

29
12



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

“NUEVOS COMPLEJOS DE Co (II) y Co (III) CON LIGANTES QUELATOS MIXTOS DEL TIPO (O-N), (O-O) y (N-N)”

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

DAVID DIAZ

México, D. F.

1980



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.

INDICE.

Tabla de Abreviaturas y Nomenclatura.

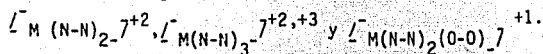
Prefacio.

Capítulo 1. ANTECEDENTES.

1.1. Antecedentes Biológicos.

1.1.1. Quelatación en medicina.

1.1.2. Actividad biológica de quelatos metálicos de los tipos:



1.1.3. Análisis de estructura y actividad.

1.1.4. Proposición de un modelo de heteroquelatos metálicos con promisoría actividad biológica.

1.2. Algunas Generalidades Acerca de la Química del Cobalto.

1.2.1. Principales estados de oxidación y su estereoquímica.

1.2.2. Potenciales de electrodo estándar en disoluciones acuosas de algunos pares Co(III)/Co(II).

1.2.3. Complejos de cobalto (II).

1.2.4. Complejos de cobalto (III).

Capítulo 2. RESULTADOS Y DISCUSION.

2.1. Introducción

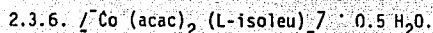
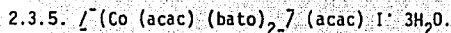
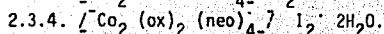
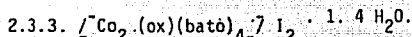
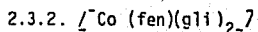
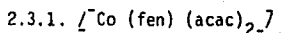
2.2. Rutas de Síntesis

2.2.1. Reacciones con $CoCl_2 \cdot 6H_2O$

2.2.2. Reacciones con $K_3 \left[Co(Ox)_3 \right] \cdot 3H_2O$.

2.2.3. Reacciones con $Na \left[Co(acac)_2(NO_2)_2 \right]$.

2.3. Productos Obtenidos.



Capítulo 3. CONCLUSIONES.

Capítulo 4. PARTE EXPERIMENTAL.

4.1. Técnicas, Equipo y Reactivos.

4.2. Reacción de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fen y acac.

4.3. Reacción de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fen y gli.

4.4. Reacción de $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con bato.

4.5. Reacción de $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con neo.

4.6. Reacción de $\text{Na}[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]$ con L-isoleu.

Apéndice I. Tablas de Resultados.

Apéndice II. Lista de compuestos de coordinación de Co (II) y Co (III) que presentan algún interés para este estudio que han sido registrados en la literatura.

Referencias Bibliográficas.

TABLA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

acac.....	ion-acetilacetato
acach.....	acetilacetona
al-(R)-hpro...	ion -al- (R)-hidroxiprolinato
(s)-ala.....	- (S)- alaninato
bipi.....	2,2'- biperidina
bato.....	4,7 - difenil- 1,10- fenantrolina
ΔG.....	cambio de energía libre
DMSO.....	dimetil sulfóxido
E°	potencial de electrodo estándar
en.....	etilendiamina
(ET) ₂ O.....	éter etílico
ETOH.....	alcohol etílico
fen.....	1,10 - fenantrolina
fenilala	ion - fenilalaninato
gli.....	ion-glicinato
gliH.....	glicina
H ₂ Ox.....	ácido oxálico
ir.....	espectroscopía infrarroja
L-isoleu.....	ion -L-isoleucinato
L-isoleuH.....	L-isoleucina
(R)-hpro.....	ion - (R)-hidroxiprolinato
K ₂ Ox.....	oxalato de potasio
L-leu.....	ion -L- leucinato
MB.....	magnetones de Bohr
MeOH.....	alcohol metílico
neo.....	2,9-dimetil-1,10-fenantrolina
ox.....	ion-oxalato
L-pro.....	ion-L-prolinato
-tm.....	tetrametil
L-val.....	ion -L-valinato
UV.....	espectroscopía ultravioleta
°C.....	grados centígrados

λ Conductividad eléctrica
 π piridina
 Q quelato
 Ω ohm
 $\bar{\nu}$ número de onda (cm^{-1})
 μ_{eff} momento magnético efectivo corregido
corr

PREFACIO

En el presente trabajo se propone un modelo de heteroquelatos de metales de transición con actividad biológica potencial. Basados en este modelo se sintetizaron y se iniciaron las caracterizaciones de seis nuevos heteroquelatos de Co (II) y Co (III).

Se emplearon tres métodos generales de síntesis y las estructuras que se proponen se encuentran apoyadas en el análisis elemental, la espectroscopía infrarroja, la conductividad eléctrica y la susceptibilidad magnética de los compuestos recién preparados.

Cabe aclarar que este trabajo forma parte de un proyecto más amplio, en el cual se incluyen heteroquelatos de los mismos tipos, pero con diferentes centros de coordinación, como los siguientes: Mn (II), Fe (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) y Ru (II).

Para el mencionado proyecto existen dos objetivos fundamentales, el primero se encuentra dirigido al estudio de la relación entre las estructuras de los heteroquelatos y su actividad biológica. El segundo está relacionado con la síntesis y caracterización de nuevos heteroquelatos de metales de transición. Ambos objetivos se encuentran estrechamente vinculados, ya que muchos compuestos de los tipos aquí mencionados, con potencial actividad biológica no han sido preparados.

1. ANTECEDENTES

1.1. Biológicos

1.1.1. Quelatación en Medicina.

Encontrar nuevas drogas para el tratamiento de las enfermedades humanas es aún un hecho casual. La mayoría de las drogas de uso común fueron descubiertas por accidente o por ensayo y error. Los casos en los cuales, se ha encontrado una relación clara entre la acción de la droga en el cuerpo humano y sus propiedades químicas y físicas son escasos.

Un tipo de drogas para las cuales se ha establecido la relación antes mencionada, es el grupo de los agentes quelatantes. Estas sustancias se caracterizan por su capacidad para enlazarse a átomos o iones de metales de transición.

La quelatación es una propiedad físico-química común y está asociada a muchas sustancias conocidas. Entre los quelatos metálicos naturales y conocidos se encuentran: la hemoglobina, que contiene hierro, la clorofila que contiene magnesio, la vitamina B-12 que contiene cobalto y la enzima citocromo oxidasa que contiene cobre y hierro.

La importancia de los quelatos metálicos, desde el punto de vista de la medicina, radica en el papel crítico que desempeñan en la supervivencia de los seres vivos. En el cuerpo humano, el metabolismo no sólo depende de las cantidades a nivel de traza de hierro, manganeso, cobalto, cobre, cinc y mo

libdeno.

Por otro lado, existen metales que en las mismas cantidades, resultan extremadamente tóxicos para el cuerpo humano.

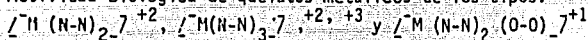
Aparentemente, algunos quelatos metálicos con propiedades adecuadas pueden desempeñar diferentes papeles terapéuticos.^{2,3,5,6,7,8}

Se pueden diseñar agentes quelatantes que puedan cumplir con alguna de las siguientes funciones:

- a) Detección de metales tóxicos, mediante la quelatación y la formación de compuestos que puedan excretarse fácilmente.
- b) Suministro de metales en cantidades traza a tejidos que lo requieran.
- c) Inactivación de bacterias, virus y hongos por pérdida de metales necesarios para su metabolismo, o por el suministro de metales que les resulten extremadamente tóxicos.²

Se debe hacer énfasis que nuestra línea de trabajo se encuentra señalada por esta última opción.

1.1.2. Actividad Biológica de quelatos metálicos de los tipos:



A continuación se describen algunos trabajos aparecidos en la literatura, en donde se estudian diferentes tipos de actividad biológica que manifiestan compuestos de coordinación análogos a los que se reportan en el presente estudio.^{4,5,6,7,8,9,10,11,12 y 13}

En 1957 Koch y colaboradores⁴ encuentran que el complejo $\left[Ru(fen)_3 \right] \left(ClO_4 \right)_2$ produce efectos parecidos a las del curare, así como actividad anticolinesterasa.

La ruta metabólica de los enantiómeros de este compuesto, así como la mezcla racémica fue investigada. El quelato metálico fue administrado a ratas y ratones, en general no fue metabolizado en tejidos, se excretó principalmente por la orina y no se encontraron trazas en tejidos nerviosos. También se reportó que la mezcla racémica y el enantiómero dextro aparecieron en mayor proporción en la sangre y en la orina, que aquella en la que apareció la forma levo.

Algunas conclusiones obtenidas de ese estudio son las siguientes: el catión $[Ru(fen)_3]^{+2}$ no es metabolizado por tejidos de mamíferos. El compuesto en esas condiciones, no parece sufrir disociación parcial o total; consecuentemente cualquier actividad biológica no puede ser atribuida al ion Ru (II), ni a la 1,10-fenantrolina solamente, sino a la esfera de coordinación como un todo. Debido a que el cambio químico no puede considerarse, la acción del mencionado complejo, puede explicarse por interacciones electrostáticas con aquellos sitios activos de proteínas que tengan carga eléctrica negativa.

Obviamente, en tales procesos la estereoquímica del complejo puede ser importante. La diferencia en el comportamiento de los enantiómeros puede explicarse con la capacidad de penetración del compuesto a través de las membranas celulares.

Igualmente, se concluye que la toxicidad del $[Ru(fen)_3](ClO_4)_2$, depende de la concentración presente en el flujo sanguíneo.

Posteriormente, White Harris⁵ en 1963, observaron que algunos quelatos de metales de transición cuyos ligantes eran fenantrolinas substituidas, como el $[Fe(3,4,7,8, -tm-fen)_3]SO_4$ o como el $[Ru(3,5,6,8, -tm-fen)_2(acac)]Cl$ anulan la capacidad infecciosa de ciertos virus. Otras propiedades virales como la hemaglutinación, la antigenicidad y la capacidad para absorberse a células huésped, son afectadas en menor proporción.

La interacción entre virus y complejo es parcialmente reversible, puesto que la capacidad hemaglutinante de los virus tratados puede restaurarse por lavado.

La relación entre la estructura química de este tipo de compuestos de coordinación, su actividad biológica y la sensibilidad de los virus con diferentes constituciones químicas, indica que los quelatos metálicos se adsorben a la superficie viral mediante interacciones electrostáticas y/o fuerzas de Van der Waals, permitiendo la inactivación de sitios vitales como un resultado de la ocupación, obstrucción estérica o una alteración en su configuración.

La restauración total, mediante lavado, de la capacidad hemaglutinante del virus de la influenza, previamente tratado con quelato metálico fundamenta la anterior suposición. La incapacidad para restaurar la capacidad infecciosa, por este procedimiento, sugiere que el complejo puede tener una ma

yor afinidad por otro sitio activo, relacionado con la capacidad infecciosa; pero no con la capacidad hemaglutinante.

Existen grupos ani6nicos en protefnas; lipoprotefnas, liposac6ridos y algunos fosfolfpidos, que pueden unirse fuertemente con las esferas de coordinaci6n cati6nicas.

El virus de la influenza fue inactivado en mayor proporci6n por el $[Ru(3,5,6,8-tm-fen)_2(acac)]Cl$, que por el $[Fe(3,4,7,8-tm-ten)_3]SO_4$.

Asf mismo, debe resaltarse que los quelatos met6licos con fenantrolinas que tienen mayor cantidad de grupos alquilo como substituyentes, resultaron m6s activos que aquellos complejos que no tienen ligantes de este tipo. El hecho anterior puede explicarse por la gran lipofilicidad de los grupos alquilo.

En el mismo a6o (1963), los mismos autores⁶ publican otro trabajo, en donde presentan un estudio acerca de la inhibici6n de la multiplicaci6n viral que resulta a partir de la acci6n del mismo tipo de complejos mencionados antes, sobre procesos metab6licos dentro de c6lulas hoesped.

El complejo $[Ru(3,5,6,8-tm-fen)_2(acac)]Cl$ fue capaz de suprimir completamente la multiplicaci6n viral. La determinaci6n de la potencia relativa de un n6mero de diferentes complejos, revela algunas relaciones interesantes entre estructura qufmica y la actividad inhibidora. La actividad se incrementa con la substituci6n de grupos metilo en la fenantrolina y por el reemplazo de un ligante fenantrolina por un ion acetilacetato o benzoilacetato. Igualmente, se observ6 que la naturaleza del metal tiene una gran influencia en la potencia de los quelatos.

Durante el a6o de 1965, aparece un trabajo elaborado por Dwyer y otros⁷ acerca de la inhibici6n del crecimiento de tumores de ascitis [Landsch6tz, m6] mediante la aplicaci6n de compuestos de coordinaci6n que tienen como ligante a la 3,4,7,8-tm-fenantrolina.

En este trabajo se reporta la actividad biol6gica de los complejos: $[Cu(3,4,7,8-tm-fen)_2]Cl_2$, $[Ru(3,4,7,8-tm-fen)_3]Cl_2$ y $[Ru(3,4,7,8-tm-fen)_2(acac)]Cl$. Se sugiere que los efectos biol6gicos de estos compuestos, dependen de las propiedades de la esfera de coordinaci6n cati6nica del complejo, como un todo.

A6os despu6s, en 1969, Dwyer y coautores⁸ publican una serie de trabajos

que se refieren a los diferentes tipos de actividad biológica de clorhidratos, sales cuaternarias y quelatos de metales de transición con ligantes del tipo fenantrolina y biperidina substituidas. En la primera parte se refieren a la acción bacteriostática sobre bacterias seleccionadas de los tipos Gram-positivo, Gram-negativo y las resistentes a medios ácidos.

Los compuestos empleados son los trisquelatos de Ru (II), Ni (II), Co (II) y Fe (II) y los bisquelatos de Cu (II), Cd (II), Zn (II) y Mn (II).

El componente activo de los quelatos de Ru (II) es la esfera de coordinación catiónica como un todo, la cual puede tener acción bacteriostática por medio de fuerzas coulombicas débiles, fuerzas de corto alcance y posiblemente interferencia en reacciones biológicas de óxido-reducción. Sin embargo, quelatos metálicos lábiles o de poca estabilidad, pueden actuar por otros mecanismos.

Los quelatos metálicos son en general, más activos que los correspondientes clorhidratos y sales cuaternarias, esta misma observación se obtuvo a partir de los derivados de la fenantrolina y los correspondientes de la biperidina.

Se registraron pocas diferencias en la acción bacteriostática entre los complejos que difieren únicamente en el centro de coordinación. La metilación progresiva de cada tipo de compuestos, incrementó de manera general la actividad antibacteriana, la penetración o la acumulación en sitios vitales; siendo la metilación, uno de los factores que determinan la actividad.

Igualmente, durante el año de 1969, White y colaboradores⁹ presentan un estudio que trata acerca de las actividades de quelatos metálicos de fenantrolinas substituidas sobre virus y células. Los complejos empleados, resultaron letales para cultivos de células de mamíferos en concentraciones pequeñas, aproximadamente 10^{-7} M. Los quelatos de Fe (III), Cu (II), Cd (II) y Ni (II) resultaron más potentes que aquellos de Ru (II), los cuales son muy estables y químicamente inertes en estas condiciones. La actividad se incrementó al aumentar el número de metil substitutos en la fenantrolina, o en el caso de aquellos quelatos de Ru (II) en los cuales se reemplazó una fenantrolina por un ion acetilacetato.

Hay diferencias notables entre los complejos, con relación a la rapidez con la que destruyen a los cultivos de células. Los compuestos que contienen Fe (II) o Ni (II) y aquellos derivados de fenantrolinas no substituidas, tardan días para iniciar cambios letales en diluciones límites. Por otro lado

Los compuestos que contienen Cd (II) o Cu (II) y ligantes hexametilfenantrolina y aquellos de Ru (II) con tetrametilfenantrolina y ion acetilacetato, inician el daño reversible a las dos horas de contacto.

Un cierto número de quelatos metálicos prolongan la supervivencia de células, en concentraciones que son de dos a diez veces menores a las letales. En concentraciones citocídicas algunos complejos abaten el pH del medio de cultivo, mientras que otros lo incrementan.

Mediante un tratamiento repetido en una línea celular de ratones leucémicos con $[Ru(3,4,7,8-tm-fen)_2(acac)]Cl$, se obtuvo un mutante estable, el que resultó resistente a una dosis diez veces mayor que la letal para la línea paterna.

Ese mismo año, Butler y coautores¹⁰ investigan las actividades bactericidas de los clorhidratos, las sales cuaternarias y quelatos de varias fenantrolinas.

Se encontró que algunos bisquelatos metálicos con fenantrolinas sustituidas son muy lábiles, como los de Cu (II), Cd (II) Zn (II) y Mn (II), los cuales tienen un efecto letal más rápido en las bacterias estudiadas, que los trisquelatos correspondientes de Fe (II), Ni (II) y Ru (II). Los trisquelatos de Co (II) son más lentos en su acción letal, debido posiblemente a la formación de complejos de Co (III), los cuales son muy estables. Estos resultados sugieren que la reactividad cinética del quelato metálico es muy importante en la acción bactericida.

Dos años más tarde, 1972, Shulman y colaboradores¹¹ publican un estudio, que describe la acción letal de complejos con fenantrolinas, en hongos, del tipo dermatofita y Candida Albicans.

Un año después, Shulman y White¹² reportan un estudio acerca de las relaciones de estructura y actividad para una serie de complejos del tipo $[M(N-N)_3]^{+3}$ con ligantes del tipo de fenantrolinas metilsustituidas.

Tales complejos presentan acción virostática dentro de células alantoides.

Las diferencias en la estructura del compuesto, producen cambios en las propiedades como la estereoquímica, la estabilidad termodinámica, la reactividad cinética, la carga eléctrica de la esfera de coordinación, la lipofili- cidad y el potencial de oxidación - reducción del complejo; los cuales a su vez, afectan los aspectos cualitativos y cuantitativos de la actividad biológica.

1.1.3. Análisis de estructura y actividad.

A partir de los trabajos anteriormente descritos, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

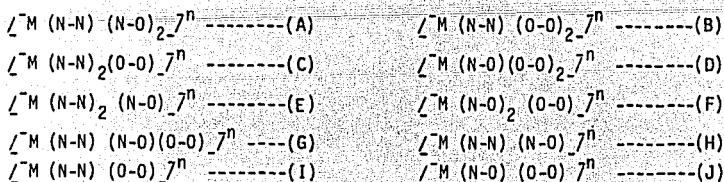
- 1) En los trabajos en donde se presenta un estudio comparativo entre las actividades biológicas de complejos, de sales cuaternarias y de clorhidratos de biperidinas y/o de fenantrolinas sustituidas, correspondientes; resultaron más activos los primeros.
- 2) Los complejos reportados presentan diferentes tipos de actividad biológica, dependiendo esto del sistema al cual se introducen.
- 3) Los sistemas biológicos empleados para estos estudios, son diversos; es decir, se emplearon cultivos de microorganismos diferentes y algunos estudios se hicieron "in vivo" y otros "in vitro" (la mayoría).
- 4) El conocimiento que se tiene acerca de los mecanismos mediante los cuales actúan estos quelatos metálicos, es aún precario.
- 5) Las propiedades de los compuestos de coordinación que hacen de éstos agentes biológicos muy activos y poderosos, posiblemente son las siguientes:
 - a) La estereoquímica. Existen evidencias de la diferencia de actividad entre los enantiómeros del $[Ru(fen)_3(CIO_4)_3]^{4-}$.
 - b) La naturaleza iónica de los compuestos de coordinación. La mayoría de los complejos que resultaron biológicamente activos, tienen esferas de coordinación catiónicas.^{5,6,7,9,y 12}
 - c) La naturaleza del centro de coordinación. Los complejos estudiados tienen como centro de coordinación a alguno de los siguientes iones: Fe (II), Mn (II), Co (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II) y Ru (II).¹⁰
 - d) La naturaleza de los ligantes. Los complejos estudiados, tienen ligantes donadores por nitrógeno, como la 1,10-fenantrolina y sus derivados o la 2,2'-biperidina y sus derivados; y/o ligantes donadores por oxígeno, como los iones acetilacetato y benzoilacetato. Los complejos que resultaron agentes biológicos más poderosos, fueron aquellos con ligantes lipofílicos, como son los derivados multialquilsustituidos de la 1,10-fenantrolina o de la 2,2'-biperidina.^{4,5,6,7,9,10,11,12}

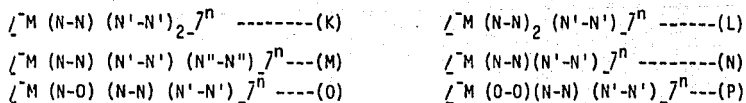
- e) La heterogeneidad del complejo. Complejos en donde se reemplazó un ligante fenantrolina por un ion acetilacetato o benzoiacetato, resultaron agentes biológicos más poderosos y quizá más específicos.^{5,6,7,9}
- f) La estabilidad termodinámica y cinética del quelato metálico. Los complejos que resultaron lábiles en las condiciones químicas que se presentan en los sistemas biológicos, resultaron agentes muy activos y poderosos.¹²
- g) Los potenciales redox de los complejos. Estos factores son importantes porque existe la sospecha de que estos compuestos interfirieran con procesos de oxidación-reducción de los sistemas biológicos.¹²

1.1.4. Proposición de un modelo de heteroquelatos metálicos con potencial actividad biológica.

Para el proyecto del cual forma parte el presente trabajo, se ha tomado en consideración el análisis reportado en la sección 1.1.3. Se ha procurado sintetizar compuestos de coordinación cuyo centro sea un catión de algún metal de transición con estado de oxidación II ó III, con ligantes quelato mezclados de los tipos N-N, N-O y O-O. En donde, M (II) o M (III) pueden ser cationes de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd o Ru. Los ligantes del tipo N-N, son aquellos como la 1,10-fenantrolina, la 2,2'-bipiridina o alguno (s) de sus polialquil o poliaril derivados. Los ligantes del tipo N-O, se refieren a algunos iones aminoacidato y finalmente los ligantes del tipo O-O, es alguno de los siguientes iones: acetilacetato, benzoiacetato u oxalato.

Los heteroquelatos metálicos con actividad biológica, deberán tener alguna de las siguientes fórmulas generales:





en donde, n puede ser 0, ± 1 , ± 2 , ± 3 , ..., según corresponda.

Algunos de los compuestos reportados en este trabajo corresponden a algunas de las anteriores fórmulas generales.

Este modelo presenta innovaciones importantes con respecto al tipo de quelatos metálicos que ya han sido probados en sistemas biológicos, las modificaciones estructurales se han hecho al considerar dos de los objetivos que se juzgan fundamentales en este proyecto. El primero está relacionado con la obtención de agentes biológicos más activos y poderosos, mientras que el segundo está enfocado a la ampliación del conocimiento que se tiene acerca de los mecanismos, mediante los cuales estos compuestos actúan en los sistemas vivos.

Las aportaciones más importantes que se hacen con este modelo, son las siguientes:

- Se incluyen compuestos cuyas esferas de coordinación son aniónicas o neutras.
- Igualmente, se introducen centros de coordinación, cuyo estado de oxidación es III.
- También, se consideran complejos con ligantes del tipo N-O y con un ligante más del tipo O-O, el ion oxalato.
- Así mismo, se ha procurado sintetizar, exclusivamente heteroquelatos.

Una de las razones que forzaron a incluir a ligantes como los iones aminoácido, es que gran parte de los seres vivos contienen millones de proteínas y éstas son biopolímeros constituidos por combinaciones lineales de unidades simples, estas unidades son los aminoácidos.¹³

Además existen estudios como el reportado por Faitelberg y Yermakova¹⁴, en el cual se describe que compuestos como el $\text{Z}^{-Mn} (\text{gli})_2 \text{Z}^n$ y el $\text{Z}^{-Mn} (\text{L-ala})_2 \text{Z}^n$ se absorben en el intestino delgado de perros.

Se puede afirmar, que los aminoácidos son ligantes presentes en la mayoría de los sistemas biológicos.

1.2. Algunas Generalidades Acerca de la Química del Cobalto.

1.2.1. Principales estados de oxidación y su estereoquímica.

En el cobalto persiste la tendencia a la disminución de la estabilidad de los estados de oxidación elevados y al incremento de la estabilidad del estado II con respecto al III. En realidad, el cobalto culmina esta tendencia con la ausencia completa de estados de oxidación superiores a IV en condiciones químicamente significativas. El estado III es relativamente estable con respecto al estado II en los hidróxidos, en el fluoruro, pero especialmente en complejos, de los cuales existe una gran cantidad. También existen algunos importantes compuestos de coordinación del Co (I), este estado de oxidación es uno de los que mayor se conocen entre los elementos de la primera serie de transición.

Los estados de oxidación y la estereoquímica se encuentran resumidos en la siguiente Tabla¹⁵.

Tabla 1-1
Estados de oxidación y estereoquímica del cobalto.

Estado de Oxidación	Número de Coordinación	Geometría	Ejemplos ¹⁵
Co (-I), d^8	4	Tetraédrico	$[Co(CO)_4]^{-1}$, $[Co(CO)_3(NO)]^{-1}$
Co (0), d^7	4	Tetraédrico (?)	$K_4[Co(CN)_4]$
Co (I), d^8	4	Tetraédrico (?)	$[Co(CN)_3CO]^{-2}$
	5	Bipirámide Trigonal	$[Co(CO)_3(PR_3)_2]^{+1}$
		Pirámide Trigonal	$[Co(R_2CS_2)_2(NO)]^{-1}$
Co (II), d^{7*}	4*	Octaédrico	$[Co(bip)_3]^{+1}$
		Tetraédrico	$[Co(CI)_4]^{-2}$, $[Co(Br)_2(PR_3)_2]^{-1}$

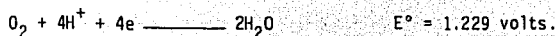
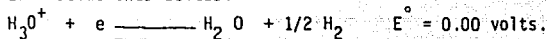
		4	Cuadrado	$[\text{Co}(\text{en})_2]^{+2}(\text{AgI}_2)_2$
		5	Bipirámide Trigonal	$[\text{Co}(\text{N-metilsalicilaldimina})_2]^{+2}$
Co (III), d^{6*}		6*	Octaédrico	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$
		4	Tetraédrico	En un 12-heteropolitugstato.
Co (IV), d^5		6*	Octaédrico	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{+1}$, $[\text{Co}(\text{F})_6]^{-3}$
		6	Octaédrico	$[\text{Co}(\text{F})_6]^{-2}$

*Estados y geometrías más comunes.

1.2.2. Potenciales de electrodo estandar en disoluciones acuosas.

El agua es un disolvente tan utilizado que a menudo se olvidan sus propiedades químicas. Además de su participación en equilibrios ácido-base el agua también tiene un papel importante en las reacciones de oxidación-reducción. Ahora se presentan estas reacciones y los potenciales de electrodo, con los que se relacionan.

En disoluciones ácidas:



En disoluciones básicas:



En la figura 1-1 puede observarse la variación de los potenciales de electrodos en función del pH, para disoluciones acuosas.

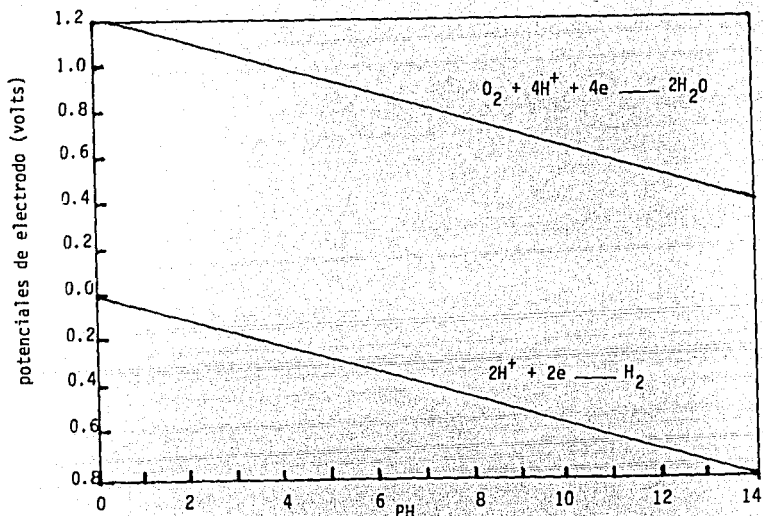
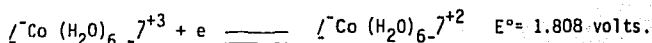


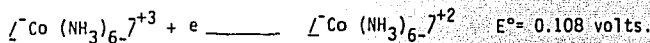
Fig. 1-1. Variación de E para el par $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$ y $O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O$ en función del pH.

A medida que disminuye la concentración de iones-hidronio, es necesario un agente reductor más energético para reducir al hidrógeno del agua a gas. Igualmente, a medida que disminuye la concentración de iones hidronio es más fácil oxidar el agua a oxígeno gas. Toda semirreacción cuyo potencial se encuentre entre las dos líneas no sufrirá interferencias de oxidación-reducción por parte del agua. Sin embargo, la especie reducida de la semirreacción será inestable frente al oxígeno gaseoso y la oxidada frente al hidrógeno gas. Estas reacciones con gases son lentas y a menudo no se verifican más que en presencia de catalizadores. Las semirreacciones en que no intervienen H_3O^+ , OH^- o agua como reactivos o productos no son afectadas por un cambio en la concentración de iones H_3O^+ .

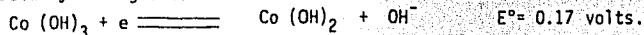
Si se estudian las propiedades químicas de sus disoluciones acuosas, el cobalto posee dos estados de oxidación importantes, el II y el III. En disoluciones acuosas que no contienen agentes complejantes y cuyo pH es ácido, la oxidación a Co (III) es desfavorable.^{15,18}



pero en presencia de agentes complejantes y con carácter básico como el NH_3 ,^{15,18} se forman complejos estables con el Co (III).



Como se observa el Co (III) es más estable en medio alcalino que en medio ácido y la siguiente semirreacción corrobora esto:



Se observará que el potencial de oxidación en disoluciones ácidas y que no contienen agentes complejantes es tan grande, que si hubiera especies Co (III) en concentración apreciable, éstos oxidarían rápidamente al agua. Por eso, las disoluciones acuosas de Co (III) no complejado tienen poca importancia. Esta relativa inestabilidad del Co (III) no complejado se pone de manifiesto por la escasez de sales simples y compuestos binarios, mientras que el Co (II) forma estos compuestos en abundancia.

Las anteriores ideas se resumen en las figuras 1-2 y 1-3.

Especie Oxidada $E^\circ(\text{volts})$ Especie reducida

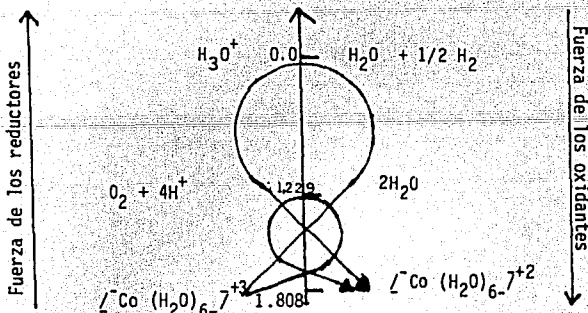
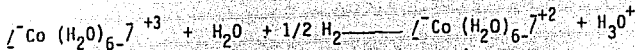


Figura 1-2. Disoluciones acuosas ácidas.



$$E^\circ_{\text{reacción}} = 0.579 \text{ volts} \therefore \Delta G^\circ_{\text{reac}} < 0.$$



$$E^\circ_{\text{reacción}} = 1.808 \text{ volts} \therefore \Delta G^\circ_{\text{reac}} < 0$$

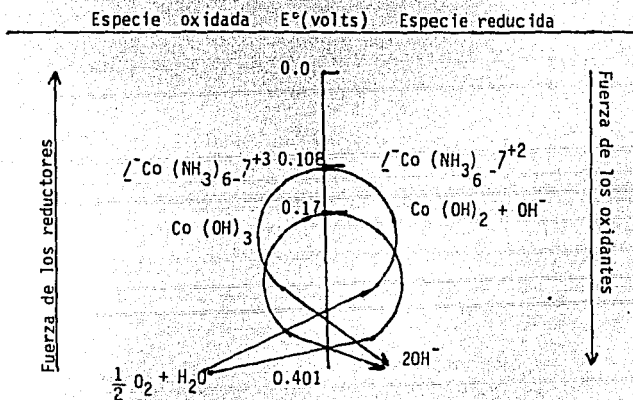
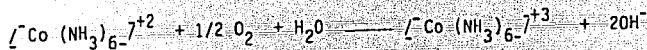


Figura 1-3. Disoluciones acuosas alcalinas.



$$E^\circ_{\text{reacción}} = 0.293 \text{ volts} \therefore \Delta G^\circ_{\text{reac}} < 0$$



$$E^\circ_{\text{reacción}} = 0.231 \text{ volts} \therefore \Delta G^\circ_{\text{reac}} < 0$$

El Co (II) forma un gran número de sales simples e hidratadas,

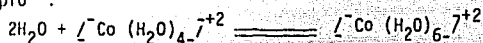
El hidróxido cobaltoso puede obtenerse a partir de álcalis fuertes y éste es un sólido azul o rosado, lo cual depende de las condiciones, pero la forma rosada es la más estable.

1.2.3. Complejos de Co (II).

El Co (II) forma una gran cantidad de compuestos de coordinación con geometrías diversas. Los más comunes son octaédricos y tetraédricos, pero existe un número significativo de complejos cuadrados y también algunos pen-coordinados.

El Co (II) forma la mayor cantidad de complejos tetraédricos con respecto a los otros metales de transición. El Co (II) es el único ion d^7 que se encuentra comunmente.

Existen otros casos en los cuales se establece un equilibrio entre especies tetracoordinadas y hexacoordinadas, con el mismo tipo de ligantes, por ejemplo ¹⁵:



Los complejos tetraédricos, $[CoX_4]^{2-}$ se forman generalmente con ligantes aniónicos y monodentados, como Cl^{-1} , Br^{-1} , I^{-1} , SCN^{-1} , N_3^{-1} y OH^{-1} .

Los complejos tetraédricos del tipo CoL_2X_2 se forman a partir de la combinación de dos ligantes aniónicos y monodentados con ligantes monodentados y neutros también se forman complejos tetraédricos con ligantes bidentados y con carga eléctrica de -1 ¹⁵.

Una característica importante de la química del Co (II) es la facilidad con que es oxidado por el oxígeno molecular en presencia de diversos ligantes que forman complejos, especialmente si contienen nitrógeno como átomo donador ^{15,16,17}.

Eventualmente, la oxidación produce complejos monoméricos de Co (III), en especial si se añade carbón activado como catalizador, pero normalmente la acción del oxígeno produce inicialmente una especie de peroxo binuclear del Co (III), debido a la inestabilidad de los intermediarios. Es probable que el primer paso involucre la coordinación del O_2 , para dar una especie transitoria de Co (IV) que después, por reacción con más Co (II) se convierta para dar el complejo binuclear de Co (III).¹⁵

1.2.4. Complejos de Co (III).

Los complejos de Co (III) son muy numerosos. Debido a que el intercambio de ligantes es lento y éstos han sido estudiados en forma extensa desde los tiempos de A. Werner y Jorgensen, de modo que una buena parte de nuestros conocimientos acerca de la isomería, forma de reaccionar y propiedades generales de los complejos octaédricos, se basan en estudios de los complejos de Co (III). Todos los complejos conocidos de Co (III) son octaédricos.

Los complejos de Co (III) y de Cr (III) son muy parecidos en muchos aspectos. Sin embargo, se conoce Co (III) tetraédrico en un heteropolitungstato.¹⁵

El Co (III) posee afinidad muy especial por los ligantes que contienen nitrógeno como átomo donador. La mayoría de los complejos contienen amoníaco o a minas, como la etilendiamina, o nitrogrupos, o grupos SCN unidos por el nitrógeno (isotiocianato), o bien iones halogenuro y moléculas de agua.¹⁵ (Ver apéndice II).

2. DISCUSION Y RESULTADOS

2.1. Introducción

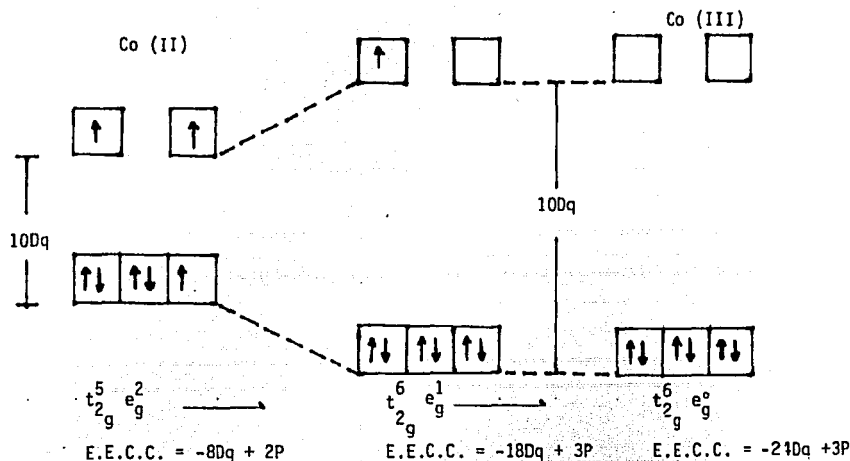
Hasta la fecha en que se escribió este trabajo no se encontraron reportes en la literatura acerca de la síntesis de heteroquelatos de Co (II), que presentaran alguna de las fórmulas que se mencionan en la sección 1.1.4. de este texto, mientras que, existen numerosos trabajos que se refieren a la preparación de quelatos Co (III) de los tipos descritos en la sección antes mencionada. (Ver apéndice II)

La primera parte de esta discusión estará destinada a las dificultades que presentan los complejos de Co (II), durante su preparación.

Uno de los problemas importantes que aparece cuando se intentan obtener compuestos de coordinación de Co (II) que contienen ligantes donadores de nitrógeno, en soluciones acuosas a presión ambiente, es la oxidación del cobalto, del estado II al III.¹⁷ Eventualmente, la oxidación produce complejos normales de Co (III), pero comúnmente la acción del oxígeno molecular atmosférico disuelto en agua, produce una especie peroxo binuclear de Co (III), esto ya fue reseñado en la sección 1.2.3. Sin embargo, aquí se expone un argumento teórico, interesante que propone J. Huheey¹⁸ para explicar algunos valores de potenciales de oxidación de varios complejos de Co (II); tal explicación se apoya en la Teoría del Campo Cristalino (T.C.C.).

Huheey sugiere que la oxidación ocurre en dos etapas, la primera empieza con un rearrreglo de electrones, del estado de alto espín ($t_{2g}^5 e_g^2$) al

de bajo espín ($t_{2g}^6 e_g^1$) y la segunda etapa consiste en el desprendimiento del séptimo electrón, para producir Co (III) :



Esto, no implica que la reacción ocurra de esta forma, pero puede considerarse desde el punto de vista termodinámico como la suma de esta secuencia hipotética. El primer paso involucra el apareamiento de electrones y la energía de apareamiento (P), será contrarrestada parcialmente, por la energía de estabilización del campo cristalino (E.E.C.C.), extra, de la configuración de bajo espín, ($-8Dq$ Vs. $-18Dq$). El intenso campo cristalino generado por los ligandos, favorece a este paso. La segunda etapa se refiere al desprendimiento del electrón que se encuentra en uno de los orbitales e_g . Este paso es de carácter endotérmico debido a la gran energía de ionización del Co (II) , pero la E.E.C.C., favorece la ionización ($-24Dq$ vs. $-18Dq$). a mayor intensidad del campo cristalino, mayor es el valor de Dq .

Huheey aclara que la E.E.C.C., es sólo uno de los numerosos factores que afectan a los valores de los potenciales de oxidación y en particular menciona a los efectos entrópicos asociados con la formación de anillos quelato. Al respecto P. Rock ha demostrado como ambos efectos, la entropía y la estabilización a partir del campo ligante, pueden correlacionarse con el conocimiento de los valores de los potenciales estandar para los sistemas Co (II)/Co (III) y Fe (II) / Fe (III).¹⁹

En la argumentación anterior, no se ha considerado la presencia de oxígeno molecular, sin embargo, en la formación de especies binucleares de Co (III), es probable que el O₂ actúe como un ligante de campo fuerte.

Con el objeto de prevenir una oxidación en la preparación de complejos de Co (II), con ligantes quelato donadores de nitrógeno, en el presente trabajo, se utilizaron disoluciones de reactivos desgasificados y el mezclado de las mismas se realizó en atmósfera de nitrógeno.

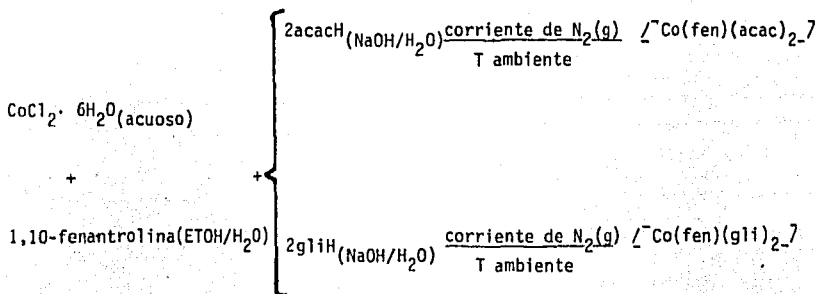
Por otro lado, las síntesis de quelatos de Co (III) a partir de Na [Co (acac)₂ (NO₂)₂]⁻ no ofrecieron grandes dificultades, en gran medida, por que se utilizaron rutas de preparación ya reportadas^{22,25} para quelatos análogos y a los cuales se les hicieron modificaciones, (veáse la sección 2.2.3). Los productos obtenidos en las reacciones de K₃ [Co (ox)₃]⁻ · 3H₂O con bato-fenantrolina y neocuprina, resultaron inesperados, puesto que, para su preparación se utilizó un método ya reportado,²¹ mediante el cual se obtienen heteroquelatos monoméricos de Co (III) y los resultados de la caracterización sugieren estructuras díméricas, (veáse las secciones 2.2.2., 2.3.3. y 2.3.4.).

2.2. Rutas de Síntesis.

2.2.1. Reacciones con CoCl₂ · 6H₂O.

Mediante esta ruta no se prepararon los siguientes heteroquelatos: [Co (fen) (acac)₂]⁻ y [Co (fen) (gli)₂]⁻ que corresponden a las fórmulas generales B y A, respectivamente, que aparecen en la sección 1.1.4. A continuación se muestra esquemáticamente la vía de síntesis:

Ruta de Síntesis I

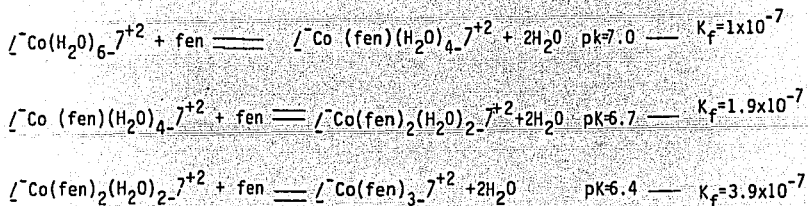


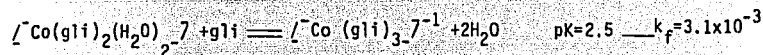
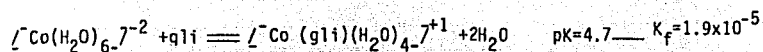
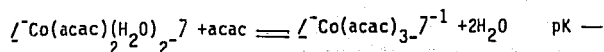
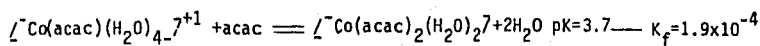
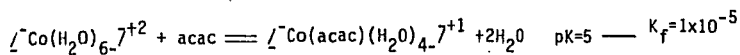
NOTA: Todas las disoluciones fueron previamente desgasificadas en línea de vacío.

Según el esquema se puede apreciar que se ha propuesto que sea la 1,10-fenantrolina el ligante que primero debe introducirse a la esfera de coordinación, se aconseja que la adición de la 1,10-fenantrolina se haga gota a gota, y con agitación vigorosa, con el objeto de favorecer la formación de la especie $[\text{Co}(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ en el seno de la solución.

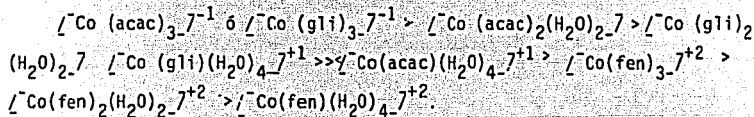
Para tratar de fundamentar este procedimiento es necesario considerar los valores de las constantes de formación de algunos complejos de Co (II), estos datos aparecen en la siguiente tabla:

Tabla 2-1. Valores de pK de formación de algunos complejos de Co (II), T = 30°C²⁰





A partir de los datos tabulados, se pudo concluir que el ion $\text{[Co(fen)(H}_2\text{O)}_4\text{]}^{+2}$ era la materia prima conveniente, por ser termodinámicamente menos estable que las otras especies complejas que aparecen en la Tabla; el orden decreciente de estabilidad es:

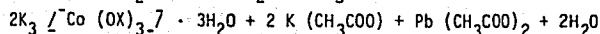
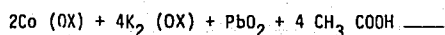
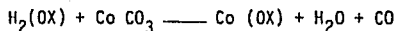


Si se escogiera como materia prima a alguna de las otras especies complejas, resultaría difícil introducir otro tipo de ligante bidentado a la esfera de coordinación. Para favorecer la formación del ion $\text{[Co(fen)(H}_2\text{O)}_4\text{]}^{+2}$ fue necesario gotear disoluciones muy poco concentradas de 1,10-fenantrolina en etanol acuoso, en disoluciones muy concentradas de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con agitación muy vigorosa.

La razón de adicionar hidróxido de sodio a la acetilacetona y a la glicina, es con el fin de obtener en solución a las especies iónicas acetilacetonato y glicinato.

2.2.2. Reacciones con $K_3 \text{ } \overset{-}{\text{C}}\text{o} (\text{Ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

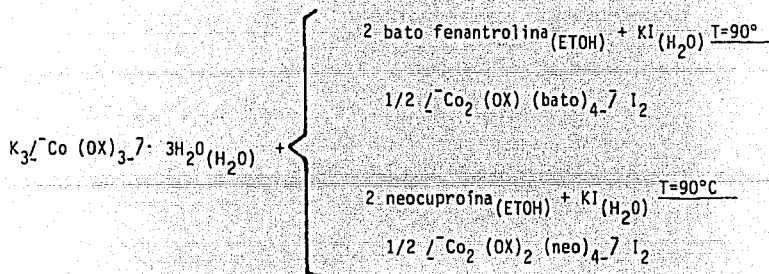
Para la preparación de heteroquelatos de Co (III) del tipo $\overset{-}{\text{C}}\text{o} (\text{O}-\text{O}) (\text{N}-\text{N})_2$, se escogió el método elaborado por Broomhead y colaboradores, quienes utilizaron como ligante del tipo O-O al ion oxalato y como ligantes N-N a la 2,2'-bipiridina y a la 1,10-fenantrolina. La materia prima que se utiliza en esta ruta es el $K_3 \text{ } \overset{-}{\text{C}}\text{o} (\text{Ox})_3$, cuya síntesis fue reportada por Bailar y Jones²² y a continuación se presenta de manera general:



El tris (oxalato) cobaltato (III) de potasio trihidratado recién preparado, se utilizó como punto de partida para intentar obtener compuestos de los arriba mencionados. Sin embargo, al considerar los resultados de las pruebas de caracterización que se realizaron a los productos aislados, éstos sugieren que se trata de especies complejas con estructuras diméricas. (Ver las secciones 2.3.3. y 2.3.4.).

La ruta de la síntesis es la siguiente:

Ruta de Síntesis II

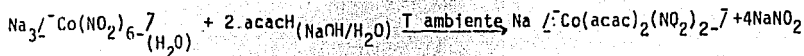


A partir del esquema anterior, se pueden hacer dos observaciones importantes acerca de la estructura del heteroquelato que contiene batofenantrolina

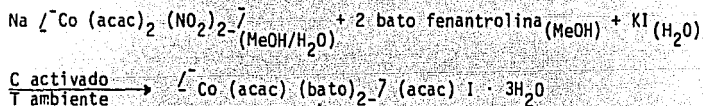
na. La estructura que se propone, sólo tiene un ion oxalato como ligante puente y los centros de coordinación se redujeron de Co (III) a Co (II). (Ver la sección 2.3.3.).

2.2.3. Reacciones con $\text{Na} \left[\text{Co} (\text{acac})_2 (\text{NO}_2)_2 \right]^-$

Aquí se presentan dos rutas de síntesis que utilizan como materia prima al $\text{Na} \left[\text{Co} (\text{acac})_2 (\text{NO}_2)_2 \right]^-$, el cual fue preparado por primera vez por L. Boucher,²³ del siguiente modo:



El dinitrobis(acetilacetato) cobaltato (III) de sodio recién obtenido, se utilizó como reactivo en la síntesis del $\left[\text{Co} (\text{acac}) (\text{bato})_2 \right]^- (\text{acac}) \text{I} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y del $\left[\text{Co} (\text{acac})_2 (\text{L-isoleu}) \right]^- \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, que corresponden a las fórmulas generales E y D, respectivamente, de la sección 1.1.4. Para la preparación del heteroquelato tipo E, se empleó la ruta de síntesis reportada por York y colaboradores²⁴ y por Archer y Cotsoradis²⁵, la cual se muestra a continuación:



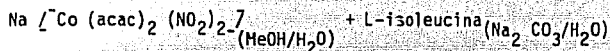
Ruta de síntesis III.

El carbón activado cumple las funciones de catalizador y de medio en donde se ocluyen los iones nitrito, debido a la gran superficie porosa que ofrece. La temperatura tiene gran importancia, puesto que, a temperaturas superiores a los 40°C, comienza la formación del $\left[\text{Co} (\text{acac})_3 \right]^-$, que es un producto verde, sumamente estable.

Se debe mencionar que la obtención del $\left[\text{Co} (\text{acac}) (\text{bato})_2 \right]^- (\text{acac}) \text{I} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, resultó inesperada, porque inicialmente se pensó en sintetizar al

$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bato})]^-$, prejuiciados por el tipo de productos que York y Archer obtuvieron de fórmula general $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{N-N})]^+$. Sin embargo, Laurie²⁶ y Boucher²⁷ prepararon complejos de Co (III) con fórmulas $[\text{Co}(\text{acac})(\text{N-O})_2]^-$ y $[\text{Co}(\text{acac})(\text{pi})_4]^{+2}$, a partir de $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]^-$ y en condiciones de reacción muy semejantes a las de la ruta de síntesis III. Este resultado experimental posiblemente pueda explicarse a la luz de la teoría del campo cristalino, en función de la mayor energía de desdoblamiento de los orbitales "3d", que producen los ligantes aminoacido y fenantrolinas substituidas, con respecto a la que produce el ion acetilacetato. Debe recordarse que los compuestos de coordinación de Co (III)¹⁸ de bajo espín, son muy estables, debido a la gran energía de estabilización de campo cristalino que poseen.

Para el $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{L-isoleu})]^- \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, se utilizó la ruta de síntesis propuesta por Laurie²⁶, la cual se muestra a continuación:



Ruta de síntesis IV.

Este método de preparación difiere del anterior en dos aspectos, el primero se relaciona con la manera en que se activa el aminoácido.

La formación de la especie L-isoleucinato se realiza con Na_2CO_3 , el que libera al protón de la función carboxilo del aminoácido y genera ácido carbónico gaseoso. La segunda diferencia es el proceso de purificación que se sigue y el cual se basa en extracciones sucesivas con cloroformo.

2.3. Productos Obtenidos

2.3.1. $[\text{Co}(\text{fen})(\text{acac})_2]^-$.

Este compuesto se obtuvo por la ruta de síntesis I y es un polvo de color anaranjado. El punto de descomposición del producto es 213°C.

El análisis elemental concuerda con la siguiente fórmula empírica:

$\text{Co C}_{22} \text{H}_{22} \text{O}_4 \text{N}_2$. (Ver parte experimental).

La conductividad eléctrica molar en metanol, corresponde a la de un compuesto no iónico ($\approx 15.38 \text{ mho mol}^{-1} \text{ cm}^2$), como era lo esperado.²⁸

El momento magnético efectivo, corregido es de 4.15 M.B. y corresponde a una figuración electrónica $t_{2g}^5 e_g^2$ (alto espín).^{29,30}

Cabe aclarar que el valor del momento magnético es ligeramente bajo, con respecto al observado en otros compuestos de Co (II), ($\mu_{\text{obs}}^{2ff} = 4.7\text{-}5.2$), es

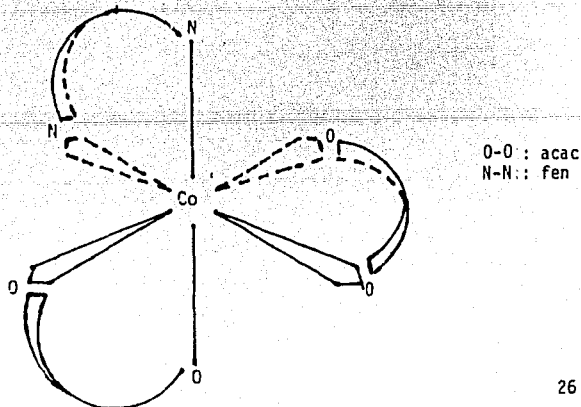
to probablemente se debe a la presencia de cloruro de sodio en trazas.

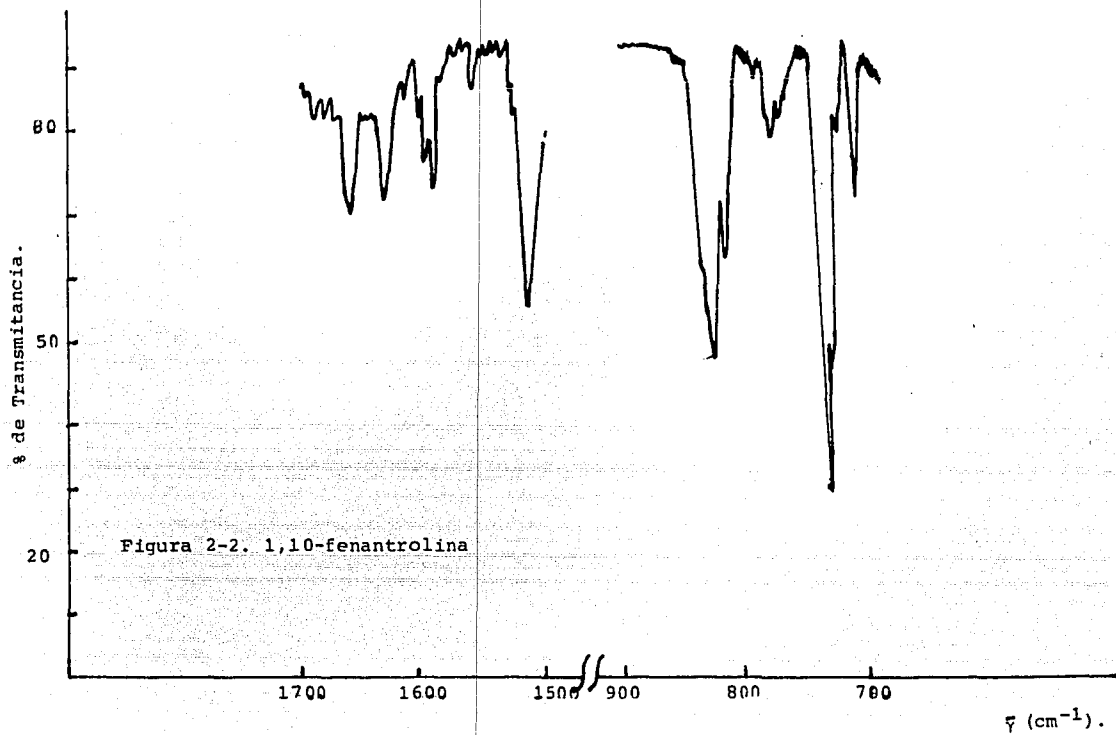
Esta sustancia es muy soluble en MeOH, ETOH, $(\text{Et})_2\text{O}$, acetona, CH_2Cl_2 , CHCl_3 y CCl_4 .

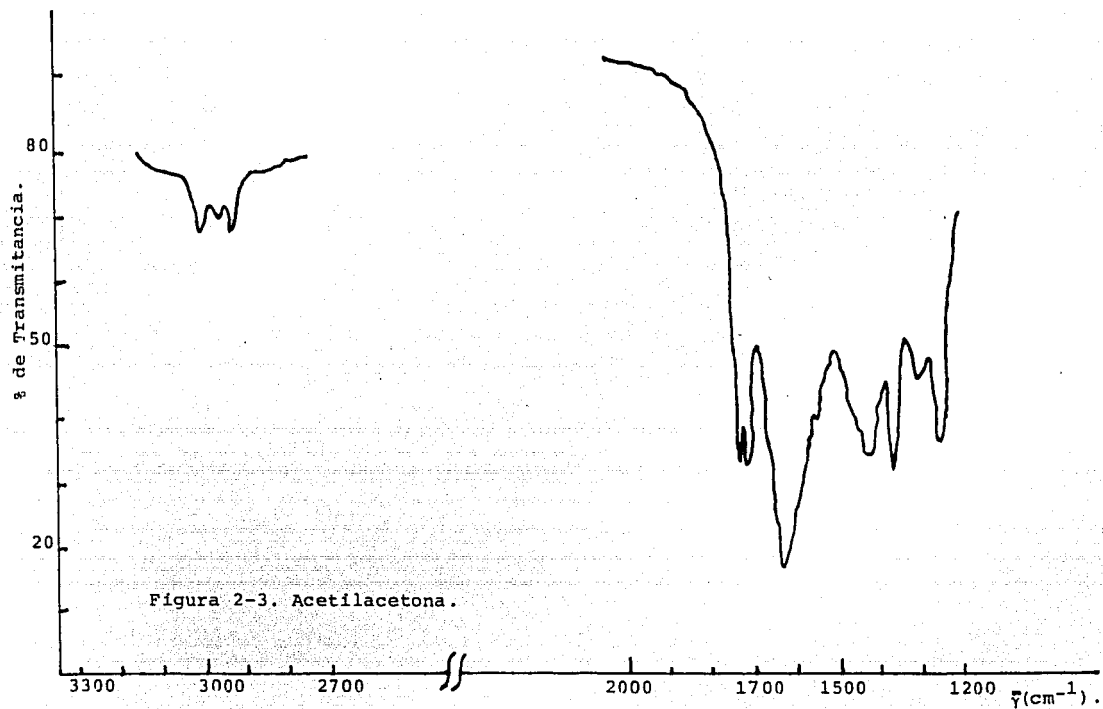
El espectro infrarrojo de este heteroquelato presenta bandas correspondientes a la fenantrolina coordinada en 852 y 733 cm^{-1} y las debidas al ion acetilacetonato coordinado, se encuentran en 1590, 1580, 1510 y 402 cm^{-1} (ver tabla 2-2 y figuras 2-1, 2-2, 2-3 y 2-4).

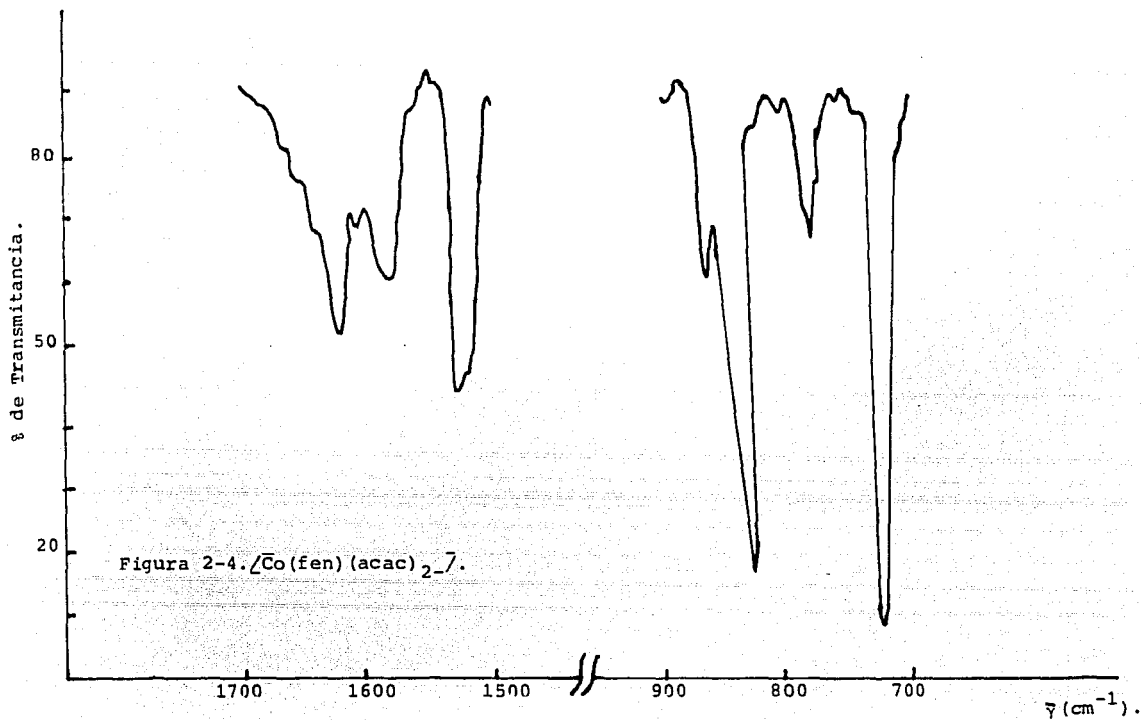
Con base en lo anteriormente expuesto, se propone una estructura del siguiente tipo:

Figura 2-1









2.3.2. [Co (fen) (gli)₂]

Este compuesto es un polvo color rosa salmón, con punto de descomposición igual a 230°C. Resultó ser muy soluble en MeOH y DMSO, también se disuelve en agua y ETOH. El producto fue preparado mediante la ruta de síntesis 1.

En análisis elemental encontrado corresponde a la siguiente fórmula mínima: $\text{Co C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$.

La conductividad eléctrica molar en metanol, corresponde a la de un compuesto no iónico, ($\Lambda = 9.98 \text{ mho mol}^{-1} \text{ cm}^2$), como se esperaba.

El momento magnético efectivo corregido de esta sustancia, es igual a 4.76 M.B., que corresponde a la configuración electrónica $t^5 e_g^2$ (alto espín).

El espectro infrarrojo de este compuesto presenta bandas correspondientes a la fenantrolina coordinada en 845 y 715 cm^{-1} y para el ion glicinato coordinado se ubican en 1655 , 1622 y 500 cm^{-1} (ver tabla 2-2 y figuras 2-5, 2-2, 2-6 y 2-7).

Con fundamento en lo anterior nos atrevemos a sugerir las estructuras que aparecen en la figura 2-3; pero sólo un estudio de espectroscopías infrarrojo y Raman y obviamente Rayos X, eliminarían a dos de los siguientes isómeros:

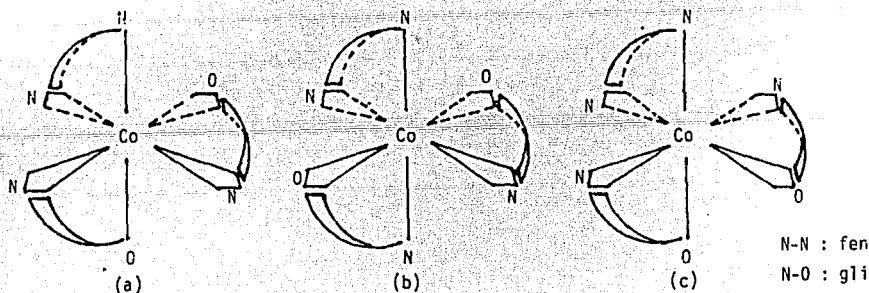
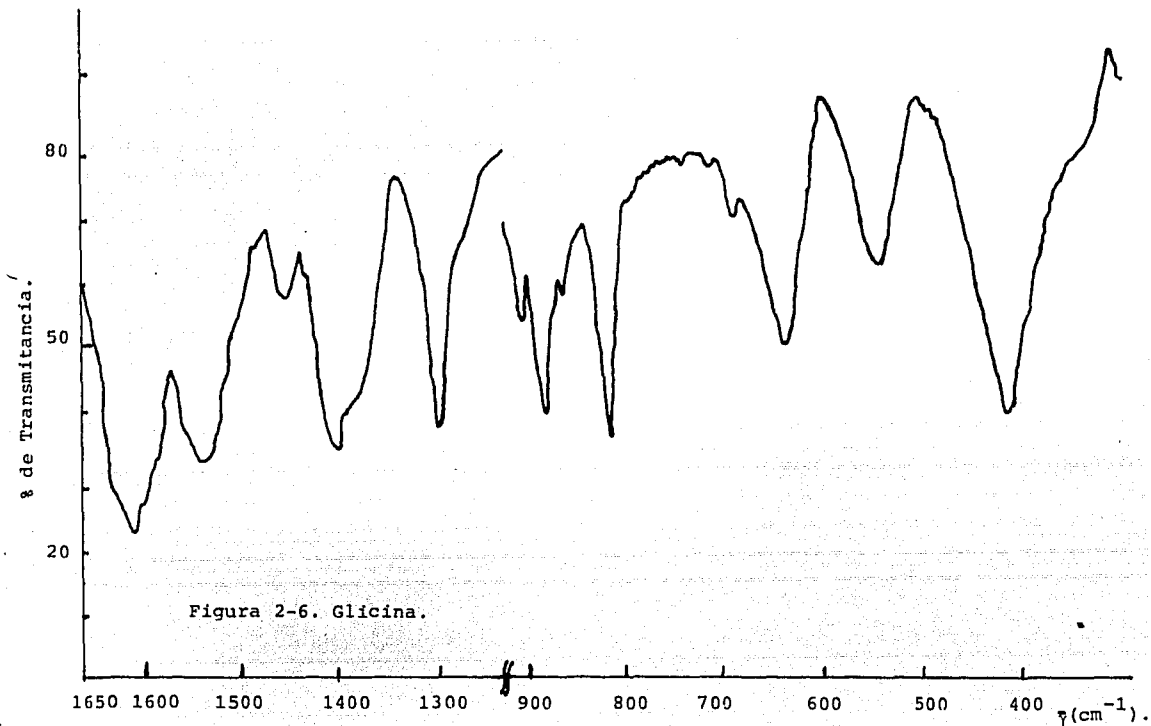
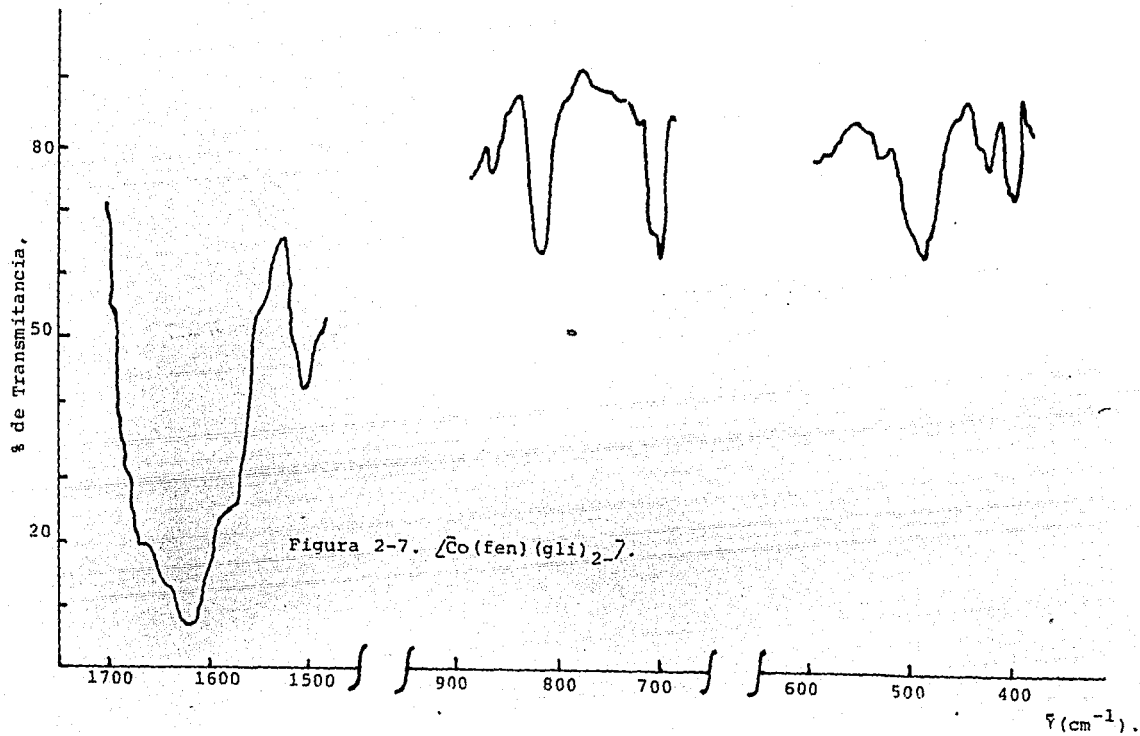


Figura 2-5.





2.3.3. $[\text{Co}_2(\text{OX})_4] \text{I}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$.

Esta sustancia es un polvo de color amarillo, cuyo punto de descomposición es 223°C. Es soluble en MeOH, ETOH, CH_2Cl_2 , CHCl_3 y DMSO, pero insoluble en agua.

El análisis elemental es consistente con la siguiente fórmula empírica: $\text{Co}_2 \text{C}_{98} \text{H}_{66.8} \text{N}_8 \text{O}_{5.4} \text{I}_2$, la que corresponde a una estructura dimérica.

La conductividad eléctrica molar en metanol, corresponde a la de un compuesto no iónico: $\Lambda = 25.37 \text{ mhos mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

El momento magnético efectivo corregido de este compuesto, es igual a 4.39 M.B., que corresponde a una configuración electrónica: $t_{2g}^5 e_g^2$, es decir,

posiblemente se trata de un complejo de Co (II) de alto espín.

El espectro infrarrojo de esta sustancia presenta bandas correspondientes a la batofenantrolina coordinada en; 3028, 3011, 1610, 1562, 1520, 765, 740, 702 y 545 cm^{-1} y las correspondientes al ion oxalato aparecen en: 1740 y 1715 cm^{-1} (ver tabla 2-2 y figuras 2-8, 2-9, 2-10, 2-11 y 2-12).

La prueba con nitrato de plata para la determinación de yoduros que se encuentran fuera de la esfera de coordinación, resultó positiva.

Con los anteriores elementos de juicio se puede iniciar una discusión acerca de la estructura dimérica que se propone, cuyos centros de coordinación posiblemente fueron reducidos de Co (III) a Co (II), por el ligante oxalato tetradentado. Como punto de partida conviene aclarar que los argumentos que aquí se vierten no son concluyentes y que las determinaciones experimentales de la estructura cristalina por difracción de rayos X y del peso molecular, confirmarían o derribarían la hipótesis que aquí se presenta.

Igualmente, resulta importante recordar que mediante el plan de síntesis II se esperaba obtener compuestos monoméricos de Co (III).

Algunos compuestos de coordinación de metales de transición binucleares que contienen al ligante oxalato tetradentado puente se conocen desde hace varios años. El primer análisis estructural completo de una molécula que contiene al oxalato tetradentado puente fue el del mineral llamado humboltina, $\text{Fe}(\text{OX}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en 1975³¹. Los átomos de hierro están unidos por ligantes oxalato tetradentados puente planos, formando cadenas poliméricas planas con dos moléculas de agua que completan el octaédro alrededor de cada átomo de hierro.

Igualmente, se conocen las estructuras cristalinas y moleculares de $[\text{Ru}(\text{pi})_4(\text{OX})\text{Ru}(\text{pi})_4]^{32}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OX})^{33}$ y del $\text{Ti}_2(\text{OX})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}^{34}$, los cuales contienen al ion oxalato tetradentado. Complejos que contienen ion oxalato tetradentado han sido reportados con otros metales de transición, entre ellos $\text{Co}(\text{II})^{35,36}$.

Todo parece indicar que el ion oxalato es el causante de la reducción de los centros de coordinación y que existe un par electrónico deslocalizado a lo largo de la estructura del oxalato.

La causa de que en el $[\text{Co}_2(\text{OX})(\text{bato})_4]^{+2}$ se encuentre un ion oxalato tetradentado puente, puede ser impedimento estérico de la batofenantrolina.

Finalmente, considerando conjuntamente que el compuesto es insoluble en agua y que existen iones yoduro fuera de la esfera de coordinación, se puede pensar que esta sustancia tiene una estructura cristalina iónica, cuya energía iónica de red cristalina (U_0) tiene un valor muy negativo y es por esto, que tiende a permanecer como sólido en agua.

El valor de la conductividad eléctrica molar en disolución metanólica se puede explicar con base en la reducida movilidad de los iones presentes en la disolución.

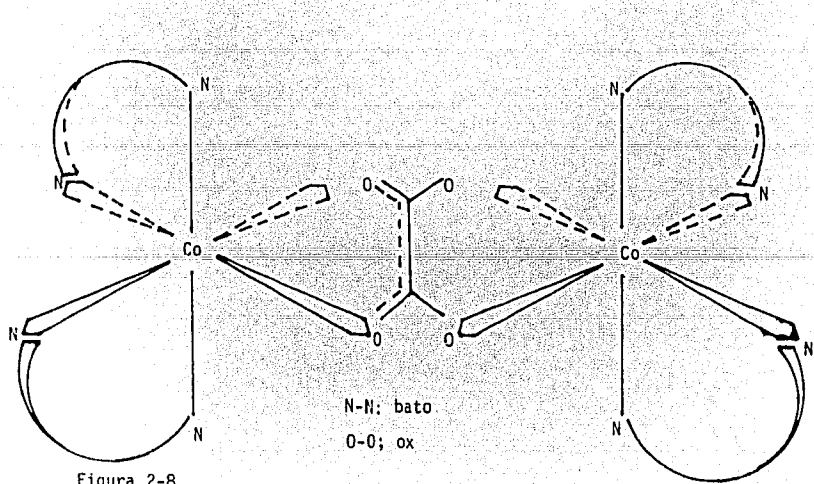
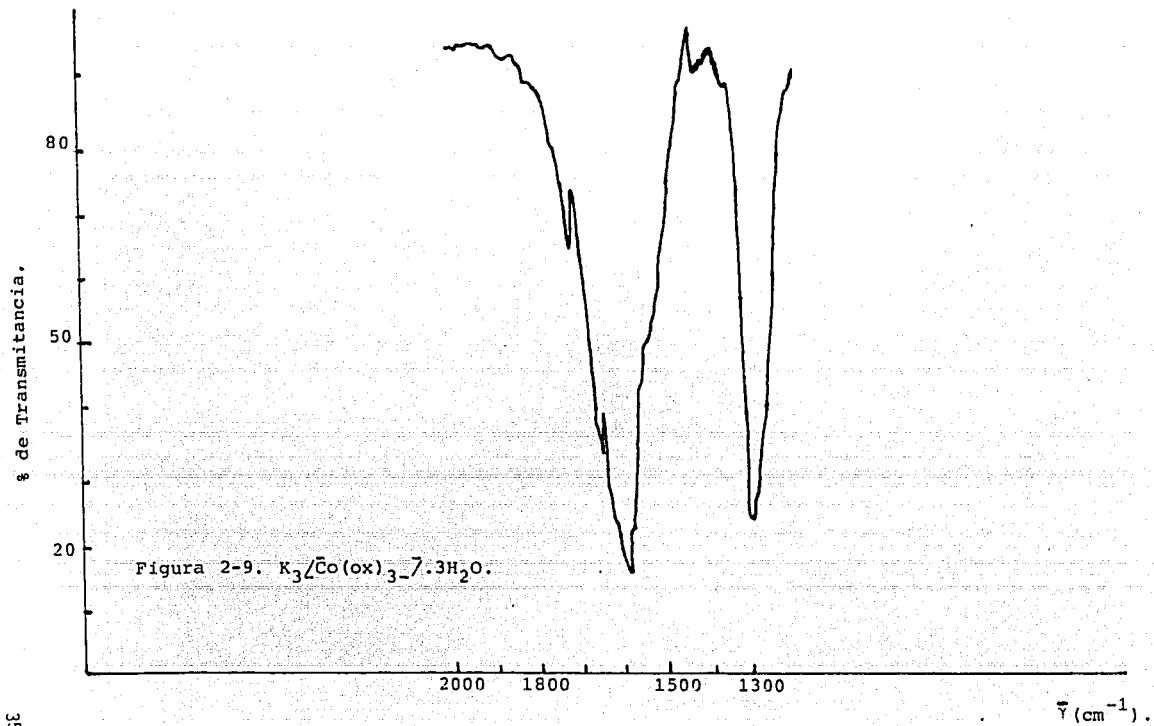
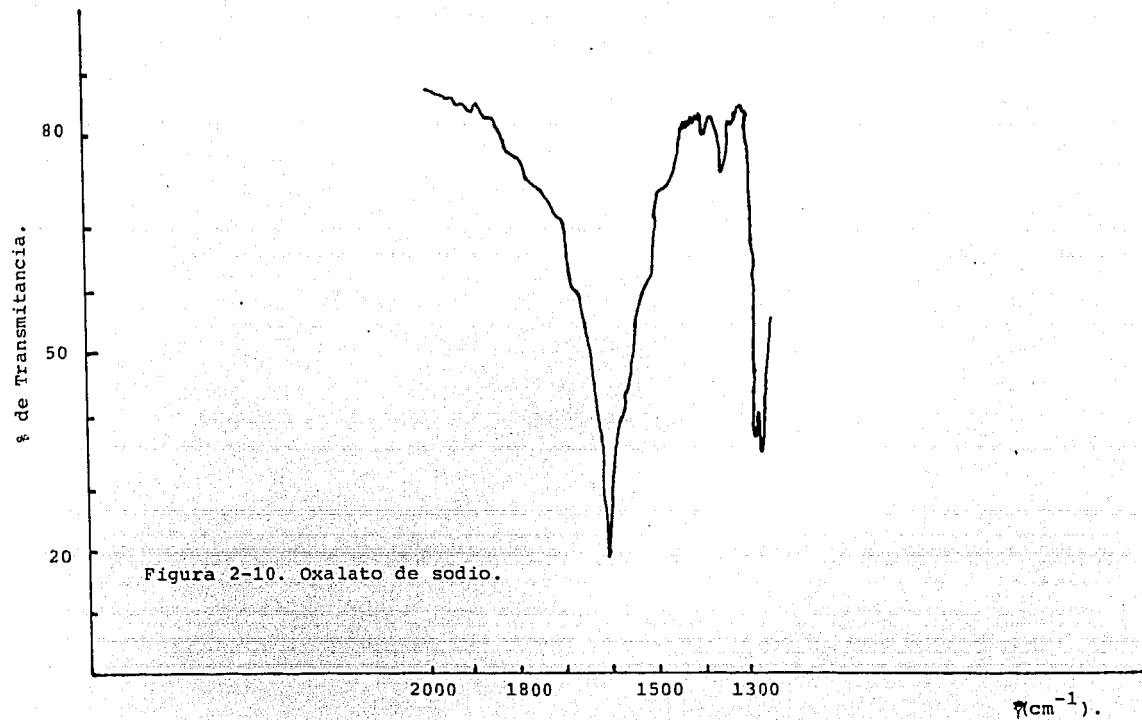
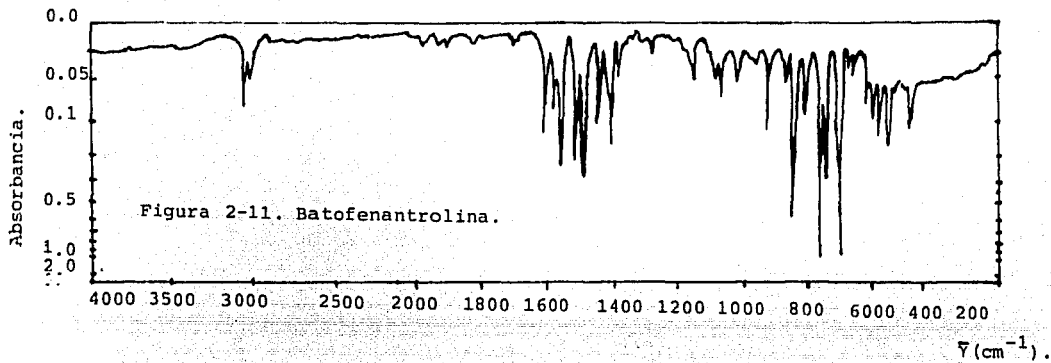
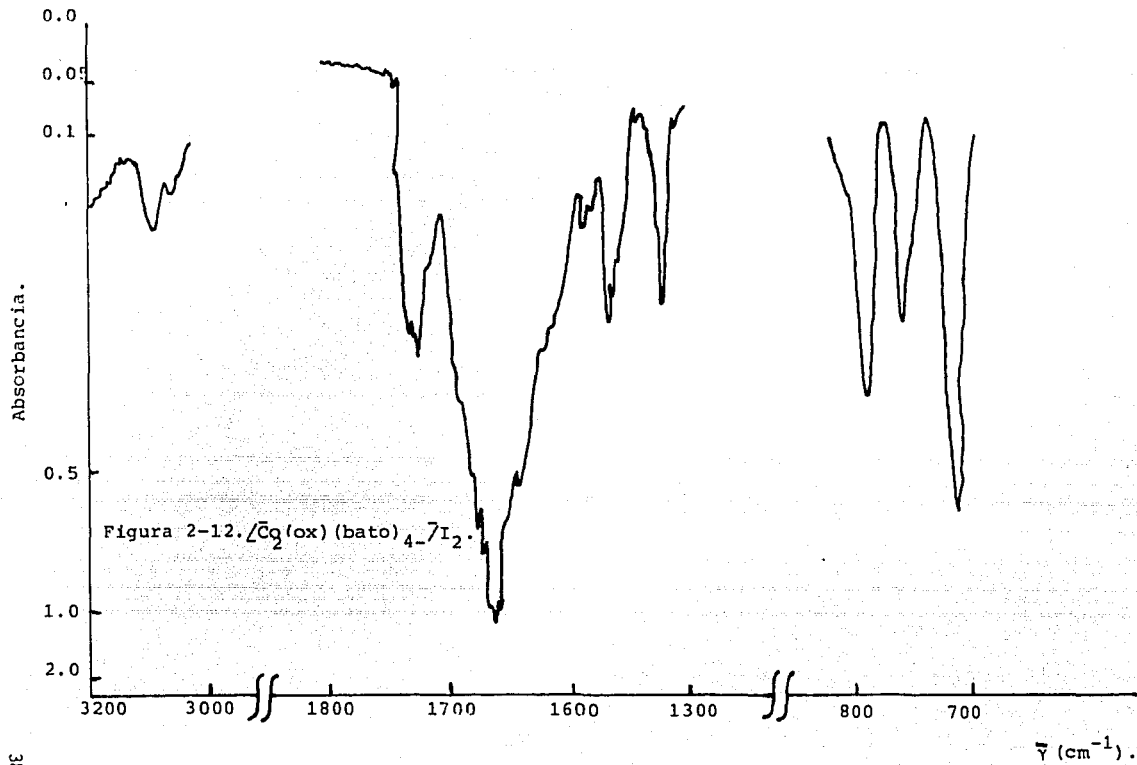


Figura 2-8.









2.3.4. $[\text{Co}_2(\text{OX})_2(\text{neo})_4] \cdot \text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El aspecto de este producto es de pequeñas hojuelas de color rosa pálido nacarado, comienza a fundir con descomposición en 230°C. Es insoluble en H_2O , MeOH, ETOH, $(\text{ET})_2\text{O}$, acetona, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 y débilmente soluble en DMSO.

En análisis elemental encontrado corresponde a la siguiente fórmula empírica: $\text{Co}_2 \text{C}_{60} \text{H}_{52} \text{O}_{10} \text{N}_8 \text{I}_2$, la que a su vez guía una estructura dimérica.

La conductividad eléctrica molar de esta sustancia no se pudo determinar porque este producto es insoluble en los disolventes arriba mencionados y en mezclas de los mismos.

El momento magnético efectivo corregido de este compuesto no se pudo determinar por el método de la balanza de Gouy, por falta de muestra. Es necesario aclarar que se preparó el producto tres veces más, lo cual indica que el rendimiento de la reacción es bajo.

El método de Evans no se puede aplicar debido a la insolubilidad de este producto en CHCl_3 .

El espectro infrarrojo de este compuesto presenta bandas correspondientes a la neocuproína coordinada en: 849, 789, 722 y 540 cm^{-1} y las que corresponden al ion oxalato coordinado están ubicadas en: 1627 y 1609 cm^{-1} . (Ver tabla 2-2 y figuras 2-13, 2-9, 2-10, 2-14 y 2-15).

Es evidente que la caracterización de este producto no se ha completado y que hacen falta evidencias experimentales para confirmar la estructura que se propone. El peso molecular se puede determinar por medio de la técnica conocida como crioscopia y la estructura cristalina de dicha sustancia se puede obtener a partir de un patrón de difracción de rayos X. Igualmente, un estudio más detallado de espectroscopia infrarroja puede proporcionar información acerca de su estructura.

Sin embargo, se debe salvar el principal obstáculo para caracterizar a este complejo, que es la notable insolubilidad del mismo en disolventes comunes.

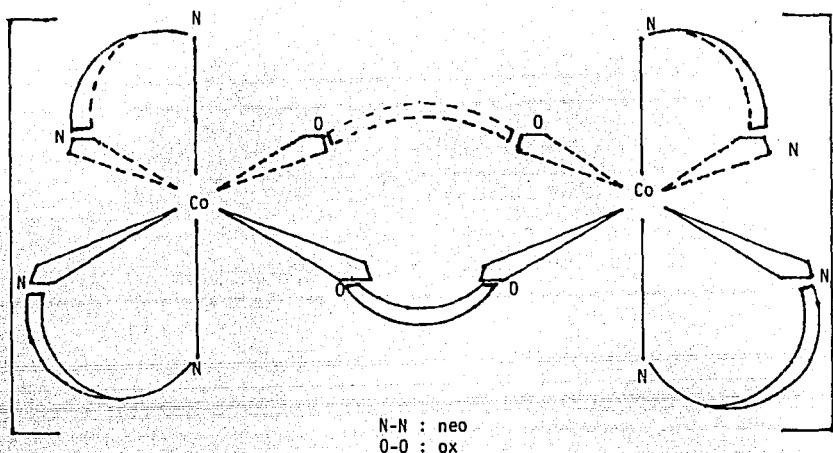


Figura 2-13.

2.3.5. $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bato})_2](\text{acac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Este producto es un polvo de color café-dorado, que comienza a fundir a la temperatura de 240°C . La fórmula empírica que se obtuvo a partir del análisis elemental es: $\text{Co C}_{58} \text{H}_{50} \text{N}_4 \text{O}_6 \text{I}$.

Esta sustancia es muy soluble en $(\text{Et})_2\text{O}$, acetona, CHCl_3 y DMSO, también se disuelve en ETOH y MeOH.

La conductividad eléctrica molar en metanol corresponde a la de un compuesto iónico $\Delta = 99.24 \text{ mhos mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

El valor del momento magnético efectivo corregido que se tiene para este compuesto es 3,77 M.B., el cuál es bajo con respecto a los reportados para la configuración electrónica $t_2^4 e_g^2$, 4.2-5 M.B..

2.3.4. $[\text{Co}_2(\text{OX})_2(\text{neo})_4] \text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El aspecto de este producto es de pequeñas hojuelas de color rosa pálido nacarado, comienza a fundir con descomposición en 230°C. Es insoluble en H_2O , MeOH , EtOH , $(\text{Et})_2\text{O}$, acetona, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 y débilmente soluble en DMSO.

En análisis elemental encontrado corresponde a la siguiente fórmula empírica: $\text{Co}_2 \text{C}_{60} \text{H}_{52} \text{O}_{10} \text{N}_8 \text{I}_2$, la que a su vez guía una estructura dimérica.

La conductividad eléctrica molar de esta substancia no se pudo determinar porque este producto es insoluble en los disolventes arriba mencionados y en mezclas de los mismos.

El momento magnético efectivo corregido de este compuesto no se pudo determinar por el método de la balanza de Gouy, por falta de muestra. Es necesario aclarar que se preparó el producto tres veces más, lo cual indica que el rendimiento de la reacción es bajo.

El método de Evans no se puede aplicar debido a la insolubilidad de este producto en CHCl_3 .

El espectro infrarrojo de este compuesto presenta bandas correspondientes a la neocuproína coordinada en: 849, 789, 722 y 540 cm^{-1} y las que corresponden al ion oxalato coordinado están ubicadas en: 1627 y 1609 cm^{-1} . (Ver tabla 2-2 y figuras 2-13, 2-9, 2-10, 2-14 y 2-15).

Es evidente que la caracterización de este producto no se ha completado y que hacen falta evidencias experimentales para confirmar la estructura que se propone. El peso molecular se puede determinar por medio de la técnica conocida como crioscopia y la estructura cristalina de dicha substancia se puede obtener a partir de un patrón de difracción de rayos X. Igualmente, un estudio más a detallado de espectroscopia infrarroja puede proporcionar información acerca de su estructura.

Sin embargo, se debe salvar el principal obstáculo para caracterizar a este complejo, que es la notable insolubilidad del mismo en disolventes comunes.

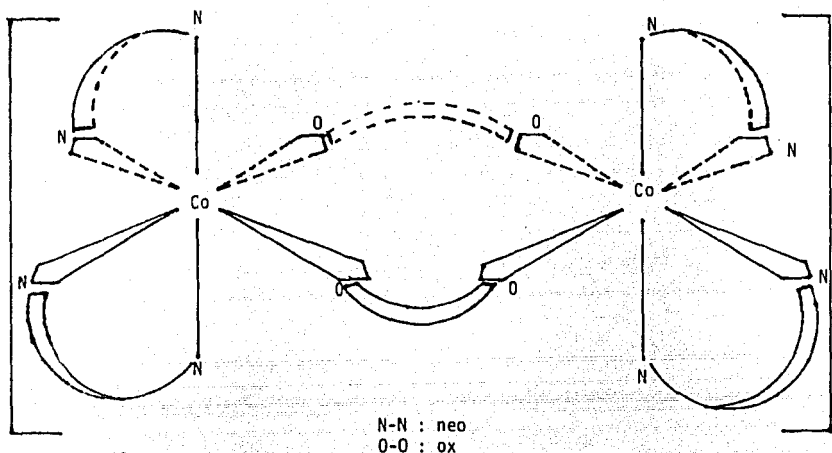


Figura 2-13.

2.3.5. $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bato})_2](\text{acac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Este producto es un polvo de color café-dorado, que comienza a fundir a la temperatura de 240°C . La fórmula empírica que se obtuvo a partir del análisis elemental es: $\text{Co}_{58} \text{H}_{50} \text{N}_4 \text{O}_6 \text{I}$.

Esta sustancia es muy soluble en $(\text{Et})_2\text{O}$, acetona, CHCl_3 y DMSO, también se disuelve en ETOH y MeOH.

La conductividad eléctrica molar en metanol corresponde a la de un compuesto iónico $\Delta = 99.24 \text{ mhos mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

El valor del momento magnético efectivo corregido que se tiene para este compuesto es 3,77 M.B., el cual es bajo con respecto a los reportados para la configuración electrónica $t_{2g}^4 e_g^2$, 4.2-5 M.B..

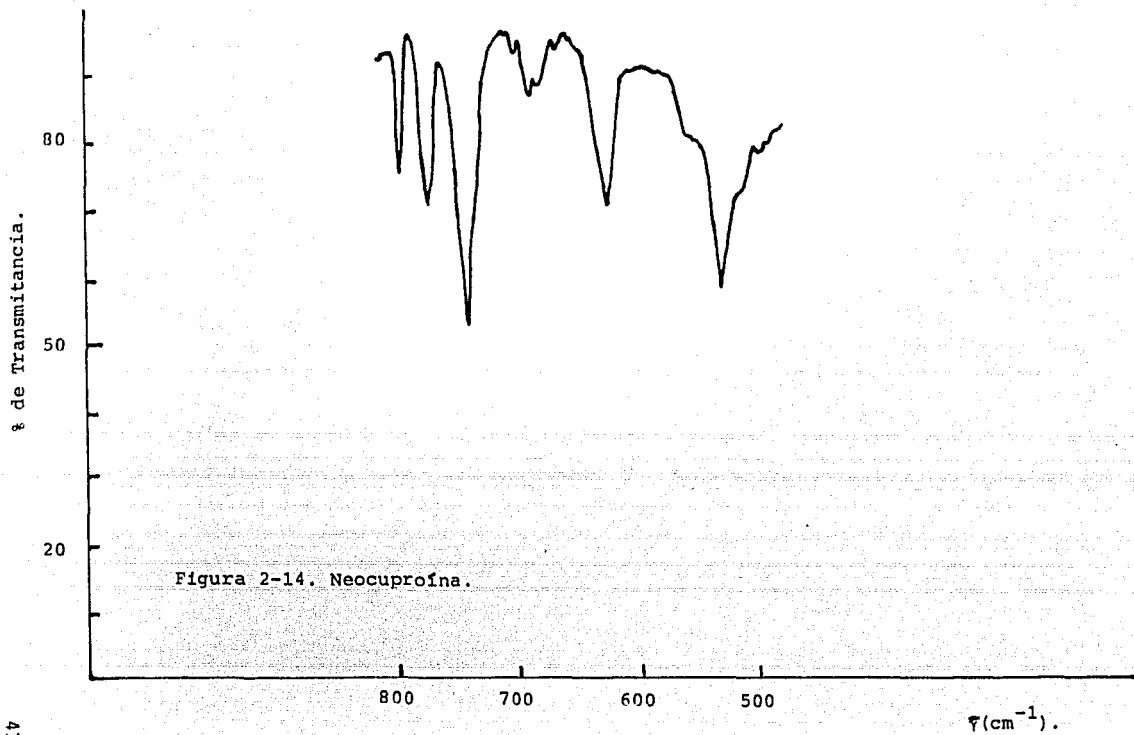
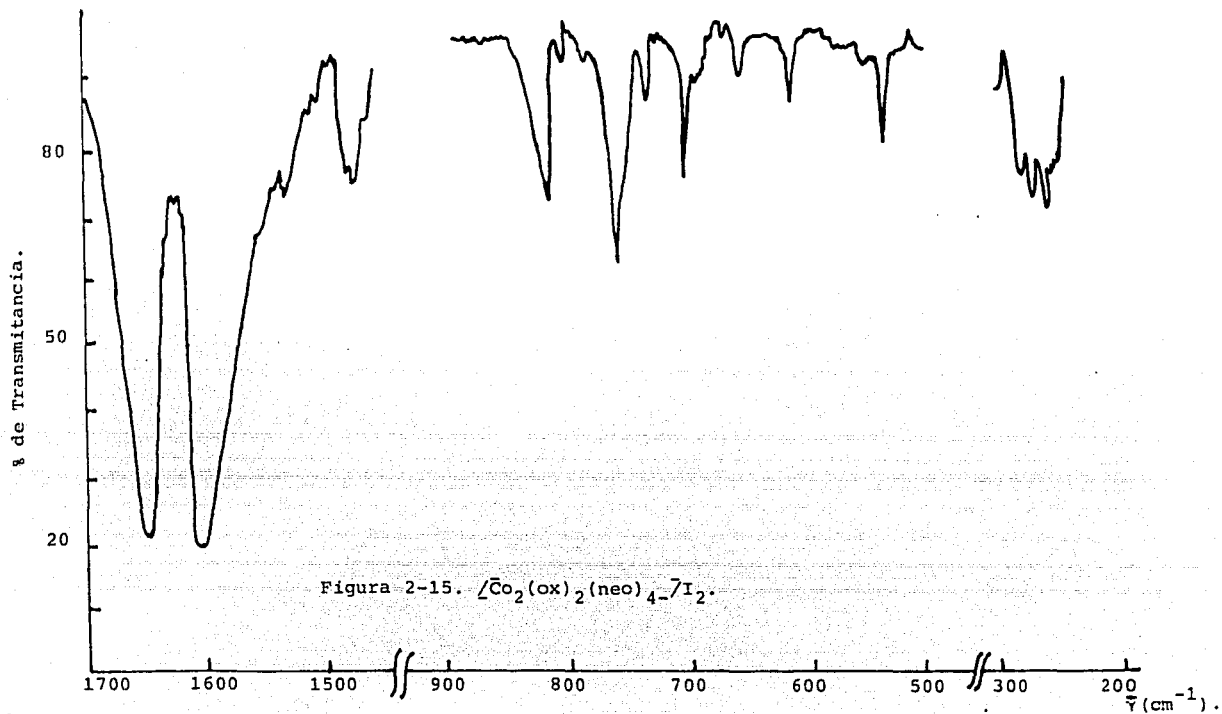


Figura 2-14. Neocuproína.



Es necesario aclarar que cuando se efectuó la determinación de la susceptibilidad magnética de este heteroquelato, el empaquetamiento de la celda resultó defectuoso, debido a que no se tenía la cantidad suficiente de muestra.

El espectro de infrarrojo de este complejo presenta bandas correspondientes a la batofenantrolina coordinada en: 1610, 762, 738 y 700 cm^{-1} y las que corresponden al ion acetilacetato coordinado se encuentran en: 1555, 1515, y 1510 cm^{-1} . (Ver tabla 2-2 y figuras 2-16, 2-3, 2-11, 2-17 y 2-18).

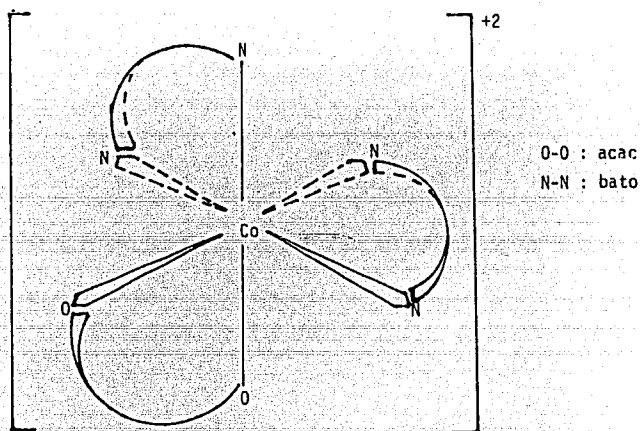


figura 2-16.

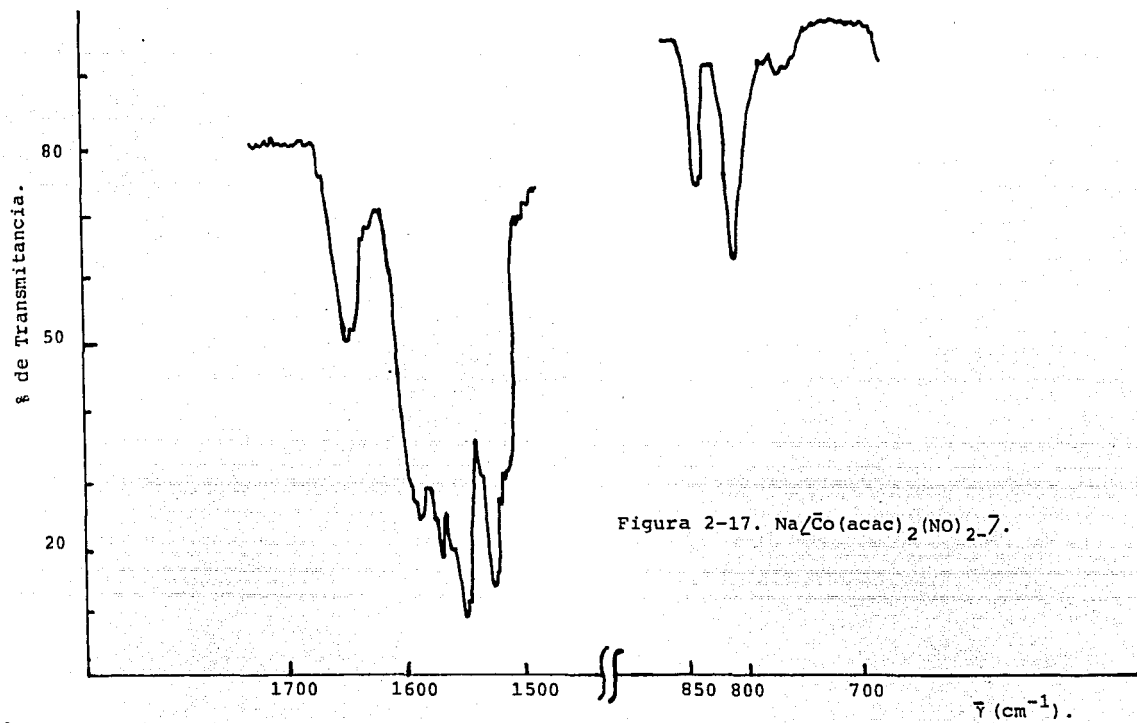
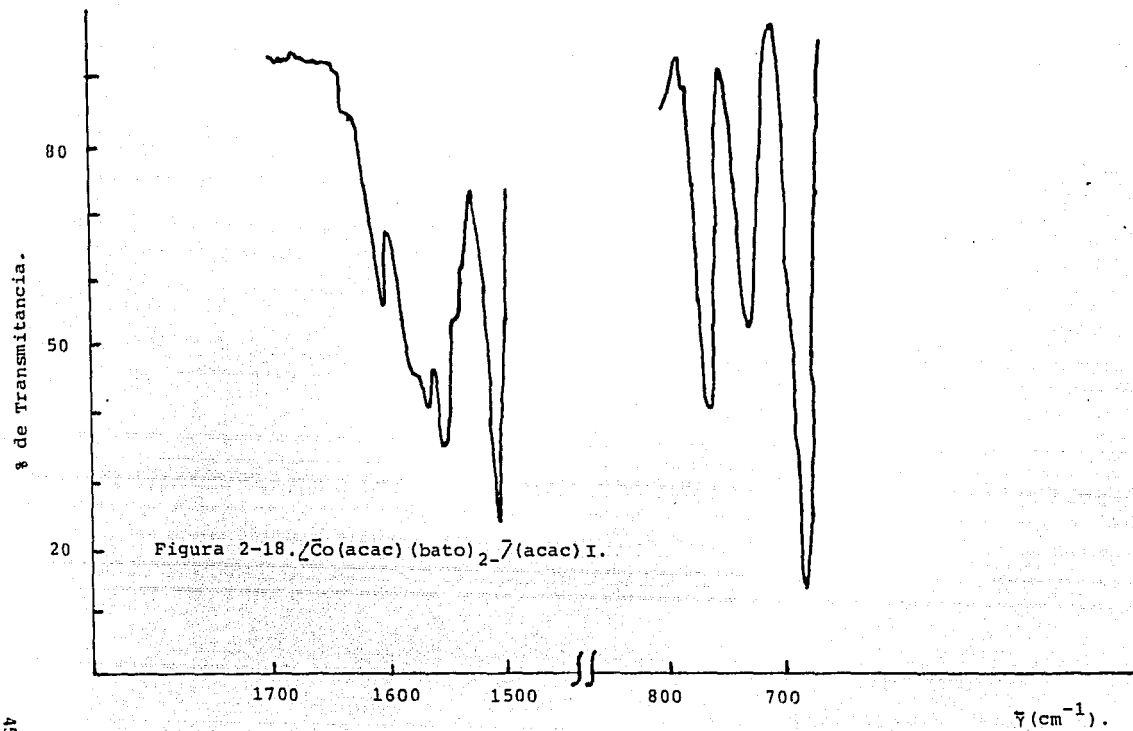


Figura 2-17. $\text{Na}_2\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

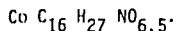


2.3.6. $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{L-isoleu})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

El aspecto de este compuesto es el de un polvo fino de color violeta, el que inicia su descomposición a la temperatura de 186°C .

Este heteroquelato resultó ser muy soluble en MeOH y CHCl_3 , también se disuelve en H_2O , EtOH, acetona, CH_2Cl_2 y DMSO.

El análisis elemental concuerda con la siguiente fórmula mínima:



El momento magnético efectivo corregido de este producto, es igual a 0.48 M.B., el que corresponde a la configuración electrónica $t_{2g}^6 e_g^0$, espín apareado. Este complejo presenta paramagnetismo independiente de la temperatura o paramagnetismo de Van Vleck. El origen de este fenómeno se debe al acoplamiento del estado basal de energía con otros de mayor valor que KT ($K = \text{cte. de Boltzman}$), bajo la influencia del campo magnético. No hay electrones desapareados, pero la pequeña contribución a un estado con diferente valor de L (momento angular orbital), produce el efecto paramagnético²⁹.

La conductividad eléctrica molar en metanol, corresponde a la de un no electrolito, $\Delta = 0.21 \text{ mho mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

El espectro de infrarrojo de este producto presenta bandas correspondientes al ion acetilacetionato coordinado en: 1575 y 1520 cm^{-1} y para el ion L-leucinato coordinado se ubican en: 3340 , 3258 , 3120 y 1650 cm^{-1} . (Ver tabla 2-2 y figuras 2-19, 2-20, 2-3, 2-17 y 2-21).

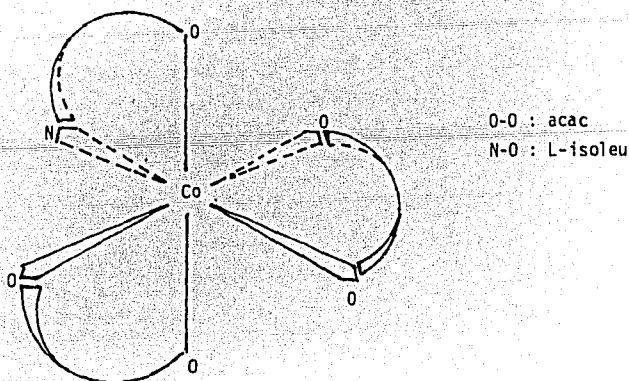
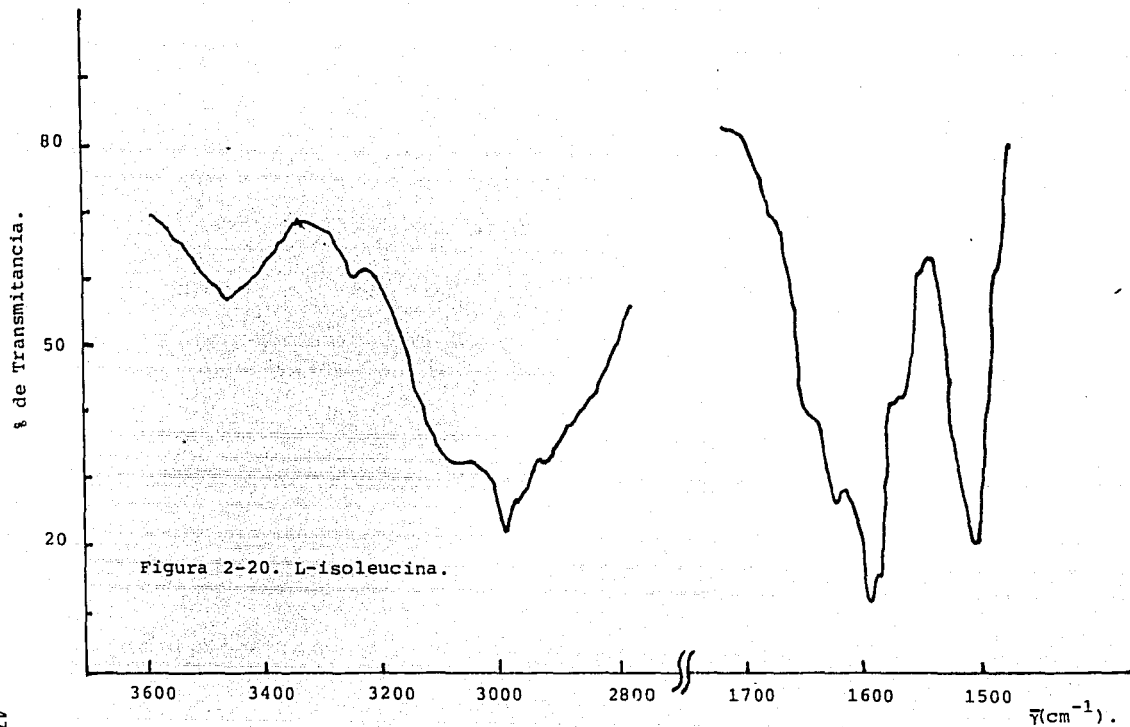


Figura 2-19.



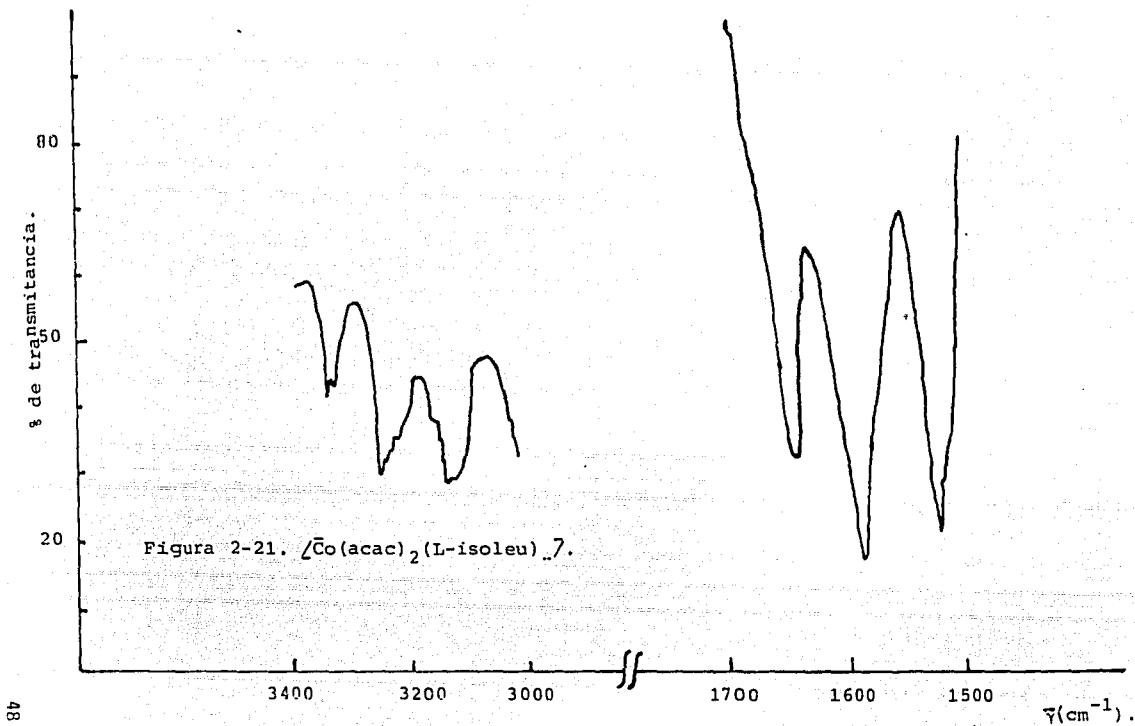


Tabla 2-2

Bandas de Absorción Características en la Región Infrarroja de los Compuestos (cm^{-1})^{31,26}

Fórmula Propuesta para el compuesto	Bandas correspondientes al ligante 1	Bandas correspondientes al ligante 2
$[\text{Co}(\text{fen})(\text{acac})_2]^{31}$	1,10-fenantrolina 852 _f , 733 _f	ion acetilacetato 1590 _f , 1580 _f , 1510 _f , 402 _d
$[\text{Co}(\text{fen})(\text{gli})_2]^{31}$	1,10-fenantrolina 845 _f , 715 _f	ion glicinato 1655 _h , 1622 _{mf} , 500 _f
$[\text{Co}_2(\text{ox})(\text{bato})_4]^{31}$	ion oxalato 1715 _m , 1740 _{mf}	4,9-difenil-1,10-fenan_ trolina 3028 _d , 3011 _h , 1610 _h , 1562 _m , 1520 _m , 765 _f , 740 _m , 702 _{mf} , 545 _d
$[\text{Co}_2(\text{ox})_2(\text{neo})_4]^{31}$	ion oxalato 1672 _{mf} , 1604 _{mf} , 285 _h , 278 _d , 262 _d	2,9-dimetil-1,10-fenan_ trolina 849 _f , 789 _f , 722 _m , 540 _d
$[\text{Co}(\text{acac})(\text{bato})_2]^{31}$ (acac)I	ion acetilacetato	4,9-difenil-1,10-fenan_ trolina 762 _f , 738 _f , 700 _{mf} , 1610 _d
$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{L-isoleu})]^{26}$	ion acetilacetato 1575 _{mf} , 1520 _f	ion L-isoleucinato 3340 _d , 3258 _m , 3120 _m , 1650 _m

mf: muy fuerte

h: hombro

f: fuerte

d: débil

m: mediana

Nota; Lamentablemente no se encuentra en la literatura información suficiente y confiable para efectuar una asignación detallada de las bandas de absorción en el infrarrojo para este tipo de heteroquelatos.

Es necesario hacer una advertencia más, los espectros que se tienen no son de alta resolución y esto es crítico en la zona anterior a 600 cm^{-1} , en donde las vibraciones metal-donador aparecen.

3. CONCLUSIONES

Son varias las conclusiones que se pueden obtener de este trabajo.

1. Seis nuevos complejos de cobalto con ligantes quelato mezclados de los tipos N-N, N-O y O-O, fueron sintetizados y se inició la caracterización de los mismos. Tres de estos heteroquelatos poseen centros de coordinación de Co (II) y los otros tienen Co (III). Las fórmulas mínimas de dos compuestos parecen corresponder a dímeros.
2. Hasta donde se tiene conocimiento, no se habían preparado compuestos de coordinación con ligantes quelato mezclados, de los tipos antes mencionados, de Co (II)*. Las dos rutas de síntesis que aquí se reportan son originales.**
3. Los seis nuevos heteroquelatos metálicos, son estables en estado sólido.***
4. Se puede comenzar a comprender la reactividad del $\text{Na } \text{[Co (acac)}_2(\text{NO}_2)_2\text{]}^-$ en reacciones de sustitución con ligantes bidentados N-N y N-O, en solución acuosa. Este compuesto es capaz de generar dos tipos diferentes de

productos: $[Co(acac)_2Q]^{+}$ y $[Co(acac)(Q)_2]$. La causa de este comportamiento es probablemente la intensidad del campo cristalino que genera el ligante bidentado que entra a la esfera de coordinación.****

5. Al revisar los valores de los momentos magnéticos efectivos corregidos de complejos que contienen ligantes N-N, batofenantrolina y 1,10-fenantrolina, se encuentra que todos son de campo cristalino débil. Lo cual es esperado, tomando en consideración que el Co (II) y el Co (III) son iones metálicos de campo cristalino débil, según la serie espectroquímica de los iones metálicos. Los resultados obtenidos sugieren que el efecto de los iones metálicos es más pronunciado que el de los ligantes. Debido a que éstos últimos, tienden a producir campo cristalino fuerte.
6. En la primera parte de este trabajo, se fundamenta con base en los antecedentes, la proposición de las fórmulas generales de heteroquelatos de metales de transición, con probable actividad biológica.
7. Los complejos: $[Co(fen)(acac)_2]$, $[Co(fen)(gli)_2]$, $[Co(acac)(bato)_2]$, $(acac)I$ y $[Co(acac)_2(L-isoleu)]$, reúnen algunas de las características que se requieren para desarrollar actividad biológica.***** Son heteroquelatos, lipofílicos, dos de ellos tienen iones aminoácido en la esfera de coordinación y uno de ellos es catiónico. Por otro lado, el $[Co_2(ox)(bato)_4]I_2$ y el $[Co_2(ox)_2(neo)_4]I_2$, son heteroquelatos, lipofílicos y catiónicos. A la fecha, no se ha estudiado la actividad biológica de este tipo de compuestos; pero, las características estructurales de los mismos, los convierten en prospectos interesantes.*****

Finalmente cuando se desee preparar heteroquelatos metálicos que incluyan como ligantes, al ion acetilacetato o iones aminoácido, se recomienda activar a las especies neutras de las cuales provienen, con soluciones acuosas de $NaHCO_3$ o de Na_2CO_3 .

* Ver apéndice II.

** Ver las secciones 2.2.1. y 2.2.2.

*** Cuando se terminó de escribir esta tesis se iniciaba el estudio de las

constantes de estabilidad de estos compuestos, en la F.E.S. Cuautitlán, U.N.A.M.

**** Ver la sección 2.2.3. y referencias 23, 24, 25 y 26.

***** Ver la sección 1.1.4.

***** Ver ESCALANTE, T.S. Tesis de licenciatura. Facultad de Química, U.N.A.M., México (1979). Capítulo 3.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Técnicas, Equipo y Reactivos Empleados.

El análisis elemental de los compuestos reportados fue realizado en el National Physical Laboratory, Teddington, A. Bernard de la República Federal Alemana y en el Departamento de Química de la Universidad de Edinburgo, en Escocia.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron de espectrofotómetros Beckman modelo 4240 y Perkin Elmer modelo 521, en la región de 4000 a 250 cm^{-1} en suspensión de nujol y con celdas de CsI o en pastillas de KBr en la región de 4000 a 6000 cm^{-1} .

Las determinaciones de conductividad eléctrica se hicieron en un puente de conductividad YSI-31, con celda de la misma marca, cuya constante era 0.1. Las mediciones se efectuaron a temperatura ambiente. El criterio que se siguió para decidir el tipo de electrolito al cual pertenecían los productos ob

tenidos se basó en la tabla del apéndice A que se presenta en el libro de Angelici.²⁸

Las determinaciones de la susceptibilidad magnética se hicieron en un aparato tipo Gouy a la temperatura ambiente, en el Departamento de Química Inorgánica del Instituto de Química de la U.N.A.M. Para los cálculos del momento magnético efectivo corregido, se utilizó el procedimiento descrito por Chamizo.²⁹

Las determinaciones de rotación específica se efectuaron en un polarímetro convencional, a la temperatura ambiente y utilizando como fuente luminosa una lámpara de sodio.

Los reactivos empleados fueron de grado analítico, con excepción de la acetilacetona que era grado técnico, la cual fue destilada dos veces en el laboratorio.

4.2. Reacciones de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 1,10-fen y acac.

Para preparar al $[\text{Co}(\text{fen})(\text{acac})_2]$ se empleó el siguiente procedimiento.

Se utilizaron únicamente soluciones de reactivos previamente desgasificadas, la desgasificación de soluciones se llevó a cabo a presiones aproximadas a 5 mm de Hg , en línea de vacío. Las soluciones empleadas fueron las siguientes:

Solución de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2379 g en 15 mls de agua), solución de fen (0.18 g en 30 mls de ETOH acuoso) y solución de Na(acac) (2 mls de acacH en 50 mls de NaOH acuosa, aproximadamente 0.002M).

El posterior mezclado de soluciones se realizó en atmósfera de nitrógeno de la siguiente manera. A la solución de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se le agrega gota a gota la de fenantrolina, con agitación vigorosa y se obtiene una solución anaranjada. A la solución anaranjada se le adiciona, también gota a gota, la de Na (acac), sin que hubiera un cambio notable en coloración. Todo el mezclado de soluciones se efectuó a temperatura ambiente.

A esta última solución se le redujo en volumen (hasta 20 ml aproximadamente), empleando para este fin un rotavapor, con calentamiento ligero. El siguiente paso consistió en dejar evaporar el resto del disolvente a presión atmosférica durante varios días y fue apareciendo paulatinamente un precipitado cristalino de color naranja.

El precipitado se recolectó y se filtró al vacío, lavándolo con varias porciones de agua (10 ml) y con dos porciones de MeOH (10 ml). Posteriormente se puso a secar al aire. El aspecto final del producto era el de hojas anaranjadas.

El rendimiento de esta reacción es aproximadamente 18.61%, considerando a la 1,10-fenantrolina como reactivo limitante. El punto de descomposición del producto es 213°C.

Elemento	Análisis encontrado	Análisis Calculado para $[\text{Co}(\text{fen})(\text{acac})_2]_7$
C	60.36%	60.9%
H	5.03%	5.59%
N	6.4%	5.90%

El compuesto resultó muy soluble en MeOH, EtOH, $(\text{Et})_2\text{O}$, acetona, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 . También es soluble en agua.

$E_{\mu}^{eff} = 4.15 \text{ M.B.}$, a temperatura de 22°C .
corr

$\Lambda = 15.38 \frac{\text{mho}}{0.99 \times 10^{-3} \text{M}} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ en MeOH a temperatura ambiente.

4.3. Reacción de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fen y gli.

Para preparar al $\text{[Co (fen)(gli)}_2\text{]}^+$, se utilizó el mismo método con el que se preparó el $\text{[Co (fen) (acac)}_2\text{]}^+$.

Las soluciones utilizadas fueron las siguientes: Solución de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2379 y en 15 mls de agua), solución de fen (0.18g de 1,10-fenantrolina en 30 mls de ETOH acuoso) y la solución de Na (gli) (0.15g de gliH en 50 mls de sosa acuosa, aproximadamente 0.002M).

El mezclado de las soluciones se realizó en el siguiente orden: A la solución de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se le adiciona gota a gota la disolución de fen, con agitación constante y vigorosa, se obtiene una solución de color naranja. A esta solución se le gotea la solución Na (gli), sin registrar un cambio de coloración importante.

También, a la última solución se le redujo en volúmen (hasta 20 mls aproximadamente) y después se dejó evaporar el resto del disolvente a temperatura y presión atmosféricas, durante varios días. Después se filtró al vacío el resto de la solución que contenía el producto, la cual presentaba una coloración anaranjada oscura. Cabe mencionar que al filtrarse esta solución tuvo un cambio súbito de color, a color violeta.

El precipitado se lavó varias veces con agua (porciones de 10 mls).

El aspecto del producto recién obtenido fue el de un polvo de color rosa salmón. Posteriormente el producto se puso a secar en una estufa al vacío y a temperatura de 60°C.

El rendimiento de esta reacción fue de 41.34%, tomando como reactivo limitante a la 1,10-fenantrolina. El punto de descomposición del producto fue 230°C.

Elemento	Análisis encontrado	Análisis calculado para [Co(fen)(gli) ₂]
C	57.8%	57.63%
H	3.35%	3.27%
N	11.08%	11.05%

El compuesto resultó ser muy soluble en MeOH y DMSO y es soluble en agua y ETOH.

$\mu_{\text{corr}}^{\text{eff}} = 4.76$ M.B. a la temperatura de 22°C.

La $\Lambda = 9.98$ (1.75x10⁻³M) mho mol⁻¹ cm² en MeOH y a temperatura ambiente.

4.4. Reacción de $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con bato.

De igual manera que en el caso anterior, se utilizó el mismo método para preparar al $[\text{Co}_2(\text{ox})(\text{bato})_4]^{2+}$.

Las soluciones empleadas fueron las siguientes: solución de $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.2348g en 20 ml de agua), solución de bato (0.2991g en 25 ml de ETOH acuoso) y solución de KI (0.6g en 15 ml de agua).

Las soluciones fueron mezcladas de la siguiente manera: a la solución de bato caliente, se le adicionó la de $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y se obtuvo una disolución de color verde esmeralda, a la que se calentó a reflujo durante 5 minutos, con agitación vigorosa. La solución verde dió lugar a otra con aspecto lechoso y color amarillo, a partir de la cual apareció un precipitado del mismo color. A esta solución se le adicionó la de KI y se prolongó la

agitación y el calentamiento durante 3 minutos más, posteriormente, se dejó reposar a la solución en un baño de hielo, durante algunos minutos y se aisló al producto, mediante filtración al vacío.

El producto así obtenido, se lavó con agua helada (3 porciones de 20 mls), con ETOH (3 porciones de 20 mls) y con acetona. Finalmente, se puso a secar en una estufa al vacío a la temperatura de 40°C. El aspecto final que ofrecía el producto era el de un polvo fino de color amarillo y comienza a descomponerse a la temperatura de 223°C.

Elemento	Análisis encontrado	Análisis calculado para $[Co_2(ox)(bato)_4]I_2 \cdot 1.4 H_2O$
C	64.86%	63.96%
H	3.56%	3.41%
N	6.11%	5.97%

El producto resultó ser soluble en MeOH, ETOH, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ y DMSO.

El $\mu_{eff}^{corr} = 4.39$ M.B. a la temperatura de 21°C.

La $\chi_D^{22°C}$ mostró valores negativos pero inestables en ETOH.

La $\Lambda_{(0.67 \times 10^{-3} M)} = mhos \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$ en MeOH y a la temperatura ambiente.

4.5. Reacción de $K_3 [Co(ox)_3] \cdot 3H_2O$ con neo.

En la preparación del $[Co_2(ox)_2(neo)_4]I_2 \cdot 2H_2O$ se siguió el método reportado por Broomhead y colaboradores²¹ al que se le hicieron algunas modificaciones.

Las soluciones que se utilizaron fueron las siguientes: solución de $K_3 [Co(ox)_3] \cdot 3H_2O$ (0.081g en 20 mls de agua), solución de neo (0.0561 g en 20 mls de ETOH acuoso) y solución de KI (0.6g en 15 mls de agua).

Las soluciones fueron mezcladas de la siguiente manera: a la solución de neo caliente, se le adicionó la de $K_3 [Co(ox)_3] \cdot 3H_2O$ y se obtuvo una

disolución de color verde esmeralda, a la que se calentó a reflujo durante 40 minutos, con agitación vigorosa. La solución verde se fue decolorando lentamente, para dar lugar a una de aspecto lechoso y en la que precipitó paulatinamente un producto. A la solución lechosa se le agregó la de KI y se prolongó la agitación y el calentamiento durante 5 minutos más. Posteriormente, se dejó reposar a la solución en un baño de hielo, durante algunos minutos y se procedió a aislar al compuesto mediante filtración al vacío.

El producto recién obtenido fue lavado con agua helada (3 porciones de 20 mls), con ETOH (3 porciones de 20 mls) y con acetona. Finalmente, se puso a secar el producto en una estufa al vacío a la temperatura de 40°C. El aspecto final del producto era el de pequeñas hojuelas de color rosa pálido na carado y comienza a descomponerse a la temperatura de 230°C.

Elemento	Análisis encontrado	Análisis calculado para $\left[\text{Co}_2(\text{ox})_2(\text{neo})_4 \right]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
C	50.75%	51.17%
H	3.31%	3.62%
N	7.53%	7.96%

Este compuesto resultó insoluble en los siguientes disolventes: H_2O , MeOH, ETOH, $(\text{ET})_2\text{O}$, acetona, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 y débilmente soluble en DMSO.

4.6. Reacción de $\text{Na} \left[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2 \right]$ con bato.

Para preparar al $\left[\text{Co}(\text{acac})(\text{bato})_2 \right]_2(\text{acac}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se recurrió al método reportado por York y colaboradores²⁴ al que se le hicieron modificaciones.

Las soluciones empleadas en este caso fueron: solución de $\text{Na} \left[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2 \right]$ (0.5 g en 20 mls de MeOH acuoso), solución de bato (0.4487 g en 15 mls de MeOH) y solución de KI (0.2241 g en 10 mls de agua).

El mezclado de las soluciones se hizo de la siguiente manera; a la solución de $\text{Na} \left[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2 \right]$ se le adicionan 0.375 g de carbón activado Norit A e inmediatamente la solución de bato. La solución resultante fue agitada vigorosamente a la temperatura ambiente, durante 15 minutos y después se hicieron varias filtraciones al vacío, con el objeto de remover al carbón activado, en cada filtración se hicieron lavados con MeOH. (porciones de 10 mls). En las aguas madres resultantes, comenzó a formarse un precipitado de color anaranjado muy intenso y en pequeñas cantidades.

El precipitado anaranjado se recolectó en un embudo mediante filtración al vacío y después se redisolvió en MeOH, para precipitarlo después con $(\text{ET}_2)\text{O}$ y aislarlo por filtración al vacío. El producto anaranjado se dejó secar al aire durante dos días y el aspecto de este compuesto eran pequeños cristales anaranjados. A las aguas madres obtenidas a partir de las filtraciones de las cuales se obtuvo el producto anaranjado, se les agregó la solución KI y entonces comenzó a formarse un producto de color amarillo, en grandes cantidades. Este punto fue recolectado en un embudo mediante filtraciones al vacío, sucesivas, después se lavó con agua helada (varias porciones de 15 mls), con MeOH (varias porciones de 10 mls) y con $(\text{ET}_2)\text{O}$ (1 porción de 15 mls). Se dejó secar al aire y el aspecto de este producto era el de un polvo fino y de color café dorado, que funde en el siguiente rango de temperatura: 240-8°C.

Para el producto café dorado se obtuvo:

Elemento	Análisis encontrado	Análisis calculado para $\left[\text{Co}(\text{acac})(\text{bato})_2 \right] (\text{acac}) \text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
C	63.91%	64.2%
H	4.52%	4.61%
N	5.57%	5.2%

El producto café dorado resultó ser muy soluble en $(\text{ET})_2\text{O}$, acetona, CHCl_3 y DMSO, también se disuelve en MeOH y EtOH.

El $\mu_{\text{eff}}^{\text{corr}} = 3.77$ M.B. a la temperatura de 21°C.

La $k(0.59 \times 10^{-3} \text{M}) = 99.24 \text{ mho mol}^{-1} \text{ cm}^2$, en MeOH y a la temperatura ambiente.

La $(\alpha)_D^{T, amb} = 0$ en CHCl_3 ,

4.7. Reacción de $\text{Na} \left[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2 \right]$ con L-isoleu.

Para preparar al $\left[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{L-isoleu})_2 \right] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ se siguió el método reportado por S.H. Laurice.²⁶

Se prepararon las siguientes soluciones: solución de $\text{Na} \left[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2 \right]$ (1.25 g en 30 ml de agua y 10 ml de MeOH y la temperatura de 50°C) y la solución de L-isoleu H y Na_2CO_3 (0.4323g y 0.18 g en 20 ml de agua).

El mezclado de las soluciones se hizo de la siguiente manera: a la solución de $\text{Na} \left[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2 \right]$ se le agregaron 1 g de carbón activado Norit A y la solución de L-isoleu H con Na_2CO_3 , la mezcla se agitó vigorosamente durante 15 minutos a la temperatura de 50°C. Después, se dejó enfriar a la mezcla a la temperatura ambiente, entonces se procedió a filtrar al vacío y la porción insoluble (fracción A) se lavó con agua. Las aguas de los lavados más el líquido filtrado se evaporaron a sequedad a 40°C, utilizando para este fin un rotavapor y se obtuvo un residuo violeta (fracción B).

Las filtraciones A y B fueron sometidas a extracciones sucesivas con CHCl_3 , hasta que los extractos resultaron incoloros. Se hizo la mezcla de los extractos y ésta se redujo en volumen a 30 ml aproximadamente, entonces se adicionó un exceso de n-hexano para precipitar al producto de color violeta, el cual se redisolvió en CHCl_3 y se volvió a precipitar con n-hexano.

El producto se aisló mediante filtración al vacío y se puso a secar al aire.

El aspecto final del compuesto era el de un polvo fino de color violeta, el cual inicia su descomposición a la temperatura de 186°C.

Elemento	Análisis encontrado	Análisis calculado para $\left[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{L-isoleu})_2 \right] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$
C	48.01%	48.44%
H	6.81%	6.81%
N	4.36%	3.53%

El compuesto resultó ser muy soluble en CHCl_3 y MeOH , también se disuelve en H_2O , EtOH , acetona, CH_2Cl_2 y DMSO .

El $\nu_{\text{eff}}^{\text{corr}} = 0.48 \text{ M.B.}$ a la temperatura de 21°C .

La $\Lambda (1.29 \times 10^{-3} \text{M}) = 0.21 \text{ mho mol}^{-1} \text{ cm}^2$, en MeOH y a la temperatura ambiente.

La $\{\alpha\}_D^{\text{T. amb.}} = -160^\circ$ en CHCl_3 .

Fórmula propuesta para el compuesto	Punto de Fusión (°C)	Color	Análisis calculado			Elemental encontrado		
			%C	%H	%N	%C	%H	%N
$[\text{Co}(\text{fen})(\text{acac})_2]^-$	213 d	anaranjado	60.9	5.59	5.90	60.36	5.03	6.4
$[\text{Co}(\text{fen})(\text{gl1})_2]^-$	230 d	rosa salmón	57.63	3.27	11.05	57.8	3.35	11.08
$[\text{Co}_2(\text{ox})(\text{bato})_4]_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$	223 d	amarillo	63.96	3.41	5.97	64.86	3.56	6.11
$[\text{Co}_2(\text{ox})_2(\text{neo})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	230 d	rosa pálido nacarado	51.17	3.62	7.96	50.75	3.31	7.53
$[\text{Co}(\text{acac})(\text{bato})_2]_2(\text{acac})_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	240-8	café dorado	64.2	4.61	5.2	63.91	4.52	5.57
$[\text{Co}(\text{acac})(\text{L-isoleu})]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	186 d	violeta	48.44	6.81	3.53	48.01	6.81	4.36

d: funde con descomposición

TABLA DE SOLUBILIDADES DE LOS COMPUESTOS

Fórmula propuesta para el compuesto	Disolvente									
	H ₂ O	MeOH	EtOH	(ET) ₂ O	acetona	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄	DMSO	
[⁻ Co (fen)(acac) ₂]	s	ms	ms	ms	ms	ms	ms	ms	---	
[⁻ Co (fen)(gli) ₂]	s	ms	s	i	mδ	δ	δ	---	ms	
[⁻ Co ₂ (ox)(bato) ₄ ·1/2·1.4H ₂ O	i	s	s	δ	mδ	s	s	mδ	s	
[⁻ Co ₂ (ox) ₂ (neo) ₄ ·1/2·2H ₂ O	i	i	i	i	i	i	i	i	δ	
[⁻ Co (acac)(bato) ₂](acac)1·2H ₂ O	δ	s	s	ms	ms	---	ms	i	ms	
[⁻ Co (acac) ₂ (L-isoleu)]·0.5H ₂ O	s	ms	s	i	s	s	ms	i	ms	

ms: muy soluble

s: soluble

i: insoluble

mδ: muy débilmente soluble

δ: ligeramente soluble

Fórmula propuesta para el compuesto

Λ (mho $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
Temp.ambiente
soluciones = $1 \times 10^{-3} \text{ M}$

$\nu_{\text{eff}}^{\text{corr}}$ (M.B.)
Temp.ambiente

$(\alpha)_0^{\text{T.amb.}}$
(gdos)

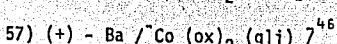
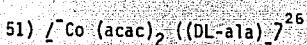
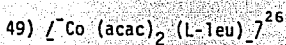
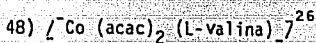
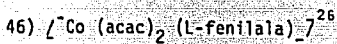
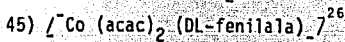
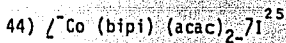
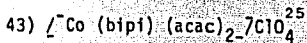
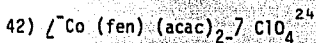
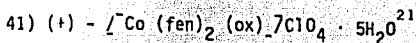
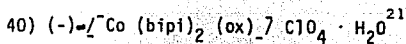
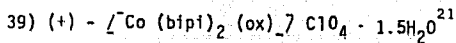
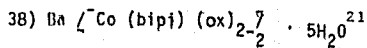
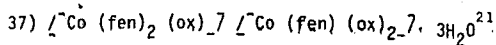
$[\text{Co}(\text{fen})(\text{acac})_2]^-$	15.38 en MeOH	4.15	-----
$[\text{Co}(\text{fen})(\text{gli})_2]^-$	9.48 en MeOH	4.76	-----
$[\text{Co}_2(\text{ox})(\text{bato})_4]_2 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$	25.37 en MeOH	4.39	valores negativos e inestables en ETOH
$[\text{Co}(\text{acac})(\text{bato})_2]_2(\text{acac})\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.24 en MeOH	3.77	0, en CHCl_3
$[\text{Co}(\text{acac})(\text{L-isoleu})_2]^- \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	0.21 en MeOH	0.48	-160, en CHCl_3

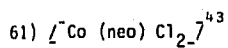
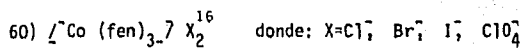
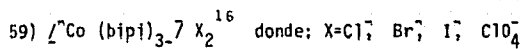
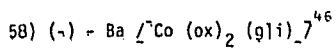
APENDICE II

Lista de compuestos de coordinación de Co (II) y Co (III) que representan algún interés para este estudio, que han sido reportados en la literatura.

- 1) $[Co(bipi)_2Br_2]Br^{37}$
- 2) $[Co(bipi)_2Cl_2]Cl \cdot 2H_2O^{38}$
- 3) $[Co(bipi)_2CO_3]_n X \cdot Y H_2O^{37}$ donde: $n=1,2$; $x=Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, ClO_3^-, BrO_3^-, IO_4^-, S_2O_6^{2-}, S_2O_8^{2-}$; $y=0,1,2,3,4,5,9,12$.
- 4) $[Co(bipi)_2(ox)]_n X \cdot Y H_2O^{37}$ donde $n=1,2$; $x=ClO_3^-, S_2O_6^{2-}, S_2O_8^{2-}, Cl^-$; $y=2,3,4,7,8$.
- 5) $[Co(bipi)_2(H_2O)(OH)](ClO_4)_2^{39}$
- 6) $Cis-[Co(bipi)_2(H_2O)_2](ClO_4)_3 \cdot 2H_2O^{39}$
- 7) $[Co(fen)_3]X_3 \cdot Y H_2O^{40}$ donde: $X=Br^-, ClO_4^-, Cl^-$; $y=0,2,7$
- 8) $[Co(fen)_2Cl_2]X \cdot Y^{40}$ donde: $X=Cl^-, NO_3^-$; $Y=4H_2O, HNO_3$
- 9) $[Co(fen)_2X]_n Y \cdot ZH_2O^{41}$ donde: $X=2Br^-, CO_3^{2-}, 2NO_2^-$; $n=1,2$ $Y=Br^-, NO_3^-, Cl^-, NCS^-, ClO_4^-, ClO_3^-$, $BrO_3^-, IO_4^-, S_2O_6^{2-}, S_2O_8^{2-}$; $Z=0,2,3,4,5,7$
- 10) $[Co(fen)_2(H_2O)_2](ClO_4)_3^{42}$
- 11) $[Co(fen)_2(H_2O)(OH)](ClO_4)_2^{42}$
- 12) $[Co(fen)_2(H_2O)Cl](ClO_4)_2 \cdot 2.5H_2O^{42}$
- 13) $[Co(neo)_2Cl_2]Cl^{43}$
- 14) $(\pm) - [Co(gli)_2(bipi)]Br^{44}$

- 16) (+) D- $\text{[Co(gli)}_2\text{(bipi)]}^+ \text{Br}^-$
- 17) (-) D- $\text{[Co((s)-ala)}_2\text{(bipi)]}^+ \text{NO}_3^- \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 18) (+) D- $\text{[Co((s)-ala)}_2\text{(bipi)]}^+ \text{I}^-$
- 19) (-) D- $\text{[Co((s)-hpro)}_2\text{(bipi)]}^+ \text{NO}_3^-$
- 20) (+) D- $\text{[Co((s)-hpro)}_2\text{(bipi)]}^+ \text{NO}_3^-$
- 21) (+) D- $\text{[Co(al-(R)-hpro)}_2\text{(bipi)]}^+ \text{NO}_3^-$
- 22) (-) D- $\text{[Co(al-(R)-hpro)}_2\text{(bipi)]}^+ \text{NO}_3^- \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$
- 23) (\pm) - $\text{[Co(gli)}_2\text{(fen)]}^+ \text{Br}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- 24) (+) D- $\text{[Co(gli)}_2\text{(fen)]}^+ \text{Br}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- 25) (\pm) - $\text{[Co((s)-ala)}_2\text{(fen)]}^+ \text{Br}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- 26) (+) D- $\text{[Co((s)-ala)}_2\text{(fen)]}^+ \text{Br}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- 27) (+) D- $\text{[Co((s)-hpro)}_2\text{(fen)]}^+ \text{NO}_3^- \cdot 0.5\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 28) (-) D- $\text{[Co((s)-hpro)}_2\text{(fen)]}^+ \text{NO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 29) C₁-cis (O) - $\text{[Co(gli)}_2\text{(en)]}^+ \text{Br}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- 30) C₂-cis (O) - $\text{[Co(gli)}_2\text{(en)]}^+ \text{Br}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 31) trans (N) - K $\text{[Co(gli)}_2\text{(ox)]}^+$
- 32) C₁-cis (N) - Na $\text{[Co(gli)}_2\text{(ox)]}^+$
- 33) C₂-cis (N) - Na $\text{[Co(gli)}_2\text{(ox)]}^+$
- 34) $\text{[Co(bipi)}_2\text{(ox)]}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 35) $\text{[Co(bipi)}_2\text{(ox)]}^+ \text{[Co(bipi)}_2\text{(ox)]}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 36) $\text{[Co(fen)}_2\text{(ox)]}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$





REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. DWYER, F.P., GYARFAS, E.C., WRIGHT, R.D. and SHULMAN, A. Nature **179**, 425-6, (1956).
2. SHUBERT, J. Sci. Amer. **24**, 757, 40-50, (1966).
3. ALBERT A. Fedn. Proc. **20**, 107, 137-46, (1961).
4. KOCH, J. ROGERS, W.P. DWYER, F.P. and GYARFAS, E.C. Aust. J. of Exptl. biol. med. sci. **10**, 342-50, (1957).
5. WHITE, D.O. and HARRIS, A.W. Aust. J. of exptl biol. med. sci. **41**, 757, 517-26, (1963).
6. WHITE, D.O., HARRIS, A.W. and SHULMAN, A. Aust. J. exptl. biol. med. sci. **41**, 757, 527-37, (1963).
7. DWYER, F.P. MAYHEW, E., ROE, E.M.F. and SHULMAN, A. Br. J. Cancer. **19**, 195-9, (1965).
8. DWYER, F.P. and REID, I.K. Aust. J. of exptl. biol. med. sci. **47**, 203-18, (1969).
9. WHITE, D.O., HARRIS, A.W., CHEYNE, I.M. and SHEW, M. Aust. J. of exptl. biol. med. sci. **47**, 81-9, (1969).
10. BUTLER, H.M., HORSE, A., THURSKY, E. and SHULMAN, A. Aust. J. of exptl. biol. med. sci. **47**, 541-52, (1969).
11. SHULMAN, A., CADE, G., DUMBLE, L. and LAYCOK, G.M. Arzneim. Forsch. **22**, 17, 154-8, (1972).
12. SHULMAN, A and WHITE, D.O. Chem-Biol. Interactions. **6**, 407-13, (1973).
13. WILLIAMS, D.R. "The Metals of Life". Van Nostrand Reinhold Co. London, England (1971). chap. 3.
14. FAITELBERG, R.O. and YERMAKOVA, T.A. Sechenov Physiological Journal of the USSR, **61**, 97, 1415-20, (1975).
15. COTTON, A. y WILKINSON, G. "Química Inorgánica Avanzada". Editorial Limusa. México, D.F., (1975). 388, 899 y 905.
16. LARSEN, E.M. "Elementos de Transición". Editorial Reverté, S.A. Barcelona España, (1972). 99, 100-1.

17. Comunicación Personal con el Dr. Lawrence Boucher (1977).
18. HUHEEY, J. "Inorganic Chemistry". Second Edition. Harper and Row Publishers. London, England. (1975). 314-5, 307.
19. ROCK, P.A. Inorg. Chem. 7, 837, (1968).
20. RINGBOM, A.J. "Complexation in Analytical Chemistry". Interscience Publishers. New York, U.S.A. (1963). Apendix.
21. BROOMHEAD, J.A. DWYER, M. and KANE-MAGUIRE, H. Inorganic Chemistry. 7, [7]7, 1388-93, (1968).
22. BAILAR, J.C. and JONES, M.E. "Inorganic Synthesis". Vol. 1, 37, (1939).
23. BOUCHER, L.J. and BAILAR, J.C. J. inorg. nucl. Chem. 27, 1093-9, (1965).
24. YORK, R.J. BONDS, W.D. COTSORADIS, B.P. and ARCHER, R.D. Inorganic Chemistry, 8, [4]7, 789-95, (1969).
25. ARCHER, R.D. and COTSORADIS, B.P. Inorganic Chemistry 4, [11]7, 1584-9, (1965).
26. LAURIE, S.H. Australian Journal of Chemistry. 21, 679-85, (1967).
27. BOUCHER, L.J. BATTIS, E.J. and PAEZ, N.G. J. inorg. nucl. Chem. 33, 1373-87, (1971).
28. ANGELICCI, R.J. "Synthesis and Techniques in Inorganic Chemistry". Second Edition. W.B. Saunders Co. Philadelphia. (1977). Apendix I.
29. CHAMIZO, G.J.A. "Susceptibilidad Magnética". Tesis de licenciatura. UNAM. (1976). 24-5, 61-2, 74-82.
30. DAY, M.C. and SELBIN, J. "Theoretical Inorganic Chemistry". Second Edition. Van Nostrand Reinhold Co. New York. (1969). 492.
31. NAKAMOTO, K. "Infra red Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" Second Edition. Willey-Interscience. New York. (1970).
32. CHENG, P.T. LOESCHER, B.R. and NYBURG, S.A. Inorganic Chemistry 10, [6]7, 1275-81, (1971).
33. GARAJ, J. Chem. Commun. 904, (1968).
34. DREW, M.G. Fowles, G.W.A. and LEWIS, D.T. Chem. Commun. 876. (1969).

35. CURTIS, N.F. J. Chem. Soc., 4109 (1963).
36. CURTIS, N.F. J. Chem. Soc. A. 1548, (1968).
37. PALADE, D.M. Urk. Khim. Zh. 37, [^4_], 319-21, (1971).
38. JAEGER, F.M. and DIJK, J.A.V. Z. Anorg. Allgem. Chem. 227, 273, (1936).
39. HANCOCK, M.P. JOSEPHSEN, J. and SCHAFFER, C.E. Acta Chemica Scandinavica A. 30, 79-97, (1976).
40. PFEIFFER, P.V. und WERDELMAN, B. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemis. 6, [^2_], 309-15, (1961).
41. ABLOV, A.V. and PALADE, D.M. Zhur, neorg. Khim. 6, [^3_], 601-5, (1961).
42. ABLOV, A.V. and PALADE, D.M. Russ. J. Inorg. Chem. 6, 567, (1961).
43. TEODORECU, M. BREZEANU, H. and SPACU, P. Revue Roumaine de Chimie. 11, [^7_], 1191-7, (1972).
44. YASUI, T. and DOUGLAS, B.E. Inorganic Chemistry. 10, [^1_], 97-102, (1971).
45. MATSUOKA, N. HIDAKA, J. and SHIMURA, Y. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 40, [^8_], 1868-74, (1967).
46. DWYER, F.P. REID, I.K. and SARGESON, A.M. Australian Journal of Chemistry 18, 1919-25, (1965).

OTRAS OBRAS CONSULTADAS

1. ESCALANTE, T.S. "Síntesis y Caracterización de Nuevos Compuestos de Mn (II)". Tesis de licenciatura. U.N.A.M. (1979).
2. MORENO, E.R. "Síntesis y Caracterización de Nuevos Compuestos de Níquel". Tesis de licenciatura. U.N.A.M. (1978).
3. MARTIN, P.J.J. "Síntesis y Caracterización de Compuestos de Coordinación de Cobre (II), Conteniendo ligantes Donadores de Nitrógeno y Oxígeno". Tesis de licenciatura. U.N.A.M. (1977).
4. BRANDT, W.W. DWYER, F.P. GYARFAS, E.C. Chem. Rev. 54, 959-1012, (1954).
5. "Memorias del Coloquio Sobre Avances en Bioinorgánica". U.N.A.M. (1979).

6. BASOLO, F. y JOHNSON, R. "Química de los Compuestos de Coordinación". Editorial Reverté, S.A. México, (1967). Capítulo 5.
7. HUGHES, M.N. "The Inorganic Chemistry of Biological Processes", Second Edition. John Wiley and Sons, Inc. New York. (1970).
8. OCHIAI, E.I. "Bioinorganic Chemistry". Allyn and Bacon, Inc. Boston Mass. (1977).
9. OCHIAI, E.I. J. Chem. Ed. 51, 14, 235,-8, (1974).
10. FRIEDEN, E. Scientific American. 227, 1, 52-60, (1972).
11. FRIEDEN, E. Scientific American. 218, 5, 103-14, (1968).