

46
2oj.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**“ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION
DE UN METABOLITO INTERMEDIARIO: EL ACIDO
QUINICO (ACIDO CARBOXILICO 1,3,4,5-TETRAHIDROXI-
CICLOHEXANO)”.**

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



México, D. F.

1992

FALLA DE ORIGEN



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 GENERAL.

I. INTRODUCCION.

1.1. GENERALIDADES.	1
1.2. BIOSINTESIS DE AMINOACIDOS AROMATICOS.	3
1.3. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL ACIDO QUINICO.	10
1.4. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION DEL ACIDO QUINICO.	15
1.5. OBJETIVOS.	20

II. RESULTADOS Y DISCUSION.

2.1. ANALISIS ESPECTROSCOPICO DEL ACIDO QUINICO.	21
2.2. INTRODUCCION Y DISCUSION DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION DEL ACIDO QUINICO.	
2.2.1. INTRODUCCION.	29
2.2.2 COMPUESTOS DE COORDINACION DEL ACIDO QUINICO.	31

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.1. REACTIVOS.	85
3.2. INSTRUMENTACION.	85
3.3. SINTESIS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION DEL ACIDO QUINICO.	87

IV. CONCLUSIONES.

94

V. BIBLIOGRAFIA.

98

VI. APENDICE.

101

I. INTRODUCCION.

1.1. GENERALIDADES.

Antiguamente se consideraba a la química inorgánica como la responsable del estudio de los sistemas inertes, sin embargo el desarrollo de muchas técnicas experimentales pudo descubrir que existe gran relación de esta con los sistemas vivos. La relación con ramas de la ciencia cuyo campo son los sistemas vivos cada vez es más estrecha, a tal grado que surge una nueva rama de la química inorgánica llamada bioinorgánica o bioquímica inorgánica.

IONES METALICOS EN LOS SERES VIVOS.

Los iones metálicos tienen una importancia vital en una gran cantidad de procesos en los sistemas vivos⁽¹⁾, algunos sistemas son muy específicos con respecto al requerimiento de iones metálicos variando en la función que desempeñan y la complejidad del proceso; la sustitución intencional del ión metálico permite conocer más sobre el papel que desempeña el mismo. Las funciones de los iones metálicos son muy diversas, pueden actuar como: ácidos de Lewis en enzimas hidrolíticas, acarreadores de carga (en mecanismos de control disparo), activadores enzimáticos, catalizadores redox, etcétera. Se puede relacionar la función⁽²⁾ del ión metálico con la fuerza con la que este se encuentre enlazado al sistema en el que actúa, aunque esto no es una norma, permite explicar al menos cualitativamente el papel que juega el

ión metálico.

Por ejemplo los iones que se unen débilmente al sistema en el que actúan pueden transportarse desde y hasta el sitio en el que se requieren, encontrándose en sistemas encargados del movimiento de carga y/o masa, como por ejemplo:

K^+	Descanso muscular.
Na^+	Actividad muscular.
Ca^{2+}	Transmisión del impulso nervioso.
Mg^{2+}	Contracción muscular.

Cuando la interacción del sistema con los iones metálicos realiza cambios estructurales en este que le permitan ejercer su función es denominada de "horsado", por ejemplo los iones Ca^{2+} y Mn^{2+} actúan como centros estabilizadores de proteínas.

Otro tipo de interacción puede darse debido al comportamiento de los iones metálicos como ácidos de Lewis al aceptar pares electrónicos en reacciones de catálisis ácida. El carácter ácido varía en los iones metálicos por factores como: tamaño y carga del ion, número de coordinación, etcétera. Algunos ejemplos que relacionan la fuerza ácida con la función se muestran a continuación:

Comportamiento Acido-base.	
Mn^{2+}	Activación enzimática.
Fe^{3+}	Activación enzimática.
Co^{2+}	Acarreo de O_2 .
Ni^{2+}	Activador de proteínas.
Cu^{2+}	Transporte de O_2 .
Zn^{2+}	Activador enzimático.

La existencia de reacciones de oxidación-reducción en los

sistemas vivos en los que al menos participa un ion metálico, facilitando transferencias electrónicas en el sistema a través de un cambio en su estado de oxidación. son ejemplos donde los sistemas tienen una gran afinidad por el ion metálico, a grado tal que en ocasiones es imposible eliminar el ion metálico sin afectar irreversiblemente al sistema. Ejemplos de iones metálicos que presentan comportamiento redox en sistemas vivos son:

Fe ²⁺	oxidación-reducción del grupo hemo.
Co ²⁺	formación de hemoglobina.
Cu ²⁺	catalizador de procesos redox.
Mo	fijación de nitrógeno.

Otros elementos metálicos que interaccionan con los sistemas vivos, y que no se encuentran naturalmente en ellos, pero que se introducen por diferentes formas y tienen propiedades acumulativas tóxicas son los metales pesados: Hg, Cd, Pb.

1.2. BIOSINTESIS DE AMINOACIDOS AROMATICOS.

El ácido quinico y el ácido shikímico (Figura 1.1) se relacionan estructuralmente, este último es un intermediario muy importante en la síntesis de aminoácidos aromáticos en plantas y microorganismos, esta ruta metabólica es de interés agroquímico para el potencial diseño de sustancias con actividad herbicida.

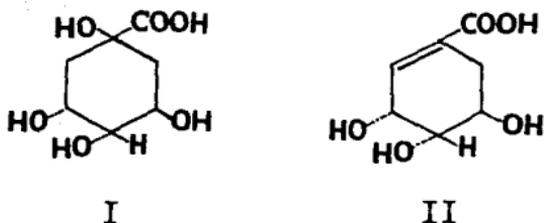
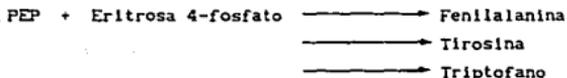


Figura 1.1. Acidos quinico (I) y shikimico (II).

En la naturaleza existen dos rutas de reacción por las cuales los aminoácidos aromáticos se sintetizan^(3*), en la primera ruta un compuesto constituido de acetatos ciclizados que forman un anillo aromático que conserva grupos hidroxilo es la llamada "ruta del acetato". en la segunda via para la formación de compuestos aromáticos interviene el shikimato, algunos de sus derivados, y algunos otros derivados del metabolismo de la glucosa. (3* y referencias citadas).

La ruta de biosíntesis de aminoácidos aromáticos^(4*) ha sido aclarada en gran medida por medio del empleo de mutantes bacterianos, los cuales se hacen crecer en un medio con suplemento de algún intermediario entre la glucosa y los aminoácidos aromáticos. Los aminoácidos aromáticos sólo pueden ser sintetizados por plantas y microorganismos, por lo que los animales superiores deben ingerirlos de cualquiera de estas fuentes.

Los aminoácidos se agrupan de acuerdo al intermediario que los origina⁽⁵⁾, en el caso de los aminoácidos aromáticos estos se sintetizan a partir de fosfoenol piruvato (PEP) y de eritrosa 4-fosfato.



La ruta de síntesis de los aminoácidos aromáticos fue establecida por Davis, Sprinson, Gibson y colaboradores⁽⁶⁾, en los años 50's. El primer paso en la ruta del shikimato es una condensación aldólica entre el fosfoenol piruvato (PEP) y la D-eritrosa 4-fosfato, para dar 3-deoxi - 2-ceto - D-arabino heptuloseonato 7-fosfato (DAHP), en este punto una serie de seis pasos catalizados enzimáticamente dan "corismato", vía shikimato (figura 1.2). El paso principal de la ruta del shikimato termina en este punto, y a partir del corismato se bifurcan en al menos cinco rutas biosintéticas a metabolitos esenciales: los aminoácidos aromáticos (L-fenilalanina, L-tirosina y L-triptofano), el ácido para-amino benzoico, las quinonas isoprenoides, etc..

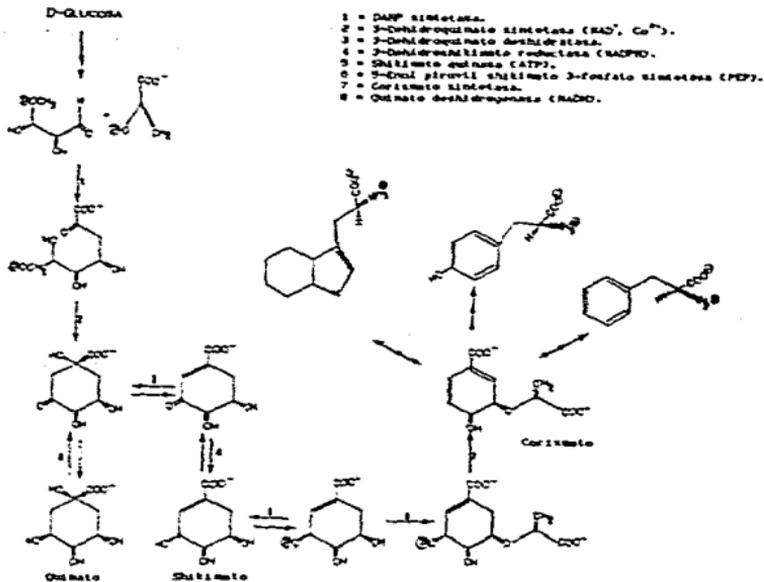
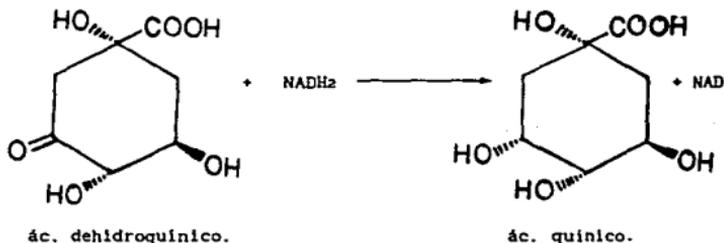


Figura 1.2. La ruta del "shikimate" de biosíntesis de aminoácidos aromáticos.

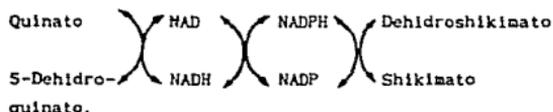
EL PAPEL DEL QUINATO EN LA BIOSÍNTESIS DE AA. AROMÁTICOS^(3*).

El ácido quinico ha sido aislado de muchas plantas frecuentemente en cantidad considerable. Tomando en cuenta la similitud entre el ácido shikímico y el ácido quinico se puede considerar a este último un posible contribuyente a la formación de compuestos aromáticos.

Se han realizado muchos estudios intentando encontrar el papel que juega el ácido quinico en la biosíntesis de aminoácidos aromáticos. Estudios realizados por Gordon^(3*) demostraron que un cultivo mutante de *Neurospora* pudo crecer en un medio sintético con suplemento de quinato. Otros estudios^(3*) demostraron que existen microorganismos (mutantes de *Aerobacter aerogenes*) que utilizan al quinato como lo hacen con el 5-dehidroquinato en la ruta metabólica, lo que indica la participación del quinato en dicha ruta. Por otra parte microorganismos mutantes de *E. coli* que no metabolizan al 5-dehidroquinato, tampoco lo hacen con el quinato o sólo lo acumulan. El ácido quinico que es un factor de crecimiento del *Aerobacter* y no del *E. coli*, se cree se forma de la siguiente reacción colateral⁽⁴⁾:



Estas observaciones sugieren que el quinato no necesariamente es un intermediario directo de la ruta aromática, un hecho que comprueba esto es que la enzima quinato deshidrogenasa no existe en muchos organismos que son capaces de sintetizar sus aminoácidos aromáticos. La enzima quinato deshidrogenasa ha sido aislada y purificada a partir de un mutante de *Aerobacter aerogenes* por Mitsuhashi⁽³⁹⁾. Estudios de requerimientos de cofactores señalan al NAD como necesario para el sistema:



el cual esta acoplado, el NAD oxida específicamente al quinato a 5-dehidroquinato, mientras que el NADP reduce específicamente al 5-dehidroshikimato a shikimato. El sistema específico para el quinato tiene una constante de Michaelis $K_m = 4.9 \times 10^{-4}$ M para el sustrato y de 1.4×10^{-5} M para el NAD a un pH de 9.4⁽³⁹⁾.

El papel metabólico del quinato en las plantas superiores no es bien conocido, se han realizado trabajos con el fin de conocer más como participa el ácido quinico en la biosíntesis de aminoácidos aromáticos en plantas. Weinstein y colaboradores⁽³⁹⁾ administraron ácido quinico marcado ^{14}C a plantas de rosa, siguiendo la marca durante algunas etapas de metabolismo, encontraron al shikimato como el producto más altamente marcado, además de otros productos marcados como fenilalanina, tirosina, asparagina, aspartato, glutamato, succinato, fumarato, malato y citrato, en otros estudios realizados por Weinstein en plantas de

tabaco, maíz, avena, tomates, etc., encontró que metabolizaban cantidades considerables de quinato en aminoácidos aromáticos fenilalanina y tirosina. Todo ello sugiere la presencia de la enzima quinato deshidrogenasa en la ruta de síntesis de aminoácidos aromáticos en plantas superiores.

Un estudio para determinar la presencia de ácido shikímico y de ácido quinico en plantas se muestra en forma tabular a continuación (Tabla 1.1.), para las especies en que la identificación resultó positiva.

Tabla 1.1. Especies de plantas superiores en la que se ha determinado la presencia de ácido quinico.

Pinaceae:

<i>Pinus excelsa</i>	<i>A. concolor.</i>	<i>P. orientalis.</i>
<i>P. montana.</i>	<i>A. Nordmanniana.</i>	<i>Tsuga canadensis.</i>
<i>P. Pinaster.</i>	<i>A. Pinsapo.</i>	<i>T. Sieboldii.</i>
<i>P. pinea.</i>	<i>A. Mayriana.</i>	<i>Pseudotsuga Douglasii.</i>
<i>P. strobus.</i>	<i>Larix europaea.</i>	<i>P. japonica.</i>
<i>P. silvestris.</i>	<i>Pseudolarix Kaempferi.</i>	<i>Abies cephalonica.</i>
<i>Picea alba.</i>	<i>Cedrus atlantica.</i>	<i>A. cilicica.</i>
<i>P. excelsa.</i>	<i>C. Deodora.</i>	<i>C. Libani var. Deodora.</i>
<i>P. nigra Arn. var. austriaca.</i>		

Taxodiaceae:

Sequoia gigantea.
S. sempervirens.

Anacardiaceae:

Pistacia Lentiscus.
P. atlantica.
P. Terebinthus.
P. vera.

Shirous dependens.
S. latifolius.
Lithraea Araeirinha.

Otro de los estudios realizados para determinar la relación del ácido quinico en la ruta del shikímato, es el de Henshaw y colaboradores⁽⁷⁾ que estudiaron el cambio en concentración del ácido shikímico con respecto al tiempo en el rizoma de *Iris pseudoacorus*, encontraron que la concentración de ácido shikímico disminuía de 739 µg/g de peso fresco en Febrero, a 545 µg/g en el

siguiente Junio, mientras la concentración de ácido quinico permanecía esencialmente sin cambio, demostrando que el quinato no intervenía en la biosíntesis de aminoácidos aromáticos. En otro estudio Hulme⁽³⁹⁾ observó un incremento neto en el contenido de ácido shikímico y una disminución neta de ácido quinico en la corteza de peras mantenidas a 15°C por 100 días, demostrando que el quinato participa en la ruta del shikimato. De acuerdo con lo anterior existen sistemas biológicos en los que el quinato puede ser intermediario y otros en los que solamente se acumula.

1.3. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL ACIDO QUINICO.

El ácido quinico es uno de los primeros productos naturales que pudieron ser aislados⁽⁸⁾, (Hofman en 1790), se puede encontrar en las plantas como ácido libre (en la corteza de la quina o las hojas de tabaco), o en varias formas esterificadas (con el ácido caféico para dar ácido clorogénico (Figura 1.3), el cual representa el 13% en peso de la materia soluble en el café, (una taza de café instantáneo o percolado típicamente contiene 260 mg de ácido clorogénico).

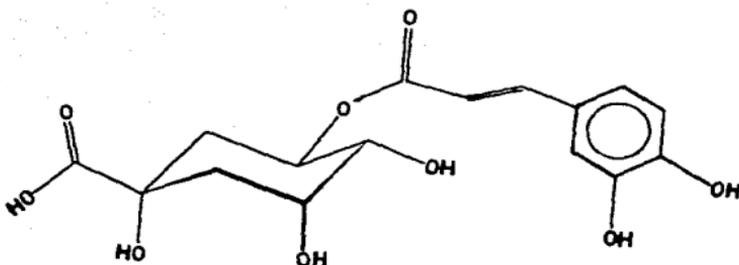


Figura 1.3. Acido clorogénico.

El ácido quínico esterificado con el ácido gálico y el ácido dihidroxicinámico es un importante constituyente en muchos tejidos vegetales. Sirve como fuente de carbono de muchos microorganismos y hongos.

Su nombre químico es : Acido carboxílico 1 (-) -1 α , 3 α , 4 α , 5 β -tetrahidroxi-ciclohexano. Su fórmula condensada es C₇H₁₂O₆ y su peso molecular es de 192.17 g/mol. Es un sólido cristalino blanco, con sabor muy ácido, que funde entre 162-163°C (a mayor temperatura se forma la γ lactona), es soluble en agua, alcohol etílico y ácido acético, su peso específico es 1.637, $[\alpha]_D^{20} = -44.03^\circ$ en agua⁽⁹⁾. El único grupo carboxilo del ácido quínico se ioniza a un pH bajo, determinándose que el pKa es 3.36^(10,11).

El ácido quínico es uno de los ocho diastereoisómeros de los ácidos carboxílicos 1,3,4,5-tetrahidroxi-ciclohexanos de los

cuales sólo dos se conocen: el (-) ácido quínico y su imagen especular (+)⁽¹²⁾ (Figura 1.4.).

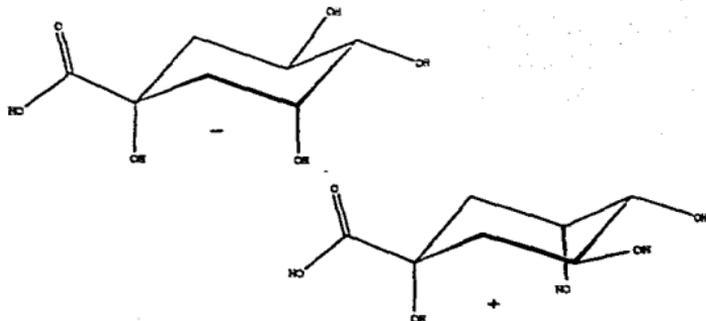


Figura 1.4. Estructura del (-) ácido quínico y de su imagen especular (+).

Aunque se aisló hace mucho tiempo, su estructura, y su configuración absoluta no se conocieron sino hasta 1932 cuando Fisher y Dangschat⁽¹³⁾ por conversión en derivados del ácido shikímico la determinaron. Recientemente Haslam⁽¹⁴⁾ confirmó por RMN la conformación de silla en disolución para el ácido quínico.

Sólo se conocen dos estructuras cristalinas que involucran al anillo de ácido quínico, la estructura de un complejo cafeína-clorogenato de potasio⁽¹⁵⁾, en la que la unión del ion metálico se favorece por factores como: puentes de hidrógeno, interacciones apolares que se manifiestan como efectos hidrófobicos, y la coordinación de ambas moléculas por siete átomos de oxígeno en un arreglo poliédrico irregular alrededor del ion central potasio (Figura 1.5.), y la estructura cristalina del

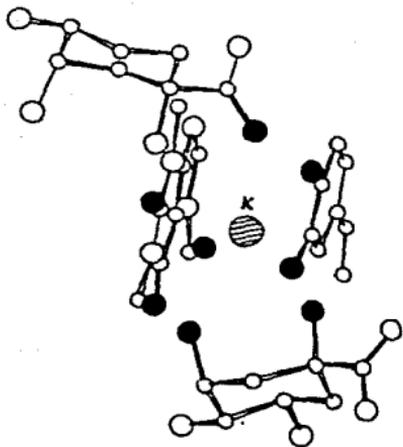


Figura 1.5. Estructura cristalina del complejo cafeína-clorogenato de potasio.

ácido quínico⁽¹⁶⁾ que se determinó en 1988. Es un ciclohexano con un ángulo de torsión intraanular de 54.9° , este valor es muy cercano al del ciclohexano en fase gaseosa (55.9°), o al de 55.5° calculado por minimización energética. Sin embargo, existe distorsión en uno de los lados del anillo, [C(4)-C(5)-C(6)] que excede por $4-5^\circ$ el valor medio, aunque este efecto es compensado por el hundimiento que existe en el lado del [C(1)-C(2)-C(3)], esta distorsión es resultado del equilibrio de las interacciones intramoleculares O...O alrededor del anillo. El grupo -COOH está eclipsado con respecto al anillo, con el átomo O(7) del hidroxilo directamente del lado α de la molécula. La tetrasustitución del átomo de carbono C(1) explica la elongación del enlace C(1)-C(7) a 1.536 Å comparado con el valor de 1.502 Å de un enlace C_{sp^3} -COOH

estándar (Figura 1.6). La tabla 1.2. muestra las distancias de enlace y los ángulos de enlace de la molécula de ácido quínico. La estructura cristalina se estabiliza por un retículo con seis enlaces de hidrógeno intermoleculares, todos los átomos de oxígeno están implicados en el retículo (Figura 1.7).

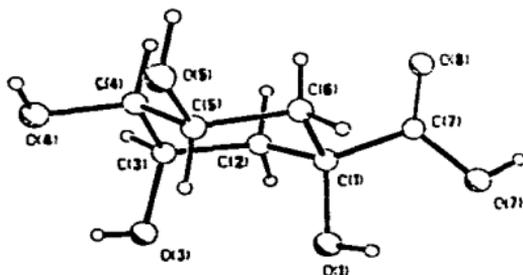


Figura 1.6. Estructura cristalina del ácido quínico.

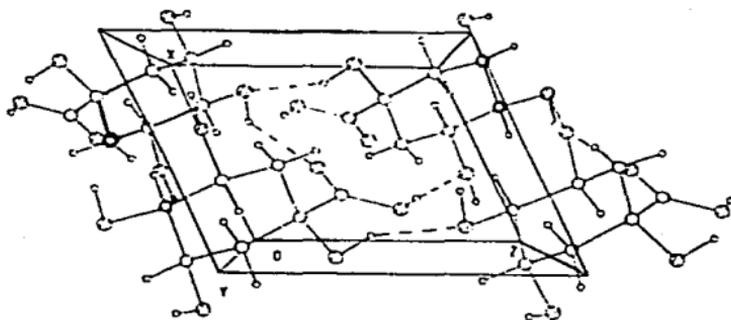


Figura 1.7. Celda unitaria de la estructura del Acido Quínico.

Tabla 1.2. Distancias de enlace (Å) y Angulos de enlace (°) en la molécula de ácido quínico.

C(1)-C(2)	1.528(3)	C(1)-O(1)	1.417(2)
C(1)-C(6)	1.541(3)	C(3)-O(3)	1.431(2)
C(1)-C(7)	1.535(2)	C(4)-O(4)	1.440(2)
C(2)-C(3)	1.517(3)	C(5)-O(5)	1.438(2)
C(3)-C(4)	1.516(3)	C(7)-O(7)	1.306(3)
C(4)-C(5)	1.517(3)	C(7)-O(8)	1.216(3)
C(5)-C(6)	1.521(3)		
C(2)-C(1)-C(6)	110.8(2)	C(3)-C(4)-C(5)	111.0(2)
C(2)-C(1)-C(7)	108.5(1)	C(3)-C(4)-O(4)	106.6(1)
C(2)-C(1)-O(1)	107.9(1)	C(5)-C(4)-O(4)	113.5(1)
C(6)-C(1)-C(7)	106.7(1)	C(4)-C(5)-C(6)	109.5(1)
C(6)-C(1)-O(1)	111.0(1)	C(4)-C(5)-O(5)	110.5(2)
C(7)-C(1)-O(1)	111.9(1)	C(6)-C(5)-O(5)	111.9(1)
C(1)-C(2)-C(3)	114.4(1)	C(5)-C(6)-C(1)	111.3(1)
C(2)-C(3)-C(4)	110.9(1)	C(1)-C(7)-O(7)	113.9(2)
C(2)-C(3)-O(3)	108.5(1)	C(1)-C(7)-O(8)	122.3(2)
C(4)-C(3)-O(3)	111.5(1)	O(7)-C(7)-O(8)	123.8(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-49.0(2)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	61.0(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	50.8(2)	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-59.2(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-56.3(2)	C(5)-C(6)-C(1)-C(2)	52.8(2)

1.4. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION DEL ACIDO QUINICO.

Ya que el estudio de los derivados orgánicos del ácido quínico no es del interés de este trabajo, únicamente se tratarán los estudios sobre derivados metálicos y algunos derivados de boro.

Se ha informado de estudios quiroópticos de compuestos de coordinación del ion Tb (III) con el ácido quínico⁽¹⁷⁾ aprovechando que el quínato es un ligante quiral, en este estudio la formación de complejos Tb(quin)₃ en un intervalo de pH entre 2.0 y 8.0, se efectúa después de la desprotonación del ligante, al

aumentar la proporción metal-ligante se formaban distintas especies: $Tb(quin)_2$, $Tb(quin)_3$, y tal vez $Tb(quin)_4$. También se analizaron por luminiscencia circular polarizada encontrándose que el enlace con el ligante "quin" involucra sólo al grupo α -hidroxilo y al carboxilo en forma ionizada a valores de pH bajos, ya que al aumentar el valor del pH se observa la participación de los grupos hidróxilo en las posiciones 3, 4 y 5. El hecho de que el ácido quínico es capaz de exhibir distintos modos de enlace en su interacción con los iones metálicos, se pone de manifiesto en los compuestos $Tb(quin)_2$ y $Tb(quin)_3$, en donde el ligante se une al ion metálico en una manera monodentada, mientras que para compuestos como $Tb(mdl)_2(quin)$ (donde mdl = ácido mandélico) a valores de pH pequeños se observa una interacción del ligante "quin" en forma bidentada y para valores de pH altos el mismo sistema tiene al ligante "quin" unido muy probablemente en forma tridentada.

El estudio por dicroísmo circular⁽¹⁸⁾ de la formación de complejos del ácido quínico con iones $Co(II)$, $Ni(II)$, $Pr(III)$, muestra que la interacción del ion metálico con un L- α hidroxilácido genera un complejo 1:1, en el que la interacción con el ion metálico ocurre a través del carboxilo ionizado, quelatándose por medio del grupo hidróxilo unido al mismo átomo de carbono.

La determinación de las constantes de complejación de los 1,3,4,5-tetrahidroxi-ciclohexano-carboxilatos de iones lantánidos⁽¹⁹⁾ por métodos potenciométricos ha permitido detectar la formación de especies ML_4^- , en donde la participación de los

tres grupos hidróxilo en la coordinación de los iones metálicos se manifiesta por medio de la gran solubilidad de los complejos, lo que facilita la determinación de las constantes de estabilidad.

Se han determinado las constantes de estabilidad de complejos⁽²⁰⁾ de Cu(II) con ácido quínico en medios de pH menores a 4 por métodos potenciométricos, encontrándose que las curvas de las titulaciones de soluciones de ácido quínico neutralizado con álcali en presencia de cloruro cuprico, indicaban la formación del complejo Cu(quin)⁻. Las constantes de estabilidad del complejo Cu(quin)⁻ son $\log k_f = [\text{Cu(quin)}^-]/[\text{Cu}^{2+}][\text{(quin)}^-] = 2.66$ (a fuerza iónica cero) y $\log k_f = 2.44$ (a fuerza iónica 0.05 N). El complejo Cu(quin)⁻ muestra un incremento de estabilidad debido al grupo hidroxilo sobre el átomo de carbono α al grupo carboxilo.

Se ha reportado la síntesis del compuesto de molibdeno $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{quin})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽²¹⁾ en un pH de 3.3, a partir de molibdato de potasio y ácido quínico. El compuesto se analizó por espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía Raman y resonancia magnética de ⁹⁵Mo, sin embargo, los autores no hacen ninguna proposición de la forma que el ácido quínico se coordina al ion metálico.

El estudio por RMN de ¹³C y de ¹¹B de ésteres de boro⁽²²⁾ del ácido quínico, permite determinar como interacciona el boro con los átomos donadores del ácido quínico, encontrándose que al hacer reaccionar cantidades equimoleculares de ácido quínico y ácido fenilborónico (o borano en THF) se obtienen los productos donde se observa la interacción del boro con los sustituyentes en el átomo de carbono C(1), al adicionar un exceso de ác. fenilborónico (o de

borano en THF) se obtiene el producto en el que se observa la coordinación del boro a los sustituyentes en el átomo de carbono C(1) y a los grupos hidroxilo (O(3) y O(4)), en el caso de la reacción con borano-THF se observa en el espectro de RMN de ^{11}B una señal adicional que se atribuye a un compuesto en el que se tiene un tercer átomo de boro coordinado, esta vez con el grupo hidróxilo en C(5). En general en los derivados con boro del ácido quínico se mantiene la conformación de silla del ligante.

La determinación de la estructura del ácido quínico con RMN en presencia de acetato de manganeso (II)⁽²³⁾, muestra que las señales más afectadas corresponden a los átomos de carbono C(1) y C(7) debido a la coordinación del ion metálico con el carboxilato, los átomos de carbono metilénicos (C(2) y C(6)) difieren sólo en que el átomo C(2) experimenta un efecto β con un grupo OH ecuatorial y C(6) lo hace con un grupo OH axial. Los valores de desplazamiento químico del anión ($\Delta\delta$ en ppa) se muestran a continuación:

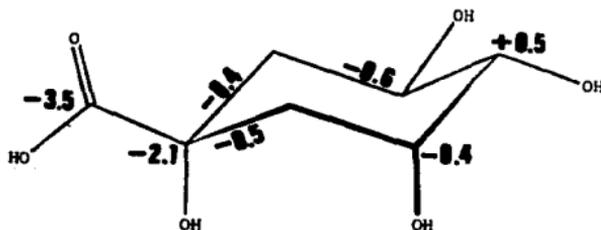


Figura 1.8. Valores de desplazamiento químico (ppm) para el anión quínico.

Los estudios de compuestos de coordinación del ácido quínico que se han realizado (generalmente en disolución), son importantes para determinar que sustituyentes del ácido quínico pueden participar en la unión con los iones metálicos. Se ha observado que en todos los casos, la interacción se realiza a través de los sustituyentes (hidróxilo y carboxilo) en el átomo de carbono C(1), y la participación del resto de los grupos hidróxilo (O(3), O(4) y O(5)) es importante, y determina diferentes formas de unión del ácido quínico con los iones metálicos.

1.5. OBJETIVOS.

El ácido quínico es una molécula polifuncional muy atractiva para la síntesis de compuestos con iones metálicos, además de ser un intermediario en una ruta metabólica en la que están involucrados diferentes iones metálicos, por lo que resulta interesante conocer el tipo de interacción que presenta con los iones metálicos.

El interés del estudio de los compuestos de coordinación del ácido quínico forma parte de un proyecto multidisciplinario en el que se estudiará la posible actividad herbicida de los compuestos preparados.

El presente trabajo tiene como objetivo principal el de sintetizar y caracterizar nuevos compuestos de coordinación del ácido quínico.

Se conocen algunos estudios de compuestos del ácido quínico con iones metálicos (principalmente estudios en disolución), en los cuales se ha determinado la forma en que se realiza la interacción de este con los iones metálicos, otro objetivo de este trabajo consistía en aislar y estudiar por técnicas en estado sólido la forma en que interactúa el ácido quínico con iones metálicos de la primera serie de transición.

II. RESULTADOS Y DISCUSION.

2.1. ANALISIS ESPECTROSCOPICO DEL ACIDO QUINICO.

El análisis espectroscópico del ácido quínico se realizó con las mismas técnicas de que se dispone para caracterizar los compuestos de coordinación para determinar como se efectúa el enlace de este con los iones metálicos.

Con la espectroscopía de infrarrojo se pretende determinar el comportamiento de las bandas correspondientes al grupo carboxílico y a los grupos hidróxilo, pues ello proporciona información acerca de la interacción de estos grupos con los iones metálicos. La banda que se asigna a la vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$, y que en el ligante aparece en 1650 cm^{-1} como una banda delgada muy intensa, debe modificarse al coordinarse con los iones metálicos. Dentro de la caracterización del ligante por espectroscopía de infrarrojo, la asignación de las bandas es importante (Tabla 2.1.) debido a que permite determinar como se modifica su espectro al coordinarse a los iones metálicos.

El espectro de infrarrojo en la región entre $700-70 \text{ cm}^{-1}$ se determinó para poder asignar en los compuestos de coordinación vibraciones como $\nu(\text{M}-\text{X})$, $\nu(\text{M}-\text{OH}_2)$, $\nu(\text{M}-\text{OH})$, que generalmente aparecen en esta zona.

Tabla 2.1. Asignaciones de las bandas principales en Infrarrojo del ligante ácido quínico^(24,25).

Número de onda cm^{-1} .	Asignación.	Intensidad ^a
3530	banda de estrechamiento $\nu(\text{COO-H})$ de ác. carboxílico.	l.b.
3510	banda de $\nu(\text{OH})$ con enlaces de H intramoleculares.	l.a.
2980	vibración asimétrica de estrechamiento de $-\text{CH}_2-$.	l.b.
2940	vibración simétrica de estrechamiento de $-\text{CH}_2-$.	l.b.
2800 2600 2500	grupo de señales pequeñas características de OH de ácido carboxílico.	l.b.
1680	vibración $\nu(\text{C=O})$ de ácido carboxílico en forma asociada.	l.a.
1450	vibración de deformación (tijera) del ciclohexano.	l.m.
1430 [*]	banda que con la de 1300 da el acoplamiento entre el plano de la unión OH y la de estrechamiento C-O del dímero.	l.b.
1300	* ver 1430.	l.m.
1270	vibración de estrechamiento de C-O de alcohol primario.	l.b.
925	vibración de un OH fuera del plano unido a un dímero.	l.m.
870	$-\text{CH}_2-$, vibración del esqueleto del anillo de ciclohexano.	l.b.

* = l.b. = intensidad baja, l.m. = intensidad media, l.a. = intensidad alta.

El análisis del espectro del ligante se centra en las bandas características de los grupos (C=O), (O-H), (COO-H). Se observa la banda debida a la vibración de estrechamiento de un $\nu(\text{O-H})$

primario en 3530 cm^{-1} , en 3510 una banda intensa corresponde a la vibración de alargamiento del $\nu(\text{O-H})$ con enlaces de hidrógeno intramoleculares. se observa un grupo de pequeñas señales en 2800 , 2600 , y 2500 características de un $\nu(\text{O-H})$ de ácido carboxílico. finalmente se observa la banda correspondiente a la vibración $\nu(\text{C=O})$ como una banda delgada muy intensa en 1680 cm^{-1} , el resto de las asignaciones se muestran en la tabla 2.1.. Los espectros de infrarrojo del ligante en la región de $700-70\text{ cm}^{-1}$ (Figura 2.1.) y en la la región de $4000-200\text{ cm}^{-1}$ (Figura 2.2.) se muestran a continuación.

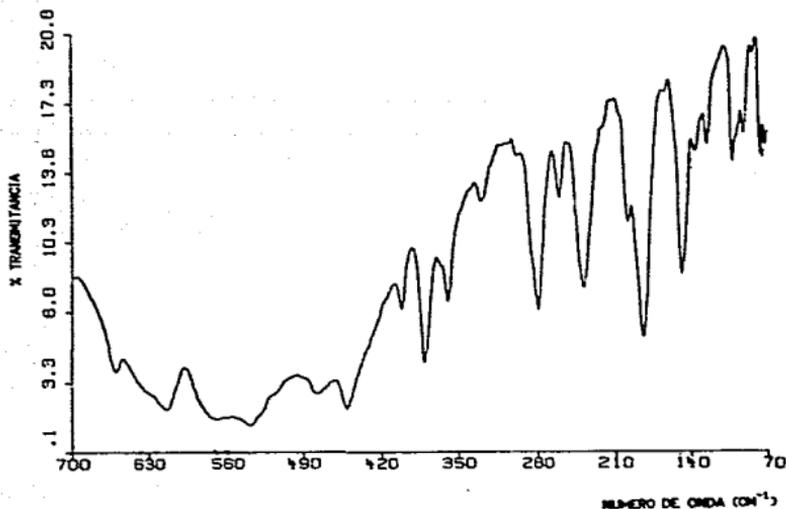


Figura 2.1. Espectro de infrarrojo $700-70\text{ cm}^{-1}$ del Acido quínico.

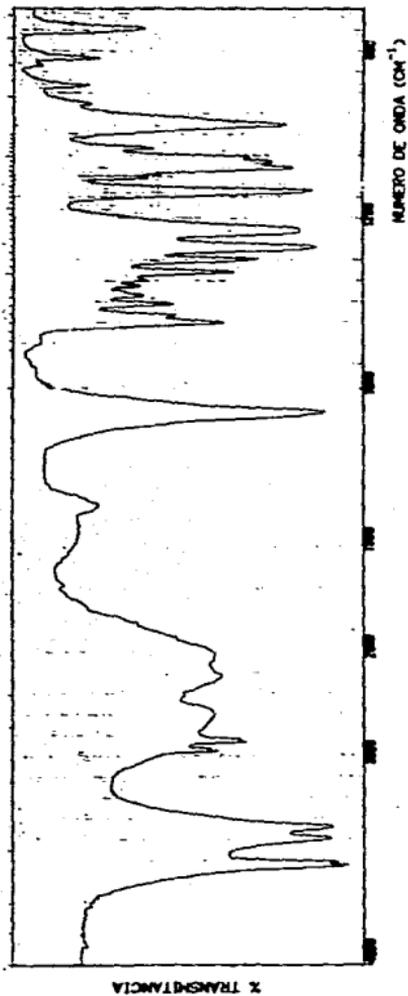
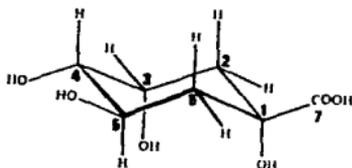


Figura 2.2. Espectro de infrarrojo 4000-700 cm⁻¹ del Acido quínico.

El estudio del ácido quínico con resonancia magnética nuclear de ^{13}C y de ^1H permitió determinar los valores de desplazamiento químico, para relacionarlos con los correspondientes en los compuestos de coordinación. La tabla 2.2. muestra los valores de desplazamiento químico (en ppm) del ácido quínico en RMN de ^{13}C y ^1H .

Tabla 2.2. Desplazamientos químicos (δ en ppm) de RMN de ^{13}C , y ^1H del ácido quínico.



de Carbono.

C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
75.26	36.90	69.66	74.78	66.00	39.85	177.32

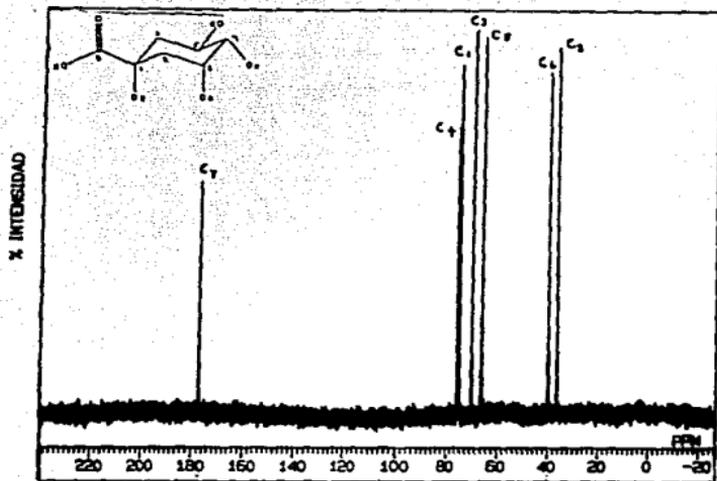
de Protón.

2 α	2 β	H-3	H-4	H-5	6 α	6 β
1.63	3.72	3.10	3.59	1.46	1.73	
(s)	(m)	(dd)	(tdd)	(dt)	(t)	

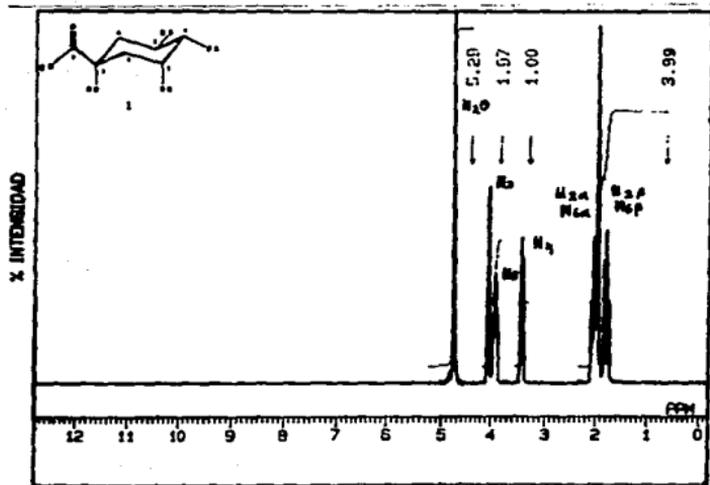
$J(2\alpha, 6\beta) = 2.3$, $J(3, 4) = 1.6$, $J(4, 5) = 9.2$, $J(5, 6\alpha) = 4.2$,
 $J(5, 6\beta) = 11.2$, $J(6\alpha, 6\beta) = 13.2$.

- s = singlete.
- dd = doblete de dobletes.
- tdd = triplete de doblete de dobletes.
- dt = doblete de tripletes.
- t = triplete.
- m = multiplete.

Los espectros de RMN del ligante ácido quínico se muestran a continuación, (Figuras 2.3. y 2.4.).



DESPLAZAMIENTO QUIMICO (PPM)



DESPLAZAMIENTO QUIMICO (PPM)

Figuras 2.3. y 2.4. Espectros de RNM de ^{13}C y de ^1H del Acido quínico.

Como parte de la caracterización del ligante se obtuvo su espectro electrónico en disolución, observándose que para el ácido quínico se observa sólo una banda en 216 nm de transferencia de carga ($\pi \rightarrow \pi^*$). En la zona del visible no existen bandas del ligante lo cual permite observar las transiciones d-d en los compuestos de coordinación, el espectro se muestra a continuación: (Figura 2.5.).

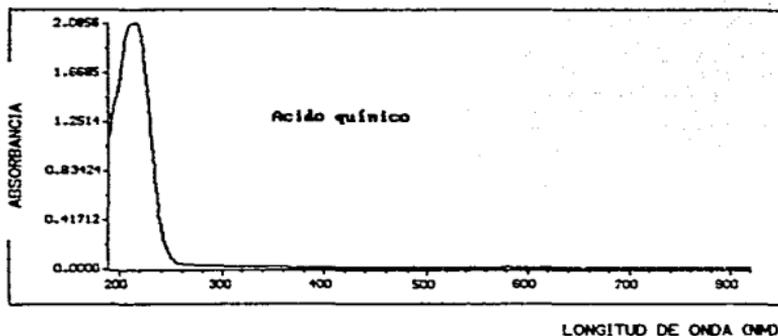


Figura 2.5. Espectro electrónico en disolución (H₂O) del ácido quínico.

El análisis termogravimétrico del ligante muestra que el ácido quínico es un compuesto estable hasta una temperatura de 151.0°C donde se produce una pérdida de peso de 14.98 gramos atribuible a la deshidratación del ácido quínico y a la formación de la lactona, a partir de 205.2°C el comportamiento observado

corresponde a la descomposición térmica de la muestra. El termograma se presenta a continuación (Figura 2.6.).

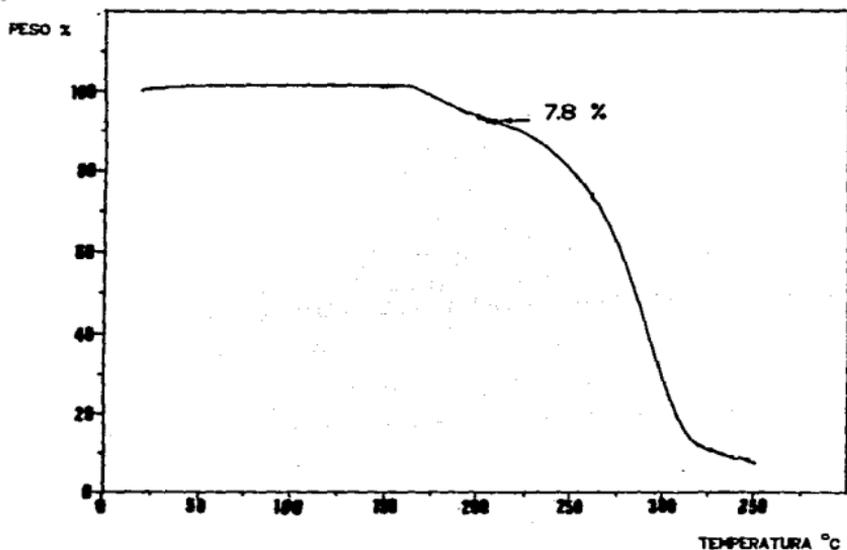


Figura 2.6. Termograma del Acido quínico.

El resultado del análisis elemental (encontrado/calculado) para el ligante ácido quínico se muestra a continuación:

%C = 44.33	%H = 6.15	%O = 49.52
%C = 43.75	%H = 6.29	%O = 49.95

A la muestra de ácido quínico sólo se le determinaron los porcentajes de carbono y de hidrógeno, y el correspondiente a oxígeno se calculó por diferencia con el 100%.

2.2. INTRODUCCION Y DISCUSION DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION DEL ACIDO QUINICO.

2.2.1. INTRODUCCION.

Los compuestos de coordinación obtenidos con el ácido quínico se estudiaron por distintas técnicas experimentales como son: espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de ^{13}C y de ^1H , espectroscopia electrónica en disolución, reflectancia difusa, momento magnético, análisis termogravimétrico y análisis elemental.

El grupo carboxilato se puede coordinar al metal en una de las tres siguientes formas⁽²⁶⁾:



I



II



III

las cuales se denominan unidentada (I), bidentada o quelato (II) y puenteada (III), la diferencia $\Delta\nu$ entre las vibraciones simétrica y asimétrica del grupo carboxilato puede brindar información acerca de como se encuentra unido el átomo metálico al grupo carboxilo. Dependiendo del valor de $\Delta\nu$ se pueden proponer diferentes tipos de unión:

Si $\Delta\nu > 200 \text{ cm}^{-1}$ coordinación unidentada.

Si $100 < \Delta\nu < 200 \text{ cm}^{-1}$ coordinación como puente.

Si $\Delta\nu < 100$ unión bidentada o quelato.

La espectroscopia electrónica, tanto en disolución como en

estado sólido (reflectancia difusa), de los compuestos de coordinación permite determinar las transiciones d-d de los iones metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} y la posición de estas. En la tabla 2.3. se muestran las transiciones esperadas en una geometría octaédrica para los iones metálicos mencionados.

Tabla 2.3. Transiciones Electrónicas de compuestos octaédricos de Cu^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} (27).

Ion	Transición.	Región del Espectro.
Cu^{2+}	${}^2T_{2g} + {}^2E_g$	11000-16000 cm^{-1}
Co^{2+}	$\nu_1 = {}^4T_{2g} (F) + {}^4T_{1g} (F)$	11000-6000 cm^{-1} .
	$\nu_2 = {}^4A_{2g} (F) + {}^4T_{1g} (F)$	16000-13000 cm^{-1} .
	$\nu_3 = {}^4T_{1g} (P) + {}^4T_{1g} (F)$	22000-17000 cm^{-1} .
Ni^{2+}	$\nu_1 = {}^3T_{2g} (F) + {}^3A_{2g} (F)$	7000-13000 cm^{-1} .
	$\nu_2 = {}^3T_{1g} (F) + {}^3A_{2g} (F)$	11000-20000 cm^{-1} .
	$\nu_3 = {}^3T_{1g} (P) + {}^3A_{2g} (F)$	19000-27000 cm^{-1} .

El intervalo de estudio de la espectroscopia en solución fué de 190-820 nm utilizando en todos los casos como disolvente agua, para la técnica en estado sólido o reflectancia difusa los espectros se obtuvieron en el intervalo de 350-800 nm.

La determinación de los valores de momento magnético de los compuestos de coordinación da información acerca del estado de oxidación y la geometría del ion metálico. En la tabla 2.4. se muestran los intervalos en que pueden encontrarse los momentos magnéticos prácticos de los compuestos de coordinación, relacionados con el estado de oxidación y el número de electrones desapareados.

Tabla 2.4. Valores del momento magnético para los iones Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} (28).

Ion	μ (teórico)	μ (práctico)	# de electrones	
Cu^{2+}	1.73	1.70-2.2	1	
Ni^{2+}	2.83	2.80-3.5	2	
Ni^{2+}	0.00	0.00	0	
Co^{2+}	3.88	4.3-5.2	3	alto spin
Co^{2+}		1.8	1	spin bajo

El estudio con resonancia magnética nuclear de ^{13}C y de ^1H de los compuestos de coordinación diamagnéticos solubles permitió obtener los valores de desplazamiento químico de los sustituyentes del ácido quínico que se modificaban al coordinarse con los iones metálicos. Con estos datos también fue posible saber si se conserva o modifica la conformación original del ligante en los compuestos de coordinación.

2.2.2. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DEL ÁCIDO QUÍNICO.

METODO GENERAL DE SÍNTESIS.

Para la síntesis de los compuestos de coordinación del ácido quínico al inicio de este trabajo se probaron diferentes condiciones de reacción para obtener las condiciones ideales: disolvente, tiempo de reacción, adición de alguna base, relación estequiométrica. Por lo que se emplearon diferentes disolventes como medios de reacción, encontrándose que los disolventes adecuados para efectuar la reacción eran el alcohol etílico y el agua, de estos dos se escogió el etanol por ser un excelente disolvente tanto del ligante ácido quínico, como de las distintas

sales metálicas empleadas. El agua aunque también disuelve al ligante y a las sales metálicas, no se escogió por que los tiempos de formación de los productos en este disolvente son muy grandes en comparación con los que se tienen en etanol.

Con respecto a los tiempos de reacción se pusieron reacciones dejándose diferentes tiempos y observándose si la formación de los productos dependía del tiempo de reflujo que se dejaba, encontrándose que la formación del producto no dependía del tiempo, por lo que se decidió dejar las reacciones en reflujo por dos horas, no importando si la formación del producto era inmediata, como en el caso en que se emplearon acetatos metálicos; o si se formaba durante el tiempo de reflujo como con el nitrato de cobalto, o si el producto precipitaba al dejar reposar por varios días la mezcla de reacción, como sucedió para los compuestos con cloruro y nitrato cuprícos.

La adición de una base (NaOH), para facilitar la formación de los compuestos de coordinación no significó una mejora para la síntesis, ya que al utilizar como disolvente agua la formación del producto era muy lenta. En el caso de utilizar etanol como disolvente, al añadirse NaOH se formaba un precipitado gelatinoso atribuido a la formación de la sal sódica del ácido quínico, siendo un sólido viscoso que sólo permitió sacar un espectro de infrarrojo. Al usar las sales metálicas se formaban en ocasiones precipitados gelatinosos atribuidos a la formación de los hidróxidos metálicos, por tal motivo se decidió llevar a cabo las síntesis sin añadir ninguna base.

Las reacciones se efectuaron variando la relación estequiométrica ligante : metal en proporciones 1:1, 1:2 y 2:1

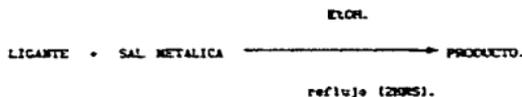
teniendo sólo en el caso de la reacción (con CuCl_2) productos diferentes. Para el resto de los productos siempre se obtiene el mismo compuesto no importando la relación estequiométrica empleada.

Se observó que el ácido quinico forma dos tipos de compuestos de coordinación, y esto parece tener relación con la naturaleza de la sal metálica empleada, los compuestos del tipo $[\text{M}(\text{quin})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se obtienen a partir de los acetatos metálicos, excepto para el caso del compuesto de cobalto $\text{Co}(\text{quin})_2$ obtenido a partir del nitrato metálico. Los compuestos $\text{M}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se obtuvieron con los cloruros de níquel, cobre y cobalto; en el caso de los productos $\text{M}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{AcO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (donde $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$) estos se obtuvieron a partir de los acetatos correspondientes, el producto $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de la reacción con el nitrato de cobre.

El método general de síntesis utilizado fue el siguiente: se pesan cantidades 0.5 milimolares del ligante y de la sal metálica, se disuelven por separado en 40 ml de etanol caliente, las disoluciones se mezclan y se ponen en reflujo por dos horas. Se deja reposar y dependiendo de la sal metálica empleada el producto precipita inmediatamente y se filtra o la mezcla se deja reposar por varios días hasta la formación del compuesto. Todos los compuestos se lavaron, secaron y a continuación se pesaron.

El producto se filtra, se lava con etanol caliente, se seca y se pesa.

El método general de síntesis se puede escribir como:



Los diferentes compuestos de coordinación obtenidos se pueden ver en la tabla 2.5..

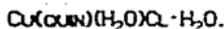
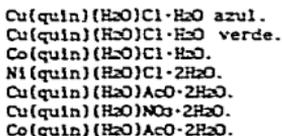
Tabla 2.5. Análisis elemental de los compuestos de coordinación del ácido quinico.

Compuesto	Color	Análisis Elemental % Encontrado/Calculado		
		C	H	N
M(quin)(H₂O)_x·nH₂O				
Co(quin)Cl(H ₂ O) ₂	rosa	26.64	4.92	
	claro	25.14	4.70	
Co(quin)(AcO)(H ₂ O) ₃	morado	29.92	5.22	
	claro	28.35	5.28	
Ni(quin)Cl(H ₂ O) ₃	verde	24.76	5.08	
	claro	24.77	5.04	
Cu(quin)Cl(H ₂ O) ₂	azul	27.64	4.37	
	claro	25.77	4.63	
Cu(quin)Cl(H ₂ O) ₂	verde	27.24	4.12	
	claro	25.77	4.63	
Cu(quin)NO ₃ (H ₂ O) ₃	azul	24.03	3.69	4.52
	claro	22.67	3.77	4.62
Cu(quin)(AcO)(H ₂ O) ₃	verde	29.25	4.84	
	turquesa	29.38	5.48	
M(quin)₂				
Co(quin) ₂	morado	38.12	5.35	
	claro	38.10	5.02	
Zn(quin) ₂	blanco	37.19	5.28	
		37.55	4.95	
Cd(quin) ₂	blanco	33.74	4.58	
		33.98	4.48	
Hg(quin) ₂ (H ₂ O) ₄	crema	24.37	4.63	
		25.67	4.61	

Los compuestos de coordinación obtenidos a partir del ácido quinico se discutirán de acuerdo al tipo de compuesto que forman.

COMPUESTOS DEL TIPO I.

Dentro de los compuestos de este tipo se obtuvieron los siguientes siete compuestos:



Este producto se aisló de la reacción entre el ácido quínico y el cloruro cuprico, obteniéndose dos productos cristalinos de diferente color, en la reacción con proporción 1:1 se obtiene un producto azul y en la de proporción 1:2 un producto verde, para ambos compuestos se tiene la misma fórmula mínima. La presencia de los cristales azules y verdes también se llegó a obtener como mezcla en reacciones con proporción 1:1.

El análisis de los espectros de infrarrojo (Figura 2.7.a) de los compuestos de coordinación (azul y verde) muestra un desplazamiento y ensanchamiento de las señales que se han asignado a las vibraciones de estiramiento $\nu(\text{OH})$ de un alcohol primario que aparecen en el compuesto azul en 3520 cm^{-1} y 3360 cm^{-1} ; para el compuesto verde como bandas anchas en 3520 cm^{-1} y 3340 cm^{-1} . El grupo de señales en la región entre 2800 y 2500 cm^{-1} asignadas en el ligante a la vibración $\nu(\text{OH})$ de un ácido carboxílico desaparecen en ambos compuestos, indicando la desprotonación del grupo carboxilo. La banda asignada a la vibración asimétrica del

carboxilo $\nu_{as}(C=O)$ se desplaza en el compuesto azul de 1680 cm^{-1} a 1615 cm^{-1} presentandose una segunda banda en 1570 cm^{-1} correspondiente a la vibración simétrica $\nu_s(COO^-)$ del carboxilato, para el compuesto verde la banda asignada a la vibración $\nu_{as}(C=O)$ se desplaza a 1625 cm^{-1} observandose como una banda ancha compuesta que no permite asignar la vibración simétrica $\nu_s(COO^-)$ del carboxilato, para el compuesto azul la diferencia $\Delta\nu$ entre estas bandas es igual a 45 cm^{-1} , que sugiere una unión de tipo quelato del carboxilo, para el compuesto verde no se puede calcular $\Delta\nu$, sin embargo se encuentra dentro de un intervalo similar al del compuesto azul. La banda asignada a la vibración del esqueleto del anillo de ciclohexano (970 cm^{-1}) se desplaza 20 cm^{-1} en los compuestos apareciendo en 890 cm^{-1} , las bandas asignadas a las vibraciones $\nu(-CH_2-)$ simétrica y asimétrica de los grupos metilénos del anillo no se modifican en ambos compuestos de coordinación, lo que indica que la coordinación con el metal no afecta significativamente la conformación del anillo de ciclohexano. El espectro de infrarrojo lejano (Figura 2.7.b) permite asignar las vibraciones de estrechamiento de la unión metal-halogeno, para el compuesto azul la banda $\nu(Cu-Cl)$ aparece en 316 cm^{-1} , para el producto verde la misma banda aparece en 331 cm^{-1} , ambos son valores cercanos a valores observados para la vibración $\nu(Cu-Cl)$ de tipo terminal⁽²⁶⁾, la banda asignada a la vibración de estrechamiento $\nu(Cu-OH_2)$ de una molécula de agua de coordinación aparece en 430 cm^{-1} en ambos compuestos, la banda asignada a la vibración $\nu(M-OH)$ aparece en 504 cm^{-1} para el compuesto azul y en 500 cm^{-1} para su analogo verde. (tabla 2.6.). Los espectros del compuesto verde están en general menos definidos

que los del compuesto azul.

Tabla 2.6. Bandas seleccionadas en (cm^{-1}) de Espectroscopia Infrarroja de los compuestos de coordinación del ácido quinico.

Compuesto	Asignaciones.				
	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{M-X})$	$\nu(\text{M-OH}_2)$	$\nu(\text{M-OH})$
Acido quinico.	1680	----	---	---	---
Cu(quin)(H ₂ O)Cl·H ₂ O ^c	1615	1570	316	430	504
Cu(quin)(H ₂ O)Cl·H ₂ O ^d	1625	----	331	430	500
Ni(quin)(H ₂ O)Cl·2H ₂ O	1620	1595	229	362	432
Co(quin)(H ₂ O)Cl·H ₂ O	1630	1600	256	---	366
Cu(quin)(H ₂ O)NO ₃ ·2H ₂ O	1615	1550	1360 ^a	406	---
Cu(quin)(H ₂ O)AcO·2H ₂ O	1590	1380	b	445	517
Co(quin)(H ₂ O)AcO·2H ₂ O	1560	1410	b	---	---
Co(quin) ₂	1620	1415	---	---	366
Zn(quin) ₂	1630	1410	---	---	---
Cd(quin) ₂	1600	1410	---	---	---
Hg(quin) ₂ ·4H ₂ O	1550	1400	---	---	---

a = banda asociada a la vibración característica del grupo NO₃⁻ en forma iónica.

b = la forma de las bandas permite proponer la sobreposición de las bandas correspondientes al contraion acetato.

c = producto azul.

d = producto verde.

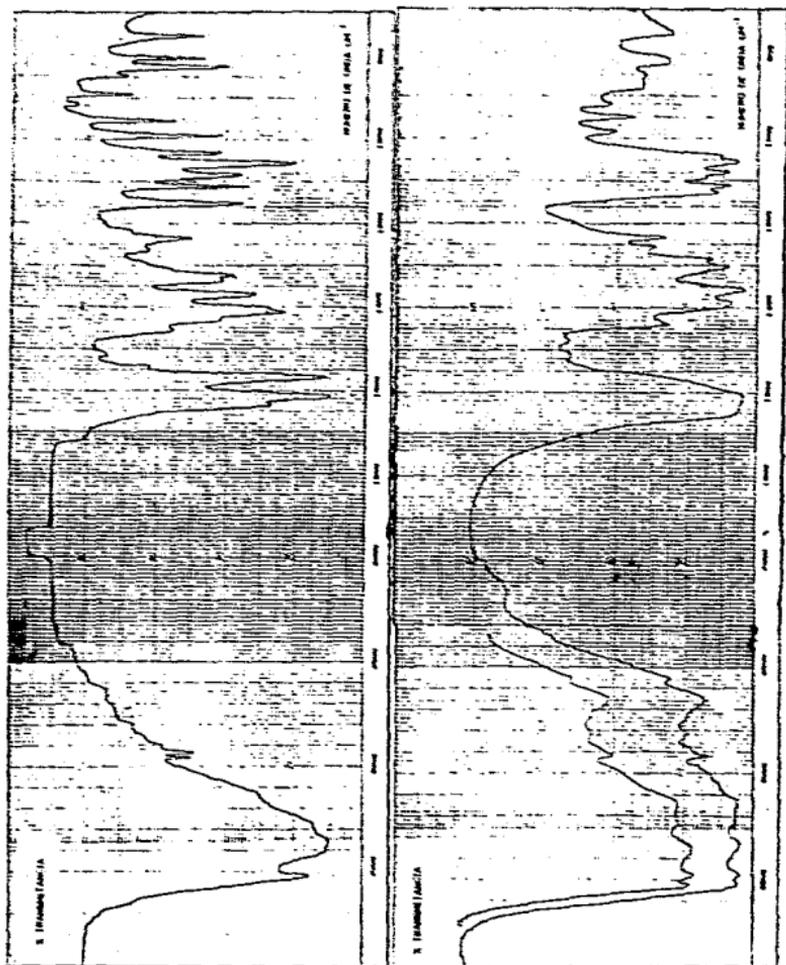


Figura 2.7. a) Espectros de IR ($4000-700 \text{ cm}^{-1}$) de los compuestos azul y verde de fórmula $\text{Cu}(\text{quin})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

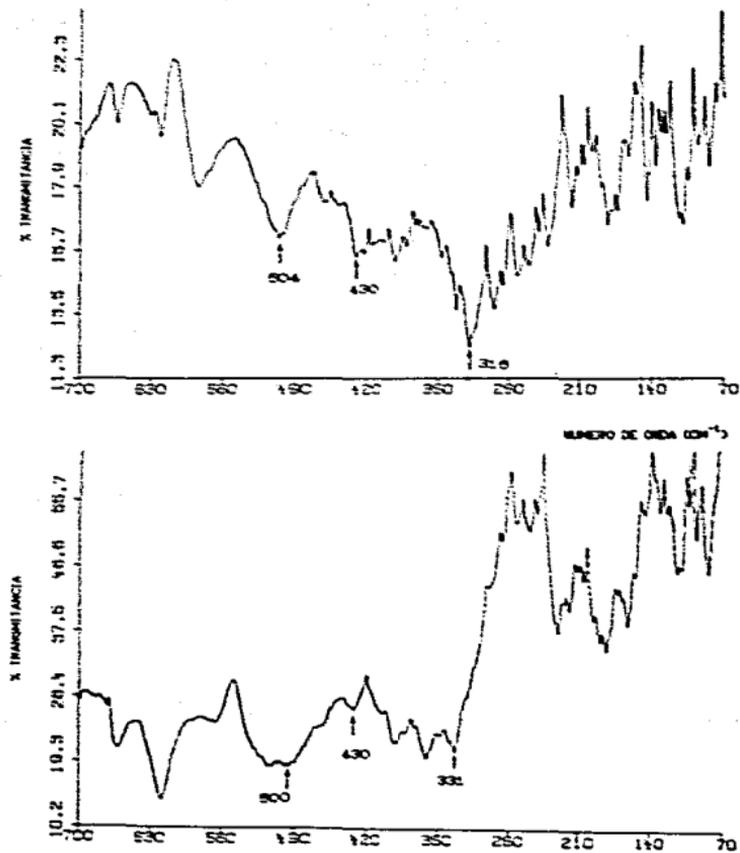


Figura 2.7. b) Espectros de IR (700-70 cm^{-1}) de los compuestos azul y verde de fórmula $\text{Ca}(\text{quin})(\text{SO})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

El análisis termogravimétrico (Figura 2.8.) de los compuestos muestra para el compuesto azul una primera pérdida de peso en el intervalo 100-122°C correspondiente a una molécula de agua de cristalización, seguida de un intervalo de temperatura en el que el compuesto anhidro se mantiene estable, después se observa una segunda pérdida de peso a la temperatura de 188.5°C que corresponde a la pérdida de una molécula de agua coordinada al cobre, inmediatamente después de dicha pérdida se observa la descomposición térmica de la muestra. Para el compuesto verde el termograma muestra una pérdida de peso de 5.42% entre las temperaturas de 114°-151°C que corresponde a una molécula de agua de cristalización, la temperatura elevada a la que se observa la pérdida puede deberse a que se encuentra involucrada en puentes de hidrógeno, después de esta se observa una segunda pérdida de peso de 16.45% que corresponde a un átomo de cloro y una molécula de agua de coordinación, con la consiguiente descomposición del compuesto (tabla 2.7.).

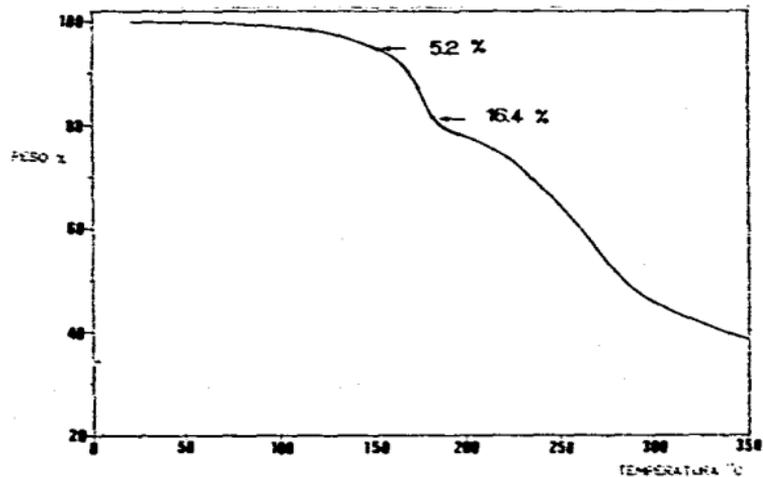
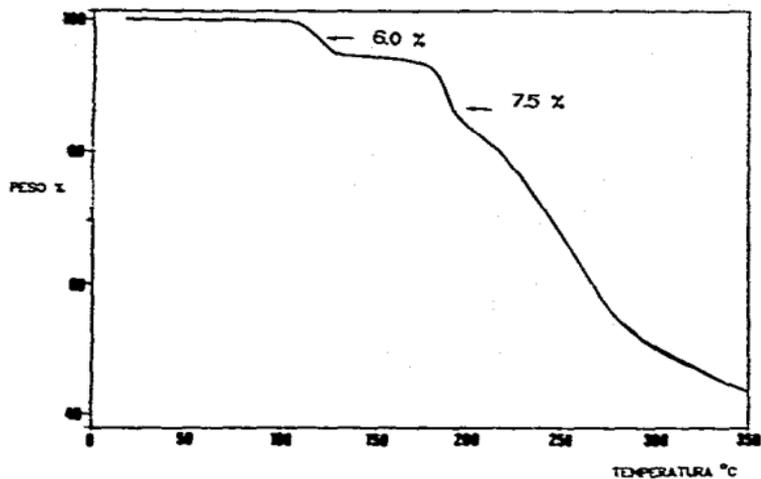


Figura 2.8. Análisis termogravimétrico de los compuestos azul y verde de fórmula $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 2.7. Análisis termogravimétrico de los compuestos de coordinación del ácido quinico.

Compuesto.	X Pérdida en peso.			Temperatura °C.
	Para:	téorica	práctica	
Acido quinico	1H ₂ O	9.3	7.8	151-208-desc.
Cu(quin)(H ₂ O)Cl·H ₂ O	1H ₂ O	5.6	6.0	100-122
azul	1H ₂ O	5.6	7.5	188.5-desc.
Cu(quin)(H ₂ O)Cl·H ₂ O	1H ₂ O	5.6	5.2	68-151
verde	1H ₂ O/Cl	16.4	16.4	151-196-desc.
Ni(quin)(H ₂ O)Cl·2H ₂ O	2H ₂ O	10.6	10.5	102-172
	1H ₂ O	5.3	6.3	172-214-desc.
Co(quin)(H ₂ O)Cl·H ₂ O	1H ₂ O	5.3	6.3	75-125
	1H ₂ O	5.3	9.1	205-303-desc.
Cu(quin)(H ₂ O)NO ₃ ·2H ₂ O	2H ₂ O	9.7	9.7	36-86-desc.
Cu(quin)(H ₂ O)AcO·2H ₂ O	2H ₂ O	9.7	11.6	97-129- 221-desc.
Co(quin) ₂	----	---	----	243-desc.
Zn(quin) ₂	----	---	----	230-desc.
Cd(quin) ₂	----	---	----	230-desc.
Hg(quin) ₂ ·4H ₂ O	4H ₂ O	10.9	24.4	97-179-desc.

El espectro electrónico en disolución de los dos compuestos muestra que tanto el compuesto azul como el verde (Figura 2.9.) presentan una banda en 768 nm, dichas bandas se asignan a la transición ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_{2g}$ del ion Cu(II), la similitud de los espectros en disolución de los compuestos azul y verde no permite la discusión sobre la diferencia de color de los dos compuestos ya que ambos espectros son iguales, la sustitución del cloruro coordinado por una molécula de disolvente comprobada por la precipitación con nitrato de plata, favorece ambientes oxigenados similares en los dos complejos, lo que provoca que la banda no se modifique grandemente apareciendo en la misma posición para ambos compuestos comprobando el hecho de que en solución ambas especies son iguales. El espectro electrónico en estado sólido del compuesto azul (Figura 2.10.) muestra una banda en 780 nm característica de una geometría octaédrica con distorsión

tetragonal. Los valores de momento magnético de los compuestos azul y verde son de 1.90 M.B. y de 2.02 M.B. respectivamente, ambos valores se encuentran dentro del intervalo experimental para un ion Cu(II) con un electrón no apareado.

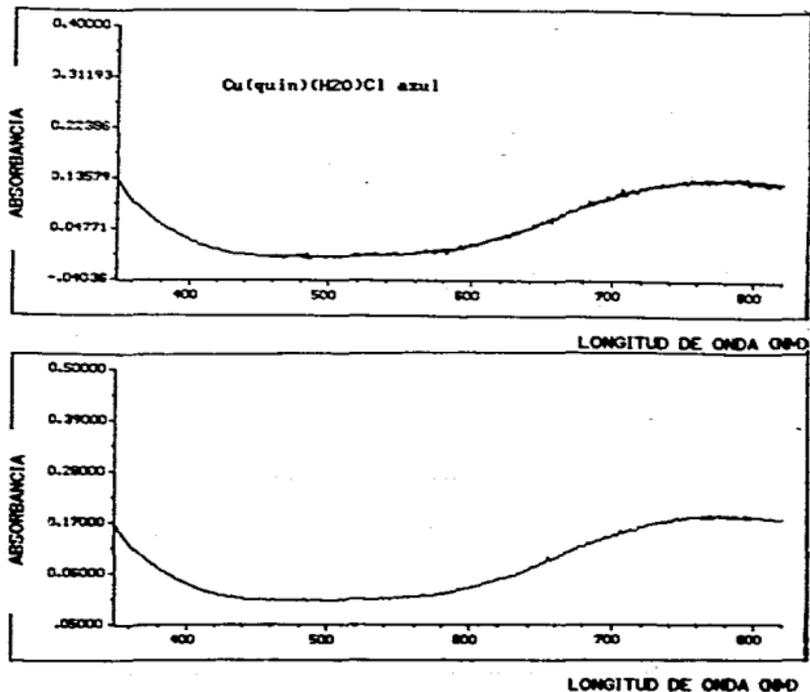


Figura 2.9. Espectros en disolución (H₂O) de los compuestos azul y verde de fórmula $\text{Cu(quin)(H}_2\text{O)Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

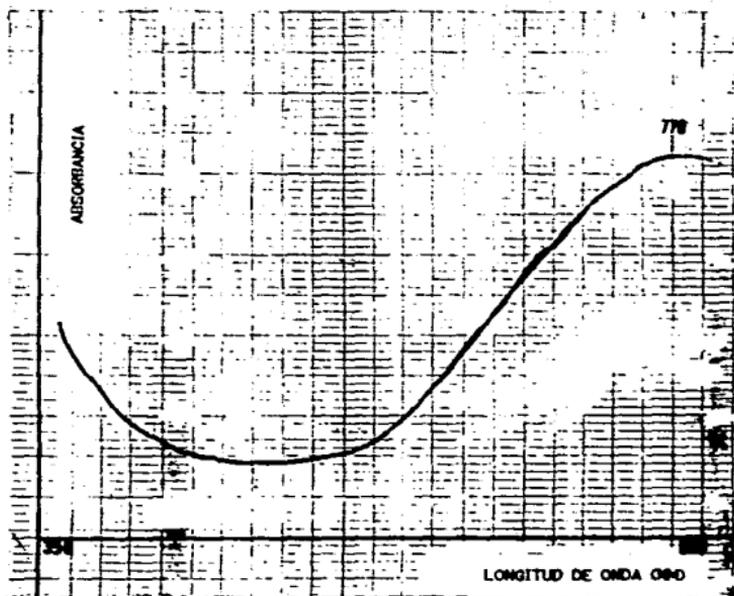


Figura 2.10. Espectro electrónico en estado sólido del compuesto azul de fórmula $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

El producto cristalino verde obtenido en una reacción con relación estequiométrica 1:2 (ligante/metal), pudo ser estudiado por difracción de rayos-X, determinándose la estructura del compuesto de coordinación. El análisis de los datos de difracción de Rayos-X permite observar que el cobre tiene una geometría octaédrica distorsionada, se encuentra coordinado a un átomo de cloro, una molécula de agua, a los oxígenos de los grupos carboxilo COO^- y OH que se encuentran sobre el átomo de carbono C(1), y a dos grupos hidróxilo O(3) y O(4) de otra molécula de ácido quínico, (figura 2.11 a, b, c.). Las distancias de enlace $\text{Cu}-\text{O}^-(4)$ y $\text{Cu}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, (Tabla 2.8.) muestran que ambos átomos se

encuentran en las posiciones axiales. El átomo metálico se encuentra fuera del plano principal (0.023 Å) formado por los cuatro átomos O(1), O'(3), O'(4), O(H₂O), en dirección contraria al átomo de cloro. En general los valores de las distancias de enlace del anillo del ácido quínico son mayores en el compuesto de coordinación (Tabla 2.S.) que en el ligante sólo. Un hecho importante es que en el grupo carboxilo las distancias de enlace de los átomos C(7)-O(7) y C(7)-O(8) (1.266(4) y 1.226(6) Å respectivamente), son muy similares en el compuesto de coordinación, este hecho se ve reflejado en el espectro de infrarrojo en donde se observa un valor de $\Delta\nu$ muy pequeño entre las vibraciones ν_{as} y ν_s del grupo carboxilato, que originalmente podría haberse interpretado como un enlace de tipo quelato del carboxilo; sin embargo la similitud de las dos distancias de enlace C-O del carboxilato se debe a la formación de un puente de hidrógeno entre átomos de oxígeno O(1)···O(8) (3.146 Å) de dos distintas cadenas lo que provoca que las distancias en el carboxilato sean tan similares. La conformación de silla perfecta para el ligante ácido quínico, se mantiene en el compuesto de coordinación y la unión del cobre con átomos de oxígeno de dos distintas moléculas de ácido quínico genera cadenas poliméricas, en la malla cristalina, resalta el hecho de que dos cadenas poliméricas se unen paralelamente a través de un puente de hidrógeno con una molécula de agua de cristalización. Los datos completos de la estructura cristalina se muestran en el apéndice. La estructura cristalina se muestra a continuación:

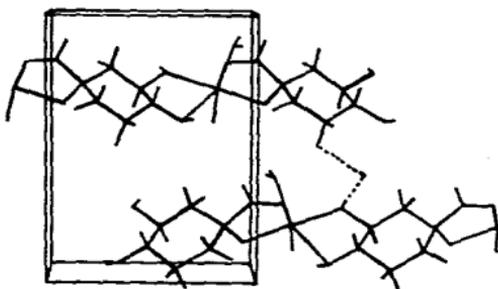
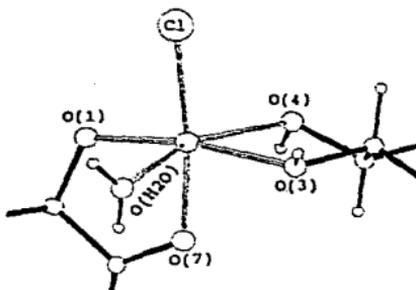
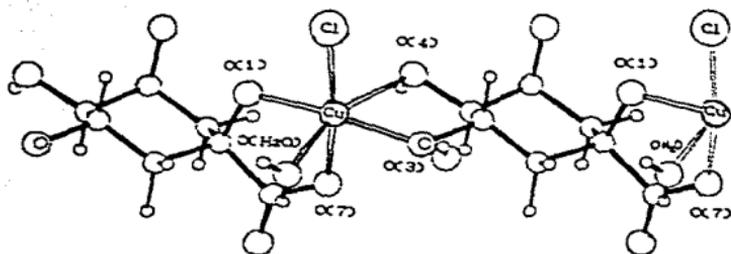


Figura 2.11 a) Estructura cristalina polimérica del compuesto verde $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, b) ambiente alrededor del cobre, c) Malla cristalina del compuesto $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 2.8. Distancias de enlace en (Å) y ángulos en (°) de la esfera de coordinación del ion metálico en el compuesto verde Cu(quin)(H₂O)Cl·H₂O.

Cu-O(1)	2.025		
Cu-O(7)	1.923		
Cu-O(H ₂ O)	2.349		
Cu-O'(3)	2.028		
Cu-O'(4)	2.441		
Cu-Cl	2.257		
Cl-Cu-O(7)	173.7	O(1)-Cu-O'(3)	164.9
O'(4)-Cu-O(H ₂ O)	159.5	Cl-Cu-O(1)	94.14
Cl-Cu-O'(3)	99.04	Cl-Cu-O'(4)	95.67
O(1)-Cu-O'(4)	96.60	O(1)-Cu-O(H ₂ O)	100.2
Cl-Cu-O(H ₂ O)	94.59	O(7)-Cu-O(1)	80.10
O(7)-Cu-O'(4)	87.60	O(7)-Cu-O'(3)	87.00
O(7)-Cu-O(H ₂ O)	84.10	O'(4)-Cu-O'(3)	74.80
O'(3)-Cu-O(H ₂ O)	86.20		

Tabla 2.9. Geometría molecular del anillo de ácido quínico en el compuesto de coordinación Cu(quin)(H₂O)Cl·H₂O. Distancias en (Å) y ángulos en (°).

C(1)-C(2)	1.543(5)	C(1)-O(1)	1.442(5)
C(1)-C(6)	1.519(5)	C(3)-O(3)	1.443(4)
C(1)-C(7)	1.552(5)	C(4)-O(4)	1.423(4)
C(2)-C(3)	1.519(5)	C(5)-O(5)	1.435(5)
C(3)-C(4)	1.511(4)	C(7)-O(7)	1.266(4)
C(4)-C(5)	1.530(5)	C(7)-O(8)	1.225(6)
C(5)-C(6)	1.525(5)		
C(2)-C(1)-C(6)	111.9(3)	C(3)-C(4)-C(5)	110.5(3)
C(2)-C(1)-C(7)	107.6(3)	C(3)-C(4)-O(4)	108.2(3)
C(2)-C(1)-O(1)	108.8(3)	C(5)-C(4)-O(4)	112.1(3)
C(6)-C(1)-C(7)	109.3(3)	C(4)-C(5)-C(6)	109.6(3)
C(6)-C(1)-O(1)	112.4(3)	C(4)-C(5)-O(5)	107.0(3)
C(7)-C(1)-O(1)	106.6(3)	C(6)-C(5)-O(5)	110.4(3)
C(1)-C(2)-C(3)	112.3(3)	C(5)-C(6)-C(1)	112.8(3)
C(2)-C(3)-C(4)	109.3(3)	C(1)-C(7)-O(7)	115.6(3)
C(2)-C(3)-O(3)	109.6(3)	C(1)-C(7)-O(8)	119.1(4)
C(4)-C(3)-O(3)	107.7(3)	O(7)-C(7)-O(8)	124.3(3)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-51.0(3)		
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	56.6(3)		
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-61.5(3)		
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	60.3(3)		
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-54.3(3)		
C(5)-C(6)-C(1)-C(2)	49.8(3)		

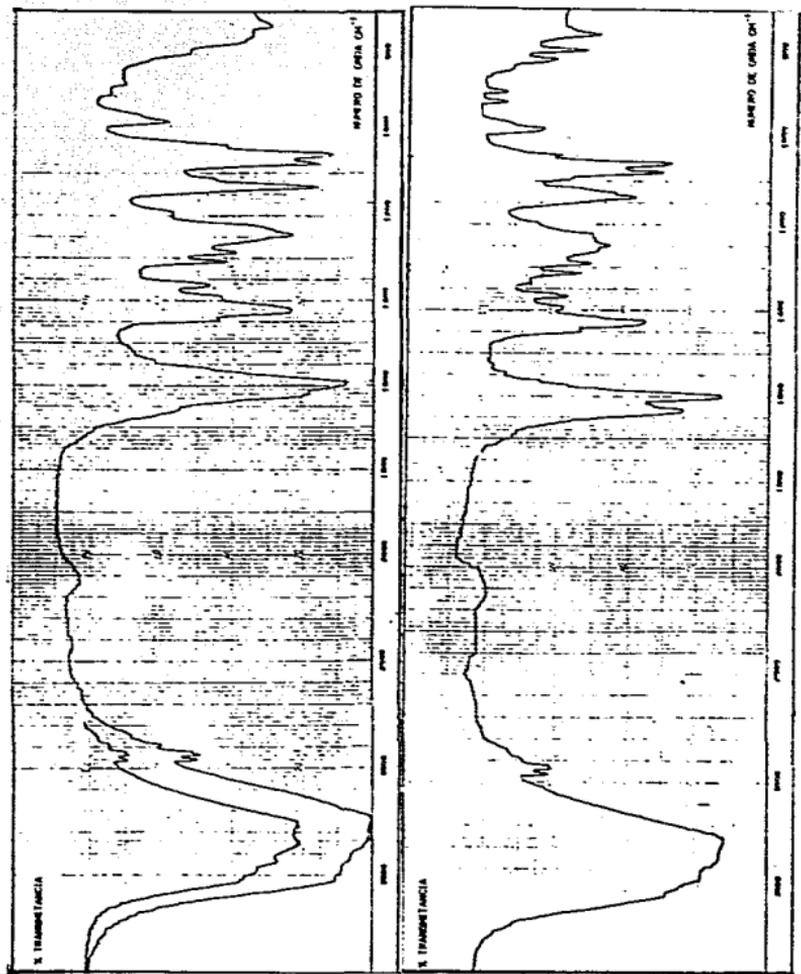
El análisis de los datos espectroscópicos muestra que los compuestos azul y verde con fórmula $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ se unen al ácido quínico de manera similar, a través de los grupos (COO^-) y (OH) , con una molécula de agua coordinada y un átomo de cloro, la similitud de los espectros electrónicos en disolución permite proponer que en solución ambos compuestos son el mismo, para explicar la diferencia en color se propone que el isómero azul sólo difiera del verde por ser el isómero estructural trans (cloruro con respecto de la molécula de agua coordinada).

COMPUESTOS $\text{Ni}(\text{QUIN})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Y $\text{Co}(\text{QUIN})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

De las reacciones entre los cloruros de níquel (II) y cobalto (II) con el ácido quínico se obtuvieron un polvo verde claro y un polvo rosa claro respectivamente. Los compuestos se caracterizaron con las mismas técnicas que los compuestos análogos de cobre, (IR, termogravimetría, espectro electrónico, reflectancia difusa).

El espectro de infrarrojo de los dos compuestos resultó ser muy similar al espectro del compuesto azul $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, por lo que se decidió analizarlos simultáneamente, para el compuesto de níquel las bandas asociadas a las vibraciones asimétrica y simétrica del carboxilato aparecen en 1620 y 1595 cm^{-1} respectivamente, en el análogo de cobalto dichas bandas se observan en 1630 y 1600 cm^{-1} respectivamente, la diferencia ($\Delta\nu$) entre estas bandas corresponde a 25 cm^{-1} para el compuesto de níquel y 30 cm^{-1} para el compuesto de cobalto, al igual que para el compuesto análogo de cobre en el cual esta diferencia se encuentra en el intervalo para una unión del carboxilato en forma

bidentada y se explica en términos de la similitud de distancias de enlace entre los átomos de oxígeno del carboxilato debido a la participación del átomo de oxígeno en la formación de puentes de hidrógeno. En los dos compuestos las bandas en la región de 3530 cm^{-1} debidas a la vibración del grupo $\nu(\text{O-H})$ primario y el grupo de señales entre 2800 y 2500 cm^{-1} que se relacionan con las vibraciones $\nu(\text{COO-H})$ dejan de observarse al desprotonarse el ácido, lo que indica la participación de estos grupos en la coordinación con el ion metálico. La región donde aparecen las vibraciones del esqueleto del ácido quínico es similar a la del compuesto de cobre en ambos compuestos. El análisis del espectro de infrarrojo lejano de los compuestos de coordinación para el caso del compuesto de níquel muestra una banda muy intensa en 229 cm^{-1} asignada a la vibración $\nu(\text{Ni-Cl})$, otra banda en 362 cm^{-1} debida a la vibración $\nu(\text{Ni-OH}_2)$ de una molécula de agua coordinada y la vibración $\nu(\text{Ni-OH})$ se asigna en 432 cm^{-1} , para el compuesto de cobalto se asigna la vibración $\nu(\text{Co-Cl})$ es una banda intensa en 256 cm^{-1} y la vibración $\nu(\text{Co-OH})$ la cual se asigna en 366 cm^{-1} , estas bandas se asignaron por analogía con valores reportados en la literatura^(29,30). Ambos espectros se presentan a continuación: (Figura 2.13.).



Figuras 2.12 a), b) Espectros de IR de los compuestos $\text{Ni}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$.

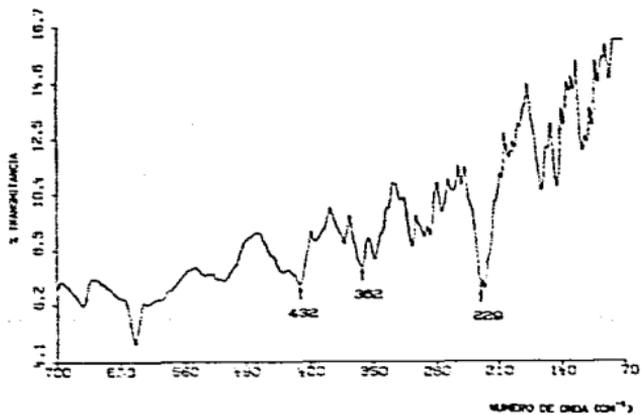
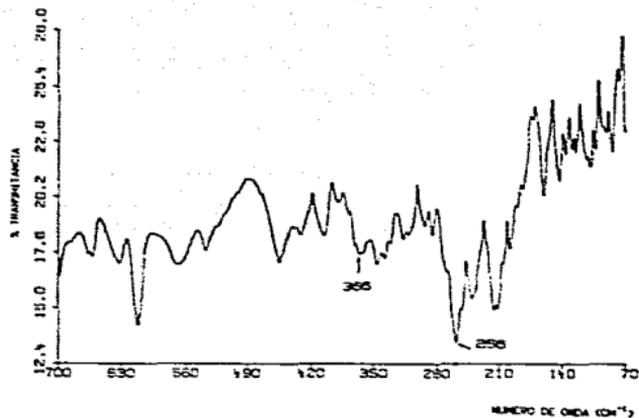


Figura 2.13. Espectro de IR lejano de los compuestos
 $\text{Co(quin)(H}_2\text{O)Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni(quin)(H}_2\text{O)Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El termograma del compuesto de níquel (Figura 2.14a) muestra una pérdida de peso de un 10.5% en el intervalo 102-172°C, correspondiente a las dos moléculas de agua de cristalización, estas se pierden inmediatamente antes de la molécula de agua coordinada al ion metálico (pérdida de peso de 6.3% entre 172-214°C). Después de esta pérdida se observa la descomposición térmica de la muestra. El análisis termogravimétrico del compuesto de cobalto (Figura 2.14.b) muestra una primera pérdida de peso a la temperatura de 75°C (tabla 2.7.1) atribuible a la pérdida de una molécula de agua de cristalización, una segunda pérdida de peso se observa a partir de 205°C y hasta 303°C que corresponde a la pérdida de la molécula de agua de coordinación, dicha pérdida viene acompañada con el inicio de la descomposición térmica de la muestra.

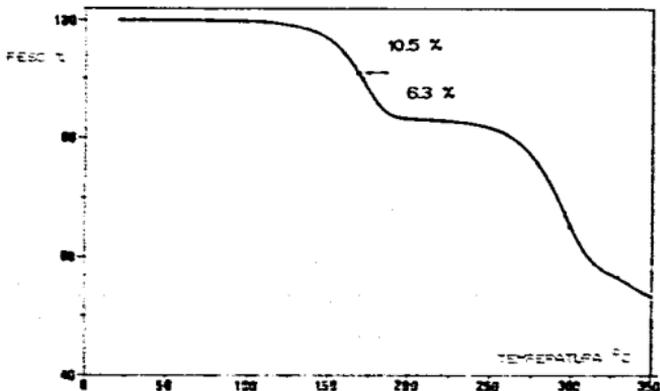


Figura 2.14. a) Termograma del compuesto $Ni(quin)(H_2O)Cl \cdot 2H_2O$

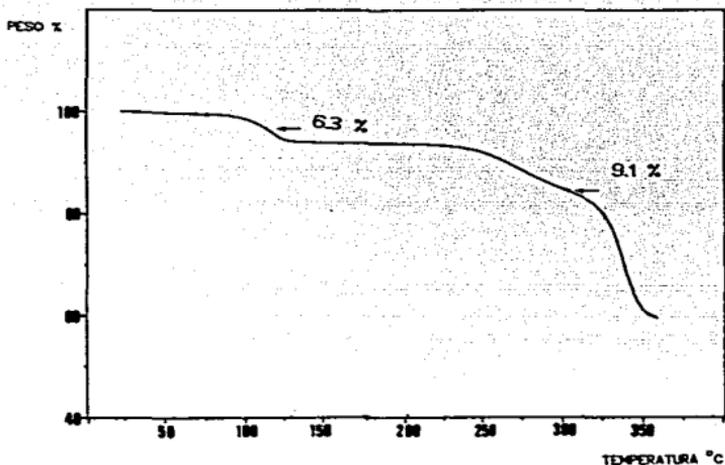


Figura 2.14. b) Termograma del compuesto $\text{Co(quin)(H}_2\text{O)Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

El espectro electrónico de reflectancia difusa de los compuestos de coordinación (Figura 2.15.a,b) es característico de una coordinación octaédrica del ion metálico en ambos compuestos. en el espectro del compuesto de níquel se observan dos bandas, la primera en 355 nm debida a la transición $\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$. la segunda banda en 675 nm que debida a la transición $\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$. Para el compuesto de cobalto se observa una única banda en 525 nm la cual es asignada a la transición $\nu_3 = {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$. La forma de las bandas en reflectancia difusa muestra para el compuesto de cobalto una estructura octaédrica en la que no se presenta una gran distorsión, para el compuesto de níquel se propone una geometría octaédrica con distorsión. El espectro

electrónico en solución de los compuestos de coordinación es similar al de estado sólido pues muestra para el compuesto de níquel dos bandas, la primera en 392 nm asignada a la transición ν_3 y la segunda en 697 nm que se asigna a la transición ν_2 , para el compuesto de cobalto se tiene una banda en 510 nm debida a la transición ν_3 .

El valor de momento magnético para el primer compuesto es de 3.34 M.B., valor que se encuentra dentro del intervalo esperado de un ion Ni^{2+} con dos electrones desapareados y de 5.32 M.B. para el compuesto de cobalto, que es un valor ligeramente alto (0.1) para un ion Co^{2+} octaédrico de alto spin con tres electrones no apareados.

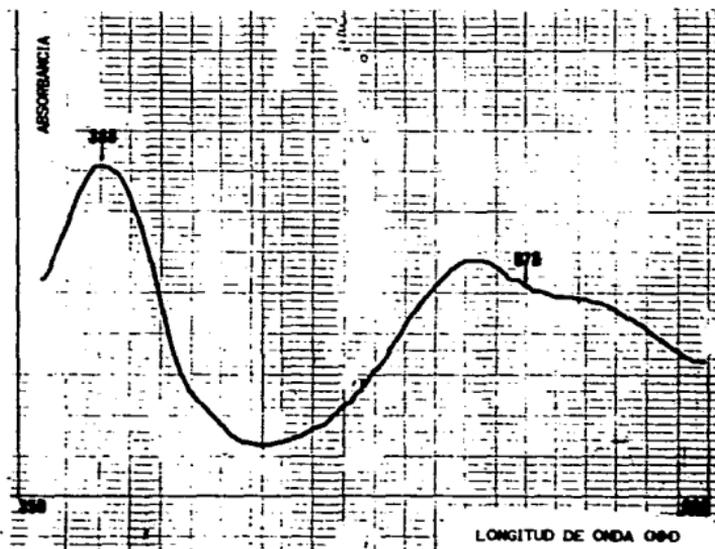


Figura 2.15. a) Espectro de reflectancia difusa del compuesto $Ni(quin)(H_2O)Cl \cdot 2H_2O$.

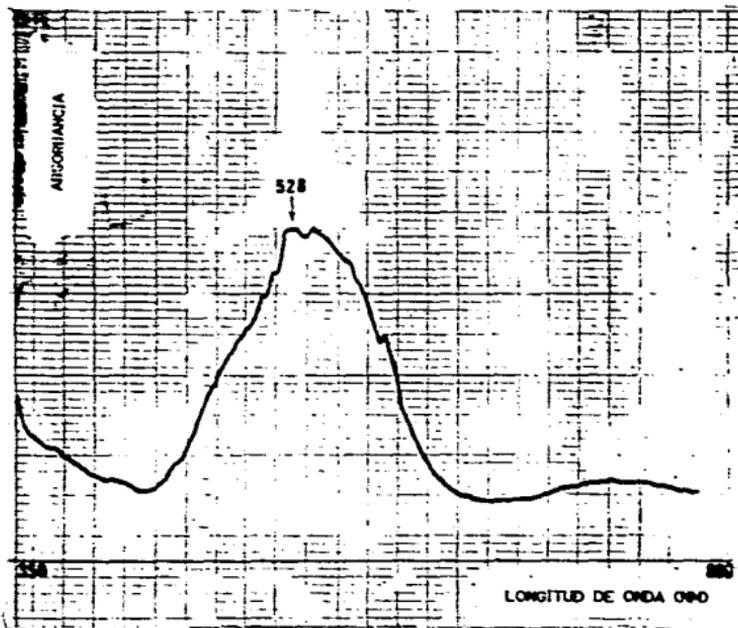


Figura 2.15. b) Espectro de reflectancia difusa del compuesto $\text{Co}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

En base a los resultados espectroscópicos se propone que ambos compuestos presenten una estructura octaédrica distorsionada, donde la coordinación con el ácido quinico es similar a la de los compuestos azul y verde análogos de cobre $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, a través de los sustituyentes en el átomo de carbono C(1), con dos grupos hidroxilo de otra molécula de ácido quinico, una molécula de agua y el centralón cloruro.



Este compuesto se obtuvo al hacer reaccionar el ácido quínico con el acetato cúprico en etanol, obteniéndose como un precipitado gelatinoso que si se deja reposar por varios días en la mezcla de reacción se redisuelve y se forma un compuesto cristalino verde brillante. El análisis del espectro de infrarrojo (Figura 2.16.) muestra que tanto el precipitado gelatinoso como el compuesto cristalino tienen el mismo espectro de infrarrojo, donde las bandas que se asignan a las vibraciones asimétrica y simétrica del carboxilo aparecen en 1590 y 1380 cm^{-1} como dos bandas anchas, el ancho de las bandas se debe a la superposición de las vibraciones $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ del ligante con las mismas vibraciones debidas al carboxilato del contralón acetato, la diferencia entre estas dos vibraciones ($\Delta\nu$) es de 210 cm^{-1} , valor que se encuentra en el intervalo para una coordinación de tipo unidentada de los grupos carboxilato, cabe mencionar que no se observa la formación de puentes de hidrógeno con átomos de otra cadena y las bandas aparecen donde se esperarían. En la región (3530-2500 cm^{-1}) en que se asignan las vibraciones $\nu(\text{O-H})$ y $\nu(\text{COO-H})$ se observa la presencia de una sola banda muy ancha, por lo que se propone que tanto el carboxilo como los grupos hidroxilo participan en la coordinación con el ion metálico. En la región del lejano infrarrojo se observa una banda en 445 cm^{-1} que se asigna como la vibración de estrechamiento $\nu(\text{Cu-OH}_2)$ de una molécula de agua de coordinación, en 517 cm^{-1} se asigna una banda debida a la vibración $\nu(\text{Cu-OH})$ (Figura 2.17.).

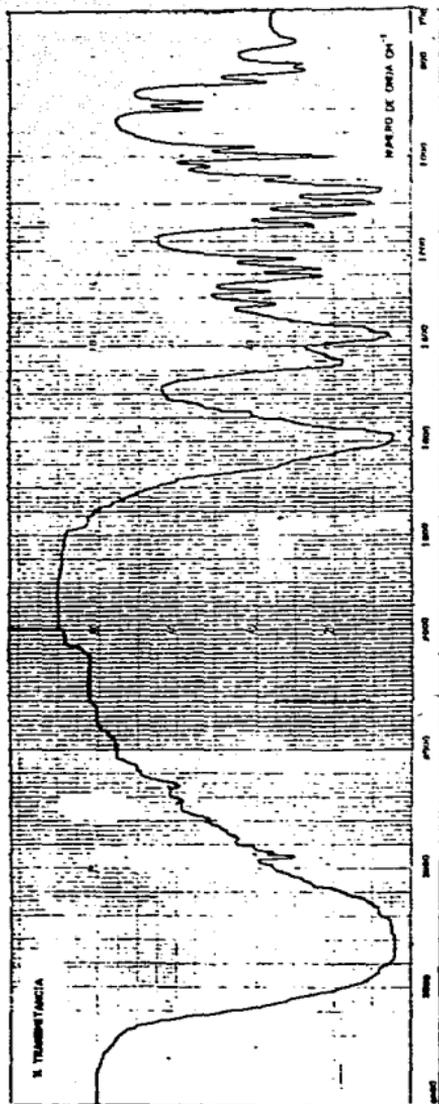


Figura 2.16. Espectro de IR del compuesto $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{AcO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

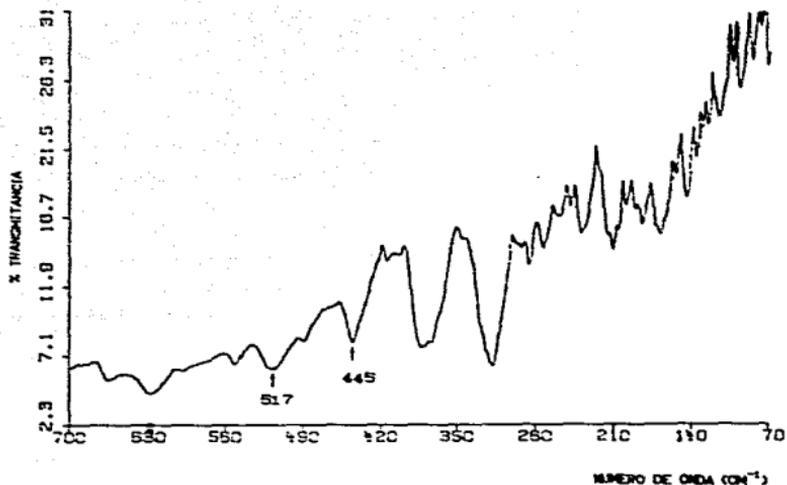


Figura 2.17. Espectro de IR lejano del compuesto $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{AcO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El análisis termogravimétrico (Figura 2.18.) presenta una pérdida en peso en el intervalo de temperatura de 68.9°C - 153°C , que corresponde a dos moléculas de agua de cristalización, después el compuesto permanece estable hasta 200°C , donde se observa una pérdida de peso con la descomposición de la muestra, sin observarse la pérdida correspondiente a la de la molécula de agua de coordinación.

El espectro de reflectancia difusa del compuesto (Figura 2.19.) es similar al del compuesto $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, teniendo una única banda en 775 nm , el espectro en disolución del compuesto de coordinación muestra la misma banda en 735 nm , las dos bandas corresponden a la transición ${}^2T_{2g} + {}^2E_g$ característica para un ion Cu^{2+} con una geometría octaédrica distorsionada, el valor de

2.0 M.B. del momento magnético está de acuerdo con la proposición de una coordinación octaédrica sobre un ion Cu^{2+} con un electrón

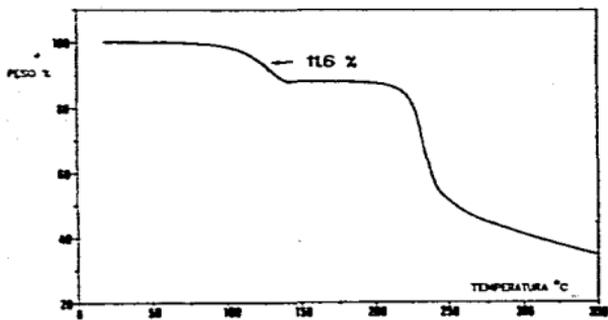


Fig. 2.18. Termograma de compuesto $\text{Cu(quin)(H}_2\text{O)AcO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

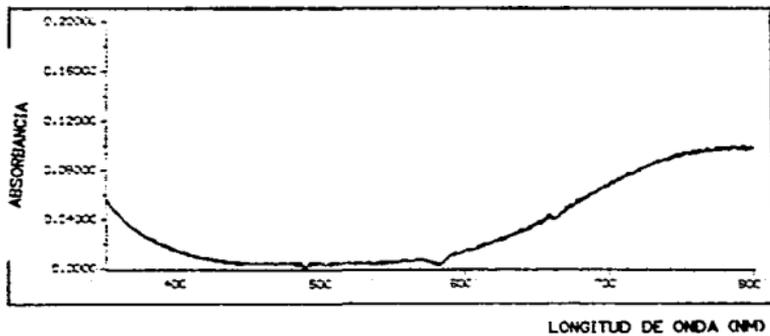


Fig. 2.19. a) Espectro electrónico en disolución del compuesto $\text{Cu(quin)(H}_2\text{O)AcO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

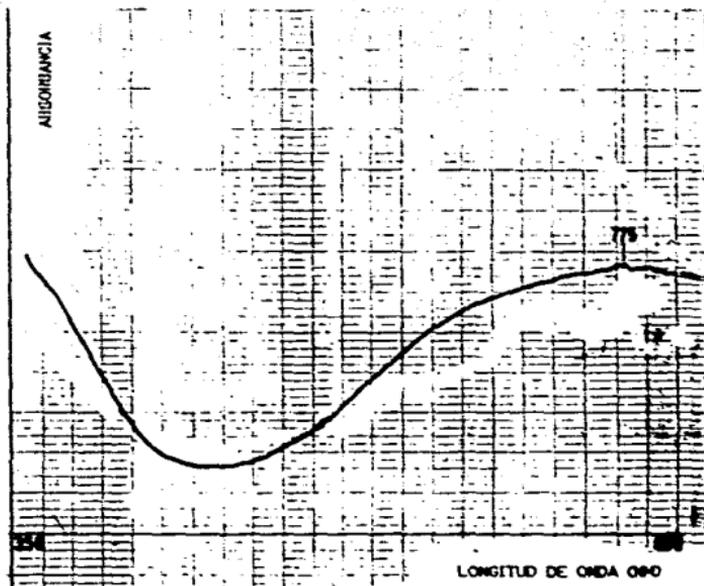
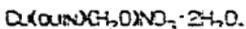


Fig. 2.19. -b) Espectro de reflectancia difusa del compuesto $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{AcO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El análisis de los resultados espectroscópicos permite proponer la unión del ion metálico con el ligante de manera similar a la de los compuestos anteriores $\text{M}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, completándose la hexacoordinación con el contraion acetato unido de manera monodentada y una molécula de agua de coordinación.



Este compuesto se obtiene como un producto cristalino azul claro a partir de la reacción del ácido quinico con el nitrato cúprico.

Al analizar el espectro de infrarrojo la región en donde aparecen las vibraciones $\nu(\text{O-H})$ y $\nu(\text{COO-H})$ ($3530-2500 \text{ cm}^{-1}$) se observa una sola banda muy ancha, indicativa de que estos grupos participan en la coordinación con el ion metálico (Figura 2.20.). Las dos bandas asignadas a las vibraciones $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ se encuentran en 1615 y 1550 cm^{-1} respectivamente, dando un $\Delta\nu$ igual a 35 cm^{-1} similar al de los compuestos $\text{M}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. También se observa la presencia de una banda ancha en 1360 cm^{-1} característica de la vibración del grupo NO_3^- con carácter iónico y en la región del lejano infrarrojo se tiene una banda en 406 cm^{-1} que se asigna a la vibración $\nu(\text{Cu-OH}_2)$ de una molécula de agua de coordinación. En general el espectro está menos resuelto que el de todos los demás compuestos (Figura 2.21.).

El análisis térmico del compuesto de coordinación (Figura 2.22.) muestra una pérdida a partir de 36.5°C y hasta 85.6°C que corresponde a dos moléculas de agua de cristalización, después de dicha pérdida se tiene un compuesto estable hasta una temperatura de 197.1°C en donde se tiene la descomposición térmica del complejo, impidiendo ver la pérdida de la molécula de agua de coordinación.

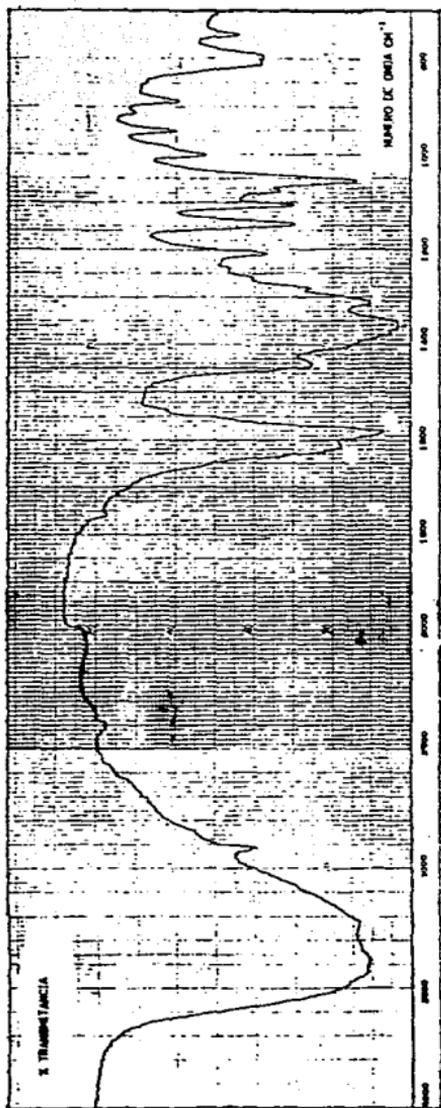


Fig. 2.20. Espectro de IR del compuesto $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

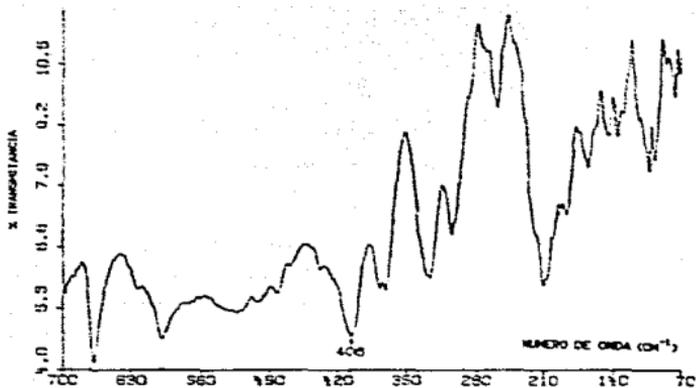


Fig. 2.21. Espectro de IR lejano del compuesto $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

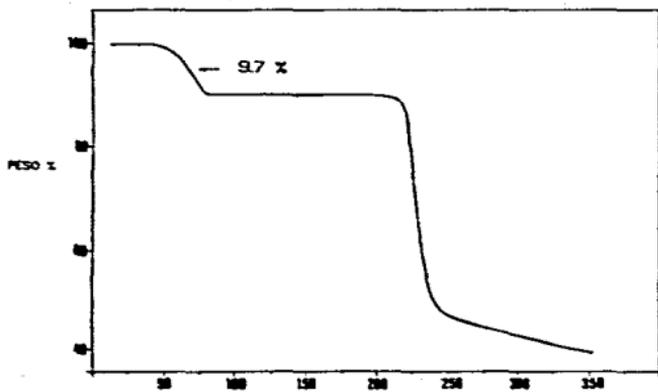


Fig. 2.22. Termograma del compuesto $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

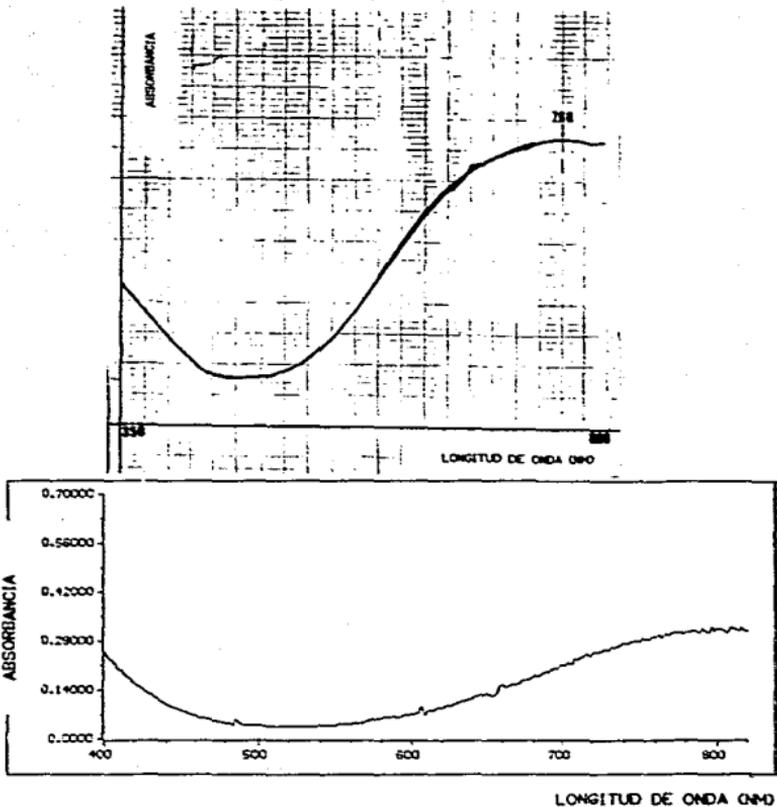
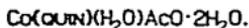


Figura. 2.23. a). b) Espectros electrónicos del compuesto $\text{Cu(quin)(H}_2\text{O)NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El espectro de reflectancia difusa del compuesto (Figura 2.23. a) muestra una banda en 760 nm, para la técnica en disolución la banda aparece en 777 nm (Figura 2.23.b), las bandas son características de una geometría octaédrica distorsionada en la que la transición es: ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_{g}$. El valor del momento magnético de 1.93 M.B. se encuentra dentro del intervalo experimental esperado para un ion Cu(II) con un electrón no apareado.

De acuerdo a la evidencia experimental se propone que la estructura del compuesto de coordinación sea octaédrica distorsionada, con el ligante coordinado de la misma forma que en los compuestos anteriores y una molécula de agua; muy probablemente la sexta posición se encuentre ocupada en el empaquetamiento cristalino por un átomo de oxígeno de una cadena paralela.



Al reaccionar el ácido quínico con el acetato de cobalto en etanol se obtiene un producto sólido morado oscuro "chicloso", que presentaba dificultades de aislamiento y purificación, al analizarlo mostró tener una fórmula mínima similar a la de un compuesto de cobre: $\text{Co}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{AcO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El espectro de infrarrojo (Figura 2.24.) tiene una mala resolución por lo que no permitió una buena asignación, las bandas debidas a las vibraciones $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ y $\nu_s(\text{COO}^-)$ se presentan como bandas anchas centradas en 1560 cm^{-1} y 1410 cm^{-1} , la anchura de las bandas es debida a la sobreposición las vibraciones $\nu_{as}(\text{COO}^-)$

y $\nu_2(\text{COO}^-)$ del contraion acetato, el valor de $\Delta\nu$ es de 150 cm^{-1} , valor que se propone para una unión de tipo monodentado de los grupos carboxilo, la banda debida a la vibración $\nu(\text{O-H})$ 3530 cm^{-1} se desplaza a 3330 cm^{-1} en el compuesto, y la región donde aparecen las bandas dadas por las vibraciones $\nu(\text{COO-H})$ ($2800-2500 \text{ cm}^{-1}$) desaparece como indicio de la desprotonación del ácido carboxílico, en general se propone una coordinación del ion metálico a los grupos OH y COO^- del ligante.

El espectro electrónico en disolución del compuesto de coordinación muestra una banda en $500 \text{ m}\mu$ que se propone como debida a la transición $\nu_3 = {}^4T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$, para una geometría octaédrica, la forma de la banda es indicativa de una geometría distorsionada. El valor del momento magnético del compuesto 5.38 M.B. , es un valor alto (0.18) para el intervalo experimental en que se encuentra un ion Co^{2+} de alto spin con tres electrones desapareados, sin embargo se propone que este valor sea alto debido a la distorsión de la geometría octaédrica del ion metálico central.

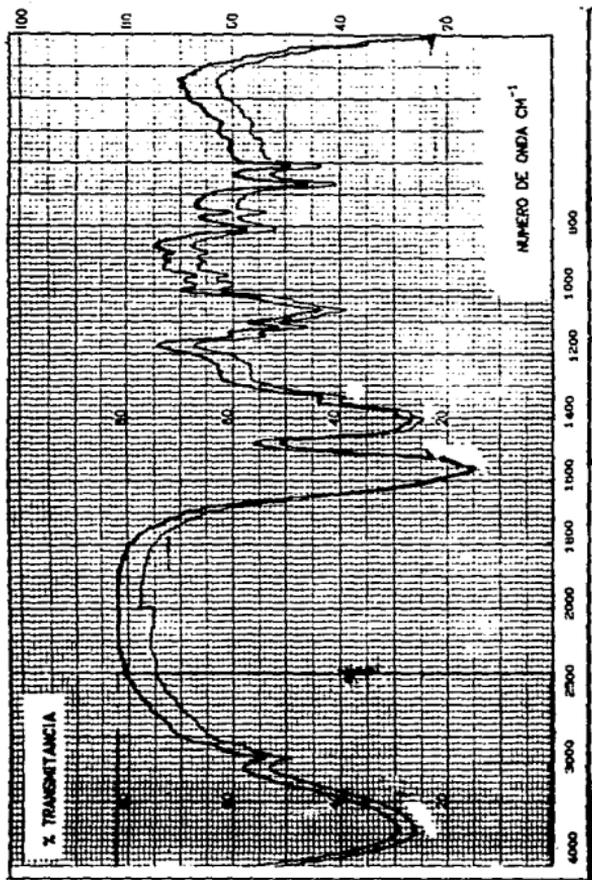


Fig. 2.24. Espectro de IR del compuesto $\text{Co(quin)(H}_2\text{O)AcO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

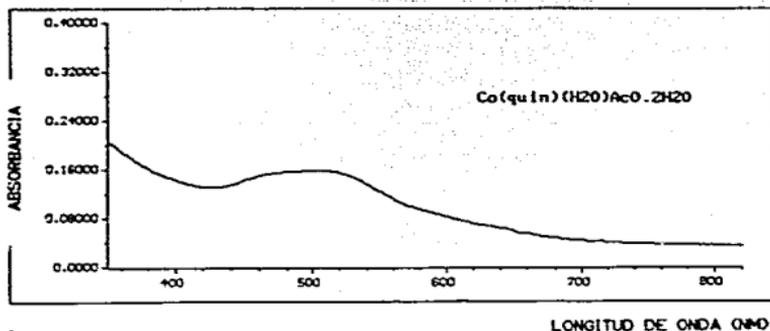


Fig. 2.25. Espectro electrónico en disolución del compuesto $\text{Co(quin)(H}_2\text{O)AcO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Los datos espectroscópicos aunque no son suficientes, permiten proponer que este compuesto tenga una estructura similar al compuesto isoestructural de cobre $\text{Cu(quin)(H}_2\text{O)AcO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cabe mencionar que dicha proposición se debe confirmar completando los análisis experimentales del compuesto.

Conclusión.

En este grupo de compuestos la coordinación con el ligante es a través de los sustituyentes en el átomo de carbono C(1) (carboxilato e hidroxilo), completándose la coordinación octaédrica con los sustituyentes (OH) de los carbonos C(4) y C(5) de otra molécula de ligante, una molécula de agua y el contralón correspondiente. La distorsión de la estructura octaédrica resultante es característica de los compuestos de coordinación.

COMPUESTOS DEL TIPO II.

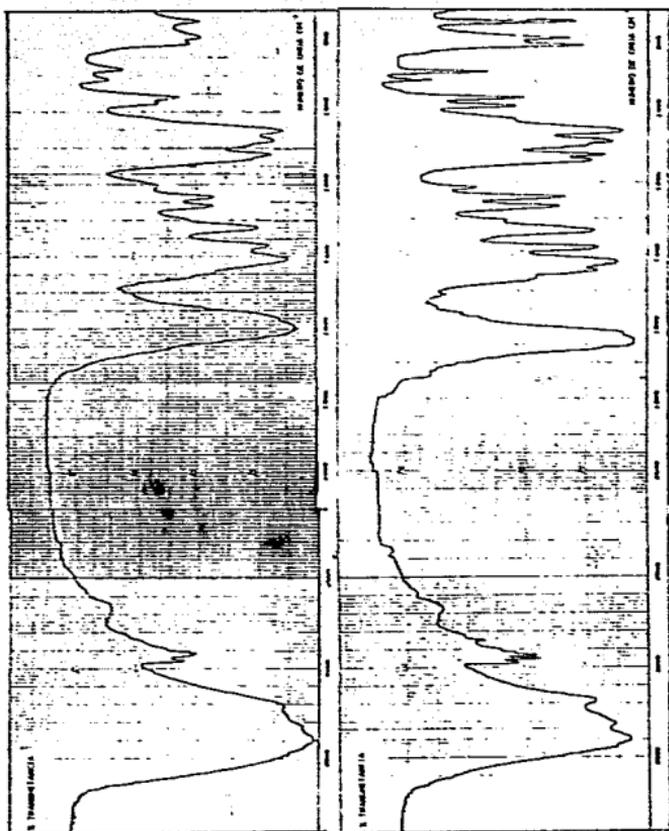
Para el caso de los compuestos con fórmula mínima $M(\text{quin})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se obtuvieron los cuatro siguientes:

$\text{Zn}(\text{quin})_2$.
 $\text{Cd}(\text{quin})_2$.
 $\text{Hg}(\text{quin})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
 $\text{Co}(\text{quin})_2$.

$\text{Zn}(\text{QUIN})_2$ Y $\text{Cd}(\text{QUIN})_2$.

El compuesto de zinc fue aislado de dos diferentes reacciones a partir de acetato de zinc y de cloruro de zinc, siendo para ambos casos el mismo producto; en el caso del producto de cadmio este se obtuvo a partir de acetato de cadmio y del nitrato de cadmio.

Los espectros de infrarrojo (Figura 2.26. a, b) de ambos compuestos se presentan a continuación, en ambos espectros se observan las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ del grupo carboxilato, que aparecen en 1630 y 1410 cm^{-1} para el compuesto de zinc, y en 1600 y 1410 cm^{-1} para el compuesto de cadmio, los valores de $\Delta\nu$ encuentran en el intervalo para una coordinación monodentada del carboxilo ($\Delta\nu > 200 \text{ cm}^{-1}$). Las bandas debidas a las vibraciones del esqueleto del ciclohexano en el ligante (1450, 870 cm^{-1}) no presentan modificaciones significativas en los dos compuestos manteniéndose la conformación original del anillo al unirse al ion metálico, la región donde aparecen las vibraciones $\nu(\text{O-H})$ (3530 y 2800-2500 cm^{-1}) se ensancha señalando la participación del grupo en la coordinación al ion metálico.



Figuras 2.26. a), b) Espectros de IR ($4000-700\text{ cm}^{-1}$) de los compuestos $\text{Zn}(\text{quin})_2$ y $\text{Cd}(\text{quin})_2$.

Debido a que los compuestos son diamagnéticos y solubles en agua se pudieron estudiar por resonancia magnética nuclear de ^{13}C y ^1H , con los valores de desplazamiento químico (δ en ppm). (Tablas 2.10. y 2.11.) y comparándolos con los valores para el ácido quínico se determinaron los grupos que participan en la coordinación con el ion metálico. Los espectros se presentan a continuación (Figura 2.27.).

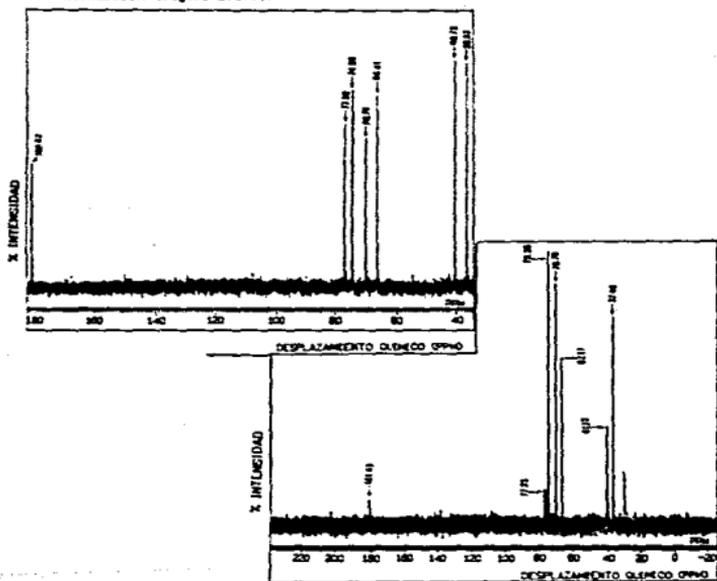
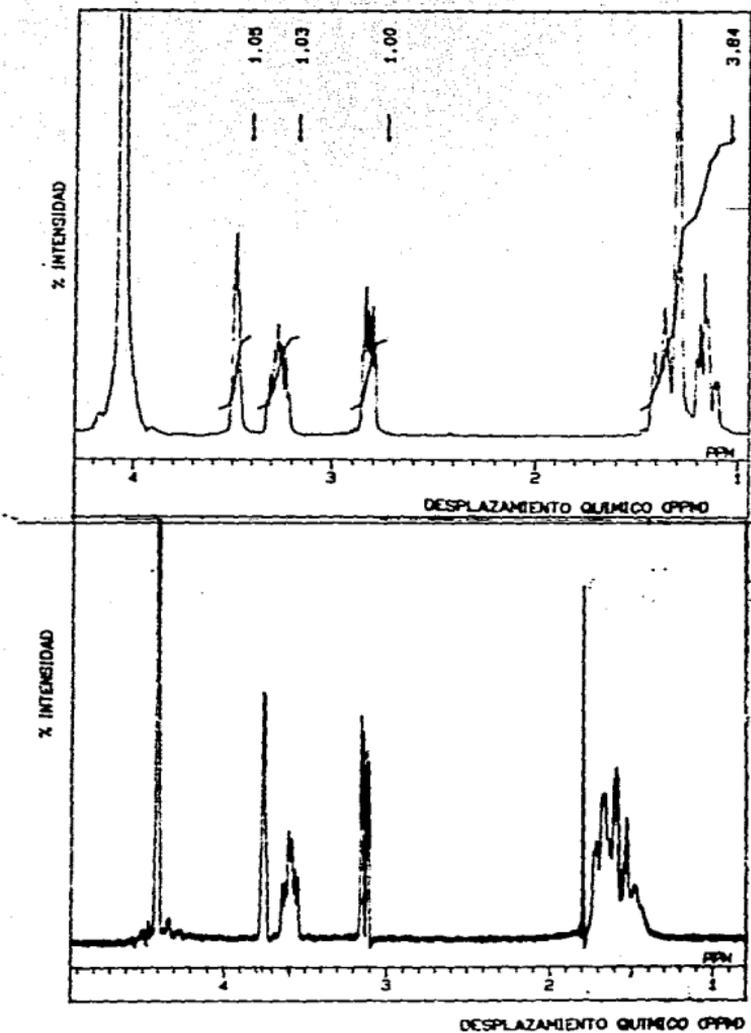
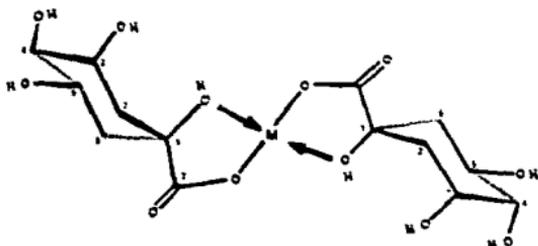


Fig. 2.27. Espectros de RMN de ^{13}C de los compuestos $\text{Zn}(\text{quin})_2$ y $\text{Cd}(\text{quin})_2$.



Figuras 2.28. Espectros de RMN de ^1H de los compuestos $\text{Zn}(\text{quin})_2$ y $\text{Cd}(\text{quin})_2$.

Tabla 2.10. Desplazamientos químicos (δ , ppm) de RMN ^{13}C a 270 MHz.



Compuesto	# de carbono.						
	1	2	3	4	5	6	7
Acido quinico	75.26	36.90	69.66	74.78	66.00	39.85	177.32
Zn(quin) ₂	77.39	36.82	70.70	74.96	66.81	40.73	180.62
Cd(quin) ₂	77.23	37.48	70.76	75.36	67.17	41.13	181.43

Tabla 2.11. Desplazamientos químicos (δ , ppm) de RMN ^1H a 270 MHz.

Compuesto	# Protón.						
	2 α	2 β	3	4	5	6 α	6 β
Acido Quínico	1.64 (s)		3.72 (s)	3.10 (dd)	3.55 (ddd)	1.73 (ddd)	1.46 (dd)
Zn(quin) ₂	1.92 (s)		4.09 (dt)	3.39 (ddd)	3.87 (td)	2.01 (td)	1.77 (dd)
Cd(quin) ₂	2.12-1.80 (m)		4.15 (m)	3.52 (ddd)	3.99 (td)	2.12-1.80 (m)	

Zn : $J(2\alpha,3) = J(2\beta,3) = 3.3$, $J(3,4) = 2.9$, $J(4,5) = 9.4$,
 $J(5,6\alpha) = 4.2$, $J(5,6\beta) = J(6\alpha,6\beta) = 13.1$

Cd : $J(3,4) = 3.1$, $J(4,5) = 9.2$, $J(5,6\alpha) = 4.6$, $J(5,6\beta) = 10.0$

m = multiplete.
s = singlete.
dd = doblete de dobletes.
dt = doblete de tripletes.
ddd = doblete de doblete de dobletes.
td = triplete de dobletes.

Observando los valores de desplazamiento químico de ^{13}C para el compuesto de zinc se nota que el mayor desplazamiento (aprox. 3 ppm) corresponde al átomo de carbono C(7), en el cual se encuentra el átomo de oxígeno que se encuentra directamente unido al ion metálico, el otro átomo de carbono que se ve afectado (2 ppm) es C(1), en donde está el grupo hidroxilo (OH-1) que también participa en la unión con el átomo metálico. Los demás átomos no tienen un desplazamiento significativo, en el caso del compuesto de cadmio los valores de desplazamiento químico en el espectro de ^{13}C en general son más grandes que para el compuesto de zinc, observándose que los valores correspondientes a los átomos de carbono C(1), C(2), y C(7) tienen los valores más altos (tablas 2.10. y figura 2.27.) por lo que al igual que en el compuesto de zinc se propone una interacción con los sustituyentes sobre el átomo de carbono C(1) (carboxilo e hidroxilo), las señales correspondientes a los átomos de carbono C(1), C(5), C(6) se ven afectadas en el tiempo de relajación lo que indica una interacción en solución del átomo metálico con el grupo hidroxilo en el átomo de carbono C-5; la conformación del anillo en los compuestos de coordinación es la misma que la encontrada para el ácido quínico en solución acuosa. La presencia de señales únicas en los espectros de RMN de ^{13}C indica que los átomos de carbono de las dos moléculas de ácido quínico coordinadas al ion metálico son equivalentes, resultando una estructura muy simétrica.

Para el espectro de ^1H de los compuestos de zinc y cadmio se tiene que en general las señales presentan un desplazamiento en los compuestos de coordinación (mayor en el compuesto de cadmio que en el de zinc), en el compuesto de zinc los átomos de

hidrógeno sobre el átomo de carbono C(2) son equivalentes ($\alpha = \beta = 1.92$ ppm), y los átomos de hidrógeno en el átomo de carbono C(6) no lo son ($\alpha = 2.01$ y $\beta = 1.77$ ppm), para el compuesto de cadmio las señales asignadas a los átomos de hidrógeno en los átomos de carbono C(2) y C(6) no se pueden diferenciar pues aparecen como un multiplete en el intervalo de 2.12-1.80 ppm, esto es provocado por la existencia de una interacción del ion metálico con los átomos de hidrógeno.

Los termogramas de los compuestos de zinc y cadmio (Figuras 2.29. a,b) muestran un comportamiento muy estable en un intervalo amplio de temperatura, ya que no hay pérdidas de peso y sólo se observa la descomposición térmica de los compuestos por encima de los 230°C.

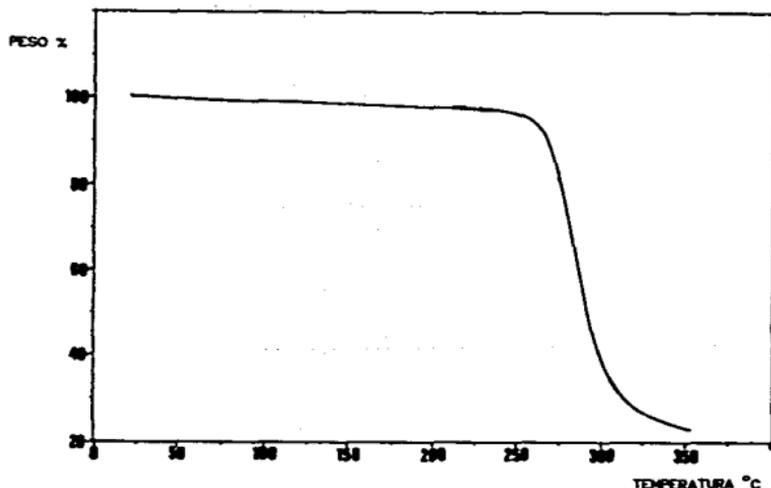


Figura 2.29. a) Termograma del compuesto Zn(quin)₂.

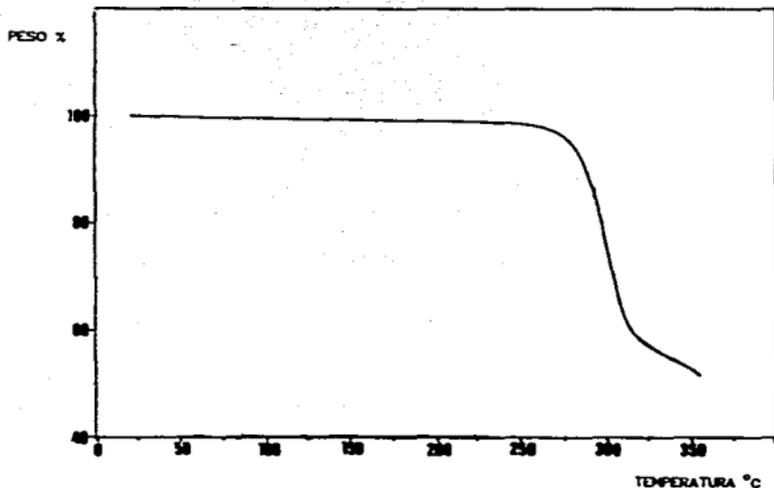


Figura 2.29. b) Termograma del compuesto Cd(quin)₂.

De acuerdo al análisis espectroscópico se propone la coordinación con el ion metálico a través de los sustituyentes en el átomo de carbono C(1), formando un quelato con el carboxilato y el grupo hidroxilo manteniendo el ligante su conformación original, generando una estructura tetraédrica en la que se observa gran simetría.

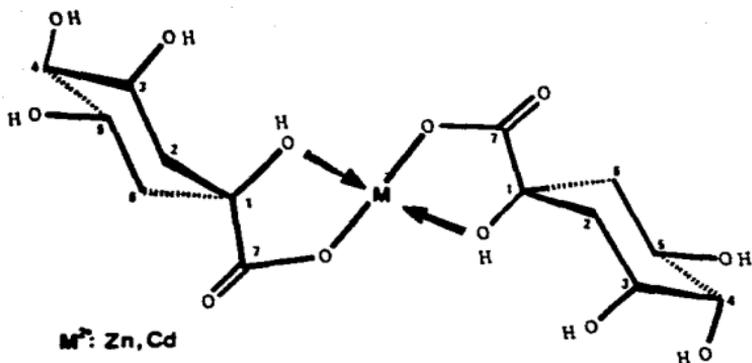
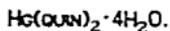


Figura 2.30. Estructura propuesta de los compuestos $Zn(quin)_2$ y $Cd(quin)_2$.



El compuesto de mercurio se obtiene como un polvo color crema, al hacer reaccionar acetato de mercurio (II) con ácido quínico en una relación 1:1.

El espectro de infrarrojo presenta menor resolución que los de sus analogos de zinc y cadmio (Figura 2.31.) y sólo permite asignar las vibraciones correspondientes (ν_{as} y ν_s) del grupo carboxilo que aparecen en 1580 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} respectivamente, al igual que en los compuestos de zinc y el cadmio el $\Delta\nu$ (180 cm^{-1}) corresponde a una unión monodentada del grupo carboxilo.

Aún cuando el compuesto es diamagnético no fue posible obtener los espectros de RMN de ^{13}C y de 1H debido a que el compuesto resultó ser insoluble en los disolventes más comunes.

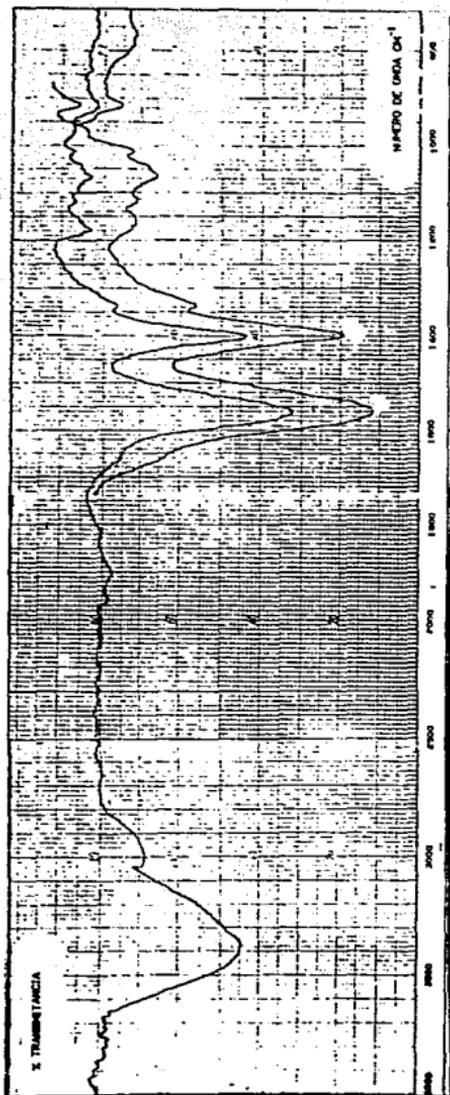


Figura 2.31. Espectro de IR del compuesto $\text{Hg}(\text{quin})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

En el análisis termogravimétrico se observa una pérdida de peso de un 24.46% que se atribuye a las cuatro moléculas de agua de cristalización, después de lo cual se aprecia la descomposición térmica de la muestra (Figura 2.32.).

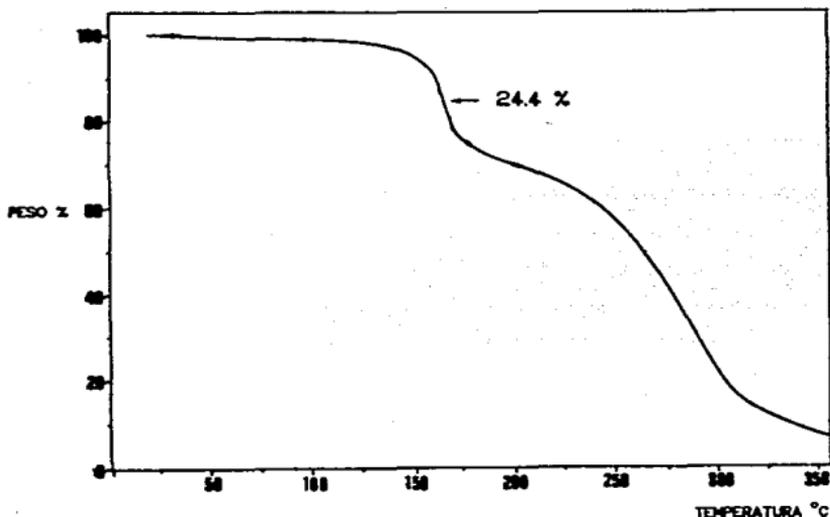


Figura 2.32. Termograma del compuesto $\text{Hg}(\text{quin})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

El compuesto de mercurio $\text{Hg}(\text{quin})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se propone como una estructura en la que el ion metálico presente una interacción lineal con los átomos de oxígeno de dos grupos carboxilo, aunque como se ha visto en otras estructuras de mercurio una interacción débil de átomos donadores vecinos al átomo metálico puede favorecer la formación de estructuras tetraédricas. La estructura aunque similar a la de los compuestos de zinc y cadmio, presenta diferencias lo que se refleja en las propiedades químicas del compuesto (solubilidad, punto de fusión, etc.).

Co(QUIN)₂.

Este compuesto se aisló a partir de la reacción del ácido quinico con nitrato de cobalto (II), como un polvo morado claro, que al analizar en la espectroscopia de infrarrojo (Figura 2.33.) se observa un comportamiento diferente, ya que las bandas de las vibraciones del grupo carboxilo $\nu_s(\text{COO}^-)$ en 1620 cm^{-1} y $\nu_s(\text{COO}^-)$ en 1415 cm^{-1} con un $\Delta\nu$ igual a 205 cm^{-1} de una coordinación unidentada del carboxilato, las bandas en 3530 y 3510 cm^{-1} características de las vibraciones $\nu(\text{O-H})$ se ensanchan y aparecen como una sola banda ancha, las bandas debidas a vibraciones del esqueleto de ciclohexano no se modifican significativamente por lo que se propone que no se modifica la conformación del anillo al interaccionar con el ion metálico. El espectro de infrarrojo lejano muestra una banda en 366 cm^{-1} que se asigna a la vibración de estiramiento $\nu(\text{Co-CH})$.

El análisis del espectro de reflectancia difusa (figura 2.34.) muestra dos bandas, una intensa en 535 nm y otra débil en 740 nm , ambas son características de un compuesto de Co(II) con geometría octaédrica, la forma de las bandas indica una geometría distorsionada, para el espectro en solución (Figura 2.35) la misma banda aparece en 497 nm , la transición asignada a la primera banda es $\nu_3 = {}^4T_1g(P) \leftarrow {}^4T_1g(F)$, la transición que se asigna a la banda en 740 nm es $\nu_2 = {}^4A_2g(F) \leftarrow {}^4T_1g(F)$, el valor del momento magnético experimental de este compuesto es de 5.22 M.B. , que concuerda con los valores reportados para un ion Co(II) con tres electrones no apareados.

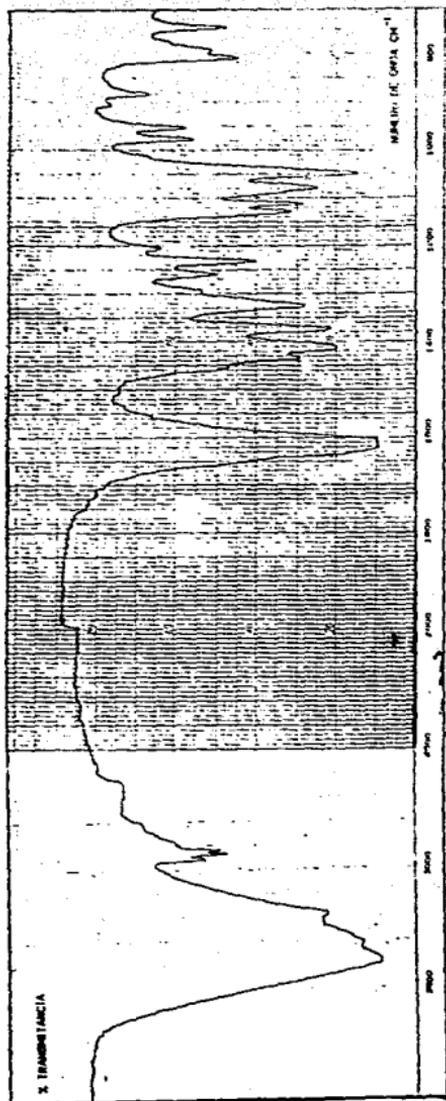


Figura 2.33. Espectro de IR del compuesto $\text{Co}(\text{quin})_2$.

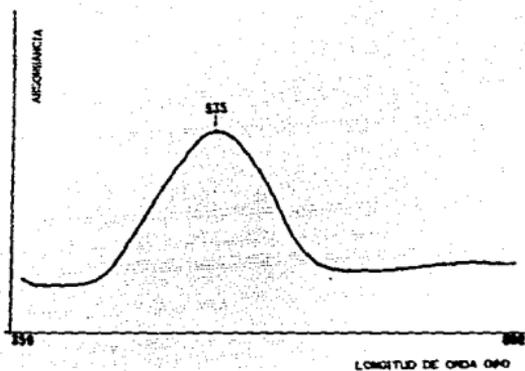


Figura 2.34. Reflectancia difusa del compuesto Co(quin)₂.

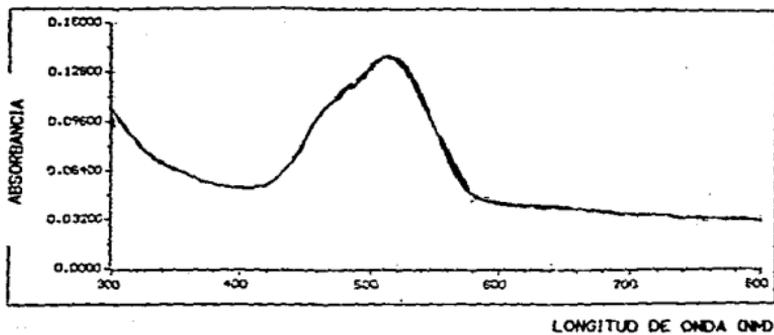
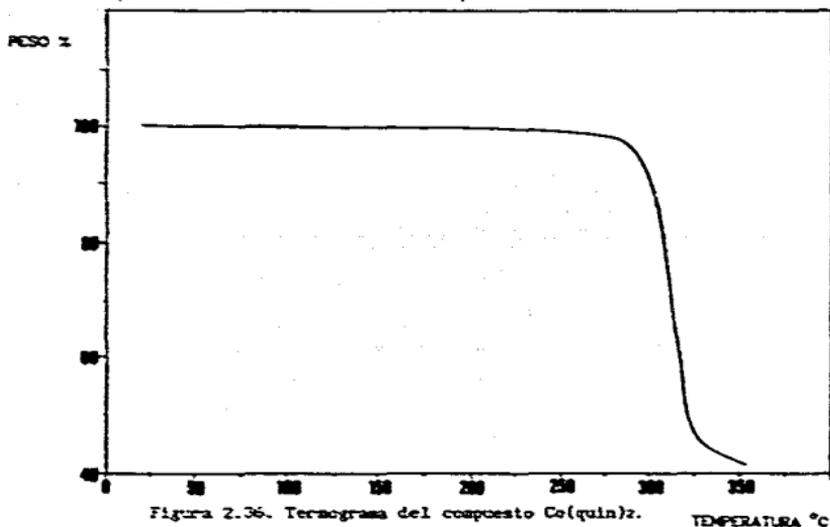


Figura 2.35. Espectro electrónico en disolución del compuesto Co(quin)₂.

El termogravímetro del compuesto (Figura 2.36.) presenta un comportamiento estable en un intervalo amplio de temperatura, ya que no se observa ninguna pérdida de peso y solo se presenta la descomposición térmica de la muestra a partir de 243°C.



Estos resultados permiten proponer que la estructura del compuesto sea octaédrica, coordinándose con los dos sustituyentes en el átomo de carbono C(1) de dos moléculas de ácido quinico, se propone que la coordinación se completa por la unión de una tercera molécula de ligante, la cual se une al ion metálico por los dos grupos hidroxilo (O(3) y O(4)) que se encuentran sobre los átomos de carbono C(3) y C(4), el resultado es una estructura polimérica ya que la cadena puede crecer hacia cualquiera de los lados, la estructura propuesta se ilustra a continuación:

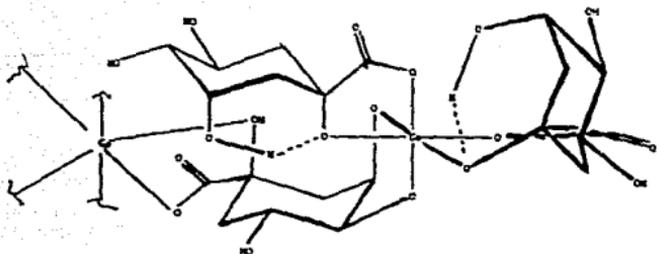


Figura 2.37. Estructura polimérica propuesta para el compuesto $\text{Co}(\text{quin})_2$.

Conclusión.

La coordinación con el ion metálico en este grupo se dio con los sustituyentes del átomo de carbono C(1) de dos moléculas de ácido quínico, resultando una estructura tetraédrica para los compuestos $\text{Zn}(\text{quin})_2$ y $\text{Cd}(\text{quin})_2$, el compuesto $\text{Hg}(\text{quin})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en el que la interacción del grupo OH sobre el átomo de carbono C(1) distorsiona la linealidad del compuesto para dar una estructura tetraédrica. Para el compuesto $\text{Co}(\text{quin})_2$ se tiene una estructura octaédrica de tipo polimérico en la que además de la coordinación con los sustituyentes en el átomo de carbono C(1), se tiene la unión a través de los sustituyentes hidroxilo O(3) y O(4) en los átomos de carbono C(3) y C(4) de una tercera molécula de ácido quínico.

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.1. REACTIVOS.

Las sales metálicas y disolventes utilizados en grado analítico fueron de las marcas: Baker y Merck respectivamente, y sólo se purificó el disolvente (etanol) por destilación sobre óxido de calcio secado previamente en la estufa por 24 hrs.

El ácido quínico usado fue adquirido de Aldrich, se purificó una porción por recristalización comparandose el espectro de IR con el de una muestra no recristalizada notandose que no existía ningún cambio, por lo que se utilizó sin purificación.

3.2. INSTRUMENTACION.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en la región de 4000 a 600 cm^{-1} en un espectrómetro Perkin Elmer modelo 599-B de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, U.N.A.M., la determinación se llevo a cabo en pastilla de bromuro de potasio. Para algunos compuestos se determinó la región de 600 a 200 cm^{-1} utilizando ventana de yoduro de cesio y nujol en el mismo equipo.

Los espectros de infrarrojo en la región de 700 a 70 cm^{-1} se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet FTIR modelo 740 de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, U.N.A.M., en todos los casos se utilizó polietileno grado espectroscópico como soporte de las pastillas.

Los espectros electrónicos en estado sólido (reflectancia

difusa) se obtuvieron en la región de 300 a 350 nm en un espectrofotómetro marca Varian Cary 17-D del Departamento de Química de la U.A.M. Iztapalapa. La preparación de las muestras se realiza moliendo esta y colocandola entre dos portaobjetos, los cuales se unen con cinta adhesiva de forma que entre ellos quede una delgada película.

Los espectros electrónicos en disolución fueron determinados en un espectrofotómetro marca Hewlett Packard 8452A con arreglo de diodos, del Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M.. En todos los casos el disolvente utilizado fue agua.

La determinación de las susceptibilidades magnéticas de los compuestos de coordinación se realizó en una balanza Johnson-Matthey Gouy utilizando el método de Evans para muestras sólidas en polvo, perteneciente al Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M..

La determinación de los análisis elementales se llevo a cabo en el Departamento de Microanálisis del University College de Londres. Algunos de los análisis de carbono, hidrógeno y nitrógeno fueron obtenidos en un aparato Perkin-Elmer 240-B del Departamento de Química Analítica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M..

Los análisis termogravimétricos se realizaron en un termoanalizador marca Dupont modelo 951 perteneciente al Departamento de Caracterización del Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M..

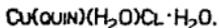
Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear tanto de ^1H como de ^{13}C se obtuvieron en un espectrómetro marca Jeol GSX-270 perteneciente al Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. El disolvente utilizado fue para todos los casos agua deuterada.

Los puntos de fusión fueron determinados en un intervalo de 20-300°C en un aparato Fisher-Johsend del Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M..

3.3. SINTESIS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION DEL ACIDO QUINICO.

COMPUESTOS DE COBRE (II).

Se tienen tres distintos compuestos de coordinación del ácido quinico con cobre (II) y son:



El compuesto $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ se obtuvo en la reacción del ácido quinico con cloruro de cobre, es un producto azul claro en la reacción de proporción 1:1 (0.096 g de ácido quinico y 0.085 g de $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y un producto verde claro cuando se trabaja en proporción 1:2 ligante metal, (0.096 g de ácido quinico y 0.170 g de $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ambos compuestos se obtienen después de dejar reposar varios días la mezcla de reacción. Tienen la misma fórmula mínima y similares datos de análisis elemental encontrado/calculado:

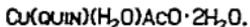
Producto azul proporción 1:1

%C = 27.64	%H = 4.37
%C = 25.77	%H = 4.63

Producto verde proporción 1:2

%C = 27.24	%H = 4.12
%C = 25.77	%H = 4.63

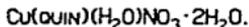
Para el producto en proporción 1:2 se tiene la estructura cristalina (pag.46).



El producto $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{AcO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se obtuvo al hacer reaccionar acetato cuprico con el ligante ácido quínico, sin importar la relación estequiométrica empleada, se obtiene un producto verde turquesa que se forma en el instante de la mezcla de las disoluciones de la sal metálica y el ácido quínico como un polvo, si se deja reposar el precipitado gelatinoso por varios días se observa la formación de pequeños cristales, tanto el polvo como el cristal son el mismo producto. El análisis elemental encontrado/calculado para este producto es:

Producto verde.

%C = 29.25	%H = 4.84
%C = 29.38	%H = 5.48



El producto $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtenido en la reacción con nitrato de cobre en proporción 1:1 (0.096 g de ácido quínico y

0.1208 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ es un compuesto cristalino azul claro que se forma después de dejar reposar la mezcla de reacción aproximadamente por 10 días. El análisis elemental encontrado/calculado para este producto es:

Producto cristalino azul claro:

%C = 24.03 %N = 3.69 %H = 4.52

%C = 22.67 %N = 3.77 %H = 4.62

COMPUESTOS CON COBALTO (II).

En el caso de utilizar sales de cobalto se obtienen tres compuestos de coordinación uno del tipo $\text{M}(\text{quin})_2$ y otros dos del tipo $\text{M}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en el que un contraion se encuentra en la esfera de coordinación.

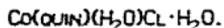
$\text{Co}(\text{QUIN})_2$.

El compuesto $\text{Co}(\text{quin})_2$ se obtiene al hacer reaccionar el ácido quinico con nitrato de cobalto (II), en relación estequiométrica 1:1 (0.095 g de ácido quinico y 0.145 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), es un polvo morado claro que se va formando durante el reflujo y al dejar reposar la mezcla de reacción por varios días se termina de formar. Los datos de análisis elemental encontrado/calculado se muestran a continuación:

Producto polvo morado claro.

%C = 38.12 %N = 0.28 %H = 5.35

%C = 38.10 %N = 0.00 %H = 5.02



El compuesto $\text{Co(quin)(H}_2\text{O)Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se obtuvo en la reacción de cloruro de cobalto con ácido quinico en las proporciones 1:1, 1:2 y 2:1, sin importar cual relación se trabajara el producto era el mismo, un polvo rosa claro, encontrándose en las aguas madres el exceso ya sea de ligante o de sal metálica. Los resultados de los análisis elementales correspondientes a las distintas relaciones estequiométricas fueron los siguientes:

Producto polvo rosa claro.

$$\%C = 26.64 \quad \%H = 4.92$$

$$\%C = 26.14 \quad \%H = 4.70$$



La reacción entre el acetato de cobalto (II) y el ácido quinico presentó algunos problemas para aislar el compuesto que se obtenía como un precipitado gelatinoso que al secar se pegaba al esbudo, al variar las proporciones estequiométricas estos problemas no desaparecieron, la obtención de un producto morado claro isoestructural con un compuesto de cobre tiene el siguiente análisis elemental (encontrado/calculado):

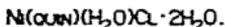
Producto polvo morado claro.

$$\%C = 29.92 \quad \%H = 5.22$$

$$\%C = 28.35 \quad \%H = 5.28$$

COMPUESTO CON NIQUEL (II).

En el caso del níquel se obtuvo un producto del tipo $M(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en el que el contraion es un cloruro.



La reacción entre el cloruro níqueloso y el ácido quinico da un producto verde muy claro después de aproximadamente 30 días de reposo de la mezcla de reacción en proporción 1:1 (0.095 g de ácido quinico y 0.1188 g de cloruro níqueloso). El análisis elemental (encontrado/calculado) del compuesto de níquel es:

Producto verde muy claro:

$$\%C = 24.76 \quad \%H = 5.08$$

$$\%C = 24.77 \quad \%H = 5.04$$

COMPUESTO CON ZINC (II).



Se realizaron reacciones del ligante con acetato de zinc y cloruro de zinc encontrándose en ambos casos se formaba un polvo blanco que resultó ser el mismo producto, al variar las relaciones estequiométricas no se encontró ningún cambio en la reacción con acetato de zinc, obteniéndose siempre el compuesto $\text{Zn}(\text{quin})_2$, el resultado de análisis elemental del compuesto (encontrado/calculado) se muestran a continuación:

Producto blanco.

%C = 37.19 %H = 5.28

%C = 37.55 %H = 4.95

COMPUESTO DE CADMIO (II).

$\text{Cd}(\text{QUIN})_2$.

En las reacciones efectuadas con sales de cadmio se observó la misma tendencia que en el caso de zinc, no importando la sal empleada (se utilizaron acetatos y nitratos) el producto formado era siempre un polvo blanco de fórmula $\text{Cd}(\text{quin})_2$, la relación estequiométrica empleada fue 1:1 (0.096 g de ácido quínico y 0.1332 g de acetato de cadmio), los resultados del análisis elemental (encontrado/calculado) se muestran a continuación:

Producto blanco.

%C = 33.74 %H = 4.58

%C = 33.98 %H = 4.48

COMPUESTO DE MERCURIO (II).

$\text{Hg}(\text{QUIN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

El compuesto de coordinación de mercurio se obtuvo a partir de la reacción del ácido quínico con el acetato mercuríco en proporción 1:1 (0.095 g de ácido quínico y 0.1593 g de acetato de mercurio) corroborando con los resultados de análisis elemental la fórmula propuesta, la diferencia de este compuesto con los compuestos isoestructurales de zinc y cadmio es que posee

moléculas de agua de cristalización. El análisis elemental
(encontrado/calculado) se muestra a continuación:

Producto polvo crema.

%C = 24.37 %H = 4.63

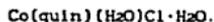
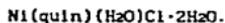
%C = 25.67 %H = 4.61

IV. CONCLUSIONES.

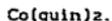
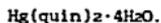
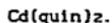
De acuerdo a la caracterización analítica y espectroscópica de los nuevos compuestos de coordinación del ácido quínico se puede concluir lo siguiente:

El ácido quínico forma compuestos de coordinación con los iones metálicos M^{2+} ($M = Cu, Co, Ni, Zn, Cd, Hg$), los cuales se pueden agrupar en dos distintos tipos: Tipo I = $M(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})X \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y tipo II = $M(\text{quin})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Los compuestos del tipo I son:



Los compuestos del tipo II son:



La coordinación del ácido quínico con los iones metálicos a través del grupo carboxilo en forma monodentada es una característica de todos los compuestos de coordinación obtenidos, así como la participación en la coordinación al ion metálico del

grupo hidróxilo O(1), en ocasiones la participación del grupo carboxilo en puentes de hidrógeno provoca que las bandas debidas a las vibraciones $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ y $\nu_s(\text{COO}^-)$ en IR se encuentren muy cercanas teniendo una diferencia $\Delta\nu$ que se ha propuesto para una interacción tipo quelato o bidentada del carboxilo.

La coordinación del ácido quínico con los iones metálicos se realiza a través de los átomos de oxígeno O(7), O(1), O(3), y O(4). La interacción de los iones metálicos con los átomos de oxígeno O(3) y O(4) sólo se había observado en estudios sobre la formación de complejos en solución con iones lantánidos⁽¹⁷⁾ conocidos por su preferencia a unirse por átomos de oxígeno y en algunos diésteres de boro⁽²²⁾ en los que los átomos de oxígeno de los sustituyentes sobre el átomo de carbono C(1) también se encuentran coordinados. La participación de los grupos hidróxilo O(3) y O(4) en la coordinación da lugar a estructuras de tipo polimérico (compuestos de tipo I).

La formación de un tipo de compuesto de coordinación depende del carácter ácido o básico de la sal metálica empleada, ya que al emplear sales metálicas básicas (acetatos y nitratos) la desprotonación del ácido quínico es muy rápida y se favorece la formación de productos del tipo II, aunque esto no es una generalización ya que se tienen tres compuestos que son excepciones, estos se proponen debido a la tendencia del ion metálico a estabilizar estructuras octaédricas.

En todos los compuestos poliméricos del tipo I la unión de

una primera molécula de ácido quínico con los iones metálicos es a través de los substituyentes (carboxilo e hidróxilo) en el átomo de carbono C(1), una segunda molécula de ácido quínico participa en la coordinación con los grupos hidróxilo O(3) y O(4), completándose la esfera de coordinación con una molécula de agua y el contralón correspondiente, presentándose en todos los compuestos una estructura octaédrica.

La reacción de ácido quínico con cloruro de cobre (II) da dos productos diferentes uno verde y otro azul; los cuales se proponen como isómeros cis-trans, el compuesto $\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ azul se propone como el isómero trans en el que el cobre se coordina con el ácido quínico en la forma descrita anteriormente, la molécula de agua coordinada y el contralón cloruro se proponen en posición trans, el compuesto de coordinación verde (estructura cristalina) es el isómero cis.

Para los compuestos de coordinación del tipo II se propone la coordinación de dos moléculas de ácido quínico a través de los substituyentes (hidroxilo y carboxilato) en el átomo de carbono C(1) sin la presencia de contralones en la esfera de coordinación del ion metálico. Todos los compuestos tienen una estructura tetraédrica, para el compuesto de mercurio esta se propone como una interacción débil de los grupos OH en C(1).

A excepción de los compuestos de su grupo el compuesto de cobalto $\text{Co}(\text{quin})_2$ se propone como una estructura octaédrica polimérica, ya que además de coordinarse con los substituyentes en

el átomo de carbono C(1) como los otros compuestos de su grupo también interactúa con dos grupos hidróxilo (O(3) y O(4)) de una tercera molécula de ácido quínico.

Como una propuesta de continuación de este trabajo sería interesante realizar la síntesis de los compuestos de coordinación con iones como Fe(II), Mn(II), Mg(II), Ca(II), ya que algunos de estos iones se encuentran directamente involucrados en algunas enzimas de la ruta metabólica de la biosíntesis de aminoácidos aromáticos, y/o se encuentran presentes en las plantas.

Dado que el ácido quínico ha demostrado tener propiedades de inhibición en la fotosíntesis, lo que lo hace un potencial agente herbicida resulta interesante estudiar como se modifica la actividad herbicida del ácido quínico al unirse a iones metálicos en los nuevos compuestos de coordinación del ácido quínico.

V. BIBLIOGRAFIA.

- 1.- N. Barba Behrens, *Cuadernos de Posgrado 1 (Química Inorgánica I)* pag 13, Facultad de Química U.N.A.M., 1981.
- 2.- R. Moreno Esparza, *Cuadernos de Posgrado 14 (Química Inorgánica IV)* pag 253, Facultad de Química U.N.A.M., 1984.
- 3.- B. A. Bohm, *Chem. Rev.*, 65, 435-466, (1965) y referencias citadas .
- 4.- P. D. Davis, T. A. P. Rees, M. A. J. Giovanelli, *Bioquímica Vegetal*, Ediciones Omega S.A., España 1969.
- 5.- J. D. Rawn, *Biochemistry*, Editorial Harper & Row Publishers, New York, 1983.
- 6.- E. Haslam, *Comprehensive Organic Chemistry. The Synthesis and Reactions of Organic Compounds*. vol. 5, Editorial Board, Pergamon Press, 1979.
- 7.- G. G. Henshaw, D. A. Coult, D. Boutler, *Nature*, 194, 579, (1962).
- 8.- B. Ganem, *Tetrahedron*, 34, 3353-3383, (1978).
- 9.- *The Merck Index*, 10th Edition, Merck & Co., Inc., U S A, 1983.
- 10.- B. Perrin, D. Douglas, *Stability Constants of metal-ion complexes (Ligantes orgánicos)*, Editorial Pergamon Press, Oxford 1970.
- 11.- E. P. Serjeant, B. Dempsey, *IUPAC Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*, 1st Edition, Editorial Pergamon Press, Australia, 1979.

- 12.- J. Corse, R. E. Lundin, *J. Org. Chem.*, 35, 1904, (1970).
13. - H. O. L. Fischer & G. Dangschat, *Helv. Chim. Acta*, 20, 705-716, (1937).
- 14.- E. Haslam, M. J. Turner, *J. Chem. Soc. (C)*, 1485-1500, (1971).
- 15.- R. Martin, T. H. Lilley, C. P. Falshaw, E. Haslam, M. J. Begley, D. Magnolato, *Phytochemistry*, 26, No.1, 273-279, (1987).
- 16.- C. Abell, F. H. Allen, T. D. H. Bugg, M. J. Doyle, P. R. Raithby, *Acta Cryst.*, C 44, 1287-1290, (1988).
- 17.- H. G. Brittain, R. A. Copeland, M. Ransom, L. Spaulding, *J. Less-Common Metals*, 94, 393-400, (1983).
- 18.- L. I. Katzin, *Inor. Chem.*, 12, no.8, 1951-1952, (1973).
- 19.- W. Ooghe, H. Thun, F. Verbeeck, *Anal. Chim. Acta*, 39, 397-400, (1967).
- 20.- C. F. Timberlake, *J. Chem. Soc.*, 2795-2798, (1959).
- 21.- A. C. Dengel, W. P. Griffith, R. D. Powell, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 991-995, (1987).
- 22.- A. Flores-Parra, C. Paredes-Tepox, P. Joseph-Nathan, R. Contreras, *Tetrahedron*, 46, no. 12, 4137-4148, (1990).
- 23.- C. J. Kelley, R. C. Harruff, M. Carmack., *J. Org. Chem.* 41, 449, (1976).

- 24.- E. Pretsch, T. Clerc, J. Selbi, W. Simon, *Tablas de elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Editorial Alhambra. Primera edición, 1980. España.
- 25.- R. T. Conley, *Espectroscopia Infrarroja*, Editorial Alhambra, Primera edición, 1979, España.
- 26.- Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York, (1977).
- 27.- N. N. Greenwood, and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 1st Edition, Pergamon Press Ltd., Great Britain, (1984).
- 28.- J. A. Chamizo Guerrero, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M..
- 29.- R. J. H. Clark, C. S. Williams, *Inorganic Chemistry*, No. 3, (1965).
- 30.- A. Sabatini, L. Sacconi, *JACS*, vol. 86, No.1, (1964).
- 31.- J. R. Ferraro, *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, New York, 1971.
- 32.- A. Flores-Parra, D. M. Gutierrez-Avella, R. Contreras, F. Khuong-Huu, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 27, 544-555, (1989).
- 33.- N. Barba-Behrens, F. Salazar-Garcia, B. Lotina-Henssen, A. Tovar, G. Müller, S. Castillo-Blum, M. Llano, R. Contreras, A. Flores-Parra, *J. Inorg. Biochem.*, 1991, 43, 112.
- 34.- N. Barba-Behrens, A. M. Mutio-Rico, P. Joseph-Nathan, R. Contreras, *Polyhedron* vol. 10, No. 12, pp 1333-1341, (1991).

APENDICE .

Tabla 1. Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto Cu(quin)(H₂O)Cl·H₂O

Fórmula = C₇H₁₁O₆ClCu·2H₂O.

Peso Molecular = 326.19 g/mol.

Color y geometría = Prismas verdes.

Tamaño del cristal, mm = 0.40 x 0.45 x 0.30.

Sistema cristalino = Monoclinico.

Grupo espacial = P2₁.

a = 7.774(3) Å.

b = 11.235(4) Å.

c = 6.463(3) Å.

β = 92.15(1)°.

U = 564.1 Å³.

D_c = 1.92 g/cm³.

Z = 2.

μ = 21.67 cm⁻¹.

F(000) = 330.

λ(MoKα) = 0.7170 Å.

Número de reflexiones medidas = 6419.

Número de reflexiones únicas medidas = 3085.

Número de reflexiones con I>3σ(I) = 2376.

R(merge) = 0.052.

R^a = 0.039.

R^b = 0.040.

GOF^c = 1.00.

$$a) R = \frac{\sum |F_o - |F_c||}{\sum F_o}$$

$$b) R_w = \frac{[\sum_w (F_o - |F_c|)^2 / \sum_w F_o^2]^{1/2}}$$

$$w^{-1} = \sigma_2^2(F) + gF^2$$

$$g = 0.001$$

$$GOF = \frac{[\sum_w (F_o - |F_c|)^2 / (\text{Número de reflexiones} - \text{Número de parámetros})]^{1/2}}$$

Tabla 2. Coordenadas atómicas fraccionales ($\times 10^{-4}$) y parámetros térmicos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) con la desviación estándar entre paréntesis.

	X	Y	Z	U
Cu	1766(1)	2978	3010(1)	20(1)
C1	2012(1)	4141(1)	5855(2)	33(1)
O1	-609(3)	3593(3)	2160(4)	25(1)
O3	-5847(3)	2312(2)	3044(4)	21(1)
O4	-6624(3)	4296(2)	786(4)	24(1)
O5	-3240(4)	5251(3)	892(5)	34(2)
O7	1286(3)	2006(3)	608(5)	26(2)
O8	-729(4)	1215(4)	-1451(7)	54(3)
W	1022(6)	1260(4)	4843(6)	47(3)
W	5431(4)	1286(4)	6337(6)	41(3)
C1	-1535(3)	2877(4)	639(5)	23(2)
C2	-2983(4)	2202(3)	1712(6)	22(2)
C3	-4468(3)	3013(4)	2237(4)	17(1)
C4	-5151(4)	3618(3)	287(5)	18(2)
C5	-3753(4)	4388(3)	-646(5)	22(2)
C6	-2224(4)	3607(4)	-1187(5)	26(2)
C7	-242(4)	1938(4)	-134(6)	27(2)

Tabla 3. Coordenadas fraccionales para los átomos de H ($\times 10^3$) y parámetros térmicos anisótropicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	X	Y	Z	U
H1-C2	-245	191	284	22
H2-C2	-331	144	55	22
H-C3	-413	366	342	17
H-O3	-555	211	408	21
H-C4	-544	303	-76	18
H-O4	-715	428	-41	24
H-C5	-418	462	-188	22
H1-C6	-260	305	-231	26
H2-C6	-117	398	-176	26
H1-OW	66	123	613	47
H2-OW	74	95	371	47
H1-W	556	127	752	41

Tabla 4. Parámetros térmicos anisotrópicos ($\times 10^4$) con la desviación estándar entre paréntesis.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu	123(1)	215(2)	268(2)	-45(2)	4(1)	21(2)
C1	345(4)	365(5)	290(4)	-76(4)	-40(3)	15(4)
O1	159(9)	272(12)	319(12)	-92(10)	-34(8)	39(9)
O3	135(8)	230(11)	287(11)	102(9)	31(8)	14(8)
O4	161(9)	200(11)	376(13)	36(9)	10(8)	38(8)
O5	389(15)	241(13)	390(15)	-38(11)	96(12)	-171(12)
O7	157(9)	272(12)	364(13)	-124(10)	15(8)	45(9)
O8	245(14)	687(27)	696(25)	-500(22)	93(15)	-97(15)
OW	599(23)	424(19)	416(19)	32(15)	124(16)	-191(17)
W	338(15)	490(20)	425(17)	203(15)	34(13)	85(14)
C1	116(9)	339(20)	248(12)	-49(14)	10(8)	10(12)
C2	121(11)	265(15)	299(15)	39(12)	28(10)	29(10)
C3	106(8)	194(10)	238(10)	21(15)	23(7)	11(14)
C4	113(10)	181(12)	261(13)	14(10)	-4(9)	-11(9)
C5	223(13)	217(14)	224(13)	32(10)	21(10)	-53(11)
C6	182(12)	377(19)	245(14)	-10(13)	43(10)	-42(12)
C7	130(11)	322(18)	365(17)	-100(14)	60(11)	-24(11)