

28  
2ej.



**Universidad Nacional Autónoma  
de México**

---

---

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO SINTETICO Y CRISTALOGRAFICO DE COMPUESTOS  
QUELATOS MIXTOS DE COBRE (II).

**T E S I S**

Que para obtener el Título de

**Q U I M I C A**

p r e s e n t a

**ANA MARIA MARTINEZ VAZQUEZ**

México, D. F.

1987



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 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.

INDICE.	Página
Tabla de abreviaturas	III
1. Introducción.	
1.1 Objetivos	1
1.2 Antecedentes	2
2. Resultados y Discusión	11
2.1 Rutas de síntesis	11
2.1.1 Ruta general de síntesis	15
2.1.2 Compuestos con tirosina	16
2.1.3 Compuestos con histidina	20
2.1.4 El caso de la 4,7difenil-fenantrolina	21
2.2 Caracterización de los compuestos	23
2.2.1 IR. Espectro vibracional	23
2.2.2 Conductividad	36
2.2.3 Propiedades magnéticas y electrónicas	41
2.2.4 Análisis Elemental	46
2.2.5 Difracción de Rayos-X de monocristal	48
2.2.5.1 Estructura de Cu(fen)(gli)	48
2.2.5.2 Estructura de Cu(fen)(fenilala)	55
2.2.5.3 Estructura de Cu(bipi)(ala)	60
2.2.5.4 Estructura de Cu(bipi)(tir)	65
2.2.5.5 Estructura de Cu(4,7 difenilfen)(ala)	69
2.2.5.6 Estructura de Cu(4,7dmfen)(gli)	74

2.3 Excepciones	79
2.3.1 Un problema interesante	79
2.3.2 Posibles productos intermediarios de la reacción	82
3. Conclusiones	83
4. Parte Experimental.	88
4.1 Técnicas empleadas	88
4.2 Síntesis de compuestos que contienen glicina, alanina y fenilalanina	89
4.3 Síntesis de compuestos con tirosina	89
4.4 Síntesis de compuestos con histidina	90
5. Bibliografía	91

## ABREVIATURAS.

tm-fen	tetrametil-fenantrolina
acac	acetilacetato
fen	1,10-fenantrolina
bipi	2,2'-bipiridina
4,7dmfen	4,7-dimetil-1,10-fenantrolina
4,4'dmbipi	4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina
4,7difenilfen	} 4,7-difenil-1,10-fenantrolina
4,7dffen	
gli	glicinato
ala	alaninato
fenilala	fenilalaninato
tir	tirosinato
hist	histidinato

# 1. INTRODUCCION

1.

## 1.1 Objetivos.

El presente trabajo tiene como objetivo el sintetizar y caracterizar por diversas formas, algunos compuestos de Cu(II) con ligantes donadores por nitrógeno (diiminas) y ligantes donadores por oxígeno y nitrógeno (aminoácidos).

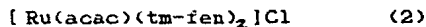
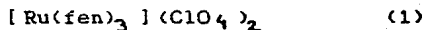
Se emplearon tres métodos generales de síntesis y las estructuras que se proponen se encuentran apoyadas en el análisis elemental, la espectroscopia infrarroja, la conductividad eléctrica, la susceptibilidad magnética, el espectro electrónico y en algunos casos por la estructura cristalina, obtenida por difracción de Rayos-X.

Este estudio forma parte de un amplio proyecto, en el que existen dos objetivos fundamentales: el primero se encuentra dirigido al estudio de la relación entre la estructura y su actividad biológica. El segundo está enfocado a la síntesis y la caracterización de nuevos compuestos mixtos de coordinación.

Ambos objetivos se encuentran incluidos en esta tesis, aun cuando de las pruebas sobre su actividad biológica no se tengan los resultados todavía.

## 1.2 Antecedentes

El motivo principal que inspiró la realización de este trabajo y otros anteriores, fué el descubrimiento casual de que los siguientes compuestos: (1)



presentaban cierta actividad biológica. Cuando se habla en este caso de actividad biológica, se refiere a que actúan como agentes antibacterianos, a que presentan actividad virostática, o en algunos casos, que producen la inhibición del crecimiento de tumores.

En el caso de la actividad bacteriana y la virostática se observó que los compuestos más activos eran aquéllos en que los ligantes empleados presentaban mayor número de sustituyentes metílicos o fenílicos. (3)

(1) ver tabla de abreviaturas.

También se encuentra publicado que ciertos quelatos catiónicos de metales de transición inhiben el crecimiento de algunos tumores; tal es el caso de  $[\text{Cu}(\text{tm-fen})(\text{fen})]^{++}$   $[\text{Ru}(\text{tm-fen})(\text{fen})]^{++}$  y  $[\text{Ru}(\text{tm-fen})(\text{acac})_2]^{++}$ . (3,4,5)

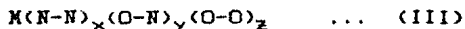
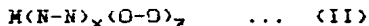
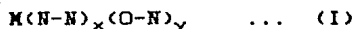
Estos tienen en común el que son compuestos de coordinación con metales de la primera y segunda serie de transición, y en todos los casos, uno de los ligantes es una fenantrolina.

Con base en esto, se han reportado durante los últimos diez años, trabajos en los que se han empleado metales de la primera serie de transición y Ru, con diferentes ligantes, incluyendo entre estos diferentes diiminas. Actualmente se están realizando estudios farmacológicos de éstos.

Una vez que se tuvo el conocimiento de que los compuestos que contenían metales de transición podían ser potencialmente activos biológicamente, se pensó y formuló como hipótesis de estos trabajos, que los compuestos mixtos podían ser más específicos.



Un compuesto mixto en este trabajo es aquél que tiene la siguiente fórmula general:



donde M representa diferentes metales de la primera serie de transición o rutenio; (N-N) son diferentes fenantrolinas o bipyridinas; (O-N) son diferentes aminoácidos y (O-O) es acetilacetonato o salicilaldehidato. Es decir, un compuesto mixto presentará un metal unido a por lo menos dos ligantes diferentes.

El caso que se presenta con fórmula (III) no se ha logrado sintetizar, pero se está trabajando sobre ello.(6)

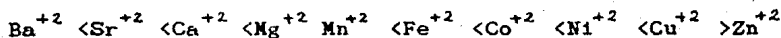
Los estudios que se han reportado hasta la fecha han sido con los siguientes metales: Mn(II) y Mn(III), Fe(III), Co(II) y Co(III), Ni(II) y Cu(II); para los que se ha realizado la síntesis y la caracterización.(8,9,10,11,12,13).

Con Cu(II) y Ni(II) además se han podido determinar las constantes de formación o de estabilidad de los compuestos mixtos.(7,13,14)

En el caso del presente estudio, se pensó en utilizar el Cu(II), por los motivos importantes que se exponen a continuación.

El Cu(II) es uno de los metales indispensables para la vida. Esto fué descubierto en el período de 1928 a 1935 junto con la importancia vital de otros tres metales: cinc, cobalto y manganeso. La cantidad de Cu(II) en el organismo humano es del orden de 0.1 g, sin la cual no se podría vivir. Es importante, si se quieren utilizar como fármacos, que los iones metálicos centrales de estos compuestos, sean preferentemente esenciales. (15).

El cobre es, de los metales de la primera serie de transición, el que presenta mayor facilidad para formar compuestos mas estables, según lo indica la serie experimental denominada "Serie de Irving-Williams", que se muestra a continuación, y donde se observa un orden de estabilidad relativa.



El Cu(II), presenta una configuración  $d^9$ . Sus compuestos son ejemplo del llamado efecto de Jahn-Teller.

El teorema de Jahn-Teller establece que, para un sistema no lineal en un estado electrónicamente degenerado, deben ocurrir distorsiones para disminuir la simetría, eliminar la degeneración y abatir la energía del sistema.

La mejor forma de explicar esta distorsión consiste en acercar o alejar a los ligantes sobre el eje Z.

Como se puede observar en la figura 1, cuando se tiene un sistema  $d^9$ , y se presenta la distorsión, hay una disminución de energía de  $\frac{1}{2}\epsilon$ , y por lo tanto, el sistema se estabiliza. Sin embargo, el que un sistema se estabilice cuando se produce la distorsión depende del número de electrones que tenga. Por ejemplo, en un sistema  $d^{10}$  se ve claramente que con o sin distorsión, la energía del sistema es la misma, puesto que no hay ninguna disminución cuando los orbitales dejan de estar degenerados al presentarse la distorsión.

Volviendo a la figura 1 se observa que, energeticamente hablando, para un sistema  $d^9$ , no hay ninguna diferencia entre la distorsión cuando se aleja el ligante en el eje Z o cuando se acerca. Ninguno es más estable, puesto que en ambos la disminución de energía es de  $\frac{1}{2}\delta_1$ . De hecho el teorema de Jahn-Teller no puede predecir si el efecto será de acercar o alejar el ligante; solo predice que se modificarán las distancias. Para ilustrar esto se escogieron dos compuestos de Cu(II), donde el efecto es contrario con tan solo cambiar el contraión: (16)

$\text{Na}_2\text{CuF}_4$  Las distancias Cu-F en el eje Z se alargan

$\text{K}_2\text{CuF}_4$  Las distancias Cu-F en el eje Z se acortan

Sin embargo, experimentalmente se sabe que en la mayoría de los compuestos de Cu(II), el efecto es de alejar los ligantes en el eje Z. (16,17)

Conforme se van alejando los ligantes, se puede observar que el compuesto octaédrico tiende a formar estructuras tetragonales o cuadradas. Esto se ilustra en la figura 1 donde se muestran los desdoblamientos de los orbitales que conducen finalmente a la formación de un compuesto cuadrado.

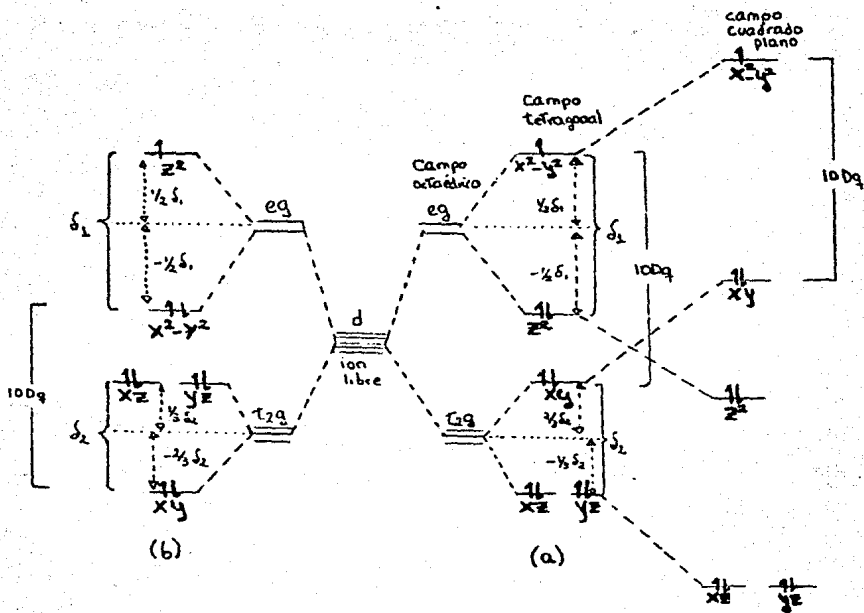


Figura 1. Diagrama de la energía de los orbitales para un campo tetragonal; (a) los ligantes en Z se alejan, (b) los ligantes en Z se acercan.  $10Dq \gg \delta_1 > \delta_2$ . (a) Desdoblamiento de los orbitales que conducen finalmente a la formación de un compuesto cuadrado plano.

El estudio con  $\text{Cu(II)}$  es relativamente más sencillo que con otros metales, por el hecho de que con ligantes bidentados, casi siempre forma compuestos con número de coordinación cuatro, lo cual implica que sólo se coordinará con dos. Esto facilita, entre otras cosas, la determinación de las constantes de estabilidad.

Los ligantes que se utilizaron en este trabajo fueron diiminas tanto sustituidas como no sustituidas, y cinco aminoácidos esenciales.

La razón principal de que fueran estos ligantes los seleccionados para formar los compuestos mixtos de  $\text{Cu(II)}$ , es que por un lado, las diiminas tienen buenos antecedentes de actividad biológica, como ya se mencionó anteriormente.

Por otro lado, tanto las diiminas como los aminoácidos esenciales, son atóxicos, y en el caso de haber descomposición del compuesto, no se presentarán problemas de toxicidad ni por el metal, ni por los ligantes. Por último, la presencia de aminoácidos se justifica también por la similitud de los posibles fármacos con materiales naturales.

El diseño de fármacos involucra una serie de parámetros, como la estructura del compuesto, la solubilidad en agua, la estabilidad termodinámica y frente a hidrólisis, y la absorción en sangre, entre otros. Por todo lo anterior es necesario establecer métodos óptimos de síntesis de estos compuestos, caracterizarlos lo más ampliamente posible y una vez que se obtiene su respuesta farmacológica, poder establecer la relación estructura-actividad biológica y relacionarlo con la constante de estabilidad. Esto último es necesario principalmente para determinar si la actividad proviene del compuesto o bien de los productos de descomposición.

En este trabajo se realizó la síntesis y la caracterización de los compuestos con Cu(II). Los resultados de las pruebas biológicas se reportarán en trabajos posteriores.

## 2. RESULTADOS Y DISCUSION

### 2.1 Rutas de Sintesis.

Los compuestos de coordinación que se sintetizan en este trabajo, son compuestos ternarios con uno de los ligantes donador por nitrógeno (N-N) y el otro donador por oxígeno y nitrógeno (O-N).

Para poder analizar con mayor claridad los resultados del estudio, éstos se han dividido en dos grupos: en el primer grupo se encuentran los compuestos que tienen como ligantes donadores por nitrógeno, diiminas tales como 1,10-fenantrolina o 2,2' bipyridina. En el segundo grupo se encuentran los compuestos que contienen diiminas, con sustituyentes alquílicos o arílicos.

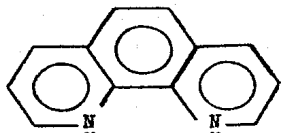
En esta tesis se utilizaron los ligantes que se muestran en la figura 2.

En ambos casos, los ligantes donadores por nitrógeno y oxígeno son aminoácidos esenciales. Estos se listan en la figura 3, con su respectivo grupo R.

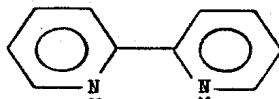
A continuación se ordenan los compuestos que se intentaron sintetizar.



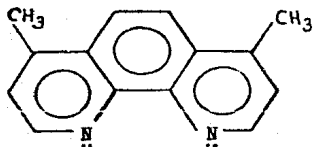
1,10-fenantrolina



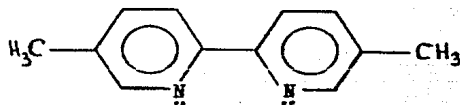
2,2'-bipiridina



4,7-dimetil-1,10-fenantrolina



4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina



4,7difenil-1,10-fenantrolina.

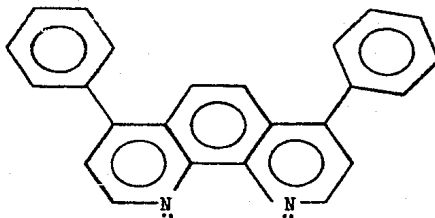
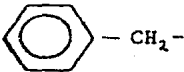
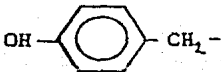
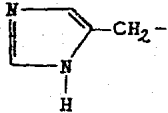


Figura 2. Diiminas utilizadas.

Nombre	Grupo R
glicina	H -
alanina	CH <sub>3</sub> -
fenilalanina	
tirosina	
histidina.	

Estructura general de los aminoácidos.

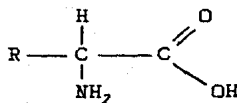
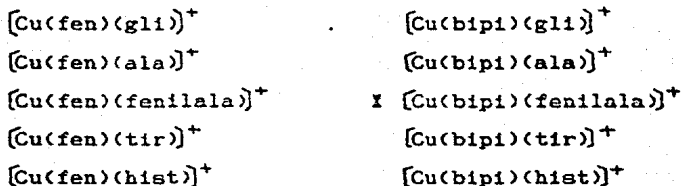
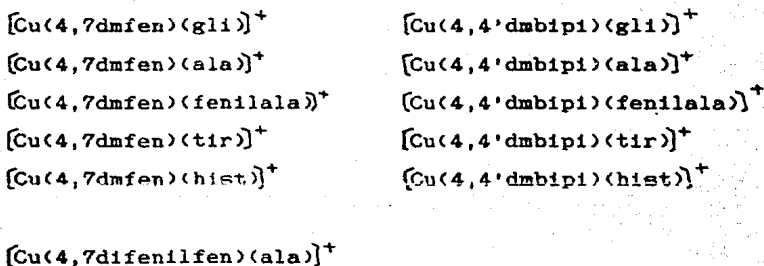


Figura 3. Aminoácidos utilizados.

Dentro del primer grupo se encuentran:



y en el segundo:



La síntesis del compuesto  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{gli})]^+$  se encontró reportada en 1980 y se siguió el procedimiento ahí descrito para su obtención, con algunas modificaciones importantes. (18)

X Este compuesto ternario no se pudo sintetizar. Como se verá más adelante, presenta un problema muy interesante.

### 2.1.1. Ruta General de Síntesis.

El procedimiento que se siguió para la síntesis de los compuestos de coordinación fué el siguiente:

A una disolución acuosa de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  se le añade la diimina disuelta en una mezcla de etanol-agua. Se añade después una disolución acuosa del aminoácido. Esta mezcla de reacción tiene un pH entre 5 y 7. Se lleva el pH hasta 8 aproximadamente, con una solución acuosa amoniacal. La solución se concentra en el rotavapor. De esta solución se obtienen los productos en forma de precipitado en algunos casos y en forma cristalina en otros, de color azul rey. La estequiometría utilizada fué de 1:1:1.6 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  : N-N:O-N). Es decir, se agregó un pequeño exceso de aminoácido, porque se observó que de esta forma se favorecía la formación de cristales.

Este procedimiento se siguió en la mayoría de los casos, salvo en los compuestos que contienen tirosina o histidina. Con éstos se tuvo que modificar el método de síntesis.

### 2.1.2. Compuestos con tirosina.

Cuando se trabajó con la tirosina se tuvieron problemas en la disolución de la misma, debido a su grupo R (figura 4).

En un principio, los productos que se obtuvieron por la ruta general de síntesis, parecían contener o solo la diimina, o solo el aminoácido. El compuesto ternario no se podía conseguir, salvo en el caso de  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{tir})]^+$  que se obtuvo incluso en forma cristalina, y se pudo determinar su estructura por Rayos-X, como se verá en la sección 2.2.5.4.

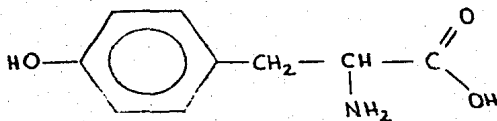


Figura 4. Estructura de la tirosina.

La técnica se modificó neutralizando a la tirosina con un equivalente de NaOH, y añadiéndola gota a gota en la mezcla de reacción de cobre y diimina, bajo agitación constante.

La estequiometría de la reacción fue de 1:1:1, evitando con esto el exceso de aminoácido, para disminuir los problemas que ocasionaba la poca solubilidad de la tirosina.

Al igual que en los casos anteriores, de esa solución se obtuvieron los productos como precipitado o como cristales de color azul rey.

En el caso del compuesto con este aminoácido y la 4,7dmfen, cuando se hizo por la ruta general se obtuvieron unos cristales con forma extraña, ilustrados en la figura 5, que tenían parecido a pequeñas geodas.

Como una posible explicación de este fenómeno se propone que, debido a la estructura de la tirosina, se permitió que cristalizara el compuesto ternario y que poco a poco se fuera rodeando de aminoácido libre no soluble y del compuesto de cobre con la diimina. Este cristal, al parecer, es rodeado después por el compuesto ternario que está en exceso en la solución. Esto explicaría el por qué en estos cristales, el centro tiene el color del compuesto ternario, la parte siguiente es más clara, y finalmente la capa externa vuelve a ser del color del compuesto ternario. Los cristales tienen forma de esfera o de medias esferas, dependiendo del lugar donde cristalizaron. Se tienen fotografías de éstos, tomadas con el microscopio óptico (ver figura 5). La reacción se repitió para ver si era producto de la casualidad y volvió a presentarse esta extraña forma de cristalización.

Cuando se cambió de técnica y se agregó la tirosina neutralizada como ya se explicó, se obtuvieron cristales que posiblemente sirvan para difracción de Rayos-X. El por qué solo con esta fenantrolina y este aminoácido ocurre esto, es un tema para trabajos posteriores.

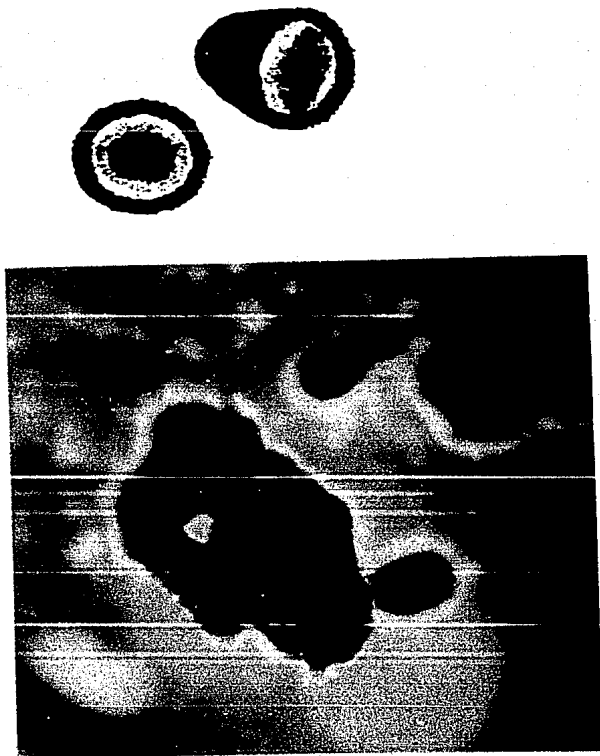


Figura 5. Dibujo y fotografía del cristal de  $[\text{Cu}(4,7\text{dmfen})(\text{tir})]^+$ , que asemejan a pequeñas geodas.



### 2.1.3 Compuestos con Histidina.

En este caso el problema que se presentó fue que al dejar cristalizando la mezcla de reacción, al parecer se formaba una especie de polímero, debido al grupo imidazol de la histidina (figura 6), dando soluciones de color negro.

Por lo mismo la síntesis se modificó y en lugar de dejar la solución en reposo, se llevó a sequedad en el rotavapor. La mezcla de reacción se preparó igual que en el caso general, pero con una estequiometría 1:1:1, para que no hubiera exceso de aminoácido que se presentara como impureza, debido a que no existe una precipitación selectiva del compuesto ternario por esta vía. Una vez seco, se suspendió en acetona, en la que es insoluble y se filtró posteriormente.

Estos compuestos así sintetizados, presentan serios problemas en la caracterización, como se verá después.

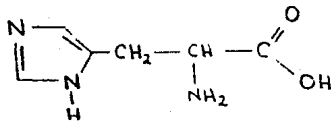


Figura 6. Estructura de la histidina.

#### 2.1.4. El caso de la 4,7difeníl-fenantrolina.

La 4,7difeníl-fenantrolina, por su estructura (figura 7) presenta problemas de solubilidad. Se pudo disolver en una mezcla de etanol-agua igual que las anteriores pero con más cantidad de etanol.

La mezcla de reacción en el caso de esta fenantrolina, no se puede concentrar en el rotavapor, porque se descompone con el calor. Este hecho provoca que el compuesto ternario con ésta y la histidina no se pueda obtener por el momento con estas rutas de síntesis, ya que los compuestos con histidina no se pueden dejar reposando.

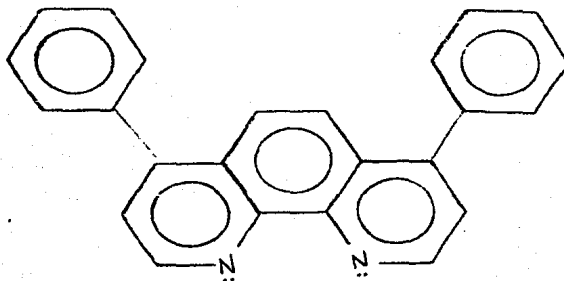


Figura 7. Estructura de la 4,7 difeníl fenantrolina

Por los problemas de solubilidad, cuando se utilizaron glicina y fenilalanina no se logró ningún resultado. En ambos casos se obtuvieron precipitados de color verde. Estos no se pudieron caracterizar, porque estaban en pequeñas cantidades, y las soluciones se descompusieron. Solo en el caso de la reacción de preparación del compuesto  $[\text{Cu}(4,7\text{difenilfen})(\text{gli})]^+$  se aisló suficiente y se pudo obtener su espectro de infrarrojo, y su análisis elemental. Estos resultados se se discutirán en la sección 2.3.2.

En el caso de  $[\text{Cu}(4,7\text{difenilfen})(\text{ala})]^+$  la solución se dejó reposando durante aproximadamente tres meses y de ella salieron unos cristales a los cuales se les determinó la estructura por Rayos-X, como se verá en el capítulo 2 sección 2.2.5.5. Este método de dejar reposando por largos periodos de tiempo, no dió buenos resultados en las otras reacciones.

En trabajos posteriores se intentará la síntesis de los compuestos ternarios con esta fenantrolina modificando la técnica.

## 2.2 Caracterización de los compuestos

La caracterización de los compuestos se llevó a cabo por medio de espectroscopia electrónica y vibracional, determinación del momento magnético y la conductividad eléctrica molar, análisis elemental y Rayos-X en los casos en los que se obtuvo cristal único.

### 2.2.1 Espectro Vibracional

El análisis de los espectros de infrarrojo de los compuestos ternarios se realizó detectando en ellos tanto las bandas atribuibles al compuesto binario tipo  $[\text{Cu}(\text{N-N})_2]^{+2}$ , como al compuesto binario tipo  $[\text{Cu}(\text{O-N})_2]$ . Para ilustrar esto en la figura 8a se presentan los espectros de infrarrojo de  $[\text{Cu}(\text{fen})_2]^{+2}$  y de  $[\text{Cu}(\text{gli})_2]$ . En la figura 8b se observa como el espectro de infrarrojo de  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{gli})]^+$  muestra la suma de los dos anteriores.

Los resultados de los espectros de infrarrojo se listan en la tabla 1, donde también se pueden ver las diferentes asignaciones.

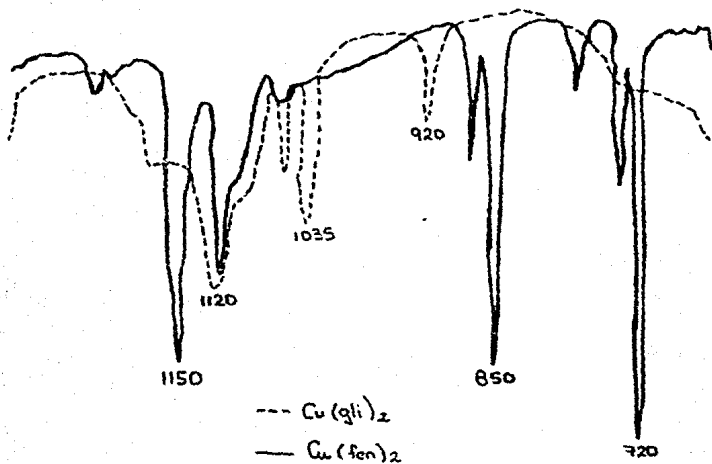


Figura 8a Espectros de IR de  $[\text{Cu}(\text{fen})_2]^{+2}$  y  $[\text{Cu}(\text{gli})_2]$

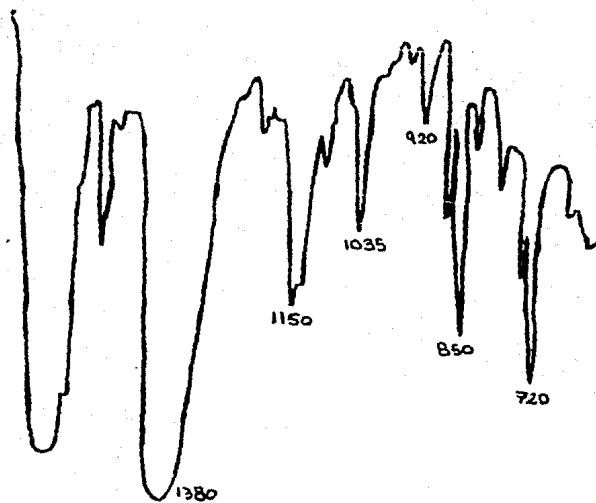


Figura 8b Espectro de IR de  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{gli})]^+$

Tabla 1. Resultados de los espectros de infrarrojo, con sus respectivas asignaciones.

$[\text{Cu}(\text{fen})_2] \text{Cl}_2$	$[\text{Cu}(\text{gli})_2]$	$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{gli})] \text{NO}_3$	Asignación
1587	1593	1580	est. anillo
1515		1520	est. anillo $\nu(\text{C}=\text{O})$
1495		1490	
	1392	1380	$\text{NO}_3^- + \nu(\text{C}-\text{O})$
1320	1320	1330	
1223		1225	
	1108	1105	} $\rho_r(\text{NH}_2)$
	1060	1050	
	920	918	
869		875	
850		855	def. anillo
778		780	$\pi(\text{C}-\text{H})$
720	745	725	$\delta(\text{C}=\text{O})$
	669	665	$\rho_r(\text{NH}_2)$
648	644	650	$\delta(\text{C}-\text{CH}_3) + \rho_r(\text{NH}_2)$
430	439	440	$\nu(\text{M}-\text{N})$

$[\text{Cu}(\text{fen})_2] \text{Cl}_2$	$[\text{Cu}(\text{ala})_2]$	$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{ala})] \text{NO}_3^-$	Asignación
1587		1590	est. anillo
1515		1520	est. anillo
1495		1499	
		1380	$\text{NO}_3^-$
1223		1225	
	1160	1150	} $\rho_r(\text{NH}_2)$
	1118	1115	
	929	930	$\nu(\text{CCN})$
869	860	875	$\pi(\text{C}-\text{H})$
850		855	def. anillo
778		780	$\pi(\text{C}-\text{H})$
720	735	725	$\delta(\text{C}=\text{O})$
648		650	$\delta(\text{C}-\text{CH}_3) + \rho_r(\text{NH}_2)$
430		439	$\nu(\text{M}-\text{N})$

[Cu(fen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> [Cu(fenilala)<sub>2</sub>] [Cu(fen)(fenilala)]NO<sub>3</sub> Asignación

1587		1585	est. anillo
1515		1520	est. anillo
	1499	1495	
	1455	1450	
		1380	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1223	1230	1225	
	1100	1108	ρ <sub>i</sub> (NH <sub>2</sub> )
869		875	
850		855	def. anillo
	830	830	π(C-H)
	785	780	
778		769	π(C-H)
	755	750	
	745	740	δ(C=O)
720	720	725	
	700	708	
	675	670	ρ(NH <sub>2</sub> )
648		650	δ(C-CH <sub>3</sub> )
	635	639	ρ <sub>i</sub> (NH <sub>2</sub> )
	560	555	π(C=O)
430	430	440	ν(M-N)

[Cu(fen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> [Cu(tir)<sub>2</sub>] [Cu(fen)(tir)]NO<sub>3</sub> Asignaciones

1587		1590	est. anillo
1515		1520	est. anillo
	1390	1380	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + ν <sub>3</sub> (COO <sup>-</sup> )
	1267	1270	
	1249	1250	
1223		1225	
	1173	1180	ν(C-H)
	1159	1155	
	1119	1110	ν <sub>b</sub> (CCN)
	919	915	ν(CCN)
	891	890	
869	873	880	π(C-H)
850	847	850	def. anillo + ν(CCN)
	821	815	ν(CCN)
778		780	π(C-H)
	749	745	ρ(COO <sup>-</sup> )
720		725	
648	650	650	δ(C-CH <sub>3</sub> ) + δ(NH <sub>2</sub> ) + ν(M-O)
	556	550	δ(COO <sup>-</sup> )
	518	500	
440	460	440	ρ(COO <sup>-</sup> )

[Cu(fen) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	[Cu(hist) <sub>2</sub> ]	[Cu(fen)(hist)]NO <sub>3</sub>	Asignación
1587		1590	est. anillo
1515		1525	est. anillo
1495		1500	
1223	1380	1380	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	1150	1230	
	1115	1149	σ(NH <sub>2</sub> )
869		1110	ρ(NH <sub>2</sub> )
850		879	
		855	def. anillo
778	835	838	σ(C=O)
720	730	780	π(C-H)
	674	725	σ(C=O)
648	655	675	ρ(NH <sub>2</sub> )
	625	653	σ(C-CH <sub>3</sub> ) + ν(M-O)
	565	629	
430	439	565	π(C=O)
		440	ν(M-N)

[Cu(bipi) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	[Cu(gli) <sub>2</sub> ]	[Cu(bipi)(gli)]NO <sub>3</sub>	Asignación
1610	1608	1590	ν(C=N) + σ(NH <sub>2</sub> )
1490		1491	(C=N) + (C=C) bipi
1470		1470	est. anillo
1442		1440	def. C-H
	1392	1380	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + ν(C-O)
	1320	1310	ν(C-O)
1250		1245	est. anillo
1225		1220	
1159	1151	1159	ρ(NH <sub>2</sub> )
	1108	1110	
	1060	1050	ρ(NH <sub>2</sub> )
1030		1025	def. C-H
1009		1013	
	920	915	
765		775	π(C-H)
725	745	729	σ(C=O)
	669	660	ρ(NH <sub>2</sub> )
648		649	dob. anillo
635		635	
619		610	
439	439	440	ν(M-N)



$[\text{Cu}(\text{bipi})_2] \text{Cl}_2$	$[\text{Cu}(\text{ala})_2]$	$[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{ala})] \text{NO}_3$	Asignación
1490		1500	$(\text{C}=\text{N}) + (\text{C}=\text{C})$ bipi
1470		1480	est. anillo
1442		1451	def. C-H
		1380	$\text{NO}_3^-$
1280		1300	
1250		1255	est. anillo
1159	1160	1160	$\nu(\text{NH}_2)$
	1118	1118	
	1060	1060	
1030		1035	$\nu(\text{NH}_2)$
	929	929	def. C-H
	860	860	$\nu(\text{CCN})$
	830	830	$\pi(\text{C}-\text{H})$
765		775	
	735	735	$\delta(\text{C}=\text{O})$
	644	640	$\nu(\text{NH}_2)$
439	439	421	$\nu(\text{M}-\text{N})$

$[\text{Cu}(\text{bipi})_2] \text{Cl}_2$	$[\text{Cu}(\text{tir})_2]$	$[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{tir})] \text{NO}_3$	Asignación
1610		1585	$\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{COO}^-)$
1490		1505	$(\text{C}=\text{N}) + (\text{C}=\text{C})$
1470		1485	est. anillo
1442		1459	def. C-H
	1405	1420	
	1353	1390	$\text{NO}_3^- + \nu_s(\text{COO}^-)$
	1329	1330	
1280		1270	
1250	1249	1255	est. anillo
1225		1220	
	1173	1185	$\nu(\text{C}-\text{H})$
1159		1179	
	1119	1121, 1110	$\nu_s(\text{CCN})$
	1095	1070	
1030		1040, 1025	def. C-H
	919	918	$\nu(\text{CCN})$
	891	900	
	847	851	$\nu(\text{CCN})$
	821	810	
765		770	
740, 725	749	730	$\rho(\text{COO}^-)$
648	650	640	dob. anillo + $\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{M}-\text{O})$
439	460	420	$\rho_r(\text{COO}^-)$

[Cu(bipi) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	[Cu(hist) <sub>2</sub> ]	[Cu(bipi)(hist)]NO <sub>3</sub>	Asignación
1610		1640	ν(C-N)
1490		1485	(C-N) + (C=C)bipi
1442		1455	def. C-H
	1360	1380	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	1310	1329	
1250		1255	est. anillo
1159		1160	ρ <sub>r</sub> (NH <sub>2</sub> )
	1115	1105	ρ <sub>o</sub> (NH <sub>2</sub> )
1030		1039	def. C-H
1009		1025	
	835	840	δ(C=O)
765		780	π(C-H)
740		739	
648	655	655	dob.anillo + δ(C-CH <sub>3</sub> ) + ν(M-O)
	625	630	
	565	560	π(C=O)
439	439	430	ν(M-N)

[Cu(4,7dmfen) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	[Cu(gli) <sub>2</sub> ]	[Cu(4,7dmfen)(gli)]NO <sub>3</sub>	Asignación
1577		1579	ν(C=C)
1520		1525	(C=O)
1420		1425	
1377		1380	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	1320	1325	
1230		1230	
1172		1170	ν(C-H)
	1108	1120	ρ <sub>r</sub> (NH <sub>2</sub> )
	1060	1030	ρ <sub>o</sub> (NH <sub>2</sub> )
928		930	
	920	910	
857		870	π(C-H)
	745	725	δ(C=O)
690		690	def. anillo
	669	665	ρ <sub>r</sub> (NH <sub>2</sub> )
643	644	645	dob.anillo + ρ <sub>r</sub> (NH <sub>2</sub> )
538		570	
	439	430	ν(M-N)

$[\text{Cu}(4,7\text{dmfen})_2] \text{Cl}_2$	$[\text{Cu}(\text{ala})_2]$	$[\text{Cu}(4,7\text{dmfen})(\text{ala})]$	$\text{NO}_3$	Asignación
1619	1608	1610		$\delta(\text{NH}_2)$
1577		1555		$\nu(\text{C}-\text{C})$
		1380		$\text{NO}_3$
1230		1240		
1172	1160	1161		$\nu(\text{C}-\text{H}) + \rho(\text{NH}_2)$
	1118	1110		$\rho(\text{NH}_2)$
	1060	1065		$\rho(\text{NH}_2)$
928	929	920		$\nu(\text{CCN})$
857	860	850		$\pi(\text{C}-\text{H})$
	830	830		
	735	740, 730		$\delta(\text{C}=\text{O})$
690		695		def. anillo
643	669	665		
615		605		$\pi(\text{C}=\text{O})$
538		530		
	439	430		$\nu(\text{M}-\text{N})$

$[\text{Cu}(4,7\text{dmfen})_2]^{+2}$	$[\text{Cu}(\text{fenilala})_2]$	$[\text{Cu}(4,7\text{dmfen})(\text{fenilala})]^+$	Asig.
1619		1610	
1577		1580	$\nu(\text{C}-\text{C})$
		1560	
1520		1525	$\nu(\text{C}=\text{O})$
	1499	1495	
1420		1425	
		1380	$\text{NO}_3$
1230	1230	1230	$\rho(\text{NH}_2)$
1172	1100	1170	$\nu(\text{C}-\text{H}) + \rho(\text{NH}_2)$
	1075	1025	$\rho(\text{NH}_2)$
928		925	
857	830	865, 855	$\pi(\text{C}-\text{H})$
	745	749	$\delta(\text{C}=\text{O})$
	720	720	
690		700	def. anillo
	675	665	$\rho(\text{NH}_2)$
643	635	645	dob. anillo + $\rho(\text{NH}_2)$
	560	570	$\pi(\text{C}=\text{O})$
538		550	
	430	430	$\nu(\text{M}-\text{N})$

$[\text{Cu}(4,7\text{dmfen})_2] \text{Cl}_2 [\text{Cu}(\text{tir})_2] [\text{Cu}(4,7\text{dmfen})(\text{tir})] \text{NO}_3$  Asignación

1619	1610	1615	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1577		1580	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1520		1525	$\nu(\text{C}=\text{O})$
		1515	
1420		1430	
	1390	1380	$\text{NO}_3^- + \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
	1267	1270	
	1249	1245	
1230		1235	
1172	1173	1175	$\nu(\text{C}-\text{H})$
	1119	1120	$\nu_{\text{as}}(\text{CCN})$
	1058	1030	
	997, 953	980	$\nu(\text{CCN})$
928	942	935	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{O})$
857	873	870	$\pi(\text{C}-\text{H})$
	847	850	$\nu(\text{CCN})$
	834, 821	815	
	749	725	$\rho(\text{COO}^-)$
690	683	690	def. anillo
643	641	650	$\delta(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{M}-\text{O})$
615		635	
	605	595	
538	556, 543	540	$\delta(\text{COO}^-)$

 $[\text{Cu}(4,7\text{dmfen})_2] \text{Cl}_2 [\text{Cu}(\text{hist})_2] [\text{Cu}(4,7\text{dmfen})(\text{hist})] \text{NO}_3$  Asignación

1619		1610	
1577		1575	$\nu(\text{C}-\text{C})$
1520		1520	$\nu(\text{C}-\text{O})$
1420		1420	
		1380	$\text{NO}_3^-$
1230		1225	
1172	1150	1170	$\nu(\text{C}-\text{H}) + \rho_{\text{r}}(\text{NH}_2)$
	1115	1110	$\rho_{\text{a}}(\text{NH}_2)$
	975	945	
928		930	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
857		860	$\pi(\text{C}-\text{H})$
	835	830	$\delta(\text{C}=\text{O})$
		720	$\delta(\text{C}=\text{O})$
690		690	def. anillo
	675	675	$\rho(\text{NH}_2)$
	655	650	$\delta(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{M}-\text{O})$
643		645	dob. anillo
	625	630	
615		620	

$[\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipi})]^{+2}$	$[\text{Cu}(\text{gll})_2]$	$[\text{Cu}(4,4\text{dmbipi})(\text{gll})]$	$\text{NO}_3$ Asignación
1612	1608	1615	$\delta(\text{NH}_2)$
1552		1565	def. anillo
1488		1495	
1370		1380	$\text{NO}_2$
1276, 1243		1250	est. anillo
	1180	1185}	$\rho_t(\text{NH}_2)$
	1120	1155}	
1025	1060	1035	$\rho_u(\text{NH}_2)$
	920	925	
835		839	dob. anillo
	745	735, 745	$\delta(\text{C=O})$
665	669	670	dob.anillo+ $\rho_t(\text{NH}_2)$
522		525	
425	439	430	$\nu(\text{M-N})$

$[\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipi})_2]^{+2}$	$[\text{Cu}(\text{ala})_2]$	$[\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipi})(\text{ala})]$	$\text{NO}_3$ Asignación
1612	1608	1600	$\delta(\text{NH}_2)$
1488		1480	
1370		1380	$\text{NO}_2$
1243		1235	est. anillo
	1160	1160}	$\rho_t(\text{NH}_2)$
	1118	1105}	
	1060	1065	$\rho_u(\text{NH}_2)$
1025		1025	
	929	920	$\nu(\text{CCH})$
	860	845	$\pi(\text{C-H})$
835	830	830	dob. anillo
665	644	625	dob.anillo+ $\rho_t(\text{NH}_2)$
	439	430	$\nu(\text{M-N})$

$[\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipi})_2]^{2+} [\text{Cu}(\text{fenilala})_2] [\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipi})(\text{fenilala})]^+$  Asig.

1612		1620	
	1499	1500	$\delta(\text{NH}_2)$
1488	1455	1460	
1370	1390	1380	$\text{NO}_3^- + \mu(\text{C-O})$
1243	1230	1250	est. anillo
	1100	1125	$\rho(\text{NH}_2)$
	1075	1085	$\rho(\text{NH}_2)$
	1025	1035	
835	830	835	dob. anillo + $\pi(\text{C-H})$
	755	755	$\delta(\text{C=O})$
	700	705	
	675	670	$\rho(\text{NH}_2)$
	560	565	$\pi(\text{C=O})$
522		522	
425	430	430	$\mu(\text{M-N})$

$[\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipi})_2]^{2+} [\text{Cu}(\text{tir})_2] [\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipi})(\text{tir})] \text{NO}_3$  Asignación

1612		1590	
1488		1485	
	1462	1465	$\delta(\text{NH}_2)$
	1441	1430	
1370	1390	1380	$\text{NO}_3^- + \mu_2(\text{COO}^-)$
	1159	1145	
	1119, 1095	1098	$\mu_2(\text{CCN})$
1025		1020	
	997, 953	1010	$\mu(\text{CCN})$
835	834	825	dob. anillo + $\mu(\text{CCN})$
	771, 749	760	$\rho(\text{COO}^-)$
	705	725	
665		650	dob. anillo
	641, 605	615	$\delta(\text{NH}_2) + \mu(\text{M-O})$

$[\text{Cu}(4,4'\text{dmbipi})_2]^{+2} [\text{Cu}(\text{hist})_2] [\text{Cu}(4,4'\text{dmbipi})(\text{hist})] \text{NO}_3$  Asignación

1612		1625	
1552	1560	1565	def. anillo+ $\delta(\text{NH}_2)$
1488		1500	
1370		1380	$\text{NO}_3^-$
1276, 1243		1255	est. anillo
	1150	1225	$\rho_r(\text{NH}_2)$
1025	1115	1030 } 929 }	$\rho_u(\text{NH}_2)$
	975		
835	835	840	dob. anillo+ $\delta(\text{C=O})$
665	675	675	dob. anillo+ $\rho_r(\text{NH}_2)$
	625	630	
	565	570	$\pi(\text{C=O})$
522		525	
425	430	435	$\nu(\text{N-H})$

 $[\text{Cu}(4,7\text{difen})_2]^{+2} [\text{Cu}(\text{ala})_2] [\text{Cu}(4,7\text{difen})(\text{ala})]^+$  Asignación

1615		1610	$\nu(\text{C-N})$
1555		1565	
1520		1530	
1490		1500	
	1430	1430	$\nu(\text{C=O})$
1230		1380	$\text{NO}_3^-$
	1160	1239	est. anillo
1115	1118	1170 } 1115 }	$\rho_r(\text{NH}_2)$
	1060	1020	$\rho_u(\text{NH}_2)$
	929	930	$\nu(\text{CCN})$
	860	855	$\pi(\text{C-H})$
845	830	840	dob. anillo
810		810	
760		770	
730	735	740	$\delta(\text{C=O})$
695		705	
660		670	def. anillo
630	644	635	dob. anillo
590		580	
560		555	

El asignar a las diferentes bandas un tipo de transición no es cosa sencilla. Algunas de éstas existen reportadas en la literatura (18,19,20). Las que no, se determinaron por la analogía que existe entre los compuestos. Esto ocurrió en los casos de  $[\text{Cu}(\text{fenilala})_2]^+$  y  $[\text{Cu}(\text{hist})_2]^+$ .

A partir de los datos que el infrarrojo ofrece, se puede tener un conocimiento previo de que el compuesto ternario si ha sido sintetizado. Sin embargo, esta espectroscopia no es definitiva en la caracterización de los mismos. (20)



### 2.2.2. Conductividad

Se midió la conductividad eléctrica molar en agua a temperatura ambiente de disoluciones  $1 \times 10^{-3} M$ , de todos los compuestos sintetizados. Se obtuvieron los valores listados en la tabla 2.

Estos valores son significativos sólo si se considera que los compuestos no se hidrolizan de manera importante en disolución, ya que debido a la muy elevada conductividad del ión  $H^+$ , si una disolución de estos compuestos diera lugar a iones  $H^+$ , los valores medidos serían el resultado de la conductividad de especies adicionales distintas al catión compuesto y al contraión (en este caso es  $NO_3^-$ ). Se sabe que estos compuestos no se hidrolizan en las condiciones de concentración y pH de este trabajo. (13)

Tabla 2. Valores de Conductividad obtenidos.

COMPUESTO	CONDUCTIVIDAD MOLAR ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ )
[Cu(fen)(gli)] NO <sub>3</sub>	126
[Cu(fen)(ala)] NO <sub>3</sub>	119
[Cu(fen)(fenilala)] NO <sub>3</sub>	123
[Cu(fen)(tir)] NO <sub>3</sub>	136
[Cu(fen)(hist)] NO <sub>3</sub>	214
[Cu(bipi)(gli)] NO <sub>3</sub>	113
[Cu(bipi)(ala)] NO <sub>3</sub>	127
[Cu(bipi)(tir)] NO <sub>3</sub>	132
[Cu(bipi)(hist)] NO <sub>3</sub>	189
[Cu(4,7fen)(gli)] NO <sub>3</sub>	112
[Cu(4,7fen)(ala)] NO <sub>3</sub>	117
[Cu(4,7fen)(fenilala)] NO <sub>3</sub>	125
[Cu(4,7fen)(tir)] NO <sub>3</sub>	125
[Cu(4,7fen)(hist)] NO <sub>3</sub>	205
[Cu(4,4bipi)(gli)] NO <sub>3</sub>	130
[Cu(4,4bipi)(ala)] NO <sub>3</sub>	115
[Cu(4,4bipi)fenilala)] NO <sub>3</sub>	114
[Cu(4,4bipi)(tir)] NO <sub>3</sub>	125
[Cu(4,4bipi)(hist)] NO <sub>3</sub>	207
[Cu(4,7difenilfen)(ala)] NO <sub>3</sub>	133

Conductividad electrolito 1:1 118-131

Conductividad electrolito 1:2 235-273 (21)

En el caso de los compuestos con histidina, los valores de conductividad son muy altos, pero no corresponden a un electrolito 2:1, lo que puede indicar que el compuesto no está solo. Como primera explicación de esto, se pensó que la histidina estaba protonada, aún formando el compuesto ternario, como se ha podido observar en muchos casos con este aminoácido (22). Si esto ocurriera, la conductividad del compuesto no sería la de un electrolito 1:1. Revisando los valores de pKa de la histidina, se observa que el protón del grupo imidazol tiene un pKa de 6. A pesar de que el pKa aparente puede cambiar al estar presente un metal con la posibilidad de quelatarse, no es de esperarse que a un pH entre 8 y 9 este protón permanezca unido a la histidina, puesto que estos protones tenderían a volverse más ácidos para favorecer la quelatación, como ocurre en el ejemplo que se discutirá en el capítulo 3. Es por esto que esta hipótesis quedó por el momento descartada.

Otra hipótesis que se formuló es que, debido a la forma de sintetizar estos compuestos, el amoníaco utilizado para neutralizar, al llevar a sequedad, se queda acompañando al compuesto en forma de nitrato de amonio. Esto hace que al pesar y hacer la solución, se obtenga una concentración diferente a la deseada.

Haciendo los cálculos, suponiendo que tiene nitrato de amonio y considerando que la conductividad varía linealmente con la concentración de los iones en solución, se obtuvo una conductividad modificada para todos los casos con histidina, misma que se lista a continuación y que como podemos observar en la tabla 3, corresponde a las que se obtuvieron experimentalmente.

Tabla 3. Valores de conductividad de los compuestos con histidina, calculados con nitrato de amonio y obtenidos experimentalmente.

COMPUESTO	CONDUCTIVIDAD MOLAR ( $\Omega^{-1}cm^{-2}$ )	
	Calculada	Experimental
$[Cu(fen)(hist)]NO_3 + NH_4NO_3$	211	214
$[Cu(bip1)(hist)]NO_3 + NH_4NO_3$	205	189
$[Cu(4,7dmfen)(hist)]NO_3 + NH_4NO_3$	201	205
$[Cu(4,4'dmbip1)(hist)]NO_3 + NH_4NO_3$	214	207

Cuando se tuvo la sospecha de que este tipo de compuestos con este aminoácido tenían además  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  se intentó separar o purificar. Para ello, se lavaron y molieron con acetona, sabiendo que el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  es soluble en la misma y el compuesto ternario no lo es. También se intentó separar con metanol. En ninguno de los casos se obtuvieron buenos resultados.

Para comprobar que con la histidina ocurre todo lo anterior, se necesitan otros métodos como es el análisis elemental. Además, en el capítulo 3 se analizan posibles formas de coordinación de la histidina, que si ocurrieran en estos compuestos, podrían afectar sus propiedades.

### 2.2.3. Propiedades magnéticas y electrónicas

Los momentos magnéticos de estos compuestos se muestran en la tabla 4.

Los valores obtenidos son típicos de Cu(II), con un electrón desapareado. En el caso del compuesto [Cu(4,7difenilfen)(ala)]NO<sub>3</sub> se observa un poco más alto. Lo mismo se observó en el compuesto de [Cu(4,7difenilfen)(acac)]NO<sub>3</sub> reportado en 1984 con un valor de 2.1 MB (13).

En casi todos los compuestos con histidina el valor es relativamente bajo. Este se le atribuye a impurezas, que como se vió en la sección 2.2.2 también afectan a las medidas de conductividad. Por esto se presentan dos momentos magnéticos: uno considerando el compuesto puro y otro considerando que tiene NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> como impureza. Se puede ver que los que se calcularon tomando en cuenta al NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> tienen un valor normal para un electrón desapareado.

En los casos con 4,4'dmbipi aparecen algunos valores del momento magnético inferiores. Esto puede ser ocasionado por diferentes cantidades de agua que no se están contando.

El compuesto [Cu(4,4'dmbipi)(fenilala)]<sup>+</sup> se tiene en forma cristalina y su estructura está en proceso. Una vez que se obtenga, se podrá decir el por qué este momento magnético es bajo, y si es posible que exista acoplamiento Cu-Cu.

Tabla 4. Resultados de los momentos magnéticos.

COMPUESTO	$\mu_{\text{eff}}$ (MB)		
[Cu(fen)(g11)] NO <sub>3</sub>	1.85		
[Cu(fen)(ala)] NO <sub>3</sub>	1.95		
[Cu(fen)(fenilala)] NO <sub>3</sub>	1.76		
[Cu(fen)(tir)] NO <sub>3</sub>	1.91		
[Cu(fen)(hist)] NO <sub>3</sub>	1.65	+ NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.8
[Cu(bipi)(g11)] NO <sub>3</sub>	1.89		
[Cu(bipi)(ala)] NO <sub>3</sub>	1.91		
[Cu(bipi)(tir)] NO <sub>3</sub>	1.90		
[Cu(bipi)(hist)] NO <sub>3</sub>	1.53	+ NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.7
[Cu(4,7dmfen)(g11)] NO <sub>3</sub>	1.72		
[Cu(4,7dmfen)(ala)] NO <sub>3</sub>	1.89		
[Cu(4,7dmfen)(fenilala)] NO <sub>3</sub>	2.07		
[Cu(4,7dmfen)(tir)] NO <sub>3</sub>	1.96		
[Cu(4,7dmfen)(hist)] NO <sub>3</sub>	1.62	+ NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.7
[Cu(4,4'dmbipi)(g11)] NO <sub>3</sub>	1.61		
[Cu(4,4'dmbipi)(ala)] NO <sub>3</sub>	1.87		
[Cu(4,4'dmbipi)fenilala] NO <sub>3</sub>	1.58		
[Cu(4,4'dmbipi)(tir)] NO <sub>3</sub>	1.65		
[Cu(4,4'dmbipi)(hist)] NO <sub>3</sub>	1.82	+ NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.9
[Cu(4,7difenilfen)(ala)] NO <sub>3</sub>	2.28		

Valor de  $\mu_{\text{eff}}$  para un electrón desapareado 1.7 - 2.0 MB (23)

Se obtuvieron espectros electrónicos en el intervalo de 400-850 nm, en disolución acuosa para todos los compuestos preparados.

La información obtenida de los espectros se presenta en la tabla 5 ; la figura 9 muestra el espectro de  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{gll})]\text{NO}_3$ ,  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{ala})]\text{NO}_3$  y  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{hist})]\text{NO}_3$ , donde se puede observar como los compuestos con histidina presentan una absorción máxima alrededor de 660 nm, mientras que los compuestos con los otros aminoácidos, todos la presentan alrededor de 600 nm.

La mayoría de los compuestos presentan una sola banda asignable a una transición  $T_2 g \leftarrow E_g$  en una simetría cuasioctaédrica. Es de esperarse que este tipo de compuestos en disolución acuosa presenten una importante distorsión del tipo de Jahn-Teller, como ya se mencionó en la introducción, que se manifiesta en el sesgo de la banda, que difiere de la gaussiana perfecta esperada en el caso de un octaedro regular. (24)



Tabla 5. Resultados de los espectros electrónicos.

COMPUESTO	$\lambda$ max. (nm)
[Cu(fen)(gli)] NO <sub>3</sub>	615
[Cu(fen)(ala)] NO <sub>3</sub>	609
[Cu(fen)(fenilala)] NO <sub>3</sub>	610
[Cu(fen)(tir)] NO <sub>3</sub>	610
[Cu(fen)(hist)] NO <sub>3</sub>	665
[Cu(bipi)(gli)] NO <sub>3</sub>	606.6
[Cu(bipi)(ala)] NO <sub>3</sub>	601.4
[Cu(bipi)(tir)] NO <sub>3</sub>	605
[Cu(bipi)(hist)] NO <sub>3</sub>	660.6
[Cu(4,7dmfen)(gli)] NO <sub>3</sub>	603.7
[Cu(4,7dmfen)(ala)] NO <sub>3</sub>	601.5
[Cu(4,7dmfen)(fenilala)] NO <sub>3</sub>	609
[Cu(4,7dmfen)(tir)] NO <sub>3</sub>	613.9
[Cu(4,7dmfen)(hist)] NO <sub>3</sub>	666.5
[Cu(4,4'dmbipi)(gli)] NO <sub>3</sub>	607
[Cu(4,4'dmbipi)(ala)] NO <sub>3</sub>	599
[Cu(4,4'dmbipi)(fenilala)] NO <sub>3</sub>	610
[Cu(4,4'dmbipi)(tir)] NO <sub>3</sub>	602
[Cu(4,4'dmbipi)(hist)] NO <sub>3</sub>	655
[Cu(4,7difenil)(ala)] NO <sub>3</sub>	611

— [Cu(bipi)(hist)]<sup>+</sup>  
... [Cu(bipi)(gli)]<sup>+</sup>  
--- [Cu(bipi)(ala)]<sup>+</sup>

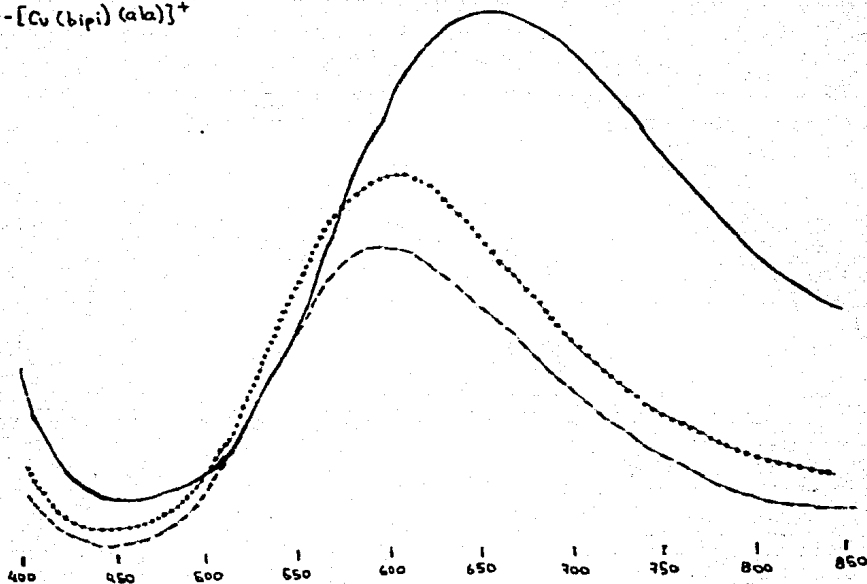


Figura 9. Espectro de [Cu(bipi)(gli)] NO<sub>3</sub> , [Cu(bipi)(ala)] NO<sub>3</sub> y [Cu(bipi)(hist)] NO<sub>3</sub>.

#### 2.2.4. Analisis Elemental.

Los resultados del analisis elemental se presentan en la tabla 6.

Debido a las dificultades que presenta el uso del aparato de analisis elemental, provocado por la gran demanda que existe, no se pudieron tener todos los resultados, por lo que se dejarán pendientes.

Tabla 6. Valores de analisis elemental obtenidos para algunos compuestos.

COMPUESTO	%C	%N	%H
[Cu(fen)(gli)] NO <sub>3</sub>	44.25	14.26	3.12
	(44.27)	(14.75)	(3.16)
[Cu(fen)(ala)] NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	42.96	13.50	3.40
	(43.74)	(13.60)	(3.88)
[Cu(fen)(fenilala)] NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	51.43	11.34	4.44
	(51.69)	(11.48)	(4.10)
[Cu(bipi)(gli)] NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	37.697	15.0	3.63
	(38.55)	(14.99)	(3.21)
[Cu(bipi)(ala)] NO <sub>3</sub>	42.20	15.18	3.85
	(42.22)	(15.16)	(3.79)
[Cu(bipi)(tir)] NO <sub>3</sub>	49.32	12.35	3.60
	(49.40)	(12.13)	(3.90)
[Cu(4,7dmfen)(gli)] NO <sub>3</sub>	47.20	13.80	4.00
	(47.12)	(13.74)	(3.93)

( ) valores esperados.

### 2.2.5. Difracción de Rayos-X de monocristal

La difracción de rayos-X se realizó en la Universidad Autónoma de Barcelona y en la Universidad de Barcelona, en España. (25,26).

Para la obtención del cristal único no hubo necesidad de recristalizar en todos los casos. Cuando se llevó a cabo la recristalización se hizo en una mezcla de etanol/agua.

#### 2.2.5.1 Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{glu})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Este compuesto presenta un cloruro en vez de un nitrato como contraión, ya que la ruta de síntesis se tuvo que modificar agregando HCl para ajustar al pH adecuado.

El compuesto de coordinación obtenido de la reacción, cristaliza en forma ortorrómbica. Los parámetros de la celda unitaria son  $a = 6.795(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.496(4) \text{ \AA}$  y  $c = 17.173(5) \text{ \AA}$ .

En la estructura se observa que el compuesto presenta una geometría de pirámide cuadrada distorsionada, con la fenantrolina y el aminoácido en el plano basal y el cloruro en la posición apical.

Las longitudes de enlace de Cu-O y Cu-N(aminoácido) son 1.939(3)Å y 2.00(1)Å, mientras que la longitud de enlace de Cu-N(fenantrolina) se altera dependiendo del carácter electronegativo del átomo en "trans". Cuando es el N del aminoácido el que está en posición "trans", la longitud de enlace C-N es 1.96(3)Å y cuando es el oxígeno, es de 2.019(5)Å (ver figura 10b).

Los datos de longitud y ángulos de enlace se listan en la tabla 7.

El anillo de cinco miembros Cu,N,C,C,N(fenantrolina) tiene forma de sobre doblado con el átomo de cobre fuera del plano. (ver figura 10a).

El anillo de cinco miembros Cu,O,C,C,N(aminoácido) tiene forma de sobre doblado con el N(4) fuera del plano.

La pérdida de planaridad en el compuesto se puede explicar observando las diferentes tensiones. Los dos anillos de cinco miembros que se forman con la diimina y el aminoácido producen una tensión en los enlaces, provocándose la distorsión en la planaridad, que se observa en la figura 11. Todas las variaciones son provocadas por las fuerzas de empaquetamiento.

Los átomos O(2) y N(4) forman puentes de hidrógeno con la molécula de agua de hidratación.

El hecho de que no se presente una estructura octaédrica es probablemente por la distorsión de Jahn-Teller, que, como ya vimos en la introducción, es característica de los compuestos de Cu(II).

Esto se puede explicar si se considera que los ligantes que están en el eje Z se alejan asimétricamente. Esto produce que el Cl permanezca a una distancia considerada como de enlace, mientras que el otro ligante, que sería el agua, está más distante. Por eso se observa una estructura de pirámide cuadrada distorsionada, con el Cl en posición apical. En solución se espera que estos compuestos sean octaédricos.

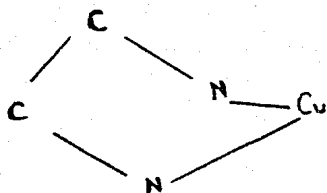


Figura 10a. Ilustración del sobre doblado, con el átomo de Cu fuera del plano.

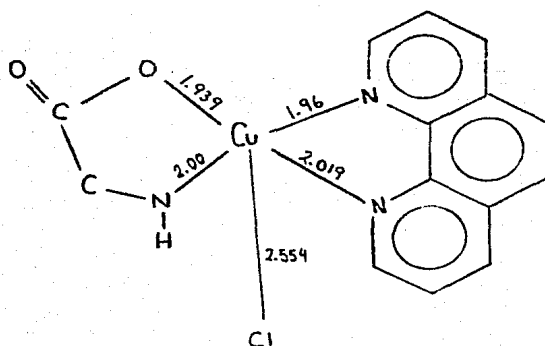


Figura 10b. Distancias importantes.



Tabla 7. Datos de longitud y ángulos de enlace del compuesto  
 $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{gli}) \text{Cl}] \text{H}_2\text{O}$

Longitud de enlace ( $\text{\AA}$ )

Cu	-Cl	2.554(5)
O(1)	-Cu	1.943(14)
C(1)	-Cu	2.727(19)
N(4)	-Cu	1.996(13)
N(11)	-Cu	2.024(14)
N(22)	-Cu	2.024(14)
C(1)	-O(1)	1.241(24)
O(2)	-C(1)	1.253(24)
C(3)	-C(1)	1.572(29)
N(4)	-C(3)	1.490(24)
C(12)	-N(11)	1.309(25)
C(24)	-N(11)	1.343(23)
C(13)	-C(12)	1.416(31)
C(14)	-C(13)	1.375(32)
C(15)	-C(14)	1.445(25)
C(16)	-C(15)	1.406(32)
C(24)	-C(15)	1.396(24)
C(17)	-C(16)	1.370(30)
C(18)	-C(17)	1.430(26)
C(19)	-C(18)	1.383(27)
C(23)	-C(18)	1.471(22)
C(20)	-C(19)	1.368(29)
C(21)	-C(20)	1.409(27)
N(22)	-C(21)	1.350(23)
C(23)	-N(22)	1.360(22)
C(24)	-C(23)	1.392(25)

Continua tabla 7.

## Angulos de enlace (°)

C1	-Cu	-O(1)	101.6(2)	C(12)	-N(11)	-Cu	128.8(14)
C1	-Cu	-N(4)	103.2(2)	C(24)	-N(11)	-Cu	111.4(12)
C1	-Cu	-N(11)	100.5(2)	C(24)	-N(11)	-C(12)	119.0(17)
C1	-Cu	-N(22)	93.3(2)	C(13)	-C(12)	-N(11)	123.5(21)
C(1)	-Cu	-O(1)	24.1(6)	C(14)	-C(13)	-C(12)	117.6(21)
N(4)	-Cu	-O(1)	84.4(6)	C(15)	-C(14)	-C(13)	120.0(18)
N(4)	-Cu	-C(1)	61.0(6)	C(16)	-C(15)	-C(14)	121.6(17)
N(11)	-Cu	-O(1)	89.5(6)	C(24)	-C(15)	-C(14)	116.0(17)
N(11)	-Cu	-C(1)	113.3(6)	C(24)	-C(15)	-C(16)	122.4(18)
N(11)	-Cu	-N(4)	156.3(7)	C(17)	-C(16)	-C(15)	119.6(18)
N(22)	-Cu	-O(1)	163.8(6)	C(18)	-C(17)	-C(16)	122.3(19)
N(22)	-Cu	-C(1)	157.3(7)	C(19)	-C(18)	-C(17)	127.1(16)
N(22)	-Cu	-N(4)	98.3(7)	C(23)	-C(18)	-C(17)	115.7(17)
N(22)	-Cu	-N(11)	81.6(6)	C(23)	-C(18)	-C(19)	116.1(17)
C(1)	-O(1)	-Cu	116.1(13)	C(20)	-C(19)	-C(18)	122.2(18)
O(1)	-C(1)	-Cu	39.8(9)	C(21)	-C(20)	-C(19)	118.8(18)
O(2)	-C(1)	-Cu	165.3(17)	N(22)	-C(21)	-C(20)	122.0(16)
O(2)	-C(1)	-O(1)	125.9(21)	C(21)	-N(22)	-Cu	128.9(12)
C(3)	-C(1)	-Cu	78.6(10)	C(23)	-N(22)	-Cu	111.6(11)
C(3)	-C(1)	-O(1)	118.2(16)	C(23)	-C(22)	-C(21)	119.5(14)
C(3)	-C(1)	-O(2)	115.0(20)	C(22)	-C(23)	-C(18)	121.2(16)
N(4)	-C(3)	-C(1)	108.2(16)	C(24)	-C(23)	-C(18)	121.9(18)
C(3)	-N(4)	-Cu	109.7(12)	C(24)	-C(23)	-N(22)	116.7(14)
				C(15)	-C(24)	-N(11)	123.7(17)
				C(23)	-C(24)	-N(11)	118.3(16)
				C(23)	-C(24)	-C(15)	118.0(16)

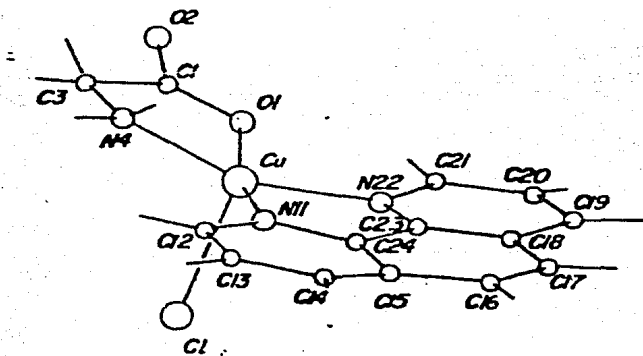
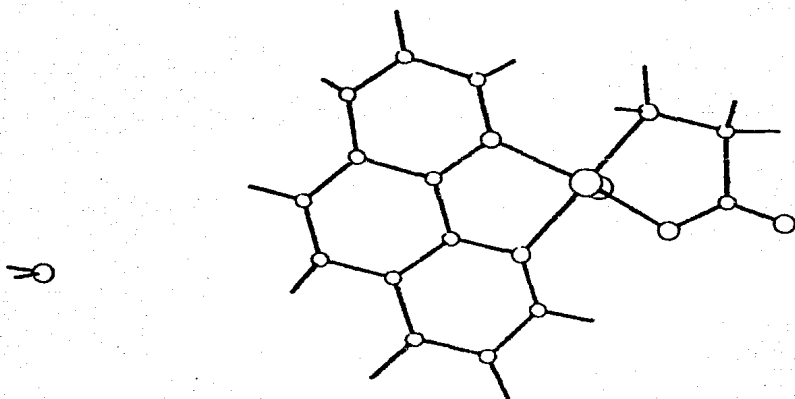


Figura 11. Estructura cristalina del compuesto  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{gli})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , desde dos puntos de vista diferentes.

### 2.2.5.2 Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{fenilala})\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$

El compuesto de coordinación es obtenido de la reacción y cristaliza en forma monoclinica. Los parámetros de la celda unitaria son  $a = 5.782(2)\text{Å}$ ,  $b = 20.700(8)\text{Å}$ ,  $c = 9.355(3)\text{Å}$  y  $\beta = 97.58(2)^\circ$ .

Presenta una geometría de pirámide cuadrada, con la fenantrolina y el aminoácido en el plano basal y una molécula de agua en la posición apical.

La longitud de enlace del  $\text{Cu}-\text{O}(\text{agua})$  es  $2.24(1)\text{Å}$ .

El anillo de cinco miembros  $\text{Cu}, \text{N}, \text{C}, \text{C}, \text{N}$  (fenantrolina) es plano.

El anillo de cinco miembros  $\text{Cu}, \text{O}, \text{C}, \text{C}, \text{N}$  (aminoácido) tiene forma de sobre doblado con el  $\text{C}(3)$  fuera del plano.

Estas variaciones en los anillos de cinco miembros son provocadas por las fuerzas de empaquetamiento. En la figura 12 se observa la red cristalina del compuesto, donde se aprecia que el nitrato no está a una distancia de enlace con el cobre, mientras que la molécula de agua está mucho más cercana. La distorsión de Jahn-Teller se puede explicar, si nuevamente se considera un distanciamiento asimétrico.

Los datos de longitud y ángulos de enlace no se tuvieron en el momento de la impresión de este trabajo, debido a que la determinación de las estructuras se realizó en España, y se presentaron problemas de comunicación. Estos saldrán publicados. (25)

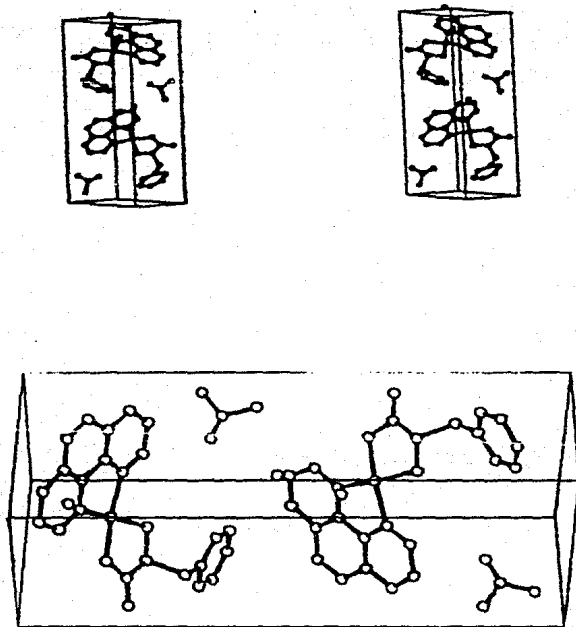


Figura 12. Red cristalina del compuesto  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{fenilala})\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ , donde se puede observar la posición del nitrato. En la figura de arriba se observa la estructura del compuesto en tres dimensiones.

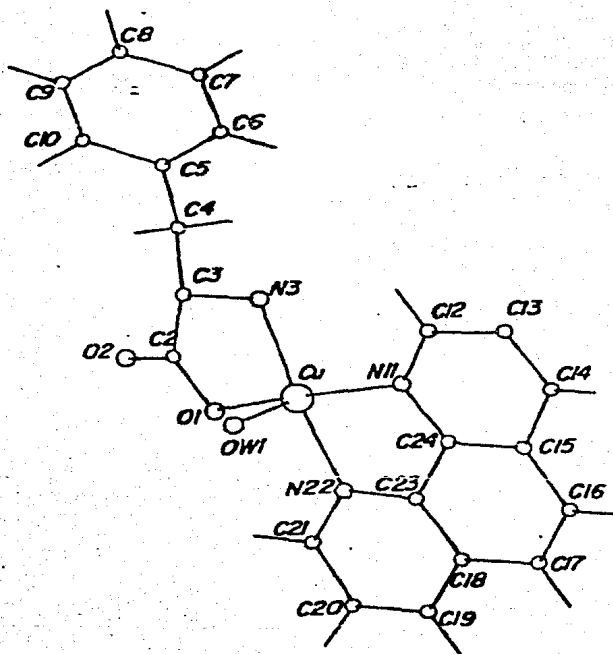


Figura 13. Estructura cristalina de  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{fenilala})\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$

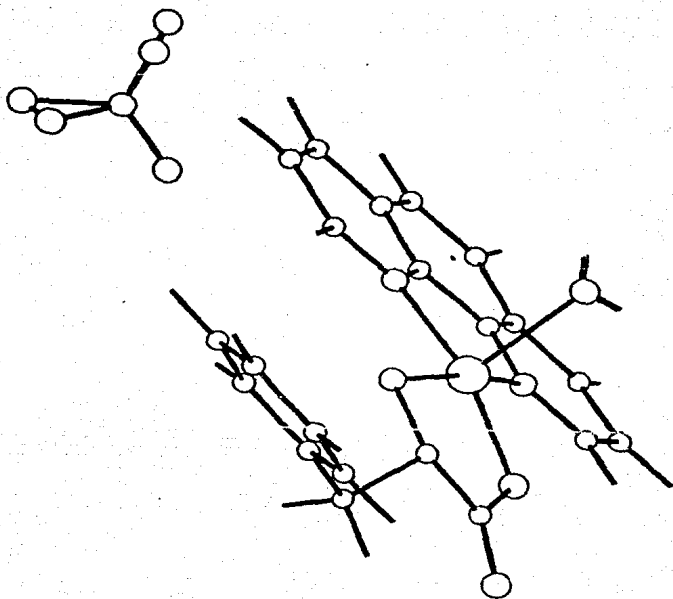


Figura 13. Estructura cristalina de  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{fenilala})\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ , desde otra perspectiva, donde se puede ver la distorsión en la base cuadrada, y la posición del fenilo de la fenilalanina.



### 2.2.5.3 Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{ala})\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$

Este compuesto de coordinación se obtuvo de la reacción, con un arreglo ortorrómbico. Los valores de la celda unitaria son  $a = 19.113(3) \text{ \AA}$   $b = 15.079(2) \text{ \AA}$  y  $c = 5.782(1) \text{ \AA}$ .

Su forma geométrica es la de una pirámide cuadrada donde los átomos O y N del aminoácido y los dos nitrógenos de la bipyridina están en el plano basal y el oxígeno del agua en la posición apical. El ión Cu está fuera del plano.

El anillo de cinco miembros del cobre con el aminoácido tiene forma de sobre doblado, donde se puede observar que el átomo fuera del plano queda definido por los otros cuatro átomos.

Las diferencias en la coordinación del cobre se deben a los efectos de Jahn-Teller y a las diferentes fuerzas moleculares. Es por esto que el nitrato no se encuentra coordinado al cobre, mientras que una molécula de agua está a una distancia de enlace.

Se pueden observar las distancias más importantes que se ven afectadas por el átomo que está en posición "trans" en la figura 14.

Es importante hacer notar que cuando el N de la bupiridina tiene en posición trans un átomo de oxígeno, la longitud de enlace se hace más grande por la electronegatividad mayor del mismo.

Los datos de longitud y ángulos de enlace se listan en la tabla 8.

La estructura cristalina del compuesto se muestra a continuación en la figura 15. En ésta se puede observar perfectamente la distorsión de la pirámide cuadrada.

La molécula de agua coordinada al cobre forma puentes de hidrógeno con otras moléculas de agua y con el oxígeno O(2) de otra alanina.

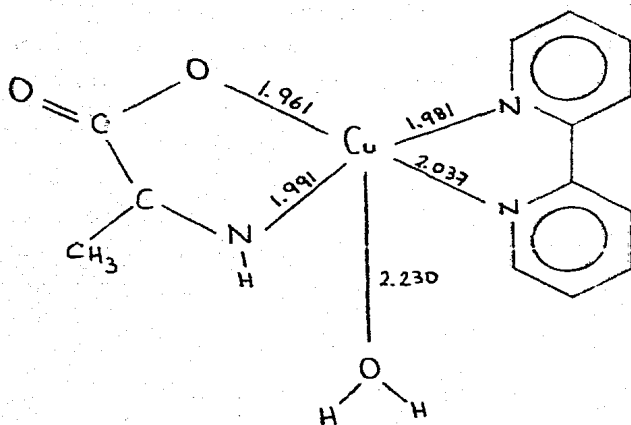


Figura 14. Distancias importantes de la estructura del compuesto  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{ala})\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$

Tabla 8. Datos de distancias y Angulos de enlace para  
 $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{ala})\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$

Distancias de enlace (Å).

O(1)	-Cu	1.961(4)
N(3)	-Cu	1.991(4)
N(5)	-Cu	1.981(4)
N(16)	-Cu	2.037(4)
OW(1)	-Cu	2.230(4)
C(2)	-O(1)	1.270(6)
O(2)	-C(2)	1.239(6)
C(3)	-C(2)	1.539(6)
N(3)	-C(3)	1.479(6)
C(4)	-C(3)	1.512(7)

Angulos de enlace (°)

N(3)	-Cu	-O(1)	84.5(2)	O(2)	-C(2)	-O(1)	122.7(5)
N(5)	-Cu	-O(1)	92.2(2)	C(3)	-C(2)	-O(1)	116.8(4)
N(5)	-Cu	-N(3)	174.0(2)	C(3)	-C(2)	-O(2)	120.4(4)
N(16)	-Cu	-O(1)	151.8(2)	N(3)	-C(3)	-C(2)	108.8(4)
N(16)	-Cu	-N(3)	98.8(2)	C(4)	-C(3)	-C(2)	114.0(4)
N(16)	-Cu	-N(5)	81.8(2)	C(4)	-C(3)	-N(3)	111.6(4)
OW(1)	-Cu	-O(1)	101.8(2)	C(3)	-N(3)	-Cu	108.7(3)
OW(1)	-Cu	-N(3)	95.8(2)	C(6)	-N(5)	-Cu	125.5(4)
OW(1)	-Cu	-N(5)	89.7(2)	C(10)	-N(5)	-Cu	115.0(3)
OW(1)	-Cu	-N(16)	105.7(2)	C(11)	-N(16)	-Cu	112.5(3)
C(2)	-O(1)	-Cu	115.0(3)	C(15)	-N(16)	-Cu	127.4(4)

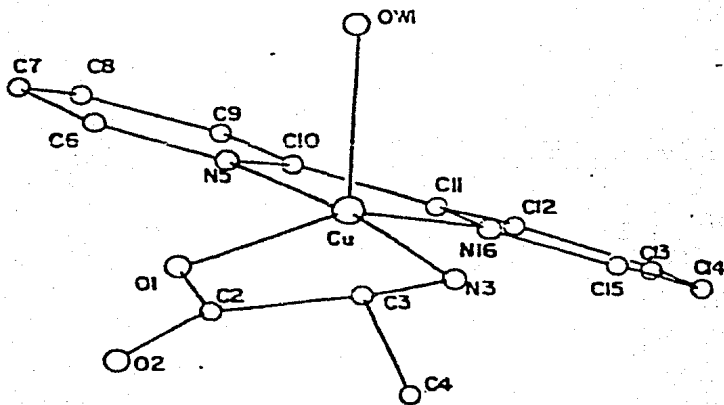
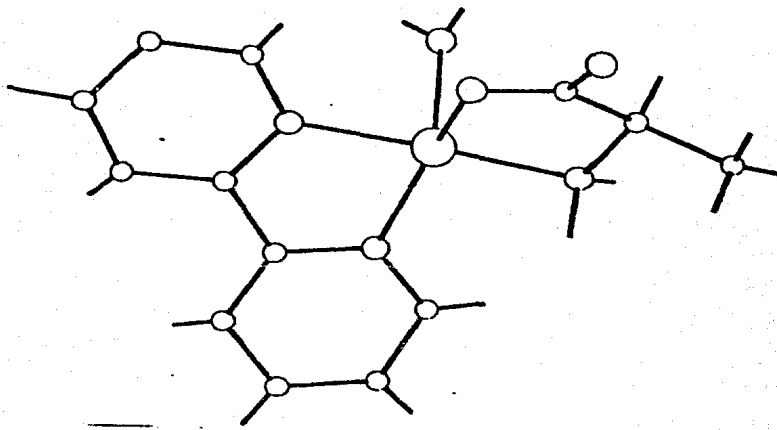


Figura 15. Estructura cristalina del compuesto  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{ala})\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ , desde dos perspectivas diferentes.

#### 2.2.5.4 Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{bip})_2(\text{tir})\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Este compuesto de coordinación se obtuvo de la reacción, con un arreglo hexagonal. Los parámetros de la celda unitaria son  $a = 9.307(2)\text{Å}$  y  $c = 44.432(4)\text{Å}$

Su forma geométrica es la de una pirámide cuadrada donde el O y el H del aminoácido y los dos nitrógenos de la bipyridina están en el plano basal y el oxígeno del agua en la posición apical. El ión Cu está fuera del plano.

Se puede observar que se forman puentes de hidrógeno con la molécula de agua coordinada al cobre y el ión cloruro.

Las distancias que se muestran en la figura 16 son las que se ven afectadas por la diferente electronegatividad del átomo en posición "trans".

En la tabla 9 se dan los datos de longitud y ángulos de enlace.

La estructura cristalina se muestra en la figura 17. Nuevamente el cloro queda fuera de la esfera de coordinación, pero no de la red cristalina, como ocurrió con el  $\text{NO}_3$  en los casos anteriores.

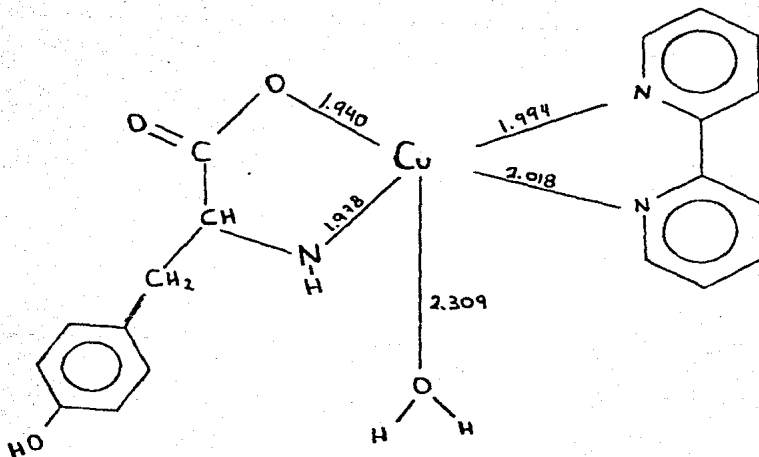


Figura 16. Distancias importantes de la estructura del compuesto  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{tir})\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabla 9. Datos de distancias y ángulos de enlace para  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{tir})\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Distancias de enlace (Å).

O(1)	-Cu	1.940(5)
N(4)	-Cu	1.978(6)
N(12)	-Cu	1,994(6)
N(23)	-Cu	2.018(6)
OW(1)	-Cu	2.309(6)
C(2)	-O(1)	1.271(9)
O(2)	-C(2)	1.250(10)
C(3)	-C(2)	1.516(11)
N(4)	-C(3)	1.496(10)
C(5)	-C(3)	1.556(11)

Ángulos de enlace (°)

N(4)	-Cu	-O(1)	84.0(2)	O(1)	-C(2)	-Cu	40.8(3)
N(12)	-Cu	-O(1)	90.6(3)	O(2)	-C(2)	-Cu	162.8(6)
N(12)	-Cu	-N(4)	167.3(3)	O(2)	-C(2)	-O(1)	123.3(7)
N(23)	-Cu	-O(1)	169.4(3)	C(3)	-C(2)	-Cu	77.3(4)
N(23)	-Cu	-N(4)	103.1(3)	C(3)	-C(2)	-O(1)	118.0(7)
N(23)	-Cu	-N(12)	80.9(3)	C(3)	-C(2)	-O(2)	118.5(7)
OW(1)	-Cu	-O(1)	93.3(3)	N(4)	-C(3)	-C(2)	107.7(6)
OW(1)	-Cu	-N(4)	90.1(3)	C(5)	-C(3)	-C(2)	110.1(6)
OW(1)	-Cu	-N(12)	101.7(3)	C(5)	-C(3)	-N(4)	109.7(6)
OW(1)	-Cu	-N(23)	94.7(3)	C(3)	-N(4)	-Cu	106.8(4)
C(2)	-O(1)	-Cu	113.9(5)	C(13)	-N(12)	-Cu	124.1(6)
				C(17)	-N(12)	-Cu	114.9(5)
				C(18)	-N(23)	-Cu	115.2(5)
				C(22)	-N(23)	-Cu	126.1(6)



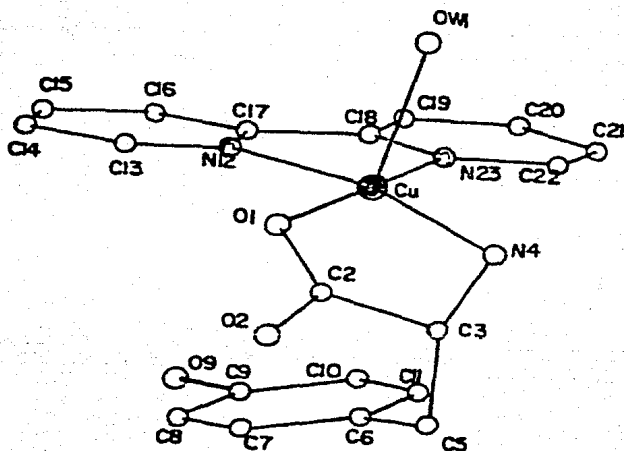


Figura 17. Estructura cristalina del compuesto  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{tir})\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### 2.2.5.5 Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{4,7-difenilfen})(\text{ala})(\text{H}_2\text{O})] \text{NO}_3$

Del seno de la reacción este compuesto se obtuvo con un arreglo monoclinico. Los parámetros de la celda unitaria son  $a = 11.864(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.726(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.832(3) \text{ \AA}$  y  $\beta = 102.17(2)^\circ$ .

El ión cobre está coordinado formando una pirámide cuadrada, donde el O y el N del aminoácido y los N de la fenantrolina están en el plano basal y el oxígeno de la molécula de agua está en posición apical.

El anillo de cinco miembros del cobre con el aminoácido tiene forma de sobre doblado donde se observa que el átomo fuera del plano queda delimitado por los cuatro átomos que están en el plano.

Algunas de las distancias que es importante analizar se muestran en la figura 18, donde a causa de los fenilos que están como sustituyentes en la fenantrolina, el efecto de la mayor electronegatividad del oxígeno se ve superado

La molécula de agua queda enlazada al cobre, mientras que el nitrato permanece a mayor distancia.

Los datos de longitud y ángulos de enlace se listan en la tabla 10.

La estructura cristalina de este compuesto de coordinación se muestra en la figura 19.

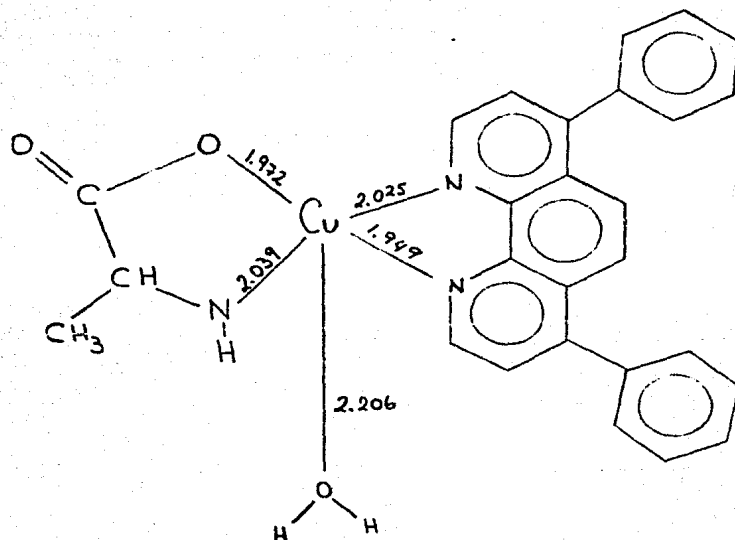


Figura 18. Distancias importantes de la estructura del compuesto  $[\text{Cu}(4,7\text{difenilfen})(\text{ala})(\text{H}_2\text{O})] \text{NO}_3$

Tabla 10. Datos de distancias y Angulos de enlace para [Cu(4,7difenilfen)(gl1)(H<sub>2</sub>O)] NO<sub>3</sub>

Distancias de enlace (Å).

O(1)	-Cu	1.972(10)
N(5)	-Cu	2.039(19)
N(11)	-Cu	2.025(14)
N(22)	-Cu	1.949(12)
OW(1)	-Cu	2.206(11)
C(3)	-O(1)	1.273(21)
C(3)	-O(2)	1.173(19)
C(4)	-C(3)	1.517(25)
N(5)	-C(4)	1.532(22)
C(6)	-C(4)	1.498(21)

Angulos de enlace (°)

N(5)	-Cu	-O(1)	83.6(5)	O(2)	-C(3)	-O(1)	124.3(15)
N(11)	-Cu	-O(1)	91.9(5)	C(4)	-C(3)	-O(1)	116.7(13)
N(11)	-Cu	-N(5)	161.7(7)	C(4)	-C(3)	-O(2)	118.8(16)
N(22)	-Cu	-O(1)	164.1(6)	N(5)	-C(4)	-C(3)	111.7(14)
N(22)	-Cu	-N(5)	97.0(6)	C(6)	-C(4)	-C(3)	103.7(13)
N(22)	-Cu	-N(11)	82.7(6)	C(6)	-C(4)	-N(5)	119.2(16)
OW(1)	-Cu	-O(1)	97.1(5)	C(4)	-N(5)	-Cu	109.1(11)
OW(1)	-Cu	-N(5)	99.6(6)	C(12)	-N(11)	-Cu	129.1(10)
OW(1)	-Cu	-N(11)	98.5(5)	C(24)	-N(11)	-Cu	110.6(11)
OW(1)	-Cu	-N(22)	98.4(6)	C(21)	-N(22)	-Cu	128.3(12)
C(3)	-O(1)	-Cu	118.7(9)	C(23)	-N(22)	-Cu	111.6(10)

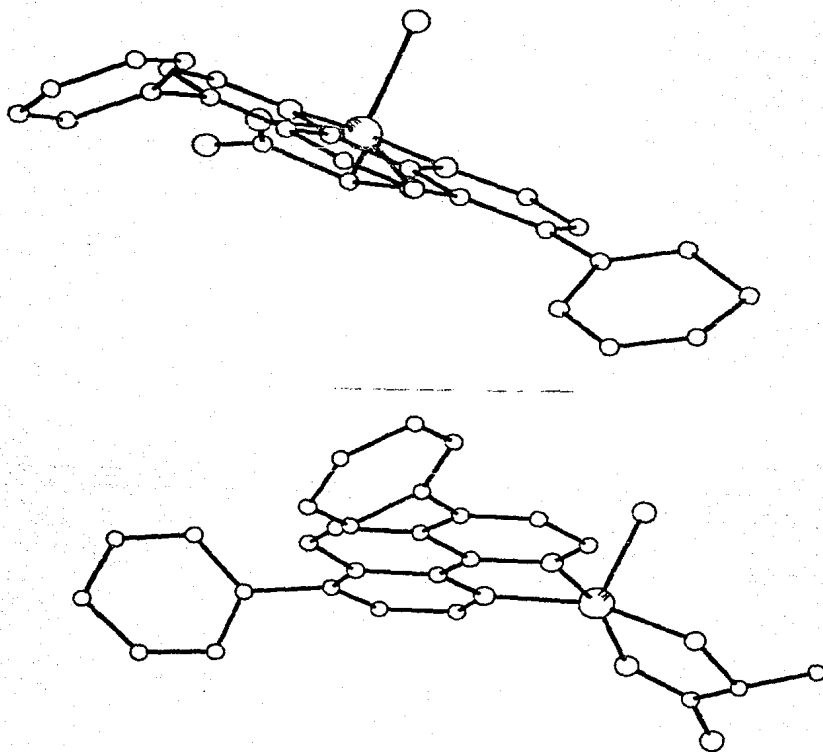


Figura 19. Estructura cristalina del compuesto  $[\text{Cu}(4,7\text{-difenilfen})(\text{ala})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$  con dos perspectivas diferentes, donde se observa la distorsión en la planaridad y la posición de los fenilos de la diimina.

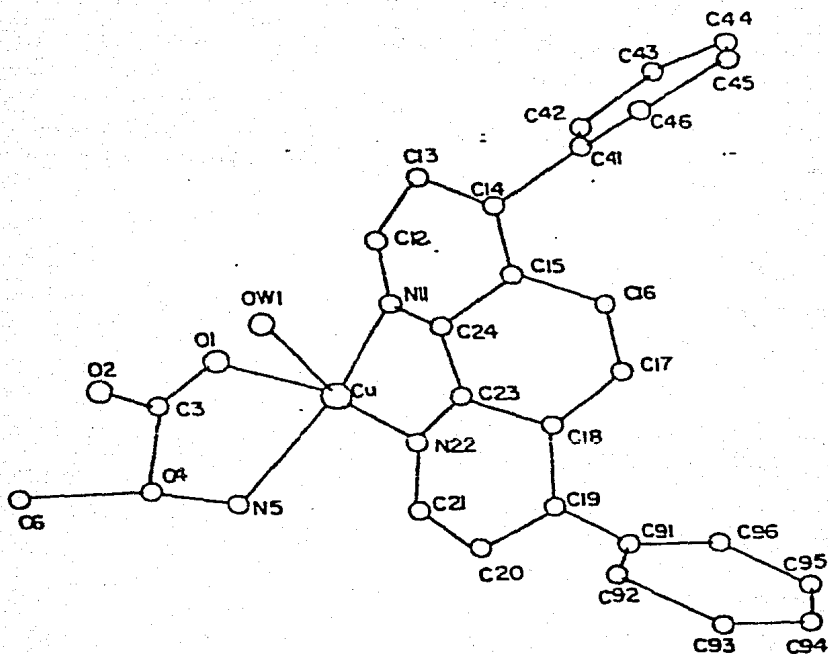


Figura 19. Estructura del compuesto mirando desde arriba. Se puede ver la posición del  $H_2O$  y de los fenilos de la diimina uno respecto al otro.

### 2.2.5.6 Estructura cristalina de $[\text{Cu}(4,7\text{dmfen})(\text{gli})\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}]$

De la reacción, este compuesto se obtuvo con un arreglo triclinico donde  $a = 14.138(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.016(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.565(2) \text{ \AA}$  y  $\alpha = 104.83(2)$ ,  $\beta = 83.47(2)$  y  $\gamma = 119.93(2)^\circ$ .

El ión cobre aparece coordinado formando un octaedro distorsionado. Tiene una coordinación similar al caso de  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{ala})]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{tir})]^+$  y  $[\text{Cu}(4,7\text{difenilfen})(\text{ala})]^+$ , pero el oxígeno del grupo nitrato está debilmente unido al Cu en el lado opuesto al de la molécula de agua, dando así el octaedro distorsionado. En este compuesto el alejamiento de los ligantes fue de forma más simétrica que en los casos anteriores.

La molécula de agua coordinada al cobre forma puentes de hidrógeno con un oxígeno del nitrato.

Algunas de las distancias más importantes se muestran en la figura 20, donde además se ve la importancia de las características electronegativas de cada átomo, haciéndose más corto el enlace con el átomo más electronegativo, en este caso el oxígeno del aminoácido.

Los datos de longitud y ángulos de enlace se listan en la tabla 11. La estructura cristalina se muestra a continuación en la figura 21.

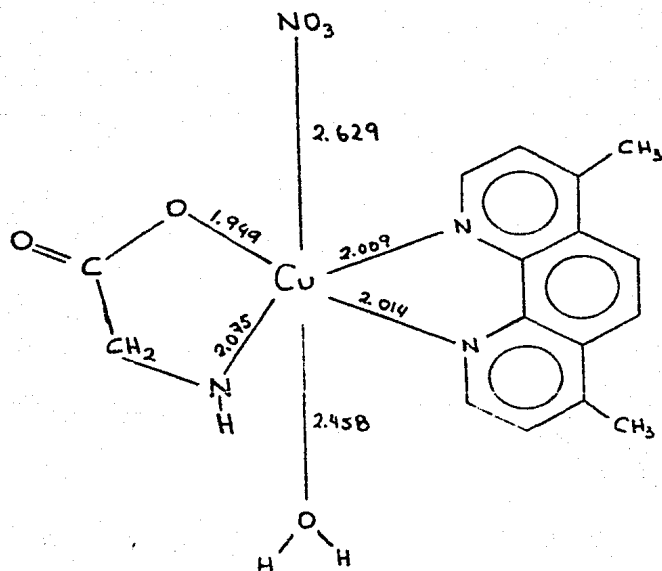


Figura 20. Distancias importantes de la estructura del compuesto  $[\text{Cu}(4,7\text{dmfen})(\text{gl1})\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}]$



Tabla 9. Datos de distancias y Angulos de enlace para  
 $[\text{Cu}(4,7\text{dmfen})(\text{glI})\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}]$

Distancias de enlace (Å).

O(1) -Cu	1.949(6)
N(4) -Cu	2.075(6)
N(5) -Cu	2.009(5)
N(16) -Cu	2.014(5)
OW(1) -Cu	2.458(5)
O(23)(I) -Cu	2.629(5)
C(2) -O(1)	1.217(9)
O(2) -C(2)	1.241(7)
C(3) -C(2)	1.483(11)
N(4) -C(3)	1.505(8)
OW(2)-O(2)(II)	2.739(9)
OW(1)-OW(2)	2.765(9)
OW(1)-O(21)(III)	2.723(9)

Angulos de enlace (°)

N(4) -Cu -O(1)	85.2(3)	O(23) -Cu -N(4)	79.9(3)
N(5) -Cu -O(1)	92.7(3)	O(23) -Cu -N(5)	100.3(3)
N(5) -Cu -N(4)	177.9(2)	O(23) -Cu -N(16)	85.8(3)
N(16) -Cu -O(1)	169.8(2)	C(2) -O(1) -Cu	116.1(4)
N(16) -Cu -N(4)	101.6(2)	O(2) -C(2) -O(1)	125.0(7)
N(16) -Cu -N(5)	80.5(2)	C(3) -C(2) -O(1)	117.8(6)
OW(1) -Cu -O(1)	88.9(2)	C(3) -C(2) -O(2)	117.0(6)
OW(1) -Cu -N(4)	93.2(2)	N(4) -C(3) -C(2)	115.9(6)
OW(1) -Cu -N(5)	86.5(2)	C(3) -N(4) -Cu	103.1(4)
OW(1) -Cu -N(16)	98.2(2)	C(6) -N(5) -Cu	131.2(4)
O(23) -Cu -O(1)	87.9(3)	C(18) -N(5) -Cu	109.2(4)
		C(15) -N(16) -Cu	128.5(5)
		C(17) -N(16) -Cu	116.1(5)

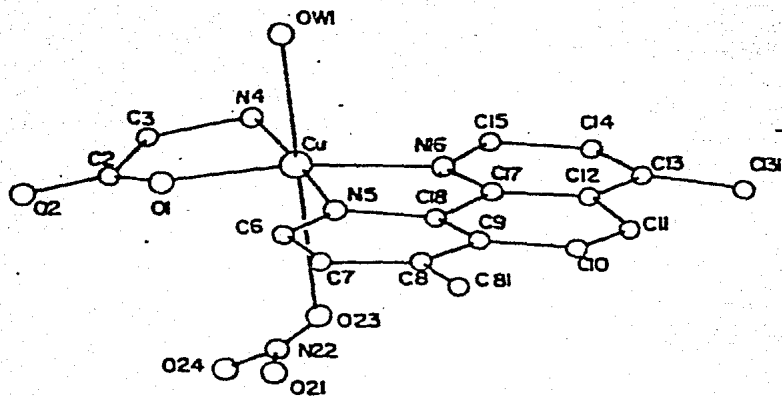


Figura 21. Estructura cristalina del compuesto  
 $[\text{Cu}(4,7\text{dmfen})(\text{gli}) \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$

Los cálculos de las difracciones fueron hechos por métodos directos y se refinaron por medio de matrices de mínimos cuadrados.

Los valores de R se listan en la tabla 12.

Tabla 12. Valores de R.

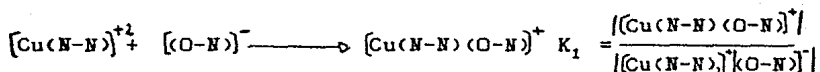
Compuesto	R
[Cu(fen)(gli) Cl] H <sub>2</sub> O	0.075
[Cu(fen)(fenilala) H <sub>2</sub> O] NO <sub>3</sub>	0.075
[Cu(bipi)(ala) H <sub>2</sub> O] NO <sub>3</sub>	0.042
[Cu(bipi)(tir) H <sub>2</sub> O] Cl·2H <sub>2</sub> O	0.053
[Cu(4,7difenilfen)(ala) H <sub>2</sub> O] NO <sub>3</sub>	0.064
[Cu(4,7dmfen)(gli)·NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O]	0.046

## 2.3 Excepciones

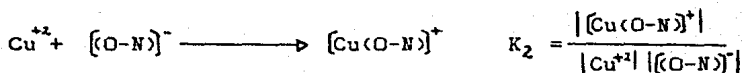
### 2.3.1 Un problema interesante.

Cuando se empezaron a estudiar los compuestos de Cu(II) con estos ligantes, se calcularon las constantes de estabilidad potenciométricamente (7). Estos resultados son muy interesantes debido a que proporcionan mucha información acerca de la forma de reaccionar que tienen.

En 1984 se reportan estos valores (7) y se observa que en el caso de fenilalanina y tirosina, la reacción



esta mas favorecida que la reacción

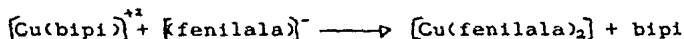
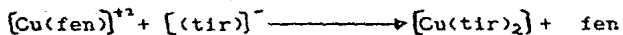


Esto se ve claramente con los valores de K ya que

$$K_1 > K_2$$

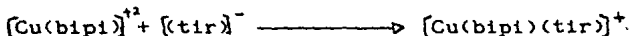
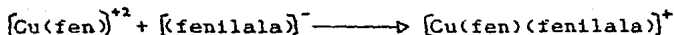
Esto lleva a pensar que el compuesto ternario se formará con relativa facilidad. Sin embargo, en este trabajo se obtuvieron resultados que aparentemente no corroboran esta hipótesis.

Cuando se intentó sintetizar por el método general de síntesis se obtuvo lo siguiente:



Estos compuestos se caracterizaron con infrarrojo y con análisis elemental.

Se podría pensar que con estos aminoácidos, los compuestos ternarios son estables en solución, de acuerdo con los valores de las constantes de estabilidad, pero que no se pueden aislar. Sin embargo, cuando se hizo



por la ruta general de síntesis, se pudieron obtener cristales para determinar las estructuras cristalinas. (Estructuras 2.2.5.2 y 2.2.5.4 respectivamente).

Valdría la pena profundizar más en el estudio de estos aminoácidos, considerando que:

-cuando se determinaron las constantes de estabilidad de los compuestos de Cu(II) los únicos que dieron valores de  $K_1 > K_2$  fueron los que tenían fenantrolina o biperidina y fenilalanina o tirosina (7).

-la síntesis de estos compuestos presenta el caso de que un aminoácido desplaza a una fenantrolina o a una biperidina, lo que no corresponde con lo predicho por las constantes de estabilidad.

-en dos casos, se obtuvieron estructuras cristalinas, lo que indica indudablemente que el compuesto ternario es posible de sintetizar.

-una forma de poder saber la forma de reacción de estos sistemas, puede ser a través de los problemas o de las excepciones que se presentan.

Por lo anterior, se continuará el estudio con fenilalanina y tirosina .

### 2.3.2 Posibles productos intermediarios de reacción.

En la sección 2.1.4, cuando se describió el problema de la síntesis de los compuestos con 4,7-difenilfen, se mencionó que se obtenían precipitados de color verde. Debido a que este precipitado se presentó en la mayoría de las reacciones con ésta y otras diiminas, se tuvo interés en averiguar su composición. Para esto se determinó el espectro de infrarrojo y el análisis elemental del producto de la reacción de obtención del compuesto  $[\text{Cu}(4,7\text{-difenilfen})(\text{gli})]^+$  con lo que se pudo deducir que era el compuesto binario de cobre con la diimina. Sin embargo, la solución antes de la precipitación tiene color azul rey característico del compuesto ternario. Esto conduce a concluir que en solución si se lleva a cabo la formación del compuesto mixto, y que en el momento de aislarlo es cuando se presentan los problemas debido a que el compuesto binario del cobre con la diimina es más estable que el compuesto ternario correspondiente o a que tienen diferente solubilidad y el compuesto binario precipita, desplazando con esto el equilibrio de la reacción.

### 3. CONCLUSIONES.

Aun cuando los estudios con compuestos mixtos de Cu(II), llevan realizándose hace ya muchos años, la síntesis de éstos con diiminas y aminoácidos sigue siendo de gran interés. En este trabajo se presenta la síntesis y la caracterización de casi todos los compuestos que se propusieron al principio. Sin embargo, existen algunas irregularidades con las cuales se pueden obtener conclusiones importantes.

Especificando, salvo en los casos con glicina y alanina con los que no hubo ningún problema, cuando se utilizaron los otros tres aminoácidos siempre se presentó al menos una excepción en la que el comportamiento no era el esperado.

Cuando el aminoácido fué fenilalanina, la síntesis con las diferentes diiminas se pudo realizar, salvo con la bipyridina que, como se vió, al tratar de sintetizarlo se obtuvo el compuesto binario de cobre con fenilalanina, desplazando a la bipyridina. Un fenómeno parecido ocurrió en el caso de la tirosina con la fenantrolina. Haciendo un análisis de los resultados reportados hasta la fecha, se observa que este comportamiento no sería el esperado conociendo los valores de las constantes de formación. Estos valores se discutieron en la sección 2.3.1.



Debido a que uno de los objetivos importantes de este proyecto es, el de obtener una relación actividad-estructura-estabilidad, es importante el estudio de estos casos que se salen de la normalidad, para obtener posiblemente una respuesta de la reactividad.

Con la tirosina se presenta también una extraña forma de cristalización, que es potencialmente interesante si se realizan estudios de sus propiedades en general. Es importante también, poder analizar con detenimiento estas pequeñas geodas, para dar una explicación de la forma de reaccionar que tienen estos compuestos.

El único aminoácido estudiado que nos falta analizar es la histidina. Vale recordar que es uno de los más importantes y que se presenta en sitios estratégicos dentro del organismo humano. Es el único aminoácido que presenta un pKa alrededor del pH fisiológico ( $\text{pH}=7$ ). La síntesis de compuestos mixtos de Cu(II) con la histidina presenta serios problemas, precisamente por lo excepcional que es este aminoácido. Sin embargo, en este trabajo se presentan pruebas de caracterización suficientes para concluir que el compuesto mixto si se sintetiza, a pesar de que presente características un tanto inesperadas, y que por ahora se le atribuyen a impurezas.

Están reportados compuestos de Cu(II) con histidina y otro aminoácido. Incluso se han podido obtener las estructuras cristalinas de éstos. En la figura 22 se presentan éstas, donde se ve que la histidina no se coordina por el oxígeno y el nitrógeno del grupo amino solamente. (27,28). Viendo estas diferentes formas de coordinación, se puede esperar que los compuestos mixtos de cobre con histidina y diferentes diiminas, presenten algo parecido. Para poder ver esto, se necesita un cristal único para difracción de Rayos-X.

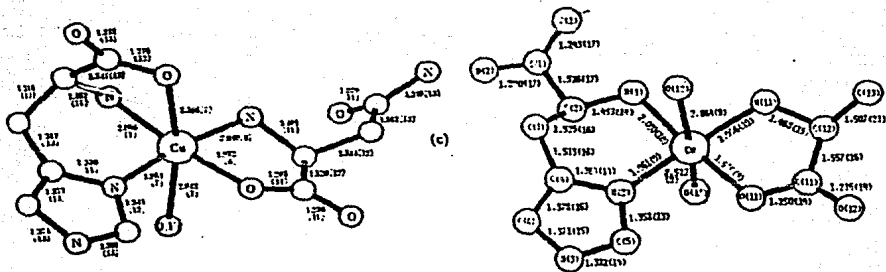


Figura 22. Estructura cristalina de algunos compuestos con histidina que presentan diferentes formas de coordinación. (27,28).

Analizando las diiminas, se observó que la 4,7-difenilfen es una de las diiminas sustituidas más difícil de trabajar. En casi todos los casos, se obtuvo el compuesto binario de cobre con la diimina. Se puede decir que estas rutas de síntesis no son convenientes con esta diimina, y por ser sustituida, valdría la pena diseñar otra forma de reacción y obtener buenos resultados para probarla como agente potencialmente activo biológicamente.

En la introducción se mencionó que los compuestos de coordinación con cobre han sido ejemplo del llamado efecto de Jahn-Teller. En este trabajo se puede observar que no es posible establecer una relación del distanciamiento de los ligantes.

En las seis estructuras cristalinas que se tienen, el ligante que se pueda decir que está en el eje Z, algunas veces se aleja y deja de estar enlazado y otras veces permanece cercano, independientemente de que sea el mismo ión, como ocurrió con el cloro que en la estructura de  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{gli})]^+$  permanece enlazado y en la de  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{tir})]^+$  no.

En la mayoría de los casos se presentó un distanciamiento asimétrico, salvo en el que se obtuvo un octaedro distorsionado.

Experimentalmente si se observa que el efecto con el Cu(II) es el de alejar a los ligantes en el eje Z. En ningún caso se presentó el efecto contrario.

Por último, en el diseño de fármacos un punto importante que no se ha mencionado hasta ahora, es el hecho de que la síntesis de los compuestos sea relativamente sencilla y rápida, para que en un momento dado el costo disminuya lo más posible.

En este estudio se presentan tres formas sencillas y rápidas de síntesis, con las que se obtienen muy buenos resultados.

#### 4. PARTE EXPERIMENTAL

##### 4.1 Técnicas empleadas

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en el espectrofotómetro Perkin Elmer 599-B. Las muestras se corrieron en pastilla de KBr.

El análisis elemental se realizó con un aparato Perkin Elmer 240-B. Ambos se realizaron en el Departamento de Química Analítica, de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

Las determinaciones de conductividad eléctrica se realizaron con un medidor de conductividad marca Conductronic modelo CL5.

Para determinar la susceptibilidad magnética se utilizó la técnica de Faraday modificada, empleando como sustancia patrón  $\text{Hg}(\text{Co}(\text{SCN})_4)$  y utilizando una electrobalanza Cahn-Ventron, del Departamento de Química de la UAM-Iztapalapa.

Los espectros electrónicos se obtuvieron de un espectrofotómetro Bausch&Lomb, modelo Spectronic 2000.

Las estructuras de Rayos-X fueron determinadas en la Universidad de Barcelona. El cálculo fué hecho por medio de métodos directos y se refinó por medio de matrices de mínimos cuadrados, hasta los valores de R que se listan en la tabla 12.

Los reactivos que se utilizaron fueron grado "reactivo analítico" marca Merck.

Las diferentes técnicas empleadas para la síntesis de los compuestos reportados se exponen a continuación.

#### 4.2 Síntesis de compuestos que contienen glicina, alanina y fenilalanina.

La síntesis de los compuestos mixtos que contienen estos tres aminoácidos se efectuó modificando una técnica ya reportada. (18). 0.5 milimol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  disuelta en agua bidestilada, se mezclan con 0.5 milimol de la diimina correspondiente, disuelta en una mezcla de agua-etanol y con 0.8 mmol del aminoácido disuelto en agua. Se ajusta el pH de la solución a aproximadamente 8 con una solución de hidróxido de amonio/agua (1:5). Se concentra en un rotavapor y al cabo del tiempo precipita o cristaliza.

#### 4.3 Síntesis de compuestos con Tirosina

Los compuestos con tirosina presentaban el problema de la difícil solubilidad de la tirosina en agua. Utilizando una estequiometría 1:1:1, se mezclan como en el caso anterior, con la diferencia de que se agrega la tirosina con un equivalente de NaOH, con lo que ya se neutraliza. De esta forma se obtuvieron los productos mencionados.

#### 4.4 Síntesis de compuestos con Histidina

La técnica empleada para sintetizar los compuestos con histidina fue la siguiente: utilizando una estequiometría 1:1:1 y la misma técnica que en el caso de glicina, alanina y fenilalanina, se llevó la solución hasta sequedad en el rotavapor, para después suspenderlo en acetona, obteniendo así un producto que tiene apariencia de vidrio.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- 1.- Koch, J. Rogers, W.P. Dwyer, F.P. and Gyarfias, E.C.  
Aust. J. of exptl. biol. med. sci. 10, 342-50 (1957).
- 2.- White, D.O., Harris, A.W. and Shulman, A.  
Aust. J. of exptl. biol. med. sci. 5, 527-37 (1963).
- 3.- Dwyer, F.P. Mayhew, E. Roe, E.M.F. and Shulman, A.  
Br. J. Cancer. 19, 195-9 (1965).
- 4.- White, D.O., Harris, A.W. Cheyne, I.M. and Shew, M.  
Aust. J. of exptl. biol. med. sci. 47, 81-9 (1969).
- 5.- Butler, H.M. Horse, A. Thursky, E. and Shulman, M.A.  
Aust. J. of exptl. biol. med. sci. 47, 541-52 (1969).
- 6.- Gasque Silva, Laura Maria.  
Tesis doctoral. (en proceso)
- 7.- Gadea, Rosa Isabel  
"Estabilidad de Complejos Mixtos de Cobre"  
Tesis de licenciatura. Facultad de Quimica. UNAM. (1984)
- 8.- Escalante Tovar, Sigfrido  
"Síntesis y Caracterización de Nuevos Compuestos de Mn(II)"  
Tesis de licenciatura. Facultad de Quimica. UNAM. (1979)



## 9.- Martín Polo, Jesús Javier

"Síntesis y Caracterización de Compuestos de Coordinación de Cobre (II), conteniendo ligantes donadores de nitrógeno y oxígeno".

Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. (1977)

## 10.- Moreno Esparza, Rafael.

"Síntesis y Caracterización de Nuevos Compuestos de Níquel"

Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. (1978)

## 11.- Marmolejo, Gabriela.

"Síntesis y Caracterización de Compuestos de Fe"

Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. (1979)

## 12.- Díaz, David.

"Nuevos Compuestos de Co(II) y Co(III) con ligantes quelatos mixtos del tipo (O-N), (O-O) y (N-N)"

Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. (1980)

## 13.- Gasque Silva, Laura María

"Síntesis, Caracterización y Constantes de Estabilidad de Complejos Mixtos de Cu(II)."

Tesis de maestría. Facultad de Química. UNAM. (1984).

## 14.- Gasque, L., Moreno, R. y Ruiz-Ramírez, L.

"Estudio de los Equilibrios en disolución de Quelatos Mixtos de Níquel".

Trabajo número 154, presentado en el "XXI Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada", septiembre 1986. Oaxaca. México.

15. Bohinski, R. C.  
"Bioquímica"  
pp.74. Ed. Fondo Educativo Interamericano
- 16.- Huheey, J. E.  
"Inorganic Chemistry"  
Third Edition. pp.401
- 17.- Cotton y Wilkinson  
"Química Inorgánica Básica"  
Ed. Limusa. S.A. México 1978
- 18.- Kwik, W.L., Ang, K.P. and Grace Ch.  
Inorg. Nucl. Chem. 1980, 42, 303-313.
- 19.- Struckl, J.S. and Walter, J.L.  
Spectrochimia Acta. 1971, vol.27A, 209-221
- 20.- Makamoto, K.  
"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination  
Compounds"  
Second Edition . A. Wiley Interscience Po.  
1970. USA.
- 21.- Angelici, R.C.  
"Técnica y Síntesis en Química"  
Editorial Reverté. México 1979.
- 22.- Meyer, J.L., Bauman, J.E. Jr.  
J. Amer. Chem. Soc. 1970, 92(14), 4210-16

23.- Chamizo, Jose Antonio.

"Susceptibilidad Magnética"  
Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 1976.

24.- Sutton, D.

"Espectros Electrónicos de los, Complejos de los Metales  
de Transición".  
Editorial Reverté. S.A. 1975.

25.- Solans, X. Ruiz-Ramirez, L. Martinez, A. Gasque L.  
Briansó, J.L.

"Crystal Structures of Two Compounds with formula  
 $Cu(N-N)(O-N)X$  where  $(N-N)=1,10$ phenanthrolina and  
 $(O-N)=$  aminoacidate"  
Acta Crystallographica. (En prensa)

26.- Solans, X. Ruiz-Ramirez, L. Martinez, A. Gasque, L.  
Briansó, J.L.

"Crystal Structures of aminoacidate Copper (II)  
Complexes(II)."  
Acta Crystallographica. (En prensa)

27.- Ono, T., Shimanouchi, H., Sasada, Y. et all.

Bull. Chem. Soc. Jpn. 1979, 52, 2229-2234

28.- Ono, T. and Sasada, Y.

Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981, 54, 90-93.