

3
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

DERIVADOS NITROGENADOS DEL CACALOL



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A

GILBERTO ALARCON FLORES



**FACULTAD DE
QUIMICA**

MEXICO, D.F.

1987



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 está 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.

CONTENIDO

- I INTRODUCCION
- II GENERALIDADES
- III DISCUSION
- IV PARTE EXPERIMENTAL
- V CONCLUSIONES
- VI ESPECTROS
- VII APENDICE
QUIMICA DE COORDINACION.
- VIII BIBLIOGRAFIA.

I. INTRODUCCION

El estudio de los productos naturales es de gran interés para los químicos, ya que de ellos se han aislado una gran diversidad de compuestos orgánicos, cuyas estructuras se han elucidado y se les ha encontrado una gran variedad de aplicaciones tanto en medicina como en otras ramas del saber humano, con lo que proporciona bienestar al hombre.

Por otra parte la modificación química de los productos naturales es una área de la investigación en la que hay ilimitadas oportunidades, dado que se puede incrementar el número de compuestos disponibles que se puedan utilizar, con mejores resultados contra ciertas enfermedades, contra insectos y plagas, etc.

En el presente trabajo se informa la obtención, y caracterización de nuevos derivados del cacalol un sesquiterpeno aislado de raíz de la cacalia decomposita, que tiene como núcleo base un benzofurano, se prepararon principalmente compuestos que contienen átomos de nitrógeno (carbonatos, oximas, nitroderivado, etc), y se ha demostrado que este tipo de benzofuranos presentan actividad biológica.

En el desarrollo de esta tesis, se describe también la obtención de los compuestos de coordinación de níquel y paladio empleando como ligantes a los derivados de etiledi-

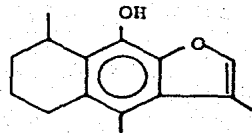
mina y tiosemicarbazona del 2 acetil cacalol siendo el ini
cio del estudio de este tipo de compuestos.

Las estructuras propuestas de los productos obtenidos se basan en datos espectroscópicos de I.R., RMN, y espectrometría de masas. Para los complejos metálicos se determinaron datos de absorción atómica y momento magnético.

II GENERALIDADES

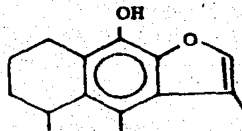
El cacalol fue primeramente aislado por J. Romo,¹ de las raíces de la plata cacalia decomposita; ésta pertenece a la familia de las compuestas que crece en los estados de Sonora y Chihuahua y florece en los meses de septiembre y octubre.²

J. Romo realizó varios estudios para elucidar la fórmula estructural del cacalol y propuso la siguiente estructura (I)



(I)

Posteriormente F. Yuste.,³ realizó por primera vez la síntesis de cacalol, a partir del 3-metoxicresol, lo que contribuyó al esclarecimiento de la estructura, estableciéndose como (II)



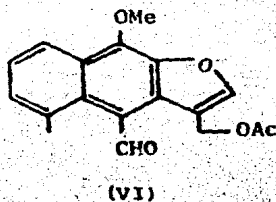
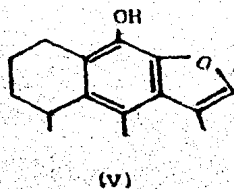
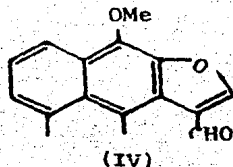
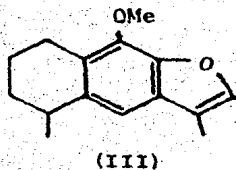
(II)

Yoshinobo Inoue⁴ describe las síntesis del cacalol - (5,6,7,8 tetrahidro, 3,4,5, trimetilnafto (2,3 b) furan9-ol a partir del eter métilico del cresol.

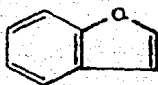
Huffman y Pandian⁵, Describen otra síntesis de cacacol a partir del 5 metoxi-8 metil-1 tetralona ó 4,5, dimetil -8-hidroxi -- 1-tetralona, este último es producto de reacción del p-cresol y de la valerolactona.

Estudios realizados por Tarabe y Tada⁶, demostraron - que la estructura del cacalol presenta un solo centro asimétrico, que esta en el carbono-5, y establecieron que tiene configuración S. El cacalol que utilizaron en este trabajo lo aislaron de la cacalia delfinifolia.

Recientemente Bohlmann y Zdero⁷, aislaron de las raíces de la Roldana heterogama ceneceionae compositae, varios derivados del cacalol y son los siguientes:



Como puede observarse el esqueleto base de la molécula de cacalol (II) es un sistema de benzo (b) furano (VII)

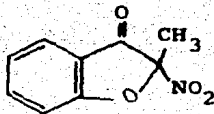


(VII)

Uno de los objetivos iniciales de éste trabajo fué la preparación de derivados del cacalol, en el que se agregarán átomos de nitrógeno a esta molécula.

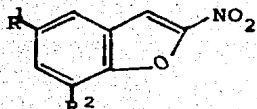
En la literatura química existen múltiples ejemplos de benzofuranos y sus derivados que presentan interesantes propiedades biológicas.

Algunos derivados nitrados, se han investigado intensamente por su valor quimioterapéutico, uno de estos compuestos lo podemos ejemplificar con la 2-nitro-2-metil coumaran-3-ona que se emplea como antihelmintico (VIII)⁸.

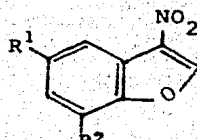


(VIII)

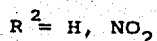
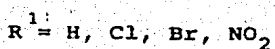
Recientemente se hizo la comparación de las actividades antibacterial y parasitocida de los compuestos 2-nitro (IX), y 3-nitrobenzofurano (X)⁹



(IX)



(X)

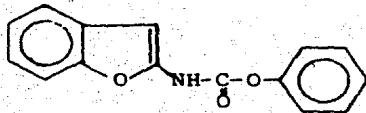


Encontrándose que los derivados 3-nitrobenzofuranos son menos activos. Ambos compuestos (IX y X) son antibacteriales y protozoocidas. In vitro, algunos compuestos de ambas series también presentan actividad antihelmíntica.

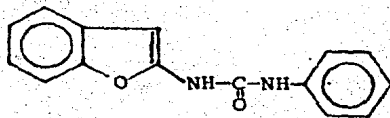
Otros compuestos nitrogenados, los carbamatos o uretanos, resultan interesantes por la actividad antiámibica y fungicida que presentan.

Shrindhar, D.R. et al.¹⁰ publican la síntesis de derivados del arilbenzofurano-2-carbamato (XI) y 2-carbamida (XII). Los cuales fueron probados tanto in vitro como in vivo, en una serie de microorganismos, encontrando que tienen activi-

dad antibacteriana y fungicida.



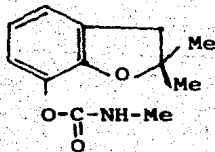
(XI)



(XII)

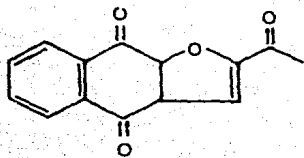
Estos carbamatos XI y XII, los prepararon por reacción del benzofuran-2-carboxazida con su respectivo fenol ó anilina.

Otro ejemplo es el carbofuran, 2, 3 dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil-carbamato de metilo (XIII) que se ha comprobado que tiene actividad insecticida¹¹

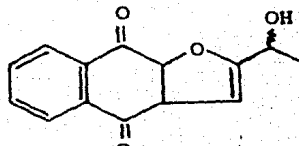


(XIII)

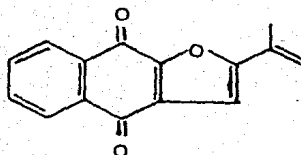
Por otro lado sistemas semejantes han sido estudiados como es el caso de las furanonaftaquinonas XIV, XV y XVI y que fueron aisladas de la tabeuida cassinoides (XIV y XV) y de la paratecoma peroba (XVI), y fueron sintetizadas por Costa R.R. Paulo ¹².



(XIV)



(XV)



(XVI)

Los quinonas (XIV) y (XV) , tienen una acentuada actividad citotóxica, mientras que la quinona (XVI) mostro actividad contra el *Tripanosoma cruzi*, in vitro.

Otro campo de la química que en los últimos años ha tenido un gran desarrollo es la química de coordinación, no sólo por el interés en los estudios experimentales o por dilucidar las estructuras y los enlaces de los complejos, sino por la importancia que tienen dentro de los organismos vivos.

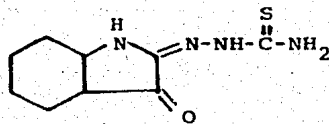
Algunos complejos sintéticos presentan estructuras se-

mejantes a los complejos naturales, tales como las clorofilas, hemoglobina, vitamina B₁₂, etc. Los cuales presentan un ión -- metálico central que es el encargado principal de efectuar las reacciones químicas que determinan sus funciones.

La química de coordinación de las tiosemicarbazonas y - la etilendiamina se produjo por el descubrimiento de las actividades farmacológicas observadas en algunos de estos deriva-- dos. Se ha propuesto que esta actividad esta relacionada con - su habilidad para formar complejos metálicos.

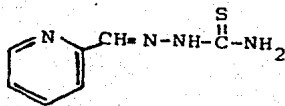
Un gran número de ligantes de Tiosemicarbazona han sido preparadas por condensación entre un aldehído o cetona, ya sea alifática o aromática y una tiosemicarbazida, muchos de estos- compuestos poseen propiedades medicinales.¹³

Se ha encontrado por ejemplo que la isatin-3-tiosemicarbazona (XVII) actúa contra el virus vaccina y se usa como agente antiviral.¹⁴



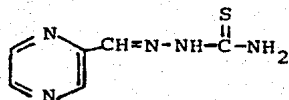
(XVII)

La 2-formilpiridina Tiosemicarbazona (XVIII) presenta fuerte actividad antitumoral, su efecto antileucémico fué observado por French et al ¹⁵.



XVIII

Más activa y menos tóxica que la anterior es la 2 formil pirazinatiosemicarbazona (XIX).



XIX

Las tiosemicarbazonas en solución se encuentran en equilibrio tautomérico de la tiona (1) y tiol (2)

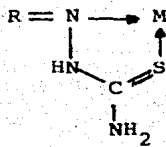


(1)

(2)

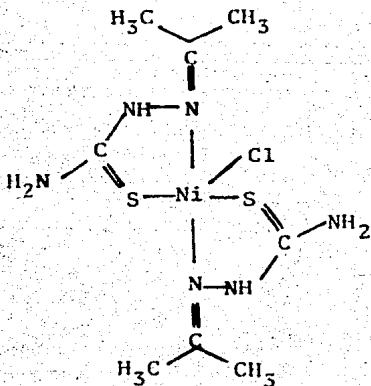
La tiona actúa generalmente como ligante neutro bidentado, mientras que la pérdida del protón tiol de (2), produce un ligante potencialmente monovalente. Por medio de investigaciones recientes de los complejos metálicos, se ha llegado a saber que: a) la reacción de complejación es influenciada ----

por el equilibrio Tiona-Tiol. b) El ligante Tiosemicarbazona se encuentra en la forma no cargada y se coordina al ión metálico en la configuración sin (XX) como un ligante bidentado enlazando a ambos, al átomo de azufre en la forma tiona/tiol y al átomo de nitrógeno de la hidrazina.



XX

Para ejemplificar lo anterior se tiene al cloruro de Bis-acetona tiosemicarbazona cloro de níquel II (XXI)¹⁶.



(XXI)

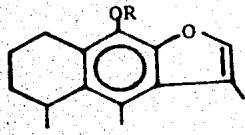
DISCUSION

Del extracto hexánico de las raíces de la planta caca--
lia decomposita A. Gray. Se aisló el producto denominado caca--
lol (3, 4, 5, trimetil 9-hidroxi, 5, 6, 7, 8, tetrahidro nafto--
(2, 3 b) furano), con formula Ia.

En nuestro caso el acetato de cacalol Ib, se preparó ace--
tilando directamente el extracto hexánico de la raíz con anhi--
drido acético en piridina y se purificó por cromatografía en --
columna. Se obtuvieron cristales blancos de p.f. 104-5°C y sus--
datos espectroscopicos corresponden a los descritos por el Dr.--
J.Romo ¹ (espectro #1)


Debido a la actividad antiámibica y fungicida que pre---
sentan algunos carbamatos, se decidió preparar el derivado con--
rrespondiente del cacalol, para lo cual se hizo reaccionar el -
extracto hexánico con fenilisocianato y p-metoxifenilisocianato
obteniéndose los productos Ic y Id (ver parte experimental), --
cristales amarillos con puntos de fusión de 173-75°C y 168-170°C
respectivamente.

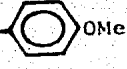
El producto Ic presentó las bandas siguientes en el I.R.
(#2) , En 3431 cm^{-1} que se atribuyó al enlace Nitrogeno-hidróge--
no, la que esta presente en 1755 cm^{-1} se asignó al carbonilo del
grupo carbamato ($\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-\text{R}'$), la banda en 1602 cm^{-1} fué atri--
buida al anillo aromático y la que se encuentra en 1524 cm^{-1} se

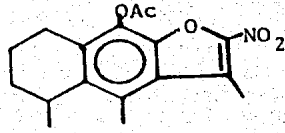


Ia R = H

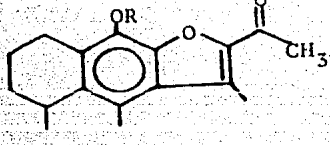
Ib R = $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$

Ic R = $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$ 

Id R = $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$ 

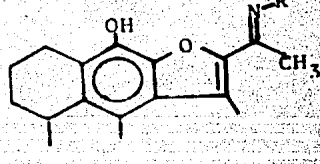


II



IIIa R = $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$

IIIb R = H



IVa R = OH

IVb R = $-\text{NH}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{NH}_2$

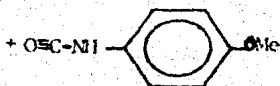
IVc R = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

debe a la banda II de amida.

El espectro de ^1H RMN (#3) mostr \acute{o} una se \acute{n} al doble, en --- 1.18 p.p.m. que integr \acute{o} para tres protones con constante de --- acoplamiento ($J=7$ Hz) que se asign \acute{o} al metilo unido al anillo - ciclohex \acute{a} nico. Una se \acute{n} al en 1.53 p.p.m. que intercambia con -- agua deuterada es atribuida al prot \acute{o} n del grupo carbamato ---- ($\text{R}-\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{R}$), un multiplete en 1.80 p.p.m. que integra para cua tro protones se debe a los metilenos del anillo ciclohex \acute{a} nico, en 2.36 p.p.m. presenta una se \acute{n} al simple que integra para tres protones y es atribuido al metilo del furano. Presenta en --- 2.53 p.p.m. una se \acute{n} al simple, que se asign \acute{o} al metilo arom \acute{a} ti-- co, tambi \acute{e} n muestra una se \acute{n} al simple en 7.2 p.p.m. que se debe al proton en C-2 del furano, adem \acute{a} s mostr \acute{o} una se \acute{n} al compleja - centrada en 7.3 p.p.m. que integra para cinco protones del anillo arom \acute{a} tico. Su espectro de masas (#4) present \acute{o} un i \acute{o} n mole- cular de m/z 349, adem \acute{a} s los picos m/z 250 ($\text{M}^+ -119$) y 215 --- ($\text{M}^+ -119-15$) que corresponden a la perdida del fenil carbamato y metilo respectivamente, lo que permite establecer la estructu ra de este comp \acute{u} esto como Ic.

El producto Id, p.f. 168-170 $^{\circ}$ C, en su espectro de I.R.- (#5) muestra la banda del grupo amida en 1751 cm^{-1} , la banda en 827 cm^{-1} de la sustituci \acute{o} n "para" del grupo metoxilo, la ban- da en 3433 cm^{-1} que se debe al N-H y el grupo metoxilo presente en 2838 cm^{-1}

El espectro de ^1H RMN (#6) presentó una señal simple a 7.27 p.p.m. que integra para un proton vinílico del furano, una señal compleja centrada en 7.10 p.p.m. del sistema A_2B_2 de la sustitución para del anillo aromático con constante de acoplamiento ($J=8\text{Hz}$). Presentó además una señal simple en 1.56 p.p.m. que fué atribuida al protón nitrógeno carbamato y que intercambia con agua deuterada. El espectro de masas (#7) mostró un ión molecular de m/z 379 y las fragmentaciones siguientes m/z 272 ($M^+ - 107$) y 230 ($M^+ - 149$) que se deben a la pérdida del anillo aromático y del fragmento siguiente:



m/z 230

Por los datos anteriores se establece la estructura Id para éste producto.

El acetato de cacalol se intentó nitrar por diferentes caminos se usó como agentes nitrantes los más comunes descritos en la literatura ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, HNO_3 fumante rojo, $\text{HNO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$, AgNO_2 , $\text{CH}_3\text{COONO}_2$), variando las condiciones de reacción (tiempo y temperatura), en ninguna de estas reacciones se obtuvo el producto nitrado, en todos los casos se obtenían dos o tres productos inestables. Entonces se empleó el método descrito por A. Navarro y M. Jiménez.¹⁷ por medio del cual se gene--

ran vapores de N_2O_4 in situ que se producen por la oxidación -- del THF/Ac. nítrico y se logró obtener así un producto que se -- purificó por cromatografía en capa fina, obteniéndose unos cris- tales ligeramente amarillos de p.f. 139- 141°C.

El espectro de I.R. (#3) presentó dos bandas intensas -- una en 1514 cm^{-1} y la otra en 1360 cm^{-1} que son características de un grupo nitro, la banda en 1766 cm^{-1} es del carbonilo del -- ester y la banda en 1630 cm^{-1} se atribuyó a la doble ligadura.

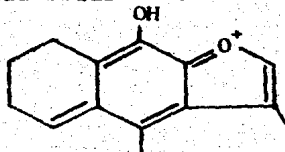
En el espectro de 1H RMN (#3) mostró una señal simple -- en 2.9 p.p.m que integra para tres protones que se asignó al -- metilo desplazado a campo bajo por el efecto atrayente del gru- po nitro que se explica para un sistema $(CH-C=C-NO_2)$, una señal- doble en 1.18 p.p.m. que integró para tres protones con constan- te de acoplamiento ($J=7\text{Hz}$) que se asignó al metilo unido al anillo ciclo hexánico y una señal simple en 2.42 p.p.m que fue --- atribuida al metilo de ester. Además no presenta la señal sim- ple correspondiente al proton vinílico de C-2 indicando que la molécula del cacalol se nitró en esa posición.

El espectro de masas (#16) mostró como ión molecular m/z 317 que además presentó las siguientes fragmentaciones m/z 275- ($M^+ - 42$), 260 ($M^+ - 57$) y 214 ($M^+ - 57 - 46$) que corresponden a la pér- dida del grupo acetato, metilo y nitro respectivamente. Por los datos anteriores, se establece que la molécula se nitró en C-2, se continúa con el estudio de esta reacción para obtener mejo--

res rendimientos y realizar pruebas biológicas de este compuesto (II).

El compuesto 2-acetil cacalol (IIIa) se preparo de acuerdo a lo descrito por el Dr. J. Romo¹⁸ y permitio continuar con nuestro estudio por que contiene un grupo carbonilo del cual se pudieron derivar los siguientes compuestos.

Primeramente se preparo la oxima, al hacer reaccionar el acetato del 2-acetil cacalol (IIIa) con el clorhidrato de hidroxilamina en piridina¹⁹, se obtuvo un producto cristialino (IVa) - de p.f. 97-99°. En el espectro de I.R. (#11) mostró una banda -- una banda en 1635 cm^{-1} que se asignó al grupo imina -C=N- , la-- banda en 3580 cm^{-1} se atribuyó al OH de oxima, además presentó-- otra banda en 3320 cm^{-1} que se asignó al OH fenólico indicando que el grupo acetato se hidrolizó por las condiciones básicas-- de la reacción. La perdida del grupo acetato y la formación de-- la oxima se confirmó por su peso molecular obtenido de E.M. m/z 287 (espectro #12), también se observan los picos siguientes: - m/z 272 ($M^+ - 15$) y 270 ($M^+ - 17$) que se atribuyeron a la perdi-- da del metilo y el grupo OH de la oxima respectivamente. Además-- presentó el fragmento m/z 214, que se atribuyó a la perdida del-- grupo imina de la posición C-2 del cacalol, que se representa - con la fórmula parcial siguiente:



m/z 214

El espectro de $^1\text{H RMN}$ (#13) presentó una señal simple en 2.57 p.p.m que integró para tres protones que se atribuyó al grupo metilo que se encuentra desplazado hacia campo bajo por efecto del grupo oxima, las demás señales no presentaron diferencias significativas al producto original (IIIa). Por los datos anteriores se establece la estructura del compuesto (IVa).

La obtención de la oxima IVa aumenta la posibilidad de coordinar un metal, para esto se trató al ligante IVa con sales de Co II y Cu II en metanol, esperando que funcionara como un ligante bidentado N,O, coordinándose el ión metálico por el nitrógeno de la oxima y el oxígeno del fenol y/o furano, desafortunadamente no se obtuvo ningún producto de coordinación, se recuperó la oxima. Por lo que se procedió a obtener los siguientes ligantes.

Primero se efectuó una hidrólisis básica al 2-acetil acetato de cacalol IIIa, formándose el 2-acetil cacalol (IIIb) este compuesto se sometió a una reacción de condensación con la tiosemicarbazida en etanol, se obtuvo un sólido ligeramente amarillo con punto de descomposición de 225-227°C.

El espectro de I.R. (# 14) mostró la banda de OH en 3420 cm^{-1} las bandas en $3360-3150\text{ cm}^{-1}$ se atribuyeron a la vibración nitrógeno-hidrógeno, las bandas en 1620, 2590 y 2560 cm^{-1} son asignadas a vibraciones C=N y N-H y la banda en 810 cm^{-1} se atribuyó a la doble ligadura carbono-azufre (C=S). El espec

tro de masas (#15) presento un pico base m/z 345 y además presento los picos m/z 328 ($M^+ - 17$), 313 ($M^+ - 32$) que corresponden a los fragmentos de amoniaco (NH_3) y azufre respectivamente de la tiosemicarbazona (IVb).

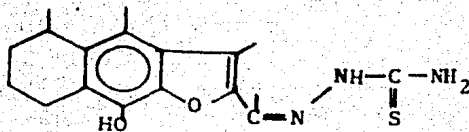
El producto IIIb se hizo reaccionar con la etilendiamina en Et-OH, se obtuvieron agujas ligeramente amarillas de p.f. -- 184-186°C. Su espectro de I.R. (#16) presentó la banda de OH a 3400 cm^{-1} , en 3365 y 3297 cm^{-1} las señales de N-H, la banda en 1606 cm^{-1} se atribuyó a la unión doble carbono-nitrogeno (C=N). El espectro de masas (#17) muestra como ión molecular m/z 314, además los picos 297 ($M^+ - 17$) y 284 ($M^+ - 30$), que corresponden a la pérdida de NH_3 y del grupo CH_3NH_2 respectivamente. Por los datos anteriores se establece que se obtuvo el producto IVc.

Posteriormente se sometió el ligante IVb a una reacción de complejación con el níquel II en etanol (ver parte experimental). Se formó un sólido ligeramente café, cuyo espectro de I.R. (#18), presento una banda en 3420 cm^{-1} , que también aparece en el ligante y que se asignó al grupo OH, por lo que el oxígeno no interviene en la coordinación, por otro lado se observa una modificación en la zona de 1600 cm^{-1} que se puede deber a la coordinación por el nitrógeno de tipo imina y la banda en 810 cm^{-1} asignada a C=S, no aparece en el complejo, lo cual sugiere que también hay coordinación por el azufre.²⁰ Por otro lado si el complejo es diamagnético, sugiere una estructura cuadrada -- plano y el porcentaje de níquel (absorción atómica) esta de ---

acuerdo con una relación 2:1 de ligante metal.

Por lo anteriormente expuesto el complejo podría ser (NiL_2) ó $(Ni HL_2Cl_2)$ actuando en el segundo caso el ligante como monovalente. Sin embargo no se encontraron halógenos al realizar pruebas cualitativas específicas, por lo que se propone la siguiente estructura (NiL_2) (V).

Donde L =



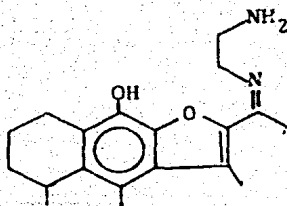
(V)

Luego se intentó la formación del complejo de paladio para lo cual se hizo la reacción de complejación entre el ligante IVc y el cloruro de bisbenzotriilo paladio II²² en una mezcla de disolventes benceno/xiloxano (2:1) se obtuvo un sólido de color guinda. En el I.R. (#19) del complejo se observa la banda de OH en 3400 cm^{-1} , que también aparece en el ligante por lo que el oxígeno no se encuentra coordinado al metal.

La banda de $C=N$, se encuentra ligeramente corrida observándose dos bandas en 515 y 465 cm^{-1} que se puede asignar a vibraciones $Pd-N$, a si mismo una banda en 380 cm^{-1} que se debe a la unión $Pd-Cl$ ²³.

El análisis de paladio (absorción atómica) concuerda para la fórmula ($Pd L Cl_2$).

Donde $L =$



(VI)

Los resultados obtenidos hasta el momento no permiten una caracterización definitiva de estos compuestos por que el estudio de los mismos se esta completando.

PARTE EXPERIMENTAL

Los aparatos utilizados para la determinación de las --- constantes físicas y espectroscópicas fueron los siguientes:

Los espectrofotómetros Perkin-Elmer 283-B y Nicolet Ft-- 5X fueron utilizados para la determinación de los espectros de I.R empleando celdas de NaCl para la región de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ y para el caso de los compuestos de coordinación, se utilizó KBr en pastillas para la región de $4000-200\text{ cm}^{-1}$, suspensión de ---- hexacloro-1-3-butadieno en la región de $4000-2500\text{ cm}^{-1}$ y suspen sión de Nujol de $600-200\text{ cm}^{-1}$.

Los espectros de masas fueron determinados en el espec- trofotómetro Hewlett-Packard 5985 B por impacto electrónico.

El espectrofotómetro Varian Ft-80A que opera a 80 Mhz, -- se utilizaron para la determinación de los espectros de ^1H RMN, empleando Tetrametilsilano como referencia interna y como disol vente cloroformo Deuterado, a menos que se indique lo contrario, los desplazamientos se dan en p.p.m. y se utilizan las abreviatu ras siguientes: s=singulete; d=doblete; t=triplete; q=cuarteto; m=multiplete.

La determinación del porcentaje de metal en los complejos- sintetizados, se realizó en un espectrofotómetro de absorción - atómica, Perkin-Elmer modelo 603, de doble haz.

Las susceptibilidades magnéticas se determinaron a una temperatura de 25°C, en una balanza Gouy.

El aparato Fisher-Johns, se utilizó para determinar los puntos de fusión, estos no están corregidos.

Se emplearon cromatoplasmas de sílica Gel Merck f-254, -- para ver el desarrollo de las reacciones y la pureza de los productos, usando como revelador luz U.V. y/o una solución de sulfato cérico 1% en ácido sulfúrico 2N.

Las cromatografías en columna se efectuaron, utilizando sílica gel 60 (35-70 Mesh ASTM).

PARTE EXPERIMENTAL.

OBTENCION DEL ACETATO DE CACALOL. (Ib)

Las raíces de la planta cacalia decomposita A. Gray (1kg) fueron extraídas con hexano (8l). durante tres días a temperatura ambiente, se filtro y evaporo el disolvente, esta operación se repitió tres veces para afectar una buena extracción - se obtuvo 30gr. de un aceite café rojizo.

El extracto aceitoso (10gr) se disolvió en piridina ---- (23 ml) y se agregó anhídrido acético (16 ml) se dejó 24 hrs a T.A., posteriormente la mezcla de reacción se vertió en agua -- con hielo, se dejó en reposo 3 hrs. Después se extrajo con --- AcOEt, la solución orgánica se lavo' con solución de HCl al 10% -- y finalmente con agua hasta neutralidad. Se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y evaporó; se obtuvo un aceite obscuro. La separación de los productos de esta reacción se hizo por cromatografía en columna utilizándose como eluyente hexano, se obtuvo en las dos primeras fracciones un aceite oloroso, de las fracciones posteriores se obtuvo un producto cristalino (960 mg) de r.f. 0.53 (eluyente 9/1 hexano/AcOEt), el cual se recristalizó con hexano-acetona de p.f. 104-105°C. Esta reacción ha sido descrita por el Dr. J. Romo¹.

OBTENCION DEL CARBAMATO (Ic).

Se pesó 1 gr. de extracto (Ia) de cacalol, se agregó ---
0.3 ml de fenilisocianato, se dejó la mezcla de reacción en ba- --
ño de vapor durante 2 hrs. se formaron cristales blancos, se --
agregó MeOH (20 ml), posteriormente se filtraron los cristales-
quedando la solución metanólica, la cual se concentró hasta un-
mínimo volumen del que cristalizó el producto al enfriarse ----
(340 mg) de p.f. 173-175°C.

I.R. ν_{\max} (cm^{-1}): 3691 y 3431 (N-H), 1755 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}$); 1602 (aromáticos), 1524 (amida II).

E.M. (m/z): M^+ 349 (4.7%), 230 (92.7%) (M^+-119), 215 (100%) ($\text{M}^+-119-15$), 200 ($\text{M}^+-119-15-15$)

¹HRMN (p.p.m.): 1.18 (d J=7Hz, 3H $\text{CH}_3-\text{CH}-$), 1.53 (s 1H, NH),
1.80 (m 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.36 (s, 3H CH_3- - furano),
2.53 (s, 3H, $\text{CH}_3-\phi$), 7.27 (m, 5H, protones aromáticos).

REACCION DE CACALOL CON p-METOXIFENILISOCIANATO (Id)

A una solución de 800 mg de extracto (Ia) en benceno --- (20 ml), se agregó 520 mg de p-metoxifenilisocianato, se dejó la reacción durante 3 hrs. a T.A., se formó un sólido el cual se filtró. La solución bencénica se concentró, quedando un sólido el cual se lavó con hexano. Posteriormente se disolvió en --- MeOH, al enfriar se formó un precipitado que se filtró con vacío. Este sólido se recrystalizó de MeOH-hexano, se obtuvo el carbamato (175 mg) con r.f. 0.47 (eluyente 8/2 hex/AcOET), de p.f. 168-170°C.

I.R. ν_{\max} (cm^{-1}): 3433 (N-H), 2838 (-OMe), 1751 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$), 1600 (aromático), 1520 (amida) 827 (p.- sust.)

E.M. (m/x): M^+ 379 (0,5%), 272 (80%) (M^+ -107), 230 (64.8%) -
 (M^+ -149), 215 (100%) (M^+ -230-15), 200 (52%) -
 (M^+ -230-15-15), 149 (48%) (M^+ -230), 134 (38%)
 (M^+ -230-15), 123 (48%) (M^+ -256), 108 (58.2%).

1H RMN (p.p.m) 1.18 (d, $J=7Hz$, 3H, CH_3 -CH-), 1.56 (s, 1H, -NH-)
 1.80 (m, 4H, $-CH_2-CH_2-$), 2.37 (s, 3H CH -furano)
 2.56 (s, 3H, CH_3 - β), 3.77 (s, 3H CH_3 -0- β)
 7.08 (m, $J=3Hz$, 4H, sistema A_2B_2)
 7.22 (s, 1H -C=C- furano)
 I
 H

NITRACION DEL ACETATO DE CACALOL (II).

Una solución de 100 mg. de acetato de cacalol (Ib) en acetoneitrilo (7 ml), con agitación y en baño de hielo, se le hizo pasar durante 3 min. vapores nitrosos generados a partir de HNO_3 (1.5 ml) y THF (1ml). Se dejó la mezcla de reacción durante 15 min. Posteriormente se agregó una soln. acuosa saturada de $NaHCO_3$ (30 ml), se extrajo con $AcOEt$. La solución orgánica se lavó con agua hasta neutralidad, después se secó con Na_2SO_4 anh, se filtró, y evaporó. Se obtuvo un aceite café oscuro, los productos de esta mezcla de reacción, fueron separadas por cromatografía en placas preparativas, eluyendo con una mezcla de disolventes hexano - $AcOEt$ (9:1); se obtuvo un producto cristalino ligeramente amarillo (12 mg)

con r.f. = 0.44 (9/1 hexano/AcOET) de p.f. 139-141°C.

I.R. ν_{\max} (cm^{-1}); 1766 (carbonilo de ester), 1630 (doble ligadura) 1514 y 1360 (NO_2).

E.M. (m/z); M^+ 317 (8%), 275 (100%) ($M^+ - 42$), 260- (73%) ($M^+ - 57$), 244 (5%) ($M^+ - 57 - 16$), 214 (7%) ($M^+ - 57 - 16 - 46$), 43 (25.3%) ($M^+ - 274$)

^1H RMN (p.p.m.) 1.18 (d, $J = J_{\text{H}}$, 3H, $\text{CH}_3 - \text{CH}$), 1.80 (m, 4H- CH_2CH_2), 2.42 (s, 3H $\text{CH}_3 - \text{ester}$), 2.62 (s, 3H $-\text{CH}_3 - \emptyset$), 2.90 (s, 3H, $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} - \text{NO}_2$).

OBTENCION DEL 2 ACETIL-ACETATO DE CACALOL (IIIa).

A una solución de acetato de cacalol (Ib) (1.0 g), en anhídrido acético (16 ml), se agregó H_3PO_4 al 85% (2 ml). La mezcla se dejó a reflujo durante 20 min., se dejó a temperatura ambiente por 1 hr., posteriormente se adicionó agua helada, se extrajo con AcOET. La fase orgánica fue lavada con una solución de NaHCO_3 al 10%, después con agua hasta neutralidad. La humedad presente se eliminó con Na_2SO_4 anhidro. Se filtró y evaporó, obteniéndose un sólido café oscuro. A este producto se le hicieron extracciones con hexano, se vertieron directamente a una columna

cromatografica (silica-gel). Al eluir con la mezcla hexano/AcOET 2%, - se obtuvo el 2-acetil-acetato de cacalol (750mg) con r.f.=0.35- (eluyente 9/1 hexano/AcOET) de p.f.=135-136°C.

OBTENCION DEL 2- ACETIL-CACALOL (IIIb)

A una solución del 2-acetil acetato de cacalol (IIIa) -- (400mg) en MeOH (30 ml), se agregó una solución de KOH (400mg) - en agua (4ml). Se calentó a reflujo durante 35 min, se dejó a - T.A. 30 min. Posteriormente se diluyó con agua y se acidificó - con una soln. acuosa de HCl al 20%. Se formó un precipitado, se filtró al vacío, y se recrystalizó de acetona-hexano, se obtuvo el 2-acetil cacalol (280 mg) con r.f.=0.22 (eluyente 9/1 hex/ - AcOET), de p.f. 166-168°C.

Las reacciones mencionadas para la obtención de los productos IIIa y IIIb han sido descritas.¹⁸

OBTENCION DE LA 2 - OXIMA CACALOL. (IVa)

A una solución de acetato 2-acetil cacalol (IIIa) (100mg) en Et -OH abs. (10 ml), se agregó clorhidrato de hidroxilamina -- (100 mg) y piridina (0.5 ml), la mezcla de reacción se calentó a reflujo en baño de vapor durante 2 hrs. Posteriormente la piridina se codestiló con MeOH. Una vez que no hubo piridina, se dejó enfriar y precipitó en MeOH, se filtró con vacío y se recristalizó de MeOH, se obtuvo la oxima (50mg) de p.f. 97-99 °C.

I.R. ν_{\max} (cm^{-1}): 3580 (OH oxima), 3320 (OH fenol), ---
1633 (C=N ~~insat.~~ -insat.)

E.M. (m/z): M^+ 287 (100%), 272 (69.2%) (M^+-15), -
270 (38%) (M^+-17), 255 (12%) (M^+-17-
15), 214 (9%) ($M^+-17-15-41$).

^1H RMN: 1.18 (d, $J=6\text{Hz}$, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}$), 1.80 ----
(m 4H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$), 2.31 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-fu}$ -
rano), 2.51 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-}\phi$), 2.57 (s, 3H,
 $\text{CH}_3 - \text{C=N}$).

REACCION DEL 2-ACETIL CACALOL CON LA TIOSEMICARBAZIDA (IVb).

A una solución de 2-acetil cacalol (IIIb) (200 mg) en --
EtOH abs. (40 ml) se agregó benceno anhidro (16 ml), ácido aceti
co glacial (0.5 ml) y tiosemicarbazida (90 mg). Se dejó la mez
cla de reacción durante 4 hrs. El agua que se produce en la ---
reacción, se eliminó con una trampa de Dean-Stark, al evaporarse la
mezcla azeotrópica (Et-OH-benceno-agua), se formó un sólido li
geramente amarillo (165 mg) con punto de descomposición de ----
225-227°C.

I.R. ν_{\max} (cm^{-1}): 3420 (OH) 3360, 3240 y 3150 (N-H), 1620
1590 y 1560 (C=N, NH), 810 (C=S).

E.M. (m/z): M⁺ 345 (100%), 328 (48%) (M⁺-17), 313 (5%) (M⁺-32), 285 (5%) (M⁺-60), 270 (54.5%) (M⁺-75) 254 (12%) (M⁺-75-16).

REACCION DEL 2-ACETIL CACALOL CON LA ETILENDIAMINA (IVc).

En un matraz bola de 100 ml, se disolvieron 100 mg de 2-acetil-cacalol (IIIb) EtOH (30 ml), se agregó, benceno anhidro (10 ml), ácido acético glacial (0.5 ml) y etilendiamina (1 ml) (recien destilada). Utilizando la trampa de Dean Stark, durante de 1.45 hrs, se eliminó el agua de la mezcla de reacción. Al evaporarse la mezcla azeotrópica (Et-OH, benceno-agua) se formó un sólido, se recristalizó de MeOH, obteniéndose agujas ligeramente amarillas (60mg) de p.f. 184-186°C.

I.R. (cm⁻¹): 3400 (OH), 3365 y 3297(N-H), 1620 (doble ligadura) 1606 (-C=N-), 1380 (Me-)

E.M. (m/z): M⁺ 314 (47.9%), 297 (7%) (M-17), 284 (88%) (M⁺-30), 270 (22%) (M⁺-30-15), 30- (100%) (M⁺-284).

FORMACION DEL COMPLEJO DE NIQUEL (V).

En un vaso de precipitados de 100 ml, se disolvieron 60mg del ligante (IVb) en MeOH (25ml), se agregó una solución de ----

NiCl_2 (140mg) en MeOH (15 ml), con agitación constante. Después se agregaron 2 ml de una soln. de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{MeOH}$ (2:8) y se calentó en baño de vapor durante 25 min., se formó un sólido ligeramente café que se filtró al vacío, obteniéndose un rendimiento del 47%.

RESULTADOS:

	Experimental	Téorico
% Ni	7.24	7.85

Momento magnético (μ): Diamagnético

Solubilidad: soluble en acetona, AcOEt, MeOH y CH_2Cl_2 .

I.R. # 14 y # 18 ν_{max} (cm^{-1})

	ν OH	ν NH	ν C=N; δ NH	ν C=S
Ligante	3420	3360, 3240, 3150	1620, 1590, 1560	810
Complejo Ni	3420	3360, 3240, 3140	1590	
		(anchas)		

FORMACION DEL COMPLEJO DE PALADIO (VI)

A una solución del ligante (IVc) 50 mg, en una mezcla de disolventes benceno/dioxano (2:1) (50 ml), se agregó una solución de cloruro de bisbenzotrilo Pd (61 mg) en benceno (20ml).

La mezcla de reacción se calentó a 55°C durante 9 hrs, el

precipitado se filtró al vacío y se obtuvo un sólido guinda, con un rendimiento de 46%.

RESULTADOS:

	Experimental	Téorico
% Pd	21.52	20.30

Solubilidad: soluble en Dimetilsulfoxido

I.R. # 16 y # 19 ν max (cm^{-1})

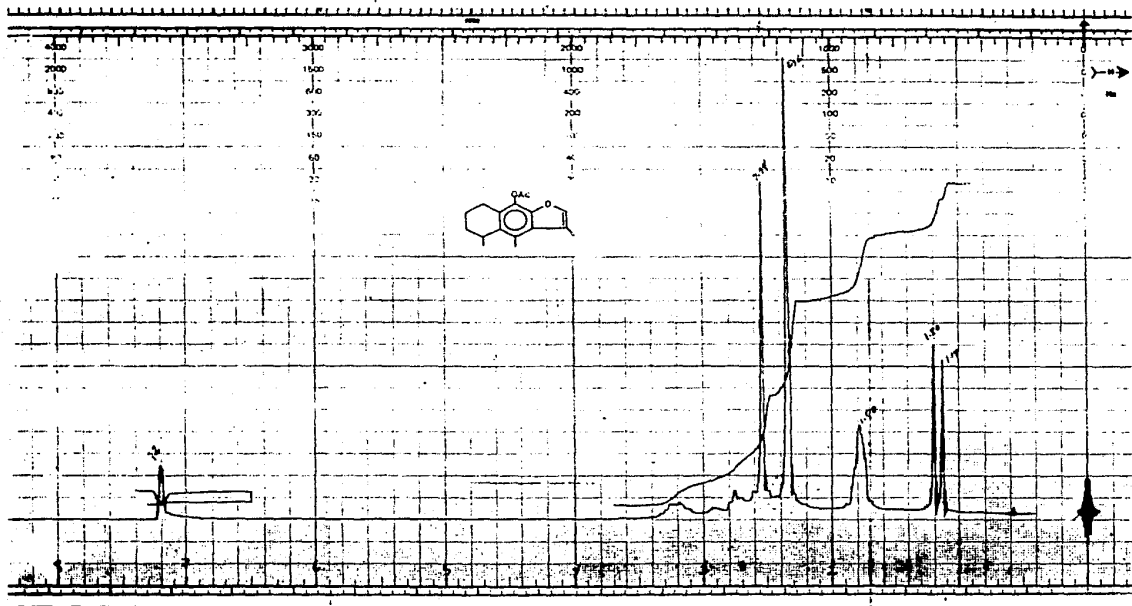
	ν OH	ν NH	ν C=N, δ NH	ν Pd-N	Pd-Cl
Ligante	3400	3365, 3297	1620, 1606, 1575	—	—
Complejo Pd	3400	cubiertos, OH	1600 con hombro ancho	465, 515	380

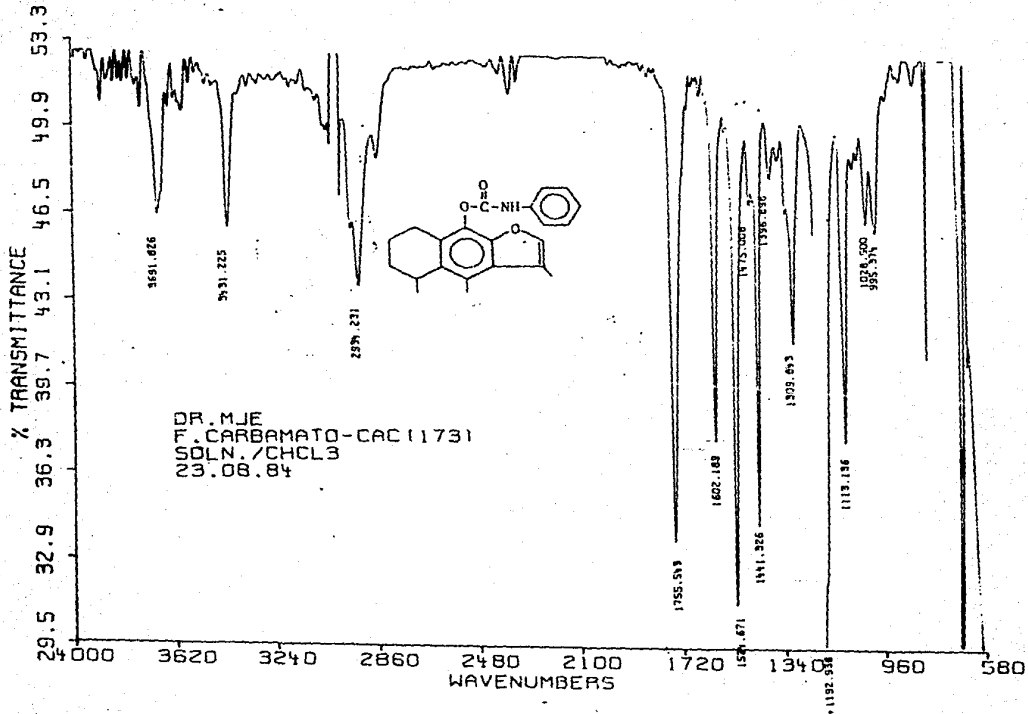
CONCLUSIONES

Se prepararon seis nuevos derivados nitrogenados del cacalol y son los siguientes: carbamatos (productos Ic y Id), tiosemicarbazona (producto IVb), Imina (producto IVc), oxima (producto IVa) y el nitroderivado (producto II).

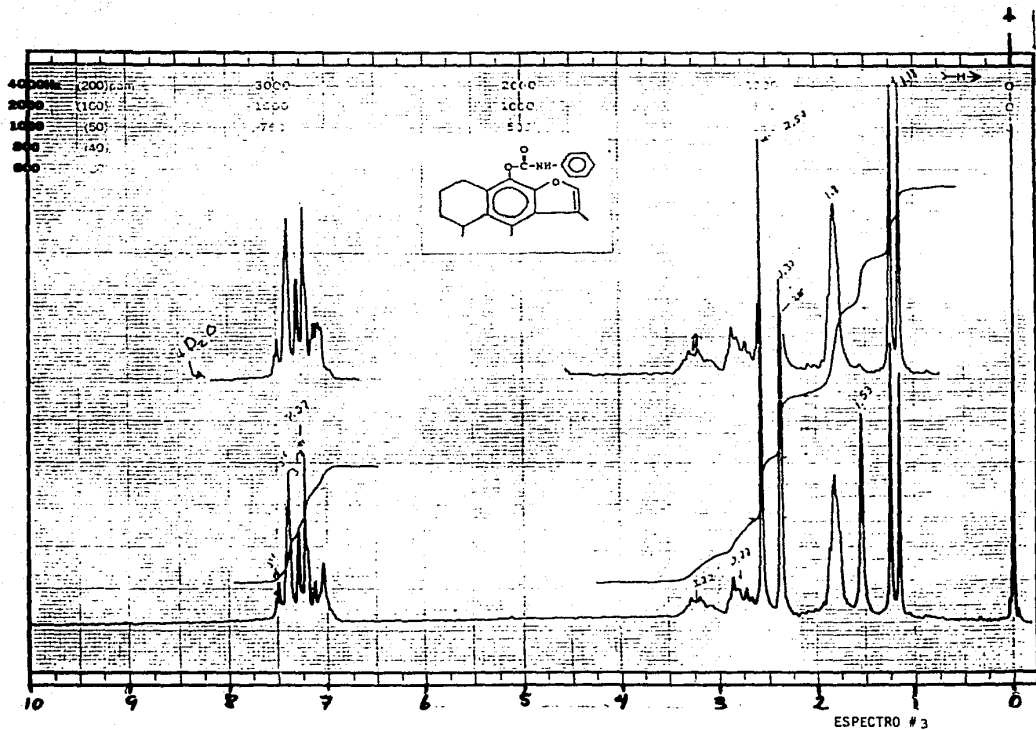
Se obtuvieron los compuestos de coordinación de níquel y paladio de los derivados del cacalol cuyas fórmulas estructurales se proponen en forma preliminar en base a los datos reunidos de I.R., absorción atómica y momento magnético, la confirmación de las estructuras esta en proceso.

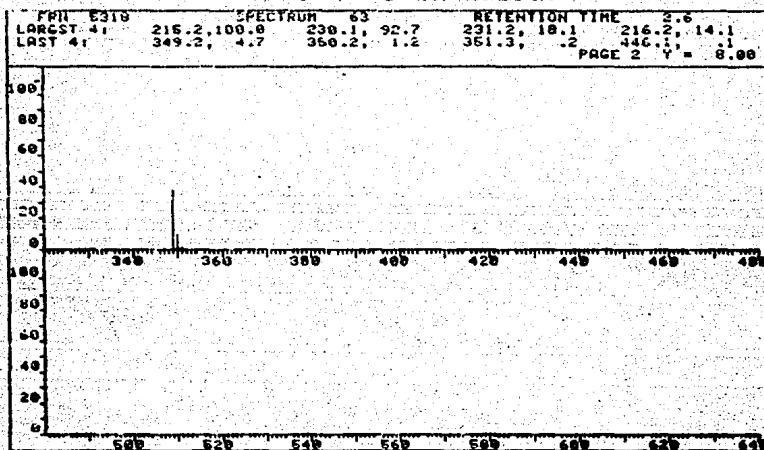
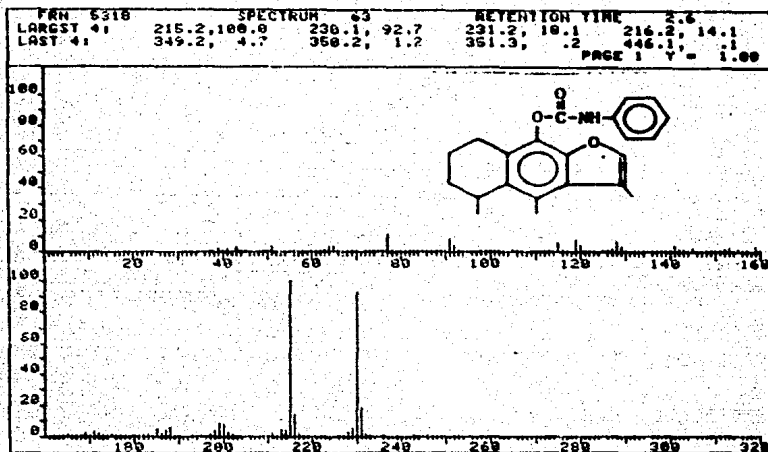
Se continúa con el estudio de los compuestos antes mencionados para mejorar rendimientos y realizar pruebas biológicas, ya que compuestos parecidos estructuralmente a los obtenidos presentan actividad antiamebica, fungicida, antiviral y antitumoral.



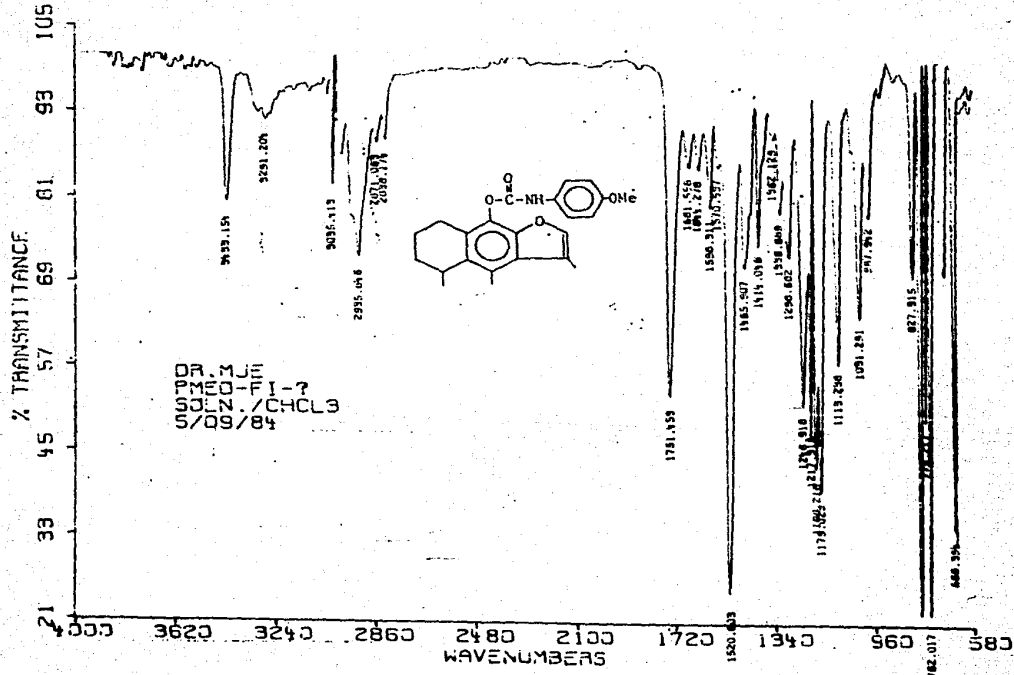


ESPECTRO # 2

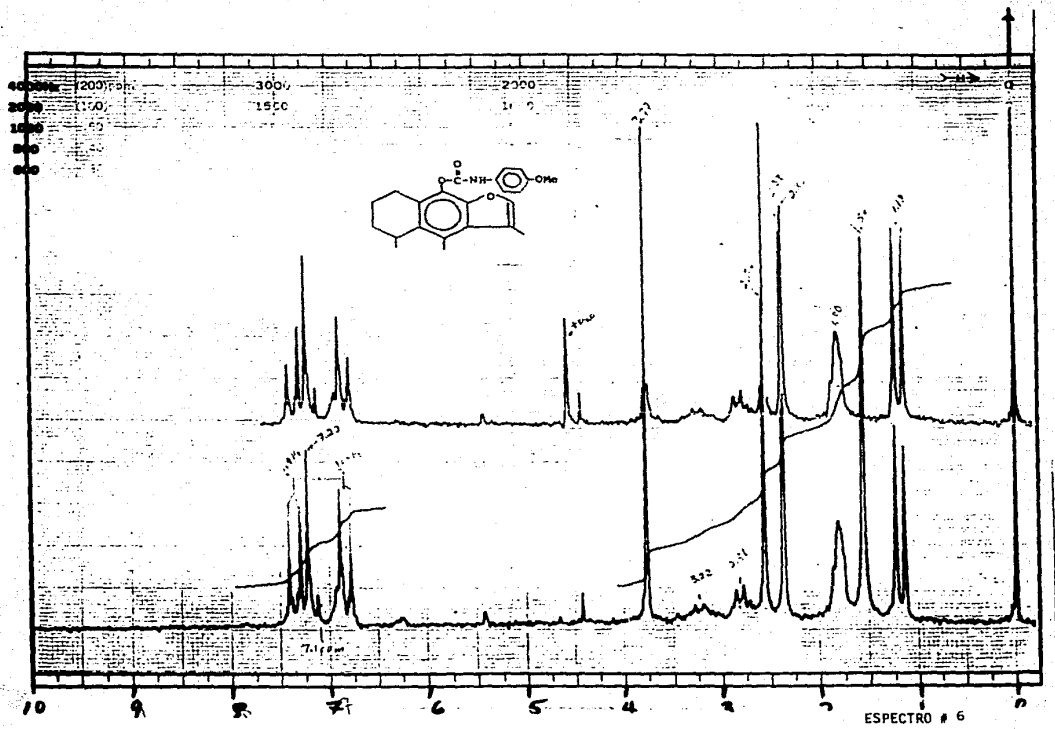


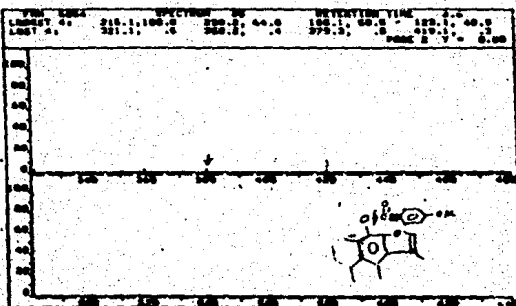
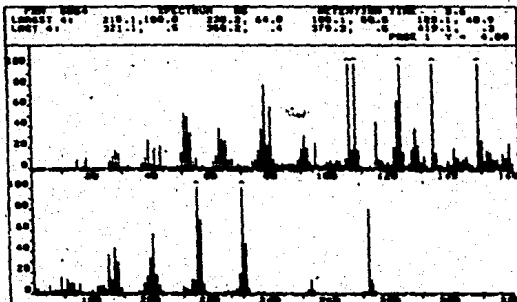
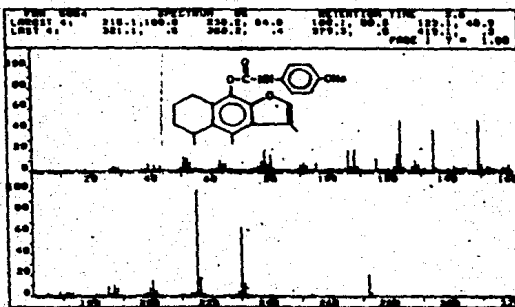


ESPECTRO # 4

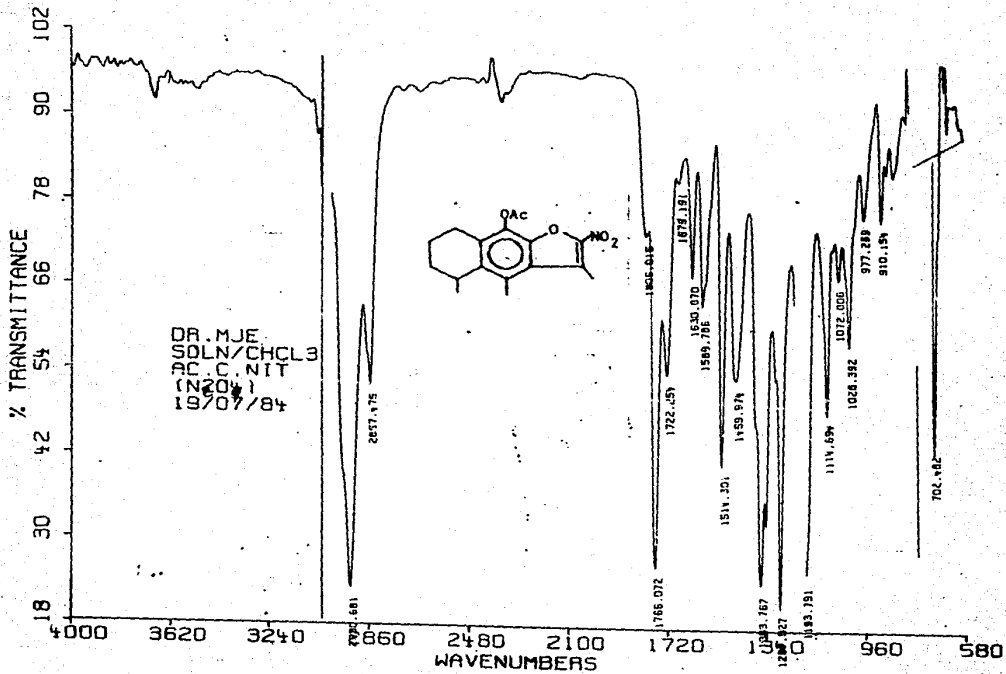


ESPECTRO # 5

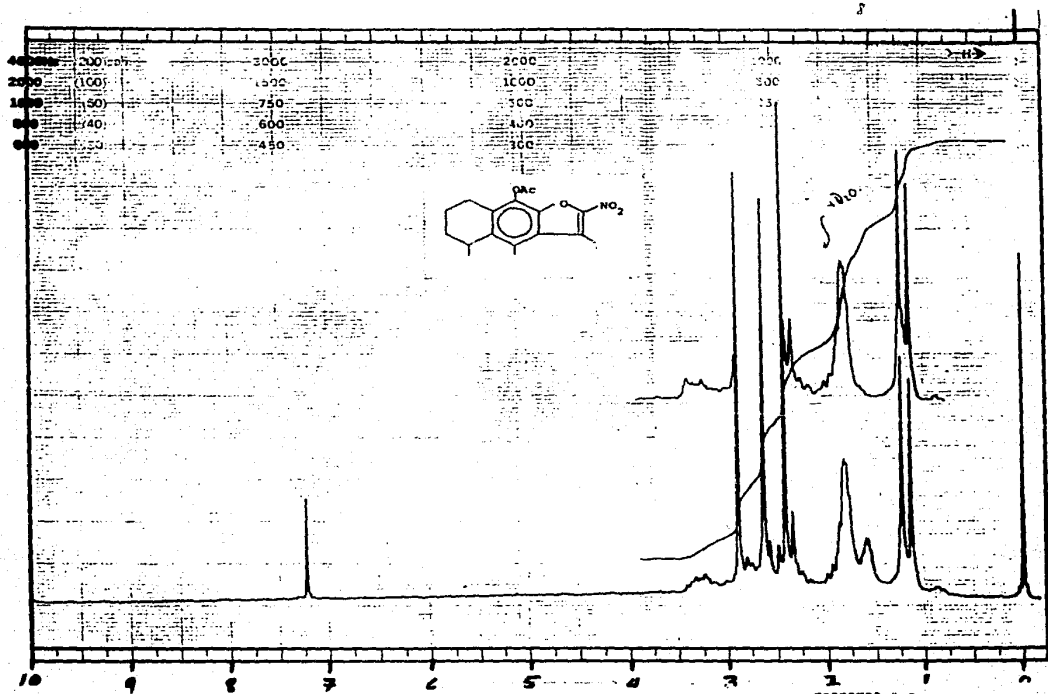




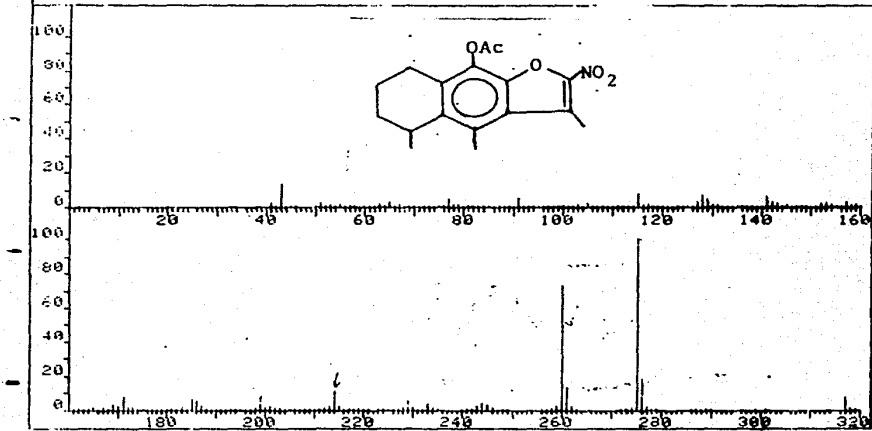
ESPECTRO # 7



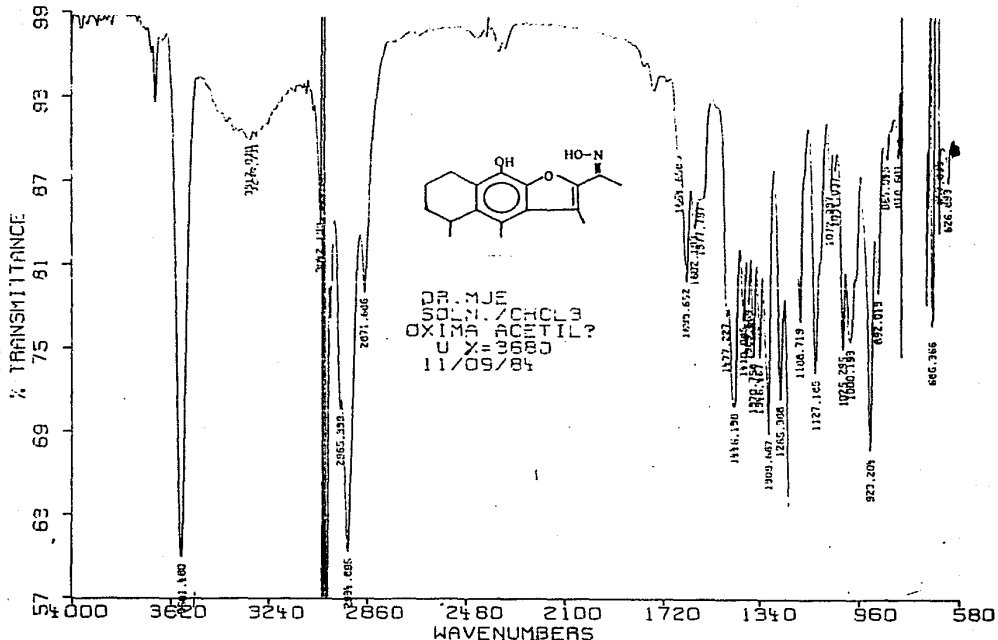
ESPECTRO # 8



FRN 5141	SPECTRUM 5E		RETENTION TIME 2.3	
LARGST 4:	375.3, 108.0	269.2, 73.9	276.3, 18.5	43.1, 14.2
LRST 4:	317.3, 7.7	318.3, 1.3	319.3, .2	446.4, .1
			PAGE 1	Y = 1.00

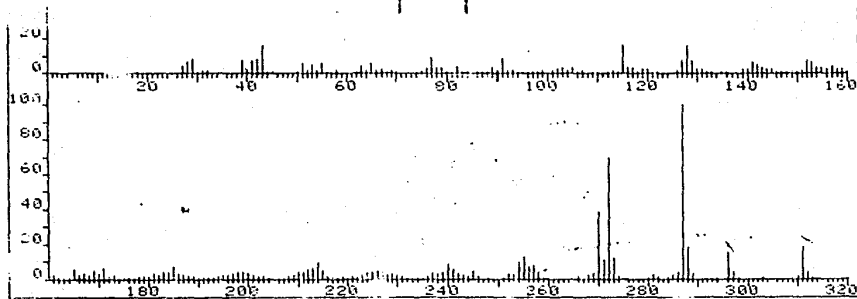
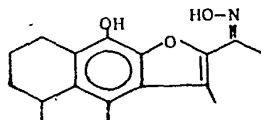


ESPECTRO # 10

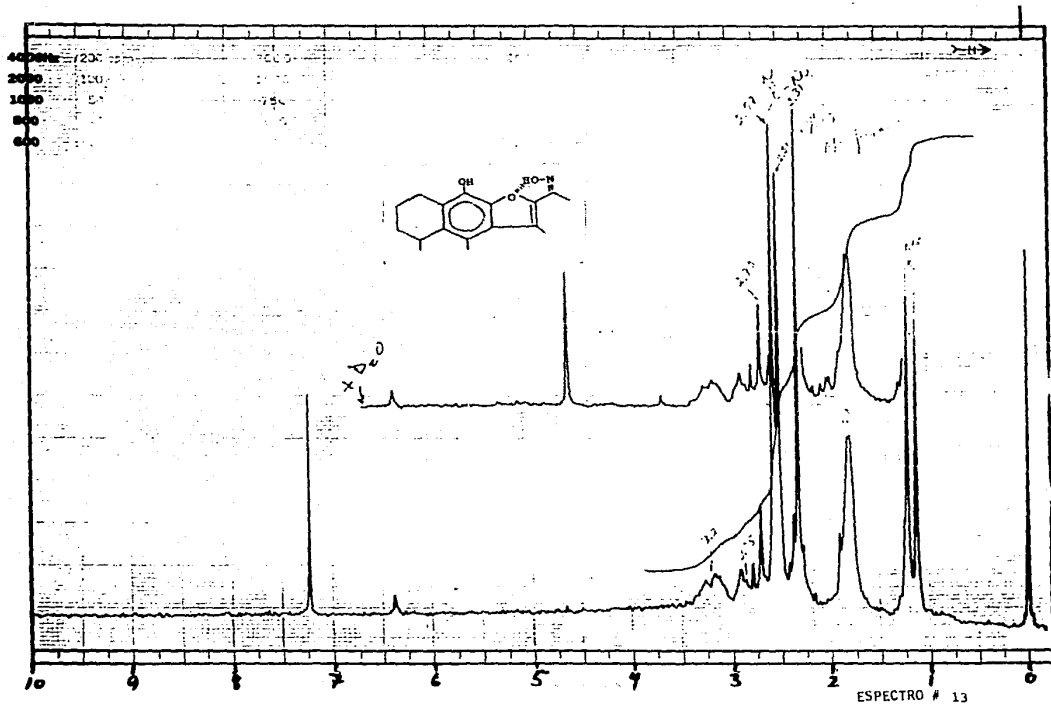


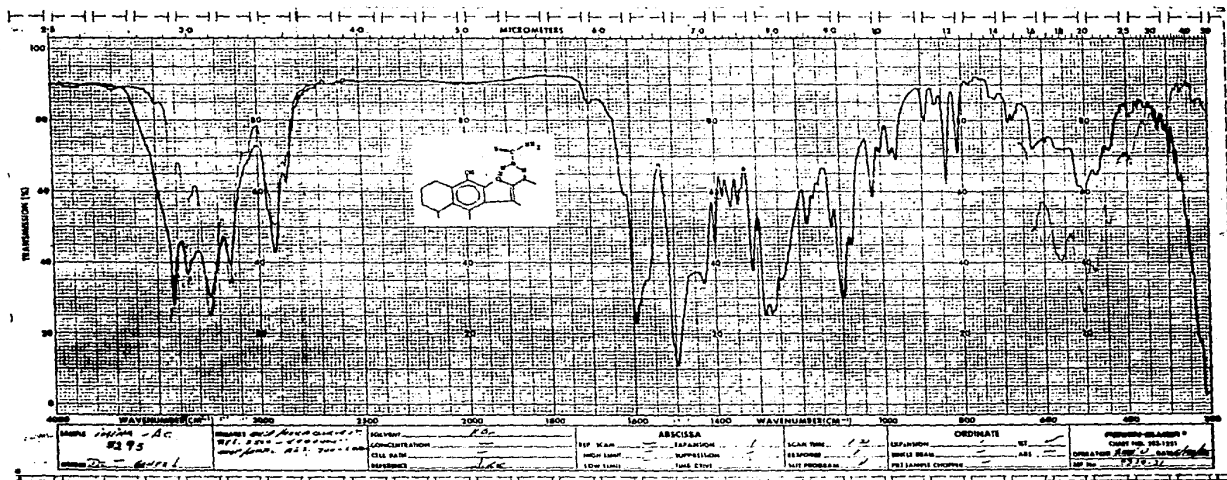
ESPECTRO # 11

FRN 5053	SPECTRUM 121		RETENTION TIME 5.0	
LARGST 4:	287.2, 100.0	272.2, 69.2	270.2, 38.1	311.2, 18.7
LAST 4:	349.1, .5	377.2, 1.0	392.2, 5.3	393.2, 1.2
			PAGE 1	Y = 1.00



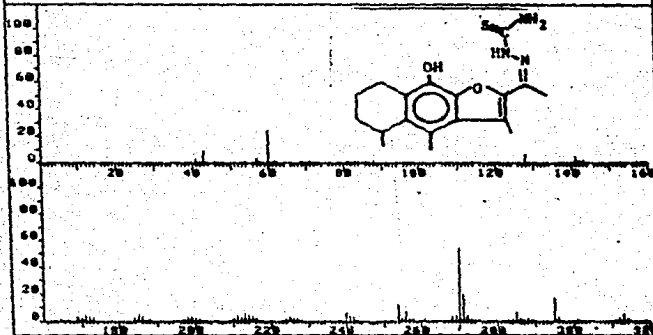
ESPECTRO # 12



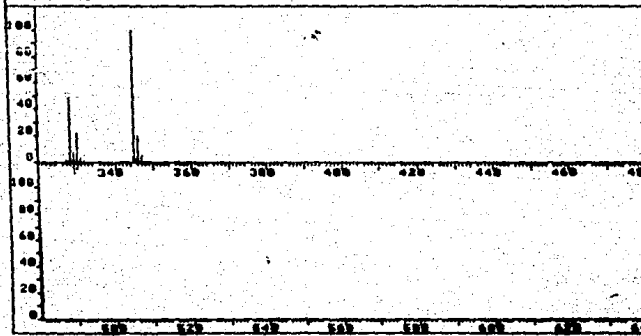


ESPECTRO # 14

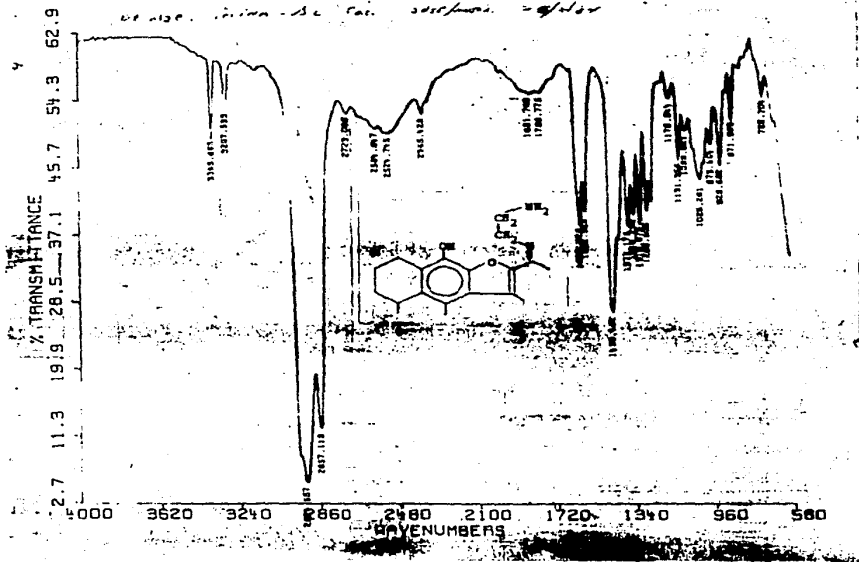
WORK AREA SPECTRUM FWH 517 PAGE 1 V = 1.00
 LARGST 4: 345.2, 100.0 270.2, 54.5 320.2, 40.0 387.4, 24.0
 LAST 4: 345.2, 19.3 347.2, 6.1 348.2, .5 367.4, .5
 * 192 -109



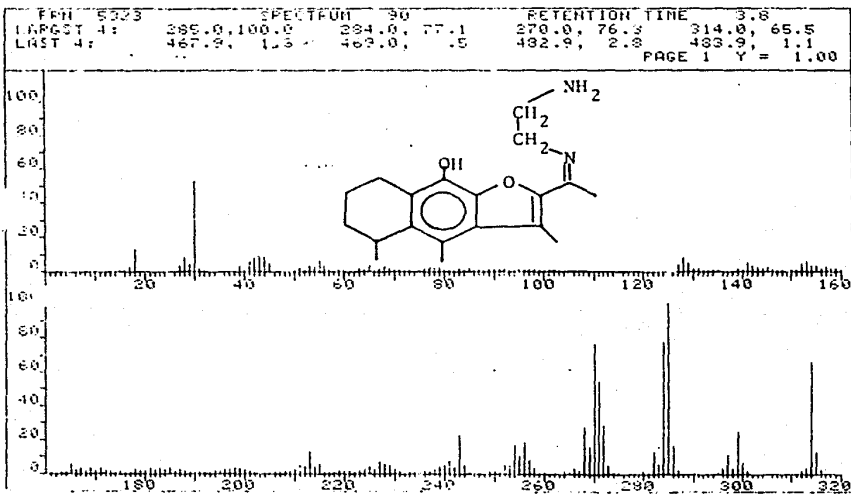
WORK AREA SPECTRUM FWH 517 PAGE 2 V = 1.00
 LARGST 4: 345.2, 100.0 270.2, 54.5 320.2, 40.0 387.4, 24.0
 LAST 4: 345.2, 19.3 347.2, 6.1 348.2, .5 367.4, .5
 * 192 -109



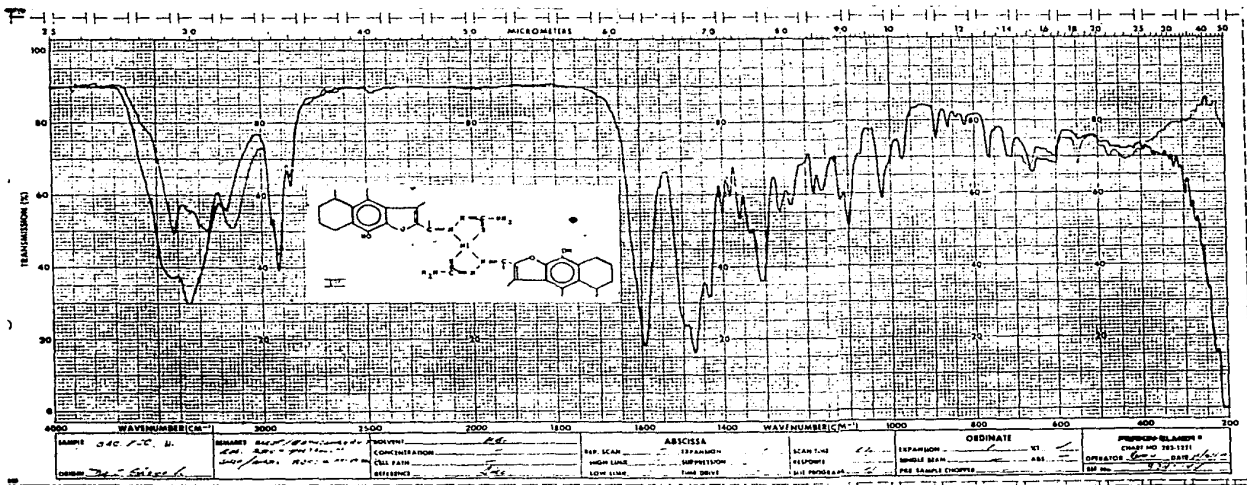
ESPECTRO # 15



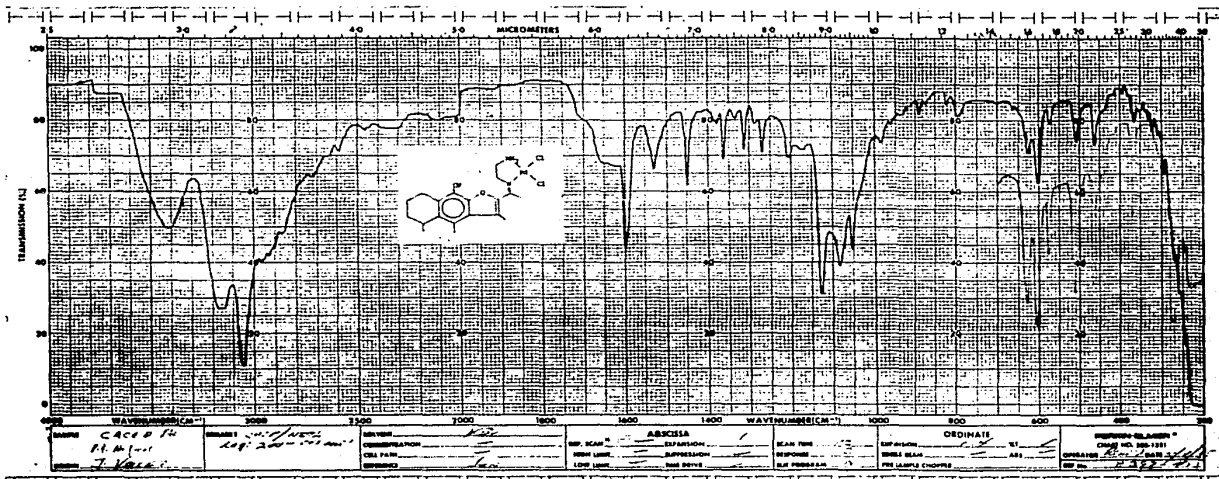
ESPECTRO # 16



ESPECTRO # 17



ESPECTRO # 18



ESPECTRO # 19

APENDICE

Debido a que en el presente trabajo se inicia el estudio de la preparación de compuestos de coordinación derivados del producto natural (cacalol) es importante hacer mención que las teorías de unión valencia, campo cristalino, orbital molecular y la teoría de campo ligando,²⁴ son la base de la química de coordinación para establecer sus geometrías y estabilidades. En esta sección se tratarán muy brevemente las teorías de unión valencia y campo cristalino, así como el tema de susceptibilidad magnética. Esta última es importante para saber si un compuesto es diamagnético o paramagnético y en base a este dato determinar su estructura.

Los postulados de la teoría de enlace de valencia son los siguientes:

- 1.- A mayor superposición de los orbitales atómicos, más estable es el enlace resultante.
- 2.- Para formar orbitales con mayor superposición, los orbitales atómicos de un átomo dado pueden combinarse (matemáticamente) para formar un número igual de orbitales híbridos.
- 3.- Cuando un átomo dado forma más de un enlace covalente con otros átomos, los ángulos de enlace debe ----

corresponder a los ángulos entre los orbitales que se usan para el enlace.

- 4.- Al compartir un par electrónico entre dos átomos en un conjunto de orbitales de superposición, resulta un enlace simple mientras que cuando se comparten dos ó tres pares en dos o tres conjuntos de orbitales de superposición respectivamente, resulta un enlace doble o triple.

Como consecuencia de lo anterior, la geometría de los complejos está dada por las direcciones de densidad de probabilidad máxima, estas proporcionan los ángulos de enlace, por lo que sin las matemáticas no es posible demostrar por que cierta hibridación conduce a una geometría particular. Para la comprensión de lo siguiente, es importante recalcar que: a) el número de orbitales híbridos debe ser igual al número de los orbitales del estado fundamental. b) los orbitales híbridos tienen todos la misma energía, por lo que también se les conoce como orbitales degenerados.

La combinación de un orbital d, uno s y dos p, produce cuatro orbitales híbridos dsp^2 equivalentes que son coplanares y que se dirigen hacia las esquinas de un cuadrado y que mantienen ángulos de enlace de 90° , la geometría se ilustra en la fig. (1-1).²⁵

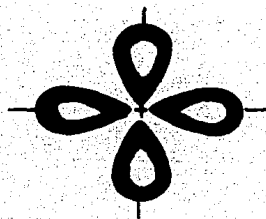


Fig. 1-1 cuadrado plano
 dsp^2

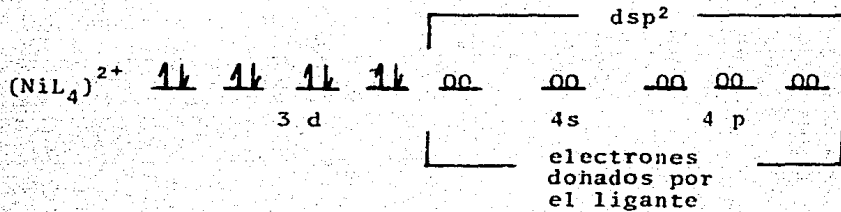
La tabla # 1 muestra las más importantes combinaciones de orbitales atómicos.

TABLA # 1

HIBRIDACION	ORBITALES ATOMICOS	ANGULOS DE ENLACE	GEOMETRIA	EJEMPLO
sp	$s+p$	180°	Lineal	$CuCl_2^-$
sp^2	$s+2(p)$	120°	Planar	HgI_3^-
sp^3	$s+3(p)$	109°	Tetraédrica	$Cu(CO)_4^{3-}$
dsp^2	$d+s+2(p)$	90°	Cuadrado plano	$PtCl_4^{2-}$
sp^3d	$s+3(p)+d$	90°	Bipiramide trigonal	$Ni(CN)_5^{3-}$
d^2sp^3	$2(d)+s+3(p)$	90°	Octaédrica	CrF_6^{3-}

A continuación se menciona la manera en la que se deter-

Este diagrama muestra que un orbital d, el orbital 4s y los orbitales 4p están disponibles para formar cuatro orbitales híbridos que pueden aceptar cuatro pares de electrones de los ligantes del modo siguiente:



Obteniéndose la geometría de la esfera de coordinación, - cuadrado plana (ver tabla # 1) y diamagnética ($\mu=0$) para una - hibridación dsp^2 .

TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO

La teoría del campo cristalino fué establecida por Bethe y aplicada a las propiedades magnéticas de los iones metálicos- de transición por Schlepp y Penney.

La teoría supone que la única interacción existente en- tre el ión metálico y los ligandos es del tipo electrostático-- (iónico).

Por lo que es necesario considerar las orientaciones espaciales de los orbitales d. En un ión metálico en estado gaseoso los cinco orbitales d se encuentran degenerados, es decir todos tienen la misma energía, pero varían en presencia de un campo electrostático.

Para el caso de compuestos octaédricos tenemos que la densidad de probabilidad electrónica en los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} (fig 2-1) es más grande en las direcciones que yacen a lo largo de los ejes de coordenadas. Por lo que cuando se acercan seis ligantes al átomo central a lo largo de sus ejes, los electrones de estos orbitales son repelidos más por los pares electrónicos de los ligantes que por los electrones de los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} .

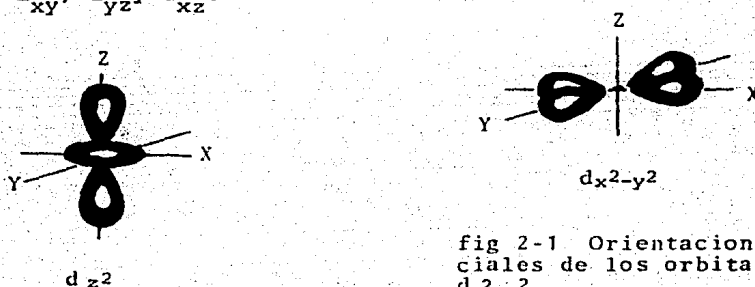
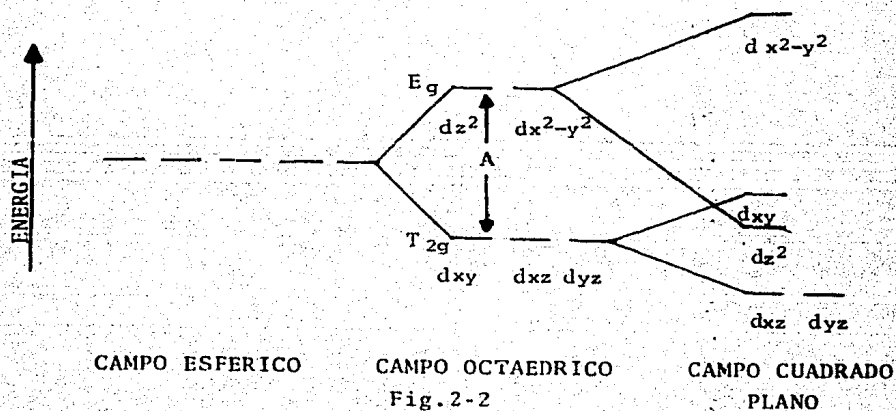


fig 2-1 Orientaciones espaciales de los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$

Así en un campo octaédrico, la subcapa d se desdobla en un conjunto de orbitales de mayor energía conjunto denominado E_g ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) y en un conjunto de menor energía denominado T_{2g} (d_{xy} , d_{yz} y d_{xz}) ver fig. 2.2.

Para el caso de un campo cuadrado plano, este se conside

ra como un derivado del campo octaédrico por remoción de los -- electrones localizados a lo largo del eje Z del complejo, como -- resultado el orbital E_g ya no tienen la misma energía, los elec -- trones en el orbital d_z^2 se estabilizarán con respecto a los -- electrones en el orbital $d_{x^2-y^2}$ y debido a que la energía prome -- dio de todos los orbitales debe permanecer igual el orbital --- $d_{x^2-y^2}$ se desestabiliza, De igual manera, los electrones en el -- orbital d_{xy} serán repelidos más por el campo cuadrado plano de -- los ligantes que los electrones en los orbitales d_{xz} y d_{yz} , por -- lo que resulta un desdoblamiento en el conjunto T_{2g} . En la fig. -- 2-2 se ilustran los desdoblamientos de campo cristalino de los -- orbitales d en campos octaédrico y cuadrado plano.



La magnitud de la diferencia de energía entre los orbitales E_g y T_{2g} se designa como la cantidad $10 Dq$.

Por otro lado el que un complejo sea de espín alto o ba-

jo depende de las magnitudes relativas de $10 Dq$ y P , donde P es la energía de apareamiento. Si $10 Dq$ es menor que P el complejo espín alto resulta favorecido, por el contrario si $10 Dq$ es mayor que P el complejo es de espín bajo. Los campos cristalinos que dan por resultado complejos de espín alto se denominan campos débiles, por contraste, un complejo de espín bajo esta favorecido por un campo fuerte (ver fig 2-3) para un ión d^4 .

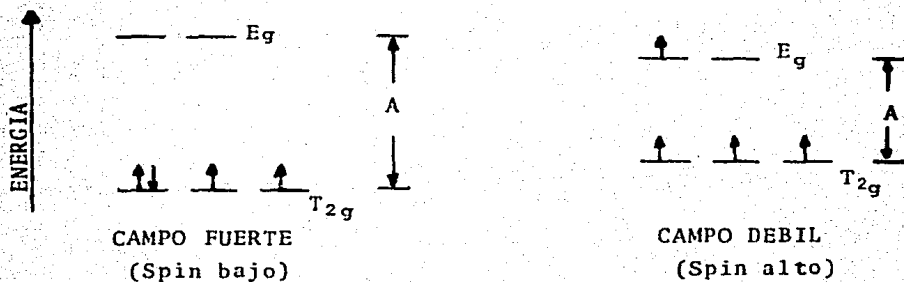


fig 2-3

SUCEPTIBILIDAD MAGNETICA.

Las propiedades magnéticas de las sustancias, sean átomos, iones o moléculas son consecuencia directa de la estructura electrónica de las especies. De esta forma, se tienen dos tipos distintos de interacciones de las especies con los campos magnéticos, que son el diamagnetismo y paramagnetismo.

Las sustancias diamagnéticas son repelidas por campos magnéticos, estas sustancias tienen estructuras electrónicas en las cuales todos los electrones están apareados.

Las sustancias paramagnéticas son atraídas dentro de -- los campos magnéticos, tienen uno o más electrones no apareados. El momento magnético aproximado debido al espín de los electrones no apareados se expresa por la "formula espín solamente".

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

Donde μ es el momento magnético expresado en magnetones de Bohr y n es el número de electrones no apareados. Debe señalarse que los movimientos de los electrones en los orbitales, también contribuyen a los momentos magnéticos de los átomos, en consecuencia, los resultados obtenidos a partir de la fórmula y del experimento no siempre concuerdan. Por lo que a continuación se -- muestran las fórmulas para determinar experimentalmente el momento magnético efectivo:

MOMENTO MAGNETICO EFECTIVO

$$X = \frac{\alpha + \beta F'}{W \times 10^6}$$

$$F' = f - f (mg)$$

$$\text{Donde } f = \frac{(W_{tc} - W_t)}{10^3}$$

W = Peso de la muestra.

$$f = \frac{(W_{Mc} - W_M)}{10^3}$$

$$X_m = X \times P.M.$$

$$X'_m = X_m \times C.D.$$

$$\mu_{ef} = 2.84 \sqrt{X'_m \times T}$$

α = cte. para el aire desplazado por la celda (mg)

β = cte. del tubo de calibración.

w_t = Peso del tubo vacío sin campo magnético (gr)

w_{tc} = peso del tubo vacío con campo magnético (gr)

w_M = peso del tubo con muestra sin campo magnético (gr)

w_{Mc} = peso del tubo con muestra con campo magnético (gr)

χ_m = Susceptibilidad magnética molar

χ'_m = Susceptibilidad magnética con corrección diamagnética (CD)

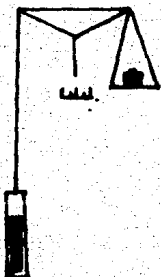
P.M = peso molecular

T = Temperatura (°K)

μ_{ef} = momento magnético efectivo (MB)

C.D. = Corrección diamagnética.

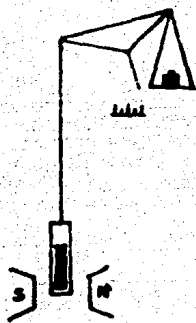
DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA SUCEPTIBILIDAD MAGNETICA



Sin campo magnético

Muestra

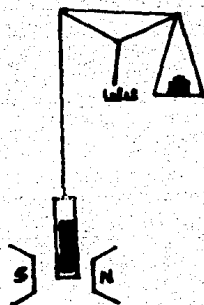
Una muestra en un tubo de vidrio sellado se suspende del brazo de una balanza y se determina su peso en ausencia del campo magnético.



Muestra paramagnética

en campo magnético

Luego se coloca un campo magnético fuerte alrededor de la muestra. Una sustancia paramagnética será atraída dentro del campo y resultará pesar más.



Muestra diamagnética
en campo magnético

Un material diamagnético será repelido por el campo magnético y resultará pesar menos. El efecto de diamagnetismo es tan pequeño que se requiere una microbalanza para detectar el cambio aparente de peso.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- J. Romo and P. Joseph-Nathan, *TETRAEDRON* 20, 2331 (1964)
- 2.- M. Martinez Las plantas medicinales de México 185- 3a --
Ed. Botas (1944)
- 3.- F. Xuste and F. Walls, *Aust. J. chem.* 29, 2333 (1976)
- 4.- Y. Inouye. Y. Uchida and H. Karisawa *Chemistry Letters* --
1317 (1975).
- 5.- J.W. Huffman and R.J. Pandian *Org. Chem.* 44, 1851 (1979)
- 6.- M. Terabe and M. Tada. *Bull Chem. Soc. Jpn.* 51, (2) 661 (1978)
- 7.- F. Bohlmann and C. Zdero. *Phytochemistry* 17, (3) 565 (1978)
- 8.- J.P. Larry, and P.M.L. Mathias *J. Med. Chem.* 13, 1102- --
(1970).
- 9.- G. Bastian and R. Royer *Chemical Abstracts* 99, 394 (1983)
- 10.- D.R. Shrindar et.al. *J. Indian. chem. Soc.* 55, 910 (1978)
- 11.- P. Cagniant and D. Cagniant In *Advances in Heterocyclic
Chemistry* vol 18, Benzo(b) furan and its derivatives (Ka--
tritzky A.R. and Boulton A.J. Eds) pag 337 *Academic* ---
Pres N.Y. (1975).

- 12.- Paulo, Costa, R.R. and Claudio, C. López J. Heterocyclic-
Chem. 21., 621 (1984)
- 13.- S. Padhye and G. Kauffman Coordination chemistry Reviews
63,127 (1985).
- 14.- D.D. Perrín Top Current Chem. 64, 183 (1976).
- 15.- F.A. French and E.J. Blanz. J. Med. Chem 9, 585 (1966)
- 16.- M. Mathey and J. Palenik J. Am. Chem. Soc. 91, 4923 (1969).
- 17.- A. Navarro Ocaña TESIS, Preparación de 2-fenil-3-(p-R---
fenil). 3-nitropropenonitrilos UNAM (1986).
- 18.- P. Joseph-Nathan, J.J. Morales and J. Romo Tetrahedron -
22 301. (1966).
- 19.- W.M.D. Bryant and D.M. Smith. J. Am. Chem. Soc. 57, 57 ----
(1935)
- 20.- K. Gee Tharani and D.N. Sathya Royana Aust. J. chem. -
30, 1617-1624 (1977).
- 21.- Ver Ref. # 13.
- 22.- M.S. Kharasch, R.C. Seyler and F.R. Mayo J. Am. Chem. --
Soc. 60, 882 (1938).

- 23.- J. Fernández G., Manuel F. Rubio Arroyo, Consuelo Rubio-Poo y Aurora de la peña. Monatshefte Fur Chemie 114 535- (1983).
- 24.- E. James Huheey. Inorganic chemistry, principles of ---- structure and reactivity p 342 2a.Ed., Harper & Row, N.Y. (1978).
- 25.- C.R. Dillar and D.E. Golberg, Chemistry: Reactions struc- ture and Propierties, p. 335 2a. Ed. The Macmilan pu--- blishing Inc. N.Y. (1971).
- 26.- F. Basalo and R.G. Pearson. Mechanisms of inorganic ---- reactions, A study of metal complexes in solution p.34-- 4a. ed. Jhon Wiley & Sons Inc. (1965)