

42
2010



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LA
MOLECULA 4(IH) QUINAZOLINONA - 2, 3 -
DIHIDRO - 2 - TIOXO EN REACCIONES DE
COORDINACION

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:
V I C T O R R A M O S N A V A



MEXICO, D.F.

AGOSTO, 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

CAPITULO 1	INTRODUCCION	1
1.1	GENERALIDADES	1
1.2	ANTECEDENTES	5
1.3	OBJETIVOS	6
CAPITULO 2	4(1H) Quinazolinona-2,3-dihidro-2-tioxo	7
2.1	PROPIEDADES ESPECTROSCOPICAS DE H ₂ QT	7
2.1.1	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	8
2.1.2	ESPECTROSCOPIA DE RMN PROTONICA	15
2.1.3	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE	16
CAPITULO 3	RESULTADOS Y DISCUSION	18
3.1	COMPUESTOS CON FORMULA MINIMA [M(HQT) ₂]	19
3.2	COMPUESTOS CON FORMULA MINIMA [M(HQT)(Ac)]	32
3.2.1	[Cu(HQT)(Ac)(H ₂ O)]	32
	RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA	34
3.2.2	[Zn(HQT)(Ac)]·2H ₂ O	46
3.2.3	[Hg(HQT)(Ac)] 1:1	51
3.2.4	[Hg(HQT)(Ac)] 1:4	55

CAPITULO 4	CONCLUSIONES	60
CAPITULO 5	PARTE EXPERIMENTAL	63
5.1	REACTIVOS	63
5.2	INSTRUMENTACION	63
5.3	PRECEDENTES DEL METODO DE SINTESIS	64
5.4	METODO GENERAL DE SINTESIS	65
5.5	SINTESIS DE LOS COMPUESTOS CON H ₂ O ₂	66
	BIBLIOGRAFIA	73

CAPITULO 1

INTRODUCCION

1.1) GENERALIDADES

En años recientes el conocimiento dentro de la química inorgánica ha evolucionado rápidamente, lo que ha permitido su interacción con diferentes áreas en investigación y desarrollo tecnológico. Gracias a esto se ha avanzado en la resolución de problemas en la preparación de nuevos catalizadores, el desarrollo de nuevas fuentes de energía, la obtención de materiales poliméricos basados en entidades inorgánicas, el empleo de compuestos de coordinación en tratamientos quimioterapéuticos y se ha contribuido a conocer con mayor profundidad procesos que son fundamentales para los seres vivos. Dentro de este contexto es conocido que todo organismo viviente debe ser capaz de realizar, a presión y temperatura ambiente, procesos químicos muy complicados en los cuales emplea catalizadores biológicos (enzimas) para crecer y subsistir. Gran número de éstas tienen iones metálicos como constituyentes importantes, a este tipo de enzimas se les denomina como metalenzimas, las cuales son esenciales en procesos biológicos que son altamente complejos, entre los que se encuentran los de catálisis, transporte de electrones en fotosíntesis, cadena respiratoria, y muchos otros ⁽¹⁾.

Debido a la presencia de iones metálicos en los seres vivos, en particular el hombre ⁽²⁾ (Tabla 1.1), resulta de gran interés el estudio de las interacciones de iones metálicos en los sistemas biológicos, principalmente en dos aspectos:

TABLA 1.1
FUNCIONES Y CANTIDADES DE ALGUNOS METALES DE TRANSICION
EN EL ORGANISMO HUMANO.

ELEMENTO	CANTIDAD	FUNCION
Hierro	3-5 g	-TRANSPORTE DE ELECTRONES. -ACARREADOR DE OXIGENO.
Cinc	2-3 g	-SINTESIS DE AC.NUCLEICOS Y PROTEINAS. -SISTEMA INMUNOLOGICO.
Manganeso	1 g	-SINTESIS DE MUCOPOLISACA_ RIDOS. -FORMACION DE UREA. -METABOLISMO DE PIRUVATO.
Cobre	80 mg	-SINTESIS DE CARTILAGO Y HUESO. -ELASTICIDAD EN LA PARED DE LA AGRTA. -PROCESOS DE OXIDO-REDU_ CCION.
Vanadio	15 mg	-METABOLISMO DE LIPIDOS. -REGULACION DE LA SINTESIS DE COLESTEROL. -REGULADOR DE LA ATP-asa.
Niquel	10 mg	-METABOLISMO DE LIPIDOS. -INTERACCION CON LA ABSOR_ CION DE HIERRO.
Cromo	2 mg	-POTENCIACION DE INSULINA, MANTENIMIENTO NORMAL DEL NIVEL DE GLUCOSA.
Cobalto	1-5 mg	-CONSTITUYENTE DE LA VITAMINA B ₁₂ -ERITROPYESIS.

1) Las interacciones ión metálico-biomolécula (molécula perteneciente al sistema biológico).

Este tipo de investigación se ha llevado a cabo en diversos sistemas, entre los que se encuentran: interacción de iones metálicos con las bases purínicas de los ácidos nucleicos, y metaloproteínas, etc^(3,4).

2) Las interacciones de iones metálicos con compuestos que no forman parte del sistema biológico.

Estos pueden ser divididos de acuerdo a la función desempeñada por el compuesto:

2.1) Compuestos que son sustitutos de alguna biomolécula.

Algunos ejemplos de este tipo son los compuestos perfluorados que se han sintetizado para emplearse como sustitutos sanguíneos y la síntesis de moléculas modelo para la fijación de nitrógeno, entre otros^(5,6).

2.2) Compuestos que presentan actividad farmacológica.

A los compuestos que presentan actividad farmacológica se les conoce también con el nombre de fármacos. Se sabe que el mecanismo de acción de algunos de ellos ocurre por medio de la interacción con iones metálicos, como sucede en el caso de la inhibición de algunas metaloenzimas⁽⁸⁾, o cuando se presenta la formación de compuestos metálicos que forman productos neutros liposolubles capaces de atravesar la membrana celular, en donde el ión metálico actúa como acarreador del fármaco hacia el interior de la célula⁽¹⁾. Por otro lado cuando los fármacos se coordinan al ión metálico forman compuestos que como consecuencia de los cambios estructurales, dan lugar a la formación de compuestos que poseen actividades similares a la del compuesto original, pero que

difieren cuantitativamente en sus efectos farmacológicos, proporcionando como resultado nuevos medicamentos que presentan ventajas cuando son utilizados en tratamientos terapéuticos⁽⁹⁻¹²⁾.

Con esta perspectiva, es importante el llevar a cabo estudios de la interacción que presentan iones metálicos y moléculas que poseen actividad farmacológica, ya que muchas de estas sustancias presentan grupos funcionales que desde el punto de vista de la química de coordinación son potencialmente activos⁽⁷⁾. Este es el caso de la molécula 4(1H)-quinazolinona-2,3-dihidro-2-tioxo [Figura 1.1] que actúa como un moderador de la actividad anafiláctica⁽¹³⁾, la cual en su estructura presenta dos nitrógenos, un átomo de azufre y uno de oxígeno, sitios que pueden coordinarse a los iones metálicos.

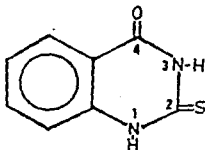


Figura 1.1

4(1H)Quinazolinona-2,3-dihidro-2-tioxo (H₂QT).

1.2) ANTECEDENTES

Existen algunos estudios sobre la interacción del ligante H₂QT con iones metálicos. En estos se describe la síntesis, así como la caracterización mediante las técnicas espectroscópicas usuales de los compuestos con los iones metálicos : Ni(II), Co(III), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Cu(II), Pt(II), Pd(II), Sb(III), Bi(III), Fe(II) y VO(IV) ⁽¹⁶⁻¹⁹⁾.

Los autores observan en las estructuras propuestas tres distintas formas de coordinación del ligante con los iones metálicos estudiados, coordinándose en algunos casos en forma monodentada y en otros en formas bidentada. Para Ni(II), Pt(II) y Pd(II) ⁽¹⁷⁾ se propone una coordinación monodentada del ligante a través de los átomos hexocíclicos : a través del oxígeno del grupo cetónico en el compuesto de níquel; mientras que para Pt y Pd se coordinan por el átomo de azufre. Cuando el ligante se comporta como bidentado los compuestos se pueden dividir en dos grupos distintos : en el primero se encuentran los compuestos de Co(III), Hg(II) ⁽¹⁶⁾, Sb(III), Bi(III) ⁽¹⁷⁾ y Cu(II) ⁽¹⁹⁾ para los que se propone una coordinación con el átomo metálico a través del N(1) del anillo heterocíclico y el átomo de azufre; en el segundo grupo se encuentran los compuestos de Zn(II) y Cd(II) ⁽¹⁶⁾ donde a diferencia del grupo anterior el átomo de N(3) es el que interviene en la coordinación. En ambos casos, los átomos de nitrógeno sufren una desprotonación antes de llevar a cabo un enlace con los átomos metálicos.

1.3) OBJETIVOS

En los diferentes estudios realizados con el ligante H₂QT, los autores han propuesto diversas formas de coordinación para esta quinazolinona con los iones metálicos estudiados. Sin embargo, en estos trabajos no existe una sistematización en la síntesis de los compuestos que permitieran establecer la reactividad de cada uno de los heteroátomos con el tipo de compuesto formado.

Por lo que se propone para el siguiente trabajo el llevar a cabo un estudio sistemático del comportamiento de la molécula 4(1H)quinazolinona -2,3-dihidro -2-tioxo empleando distintas condiciones de reacción en la síntesis de los compuestos de coordinación con los iones metálicos: Co, Ni, Cu, Zn, Cd y Hg, en la presencia de diferentes contraiones, con la finalidad de analizar la influencia que presentan la relación estequiométrica (ligante:metal) así como el contraion y disolventes empleados en la reactividad de los heteroátomos de la molécula.

CAPITULO 2

2.1) PROPIEDADES ESPECTROSCOPICAS DE H₂QT.

4(1H) Quinazolinona-2,3-dihidro-2-tioxo.(H₂QT)

Desde el punto de vista de la química de coordinación es un ligante muy interesante, debido a los cuatro átomos que posee son potencialmente activos para llevar a cabo reacciones de coordinación : los nitrógenos (1) y (3), el átomo de azufre y el oxígeno del grupo cetónico. Otro hecho de gran importancia es que la molécula puede presentar 5 formas tautoméricas (Figura 2.1).

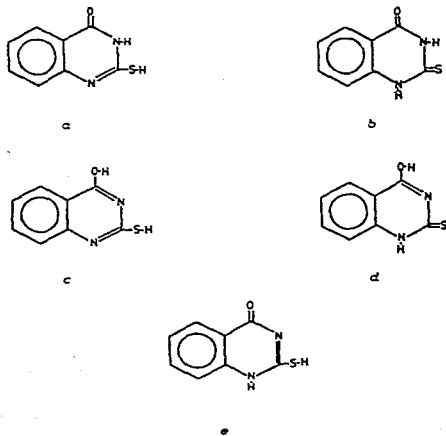


Figura 2.1.

Formas tautoméricas de la molécula H₂QT.

Con base a estudios teóricos en los cuales se emplean los métodos Extended- Hückel (EH) y mecánica molecular (MM) ⁽²²⁾, se ha propuesto que el tautómero (b) es el más estable. Esta proposición está de acuerdo con los trabajos teórico-prácticos que se han llevado a cabo con tiouracilos y sus N-metil y S-metil derivados mediante el método Ab Initio LCAO-MO ^(24,25), en donde encuentra que para la molécula del 2-tiouracilo (2TU) (Fig. 2.2) el tautómero oxo-tiona es el más estable.

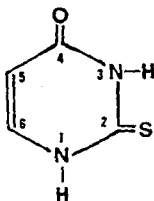


Figura 2.2. Molécula del 2-tiouracilo (2TU)

2.1.1) ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

H₂QT es una molécula heterocíclica que presenta un grupo amido y uno tioamido, grupos funcionales que tienen una serie de bandas características, por lo que el comportamiento de estas bandas en la región de alta energía (4000-700 cm⁻¹), como en la de baja energía (700-70 cm⁻¹), nos proporciona información acerca de los átomos a los que se encuentra coordinado el ión metálico.

En la literatura existe controversia en la asignación de las bandas de los grupos funcionales N(1)-H y N(3)-H presentes en la molécula de H₂QT. En la tabla 2.1 se presentan los trabajos publicados hasta la fecha por diferentes autores ⁽¹⁶⁻¹⁹⁾. En el trabajo realizado por Dave, L.D. ⁽¹⁹⁾, asigna las vibraciones ν N-H en base a la sustitución del H en la posición (3) del anillo heterocíclico por un grupo fenilo. En el presente trabajo (Figura 2.3, Tabla 2.2) las bandas ν N(1)-H y ν N(3)-H se asignaron en 3430 cm^{-1} y 3088 cm^{-1} respectivamente, siguiendo el criterio empleado por Rostkowska, H. ⁽²⁸⁾ donde el nitrógeno en la posición 1 es el que se asigna a mayor energía. Con el objeto de corroborar la asignación de la N(3)-H se obtuvo el espectro de I.R en nujol (Figura 2.4), ya que el tautómero que se espera en mayor proporción, en estas condiciones sería la forma mercapto. Como se puede observar la banda en 3430 cm^{-1} desaparece.

Tabla 2.1		
Asignaciones de las bandas ν N-H para el ligante H ₂ QT.		
Vibración	Sinhg, B. ^{16,17}	Dave, L.D. ^{18,19}
ν N(1)-H	3350 cm^{-1}	3400 cm^{-1}
ν N(3)-H	3446 cm^{-1}	3200 cm^{-1}

En la posición C(4) se tiene un grupo cetónico que presenta una banda activa en el infrarrojo, la cual es muy característica y se asigna a la vibración de alargamiento ν C=O en 1705 cm^{-1} .

De acuerdo a las formas vibracionales que pueden presentar los grupos funcionales anido y tioanido ambos presentan un conjunto de bandas que contienen el mismo tipo de contribuciones con la desventaja que se encuentran prácticamente en los mismos valores de longitud de onda, por lo que la asignación de estas bandas se realizó de acuerdo al trabajo de Rostkowska, H.⁽²⁵⁾ para las bandas tioanida I ($\delta C-H + \delta N-H$) en 1570 cm^{-1} , II ($\nu C=S + \nu C=N + \delta C-H$) en 1300 cm^{-1} , III ($\nu C-N + \nu C-S$) en 970 cm^{-1} .

En el espectro de H₂QT se observa una banda centrada en 1164 cm^{-1} que se asignó a la vibración de alargamiento $\nu C=S$, considerando los trabajos realizados por Spinner E.⁽²⁰⁾ con compuestos mercapto N-heteroatómicos y por Rostkowska, H.⁽²⁵⁾ para el 2TU. Por último se observa la presencia del anillo aromático por los sobretonos en la región de 2000 cm^{-1} que tiene sustitución en posición orto que se confirma con la banda en 760 cm^{-1} .

En la zona I.R de baja energía (Figura 2.5) se observan bandas de intensidad variable, las cuales no se asignaron a un modo vibracional específico, por considerarse que son mezclas vibracionales del plano y/o del esqueleto de los dos anillos que constituyen la molécula⁽²⁵⁾, a excepción de la banda en 485 cm^{-1} que se asigna a la vibración $\nu C=S$ de acuerdo a lo observado en el trabajo de Anvarhusein A.I.⁽²¹⁾.

TABLA 2.2
ASIGNACIONES EN EL I.R DE H₂QT
(4000-700 cm⁻¹)

λ (cm ⁻¹)	Características	Asignación
3430	d, a	ν N(1)-H
3088	i, a	ν N(3)-H
2940	n	ν C-H anillo aromático
1705	i	ν C=O
1626	i	ν C=O+ δ C-N amida I
1570	i	δ N-H+ ν C-N amida II δ N-H+ δ C-H tioamida I
1492	h	Heterociclo que se compor
1473	m	ta como anillo aromático,
1429	i	que esta unido a benceno.
1340	d	n.a
1304	m	ν C=S+ ν C=N+ δ C-H tioamidaII
1267	i	ν C-N+ δ N-H amida III
1164	i	ν C=S
1130	d	n.a
1025	m.d	n.a
970	m.d	ν C-N+ ν C-S tioamida III
870	d	n.a
825	h	n.a
763	i	Anillo aromático o-substi tuido.

d=débil, m=media, i=intensa, m.d= muy débil, h=hombro,
n.a= no asignada.

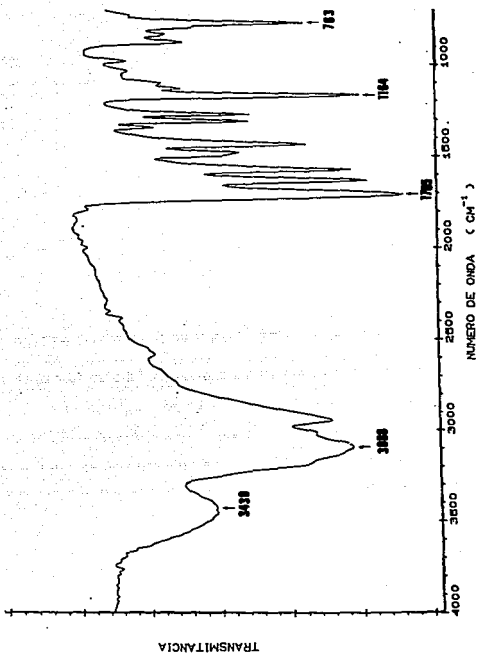


Figura 2.3
Espectro infrarrojo (4000-700 cm^{-1}) para el ligante H_2QT en
pastilla de KBr.

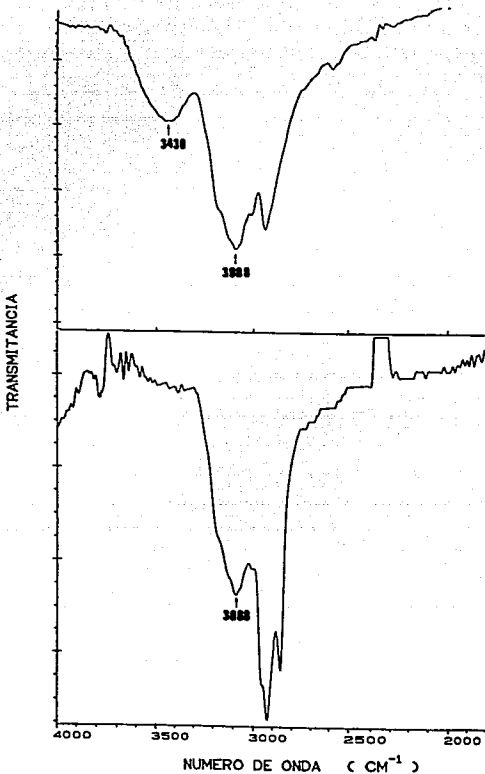


Figura 2.4

Espectro infrarrojo para el ligante H₂QT :
a) en pastilla de KBr, b) en suspensión de nujol.

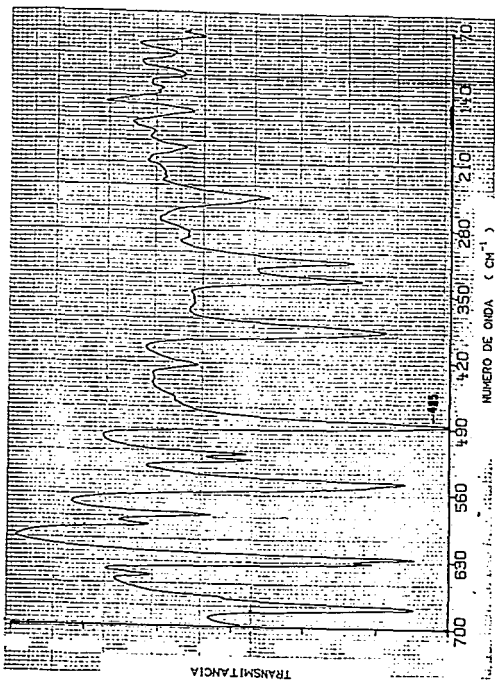


Figura 2.5

Espectro infrarrojo ($700-70 \text{ cm}^{-1}$) para el ligante H_2QT en pastilla de polietileno.

2.1.2) ESPECTROSCOPIA DE RMN PROTONICA

Dentro del espectro de RMN de protón de H₂QT se observan una serie de señales (Figura 2.6) a campo alto, las cuales son asignadas a las vibraciones de los protones presentes en la molécula del ligante, con esta información no se puede establecer cual de los tautómeros es el que se encuentra presente en disolución debido a que las señales esperadas para los grupos -OH,

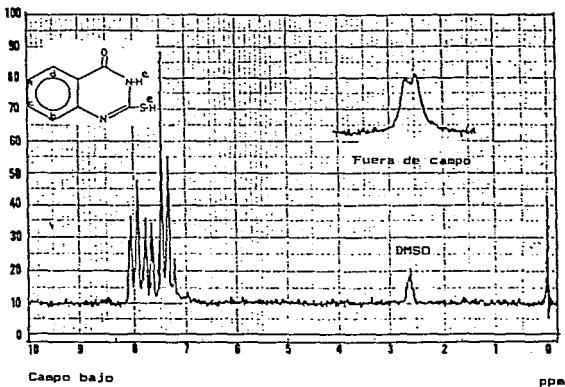


Figura 2.6
Espectroscopia de RMN¹H para el ligante H₂QT

-SH y -NH aparecen en la misma región, sin embargo Aldrich Chemical Co. reporta unas asignaciones para el ligante, Tabla 2.3, proponiendo que el tautómero 2.1a es el que se presenta en disolución, lo cual es congruente con los cálculos teóricos⁽²²⁾ que establecen que los tautómeros 2.1a y 2.1b son los más estables.

(ppm)	Multiplicidad	No.de protones	Descripción
7.34	Dobleto	1	C-H
7.42	Triplete	1	C-H
7.77	Triplete	1	C-H
8.02	Dobleto	1	C-H
12.52	Banda ancha	2	N-H y S-H

J_{H-H} (Hz)

J_{a-a'} 7.5

J_{a-c} 7.5

J_{c-be} 6.8

J_{b-c} 6.8

2.1.3) ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

En espectroscopía ultravioleta en estado sólido, utilizando la técnica de reflectancia difusa, se observó que el ligante no presenta ninguna banda de absorción en el intervalo comprendido entre 350-800 nm. En una disolución de DMSO (200-390 nm) se observa una banda que presentó su máximo de absorción en 294 nm que se asigna a la transición $\pi^* \leftarrow \pi$ para el átomo de azufre y el anillo aromático.

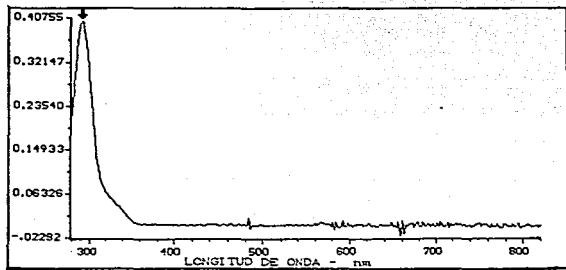


Figura 2.7

Espectroscopía Ultravioleta en DMSO de H₂QT.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSION

Para la síntesis de los compuestos se intentaron diferentes sales metálicas, sin embargo los únicos compuestos que se obtuvieron fue empleando en las reacciones de síntesis los acetatos metálicos $MX_2 \cdot nH_2O$ donde $M^{+2} = Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg$ y $X^- = CH_3COO$, en diferentes proporciones estequiométricas $H_2QT:metal$ (1:1, 1:2, 1:4), los compuestos de coordinación obtenidos se incluyen en la Tabla 3.1. En el capítulo de experimental se menciona en detalle la síntesis para c/u de ellos.

Tabla 3.1				
ANÁLISIS ELEMENTALES Y MOMENTOS MAGNÉTICOS DE COMPUESTOS CON EL				
LIGANTE H_2QT .				
COMPUESTO	ANÁLISIS ELEMENTAL			MOMENTO MAGNÉTICO
	(TEÓRICO/PRACTICO)			
	CZ	HZ	NZ	(M.B.)
[Ni(HQT)₂]	46.52	2.44	13.36	3.34
	46.14	3.02	13.67	
[Co(HQT)₂]	46.49	2.77	13.55	4.50
	45.76	3.14	13.67	
[Cd(HQT)₂]	41.16	2.16	12.00	----
	41.24	2.88	11.90	
[Cu(HQT)(Ac)(H₂O)]	37.91	2.86	8.84	
	37.41	2.22	10.36	1.01
[Hg(HQT)(Ac)]	27.56	1.61	6.42	----
	26.44	1.79	7.09	
[Zn(HQT)(Ac) · 2H₂O]	35.67	3.29	8.32	----
	33.68	2.67	9.38	

Los compuestos se caracterizaron empleando las técnicas de: análisis elemental, espectroscopía infrarroja, reflectancia difusa, momentos magnéticos y en los compuestos de cobre se empleó resonancia paramagnética electrónica (RPE).

Con la finalidad de facilitar la discusión de los compuestos, esta se realiza de acuerdo a su fórmula mínima, de esta manera se obtuvieron 2 grupos de compuestos:

3.1) COMPUESTOS CON FORMULA MINIMA [M(HQT)₂]

Dentro de este grupo se consideran los siguientes compuestos:



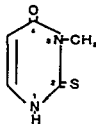
En las reacciones de síntesis se obtiene el mismo compuesto, aún cuando se emplean diferentes relaciones estequiométricas ligante:metal (1:1, 1:2 y 1:4).

En los espectros de infrarrojo de los compuestos [M(HQT)₂] se encuentra un comportamiento similar tanto en la zona de alta energía (4000-700 cm^{-1}) como en la de baja energía (700-70 cm^{-1}) por lo que se presenta un análisis general de los espectros y los cambios que se observan.

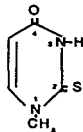
En el espectro infrarrojo de alta energía (Figura 3.1) en la región de 3000 cm^{-1} se presenta un pequeño desplazamiento de la vibración $\nu\text{N}(1)\text{-H}$ ubicada en 3430 cm^{-1} a 3420 cm^{-1} , y la banda compuesta en 3088 cm^{-1} se simplifica, ya que la señal correspondiente a la vibración $\nu\text{N}(3)\text{-H}$ desaparece, conservándose una banda de menor intensidad correspondiente a la vibración $\nu\text{C-H}$

para anillos aromáticos en 3055 cm^{-1} . Por lo que se propone que el N(3) se desprotona y se encuentra participando en la coordinación hacia el ión metálico.

Para todos los compuestos se observa un desplazamiento de la banda asignada en 1705 cm^{-1} a la vibración $\nu\text{C=O}$ de $\approx 20\text{ cm}^{-1}$ a menor energía. Este comportamiento apoya que el nitrógeno que interviene en la coordinación hacia el ión metálico es N(3). Esta proposición es en base al trabajo de Rostkowska, H. et. al.⁽²⁵⁾ quienes llevan a cabo un estudio detallado de I.R. con la molécula 2TU (fig. 2.2.) sustituyendo con metilos los átomos de oxígeno, y azufre, N(1) y N(3), observando los desplazamientos de las bandas asignadas tanto a las vibraciones $\nu\text{C=O}$, $\nu\text{C=S}$, así como las asociadas a los átomos de nitrógeno. Cuando sustituyen el protón del nitrógeno en la posición 3 se presenta un



desplazamiento en la banda de la vibración $\nu\text{C=O}$ de 19 cm^{-1} , por el contrario, cuando se sustituye el N(1) la banda $\nu\text{C=O}$



permanece en su posición original. Por lo que considerando la proposición de los autores^(16,17), con respecto a que el oxígeno

interviene en la coordinación hacia el ión metálico basandose en el desplazamiento de esta banda ($\approx 30 \text{ cm}^{-1}$) no es correcta.

Las bandas tioanida I (1570 cm^{-1}), II (1300 cm^{-1}) y III (970 cm^{-1}) cambian sus intensidades relativas y se localizan en los espectros en 1527 cm^{-1} , 1308 cm^{-1} y 970 cm^{-1} respectivamente. La banda en 1164 cm^{-1} la cual presenta una importante contribución $\nu_{\text{C=S}}$, originalmente muy intensa, disminuye su intensidad relativa y se desdobra en dos señales una de ellas en 1175 cm^{-1} y la otra en 1124 cm^{-1} siendo ambas de intensidad media (asignada en 1148 cm^{-1} para el 2TU, la cual desaparece cuando se metila el átomo de S ⁽²⁵⁾).

Por último, la banda asignada a la sustitución en posición orto del anillo aromático únicamente presenta un desplazamiento de 5 cm^{-1} conservando su intensidad relativa, que esta de acuerdo con el comportamiento esperado.

En la región de baja energía (Figura 3.2, 3.3, 3.4) se observa que todas las bandas presentan un desplazamiento y modificación en sus intensidades relativas, así como la presencia de dos nuevas bandas en la región de 300 cm^{-1} , las cuales son asignadas a las vibraciones (metal-ligante) $\nu_{\text{M-N}}$ y $\nu_{\text{M-S}}$, en la tabla 3.2 se presentan las asignaciones para cada uno de los compuestos.

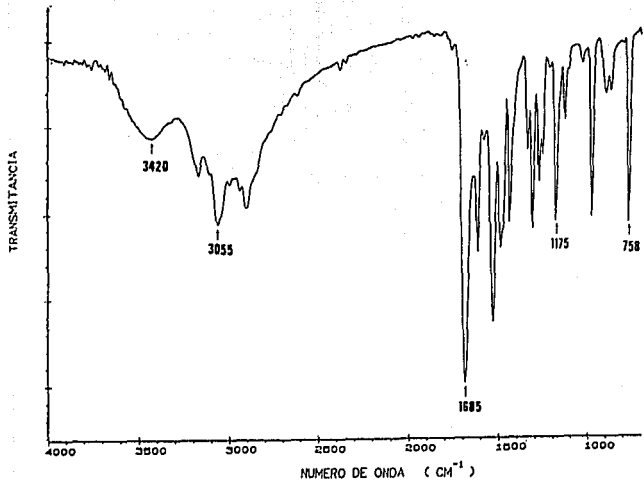
Tabla 3.2
I.R en la región de 700-70 cm^{-1} para los compuestos con el ligante
H₂QT

Compuesto	$\nu\text{M-N}$ (cm^{-1})	$\nu\text{M-O}$ (cm^{-1})	$\nu\text{M-S}$ (cm^{-1})
[Co(HQT) ₂]	285	---	231
[Ni(HQT) ₂]	289	---	230
[Cd(HQT) ₂]	232	---	210
[Cu(HQT)(Ac)(H ₂ O)]	*	*	*
[Zn(HQT)(Ac)]·2H ₂ O	293	280	243
[Hg(HQT)(Ac)] 1:1	227	---	*
[Hg(HQT)(Ac)] 1:4	230	*	*

* No es posible asignar por las señales poco definidas.

Espectro infrarrojo (4000-700 cm^{-1}) para los compuestos
con fórmula mínima $\text{M}(\text{HOR})_2$

Figura 3.1



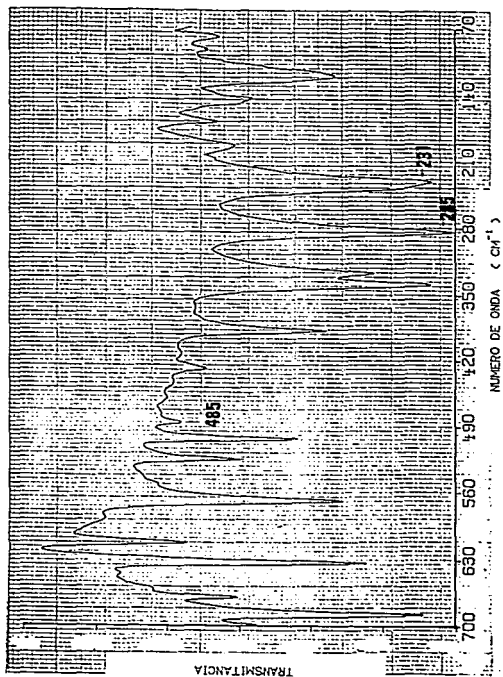


Figura 3.2

Espectro infrarrojo ($700-70 \text{ cm}^{-1}$) para el compuesto $[\text{Co}(\text{HQT})_2]$

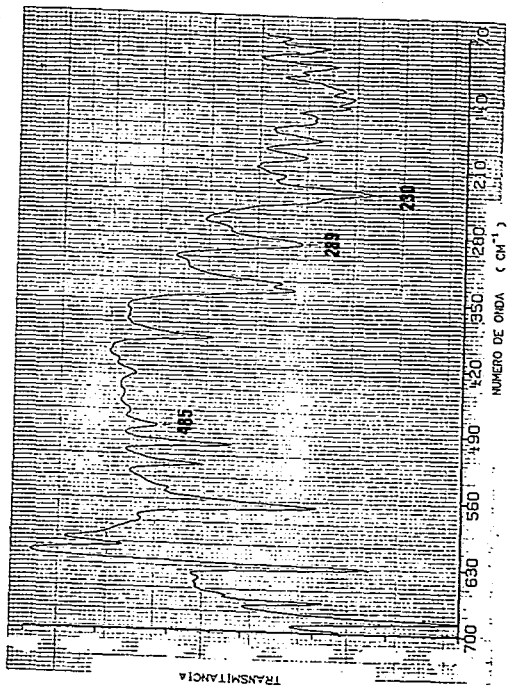


Figura 3.3
Espectro infrarrojo (700-70 cm^{-1}) para el compuesto $[\text{Ni}(\text{HQT})_2]$

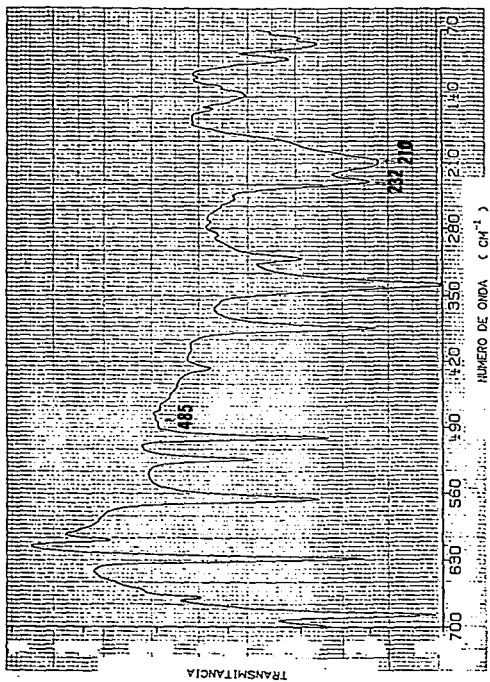


Figura 3.4

Espectro infrarrojo ($700-70\text{ cm}^{-1}$) para el compuesto $[Cd(HQT)_2]$

Por su comportamiento que presentan en I.R. se propone la participación del azufre y el N(3) de ambos ligantes en la formación de anillos quelato con el átomo metálico. Para el compuesto de Co(II) el cual tiene un número de coordinación de 4, pudiendo estabilizar geometrías tetraédricas o plana cuadrada.

Por espectroscopía electrónica, Co(II) de geometría tetraédrica presenta tres transiciones electrónicas en la región U.V-visible-I.R cercano: ν_1 que corresponde a la transición ${}^4T_2(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$ la cual se presenta en la región del infrarrojo (4000 - 5000 cm^{-1}) mezclandose con bandas debidas a vibraciones moleculares; ν_2 que corresponde a la transición ${}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$ se localiza en el infrarrojo cercano entre 2000 nm (5000 cm^{-1}) y 1110 nm (9000 cm^{-1}). Debido a las limitaciones del aparato, en este caso únicamente se observó la banda ν_3 correspondiente a la transición ${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2(F)$ centrada centrada en 600 nm (16666 cm^{-1}) que es menos intensa de lo esperado, muy probablemente se deba a que no sea un compuesto con una geometría tetraédrica regular, como sería de esperarse para este sistema. Lo anterior se fundamenta magnético de $\mu = 4.5$ M.B que presenta el complejo el cual corresponde para $3e^-$ desapareados en una geometría tetraédrica (32,33).

La espectroscopía electrónica en estado sólido del compuesto de Ni(II) en la región de 800-400 nm (Figura 3.5) muestra una banda con un máximo de absorción en 620 nm (16111.29 cm^{-1}), la cual es asignada a la transición ${}^3T_1(P) \leftarrow {}^3T_1(F)$ ν_3 para un compuesto con geometría tetraédrica, ν_2 y ν_1 no se observan por encontrarse en el cercano infrarrojo y fuera del alcance del aparato.

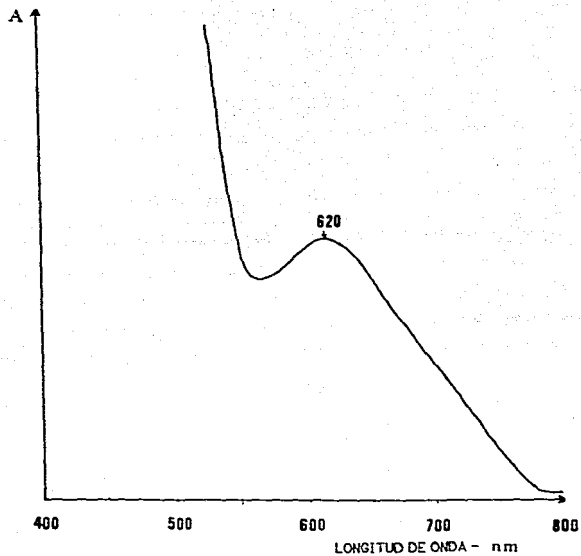


Figura 3.5
Espectroscopía Electrónica para el compuesto $[Ni(HQT)_2]$
en sólido.

Para este compuesto se tiene un momento magnético a 21.5°C de $\mu = 3.4$ M.B, que comparado con los valores esperados para un Ni(II) tetraédrico normal cuyo valor se encuentra entre los 3.5 a 4.0 M.B y cuando es tetraédrico distorsionado entre 3.0 a 3.5 M.B, el valor de 3.4 M.B determinado experimentalmente corresponde al segundo tipo de geometría⁽²³⁾.

Los termogramas de los tres compuestos presentan un mismo comportamiento presentando un mismo patrón de descomposición (Figura 3.6) de la muestra nos que se observa como una pérdida de masa constante en el intervalo considerado entre los 25°C y los 275 °C cuyo porcentaje total se presenta en un 1.7 %, después de esta temperatura se tiene una pérdida mayor de peso descomponiendo por completo la muestra.

La similitud que presentan los 3 compuestos en su comportamiento en I.R. y la información que se expuso anteriormente para los compuestos de Co y Ni, se propone una estructura tetraédrica similar para el compuesto de Cd. La formación de anillos de cuatro miembros en los complejos, fué observada por Rosenfield, et.al⁽³⁴⁾ en compuestos con los ligantes pirimidina y pirimidina-2-tiol los cuales presentan una "mordida" compuesta por un átomo de nitrógeno, carbono y azufre similar a la presentada por el ligante H₂QT, estabilizando anillos de cuatro miembros.

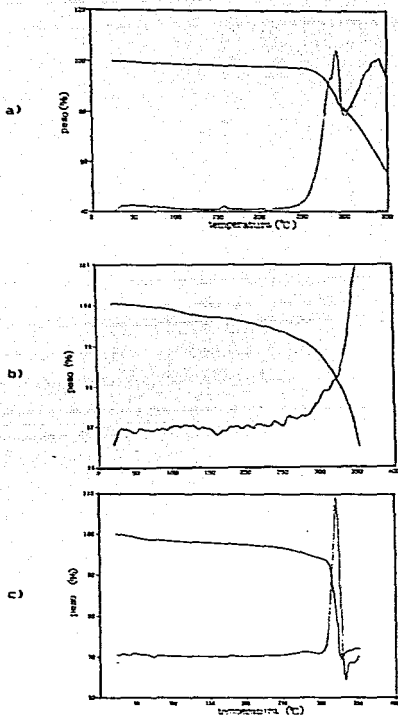


Figura 3.6
 Termogramas para los compuestos a) $[\text{Co}(\text{HQT})_2]$, b) $[\text{Ni}(\text{HQT})_2]$
 y c) $[\text{Cd}(\text{HQT})_2]$

Considerando de manera conjunta toda la información presentada hasta este momento se propone la siguiente estructura tetraédrica para los compuestos:

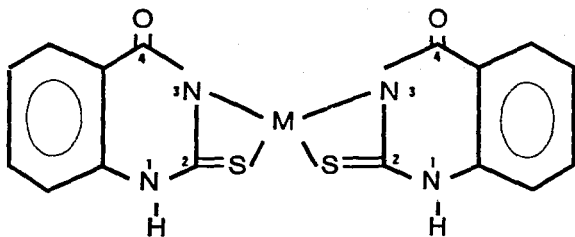
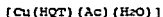


Figura 3.7

Estructura propuesta para los compuestos $[M(HQT)_2]$, donde donde $M^{2+} = Co, Ni$ y Cd .

3.2) COMPUESTOS CON FORMULA MINIMA $(M(HQT)(Ac))$

Dentro de este grupo se consideran los compuestos que se obtienen al emplear los acetatos metálicos de los iones divalentes Cu, Zn y Hg, cuyas fórmulas mínimas se presentan a continuación :



3.2.1) $[Cu(HQT)(Ac)(H_2O)]$

Este compuesto se obtiene al emplear una relación estequiométrica (ligante:metal) 1:1.

El análisis termogravimétrico (Figura 3.8) permite observar una ligera pérdida de peso (1.46%) desde temperatura ambiente hasta los 75°C atribuida a humedad de la muestra, a partir de 245°C y hasta los 300°C se observa una pérdida de peso del 2.92 %, la cual equivale a 0.52 mol de moléculas de agua de coordinación, seguida de la descomposición de la muestra.

Dentro de la espectroscopía infrarroja Figura 3.9 muestra que la definición e intensidad de las señales disminuye; en la región de 3000 cm^{-1} la banda correspondiente a la vibración $\nu N(1)-H$ en 3430 cm^{-1} se conserva, mientras que la correspondiente a la vibración $\nu N(3)-H$ en 3088 cm^{-1} desaparece. En la región de 2000 cm^{-1} la banda del grupo cetónico originalmente en 1705 cm^{-1} , se desplaza a 1685 cm^{-1} , este corrimiento de 20 cm^{-1} indica que el átomo de oxígeno no está participando en la coordinación hacia el ión metálico, como se observó en los compuestos discutidos

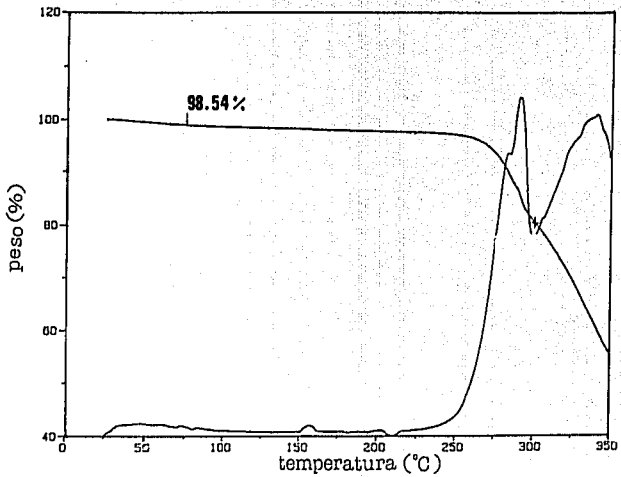


Figura 3.8

Análisis Termogravimétrico del compuesto [Cu(HQT)(Ac)(H₂O)]

previamente. En esta misma región se observa una banda en 1540 cm^{-1} que se asigna a la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ para un grupo acetato, la pérdida de definición en las demás señales no permite asignar con precisión la posición de la $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ (1407 cm^{-1}) que se observa como un hombro de una banda compuesta en 1437 cm^{-1} , en base a la diferencia de frecuencias entre las dos bandas $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, $\Delta\nu = 133 \text{ cm}^{-1}$ se propone que el acetato presente en la molécula se encuentra actuando como puente⁽²⁶⁾.

En el espectro que se obtiene mediante la técnica de reflectancia difusa se observa la presencia de una banda de absorción centrada en 680 nm (14705.88 cm^{-1}), la cual se asigna a la transición ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$.

Para este compuesto se empleó la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE). Por lo que a continuación se presenta un pequeño resumen de los fundamentos básicos de la técnica.

RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA

La resonancia paramagnética electrónica (RPE)^(29,30) es una técnica espectroscópica basada en la absorción de microondas por una sustancia paramagnética colocada en un campo magnético intenso. El paramagnetismo es la propiedad de ciertas sustancias

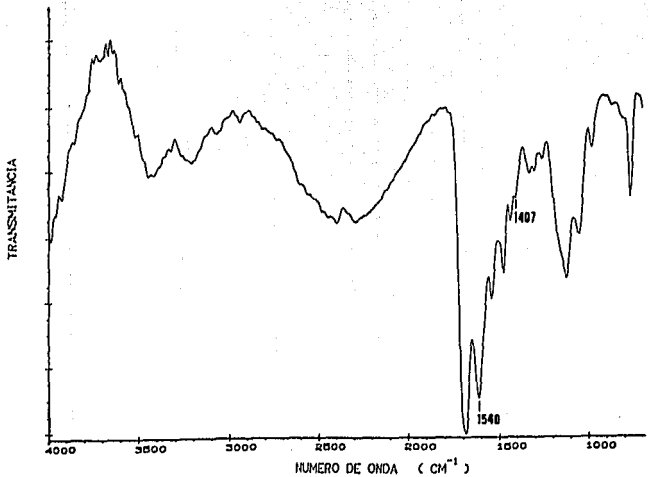


Figura 3.9
Espectro Infrarrojo (4000-700 cm^{-1}) para el compuesto
[Cu(HOT)(Ac)(H₂O)]

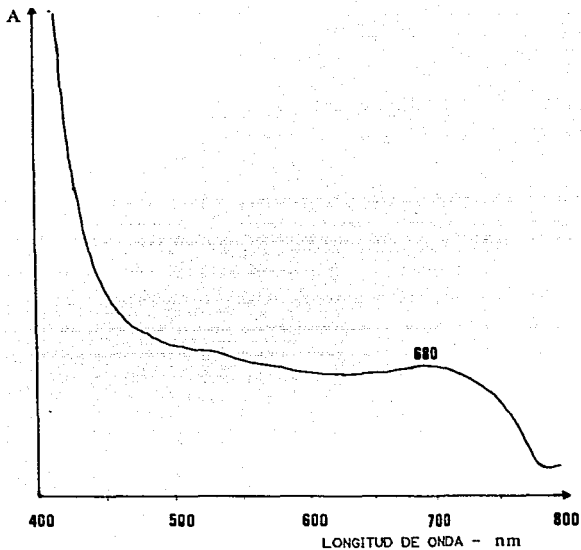


Figura 3.10

Espectroscopía Electrónica para el compuesto $[\text{Cu}(\text{HQT})(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})]$

de magnetizarse en presencia de un campo magnético en magnitud proporcional a éste. Dicha propiedad se asocia con los electrones

no apareados de un material, de tal manera que sus momentos magnéticos (μ) no están cancelados. Ejemplos de estas sustancias son los radicales libres orgánicos y los forzados por irradiación de cristales. Los iones de los metales de transición también presentan el fenómeno de paramagnetismo debido a que pueden tener electrones desapareados en la capa electrónica d, que se encuentra incompleta.

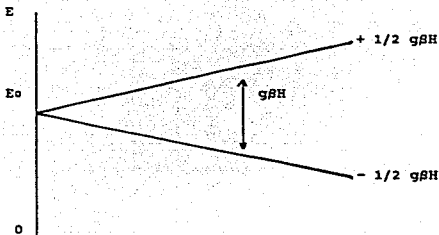
Para ilustrar este fenómeno consideremos una molécula con un solo electrón desapareado; en este caso su espín S es igual a $1/2$. En ausencia de campo magnético todos los electrones desapareados de la muestra tienen la misma energía. Al aplicar un campo magnético H , la energía de interacción entre μ y H ($-\mu \cdot H$) es de tal forma que los espines se cuantifican tomando los dos valores posibles $m_s = 1/2$ y $m_s = -1/2$. Estos dos estados no tienen ahora la misma energía y su diferencia crece proporcionalmente al campo magnético. La energía correspondiente para cada uno de los estados está dada por :

$$E_+ = E_0 + 1/2 g\beta H, m_s = 1/2,$$

$$E_- = E_0 - 1/2 g\beta H, m_s = -1/2,$$

en donde β es el magnetón de Bohr ($\beta = 9.274078 \times 10^{-21}$ ergio gauss⁻¹) y g es igual a 2.0023 para el electrón libre. De esta manera, la diferencia de energía entre los dos estados ($\Delta E = E_+ - E_-$) será :

$$\Delta E = g\beta H.$$



Efecto del campo magnético sobre la energía de un electrón desapareado.

Es posible inducir transiciones entre los dos niveles por la aplicación de un campo electromagnético de frecuencia (ν) adecuada, es decir, tal que $h\nu = \Delta E$, en donde h es la constante de Planck ($h = 6.6256 \times 10^{-27}$ erg s^{-1}). En el caso de un electrón libre en un campo de ≈ 3200 gauss, esta condición se satisface para microondas con una frecuencia de 9000 MHz. Este proceso de absorción selectiva de fotones de la energía, se denomina resonancia paramagnética electrónica. Lo que se observa, usualmente, es una absorción neta de energía. Esto se debe a que en condiciones de equilibrio térmico el número de espines en el nivel inferior es mayor al número de espines en el nivel superior dada por el factor de Boltzmann:

$$N^+ / N^- = \exp(-\Delta E / kT)$$

en donde N^+ y N^- son las poblaciones del nivel superior y del nivel

inferior, respectivamente, y K es la constante de Boltzmann, igual a 1.300662×10^{-16} ergios kelvin⁻¹. A temperatura ambiente y en un campo magnético de 3000 gauss $N^+ / N^- = 1.001$, en consecuencia, el número de electrones que pueden absorber energía predomina, ligeramente, sobre el número de electrones que pueden emitirla. En esta diferencia se basa la espectroscopía RPE. Cuando una muestra es sometida a un campo electromagnético intenso, la diferencia de las poblaciones tiende a cero. En espectroscopía RPE se denomina a esta condición de saturación por microondas, y puede evitarse al disminuir la potencia de las microondas. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, no se observa el fenómeno de saturación; esto se da cuando los espines están en contacto con el medio, el cual tiende a restablecer el factor de Boltzmann mediante los diversos procesos de relajación.

Existen dos mecanismos principales mediante los cuales los espines del nivel superior regresan al inferior sin emitir radiación : relajación longitudinal o interacción espín-red, y relajación transversal o por interacción espín-espín. En el primer caso, los espines promovidos al nivel superior tienden a devolver parte de su energía al medio en forma de calor. La energía emitida simplemente aumenta la amplitud de la vibración térmica, lo cual , corresponde a un aumento minúsculo de temperatura de la muestra. La relajación longitudinal no ocurre de manera inmediata sino que está caracterizada por un tiempo de relajación T_1 , que aumenta al disminuir la temperatura. El segundo mecanismo de relajación se debe a la presencia de núcleos magnéticos en la muestra. La interacción del espín electrónico con los momentos magnéticos de los núcleos reduce el tiempo de relajación. En general, la

reducción de los tiempos de relajación tiende a ensanchar las líneas de RPE.

En el caso de compuestos con iones de los metales de cuya geometría es octaédrica, en cada uno de los vértices del octaedro se encuentra una carga perteneciente al ligante. Si el octaedro es regular, el ion tiene simetría cúbica y si esta distorsionado da lugar a simetrías más bajas. Es frecuente encontrar cuatro tipos de básicos de simetría : cúbica, tetragonal, rómbica y trigonal.

Las interacciones espín-espín entre centros paramagnéticos ocurren mediante dos mecanismos distintos: a) interacción dipolo-dipolo, la cual es un fenómeno magnético y b) la interacción de intercambio, que es una consecuencia del principio de exclusión de Pauli y se puede considerar esencialmente como electrostática.

Cuando el espín electrónico está apareado con un núcleo magnético a distancias de uno, dos o tres enlaces químicos, se da la interacción superhiperfina, que desdobra la línea espectral en varios componentes. Cuando la interacción es entre el núcleo magnético y el electrón desapareado de un mismo átomo se denomina hiperfina. El desdoblamiento de las líneas espectrales que provocan ambas interacciones se conoce como la estructura hiperfina del espectro. El estudio de esta multiplicidad de líneas brinda información muy útil sobre la naturaleza y la localización de los átomos vecinos. Muchas de estas señales de RPE se muestran en varios valores de g ; esto se debe a que el factor g es en realidad un tensor (g).

El número de valores que muestre g dependerá de la simetría del microambiente (campo cristalino) en que se encuentre el espín

total del centro. Existen tres situaciones básicas, que se resumen a continuación:

1) El caso isotrópico en el caso que los tres valores de g son iguales. Sólo se observa una línea simétrica de absorción.

2) El caso axial en el cual un valor de g es diferente al de los otros dos. Al valor único se le nombra g_{\parallel} y a los otros dos g_{\perp} . El valor de g_{\parallel} puede ser mayor o menor que el de g_{\perp} .

3) El caso rómbico en el cual los tres valores de g son diferentes.

Para el compuesto $[\text{Cu}(\text{HQT})(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})]$ se obtuvieron los espectros a temperatura ambiente (300 K) y a baja temperatura (77 K). A temperatura ambiente, se observa la presencia de una señal ancha y asimétrica centrada en ≈ 3000 Gauss (Figura 3.11), la cual indica la presencia de un átomo de cobre en estado de oxidación 2+ cuyos valores de $g_{\parallel} = 2.3130$ y $g_{\perp} = 2.0828$ son característicos de un tensor g asimétrico (axial), sugiriendo una geometría octaédrica o tetragonal distorsionada para Cu^{2+} . En dicha señal no se logra detectar el desdoblamiento de las posibles señales espectrales hiperfinas esperadas para el nitrógeno, por lo cual no se puede obtener más información sobre la naturaleza y localización de los átomos vecinos. Sin embargo, al disminuir la temperatura y determinar el espectro a 77 K Figura 3.12 se observa un pequeño desdoblamiento hiperfino que provoca el nitrógeno enlazado al átomo de cobre, disminuyendo el ancho de la señal axial con valores de $g_{\parallel} = 2.3218$ y $g_{\perp} = 2.0730$, esta disminución de un 40 % en el ancho de las líneas (región paralela del espectro) permite proponer que de los distintos mecanismos de relajación, espín-red o espín-espín, el primero es el mecanismo que opera en este

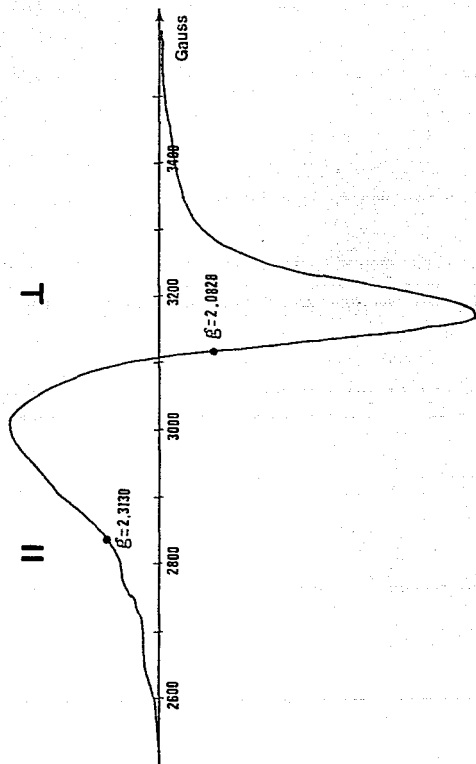


Figura 3.11

Espectro RPE a 300 K para el compuesto $[\text{Cu}(\text{HQT})(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})]$

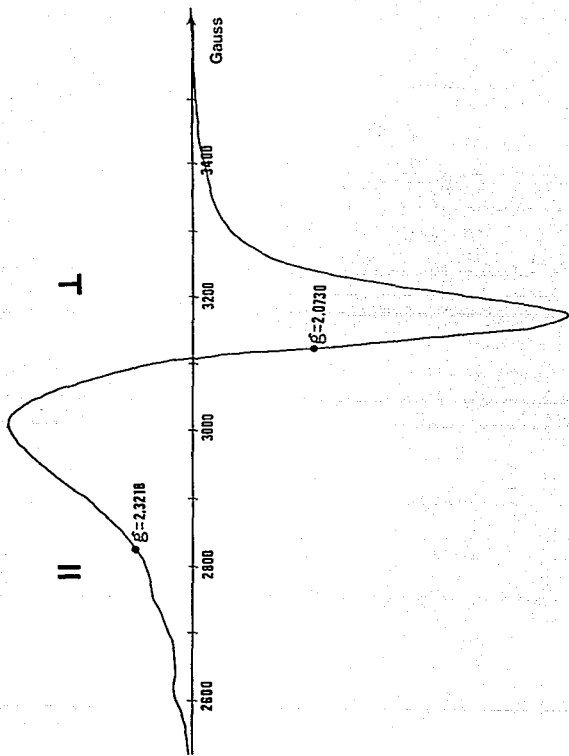


Figura 3.12

Espectro RPE a 77 K para el compuesto $[\text{Cu}(\text{HQT})(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})]$

compuesto. De acuerdo a Carrington et al.⁽²⁷⁾ esta dependencia del ancho de la banda con la temperatura solo puede surgir del hecho de que las vibraciones de la red pueden unicamente compartir energía con el sistema de espines via su acoplamiento al momento angular orbital de los electrones. Si dicho acoplamiento es fuerte el compuesto tendrá que ser enfriado a bajas temperaturas para que las líneas RPE se angosten, y esto implica que los niveles de energía de los orbitales electrónicos se encuentran relativamente cerca del estado base para que esta fuerte interacción espín-orbita ($\lambda \rightarrow$) sea posible. Por el contrario, si se encuentra que el ancho de línea es independiente de la temperatura, entonces el acoplamiento espín-orbital debe ser muy pequeño y debe de haber un gran desdoblamiento entre el estado basal y el siguiente nivel energético. Esto implica que en el caso de este compuesto el desdoblamiento del campo cristalino es débil.

El compuesto $[\text{Cu}(\text{HQT})(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})]$ presenta un espectro RPE similar tanto en su patrón así como en sus valores de g al del compuesto $[\text{Cu}(\text{dimenol})_2(\text{NO}_2)_2]$ propuesto por Müller, G.⁽²⁸⁾ el cual tiene una estructura de tipo dimérica. La similitud presentada por ambos compuestos permite proponer una estructura dimérica (Figura 3.13) para el compuesto en estudio. Esta proposición esta de acuerdo al comportamiento magnético del complejo cuyo $\mu = 1.01$ M.B, indica que hay un acoplamiento antiferromagnético entre los dos átomos de cobre como sería de esperarse en un dímero de esta naturaleza.

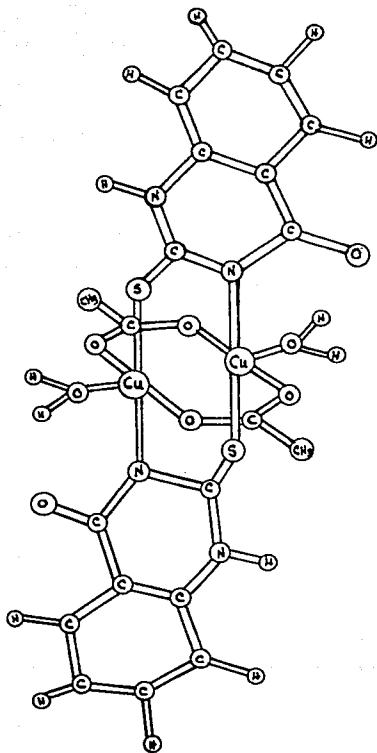


Figura 3.13
Estructura propuesta para el compuesto $[\text{Cu}(\text{HQT})(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})]$

3.2.2) [Zn(OH)(AC)] · 2H₂O

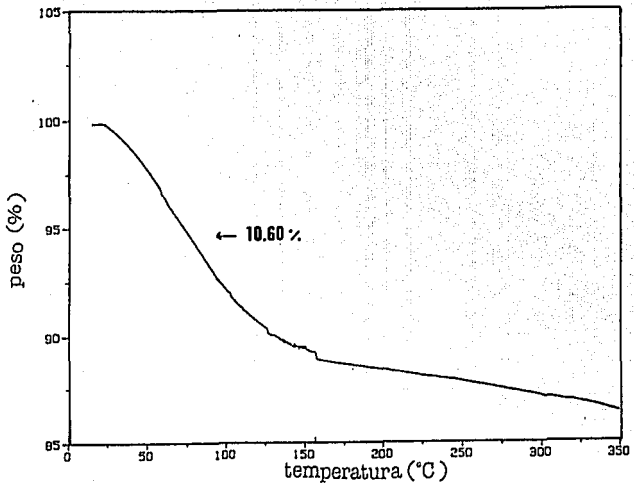
Este compuesto se obtiene indistintamente al emplear en las reacciones de síntesis las relaciones estequiométricas (L:M) 1:1 y 1:4.

El análisis termogravimétrico Figura 3.14 de este compuesto muestra una pérdida de 10.60 % en peso a partir de temperatura ambiente a los 154°C, esta pérdida es atribuible a 2 moléculas de agua de cristalización, seguida inmediatamente de una pérdida de peso asociada a un proceso de descomposición de la muestra.

Dentro de la espectroscopía infrarroja el comportamiento que se presenta difiere al de los compuestos mencionados anteriormente Figura 3.15. De las dos bandas correspondientes a las vibraciones ν_{N-H} del anillo heterocíclico únicamente se observa la banda correspondiente a la vibración N(1)-H en 3430 cm⁻¹, siendo un poco mas intensa y ancha lo que indica moléculas de agua en el compuesto. En la región de 2000 cm⁻¹ se destaca el desplazamiento a menor energía de la banda correspondiente a la vibración de estiramiento del grupo cetónico que originalmente se encontraba en 1705 cm⁻¹ ubicandose en 1620 cm⁻¹, un desplazamiento con un Δν = 85 cm⁻¹ sugiere que en este caso el oxígeno del grupo cetónico se encuentra interactuando en la coordinación hacia el ión metálico, además, se observan dos nuevas señales en 1540 cm⁻¹ y 1327 cm⁻¹ que son asignadas a la ν_{as}(CH₂COO⁻) y ν_s(CH₂COO⁻) respectivamente para un grupo acetato, la diferencia de frecuencias que se presenta entre las dos señales (Δν = 213 cm⁻¹) permite proponer que dicho grupo se encuentre actuando en este caso como unidentado⁽²⁶⁾. Todas las bandas tioamida (I, II y III)

Análisis Termogravimétrico del compuesto $[Zn(H_2O)(Ac)] \cdot 2(H_2O)$

Figura 3.14



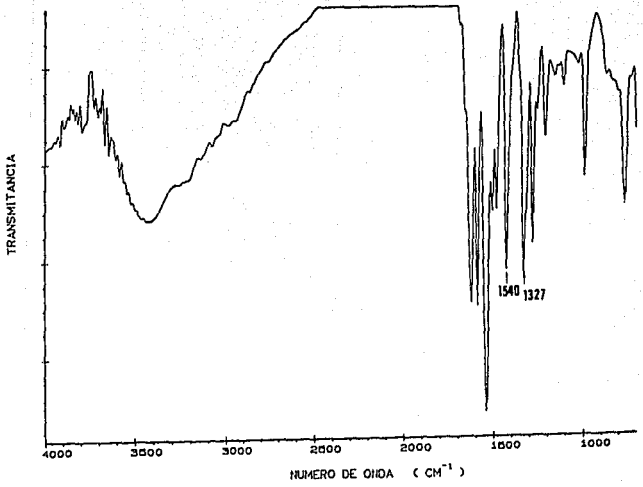


Figura 3.15
Espectro Infrarrojo (4000-700 cm⁻¹) para el compuesto
[Zn](HOR)(Ac).2(H2O)

presentan modificaciones, principalmente aquellas que tienen mayor contribución $\nu\text{C-N}+\nu\text{C-S}$ presentan cambios tanto en su intensidad relativa así como en sus posiciones, principalmente la banda en 1164 cm^{-1} que tiene una mayor contribución de $\nu\text{C=S}$.

Dentro de la región de baja energía Figura 3.16 se presentan cambios en las intensidades relativas y en las posiciones de las señales presentes, permitiendo apreciar la presencia de tres nuevas señales en la región de 300 cm^{-1} las cuales son asignadas a las vibraciones $\nu\text{Zn-N}$ en 293 cm^{-1} , $\nu\text{Zn-O}$ en 280 cm^{-1} y $\nu\text{Zn-S}$ en 243 cm^{-1} .

De la forma y posiciones de las bandas en el I.R de este compuesto se propone que en este caso la coordinación se esta llevando a cabo por tres de los heteroátomos del anillo heterocíclico y que son el N(3) que se encuentra desprotonado, el átomo de azufre y el oxígeno del grupo cetónico.

La proposición de la estructura se llevó a cabo considerando la información antes mencionada. En este caso se propone que el compuesto tiene una geometría tetraédrica ^(31,32) y es de tipo polimérico, en el cual una molécula de ligante se encuentra interactuando con el átomo metálico a través del nitrógeno en la posición 3 del anillo heterocíclico y con el átomo de azufre formando un anillo quelato de forma análoga a los compuestos descritos, el $\Delta\nu$ del acetato observado en el I.R es característico de una coordinación en forma monodentada, y por último, en la cuarta posición interacciona con el oxígeno del grupo cetónico de un segundo ligante, creciendo de manera sucesiva la cadena polimérica.

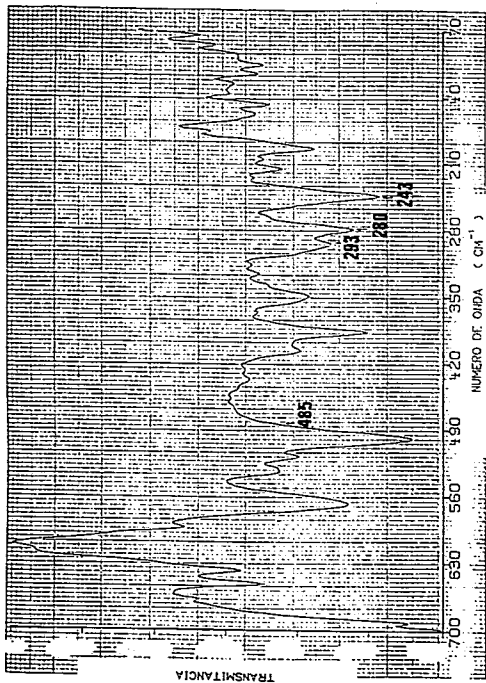


Figura 3.16
 Espectro Infrarrojo ($700-70 \text{ cm}^{-1}$) para el compuesto
 $[\text{Zn}(\text{HQT})(\text{Ac})] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

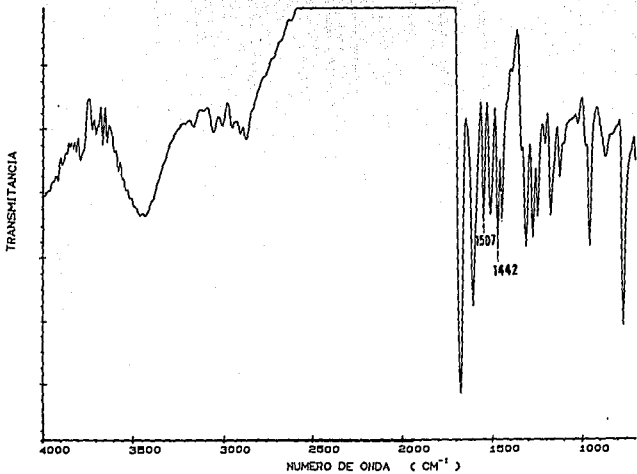
[Hg(HQT)(Ac)]

Con esta fórmula mínima se obtienen dos compuestos para los cuales se empleó en las síntesis el acetato de Hg(II) en las proporciones estequiométricas (L:M) 1:1 y 1:4, a pesar de tener la misma fórmula mínima presentan un comportamiento distinto en su espectroscopía infrarroja.

3.2.3) [Hg(HQT)(Ac)] 1:1

El infrarrojo (Figura 3.17) muestra que en la región de 3000 cm^{-1} , únicamente se conserva la banda correspondiente a la vibración $\nu\text{N-H}$ en la posición (1) del anillo heterocíclico en 3430 cm^{-1} y no así la que originalmente se observa en 3088 cm^{-1} correspondiente a la vibración $\nu\text{N-H}$ en la posición (3). La región comprendida entre $1800 - 1450\text{ cm}^{-1}$ muestra señales poco definidas, la banda correspondiente al grupo cetónico originalmente en 1705 cm^{-1} presenta un desplazamiento hacia menor energía de 32 cm^{-1} ; dentro de esta misma región se observa la presencia de dos nuevas bandas en 1507 cm^{-1} y 1442 cm^{-1} que se asignan a la forma asimétrica y simétrica correspondientemente al grupo carboxilo del acetato, la diferencia de frecuencias $\Delta\nu = 65\text{ cm}^{-1}$ permite proponer que dicho grupo se encuentre actuando en este compuesto en forma de quelato⁽²⁶⁾, en lo que se refiere a las bandas amida y tioamida siguen presentando el mismo comportamiento para el grupo anterior de compuestos; la banda en 1164 cm^{-1} la cual presenta una mayor contribución $\nu\text{C=S}$ disminuye considerablemente en su intensidad relativa, así también la banda en 970 cm^{-1} que tiene una contribución ($\nu\text{C-S} + \nu\text{C-N}$) que originalmente es muy débil en el compuesto se vuelve de intensidad media.

Figura 3.17
Espectro Infrarrojo (4000-700 cm^{-1}) para el compuesto
 $[\text{Hg}(\text{RGR})(\text{Ac})] 1:1$



En la región de baja energía (Figura 3.18) se observan bandas de intensidad variable de las cuales una de ellas es asignadas al modo vibracional $\nu_{\text{Hg-N}}$ en 227 cm^{-1} .

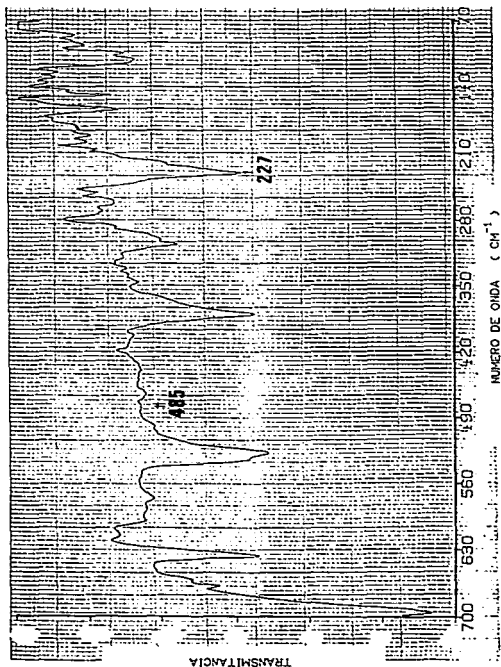


Figura 3.18
Espectro Infrarrojo ($700-70 \text{ cm}^{-1}$) para el compuesto
 $[\text{Hg}(\text{HQT})(\text{Ac})] 1:1$

La información que se obtiene de la espectroscopia infrarroja permite proponer que en este caso los sitios por donde se esta llevando a cabo preferencialmente la coordinación son el nitrógeno en la posición 3 el cual se encuentra desprotonado, así como el átomo de azufre hexocíclico y el grupo acetato que se encuentra interactuando como quelato. La tendencia observada por este ligante a estabilizar geometrías tetraédricas permite proponer esta estructura para el compuesto; cabe mencionar que el desplazamiento de 30 cm^{-1} del grupo cetónico se debe principalmente a la coordinación del nitrógeno 3 como lo observa Rostkowska ⁽²²⁾, por lo que se propone la siguiente estructura:

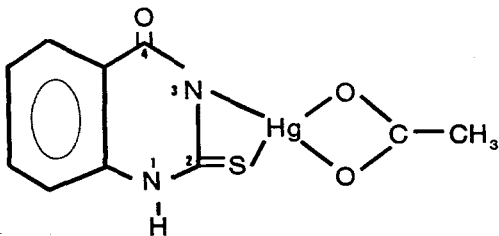


Figura 3.19

Estructura propuesta para el compuesto $[\text{Hg}(\text{HQT})(\text{Ac})]$ 1:1

3.2.4) [Hg(HQT)(Ac)] 1:4

El termograma muestra una pérdida de 0.42 % en el intervalo comprendido en los 20°C y 50°C atribuida a humedad de la muestra, además se presenta otra pérdida hasta los 225°C de un porcentaje de 1.46 %, seguida de un proceso de descomposición según lo indica la gráfica de la primera derivada (Figura 3.20).

La espectroscopía infrarroja Figura 3.21 se comporta de manera similar al compuesto con la estequiometría 1:1 en lo que se refiere a la pérdida de definición en las bandas de la región de mediano infrarrojo, donde en la región de 3000 cm^{-1} las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento $\nu\text{N-H}$ en las posiciones 1 y 3 del anillo heterocíclico que se observan originalmente en 3430 cm^{-1} y 3088 cm^{-1} , en el compuesto se observa únicamente la primera de ellas. En la región comprendida entre los 1800 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} se observan tres bandas compuestas, y como en el caso del compuesto de $[\text{Zn}(\text{HQT})(\text{Ac})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se observa que la banda asignada a la vibración de estiramiento de $\nu\text{C=O}$ en el ligante (1705 cm^{-1}), sufre un desplazamiento de 105 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} . Al mismo tiempo se observa la desaparición de las señales ubicadas originalmente en el ligante en 1626 cm^{-1} y 1569 cm^{-1} que corresponden a las asignaciones anida I y tioamida I (ver tabla 2.2). En 1504 cm^{-1} y 1243 cm^{-1} se observan dos nuevas señales las cuales son asignadas a la ν_{as} y ν_{s} para un grupo acetato la $\Delta\nu = 261 \text{ cm}^{-1}$, la cual indica que dicho grupo se encuentra interactuando en este complejo en forma monodentada. De manera análoga a los compuestos descritos anteriormente, se presenta una disminución en la intensidad en la banda de 1164 cm^{-1} que presenta

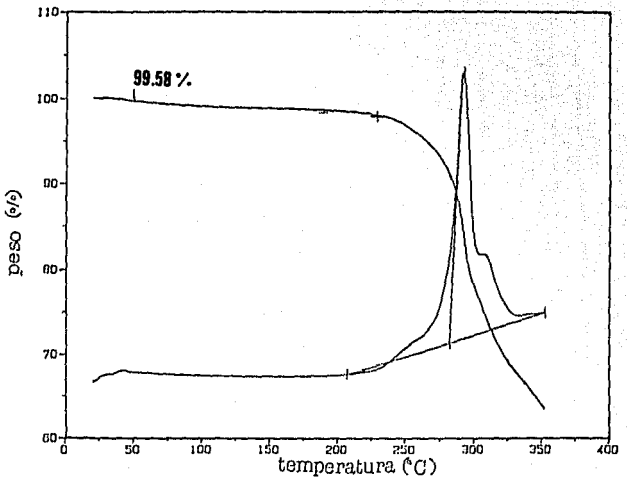
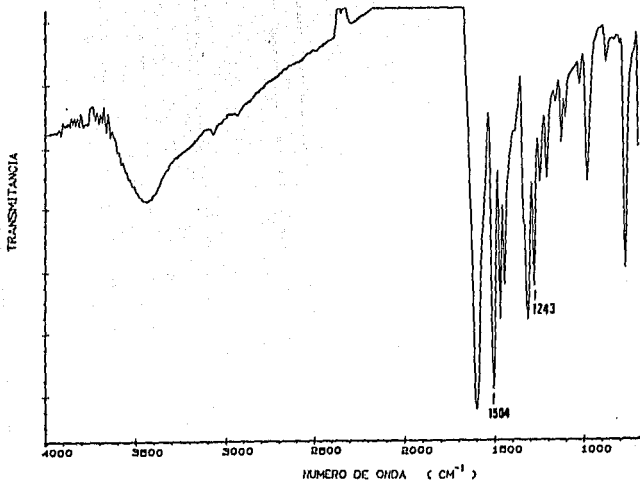


Figura 3.20
Análisis termogravimétrico para el compuesto [Hg(HGT)(Ac)] 1:4

Espectro Infrarrojo (4000-700 cm^{-1}) para el compuesto $[\text{Hg}(\text{HQR})(\text{Ac})] \cdot 1:4$

Figura 3.21



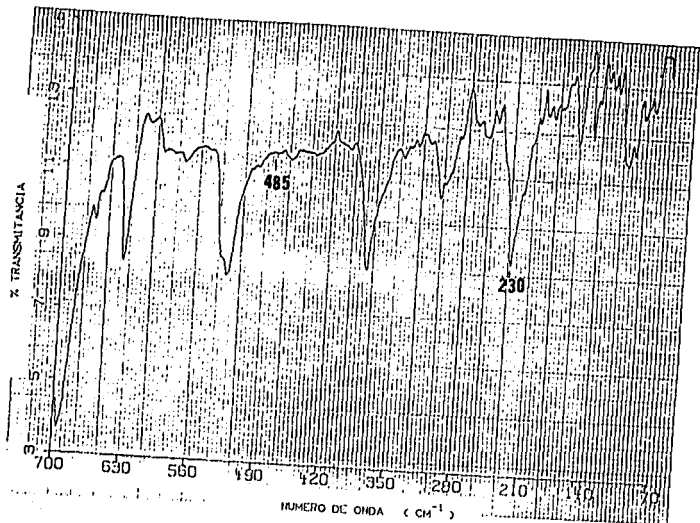


Figura 3.22
Espectro Infrarrojo (700-70 cm^{-1}) para el compuesto
 $[\text{Hg}(\text{OEt})(\text{Ac})] 1:4$

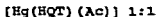
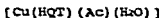
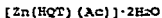
una contribución $\nu_{C=S}$, así mismo la banda en 970 cm^{-1} (tioanida III). En la región de baja energía Figura 3.22 (300 cm^{-1}), debido a la poca definición que se presenta no es posible en este caso asignar las bandas correspondientes a las vibraciones ν_{M-L} .

La información que nos brinda la espectroscopia infrarroja permite proponer que en este compuesto, tres de los cuatro heteroátomos que se presentan en anillo heterocíclico se encuentran coordinados hacia el ión metálico. La similitud que se presenta con el compuesto de Cinc permite proponer para este caso un polímero de estructura similar.

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

1.-Se sintetizaron 7 nuevos compuestos de coordinación con el liganda 4(1H) quinazolinona -2,3- dihidro -2- tioxo (H₂QT) :



Por medio del estudio de los compuestos de coordinación obtenidos con la molécula H₂QT se puede concluir lo siguiente, respecto al comportamiento de esta molécula como ligante:

2.-En las reacciones de síntesis se obtuvieron compuestos en los casos en los cuales la sal empleada fue acetato, sin embargo con cloruros y nitratos no hubo reacción.

3.-Independientemente de las relaciones estequiométricas utilizadas en las reacciones de síntesis con Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺ y Cd²⁺ siempre se obtuvieron los mismos compuestos.

4.-En el caso de Hg²⁺ se sintetizaron compuestos distintos cuando se emplearon las proporciones 1:1 y 1:4.

5.-Se presentaron dos tipos de compuestos. Uno de ellos en el cual se tienen dos ligantes por metal { [Ni(HQT)₂], [Co(HQT)₂] y [Cd(HQT)₂] }, y el segundo en donde se tiene un metal, un ligante

monodesprotonado y un ión acetato $[M(HQT)(Ac)]$ (en donde $M = Cu^{2+}$, Zn^{2+} y Hg^{2+}).

6.- A excepción del compuesto de cobre en donde H_2QT actúa como puente. El ligante en todos los compuestos de coordinación presentó inicialmente un comportamiento de tipo quelato, con la participación del N(3) del anillo heterocíclico desprotonado que se coordina al metal junto con el átomo de azufre. En los compuestos con fórmula mínima $[M(HQT)_2]$ las dos moléculas de ligante se coordinan de esta forma.

7.-Para los compuestos poliméricos $[M(HQT)(Ac)]$ donde $M^{2+} = Zn$ y Hg , además de la coordinación del N(3) y S tipo quelato también se observa la participación del oxígeno del grupo cetónico.

8.-Para el compuesto dímérico $[Cu(HQT)(Ac)(H_2O)]$ se propone que el ligante se coordina en forma de puente a través del N(3) y el S. Esto es considerando que el acetato de cobre es un dímero en el cual dos de los grupos acetato son desplazados por las moléculas de ligante.

9.-Como resultado de este trabajo se concluye que el nitrógeno 3 es el que se desprotona y se coordina al ión metálico formando principalmente un quelato con el azufre y no el N(1) como lo proponen algunos autores. Esta diferencia se debe al distinto carácter ácido que presentan ambos protones, N(3)-H por encontrarse en un nitrógeno base que tiene como vecinos dos átomos de carbono que tienen como sustituyentes O y S el cual sería un protón más ácido que el que se encuentra el N(1) el cual tiene como vecinos un C-H y un C=S, lo cual confiere esta diferencia. Cuando se emplea un exceso del ión metálico (relación estequiométrica 1:4) en lugar de presentarse la segunda

desprotonación en el nitrógeno 1, únicamente se observa la incorporación de un ion acetato en el compuesto y en algunos casos se observa la participación del oxígeno cetónico.

10.-Se presenta una tendencia de los complejos a presentar geometrías tetraédricas distorsionadas, implicando la formación de anillos de 4 miembros, que aunque tienden a ser muy inestables se ha observado que se logran estabilizar con los ligantes pirimidina y pirimidina 2 tior, los cuales presentan una "mordida" conformada por un átomo de nitrógeno, carbono y azufre, similar a la presentada por el ligante H₂QT.

11.-Del estudio por resonancia paramagnética electrónica (RPE) para el compuesto dinámico [Cu(HQT)(Ac)(H₂O)] a diferentes temperaturas, se propone que H₂QT es un ligante de campo débil; esto también se observa por la espectroscopía electrónica de los compuestos de Co y Ni. Todo esto es consistente con lo que se observa en ligantes que presentan unión con el ión metálico a través de N y S.

12.-Únicamente para los casos de Zn²⁺ y Hg²⁺ se presenta una interacción a través del átomo de oxígeno, por lo que se propone para continuar el estudio de H₂QT, el intentar la síntesis de compuestos mixtos, y ampliar el estudio a otros iones metálicos transicionales como serían: Pt, Pd, V, Au, Ag, etc.

13.-Adicionalmente sería importante el poder evaluar la actividad farmacológica de los nuevos compuestos y así establecer cual ha sido la mejora o defecto en la capacidad terapéutica de éstos con respecto al ligante solo.

CAPITULO 5

PARTE EXPERIMENTAL

5.1) REACTIVOS

Para llevar a cabo las reacciones de síntesis se utilizó como ligante la molécula 2-Mercapto-4(3H)-quinazolinona, distribuida por Aldrich Chemical Company, Inc.

Las sales metálicas y los disolventes utilizados, en grado analítico fueron de las marcas J.T. Baker, Merck y Técnica Química.

5.2) INSTRUMENTACION

Para la caracterización de los compuestos se emplearon las técnicas de : espectroscopía infrarroja y ultravioleta , análisis elemental, susceptibilidad magnética , análisis termogravimétrico y resonancia paramagnética electrónica .

Los espectros I.R. en la región de $4000-700\text{ cm}^{-1}$ se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 599-B, empleándose en todos los casos pastillas de bromuro de potasio . Sin embargo en la región de baja energía ($700-50\text{ cm}^{-1}$) se empleó un espectrofotómetro Nicolet FTIR 740 , preparando las muestras en pastillas de polietileno .

La medición de la susceptibilidad magnética se llevo a cabo empleando el método de Gouy empleando como patrón $[\text{HgCo}(\text{SCN})_4]$ en una balanza de susceptibilidad magnética Johnson Mathew.

Todos los aparatos que se emplearon en las técnicas antes mencionadas pertenecen al Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, U.N.A.M.

Los espectros electrónicos se obtuvieron empleando la técnica de reflectancia difusa en un espectrofotómetro Cary 17-D del Departamento de Química de la U.A.M.-Iztapalapa. Para lo cual se prepararon muestras finamente molidas, colocándose entre dos cubreobjetos y uniéndoles con cinta adhesiva, obtenidos en el intervalo de 800 - 350 nm.

Los microanálisis de carbono, hidrógeno y nitrógeno se determinaron en el departamento de Química Analítica de la División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, U.N.A.M., y en el Departamento de Microanálisis Orgánico del Imperial College, en Londres.

Los resultados termogravimétricos se obtuvieron utilizando una Termoanalizador Du Pont modelo 951 del Instituto de Investigación de Materiales, U.N.A.M., en atmósfera de nitrógeno con un incremento de 5°C/min. desde la temperatura ambiente hasta 350°C.

5.3) PRECEDENTES DEL METODO DE SINTESIS.

Inicialmente se buscaron las condiciones de reacción que fueran las más favorables para la obtención de los compuestos, teniendo como uno de los principales inconvenientes las características de solubilidad que presenta el ligante, por lo que el encontrar un disolvente en el cual fueran solubles las sales

metálicas, así como el ligante mismo y que no fuera muy coordinante para evitar que se presentaran reacciones de competencia, encontrando que el disolvente que cumplía con estas características fue el alcohol metílico.

Se llevaron a cabo las reacciones de síntesis empleando los cloruros nitratos y acetatos de los iones metálicos divalentes níquel, cobalto, cobre, zinc, cadmio y mercurio, utilizando diferentes proporciones ligante:metal, así como variando los tiempos de reflujo de las disoluciones, tratando de observar simultáneamente la influencia que presentan estos factores. Se encontró que no hubo reacción en todos los casos y que únicamente cuando se utilizaron los acetatos se obtuvieron compuestos en todos los casos y que en algunos de ellos se obtenían compuestos distintos dependiendo de la relación estequiométrica empleada.

5.4) METODO GENERAL DE SINTESIS.

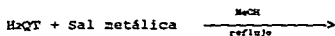
Con objeto de dar un marco general de las condiciones de reacción y los pasos seguidos, a continuación se describe la metodología seguida en la mayoría de las síntesis efectuadas.

Debido a que en estas reacciones se deseaba partir de reactivos que preferentemente se encontrasen en solución, se eligió como disolvente alcohol metílico el cual en comparación con otros disolventes no es muy coordinante y se logran disolver las cantidades de H_2Q_2 que se requieren; siendo únicamente un poco menos solubles las sales en la que el contraión era acetato y principalmente el de cobre.

Para llevar a cabo la síntesis de los compuestos se pesaba la cantidad deseada de H₂QT y sal metálica por separado, H₂QT se disolvió en aproximadamente 60 ml de alcohol metílico caliente en reflujo, y la sal metálica en 20 ml del mismo disolvente, siendo suspensiones en el caso del acetato de cobre.

Las relaciones estequiométricas ligante:metal que fueron preferentemente utilizadas son las siguientes 1:1, 1:2 y 1:4. Una vez disueltos ambos reactivos por separado, se agregó la sal metálica al ligante con agitación continua, la mezcla resultante se pone posteriormente a reflujo para seguir el desarrollo de la reacción.

Lo anteriormente dicho se puede representar en el siguiente diagrama de reacción :



A : B

donde A:B = { (1:1), (1:2) y (1:4) }

En todos los casos la solución de H₂QT fue lútea . Todos los compuestos presentaron solubilidades muy bajas en los disolventes comunes, y no funden abajo de los 300°C.

5.5) SINTESIS DE LOS COMPUESTOS CON H₂QT

[Ni(H₂QT)₂]

Se pesaron 0.5 mmol de H₂QT y se les agregan 60 ml de MeOH se ponen en reflujo durante un período de 15 minutos para solubilizar

en su totalidad la muestra, a esta solución se le agregó una solución de 0.5 mmol de $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 20 ml del mismo disolvente. En el momento de agregar la sal metálica no se observan cambio en la coloración de la solución conservando el verde limón de la sal metálica. Poco después se observa la formación de un precipitado de color amarillo aunque en poca cantidad. Se dejó reaccionar por 3 horas a reflujo de MeOH, tiempo en el cual se tiene un aumento en la cantidad de precipitado. Se filtró en caliente y una vez filtrado se lavó repetidas veces con el mismo disolvente en caliente. El producto obtenido se secó durante 24 horas únicamente conectado al vacío, dicho producto ya seco presenta un color amarillo intenso.

Análisis Elemental :

	%C	%H	%N
Calculado	46.52	2.44	13.56
Encontrado	46.14	3.02	13.90

Este mismo producto pudo ser aislado de la reacción en que se usó una relación estequiométrica (ligante:metal) 1:4, empleando la misma sal metálica. En los casos en los que se utilizó como sal metálica $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ no se obtuvo compuesto, sin importar la relación estequiométrica empleada (1:1 y 1:4), o el tiempo de reacción.

$[\text{Co}(\text{HQT})_2]$

Este producto se preparó pesando 0.5 mmol de H_2QT a los cuales se les agregaron 60 ml de MeOH colocándose en reflujo

durante 15 minutos para lograr solubilizar toda la muestra, a esta solución se le agregó una solución de 0.5 mmol de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 20 ml de disolvente. En el momento de agregar la sal metálica no se observa cambio en la coloración de la solución mostrando un color rojo y pocos minutos después se observó la formación de un precipitado de color amarillo que aumenta su cantidad conforme transcurre la reacción. Se dejó reaccionar por 3 horas a un reflujo de MeOH al término de las cuales la solución se filtró en caliente y una vez filtrado se lavó en repetidas veces con el mismo disolvente. El producto obtenido se secó durante 24 horas conectado al vacío, dicho producto ya seco presentó un color amarillo intenso.

Análisis Elemental :

	%C	%H	%N
Calculado	46.49	2.77	13.55
Encontrado	45.76	3.14	13.67

En las reacciones en las cuales se utilizó $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como sal metálica no se logró obtener compuesto utilizando distintas relaciones estequiométricas (1:1 y 1:4) y tiempos de reflujo de 24 horas.



Para la síntesis de este compuesto se pesaron 0.5 mmol de H_2QT a los cuales se le agregaron 60 ml de MeOH y se colocan en reflujo durante 15 minutos para poder solubilizar toda la muestra, a esta se le agrega una solución que contienen 0.5 mmol de

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 20 ml del mismo disolvente. En el momento de agregar la sal metálica se observó la inmediata formación de un precipitado de un color verde oscuro en una cantidad apreciable. Se dejó reaccionar en reflujo de MeOH durante un período de tres horas después de las cuales por lo oscuro de la solución no se logra apreciar si se tiene la formación de más precipitado, después de este tiempo se filtró y una vez filtrado se lavó en varias ocasiones con el mismo disolvente caliente. El producto obtenido se secó durante 24 horas, dicho producto ya seco presentó un color gris claro.

Análisis Elemental :

	%C	%H	%N
Calculado	37.91	2.86	8.84
Encontrado	37.41	2.22	10.36

[$\text{Zn}(\text{HQT})(\text{Ac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]

Este producto se preparó empleando $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y H_2QT en proporciones 1:1 y 1:4 de la sal metálica y ligante correspondientemente. Para el caso 1:1 se hacen reaccionar 0.5 mmol de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disuelto en 20 ml de MeOH a temperatura ambiental con 0.5 mmol de H_2QT disueltos en 60 ml de MeOH caliente, en el momento de la adición de la sal metálica no se observa cambio alguno en la coloración, momentos después se observa la aparición de un precipitado color blanco y se deja la reacción por un período de 3 horas durante las cuales se forma

mayor cantidad del precipitado y no se observan cambios de coloración adicionales. Se suspende el calentamiento de reflujo, y se filtra en caliente. El producto así obtenido se lavó con 4 porciones de 15 ml del mismo disolvente caliente, y finalmente se secó durante 24 horas conectado al vacío.

Análisis Elemental :

	%C	%H	%N
Calculado	34.61	2.90	10.09
Encontrado	35.03	2.56	10.11

En las reacciones que se utilizaron $ZnCl_2$ y $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en las proporciones 1:1 y 1:4 ligante-metal respectivamente se encontro que cuando no se aislo producto alguno.

[$Co(H_2T)_2$]

Para la reacción de obtención de este producto se emplea H_2QT y $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, dando el mismo producto al utilizar las relaciones H_2QT -sal metálica 1:1 y 1:4. Para el caso equimolar, la reacción se efectuó disolviendo 0.5 mmol de H_2QT en 60 ml de MeOH caliente y 0.5 mmol de $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ en 20 ml del mismo disolvente, se hacen reaccionar agregando la sal metálica a H_2QT con agitación continua, se pone a reflujo y aproximadamente a los 2 minutos de reacción en la solución que era ligeramente amarilla, aparece un precipitado el cual aumenta la cantidad conforme transcurre el tiempo de reacción, se filtra en caliente y el

residuo se lava con varias porciones de 15 ml del mismo disolvente caliente. El producto se seca durante 24 horas unicamente con vacío; la coloración del precipitado es blanco.

Análisis Elemental :

	%C	%H	%N
Calculado	41.16	2.16	12.00
Encontrado	41.24	2.88	11.90

[Hg(HQT)(Ac)]

Empleando Hg(CH₃COO)₂ y H₂QT en proporciones ligante-metal 1:1 y 1:4 respectivamente, se logró la síntesis de este compuesto. Para el compuesto en el que se utiliza una relación equimolar se disolvieron 0.5 mmol de la sal metálica en 20 ml de MeOH a temperatura ambiental y 0.5 mmol de H₂QT en 60 ml de MeOH caliente. Una vez disueltos se agregó la sal metálica al ligante teniendo inmediatamente la formación de un precipitado blanco en bastante cantidad, se deja la reacción por 3 horas en reflujo de MeOH, al término de este se filtra en caliente y el producto es lavado 3 veces con porciones de 20 ml del mismo disolvente caliente, se le secó durante 24 horas conectado unicamente al vacío, el producto así obtenido presenta una ligera coloración amarilla.

Análisis Elemental :

	%C	%H	%N
Calculado	27.56	1.61	6.42
Encontrado	26.44	1.79	7.09

Para el caso cuando se emplea la relación estequiométrica 1:4 se emplean 2 mmol de la sal metálica, siguiendo posteriormente la técnica que se siguió en el caso anterior. Obteniéndose los siguientes resultados:

Análisis Elemental :

	%C	%H	%N
Calculado	27.56	1.61	6.42
Encontrado	25.93	1.60	7.36

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Hughes, M. N., " The Inorganic Chemistry of Biological Process". John-Wiley and Sons. Second Ed. U.S.A., (1981).
- 2.- Howard-Lock, Helen E., " Comprehensive Coordination Chemistry ". 6 . 762 . Pergamon Press . First Edition . (1987).
- 3.- Barba-Chapela, N., " Interaccion de iones metalicos con las bases purinicas de los acidos nucleicos ". Química Inorgánica I. Cuadernos de Posgrado 1. Facultad de Química. U.N.A.M., México (1981).
- 4.- Ruiz-Ramirez, L., " Metaloproteinas ". Química Inorgánica II. Cuadernos de Posgrado 5. Facultad de Química. U.N.A.M., México (1982).
- 5.- García, R. A., " Compuestos perfluorados como substitutos sanguíneos ". Química Inorgánica I. Cuadernos de Posgrado 1. Facultad de Química. U.N.A.M., México (1981).
- 6.- Cruz-Valverde, D., " Sintesis de moleculas modelo para la fijacion de nitrogeno ". Tesis Doctoral. Facultad de Química. U.N.A.M., México (1986).
- 7.- Barker. S.A. Ger Offen 2345029
- 8.- Brown, D. H. and Smith, W. E., Chem. Soc. Rev. 1980, 9 , 217.
- 9.- Ariens, F. J. " Drug Design ". Academic Press .5 , (1975).
- 10.- Topliss, J. G. J. Med. Chem. 1972 , 15 , 1006.

- 11.- Testa, B., Et. al. Eur. J. Med. Chem. 1982 , 17 , 17.
- 12.- Shen, L. L. and Pernet, A. G., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 1985 , 82 , 307.
- 13.- Grupe, Renate.; Pietzsch, Waltraud.; Hagen, V.; Goeres, E. " Pharmazie " 39 (7). 484-6 . (1984).
- 14.- Rupe, H., Ber., 30, 1097, (1897).
- 15.- Singh, B., Rukhaiyar, M. M. P., Sinha, R. J. and Mehra, R. K., Indian J. Chem., 17A, 520-2, (1979).
- 16.- Singh, B., Rukhaiyar, M. M. P. and Sinha, R. J., J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 29, (1977).
- 17.- Singh, B., Padney, R. N., Sharma, D. K., Sharma, U. S. and Bhanu, U., Indian J. Chem., 20A, 1097-1100, (1981).
- 18.- Dave, L. D., Mathew, Ch. and Oomen, V., Indian J. Chem., 21A, 645-6, (1982).
- 19.- Dave, L. D., Mathew, Ch. and Oomen, V., Indian J. Chem., 22A, 420-1, (1983).
- 20.- Spinner E., J. Chem. Soc , 1237-1242, (1960)
- 21.- Anvarhusein A.I., Polyhedron , 8 , 2823-2827, (1989).
- 22.- Barba-Behrens, N., Ramos Nava, V., Estrada Fernando y Ruiz Esther., Coloquio de la Academia de Quimica Inorgánica, U.A.M.- Iztapalapa , Marzo 28 (1990), México D.F.
- 23.- Davison A. y Switkes Ellen S., Inorganic Chemistry, 10 , 837-842, (1971).
- 24.- Les, A. y Adamowicz, L., J. Am. Chem. Soc., 112 , 1504-1509 , (1990).
- 25.- Rostkowska, H. et.al, J. Am. Chem. Soc., 112, 2147-2160, (1990).
- 26.- Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic

- and Coordination Compounds ". 3rd Edition . John Wiley & Sons . New York (1977)
- 27.- Carrington, A., Ingram, D. J. E., Schonland, D. and Symons, M. C. R., J. Chem. Soc., 12 , 4710-4715, (1956).
- 28.- Barba Behrens, N., Müller Carrera, G., Inorganica Chimica Acta , 102 , 173-179, (1985).
- 29.-Jay, D., et. al., Ciencia, 41, 265-76, (1990).
- 30.-Drago, R. S., "Physical Methods in Chemistry", W. B. Saunders Company , U.S.A. (1977).
- 31.-Wilkinson, G., " Comprehensive Coordination Chemistry", London (1987).
- 32.-Cotton, F. A.; Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry ", John Wiley & Sons, Fifth Edition, New York (1988).
- 33.-Greenwood, N. N.; Earnshaw, A., "Chemistry of the Elements ", Pergamon Press, New York (1986).
- 34.- Rosenfield, G. S., et.al, Inorg. Chem., 25 , 2792-2797, (1987).
- 35.-Lever, A. B. P., " Inorganic Electronic Spectroscopy ", Elsevier, Pub. Co., Londres (1968).
- 36.-Ferraro, R. J., " Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds ", Plenum Press, New York (1971).