

1
247



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
"ZARAGOZA"**

**COMPUESTOS DE COORDINACION DE
COBRE (II) DE BASES DE SCHIFF O IMINAS
DERIVADAS DE ADAMANTANAMINAS**

**T E S I S
Q U E P R E S E N T A :
ELIAS ACEVEDO ARAUZ
PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO**



MEXICO, D. F.





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.

**COMPUESTOS DE COORDINACION
DE COBRE (II) DE BASES DE SCHIFF O IMINAS
DERIVADAS DE ADAMANTANAMINAS.**

TESIS QUE PRESENTA :

ELIAS ACEVEDO ARAUZ.

INDICE.

RESUMEN	3
I.- INTRODUCCION	4
II.- GENERALIDADES	5
III.- FUNDAMENTACION DE LA ELECCION DEL TEMA DE TESIS ...	13
IV.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	13
V.- OBJETIVOS	14
VI.- HIPOTESIS DE TRABAJO	14
VII.- PARTE EXPERIMENTAL	15
VIII.- RESULTADOS	25
IX.- DISCUSION DE RESULTADOS	37
X.- CONCLUSIONES	51
XI.- SECCION DE ESPECTROS	52
XII.- BIBLIOGRAFIA	96

RESUMEN.

El presente trabajo consiste en la síntesis y caracterización de nueve complejos de cobre (II) con nueve bases de Schiff o iminas (ligantes) derivadas de adamantaminas (1-adamantanamina; 2-adamantanamina y 1-adamantanmetilamina) y los aldehidos: salicilaldehido, 2-hidroxi-1-naftaldehido y 2-hidroxi-3-naftaldehido.

Las bases de Schiff se caracterizaron por : espectroscopia en el infrarrojo, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear y punto de fusión. Los complejos por : espectroscopia en el infrarrojo, en el ultravioleta-visible, momento magnético, conductividad molar.

Se determinó además la estructura cristalina y molecular por difracción de rayos-X en monocristal, de uno de los ligantes obtenidos.

I.- INTRODUCCION.

El objetivo de la presente tesis es la síntesis de complejos de cobre(II) de bases de Schiff derivadas de adamantanaminas (la estructura del adamantano esta constituida por cuatro ciclos fusionados, como se muestra en la figura 1) y diversos aldehidos aromaticos.

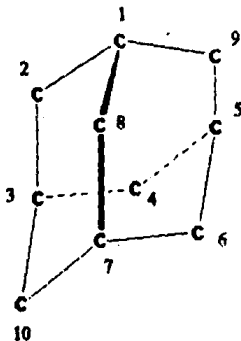


figura 1.

Estructura del adamantano, se omiten los átomos de hidrógeno para mayor claridad de la estructura.

La primer pregunta que se puede uno formular es, ¿por que se trabajó con adamantanaminas?. Se decidió trabajar con adamantanaminas, porque además de que estas presentan características geometricas singulares, hay una gran cantidad de compuestos derivados del adamantano que tienen actividad biológica, especialmente cuando el carbono 1 del esqueleto del adamantano está sustituido

Para la formación de Bases de Schiff se escogieron como aldehidos : al salicilaldehido (por ser analogo al piridoxal, sus complejos podrian servir para esclarecer procesos bioquimicos), al 2-hidroxi-1-naftaldehido y al

2-hidroxi-3-naftaldehído, para observar si el cambio en la aromaticidad de los ciclos aromaticos correspondientes, podria influir de manera evidente en las características de los complejos obtenidos. Ademas como se vera mas adelante, para obtener complejos de iminas lo suficientemente estables, es preferible que el grupo carbonilo o el grupo amina de las materias primas este unido a un anillo aromatico.

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron nueve iminas, utilizando un metodo general para su obtencion y tecnicas de espectroscopia en el infrarrojo, espectrometria de masas y resonancia magnetica nuclear para evidenciar su estructura.

Se sintetizaron los correspondientes nueve complejos de cobre (III) de las iminas obtenidas, utilizando uno de los dos métodos generales que se describen y las tecnicas de espectroscopia en el infrarrojo, ultravioleta-visible, conductividad molar y momento magnetico, para evidenciar su estructura. Se determino ademas la estructura cristalina y molecular por difracción de rayos-X en monocristal, de uno de los ligantes obtenidos.

II.- GENERALIDADES.

I.- Adamantanaminas

Se ha descrito que los derivados del adamantano presentan actividad biológica, especialmente cuando el átomo de carbono 1 de esta estructura se encuentra substituido¹⁻⁸. En la figura 2, se observan las estructuras de las tres aminas utilizadas para preparar los ligantes.

Davies et al.⁹, estudiaron la inhibición del virus de la influenza (la cual produce infecciones agudas en el tracto respiratorio) en tejidos celulares de embrion de pollo y raton. el compuesto estudiado fue la sal soluble, clorhidrato de 1-adamantanamina¹⁰ (amantadina), se detecto su efecto utilizando los metodos de inhibición de la hemadsorción e inhibición de la hemaglutinacion. Se encontro que la amantadina inhibe la multiplicación

viral de cuatro estirpes de influenza tipo A (uno de A, tres de A-2 y uno de C) y la estirpe *sendai* de parainfluenza. Este compuesto bloquea o retrasa la penetración del virus a la célula, pero el mecanismo de acción aun no es claro.

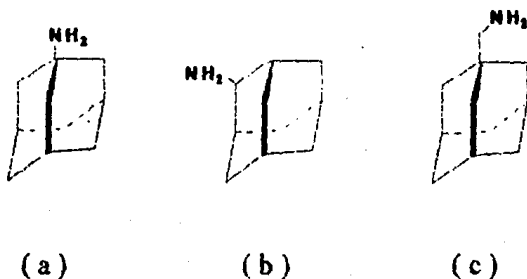


figura 2.

Estructura de las tres adamantanaminas utilizadas en este trabajo
 (a) 1-adamantanamina; (b) 2-adamantanamina y (c) 1-adamantanmetilamina.

Por otra parte, tanto en México como en los Estados Unidos de América del Norte, la amantadina tiene mayor aplicación en la terapia contra la enfermedad de Parkinson.

La actividad antiparkinsoniana de la amantadina fue descubierta accidentalmente por Schwab¹¹, quien observó mejoría sintomática en un paciente que recibió este fármaco para prevenir la influenza tipo A-2; ensayos clínicos ulteriores¹²⁻¹⁵, han comprobado que la amantadina es más eficaz para aliviar síntomas de parkinsonismo que los fármacos anticolinérgicos. Aunque el grado de mejoría de la mayoría de los pacientes que se benefician por la amantadina es relativamente menor que el logrado por la levodopa. Por otra parte se ha demostrado¹⁶⁻²³, que hay un efecto sinérgico de este fármaco con la levodopa, sin embargo sujetos que reciben

un beneficio casi máximo por la levodopa, regularmente presentan escasa mejoría adicional con la amantadina.

Además, el fármaco es eficaz en todas las clases de parkinsonismo y el grado de mejoría no guarda relación con : sexo, edad, duración o gravedad de la enfermedad²⁴. La dosis corriente de amantadina para el parkinsonismo es de 200 a 300 mg., diarios, al aumentar ligeramente la dosis, aumenta la frecuencia de efectos secundarios²⁵. Schwab²⁶, describe estos efectos que se manifiestan como insomnio, disnea, depresión, confusión y en pocos casos alucinaciones. Se presentan convulsiones cuando la dosis diaria es de 800 mg., una revisión más detallada sobre las propiedades toxicológicas de este compuesto es proporcionada por Vernon et al.²⁷ y por Pearce et al.²⁸

Von Voigtlander²⁹, Fernebo³⁰ y Grelak³¹, comprobaron que la amantadina libera dopamina de las neuronas centrales y facilita su liberación por impulsos nerviosos, este mecanismo explica la observación clínica de que la eficacia del fármaco suele aumentar al añadir dosis pequeñas de levodopa.

Los estudios de absorción y excreción de la amantadina corresponden a W.E. Bleider et al.³², quienes diseñaron un método sensible y específico basado en la cromatografía en fase de vapor, en donde se utiliza orina para las determinaciones en humanos (no usó sangre porque este compuesto se encuentra en niveles muy bajos, lo que hace más difícil y menos exacta la determinación) señalando que en un periodo de 24 horas se excreta el 56% sin ser metabolizado.

La 1-adamantanmetilamina³³, ha sido utilizada en la síntesis de N-arilsulfonil-N'-adamantilureas, que tienen actividad como hipoglucemiantes, este trabajo fue desarrollado por K. Gerzon¹, quien hace una analogía de estos compuestos con la tolbutamida, ampliamente utilizada en el tratamiento de la diabetes. Sobre la 2-adamantanamina^{34,35} aún no se ha descrito en la literatura científica, algún tipo de actividad biológica.

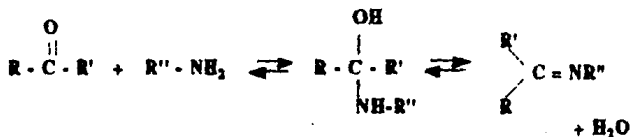
2.- Bases de Schiff.

El amoníaco por ser un agente nucleofílico puede reaccionar con el grupo carbonílico de aldehídos o cetonas para formar un compuesto que contiene

un grupo azometino ($>C=N-$), a este compuesto se le conoce con el nombre imina, azometino o base de Schiff; dicha reacción es catalizada por cantidades muy pequeñas de ácidos (Esquema 1).



En el caso de una amina primaria :



$\text{R}' = \text{H}$ En el caso de aldehídos.

Esquema 1.

Secuencia de la reacción para la obtención de una imina, entre el grupo carbonilo de un aldehído o cetona y el amoníaco o una amina primaria.

Las iminas (no substituidas) son inestables, se polimerizan o hidrolizan rápidamente regenerando el grupo carbonilo. Sin embargo se ha visto que algunos metales de transición como el cobalto, pueden estabilizar estos compuestos, al formar complejos, que generalmente se conservan a temperatura ambiente y en atmosfera inerte³⁶.

Cuando se utiliza una amina primaria ($\text{R}''\text{-NH}_2$) en lugar de amoníaco se obtiene una imina substituida o base de Schiff (Esquema 1). Como en el caso de las iminas no substituidas, la mayoría de estos compuestos son muy inestables y se hidrolizan o polimerizan con relativa facilidad. Sin embargo, cuando el nitrógeno o el grupo carbonilo están unidos a un ciclo aromático, la

imina es bastante estable debido a que el grupo azometino se conjuga con el anillo aromático, aumentando así la estabilidad del compuesto aunque no es difícil que ocurra una hidrólisis por la presencia de pequeñas cantidades de agua que se forma en la reacción de obtención, por lo que es recomendable efectuar esta reacción en disolventes como etanol-benceno, para destilar posteriormente el respectivo azeotropo triple (etanol-benceno-agua). En general las cetonas reaccionan más lentamente que los aldehídos, requiriendo tiempos y temperaturas de reacción mayores.

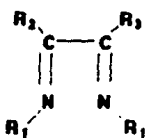
3.- Métodos Generales para la obtención de compuestos de metales de transición con Bases de Schiff.

Para la obtención de quelatos de metales de transición con bases de Schiff, es necesario que el grupo azometino ($>C=N-$), sea ayudado por otro grupo funcional para formar el ciclo de quelato, este puede ser otro grupo igual (figura 3 [a]), un grupo fenólico (figura 3 [b]) o algún otro grupo funcional que done pares electrónicos (figura 3 [c])³⁷.

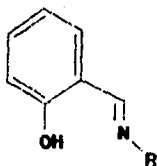
Se han descrito métodos generales para la obtención de compuestos de coordinación con bases de Schiff, a continuación se mencionan los más ampliamente utilizados^{37,38}.

A.- Síntesis directa.

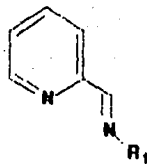
Se obtiene la base de Schiff que se utilizará como ligante y se compleja con una sal del ion metálico (generalmente un acetato) y se usa etanol acuoso o algún otro disolvente o mezcla de disolventes similares. Este es el método más común para preparar complejos metálicos con bases de Schiff, si estos no son fácilmente hidrolizables. Ofrece como ventaja la adecuada cristalización de productos que normalmente son insolubles en el disolvente utilizado.



[a]



[b]



[c]

$R_1, R_2, R_3, \text{ o } R = \text{alquilo o arilo.}$

figura 3.

Ejemplos de Bases de Schiff utilizables para obtener compuestos de coordinación con metales de transición.

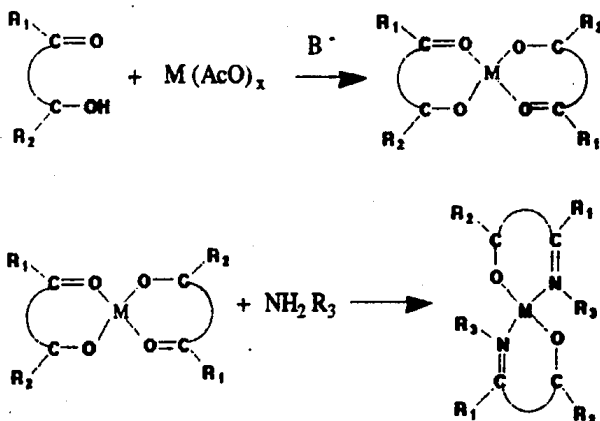
B.- Síntesis "in situ".

Se mezcla en solución la sal metálica, el aldehído o cetona y la amina, juntos todos para obtener el complejo, en este método se han descrito dos posibles efectos para la formación del complejo: cuando la función del ion metálico es organizar y orientar las especies reaccionantes, tal que el producto requerido se forma en muy altos rendimientos, lo cual equivale a un mecanismo estérico cinético que recibe el nombre de efecto de templado (hormado) cinético. Por otro lado si el ion metálico remueve la base de Schiff estableciéndose un equilibrio (por ejemplo con sus componentes) para producir un complejo y así promover su formación con alto rendimiento, entonces estará en operación un efecto de templado termodinámico.

C.- Preformación del Complejo.

Se forma inicialmente un complejo entre el metal y el aldehído o cetona, una vez obtenido, se adiciona la amina primaria, la cual reaccionará con el

complejo preformado para formar la base de Schiff coordinada al ion metálico. La secuencia de la reacción puede observarse en el esquema 2.



Donde : B^- es una base (OH^- , MeO^- , NH_3 u otra).

$M(AcO)_x$ es el acetato del metal de transición.

(Cu, Ni, Co, u otro).

R_1 , R_2 , R_3 , son radicales orgánicos.

Esquema 2.

Secuencia para la obtención de complejos de bases de Schiff, por el método de preformación de complejo.

Una variante de este método consiste en preformar el complejo del metal y la amina primaria, para posteriormente al adicionar el aldehído o cetona y así formar la base de Schiff coordinada al metal. Este método es

recomendable unicamente si los complejos preformados son solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos.

D.- Desplazamiento metálico.

Es un método generalmente usado para complejos difíciles de obtener, se debe sintetizar primero un complejo metálico con la base de Schiff requerida, al cual se le adiciona una sal del metal que realmente se desea coordinar con la base de Schiff y que es el producto final, esto sucede cuando este metal desplaza al inicial porque se forma un complejo más estable.

III.- FUNDAMENTACION DE LA ELECCION DEL TEMA DE TESIS.

En la literatura química, hasta el momento, no se han descrito compuestos de coordinación que involucren adamantanaminas, así que con los resultados obtenidos de este trabajo, se pretende contribuir a ampliar el conocimiento en el área de la química de los compuestos de coordinación en donde intervienen ligantes con actividad biológica. Esta área en la actualidad tiene un desarrollo muy grande y está asociada junto con otras, bajo el nombre genérico de Bioinorgánica.

Se ha observado que los compuestos que provienen del adamantano, presentan actividad biológica, especialmente cuando el átomo de carbono (1) de su estructura, se encuentra substituido. Específicamente las adamantanaminas (que se utilizarán en la síntesis de las bases de Schiff o ligantes), tienen actividad farmacológica como antiviricos para la influenza tipo A y como antiparkinsonianos. Además, para la formación de los ligantes, uno de los aldehídos que se utilizarán, es el salicilaldehído, que por ser análogo del piridoxal, sus compuestos podrían ser usados como modelos para esclarecer mecanismos bioquímicos (aunque no es el objetivo de esta tesis).

IV.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

El primer problema a resolver será la obtención de los ligantes o bases de Schiff derivadas de adamantanaminas (1-adamantanamina, 2-adamantanamina y 1-adamantanmetilamina) y los aldehídos ya mencionados, los aldehídos son aromáticos para estabilizar a los ligantes, mediante la conjugación del grupo >C=N- con el ciclo aromático, evitando así una posible hidrólisis. Posteriormente se procederá a caracterizarlas utilizando los métodos de: espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas, punto de fusión y posiblemente difracción de rayos X en monocristal.

Una vez que los ligantes han obtenidos y caracterizados, se buscara el método y las condiciones apropiadas para obtener los respectivos complejos de cobre (II), utilizando como fuente de cobre (II), cloruro de cobre hexahidratado o acetato de cobre monohidratado, preferentemente este ultimo ya que presenta una solubilidad adecuada en etanol, requiriendose así minimas cantidades de agua, con lo cual se evita la hidrolisis de los ligantes durante la reacción.

Los complejos se caracterizarán con ayuda de los siguientes métodos: espectroscopia de infrarrojo, ultravioleta-visible, momento magnético, conductividad molar y si es posible por espectrometria de masas y difracción de rayos-X en monocristal. Debido al paramagnetismo del ion metalico, los compuestos de coordinación de cobre (II) no se prestan para hacer estudios de resonancia magnética nuclear, por lo cual esta técnica no se usará como herramienta en la determinación estructural de estos complejos.

V.- OBJETIVOS.

Obtener y caracterizar por técnicas físicas y espectroscópicas nueve Bases de Schiff o iminas derivadas de adamantanaminas (1-adamantanamina, 2-adamantanamina y 1-adamantanmetilamina) y los siguientes aldehidos: salicialdehido, 2-hidroxi-1-naftaldehido, 2-hidroxi-3-naftaldehido.

Obtener y caracterizar por técnicas físicas y espectroscópicas nueve compuestos de coordinación de cobre (II), de las correspondientes nueve Bases de Schiff.

VI.- HIPOTESIS DE TRABAJO.

Se propone el método directo para la síntesis de compuestos de coordinación de metales de transición con Bases de Schiff, como el más adecuado para obtener los respectivos complejos de cobre (II). Los cuales podran ser caracterizados por los métodos físicos y espectroscópicos antes mencionados.

VII.- PARTE EXPERIMENTAL.

Las constantes físicas y espectroscópicas de los complejos y bases de Schiff, que integran la presente tesis, se determinaron en los siguientes aparatos:

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Modelo 283-B o bien Nicolet FT-55X, todos los espectros se determinaron en pastillas de KBr. Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron determinados en un espectrometro Varian FT-80A usando como disolvente cloroformo deuterado y tetrametilsilano como referencia interna. Los espectros de masas, se obtuvieron en un espectrometro de masas GC/MS System Hewlett Packard Mod. 5985B. Para las mediciones de conductividad molar se utilizó un puente de conductividad Beckman RC-20. Los espectros de UV-Visible fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin Elmer 552, utilizando como disolvente cloroformo. La estructura de rayos-X, fue determinada en un difractor Nicolet R3m de cuatro círculos. Los momentos magnéticos se determinaron en una Balanza de Susceptibilidad Magnética Johnson Matthey.

Todos los reactivos utilizados son de la marca Aldrich Co., y el 2-hidroxi-3-naftaldehído se sintetizó según el método de Khorana y Pandit³⁹, utilizando Naftol AS, de Koch & Light Labs. Ltd.

Para la obtención de las bases de Schiff (ligantes) se utilizó como disolvente metanol, debido a su bajo punto de ebullición ya que tanto el aldehído como la amina se disuelven fácilmente en él, además para obtener las bases de Schiff derivadas de la 2-adamantanamina, se utilizó como reactivo el clorhidrato de la amina, para lo cual fue necesario neutralizarlo previamente, siendo la potasa metanólica la base adecuada para este fin.

Las bases de Schiff son sensibles a la hidrólisis, esto aunado a lo anterior ayudó a descartar al agua como disolvente para estas reacciones. Algo similar

ocurre para la obtención de los complejos, que son aun más sensibles a la hidrólisis por presencia de agua. Tomando en cuenta que las bases de Schiff en estos casos presentan un protón desplazable (que proviene del hidroxialdehído original) y que es necesario desplazarlo para obtener los respectivos complejos, la potasa metanólica o el metóxido de sodio en metanol (obtenido a partir de sodio metálico y metanol anhidro) fueron los que dieron mejores resultados. Lo anterior explica porque se uso metanol y no etanol acuoso como disolvente, que es el sistema sugerido en las referencias citadas para obtener compuestos de coordinación de bases de Schiff, por el procedimiento de síntesis directa con el ligante, que es el método elegido en esta tesis.

A continuación se especifica la nomenclatura utilizada para designar los compuestos que forman esta tesis :

Ligantes.

Los ligantes 1, 2 y 3, son derivados del 2-hidroxi-3-naftaldehído y las tres aminas (1-adamantanamina, 2-adamantanamina, 1-adamantanmetilamina, respectivamente) los nombres químicos correspondientes son:

Ligante 1.- N(1-adamantan)-2-hidroxi-3-naftaldimina.

Ligante 2.- N(2-adamantan)-2-hidroxi-3-naftaldimina.

Ligante 3.- N(1-adamantanmetil)-2-hidroxi-3-naftaldimina.

En los espectros de infrarrojo y de masa la relación es como sigue:

Ligante 1.- ISO-I.

Ligante 2.- ISO-II.

Ligante 3.- COMP-III.

Los ligantes 4, 5 y 6, son derivados del 2-hidroxi-1-naftaldehído y las tres aminas (1-adamantanamina, 2-adamantanamina y 1-adamantanmetilamina respectivamente) los nombres químicos correspondientes son:

Ligante 4.- N(1-adamantan)-2-hidroxi-1-naftaldimina.

Ligante 5.- N(2-adamantan)-2-hidroxi-1-naftaldimina.

Ligante 6.- N(1-adamantanmetil)-2-hidroxi-1-naftaldimina.

En los espectros de infrarrojo y de masas la relación es como sigue :

Ligante 4.- 1-Ada.

Ligante 5.- 2-Ada.

Ligante 6.- 3-Adn.

Los ligantes 7, 8 y 9, son derivados del salicilaldehído y las tres aminas (1-adamantanamina, 2-adamantanamina y 1-adamantanmetilamina respectivamente) los nombres químicos correspondientes son :

Ligante 7.- N(1-adamantan)-salicilaldimina.

Ligante 8.- N(2-adamantan)-salicilaldimina.

Ligante 9.- N(1-adamantanmetil)-salicilaldimina.

En los espectros de infrarrojo y masas la relación es como sigue :

Ligante 7.- 1-sal.

Ligante 8.- 2-sal.

Ligante 9.- 3-sal.

Con lo anterior se entiende, que en la tabla 1 (en esta tabla se especifican las cantidades empleadas para obtener cada ligante) al referirse a la obtención del ligante 1, el aldehído utilizado es el 2-hidroxi-3-naftaldehído y la correspondiente amina es la 1-adamantanamina, para el ligante 2, es el 2-hidroxi-3-naftaldehído y como amina, la 2-adamantanamina y así sucesivamente.

Complejos.

Los complejos Cu(I - H)_2 , Cu(II - H)_2 y Cu(III - H)_2 , son derivados de los ligantes 1, 2 y 3 respectivamente, sus nombres químicos fueron obtenidos de la nomenclatura propuesta por Holm, Everett y Chakravorty⁴⁹, la relación es como sigue :

Cu(I - H)_2 .- Bis[N(1-adamantan)-2-oxi-3-naftaldiminato] de cobre (II).

Cu(II - H)_2 .- Bis[N(2-adamantan)-2-oxi-3-naftaldiminato] de cobre (II).

Cu(III - H)_2 .- Bis[N(1-adamantanmetil)-2-oxi-3-naftaldiminato] de cobre (III).

En los espectros de infrarrojo, la relación es como sigue :

Cu(I - H)_2 .- I/Cu.

Cu(II - H)_2 .- II/Cu.

Cu(III - H)_2 .- III/Cu.

Los complejos Cu(IV - H)_2 , Cu(V - H)_2 y Cu(VI - H)_2 , son derivados de los ligantes 4, 5 y 6 respectivamente, sus nombres químicos son :

Cu(IV - H)_2 - Bis[N(1-adamantan)-2-oxi-1-naftaldiminato] de cobre (II).

Cu(V - H)_2 - Bis[N(2-adamantan)-2-oxi-1-naftaldiminato] de cobre (II).

Cu(VI - H)_2 - Bis[N(1-adamantanmetil)-2-oxi-1-naftaldiminato] de cobre (II).

En los espectros de infrarrojo la relación es como sigue :

Cu(IV - H)_2 - 1-Ada-Cu.

Cu(V - H)_2 - 2-Ada-Cu.

Cu(VI - H)_2 - 3-Ada-Cu.

Los complejos Cu(VII-H)_2 , Cu(VIII-H)_2 y Cu(IX-H)_2 , son derivados de los ligantes 7, 8, y 9, respectivamente y cobre y sus nombres químicos son:

Cu(VII - H)_2 - Bis[N(1-adamantan)-salicilaldiminato] de cobre (II).

Cu(VIII - H)_2 - Bis[N(2-adamantan)-salicilaldiminato] de cobre (II)

Cu(IX - H)_2 - Bis[N(1-adamantanmetil)-salicilaldiminato] de cobre (II).

En los espectros de infrarrojo la relación es como sigue :

Cu(VII - H)_2 - 1-sal-Cu.

Cu(VIII - H)_2 - 2-sal-Cu.

Cu(IX - H)_2 - 3-sal-Cu.

Con lo anterior se entiende que en la tabla 2 (en esta tabla se especifican las cantidades empleadas, para obtener cada complejo) al referirse a la obtención de Cu(I - H)_2 , el ligante utilizado es el ligante 1, N(1-adamantan)-2-hidroxi-3-naftaldimina, para Cu(II - H)_2 el ligante utilizado es el ligante 2, y así sucesivamente.

La estructura propuesta para los ligantes puede observarse en la figura 4, y la de los complejos correspondientes puede ser determinada en la figura 5.

Procedimiento general para la obtención de las bases de Schiff.

En un matraz redondo de 250 ml, se disuelve un equivalente de aldehído con aproximadamente 150 ml de metanol y con agitación magnética. Por separado en un matraz Erlenmeyer de 125 ml, se disuelve un equivalente de amina en metanol (Nota 1), esta solución incolora se adiciona a la amarilla de aldehído, se pone a reflujo la mezcla dos horas no observándose un cambio de coloración aparente (la solución es ligeramente más amarilla). La mezcla de reacción se concentra en un rotavapor hasta un volumen aproximado de 60 ml, y el producto cristaliza, obteniéndose espigas de color amarillo (en algunos casos muy intenso y brillante y en otros pálido) las cuales se filtran al vacío. El producto se recrystaliza de metanol que contiene un poco de etanol, obteniéndose así la base de Schiff pura, las proporciones que se emplearon se describen en la tabla 1.

Nota 1. El clorhidrato de la 2-adamantanamina debe ser previamente neutralizado con la cantidad equivalente de potasa alcohólica, evitando un exceso de ésta, para no hidrolizar la base de Schiff o formar el fenolato. La 1-adamantanmetilamina, no se disuelve en metanol, adicionándose directamente, lo más rápidamente posible, ya que es un líquido inestable en el ambiente.

Procedimiento general para la obtención de complejos.

Método 1.

En un matraz redondo de 500 ml, se disuelve un equivalente de la base de Schiff con suficiente metanol y con agitación magnética, una vez disuelto, se neutraliza el protón ácido del compuesto con un equivalente de potasa alcohólica, evitando un exceso de esta. Por separado se disuelve medio equivalente de acetato de cobre (II) monohidratado en la mínima cantidad posible de agua, ayudando con un poco de calentamiento, una vez disuelto se le adiciona un poco de metanol, esta solución azul es adicionada a la amarilla de la base de Schiff, observándose un cambio de color a café oscuro (excepto en el complejo que proviene del ligante 1, que es de color verde) este cambio indica que el complejo se está formando, se pone a reflujo toda la noche con agitación magnética y después se concentra en el rotavapor

evaporandose la mayor parte del disolvente para que el complejo cristalice, que en la mayoría de los casos es de color café, se filtra al vacío y recrystaliza de diclorometano. Las proporciones empleadas se describen en la tabla 2.

Método 2.

En un matraz redondo de 500 ml, se disuelve un equivalente de base de Schiff con suficiente metanol y agitación magnética. Por separado se pesa un equivalente de sodio metálico el cual se adiciona a un matraz Erlenmayer que contiene aproximadamente 75 ml de metanol anhidro, obteniéndose así el respectivo metóxido, el cual se vierte a la solución de base de Schiff, la mezcla se agita por 30 minutos para que la neutralización sea completa.

En un matraz Erlenmeyer se disuelve medio equivalente de acetato de cobre (II) monohidratado en la mínima cantidad de agua posible, ayudando con un poco de calentamiento, una vez disuelto, se le adiciona a la solución de base de Schiff, observándose un cambio de color a café oscuro (excepto en el complejo que proviene del ligante 7, que es de color rojo-vino) este cambio indica que el complejo se está formando, la mezcla de reacción se refluja toda la noche con agitación magnética, se evapora la mayor parte del disolvente en un rotavapor para que el complejo cristalice (que en la mayoría de los casos es de color café) y se filtra al vacío y recrystaliza de diclorometano. Las proporciones que se emplearon se describen en la tabla 2.

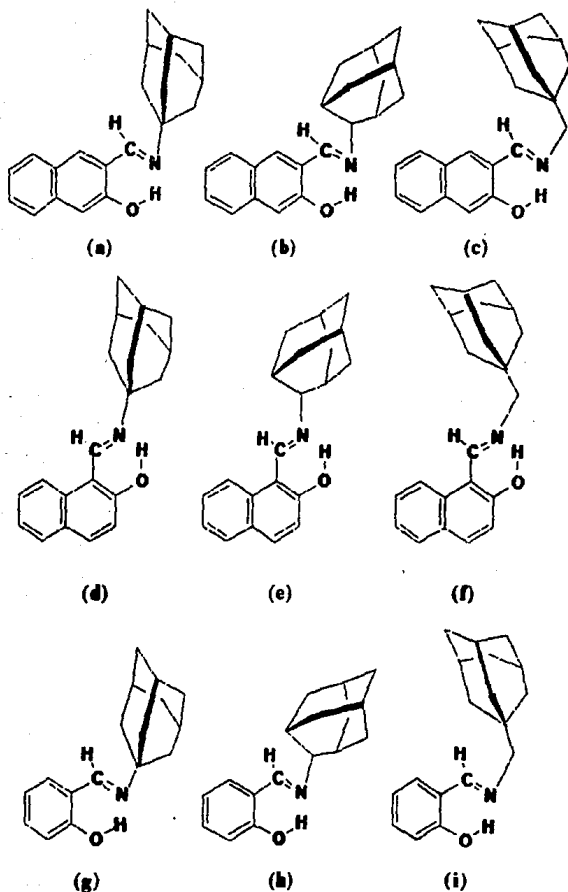


Figura 4.

Estructuras propuestas para los ligantes.

(a) Ligante 1, (b) Ligante 2, (c) Ligante 3, (d) Ligante 4, (e) Ligante 5,
 (f) Ligante 6, (g) Ligante 7, (h) Ligante 8, (i) Ligante 9.

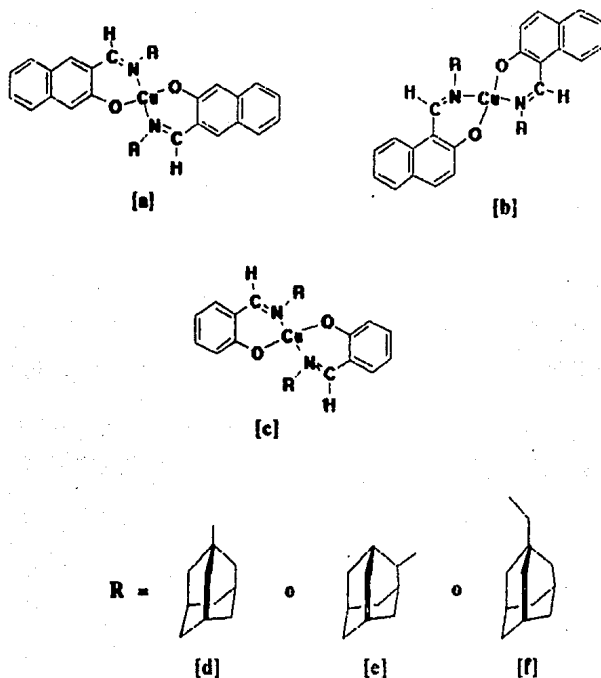


Figura 5.

Estructuras propuestas para los complejos de cobre (II) obtenidos en esta tesis ;
 Cu(I-H)_2 es [a] con R [d], Cu(II-H)_2 es [a] con R [e], Cu(III-H)_2 es [a] con R [f],
 Cu(IV-H)_2 es [b] con R [d], Cu(V-H)_2 es [b] con R [e], Cu(VI-H)_2
 es [b] con R [f], Cu(VII-H)_2 es [c] con R [d], Cu(VIII-H)_2
 es [c] con R [e], Cu(IX-H)_2 es [c] con R [f].

Tabla 1.
Cantidades empleadas para la obtención de los ligantes.

COMPUESTO	AMINA	ALDEHIDO	BASE (KOH)
Ligante 1	151.2 mg 1 mmol	172.0 mg 1 mmol	
Ligante 2	375.4 mg 2 mmol	344.0 mg 2 mmol	112.0 mg 2 mmol
Ligante 3	247.9 mg 1.49 mmol	258.3 mg 1.50 mmol	
Ligante 4	939.0 mg 5.02 mmol	861.4 mg 5.00 mmol	
Ligante 5	939.0 mg 5.02 mmol	863.0 mg 5.01 mmol	298.0 mg 5.32 mmol
Ligante 6	1,380.5 mg 8.35 mmol	1,446.9 mg 8.41 mmol	
Ligante 7	1,236.4 mg 8.18 mmol	1,000.0 mg 8.19 mmol	
Ligante 8	1,537.0 mg 8.21 mmol	1,000.0 mg 8.19 mmol	458.5 mg 8.18 mmol
Ligante 9	1,360 mg 8.22 mmol	1,000.0 mg 8.19 mmol	

Tabla 2.
Cantidades empleadas para la obtención de los complejos.

COMPUESTO	LIGANTE	ACETATO DE COBRE	BASE
Cu(I - H) ₂	156.2 mg 0.51 mmol	51.1 mg 0.25 mmol	28.6 mg 0.51 mmol
Cu(II - H) ₂ •	204.2 mg 0.66 mmol	49.9 mg 0.25 mmol	15.4 mg 0.66 mmol
Cu(III - H) ₂	159.0 mg 0.49 mmol	49.9 mg 0.25 mmol	28.0 mg 0.5 mmol
Cu(IV - H) ₂ §	134.0 mg 0.43 mmol	60.6 mg 0.25 mmol	24.6 mg 0.43 mmol
Cu(V - H) ₂	152.2 mg 0.49 mmol	49.9 mg 0.25 mmol	28.0 mg 0.5 mmol
Cu(VI - H) ₂	159.5 mg 0.49 mmol	49.9 mg 0.25 mmol	28.0 mg 0.50 mmol
Cu(VII - H) ₂ •	129.7 mg 0.50 mmol	49.9 mg 0.25 mmol	11.7 mg 0.50 mmol
Cu(VIII - H) ₂ •	181.4 mg 0.71 mmol	70.7 0.35 mmol	16.3 mg 0.70 mmol
Cu(IX - H) ₂ •	204.6 mg 0.759 mmol	77.2 mg 0.38 mmol	17.8 mg 0.77 mmol

*. se utilizó sodio metálico en metanol para generar el respectivo metóxido (Método 2).

§. se utilizó cloruro de cobre, en lugar de acetato de cobre, este se disolvió en metanol, para evitar el uso de agua, ya que el complejo se hidroliza fácilmente.

VIII.- RESULTADOS.

1.- Propiedades Físicas.

En la tabla 3 se presentan algunas propiedades físicas de las bases de Schiff (ligantes) que integran esta tesis, así como el rendimiento obtenido en su síntesis.

Tabla 3.
Algunas propiedades físicas de los ligantes obtenidos y rendimiento

COMPUESTO	ASPECTO	COLOR	PUNTO DE FUSION	RENDIMIENTO
Ligante 1	Espigas	Amarillo	155-56 °C	65.6 %
Ligante 2	Espigas	Amarillo	165-66 °C	86.3 %
Ligante 3	Espigas	Amarillo	172-74 °C	87.2 %
Ligante 4	Espigas	Amarillo	162-64 °C	94.7 %
Ligante 5	Espigas	Amarillo	170-72 °C	83.9 %
Ligante 6	Espigas	Amarillo	200-201 °C	84.4 %
Ligante 7	Espigas	Amarillo	82-84 °C	87.5 %
Ligante 8	Espigas	Amarillo	130-32 °C	76.2 %
Ligante 9	Espigas	Amarillo	91-92 °C	82.5 %

En la tabla 4 se presentan algunas propiedades físicas de los complejos de cobre, así como el rendimiento obtenido en su síntesis.

Tabla 4.

Algunas propiedades físicas de los complejos de cobre y rendimiento.

COMPUESTO	ASPECTO	COLOR	PUNTO DE FUSION	RENDIMIENTO
Cu(I - H)_2	Cristales	Café obsc.	No funde	76.4 %
Cu(II - H)_2	Cristales	Verde obsc.	No funde	58.6 %
Cu(III - H)_2	Cristales	Café claro.	No funde	83.6 %
Cu(IV - H)_2	Cristales	Café-rojizo.	No funde	34.5 %
Cu(V - H)_2	Cristales	Café obsc.	No funde	72.7 %
Cu(VI - H)_2	Cristales	Café .	No funde	46.0 %
Cu(VII - H)_2	Cristales	Rojo-vino	Desc. a 215-16°C	21.6 %
Cu(VIII - H)_2	Cristales	Verde obsc.	No funde	47.1 %
Cu(IX - H)_2	Cristales	Café-rojizo.	No funde	40.6 %

2.- Espectroscopía en el infrarrojo.

En la Tabla 5 aparecen los números de onda de las bandas de absorción en infrarrojo, que permite evidenciar la obtención de los ligantes (bases de Schiff) descritos en esta tesis.

Tabla 5.
Números de onda de infrarrojo (en cm^{-1}), para las bandas de absorción de los grupos que forman los ligantes.

COMPUESTO	ENLACE C-H, Aromático (Longitudinal)	ENLACE C-H, Alifático (Longitudinal)	ENLACE C-N, o C-C, C-O (Longitudinal)	ENLACE C-H, Aromático (Flexion)
Ligante 1	3100	2860 y 2900	1625	750 y 870
Ligante 2	3040	2890 y 2900	1630	745 y 870
Ligante 3	3040	2895 y 2840	1630	780 y 890
Ligante 4	3031	2901	1624	831 y 747
Ligante 5	3020	2910 y 2854	1625	835 y 748
Ligante 6	3047	2905 y 2846	1630	833 y 753
Ligante 7	3000	2910 y 2850	1629	725
Ligante 8	3045 y 3008	2914 y 2833	1629	756
Ligante 9	3000	2911 y 2847	1632	762

En la Tabla 6 aparecen los números de onda de infrarrojo (en cm^{-1}) de las bandas de absorción que permiten evidenciar la obtención de los complejos de cobre (II).

Tabla 6.

Números de onda de infrarrojo (en cm^{-1}), para las bandas de absorción de los grupos que forman los complejos de cobre (II) de los ligantes 1-9 (bases de Schiff).

COMPUESTO	ENLACE C-H, Aromático (Longitudinal)	ENLACE C-H, Alifático (Longitudinal)	ENLACE C-N, (Longitudinal)	ENLACE C-H, Aromático (Flexión)
Cu(I-H)_2	3010	2849 y 2907	1609	863 y 745
Cu(II-H)_2	3047	2851 y 2907	1620	862 y 745
Cu(III-H)_2		2846 y 2902	1617	864 y 741
Cu(IV-H)_2		2905	1613	827 y 744
Cu(V-H)_2	3054	2905 y 2854	1616	826 y 743
Cu(VI-H)_2	3050	2900 y 2846	1608	823 y 750
Cu(VII-H)_2	3000	2905 y 2844	1605	757
Cu(VIII-H)_2	3000	2905 y 2852	1622	753
Cu(IX-H)_2	3000	2903 y 2846	1617	756

Los espectros de infrarrojo tanto de los ligantes como de los complejos, se encuentran incluidos al final de la tesis en la sección de Espectros.

3.- Espectrometría de masas.

En la tabla 7, aparecen los picos fundamentales y pico padre o ion molecular, obtenidos de los espectrogramas de masas de los ligantes, los cuales se encuentran al final de la tesis, en la sección de Espectros.

Tabla 7.
Picos fundamentales y picos padre de los ligantes 1-9.

COMPUESTO	ION MOLECULAR (M ⁺) O PICO PADRE	PICO FUNDAMENTAL (100%) O PICO BASE.
Ligante 1.	305.3	305.3
Ligante 2	305.3	305.3
Ligante 3	319.3	319.3
Ligante 4	305.2	135.2
Ligante 5	305.2	305.2
Ligante 6	319.3	319.3
Ligante 7	255.2	135.1
Ligante 8	255.2	255.2
Ligante 9	269.3	135.1

4.- Resonancia magnética nuclear.

En la tabla 8, se encuentran las asignaciones para los desplazamientos químicos de los protones de los ligantes 1-9, en p.p.m., con respecto al TMS.

Tabla 8.
Asignaciones para los desplazamientos químicos de los protones de los ligantes 1-9, en p.p.m., con respecto al TMS.

COMPUESTO	PROTONES ALIFATICOS	PROTONES AROMATICOS	PROTON DEL AZOMETINO	PROTON DEL OXHIDRILO
Ligante 1	1.75, 1.9 y 2.2	7.2 a 7.85	8.45	7.25
Ligante 2	1.95 y 3.6	7.2 a 7.9	8.55	13.4
Ligante 3	1.65, 1.7, 2.0 y 3.3	7.1 a 7.9	8.4	13.0
Ligante 4	1.75, 2.0 y 2.2	6.8 a 7.8	8.7	11.4
Ligante 5	1.95, 2.15 y 3.8	6.8 a 7.9	8.75	10.9
Ligante 6	1.6, 1.7, 2.0 y 3.2	6.8 a 7.85	8.5	11.3
Ligante 7	1.7, 1.85 y 2.15	6.7 a 7.4	8.3	7.2
Ligante 8	1.9 y 3.55	6.7 a 7.4	8.35	11.5
Ligante 9	1.6, 1.7, 2.0 y 3.25	6.7 a 7.4	8.2	13.5

5.- Conductividad Molar.

Para determinar la conductividad molar de los complejos de cobre (II) obtenidos se utilizó N,N-dimetilformamida como disolvente, debido a que ocho de los nueve complejos presentan una solubilidad adecuada en éste, no así en la mayoría de los disolventes sugeridos para mediciones de conductividad molar en complejos que utilizan como ligantes moléculas orgánicas ⁴¹.

En la tabla 9, se muestran los valores de conductividad molar de los complejos de cobre (II).

Tabla 9.

Conductividad molar de los complejos de cobre (II) en N,N-dimetilformamida.

COMPLEJO.	Λ_M ($\text{cm}^2 \text{ohm}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
Cu(I - H) ₂	0.5456
Cu(II - H) ₂	1.1627
Cu(III - H) ₂	2.4000
Cu(IV - H) ₂	1.0395
Cu(V - H) ₂	*
Cu(VI - H) ₂	1.2000
Cu(VII - H) ₂	0.2870
Cu(VIII - H) ₂	0.5214
Cu(IX - H) ₂	0.5307

* No se determinó debido a su insolubilidad en el disolvente.

6.- Espectroscopía UV-Visible.

Los espectros de ultravioleta-visible de los complejos de cobre (II) obtenidos en esta tesis fueron determinados en cloroformo. A manera de ejemplo, en la sección de espectros, se encuentra el espectro UV-Visible (Espectro No. 37) del complejo Cu(VII - H)_2 . En este se observa la curva correspondiente a una disolución inicial (curva A), que contiene 0.1 ml de la solución inicial (1 mg de complejo por 1 ml de disolvente), en 5 ml de disolvente; para la curva B, se diluyeron 0.3 ml de la muestra original en 10 ml de disolvente, para la curva C no se hizo ninguna dilución, es decir es la solución original. En la tabla 10, se muestran los datos obtenidos

Tabla 10.

Datos de los espectros de UV-Visible para los complejos de cobre (II), obtenidos, utilizando cloroformo como disolvente, la cifra entre paréntesis corresponde al coeficiente de extinción molar ϵ .

COMPLEJO	Bandas de Absorción en cm^{-1} , (ϵ)
Cu(I - H)_2	21 739 (2 042) h*, 30 395 (15 225), 38 168 (39 724)
Cu(II - H)_2	27 472 (3 591), 30 769 (8 406), 39 062 (39 724)
Cu(III - H)_2	31 948 (11 401), 38 461 (40 720).
Cu(IV - H)_2	20 833 (611) h*, 24 691 (11 193), 32 051 (11 326) 39 215 (13 200)
Cu(V - H)_2	24 510 (9 201), 25 062 (9 909), 32 679 (13 310)
Cu(VI - H)_2	24 630 (8 731), 25 316 (9 714), 33 112 (11 993)
Cu(VII - H)_2	13 158 (1 088), 28 090 (71 743), 35 335 (163 605)
Cu(VIII - H)_2	15 385 (1 559) h*, 27 322 (28 985), 32 051 (79 710), 34 130 (8 046), 38 759 (121 739)
Cu(IX - H)_2	15 949 (889)h*, 27 624 (61 633)h*, 34 722 (121 726), 38 462 (61 633)

h* = hombro.

En todos los casos el espesor de la celda fue de 1 cm.

7.- Momento magnético.

Como un dato más que nos da una idea acerca de la geometría alrededor del ion metálico, se determinaron los momentos magnéticos, en sólido y a 22 °C.

Tabla 11.

Momento magnético determinado a 22 °C, de los complejos de cobre (II) obtenidos.

COMPLEJO.	μ_{eff} (en M de B)
Cu(I - H) ₂	1.870
Cu(II - H) ₂	1.860
Cu(III - H) ₂	1.865
Cu(IV - H) ₂	1.980
Cu(V - H) ₂	1.930
Cu(VI - H) ₂	1.820
Cu(VII - H) ₂	1.870
Cu(VIII - H) ₂	1.865
Cu(IX - H) ₂	1.845

8.- Estructura obtenida por difracción de Rayos-X.

Se creció un monocristal del Ligante 5, al cual se le determinó su estructura cristalina y molecular por difracción de rayos-X. En la tabla 12, se pueden observar las longitudes de enlace entre los átomos que constituyen el ligante 5 y en la tabla 13 los ángulos de enlace, la numeración de los átomos, se da con respecto a la figura 6, en donde, puede observarse la estructura obtenida.

Tabla 12.

Longitudes de enlace (en Å) del Ligante 5. En los valores de longitud, el número entre paréntesis, corresponde a la desviación estándar.

ENLACE	LONGITUD	ENLACE	LONGITUD
O(1)-C(2)	1.286(3)	N(1)-C(11)	1.294(4)
N(1)-C(13)	1.463(4)	C(1)-C(2)	1.431(4)
C(1)-C(10)	1.452(4)	C(1)-C(11)	1.411(4)
C(2)-C(3)	1.434(4)	C(3)-C(4)	1.352(4)
C(4)-C(9)	1.428(4)	C(5)-C(6)	1.364(5)
C(5)-C(9)	1.402(4)	C(6)-C(7)	1.386(5)
C(7)-C(8)	1.377(4)	C(8)-C(10)	1.410(4)
C(9)-C(10)	1.414(4)	C(12)-C(13)	1.533(4)
C(12)-C(19)	1.521(4)	C(12)-C(20)	1.535(4)
C(13)-C(14)	1.520(4)	C(14)-C(15)	1.533(4)
C(14)-C(21)	1.532(4)	C(15)-C(16)	1.523(4)
C(16)-C(17)	1.530(4)	C(16)-C(20)	1.528(4)
C(17)-C(18)	1.525(4)	C(18)-C(19)	1.520(4)
C(18)-C(21)	1.527(4)	-	-

Tabla 13.

Ángulos de enlace (en grados) para el Ligante 5. En los valores de los ángulos, el número entre paréntesis, corresponde a la desviación estándar.

ENLACE	ANGULO	ENLACE	ANGULO
C(11)-N(1)-C(13)	125.1(2)	C(2)-C(1)-C(10)	120.0(2)
C(2)-C(1)-C(11)	118.2(2)	C(10)-C(1)-C(11)	121.8(2)
O(1)-C(2)-C(1)	122.9(2)	O(1)-C(2)-C(3)	118.9(3)
O(1)-C(2)-C(3)	118.2(3)	C(2)-C(3)-C(4)	121.4(3)
O(3)-C(4)-C(9)	122.1(3)	C(6)-C(5)-C(9)	121.1(3)
O(5)-C(6)-C(7)	119.5(3)	C(6)-C(7)-C(8)	120.8(3)
C(7)-C(8)-C(10)	121.3(3)	C(4)-C(9)-C(5)	120.7(3)
O(4)-C(9)-C(10)	119.1(3)	C(5)-C(9)-C(10)	120.3(3)
C(11)-C(10)-C(8)	123.7(2)	C(1)-C(10)-C(9)	119.2(2)
O(8)-C(10)-C(9)	117.1(2)	N(1)-C(11)-C(1)	124.3(3)
C(13)-C(12)-C(19)	110.1(2)	C(13)-C(12)-C(20)	108.2(2)
C(19)-C(12)-C(20)	109.7(2)	N(1)-C(13)-C(12)	110.0(2)
N(1)-C(13)-C(14)	111.0(2)	C(12)-C(13)-C(14)	109.4(2)
C(13)-C(14)-C(15)	108.5(2)	C(13)-C(14)-C(21)	110.6(2)
C(15)-C(14)-C(21)	109.1(2)	C(14)-C(15)-C(16)	109.7(2)
O(15)-C(16)-C(17)	110.0(2)	C(15)-C(16)-C(20)	109.2(2)
O(17)-C(16)-C(20)	108.7(2)	C(16)-C(17)-C(18)	109.9(2)
O(17)-C(18)-C(19)	109.5(2)	C(17)-C(18)-C(21)	109.4(2)
C(19)-C(18)-C(21)	108.9(2)	C(12)-C(19)-C(18)	110.1(2)
C(12)-C(20)-C(16)	109.7(2)	C(14)-C(21)-C(18)	109.8(2)

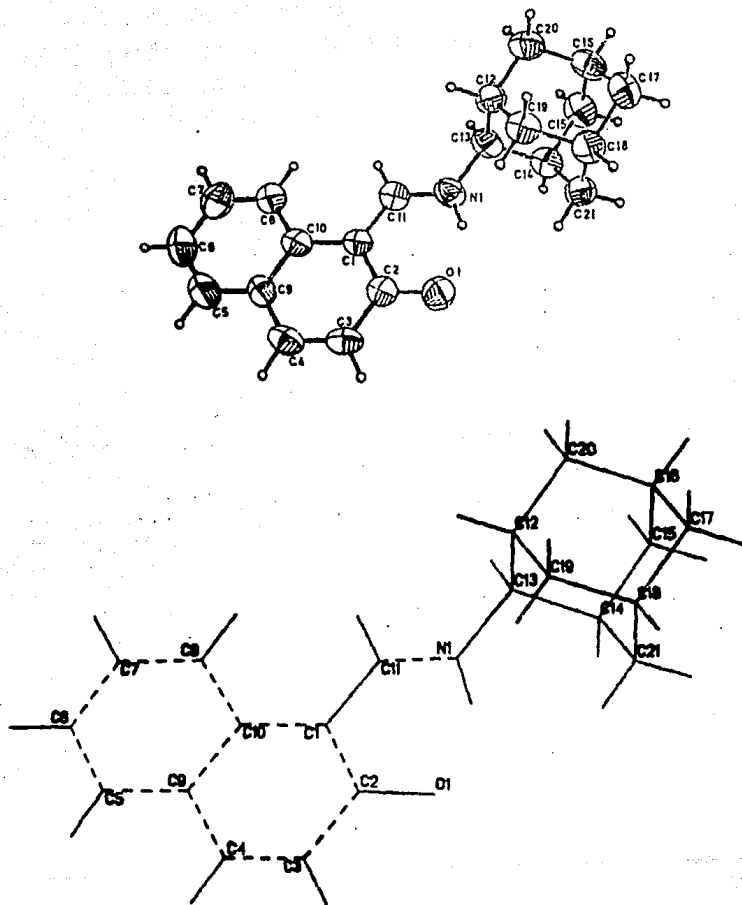


Figura 6.

Diagrama ORTEP del Ligante 5 (las elipsoides a 50% de probabilidad).

IX.- DISCUSION DE RESULTADOS.

1.- Propiedades Físicas.

El punto de fusión es la principal propiedad física, que permite diferenciar un ligante de otro, no así el color o el aspecto que son muy similares. Es importante resaltar que esta propiedad, no evidencia la estructura molecular de los ligantes, sólo es un criterio de diferenciación entre un ligante y otro, tomando en cuenta que los nueve ligantes son compuestos nuevos para la química y no hay datos reportados al respecto.

Los respectivos nueve complejos de cobre (II), no presentan punto de fusión o descomposición (al menos no medibles en un aparato Fisher-Johns) que permita diferenciarlos entre sí, a excepción del complejo BisN(1-adamantan)-salicilaldiminato de cobre (II), que descompone a 215-216 grados centígrados, por lo que no es posible obtener espectros de masas de estos complejos. El color tampoco ayuda en forma evidente para diferenciarlos entre sí, la mayoría son de color café obscuro, solo los complejos BisN(1-adamantan)-salicilaldiminato de cobre (II) es rojo-vino y el complejo BisN(1-adamantan)-2-oxi-3-naftaldiminato de cobre (II) de color verde, pueden diferenciarse en estos casos.

2.- Espectroscopia de infrarrojo.

Para el análisis de los espectros de infrarrojo, se discutirá detalladamente, primero el espectro del ligante 1 o ISO-1 o N(1-adamantan)-2-hidroxi-3-naftaldimina y posteriormente el espectro de su respectivo complejo de cobre (II), Cu(I-H)₂ o I/Cu o BisN(1-adamantan)-2-oxi-3-naftaldiminato de cobre (II). La discusión de los demás espectros de IR de los restantes ligantes y complejos, se hace en función de las tablas 5 y 6 respectivamente, ya que éstos son muy similares a los que se detallan.

Con respecto al infrarrojo del ligante 1 (espectro No.1), se puede observar la presencia de la banda del grupo azometino (ν C-N) o bien, una combinación de grupo olefina con carbonilo (ν C=C, ν C=O), en 1625 cm⁻¹, lo que indica que en la reacción entre el aldehído y la amina, se obtuvo el compuesto esperado

(ver tabla 5). Aparecen bandas correspondientes a los enlaces C-H aromático, tanto longitudinales a 3100 cm^{-1} , como de flexión en 750 y 870 cm^{-1} , estos últimos correspondientes a las "huellas digitales" del aldehído, que confirma la contribución de este en el compuesto. Las bandas de los enlaces C-H alifático que provienen de la amina aparecen en 2900 y 2860 cm^{-1} , lo que confirma la contribución de ésta en el ligante. La banda de grupo oxhidrilo (-OH), no es posible apreciarla claramente, pues a pesar de que el compuesto se obtiene en pastilla de KBr, y además de que estas se conservan en una estufa, aparentemente, no es posible evitar la humedad, por lo que en la región donde aparece la banda correspondiente (3500 a 3300 cm^{-1}), se observa una señal muy ancha que podría corresponder a dicho grupo, para corroborar lo anterior se determinó el espectro de infrarrojo de los ligante en suspensión de hexacloro-1,3-butadieno, observándose así la ausencia de la banda correspondiente, lo cual sugiere que los ligantes 1-9 se encuentran en el estado sólido en la forma tautomérica ceto-amina.

Se puede observar que en el espectro del ligante 1, aparecen bandas características del aldehído (C-H aromático, tanto longitudinal como de flexión), bandas características de la amina (C-H alifático) y la banda del grupo azometino o combinación de los grupos olefina y carbonilo que indican la condensación del grupo aldehído con la amina.

De una manera similar, en los demás ligantes (ver tabla 5), se observan bandas correspondientes a las vibraciones de flexión C-H aromático (entre 730 y 890 cm^{-1}) que provienen del aldehído, la banda del grupo azometino o la combinación C-C, C-O (alrededor de 1625 cm^{-1}), que indica la condensación del aldehído y la amina, así como bandas de vibraciones longitudinales C-H alifáticas provenientes del grupo adamantilo (alrededor de 2900 y 2800 cm^{-1}) y finalmente la banda de vibración longitudinal (estrechamiento) del enlace C-H aromático (entre 3000 y 3100 cm^{-1}) proveniente del aldehído⁴².

Para el complejo de cobre(II) correspondiente al ligante 1, I/Cu o Cu(I - H)₂ (espectro No. 10), la banda correspondiente al grupo azometino está situada ahora en 1609 cm^{-1} (ver tabla 6), el anterior cambio de localización de esta señal es una característica de estos compuestos, que permite asegurar que el ligante se encuentra coordinado⁴³⁻⁴⁵.

Las bandas correspondientes a los enlaces C-H aromático (vibraciones de flexión) varían muy poco su posición de 870 y 750 cm^{-1} en el ligante (ver tabla 5) a 863.44 y 745.47 cm^{-1} en el complejo (ver tabla 6). Las bandas de los enlaces C-H alifático aparecen en 2907 y 2849 cm^{-1} , la banda de los enlaces C-H aromático (estrechamiento) se localiza en 3010 cm^{-1} .

De esta manera como era de esperarse, en el complejo, aparecen las mismas bandas que en los espectros de los ligantes correspondientes, debido a que no se está modificando de gran manera la estructura molecular del ligante; sólo debería esperarse la desaparición de la banda del grupo oxhidrilo en los complejos, ya que el oxígeno forma enlace con el átomo de cobre. La característica fundamental que permite diferenciar el complejo del ligante, es la localización de la banda del grupo azometino, que se recorre a número de onda ligeramente menor, cuando se encuentra coordinado con el cobre.

De forma análoga, como se observa en la tabla 6, los demás complejos presentan bandas de enlaces aromáticos tanto de vibraciones de estrechamiento como de flexión (a excepción de los complejos Cu(III - H)_2 y Cu(IV - H)_2 que no presentan en sus respectivos espectros de I.R., la banda de enlaces C-H aromático de estrechamiento, pero sí las de flexión, que por ser "huellas digitales" del aldehído, permiten asegurar que este está presente en el compuesto), así como las bandas de enlaces C-H alifático y finalmente, la banda del grupo azometino, recorrida a número de onda menor con respecto a su localización en los ligantes.

3.- Espectrometría de masas.

Los datos obtenidos de los espectros de masas para los ligantes, determinan el peso molecular de las estructuras propuestas en la figura 4.

Los ligantes 1, 2, 4 y 5, son isómeros (ver figura 4), su fórmula condensada es $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}$, a lo que corresponde un peso molecular de 305 u.m.a., en la tabla 7, se observan los iones moleculares (peso molecular) obtenidos de los respectivos espectros de masas.

Los ligantes 3 y 6 son isómeros (ver figura 4) y a diferencia de los anteriores tienen un metileno de más en su estructura por lo que su fórmula condensada es $C_{22}H_{25}NO$ y su peso molecular es 14 u.m.a., mayor que los anteriores, este es 319, en la tabla 7, se observa que está presente su ion molecular en los espectros.

Finalmente los ligantes 7 y 8, son isómeros (ver figura 4), su fórmula condensada es $C_{17}H_{21}NO$ a lo que corresponde un peso molecular de 255 u.m.a., el ligante 9, a diferencia de los ligantes 7 y 8, tiene un metileno de más en su estructura, por lo que su peso molecular es 14 u.m.a., mayor que los anteriores, este es de 269 u.m.a.

En la tabla 7, puede observarse que en los respectivos espectros de masas, aparecen los iones moleculares de los ligantes obtenidos, y sólo en los ligantes 4, 7 y 9; los picos base no corresponden a los iones moleculares, lo que implica que estos ligantes se fragmentan más fácilmente, pero aún así aparecen en los espectros de masas sus iones moleculares.

4.- Resonancia magnética nuclear.

A continuación se analizarán detalladamente los espectros de R.M.N., para la serie de ligantes 4, 5 y 6, en los cuales el aldehído (2-hidroxi-1-naftaldehído) es el mismo y la amina es diferente para cada caso.

La interpretación de los demás ligantes se puede inferir a partir de los que se detallan y sólo en aquellos casos en los que no se sigan los mismos lineamientos descritos, se explicará el caso particular.

En la Figura 7, aparecen los ligantes 4, 5 y 6, asignándoles letras minúsculas a los protones para diferenciarlos entre sí. La asignación con letras minúsculas, para los protones de los ligantes, se hizo en función de las asignaciones mostradas en la colección Sadtler R.M.N. Spectrum, para el 2-hidroxi-1-naftaldehído⁴⁶, 1-adamantanamina⁴⁷, clorhidrato de 2-adamantanamina⁴⁸ y 1-adamantanmetilamina⁴⁹, de forma similar, la

localización de las señales de los protones fueron obtenidas de las mismas citas.

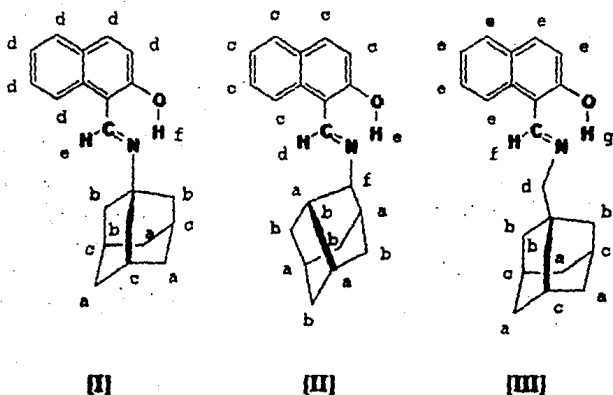


Figura 7.

Ligante 4 [I], Ligante 5 [II] y Ligante 6 [III].

En la Tabla 14 aparece la asignación de protones (con respecto a la figura 7) y su localización en p.p.m. para el ligante 4, así como los de la 1-adamantanamina y 2-hidroxi-1-naftaldehído.

Tabla 14.

Asignación para los desplazamientos químicos de los protones del ligante 4, 1-adamantanamina, y 2-hidroxi-1-naftaldehído, en p.p.m., con respecto al T.M.S.

TIPO DE PROTON	Ligante 4	1-Adamantanamina	2-hidroxi- -1-naftaldehído
Protones a	1.75	1.81	---
Protones b	2.00	2.07	---
Protones c	2.20	2.29	---
Protones d	6.8 a 7.8	---	7.09 a 8.20
Protón e	8.70	---	10.69
Protón f	11.40	---	13.20

Como era de esperarse, en el ligante 4, aparecen señales de protones tanto de la amina como del aldehído. La señal que manifiesta el NH_2 de la amina, no se localiza en el espectro del ligante, al formarse la imina, sus protones se intercambian por un doble enlace con el carbono carbonílico del aldehído.

Las principales señales que aparecen en el ligante 4, son las siguientes (ver tabla 14) :

Los protones a (alifáticos) provienen de la 1-adamantanamina, son protones unidos a los carbonos secundarios, más alejados del nitrógeno, se localizan en el espectro del ligante 4 a 1.75 p.p.m. y en la amina en 1.81 p.p.m. Los

protones **b** (alifáticos) se localizan en el ligante 4 a 2.00 p.p.m. y en la amina a 2.07 p.p.m., estos protones se encuentran unidos a carbonos secundarios más cercanos al nitrógeno. Los protones **c** (alifáticos), se localizan en el ligante 4 a 2.20 p.p.m. y en la amina a 2.29 p.p.m., estos protones están unidos a carbonos terciarios en la estructura del adamantano. En realidad estos protones no se ven muy afectados por la formación de la base de Schiff, con respecto a su localización en la 1-adamantanamina.

Los protones **d** (aromáticos) provienen del 2-hidroxi-1-naftaldehído, en realidad no están representados, como un intervalo de señales en el espectro de R.M.N., del aldehído ⁴⁶, a cada uno de los protones **d**, le corresponde una señal dentro del conjunto de señales, pero la asignación no es muy evidente. No siempre las señales más afiladas o grandes corresponden a un protón específico, en ocasiones, señales muy pequeñas son las que corresponden a un determinado protón, por lo que a continuación sólo se menciona que en el intervalo de 6.80 a 7.80 p.p.m., aparece una serie de señales que corresponden a los protones aromáticos del ligante y que éstos provienen del aldehído, sin asignar con precisión, que señal corresponde a cual protón dentro de los anillos naftalénicos.

El protón **e**, se localiza en el ligante 4 a 8.70 p.p.m., este protón está unido al carbono del grupo azometino y equivale al protón unido al carbono del carbonilo del aldehído, que se localiza a 10.69 p.p.m. (en off-set), el desplazamiento de este protón a campos altos (valores menores de p.p.m.) se debe principalmente a que se encuentra más protegido en el ligante, por el átomo de carbono, que se encuentra unido por un doble enlace a nitrógeno, que es menos electronegativo que el oxígeno, que se encuentra en el aldehído.

El protón **f** (o grupo oxhidrilo), se localiza en el espectro del ligante 4 a 11.4 p.p.m. (en off-set), y en el aldehído a 13.20 p.p.m. (en off-set), este desplazamiento a campos altos se debe a una desprotección de este protón, pues en el aldehído forma puente de hidrógeno con el oxígeno del carbonilo, mientras que en el ligante, forma puente de hidrógeno con el átomo de nitrógeno del azometino, que es menos electronegativo para la asignación de esta señal, era de esperarse que se intercambiara por deuterio con agua

pesada, debido a que el protón del grupo oxhidrilo, es ionizable y por lo tanto, esta señal no aparece al utilizar D_2O en el espectro.

De forma similar, en los ligantes 1 y 7, tienen como característica común, la amina de la cual provienen (1-adamantanamina) y varía el aldehído (para el ligante 1 el aldehído utilizado es 2-hidroxi-3-naftaldehído y para el ligante 7 el aldehído utilizado es salicilaldehído), por lo que sus respectivos espectros de R.M.N. , muestran tres señales correspondientes a los protones alifáticos, la de menor valor en p.p.m. corresponde a los protones a, la de valor intermedio a protones b y la de valor más alto a protones c, una región de señales entre 6.70 y 7.85 p.p.m., corresponde a protones d (protones aromáticos), como contribución del aldehído a la estructura del ligante, una señal en 8.45 p.p.m. en el ligante 7, corresponde al protón unido al carbono del grupo azometino (protón e).

En estos dos casos particulares, el protón del grupo oxhidrilo, se localiza dentro de la región de los protones d (protones aromáticos) en 7.25 p.p.m., en el ligante 7. La señal de estos protones desaparece con agua pesada, debido al intercambio del protón del oxhidrilo (protón f) por deuterio.

En la tabla 15, se encuentran las asignaciones de los protones (con respecto a la figura 7) y su localización en p.p.m., para el ligante 6, 1-adamantanmetilamina y 2-hidroxi-1-naftaldehído.

Los protones a, son alifáticos, se encuentran unidos a carbonos secundarios más alejados del átomo de carbono 1 de la estructura del adamantano (este carbono es el que contiene al metileno), se localizan en el ligante 6, a 1.6 p.p.m., en la amina original se localiza en 1.48 p.p.m.. Los protones b, son alifáticos y se encuentran unidos a carbonos secundarios más cercanos al átomo de carbono 1 del adamantano, en la imina se localizan a 1.7 p.p.m., y en la amina a 1.71 p.p.m.. Los protones c, son alifáticos, en el ligante 6 se localizan en 2.0 p.p.m., y en la amina a 1.97 p.p.m., estos protones están unidos a carbonos terciarios en la estructura del adamantano. El desplazamiento de estos protones no se ve muy afectado (del orden de 0.2 p.p.m.) entre la amina y el ligante posiblemente porque no intervienen directamente en la condensación de la amina y el aldehído.

Tabla 15.

Asignación para los desplazamientos químicos de los protones del ligante 6, 1-adamantanmetilamina (amina) y 2-hidroxil-1-naftaldehído en p.p.m. respecto al T.M.S.

TIPO de PROTON	Ligante 6	Amina	Aldehído
Protones a	1.6	1.48	---
Protones b	1.7	1.71	---
Protones c	2.0	1.97	---
Protones d	3.2	2.31	---
Protones e	6.8 a 7.85	---	7.09 a 8.2
Protón f	8.5	---	10.69
Proton g	11.3	---	13.20

Los protones d, son alifáticos, pertenecen al carbono metilénico unido a la imina y se encuentran en 3.2 p.p.m., y en la amina en 2.31 p.p.m., este apreciable desplazamiento a campos altos (valores menores de p.p.m.) puede ser debido a que en el ligante el nitrógeno se une con doble enlace al carbono, mientras que en la amina no, encontrándose estos protones menos protegidos en el ligante.

Los protones e, son aromáticos, se encuentran unidos a los carbonos naftalénicos en el espectro de R.M.N., del ligante se localizan en un multiplete entre 6.8 y 7.85 p.p.m., y en el aldehído entre 7.09 y 8.2 p.p.m.

El protón f, se encuentra unido al grupo azometino, en la imina se localiza en 8.5 p.p.m.; en el aldehído corresponde al protón unido al carbonilo

localizándose en 10.69 p.p.m., el desplazamiento es similar al observado en los ligantes 4 y 5.

El protón g, al grupo oxhidrilo, se localiza en la imina a 11.3 p.p.m. (en off-set) y en el aldehído en 13.2 p.p.m. (en off-set), este protón es desplazado con facilidad por deuterio con agua pesada (ver espectro de R.M.N. del ligante 6 en la sección de espectros).

De forma análoga los ligantes 3 y 9 presentan señales correspondientes a los protones a,b,c,d,e,f y g. En la tabla 8, puede observarse el valor de sus desplazamientos en p.p.m. con respecto al TMS.

En la tabla 16, aparece la asignación (con respecto a la figura 7) y su localización en p.p.m., para el ligante 5, así como los de 2-adamantanamina y 2-hidroxi-1-naftaldehído en p.p.m. con respecto a TMS.

Tabla 16.

Asignación para los desplazamientos químicos, de los protones del ligante 5, 2-adamantanamina y 2-hidroxi-1-naftaldehído, en p.p.m., con respecto a T.M.S.

TIPO DE PROTON	Ligante	2-Adamantanamina	2-Hidroxi -1-naftaldehído
Protones a	1.95	1.88	---
Protones b	2.15	2.09	---
Protones c	6.8 a 7.9	---	7.09 a 8.2
Protón d	8.75	---	10.69
Protón e	10.90	---	13.20
Protón f	3.80	3.57	---

Los protones **b**, son protones alifáticos unidos a carbonos terciarios en la estructura del adamantano, se desplazan un poco en el ligante 5 a 1.95 p.p.m. con respecto a la amina, donde se localizan a 2.09 p.p.m. Los protones **a**, son protones alifáticos unidos a carbonos secundarios, en la estructura del adamantano, se localizan en el ligante 5 a 1.95 p.p.m., y en la amina a 1.88 p.p.m. El protón **f**, base de la amina en el ligante se encuentra en 3.8 p.p.m., mientras que en la amina está en 3.57 p.p.m.

Estos protones se ven poco afectados en su localización en el ligante con respecto a la amina (del orden de 0.5 p.p.m. aproximadamente), debido a que no intervienen directamente en la condensación del aldehído y la amina.

El multiplete que se localiza entre 6.8 y 7.9 p.p.m. en el ligante 5, corresponde a protones **c**, de carácter aromático que están unidos a los átomos de carbono naftalénicos, este aparece en el 2-hidroxi-1-naftaldehído entre 7.09 y 8.2 p.p.m.

El protón **d**, se localiza en el ligante 5 a 8.75 p.p.m. y corresponde al protón unido al carbón que forma la imina, mientras que en el aldehído se localiza a 10.69 p.p.m., este desplazamiento a campos altos (valores menores de p.p.m.) se debe a que éste se encuentra más protegido en el ligante, por el átomo de carbono ya que el nitrógeno en la imina es menos electronegativo que el oxígeno, que se encuentra en el aldehído.

El protón **e**, forma parte del grupo oxhidrilo del ligante 5 donde se localiza en 10.9 p.p.m., mientras que en el aldehído original se encuentra en 13.20 p.p.m. (en off-set) este desplazamiento es similar al discutido en el ligante 4, la señal desaparece con agua pesada, debido a que éste se intercambia fácilmente por deuterio (ver espectro de R.M.N. del ligante 5 en la sección de espectros).

De forma análoga, los ligantes 2 y 8, presentan el mismo número de señales que el ligante 5, éstas corresponden a protones **a, b, c, d e y f**, en la tabla 8 puede observarse el valor de sus desplazamientos en p.p.m. con respecto al TMS.

5.- Conductividad Molar.

Se sabe que en N,N'-dimetilformamida los electrolitos 1:1 presentan un valor de conductividad molar entre 65 y $90 \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, los 2:1 entre 130 y $170 \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, los 3:1 entre 200 y $400 \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ y los 4:1 alrededor de $300 \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 41.

Al comparar los resultados obtenidos con lo anterior se puede concluir que los complejos de cobre (II) que integran esta tesis, no tienen carácter iónico. Al observar las estructuras propuestas para los complejos (Figura 5), se observa que no hay grupos ionizables que permitan diferenciar al complejo en cation (es) y anion (es), por lo que era de esperarse que la conductividad molar, fuera cercana a la nulidad.

6.- Espectroscopía UV-Visible.

El espectro UV-Visible, se determinó de $50\ 000$ a $11\ 111 \text{ cm}^{-1}$. Los complejos en general, muestran sólo bandas de transferencia de carga (metal-ligante o ligante-metal) o bien de las llamadas intraligante, sin embargo en el caso del complejo Cu(VII-H)_2 , es posible observar una banda bien definida a $13\ 158 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 1088$), que se puede relacionar con una transición en la cual está involucrado el metal, de manera similar, en los complejos Cu(I-H)_2 a $21\ 739 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 2\ 042$), Cu(IV-H)_2 a $20\ 833 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 611$), Cu(VIII-H)_2 a $15\ 385 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 1559$) y Cu(IX-H)_2 a $15\ 949 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 889$), está presente un hombro que correspondería a una transición análoga a la observada para Cu(VII-H)_2 .

Se ha descrito que los complejos de simetría cuadrada presentan de una a tres bandas, en las que está involucrado el cobre(II), en el intervalo $14\ 000$ - $16\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 50,51 (es importante recordar que estas absorciones están asociadas a transiciones con coeficientes de extinción molar del orden de 10 - 2000), también está descrito que los compuestos tetraédricos de cobre(II) deben presentar una banda entre $8\ 000$ y $13\ 000 \text{ cm}^{-1}$, sin embargo, hay muchos compuestos de coordinación de cobre (II), con geometrías intermedias, de tal manera que no es fácil hacer asignaciones, para proponer estructuras, utilizando únicamente la espectroscopía UV-Visible.

Debido a la posición y el coeficiente de extinción molar de las bandas de menor número de onda, sólo nos es posible sugerir que los complejos presentan una geometría cuadrada distorsionada alrededor del ion metálico.

7.- Momento magnético.

Los valores del momento magnético en compuestos de simetría cuadrada de cobre (II), están en el intervalo 1.83-1.86 magnetones de Bohr, mientras que los valores para compuestos con geometrías pseudotetraédricas alrededor del cobre (II), están entre 1.89 y 1.92 magnetones de Bohr³¹.

Si consideramos que a mayor distorsión, la magnitud del momento magnético es mayor, de los datos de la tabla 11, podemos proponer que los complejos con mayor momento magnético se acercarán más a una geometría pseudotetraédrica o sea, los derivados que contienen el radical 1-adamantilo, Cu(I-H)_2 , Cu(IV-H)_2 y Cu(VII-H)_2 , con valores de 1.87, 1.98 y 1.87 Magnetones de Bohr, respectivamente.

8.- Difracción de Rayos-X.

Se ha descrito que, las Bases de Schiff derivadas de 2-hidroxi-1-naftaldehídos u homólogos de éste, en solución frecuentemente las podemos encontrar en un equilibrio tautomérico fenol-imina - ceto-amina³², estando el equilibrio desplazado a la forma ceto-amina. La estructura molecular del ligante 5, obtenida por difracción de rayos-X presentada en la figura 6, muestra que en el estado cristalino el ligante se encuentra en la forma tautomérica ceto-amina. Es de hacer notar que hay pocos estudios en estado sólido (por rayos-X) sobre la estructura de cualquiera de los dos tautómeros de este tipo de compuestos.

Las distancias N-H y O-H son 0.905 y 1.763 Å respectivamente, mientras que, la distancia del enlace C(2)-O(1) (1.286 Å) es similar a los valores informados para enlaces conjugados C=O. En el enlace C(11)-N(1) se observa un valor de 1.294 Å, el cual se encuentra en el intervalo observado para

compuestos con uniones C-N no conjugadas⁵³. El enlace C(1)-C(2) (1.431 Å) sigue la tendencia de los demás enlaces C-C del naftaleno. Todos las uniones del grupo adamantano presentan distancias en los intervalos normales.

Lo anterior se confirma ya que por R.M.N., hemos observado que los ligantes 1-9, en solución presentan protones que se intercambian con agua deuterada y específicamente en el caso de el ligante 5 (Espectro No. 32), la integración para el protón del grupo -OH, es un poco menor a la integral para el protón en C₁₁ (Figura 6) o sea el protón d (Figura 7). Además una pequeña señal en 2.65 p.p.m. (en esta region se localizan las señales de protones unidos a nitrógeno), desaparece con agua deuterada, lo cual es logico, debido al intercambio de este protón por deuterio.

X.- CONCLUSIONES.

Los ligantes fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo, espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear, los resultados obtenidos dan evidencia clara de que las estructuras propuestas (en estado sólido como el isómero ceto-amina y en solución un equilibrio entre ceto-amina y enol-imina) fueron las obtenidas.

Los nueve ligantes son compuestos nuevos para la química, presentando carácter bidentado en la formación de quelatos.

Los respectivos nueve complejos de cobre (II), son nuevos también para la química, se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo, conductividad molar, momento magnético, y espectro electrónico (UV-Visible), los resultados obtenidos dan evidencia de la estructura propuesta. La geometría alrededor del metal es cuadrada distorsionada hacia una simetría tetraédrica, dicha distorsión aumenta al aumentar el grado de sustitución en la amina, o sea : 1-adamantanamina > 2-adamantanamina > 1-adamantanmetilamina.

Los ligantes pueden purificarse por recristalización en una mezcla diclorometano-metanol-etanol, no así los complejos que se descomponen lentamente en disolventes protónicos, requiriendo cantidades apreciables de diclorometano para su recristalización.

El método de síntesis directa, es el apropiado para obtener estos complejos, obteniendo previamente los ligantes.

El cambio en la energía de resonancia, al utilizar diferentes aldehídos, solo se observa en la serie de complejos Cu(I-H)_2 , Cu(IV-H)_2 y Cu(VII-H)_2 , en los cuales, la amina de la cual provienen es la misma (1-adamantanamina) y los aldehídos son diferentes, los colores que presentan son : café, café rojizo y rojo vino, respectivamente, mientras que en los demás complejos y ligantes este efecto no es claro.

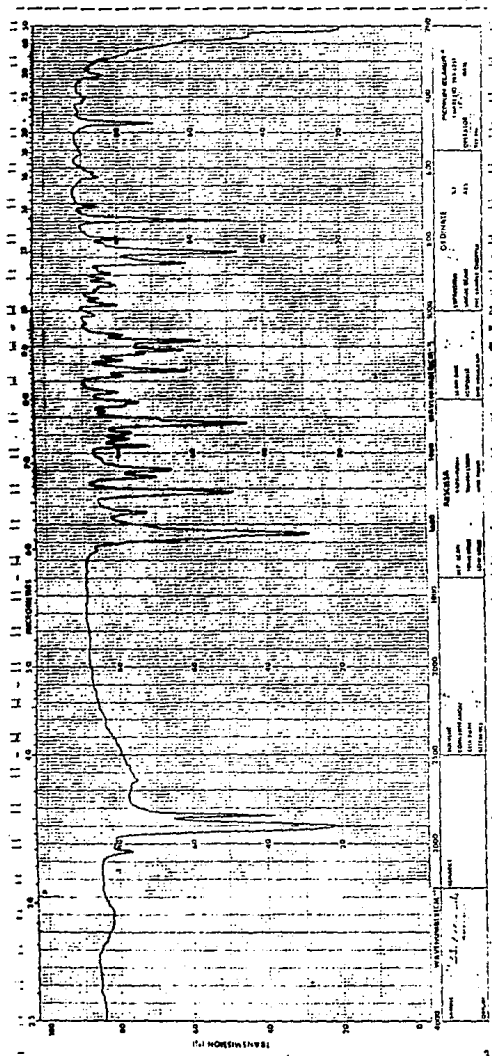
Todos los procedimientos se efectuaron por triplicado, para asegurar la reproducibilidad de las reacciones, con sus resultados.

XI.- SECCION DE ESPECTROS.

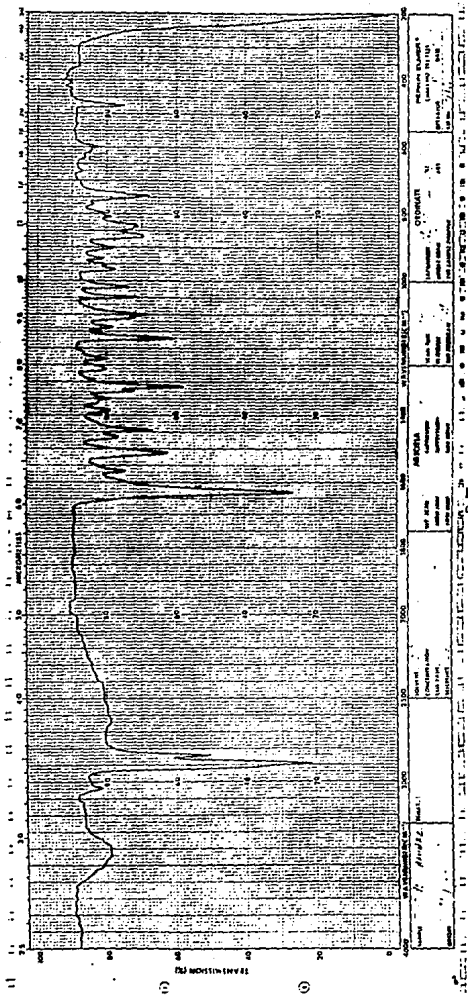
A continuación se enlistan en orden, los espectros de infrarrojo, masas y resonancia magnética nuclear, de los compuestos obtenidos.

- Espectro No. 1.- Infrarrojo de ISO-I.
- Espectro No. 2.- Infrarrojo de ISO-2
- Espectro No. 3.- Infrarrojo de Comp.-III.
- Espectro No. 4.- Infrarrojo de 1-Ada.
- Espectro No. 5.- Infrarrojo de 2-Ada.
- Espectro No. 6.- Infrarrojo de 3-Ada.
- Espectro No. 7.- Infrarrojo de 1-Sal.
- Espectro No. 8.- Infrarrojo de 2-Sal.
- Espectro No. 9.- Infrarrojo de 3-Sal.
- Espectro No. 10.- Infrarrojo de I/Cu.
- Espectro No. 11.- Infrarrojo de II/Cu.
- Espectro No. 12.- Infrarrojo de III/Cu.
- Espectro No. 13.- Infrarrojo de 1-Ada-Cu.
- Espectro No. 14.- Infrarrojo de 2-Ada-Cu.
- Espectro No. 15.- Infrarrojo de 3-Ada-Cu.
- Espectro No. 16.- Infrarrojo de 1-Sal-Cu.
- Espectro No. 17.- Infrarrojo de 2-Sal-Cu.
- Espectro No. 18.- Infrarrojo de 3-Sal-Cu.
- Espectro No. 19.- Masas de ISO-I.
- Espectro No. 20.- Masas de ISO-II.
- Espectro No. 21.- Masas de Comp.-III.
- Espectro No. 22.- Masas de 1-Ada.
- Espectro No. 23.- Masas de 2-Ada.
- Espectro No. 24.- Masas de 3-Ada.
- Espectro No. 25.- Masas de 1-Sal.
- Espectro No. 26.- Masas de 2-Sal.
- Espectro No. 27.- Masas de 3-Sal.
- Espectro No. 28.- Resonancia Magnética Nuclear de ISO-I.
- Espectro No. 29.- Resonancia Magnética Nuclear de ISO-II.
- Espectro No. 30.- Resonancia Magnética Nuclear de Comp.-III.

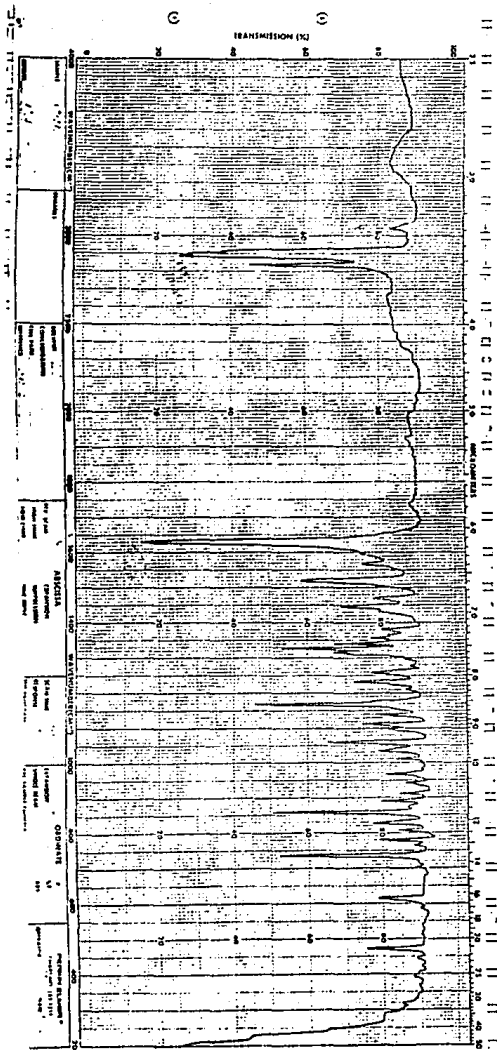
- Espectro No. 31.- Resonancia Magnética Nuclear de 1-Ada.
Espectro No. 32.- Resonancia Magnética Nuclear de 2-Ada.
Espectro No. 33.- Resonancia Magnética Nuclear de 3-Ada.
Espectro No. 34.- Resonancia Magnética Nuclear de 1-Sal.
Espectro No. 35.- Resonancia Magnética Nuclear de 2-Sal.
Espectro No. 36.- Resonancia Magnética Nuclear de 3-Sal.
Espectro No. 37.- UV-Visible de 1-Sal-Cu, o sea : $\text{Cu}(\text{VII-H})_2$.



Espectro No. 1.- Infrarrojo de ISO-I

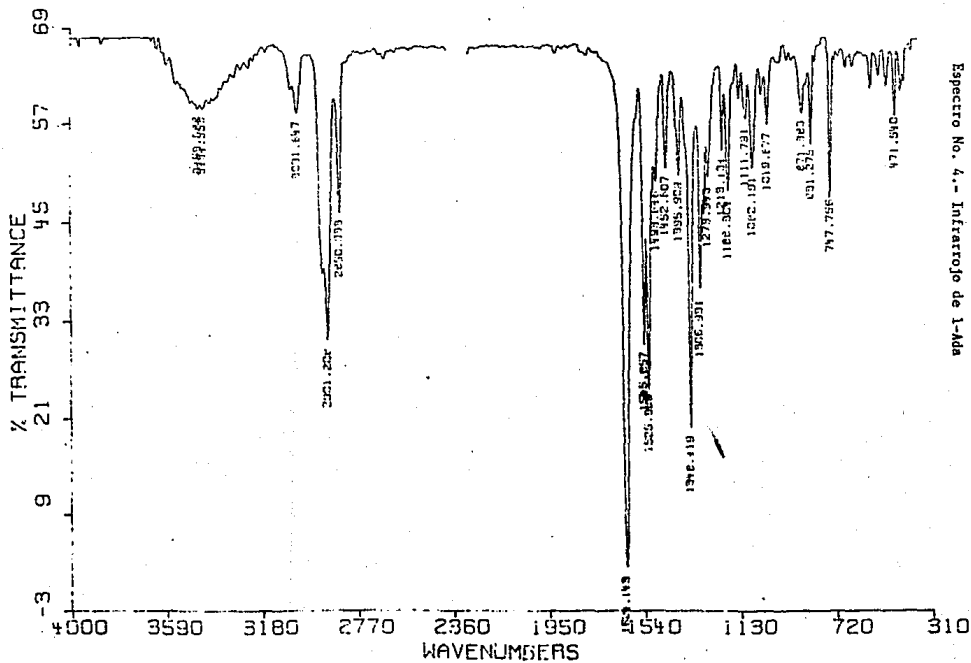


Espectro No. 2.- Infrarrojo de ISO-II

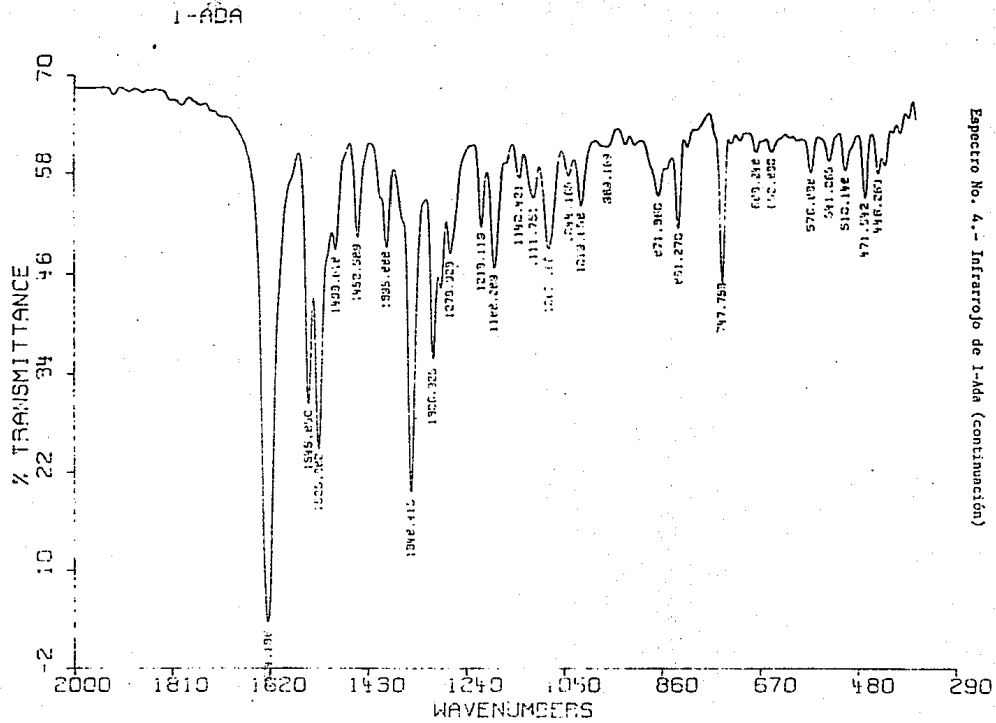


Espectro No. 3.- Infrarrojo
de comp-III

DR. J.M. FDEZ 1-ADA PAST. /KBR 25/JUNIO/86 R.VILLENA

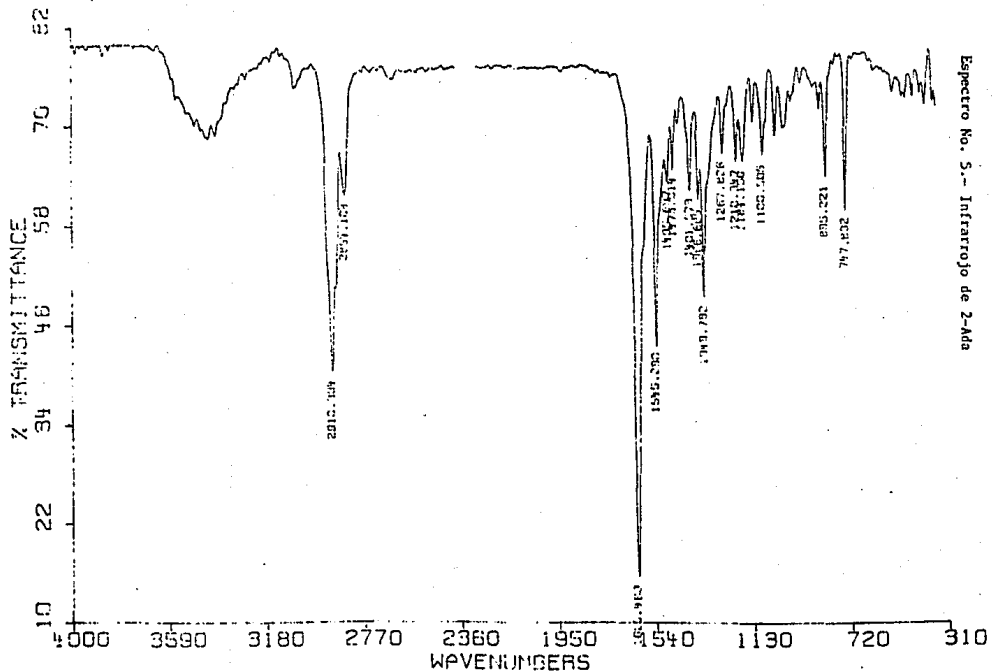


Espectro No. 4.- Infrarrojo de 1-Ada

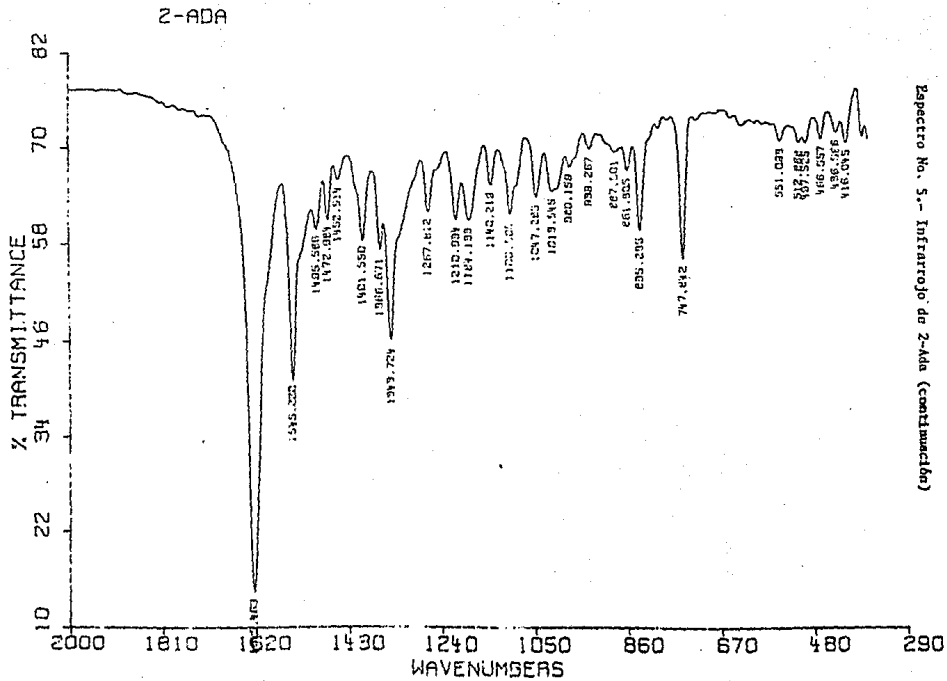


Espectro No. 4.- Infrarrojo de 1-Ada (continuación)

DR. JM. FDEZ. 2-ADA FASII. KBR 25/JUNIO R.VILLENA

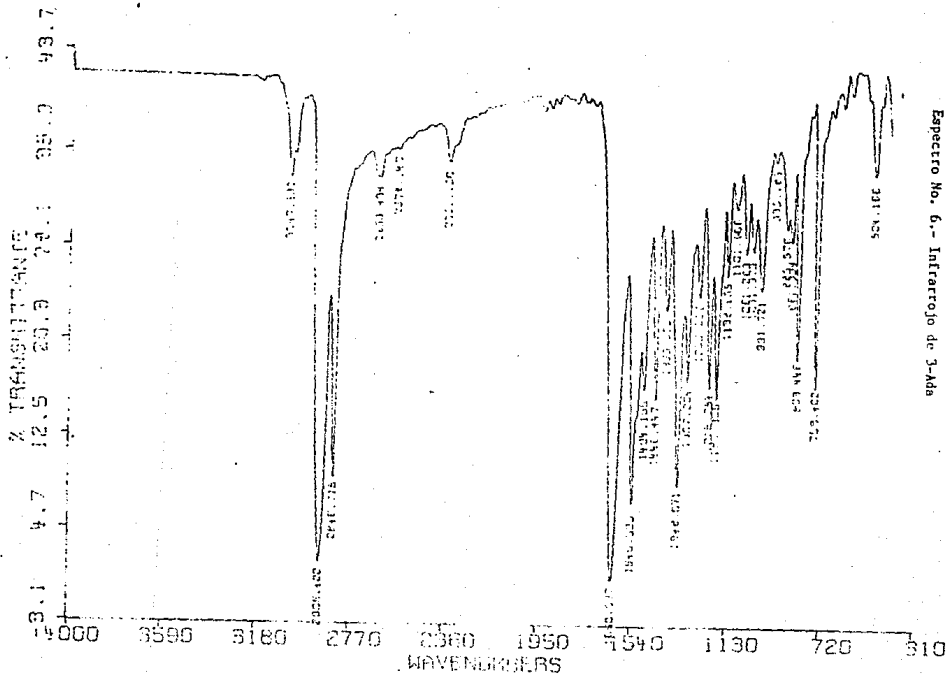


Espectro No. 5.- Infrarrojo de 2-Ada



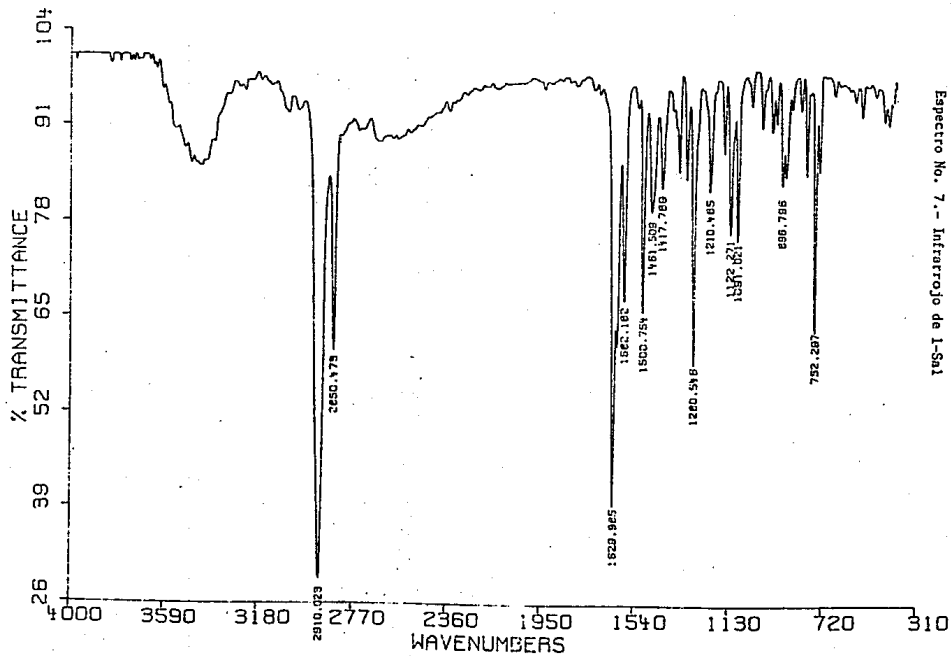
Espectro No. 5.- Infrarrojo de Z-Ada (continuación)

DR. JM. FDEZ 3-ACA FAST./K68 10/JUL10/86 R.VILLENA



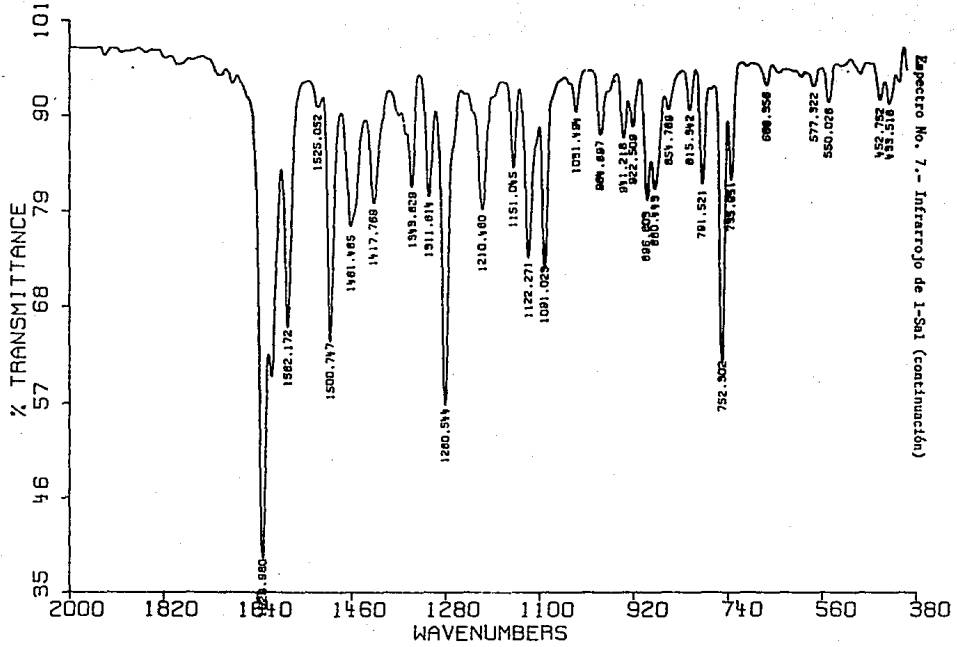
Espectro No. 6.- Infrarrojo de 3-Ada

DR. J.M. FDEZ 1-SAL PAST./KBR 5/AGOSTO/86 RVI



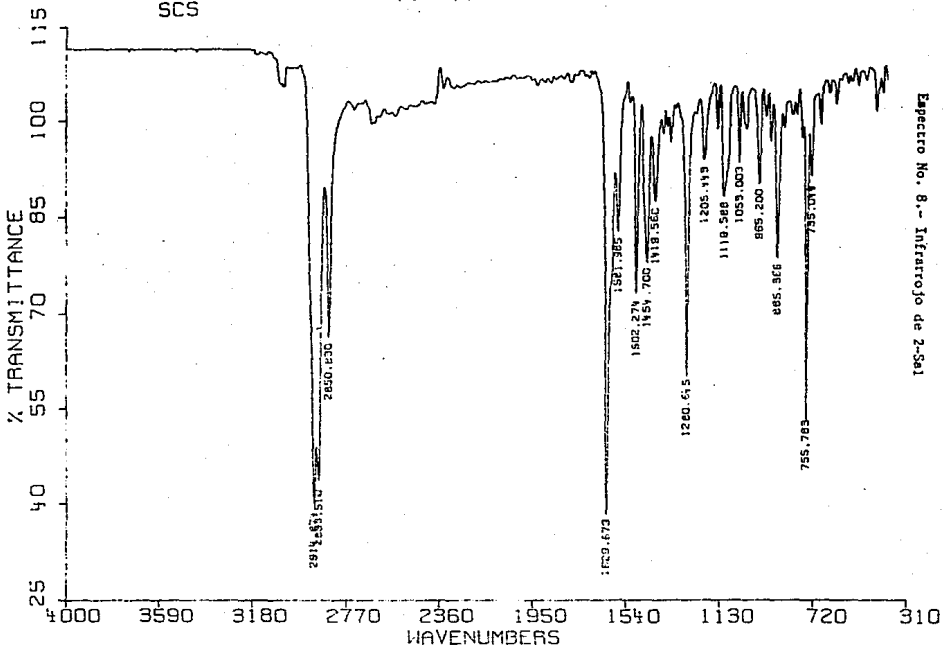
Espectro No. 7.- Infrarrojo de 1-Sal

1-SAL



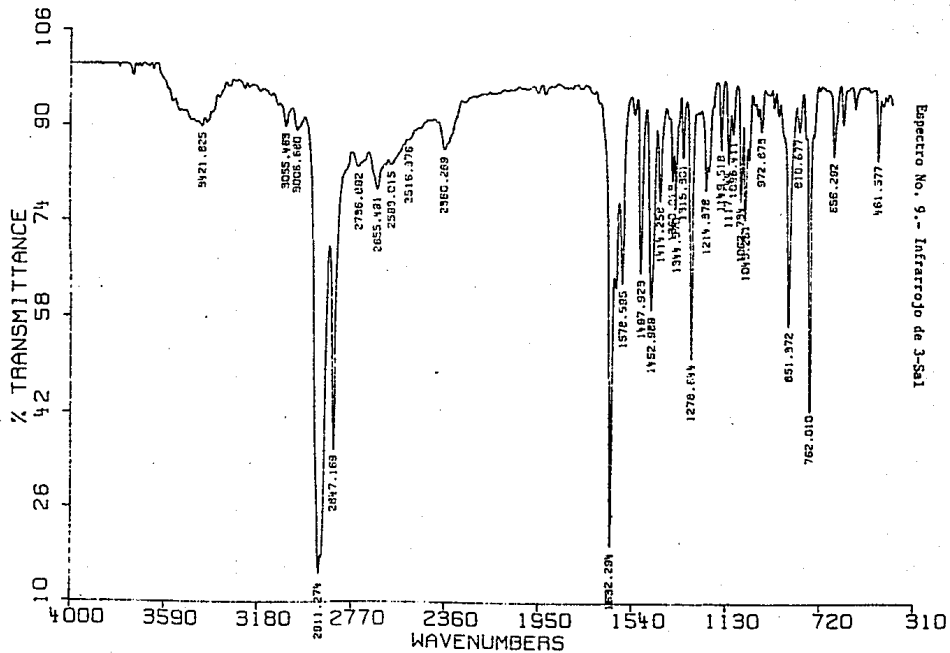
Espectro No. 7.- Infrarrojo de 1-Sal (continuación)

DR. J.M.FDEZ. 2-SAL PAST./KBR 5/8/86 TORRES
SCS



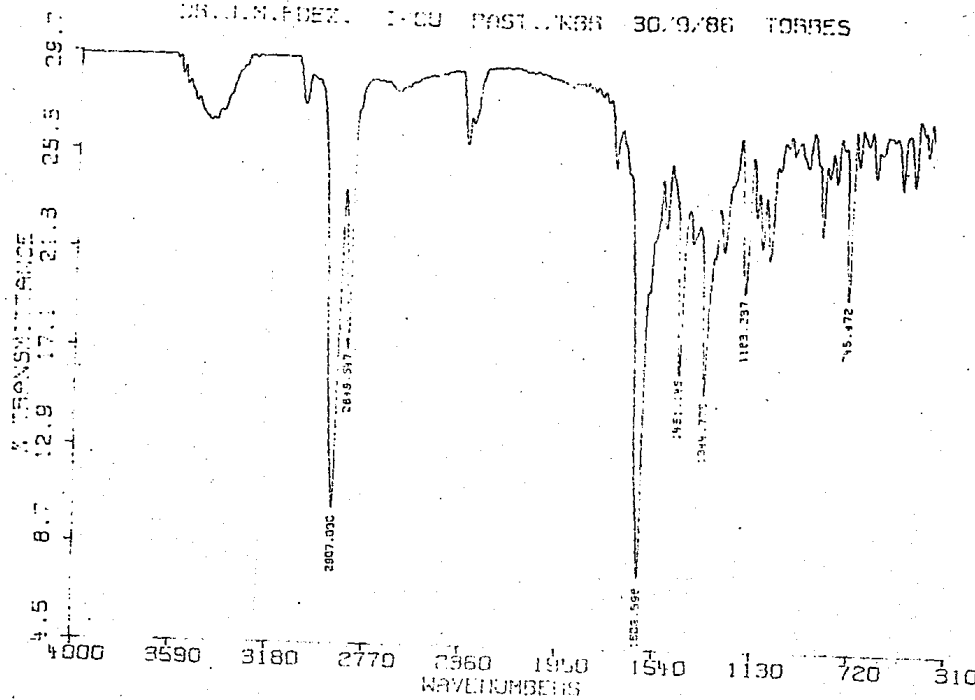
Espectro No. 8.- Infrarrojo de 2-Sal

DR. J.M. FDEZ 3-SAL PAST. /KBR 5/AGOSTO/86 RVI



Espectro No. 9.- Infrarrojo de 3-Sal

DR. J. N. Fdez. I-CU PAST. NOR 30.9/86 TORRES



Espectro No. 10.- Infrarrojo de I/Cu

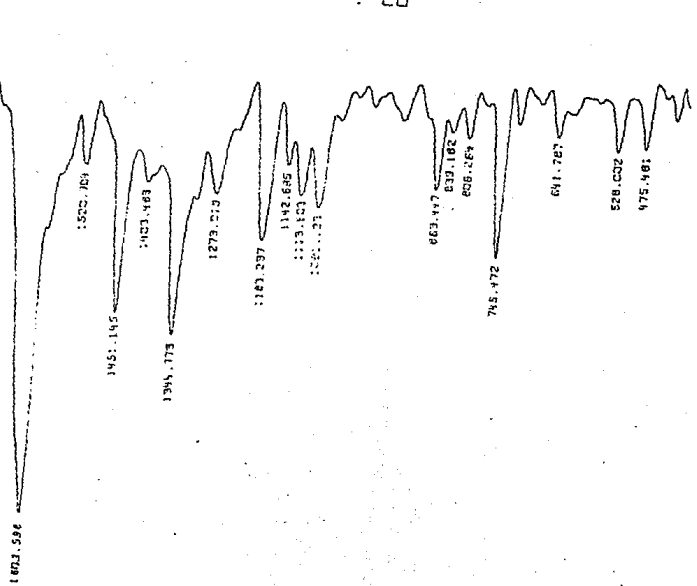
PERCENT TRANSMITTANCE

3.5	7.7	11.9	16.1	20.3	24.5	28.7
-----	-----	------	------	------	------	------

WAVENUMBERS

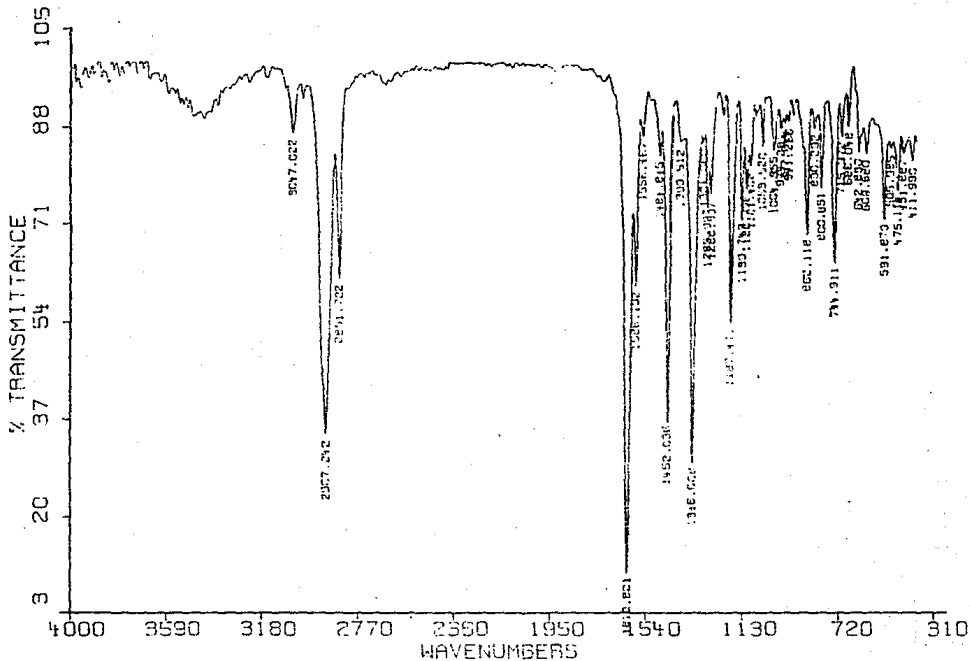
2000	1820	1640	1460	1280	1100	920	740	560	380
------	------	------	------	------	------	-----	-----	-----	-----

DR. J. M. Fdez. :--CU



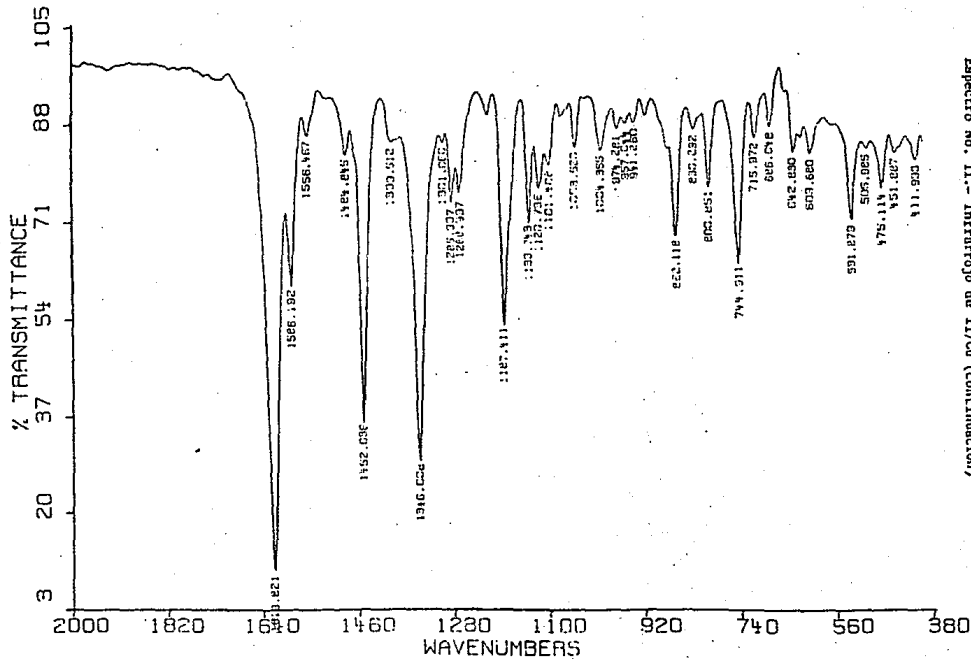
Espectro No. 10.- Infrarrojo de I/Cu (continuación)

DR. J.M. FDEZ 11/CU PAST/KBR 26/FEB/87 R. VILLENA



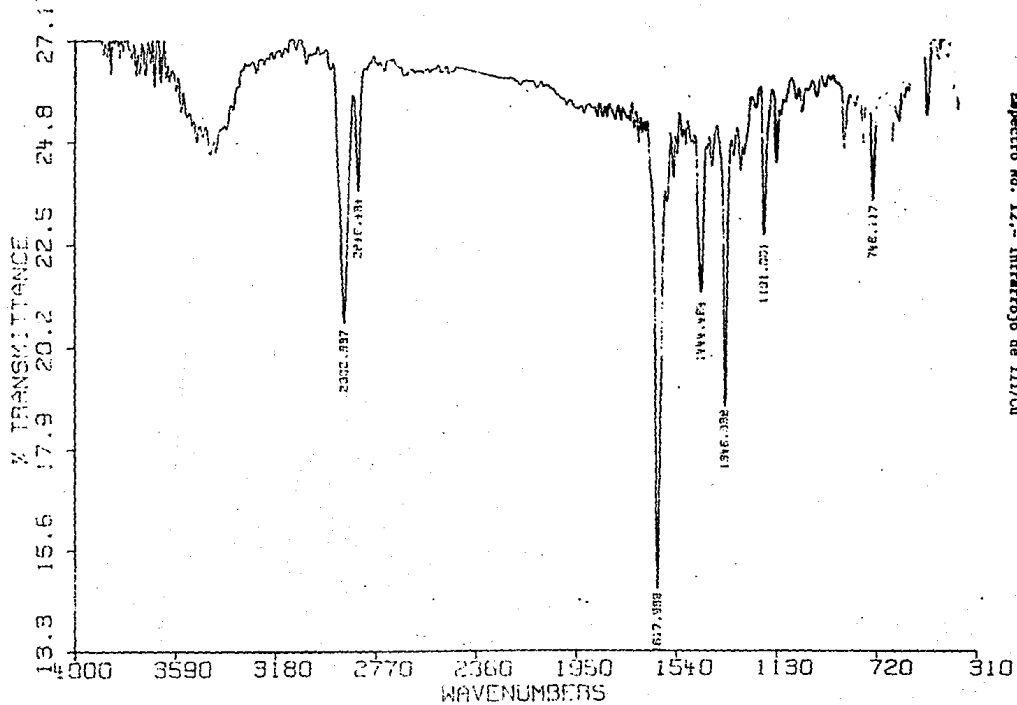
Espectro No. 11.- Infrarrojo de 11/Cu

CU II/CU

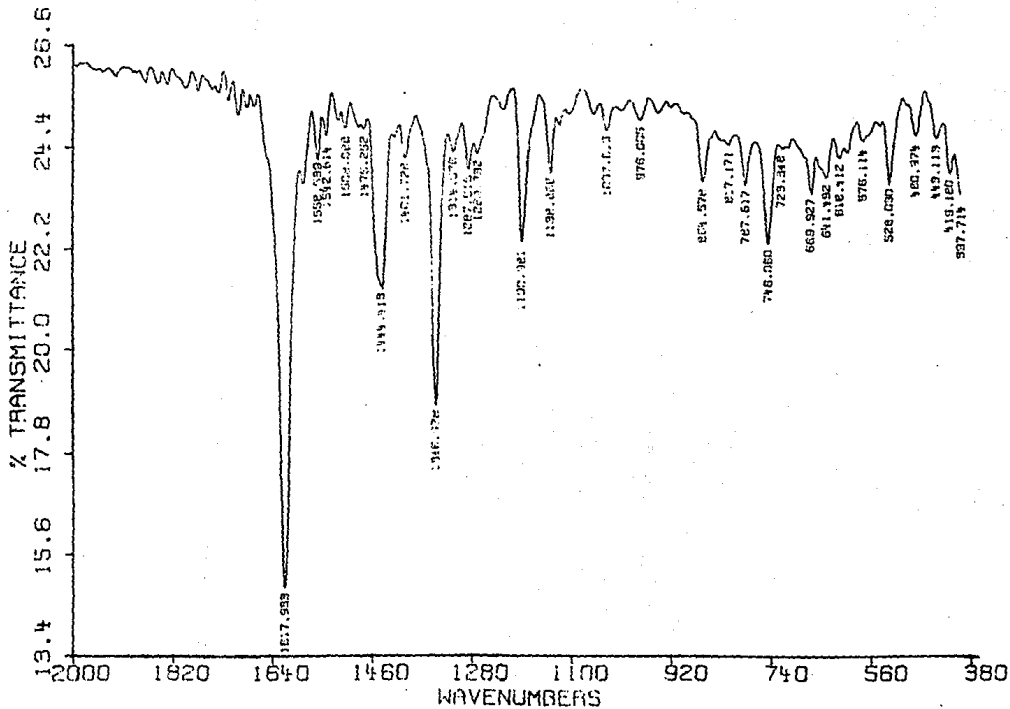


Espectro No. 11.- Infrarrojo de II/Cu (continuación)

DR. J.M.FDEZ. III/CU PAST./KBA 27/2/87 TORRES

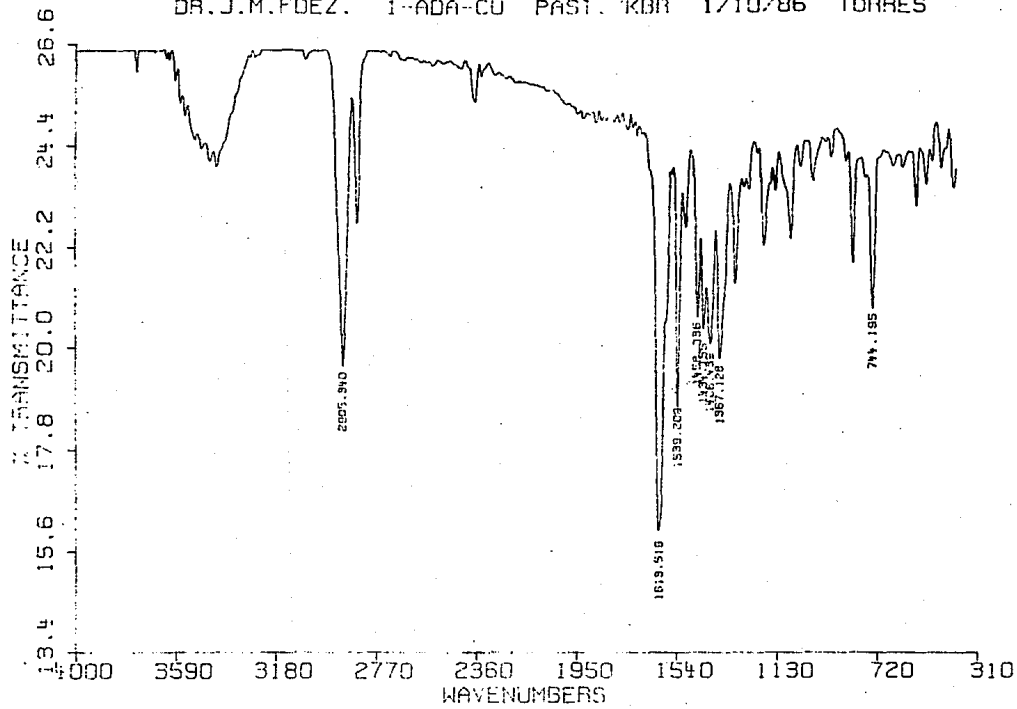


Espectro No. 12.- Infrarrojo de III/Cu



Espectro No. 12.- Infrarrojo de III/Cu (continuación)

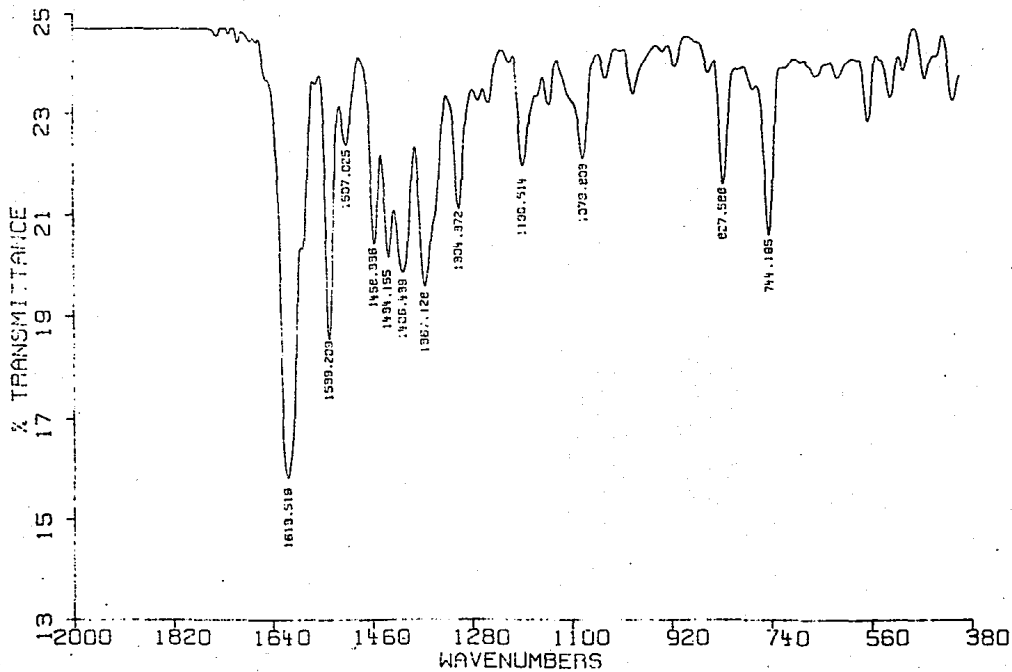
DR. J.M.FDEZ. 1-ADA-CU PASI. KBR 1/10/86 TORRES



Espectro No. 13.- Infrarrojo de 1-Ada-Cu

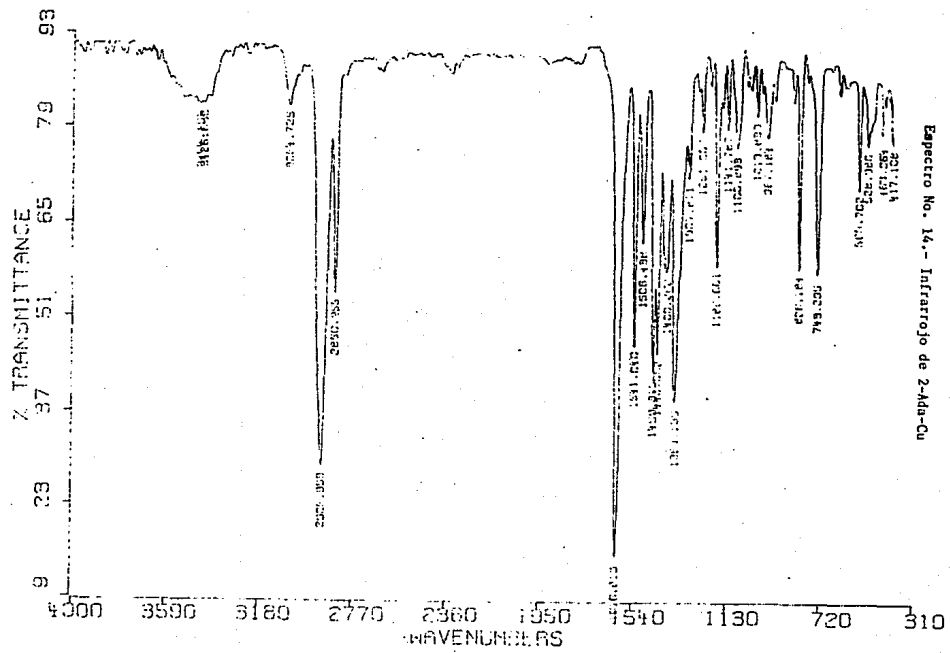
DR. J. M. FDEZ.

1-ADA-CU



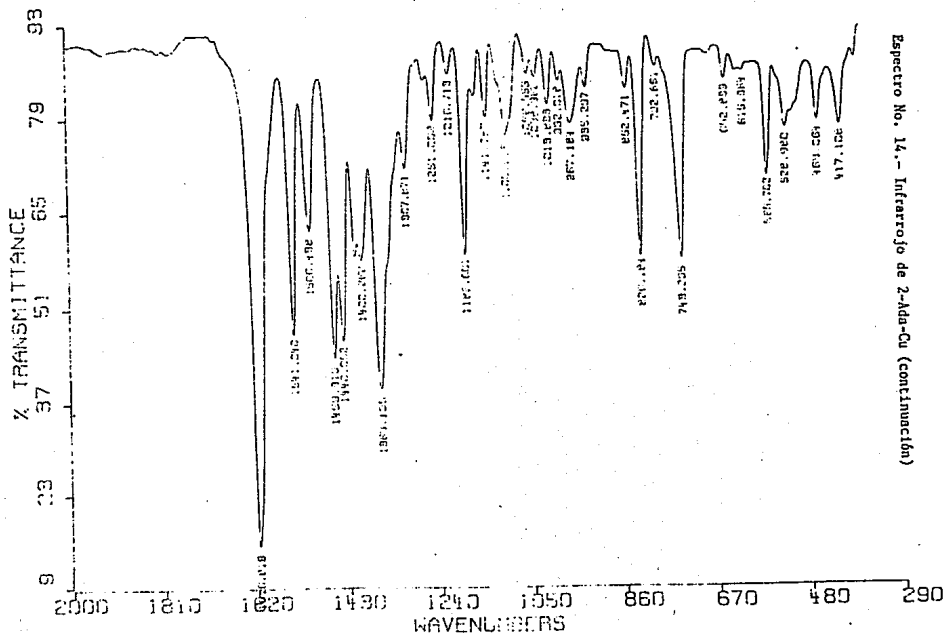
Espectro No. 13.- Infrarrojo de I-Ada-Cu (continuación)

DR. JM. FDEZ 2-AD-CU EAST, KBR 31/JUL10/86 RVI



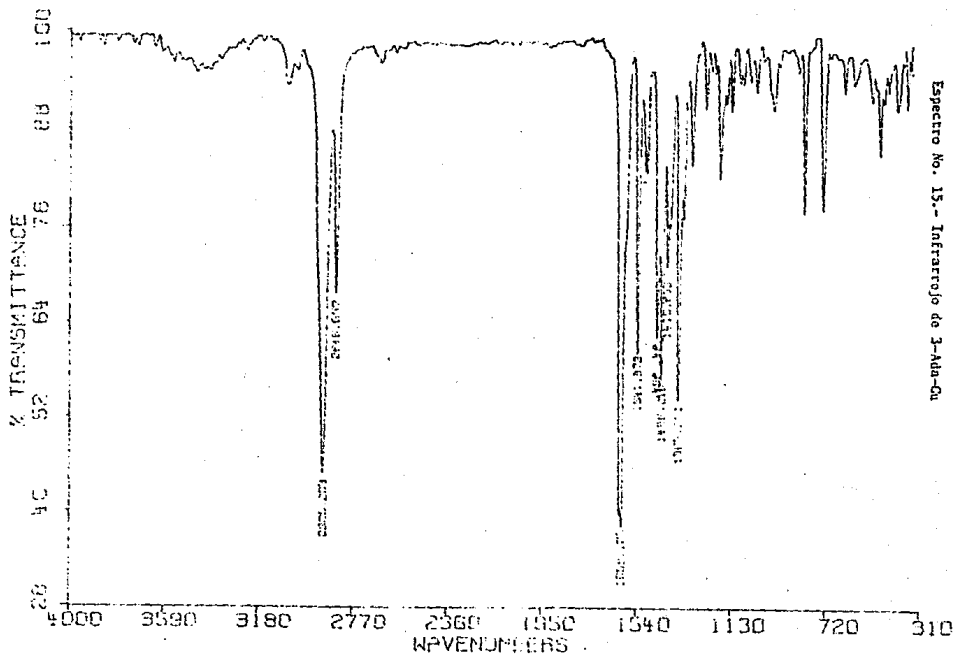
Espectro No. 14.- Infrarrojo de 2-Ado-Cu

2-ADA-CU



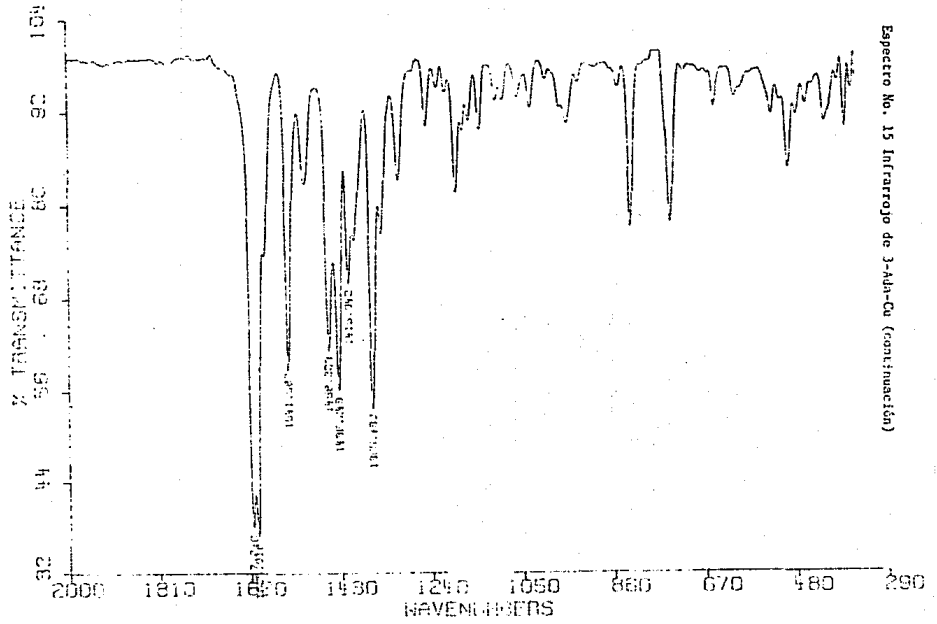
Espectro No. 14.- Infrarrojo de 2-Ada-Cu (continuación)

DR. JM. FDEZ 3-ADA-CU PAST. /KBR 24/JUL10/86 RVI



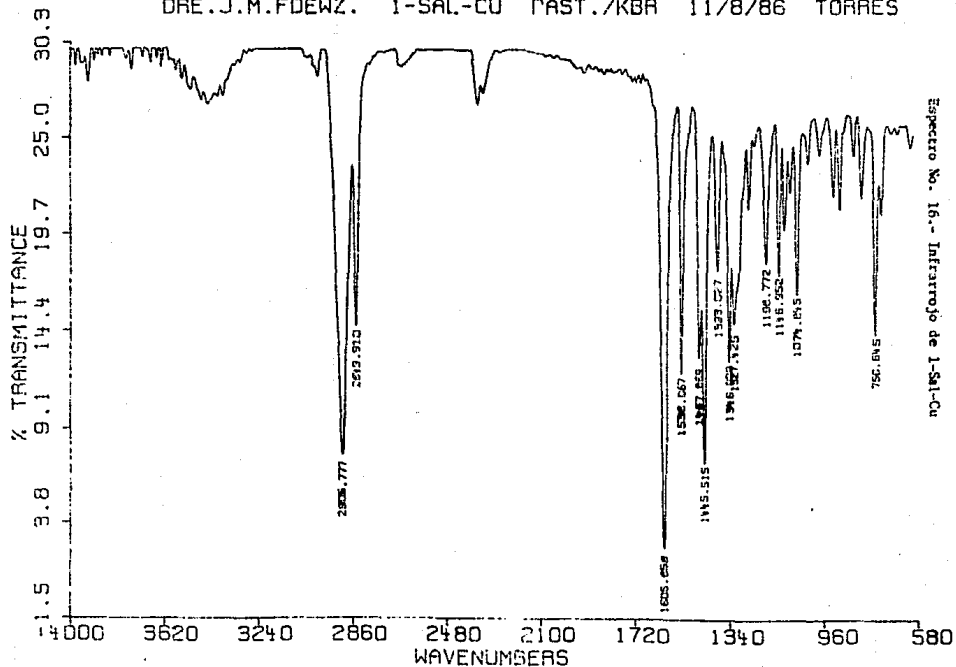
Espectro No. 15.- Infrarrojo de 3-Ada-Cu

3-ADA-CU
*NOTA SUAVIZACION 7



Espectro No. 15 Infrarrojo de 3-Ada-Cu (continuación)

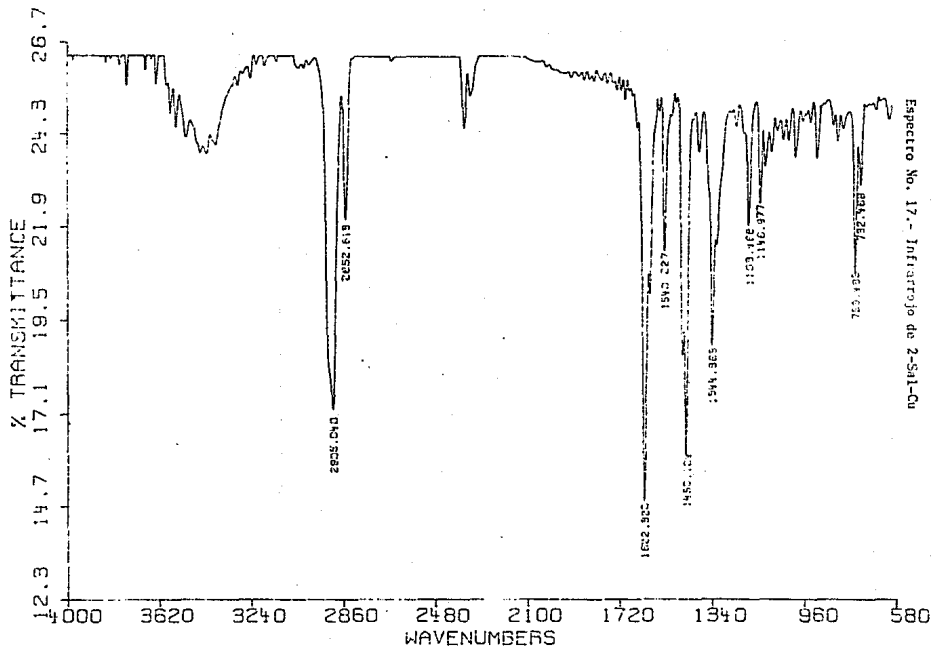
DRE. J. M. FDEWZ. 1-SAL-CU PAST./KBR 11/8/86 TORRES



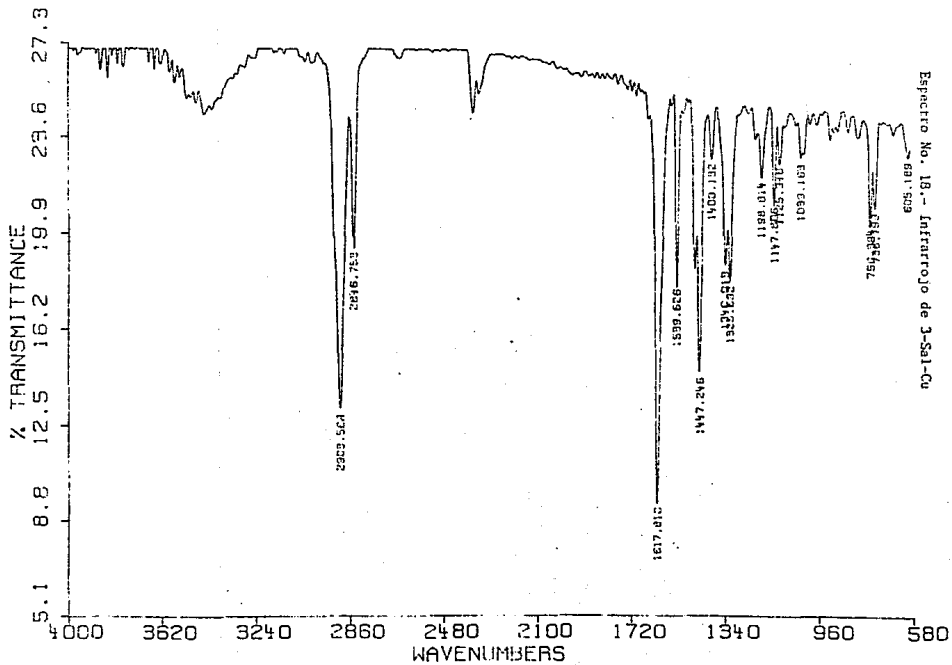
Espectro No. 16.- Infrarrojo de 1-Sal-Cu

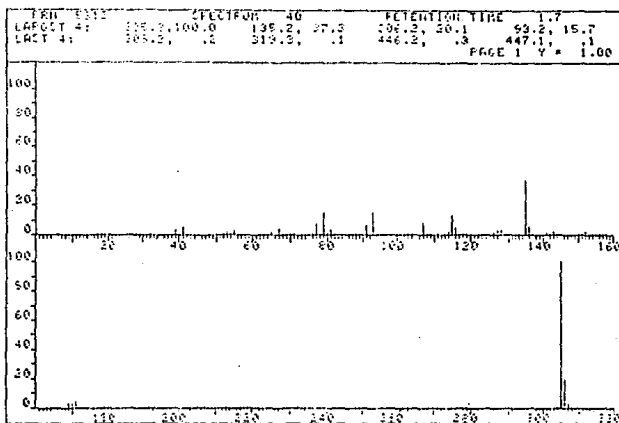
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

DR. J. M. FDEZ. 2-SAL-CU PAST./KBR 11/8/86 TORRES

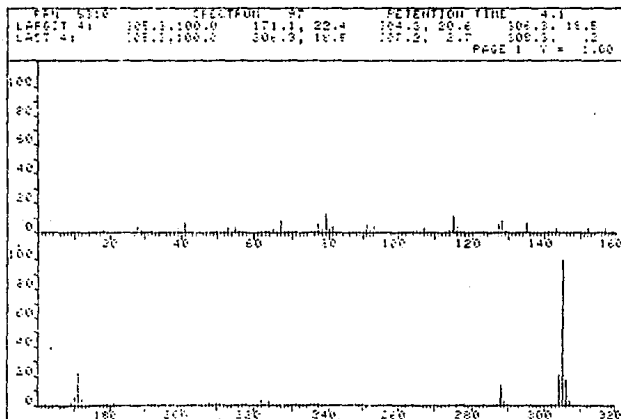


DR. J.M.FDEZ. 3-SAL-CU PAST./KBR 11/8/86 TORRES

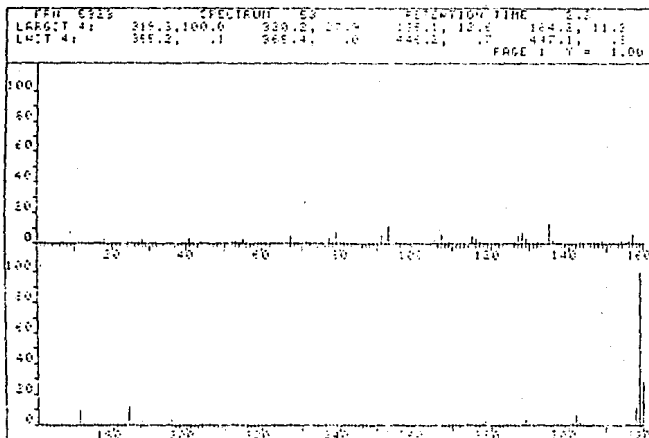




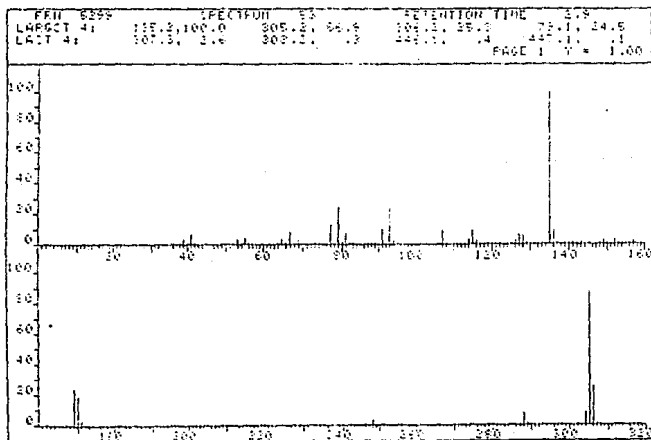
Espectro No. 19.- Masas de ISO-I



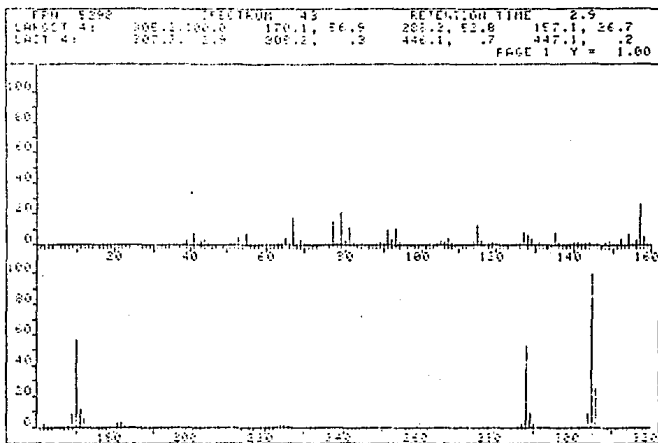
Espectro No. 20.- Masas de ISO-II



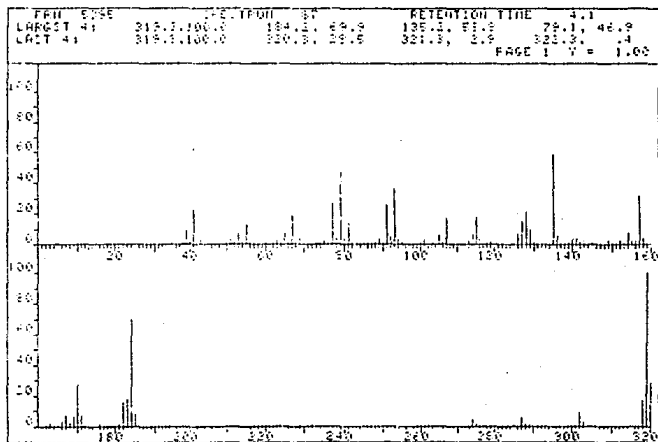
Espectro No. 21.- Masas de Comp-III



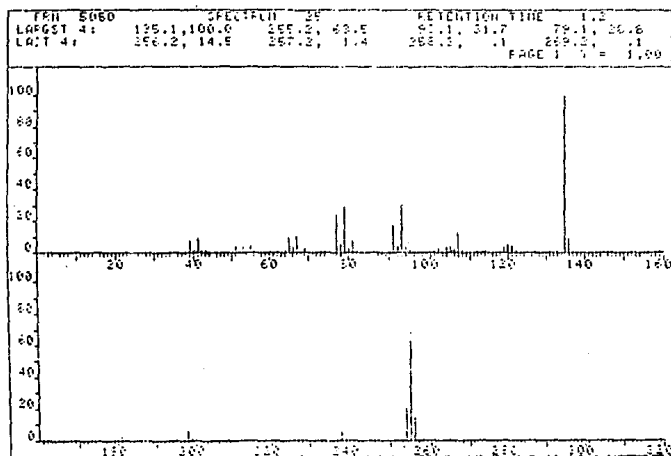
Espectro No. 22.- Masas de 1-Ada



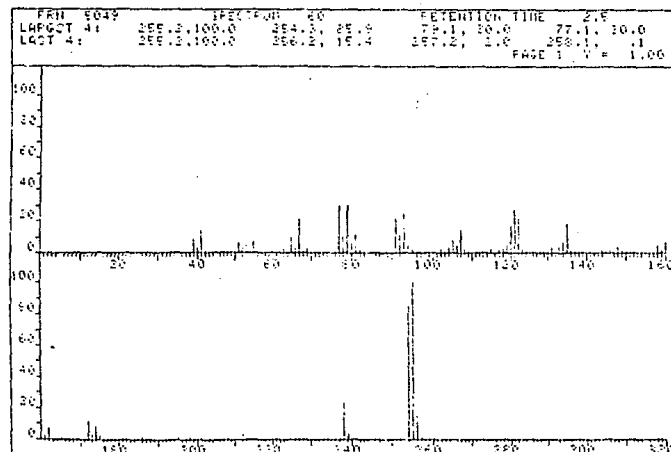
Espectro No. 23.- Nasas de 2-Ada



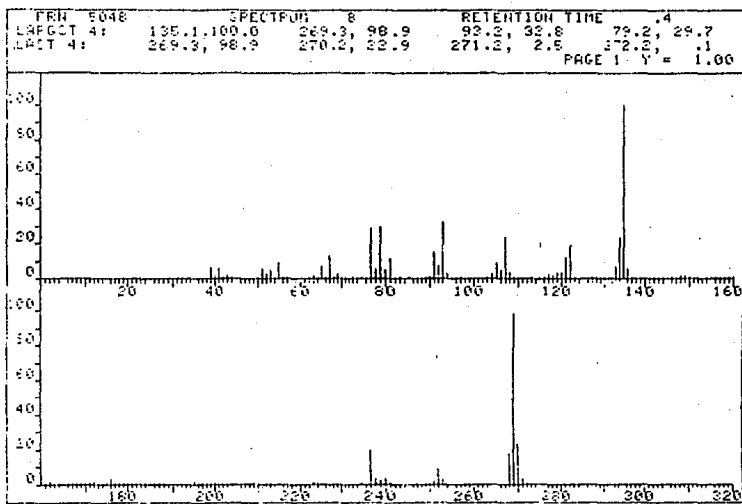
Espectro No. 24.- Nasas de 3-Ada



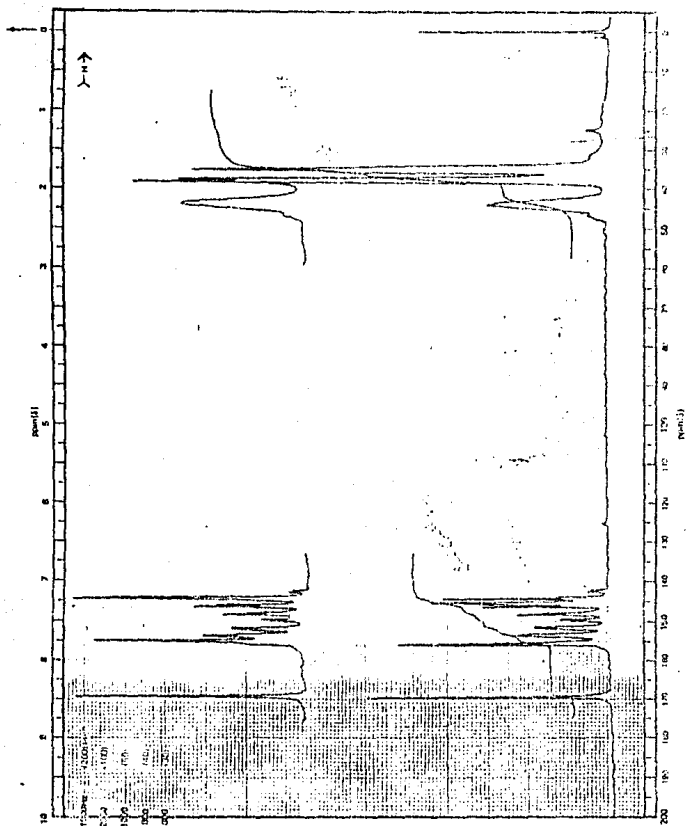
Spectro No. 25.- Masas de 1-Sal



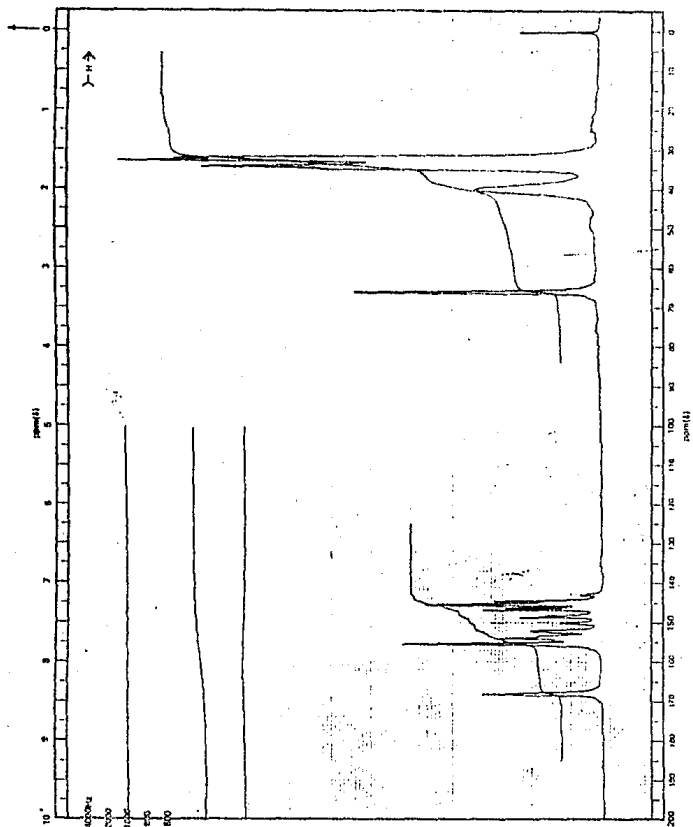
Spectro No. 26.- Masas de 2-Sal



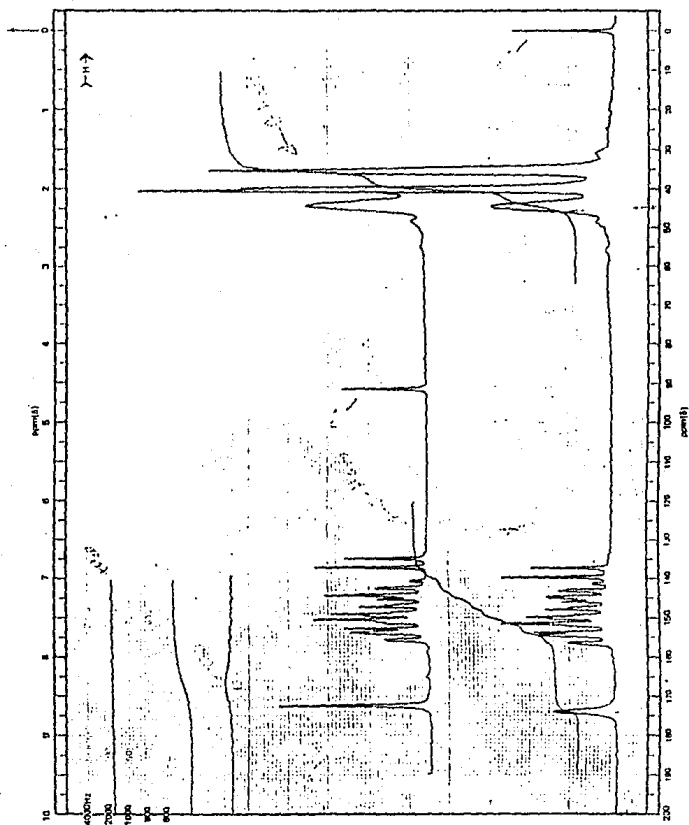
Espectro No. 27.- Masas de 3-Sal



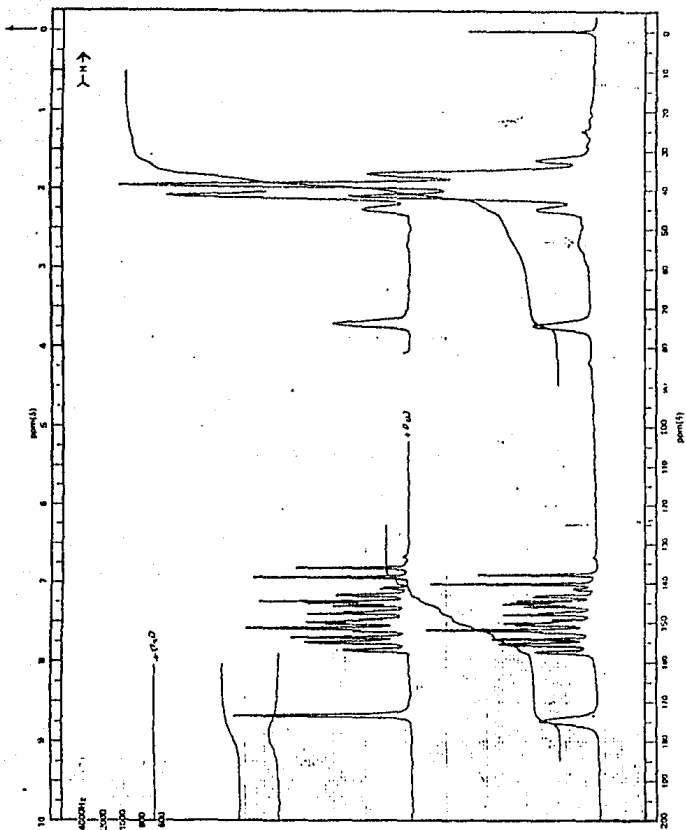
Espectro No. 28.- Resonancia Magnética Nuclear de ISO-I



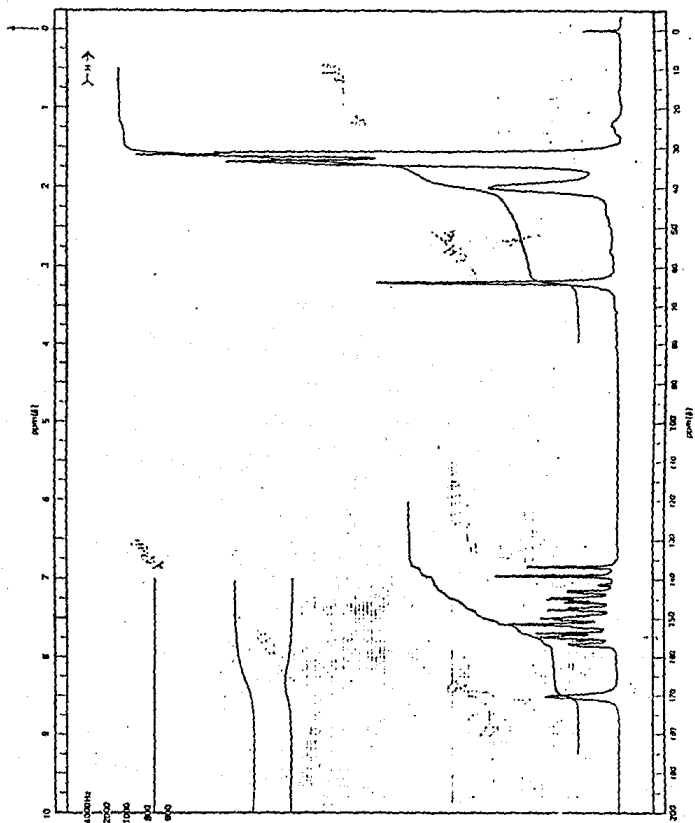
Spectro No. 30.- Resonancia Magnética Nuclear de Comp-III



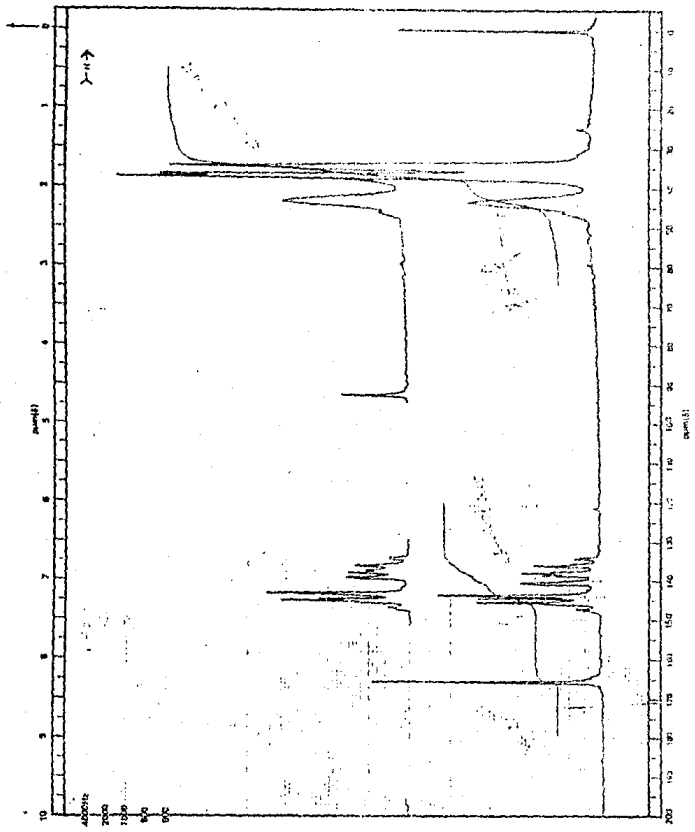
Espectro No. 31.- Resonancia Magnética Nuclear de 1-Ada



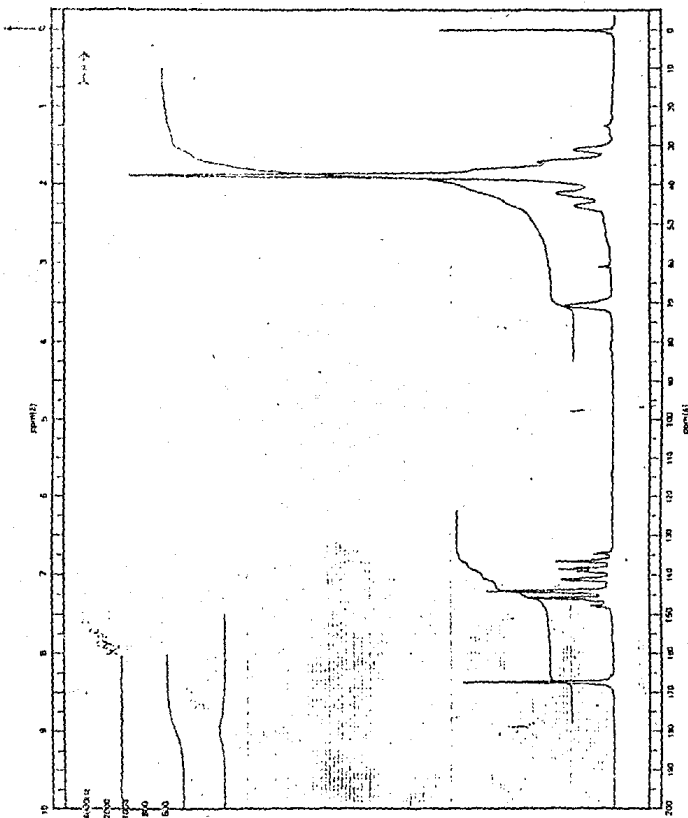
Espectro No. 32.- Resonancia Magnética Nuclear de 2-Ada



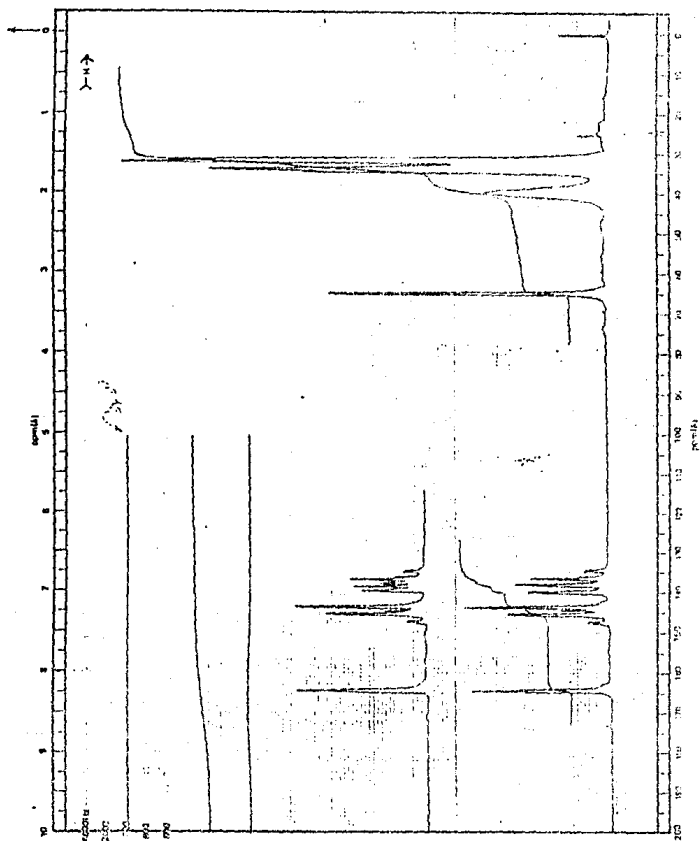
Espectro No. 33.- Resonancia Magnética Nuclear de 3-Adn



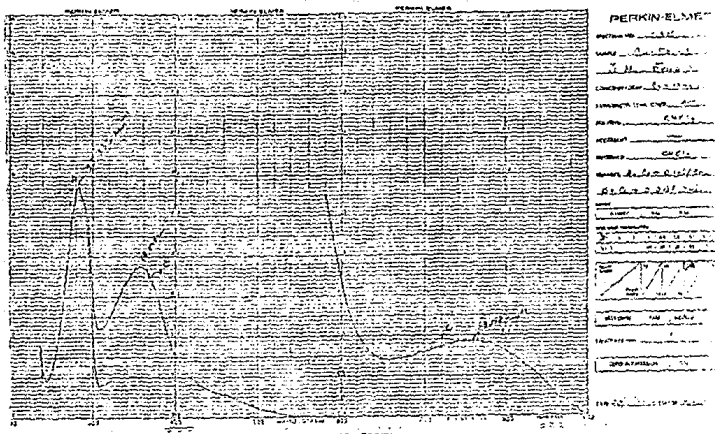
Espectro No. 34.- Resonancia Magnética Nuclear de 1-Sal



Espectro No. 35.- Resonancia Magnética Nuclear de 2-Sol



Espectro No. 36.- Resonancia Magnética Nuclear de 3-Sal



Espectro No. 37.- UV-Visible de 1-Sal-Cu

VIII.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Gerzon, K., et al., " The Adamantyl Group in Medicinal Agents I. Hypoglycemic N-Arylsulfonyl-N'-adamantylureas ". J. Med. Chem., **6**, 760-63 (1963).
- 2.- Rapala, R.T., et al., " The Adamantyl Group in Medicinal Agents II. Anabolic Steroid 17 β -Adamantoates ". J. Med. Chem., **8**, 580-83 (1965).
- 3.- Wood, T.R., Ann. N.Y. Acad. Sci., **130**, 1-149 (1965).
- 4.- Haas, W.L., et al., " Adamantylloxycarbonyl, A New Blocking Group. Preparation of 1-Adamantyl Chloroformate ". J. Am. Chem. Soc., **88**, 1988-1992 (1966).
- 5.- Gerzon, K., et al., " The Adamantyl Group in Medicinal Agents III. Nucleoside-5'-Adamantoates, The Adamantoyl Function as Protecting Group ". J. Med. Chem., **10**, 189-199 (1976).
- 6.- Fieser, L.F., et al., " Naphthoquinone Antimalarials XXX. 2-Hydroxy-3((1-Adamantyl)alkyl)-1,4-naphthoquinones. J. Med. Chem., **10**, 517-521 (1967).
- 7.- Gerzon, K., et al., " The Adamantyl Group in Medicinal Agents IV. Sedative action of 3,5,7-Trimethyladamantane-1-carboxamide and Related Agents ". J. Med. Chem., **10**, 603-606 (1967).
- 8.- Korytnyk, W. and Fricke, G., "Adamantoyl Esters of Pyridoxal ". J. Med. Chem., **11**, 180-181 (1968).
- 9.- Davies, W.L., et al., " Antiviral Activity of 1-Adamantanamine (Amantadine) " Science, **144**, 862-863 (1964).
- 10.- Stetter, H., et al., " Beitrage zur Chemie der Adamanty-(1)-Derivativen ". Chem. Ber., **93**, 226-230 (1960).
- 11.- Schwab, R.S., et al., " Amantadine in the Treatment of Parkinson's Disease " J. Am. Med. Ass., **208**, 1168-1170 (1969).
- 12.- Parkes, J.D., et al., " Controlled Trial of Amantadine Hydrochloride in Parkinson's Disease " The Lancet, **I**, 259-262 (1970).
- 13.- Hunter, K.R., et al., " Amantadine in Parkinsonism ". The Lancet, **I**, 1127-1128 (1970).
- 14.- Pearce, J. and Roa, N.S., " Amantadine in Parkinsonism ". The Lancet, **II**, 1091-1092 (1970).
- 15.- Pearce, J. and Roa, N.S., " Amantadine in Parkinsonism. An Extended Prospective Trial". Practitioner, **206**, 241-245 (1971).

- 16.- Schwab, R.S. and England, Jr. A. C., " Amantadine HCl (Symmetrel) and its Relation to Levodopa in the Treatment of Parkinson's Disease ". Trans. Amer. Neurol. Ass., **94**, 85-90 (1969a).
- 17.- Weeth, J.B., et al., " L-dopa and Amantadine in The Therapy of Parkinsonism ". Wis. Med. J., **68**, 325-328 (1969).
- 18.- Godwin-Austen, R.B., et al., " Combined Treatment of Parkinsonism with L-dopa and Amantadine ". The Lancet, **II**, 383-385 (1970).
- 19.- Green, J., " The Treatment of Parkinsonism with L-dopa and Amantadine ". J. Fla. Med. Ass., **57**, 28-33 (1970).
- 20.- Millac, P., et al., " Treatment of Parkinsonism with L-dopa and Amantadine ". The Lancet, **II**, 720 (1970).
- 21.- Scotti, G., " Combined Treatment of Parkinson's Disease with Amantadine and L-dopa ". The Lancet, **I**, 1394-1395 (1970).
- 22.- Parkes, J.D., et al., " Treatment of Parkinson's Disease with Amantadine and Levodopa ". The Lancet, **I**, 1083-1087 (1971).
- 23.- Parkes, J.D., et al., " L-dopa and Amantadine Hydrochloride in Parkinson's Disease ". Int. J. Clin. Pharmacol., **4**, 356-360 (1971).
- 24.- Forssman, B., et al., " Amantadine Therapy in Parkinsonism ". Acta Neurol. Scand., **48**, 1-18 (1972).
- 25.- Parkes, J.D., et al., " Amantadine Dosage in Treatment of Parkinson's Disease ". The Lancet, **I**, 1130-1131 (1970).
- 26.- Schwab, R.S., et al., " Amantadine in Parkinson Disease. Review of more than two years of experience ". J. Am. Med. Ass., **222**, 792-795 (1972).
- 27.- Vernoz, G., et al., " The Toxicological and Pharmacologic Properties of Amantadine Hydrochloride ". Toxicol and Appl. Pharmacol., **15**, 642-665 (1969).
- 28.- Pearce, L.A., et al., " Amantadine Hydrochloride : Alteration in Peripheral Circulation ". Neurology, **24**, 46-48 (1974).
- 29.- Von Voigtlander, P.F. and Moore, K.E., " Dopamine ; Release from the brain in vivo by Amantadine ". Science, **174**, 408-410 (1971).
- 30.- Farnebo, L.O., et al., " Dopamine and Noradrenaline Releasing Action of Amantadine in The Central and Peripheral Nervous System ": A Possible Mode of Action in Parkinson's Disease ". Eur. J. Pharmac., **16**, 27-38 (1971).
- 31.- Grelak, R.P., et al., " Amantadine-dopamine Interaction : Possible Mode of Action in Parkinsonism ". Science, **169**, 203-204 (1970).

- 32.- Bleidner, W.E., et al., "Absorption, Distribution and Excretion of Amantadine Hydrochloride".
J. Pharmacol. and Exp. Therap., **150**, 484-490 (1965).
- 33.- Stetter, H. and Goebel, P., "Ein Beitrag zur Frage Der Reaktivitat von Bruckenkopf- Bruckenkopf-Carboniumionen".
Chem. Ber., **96**, 550-555 (1963).
- 34.- Smith, G.W. and Williams, H.D., "Some Reactions of Adamantane and Adamantane Derivatives".
J. Org. Chem., **26**, 2207-2212 (1961).
- 35.- Stetter, H., et al., "Synthesen des Adamantan-Ringsystems".
Ann., **658**, 151-156 (1962).
- 36.- March, J., "Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms and Structure". 2nd. Edition, Mc.Graw-Hill, (1977), U.S.A.
- 37.- West, B.O. "The Chemistry of Coordination Compounds of Schiff Bases", in 'New Pathways in Inorganic Chemistry'. Eds. E.V.A. Ebsworth & A.G. Sharpe. Cambridge Press, 1968, pp. 305-325.
- 38.- Lindoy, F.L. "Metal Ion Control in the Synthesis of Schiff Base Complexes".
Quart. Rev., **25**, 579-91 (1971)
- 39.- Khorana, M.L. and Pandit, S.Y., "Synthesis of β -Naphthol Derivatives. Part VI. 3-Alkyl- β -naphthols, 2-Hydroxy-3-naphthaldehyde and its Derivatives".
J. Indian Chem. Soc., **40**, 789-93 (1963).
- 40.- Holm, R.H., Everett, G.W. and Chakravorty, A., "Metal Complexes of Schiff Bases and β -Ketoamines".
Prog. Inorg. Chem., **7**, 83-175 (1966).
- 41.- Geary, W.J., "The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterisation of Coordination Compounds".
Coord. Chem. Rev., **7**, 81-122 (1971).
- 42.- Nakanishi, K., "Infrared Absorption Spectroscopy-Practical". Holden-Day Ind., Japan (1962).
- 43.- Ueno, K. and Martell, A.E., "Infrared Study of Metal Chelates of Bisacetylacetone-ethylenediamine and Related Compounds".
J. Phys. Chem., **59**, 998-1004 (1955).
- 44.- Nakamoto, K., "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". John Wiley and Sons, Inc., U.S.A. (1963).
- 45.- Dave, L.D. and Thampy, S.K., "Studies on Polymeric Complexes of Cu(II), Ni(II) with o-Hydroxy Thiosemicarbazones".
J. Indian Chem. Soc., **58**, 538-40 (1981).

- 46.- The Sadtler Standard Spectra N.M.R. Spectra, 9427 M.
- 47.- The Sadtler Standard Spectra N.M.R. Spectra, 15203 M.
- 48.- The Sadtler Standard Spectra N.M.R. Spectra, 11768 M.
- 49.- The Sadtler Standard Spectra N.M.R. Spectra, 20121 M.
- 50.- Lever, A.B.P., 'Inorganic Electronic Spectroscopy'. Elsevier Publ. Co. U.S.A. (1968).
- 51.- Sacconi, L. and Ciampolini, M., 'Pseudo-tetrahedral Structures of Some Branched Copper (II) Chelates with Schiff Bases'.
J. Chem. Soc. 276-280 (1964).
- 52.- Dudek, G.O., 'Nuclear Magnetic Resonance Studies of Keto-Enol Equilibria. IV. Naphthalene Derivatives'.
J. Am. Chem. Soc. **85**, 694 (1963).
- 53.- Sandorfy, C. 'The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond'. Ed. Patai S. Interscience. London (1970). pp.2.