

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

“ESTUDIO DE LA INTERACCION DE LA GUANINA CON SALES DE Co (II) y Ni (II)”

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

MARIA ELENA CANO RODRIGUEZ

México, D. F.

1982



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

I N D I C E

	PAG.
AGRADECIMIENTOS	1-2
ABREVIATURAS	3
CAPITULO I	6
1.1 <i>Importancia de los Metales en Sistemas vivos.</i>	6
1.2 <i>Acidos Nucléicos</i>	9
1.3 <i>Interacción de Iones Metálicos con Purinas</i>	14
CAPITULO II	17
2.1 <i>Guanina</i>	17
2.2 <i>Interacción de Iones Metálicos con Guanina</i>	19
CAPITULO III	23
3.1 <i>Generalidades</i>	23
3.2 <i>Compuestos de Níquel (II)</i>	26
3.3 <i>Compuestos de Cobalto (II)</i>	39
CAPITULO IV	64
4.1 <i>Descripción de las síntesis</i>	64
4.2 <i>Técnicas Analíticas</i>	64

	PAG.
CAPITULO V	68
<i>Conclusiones</i>	68
<i>Bibliografía</i>	71

AGRADECIMIENTOS.

*Por su amistad, confianza y comprensión a Nordh Barba-
Chapela y Familia.*

*Por el tiempo compartido de Rodolfo Acevedo, Guillermo
Mendoza y Rafael Moreno.*

*Por la solidaridad de los compañeros del Laboratorio
210 y alrededores: Lena, Rosita, Laura, Leticia, Si-
dronio, Gustavo, José Antonio, Mario, Antonio y Ga-
briel. Y a todas las personas que de alguna manera
ayudaron a la presentación de este trabajo.*

*Por el mecanografiado de este trabajo a la Sra. Mar-
garita Santana M. y Hortencia L. Cabrero Ortíz.*

En Especial.

*A la Universidad Autónoma Metropolitana
(Iztapalapa).*

*A los Institutos de Química y Materiales
de la UNAM.*

Y al Instituto Mexicano del Petróleo.

ABREVIATURAS

ADN	Acido desoxiribonucleico
ARN	Acido ribonucleico
IR	Infrarrojo
RMN	Resonancia magnetica nuclear
M. B.	Megatones de Bohr
Å	Angstrom
°C	Grados Celsius
s	strong=fuerte
sb	strong-broad - fuerte-ancha
vs	very strong = muy fuerte
m	medium - media
mb	medium broad - media ancha
sh	shoulder - hombro
w	weak - debil
vw	very weak - muy debil
wb	weak-broad - debil - ancha
vwb	very weak broad - muy debil ancha
Ade	Adenina
Ad ⁻	Adenina desprotonada
AdH ⁺	Adenina protonada
G	Guanina
GH ⁺	Guanina protonada
GMP	Guanosin monofosfato
GDP	Guanosin difosfato
GTP	Guanosin trifosfato
mmol	milimoles

CAPITULO I

INTRODUCCION

1.1 IMPORTANCIA DE LOS METALES EN SISTEMAS VIVOS

En el curso de los años, desde el descubrimiento del núcleo celular⁽¹⁾ y de su insospechada importancia en los procesos biológicos, se han ido hallando diferentes componentes en la célula y con ellos, una gran variedad de iones metálicos como: Na^+ , K^+ , Mg^{++} y Ca^{++} entre los más abundantes, pues cubren el 99% del total de iones metálicos existentes en el cuerpo humano. El porcentaje restante lo constituyen principalmente Fe^{++} , Co^{++} , Mn^{++} , Ni^{++} , Cu^{++} , Mo^{++} y Zn^{++} que aunque en trazas tienen un papel preponderante en el control y mantenimiento celular⁽²⁾.

Los iones metálicos anteriores forman parte de los treinta elementos que se conocen como esenciales para el complejo proceso llamado vida^(3,4) (Tabla 1.1).

Es de apreciarse el avance en el estudio de la interacción de los iones metálicos con los sistemas vivos. Actualmente se sabe que intervienen en diferentes procesos

T A B L A 1.1

H*																He	
Li	Be											B ⁻	C*	N*	O*	F ⁻	Ne
Na ^o	Mg*											Al	Si ^o	P*	S*	Cl ^o	Ar
K*	Ca*	Sc	Ti	V ⁻	Cr	Mn*	Fe*	Co ^o	Ni	Cu*	Zn*	Ga	Ge	As	Se ⁻	Br ⁻	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo ^o	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd ⁻	In	Sn	Sb	Te	I ^o	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Hm													
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

(*) esenciales a todos los sistemas biológicos.

(^o) esenciales para ciertas clases de animales y plantas.

(⁻) esenciales a una gran variedad de especies de una clase.

Tabla periódica - elementos que se encuentran en la biosfera - abundancia.

(*) 1 - 60%

(^o) 0.05% - 1%

(⁻) menos de 0.05%

participando en la duplicación del ácido desoxiribonucleico (ADN), en reacciones redox, en complejos enzimáticos, en transporte de oxígeno, etc.

Los procesos enzimáticos son los que han recibido mayor atención y en especial las enzimas que contienen Zn^{++} (5-7), porque se ha encontrado que es esencial a todas las formas de vida. Desde su hallazgo en la carboxipeptidasa hasta la fecha, se han clasificado más de ochenta enzimas que lo contienen. El Zn^{++} participa en descarboxilaciones, en procesos hidrolíticos y en reacciones de catálisis ácida. En los humanos se encuentran de 2 a 3g de zinc comparados con 4 a 6g de hierro, que actúa principalmente en transferencia de grupos.

De los metales de transición el cobre es el elemento que ocupa el tercer lugar en importancia en el cuerpo humano, se encuentra en un gran número de metaloproteínas teniendo principalmente una función oxido-reductora.

El cobalto tiene un papel bioquímico muy importante ya que se encuentra en la vitamina B_{12} ; es el único metal conocido que se enlaza directamente a un átomo de carbono aunque se conocen algunos aspectos del mecanismo de la vitamina B_{12} - muchos de ellos se ignoran todavía.

El molibdeno es esencial en muchas plantas, es el centro de varias enzimas, entre las cuales la nitrogenasa ha cobrado gran interés en la actualidad.

Se sabe que el vanadio se encuentra en ciertos invertebrados marinos actuando como acarreador de oxígeno en la proteína hemovanadina.

El níquel, a pesar de que es uno de los elementos transicionales más estudiados por sus propiedades, no se le ha encontrado en un papel preponderante; se presenta en el suero de conejo y probablemente el hallazgo más interesante ha sido su detección en la enzima ureasa, presente en una variedad de frijol. Desafortunadamente hasta la fecha se desconoce la función del níquel en la enzima.

Por otra parte, es necesario mencionar la importante participación del calcio en diferentes bioprocesos como en la formación y desarrollo del sistema óseo y en el impulso nervioso de los vertebrados.

Es conocido el papel tan importante que juegan el sodio y el potasio en el transporte de fosfato y fosfoproteínas a través de la membrana celular, que se conoce comúnmente como la bomba Na^+/K^+ .

Mg^{++} y K^+ están asociados con procesos fuera de la célula mientras que Ca^{++} y Na^+ están asociados con procesos intracelulares.

1.2 ACIDOS NUCLEICOS

En los sistemas vivos, los ácidos nucleicos son indispensables para cualquier proceso ya que son los responsables de almacenar y transmitir la información genética, así co

mo de mantener a las células en buen estado.

Los ácidos nucleicos están constituidos por dos diferentes compuestos, el ácido desoxiribonucleico (ADN) y el ácido ribonucleico (ARN), ambos se componen básicamente de los mismos elementos: bases nitrogenadas, una molécula de azúcar y -- ácido fosfórico. Las bases nitrogenadas se clasifican en dos grupos, las purinas: adenina y guanina; y las pirimidinas: citosina, timina y uracilo (Fig. 1.2.1).

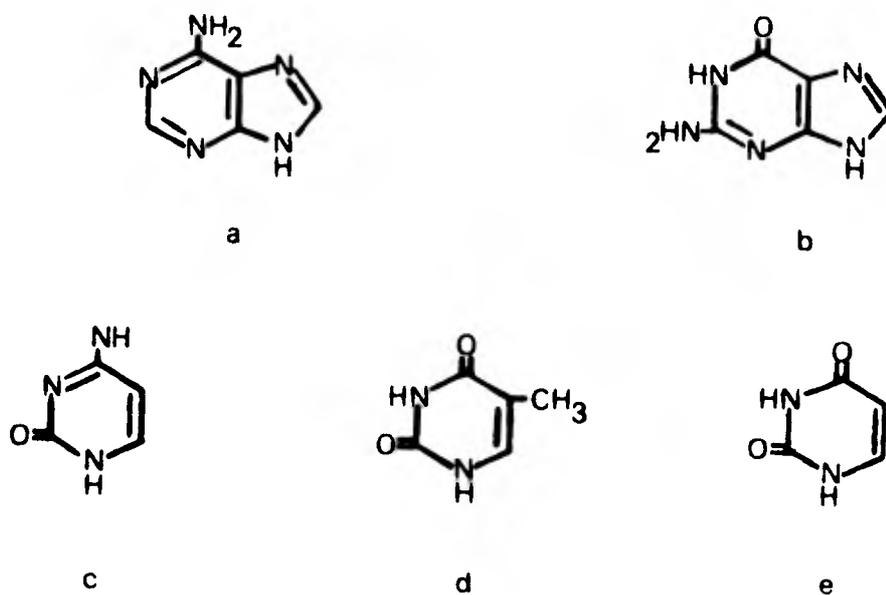


Fig. 1.2.1 Estructura de las bases nitrogenadas del ADN
 purinas: a) adenina, b) guanina; pirimidinas:
 c) citosina, d) timina y e) uracilo.

El azúcar es 2desoxi-D-ribosa en el caso de ADN y D-ribosa para ARN, que se enlazan a las bases nitrogenadas a través

de enlaces β glucosídicos, participando en la unión los átomos C(1) del azúcar y el N(9) de las purinas, y el N(1) de las pirimidinas, de manera que forman los nucleósidos. Fig. 1.2.2 la unión del ácido fosfórico al azúcar, por medio de un enlace fosfodiéster, puede llevarse a cabo en tres sitios diferentes en el caso de la ribosa y sólo en dos para la desoxiribosa. Las moléculas de ácido fosfórico pueden variar de una a tres constituyendo los importantes acarreadores energéticos, AMP, ADP, ATP, GMP, GDP y GTP (Fig. 1.2.3).

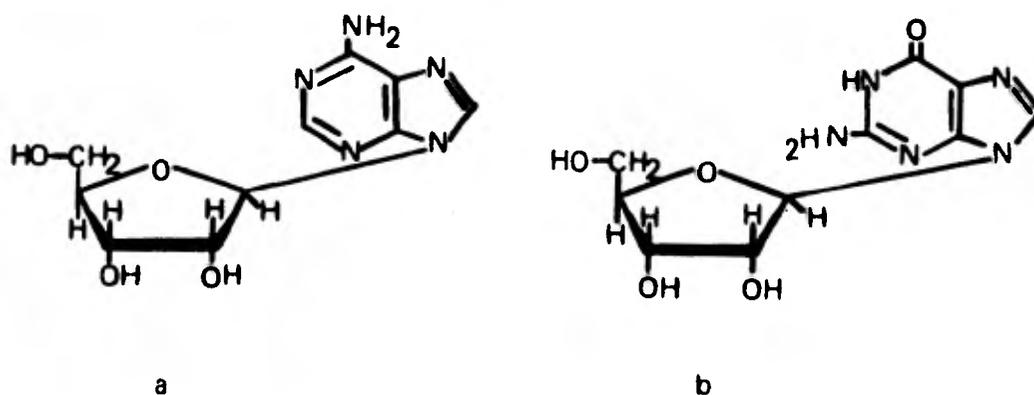


FIG. 1.2.2 Estructura de Nucleósidos, a) adenosina y b) guanosina

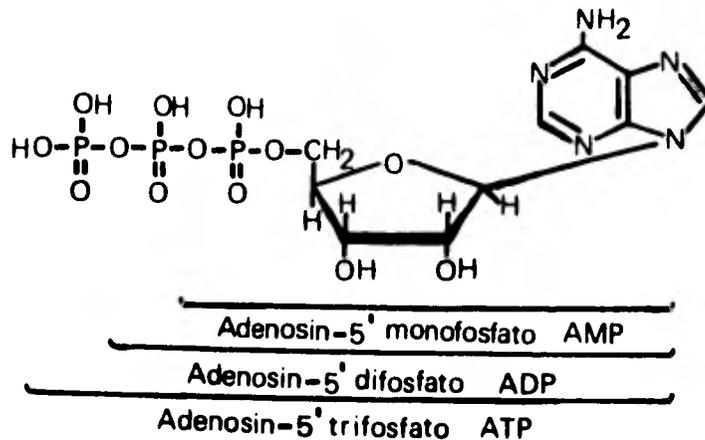


FIG. 1.2.3 Nucleótido de adenosina

Los nucleótidos se unen formando largas cadenas de ácido nucleico. El ADN tiene dos cadenas que conforman una estructura helicoidal enrollada a lo largo de un eje transversal y en dirección opuesta. La doble hélice (Ver Fig. 1.2.4) se estabiliza por diferentes interacciones como: - puentes de hidrógeno, atracciones electrostáticas producidas por los diferentes grupos que la conforman. La descripción anterior propuesta en 1953 por D. Watson y F.H.C. Crick, sobre la estructura tridimensional del ADN, la cual ha sido corroborada por diversos análisis⁽⁸⁾ (Fig. 1.2.5).

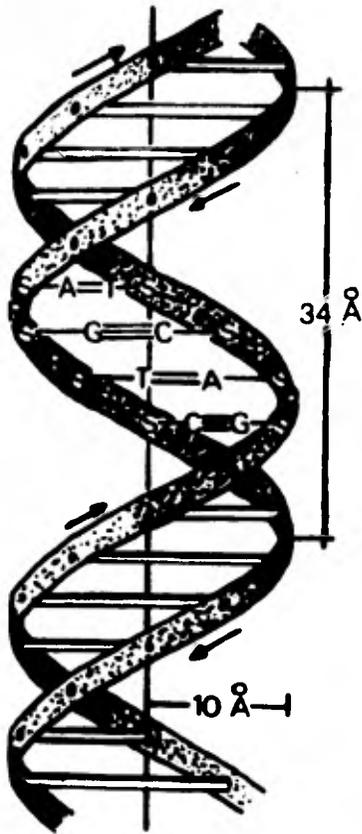
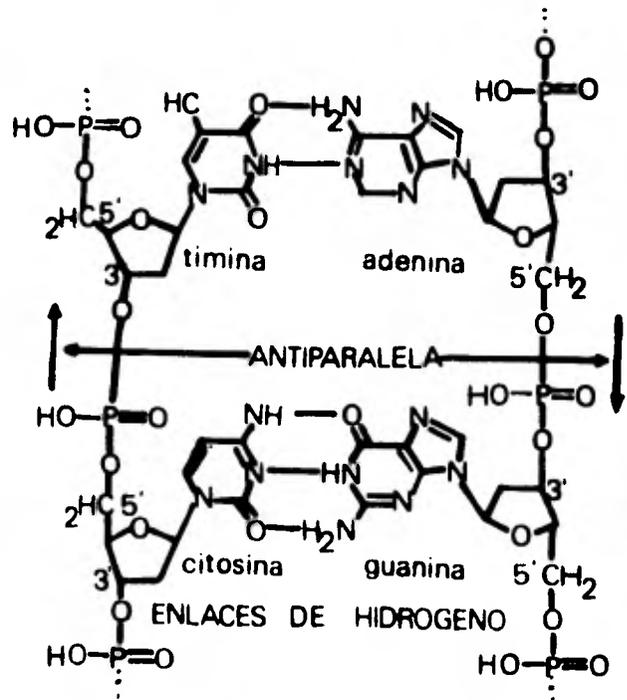


FIG. 1.2.4 Doble hélice del ADN. Donde P es fosfato diester, S de-soxiribosa, A=T es el par - adenina-timina y C≡G es el par citosina-guanina.

FIG. 1.2.5 Estructura del aco-plamiento de las ba-ses propuesta por - Watson y Crick.



1.3 INTERACCIÓN DE IONES METÁLICOS CON PURINAS.

Durante el proceso de duplicación del ADN la enzima polimerasa requiere de la presencia de Mg^{++} y Mn^{++} ya que participan en la estabilidad de la doble hélice y probablemente se encuentran el sitio activo de esta enzima. Por otro lado se ha encontrado que la polimerasa contiene Zn^{++} y se ha -- propuesto que participa en el moldeado del ácido desoxiribonucleico (5,6,7,9). El cobalto (II) está presente en la enzima ADN transferasa.

La influencia de los iones metálicos en la estructura del ADN se ha podido inferir por diversos estudios de desnaturación térmica⁽¹⁰⁾ encontrándose el siguiente orden:



Por ejemplo el Hg desnaturaliza irreversiblemente al ácido desoxiribonucleico, sin embargo el Mg y el Ba no.

En los últimos años se ha incrementado el interés de muchos científicos por elucidar la naturaleza del enlace de iones metálicos en compuestos de coordinación con nucleótidos, nucleósidos, purinas y pirimidinas.

En la Tabla 1.3 se reúnen los complejos purínicos de metales transicionales (Tabla 1.3)⁽¹¹⁾.

Estudios cristalográficos demuestran que para las purinas no sustituidas el sitio más probable de coordinación es el átomo de nitrógeno N(9) del anillo imidazol, teniendo la -

excepción del complejo $\{Zn(AdH^+)Cl_3\}$ en el cual el zinc (II) se coordina a través del átomo de N(7).

Otro ejemplo de coordinación, a través de N(3) es la formación de compuestos diméricos, los cuales también involucran el átomo de nitrógeno N(9).

T A B L A 1.3
DETERMINACION CRISTALOGRAFICA DE COMPLEJOS PURINICOS.

COMPLEJO	GEOMETRIA DEL METAL	SITIO DE COORDINACION	SITIO DE PROTONACION
<u>Con Adenina:</u>			
$[Co(Ade)_2(OH_2)_4]^{2+}$	Octaédrico	N(9)	N(7)
$[Cu(glygly)(Ade)(OH)_2]$	pirámide tetragonal	N(9)	N(7)
$[Cu(Ade)_2Cl]_2^{2+}$	pirámide tetragonal	N(3) N(9)	N(7)
$[Cu(Ade)_2(OH_2)_2]^{4+}$	pirámide tetragonal	N(3) N(9)	N(7)
$[Cu(Ad^-)_2(OH_2)_2]$	pirámide tetragonal	N(3) N(9)	-
$[Co(en)_2(Ad^-)Cl]^+$	octaédrico	N(9)	-
$[Cu_3(AdH^+)_2Cl_8]$	octaédrico, pirámide tetragonal	N(3) N(9)	N(1) N(7)
$[Cu(AdH^+)_2Br_2]^{2+}$	tetraédrico distorsionado	N(9)	N(1) N(7)
$[Zn(AdH^+)Cl_3]$	tetraédrico	N(7)	N(1) N(9)
<u>Con Guanina:</u>			
$[Zn(GH^+)Cl_3]$	tetraédrico	N(9)	N(1) N(7) N(3)
$[Cu(GH^+)Cl_3]_2$	bipirámide trigonal	N(9)	N(1) N(3) N(7)

CAPITULO II

ANTECEDENTES

2.1 La guanina se encontró hacia 1844, en el excremento de los pájaros, guano y de él recibió su nombre.

Se encuentra además en las heces humanas junto con hipoxantina, xantina y adenina; en la leche de vaca; en los huesos y en algunos tejidos del cerdo. Posteriormente se le encontró como constituyente de los ácidos nucleicos y como acarreador energético (GMP, GDP, y GTP)^(11,12).

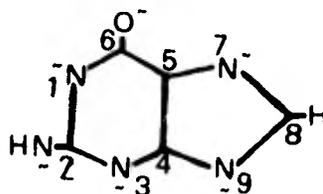


FIG. 2:1.6 Esqueleto de la guanina, sitios que intervienen en los rearrreglos de tres protones.

La guanina tiene veinte maneras diferentes de combinar tres protones, (FIG 2.1.6) el problema se simplifica cuando se bloquea la posición nueve N(9) como sucede en los

nucleósidos con el azúcar. Aún así, existe confusión al establecer la forma correcta en ciertos sitios, a lo que se llama tautomerismo ceto-enol, amino-imino (Fig. 2.1.7) (12-20).

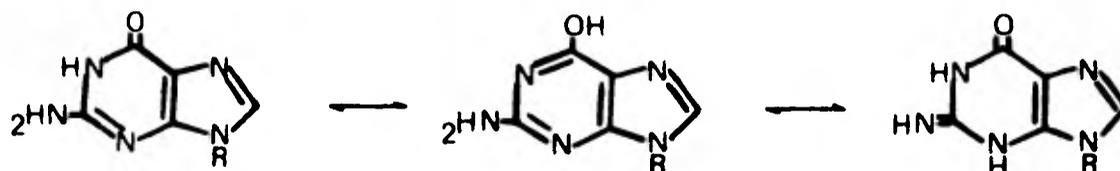


FIG. 2.1.7 Tautomerismo-ceto-enol, amino-imino de la guanina.

También existe tautomerismo en el anillo imidazol, entre los átomos de nitrógeno N(7) y N(9) (Fig. 2.1.8) (12-21).



FIG. 2.1.8 Tautomerismo entre N(7) y N(9)

Después de diversos estudios como cálculos moleculares, rayos X, IR, RMN se ha podido comprobar que la estructura más probable es la siguiente⁽¹²⁾:

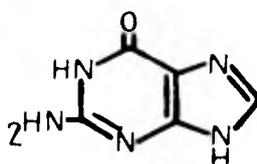


FIG. 2.1.9 Estructura más probable de la guanina.

La estructura mostrada en la Fig. 2.1.9 fue propuesta por Watson y Crick, desafortunadamente la forma incorrecta se sigue empleando en algunos libros de texto⁽¹²⁾.

El esclarecimiento de la estructura tautomérica es de suma importancia ya que participa en el problema de mutagenésis espontánea, al efectuarse un acoplamiento incorrecto entre las bases guanina y citosina (G-C), modificando las propiedades físico-químicas y biológicas de los sistemas vivos, aunque poco se sabe al respecto⁽¹³⁻²⁰⁾.

2.2 INTERACCION DE IONES METALICOS CON GUANINA

Las propiedades físico-químicas de la guanina son diferentes a las de sus derivados y a las otras bases nitrogenadas, ya que es prácticamente insoluble, forma soluciones viscosas y geles; su solubilidad en H₂O a 20°C es de una parte en 200 000. En contraste, los nucleósidos de la guanina son más fáciles de disolver en agua que los otros componentes de

los ácidos nucleicos. Una de las propiedades responsables de dicho fenómeno es su compleja estructura tautomérica revisada anteriormente.

Una de las principales características químicas de la guanina, es su gran capacidad de interacción con especies electrofílicas, ya que la molécula ofrece diversos sitios de ataque.

Los cinco átomos de N, el átomo de O y el carbono 8, son todos sitios reactivos lo que dificulta generalizar su comportamiento de enlace.

Se ha corroborado por cálculos moleculares⁽¹³⁻¹⁹⁾ que el átomo N(7) es preferentemente un sitio de ataque cuando el átomo N(9) está bloqueado, tomando un carácter competitivo al estar libre, los átomos de nitrógeno N(3) y N(1) son menos reactivos dadas sus características ácidas⁽¹¹⁻¹²⁾. Se ha postulado por medio de estudios en estado sólido⁽²⁴⁻³⁰⁾ que el grupo amino del C(2) y el grupo cetónico del C(6) sólo participan en la formación de puentes de hidrógeno por otro lado, - se sabe que el átomo de carbono C(8) participa en reacciones de halogenación⁽¹²⁾.

Dadas las características descritas se ha podido comprender el comportamiento sui generis de la guanina respecto a sus análogos.

A pesar que la guanina se conoce desde hace más de cien años muy pocos complejos de esta base con metales de transición

se han estudiado. Investigadores como Streker y Neubuer⁽²²⁻²³⁾ efectuaron estudios en solución con diferentes iones como: Ba^{++} , Ag^+ , Cd^{++} , Pt^{++} , Zn^{++} , Hg^{++} , y Cu^{++} ; pero las propiedades físicas y químicas de estos complejos no se investigaron.

Las únicas estructuras cristalinas de complejos metálicos con guanina son⁽¹¹⁾: el tricloro guanin zinc (II), $\{Zn(GH^+)Cl_3\}$ y el di- μ -cloro-bis (dicloroguanin cobre (II)) dihidratado, $--\{Cu(GH)Cl_3\}_2 \cdot 2 H_2O$, en ambos casos las reacciones se llevaron a cabo en medio ácido, resultando los iones metálicos coordinados a través del átomo de nitrógeno N(9), mientras que los sitios de protonación fueron los átomos de nitrógeno N(1), N(3), N(7) o NH_2 (tabla 2.2). La estructura presentada por el complejo de zinc es tetraédrica mientras que el complejo de cobre es trigonal bipyramidal⁽²⁴⁻²⁵⁾.

Como parte de la investigación que se ha llevado a cabo sobre el comportamiento de las purinas ante iones metálicos transicionales, se consideró interesante estudiar la interacción de la guanina con Co^{++} y Ni^{++} , ya que estos dos iones se encuentran en sistemas vivos⁽²⁻⁴⁾ y se pueden caracterizar sus compuestos ampliamente, por medio de sus espectros electrónicos, IR, momentos magnéticos, etc.

Con el objeto de estudiar la influencia de diferentes aniones en la formación de los complejos se usaron diferentes sales como: Br^- , Cl^- , NO_3^- y BF_4^- . Además siguiendo con la línea de trabajo⁽³²⁻³⁵⁾, las reacciones se realizaron en medios no acuosos.

T A B L A 2.2

COMPUESTO	SITIO DE COORDINACION	SITIOS DE PROTONACION	REF
$Zn(GH^+)Cl_3$	N-9	N(1) N(3) N(7)	25, 28
$Cu(GH^+)X_3 \cdot nH_2O$			28, 31
X=Cl, Br	N-9	N-3 y N-7	24, 26
X=F	N-9	NH ₂ y N-7	27, 30

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Los compuestos de coordinación de la guanina con iones metálicos transicionales informados en la literatura (ver - Tabla 2.2), se obtuvieron en medios ácidos a $\text{pH} \sim 3$, pero en este caso con la línea de investigación establecida⁽³²⁻³⁵⁾, se emplearon medios de reacción neutros.

La guanina se obtuvo a partir del clorhidrato por calentamiento a 200°C , temperatura a la cual se elimina agua y ácido clorhídrico (Fig. 3.1.1). Antes de efectuar las síntesis de los complejos se hicieron pruebas de solubilidad de la guanina en diferentes disolventes (Tabla 3.1) a temperatura ambiente y a reflujo, sin obtener resultados satisfactorios.

Se efectuaron reacciones en suspensión, guanina y cloruro de cobalto en etanol, en proporciones 1:1 de 0.5 mmol, a temperatura ambiente y a reflujo, con agitación constante, dejándolos hasta apreciar un cambio, ya que no se tenía la información suficiente para conocer el comportamiento que podrían seguir las reacciones. El cambio apareció paulatinamente con variación en la coloración de azul rey a azul cielo, continuándose el reflujo durante una semana.

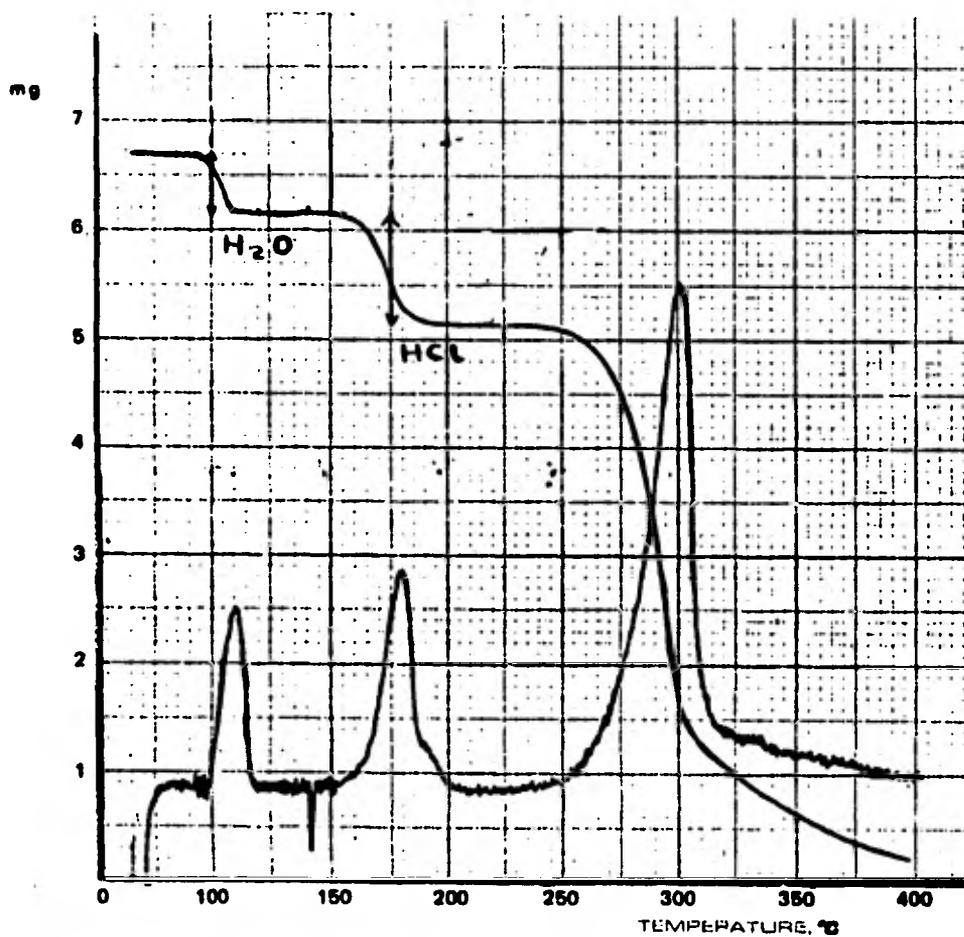


FIG. 3.1.1 Termograma del clorhidrato de guanina.

Los productos se purificaron con etanol y se les practicaron análisis de infrarrojo, donde se observó que la guanina se descomponía; alternativamente se probaron las proporciones 1:1 más un pequeño exceso, 1:2 y 2:1, con resultados semejantes a los anteriormente obtenidos, por lo que se abandonó esta ruta de síntesis.

Debido a la descomposición de la guanina se trabajó con el clorhidrato de la guanina, pensando en la contribución de las moléculas del ácido clorhídrico en la solubilidad y en la activación de los sitios más favorecidos para el enlace metálico^(11,12).

También se hicieron pruebas de solubilidad en distintos disolventes, con mejores resultados, en acetona y en la mezcla cloroformo/etanol (4:1) (Tabla 3.1)*. Con esos disolventes se efectuaron las reacciones con las diferentes sales metálicas de Co^{++} y Ni^{++} (Cl^- , Br^- , NO_3^- , y BF_4^-) en proporción 1:1 de 0.5 mmol, todas las reacciones se montaron dobles, es decir, cada una en acetona y en la mezcla cloroformo/etanol, dando dos productos por cada anión, por lo que se esperarían 16 productos, pero sólo se obtuvieron 14 puesto que no se contaba con el $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, de los cuales seis mostraron estar impuros, siendo los ocho restantes los que se estudiaron en detalle y a continuación se desglosan.

* Las Tablas se encuentran al final del capítulo.

3.2 COMPUESTOS DE NIQUEL (II)

Se obtuvieron los siguientes compuestos de níquel (II):

$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}_2\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiL}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Sus análisis elementales se pueden ver en la tabla 3.2.1.

$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

El medio de reacción empleado para este complejo fue acetona.

Del espectro electrónico se observaron las bandas debidas a

las transiciones $\nu_2 \text{ } ^3\text{T}_{1g} (\text{F}) + \text{ } ^3\text{A}_{2g}$ y $\nu_3 \text{ } ^3\text{T}_{1g} (\text{P}) + \text{ } ^3\text{A}_{2g}$ corres-

pondiente a un compuesto hexacoordinado, encontrándose en - -
 13888.8 cm^{-1} y 23255.8 cm^{-1} respectivamente, la primera tran-
 sición debida a $\text{ } ^3\text{T}_{2g} + \text{ } ^3\text{A}_{2g}$ no pudo apreciarse debido a los
 límites del aparato empleado (Tabla 3.2.2 y Fig. 3.2.1) ⁽³⁷⁻³⁸⁾

Del termograma se puede apreciar la pérdida de una molécula de agua (110-175°C) (Tabla 3.2.3) presentando inmediatamente pérdida constante de peso al incrementarse la temperatura, indicando que la molécula de H_2O restante probablemente se encuentra coordinada al metal, por lo que no se presenta el complejo anhidro estable.

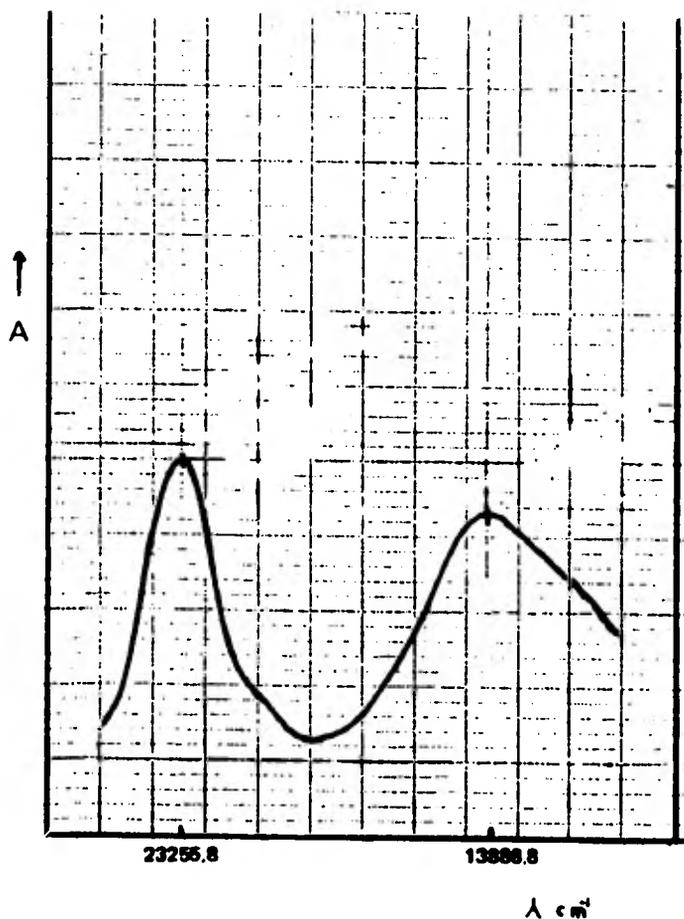


FIG. 3.2.1 Espectro electrónico del Compuesto $NiLCl_2 \cdot 2H_2O$.

El momento magnético obtenido, 2.96 M.B., está de acuerdo con el informado en la literatura⁽³⁾ para un compuesto octaédrico de níquel (II).

La información proporcionada por el espectro de infrarrojo - - (Tabla 3.0) denota cambios apreciables en las bandas asignadas al grupo carbonilo (1707 cm^{-1}) la cual se desplaza hacia -

menor energía en (17 cm^{-1}) aproximadamente; probablemente forman puentes de hidrógeno, como se informa en la literatura⁽¹¹⁾. Las bandas correspondientes a N(7) se encuentran a 1510, 1395, 1339, 1178 y 930 cm^{-1} , las cuales tienden a desaparecer en el complejo; para N(9) se tienen en 1555, 1339 y 930 cm^{-1} , cambian de intensidad, por lo que se piensa en la posibilidad de que la coordinación M-L pudo haberse llevado a cabo a través de N(7)^(39,40) (Fig. 3.2.2). Desafortunadamente la zona de baja energía tiene poca resolución, por lo que no se pudieron asignar las vibraciones M-N y M-Cl; la banda correspondiente a la vibración M-OH₂ se pudo observar a 365 cm^{-1} (Fig. 3.2.3, Tabla 3.0).

Toda la evidencia espectroscópica lleva a sugerir una estructura octaédrica para este complejo con puentes de ligante a través de N(7) y N(9). Probable estructura para el complejo.

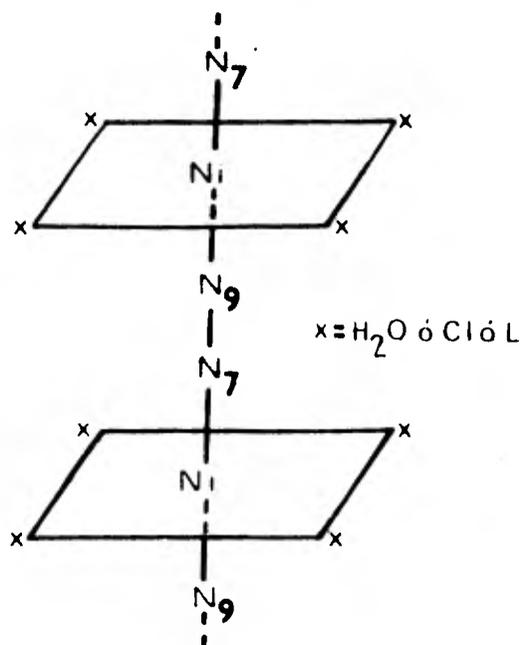




FIG. 3.2.2 Espectro de IR normal de $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

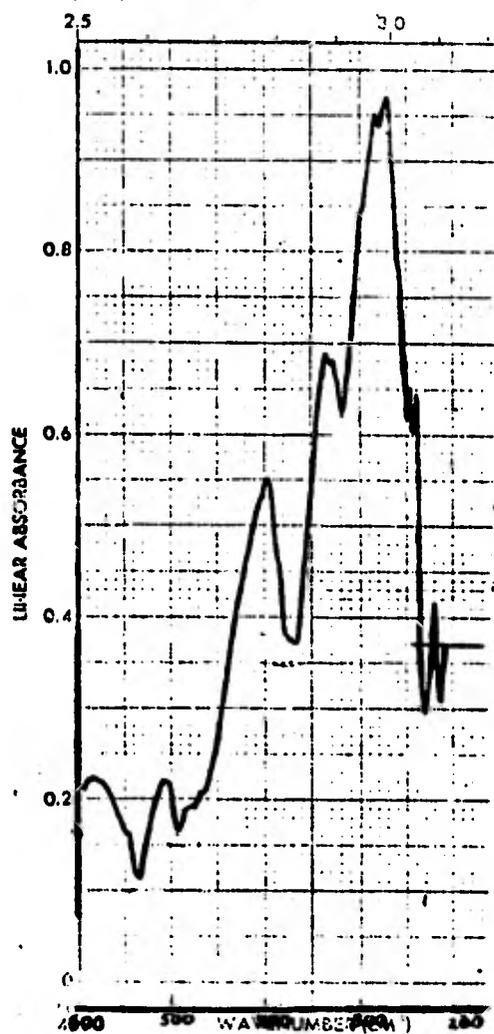


FIG. 3.2.3 Espectro de IR de baja energía de 600 - 200 cm^{-1} de $\text{NiLCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$NiL_2Cl_2 \cdot 6H_2O$ y $NiL_2Br_2 \cdot 6H_2O$.

Los complejos de estequometría similar se obtuvieron de la mezcla cloroformo/etanol y acetona respectivamente. Sus espectros electrónicos mostraron ser muy parecidos y correspondientes a una estructura octaédrica (Tabla 3.2.2).

Al analizar sus espectros de infrarrojo normal pudo apreciarse su gran similitud (Fig. 3.2.4), presentando poca definición en sus bandas con cambios notorios en las asignaciones correspondientes a N(7) y N(9) (Tabla 3.0), sugiriendo ser los sitios más favorecidos para coordinación⁽²⁴⁻³¹⁾.

Se pudo observar en ambos complejos la banda intensa debida a $\nu(M-OH_2)$ en $(395 \text{ y } 375 \text{ cm}^{-1})$ para cada uno aproximadamente, dando evidencia que las moléculas de agua se coordinaron al átomo metálico (Fig. 3.2.5).

Del análisis termogravimétrico (Tabla 3.2.3) se observó que el complejo de bromuro pierde una molécula de agua e inmediatamente descompone al ascender la temperatura, en el cloruro no hay pérdida de peso brusco hasta $250^\circ C$, donde empieza a descomponerse, por lo que se piensa que las moléculas de agua se coordinan al átomo de Ni(II).

Los momentos magnéticos de ambos complejos es 3.1 M.B., corroborando que son compuestos de níquel hexacoordinados.

Los análisis efectuados llevan a sugerir complejos octaédricos

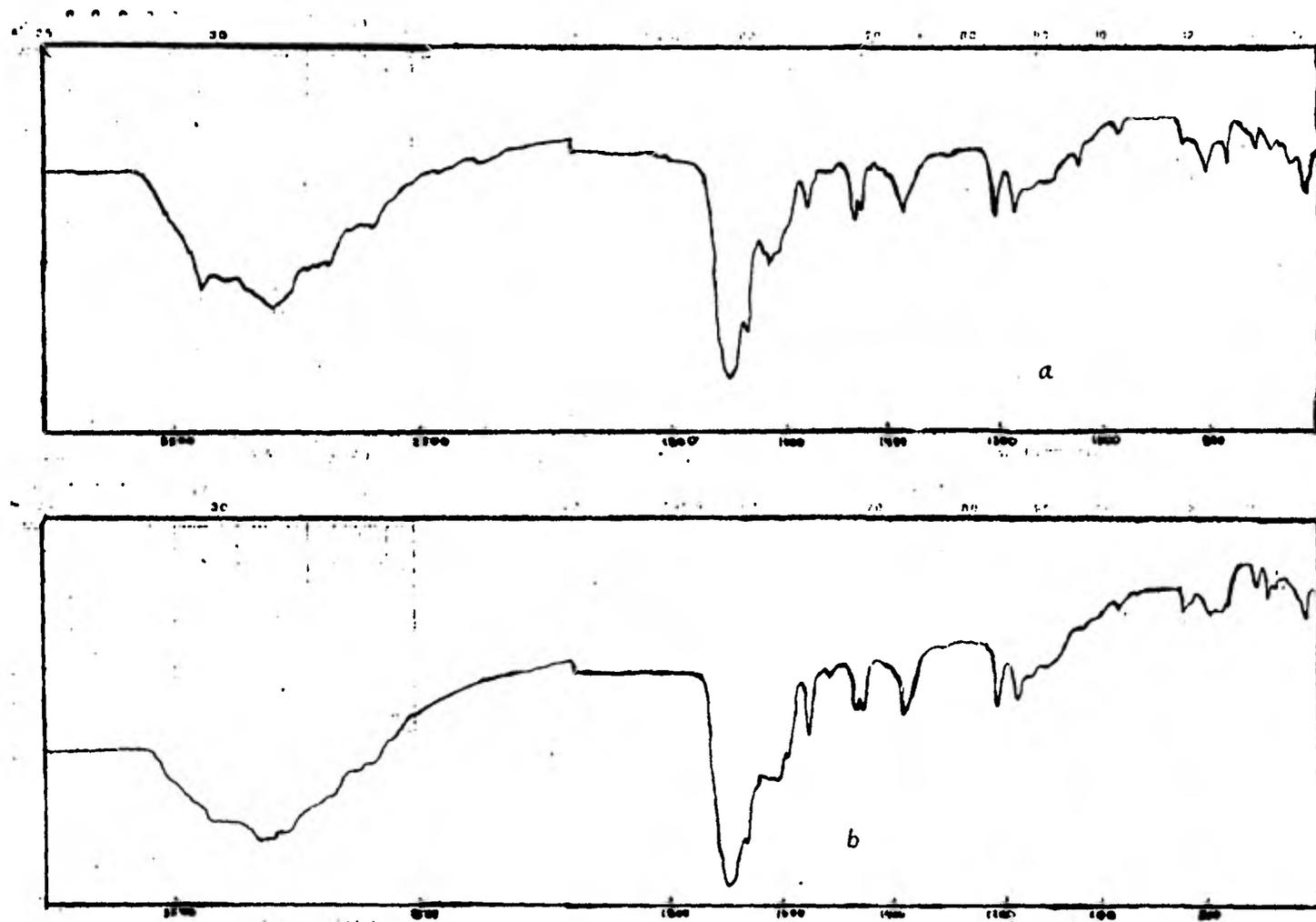


FIG. 3.2.4 Espectros de IR normal de: a) $NiL_2Cl_2 \cdot 6H_2O$
b) $NiL_2Br_2 \cdot 6H_2O$

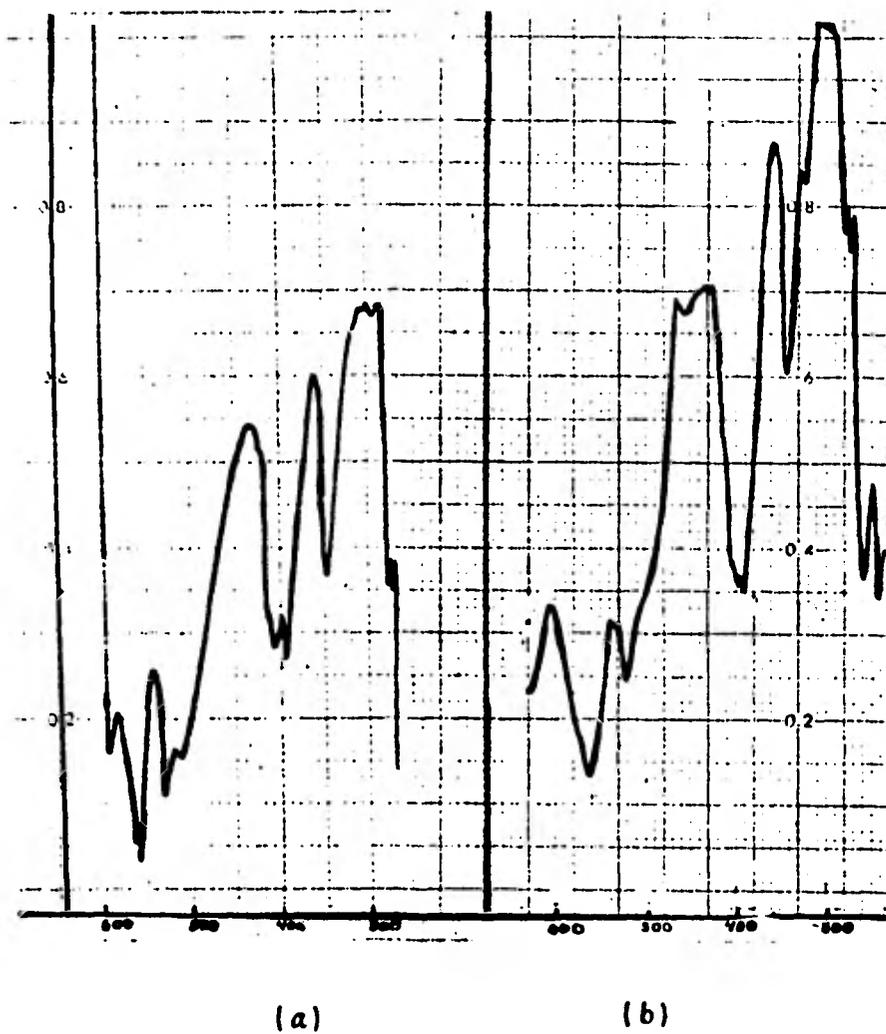
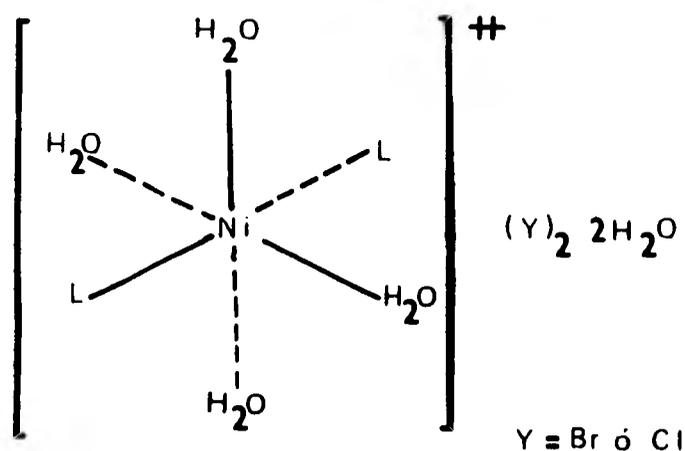


FIG. 3.2.5 Espectros infrarrojos de la zona
600 - 200 cm^{-1} , de los complejos
a) $\text{NiL}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
b) $\text{NiL}_2\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

constituidos por el átomo metálico coordinante, dos moléculas de ligante y cuatro moléculas de agua en posición *cis* o *trans*, quedando los halógenos y las moléculas de agua restantes fuera de la esfera de coordinación.



NiL₂Br₂·2H₂O

El complejo se obtuvo de la mezcla cloroformo/etanol. Su espectro electrónico presenta también las bandas ν_2 y ν_3 correspondientes a un compuesto hexacoordinado, aunque con pequeños desplazamientos ya que sus bandas están en 13800 y 23800 cm^{-1} respectivamente indicando que en el complejo, los halógenos se encuentran coordinados (Tabla 3.2.2).

El termograma (Fig. 3.2.6) presenta pérdida de peso correspon

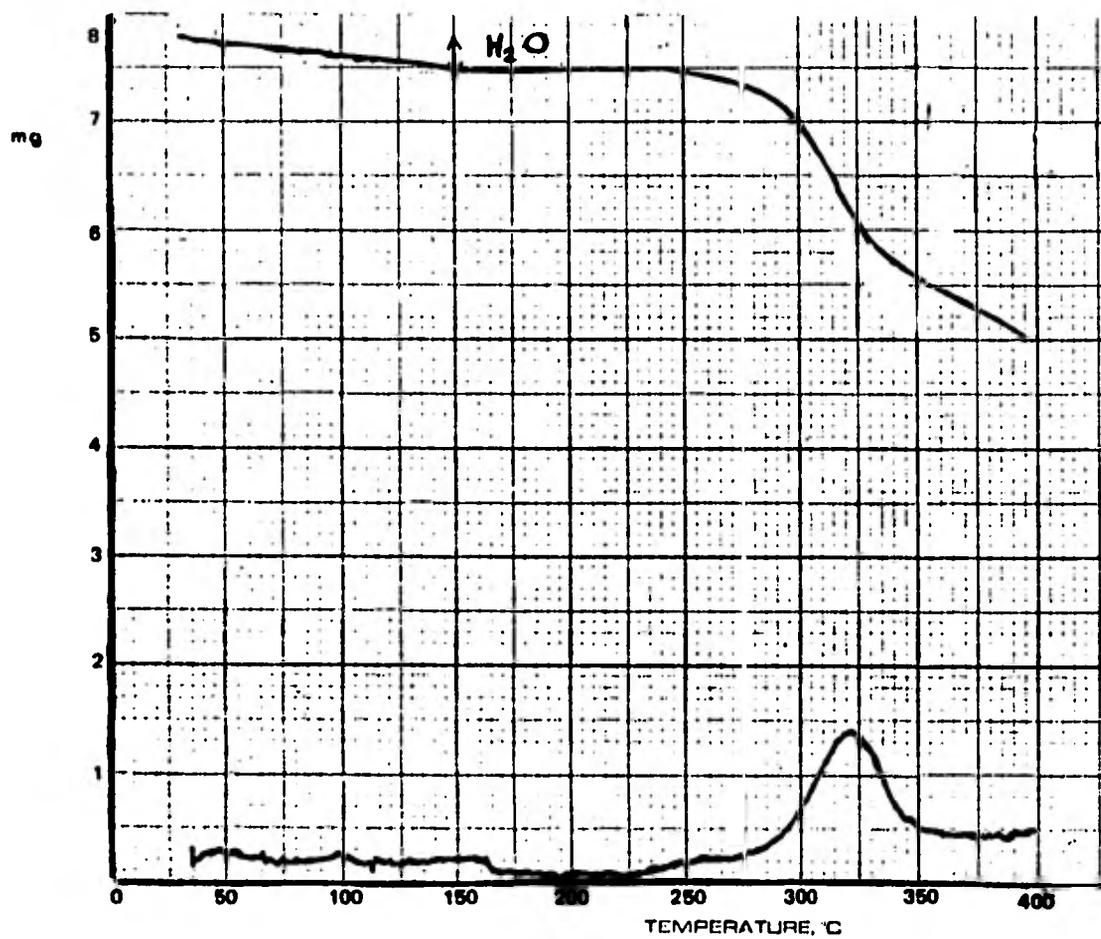


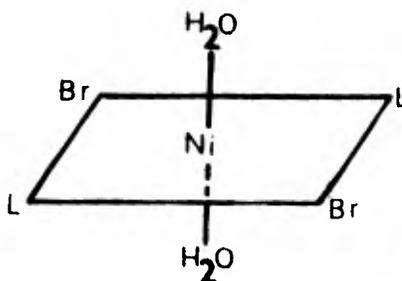
FIG. 3.2.6 Termograma del complejo $NiL_2Br_2 \cdot 2H_2O$.

diente a una molécula de agua en el intervalo de 90 a 150°C, permaneciendo estable hasta 240°C, a partir de la cual se descompone.

Su momento magnético, 3.0 M.B., está dentro del intervalo para complejos octaédricos⁽³⁾.

Al analizar su espectro de infrarrojo normal (Fig. 3.2.7) resulta ser semejante a los compuestos de coordinación antes revisados, presentando en general el mismo comportamiento con respecto a las bandas correspondientes a N(7) y a N(9), (Tabla 3.0), es decir, desaparición y corrimiento de algunas de ellas, con lo que se sugiere su participación en los enlaces de coordinación⁽²⁴⁻³¹⁾. También pudo observarse la banda asignada a la vibración M-OH₂ en 375 cm⁻¹ aproximadamente (Fig. 3.2.8).

Por los datos proporcionados en las diferentes técnicas espectroscópicas se sugiere una estructura octaédrica conformada -- por halógenos, ligantes y agua; por el termograma se piensa -- que al perder una molécula de agua puede soportar su estructura mediante rearrreglo quedando estable de 150-240°C, pero al incrementarse la temperatura se destruye el complejo. Estructura probable.



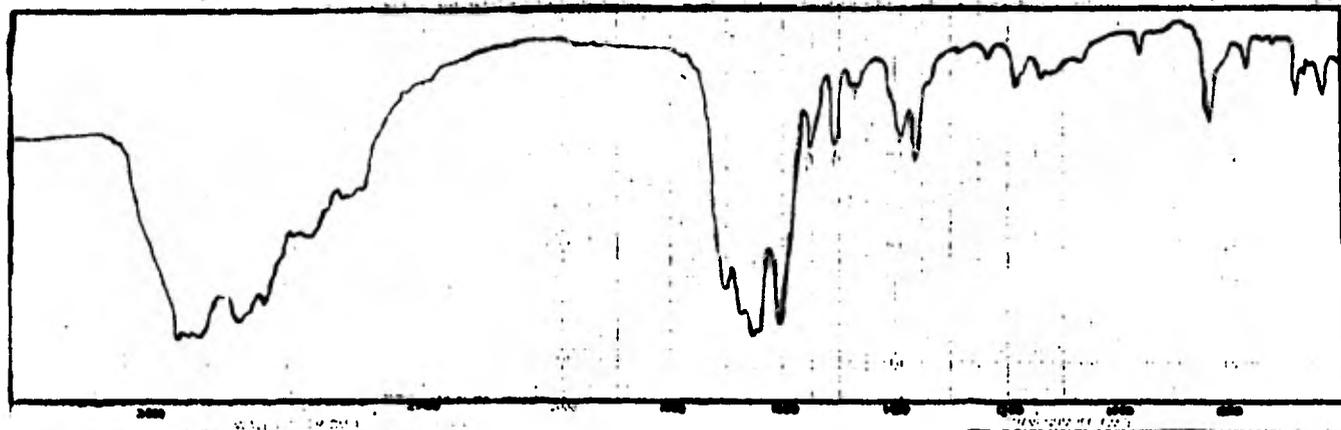


FIG. 3.2.7 Espectro de IR normal de $\text{NiL}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

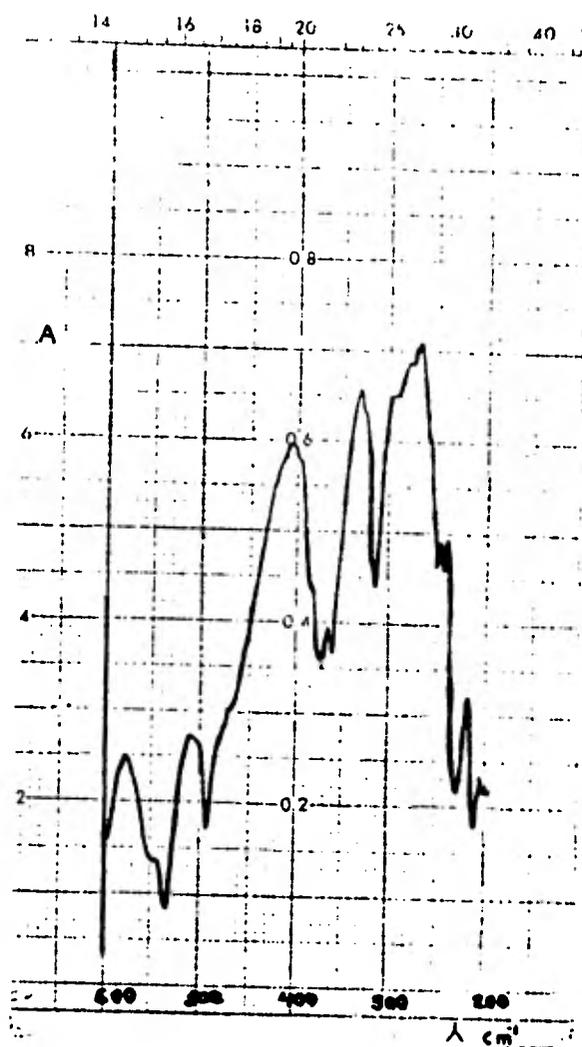


FIG. 3.2.8 Espectro de IR de baja energía de $600 - 200 \text{ cm}^{-1}$ de $NiL_2Br_2 \cdot 2H_2O$.

3.3 COMPUESTOS DE COBALTO (II)

Los complejos de Co^{++} obtenidos, fueron los siguientes:

CoL_2Cl_2 , $\text{CoL}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoL}_2(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y $\text{CoL}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, sus análisis elementales se enlistan en la Tabla 3.3.1.

CoL_2Cl_2

El complejo se obtuvo de la mezcla cloroformo/etanol. Su espectro electrónico presenta una sola banda situada en 15625 cm^{-1} debida a la transición ${}^4\text{T}_1(\text{P}) + {}^4\text{A}_2(\text{V}_3)$ característica de una estructura tetraédrica^(36,37) (Fig. 3.3.1), (Tabla 3.3.2).

Su termograma no presenta pérdida de peso, sino que al llegar cerca de 300°C empieza a descomponerse lentamente, lo cual está de acuerdo con su análisis elemental, respecto de que no presenta moléculas de agua el compuesto.

De manera semejante a los compuestos de níquel las variaciones más significativas mostradas en el espectro de infrarrojo fueron las asignadas a N(7) y a N(9) (Tabla 3.0), con lo que se sugiere su participación en la coordinación con el metal (Fig. 3.3.2) En la zona de baja energía no se encontró la banda asignada a la vibración M-OH₂.

No fue posible obtener el valor de su momento magnético, ya que no se contaba con la suficiente muestra para llevar a cabo su determinación, pero con la información anterior es factible sugerir una estructura tetraédrica para este complejo.

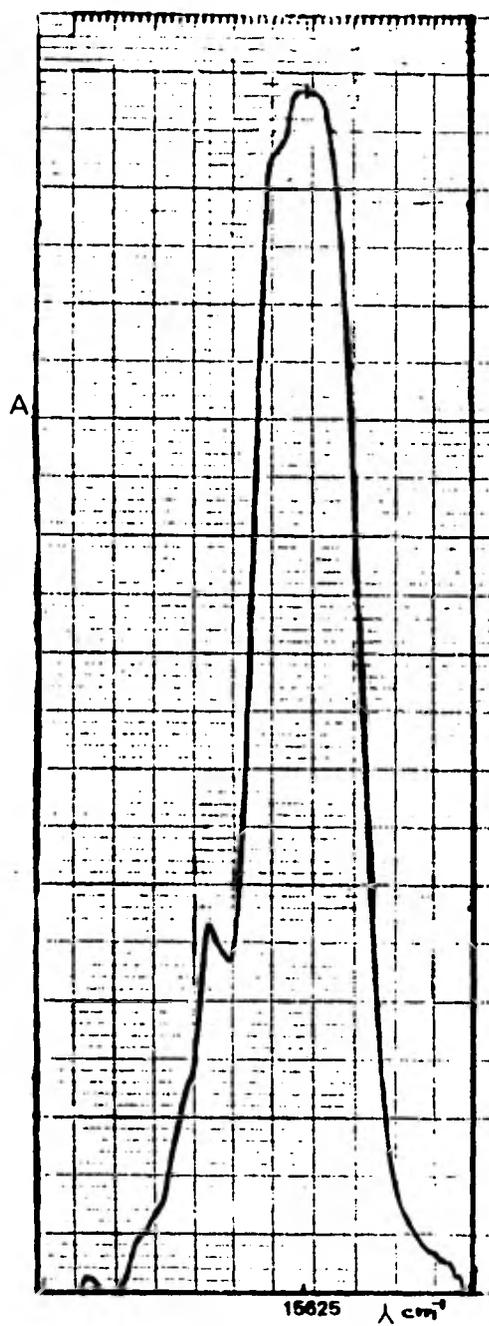


FIG. 3.3.1 Espectro electrónico del complejo CoL_2Cl_2 .

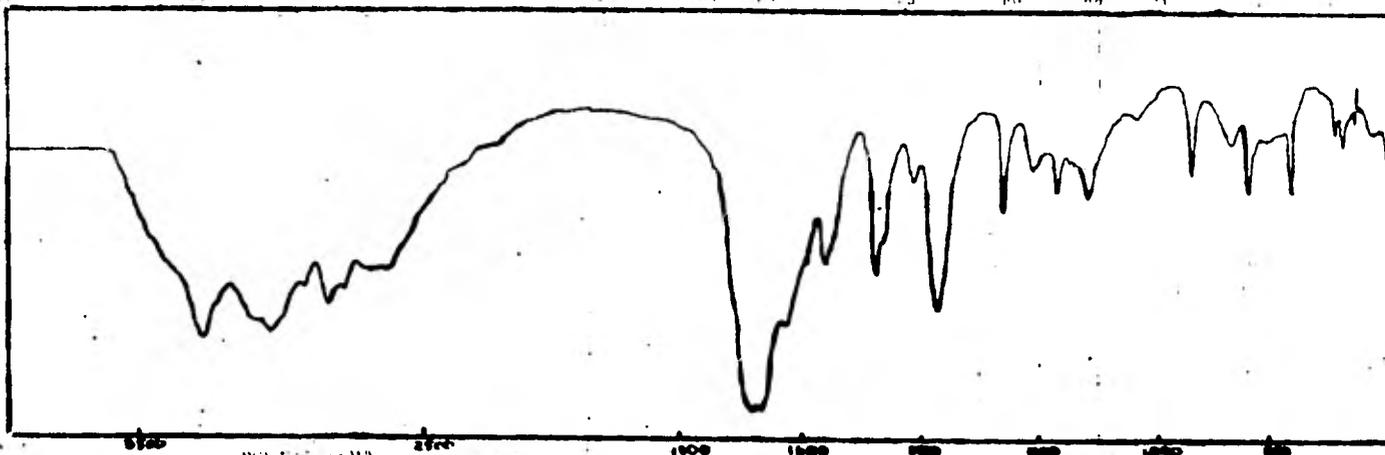
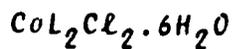
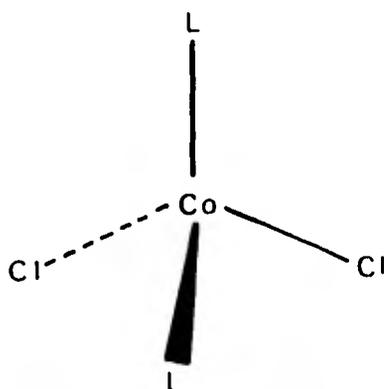
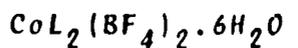


FIG. 3.3.2 Espectro de IR normal del complejo CoL_2Cl_2 .



Se obtuvo la acetona y su análisis elemental dió una estequiometría 2:1.6H₂O; se sometió a calentamiento durante tres horas a 160°C, con objeto de eliminar las moléculas de agua y estudiar si el complejo anhidro era semejante al discutido anteriormente.

El espectro electrónico del complejo anhidro es de una estructura tetraédrica presentando una sola banda centrada en 15625 cm⁻¹, exactamente en la misma posición que el complejo tetraédrico que se obtuvo de la mezcla clorofomo/etanol, -- siendo su espectro de IR básicamente el mismo; por lo que se llegó a la conclusión de que es el mismo complejo.



El complejo hidratado de color rosa se obtuvo de acetona. Su análisis termogravimétrico indicó la pérdida de cuatro moléculas de agua en el intervalo de 90-150°C, permaneciendo estable hasta 225°C, al término de este período su coloración cambió a azul rey, (Fig. 3.3.3. Tabla 3.3.3.).

El valor de momento magnético, 4.7 M.B., del compuesto hidratado concuerda con el informado en la literatura para complejos octaédricos⁽³⁾.

Del compuesto azul rey se obtuvo su espectro electrónico, el cual presentó una sola banda en 16129 cm^{-1} , debido a la transición ν_3 característica de complejos tetraédricos^(36,37) -- (Tabla 3.3.2).

Los espectros de infrarojo de ambos compuestos (rosa y azul) presentaron cambios de ciertas bandas interesantes, como a continuación se dan: la banda ancha centrada en 1100 cm^{-1} , de acuerdo con la literatura^(40,41), se asigna al grupo BF_4 , - la cual no se encuentra en ninguno de los otros complejos, - (Fig. 3.3:4); así como las variaciones debidas en las bandas correspondientes a los átomos de nitrógeno N(7) y N(9), con cambios de intensidad y desaparición de algunas de ellas (Tabla 3.0). De los infrarajos de baja energía puede apreciarse la diferencia entre el compuesto con seis moléculas de agua (rosa) y el compuesto con dos moléculas de agua (azul

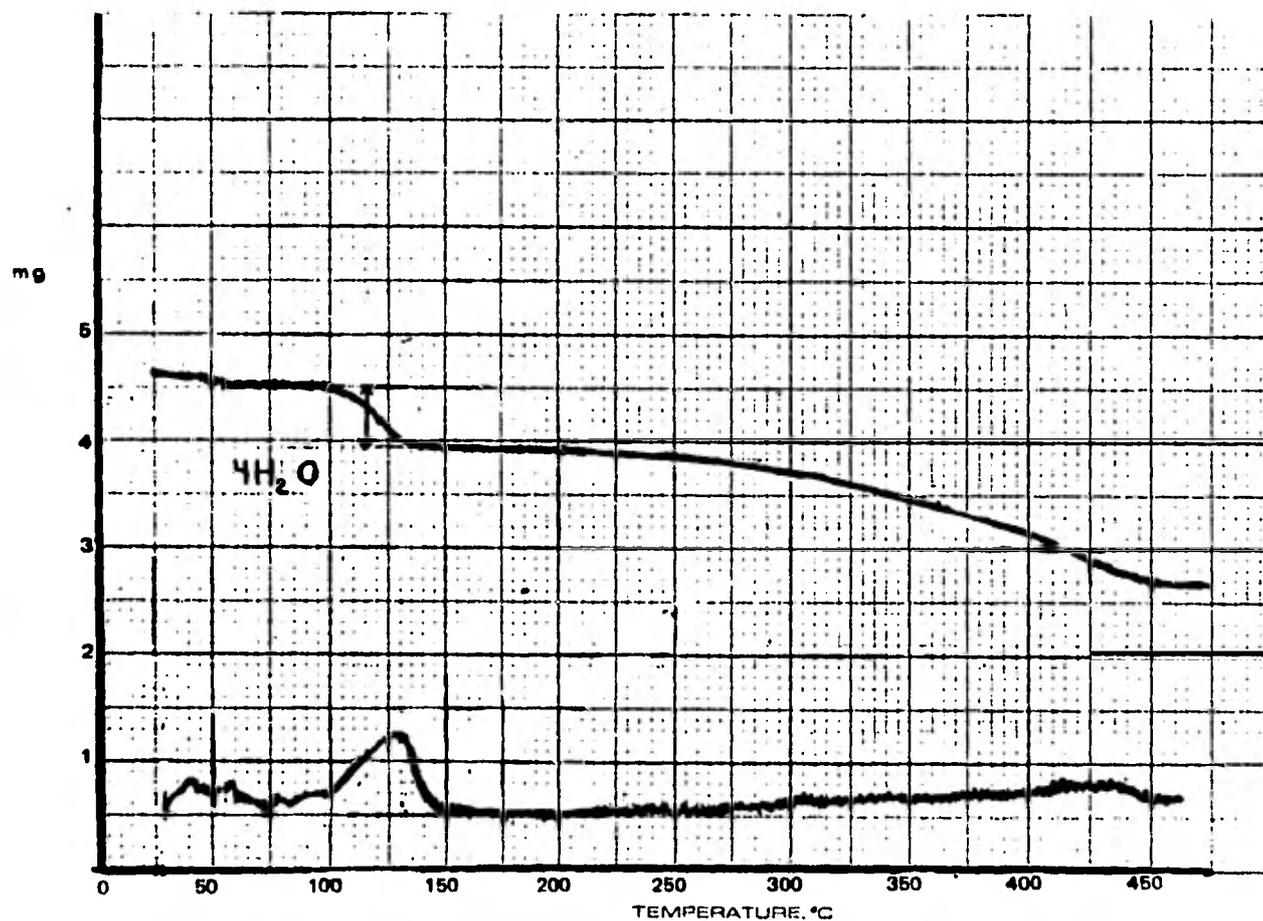


FIG. 3.3.3 Termograma del complejo $\text{CoL}_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

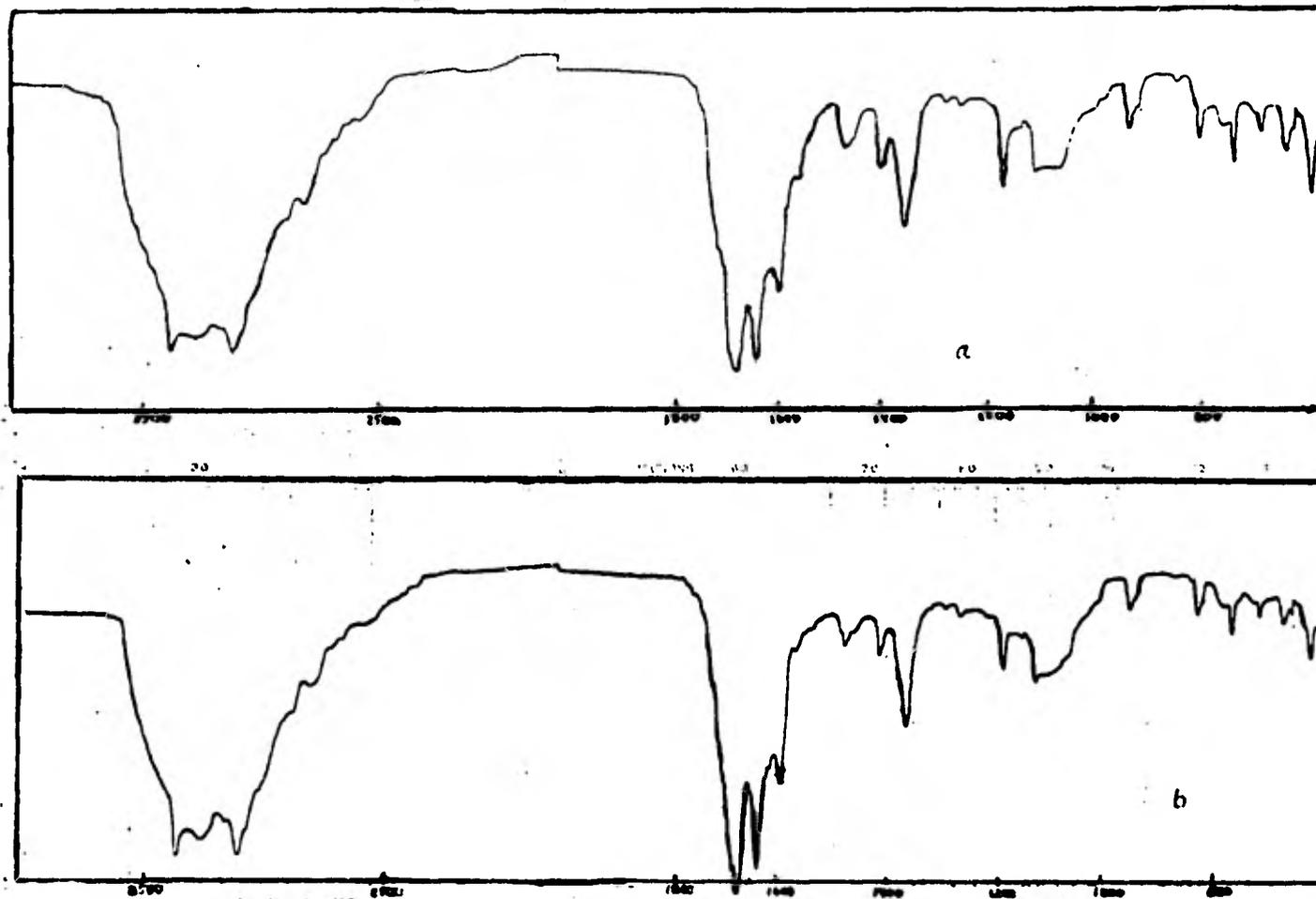


FIG. 3.3.4 Espectros de IR normal para a) $\text{CoL}_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

b) $\text{CoL}_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

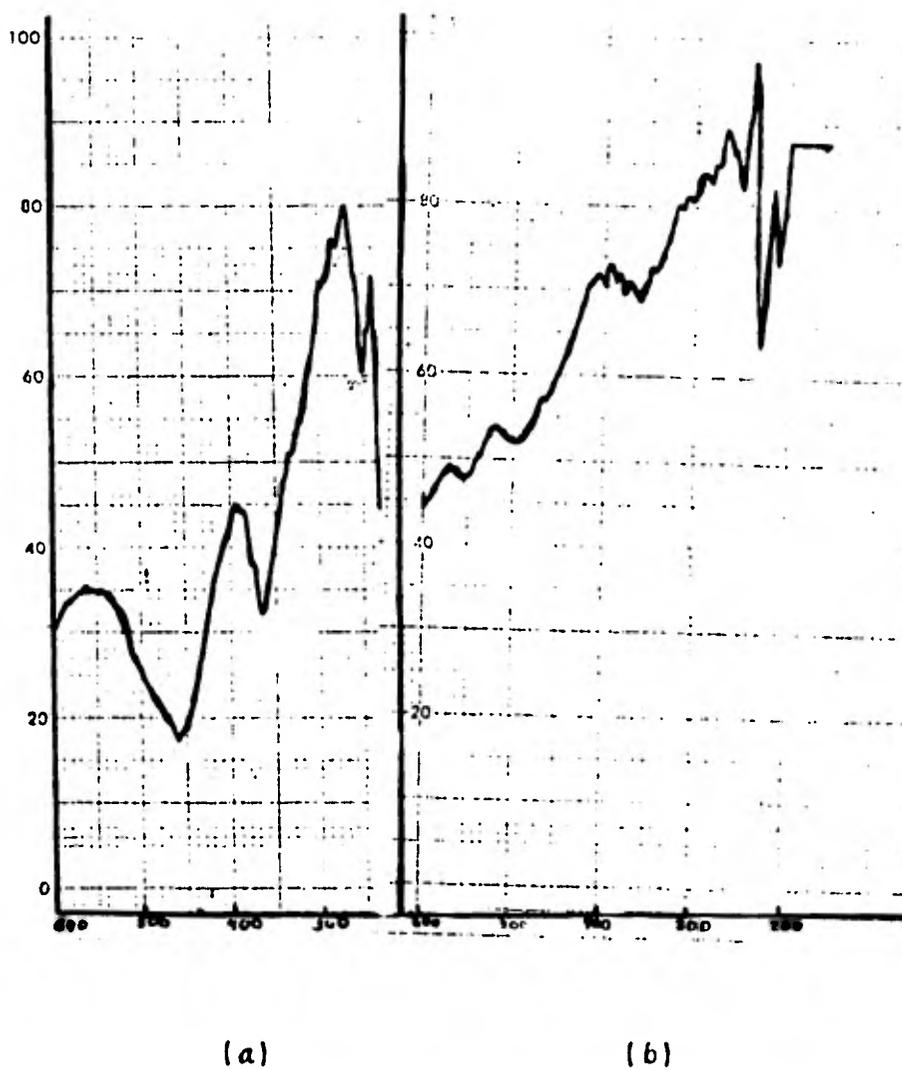
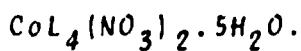
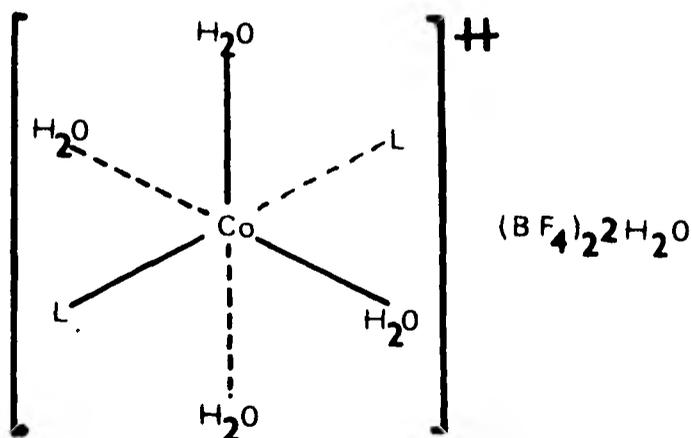


FIG. 3.3.5 Espectros de infrarrojo de la zona
 $600 - 200 \text{ cm}^{-1}$ de los complejos
a) $\text{CoL}_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
b) $\text{CoL}_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

rey); siendo mucho más intensa la banda en 370 cm^{-1} debida a la vibración $M-OH_2$ en el compuesto rosa que en el compuesto azul (Fig. 3.3.5).

Los datos espectroscópicos recabados sugieren dos compuestos, uno octaédrico (rosa) y otro tetraédrico (azul rey), - cuya diferencia consiste en la presencia o ausencia de cuatro moléculas de agua respectivamente, ya que las moléculas correspondientes al grupo tetrafluoroborato no participan en la coordinación.



De la mezcla cloroformo/etanol se obtuvo este complejo - con una estequiometría 4:1, presentando su espectro electrónico una sola banda ancha centrada en 21300 cm^{-1} , la cual corresponde a compuestos octaédricos de cobalto (36, 37).

Su análisis termogravimétrico presentó la pérdida de tres moléculas de agua en el intervalo $90-220^\circ\text{C}$, descomponiéndose inmediatamente (Fig. 3.3.6, Tabla 3.3.3) al seguir aumentando la temperatura indicando que las 2 moléculas - de agua restantes están coordinadas al metal y son necesarias para la estabilidad del compuesto. Es necesario mencionar que al realizar su punto de fusión el compuesto - presentó cambio en su color, de rosa a violeta en el ---

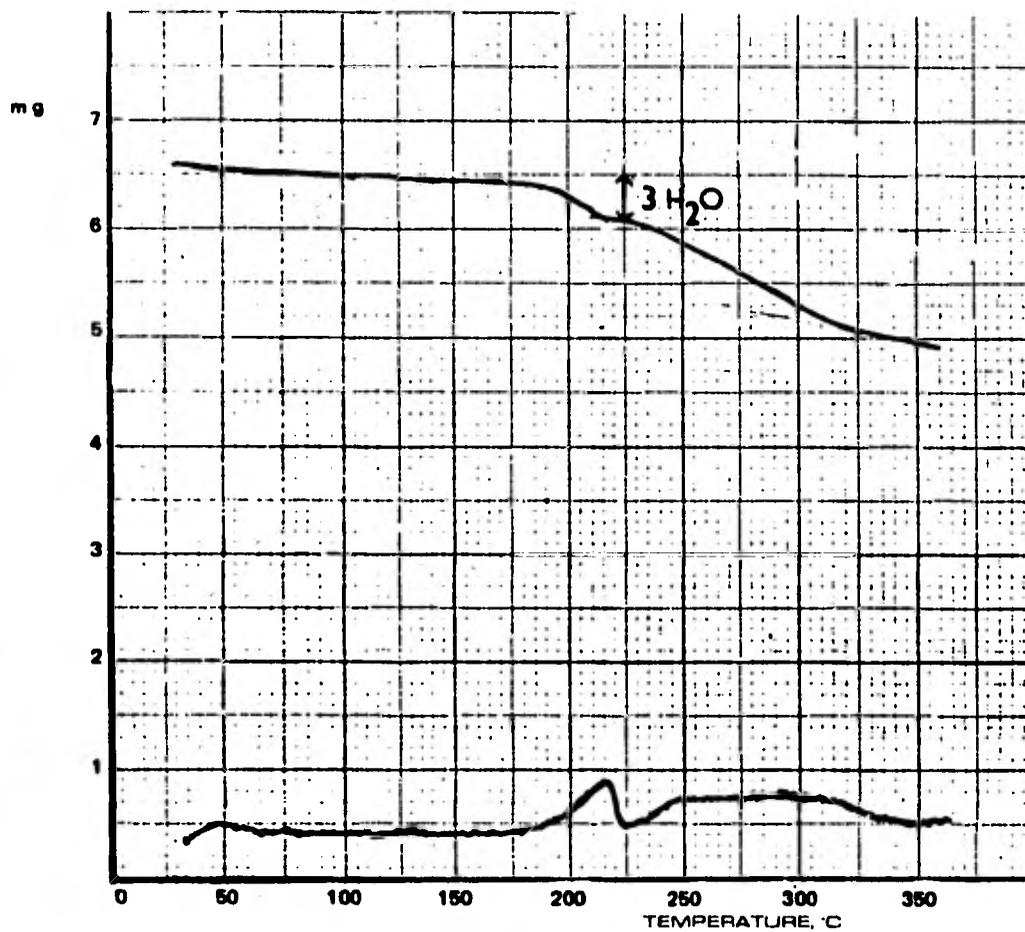
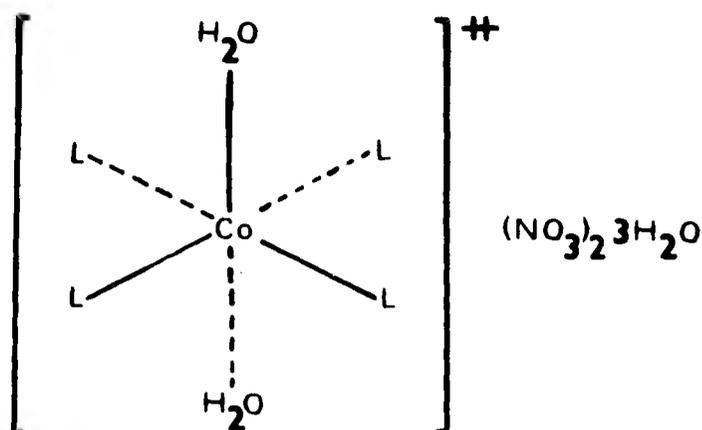


FIG. 3.3.6 Termograma del Complejo $\text{CoL}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

intervalo descrito anteriormente.

Del espectro de infrarrojo pudo obtenerse información importante acerca del papel que juega el grupo nitrato, el cual no está coordinado al metal ya que muestra la presencia de las bandas características de NO_3^- (Tabla 3.0) -- siendo notable la banda situada en 1380 cm^{-1} por su posición e intensidad⁽⁴⁰⁻⁴¹⁾. El resto del espectro presentó en general las mismas modificaciones para las vibraciones de los átomos de nitrógeno N(7) y N(9) así como la banda $\nu(\text{M-OH}_2)$ en 378 cm^{-1} , dadas por los otros compuestos de coordinación de cobalto, analizados anteriormente -- (Figs. 3.3.7, 3.3.8; Tabla 3.0). Toda la información -- lleva a pensar en una estructura octahédrica para este complejo estando coordinados cuatro ligantes y dos moléculas de agua como se sugiere en la siguiente figura:



A continuación se presentan los espectros de infrarrojo de la zona $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ y $600-200 \text{ cm}^{-1}$. Del clorhidrato de aquina.

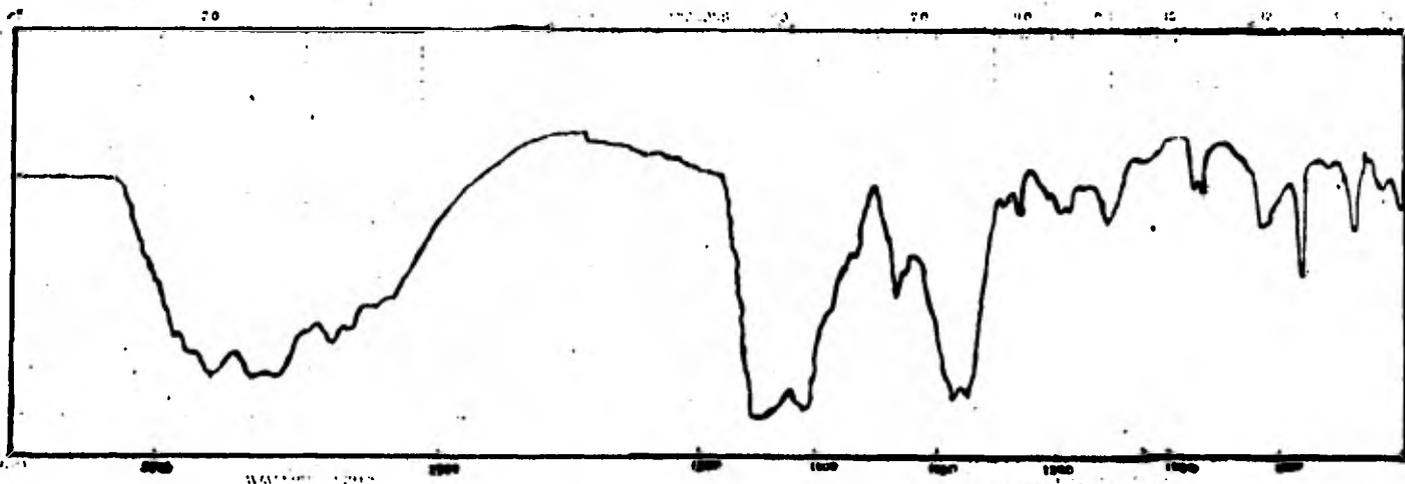


FIG. 3.3.7 Espectro de IR normal de $\text{CoL}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

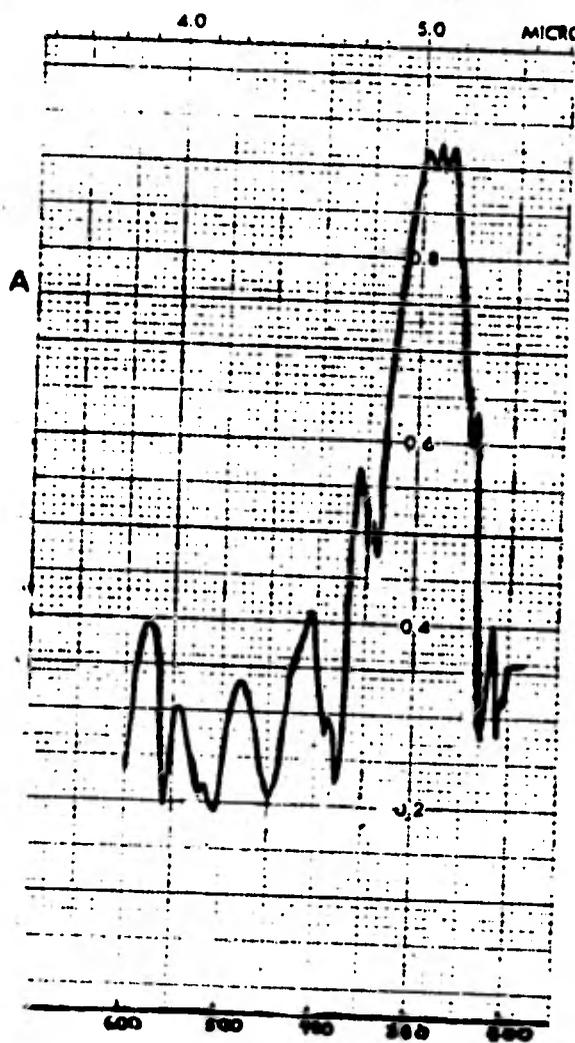


FIG. 3.3.8. Espectro de IR de baja energia de $600 - 200 \text{ cm}^{-1}$ de $\text{CoL}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.



FIG. 3.3.1 Espectro de Infrarrojo del clorhidrato de guanina
zona normal $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$.

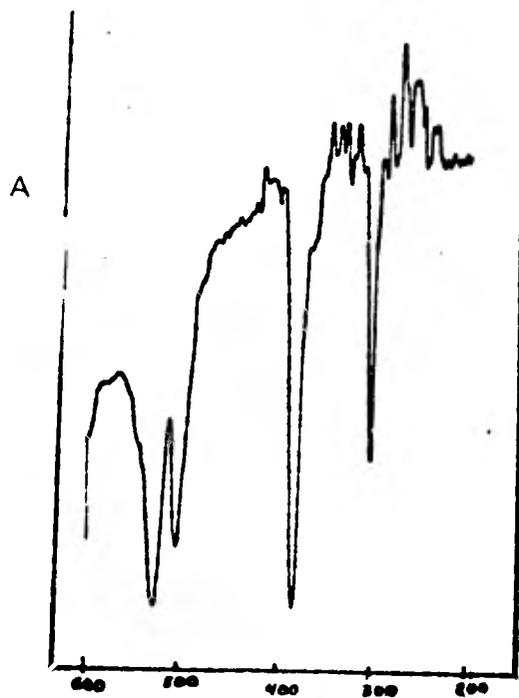


FIG. 3.3.1 Espectro de Infrarrojo del clorhidrato de guanina de la zona $600 - 200 \text{ cm}^{-1}$.

T A B L A 3.1
PRUEBAS DE SOLUBILIDAD

Ligante: Guanina

<u>DISOLVENTE</u>	<u>TEMP. AMB.</u>	<u>REFLUJO</u>
Agua	<i>insoluble</i>	<i>insoluble</i>
AcOEt	<i>insoluble</i>	<i>insoluble</i>
DMSO	<i>insoluble</i>	<i>insoluble</i>
MeOH	<i>insoluble</i>	<i>insoluble</i>
EtOH	<i>insoluble</i>	<i>lig. soluble</i>
MeNO ₂	<i>insoluble</i>	<i>insoluble</i>
(CH ₃) ₂ CO	<i>insoluble</i>	<i>insoluble</i>

Ligante: Clorhidrato de Guanina.

<u>DISOLVENTE</u>	<u>REFLUJO</u>
Agua	<i>insoluble</i>
ACOEt	<i>insoluble</i>
DMSO	<i>insoluble</i>
MeOH	<i>insoluble</i>
EtOH	<i>insoluble</i>
MeNO ₂	<i>insoluble</i>
(CH ₃) ₂ CO	<i>solución</i>
CHCl ₃ /EtOH (4:1)	<i>poco soluble</i>

T A B L A 3.2.1

COMPLEJO	COLOR	RESULTADOS ANALITICOS							
		% ENCONTRADO				% CALCULADO			
		C	H	N	M	C	H	A	M
$NiLCl_2 \cdot 2H_2O$	Verde claro	18.7	2.5	21.3	17.8	18.9	2.8	22.1	18.5
$NiL_2Br_2 \cdot 6H_2O$	Verde claro	20.6	2.9	22.1	9.7	19.1	3.5	22.2	9.3
$NiL_2Cl_2 \cdot 6H_2O$	Verde claro	22.2	2.4	25.1	*	22.2	4.1	25.9	*
$NiL_2Br_2 \cdot 2H_2O$	Verde claro	20.5	2.7	22.1	11.0	21.5	2.5	25.1	10.5

* No se pudieron obtener datos reproducibles

T A B L A 3.2.2

ESPECTROS ELECTRONICOS DE COMPLEJOS DE NIQUEL (II).

COMPLEJO	ν_2 (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})	ESTRUCTURA
$\text{NiLCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,888.89	23,255.81	octaédrico
$\text{NiL}_2\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	13,888.89	23,809.52	octaédrico
$\text{NiL}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	13,888.89	25,000.00 *	octaédrico
$\text{NiL}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,800.00	23,800.00	octaédrico

* ancha

T A B L A 3.2.3

COMPLEJO INICIAL	% DE PESO PERDIDO		INTEVALO DE TEMPERATURA (°C)
	PARA:	CALC.: ENCON:	
$NiCl_2 \cdot 2H_2O$	1 H_2O	5.6 5.7	110 - 175
$NiL_2Br_2 \cdot 6H_2O$	1 H_2O	2.86 2.68	95 - 175
$NiL_2Br_2 \cdot 2H_2O$	1 H_2O	2.86 2.31	90 - 150

T A B L A 3.3.1

COMPLEJO	COLOR	RESULTADOS ANALITICOS							
		% ENCONTRADO				% CALCULADO			
		C	H	N	M	C	H	N	M
CoL_2Cl_2	Azul rey	27.3	3.4	31.4	13.6	27.7	2.3	32.4	13.6
$CoL_2Cl_2 \cdot 6H_2O$	Azul claro	21.7	3.0	24.9	*	22.2	4.1	25.9	*
$CoL_2(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$	Azul rey	21.4	3.3	23.6	*	19.8	3.6	23.1	*
$CoL_4(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$	Rosa	28.1	2.93	34.34	6.5	27.4	3.4	35.1	6.7

* No se pudieron obtener datos reproducibles.

T A B L A 3.3.2

ESPECTROS ELECTRONICOS DE COMPLEJOS DE

COBALTO (II)

COMPLEJO	ν_3 (cm ⁻¹)	ESTRUCTURA
CoL_2Cl_2	15,625	tetraédrico
$\text{CoL}_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16,129	tetraédrico
$\text{CoL}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	21,300	octaédrico

T A B L A 3.3.3

COMPLEJO INICIAL	% DE PESO PERDIDO			INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)
	PARA:	CALC.:	ENCON.:	
$\text{CoL}_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4 H_2O	11.9	11.53	90 - 150
$\text{CoL}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3 H_2O	6.07	6.28	175 - 215

Clorhidrato de Guanina	$NiCl_2 \cdot 2H_2O$	$Ni_2Br_2 \cdot 6H_2O$	$Ni_2Cl_2 \cdot 6H_2O$	$NiCl_2Br_2 \cdot 2H_2O$	Co_2Cl_2	$Co_2[BF_4]_2 \cdot 6H_2O$	$Co_2[BF_4]_2 \cdot 2H_2O$	$Co_2[NO_3]_2 \cdot 5H_2O$	Asignación
3195 a				3410 a 3370 a		3408 a	3410 a	3140 sh 3400 sh	N-H
3310 a	3340 sb	3340 sh		3320 a	3330 s	3320 s	3320 a	3310 sh	N-H ₂
3100 a	3180 sb	3180 b	3120 a	3180 sb 3090 s	3100 s 2760 sh	3190 a	3190 a	3190 sb 3100 sb	N-H ₂
2905 sb			2910 m	2910 mb	2900 m	2420 m	2922 m	2900 sb	N ₂ -H
2725 sb			2750 m	2810 mb	2840 s 2740 mb			2840 sb 2750 sh 2690 sh	N ₂ -H
1707 vs	1690 sb	1703 s	1705 vs	1705 s	1690 vs	1677 vs	1680 vs	1710 vs	C-O
1658 vs	1640 s	1672 sh	1670 s	1678 sh 1655 vs	1670 vs	1640 vs	1640 vs		N-H ₂
1609 vs	1600 sb	1625 mb	1630 m	1605 vs	1628 a	1597 s	1598 a	1585 sh	ciclo paramidico
1555 m	1555 w	1595 sh 1550 m	1555 m	1555 m	1560 m 1550 sh	1560 s	1565 sh	1540 sh	Ng-C c. paramidico
1510 m		1512 w	1512 w	1510 m					Co N-D N-H
1470 w	1460 w	1465 m 1450 m	1455 m 1455 m	1465 mb	1473 m	1475 w	1477 w	1470 m	N ₂ -C6 N ₂ -C ₂
1395 m				1390 m	1412 w	1412 w	1412 w		N ₂ -C5 N ₂ -C ₂
1367 m	1369 m	1375 m		1360 m	1370 m	1365 m	1369 m	1380 sb 1358 sb	ciclo paramidico
1339 w				1335 sh					Ng-C8 Ng-C5
1240 w			1200 m	1235 w	1260 w	1289 w 1260 w	1289 w 1260 w	1285 w 1260 w	ciclo imidico
1118 m	1195 w	1198 m	1165 m	1190 w	1170 w	1188 m	1189 m	1188 mb 1178 sh	Ng-C4 Ng-C5 Ng-C5
1149 m	1130 mb	1158 m		1140 w		1128 m	1128 m		ciclo imidico
1111 m					1118 w	1100 mb	1100 mb	1110 w	ciclo imidico
1065 w	1045 sh		1045 w		1035 w			1040 w	Ng-R Ng-C ₂
930 w	965 w	965 w	970 w	965 w	948 w	962 w 950 sh	960 w	960 w 950 w	Ng-R Ng-C5-Ng
846 m		840 w	845 w		880 w	875 w		840 w	ciclo paramidico
833 m	835 mb			835 m	849 w	835 w	835 w	835 w	ciclo paramidico
790 sh		790 w	800 w	770 w	775 w	790 sh	790 sh		N ₂ -H N ₂ -D
769 m	760 w	770 w	760 w			773 m	775 w	778 m	v. en el plano
710 w	722 w 705 w	700 w	708 w	725 w	700 w	723 w	725 w	725 w	v. fuera del plano
683 m	680 w	680 w	684 w	680 w	690 w	680 w	680 w	685 w	v. en el plano
670 sh		670 w 650 sh	669 w			668 w	668 w		v. en y fuera del plano
640 m	635 w	635 w	640 w	635 w	632 w	635 m	635 m	635 w	v. en el plano
605 m	615 w	610 w	615 m	605 w	608 w	605 w	605 w	602 w	v. fuera del plano
530 m	525 w	535 w	560 w 539 w	530 w	556 w 540 w			560 w	v. fuera del plano
505 m	495 w	490 w	500 w	500 w	500 w	500 sh		510 w	v. en el plano
	460 sh					465 mb	460 w	450 w	
			410 w		400 w	400 w		390 w	
305 m	365 w	375 w 365 sh	395 w 350 w	378 w	350 w	370 w		378 w 350 w	N-OH ₂ v. f. del plano

T A B L A 3.0
FRECUENCIAS Y ASIGNACIONES (37, 39) PARA LOS ESPECTROS DE INFRAROJO
DE LOS COMPLEJOS ESTUDIADOS.

T A B L A G E N E R A L

COMPLEJO	ESTRUCTURA	COLOR
$NiL_2Cl_2 \cdot 2H_2O$	Octaédrico	Verde claro
$NiL_2Cl_2 \cdot 6H_2O$	Octaédrico	Verde claro
$NiL_2Br_2 \cdot 6H_2O$	Octaédrico	Verde claro
$NiL_2Br_2 \cdot 2H_2O$	Octaédrico	Verde claro
CoL_2Cl_2	Tetraédrico	Azul rey
$CoL_2(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$	Octaédrico	Rosa
$CoL_2(BF_4)_2 \cdot 2H_2O$	Tetraédrico	Azul rey
$CoL_4(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$	Octaédrico	Rosa

CAPITULO IV

DESCRIPCION DE LAS SINTESIS

4.1 Todos los compuestos de coordinación se obtuvieron mediante el mismo procedimiento, el cual se describe a continuación:

Se colocaron en un matraz, 100 ml del disolvente escogido* y a continuación se agregaron las proporciones equivalentes a - 1 mmol de clorhidrato de guanina y 1 mmol de la sal metálica de Co^{++} y Ni^{++} correspondiente (Br^- , Cl^- , NO_3^- , BF_4^-), la suspensión se puso a reflujo con agitación constante durante 24 horas. A excepción de la reacción con $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ que se forma una solución, el resto de las reacciones fueron suspensiones. Los productos se lavaron con diferentes disolventes (Ver Tabla 4.1), la filtración se efectuó en caliente.

4.2 TECNICAS ANALITICAS

Los espectros de reflectancia difusa fueron medidos en muestras sólidas, finamente molidas retenidas entre un par de cobre objetos, unidos por cinta adhesiva, usando un blanco preparado exactamente igual a las muestras. Se corrieron en el

intervalo de $11700-28500 \text{ cm}^{-1}$ ($850-350 \text{ \AA}$) en un Espectrómetro Cary 17, en la Universidad Autónoma Metropolitana (Iztapalapa).

Los análisis elementales se efectuaron en un Analizador de C, H, N de Hewlett-Packard Modelo 185, en el Instituto Mexicano del Petróleo.

Los datos de porcentaje de metal se obtuvieron pesando 20 mg. de la muestra agregando 5 ml. de HCl conc., llevados a 100 ml., en ciertos casos fue necesario hacer diluciones.

Los estándares empleados se prepararon a 5, 10 y 20 ppm.

Las mediciones se realizaron en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin-Elmer 603, empleando una computadora Hewlett-Packard, en el Instituto de Materiales de la UNAM.

Los momentos magnéticos fueron medidos en muestras sólidas a temperatura ambiente usando una balanza E. Metter, modificación al método de Gouy-Rankin, en el Instituto de Química de la UNAM.

Los espectros de infrarrojo fueron corridos, en un Perkin-Elmer 599B/299B ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$) en la División de Estudios de Posgrado en la Facultad de Química de la UNAM, empleando pastillas de CsI. En un Perkin-Elmer ($600-200 \text{ cm}^{-1}$), suspensiones con vaselina en celdas de CsI en el Instituto de Materiales de la UNAM.

Los análisis termogravimétricos se obtuvieron en un equipo

de análisis Térmico Diferencial Dupont 990, en atmósfera de nitrógeno a 8cc/min y con incremento de la temperatura de - 5°C/min hasta aproximadamente 400°C.

Los puntos de fusión se llevaron a cabo en un aparato Fischer Johns con adaptación de un termómetro de mayor graduación - (0-400°C), no se corrigieron las lecturas.

Las dos últimas técnicas analíticas se realizaron también en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

T A B L A 4.1

REACTIVOS	DISOLVENTE *	CARACTERISTICAS DE REACCION	LAVADO	P.F. (a) DESC. (°C)	COLOR	SOLUBILIDAD**
Clorhidrato de guanina $NiCl_2$	acetona	suspensión	etanol	220	verde claro	soluble en DMF Δ
Clorhidrato de guanina $NiBr_2$	acetona	suspensión	etanol	215	verde claro	soluble en DMF
Clorhidrato de guanina $NiCl_2$	4:1	suspensión	etanol	100	verde claro	soluble en DMSO, DMF Δ
Clorhidrato de guanina $NiBr_2$	4:1	suspensión	etanol	225	verde claro	soluble en DMF
Clorhidrato de guanina $CoCl_2$	4:1	suspensión	etanol	290	azul rey	insoluble
Clorhidrato de guanina $CoCl_2$	acetona	suspensión	etanol	100	azul rey	insoluble
Clorhidrato de guanina $Co(BF_4)_2$	acetona	solución	acetona	225	azul rey	soluble en DMSO
Clorhidrato de guanina $Co(NO_3)_2$	4:1	suspensión	4:1	215	rosa	soluble en DMSO, DMF

** Los disolventes con los que se practicaron pruebas de solubilidad fueron los siguientes: agua, nitrometano, acetona, etanol, mezcla cloroformo/etanol -- (4:1), acetato de etilo, dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), diclorometano. Mostrando ser insolubles en la mayoría de ellos a excepción de DMSO y DMF, en que algunos de los complejos se disolvieron.

* El disolvente escogido varió entre acetona y una mezcla cloroformo/etanol - (4:1) en proporción.

Δ Caliente

(a) La temperatura que se da en la Tabla corresponde al inicio de la descomposición del complejo.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Entre los aspectos más interesantes a discutir en este trabajo es el relacionado con los diferentes sitios activos posibles de la guanina.

Se encontró para todos los complejos obtenidos, que los grupos exocíclicos NH_2 y C=O del anillo purínico no participan en la coordinación metálica. De los espectros de infrarrojo se pudo observar que la banda debida a $\nu(\text{C=O})$ se muestra ancha y poco definida en la misma posición que la presentada por el ligante, probablemente se encuentra involucrado en la formación de puentes de hidrógeno.

La guanina presenta tautomerismo ceto-enol encontrándose predominantemente en la forma cetónica por lo que hay migración del protón del (OH) hacia $\text{N}(1)$; en las condiciones de reacción que se emplearon el átomo de nitrógeno $\text{N}(1)$ permaneció protonado ($\text{pK}=9.3$) por lo que los nitrógenos $\text{N}(3)$, $\text{N}(7)$ y $\text{N}(9)$ serían los posibles sitios de coordinación restantes.

Con respecto a $\text{N}(3)$ puede decirse que dadas sus característi

cas ácidas no es favorecida su coordinación hacia iones metálicos, lo cual pudo confirmarse por espectroscopia infrarroja ya que las bandas en las cuales participa no sufrieron modificaciones apreciables.

Los nitrógenos N(9) y N(7) son los sitios más favorecidos, el N(9) por sus características básicas { $pK\ N(9) = 12.3$ } y el N(7) por su capacidad de donación electrónica. De los espectros de infrarrojo se pudo observar que las bandas asignadas a N(7) y a N(9) sufrieron modificaciones notables, por lo que se sugiere su participación en la coordinación hacia el metal, es difícil asegurar cual de ellos está involucrado directamente, ya que los modos vibracionales de ambos se encuentran siempre mezclados.

Los resultados de este trabajo concuerdan con el propuesto por estudios teóricos de cálculos moleculares con respecto a los sitios activos de la guanina.

Todos los complejos de níquel mostraron estequimetría 2:1 - con excepción de uno. De la evidencia espectroscópica y momentos magnéticos se propone una estructura octaédrica para todos ellos con moléculas de agua coordinadas y en el caso de los complejos hexacu no se encontró evidencia de que los aniones estén dentro de la esfera de coordinación del metal.

Los compuestos de las sales de cobalto presentaron una relación 2:1 en todos los casos. Estos complejos generalmente

se obtuvieron hidratados con una estructura de tipo octaédrico, por deshidratación cambian a un arreglo tetraédrico para el ión metálico, siendo bastante estables lo cual permitió su caracterización.

Dentro de la investigación acerca de la interacción de iones metálicos de transición con las bases purínicas de los ácidos nucleicos resulta interesante constatar cuales son los puntos en común entre las bases naturales, la tioguanina y la 6-mercaptopurina que se utilizan como fármacos por su relevante actividad quimioterapéutica frente a diferentes tipos de cáncer, por lo que se propone continuar este trabajo hacia otros metales, con la guanina sustituida en la posición N(9) y comparar estos resultados con estudios semejantes con la tioguanina.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- "The Biochemistry of the Nucleic Acids"
Chapham and Hall
London 1972
- 2.- Hughes M.N.
"THE INORGANIC CHEMISTRY OF BIOLOGICAL PROCESSES"
John Wiley and Sons, London (1972)
- 3.- Cotton F.A., Wilkinson G.
"ADVANCED INORGANIC CHEMISTRY"
John Wiley and Sons, N.Y. (1980)
- 4.- Ainscough E.W., Brodie A.M.
J. Chem Ed 53, 156-158 (1976)
- 5.- Springgate C.F., Meldvau A.S., Aramson R. Ergle J.L.,
Lueb A.L.
J. Biol. Chem 248, 5987 - 5993 (1973)
- 6.- Valenzuela P., Morris R.W., Faras A., Levinson W. and
Rutter W.J.
Biochem. Biophys. Res. Comm. 53 1036-1041 (1973)
- 7.- Paizes B.J., Battual N. and Lueb A.L.
Biochem. Biophys. Res. Comm. 56 959 (1974)
- 8.- Lehninger A.
"BIOQUIMICA"
Ed. Omega, Barcelona 1979
- 9.- Slater' I.C., Meldvau A.S. and Lueb A.L.
Biochem Biophys. Res. Comm. 44 , 37-43 (1971)

10. Zimmer Ch., Luck G. and Triebel H.
Biopolymers 13, 425-463 (1974).
11. Hodgson D.J.
Prog. Inorg. Chem. 23, 211-255 (1977).
12. Shapiro R.
Prog. Nuc. Acid. Res. 8, 73-112 (1970).
13. Nakajima T. et Pullman B.
Soc. Chim. 5a. Serie, (1958) Mémoires, 1502-1506.
14. Pullman A.
Biochem. Biophys. Acta, 87, 365-369 (1964).
15. Fraga E. y Fraga S.
"Biomoléculas, Estudios Teóricos"
Alhambra, (1976).
16. Fujita H., Imamura A. and Nagata Ch.
Short Communications 42, 1467 (1969).
17. Rein R. and Harris F.E.
J. Chem. Phys. 45, 1797-1799 (1966).
18. Rein R. and Ladik J.
J. Chem. Phys. 40, 2466-2470 (1964).
19. Wong Y.P.J.
J. Am. Chem. Soc. 3511-3515 (1973).
20. Pullman A. et Pullman B.
Soc. Chim. 5a. Series (1958) Mémoires 766-772.

21. Pullman B., Bergman E.D., Feilcheu Feld W.H. and Neiman Z.
Quantum Chemistry 53, 103-111 (1969).
22. Strecker A.
Annals of Chemistry (1861).
23. Neubauer Von Dr. C. und Kerner G.
Annals of Chemistry (1857).
24. Carrabine J.A. and Sundaralingam U.
J. Am. Chem. Soc. 369-371 (1970).
25. Srinivasan L. and Taylor M.R.
Chem. Comm. 1668-1669 (1970).
26. Weiss R. und Venner H.
Monatsber., Dtsch. Akad. Wiss. Berlin 8, 647-655 (1969).
27. Villa J.F., Doyle R.F., Nelson H.C. y Toralballa G.C.
Rev. Latinoamer. Quim. 7, 69-73 (1976).
28. Walker W.R., Guo J.M. and Li N.C.
Aust. J. Chem. 26, 2391-2399 (1973).
29. Beaumont K.P., Mc Auliffe C.A. and Friedman M.E.
Inorg. Chim. Acta 25, 241-245 (1977).
30. Sundaralingam M. and Carrabine J.A.
J. Mol. Biol. 61, 287-309 (1971).
31. Bonnet J.J., Jeannin V. and Mosset A.
Present for Chaudron M.G.C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. 285, 827-829 (1975).

- 32.- N. Barba Behrens, Cartwright B.A., Goodgame D.M.L.
and Skapski A.C.
Inorg. Chim. Acta 31 , 1471 (1978)
- 33.- N. Barba Behrens, Goodgame D.L.M. and Warnke Z.
Inorg. Chim. Acta 31 , 257 (1978)
- 34.- N. Barba Behrens and Goodgame D.L.M.
Inorg. Chim. Acta 46 , 45 (1980)
- 35.- N. Barba Behrens and Goodgame D.L.M.
Inorg. Chim. Acta 46 , 15 (1980)
- 36.- Sutton D.
"ESPECTRO ELECTRONICO DE COMPLEJOS DE LOS METALES DE
TRANSICION"
Editorial Reverté, S.A. (1975)
- 37.- Lever A.B.P.
"INORGANIC ELECTRONIC SPECTROSCOPY"
Elsevier Pub.Co., London (1968)
- 38.- Deuchesne J.
"PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF NUCLEIC ACIDS"
Academic Press, London (1973)
- 39.- Delabar J.M. and Majoube M.
Spectrochimica Acta 34A , 129-140 (1978)
- 40.- Rosenthal R.M.
J. Chem Ed. 50, 331-334 (1973)
- 41.- Barba-Chapela B.N.V.
Tesis Doctoral "METAL COMPLEXES OF SOME PURINE
DERIVATIVES"
London, S.W. 7 (1979)