



**Universitat de les  
Illes Balears**

Facultat de Ciències

**Memòria del Treball de Fi de Grau**

# SÍNTESI I CHARACTERITZACIÓ ESTRUCTURAL DEL COMPLEX DE N-(2-PIRIMIDIL)BENZIMIDAZOLE AMB Zn(II)

Marina Maimó Mesquida

**Grau de Química**

Any acadèmic 2015-16

DNI de l'alumne: 41570579B

Treball tutelat per Ángel García Raso  
Departament de Química

S'autoritza la Universitat a incloure aquest treball en el Repositori Institucional per a la seva consulta en accés obert i difusió en línia, amb finalitats exclusivament acadèmiques i d'investigació	Autor		Tutor	
	Sí	No	Sí	No
	X		X	

Paraules clau del treball:

N-(2-pirimidil)benzimidazole, complexos de Zn(II), difracció de raigs X, interaccions intermoleculars dèbils.



## Índex

Resum .....	4
1. Introducció i objectius .....	4
2. Part teòrica .....	5
2.1. Zinc .....	5
2.2. N-(2-pirimidil)benzimidazole (bimipyr) .....	9
2.3. Complexos descrits amb N-(2-pirimidil)benzimidazole .....	11
2.4. Interaccions intermoleculares dèbils .....	11
3. Procediment experimental .....	14
3.1. Determinacions físiques .....	14
3.2. Preparació del N-(2-pirimidil)benzimidazole (bimipyr) .....	15
3.3. Síntesi del $Zn(NO_3)_2(bimipyr)_2$ .....	16
4. Resultats i discussió .....	17
4.1. Preparació del N-(2-pirimidil)benzimidazole (bimipyr) .....	17
4.2. Síntesi del $Zn(NO_3)_2(bimipyr)_2$ .....	17
4.3. Estructura cristal·logràfica .....	18
4.4. Espectroscòpia infraroja .....	25
5. Conclusions .....	28
6. Annex I: Dades cristal·logràfiques .....	29
7. Annex II: $^1H$ -RMN del N-(2-pirimidil)benzimidazole .....	30
8. Annex III: Anàlisi termogravimètrica del $Zn(NO_3)_2(bimipyr)_2$ .....	30
9. Annex IV: Difractogrames de pols .....	31

## Resum

Es prepara el N-(2-pirimidil)benzimidazole (bimipyr) per reacció de substitució nucleòfila aromàtica del benzimidazole i la 2-cloropirimidina, i es sintetitza el corresponent complex de Zn(II):  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{bimipyr})_2$ , que es caracteritza a través de tècniques espectroscòpiques i de difracció de raigs X. El Zn(II) presenta una esfera de coordinació octaèdrica distorsionada, formada per dos nitrats coordinats de forma bidentada, a través de dos àtoms d'oxigen, i per dos lligands bimipyr units pel nitrogen imidazòlic, disposant-se en una conformació *cis*. Aquesta estructura és molt similar a la dels complexos de Cu(II), Co(II) i Ni(II) prèviament descrits. L'estructura tridimensional es genera a través de tot un conjunt d'enllaços d'hidrogen i d'interaccions d'apilament (*Stacking*), però no es detecten interaccions anió- $\pi$ . D'altra banda, les dades d'espectroscòpia infraroig confirmen la unió del bimipyr al Zn(II) via el nitrogen imidazòlic i la inexistència d'interaccions a través de l'anell pirimidínic.

## 1. Introducció i objectius

Aquest treball de fi de grau és una continuació de dos anteriors<sup>1,2</sup>, elaborats durant els anys acadèmics 2013-2014 i 2014-2015, que consisteixen en la preparació del N-(2-pirimidil)benzimidazole (bimipyr) i la posterior síntesi i caracterització dels complexos que forma amb determinats ions metàl·lics del bloc d. Més concretament, els estudis anteriors es van dur a terme amb els ions Cu(II)<sup>1</sup>, Co(II)<sup>2</sup> i Ni(II)<sup>2</sup>.

En aquest context, l'objectiu principal d'aquest treball és la síntesi del complex de bimipyr amb Zn(II), la caracterització de la seva estructura i la comparació de les característiques estructurals de tots els complexos de bimipyr sintetitzats.

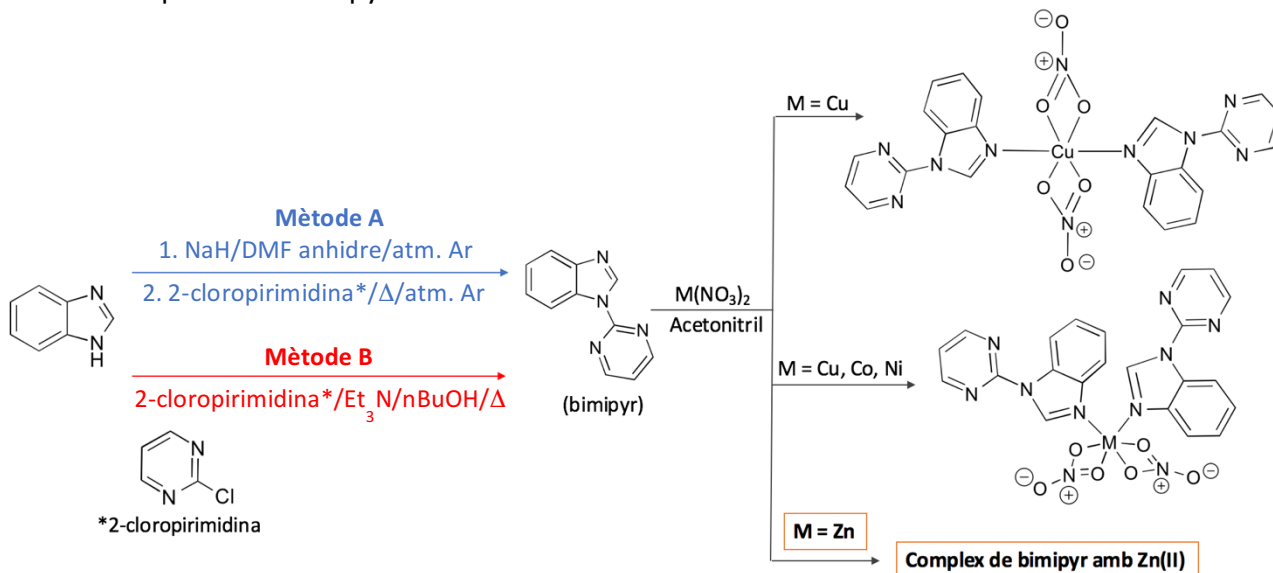


Figura 1. Esquema general de la preparació del bimipyr i la dels seus complexos (Cu(II)<sup>1,3</sup>, Co(II)<sup>2,3</sup>, Ni(II)<sup>2,3</sup> i Zn(II) (objectiu d'aquest treball)).

<sup>1</sup> S. Cañellas, **Química de la coordinació del N-(2-pirimidil)benzimidazol**. Treball Fi de Grau, 2014, UIB

<sup>2</sup> A. Lancho, **Preparación de complejos del N-(2-pirimidil)benzimidazol con iones metálicos del bloque d [Ni(II), Co(II)]**. Treball Fi de Grau, 2015, UIB

<sup>3</sup> S. Cañellas, A. Bauzá, A. Lancho, A. García Raso, J.J. Fiol, E. Molins, P. Ballester, A. Frontera, **Synthesis, X-ray characterization and DFT studies of N-benzimidazolyl-pyrimidine-M(II) complexes (M = Cu, Co and Ni): the prominent role of  $\pi$ -hole and anion- $\pi$  interactions**. *CrystEngComm*, 2015, **17**, 5987-5997

De forma més concreta, els objectius que es proposen per aquest treball són els següents:

- \* Fer un resum de la importància de l'ió Zn(II) en els sistemes biològics.
- \* Actualitzar la informació bibliogràfica ja existent sobre el bimipyr, mitjançant la recerca bibliogràfica a bases de dades especialitzades, com el *SciFinder*.
- \* Preparar el bimipyr a partir de metodologies ja utilitzades prèviament.
- \* Sintetitzar i caracteritzar<sup>4</sup>, mitjançant tècniques espectroscòpiques i de difracció de raigs X, si s'obtenen monocristalls adequats, el complex de bimipyr amb Zn(II).
- \* Comparar les característiques del complex obtingut amb les dels complexos de Cu(II), Co(II) i Ni(II) preparats prèviament.

## 2. Part teòrica

### 2.1. Zinc<sup>5</sup>

El catió Zn(II) és un ió d<sup>10</sup> de petit tamany que presenta una sèrie de característiques úniques que conjuntament el fan més especial que altres ions metàl·lics per complir eficientment totes les funcions en les que participa. Algunes d'aquestes característiques són, per exemple, que actua com un àcid de Lewis frontera, podent interaccionar tant amb bases dures com toves. Al presentar un sol estat d'oxidació estable i un elevat potencial de reducció ( $E^{\circ} = -0,76 \text{ V}$ ), no participa en els processos redox dels sistemes biològics.

A més, al ser un ió d<sup>10</sup> no presenta efectes d'estabilització del camp del cristall i, per tant, no té preferència per un número de coordinació determinat. Els principals índexs de coordinació que presenten els seus complexos són 4, 5 i 6, amb flexibilitat per adoptar diferents geometries entre la tetraèdrica i la corresponent a un octaedre distorsionat, depenent de la càrrega i de la mida dels lligands. Aquest fet facilita molt la seva reactivitat i influeix positivament sobre la cinètica dels processos que catalitza. La química de coordinació del Zn(II) ve condicionada per l'acidesa del catió, que és modulada per la presència dels diferents lligands, més concretament, la seva força àcida es veu exaltada quan està ubicat a llocs amb baixos índexs de coordinació.

El zinc és un dels metalls més importants que es troben en els sistemes vius, ja que a més d'estar implicat en catàlisi enzimàtica, també té un paper important com a regulador en la neurotransmissió i, a més, està present en metal·loproteïnes que regulen l'expressió genètica. Degut a tot això, el zinc és essencial en el desenvolupament i creixement de totes les espècies vives, per lo que no és sorprenent que la seva deficiència pugui conduir a greus efectes patològics. Com qualsevol altre ió metàl·lic essencial, també pot ser tòxic, tot i que es requereixen dosis relativament altes perquè presenti toxicitat i, de fet, sol ser poc freqüent.

També posseeix la seva pròpia homeòstasis, és a dir, mecanismes específics d'absorció, de transport i d'emmagatzematge per tal de regular la seva biodisponibilitat. Més concretament, el zinc s'ingereix per via oral a través de la dieta. La seva absorció es pot donar a través de dos mecanismes distints, un és intervingut per proteïnes de transport i l'altre és mitjançant difusió passiva.

---

<sup>4</sup> Si es poden aconseguir monocristalls vàlids per la difracció de raig X, s'estudiaran les interaccions moleculars dèbils presents en el complex sintetitzat, que són les responsables de la formació de la seva estructura cristal·lina. S'utilitzarà el programa d'accés lliure *Mercury*, proporcionat pel CCDC (*Cambridge Crystallographic Data Centre*).

<sup>5</sup> a) A. Tasada, **Síntesis y caracterización de complejos metálicos con bisadeninas y bispirimidinas**. Tesi Doctoral, 2012, UIB

b) J. Faus, E. García-España, J. Moratal, M. Vallet, **Introducción a la química bioinorgánica**. Editorial Síntesis, 2003, Madrid

Una vegada que s'ha absorbit, el zinc és transportat per la sang, unit a l'albumina, a la transferrina o a la macroglobulina, a altres parts del cos com els teixits perifèrics, els músculs i els ossos, però concentrant-se majoritàriament en el fetge, on es pot unir a diferents biomolècules. Una vegada en el fetge, el zinc pot tornar a la sang unit a la macroglobulina. La concentració de Zn(II) a dins les cèl·lules està regulada per metal·lotioneïnes i metal·loproteïnes. La major part del metall ingerit s'excreta pels excrements.

L'ió zinc es troba en més de 300 enzims. De fet, és l'únic catió metàl·lic pel que es coneixen enzims en cada una de les sis categories en que aquests es classifiquen. En ells, el zinc pot realitzar diferents funcions com:

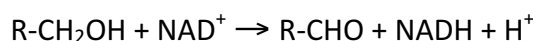
- i. Funcions catalítiques, si el Zn(II) pertany al centre catalític i la seva eliminació produeix la pèrdua de l'activitat enzimàtica. Un enzim que conté zinc catalític és la carboxipeptidasa, que catalitza la hidròlisi de proteïnes i pèptids.
- ii. Funcions co-catalítiques, si és necessària la presència d'altres metalls i el Zn(II) ocupa posicions pròximes al centre actiu. L'activitat enzimàtica requereix l'acció conjunta d'ambdós metalls. Un exemple d'aquest tipus és la superòxid dismutasa, que catalitza la dismutació de l'anió radical superòxid en oxigen i peròxid d'hidrogen.
- iii. Funcions estructurals, si el Zn(II) ajuda a mantenir l'estructura quaternària de certs enzims, com per exemple en la isoleucina tARN lligasa, que catalitza la unió de l'aminoàcid isoleucina a l'ARN de transferència.

A continuació es presenten alguns exemples d'enzims<sup>6</sup> que contenen zinc, juntament amb una representació de la geometria del seu centre actiu i de la reacció que catalitza:

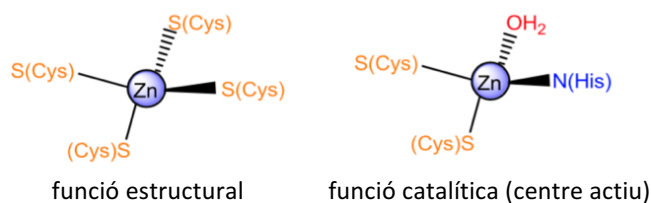
- Classe I: oxidoreductases

\* Alcohol deshidrogenasa

Catalitza l'oxidació d'alcohols primaris o secundaris en els corresponents aldehids o cetones:

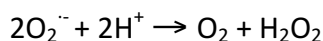


L'enzim està constituït per dues subunitats idèntiques, i cada una d'elles conté dos ions zinc, un d'ells catalític i l'altre estructural.

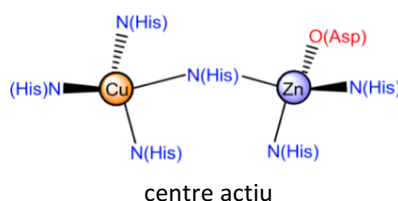


\* Superòxid dismutasa

Catalitza la dismutació de l'anió radical superòxid en oxigen i peròxid d'hidrogen:



L'enzim està format per dos dímers idèntics, i cada un d'ells conté un coure i un zinc, units de la següent manera:

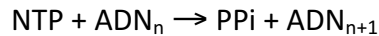


<sup>6</sup> J.E. Coleman, **Zinc enzymes**. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 1998, **2**, 222-234

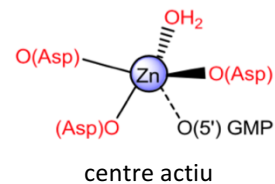
- Classe II: transferases

\* ADN polimerasa

Aquest enzim intervé en el procés de replicació de l'ADN, ja que catalitza la síntesi de la nova cadena d'ADN, aparellant els desoxiribonucleòtids trifosfat amb els desoxiribonucleòtids complementaris corresponents a l'ADN motlle, alliberant els dos darrers grups fosfat, en forma de grup pirofosfat:



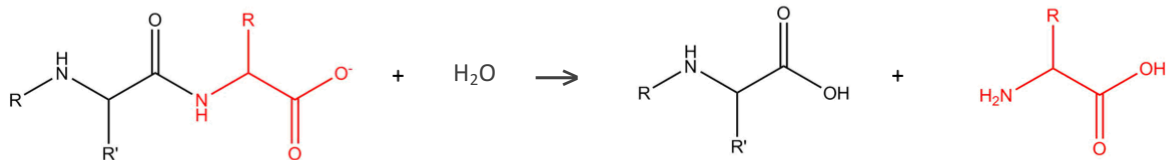
Conté un únic ió zinc en el centre actiu, enllaçat als següents residus:



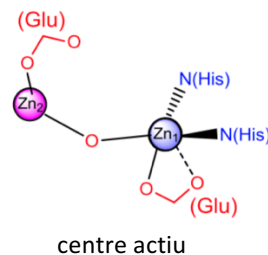
- Classe III: hidrolases

\* Carboxipeptidasa

Catalitza la hidròlisi de l'enllaç peptídic situat a l'extrem carboxi-terminal d'una proteïna, alliberant així l'aminoàcid situat al final de la cadena:



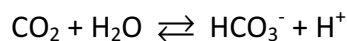
En el centre actiu es troben dos ions zinc molt importants per l'activitat catalítica, ja que la seva eliminació condueix a la pèrdua de l'activitat enzimàtica.



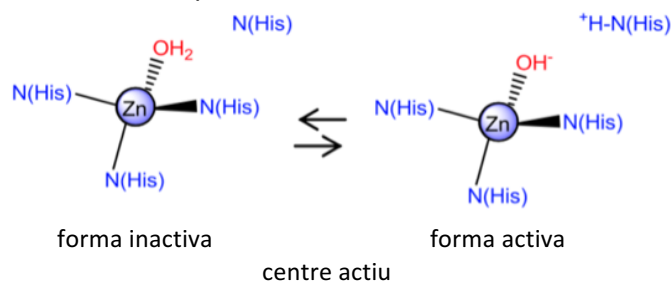
- Classe IV: liases

\* Anhidrasa carbònica

Catalitza la reacció reversible de diòxid de carboni a anió bicarbonat, segons el següent equilibri:



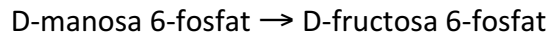
Conté un ió zinc situat en el centre actiu, que a través d'una xarxa d'enllaços d'hidrogen permet donar la transferència del protó, activant el centre actiu.



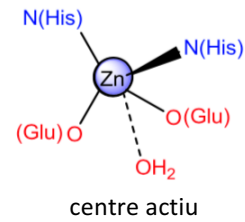
- Classe V: isomerases

\* Fosfomanosa isomerasa

Catalitza la següent interconversió:



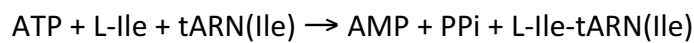
Aquest enzim conté un ió zinc situat en el centre actiu, coordinat a residus de glutamat i d'histidina.



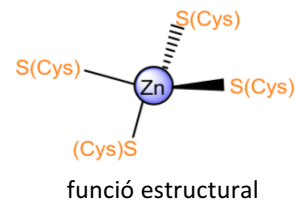
- Classe VI: lligases

\* Isoleucina tARN lligasa

Catalitza la següent reacció:



Conté un únic ió zinc que, en aquest cas, no està situat en el centre actiu, sinó que ajuda a mantenir l'estructura quaternària de l'enzim.



Per altra banda, el zinc pot jugar un paper important en la regulació de la senescència de les plantes. La regulació d'aquest procés de mort cel·lular programada és vital per la supervivència de les plantes i requereix l'activitat de diverses hormones vegetals que, com es mostra a la figura següent, són capaces d'activar o d'inhibir la senescència<sup>7</sup>.

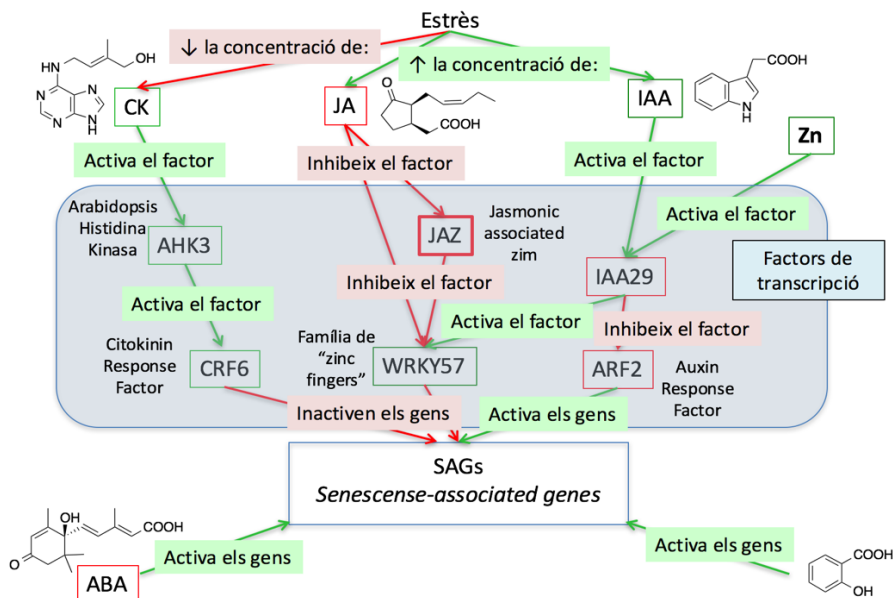


Figura 2. Esquema de la influència de les hormones i del Zn(II) sobre la senescència.

<sup>7</sup> a) P.J. Zwack, B.R. Robinson, M.G. Rislely, A.M. Rashotte, **Cytokinin Response Factor 6 negatively regulates leaf senescence and is induced in response to cytokinin and numerous abiotic stresses.** *Plant Cell Physiol.*, 2013, **54**, 971-981

b) G. Yang, A. Inoue, H. Takasaki, H. Kaku, S. Akao, S. Komatsu, **A proteomic approach to analyze auxin- and zinc-responsive protein in rice.** *J Prot. Res.*, 2005, **4**, 456-463

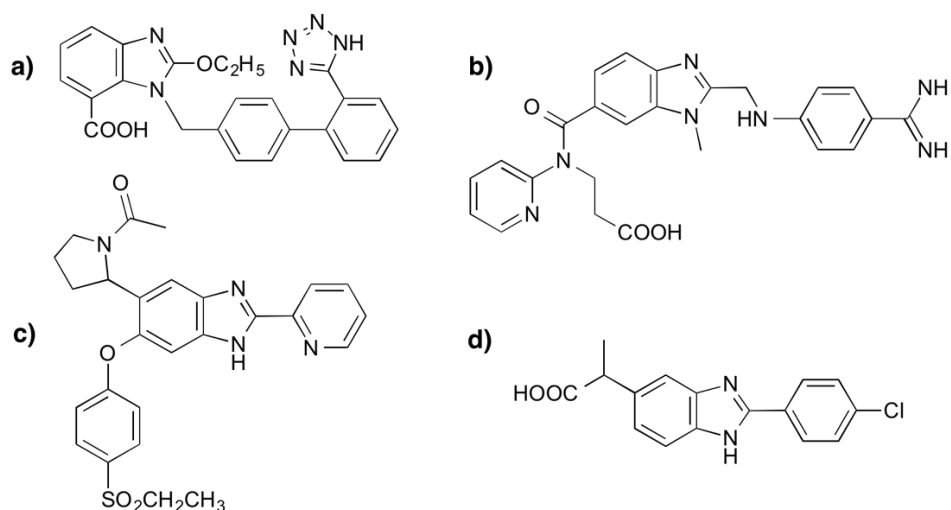


El zinc es capaç d'activar el factor IAA29 (vegeu *figura 2*), que és l'encarregat d'activar el factor de transcripció WRKY57, que inactivarà els gens associats a la senescència. El factor IAA29 també pot inhibir el factor ARF2, impedit que aquest activi els gens associats a la senescència. Per tant, mitjançant aquestes dues vies, el zinc pot inhibir la senescència de les plantes.

## 2.2. N-(2-pirimidil)benzimidazole (bimipyr)

El derivat benzimidazòlic més prominent que es troba a la naturalesa és el N-ribosil-dimetilbenzimidazole, que és el lligand axial del cobalt a la vitamina B12, vitamina essencial pel correcte funcionament del cervell i del sistema nerviós i per la correcta formació de la sang i de diverses proteïnes. També està implicada en la síntesi i la regulació de l'ADN i en la metabolització d'aminoàcids, gràcies a la seva participació en reaccions de transferència del grup metil i en reaccions d'isomerització<sup>6</sup>.

També cal dir que existeixen molts de derivats del benzimidazole que presenten un rang molt ampli de propietats terapèutiques com: antihipertensius, antiinflamatoris, antidiabètics i anticoagulants, entre d'altres. Alguns exemples es mostren a la figura següent<sup>8</sup>:



**Figura 3.** Derivats del benzimidazole que presenten activitat a) antihipertensiva, b) anticoagulant, c) antidiabètica i d) antiinflamatòria.

Per altre part, certs derivats del benzimidazole també són utilitzats en el camp de la medicina veterinària ja que, al tenir efectes sobre el citocrom P4501A, s'utilitzen com a antihelmíntics. Més concretament, el que fan és augmentar la seva activitat catalítica, alterant així el metabolisme dels cucs, provocant la seva eradicació. Els antihelmíntics que presenten estructura benzimidazòlica més coneguts es presenten a la *figura 4*.<sup>9</sup>

<sup>8</sup> Y. Bansal, O. Silakari, **The therapeutic journey of benzimidazoles: A review.** *Bioorg. Med. Chem.*, 2012, **20**, 6208-6236

<sup>9</sup> V. Baliarová, L. Skálová, R.F.M. Maas, G. De Vrieze, S. Bull, J. Fink-Gremmels, **The effects of benzimidazole anthelmintics on P4501A in rat hepatocytes and HepG2 cells.** *Res. Vet. Sci.*, 2003, **75**, 61-69

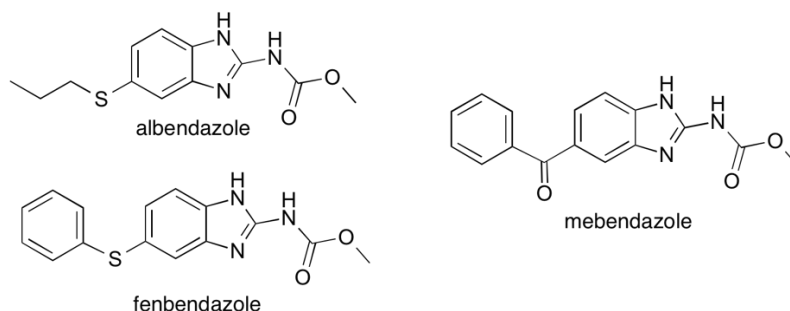


Figura 4. Derivats del benzimidazole que presenten activitat antihelmíntica.

Si ens centrem en els derivats tipus bimipyr, trobem composts que presenten activitat antitumoral, més concretament actuen contra el càncer de mama i la leucèmia. Això és degut a que actuen com a inhibidors de l'enzim aromatasas, un membre de la família del citocrom P450, que s'encarrega de catalitzar un pas clau en la síntesis d'estrògens i que, a més, promou certs tipus de càncers i altres malalties. Aquests derivats presenten la següent estructura<sup>10</sup>:

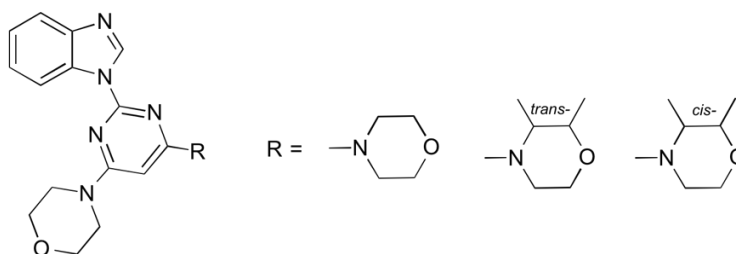


Figura 5. Derivats del bimipyr que presenten activitat antitumoral.

Per altra banda, també cal destacar que certs derivats del bimipyr són utilitzats com a principis actius en el camp de l'agricultura, al presentar propietats fungicides i bactericides. Aquests composts es representen mitjançant la següent fórmula<sup>11</sup>:

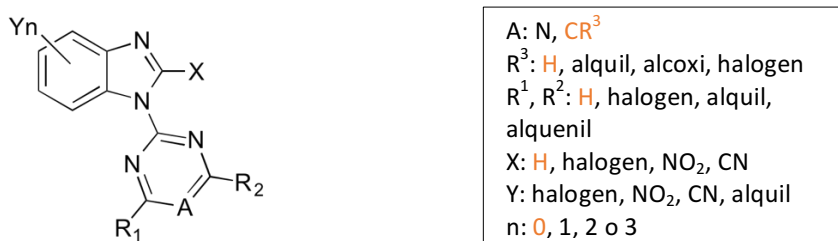


Figura 6. Composts derivats del bimipyr (en taronja correspon al bimipyr) que presenten propietats fungicides i bactericides.

<sup>10</sup> T. Matsuno, M. Kato, H. Sasahara, T. Watanabe, M. Inaba, M. Takahashi, S. Yaguchi, K. Yoshioka, M. Sakato, S. Kawashima, **Synthesis and Antitumor Activity of Benzimidazolyl-1,3,5-triazine and Benzimidazolylpyrimidine Derivatives**. *Chem. Pharm. Bull.*, 2000, **48**, 1778-1781

<sup>11</sup> M. Shibata, K. Kawai, T. Makihara, N. Yonekura, T. Kawashina, J. Sakai, N. Muramatsu, **Pyrimidinylbenzimidazole and triazinylbenzimidazole derivatives and agriculture/horticultural bactericides**. *PCT Int. Appl.*, 2000, WO, 2000029404

### 2.3. Complexos descrits amb N-(2-pirimidil)benzimidazole

Són coneguts els complexos de bimipyr amb  $M(\text{NO}_3)_2$  [ $M = \text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  i  $\text{Cu(II)}$ ]. Tots presenten fórmules empíriques tipus  $M(\text{NO}_3)_2(\text{bimipyr})_2$  on els dos lligands es disposen en conformació *cis* (figura 7a). No obstant això, el  $\text{Cu(II)}$  també dóna lloc al complex *trans* (figura 7b), mentre que amb els altres ions metàl·lics no es detecten els corresponents complexos equivalents. Com es pot observar, en totes les estructures els dos lligands bimipyr s'uneixen al metall a través del nitrogen imidazòlic, i l'esfera de coordinació es completa amb dos ions nitrat que actuen com a lligands bidentats, donant lloc a disposicions octaèdriques distorsionades.

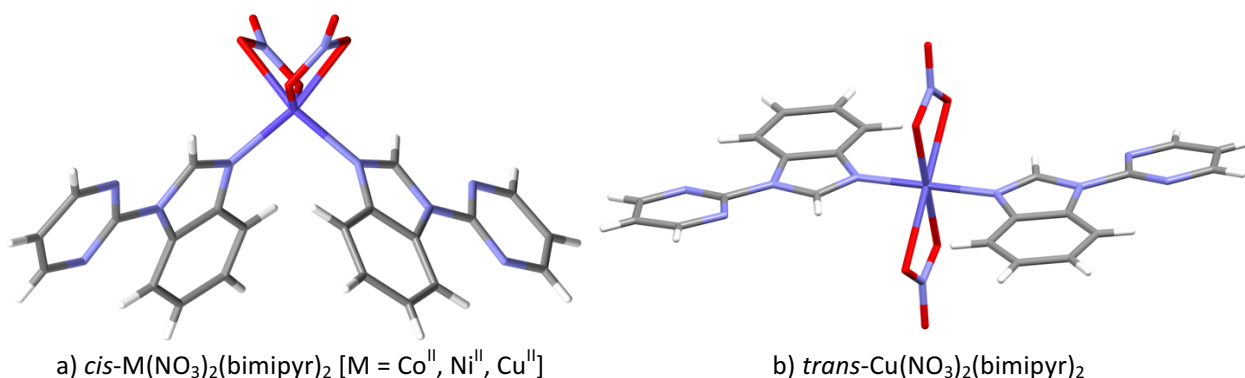


Figura 7. Estructures dels complexos descrits amb N-(2-pirimidil)benzimidazole fins a la present memòria.

### 2.4. Interaccions intermoleculares dèbils<sup>5</sup>

Per poder comprendre l'estructura cristal·lina dels complexos és imprescindible conèixer les interaccions intermoleculares dèbils que presenten, ja que aquestes són les responsables de l'estructura tridimensional que formen els cristalls. Les interaccions més representatives són les següents:

- **Enllaç d'hidrogen<sup>12</sup>**

És una interacció dipol-dipol, generalment de naturalesa no covalent, que es dóna entre un acceptor d'hidrogen (B) i un donador d'hidrogen (A—H). Més concretament, l'enllaç es forma entre el parell d'electrons disponible de l'acceptor d'hidrogen i l'hidrogen unit a l'àtom donador d'hidrogen. Però tant l'àtom donador com l'àtom acceptor, han de tenir cert caràcter electronegatiu.

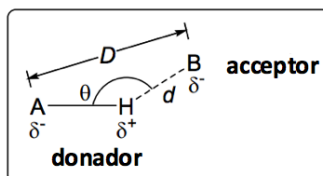


Figura 8. Àtoms involucrats en un enllaç d'hidrogen: B ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{Cl}$ ) i A ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{O-H}$ ,  $\text{N-H}$ ,  $\text{C-H}$ ).

L'enllaç d'hidrogen presenta reversibilitat i direccionalitat i, a més, adquireix una energia d'interacció màxima a un angle d'enllaç ( $\theta$ ) de  $180^\circ$ , que disminueix notablement amb petites variacions d'aquest, tot i que es poden formar enllaços d'hidrogen de menor energia.

<sup>12</sup> a) T. Steiner, **The Hydrogen Bond in the Solid State**. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 48-76

b) S.J. Grabowski, **What is the covalency of hydrogen bonding?**. *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2597-2625

Altres factors que afecten a la fortalesa de l'enllaç són el caràcter electronegatiu dels dos àtoms involucrats i del medi que els envolta. Per això, els enllaços d'hidrogen es poden classificar en forts, moderats i febles, en funció de les diferents distàncies i angles d'enllaç. Les propietats generals dels diferents tipus d'enllaços d'hidrogen són:

Taula 1. Característiques generals dels diferents tipus d'enllaços d'hidrogen.

	<b>Fort</b>	<b>Moderat</b>	<b>Feble</b>
Tipus d'interacció	Fortament covalent	Majoritàriament electrostàtica	Electrostàtica / dispersió
Direccionalitat	Força	Moderada	Feble
Longitud d'enllaç	A—H = H···B	A—H < H···B	A—H << H···B
Longitud (Å) de l'enllaç H···B	1,2 – 1,5	1,5 – 2,2	> 2,2
Distància (Å) A···B	2,2 – 2,5	2,5 – 3,2	> 3,2
Angle $\theta$ (°)	170 – 180	> 130	> 90
Energia (kcal/mol)	15 – 40	4 – 15	< 4

En general, com més electronegatiu són, tant els donadors com els acceptors d'hidrogen, més fort és l'enllaç que formen.

#### ■ Interacció $\pi$ - $\pi$ o d'apilament (*Stacking*)

La interacció coneguda com *stacking* es dona entre sistemes aromàtics. Són interaccions no covalents, relativament febles (d'entre 0 i 10 kcal/mol), però que tenen un paper fonamental en l'estabilització de sistemes biològics, com l'ADN i les proteïnes. Més concretament, la interacció s'estableix entre els núvols de densitat electrònica  $\pi$  de dos anells aromàtics apilats, un d'ells ric en electrons i l'altre pobre en electrons. Tot i que s'han estudiat alguns casos en els que la densitat electrònica dels núvols  $\pi$  dels anells eren similars, donant una interacció més dèbil. Es poden distingir diferents tipus d'interacció  $\pi$ - $\pi$ :

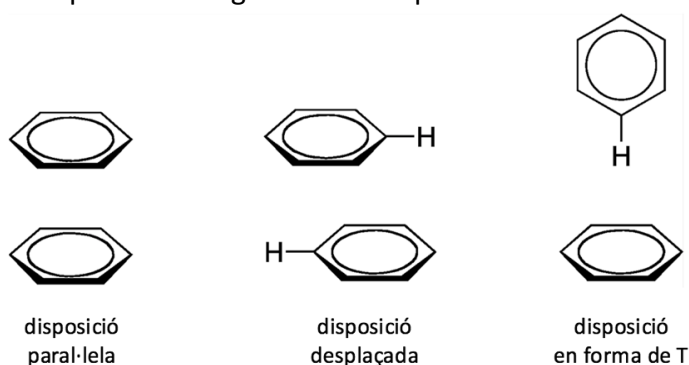


Figura 9. Diferents tipus d'interaccions d'apilament.

Els apilaments totalment paral·lels no són del tot favorables ja que existeix una repulsió electrònica entre els dos sistemes  $\pi$ , fent que normalment es donin desplaçaments, per així minimitzar aquestes repulsions. A més, els substituents de l'anell aromàtic i la presència d'heteroàtoms afecten a l'estabilitat del *stacking*.

- **Interacció anió- $\pi$** <sup>13</sup>

La interacció anió- $\pi$  és una interacció atractiva de tipus electrostàtic, que es dona entre un anió i un anell aromàtic pobre en electrons. Tant el tipus d'anió (càrrega i tamany), com els substituents del sistema aromàtic determinen la seva fortalesa, que sol oscil·lar entre 5 i 10 kcal/mol. La seva direccionalitat és variable, ja que normalment l'anió no s'ubica sobre el centre de l'anell, sinó que es sol situar sobre un extrem. Això es deu, entre altres factors, a que els anells no solen ser electrònicament simètrics. Estudis recents han demostrat que l'energia d'aquest tipus d'interacció varia molt poc si l'anió es situa en el centre o si es situa en els extrems de l'anell.

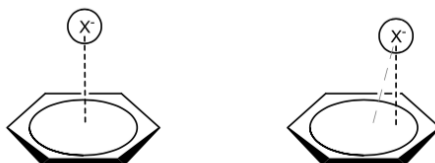


Figura 10. Diferents situacions de l'anió respecte al sistema  $\pi$ .

En els darrers anys, la interacció anió- $\pi$  ha estat molt estudiada, mostrant la seva importància tant en la formació d'estructures cristal·lines com en sistemes biològics, per exemple en l'estabilització de l'ADN.

- **Interacció catió- $\pi$**

De manera similar a la interacció anió- $\pi$ , aquesta és una interacció de tipus electrostàtic que es dona entre un catió i un anell aromàtic ric en electrons. Igual que en el cas anterior, la seva fortalesa oscil·la entre 5 i 10 kcal/mol i depèn de la naturalesa del catió i dels substituents de l'anell aromàtic. Normalment el catió tampoc es troba situat de manera exacte sobre el centre de l'anell.

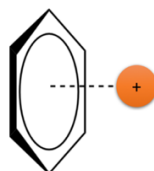


Figura 11. Model d'una interacció catió- $\pi$ .

La interacció catió- $\pi$  és de gran importància pel bon funcionament de certs enzims, a l'igual que d'alguns receptors de cations  $\text{NH}_4^+$ .

<sup>13</sup> A. Frontera, P. Gamez, M. Mascal, T.J. Mooibroek, J. Reedijk, **Putting anion- $\pi$  interactions into perspective.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 9564-9583

### 3. Procediment experimental

#### 3.1. Determinacions físiques

Els espectres d'infraroig (IR) es van registrar en fase sòlida, en forma de pastilles de bromur potàssic i amb un espectrofotòmetre Bruker Tensor 27 a l'interval d'entre 4000 i 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Els espectres de ressonància magnètica nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  es van realitzar a temperatura ambient amb un Bruker AMX 300. Els desplaçaments químics de protó van ser referenciats a DMSO ( $^1\text{H}$ -RMN,  $\delta(\text{DMSO}) = 2,50$  ppm).

L'anàlisi termogravimètrica es va realitzar amb un TA Instruments SDT Q600, en atmosfera d'aire i amb un increment de temperatura de 10°C/min fins a una temperatura de 800°C.

Les dades cristal·logràfiques del complex  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{bimipyr})_2$  es van obtenir amb un difractòmetre Bruker Enraf Nonius CAD4, utilitzant radiació  $\text{MoK}\alpha$  monocromàtica ( $\lambda = 0,71073$  Å), a una temperatura de 294(2) K. Els paràmetres de la cel·la unitat es van determinar a partir de 25 reflexions cercades a l'atzar i refinades pel mètode de mínims quadrats. Les intensitats van ser recollides utilitzant  $\omega/2\theta$ -scans. Les correccions de polarització de Lorentz es van realitzar mitjançant l'entorn WinGX<sup>14</sup>. L'estructura es va resoldre a través de mètodes directes utilitzant el programa SHELXS-97<sup>15</sup> i va ser refinada pel mètode de mínims quadrats utilitzant el mateix programa. Tots els àtoms distints a l'hidrogen van ser refinats anisotròpicament, mentre que els àtoms d'hidrogen van ser introduïts a posicions calculades i la seva vibració tèrmica isotròpica fixada a 1,2 – 1,5 vegades la  $U_{\text{iso}}$  de l'àtom al qual estan enllaçats<sup>16</sup>. El programa utilitzat per generar les figures i calcular les distàncies i els angles ha estat el *Mercury*<sup>4</sup>.

---

<sup>14</sup> L.J. Farrugia, **WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography**. *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 837-838

<sup>15</sup> G.M. Sheldrick, **SHELXS97, Program for the solution of cristal structures**. 1997, University of Göttingen, Göttingen, Germany

<sup>16</sup> La resolució de l'estructura es va dur a terme pel professor Elies Molins (Institut de Ciència de Materials de Barcelona)

### 3.2. Preparació del N-(2-pirimidil)benzimidazole (bimipyr)

Es va preparar mitjançant dos mètodes ja utilitzats prèviament<sup>3,17</sup>:

- Mètode A:

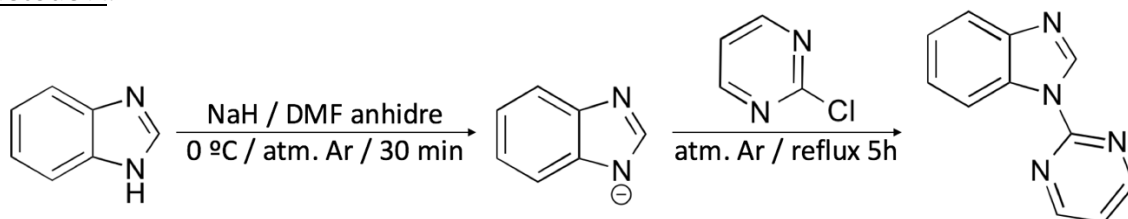


Figura 12. Preparació de bimipyr en atmosfera d'Argó.

Una dissolució de 5 mmol (0,59 grams) de benzimidazole en 5 mL de DMF anhidre s'addiciona a una suspensió freda de 0,25 grams d'hidrur sòdic (al 66%) en 5 mL de DMF anhidre. La mescla s'agita durant 30 minuts en un bany d'aigua-gel. Posteriorment, s'afegeix una dissolució de 5 mmol (0,57 grams) de 2-cloropirimidina en 5 mL de DMF anhidre i s'encalenteix a reflux durant 5 hores. Una vegada que la mescla de reacció ha assolit la temperatura ambient, el dissolvent s'evapora al buit i el sòlid resultant es tracta amb 40 mL de NaOH 0,1 M, amb agitació, durant 15 minuts. El sòlid resultant es filtra i es renta amb aigua freda. S'obtenen 330 mg d'un sòlid de color marró que correspon al bimipyr (34%, lit. 70%).

- Mètode B:

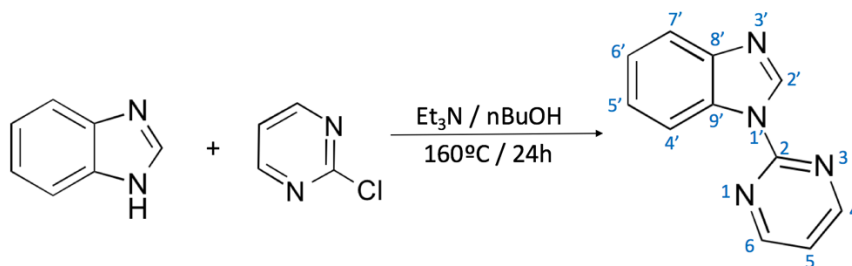


Figura 13. Preparació de bimipyr en bany d'oli.

En un matràs de fons rodó de 50 mL es dissolen 5 mmol (0,59 grams) de benzimidazole i 5 mmol (0,57 grams) de 2-cloropirimidina en 10 mL de butanol i 1 mL de trietilamina. A continuació, s'introdueix en un bany d'oli i s'encalenteix a 160°C durant 24 hores. Una vegada transcorregut el temps, el dissolvent s'evapora al buit i el sòlid resultant es purifica seguint la mateixa metodologia que en el mètode A. S'obtenen 190 mg d'un sòlid de color marró que correspon al bimipyr (19%, lit. 35%).

Característiques espectroscòpiques:

- IR (cm<sup>-1</sup>)<sup>18</sup>: 1570s, 1498s, 1482m, 1464vs, 1440s, 1320s, 1298s, 1247s, 1203s, 1005w, 888m, 830s, 792s, 765s, 742s, 639m, 584m, 511m, 425m.
- <sup>1</sup>H-RMN, δ(300 MHz, DMSO)<sup>19</sup>: 9.11s [1H; C2'-H], 8.95d [2H, J=4.8 Hz; C4-H, C6-H], 8.55d [1H, J=7.8 Hz; C4'-H], 7.79d [1H, J=7.8 Hz, C7'-H], 7.50t [1H, J=4.8 Hz, C5-H], 7.44t [1H, J=7.8 Hz, C5'-H], 7.37t [1H, J=7.8 Hz, C6'-H].

<sup>17</sup> M. Torres, P. Cañellas, C. Estarellas, A. García-Raso, J.J. Fiol, F.M. Albertí, A. Frontera, E. Molins, I. Mata, P.M. Deyà, *Synthesis, X-ray characterization and computational Studies of N-imidazolyl and N-pyrazolyl pyrimidine derivatives*. *Tetrahedron*, 2012, **68**, 2374-2382

<sup>18</sup> Abreviatures utilitzades: vw (molt dèbil), w (dèbil), m (mitjana), s (fort), vs (molt fort)

<sup>19</sup> Abreviatures utilitzades: s (singlet), d (doblet), t (triplet)

### 3.3. Síntesi del $Zn(NO_3)_2(bimipyr)_2$

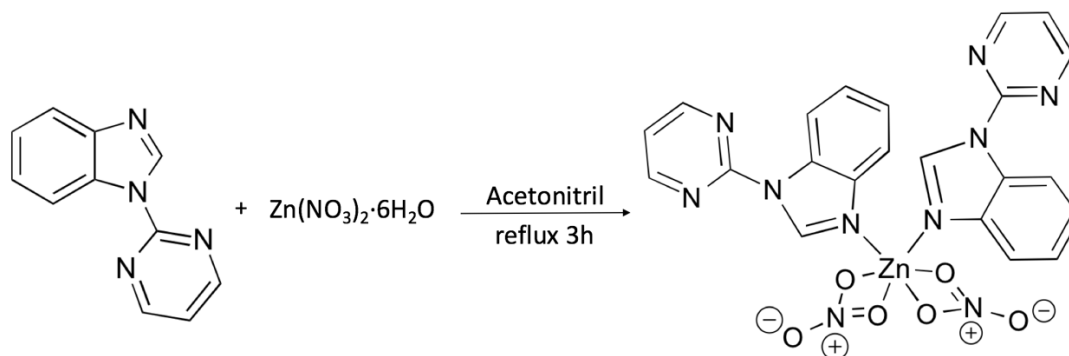


Figura 14. Síntesi del  $Zn(NO_3)_2(bimipyr)_2$ .

0,15 mmol (44,6 mg) de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  i 0,15 mmol (29,4 mg) de bimipyr es dissolen, per separat, en 10 mL d'acetonitril. Les dues dissolucions s'introdueixen dins un matràs de fons rodó i la mescla, amb agitació, s'encalenteix a reflux durant 3 hores. Una vegada transcorregut el temps, es filtra la dissolució i es deixa cristal·litzar a temperatura ambient. Quatre o cinc dies després es pot observar l'aparició de petits cristalls de color blanc que corresponen al  $Zn(NO_3)_2(bimipyr)_2$ . S'obtenen 13,4 mg de producte (31%).

Es possible obtenir el mateix producte amb rendiments del 60%, si s'utilitza una proporció 2:1 (l·ligand:metall) en acetonitril. Tot i que, en aquest cas, no s'obtenen cristalls vàlids per la difracció de raigs X.

El complex obtingut presenta les següents característiques<sup>20</sup>:

IR ( $cm^{-1}$ )<sup>18</sup>: 3142w, 1597w, 1576s, 1504s, 1461s, 1443m, 1423s, 1384s, 1337m, 1301s, 1278s, 1234s, 1221s, 1160w, 1114w, 1083w, 1021m, 917w, 892w, 819w, 808m, 789w, 781w, 765m, 749m, 638w, 623w, 589w, 528w, 428w.

L'anàlisi termogravimètrica mostra que el complex comença a descompondre a partir dels 170°C, el que confirma la inexistència de molècules d'aigua a la seva estructura. El termograma s'estabilitza a partir dels 580°C i s'obté un residu blanc que, probablement, correspon a òxid de zinc (14,0% teòric, 17,9% experimental).

<sup>20</sup> S'ha intentat obtenir el corresponent ESI-HRMN, però el complex no resisteix les condicions de preparació que requereix la tècnica (1mg/1mL d'etanol) i només es detecten els pics corresponents al l·ligand. L'espectrometria de masses d'alta resolució amb ionització per electrospray (ESI-HRMS, *Electrospray ionization-high resolution mass spectra*) es va realitzar amb un AUROSPECT 3000, utilitzant etanol com a dissolvent i patrons PEG-300 i PEG-600 per determinar les masses exactes.



## 4. Resultats i discussió

### 4.1. Preparació del N-(2-pirimidil)benzimidazole (bimipyr)

Com ja s'ha explicat, la preparació del bimipyr s'ha realitzat mitjançant dos mètodes diferents. Ambdós tenen lloc a través d'una substitució nucleòfila aromàtica. El mètode A es basa en generar l'anió benzimidazolat per reacció del benzimidazole amb hidrur sòdic, per tal d'augmentar la seva nucleofília. Posteriorment, l'anió format es fa reaccionar amb la 2-cloropirimidina.

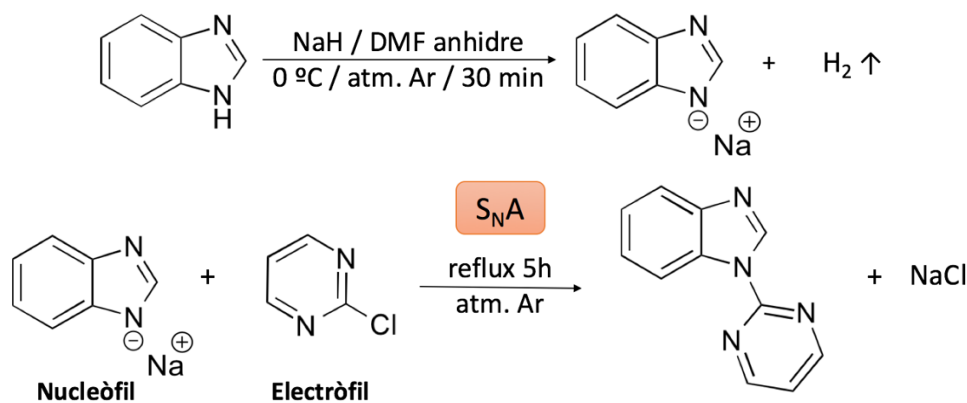


Figura 15. Esquema de la preparació de bimipyr pel mètode A.

Per altra banda, en el mètode B s'utilitza el benzimidazole com a nucleòfil, la qual cosa obliga a utilitzar temperatures de reacció superiors i condueix a rendiments menors.

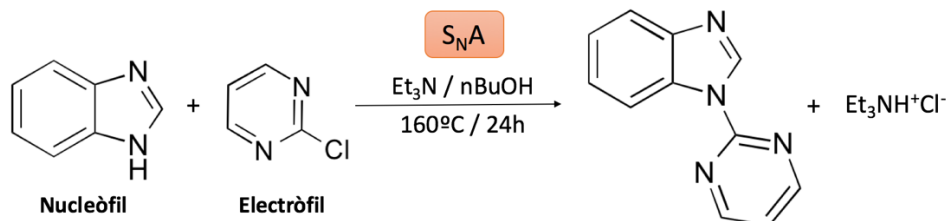


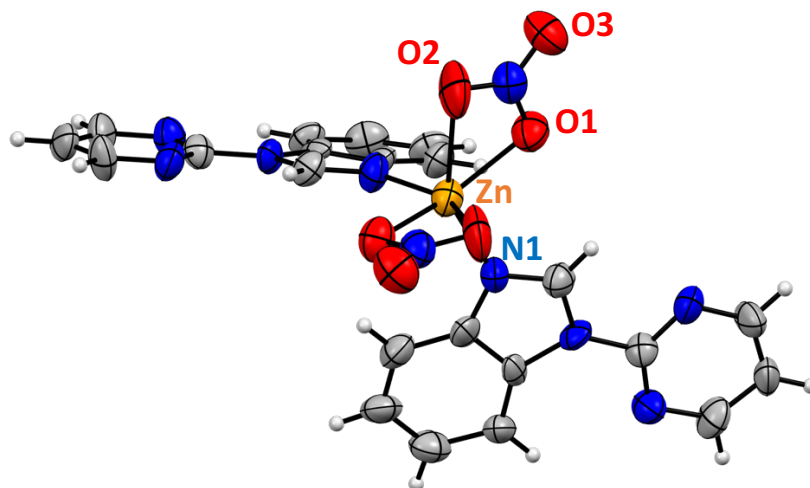
Figura 16. Esquema de la preparació de bimipyr pel mètode B.

### 4.2. Síntesi del $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{bimipyr})_2$

La síntesi del  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{bimipyr})_2$  es realitza mitjançant la metodologia general ja utilitzada prèviament<sup>1,2,3</sup>. S'ha de mencionar que, com passa amb els complexos de Co(II) i Ni(II), només s'ha pogut obtenir el complex *cis*, tal i com es mostra en els capítols 4.3 i 4.4 de la present memòria.

### 4.3. Estructura cristal·logràfica

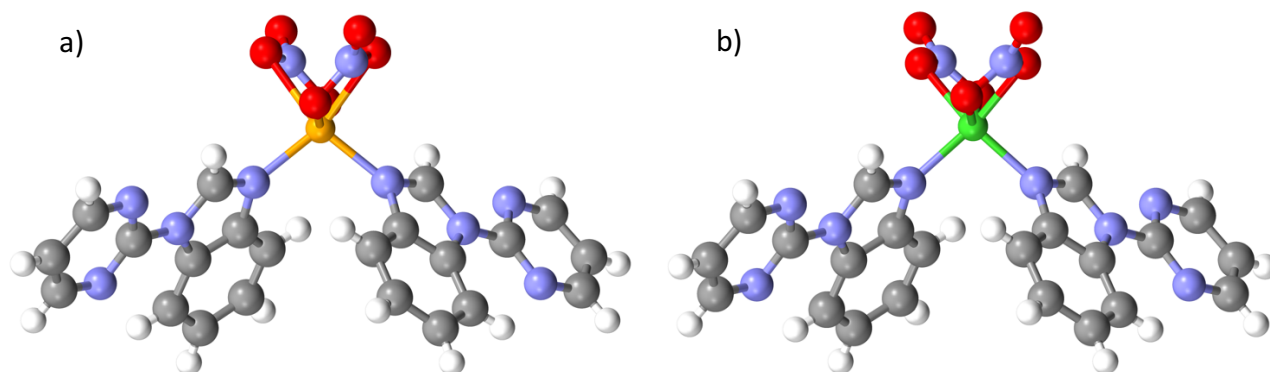
L'ORTEP del complex *cis*-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bimipyr)<sub>2</sub> es mostra a la *figura 17*. Les distàncies i angles d'enllaç corresponents a l'esfera de coordinació del complex es mostren a la *taula 2*. En aquesta mateixa taula també es comparen els nostres resultats amb els corresponents dels complexos *cis* ja descrits<sup>3</sup>.



*Figura 17.* Estructura resolta del complex Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bimipyr)<sub>2</sub>.

*Taula 2.* Distàncies i angles d'enllaç dels complexos *cis*-M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bimipyr)<sub>2</sub>.

Enllaç	Distància (Å)			
	M = Co	M = Ni	M = Cu	M = Zn
<b>M – N1</b>	2.040(2)	2.026(10)	1.980(3)	2.008(8)
<b>M – O1</b>	2.091(2)	2.071(8)	2.034(3)	2.113(7)
<b>M – O2</b>	2.266(3)	2.188(9)	2.352(3)	2.344(9)
Angle (°)				
<b>N1 – M – N1'</b>	99.80(14)	97.4(6)	96.49(15)	102.9(5)
<b>N1 – M – O1</b>	92.80(10)	92.9(4)	94.17(10)	92.4(3)
<b>N1 – M – O1'</b>	107.52(10)	103.0(4)	108.24(11)	108.2(3)
<b>N1 – M – O2</b>	150.50(9)	153.5(3)	151.88(10)	148.1(3)
<b>N1 – M – O2'</b>	94.13(10)	93.8(4)	93.86(11)	94.9(3)
<b>O1 – M – O2</b>	58.08(9)	61.1(3)	57.73(10)	56.7(3)
<b>O1 – M – O2'</b>	97.55(10)	100.4(3)	96.95(10)	97.1(3)
<b>O1 – M – O1'</b>	148.49(14)	155.9(5)	146.36(13)	147.0(4)
<b>O2 – M – O2'</b>	85.97(15)	86.6(5)	89.08(15)	82.8(4)



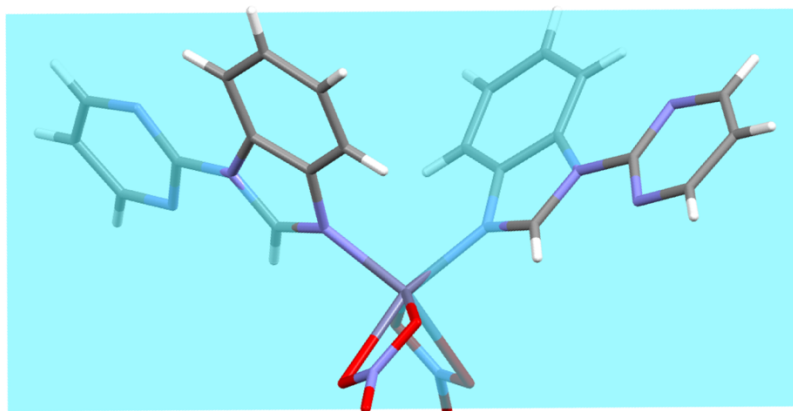
**Figura 18.** Estructures dels complexos a)  $Zn(NO_3)_2(bimipyr)_2$  i b)  $Cu(NO_3)_2(bimipyr)_2$ . Les corresponents als complexos de Co(II) i Ni(II) donen lloc a estructures equivalents.

L'esfera de coordinació del complex *cis*- $Zn(NO_3)_2(bimipyr)_2$  és octaèdrica distorsionada, formada per dos lligands bimipyr units al metall pel nitrogen imidazòlic a través d'una disposició *cis*, i per dos nitrats coordinats de forma bidentada mitjançant dos àtoms d'oxigen. Com es pot observar a la figura anterior, l'estructura d'aquest complex és molt similar a la dels complexos *cis* de Co(II), Ni(II) i Cu(II).

Com es pot apreciar a la *taula 2*, les diferències que existeixen entre les distàncies i els angles d'enllaç dels diferents complexos *cis* són poc significatives. Si el comparem amb els complexos de Co(II) i Ni(II)<sup>3</sup>, en el complex de Zn(II) es produeix una petita disminució en la distància M-N1, mentre que les distàncies M-O1 i M-O2 i l'angle N1-M-N1' augmenten lleugerament<sup>21</sup>. No obstant això, podem considerar que tots els *cis* complexos són molt similars.

En el complex, l'anell benzimidazòlic i pirimidínic es mantenen pràcticament coplanars (angle entre plans < 5°).

Per altra banda, el Zn(II) està situat a un centre d'inversió i, com a conseqüència, les unitats de bimipyr no són superposables. Com es pot observar a la *figura 19*, els anells benzimidazòlics dels dos lligands estan girats aproximadament 180° i es troben en una disposició *anti*.



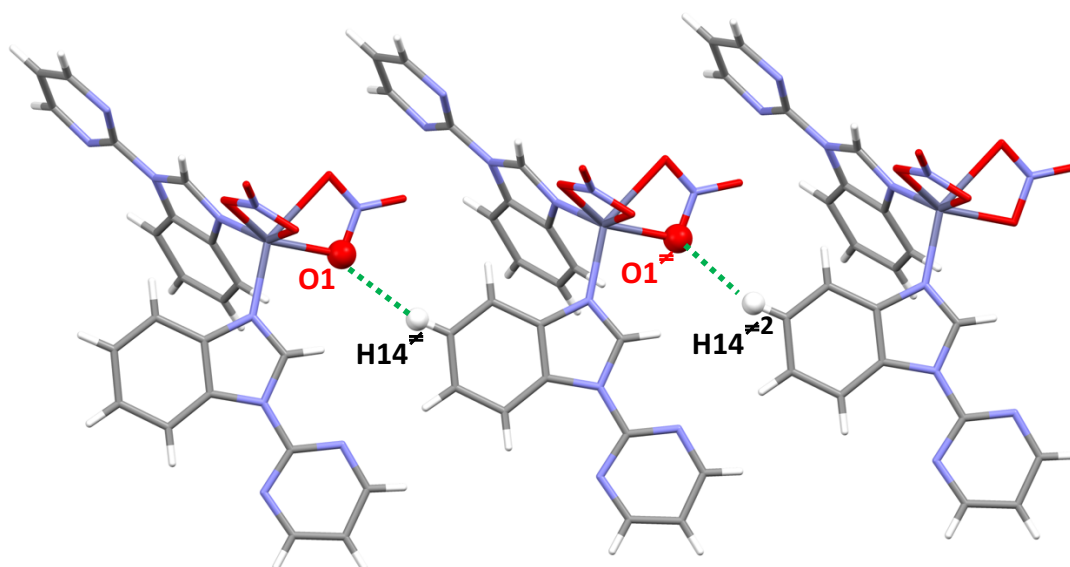
**Figura 19.** Disposició dels anells benzimidazòlics en el complex  $Zn(NO_3)_2(bimipyr)_2$ .

<sup>21</sup> El Cu(II), al ser un  $d^9$ , presenta efecte Jahn-Teller. Com a conseqüència, les distàncies M-N1 i M-O1 són bastant més curtes que la corresponent M-O2, si les comparem amb les distàncies dels complexos de Co(II), Ni(II) i Zn(II).

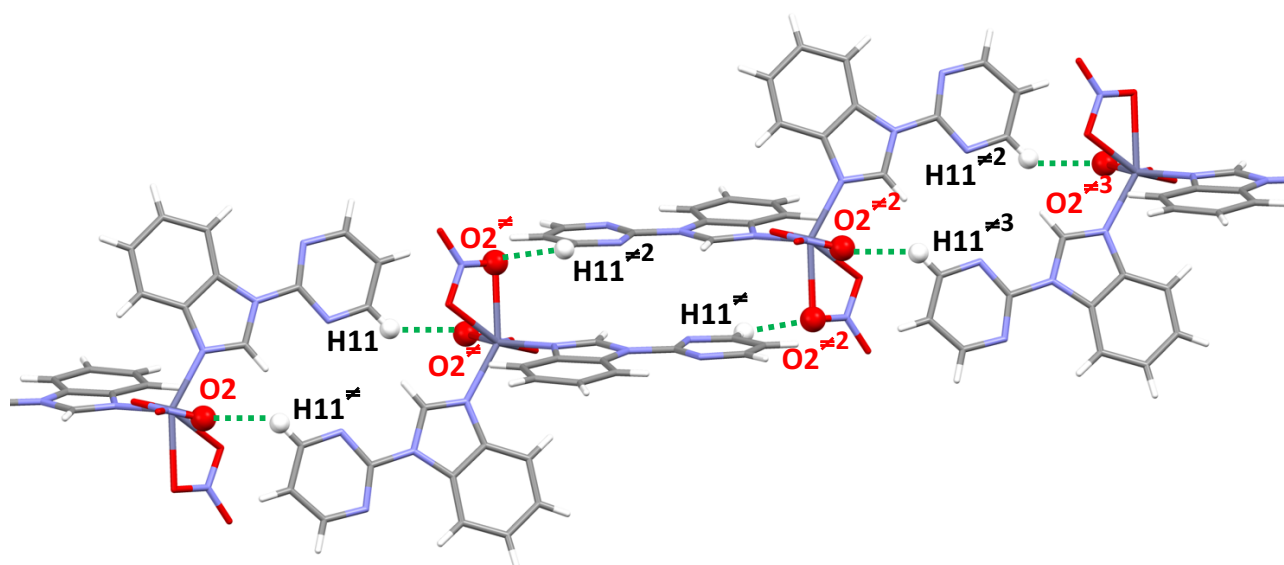
Si ens centrem en les interaccions intermoleculares dèbils que presenta el complex, els tres oxígens del grup nitrat estan implicats en una xarxa tridimensional d'enllaços d'hidrogen que impliquen: els oxígens coordinats [O1...H14-C(anell benzènic del benzimidazole) distància = 2.67Å, angle = 160.2° i O2...H11-C(pirimidina) distància = 2.33Å, angle = 139.2°] i l'oxigen lliure [O3...H9-C(pirimidina) distància = 2.50Å, angle = 141°]. Les interaccions indicades es presenten a la *taula 3* i es mostren a les *figures 20 a, b i c*.

**Taula 3.** Distàncies i angles dels enllaços d'hidrogen presents en el complex.

Enllaç d'hidrogen	Distància A ... B (Å)	Distància H ... B (Å)	Angle A-H ... B (°)
C14-H14 ... O1	3.56	2.67	160.2
C11-H11 ... O2	3.10	2.33	139.2
C9-H9 ... O3	3.27	2.50	141.0



**Figura 20a.** Enllaços d'hidrogen que es generen entre O1 i H14-C14 (els símbols ≠ corresponen a àtoms equivalents d'altres unitats complexes).



**Figura 20b.** Enllaços d'hidrogen que es generen entre O2 i H11-C11 (els símbols ≠ corresponen a àtoms equivalents d'altres unitats complexes).

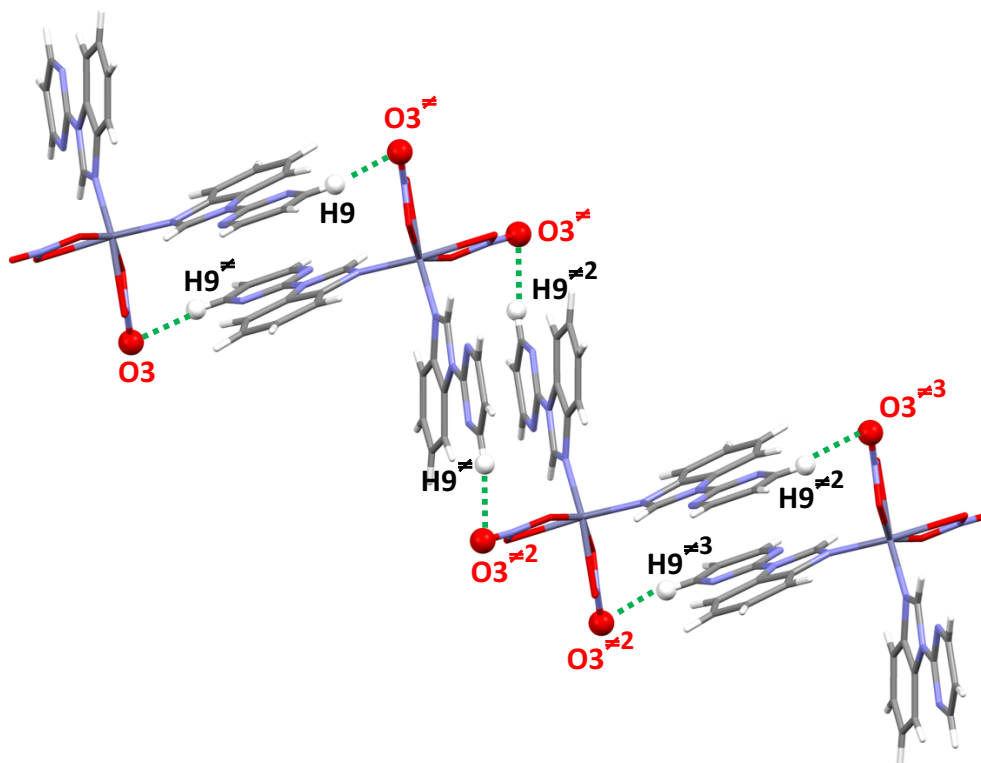


Figura 20c. Enllaços d'hidrogen que es generen entre O3 i H9-C9 (els símbols  $\neq$  corresponen a àtoms equivalents d'altres unitats complexes).

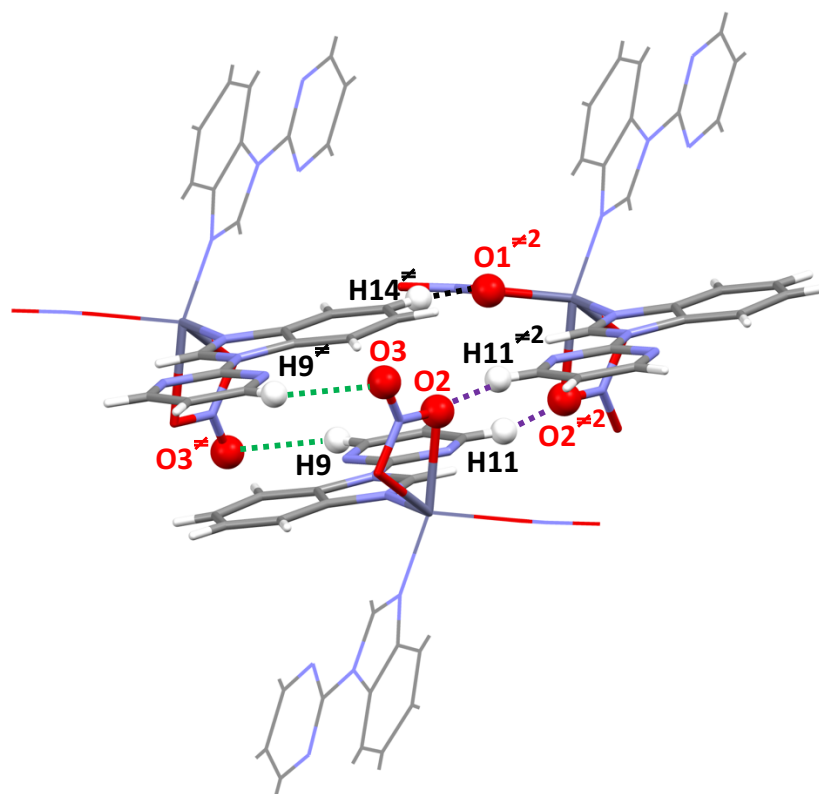
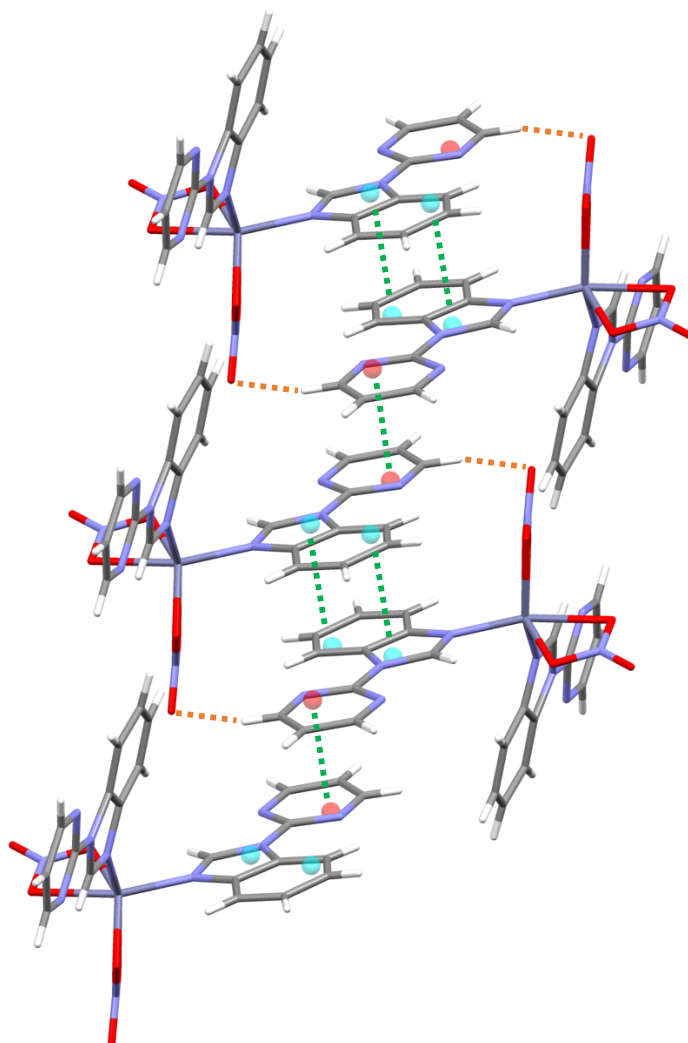


Figura 21. Enllaços d'hidrogen presents a l'estructura del complex [O1 $\cdots$ H14-C14 (en negre), O2 $\cdots$ H11-C11 (en lila) i O3 $\cdots$ H9-C9 (en verd) (els símbols  $\neq$  corresponen a àtoms equivalents d'altres unitats complexes)].

L'estructura tridimensional es completa mitjançant interaccions d'apilament que es donen entre els sistemes aromàtics del bimipyr, i que estan reforçades pels enllaços d'hidrogen C9-H9...O3 prèviament comentat.



**Figura 22.** *Stacking (en verd) entre els sistemes aromàtics del bimipyr, interacció afavorida pels enllaços d'hidrogen C9-H9...O3 (en taronja).*

Com es pot observar a la *figura 22*, les interaccions d'apilament no es produeixen en els centres dels anells, sinó que es troben desplaçades, i es van alternant al llarg del pla entre dos anells benzimidazòlics de dues unitats complexes i entre dos anells pirimidínics, a distàncies  $\pi$ - $\pi$  aproximadament iguals en ambdós casos (3.45Å). A més, els anells que interaccionen es troben en disposició antiperiplanar. Es pot observar també l'existència d'una doble interacció imidazole...benzè entre els anells benzimidazòlics.

Per altra banda, el lligand bimipyr que no participa en les interaccions  $\pi$ - $\pi$  mostrades a la *figura 22* genera una nova xarxa perpendicular d'interaccions de *stacking* (3.47Å), el que condueix a l'estructura tridimensional. Com es pot observar a la *figura 23*, la interacció es dona entre el nitrogen N3 del bimipyr i el centre de l'anell benzènic del lligand d'una altra unitat complexa.

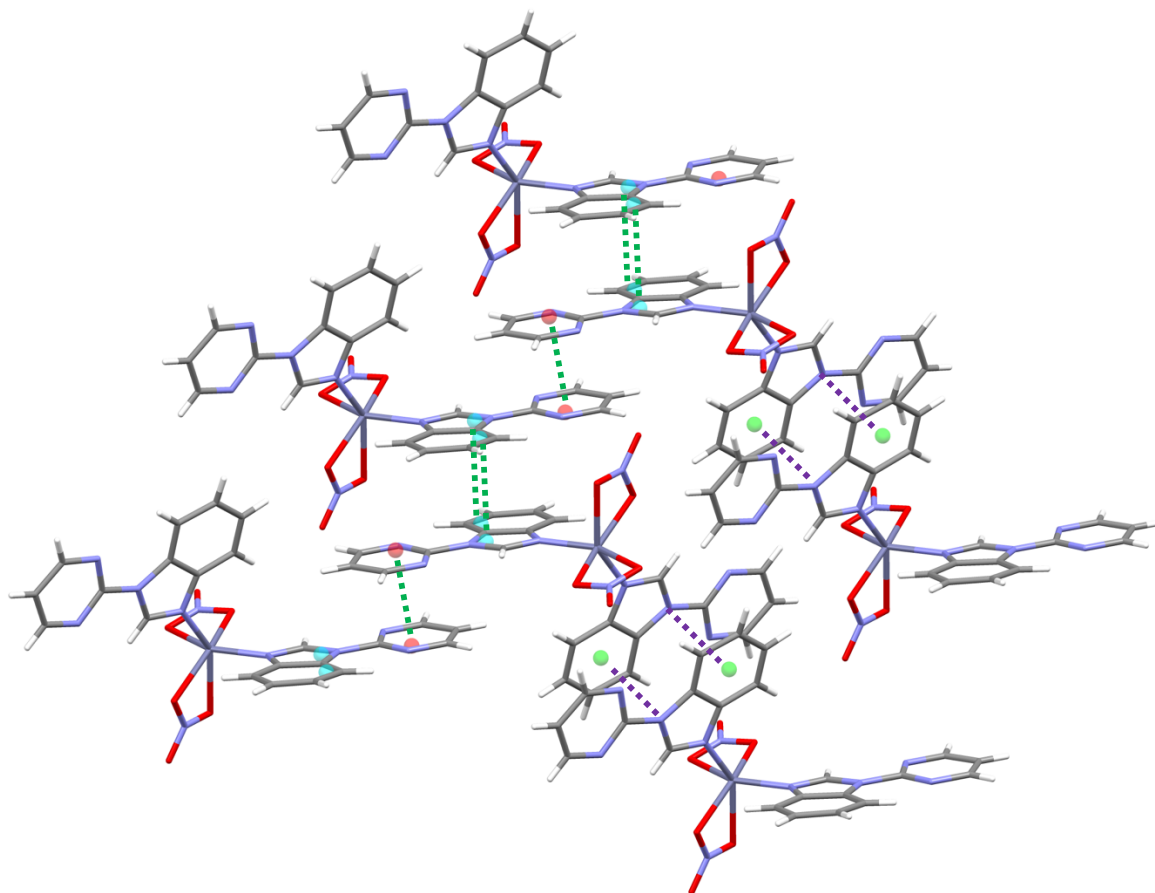


Figura 23. Stacking entre els sistemes aromàtics del bimipyr.

Com es pot deduir a partir de la informació prèvia, els anells dels dos lligands bimipyr de cada unitat complexa estan implicats en una xarxa d'interaccions  $\pi$ - $\pi$ , mentre que els dos nitrats que completen l'esfera de coordinació del Zn(II) són els responsables de les interaccions via enllaços d'hidrogen presents en el cristall.

Aquest conjunt de forces intermoleculars dèbils, és a dir, els ions nitrats implicats en la xarxa d'enllaços d'hidrogen i els lligands orgànics que donen lloc a la xarxa d'interaccions  $\pi$ - $\pi$ , generen l'estructura tridimensional que es mostra a la pàgina següent.

Com es pot observar a la *figura 24*, una visió segons l'eix *a* mostra que a l'estructura cristal·lina del complex existeixen dues zones diferenciades que es van alternant, una on només es situen els nitrats i els àtoms metàl·lics i l'altra on només es troben els lligands orgànics (*figura 24a*). D'altra banda, a través de l'eix *c*, es poden visualitzar millor els forats presents en el cristall (*figura 24b*).

S'ha de mencionar que l'estructura tridimensional del complex  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{bimipyr})_2$  és molt similar a la dels complexos *cis* de Co(II), Ni(II) i Cu(II), i que totes elles es generen a través de tot un conjunt d'enllaços d'hidrogen i d'interaccions d'apilament (vegeu *annex IV*).



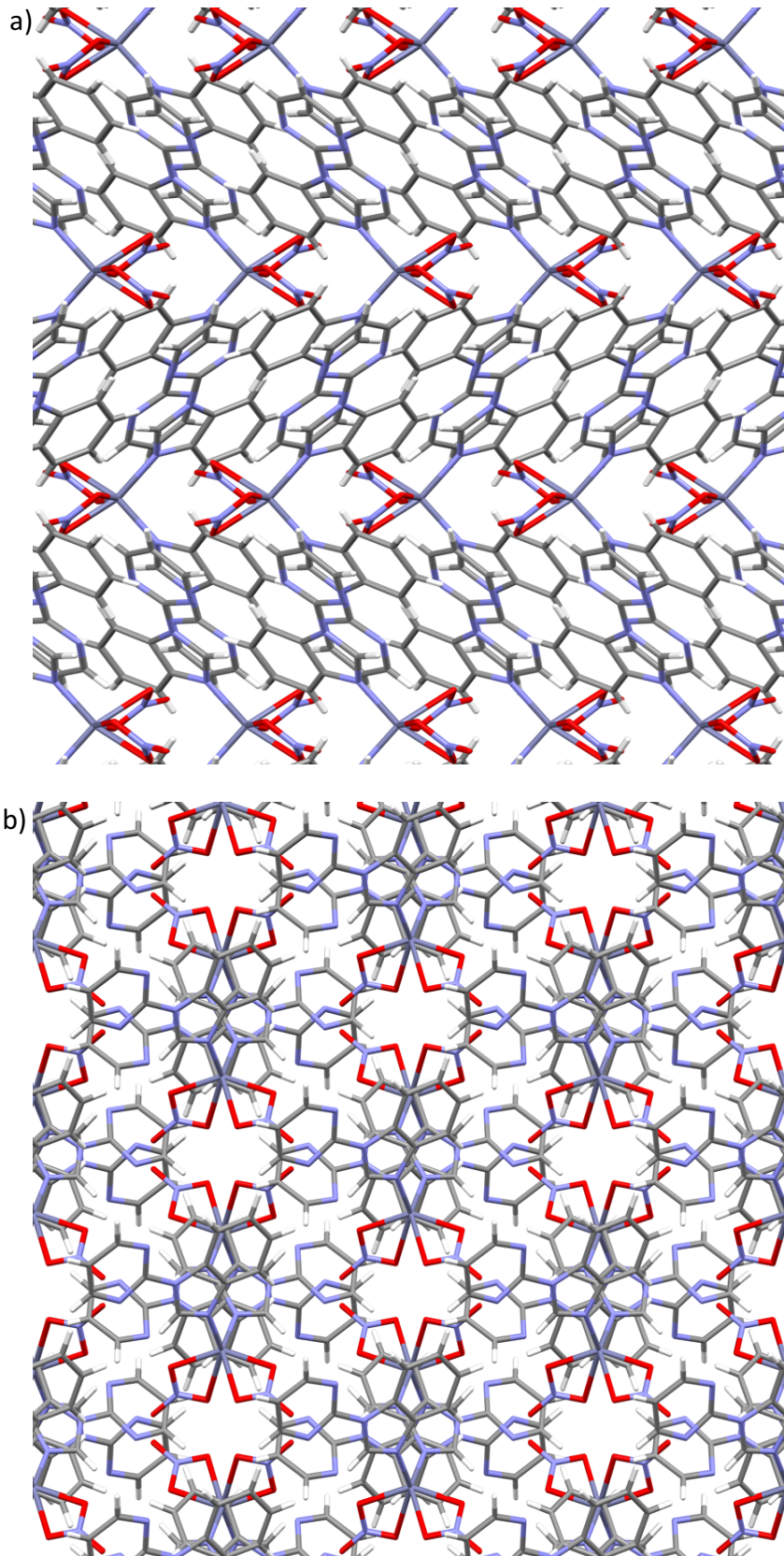


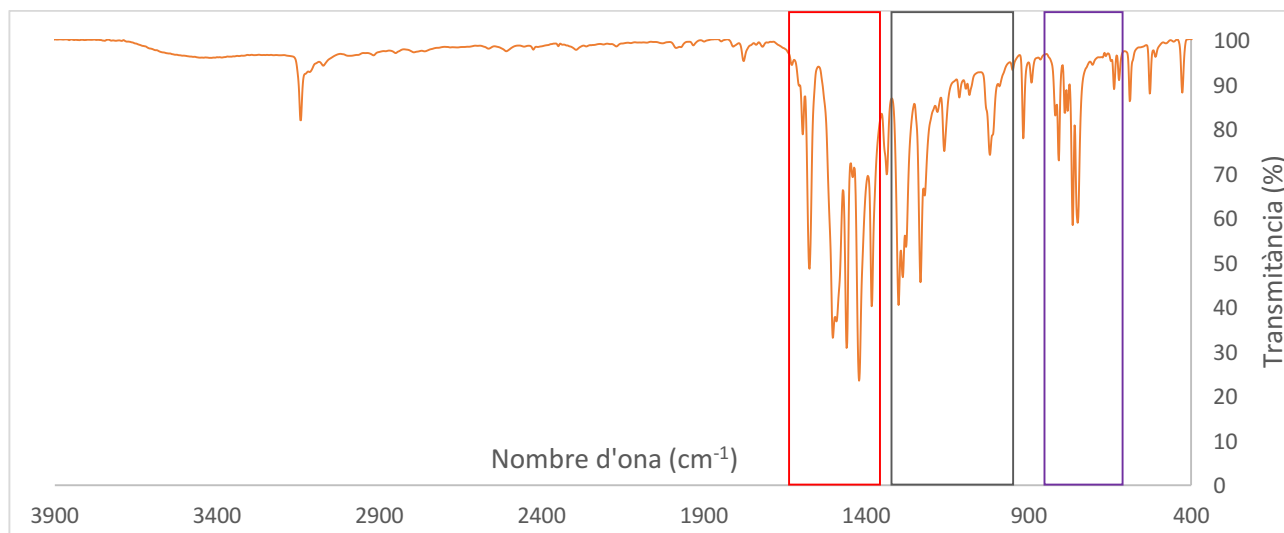
Figura 24. Visió de l'estructura cristal·logràfica tridimensional del complex  $Zn(NO_3)_2(bimipyr)_2$ .  
a) des de l'eix a i b) des de l'eix c.



#### 4.4. Espectroscòpia infraroja

A la *figura 26* es presenten els espectres d'infraroig del lligand i dels diferents complexos  $M(NO_3)_2(bimipyr)_2$ , on  $M = Co, Ni$  (sintetitzats en estudis anteriors<sup>22</sup>) i  $Zn$  (*figura 25*) (preparat en el present treball), per poder-los comparar. Les zones de l'espectre on es localitzen les bandes d'absorció més importants són<sup>22</sup>:

- Vibracions de tensió dels anells de benzimidazole i pirimidina,  $\nu(\text{ring})$ : 1600-1350  $\text{cm}^{-1}$  (vermell)
- Deformacions dels anells heterocíclics,  $\delta(\text{ring})$ : 1350-900  $\text{cm}^{-1}$  (negre)
- Vibracions de deformació fora del pla,  $\gamma(\text{C-H})$  i  $\gamma(\text{ring})$ : 850-600  $\text{cm}^{-1}$  (lila)



**Figura 25.** Espectre d'infraroig del  $\text{cis-Zn(NO}_3)_2(\text{bimipyr})_2$ , on s'indiquen les zones més importants: les vibracions de tensió dels anells de benzimidazole i pirimidina en vermell, les deformacions dels anells heterocíclics en negre, i les vibracions de deformació fora del pla en lila.

Les bandes de vibració de tensió són les més importants ja que són les que aporten més informació a l'estar relacionades amb els anells benzimidazòlic i pirimidínic. A la taula següent es realitza una assignació temptativa d'aquestes bandes, que es localitzen a la zona d'entre 1600 i 1350  $\text{cm}^{-1}$ .

**Taula 4.** Assignació temptativa de les bandes de tensió del bimipyr i dels complexos  $M(NO_3)_2(\text{bimipyr})_2$ .

		Bimipyr	trans-Cu	cis-Cu	cis-Co	cis-Ni	cis-Zn
Anell benzimidazòlic	$\nu(\text{C-N})$	1498s	1518s	1504s	1504s	1504s	1504s
	$\delta(\text{C-H}), \nu(\text{C-C}), \nu(\text{ring})$	1482m	1484s	1424vs	1424vs	1424vs	1423vs
	$\delta(\text{N-H}), \delta(\text{C-N})$	1440s	1426vs	1424vs	1424vs	1424vs	1423vs
	$\nu(\text{C-N}), \nu(\text{C-C})$	1320s	1302s	1300s	1300s	1300s	1301s
Anell pirimidínic	$\nu(\text{ring})$	1570s	1574s	1576s	1576s	1576s	1576s
	$\nu(\text{ring}), \delta(\text{C-H})$	1464vs	1463vs	1460s	1460s	1460s	1461s
Anió nitrat	$\nu(\text{NO}_3^-)$	-	1384s	1384s	1384s	1384s	1384s

<sup>22</sup> a) A. García-Raso, J.J. Fiol, B. Adrover, **X-ray diffraction structure of a ternary copper(II) peptide complex (benzimidazole) (glycylglycinato) copper(II) trihydrate**. *Polyhedron*, 1996, **15**, 1829-1834

b) K. Nakamoto, **Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 4ª edició, John Wiley & Sons, 1986, New York

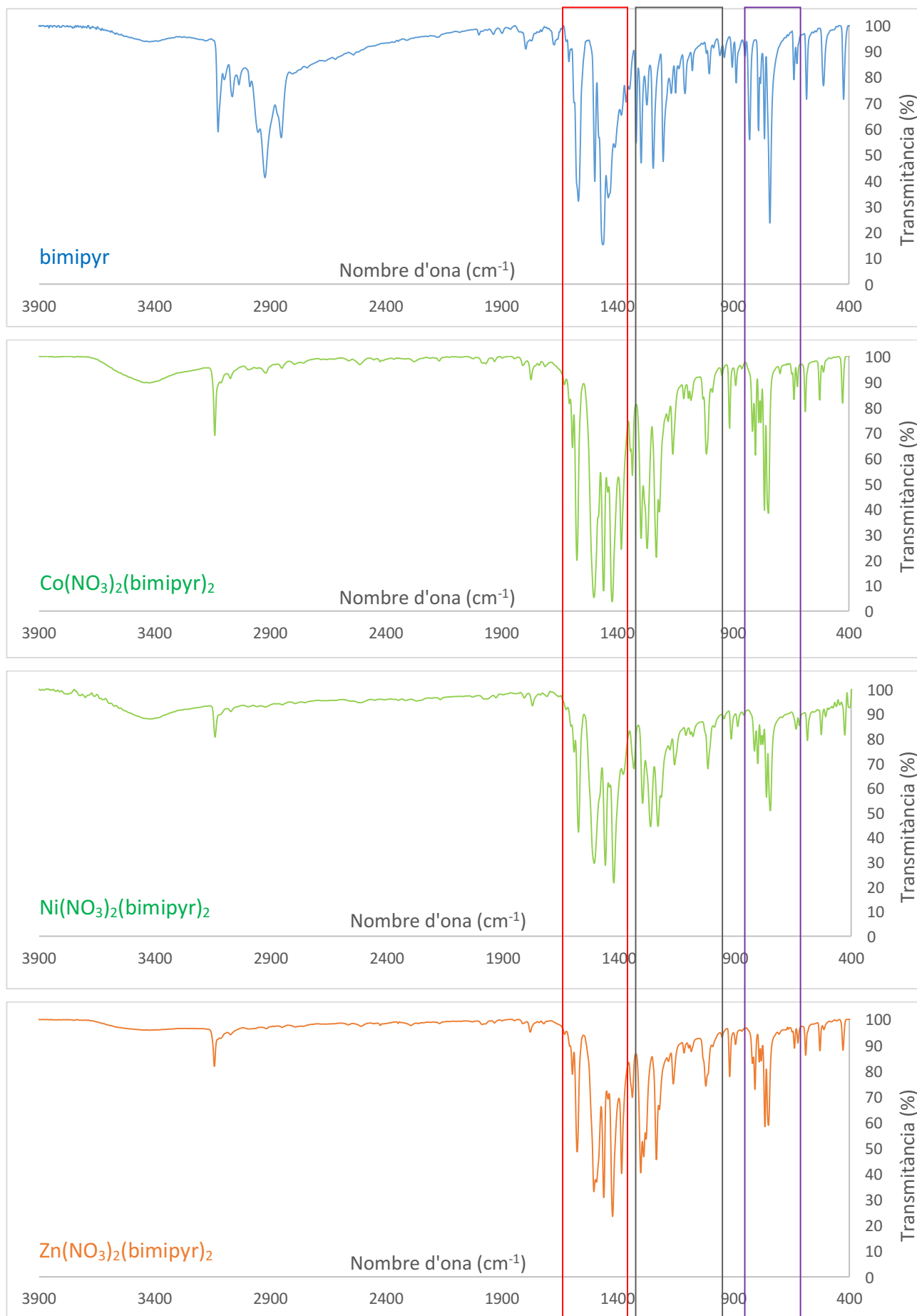


Figura 26. Espectres d'infraroig del bimipyr i dels complexos *cis*- $M(\text{NO}_3)_2(\text{bimipyr})_2$  [ $M = \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$  i  $\text{Zn}(\text{II})$ ].

Tots els complexos *cis*-M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bimipyr)<sub>2</sub>, on M pot ser Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II), presenten espectres d'infraroig molt semblants, amb bandes d'intensitat similars i situades aproximadament a les mateixes posicions. Per tant, es pot concloure que tots els complexos *cis* presenten la mateixa estructura.

Si ens centrem amb les bandes que corresponen a l'anell benzimidazòlic, el més característic és que les bandes del lligand ubicades a 1498 cm<sup>-1</sup> i a 1482 cm<sup>-1</sup>, en els complexos *cis* formen una única banda situada a 1504 cm<sup>-1</sup>, és a dir, hi ha un petit desplaçament de la banda de tensió  $\nu(\text{C-N})$  ( $\Delta\nu = 6 \text{ cm}^{-1}$ ) i un desplaçament més significatiu de la banda combinada de deformació  $\delta(\text{C-H})$  i tensió  $\nu(\text{C-C})$  i  $\nu(\text{ring})$  ( $\Delta\nu = 22 \text{ cm}^{-1}$ ), d'acord amb la interacció metall-benzimidazole present.<sup>23</sup>

També s'ha de mencionar que en tots els complexos estudiats, les bandes que corresponen a l'anell pirimidínic no sofreixen canvis significatius. Aquest fet apunta a que per formar el complex, el lligand interacciona amb el metall a través de l'anell benzimidazòlic, el que concorda amb les dades obtingudes a partir de raigs X.

L'aparició d'una banda intensa a 1384 cm<sup>-1</sup> a l'espectre d'infraroig correspon a la vibració de tensió asimètrica característica de l'anió nitrat, el que confirma la seva presència en els complexos.

---

<sup>23</sup> En el cas del complex *trans* de coure, les bandes del lligand ubicades a 1498 cm<sup>-1</sup> i a 1482 cm<sup>-1</sup> no formen una única banda. La banda del lligand situada a 1498 cm<sup>-1</sup>, que correspon a la banda de tensió  $\nu(\text{C-N})$ , es desplaça bastant fins a un valor de 1518 cm<sup>-1</sup> ( $\Delta\nu = 20 \text{ cm}^{-1}$ ), mentre que la banda combinada de deformació  $\delta(\text{C-H})$  i tensió  $\nu(\text{C-C})$  i  $\nu(\text{ring})$  del lligand, situada a 1482 cm<sup>-1</sup>, no es modifica.

## 5. Conclusions

Les conclusions que he extret al realitzar aquest treball, tant en la recerca bibliogràfica com en el treball de laboratori, són:

- S'ha preparat i caracteritzat per tècniques espectroscòpiques el N-(2-pirimidil)benzimidazole.
- S'ha sintetitzat i caracteritzat, mitjançant tècniques espectroscòpiques i de difracció de raigs X, el complex *cis*-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bimipyr)<sub>2</sub> no descrit a la bibliografia.
- S'ha realitzat l'estudi de l'estructura cristal·logràfica del complex de zinc, a partir del qual es pot concloure que les interaccions responsables de la formació de la seva estructura tridimensional són els enllaços d'hidrogen i les interaccions d'apilament que es donen al llarg de tot el cristall. No s'observen interaccions anió- $\pi$ .
- S'ha fet un estudi comparatiu de les característiques estructurals del complex de zinc amb la dels altres complexos *cis* ja sintetitzats anteriorment.

Realitzar aquest treball també m'ha permès a títol personal:

- Aprendre a realitzar noves tècniques experimentals, com reaccions en atmosfera inert, no utilitzades anteriorment.
- Emprar més sovint tècniques instrumentals de determinació estructural (IR, <sup>1</sup>H-RMN i difracció de raigs X).
- Utilitzar bases de dades especialitzades no emprades anteriorment (com el *SciFinder*) i el programa informàtic *Mercury*, imprescindible per l'estudi d'estructures cristal·logràfiques resoltes mitjançant difracció de raigs X.

A més, realitzar aquesta investigació per fer el treball de fi de grau ha estat molt satisfactori i m'ha ajudat a aprendre molts d'aspectes relacionats amb el camp de la investigació. Nous objectius que es poden plantejar per continuar amb aquest estudi podrien ser, per exemple, la síntesi de complexos de bimipyr amb altres ions metàl·lics del bloc d, com el cadmi, el mercuri o la plata, o bé canviar el lligand per exemple pel N<sup>9</sup>-(2-pirimidil)-adenina.

## 6. Annex I: Dades cristal·logràfiques

Taula 5. Dades cristal·logràfiques del complex  $Zn(NO_3)_2(bimipyr)_2$ .

Empirical formula	$C_{11}H_8N_5O_3Zn_{0.50}$	
Formula weight	290.91	
Temperature	294(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	$a = 15.043(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.607(3)$ Å	$\beta = 103.42(8)^\circ$
	$c = 16.573(11)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2330(2) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.659 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.118 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1184	
Crystal size	0.45 x 0.06 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.527 to 25.044°	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 11, 0 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	2140	
Independent reflections	2060 [R(int) = 0.1202]	
Completeness to theta = 25.242°	97.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2060 / 0 / 177	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.950	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0893, wR2 = 0.1116	
R indices (all data)	R1 = 0.2904, wR2 = 0.1549	
Largest diff. peak and hole	0.393 and -0.429 e.Å <sup>-3</sup>	

## 7. Annex II: $^1\text{H}$ -RMN del N-(2-pirimidil)benzimidazole

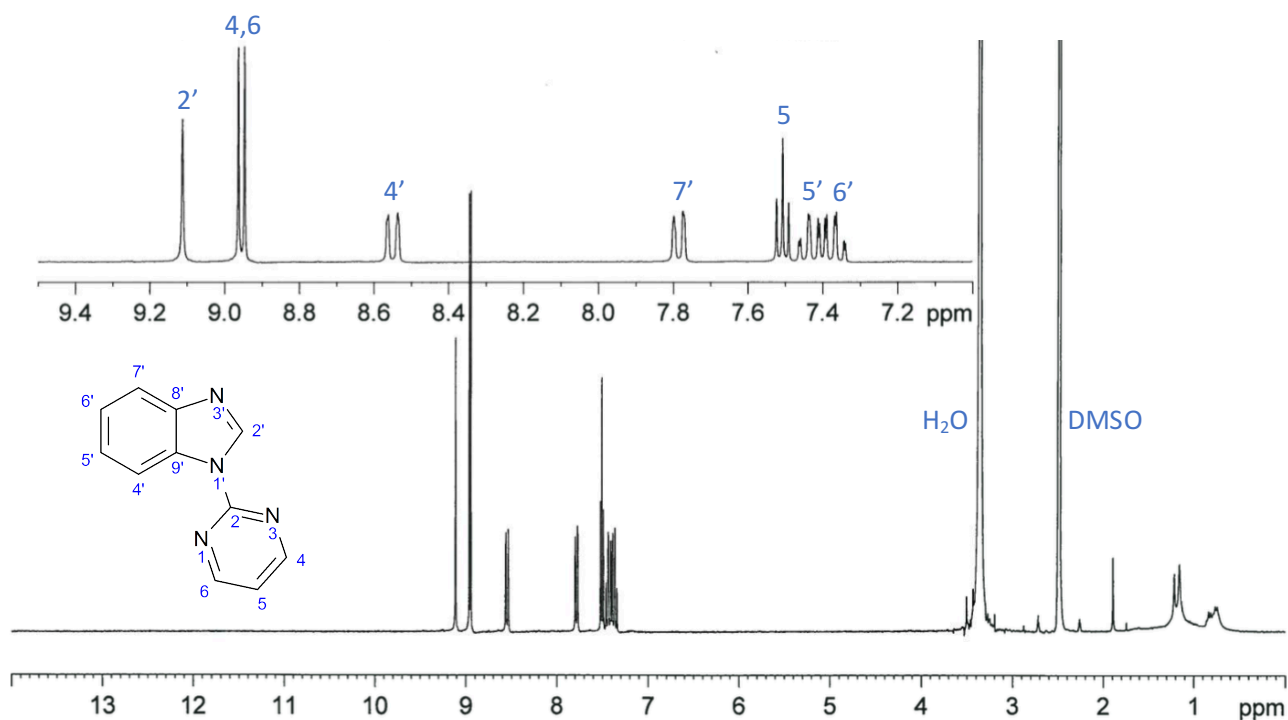


Figura 27. Espectre  $^1\text{H}$ -RMN del bimipyr.

## 8. Annex III: Anàlisi termogravimètrica del $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{bimipyr})_2$

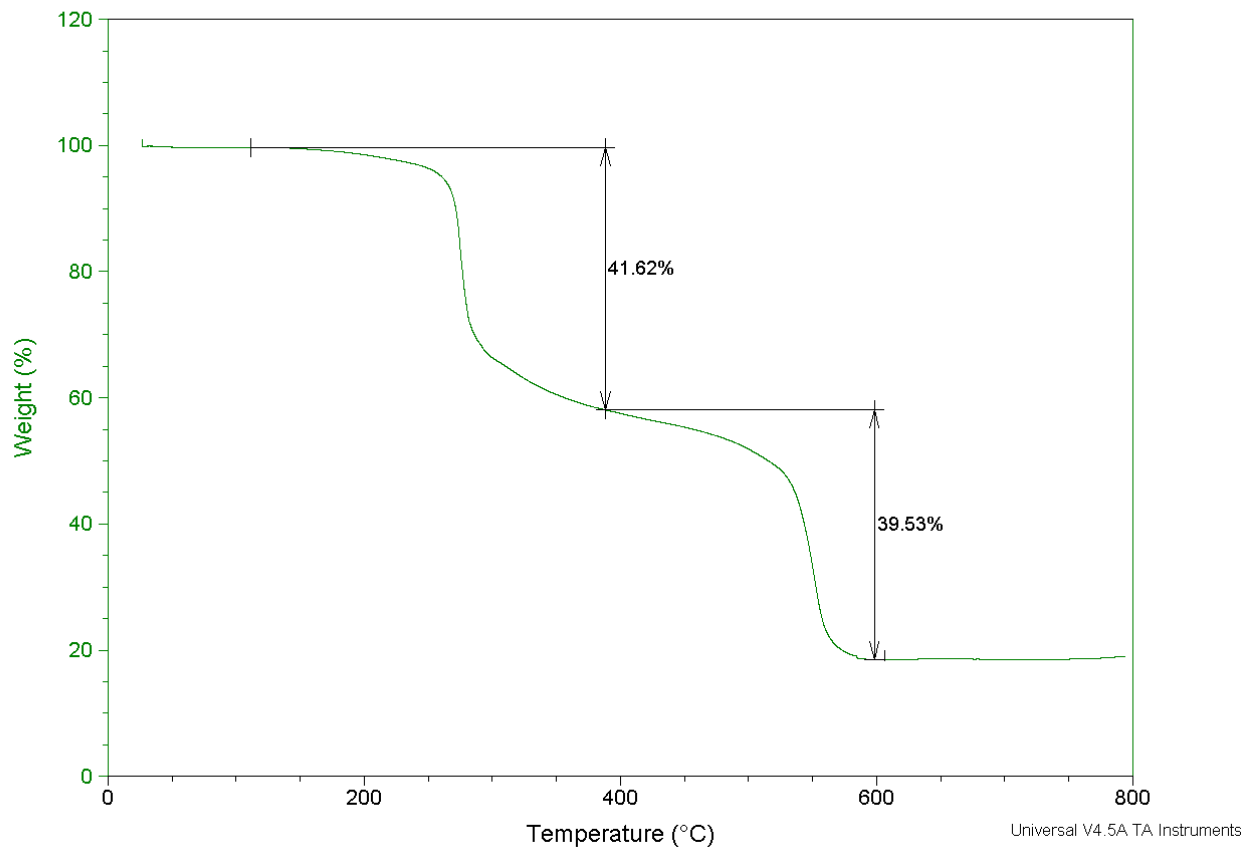


Figura 28. Anàlisi termogravimètrica del  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{bimipyr})_2$ .

## 9. Annex IV: Difractogrames de pols

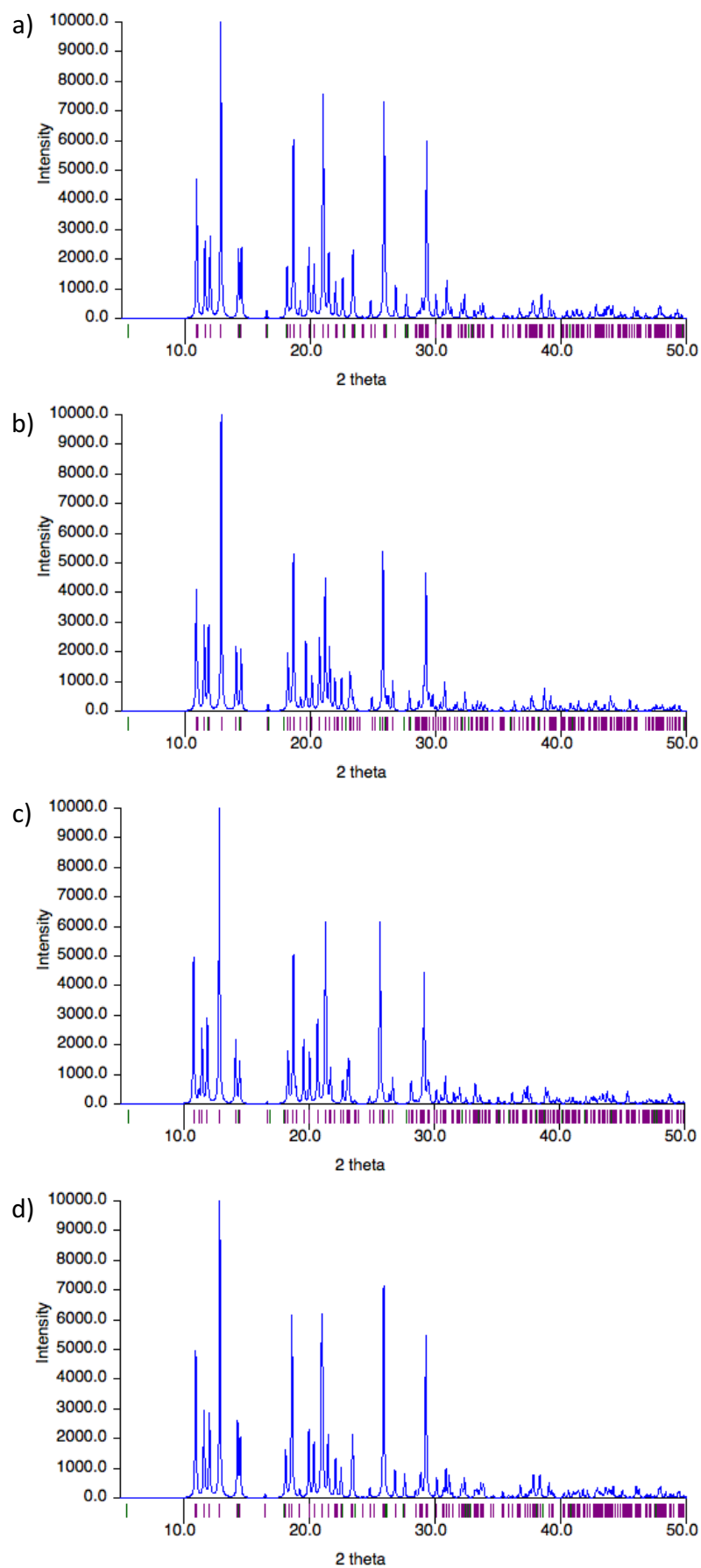


Figura 29. Difractogrames de pols dels complexos  $cis\text{-}M(\text{NO}_3)_2(\text{bimipyr})_2$  [ $M =$  a)  $\text{Co(II)}$ , b)  $\text{Ni(II)}$ , c)  $\text{Cu(II)}$  i d)  $\text{Zn(II)}$ ] obtinguts a partir de les dades de difracció de raigs X de monocristall (Mercury).