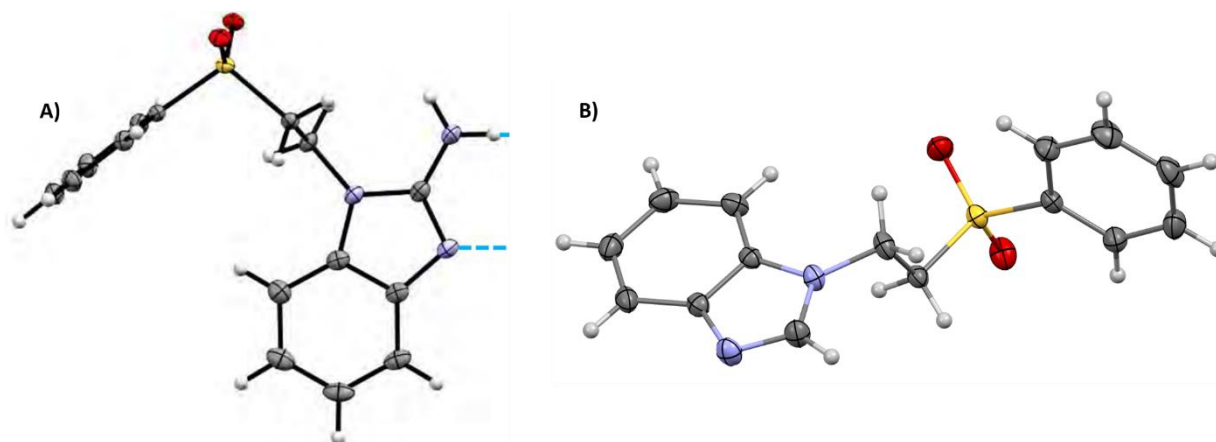


Figura 6.3. A) Conformación cerrada de la molécula **2-amino**, B) Conformación cerrada de la molécula fsbz

En los compuestos de coordinación con el derivado metilado (**2-metilo**) con fórmula  $[M(2\text{-mfsbz})_2X_2]$  donde  $M = \text{Co}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  y  $X = \text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$ ; se observa una interacción intramolecular de tipo H... $\pi$ , misma que se presenta en el ligante. Para analizar como se modifica esta interacción por la coordinación al centro metálico se compararon las distancias en el H y el centroide del anillo de fenilo, el ángulo entre el CH y el centroide,

así como el ángulo de torsión. Los resultados obtenidos muestran una disminución en los valores, implicando que el fenilo se encuentra más cerca al bencimidazol cuando el **2-metilo** se coordina al centro metálico. Aparte de estas interacciones, los compuestos de coordinación presentan dos puentes de hidrógeno intermoleculares, donde el aceptor es un halógeno.

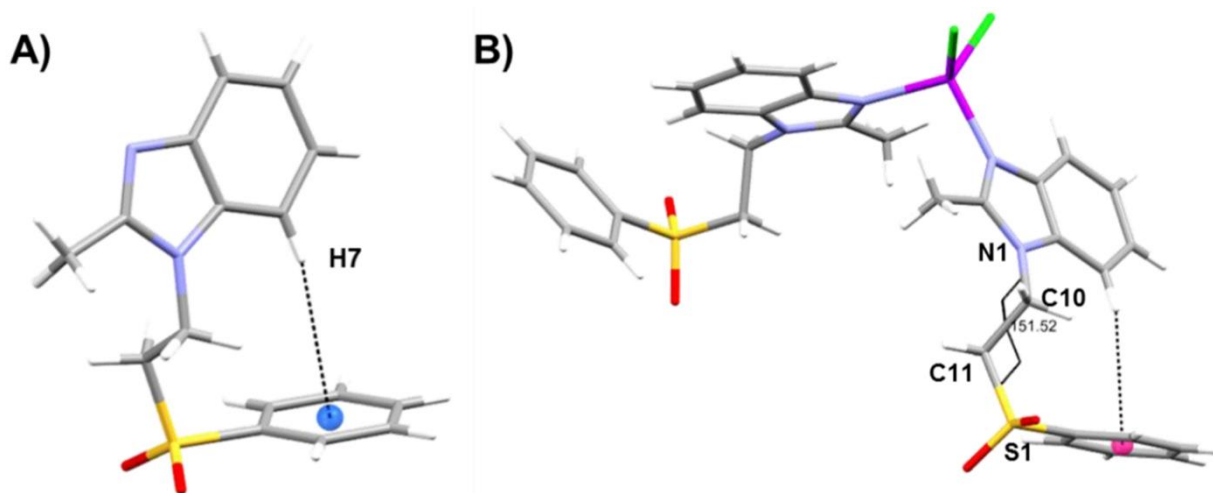


Figura 6.4. A) Interacción H... $\pi$  en **2-metilo**, B) Interacción H... $\pi$  en  $[\text{Zn}(\text{2-mfsbz})_2\text{Cl}_2]$

## 6.2 Interacción de puente de hidrógeno presente en compuestos de coordinación con ligantes bencimidazólicos

La presencia de puentes de hidrógeno en los compuestos de coordinación con derivados sulfonados de bencimidazol es muy favorecida, debido a la presencia de grupos aceptores, como el caso de la sulfona. En dichos compuestos, se ha observado que cuando la interacción H... $\pi$  intramolecular no es favorecida, los puentes de hidrógeno estabilizan la conformación de los ligantes en los compuestos de coordinación.

En los compuestos con **2-metilo**, la presencia de las moléculas de disolventes favorecen la interacción por puente de hidrógeno intermoleculares, generando que los compuestos se estabilicen de diferente manera a los que se mencionaron anteriormente, por otro lado, en los compuestos de coordinación con **2-amino** y fsbz, las interacciones por puente de hidrógeno que presentan son muy favorecidas, provocando que las conformaciones en los compuestos de coordinación sean similares entre sí, como se muestra en la figura 6.5.

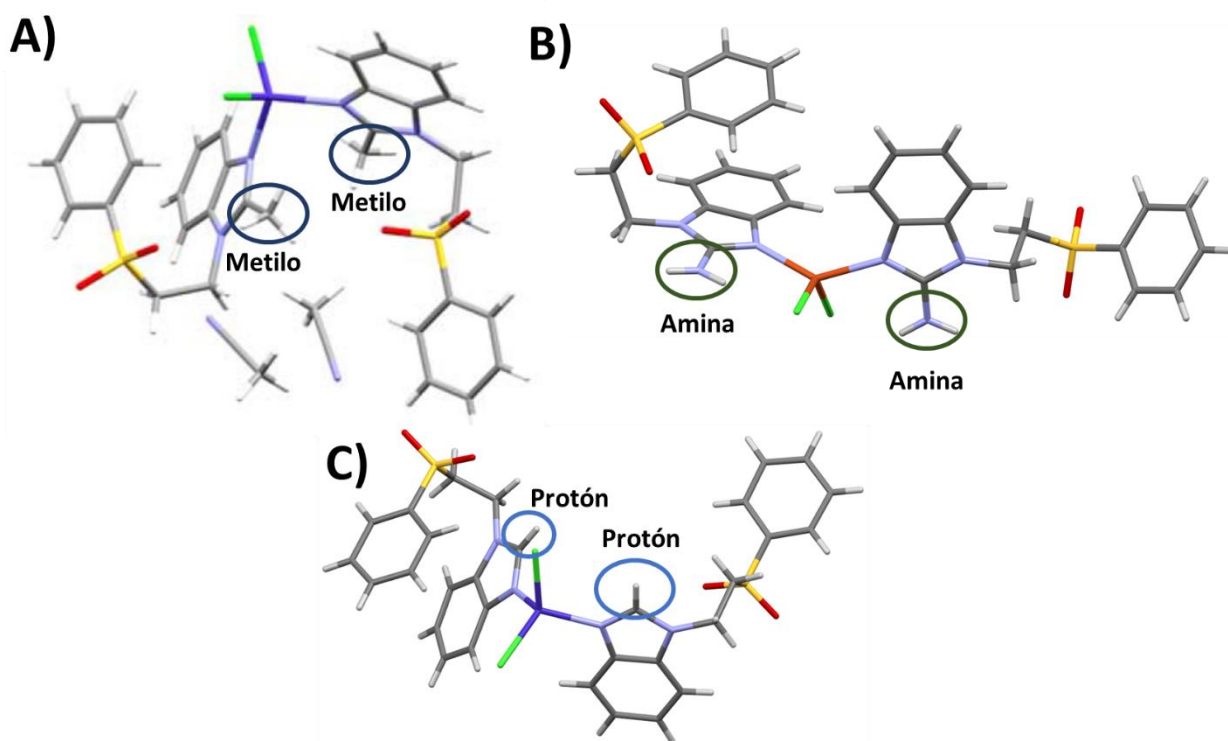


Figura 6.5. Compuestos de coordinación con conformaciones similares A)  $[Co(2\text{-mfsbz})_2Cl_2] \cdot 2MeCN$   
 B)  $[Cu(2\text{-afsbz})_2Cl_2]$  C)  $[Co(fsbz)_2Cl_2]$

A pesar de las similitudes en la conformación, cada compuesto presenta diferentes puentes de hidrógeno intramoleculares, a causa de los diferentes grupos funcionales que se encuentran en la posición dos de las moléculas, esto genera diferentes arreglos supramoleculares, como se muestra en la figura 6.6.

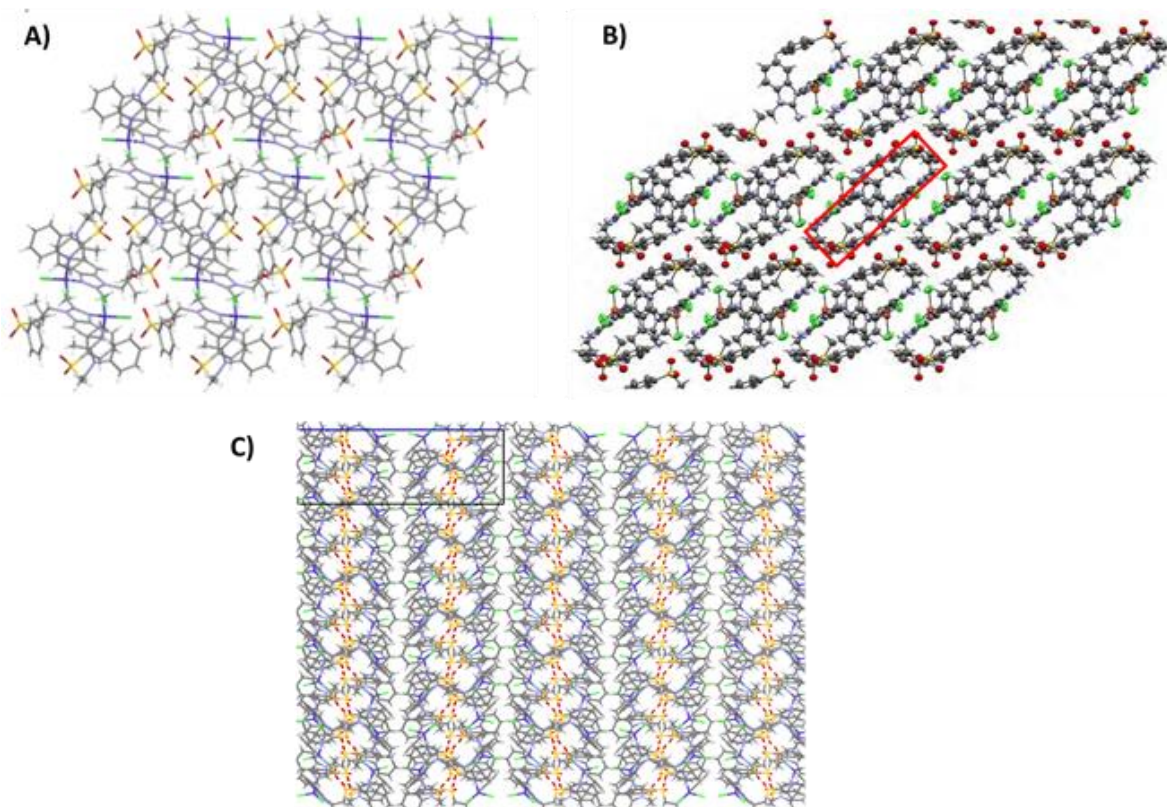


Figura 6.6. A) Arreglo supramolecular sobre el eje c del compuesto  $[Co(2-mfsbz)_2Cl_2] \cdot 2MeCN$ , B) Arreglo supramolecular del compuesto sobre el eje c  $[Cu(2-afsbz)_2Cl_2]$ , C) Arreglo supramolecular del compuesto sobre el eje b  $[Co(fsbz)_2Cl_2]$

### 6.3 Compuestos de coordinación dinucleares con derivados sulfonados de bencimidazol

Se ha obtenido un compuesto dinuclear de zinc de fórmula  $[Zn_2(2-mfsbz)_2(\mu^2-AcO)_4]$ , en el cual cada centro metálico está coordinado a una molécula de **2-metilo** y a cuatro acetatos que forman puentes entre los dos átomos de zinc(II), estabilizando una geometría de pirámide de base cuadrada. Este compuesto es muy similar  $[Cu_2(fsbz)_2(\mu^2-AcO)_4]$  obtenido en este trabajo.



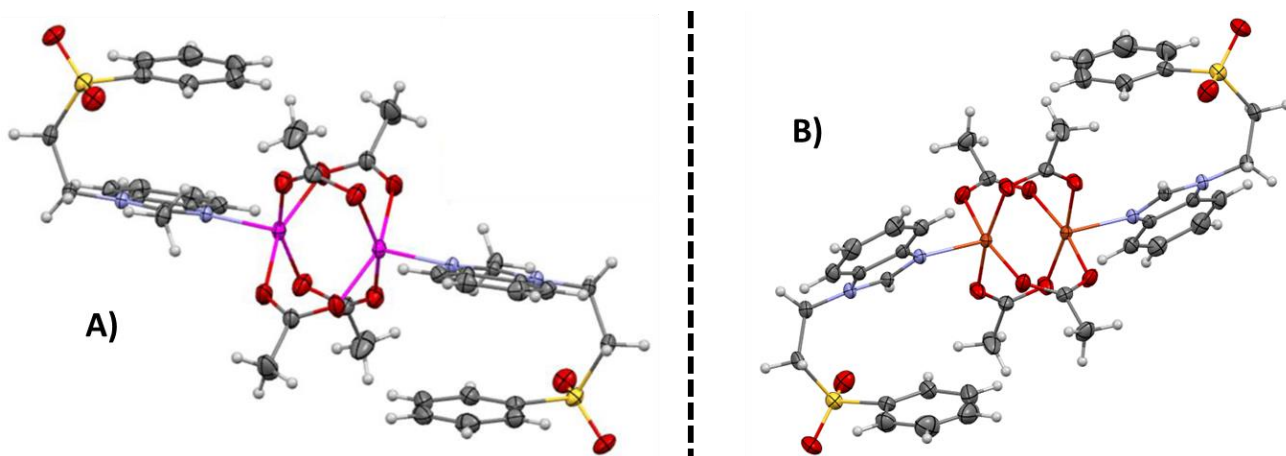


Figura 6.7. A) Compuesto dinuclear  $[Zn_2(2-mfsbz)_2(\mu^2-AcO)_4]$ , B) Compuesto dinuclear  $[Cu_2(fsbz)_2(\mu^2-AcO)_4]$

En el compuesto con zinc, se presenta una interacción intramolecular de apilamiento  $\pi$  entre los anillos aromáticos de bencimidazol y fenilo del grupo sulfona. Esta molécula presenta dos tipos de interacciones intermoleculares, puentes de hidrógeno de los oxígenos de la sulfona y apilamientos  $\pi$  entre anillos bencimidazólicos.

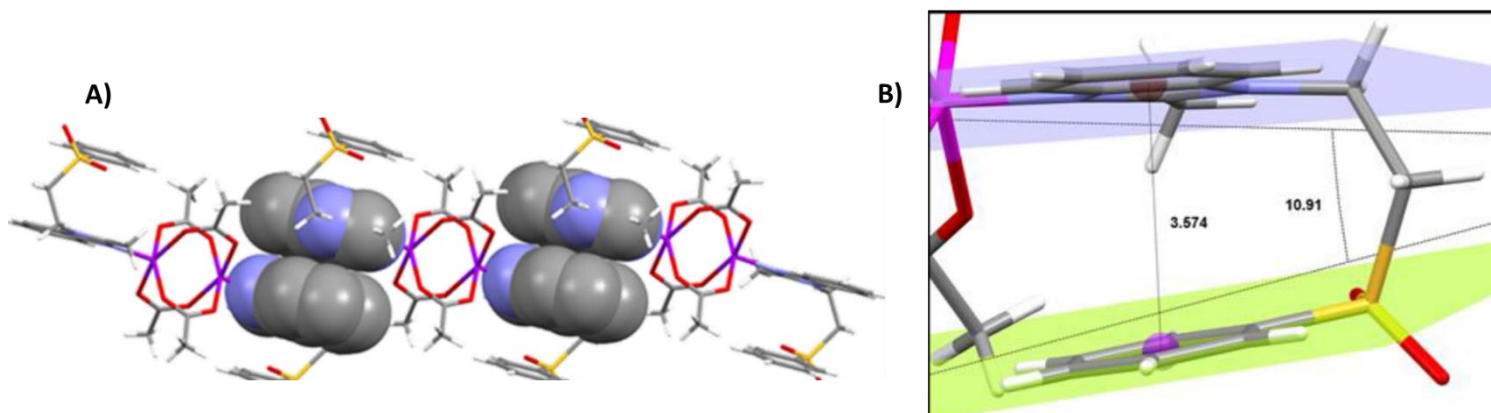


Figura 6.8. Interacciones de apilamiento  $\pi$  del compuesto  $[Zn_2(2-mfsbz)_2(\mu^2-AcO)_4]$

A) Interacción intermolecular entre anillos de bencimidazol, B) Interacción intramolecular entre los anillos aromáticos de bencimidazol y fenilo

El compuesto dinuclear de cobre no presenta la interacción intramolecular de apilamiento  $\pi$ , sin embargo, al no tener esta interacción, genera que el anillo de fenilo esté formando una interacción de tipo  $H \cdots \pi$  orientando hacia afuera un oxígeno del grupo sulfona para que se lleve a cabo una interacción de tipo  $par\ libre \cdots \pi$ . Estas interacciones van a estabilizar los arreglos supramoleculares del compuesto.

Los arreglos supramoleculares para cada compuesto difieren debido a las diferencias en las interacciones que cada compuesto presenta. Mientras que el compuesto de zinc presenta interacciones estabilizadas por el apilamiento  $\pi$  entre anillos de bencimidazol, el arreglo supramolecular del compuesto de cobre está estabilizado por las interacciones de  $H\cdots\pi$  y  $\text{par libre}\cdots\pi$ .

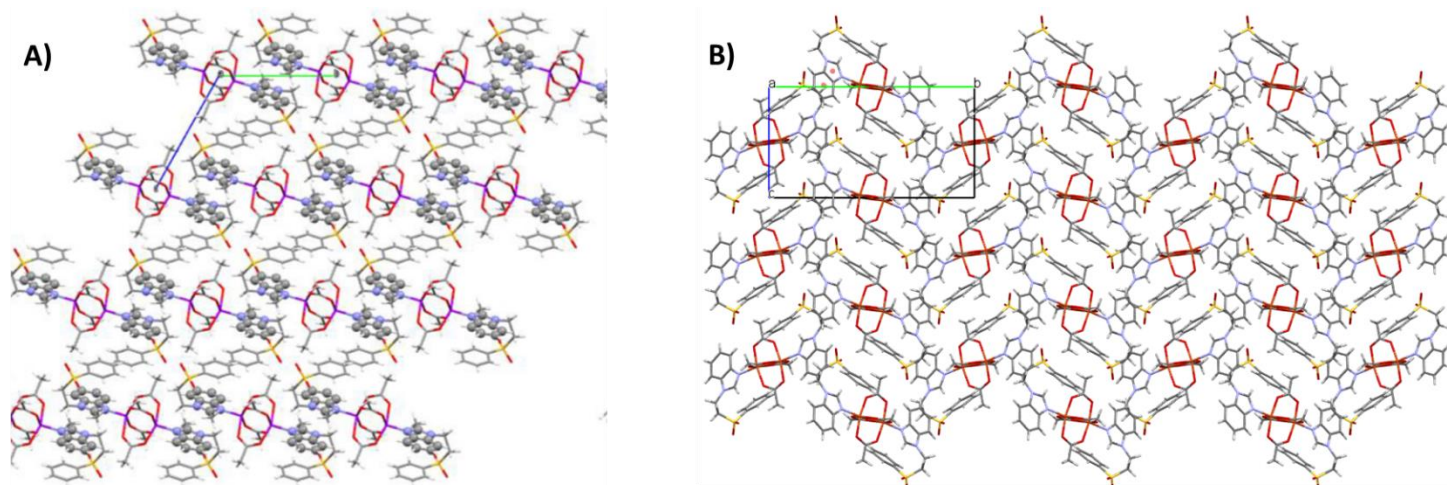


Figura 6.9. A) Arreglo supramolecular del compuesto  $[Zn_2(2\text{-mfsbz})_2(\mu^2\text{-AcO})_4]$  estabilizado por apilamientos  $\pi$   
 B) Arreglo supramolecular del compuesto  $[Cu_2(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-AcO})_4]$  estabilizado por interacciones de tipo  $H\cdots\pi$  y  $\text{par libre}\cdots\pi$

#### 6.4 Compuestos de coordinación tetranucleares de cobre con derivados sulfonados de bencimidazol

Se han obtenido estructuras cristalinas de compuestos tetranucleares de cobre en este trabajo y en el grupo de investigación. En este trabajo se obtuvo la estructura del compuesto con el ligante fsbz, de fórmula  $[Cu_4(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-Br}_6)(\mu^4\text{-O})]$  mientras que en otros trabajos con el ligante dimetil sulfona bencimidazol, se obtuvo el compuesto  $[Cu_4(\text{dmsbz})_2(\mu^2\text{-Br}_6)(\mu^4\text{-O})]$ . En ambos compuestos, los átomos de bromo forman puentes entre los centros metálicos de cobre(II). Al centro de la molécula se encuentra un átomo de oxígeno que está coordinado a los cuatro centros metálicos de cobre(II) brindando estabilidad al compuesto. Este átomo de oxígeno presenta una geometría tetraédrica, mientras que cada centro metálico de cobre estabiliza una geometría de bipirámide de

base trigonal, ya que se encuentra coordinado a un ligante, dos átomos de bromo y al oxígeno central. Las estructuras cristalinas muestran en la figura 6.10.

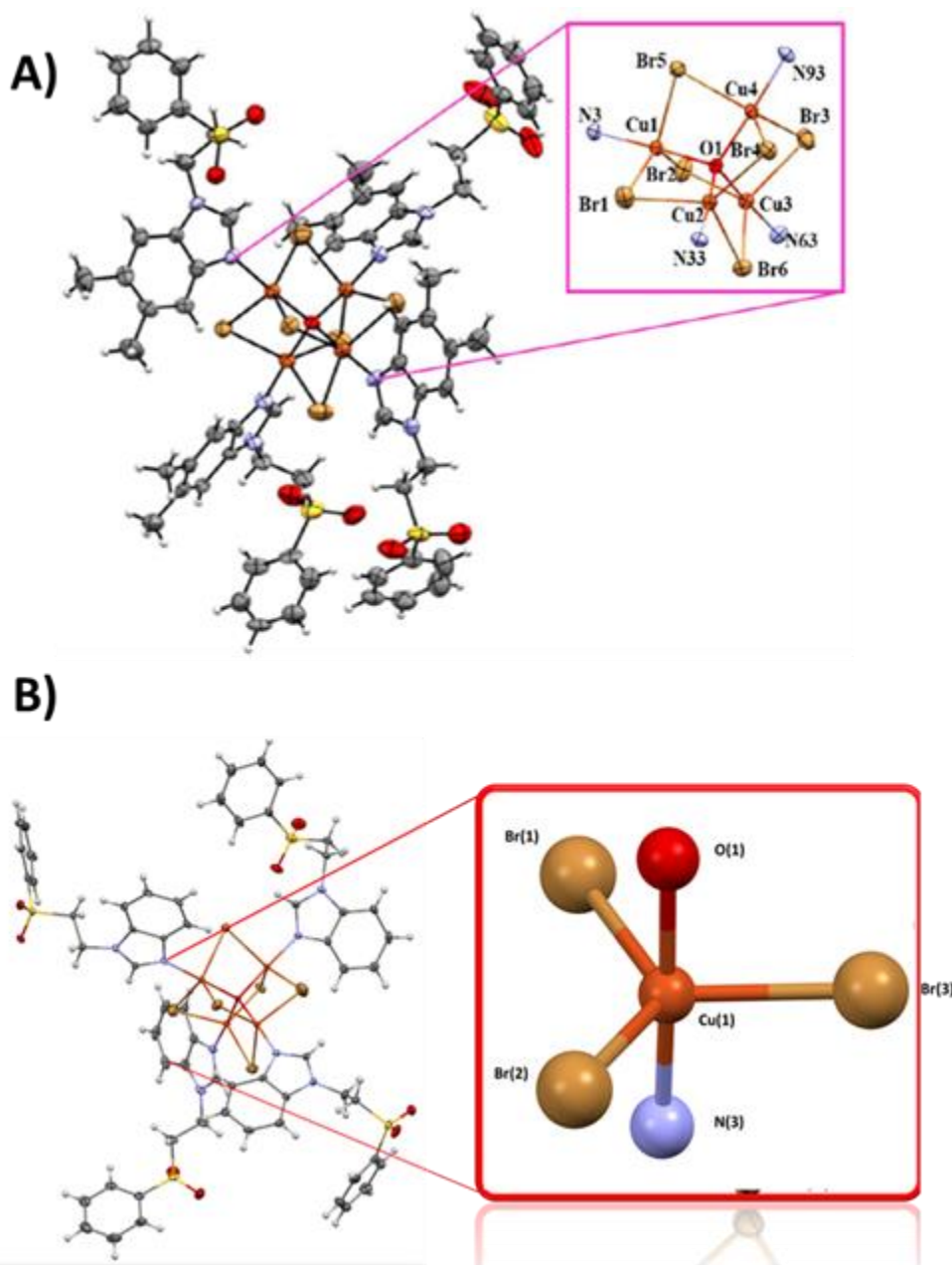


Figura 6.10. Compuestos tetranucleares de cobre A)  $[Cu_4(dmsbz)_2(\mu^2-Br_6)(\mu^4-O)]$  B)  $[Cu_4(fsbz)_2(\mu^2-Br_6)(\mu^4-O)]$

Ambos compuestos presentan dos tipos de interacciones: interacción intermolecular de apilamiento  $\pi$  y puentes de hidrógeno intra e intermoleculares, sin embargo la diferencia radica en que el compuesto  $[Cu_4(dmsbz)_2(\mu^2-Br_6)(\mu^4-O)]$  presenta dos interacciones por

punto de hidrógeno entre los oxígenos de la sulfona y los sustituyentes metílenos en posición 5 y 6 del ligante dmsbz, los cuales no presenta el ligante fsbz.

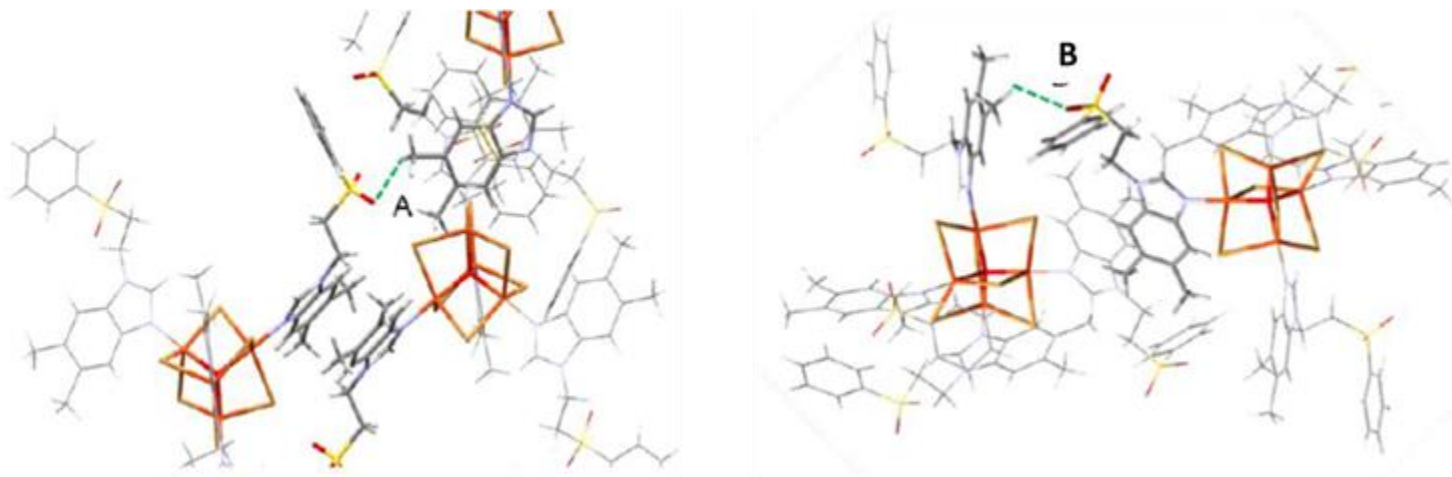
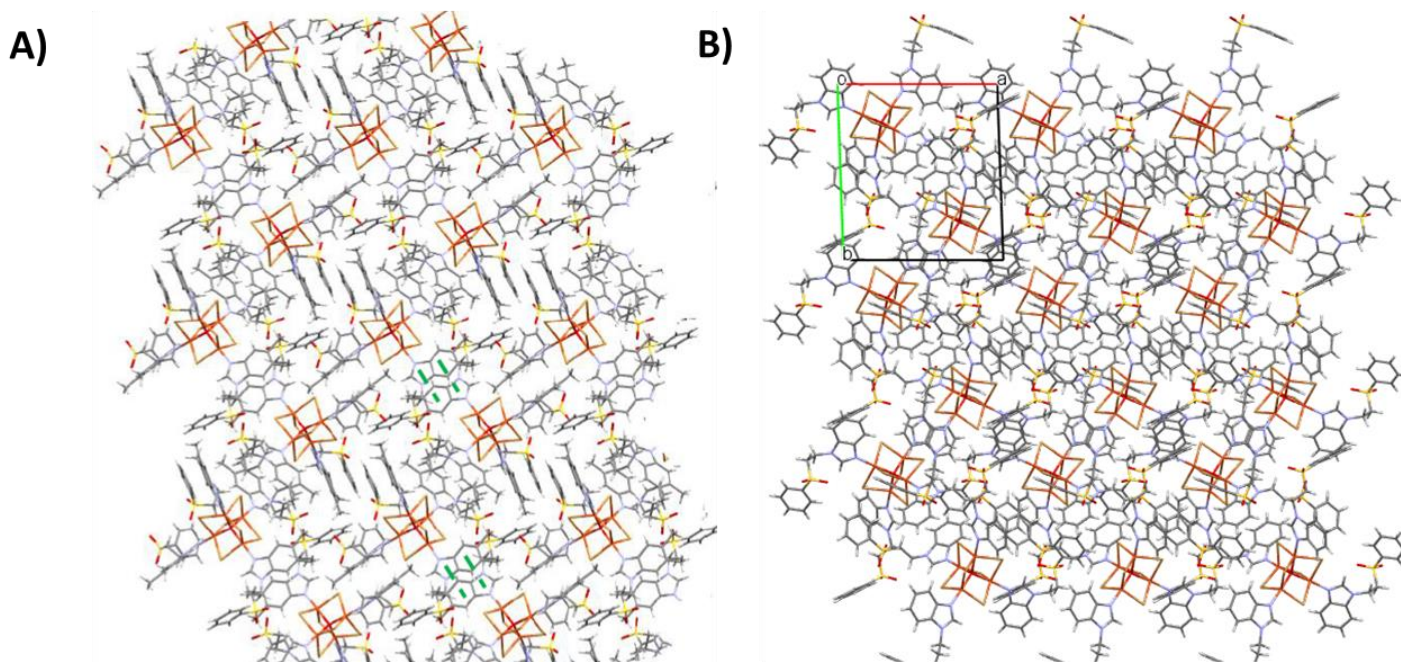


Figura 6.11. Puentes de hidrógeno del compuesto  $[Cu_4(dmsbz)_2(\mu^2-Br_6)(\mu^4-O)]$  entre los oxígenos del grupo sulfona y los sustituyentes metílenos en posiciones 5 y 6.

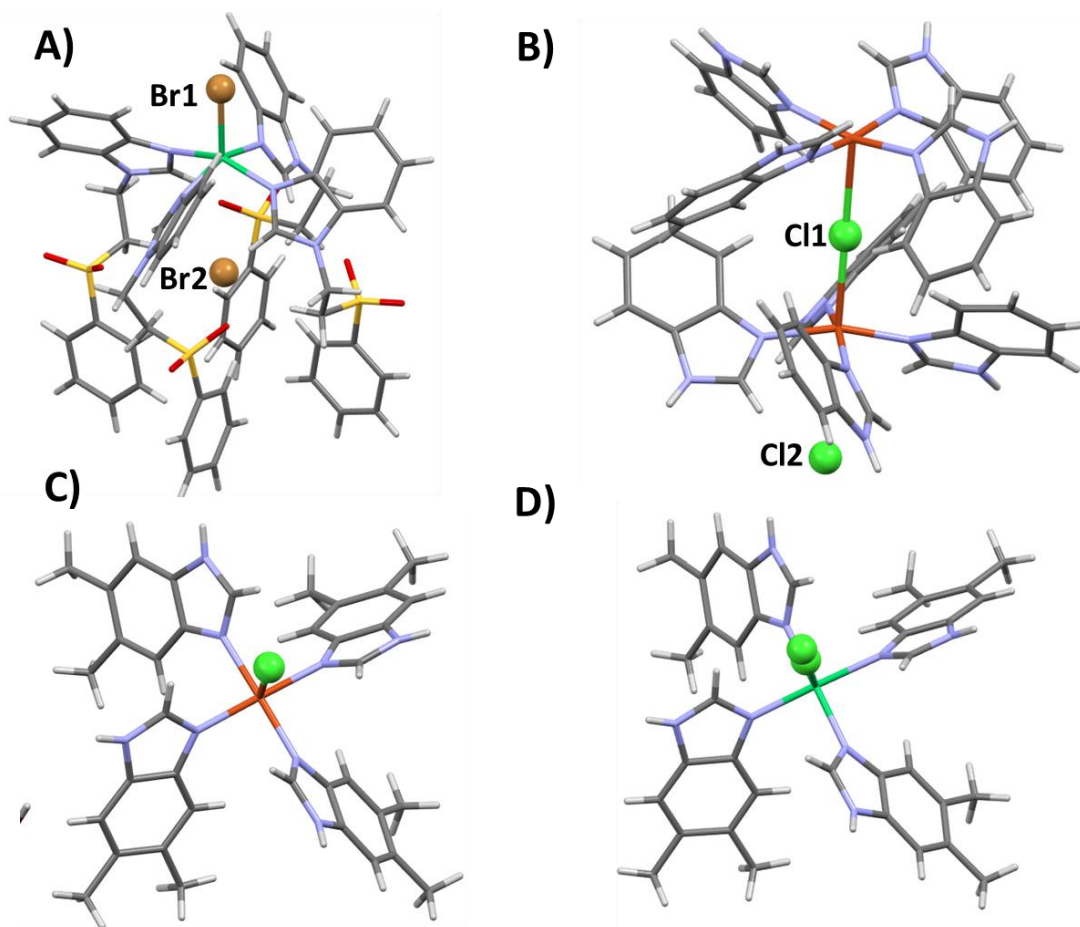
Debido a estos puentes de hidrógeno que se presentan en el compuesto con dmsbz, los arreglos que se estabilizan son de tipo de zig-zag, mientras que para el compuesto con fsbz se generan arreglos supramoleculares en forma de láminas antiparalelas. Figura 6.12.



Arreglos supramoleculares sobre el eje a. A) Arreglo supramolecular en forma de zig-zag del compuesto  $[Cu_4(dmsbz)_2(\mu^2-Br_6)(\mu^4-O)]$  B) Arreglo supramolecular en forma de lámina antiparalela del compuesto  $[Cu_4(fsbsz)_2(\mu^2-Br_6)(\mu^4-O)]$

## 6.5 Compuestos de coordinación pentacoordinados

En este trabajo se obtuvo la estructura cristalina del compuesto  $[\text{Ni}(\text{fsbz})_4\text{Br}]\text{Br}$  el cual tiene una arreglo similar a una propela. En el grupo de investigación se han obtenido tres compuestos con estructuras similares, un compuesto dinuclear utilizando al bencimidazol como ligante, de fórmula  $[\text{Cu}_2(\text{BzH})_8\mu\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  y dos compuestos utilizando al ligante 5,6-dimetilbencimidazol, con las fórmulas  $[\text{Ni}(\text{dmbz})_4\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{dmbz})_4\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [53-



54]

Figura 6.13. Compuestos pentacoordinados con estructuras en forma de propela, A)  $[\text{Ni}(\text{fsbz})_4\text{Br}]\text{Br}$ , B)  $[\text{Cu}_2(\text{BzH})_8\mu\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , C)  $[\text{Ni}(\text{dmbz})_4\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , D)  $[\text{Cu}(\text{dmbz})_4\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

El compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{BzH})_8\mu\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  es un dímero, que presenta un puente por el átomo de cloro, que se encuentra en posición apical y une a los dos centros metálicos de cobre(II), cada uno de los átomos de cobre tiene cuatro moléculas de bencimidazol que

completan la esfera de coordinación, formando un arreglo de propela. Los dos compuestos con 5,6-dimetilbencimidazol presentan una geometría de pirámide de base cuadrada, al igual que los compuestos con bencimidazol y fsbz, pero en un compuesto la geometría es estabilizada por el centro metálico de níquel(II) y en el otro caso por cobre(II), sin embargo, ambos compuestos presentan un arreglo de propela.

La diferencia entre el compuesto  $[\text{Ni}(\text{fsbz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$  con respecto a los tres compuestos anteriores, es la presencia de un ligante sulfonado. Debido a la presencia del sustituyente etil fenil sulfona, un átomo de bromo iónico queda encapsulado en una cavidad al centro de la propela, estabilizado por son varios puentes de hidrógeno intramoleculares. El compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{BzH})_8\mu\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  también estabiliza a un átomo de cloro iónico por medio de puentes de hidrógeno, sin embargo, estas interacciones se presentan de manera intermolecular entre tres moléculas de  $[\text{Cu}_2(\text{BzH})_8\mu\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , como se muestra en la figura 6.14.

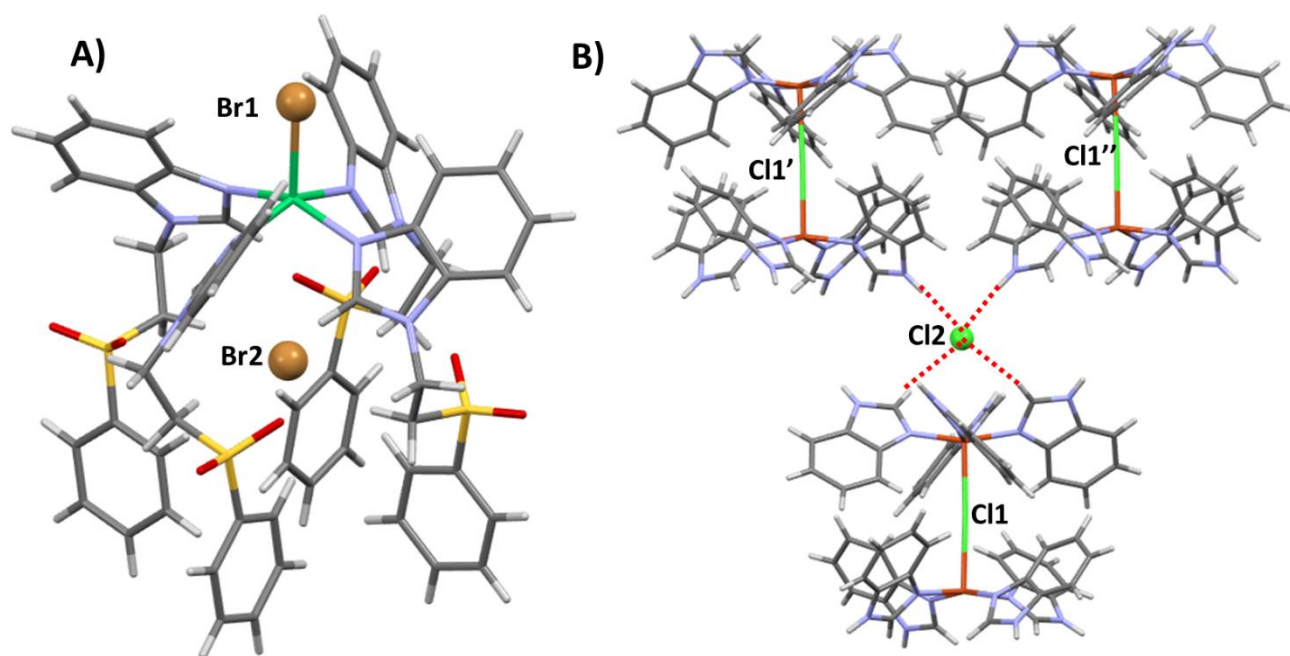


Figura 6.13. A) Compuesto de  $[\text{Ni}(\text{fsbz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$  en donde se observa al Br2 al centro de la propela, B) Puentes de hidrógeno que estabilizan al Cl2 en el compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{BzH})_8\mu\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

## 6.6 Análisis comparativo de interacciones no covalentes.

La presencia de los grupos funcionales amina y metilo como sustituyentes en la posición dos en los ligantes sulfonados de bencimidazol afecta a la densidad electrónica, lo que favorece la interacción tipo  $H\cdots\pi$  intramolecular que genera una conformación cerrada en las moléculas **2-amino** y **2-metilo**. Dicha interacción, también está presente en compuestos de coordinación como el caso del  $[Zn(2\text{-mfsbz})_2Cl_2]$ , en donde se observa que el anillo de fenilo está más cercano al anillo de bencimidazol, esto debido a la coordinación al centro metálico.

La interacción de tipo  $H\cdots\pi$  es de fuerza débil, por lo tanto, si la molécula presenta otras interacciones como puente de hidrógeno, el ligante pierde su conformación cerrada debido que la interacción  $H\cdots\pi$  no es favorecida, por lo que el ligante adopta una conformación abierta como el ligante **fsbz**. En los compuestos de coordinación tetraédricos de fórmula  $[M(L)_2X_2]$ , donde M son los centros metálicos, L los ligantes **2-amino**, **2-metilo** y **fsbz**, por último, X son  $Cl^-$  ó  $Br^-$ . Cuando en estos compuestos la interacción no covalente más favorecida son los puentes de hidrógeno, los ligantes presentan conformaciones similares, sin embargo, los arreglos supramoleculares difieren debido a la presencia de puentes de hidrógeno inter e intramoleculares dados los sustituyentes **2-amino** y **2-metilo** que presentan los ligantes.

## 7. Conclusiones

- Se obtuvo el ligante fsbz, así como a sus compuestos de coordinación de cloruros, bromuros, acetatos y nitratos con centros metálicos de cobalto(II), cobre(II), níquel(II) y zinc(II) donde los centros metálicos estabilizan cuatro geometrías: octaédricas, pirámide de base cuadrada, bipirámide trigonal y tetraédricas, siendo esta última la más común para compuestos  $[MX_2L_2]$ .
- Los compuestos que contienen tres ligantes y dos nitratos en la esfera de coordinación, como  $[Co(fsbz)_3(NO_3)_2]$  y  $[Zn(fsbz)_3(NO_3)_2]$ , estabilizan geometrías octaédricas en donde el nitrato actúa como un ligante monodentado y bidentado, dicho comportamiento del nitrato ya había sido observado en otro derivado de bencimidazol.
- El compuesto  $[Ni(fsbz)_4Br]Br$  estabiliza una geometría de pirámide de base cuadrada con cuatro ligantes coordinados en el plano que se encuentran en forma de propela y un átomo de bromo en la posición apical. En el centro de la propela se encuentra un átomo de bromo iónico estabilizado por puentes de hidrógeno.
- Se obtuvo un compuesto dinuclear con acetato de cobre, donde los átomos de cobre estabilizan una geometría de pirámide de base cuadrada con cuatro puentes de acetato y el ligante en posición apical. El grupo sulfona actúa como aceptor de protones para la formación de puentes de hidrógeno de fuerza moderada y débiles, sin embargo, también presenta la interacción  $\text{libre} \cdots \pi$  entre un oxígeno de la sulfona y un anillo aromático, la cual estabiliza arreglos supramoleculares en 3 dimensiones en el compuesto  $[Cu_2(fsbz)_2(\mu^2-AcO)_4]$
- Se sintetizaron dos compuestos tetranucleares de cobre con bromo y cloro, los centros metálicos que presentan una geometría de bipirámide trigonal y en el centro del compuesto se encuentra un átomo de oxígeno que actúa como puente entre los cuatro centros metálicos de cobre. Los puentes de halógeno entre los



átomos de cobre permiten que se de un acoplamiento antiferromagnético entre ellos.

- Las interacciones de apilamiento  $\pi$  presentes, son favorecidas en varios compuestos, cuando esta interacción se presenta de manera intramolecular, se lleva a cabo entre los anillos aromáticos de bencimidazol y fenilo del grupo sulfona, como se observa en el compuesto  $[\text{Co}(\text{fsbz})_2\text{Cl}_2]$ . Cuando esta interacción se presenta de manera intermolecular, se lleva a cabo entre dos anillos de bencimidazol de tipo cabeza-cola, como en el compuesto  $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-Br}_6)(\mu^4\text{-O})]$ .
- Al comparar con otros derivados bencimidazólicos, se observó que la sustitución con grupos funcionales en posición dos, afecta la densidad electrónica del anillo. Este efecto depende de la naturaleza donadora o aceptora de densidad electrónica del grupo sustituyente en cuestión y afectará selectivamente la densidad electrónica, generando conformaciones cerradas estabilizadas por interacciones como la tipo  $\text{H}\cdots\pi$ . El ligante fsbz, que no presenta ninguna sustitución en posición dos, genera una conformación abierta al no favorecer la interacción  $\text{H}\cdots\pi$ .
- Se han sintetizado compuestos de coordinación similares a los obtenidos en este trabajo, como el caso de compuestos dinucleares, tetranucleares y compuestos con forma de propela, sin embargo, a pesar de ser similares entre sí, los arreglos supramoleculares son estabilizados por diferentes interacciones no covalentes, que generan diferentes arreglos en 2 y tres dimensiones.

## 8. Referencias

1. Steed, J. W. *Supramolecular Chemistry: Definition*. 2<sup>da</sup> ed. Reino Unido: John Wiley & Sons, **2009**.
2. Lehn, J. M. *Supramolecular chemistry-Scope and perspectives molecules, supramolecules, and molecular devices*. *Angewandte Chemie*, 27, **1988**, 89-112
3. Varshey, D. B., Sander, J. R. G., Friščić, T. & MacGillivray, L. R. *Supramolecular Interactions in supramolecular chemistry*. John Wiley & Sons, **2012**.
4. Neel, A. J., Hilton, M. J., Sigman, M. S. & Toste, F. D. Exploiting non-covalent  $\pi$  interactions for catalyst design. *Nature*, 543, **2017**, 637–646.
5. Anangamohan P., Sanchita G., Nizamuddin S., Partha R., Mesenero M., Ray J. B., *Synthesis and X-ray crystallographic characterization of copper and iron complexes with tetradentate-N4 ligands: Reactivity towards catechol oxidation*. *Polyhedron*, 24, **2005**, 2921–2932.
6. Sundberg, R. J. *Interactions of histidine and other imidazole derivatives with transition metal ions in chemical and biological systems*. *Chem. Rev.*, 74, **1974**, 471–517.
7. Meyer, E. A., Castellano, R. K. & Diederich, F. *Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition*. *Angewandte Chemie*, 27, **2003**, 1210-1250.
8. Lutz, P. B., Bayse, C. A., *Interpreting geometric preferences in  $\pi$  stacking interactions through molecular orbital analysis*. *Int. J. Quam. Chem.*, 118, **2018**, 1-16.
9. Rosette, M. Roat, M. *Bioinorganic Chemistry*. Estados Unidos, John Wiley & Sons, **2001**.
10. Bertini, I. Lippard, H.B. Selverstone V. Lippard, J. *Bioinorganic Chemistry*. Estados Unidos, University Sciences Books, **1994**.
11. Leyssens, L., Vinck, B., Van Der Straeten, C., Wuyts, F. & Maes, L. *Cobalt toxicity in humans—A review of the potential sources and systemic health effects*. *Toxicology*, 387, **2017**, 43–56.
12. Ragsdale, S. W. *Nickel enzymes & cofactors*. *Encycl. Inorg. Chem.* 1, **2006**, 1–16.
13. Mus-Veteau, I. *Membrane proteins productions for structural analysis*. 1<sup>a</sup> edición, ed. Springer, Estados Unidos, **2014**.
14. Bleackley, M. R. & MacGillivray, R. T. A. *Transition metal homeostasis: From yeast to human disease*. *BioMetals*, 24, **2011**, 785–809.
15. Ghosh, D., Firdaus, S. B. & Parida, P. *Biometals in health and disease: a review*, *W. J. Pharm. Res.* 5, **2016**, 390-399.
16. Kale, M. & Charan, S. *Review Article Benzimidazole : An Important Biological Heterocyclic Scaffold*. *J. Curr. Pharma Res.* 4, **2014**, 1159–1167.
17. Bansal, Y. & Silakari, O. *The therapeutic journey of benzimidazoles: A review*. *Bioorganic Med. Chem.* 20, **2012**, 6208–6236.

18. Yadav, G. & Ganguly, S. Structure activity relationship (SAR) study of benzimidazole scaffold for different biological activities: A mini-review. *Eur. J. Med. Chem.* 97, **2015**, 419–443.
19. Liu, Q. X. Zhao, Z. X. Zhao, X. J. Bi, Y. Yu, J. Wang, X. G. *Preparation, crystal structures and conformations of six complexes based on 1,4-bis(benzimidazol-1-ylmethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene*. *Cryst. Eng. Comm.*, 16, **2014**, 7023–7036.
20. Jacoby, C., Roth, W. Schmitt, M. *A comparison of intermolecular vibrations and tautomerism in benzimidazole, benzotriazole and their binary water clusters*. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 71, **2000**, 643–649.
21. Zieliński, W. Katrusiak, A. *Hydrogen bonds NH...N in compressed benzimidazole polymorphs*. *Cryst. Growth Des.*, 13, **2013**, 696–700.
22. Ahmad, I. Shagufta, G. *Sulfones: An important class of organic compounds with diverse biological activities*. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 7, **2015**, 19–27.
23. Helmy, M. M. F., Fahmy, Z. H. Sabry, H. Y. *Fasciola gigantica: Evaluation of the effect of phenyl vinyl sulfone in vitro*. *Exp. Parasitol.* 119, **2008**, 125–134.
24. Gamal-Eldin, H. Elbanna, K. *Field evidence for the potential of Rhodobacter capsulatus as biofertilizer for flooded rice*. *Curr. Microbiol.* 62, **2011**, 391–395.
25. López-Jaramillo, F. J. Hernández-Mateo F. Santoyo-González F. *Vinyl sulfone: A multi-Purpose function in proteomics*. *Intech open*, 2, **2018**, 64.
26. Colquhoun, H. M. Zhu, Z. Williams, D. J. Drew, M. G. B. Cardine, C. J., Gan, Y. Crawford, T. B. Marder T. B. *Induced-fit binding of  $\pi$ -electron-donor substrates to macrocyclic aromatic ether imide sulfones: A versatile approach to molecular assembly*. *Chem. A Eur. J.* 16, **2010**, 907–918
27. Nikitina, L. E. Lodochnikova, O. A. Startseva, V. A. Bodrov, A. V. Artemova N. P. Kilmovitskii A. E. Klocjkov, V. V. *Extraordinary behavior of  $\beta$ -hydroxy sulfoxides and sulfone of pinane series*. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 192, **2017**, 187–191.
28. Grossie, D. A., Fossum, E., Elsen, A. Meyer, T. *3,5-Difluoro-phenyl phenyl sulfone*. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, 64, **2008**, 0–5.
29. Rudolph, F. A. M. Fuller, A. L. Slawin, A. M. Z. Bühl, M. Aitken, R. A. Woollins, J. D. *The X-ray*

*structures of sulfones*. J. Chem. Crystallogr. 40, **2010**, 253–265.

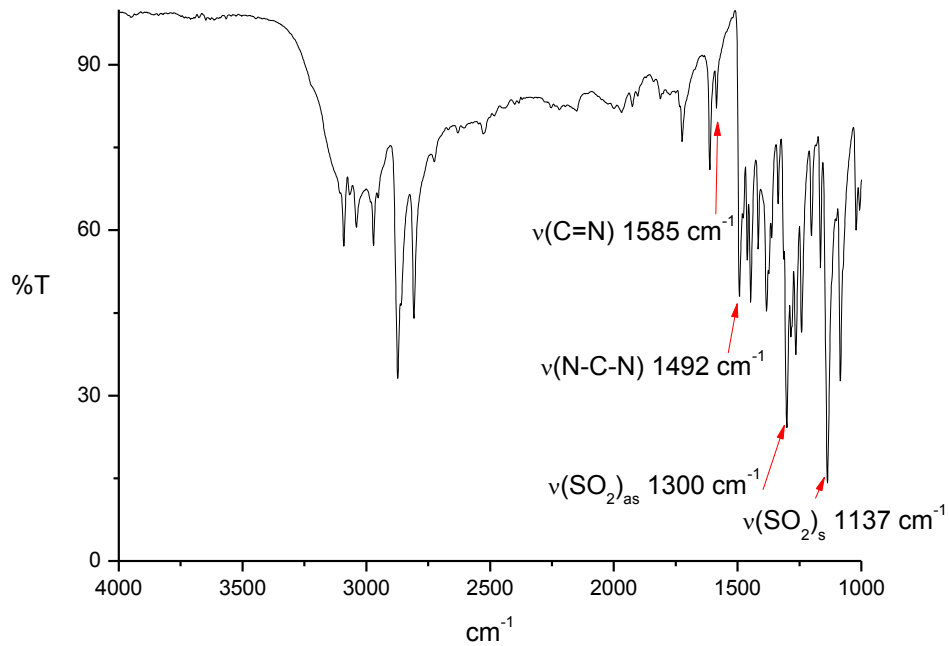
30. Brondel, N. Moynihan, K. Eamonn J.A. Lehane, K. N. Eccles, Elcoate, K. S. Coles, C. Lawrence, S. J. Maguire, S. *Does intermolecular S=O...H-C-S=O hydrogen bonding in sulfoxides and sulfones provide a robust supramolecular synthon in the solid state?* CrystEngComm, 12, **2010**, 2910–2927.
31. Herrera, M. P. *Compuestos de un derivado de bencimidazol sulfonado con metales de transición. Estudio espectroscópico y estructural*. Tesis de licenciatura. FQ, UNAM. **2018**.
32. Fugarolas-Gómez, W. *Estudio de las interacciones no covalentes en los arreglos supramoleculares de nuevos compuestos de coordinación de cobalto(II), cobre(II) y zinc(II) con un bencimidazol sulfonado*. Tesis de licenciatura. FQ, UNAM. **2018**.
33. Colorado, D. *Análisis estructural de compuestos de coordinación con un ligante 2-aminobencimidazol sulfonado*. Tesis de licenciatura. FQ, UNAM. **2018**.
34. Martínez, A. M., Jiménez, R. A. R. Delgado, N. F. *Efectos adversos en la cadena transfusional en el Instituto de Hematología e Inmunología*. Rev. Cuba. Hematol. Inmunol. y Hemoter. 31, **2015**, 288–300.
35. García-Ortiz, A. L. Domínguez-González, R. Romero-Ávila, M. Flores-Pérez, B. Guillén, L. Castro, M. Barba-Behrens, N. *The role of weak interactions in self-assembly of supramolecular associations of benzothiazole derivatives and their coordination compounds*. Inorganica Chim. Acta, 471, **2018**, 550–560.
36. Bauzá A, Deyà P. M. Frontera, A. *Anion- $\pi$  interactions in supramolecular chemistry and catalysis*. In: Scheiner S (ed) *Noncovalent forces, challenges and advances in computational chemistry and physics*, vol 19. Springer, New York, pp 471–500, **2015**.
37. Bartlett, G.J. Choudhary, A. Raines, R.T., Woolfson, D.N.  *$n-\pi^*$  interactions in proteins*. Nat. Chem. Biol., 6, **2010**, 615–620.
38. Durán-Solares, G. Fugarolas-Gómez, W. G. Ortíz-Pastrana, N. López-Sandoval, H. Villaseñor-Granados, T. O. Flores-Parra, A. Altmann, P. J. Barba-Behrens, N. *Lone pair... $\pi$  interactions on the stabilization of intra and intermolecular arrangements of coordination compounds with 2-methyl imidazole and benzimidazole derivatives*. J. Coord. Chem., 71, **2018**, 1935–1958.

39. Egli, M. Gessner, R. *Stereoelectronic effects of deoxyribose O4' on DNA conformation*. Proc. Natl. Acad. Sci., 92, **1995**, 180–184.
40. Egli, M. Sarkhel, S. *Lone pair-aromatic interactions: to stabilize or not to stabilize*. Acc. Chem. Res., 40, **2007**, 197–205
41. Stollar, E.J. Gelpi, J. Velankar, L. S. Golovin, A. Orozco, M. Luisi, B. F. *Unconventional interactions between water and heterocyclic nitrogens in protein structures*, Proteins: Struct. Funct. Bioinformatics., 57, **2004**, 1-8.
42. Isaacs, E.D., Shukla, A., Platzman, P.M., Hamann, D.R., Barbiellini, B. Tulk, C.A. *Covalency of the hydrogen bond in ice: a direct x-ray measurement*. Phys. Rev. Lett., 82, **1999**, 600–603.
43. Alfaro-Fuentes, I. López-Sandoval, H. Mijangos, E. Duarte-Hernández, A. . Rodríguez-López M. G. Bernal-Uruchutu, M. Contreras, I. Flores-Parra, R. A. Barba-Behrens, N. *Metal coordination compounds derived from tinidazole and transition metals. Halogen and oxygen lone pair.... $\pi$  interactions*. Polyhedron, 67, **2014**, 373-380.
44. Alfaro-Fuentes, I., Castro-Ramírez, R., Ortíz-Pastrana, N., Medina, R. M., Soler-Jiménez, L. C., Martínez-Rodríguez, I., Betancourt-Lozano, M., Ibarra-Castro, L., Barba-Behrens, N., Fajer-Ávila, E. J., *Novel antihelmintic activity of tinidazole coordination compounds. Relevance of metal ion and structural properties*. J. Ino. Biochem., 176, **2017**, 159-167.
45. Groutas, W. C. Houser-Archield, N. Chong, L. S. Venkataraman, R. Epp, J. E. Huang, H. McClenahan, J. J. *Efficient Inhibition of Human Leukocyte Elastase and Cathepsin G by Saccharin Derivatives*. J. Med. Chem., 36, **1993**, 3178–3181.
46. A.B. P. Lever. *Electronic Spectra of some transition meta complexes: Derivation of Dq and .* J. Chem. Educ., 45, **1968**, 711.
47. K. Nakamoto. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 4a Ed. John wiley & Sons. New York. **1986**
48. R. J. Angelici. *Synthesis and technique in inorganic chemistry*. Edit. University science books, Second edition. **1986**.
49. Malkov, A. E., Fomina, I. G., Sidorov, A. A., Aleksandrov, G. G., Egorov, I. M., Latosh, N. I., Chupakhin, O. N., Ruinov, G. L., Rakitin, Y. V., Novotortsev, V. M., Ikorskii, V. N., Eremenko,

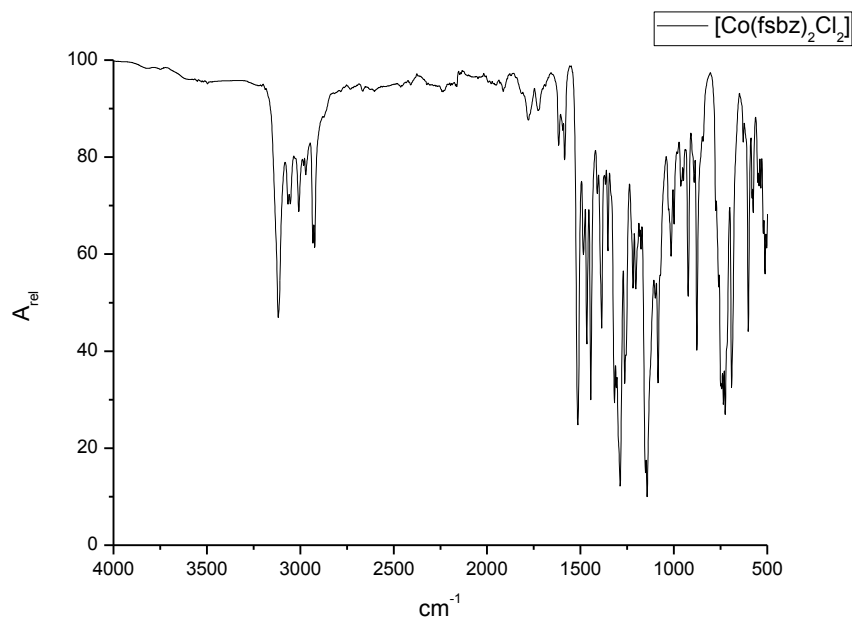
- I. L., Moiseev, I. I., *Pentanuclear pivalate Ni(II) and Co(II) clusters: modulation of molecular structures and magnetic properties*. J. Mol. Struct. 656, **2007**, 207-224.
50. Curini, R., Materazzi, S., D'Ascenzo, G. De Angelis, G. *Thermal behaviour of biologically interesting coordination compounds of benzimidazole with divalent metal ions*. Thermochim. Acta, 161, **1990**, 297–307.
51. Cruz, C. A. *Estudio estructural y magnético de compuestos tetranucleares de cobre(II) con ligantes derivados de imidazol*. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias. FQ, UNAM, **2018**.
52. Durán, G. *Estudio espectrocópico, estructural y supramolecular de compuestos de coordinación con metales de transición y el 2-metil-2-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol*. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias. FQ, UNAM, **2017**.
53. Robles, K. I. *Estudio estructural y espectroscópico de compuestos de coordinación con metales de transición y derivados metilados benzimidazólicos*. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias. FQ, UNAM, **2018**.
54. Yoe, F. J. *Síntesis y caracterización estructural y espectroscópica de nuevos compuestos polinucleares del benzimidazol con los iones  $CO^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Cd^{2+}$*  Tesis para obtener el grado de Ingeniero Químico. FQ, UNAM, **2009**.

## ANEXO I. Espectros de infrarrojo de los compuestos de coordinación.

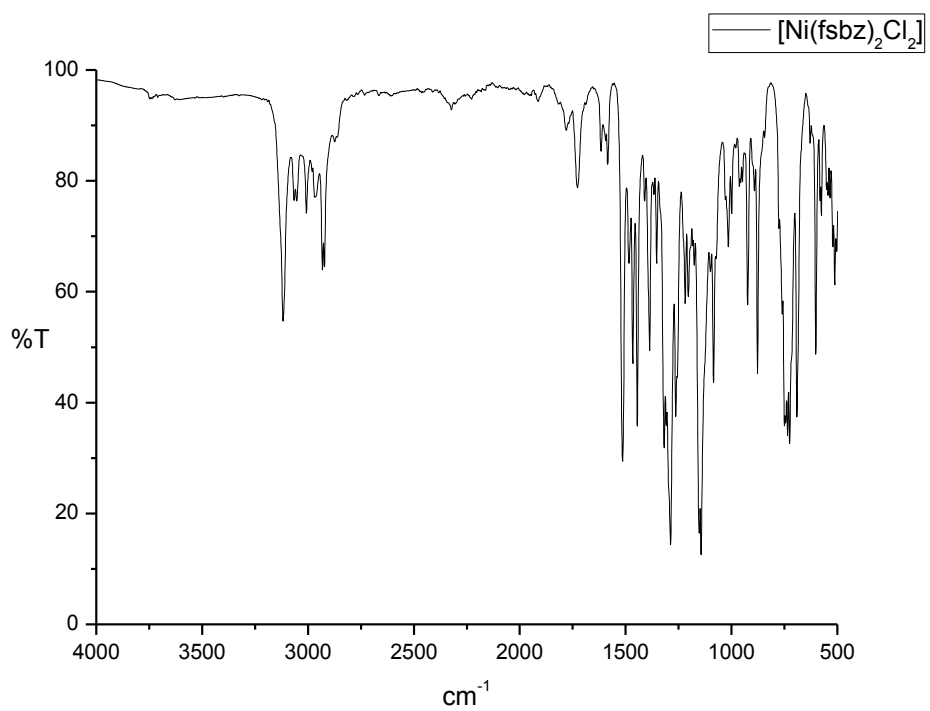
Ligante fsbz



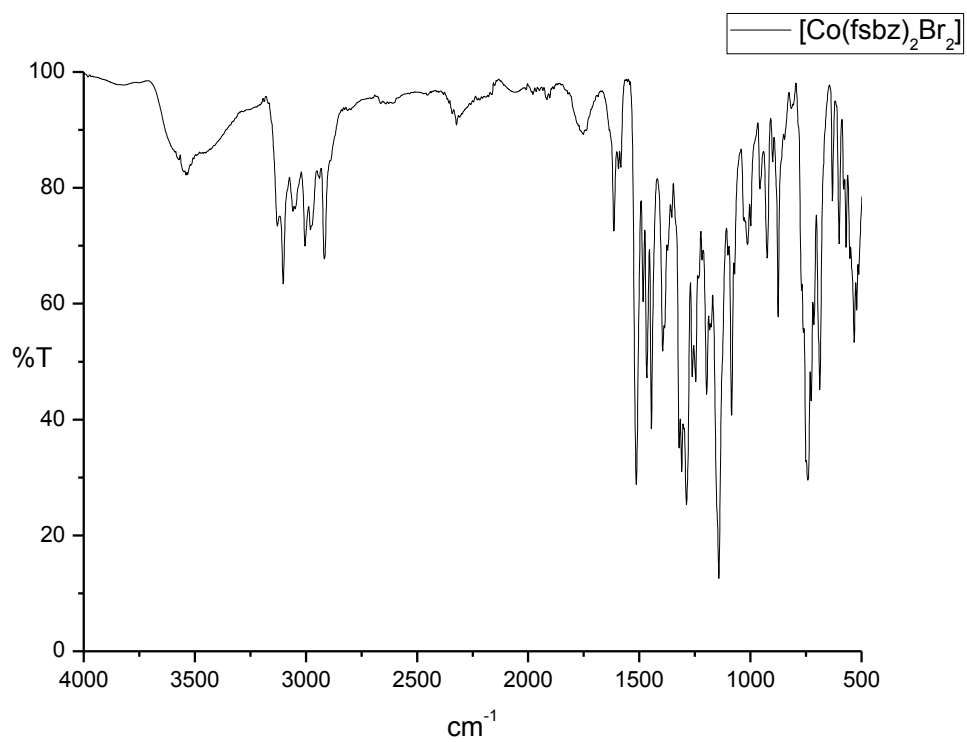
$[\text{Co}(\text{fsbz})_2\text{Cl}_2]$



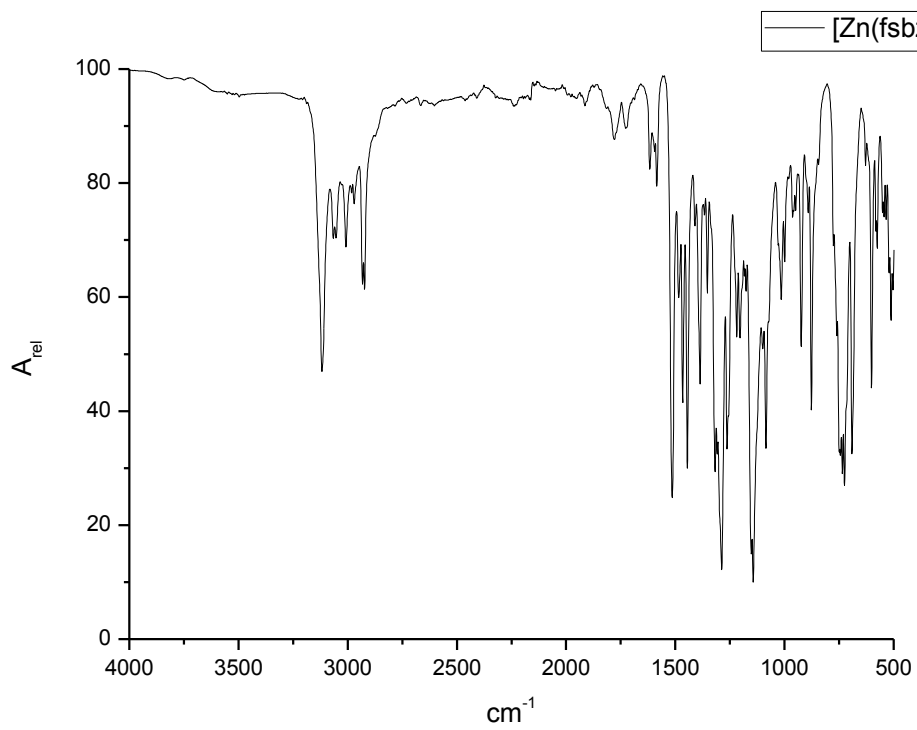
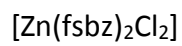
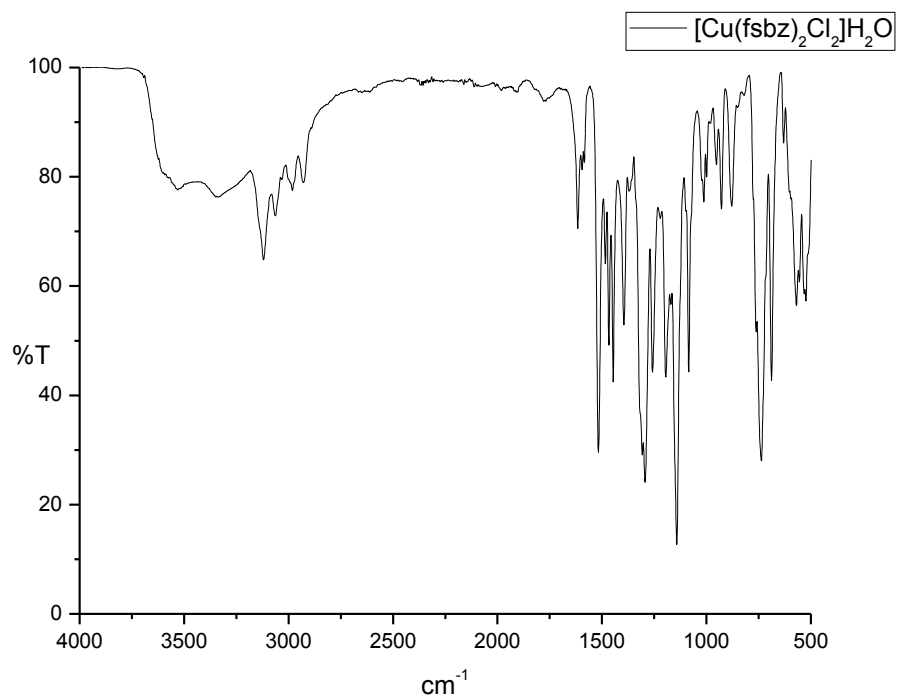
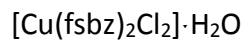
[Ni(fsbz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

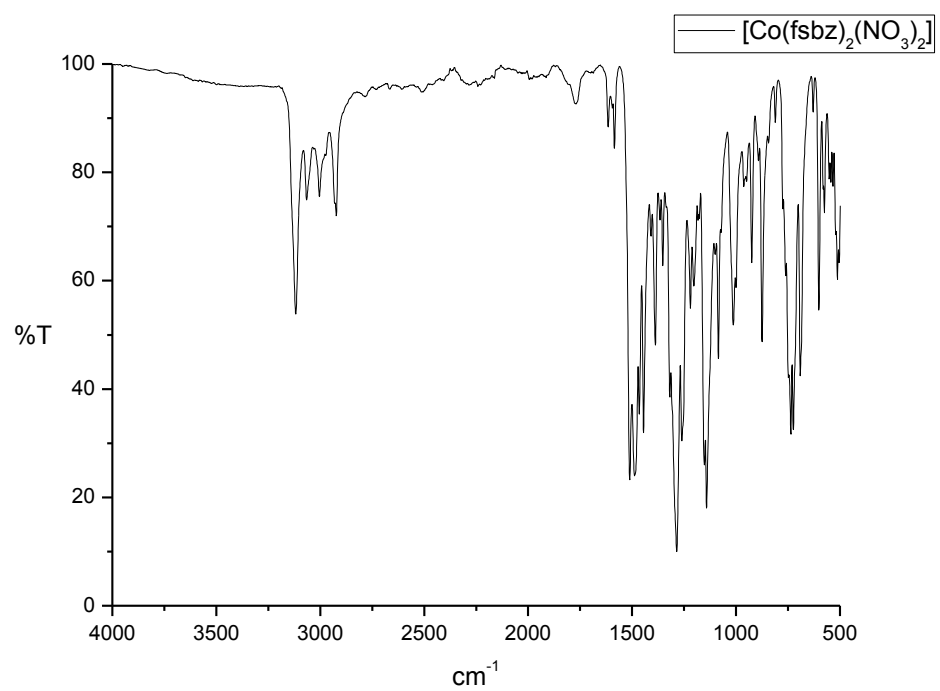
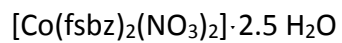
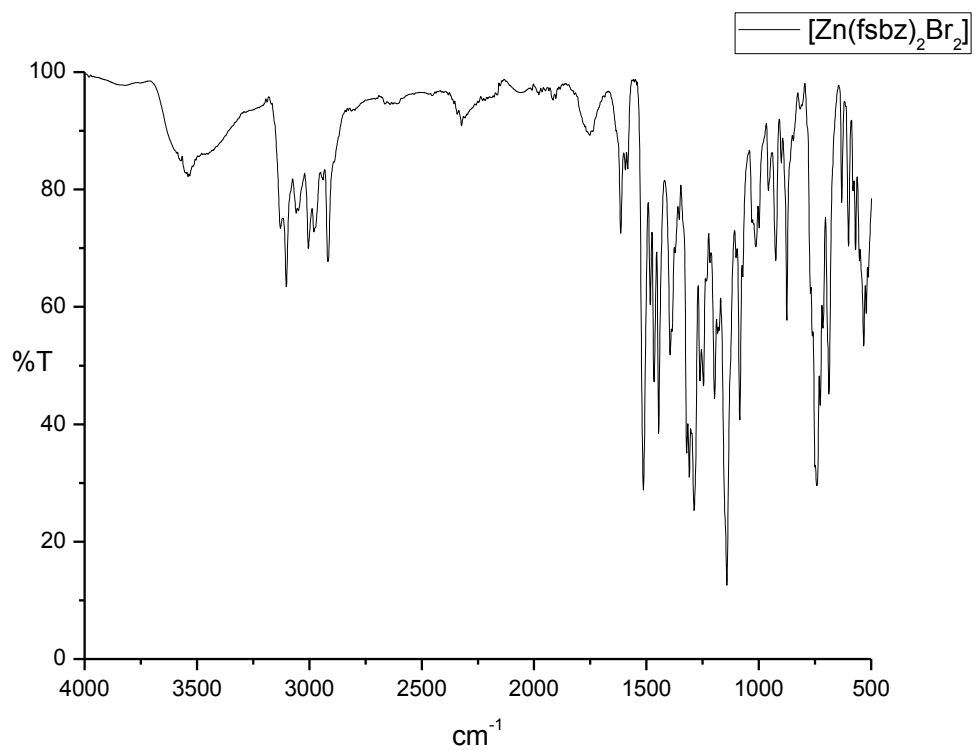
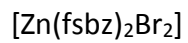


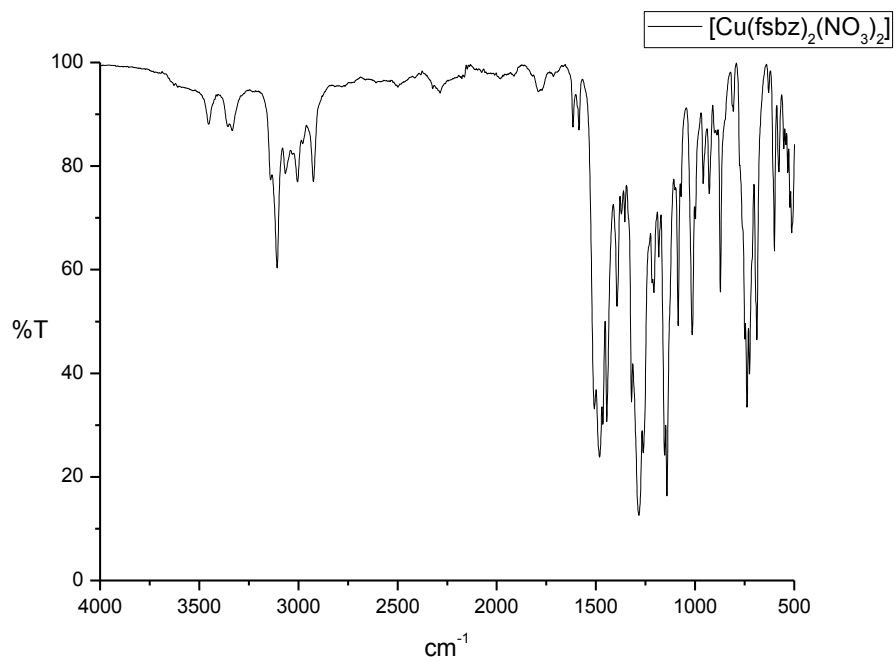
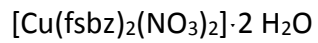
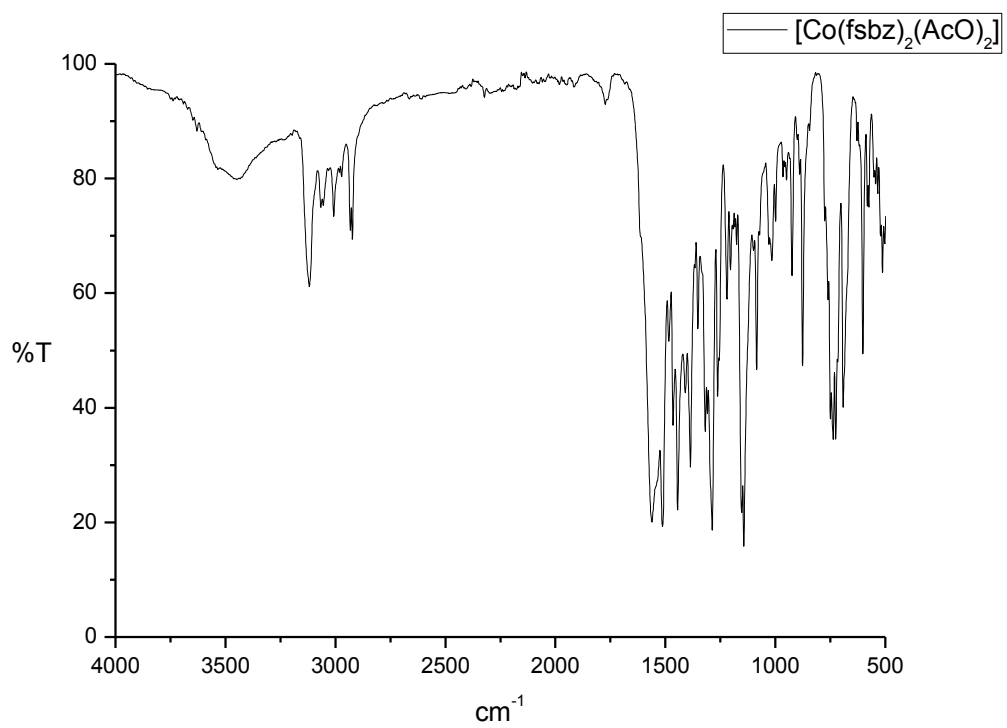
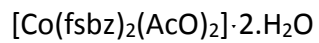
[Co(fsbz)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]

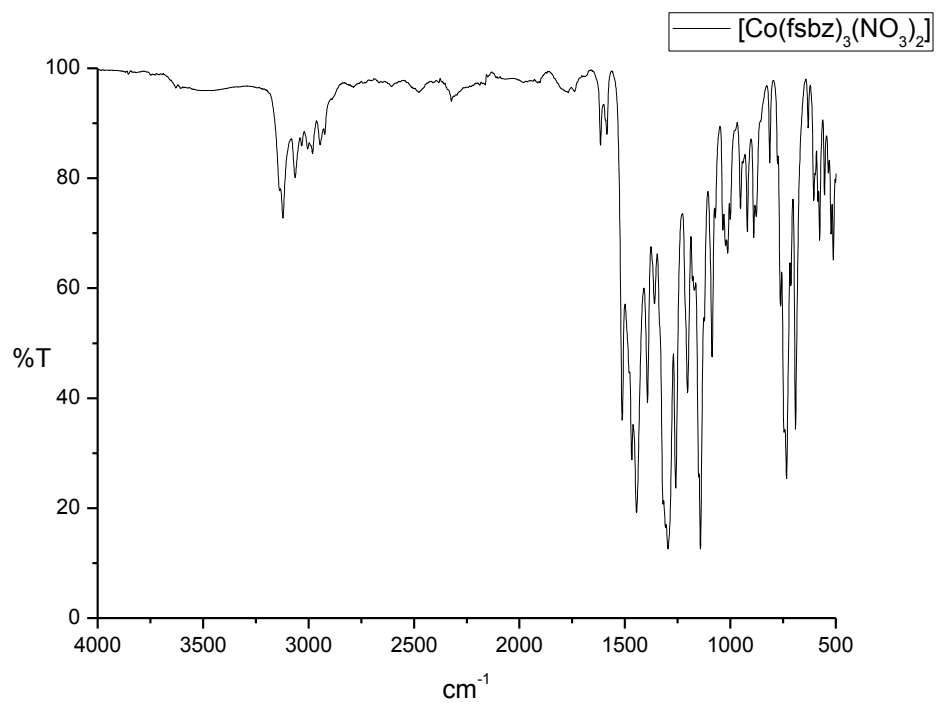
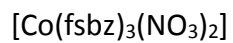
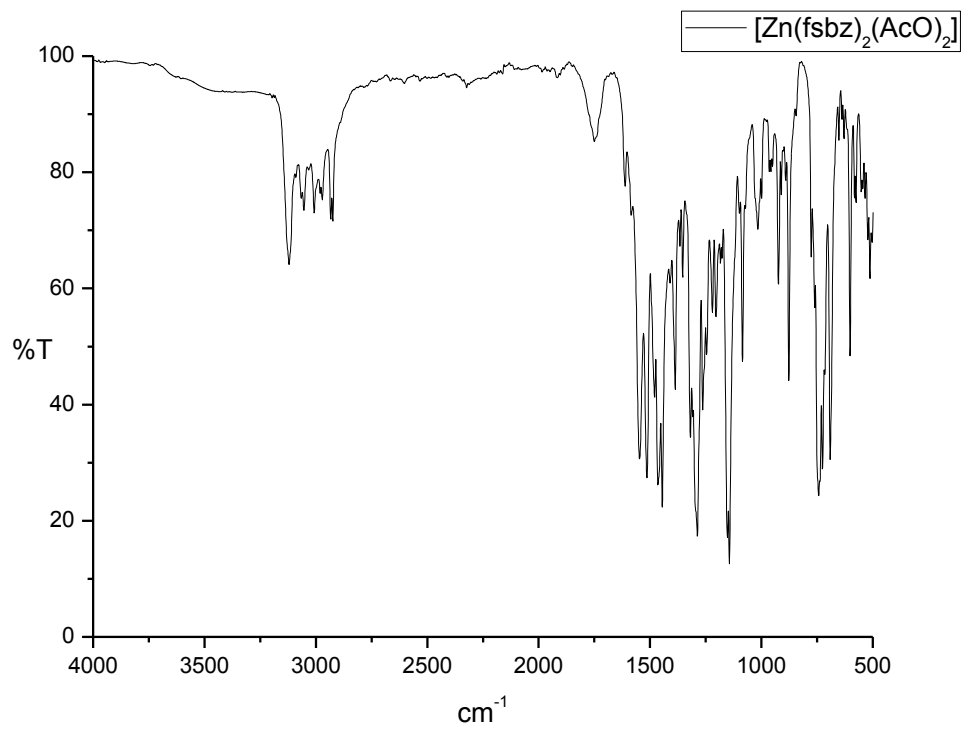
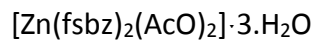


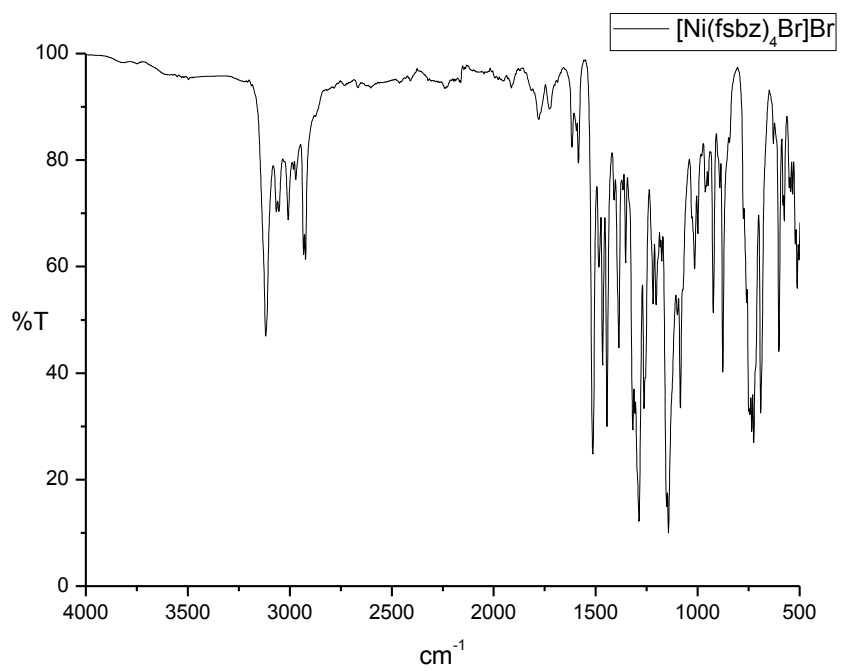
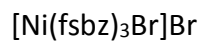
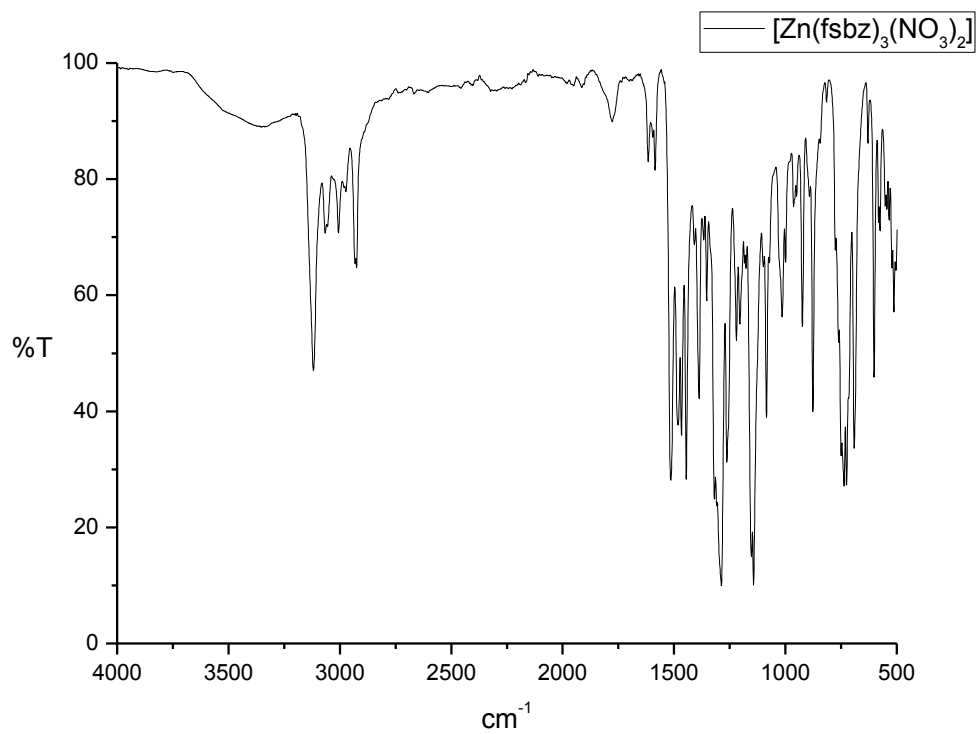
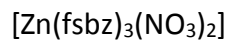


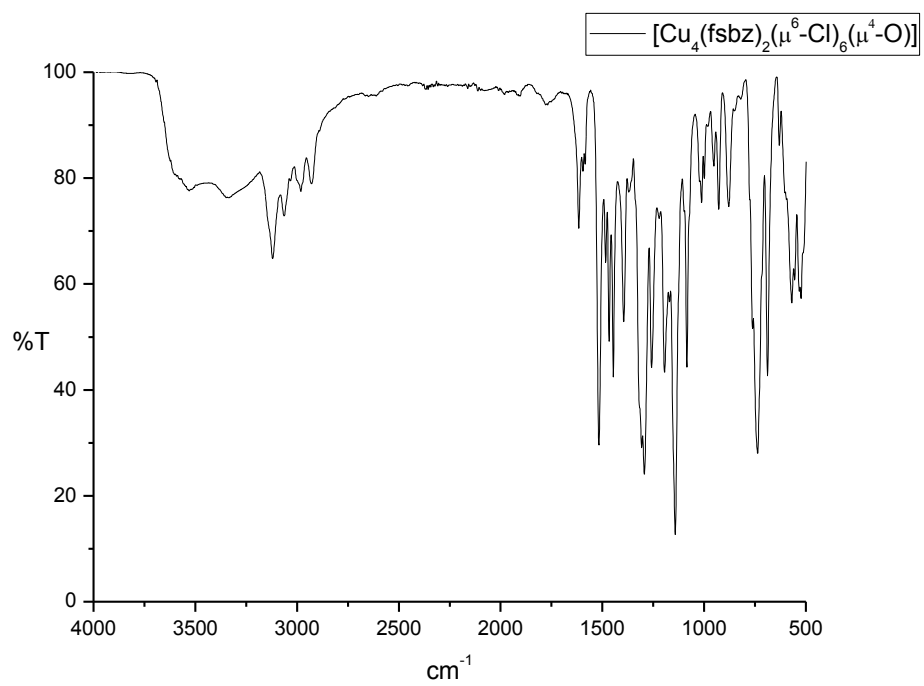
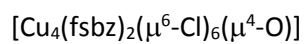
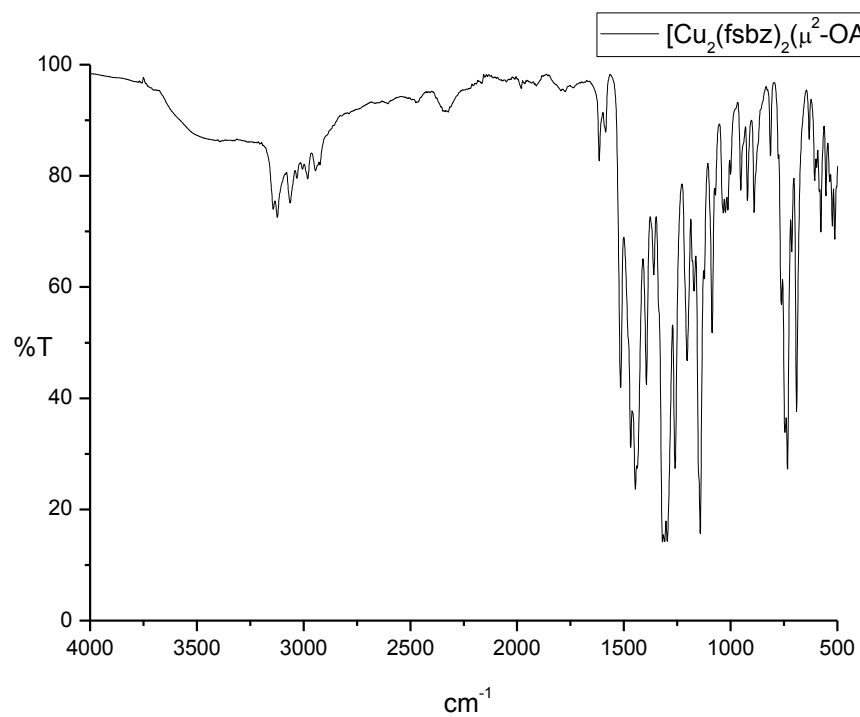
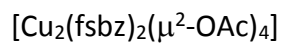




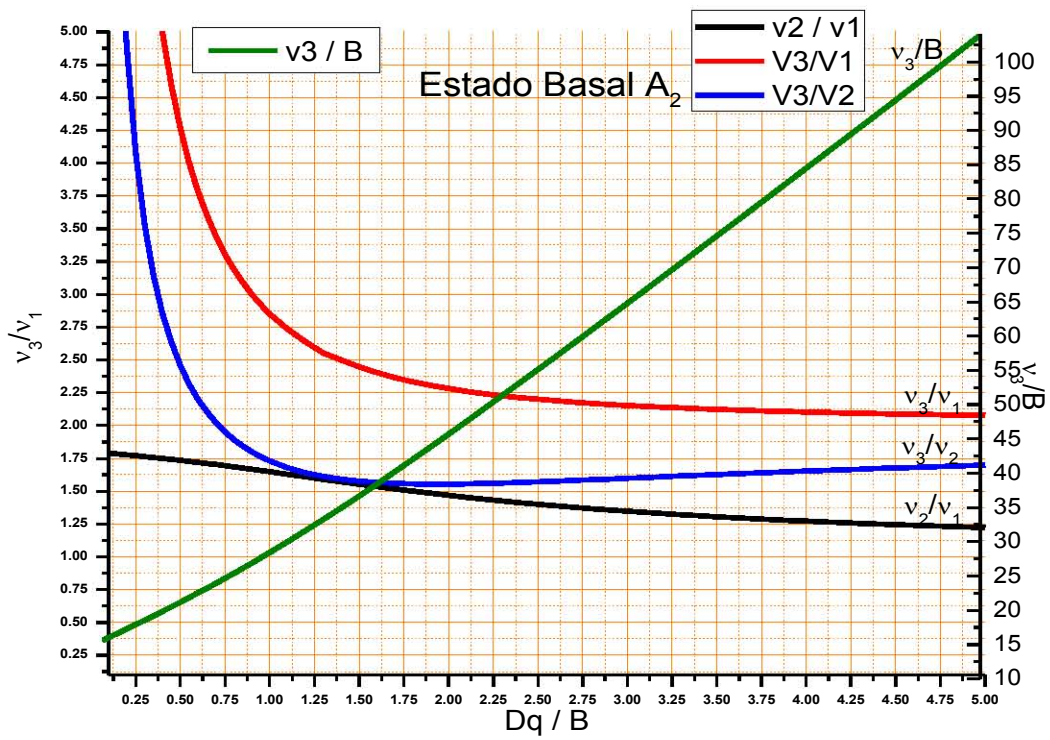
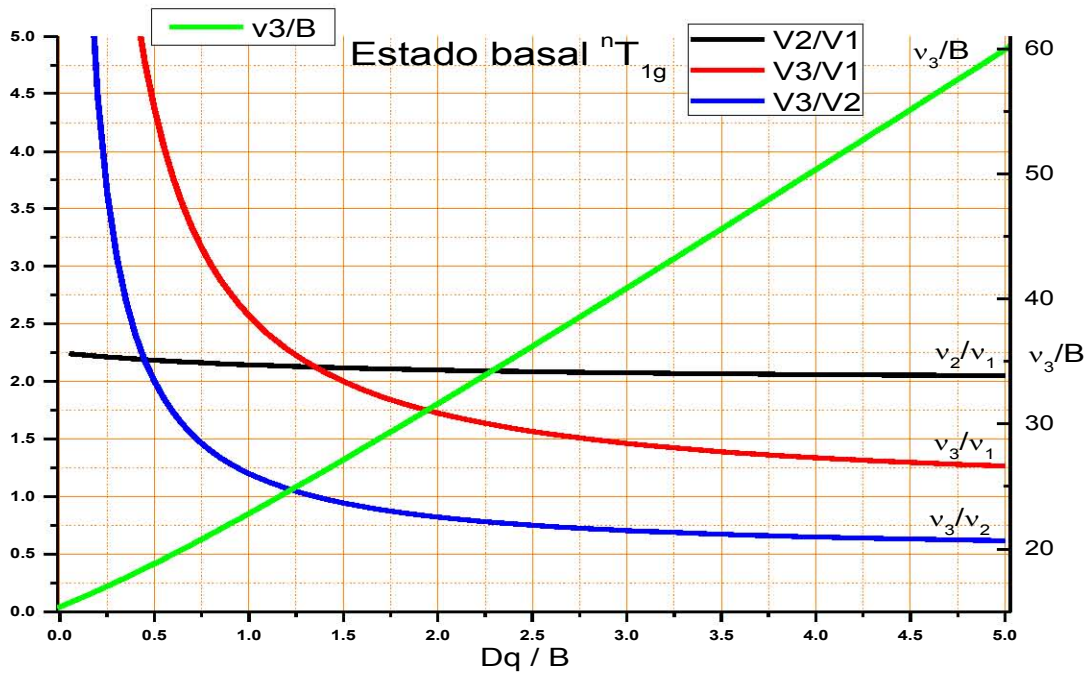








ANEXO II. Cálculo de transiciones electrónicas, constante de repulsión electrónica (B) y  $10Dq$ .



## Compuestos tetraédricos

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

$$\nu_2 = 7240 \text{ cm}^{-1}, \nu_3 = 16170 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = \frac{16170 \text{ cm}^{-1}}{7240 \text{ cm}^{-1}} = 2.23$$

De la gráfica para el estado basal  $A_2$  se obtiene

$$\frac{Dq}{B'} = 0.5744 \text{ y } \frac{\nu_3}{B'} = 22.42$$

De los valores anteriores se determina los parámetros B y Dq

$$B' = \frac{\nu_3}{22.42} = \frac{16170 \text{ cm}^{-1}}{22.42} = 721.23 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = (721.23 \text{ cm}^{-1})(0.5744) = 414.27 \text{ cm}^{-1}$$

A partir del valor del Dq, se obtiene el valor de  $\nu_1$

$$\nu_1 = 10 Dq = (10)(414.27 \text{ cm}^{-1}) = 4142.7 \text{ cm}^{-1}$$

### Compuesto $[\text{Co}(\text{fsbz})_2\text{Br}_2]$

$$\nu_2 = 7400 \text{ cm}^{-1}, \nu_3 = 16200 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = \frac{16200 \text{ cm}^{-1}}{7400 \text{ cm}^{-1}} = 2.18$$

De la gráfica para el estado basal  $A_2$  se obtiene

$$\frac{Dq}{B'} = 0.6029 \text{ y } \frac{\nu_3}{B'} = 22.69$$

De los valores anteriores se determina los parámetros B y Dq

$$B' = \frac{\nu_3}{22.69} = \frac{16200 \text{ cm}^{-1}}{22.69} = 715.54 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = (715.54 \text{ cm}^{-1})(0.6029) = 431.4 \text{ cm}^{-1}$$

A partir del valor del Dq, se obtiene el valor de  $\nu_1$

$$\nu_1 = 10 Dq = (10)(431.4 \text{ cm}^{-1}) = 4314 \text{ cm}^{-1}$$



### Compuesto [Co(fsbz)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

$$\nu_2 = 7850 \text{ cm}^{-1}, \nu_3 = 16500 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = \frac{16500 \text{ cm}^{-1}}{7850 \text{ cm}^{-1}} = 2.101$$

De la gráfica para el estado basal A<sub>2</sub> se obtiene

$$\frac{Dq}{B'} = 0.6414 \text{ y } \frac{\nu_3}{B'} = 22.87$$

De los valores anteriores se determina los parámetros B y Dq

$$B' = \frac{\nu_3}{22.87} = \frac{16500 \text{ cm}^{-1}}{22.87} = 721.46 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = (721.46 \text{ cm}^{-1})(0.6414) = 462.75 \text{ cm}^{-1}$$

A partir del valor del Dq, se obtiene el valor de  $\nu_1$

$$\nu_1 = 10 Dq = (10)(462.75 \text{ cm}^{-1}) = 4627.5 \text{ cm}^{-1}$$

### Compuesto [Co(fsbz)<sub>2</sub>(AcO)<sub>2</sub>]

$$\nu_2 = 7670 \text{ cm}^{-1}, \nu_3 = 16420 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = \frac{16420 \text{ cm}^{-1}}{7670 \text{ cm}^{-1}} = 2.14$$

De la gráfica para el estado basal A<sub>2</sub> se obtiene

$$\frac{Dq}{B'} = 0.624 \text{ y } \frac{\nu_3}{B'} = 22.5$$

De los valores anteriores se determina los parámetros B y Dq

$$B' = \frac{\nu_3}{22.5} = \frac{16420 \text{ cm}^{-1}}{22.5} = 729.77 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = (729.77 \text{ cm}^{-1})(0.624) = 448.08 \text{ cm}^{-1}$$

A partir del valor del Dq, se obtiene el valor de  $\nu_1$

$$N1 = 10 Dq = (10)(448.08 \text{ cm}^{-1}) = 4480 \text{ cm}^{-1}$$

## Compuestos octaédricos

### Compuesto $[\text{Co}(\text{fsbz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$

$$\nu_1 = 8850 \text{ cm}^{-1}, \nu_3 = 19850 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{\nu_3}{\nu_1} = \frac{19850 \text{ cm}^{-1}}{8850 \text{ cm}^{-1}} = 2.24$$

De la gráfica para el estado basal  $T_1$  se obtiene

$$\frac{Dq}{B'} = 1.28, \frac{\nu_3}{B'} = 35.54 \text{ y } \frac{\nu_3}{\nu_2} = 1.08$$

De los valores anteriores se determina los parámetros B y Dq

$$B' = \frac{\nu_3}{35.54} = \frac{19850 \text{ cm}^{-1}}{35.54} = 558.52 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = (558.52 \text{ cm}^{-1})(1.28) = 714.91 \text{ cm}^{-1}$$

$$10Dq = 7149 \text{ cm}^{-1}$$

A partir del valor del Dq, se obtiene el valor de  $\nu_2$

$$\nu_2 = \frac{\nu_3}{1.08} = \frac{19850 \text{ cm}^{-1}}{1.08} = 18379 \text{ cm}^{-1}$$

### ANEXO III. Datos cristalográficos

En todas las estructuras cristalinas, los datos de distancia y ángulos que involucran al átomo de hidrógeno no tienen el valor de desviación estándar debido a que al momento de resolver la estructura, estos átomos fueron puestosn thhn.

#### Datos cristalográficos para 1-(2-(fenisulfonyl)etil)-1H-benzimidazol (fsbz)

|                     |   |
|---------------------|---|
| Fórmula             | C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S |
| Color               | Incoloro  |
| Sistema ccsitalino  | Monoclínico   |
| Grupo espacial      | P2 <sub>1</sub> /c  |
| Z                   | 4   |
| Temp. (K)           | 292(2)  |
| Volumen de celda    | 1338.02(7) Å <sup>3</sup>                                       |
| Parámetros de celda | a= 13.29(4) Å   |
|                     | b= 9.27(3) Å  |
|                     | c= 11.02(3) Å   |
|                     | α= 90°<br>β= 100-32(3)°<br>γ= 90°                               |
| Masa molecular      | 286.34 g/mol  |
| R                   | 0.0559  |
| wR <sup>2</sup>     | 0.0986  |

### Distancias de los enlaces del fsbz

| Enlace       | Distancia (Å) | Enlace       | Distancia (Å) |
|--------------|---------------|--------------|---------------|
| N(1)-C(2)    | 1.305(2)      | C(11)-H(11B) | 0.97          |
| N(1)-C(5)    | 1.391(2)      | C(10)-H(10A) | 0.97          |
| C(2)-N(3)    | 1.360(2)      | C(10)-H(10B) | 0.97          |
| C(2)-H(2)    | 0.93          | C(9)-H(9)    | 0.93          |
| N(3)-C(4)    | 1.3816(19)    | S(12)-O(14)  | 1.4373(12)    |
| N(3)-C(10)   | 1.4523(19)    | S(12)-O(13)  | 1.4384(12)    |
| C(4)-C(9)    | 1.383(2)      | S(12)-C(15)  | 1.7637(15)    |
| C(4)-C(5)    | 1.399(2)      | C(15)-C(16)  | 1.382(2)      |
| C(5)-C(6)    | 1.397(2)      | C(15)-C(20)  | 1.382(2)      |
| C(6)-C(7)    | 1.371(2)      | C(16)-C(17)  | 1.381(2)      |
| C(6)-H(6)    | 0.93          | C(16)-H(16)  | 0.93          |
| C(8)-C(9)    | 1.376(2)      | C(17)-C(18)  | 1.380(3)      |
| C(8)-C(7)    | 1.395(3)      | C(17)-H(17)  | 0.93          |
| C(8)-H(8)    | 0.93          | C(18)-C(19)  | 1.372(3)      |
| C(7)-H(7)    | 0.93          | C(18)-H(18)  | 0.93          |
| C(11)-C(10)  | 1.524(2)      | C(19)-C(20)  | 1.383(2)      |
| C(11)-S(12)  | 1.7687(15)    | C(19)-H(19)  | 0.93          |
| C(11)-H(11A) | 0.97          | C(20)-H(20)  | 0.93          |

### Ángulos de los enlaces del fsbz

| Angulos        | Grados (°) | Angulos            | Grados (°) |
|----------------|------------|--------------------|------------|
| C(2)-N(1)-C(5) | 104.21(13) | N(3)-C(10)-H(10B)  | 109.5      |
| N(1)-C(2)-N(3) | 114.14(14) | C(11)-C(10)-H(10B) | 109.5      |

|                     |            |                     |            |
|---------------------|------------|---------------------|------------|
| N(1)-C(2)-H(2)      | 122.9      | H(10A)-C(10)-H(10B) | 108.1      |
| N(3)-C(2)-H(2)      | 122.9      | C(8)-C(9)-C(4)      | 116.32(15) |
| C(2)-N(3)-C(4)      | 106.44(12) | C(8)-C(9)-H(9)      | 121.8      |
| C(2)-N(3)-C(10)     | 128.26(14) | C(4)-C(9)-H(9)      | 121.8      |
| C(4)-N(3)-C(10)     | 125.26(13) | O(14)-S(12)-O(13)   | 118.95(8)  |
| N(3)-C(4)-C(9)      | 132.13(14) | O(14)-S(12)-C(15)   | 107.70(7)  |
| N(3)-C(4)-C(5)      | 104.94(13) | O(13)-S(12)-C(15)   | 107.47(7)  |
| C(9)-C(4)-C(5)      | 122.93(14) | O(14)-S(12)-C(11)   | 107.24(7)  |
| N(1)-C(5)-C(6)      | 130.10(14) | O(13)-S(12)-C(11)   | 107.55(7)  |
| N(1)-C(5)-C(4)      | 110.25(13) | C(15)-S(12)-C(11)   | 107.44(7)  |
| C(6)-C(5)-C(4)      | 119.65(15) | C(16)-C(15)-C(20)   | 121.24(15) |
| C(7)-C(6)-C(5)      | 117.56(15) | C(16)-C(15)-S(12)   | 119.12(12) |
| C(7)-C(6)-H(6)      | 121.2      | C(20)-C(15)-S(12)   | 119.55(12) |
| C(5)-C(6)-H(6)      | 121.2      | C(17)-C(16)-C(15)   | 119.07(16) |
| C(9)-C(8)-C(7)      | 121.69(16) | C(17)-C(16)-H(16)   | 120.5      |
| C(9)-C(8)-H(8)      | 119.2      | C(15)-C(16)-H(16)   | 120.5      |
| C(7)-C(8)-H(8)      | 119.2      | C(18)-C(17)-C(16)   | 120.01(17) |
| C(6)-C(7)-C(8)      | 121.85(16) | C(18)-C(17)-H(17)   | 120        |
| C(6)-C(7)-H(7)      | 119.1      | C(16)-C(17)-H(17)   | 120        |
| C(8)-C(7)-H(7)      | 119.1      | C(19)-C(18)-C(17)   | 120.48(16) |
| C(10)-C(11)-S(12)   | 114.33(10) | C(19)-C(18)-H(18)   | 119.8      |
| C(10)-C(11)-H(11A)  | 108.7      | C(17)-C(18)-H(18)   | 119.8      |
| S(12)-C(11)-H(11A)  | 108.7      | C(18)-C(19)-C(20)   | 120.31(17) |
| C(10)-C(11)-H(11B)  | 108.7      | C(18)-C(19)-H(19)   | 119.8      |
| S(12)-C(11)-H(11B)  | 108.7      | C(20)-C(19)-H(19)   | 119.8      |
| H(11A)-C(11)-H(11B) | 107.6      | C(15)-C(20)-C(19)   | 118.88(16) |
| N(3)-C(10)-C(11)    | 110.77(12) | C(15)-C(20)-H(20)   | 120.6      |
| N(3)-C(10)-H(10A)   | 109.5      | C(19)-C(20)-H(20)   | 120.6      |

**Datos cristalográficos para el compuesto [Co(fsbsz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]**

|                     |  |
|---------------------|--|
| Fórmula             | C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> |
| Color               | Azul   |
| Sistema cristalino  | Ortorrómbico   |
| Grupo espacial      | P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>   |
| Z                   | 8  |
| Temp. (K)           | 292(2)   |
| Volumen de celda    | 6178.7(9) Å <sup>3</sup>   |
| Parámetros de celda | a= 9.70(9) Å   |
|                     | b= 23.05(2) Å  |
|                     | c= 27.60(19) Å   |
|                     | α= 90°   |
|                     | β= 90°   |
|                     | γ= 90°   |
| Masa molecular      | 702.51 g/mol   |
| R                   | 0.1043   |
| wR <sup>2</sup>     | 0.2510   |

**Distancias de los enlaces del compuesto [Co(fsbsz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]**

| Enlace      | Distancia (Å) | Enlace      | Distancia (Å) | Enlace      | Distancia (Å) |
|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|
| Co(1)-N(3)  | 2.012(12)     | C(27)-C(28) | 1.40(3)       | S(52)-O(54) | 1.430(11)     |
| Co(1)-N(23) | 2.048(12)     | C(27)-H(27) | 0.93          | S(52)-O(53) | 1.450(12)     |
| Co(1)-Cl(1) | 2.242(4)      | C(28)-C(29) | 1.35(2)       | S(52)-C(55) | 1.764(17)     |

|                  |           |              |           |             |           |
|------------------|-----------|--------------|-----------|-------------|-----------|
| Co(1)-Cl(2)      | 2.255(5)  | C(28)-H(28)  | 0.93      | C(55)-C(56) | 1.37(2)   |
| N(1)-C(2)        | 1.357(19) | C(29)-H(29)  | 0.93      | C(55)-C(60) | 1.40(2)   |
| N(1)-C(5)        | 1.390(18) | C(30)-C(31)  | 1.480(18) | C(56)-C(57) | 1.41(3)   |
| N(1)-C(10)       | 1.454(18) | C(30)-H(30A) | 0.97      | C(56)-H(56) | 0.93      |
| C(2)-N(3)        | 1.355(18) | C(30)-H(30B) | 0.97      | C(57)-C(58) | 1.36(3)   |
| C(2)-H(2)        | 0.93      | C(31)-S(32)  | 1.779(14) | C(57)-H(57) | 0.93      |
| N(3)-C(4)        | 1.399(18) | C(31)-H(31A) | 0.97      | C(58)-C(59) | 1.35(3)   |
| C(4)-C(5)        | 1.363(19) | C(31)-H(31B) | 0.97      | C(58)-H(58) | 0.93      |
| C(4)-C(9)        | 1.38(2)   | S(32)-O(34)  | 1.426(11) | C(59)-C(60) | 1.34(2)   |
| C(5)-C(6)        | 1.42(2)   | S(32)-O(33)  | 1.438(11) | C(59)-H(59) | 0.93      |
| C(6)-C(7)        | 1.34(3)   | S(32)-C(35)  | 1.706(18) | C(60)-H(60) | 0.93      |
| C(6)-H(6)        | 0.93      | C(35)-C(36)  | 1.32(3)   | N(61)-C(62) | 1.336(19) |
| C(7)-C(8)        | 1.38(3)   | C(35)-C(40)  | 1.41(3)   | N(61)-C(65) | 1.416(19) |
| C(7)-H(7)        | 0.93      | C(36)-C(37)  | 1.38(3)   | N(61)-C(70) | 1.452(17) |
| C(8)-C(9)        | 1.41(2)   | C(36)-H(36)  | 0.93      | C(62)-N(63) | 1.344(19) |
| C(8)-H(8)        | 0.93      | C(37)-C(38)  | 1.40(4)   | C(62)-H(62) | 0.93      |
| C(9)-H(9)        | 0.93      | C(37)-H(37)  | 0.93      | N(63)-C(64) | 1.416(17) |
| C(10)-C(11)      | 1.51(2)   | C(38)-C(39)  | 1.32(4)   | C(64)-C(69) | 1.39(2)   |
| C(10)-<br>H(10A) | 0.97      | C(38)-H(38)  | 0.93      | C(64)-C(65) | 1.39(2)   |
| C(10)-<br>H(10B) | 0.97      | C(39)-C(40)  | 1.42(3)   | C(65)-C(66) | 1.38(2)   |
| C(11)-S(12)      | 1.766(17) | C(39)-H(39)  | 0.93      | C(66)-C(67) | 1.39(2)   |
| C(11)-<br>H(11A) | 0.97      | C(40)-H(40)  | 0.93      | C(66)-H(66) | 0.93      |
| C(11)-<br>H(11B) | 0.97      | Co(2)-N(63)  | 2.006(11) | C(67)-C(68) | 1.43(3)   |
| S(12)-O(14)      | 1.413(12) | Co(2)-N(43)  | 2.036(12) | C(67)-H(67) | 0.93      |
| S(12)-O(13)      | 1.450(13) | Co(2)-Cl(3)  | 2.222(4)  | C(68)-C(69) | 1.38(2)   |
| S(12)-C(15)      | 1.727(17) | Co(2)-Cl(4)  | 2.258(4)  | C(68)-H(68) | 0.93      |

|             |         |             |           |              |           |
|-------------|---------|-------------|-----------|--------------|-----------|
| C(15)-C(16) | 1.35(2) | N(41)-C(45) | 1.343(17) | C(69)-H(69)  | 0.93      |
| C(15)-C(20) | 1.42(3) | N(41)-C(42) | 1.364(18) | C(70)-C(71)  | 1.48(2)   |
| C(17)-C(18) | 1.34(3) | N(41)-C(50) | 1.471(17) | C(70)-H(70A) | 0.97      |
| C(17)-C(16) | 1.42(3) | C(42)-N(43) | 1.304(17) | C(70)-H(70B) | 0.97      |
| C(17)-H(17) | 0.93    | C(42)-H(42) | 0.93      | C(71)-S(72)  | 1.790(13) |
| C(16)-H(16) | 0.93    | N(43)-C(44) | 1.370(18) | C(71)-H(71A) | 0.97      |
| C(18)-C(19) | 1.37(3) | C(44)-C(49) | 1.361(19) | C(71)-H(71B) | 0.97      |

### Ángulos de enlace del compuesto [Co(fsbsz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

| Angulos           | Grados (°) | Angulos                 | Grados (°) | Angulos             | Grados (°) |
|-------------------|------------|-------------------------|------------|---------------------|------------|
| N(3)-Co(1)-N(23)  | 108.4(5)   | C(26)-C(27)-C(28)       | 119.3(16)  | S(52)-C(51)-H(51B)  | 108.4      |
| N(3)-Co(1)-Cl(1)  | 108.2(3)   | C(26)-C(27)-H(27)       | 120.3      | H(51A)-C(51)-H(51B) | 107.4      |
| N(23)-Co(1)-Cl(1) | 112.9(4)   | C(28)-C(27)-H(27)       | 120.3      | O(54)-S(52)-O(53)   | 119.5(9)   |
| N(3)-Co(1)-Cl(2)  | 102.4(4)   | C(29)-C(28)-C(27)       | 125.3(16)  | O(54)-S(52)-C(51)   | 107.1(8)   |
| N(23)-Co(1)-Cl(2) | 110.0(4)   | C(29)-C(28)-H(28)       | 117.4      | O(53)-S(52)-C(51)   | 108.9(7)   |
| Cl(1)-Co(1)-Cl(2) | 114.3(2)   | C(27)-C(28)-H(28)       | 117.4      | O(54)-S(52)-C(55)   | 108.1(7)   |
| C(2)-N(1)-C(5)    | 106.0(11)  | C(28)-C(29)-C(24)       | 116.3(15)  | O(53)-S(52)-C(55)   | 108.9(7)   |
| C(2)-N(1)-C(10)   | 123.9(12)  | C(28)-C(29)-H(29)       | 121.8      | C(51)-S(52)-C(55)   | 103.2(7)   |
| C(5)-N(1)-C(10)   | 130.1(13)  | C(24)-C(29)-H(29)       | 121.8      | C(56)-C(55)-C(60)   | 122.5(17)  |
| N(3)-C(2)-N(1)    | 112.5(12)  | N(21)-C(30)-C(31)       | 116.1(12)  | C(56)-C(55)-S(52)   | 120.2(14)  |
| N(3)-C(2)-H(2)    | 123.7      | N(21)-C(30)-H(30A)      | 108.3      | C(60)-C(55)-S(52)   | 117.3(13)  |
| N(1)-C(2)-H(2)    | 123.7      | C(31)-C(30)-H(30A)      | 108.3      | C(55)-C(56)-C(57)   | 116(2)     |
| C(2)-N(3)-C(4)    | 104.1(12)  | N(21)-C(30)-H(30B)      | 108.3      | C(55)-C(56)-H(56)   | 121.9      |
| C(2)-N(3)-Co(1)   | 121.7(10)  | C(31)-C(30)-H(30B)      | 108.3      | C(57)-C(56)-H(56)   | 121.9      |
| C(4)-N(3)-Co(1)   | 133.9(9)   | H(30A)-C(30)-<br>H(30B) | 107.4      | C(58)-C(57)-C(56)   | 120.6(19)  |
| C(5)-C(4)-C(9)    | 121.2(14)  | C(30)-C(31)-S(32)       | 113.7(10)  | C(58)-C(57)-H(57)   | 119.7      |
| C(5)-C(4)-N(3)    | 109.9(12)  | C(30)-C(31)-H(31A)      | 108.8      | C(56)-C(57)-H(57)   | 119.7      |



|                     |           |                         |           |                   |           |
|---------------------|-----------|-------------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(9)-C(4)-N(3)      | 128.9(13) | S(32)-C(31)-H(31A)      | 108.8     | C(59)-C(58)-C(57) | 120.9(17) |
| C(4)-C(5)-N(1)      | 107.4(12) | C(30)-C(31)-H(31B)      | 108.8     | C(59)-C(58)-H(58) | 119.6     |
| C(4)-C(5)-C(6)      | 122.8(15) | S(32)-C(31)-H(31B)      | 108.8     | C(57)-C(58)-H(58) | 119.6     |
| N(1)-C(5)-C(6)      | 129.5(15) | H(31A)-C(31)-<br>H(31B) | 107.7     | C(60)-C(59)-C(58) | 121(2)    |
| C(7)-C(6)-C(5)      | 115.3(17) | O(34)-S(32)-O(33)       | 117.5(8)  | C(60)-C(59)-H(59) | 119.3     |
| C(7)-C(6)-H(6)      | 122.3     | O(34)-S(32)-C(35)       | 106.6(8)  | C(58)-C(59)-H(59) | 119.3     |
| C(5)-C(6)-H(6)      | 122.3     | O(33)-S(32)-C(35)       | 109.6(8)  | C(59)-C(60)-C(55) | 118.3(19) |
| C(6)-C(7)-C(8)      | 123.2(18) | O(34)-S(32)-C(31)       | 108.4(8)  | C(59)-C(60)-H(60) | 120.9     |
| C(6)-C(7)-H(7)      | 118.4     | O(33)-S(32)-C(31)       | 109.6(7)  | C(55)-C(60)-H(60) | 120.9     |
| C(8)-C(7)-H(7)      | 118.4     | C(35)-S(32)-C(31)       | 104.4(7)  | C(62)-N(61)-C(65) | 107.1(12) |
| C(7)-C(8)-C(9)      | 121.2(18) | C(36)-C(35)-C(40)       | 115.6(19) | C(62)-N(61)-C(70) | 126.1(13) |
| C(7)-C(8)-H(8)      | 119.4     | C(36)-C(35)-S(32)       | 124.4(17) | C(65)-N(61)-C(70) | 126.7(12) |
| C(9)-C(8)-H(8)      | 119.4     | C(40)-C(35)-S(32)       | 120.0(12) | N(61)-C(62)-N(63) | 112.9(13) |
| C(4)-C(9)-C(8)      | 115.9(16) | C(35)-C(36)-C(37)       | 125(3)    | N(61)-C(62)-H(62) | 123.5     |
| C(4)-C(9)-H(9)      | 122.1     | C(35)-C(36)-H(36)       | 117.3     | N(63)-C(62)-H(62) | 123.5     |
| C(8)-C(9)-H(9)      | 122.1     | C(37)-C(36)-H(36)       | 117.3     | C(62)-N(63)-C(64) | 105.4(11) |
| N(1)-C(10)-C(11)    | 114.1(12) | C(36)-C(37)-C(38)       | 117(2)    | C(62)-N(63)-Co(2) | 125.1(9)  |
| N(1)-C(10)-H(10A)   | 108.7     | C(36)-C(37)-H(37)       | 121.5     | C(64)-N(63)-Co(2) | 129.6(9)  |
| C(11)-C(10)-H(10A)  | 108.7     | C(38)-C(37)-H(37)       | 121.5     | C(69)-C(64)-C(65) | 121.2(14) |
| N(1)-C(10)-H(10B)   | 108.7     | C(39)-C(38)-C(37)       | 122(2)    | C(69)-C(64)-N(63) | 130.3(14) |
| C(11)-C(10)-H(10B)  | 108.7     | C(39)-C(38)-H(38)       | 119.1     | C(65)-C(64)-N(63) | 108.5(12) |
| H(10A)-C(10)-H(10B) | 107.6     | C(37)-C(38)-H(38)       | 119.1     | C(66)-C(65)-C(64) | 122.5(14) |
| C(10)-C(11)-S(12)   | 115.9(12) | C(38)-C(39)-C(40)       | 119(2)    | C(66)-C(65)-N(61) | 131.3(14) |
| C(10)-C(11)-H(11A)  | 108.3     | C(38)-C(39)-H(39)       | 120.6     | C(64)-C(65)-N(61) | 106.1(12) |
| S(12)-C(11)-H(11A)  | 108.3     | C(40)-C(39)-H(39)       | 120.6     | C(65)-C(66)-C(67) | 116.1(16) |
| C(10)-C(11)-H(11B)  | 108.3     | C(35)-C(40)-C(39)       | 121.2(18) | C(65)-C(66)-H(66) | 121.9     |
| S(12)-C(11)-H(11B)  | 108.3     | C(35)-C(40)-H(40)       | 119.4     | C(67)-C(66)-H(66) | 121.9     |

|                     |           |                   |            |                     |           |
|---------------------|-----------|-------------------|------------|---------------------|-----------|
| H(11A)-C(11)-H(11B) | 107.4     | C(39)-C(40)-H(40) | 119.4      | C(66)-C(67)-C(68)   | 122.6(16) |
| O(14)-S(12)-O(13)   | 118.5(9)  | N(63)-Co(2)-N(43) | 107.8(5)   | C(66)-C(67)-H(67)   | 118.7     |
| O(14)-S(12)-C(15)   | 107.6(9)  | N(63)-Co(2)-Cl(3) | 116.6(3)   | C(68)-C(67)-H(67)   | 118.7     |
| O(13)-S(12)-C(15)   | 108.2(9)  | N(43)-Co(2)-Cl(3) | 108.1(3)   | C(69)-C(68)-C(67)   | 119.0(16) |
| O(14)-S(12)-C(11)   | 107.6(9)  | N(63)-Co(2)-Cl(4) | 104.1(3)   | C(69)-C(68)-H(68)   | 120.5     |
| O(13)-S(12)-C(11)   | 107.9(8)  | N(43)-Co(2)-Cl(4) | 105.1(3)   | C(67)-C(68)-H(68)   | 120.5     |
| C(15)-S(12)-C(11)   | 106.5(8)  | Cl(3)-Co(2)-Cl(4) | 114.35(18) | C(68)-C(69)-C(64)   | 118.4(17) |
| C(16)-C(15)-C(20)   | 118.5(17) | C(45)-N(41)-C(42) | 106.1(11)  | C(68)-C(69)-H(69)   | 120.8     |
| C(16)-C(15)-S(12)   | 121.3(16) | C(45)-N(41)-C(50) | 129.6(13)  | C(64)-C(69)-H(69)   | 120.8     |
| C(20)-C(15)-S(12)   | 120.2(12) | C(42)-N(41)-C(50) | 124.2(12)  | N(61)-C(70)-C(71)   | 116.2(12) |
| C(18)-C(17)-C(16)   | 116(2)    | N(43)-C(42)-N(41) | 111.4(12)  | N(61)-C(70)-H(70A)  | 108.2     |
| C(18)-C(17)-H(17)   | 122       | N(43)-C(42)-H(42) | 124.3      | C(71)-C(70)-H(70A)  | 108.2     |
| C(16)-C(17)-H(17)   | 122       | N(41)-C(42)-H(42) | 124.3      | N(61)-C(70)-H(70B)  | 108.2     |
| C(15)-C(16)-C(17)   | 122(2)    | C(42)-N(43)-C(44) | 107.0(12)  | C(71)-C(70)-H(70B)  | 108.2     |
| C(15)-C(16)-H(16)   | 118.9     | C(42)-N(43)-Co(2) | 119.5(10)  | H(70A)-C(70)-H(70B) | 107.4     |
| C(17)-C(16)-H(16)   | 118.9     | C(44)-N(43)-Co(2) | 133.4(9)   | C(70)-C(71)-S(72)   | 113.4(10) |
| C(17)-C(18)-C(19)   | 123(2)    | C(49)-C(44)-N(43) | 129.4(14)  | C(70)-C(71)-H(71A)  | 108.9     |
| C(17)-C(18)-H(18)   | 118.3     | C(49)-C(44)-C(45) | 123.2(15)  | S(72)-C(71)-H(71A)  | 108.9     |
| C(19)-C(18)-H(18)   | 118.3     | N(43)-C(44)-C(45) | 107.4(11)  | C(70)-C(71)-H(71B)  | 108.9     |
| C(20)-C(19)-C(18)   | 120(2)    | N(41)-C(45)-C(44) | 108.1(13)  | S(72)-C(71)-H(71B)  | 108.9     |
| C(20)-C(19)-H(19)   | 119.8     | N(41)-C(45)-C(46) | 130.3(13)  | H(71A)-C(71)-H(71B) | 107.7     |
| C(18)-C(19)-H(19)   | 119.8     | C(44)-C(45)-C(46) | 121.6(13)  | O(73)-S(72)-O(74)   | 118.5(8)  |
| C(19)-C(20)-C(15)   | 119.4(17) | C(47)-C(46)-C(45) | 114.1(14)  | O(73)-S(72)-C(75)   | 109.0(8)  |
| C(19)-C(20)-H(20)   | 120.3     | C(47)-C(46)-H(46) | 123        | O(74)-S(72)-C(75)   | 109.0(8)  |
| C(15)-C(20)-H(20)   | 120.3     | C(45)-C(46)-H(46) | 123        | O(73)-S(72)-C(71)   | 109.2(7)  |
| N(23)-C(22)-N(21)   | 111.4(12) | C(48)-C(47)-C(46) | 125.6(16)  | O(74)-S(72)-C(71)   | 107.0(7)  |
| N(23)-C(22)-H(22)   | 124.3     | C(48)-C(47)-H(47) | 117.2      | C(75)-S(72)-C(71)   | 103.0(7)  |
| N(21)-C(22)-H(22)   | 124.3     | C(46)-C(47)-H(47) | 117.2      | C(80)-C(75)-C(76)   | 116.5(16) |

|                   |           |                   |           |                   |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(25)-N(21)-C(22) | 105.7(11) | C(47)-C(48)-C(49) | 118.5(14) | C(80)-C(75)-S(72) | 124.2(15) |
| C(25)-N(21)-C(30) | 128.2(11) | C(47)-C(48)-H(48) | 120.8     | C(76)-C(75)-S(72) | 119.3(12) |

**Datos cristalográficos para el compuesto [Cu<sub>2</sub>(fsbz)<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-OAc)<sub>4</sub>]**

|                     |   |
|---------------------|---|
| Fórmula             | C <sub>38</sub> H <sub>40</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> S <sub>2</sub> |
| Color               | Verde   |
| Sistema cristalino  | Monoclínico   |
| Grupo espacial      | P 2 <sub>1</sub> /n   |
| Z                   | 2   |
| Temp. (K)           | 273(2)  |
| Volumen de celda    | 2031.81(13) Å <sup>3</sup>  |
| Parámetros de celda | a= 9.5629(4) Å  |
|                     | b= 19.87(7) Å   |
|                     | c= 10.88(13) Å  |
|                     | α= 90°  |
|                     | β= 90°  |
|                     | γ= 90°  |
| Masa molecular      | 702.51 g/mol  |
| R                   | 0.036   |
| wR <sup>2</sup>     | 0.2510  |

**Distancias de los enlaces del compuesto [Cu<sub>2</sub>(fsbz)<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-OAc)<sub>4</sub>]**

| Enlace      | Distancia (Å) | Enlace      | Distancia (Å) |
|-------------|---------------|-------------|---------------|
| Cu(1)-O(20) | 1.9686(17)    | S(12)-O(14) | 1.432(2)      |
| Cu(1)-O(23) | 1.9688(16)    | S(12)-O(13) | 1.433(2)      |

|               |            |               |          |
|---------------|------------|---------------|----------|
| Cu(1)-O(27)   | 1.9773(17) | S(12)-C(15)   | 1.766(3) |
| Cu(1)-O(26)   | 1.9814(16) | C(16)-C(15)   | 1.371(4) |
| Cu(1)-N(3)    | 2.1495(17) | C(16)-C(17)   | 1.381(4) |
| Cu(1)-Cu(1)#1 | 2.6535(5)  | C(16)-H(16)   | 0.93     |
| N(1)-C(2)     | 1.355(3)   | C(17)-C(18)   | 1.367(5) |
| N(1)-C(5)     | 1.381(3)   | C(17)-H(17)   | 0.93     |
| N(1)-C(10)    | 1.455(3)   | C(18)-C(19)   | 1.377(6) |
| C(2)-N(3)     | 1.307(3)   | C(18)-H(18)   | 0.93     |
| C(2)-H(2)     | 0.93       | C(19)-C(20)   | 1.383(5) |
| N(3)-C(4)     | 1.392(3)   | C(19)-H(19)   | 0.93     |
| C(4)-C(9)     | 1.387(3)   | O(20)-C(21)   | 1.251(3) |
| C(4)-C(5)     | 1.396(3)   | C(20)-C(15)   | 1.378(4) |
| C(5)-C(6)     | 1.388(3)   | C(20)-H(20)   | 0.93     |
| C(6)-C(7)     | 1.370(4)   | C(21)-O(26)#1 | 1.245(3) |
| C(6)-H(6)     | 0.93       | C(21)-C(22)   | 1.497(4) |
| C(8)-C(9)     | 1.377(4)   | C(22)-H(22A)  | 0.96     |
| C(8)-C(7)     | 1.400(4)   | C(22)-H(22B)  | 0.96     |
| C(8)-H(8)     | 0.93       | C(22)-H(22C)  | 0.96     |
| C(7)-H(7)     | 0.93       | O(23)-C(24)   | 1.250(3) |
| C(9)-H(9)     | 0.93       | C(24)-O(27)#1 | 1.243(3) |
| C(10)-C(11)   | 1.513(3)   | C(24)-C(25)   | 1.502(3) |
| C(10)-H(10A)  | 0.97       | C(25)-H(25A)  | 0.96     |
| C(10)-H(10B)  | 0.97       | C(25)-H(25B)  | 0.96     |
| C(11)-S(12)   | 1.777(3)   | C(25)-H(25C)  | 0.96     |
| C(11)-H(11A)  | 0.97       | O(26)-C(21)#1 | 1.245(3) |
| C(11)-H(11B)  | 0.97       | O(27)-C(24)#1 | 1.243(3) |

**Ángulos de enlaces del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{fsbz})_2(\mu^2\text{-OAc})_4]$**

| Ángulo | Grados | Ángulo | Grados | Ángulo | Grados |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|

|                     | (°)        |                     | (°)        |                     | (°)        |
|---------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|------------|
| O(20)-Cu(1)-O(23)   | 89.92(8)   | C(9)-C(8)-C(7)      | 121.1(3)   | C(17)-C(18)-C(19)   | 120.8(3)   |
| O(20)-Cu(1)-O(27)   | 88.19(8)   | C(9)-C(8)-H(8)      | 119.5      | C(17)-C(18)-H(18)   | 119.6      |
| O(23)-Cu(1)-O(27)   | 167.12(7)  | C(7)-C(8)-H(8)      | 119.5      | C(19)-C(18)-H(18)   | 119.6      |
| O(20)-Cu(1)-O(26)   | 167.30(7)  | C(6)-C(7)-C(8)      | 122.1(3)   | C(18)-C(19)-C(20)   | 119.6(4)   |
| O(23)-Cu(1)-O(26)   | 90.18(8)   | C(6)-C(7)-H(7)      | 118.9      | C(18)-C(19)-H(19)   | 120.2      |
| O(27)-Cu(1)-O(26)   | 88.88(8)   | C(8)-C(7)-H(7)      | 118.9      | C(20)-C(19)-H(19)   | 120.2      |
| O(20)-Cu(1)-N(3)    | 101.48(7)  | C(8)-C(9)-C(4)      | 117.7(2)   | C(21)-O(20)-Cu(1)   | 119.62(16) |
| O(23)-Cu(1)-N(3)    | 95.99(7)   | C(8)-C(9)-H(9)      | 121.1      | C(15)-C(20)-C(19)   | 119.1(3)   |
| O(27)-Cu(1)-N(3)    | 96.87(7)   | C(4)-C(9)-H(9)      | 121.1      | C(15)-C(20)-H(20)   | 120.5      |
| O(26)-Cu(1)-N(3)    | 91.14(7)   | N(1)-C(10)-C(11)    | 114.8(2)   | C(19)-C(20)-H(20)   | 120.5      |
| O(20)-Cu(1)-Cu(1)#1 | 87.07(5)   | N(1)-C(10)-H(10A)   | 108.6      | O(26)#1-C(21)-O(20) | 125.7(2)   |
| O(23)-Cu(1)-Cu(1)#1 | 82.55(5)   | C(11)-C(10)-H(10A)  | 108.6      | O(26)#1-C(21)-C(22) | 116.8(2)   |
| O(27)-Cu(1)-Cu(1)#1 | 84.63(5)   | N(1)-C(10)-H(10B)   | 108.6      | O(20)-C(21)-C(22)   | 117.5(2)   |
| O(26)-Cu(1)-Cu(1)#1 | 80.35(5)   | C(11)-C(10)-H(10B)  | 108.6      | C(21)-C(22)-H(22A)  | 109.5      |
| N(3)-Cu(1)-Cu(1)#1  | 171.34(5)  | H(10A)-C(10)-H(10B) | 107.5      | C(21)-C(22)-H(22B)  | 109.5      |
| C(2)-N(1)-C(5)      | 106.20(18) | C(10)-C(11)-S(12)   | 115.40(17) | H(22A)-C(22)-H(22B) | 109.5      |
| C(2)-N(1)-C(10)     | 126.2(2)   | C(10)-C(11)-H(11A)  | 108.4      | C(21)-C(22)-H(22C)  | 109.5      |
| C(5)-N(1)-C(10)     | 126.65(19) | S(12)-C(11)-H(11A)  | 108.4      | H(22A)-C(22)-H(22C) | 109.5      |
| N(3)-C(2)-N(1)      | 113.6(2)   | C(10)-C(11)-H(11B)  | 108.4      | H(22B)-C(22)-H(22C) | 109.5      |
| N(3)-C(2)-H(2)      | 123.2      | S(12)-C(11)-H(11B)  | 108.4      | C(24)-O(23)-Cu(1)   | 125.04(16) |
| N(1)-C(2)-H(2)      | 123.2      | H(11A)-C(11)-H(11B) | 107.5      | O(27)#1-C(24)-O(23) | 125.3(2)   |
| C(2)-N(3)-C(4)      | 105.25(18) | O(14)-S(12)-O(13)   | 119.00(14) | O(27)#1-C(24)-C(25) | 117.8(2)   |
| C(2)-N(3)-Cu(1)     | 122.03(15) | O(14)-S(12)-C(15)   | 107.97(12) | O(23)-C(24)-C(25)   | 117.0(2)   |
| C(4)-N(3)-Cu(1)     | 132.38(15) | O(13)-S(12)-C(15)   | 108.32(13) | C(24)-C(25)-H(25A)  | 109.5      |
| C(9)-C(4)-N(3)      | 130.7(2)   | O(14)-S(12)-C(11)   | 106.35(12) | C(24)-C(25)-H(25B)  | 109.5      |
| C(9)-C(4)-C(5)      | 120.3(2)   | O(13)-S(12)-C(11)   | 108.35(13) | H(25A)-C(25)-H(25B) | 109.5      |
| N(3)-C(4)-C(5)      | 108.9(2)   | C(15)-S(12)-C(11)   | 106.15(13) | C(24)-C(25)-H(25C)  | 109.5      |

|                |            |                   |          |                     |            |
|----------------|------------|-------------------|----------|---------------------|------------|
| N(1)-C(5)-C(6) | 131.5(2)   | C(15)-C(16)-C(17) | 119.1(3) | H(25A)-C(25)-H(25C) | 109.5      |
| N(1)-C(5)-C(4) | 106.04(19) | C(15)-C(16)-H(16) | 120.4    | H(25B)-C(25)-H(25C) | 109.5      |
| C(6)-C(5)-C(4) | 122.4(2)   | C(17)-C(16)-H(16) | 120.4    | C(21)#1-O(26)-Cu(1) | 127.15(16) |

**Datos cristalográficos para el compuesto [Ni(fsbz)<sub>4</sub>Br]Br**

|                     |   |
|---------------------|---|
| Fórmula             | C <sub>60</sub> H <sub>56</sub> Br <sub>2</sub> Ni <sub>8</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> |
| Color               | Verde   |
| Sistema cristalino  | Tetragonal  |
| Grupo espacial      | P 4/n   |
| Z                   | 2   |
| Temp. (K)           | 150(2)  |
| Volumen de celda    | 2990(2) Å <sup>3</sup>  |
| Parámetros de celda | a= 14.64(5) Å   |
|                     | b= 14.64(5) Å   |
|                     | c= 13.93(5) Å   |
|                     | α= 90°  |
|                     | β= 90°  |
|                     | γ= 90°  |
| Masa molecular      | 1363.89 g/mol   |
| R                   | 0.0514  |
| wR <sup>2</sup>     | 0.0796  |

**Distancias de los enlaces del compuesto [Ni(fsbz)<sub>4</sub>Br]Br**

| Enlace      | Distancia (Å) | Enlace       | Distancia (Å) |
|-------------|---------------|--------------|---------------|
| Br(1)-Ni(1) | 2.4745(6)     | C(10)-C(11)  | 1.521(3)      |
| Ni(1)-N(3)  | 2.0648(16)    | C(10)-H(10A) | 0.99          |
| Ni(1)-N(3)  | 2.0649(16)    | C(10)-H(10B) | 0.99          |

|            |            |              |            |
|------------|------------|--------------|------------|
| Ni(1)-N(3) | 2.0649(16) | C(11)-S(12)  | 1.785(2)   |
| Ni(1)-N(3) | 2.0649(16) | C(11)-H(11A) | 0.99       |
| N(1)-C(2)  | 1.350(3)   | C(11)-H(11B) | 0.99       |
| N(1)-C(5)  | 1.384(3)   | S(12)-O(13)  | 1.4375(17) |
| N(1)-C(10) | 1.462(3)   | S(12)-O(14)  | 1.4389(17) |
| C(2)-N(3)  | 1.320(3)   | S(12)-C(15)  | 1.771(2)   |
| C(2)-H(2)  | 0.95       | C(15)-C(16)  | 1.382(3)   |
| N(3)-C(4)  | 1.396(2)   | C(15)-C(20)  | 1.389(3)   |
| C(4)-C(9)  | 1.396(3)   | C(16)-C(17)  | 1.392(4)   |
| C(4)-C(5)  | 1.402(3)   | C(16)-H(16)  | 0.95       |
| C(6)-C(7)  | 1.382(3)   | C(17)-C(18)  | 1.376(4)   |
| C(6)-C(5)  | 1.394(3)   | C(17)-H(17)  | 0.95       |
| C(6)-H(6)  | 0.95       | C(18)-C(19)  | 1.379(4)   |
| C(7)-C(8)  | 1.399(3)   | C(18)-H(18)  | 0.95       |
| C(7)-H(7)  | 0.95       | C(19)-C(20)  | 1.388(3)   |
| C(9)-C(8)  | 1.387(3)   | C(19)-H(19)  | 0.95       |
| C(9)-H(9)  | 0.95       | C(20)-H(20)  | 0.95       |
| C(8)-H(8)  | 0.95       |              |            |

**Ángulos de enlaces del compuesto [Ni(fsbsz)<sub>4</sub>Br]Br**

| Enlace             | Angulo (°) | Enlace              | Angulo (°) |
|--------------------|------------|---------------------|------------|
| N(3)-Ni(1)-N(3)    | 154.63(10) | C(7)-C(8)-H(8)      | 119.3      |
| N(3)-Ni(1)-N(3)    | 87.24(2)   | N(1)-C(10)-C(11)    | 113.01(17) |
| N(3)#1-Ni(1)-N(3)  | 87.24(2)   | N(1)-C(10)-H(10A)   | 109        |
| N(3)-Ni(1)-N(3)    | 87.24(2)   | C(11)-C(10)-H(10A)  | 109        |
| N(3)#1-Ni(1)-N(3)  | 87.24(2)   | N(1)-C(10)-H(10B)   | 109        |
| N(3)#2-Ni(1)-N(3)  | 154.63(10) | C(11)-C(10)-H(10B)  | 109        |
| N(3)-Ni(1)-Br(1)   | 102.68(5)  | H(10A)-C(10)-H(10B) | 107.8      |
| N(3)#1-Ni(1)-Br(1) | 102.69(5)  | C(10)-C(11)-S(12)   | 113.32(16) |

|                    |            |                     |            |
|--------------------|------------|---------------------|------------|
| N(3)#2-Ni(1)-Br(1) | 102.69(5)  | C(10)-C(11)-H(11A)  | 108.9      |
| N(3)#3-Ni(1)-Br(1) | 102.69(5)  | S(12)-C(11)-H(11A)  | 108.9      |
| C(2)-N(1)-C(5)     | 107.13(16) | C(10)-C(11)-H(11B)  | 108.9      |
| C(2)-N(1)-C(10)    | 125.31(18) | S(12)-C(11)-H(11B)  | 108.9      |
| C(5)-N(1)-C(10)    | 127.56(18) | H(11A)-C(11)-H(11B) | 107.7      |
| N(3)-C(2)-N(1)     | 112.99(18) | O(13)-S(12)-O(14)   | 118.53(11) |
| N(3)-C(2)-H(2)     | 123.5      | O(13)-S(12)-C(15)   | 108.73(10) |
| N(1)-C(2)-H(2)     | 123.5      | O(14)-S(12)-C(15)   | 109.26(10) |
| C(2)-N(3)-C(4)     | 105.39(16) | O(13)-S(12)-C(11)   | 108.06(11) |
| C(2)-N(3)-Ni(1)    | 122.42(14) | O(14)-S(12)-C(11)   | 109.32(10) |
| C(4)-N(3)-Ni(1)    | 129.11(13) | C(15)-S(12)-C(11)   | 101.61(10) |
| C(9)-C(4)-N(3)     | 130.55(18) | C(16)-C(15)-C(20)   | 122.2(2)   |
| C(9)-C(4)-C(5)     | 120.63(18) | C(16)-C(15)-S(12)   | 119.34(18) |
| N(3)-C(4)-C(5)     | 108.82(18) | C(20)-C(15)-S(12)   | 118.39(17) |
| C(7)-C(6)-C(5)     | 116.6(2)   | C(15)-C(16)-C(17)   | 118.6(2)   |
| C(7)-C(6)-H(6)     | 121.7      | C(15)-C(16)-H(16)   | 120.7      |
| C(5)-C(6)-H(6)     | 121.7      | C(17)-C(16)-H(16)   | 120.7      |
| N(1)-C(5)-C(6)     | 132.2(2)   | C(18)-C(17)-C(16)   | 119.9(2)   |
| N(1)-C(5)-C(4)     | 105.67(17) | C(18)-C(17)-H(17)   | 120.1      |
| C(6)-C(5)-C(4)     | 122.1(2)   | C(16)-C(17)-H(17)   | 120.1      |
| C(6)-C(7)-C(8)     | 121.9(2)   | C(17)-C(18)-C(19)   | 120.9(2)   |
| C(6)-C(7)-H(7)     | 119        | C(17)-C(18)-H(18)   | 119.5      |
| C(8)-C(7)-H(7)     | 119        | C(19)-C(18)-H(18)   | 119.5      |
| C(8)-C(9)-C(4)     | 117.29(19) | C(18)-C(19)-C(20)   | 120.4(2)   |
| C(8)-C(9)-H(9)     | 121.4      | C(18)-C(19)-H(19)   | 119.8      |
| C(4)-C(9)-H(9)     | 121.4      | C(20)-C(19)-H(19)   | 119.8      |
| C(9)-C(8)-C(7)     | 121.5(2)   | C(19)-C(20)-C(15)   | 118.0(2)   |
| C(9)-C(8)-H(8)     | 119.3      | C(19)-C(20)-H(20)   | 121        |



|                |       |                   |     |
|----------------|-------|-------------------|-----|
| C(7)-C(8)-H(8) | 119.3 | C(15)-C(20)-H(20) | 121 |
|----------------|-------|-------------------|-----|

**Datos cristalográficos para el compuesto  $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_2(\mu^6\text{-Cl})_6(\mu^4\text{-O})]$**

|                     |   |
|---------------------|---|
| Fórmula             | $\text{C}_{60}\text{H}_{56}\text{Br}_6\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}_9 \text{S}_4$ |
| Color               | Café  |
| Sistema cristalino  | Triclínico  |
| Grupo espacial      | P-1   |
| Z                   | 2   |
| Temp. (K)           | 130(2)  |
| Volumen de celda    | $3490.9(3) \text{ \AA}^3$   |
| Parámetros de celda | $a = 14.41(6) \text{ \AA}$  |
|                     | $b = 15.58(10) \text{ \AA}$   |
|                     | $c = 15.81(10) \text{ \AA}$   |
|                     | $\alpha = 89.84(5)^\circ$   |
|                     | $\beta = 79.50(4)^\circ$  |
|                     | $\gamma = 88(4)^\circ$  |
| Masa molecular      | 1894.98 g/mol   |
| R                   | 0.0769  |
| $wR^2$              | 0.2105  |

**Distancias de los enlaces del compuesto  $[\text{Cu}_4(\text{fsbz})_2(\mu^6\text{-Cl})_6(\mu^4\text{-O})]$**

| Enlace       | Distancia (Å) | Enlace      | Distancia (Å) | Enlace        | Distancia (Å) |
|--------------|---------------|-------------|---------------|---------------|---------------|
| Br(1)-Cu(06) | 2.5300(13)    | C(2C)-H(2C) | 0.95          | C(15B)-C(14B) | 1.382(13)     |

|               |            |               |           |               |           |
|---------------|------------|---------------|-----------|---------------|-----------|
| Br(1)-Cu(04)  | 2.5487(13) | C(2B)-H(2B)   | 0.95      | C(15B)-C(16B) | 1.393(14) |
| Cu(02)-O(00F) | 1.925(5)   | C(9B)-C(8B)   | 1.392(11) | C(15B)-H(15B) | 0.95      |
| Cu(02)-N(3D)  | 1.965(6)   | C(9B)-C(4B)   | 1.399(11) | C(7C)-C(6C)   | 1.375(13) |
| Cu(02)-Br(4)  | 2.4563(16) | C(4D)-C(5D)   | 1.390(12) | C(7C)-H(7C)   | 0.95      |
| Cu(02)-Br(5)  | 2.4808(13) | C(4D)-C(9D)   | 1.397(11) | C(5C)-C(6C)   | 1.398(13) |
| Cu(02)-Br(6)  | 2.5104(13) | C(4D)-H(4D)   | 0.95      | C(5C)-H(5C)   | 0.95      |
| Cu(03)-O(00F) | 1.929(5)   | C(9D)-C(8D)   | 1.407(11) | C(14B)-H(14B) | 0.95      |
| Cu(03)-N(3B)  | 1.959(6)   | C(8D)-C(7D)   | 1.380(11) | C(6C)-H(6C)   | 0.95      |
| Cu(03)-Br(2)  | 2.4469(15) | C(8B)-C(7B)   | 1.394(11) | C(10D)-H(10E) | 0.99      |
| Cu(03)-Br(5)  | 2.5151(13) | C(7D)-C(6D)   | 1.387(13) | C(10D)-H(10F) | 0.99      |
| Cu(03)-Br(3)  | 2.5247(12) | C(7D)-H(7D)   | 0.95      | C(13C)-C(18C) | 1.395(12) |
| Cu(04)-O(00F) | 1.920(5)   | C(13B)-C(14B) | 1.386(12) | C(13C)-C(14C) | 1.409(13) |
| Cu(04)-N(3C)  | 1.959(6)   | C(13B)-C(18B) | 1.387(12) | C(6B)-H(6B)   | 0.95      |
| Cu(04)-Br(4)  | 2.4587(16) | C(7B)-C(6B)   | 1.371(12) | C(7A)-C(6A)   | 1.361(16) |
| Cu(04)-Br(3)  | 2.5359(12) | C(7B)-H(7B)   | 0.95      | C(7A)-H(7A)   | 0.95      |
| Cu(06)-O(00F) | 1.919(5)   | C(4B)-C(5B)   | 1.400(11) | C(18C)-C(17C) | 1.334(14) |
| Cu(06)-N(3A)  | 1.951(7)   | C(4B)-H(4B)   | 0.95      | C(18C)-H(18C) | 0.95      |
| Cu(06)-Br(2)  | 2.4683(15) | C(9C)-C(4C)   | 1.393(12) | C(11A)-C(10A) | 1.525(14) |
| Cu(06)-Br(6)  | 2.5227(13) | C(9C)-C(8C)   | 1.414(11) | C(11A)-H(11G) | 0.99      |
| S(12B)-O(20B) | 1.443(6)   | C(2A)-H(2A)   | 0.95      | C(11A)-H(11H) | 0.99      |
| S(12B)-O(19B) | 1.445(6)   | C(2D)-H(2D)   | 0.95      | C(16B)-C(17B) | 1.361(15) |
| S(12B)-C(13B) | 1.764(8)   | C(10B)-C(11B) | 1.522(11) | C(16B)-H(16B) | 0.95      |
| S(12B)-C(11B) | 1.778(7)   | C(10B)-H(10A) | 0.99      | C(18D)-C(17D) | 1.385(14) |
| S(12A)-O(20A) | 1.435(7)   | C(10B)-H(10B) | 0.99      | C(18D)-H(18D) | 0.95      |
| S(12A)-O(19A) | 1.442(7)   | C(6D)-C(5D)   | 1.404(12) | C(17B)-H(17B) | 0.95      |
| S(12A)-C(13A) | 1.778(10)  | C(6D)-H(6D)   | 0.95      | C(17C)-C(16C) | 1.409(14) |
| S(12A)-C(11A) | 1.780(9)   | C(8C)-C(7C)   | 1.402(12) | C(17C)-H(17C) | 0.95      |
| S(12D)-O(19D) | 1.422(7)   | C(18B)-C(17B) | 1.373(13) | C(14D)-C(15D) | 1.363(15) |

|               |           |               |           |               |           |
|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|
| S(12D)-O(20D) | 1.435(8)  | C(18B)-H(18B) | 0.95      | C(14D)-H(14D) | 0.95      |
| S(12D)-C(13D) | 1.771(9)  | C(11B)-H(11A) | 0.99      | C(15C)-C(16C) | 1.352(15) |
| S(12D)-C(11D) | 1.775(8)  | C(11B)-H(11B) | 0.99      | C(15C)-C(14C) | 1.381(15) |
| S(12C)-O(19C) | 1.438(7)  | C(4C)-C(5C)   | 1.370(12) | C(15C)-H(15C) | 0.95      |
| S(12C)-O(20C) | 1.442(7)  | C(4C)-H(4C)   | 0.95      | C(6A)-C(5A)   | 1.355(16) |
| S(12C)-C(13C) | 1.765(10) | C(5B)-C(6B)   | 1.382(13) | C(6A)-H(6A)   | 0.95      |
| S(12C)-C(11C) | 1.770(9)  | C(5B)-H(5B)   | 0.95      | C(10A)-H(10G) | 0.99      |
| N(3C)-C(2C)   | 1.327(10) | C(5D)-H(5D)   | 0.95      | C(10A)-H(10H) | 0.99      |
| N(3C)-C(9C)   | 1.386(10) | C(8A)-C(9A)   | 1.399(12) | C(14C)-H(14C) | 0.95      |
| N(3B)-C(2B)   | 1.318(10) | C(8A)-C(7A)   | 1.419(13) | C(5A)-H(5A)   | 0.95      |
| N(3B)-C(9B)   | 1.400(9)  | C(11C)-C(10C) | 1.529(12) | C(15D)-C(16D) | 1.370(16) |
| N(3D)-C(2D)   | 1.309(10) | C(11C)-H(11C) | 0.99      | C(15D)-H(15D) | 0.95      |
| N(3D)-C(9D)   | 1.390(10) | C(11C)-H(11D) | 0.99      | C(16C)-H(16C) | 0.95      |
| N(3A)-C(2A)   | 1.319(10) | C(9A)-C(4A)   | 1.386(13) | C(17A)-C(16A) | 1.371(16) |
| N(3A)-C(9A)   | 1.417(10) | C(13D)-C(18D) | 1.378(13) | C(17A)-H(17A) | 0.95      |
| N(1D)-C(2D)   | 1.334(10) | C(13D)-C(14D) | 1.389(13) | C(16D)-C(17D) | 1.358(16) |
| N(1D)-C(8D)   | 1.391(10) | C(10C)-H(10C) | 0.99      | C(16D)-H(16D) | 0.95      |
| N(1D)-C(10D)  | 1.476(10) | C(10C)-H(10D) | 0.99      | C(16A)-C(15A) | 1.383(19) |
| N(1B)-C(2B)   | 1.341(10) | C(4A)-C(5A)   | 1.392(13) | C(16A)-H(16A) | 0.95      |
| N(1B)-C(8B)   | 1.389(10) | C(4A)-H(4A)   | 0.95      | C(14A)-C(15A) | 1.391(17) |
| N(1B)-C(10B)  | 1.452(10) | C(11D)-C(10D) | 1.526(13) | C(14A)-H(14A) | 0.95      |
| N(1C)-C(2C)   | 1.325(10) | C(11D)-H(11E) | 0.99      | C(15A)-H(15A) | 0.95      |
| N(1C)-C(8C)   | 1.386(10) | C(11D)-H(11F) | 0.99      | C(17D)-H(17D) | 0.95      |

**Ángulos de enlaces del compuesto [Cu<sub>4</sub>(fsbz)<sub>2</sub>(μ<sup>6</sup>-Cl)<sub>6</sub>(μ<sup>4</sup>-O)]**

| Enlace              | Angulo (°) | Enlace             | Angulo (°) | Enlace               | Angulo (°) |
|---------------------|------------|--------------------|------------|----------------------|------------|
| Cu(06)-Br(1)-Cu(04) | 76.56(4)   | C(8A)-N(1A)-C(10A) | 126.6(8)   | C(10D)-C(11D)-H(11F) | 109.6      |
| O(00F)-Cu(02)-N(3D) | 176.3(2)   | N(1C)-C(2C)-N(3C)  | 112.8(7)   | S(12D)-C(11D)-H(11F) | 109.6      |
| O(00F)-Cu(02)-Br(4) | 86.83(15)  | N(1C)-C(2C)-H(2C)  | 123.6      | H(11E)-C(11D)-H(11F) | 108.1      |
| N(3D)-Cu(02)-Br(4)  | 94.7(2)    | N(3C)-C(2C)-H(2C)  | 123.6      | C(14A)-C(13A)-C(18A) | 120.9(9)   |
| O(00F)-Cu(02)-Br(5) | 87.18(15)  | N(3B)-C(2B)-N(1B)  | 113.1(7)   | C(14A)-C(13A)-S(12A) | 119.0(8)   |
| N(3D)-Cu(02)-Br(5)  | 95.2(2)    | N(3B)-C(2B)-H(2B)  | 123.4      | C(18A)-C(13A)-S(12A) | 120.1(7)   |
| Br(4)-Cu(02)-Br(5)  | 114.30(6)  | N(1B)-C(2B)-H(2B)  | 123.4      | C(17A)-C(18A)-C(13A) | 119.8(9)   |
| O(00F)-Cu(02)-Br(6) | 85.97(15)  | C(8B)-C(9B)-C(4B)  | 121.0(7)   | C(17A)-C(18A)-H(18A) | 120.1      |
| N(3D)-Cu(02)-Br(6)  | 90.31(19)  | C(8B)-C(9B)-N(3B)  | 108.7(7)   | C(13A)-C(18A)-H(18A) | 120.1      |
| Br(4)-Cu(02)-Br(6)  | 117.27(6)  | C(4B)-C(9B)-N(3B)  | 130.3(7)   | C(14B)-C(15B)-C(16B) | 119.3(9)   |
| Br(5)-Cu(02)-Br(6)  | 127.40(5)  | C(5D)-C(4D)-C(9D)  | 116.5(8)   | C(14B)-C(15B)-H(15B) | 120.4      |
| O(00F)-Cu(03)-N(3B) | 179.5(3)   | C(5D)-C(4D)-H(4D)  | 121.7      | C(16B)-C(15B)-H(15B) | 120.4      |
| O(00F)-Cu(03)-Br(2) | 85.84(15)  | C(9D)-C(4D)-H(4D)  | 121.7      | C(6C)-C(7C)-C(8C)    | 116.3(8)   |
| N(3B)-Cu(03)-Br(2)  | 94.30(18)  | N(3D)-C(9D)-C(4D)  | 130.0(7)   | C(6C)-C(7C)-H(7C)    | 121.8      |
| O(00F)-Cu(03)-Br(5) | 86.13(15)  | N(3D)-C(9D)-C(8D)  | 109.2(7)   | C(8C)-C(7C)-H(7C)    | 121.8      |
| N(3B)-Cu(03)-Br(5)  | 93.4(2)    | C(4D)-C(9D)-C(8D)  | 120.8(7)   | C(4C)-C(5C)-C(6C)    | 121.1(8)   |
| Br(2)-Cu(03)-Br(5)  | 120.18(5)  | C(7D)-C(8D)-N(1D)  | 133.2(8)   | C(4C)-C(5C)-H(5C)    | 119.5      |
| O(00F)-Cu(03)-Br(3) | 85.97(14)  | C(7D)-C(8D)-C(9D)  | 122.6(8)   | C(6C)-C(5C)-H(5C)    | 119.5      |
| N(3B)-Cu(03)-Br(3)  | 94.39(19)  | N(1D)-C(8D)-C(9D)  | 104.2(6)   | C(15B)-C(14B)-C(13B) | 119.0(8)   |
| Br(2)-Cu(03)-Br(3)  | 120.39(5)  | N(1B)-C(8B)-C(9B)  | 105.8(6)   | C(15B)-C(14B)-H(14B) | 120.5      |
| Br(5)-Cu(03)-Br(3)  | 117.96(5)  | N(1B)-C(8B)-C(7B)  | 131.6(8)   | C(13B)-C(14B)-H(14B) | 120.5      |
| O(00F)-Cu(04)-N(3C) | 177.6(2)   | C(9B)-C(8B)-C(7B)  | 122.6(7)   | C(7C)-C(6C)-C(5C)    | 122.1(8)   |
| O(00F)-Cu(04)-Br(4) | 86.88(16)  | C(8D)-C(7D)-C(6D)  | 116.6(8)   | C(7C)-C(6C)-H(6C)    | 118.9      |
| N(3C)-Cu(04)-Br(4)  | 90.8(2)    | C(8D)-C(7D)-H(7D)  | 121.7      | C(5C)-C(6C)-H(6C)    | 118.9      |
| O(00F)-Cu(04)-Br(3) | 85.84(14)  | C(6D)-C(7D)-H(7D)  | 121.7      | N(1D)-C(10D)-C(11D)  | 113.2(7)   |

|                      |           |                      |          |                      |          |
|----------------------|-----------|----------------------|----------|----------------------|----------|
| N(3C)-Cu(04)-Br(3)   | 96.04(19) | C(14B)-C(13B)-C(18B) | 121.8(8) | N(1D)-C(10D)-H(10E)  | 108.9    |
| Br(4)-Cu(04)-Br(3)   | 121.56(6) | C(14B)-C(13B)-S(12B) | 117.5(6) | C(11D)-C(10D)-H(10E) | 108.9    |
| O(00F)-Cu(04)-Br(1)  | 86.36(15) | C(18B)-C(13B)-S(12B) | 120.5(7) | N(1D)-C(10D)-H(10F)  | 108.9    |
| N(3C)-Cu(04)-Br(1)   | 94.3(2)   | C(6B)-C(7B)-C(8B)    | 116.0(8) | C(11D)-C(10D)-H(10F) | 108.9    |
| Br(4)-Cu(04)-Br(1)   | 124.06(6) | C(6B)-C(7B)-H(7B)    | 122      | H(10E)-C(10D)-H(10F) | 107.7    |
| Br(3)-Cu(04)-Br(1)   | 113.18(5) | C(8B)-C(7B)-H(7B)    | 122      | C(18C)-C(13C)-C(14C) | 119.6(9) |
| Cu(03)-Br(3)-Cu(04)  | 77.39(4)  | C(9B)-C(4B)-C(5B)    | 115.7(7) | C(18C)-C(13C)-S(12C) | 120.5(7) |
| O(00F)-Cu(06)-N(3A)  | 176.9(3)  | C(9B)-C(4B)-H(4B)    | 122.2    | C(14C)-C(13C)-S(12C) | 119.7(7) |
| O(00F)-Cu(06)-Br(2)  | 85.45(15) | C(5B)-C(4B)-H(4B)    | 122.2    | C(7B)-C(6B)-C(5B)    | 122.4(7) |
| N(3A)-Cu(06)-Br(2)   | 91.6(2)   | N(3C)-C(9C)-C(4C)    | 133.1(8) | C(7B)-C(6B)-H(6B)    | 118.8    |
| O(00F)-Cu(06)-Br(6)  | 85.75(15) | N(3C)-C(9C)-C(8C)    | 108.1(7) | C(5B)-C(6B)-H(6B)    | 118.8    |
| N(3A)-Cu(06)-Br(6)   | 95.0(2)   | C(4C)-C(9C)-C(8C)    | 118.7(7) | C(6A)-C(7A)-C(8A)    | 114.7(9) |
| Br(2)-Cu(06)-Br(6)   | 118.76(6) | N(3A)-C(2A)-N(1A)    | 112.3(8) | C(6A)-C(7A)-H(7A)    | 122.7    |
| O(00F)-Cu(06)-Br(1)  | 86.90(15) | N(3A)-C(2A)-H(2A)    | 123.8    | C(8A)-C(7A)-H(7A)    | 122.7    |
| N(3A)-Cu(06)-Br(1)   | 95.4(2)   | N(1A)-C(2A)-H(2A)    | 123.8    | C(17C)-C(18C)-C(13C) | 120.5(9) |
| Br(2)-Cu(06)-Br(1)   | 122.25(5) | N(3D)-C(2D)-N(1D)    | 113.2(7) | C(17C)-C(18C)-H(18C) | 119.7    |
| Br(6)-Cu(06)-Br(1)   | 117.57(5) | N(3D)-C(2D)-H(2D)    | 123.4    | C(13C)-C(18C)-H(18C) | 119.7    |
| Cu(02)-Br(5)-Cu(03)  | 77.69(4)  | N(1D)-C(2D)-H(2D)    | 123.4    | C(10A)-C(11A)-S(12A) | 108.4(6) |
| Cu(02)-Br(6)-Cu(06)  | 77.70(4)  | N(1B)-C(10B)-C(11B)  | 110.1(6) | C(10A)-C(11A)-H(11G) | 110      |
| Cu(03)-Br(2)-Cu(06)  | 79.31(5)  | N(1B)-C(10B)-H(10A)  | 109.6    | S(12A)-C(11A)-H(11G) | 110      |
| Cu(02)-Br(4)-Cu(04)  | 78.44(5)  | C(11B)-C(10B)-H(10A) | 109.6    | C(10A)-C(11A)-H(11H) | 110      |
| O(20B)-S(12B)-O(19B) | 117.6(4)  | N(1B)-C(10B)-H(10B)  | 109.6    | S(12A)-C(11A)-H(11H) | 110      |
| O(20B)-S(12B)-C(13B) | 109.6(4)  | C(11B)-C(10B)-H(10B) | 109.6    | H(11G)-C(11A)-H(11H) | 108.4    |
| O(19B)-S(12B)-C(13B) | 109.6(4)  | H(10A)-C(10B)-H(10B) | 108.2    | C(17B)-C(16B)-C(15B) | 120.4(9) |
| O(20B)-S(12B)-C(11B) | 106.6(4)  | C(7D)-C(6D)-C(5D)    | 121.5(8) | C(17B)-C(16B)-H(16B) | 119.8    |
| O(19B)-S(12B)-C(11B) | 109.6(4)  | C(7D)-C(6D)-H(6D)    | 119.2    | C(15B)-C(16B)-H(16B) | 119.8    |
| C(13B)-S(12B)-C(11B) | 102.8(4)  | C(5D)-C(6D)-H(6D)    | 119.2    | C(13D)-C(18D)-C(17D) | 118.7(9) |
| O(20A)-S(12A)-O(19A) | 117.3(5)  | N(1C)-C(8C)-C(7C)    | 132.3(7) | C(13D)-C(18D)-H(18D) | 120.7    |

|                      |          |                      |          |                      |           |
|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|-----------|
| O(20A)-S(12A)-C(13A) | 109.1(5) | N(1C)-C(8C)-C(9C)    | 105.2(7) | C(17D)-C(18D)-H(18D) | 120.7     |
| O(19A)-S(12A)-C(13A) | 109.1(4) | C(7C)-C(8C)-C(9C)    | 122.5(7) | C(16B)-C(17B)-C(18B) | 121.8(9)  |
| O(20A)-S(12A)-C(11A) | 109.1(5) | C(17B)-C(18B)-C(13B) | 117.7(9) | C(16B)-C(17B)-H(17B) | 119.1     |
| O(19A)-S(12A)-C(11A) | 107.3(4) | C(17B)-C(18B)-H(18B) | 121.2    | C(18B)-C(17B)-H(17B) | 119.1     |
| C(13A)-S(12A)-C(11A) | 104.2(4) | C(13B)-C(18B)-H(18B) | 121.2    | C(18C)-C(17C)-C(16C) | 120.4(9)  |
| O(19D)-S(12D)-O(20D) | 119.2(5) | C(10B)-C(11B)-S(12B) | 112.0(5) | C(18C)-C(17C)-H(17C) | 119.8     |
| O(19D)-S(12D)-C(13D) | 109.7(4) | C(10B)-C(11B)-H(11A) | 109.2    | C(16C)-C(17C)-H(17C) | 119.8     |
| O(20D)-S(12D)-C(13D) | 109.1(4) | S(12B)-C(11B)-H(11A) | 109.2    | C(15D)-C(14D)-C(13D) | 118.9(10) |
| O(19D)-S(12D)-C(11D) | 108.1(4) | C(10B)-C(11B)-H(11B) | 109.2    | C(15D)-C(14D)-H(14D) | 120.5     |
| O(20D)-S(12D)-C(11D) | 107.4(4) | S(12B)-C(11B)-H(11B) | 109.2    | C(13D)-C(14D)-H(14D) | 120.5     |
| C(13D)-S(12D)-C(11D) | 101.7(4) | H(11A)-C(11B)-H(11B) | 107.9    | C(16C)-C(15C)-C(14C) | 121.3(9)  |
| O(19C)-S(12C)-O(20C) | 118.3(5) | C(5C)-C(4C)-C(9C)    | 119.2(8) | C(16C)-C(15C)-H(15C) | 119.3     |
| O(19C)-S(12C)-C(13C) | 108.9(4) | C(5C)-C(4C)-H(4C)    | 120.4    | C(14C)-C(15C)-H(15C) | 119.3     |
| O(20C)-S(12C)-C(13C) | 108.4(5) | C(9C)-C(4C)-H(4C)    | 120.4    | C(5A)-C(6A)-C(7A)    | 123.9(9)  |
| O(19C)-S(12C)-C(11C) | 105.2(5) | C(6B)-C(5B)-C(4B)    | 122.2(8) | C(5A)-C(6A)-H(6A)    | 118.1     |
| O(20C)-S(12C)-C(11C) | 109.6(4) | C(6B)-C(5B)-H(5B)    | 118.9    | C(7A)-C(6A)-H(6A)    | 118.1     |
| C(13C)-S(12C)-C(11C) | 105.7(4) | C(4B)-C(5B)-H(5B)    | 118.9    | N(1A)-C(10A)-C(11A)  | 110.5(8)  |
| Cu(06)-O(00F)-Cu(04) | 110.1(2) | C(4D)-C(5D)-C(6D)    | 121.9(8) | N(1A)-C(10A)-H(10G)  | 109.5     |
| Cu(06)-O(00F)-Cu(02) | 110.4(2) | C(4D)-C(5D)-H(5D)    | 119      | C(11A)-C(10A)-H(10G) | 109.5     |
| Cu(04)-O(00F)-Cu(02) | 107.8(2) | C(6D)-C(5D)-H(5D)    | 119      | N(1A)-C(10A)-H(10H)  | 109.5     |
| Cu(06)-O(00F)-Cu(03) | 109.2(2) | N(1A)-C(8A)-C(9A)    | 105.9(7) | C(11A)-C(10A)-H(10H) | 109.5     |
| Cu(04)-O(00F)-Cu(03) | 110.6(2) | N(1A)-C(8A)-C(7A)    | 132.3(9) | H(10G)-C(10A)-H(10H) | 108.1     |
| Cu(02)-O(00F)-Cu(03) | 108.8(2) | C(9A)-C(8A)-C(7A)    | 121.8(9) | C(15C)-C(14C)-C(13C) | 118.3(9)  |
| C(2C)-N(3C)-C(9C)    | 105.9(6) | C(10C)-C(11C)-S(12C) | 115.1(6) | C(15C)-C(14C)-H(14C) | 120.8     |
| C(2C)-N(3C)-Cu(04)   | 126.8(5) | C(10C)-C(11C)-H(11C) | 108.5    | C(13C)-C(14C)-H(14C) | 120.8     |
| C(9C)-N(3C)-Cu(04)   | 127.0(5) | S(12C)-C(11C)-H(11C) | 108.5    | C(6A)-C(5A)-C(4A)    | 122.7(10) |
| C(2B)-N(3B)-C(9B)    | 105.3(6) | C(10C)-C(11C)-H(11D) | 108.5    | C(6A)-C(5A)-H(5A)    | 118.6     |
| C(2B)-N(3B)-Cu(03)   | 128.3(5) | S(12C)-C(11C)-H(11D) | 108.5    | C(4A)-C(5A)-H(5A)    | 118.6     |

|                    |          |                      |          |                      |           |
|--------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|-----------|
| C(9B)-N(3B)-Cu(03) | 126.4(5) | H(11C)-C(11C)-H(11D) | 107.5    | C(14D)-C(15D)-C(16D) | 120.0(10) |
| C(2D)-N(3D)-C(9D)  | 105.5(6) | C(4A)-C(9A)-C(8A)    | 121.2(8) | C(14D)-C(15D)-H(15D) | 120       |
| C(2D)-N(3D)-Cu(02) | 125.4(6) | C(4A)-C(9A)-N(3A)    | 130.8(8) | C(16D)-C(15D)-H(15D) | 120       |
| C(9D)-N(3D)-Cu(02) | 127.6(5) | C(8A)-C(9A)-N(3A)    | 108.0(7) | C(15C)-C(16C)-C(17C) | 119.7(10) |
| C(2A)-N(3A)-C(9A)  | 105.4(7) | C(18D)-C(13D)-C(14D) | 121.1(9) | C(15C)-C(16C)-H(16C) | 120.1     |
| C(2A)-N(3A)-Cu(06) | 128.7(6) | C(18D)-C(13D)-S(12D) | 119.7(7) | C(17C)-C(16C)-H(16C) | 120.1     |
| C(9A)-N(3A)-Cu(06) | 125.6(5) | C(14D)-C(13D)-S(12D) | 118.7(7) | C(18A)-C(17A)-C(16A) | 120.6(11) |
| C(2D)-N(1D)-C(8D)  | 107.9(6) | N(1C)-C(10C)-C(11C)  | 112.9(7) | C(18A)-C(17A)-H(17A) | 119.7     |
| C(2D)-N(1D)-C(10D) | 123.3(7) | N(1C)-C(10C)-H(10C)  | 109      | C(16A)-C(17A)-H(17A) | 119.7     |
| C(8D)-N(1D)-C(10D) | 127.0(7) | C(11C)-C(10C)-H(10C) | 109      | C(17D)-C(16D)-C(15D) | 121.4(10) |
| C(2B)-N(1B)-C(8B)  | 107.0(6) | N(1C)-C(10C)-H(10D)  | 109      | C(17D)-C(16D)-H(16D) | 119.3     |
| C(2B)-N(1B)-C(10B) | 126.8(7) | C(11C)-C(10C)-H(10D) | 109      | C(15D)-C(16D)-H(16D) | 119.3     |
| C(8B)-N(1B)-C(10B) | 126.0(6) | H(10C)-C(10C)-H(10D) | 107.8    | C(17A)-C(16A)-C(15A) | 119.8(11) |
| C(2C)-N(1C)-C(8C)  | 107.9(6) | C(9A)-C(4A)-C(5A)    | 115.6(9) | C(17A)-C(16A)-H(16A) | 120.1     |
| C(2C)-N(1C)-C(10C) | 125.4(7) | C(9A)-C(4A)-H(4A)    | 122.2    | C(15A)-C(16A)-H(16A) | 120.1     |
| C(8C)-N(1C)-C(10C) | 126.8(7) | C(5A)-C(4A)-H(4A)    | 122.2    | C(13A)-C(14A)-C(15A) | 118.7(11) |
| C(2A)-N(1A)-C(8A)  | 108.4(7) | C(10D)-C(11D)-S(12D) | 110.3(6) | C(13A)-C(14A)-H(14A) | 120.6     |
| C(2A)-N(1A)-C(10A) | 124.9(8) | C(10D)-C(11D)-H(11E) | 109.6    | C(15A)-C(14A)-H(14A) | 120.6     |
| C(8A)-N(1A)-C(10A) | 126.6(8) | S(12D)-C(11D)-H(11E) | 109.6    | C(16A)-C(15A)-C(14A) | 120.2(11) |