



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION  
DE LOS ACIDOS HIDROXICINAMICOS:  
P-HIDROXICINAMICO, 3,4-DIHIDROXICINAMICO Y  
4-HIDROXI-3-METOXICINAMICO.

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**Q U I M I C A**  
P R E S E N T A ;  
**REYNA LIDYLIA CHAVEZ LOPEZ**

MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON  
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 esta 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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Prof. Noráh Yolanda Barba Behrens
VOCAL	Prof. Hugo Torrens Miquel
SECRETARIO	Prof. Silvia Castillo Blum
1er SUPLENTE	Prof. Erika Martin Arrieta
2do SUPLENTE	Prof. Ana María Sosa Reyes

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesor del tema



---

Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens.

Sustentante



---

Reyna Lidylla Chávez López.

## INDICE

---

### CAPITULO I GENERALIDADES

1.1	ELEMENTOS DE LA VIDA.	1
1.2	FACTORES QUE AFECTAN LA INTERACCION METAL-LIGANTE.	8
1.3	PAPEL DE LOS METALES EN SISTEMAS METAL-PROTEINA.	9

### CAPITULO II INTRODUCCION 15

### CAPITULO III ANTECEDENTES 23

### CAPITULO IV PARTE EXPERIMENTAL.

IV.1	REACTIVOS.	37
IV.2	INSTRUMENTACION.	37
IV.3	SINTESIS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION DEL ACIDO 3,4-DI-HIDROXICINAMICO.	40
IV.4	SINTESIS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION DEL ACIDO 4-HIDROXI-3-METOXICINAMICO.	41
IV.5	SINTESIS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION DEL ACIDO <i>p</i> -HIDROXICINAMICO.	42

## CAPITULO V ACIDO 3,4-DIHIDROXICINAMICO

V.1	DATOS QUIMICOS Y ESPECTROSCOPICOS DEL ACIDO 3,4-DIHIDROXICINAMICO.	45
V.2	RESULTADOS Y DISCUSION. $[\text{Cu}_3(3,4\text{DHC})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]2\text{H}_2\text{O}$ .	53

## CAPITULO VI ACIDO 4-HIDROXI-3-METOXICINAMICO

VI.1	DATOS QUIMICOS Y ESPECTROSCOPICOS DEL ACIDO 4-HIDROXI-3-METOXICINAMICO.	60
VI.2	RESULTADOS Y DISCUSION.	
VI.2.1	$[\text{Cu}(4\text{H3MC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ .	66
VI.2.2	$[\text{Cu}_3(4\text{H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_8]\text{H}_2\text{O}$ .	73
VI.2.3	$[\text{Cu}_4(4\text{H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]\text{H}_2\text{O}$ .	79
VI.2.4	$[\text{Ni}_4(4\text{H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]\text{H}_2\text{O}$ .	86

## CAPITULO VII ACIDO p-HIDROXICINAMICO

VII.1	DATOS QUIMICOS Y ESPECTROSCOPICOS DEL ACIDO <i>p</i> -HIDROXICINAMICO.	91
VII.2	RESULTADOS Y DISCUSION.	
VII.2.1	$[\text{Cu}_2(\text{PHC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ .	97
VII.2.2	$[\text{Cu}_2(\text{PHC})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ .	104

## CAPITULO VIII CONCLUSIONES 110

## APENDICE I ESPECTROSCOPIA 113

## BIBLIOGRAFIA 119

## GENERALIDADES

---

Usualmente puede clasificarse a los elementos presentes en el cuerpo humano, en dos grandes grupos, aquéllos benéficos para la salud, conocidos como esenciales y los que intervienen interrumpiendo algún proceso biológico llamados tóxicos. Cada uno de estos elementos presenta un patrón de respuestas biológicas que dependen de la concentración de éste en cualquier órgano o fluido orgánico<sup>[1]</sup>.

Los elementos bioinorgánicos tienen una gran influencia en etapas tempranas del desarrollo afectando de manera directa el desarrollo posterior. Es así como fetos y semillas de plantas tienen concentraciones más altas de elementos vestigiales que los encontrados en animales y plantas maduras<sup>[1]</sup>.

Debido a la presencia de iones metálicos en los seres vivos, en particular en el hombre, resulta de especial interés estudiar las posibles interacciones de iones metálicos en sistemas biológicos<sup>[2]</sup>.

### 1.1 ELEMENTOS DE LA VIDA.

La mayoría de los organismos vivos requieren determinadas condiciones ambientales para sobrevivir: temperaturas de 0 a 40°C, presión del orden de 1 atm., salinidad arriba del 4 %, pH en el intervalo de 4 a 9, un potencial redox en la región de estabilidad del agua (-0.4 a +0.8 V a pH=7 con respecto al electrodo estándar  $H^+/H_2$ ). En pocos casos estos límites son excedidos y se sabe que las condiciones existentes en la

tierra durante las primeras etapas de la evolución fueron diferentes a las actuales pero no impidieron el desarrollo de la vida, impusieron restricciones sobre las formas que pudieran existir. Ciertamente, este es un hecho esencial de la vida: la continua adaptación de los organismos a cambios en las condiciones ambientales a través del diseño de dispositivos y mecanismos contra éstos, algunas veces los factores nuevos son convertidos en favorables<sup>[2]</sup>.

Un examen somero de la biósfera permite comprender cuáles han sido los factores principales que han determinado la química de las especies vivas, dentro de estos factores pueden considerarse los siguientes<sup>[3]</sup>:

a) La presencia universal del agua en el entorno terráqueo y las propiedades químicas que hacen de ésta una sustancia con puntos de fusión bajo y ebullición alto, así como su gran estabilidad, le permiten ser un disolvente que está presente en las reacciones químicas realizadas en la naturaleza.

b) También debido a la gran estabilidad del enlace C-C y a su capacidad de formar cadenas, es éste y no el Si la base de la vida, a pesar de que el segundo es unas 14.6 veces más abundante que el primero.

c) La distribución de los elementos en los seres vivos, en la superficie de la Tierra y en el agua del mar, es aproximadamente la misma. Esto es, los porcentajes de los diversos elementos encontrados en los seres vivos, reflejan en cierta forma la distribución observada en el suelo y el mar.

Hasta el momento se desconoce de manera exacta el número de elementos que forman parte de cada organismo. Sin embargo, a medida que mejoran las técnicas microanalíticas contemporáneas, el número de elementos detectados aumenta.

De los elementos presentes en el cuerpo humano pueden clasificarse cuatro grupos:

**Esenciales:** Un elemento es considerado esencial cuando está presente en los tejidos sanos y su concentración en diferentes especies biológicas es constante, tal que la deficiencia en la fuente nutritiva de estas especies lleva a una enfermedad, anomalías metabólicas o perturbaciones en su desarrollo, las cuales son reversible si se administra el elemento. Dada esta definición, los elementos esenciales se restringen a diecinueve, entre los que se encuentran: hidrógeno, sodio, potasio, magnesio, calcio, molibdeno, vanadio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, carbono, nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre, yodo y cloro<sup>[2,3]</sup>.

**Aprovechables:** Si la deficiencia del elemento causa ciertas anomalías, pero ello no conduce a la muerte, se considera como aprovechable, es decir, el organismo que carece de ellos no se considera sano; existen ocho, entre los que se encuentran el silicio, cromo, selenio, bromo, estaño, y flúor<sup>[3]</sup>.

**Contaminantes o nocivos:** son aquellos que se presentan en concentraciones variables de un individuo a otro y de los cuales no se conoce el papel que desempeñan en los sistemas biológicos de los que forman parte. Se conocen aproximadamente de 20 a 30, entre los que podemos citar como ejemplos el berilio, itrio, boro, etc.<sup>[3]</sup>.

**Tóxicos:** Son elementos tóxicos si la presencia de éste aún en concentraciones muy pequeñas causa anomalías fisiológicas específicas. Se conocen diez elementos, entre los que se encuentran el plomo, cadmio, mercurio y arsénico.

Cada elemento de los diferentes grupos tiene un ciclo en la naturaleza, estas interrelaciones son similares a las de los ciclos de carbono o nitrógeno. La disponibilidad de los elementos y la cinética de los procesos en los organismos vivos en cada etapa de estos ciclos han ayudado a establecer el hecho de que las especies tienen composiciones constantes<sup>[1]</sup>.

Es importante hacer notar que los elementos esenciales pueden ser tóxicos cuando su concentración es alta, y que los elementos tóxicos pueden producir efectos benéficos a niveles de concentración muy bajos<sup>[4]</sup>.

La tabla I-1. resume la composición elemental en el hombre. Los elementos marcados con asterisco (\*) se sabe que son esenciales tanto en animales como en plantas. Los elementos con doble asterisco (\*\*) son esenciales para animales o plantas<sup>[5]</sup>.

Tabla I-1. Promedio de composición de elementos en el ser humano (70 Kg)<sup>[5]</sup>

ELEMENTO	HOMBRE	ELEMENTO	HOMBRE
O*	$62.8 \times 10^4$	Sr	4
C*	$19.4 \times 10^4$	Br	2
H*	$9.30 \times 10^4$	Sn	2
N*	$5.10 \times 10^4$	Mn*	1
Ca*	$1.40 \times 10^3$	I*	1
S*	$6.40 \times 10^3$	Al	0.5
P*	$7.10 \times 10^3$	Pb	0.5
Na**	$2.60 \times 10^3$	Ba	0.3
K*	$2.20 \times 10^3$	Mo*	0.2
Cl*	$1.80 \times 10^3$	B**	0.2
Mg*	$4.00 \times 10^2$	As	0.05
Fe*	50	Co*	0.04 0.01-0.7
Si**	40	Cr	0.02-0.04
Zn*	25	Cd	riñón 30-40
Rb	9	Se**	hígado 0.2-0.7, piel 0.1-0.6, músculo 0.3-0.6
Cu*	4	Li	0.03
		V**	0.03
		Ni**	0.04

Nota: La composición elemental es expresada en ppm. Cantidad encontrada en un hombre adulto saludable de 70 kg.

Existen grandes porcentajes de carbono, oxígeno e hidrógeno en todos los sistemas vivos; carbono y nitrógeno junto con oxígeno e hidrógeno son los elementos básicos de las estructuras orgánicas y metabolitos de los sistemas vivos. El fósforo es uno de los

elementos inorgánicos más abundante y constituye uno de los bloques constructores importante de los compuestos biológicamente activos<sup>[2,5]</sup>.

Los elementos en la segunda categoría más abundante son los elementos inorgánicos no transicionales: sodio, potasio, magnesio, cloro, calcio y azufre. Los cuatro primeros son los mayores componentes de los fluidos corporales y citoplasma, el calcio constituye el material del esqueleto para organismos y el azufre forma parte de los compuestos orgánicos. Debido a que el sodio no es suministrado por las plantas a diferencia del potasio que si lo es, los animales requieren cloruro de sodio en sus dietas<sup>[5]</sup>.

La tercera categoría incluye yodo, selenio y los elementos importantes de transición o transicionales, tales como el hierro, manganeso, cobalto, cobre, cinc y molibdeno. Se ha encontrado que el selenio es esencial para ciertos animales. La única función del yodo en animales está relacionada con el funcionamiento de las hormonas tiroideas. El yodo y el bromo son acumulados en ciertas algas café y otros organismos marinos. El silicio, como  $\text{SiO}_2$ , es el principal componente de diatomeas. Se sabe que el boro es esencial para el crecimiento de plantas. Se considera que vanadio es necesario para el crecimiento de ciertas algas y es componente importante de una proteína presente en un grupo de invertebrados marinos. La esencialidad del cromo en animales superiores ha sido sugerida. Aunque otros elementos como el aluminio, estroncio, bario, plomo, cadmio, arsénico y estaño están presentes y ubicados, no se sabe que sean esenciales para el hombre o cualquier otro organismo<sup>[5]</sup>.

Hay principios que determinan el contenido de iones metálicos; uno de los más importantes es la abundancia de éstos en la hidrósfera<sup>[1]</sup>.

Los elementos esenciales del bloque s son cationes monovalentes de sodio y potasio y los cationes divalentes de magnesio y calcio de los grupos I y II respectivamente. Estos cationes tienen configuraciones de gas noble y su química es esencialmente iónica. Interaccionan débilmente con los ligantes (la estabilidad de los complejos es baja)

particularmente en el caso de sodio y potasio debido a su bajo poder de polarización. Los cuatro cationes prefieren enlazarse a ligantes que contienen oxígenos donadores. Los factores importantes para considerar las propiedades enlazantes de estos cationes son el radio iónico, tipo de carga, número de coordinación preferido, geometría y la flexibilidad en el ambiente de coordinación, así como los átomos donadores de los diferentes ligantes<sup>[2,4]</sup>.

Los elementos de transición tienen parte de sus orbitales *d* vacíos excluyendo al cinc que los tiene completamente llenos, se enlazan a ligantes mucho más fuertemente que los elementos del bloque *s*. El cinc(II) y cobre(I) tienen configuraciones electrónicas *d*<sup>10</sup>, es por esto que sus complejos son diamagnéticos, no tienen absorción *d-d* en el espectro y son generalmente incoloros. Los metales *3d* de vanadio a cinc son elementos esenciales, y el molibdeno parece ser el único elemento esencial del segundo periodo de los elementos de transición<sup>[4]</sup>.

Los ejemplos comunes de elementos tóxicos son el cadmio *4d*<sup>10</sup> y mercurio *5d*<sup>10</sup> y elementos del bloque *p*, talio, estaño, plomo y arsénico; la plata es menos conocida dentro de este contexto pero es probablemente el elemento más tóxico hacia microorganismos. Estos elementos pueden polarizarse y se clasifican como blandos. Los cationes se enlazan fuertemente a muchos ligantes particularmente con ligantes blandos como los tioles. Los efectos tóxicos producidos por éstos son diversos, por ejemplo desplazan los metales nativos de sus sitios de enlace o se unen a proteínas y ácidos nucleicos alterando su conformación. Afectan también la fosforilación oxidativa y la permeabilidad de la membrana. En algunos casos, la toxicidad de los organoderivados de estaño, plomo o mercurio en los que el metal se une a un grupo orgánico a través de un enlace M-C, es mayor que la del simple compuesto orgánico. Esto se origina por la gran liposolubilidad de los organoderivados, resultando un aumento en la absorción de éstos por la célula<sup>[4]</sup>.

El principio de selectividad de las reacciones químicas, permite detectar iones metálicos específicos en presencia de otros. Esta individualidad de los iones metálicos puede explicar en gran medida el papel que desempeñan en los sistemas biológicos. La especificidad de un ligante por un ion metálico es rara, aún las enzimas tienen iones metálicos activos que pueden reemplazarse por otros, llevando a una pérdida de actividad y en ocasiones dando como resultado especies más activas<sup>[1]</sup>.

La primera conclusión que se deriva es que, la química de la vida, es predominantemente la química de los elementos ligeros, metales y no metales de número atómico menor a 35. De los elementos esenciales, sólo el yodo y molibdeno tienen números atómicos grandes y ninguno parece ser requerido por todas las especies. Por otra parte, los elementos biológicos parece que han sido seleccionados de prácticamente todos los grupos y subgrupos de la tabla periódica (las excepciones son los grupos IIIA y IVA) y esto significa que prácticamente todos los tipos de propiedades químicas están asociados con los procesos de la vida dentro de los límites impuestos por el medio ambiente<sup>[2]</sup>.

Se han investigado y estudiado modelos de sistemas que contienen compuestos de coordinación para determinar estructuras, propiedades electrónicas y reactividad de metaloenzimas aisladas, cofactores que contienen metales y cúmulos metálicos biológicamente importantes<sup>[4]</sup>.

Los químicos inorgánicos algunas veces necesitan sintetizar ligantes simples que enlacen iones metálicos de manera selectiva y fuerte, pero los mejores ejemplos de este tipo de ligantes son a menudo aquellos que son sintetizados por los microorganismos, tales como los ligantes secretados (catecolatos e hidroximatos) bajo ciertas condiciones para solubilizar y transportar hierro (III)<sup>[4]</sup>.

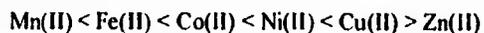
## I.2 FACTORES QUE AFECTAN LA INTERACCION METAL-LIGANTE<sup>[9]</sup>

La función biológica de los metales está íntimamente relacionada a la naturaleza de los ligantes presentes en la esfera de coordinación.

El poder de complejación de un ion metálico depende de su poder de polarización, esto es, en la razón carga/radio del ion. Un catión de alto poder de polarización es "visto" por el ligante como un centro de alta densidad de carga positiva dando como resultado una interacción fuerte.

A través de la tabla periódica el tamaño iónico decrece de izquierda a derecha debido al efecto del incremento en la carga nuclear. Esto implica que los cationes de los metales alcalinos interaccionan débilmente con ligantes, pero los cationes de los metales alcalinotérreos magnesio(II) y calcio(II) interaccionan más fuertemente. En general, con ligantes pequeños, el magnesio(II) interacciona más fuertemente que calcio(II). Otros factores como la geometría pueden modificar esta secuencia.

Los cationes divalentes de la primera serie de transición decrecen en tamaño hacia el cobre(II). El resultado es un incremento en el poder polarizante. Así las constantes de formación para complejos de cationes divalentes  $3d$  con ligantes que tienen nitrógenos donadores se incrementa en la serie:



Esta es la serie de Irving-Williams, la cual no se cumple totalmente.

### I.3 PAPEL DE LOS METALES EN SISTEMAS METAL-PROTEINA

Se ha observado que existen procesos biológicos que varían tremendamente en función y complejidad dependientes de iones metálicos, los cuales desempeñan un papel vital<sup>[6]</sup>. Existe una relación entre la función que cumple el metal y la fuerza de enlace con la cual se encuentra unido al sistema en el que actúa. Esto no es una regla, pero permite dar explicaciones cualitativas<sup>[3]</sup>.

Así se tiene que, para los iones que se unen débilmente al sistema en el que actúan, se puede esperar que sean capaces de transportarse desde y hacia los sitios en que sean requeridos, dependiendo de las necesidades del sistema. Lo anterior se explica en base a la fuerza de unión del metal al entorno debido a que la pequeña barrera de potencial representada por una unión débil será vencida fácilmente por un gradiente en la concentración del metal. Los iones metálicos pequeños, poco cargados y poco afines a coordinarse, serán los que presenten menor interacción con el entorno que los rodea y por tanto, podrán estar involucrados en los sistemas que requieren del transporte de carga o de masa<sup>[3]</sup>.

Ahora bien, aquellos iones cuya afinidad por algún sistema sea mayor, por tener un valor de carga grande o gran capacidad de coordinación, les será difícil transportarse, produciendo cambios en el entorno y eventualmente podrán formar sistemas tan estables que resulte imposible separarlos sin antes destruirlos<sup>[3]</sup>.

Los iones metálicos pueden actuar de diferentes maneras en los sistemas biológicos<sup>[6]</sup>:

- a. Disparando y controlando mecanismos
- b. En un contexto estructural
- c. Como sistemas ácido-base
- d. Como catalizadores redox

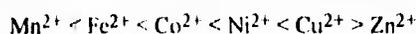
El tamaño y carga pequeñas, permiten a este tipo de iones metálicos tener gran permeabilidad frente a la mayoría de las membranas biológicas. Los iones de sodio y potasio por ejemplo, están involucrados en el funcionamiento de la "bomba de sodio y potasio", que se presenta como un proceso en el que existe transferencia de materia a través de una membrana semipermeable (la pared celular) como respuesta a gradientes de concentración. Otro ejemplo de gran importancia de este mismo tipo de función es el de la transmisión del impulso nervioso, en este proceso el ion calcio, puede unirse tanto a los fosfatos de los carbohidratos, como a ciertas proteínas de la pared celular<sup>[3]</sup>.

La formación de compuestos entre ciertos iones metálicos y algunas proteínas, tiene como consecuencia el que ciertas configuraciones de éstas queden estabilizadas de manera tal, que tanto las propiedades biológicas como fisicoquímicas se vean modificadas. Iones como calcio, magnesio, o manganeso, pueden influir sobre una gran cantidad de proteínas, produciendo cambios conformacionales reversibles entre la proteína libre que generalmente es inactiva y la proteína nativa y por tanto activa. La función más simple para los iones metálicos de esta clase será la de "hormado", es decir, la de producir un cambio en la estructura de la proteína que, en última instancia, le permite ejercer su función. También puede ocurrir que el ion metálico forme parte del sitio activo del sistema y ahora su acción sea la de acarrear el sustrato a la proteína para que se produzca la reacción. Por ejemplo, los iones de magnesio y de calcio afectan la estructura y la función de los ácidos nucleicos y aún la de los nucleótidos en la estabilización de la doble hélice. Son estos dos metales los que actúan en la coconavalina produciendo el cambio en la conformación de la proteína que conlleva a la formación del sitio activo. Otro caso es el de la carboxipeptidasa que actúa a través de un ion divalente en este caso el cinc que tiene la función de atraer al sustrato y orientarlo para producir la descarboxilación<sup>[3]</sup>.

Los iones metálicos pueden aceptar pares electrónicos actuando como ácidos de Lewis, puede esperarse que presenten en principio un comportamiento diferente al que

presenta el ion hidrógeno frente a cualquier sustrato. Es evidente que cada ion metálico presentará un comportamiento de fuerza ácida diferente con respecto a los demás iones metálicos frente a los sustratos. Al coordinarse el ligante al metal, el ligante se polariza incrementándose su reactividad<sup>[6]</sup>.

La fuerza como ácidos de Lewis de los iones metálicos, se incrementa con la carga y con la disminución del radio iónico, es importante considerar cuando se habla de elementos de transición la capacidad de coordinación. Así por ejemplo, se tiene que para los iones de la primera serie de transición la capacidad de coordinación está determinada por la estabilización del campo cristalino, el cual es producido por la geometría y el tipo de ligantes unidos al metal. El orden de variación de la fuerza ácida de estos iones divalentes con geometría octaédrica, es el siguiente para una variedad de ligantes utilizados <sup>[3,6]</sup>:



Este orden de reactividades se ha observado para la mayoría de las reacciones que involucran catálisis ácida en donde el ion participante es un ácido de Lewis<sup>[2]</sup>. Sin embargo, este orden no se mantiene constante en todas las reacciones pero el hecho de que cambie es muy significativo y puede proporcionar una gran cantidad de indicios acerca del sistema en donde ocurre el cambio mencionado<sup>[3]</sup>.

El cinc se asocia a enzimas hidrolíticas, en particular con fosfatos, peptidasas y esterases. Se han estudiado con éxito sistemas que contienen cinc porque es posible a menudo reemplazar el cinc por iones metálicos de transición con el fin de obtener información comparativa útil<sup>[6]</sup>.

El estudio de sistemas redox en sistemas biológicos, involucra generalmente al menos un ion metálico, que cataliza el cambio en la valencia en el sustrato a través de un cambio en su estado de oxidación<sup>[3]</sup>. Existen diversas razones por las que algunos elementos inorgánicos son catalizadores efectivos: pueden adoptar números de coordinación y geometrías alternativas y pueden existir cambios en el número de

coordinación durante el curso de un proceso redox<sup>[4]</sup>. En este tipo de sistemas la afinidad que presenta el entorno por el ion metálico es mucho mayor que en los casos anteriores, observándose que cuando se trata de desplazar al ion del sistema, es necesario utilizar condiciones tan severas que el sistema queda desnaturalizado irreversiblemente antes de perder al metal. Una característica muy importante de estos sistemas es la estereoquímica asociada al ion metálico que es extremadamente irregular y diferente de los tipos de simetría que tienen los compuestos de coordinación del metal en cuestión. Esta aparente anomalía es muy útil al explicar la función del sistema, pues los potenciales de oxidoreducción se ven seriamente afectados con este tipo de irregularidades en el entorno del metal<sup>[3]</sup>. Los metales más importantes en los procesos biológicos redox son el hierro, cobre, cobalto y el molibdeno involucrado en menor grado. El cobre y el hierro son metales extremadamente importantes en biología, ambos intervienen en procesos respiratorios; por ejemplo, el hierro en la hemoglobina y el cobre en hemocianina, siendo acarreadores de oxígeno. El hierro es componente de varios citocromos, peroxidasas y catalasas, las cuales son enzimas porfirínicas. Existen también enzimas transportadoras de hierro (ferritina y transferrina) y enzimas que controlan su concentración (transferrina). La ferredoxina es un complejo protéico de hierro de importancia considerable, contiene ocho átomos de hierro por mol de proteína, se encuentra en los cloroplastos de las plantas verdes y es el aceptor de electrones inicial de la molécula fotoactiva de clorofila. Como ejemplo de su función en la transferencia de electrones interviene en la fijación biológica de nitrógeno<sup>[6]</sup>. En general, los metales involucrados tienen funciones que van desde la simple transferencia de electrones hasta la incorporación de moléculas como el oxígeno o la de grupos cargados como el radical OH<sup>[3]</sup>.

Esto muestra la importancia de los iones metálicos en sí, de la necesidad de su estudio y por tanto de la importancia que tiene la bioinorgánica<sup>[3]</sup>.

Los metales citados en los ejemplos anteriores no son los únicos que intervienen en procesos biológicos, otros que son cuantitativamente menos importantes, tienen también funciones biológicas. De los iones metálicos mencionados, sodio, potasio, magnesio y calcio se encuentran en cantidades mayores a la de los iones metálicos de transición<sup>[6]</sup>

Sin embargo, los iones metálicos no solamente intervienen en estos procesos, en ciertos casos, existen otros sistemas proteínicos involucrados en el almacenamiento y control de la concentración del ion metálico para posteriormente transportarlo al sitio adecuado e incorporarlo en los sistemas enzimáticos necesarios<sup>[6]</sup>

De estudios preliminares se sabe que la presencia de agentes quelatantes en el suelo juega un papel importante en la disponibilidad de iones metálicos hacia las plantas<sup>[7]</sup>. Algunas plantas superiores han desarrollado la capacidad de exudar diversos ácidos orgánicos quelatantes a través de las puntas de las raíces, con el fin de disolver al hierro y absorberlo<sup>[8]</sup>; se ha propuesto que los ácidos del tipo *trans*-3-(3,4-dihidroxifenil) propenóico (ácido cafeico) participan en el transporte y reducción de Fe(III) a Fe(II) en el suelo<sup>[9]</sup>.

Las funciones fisiológicas y bioquímicas de los iones metálicos en los diferentes procesos es materia de fundamental importancia y los problemas que se presentan al tratar de determinar el papel que éstos desempeñan, no deben disminuir el interés del estudio de estos fenómenos, y a menudo se requiere de la intervención de diferentes disciplinas<sup>[6]</sup>.

Para el químico inorgánico, sin duda, el campo que tiene posibilidades de exploración es el del papel que desempeñan los iones metálicos en enzimas y sistemas similares. Se debe señalar que existen ventajas adicionales asociadas con la presencia de los iones metálicos, los cuales contribuyen marcadamente al entendimiento de un sistema. Esto es particularmente cierto para metales de transición. Es así, que como resultado de las propiedades electrónicas del metal se emplean técnicas instrumentales poderosas, constituyendo una herramienta en la elucidación del mecanismo de acción enzimática:

pudiéndose correlacionar la especificidad de un sistema para ese ion, el ambiente que prefiere, estereoquímica y propiedades de los iones<sup>[6]</sup>.

El desarrollo de la química inorgánica ha tenido como resultado un mejor entendimiento del enlace, estructura y reactividad de los compuestos de coordinación. Es posible a partir de la elucidación de mecanismos de acción diseñar modelos de sistemas y procesos biológicos. Estos avances en química inorgánica, han contribuido al desarrollo de la bioquímica, por lo que es posible desde un punto de vista bioquímico considerar procesos a nivel molecular<sup>[6]</sup>.

Dada la importancia de este tipo de ligantes que se encuentran presentes en plantas y que intervienen en los procesos de transporte y absorción de diversos iones metálicos, puede considerarse a los ácidos hidroxicinámicos como modelos que proveen ambientes oxigenados mediante los cuales se puede estudiar la interacción con los iones metálicos presentes en la materia orgánica del suelo. Esto se amplía en el capítulo siguiente.

## INTRODUCCION<sup>[10]</sup>

---

Las plantas producen una gran cantidad de compuestos que contienen uno o más residuos fenólicos. Estos compuestos pueden clasificarse en grupos de acuerdo al número de átomos de carbono que contengan en su esqueleto; entre éstos se encuentran los fenoles, los ácidos fenólicos, fenilacéticos e hidroxicinámicos; fenilpropenos, cumarinas, isocumarinas, cromonas, naftoquinonas, xantonas, estilbenos, antraquinonas, flavonoides, lignanos, neolignanos, biflavonoides, ligninas, melaninas, y taninos condensados (flavolanos), esto se describe en la Tabla II-1.

Tabla 11-1 Diferentes compuestos fenólicos en plantas

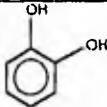
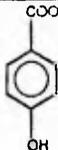
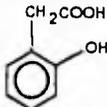
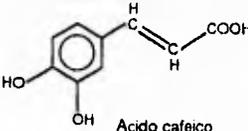
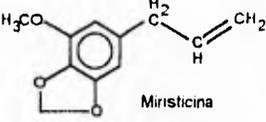
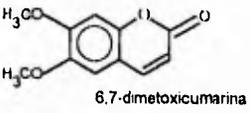
ATOMOS DE C	ESQUELETO BASICO	CLASE	EJEMPLO
6	C <sub>6</sub>	Fenoles	 Catecol
7	C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	Acidos fenólicos	 Acido p-hidroxibenzoico
8	C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub>	Acidos fenilacéticos	 Acido 2-hidroxifenilacético
		Acidos hidroxicinámicos	 Acido cafeico
		Fenilpropenos	 Miristicina
9	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	Cumarinas	 6,7-dimetoxicumarina
		Isocumarinas	 Hidragenol

Tabla II-1 Diferentes compuestos fenólicos en plantas (Continuación)

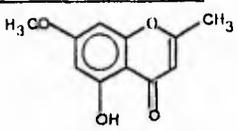
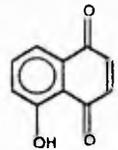
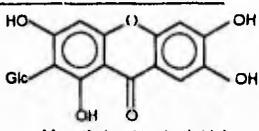
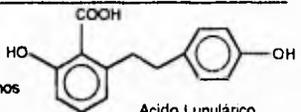
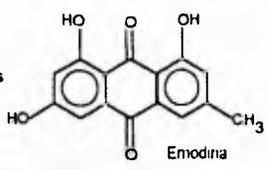
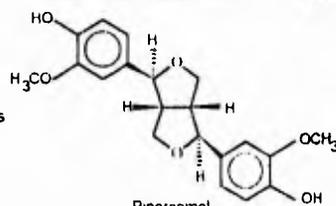
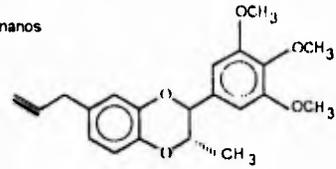
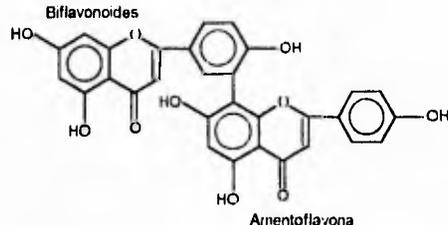
ATOMOS DE C	ESQUELETO BASICO	CLASE	EJEMPLO
9	$C_6C_3$	Cromonas	 <p>Eugenina</p>
10	$C_6C_4$	Naftoquinonas	 <p>Juglona</p>
13	$C_6C_1C_6$	Xantonas	 <p>Mangiferina (C-glucósido)</p>
14	$C_6C_2C_6$	Estilbenos	 <p>Acido Lunulárico</p>
		Antraquinonas	 <p>Emodina</p>
15	$C_6C_3C_6$	Flavonoides	

Tabla II-1 Diferentes Compuestos fenolicos en plantas (Continuacion)

ATOMOS DE C	ESQUELETO BASICO	CLASE	EJEMPLO
18	$(C_6C_3)_2$	Lignanos	 <p>Pinoresinol</p>
		Neolignanos	 <p>Eusiderina</p>
30	$(C_6C_3C_6)_2$	Biflavonoides	 <p>Arrentoflavona</p>
	$(C_6C_3)_n$	Ligninas	
$n$	$(C_6)_n$	Melaninas	
	$(C_6C_3C_6)_n$	Taninos condensados (Flavolanos)	

En la Fig II-1 se presenta de manera general el perfil de síntesis de compuestos fenólicos en las plantas.

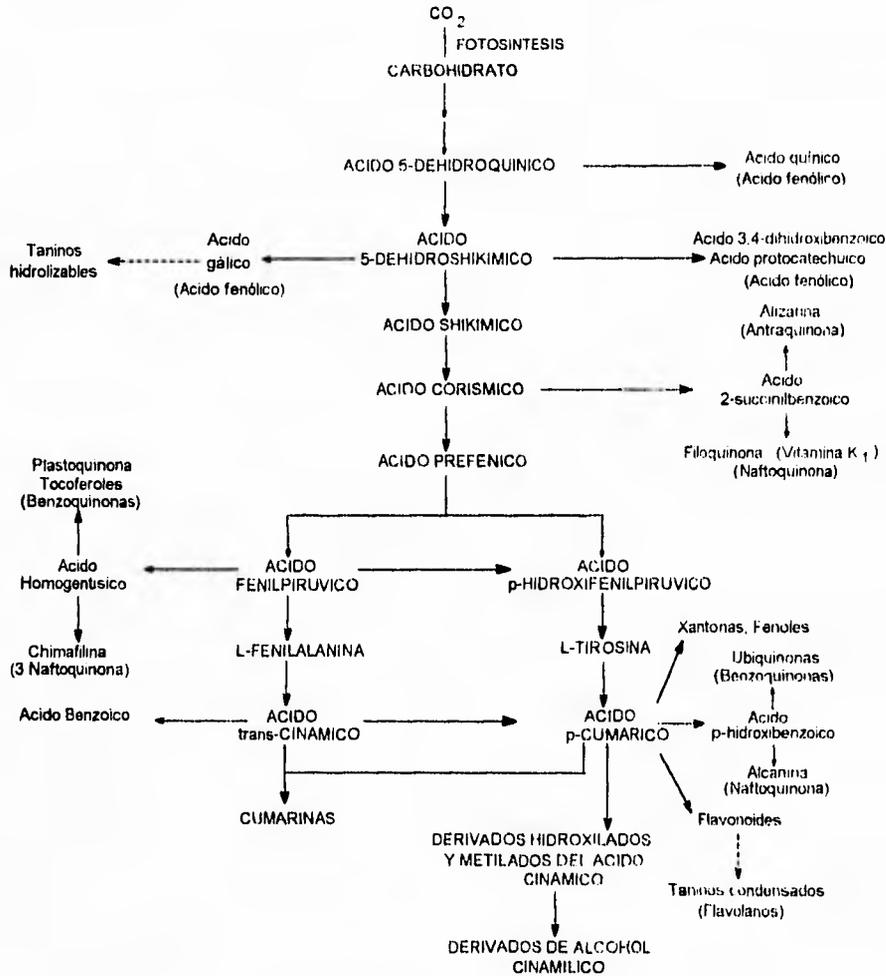


Fig. II-1 Biosíntesis de compuestos fenólicos en plantas.

Los ácidos hidroxicinámicos tales como el *p*-hidroxicinámico (ácido *p*-cumárico) I, el ácido 3,4-dihidroxicinámico (ácido cafeico) II y sus derivados metilados como el 4-hidroxi-3-metoxicinámico (ácido ferúlico) III los cuales se muestran en la Fig. II-2, se encuentran aparentemente de manera universal en plantas, pudiéndose encontrar en forma libre o en una amplia variedad de formas esterificadas.

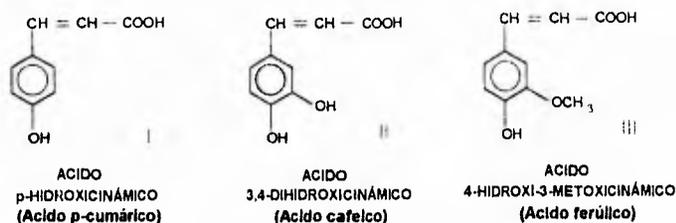


Fig. II-2 ACIDOS HIDROXICINAMICOS.

Los compuestos fenólicos están presentes tanto en el reino animal como en el vegetal. Ciertos fenoles poseen actividad fisiológica y bioquímica, aunque en algunos casos, no se sabe cuál es el mecanismo de acción dentro del organismo. Otros fenoles y ácidos fenólicos, juegan un papel importante en la inhibición de la germinación de semillas, esporas de hongos y en el crecimiento de plantas en general<sup>[11]</sup>.

Un nuevo fungicida reportado en la Conferencia de Protección a la cosecha Británica; es un complejo del ácido cinámico, afecta ciertos omicetos aplicándolo por la raíz; es muy efectivo contra hongos de la familia Peronosporaceae. Los iones de cobre en solución, son tóxicos a cualquier forma de vida, es por esto que los fungicidas de cobre utilizados en el follaje, son necesariamente insolubles en agua. Una gran variedad de compuestos de cobre han sido utilizados para este propósito ya que; son activos frente a una amplia variedad de hongos. A este respecto, pueden ser comparados con muchos fungicidas orgánicos.

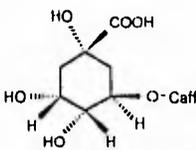
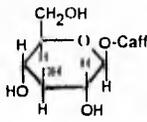
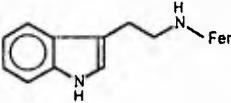
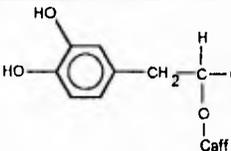
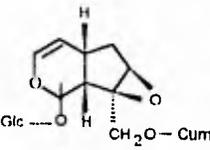
Los derivados de cobre de ácidos carboxílicos aromáticos son muy tóxicos para la aplicación en follaje. El mecanismo o modo de acción fungitóxico del cobre es incierta aunque es inicialmente fungistático más que fungicida (esto es, que detiene el crecimiento más que matar). Esta importante observación es casi tan antigua como la química de los fungicidas. Las esporas tienen la habilidad de acumular grandes cantidades de cobre aún de soluciones externas de muy baja concentración, cuando el pH del medio externo es alto, se absorbe menor cantidad de cobre. Los metales considerados como fungitóxicos fuertes son elementos de transición, entre éstos cobre, plata y níquel<sup>[12]</sup>.

La disponibilidad de diversos iones metálicos para las plantas, tanto esenciales como tóxicos, está determinada por la presencia de agentes que pueden coordinarse a iones metálicos que deben estar presentes en el suelo. En base a estudios preliminares, se sabe que los ligantes fenólicos son secretados por las raíces y que participan en el proceso de transporte de iones metálicos del suelo hacia la raíz de la planta entre los que se encuentra el hierro<sup>[8]</sup>.

Los modelos de interacción de iones metálicos con la materia orgánica del suelo, así como el estudio sobre la biodisponibilidad de éstos hacia las plantas, han cobrado interés por lo que es importante la elucidación del comportamiento de los ligantes fenólicos. Los ácidos dihidroxibenzoicos y sus análogos se consideran como modelos interesantes de bajo peso molecular que tienen sitios disponibles para la formación de enlaces. La reactividad de los ácidos hidroxibenzoicos depende en gran parte de la posición de sus grupos donadores, los más efectivos parecen ser aquéllos en los que se encuentran dos grupos hidroxilo en posición orto. Los ligantes con grupos carboxilo e hidroxilo que se encuentran adyacentes a los átomos de carbono de un anillo aromático son también ligantes quelatantes efectivos que forman complejos con los grupos carboxilo e hidroxilo (COOH y OH)<sup>[13]</sup>.

En la Tabla II -2 se presentan los principales grupos esterificados con ácidos hidroxicinámicos .

Tabla II-2 Diferentes grupos esterificados con ácidos hidroxicinámicos

TIPO DE COMPUESTO	COMPUESTO HIDROXI FORMANDO EL ESTER	EJEMPLO	
		ESTRUCTURA	NOMBRE
Acido ciclohexano carboxílico	Acido quínico		Acido clorogénico
Azúcar	D-glucosa		D-glucosa-1)-cafeilo
Amina	Triptamina		N-ferulitriptamina
Acido fenólico	Acido 3,4-dihidroxi-fenilacético		Acido rosmarínico
Terpenoide	Catalpol		Catalpol 10-(4-hidroxi cinamóil)

Caff = Acido cafeico o 3,4-dihidroxicinámico, Fer = Acido ferúlico o 4-hidroxi-3-metoxicinámico y  
Cum = Acido *p*-cumárico o *p*-hidroxicinámico.

La diversidad de ésteres de los ácidos hidroxicinámicos es muy grande comparada con la de otros fenoles en plantas.

## ANTECEDENTES

---

Es importante señalar que en la literatura existe una gran cantidad de información referida al ácido *trans*-3-(3,4-dihidroxifenil)propenoico, ácido cafeico o ácido 3,4-dihidroxicinámico y compuestos relacionados como el ácido 3,4-dihidroxibenzoico, el ácido clorogénico [ácido 1,3,4,5-tetrahidroxiciclohexano-carboxílico 3-(3,4-dihidroxicinamato)], el ácido 3,4-dihidroxifenilacetico (3,4-DHPA) y el ácido 3,4-dihidroxifenilpropiónico (3,4-DHPP) entre otros; la mayor parte de estos estudios son realizados en disolución. La información que se presenta a continuación, es tomada como referencia, debido al tipo de ligantes fenólicos estudiados: los ácidos *p*-hidroxicinámico y 4-hidroxi-3-metoxicinámico, además del ácido 3,4-dihidroxicinámico, los que presentan dos o tres posibles sitios de coordinación al ion metálico según sea el caso.

Como se ha mencionado anteriormente, la biodisponibilidad de iones metálicos hacia las plantas, ya sean esenciales o tóxicos, está fuertemente influenciada por la presencia de agentes quelatantes en el suelo<sup>[8]</sup>.

Realizando un examen detallado de la estructura de los ácidos *p*-hidroxicinámico, 3,4-dihidroxicinámico y 4-hidroxi-3-metoxicinámico, se llegó a la conclusión de que este tipo de ligantes, contienen grupos funcionales que simulan varias sustancias orgánicas naturales<sup>[14]</sup>.

Los ligantes que contienen hidróxidos fenólicos, los cuales se sabe están presentes en secreciones de la raíz, cuando se encuentran en condiciones bajo las cuales la disponibilidad de iones metálicos es afectada de manera adversa. Tal vez, este tipo de ligantes participan en el proceso de transporte de los iones metálicos del suelo que rodea a

la raíz hacia ésta. De especial interés son los ácidos *trans*-3-(3,4-dihidroxifenil)propenoico (ácido cafeico) que se cree participa en el transporte y en la reducción de Fe(III) a Fe(II) en el suelo<sup>[9]</sup>, y el ácido clorogénico [ácido 1,3,4,5-tetrahidroxiciclohexanocarboxílico 3-(3,4-dihidroxicinamato)], que es un precursor del ácido cafeico<sup>[15]</sup>. En base a la investigación realizada por los autores, se ha establecido que la biodisponibilidad de hierro es como el ion acuoso Fe(II). Además de esto, el ácido cafeico puede formar complejos con otros iones metálicos que se encuentran en soluciones nutrientes en el suelo. También se han realizado estudios utilizando programas de computadora MAGEC y MINQUAD con el fin de obtener mejores modelos químicos y refinar las constantes de formación<sup>[16]</sup>.

De estudios preliminares sobre la capacidad de enlace del ácido cafeico<sup>[14,16]</sup> y el ácido clorogénico<sup>[17]</sup>, se llega a conclusiones contradictorias. Linder y Voyel<sup>[16]</sup> concluyen que el ácido cafeico forma fácilmente estructuras oligoméricas con iones de cobre(II), mientras que Bizri *et al.*<sup>[14]</sup> y Lamy *et al.*<sup>[17]</sup> encontraron sólo complejos monoméricos, probablemente involucrando la coordinación tipo catecol. Resultados recientes de varios ácidos dihidroxibenzoicos han proporcionado evidencia fuerte de que ambos sitios catecol y carboxílico están involucrados en la coordinación al ion cobre(II)<sup>[8,13]</sup> pudiéndose formar diferentes complejos diméricos o triméricos<sup>[15]</sup>.

Se ha estudiado la formación de compuestos de coordinación obtenidos a partir de Cu(II) y ciertos derivados 3,4-dihidroxifenilo entre los que se encuentran el ácido *trans*-3-(3,4-dihidroxifenil)propenoico (ácido cafeico), el ácido clorogénico [ácido 1,3,4,5-tetrahidroxiciclohexano-carboxílico 3-(3,4-dihidroxicinamato)], el ácido 3,4-dihidroxifenilacético (3,4-DHPA), el ácido 3,4-dihidroxifenilpropiónico (3,4-DHPP)<sup>[15]</sup>, y el ácido 3,4-dihidroxibenzoico<sup>[8]</sup> en solución acuosa mediante métodos potenciométricos y espectroscópicos (Resonancia paramagnética electrónica y espectroscopía electrónica), el equilibrio de coordinación que se establece es relativamente complicado. Se ha

encontrado que estos ligantes exhiben un carácter ambidentado. La coordinación simultánea de ambos tipos de sitios de enlace lleva a la formación de varias especies oligoméricas<sup>[15]</sup>.

Los resultados experimentales obtenidos para el ácido 3,4-dihydroxibenzoico (Fig. III-1) muestran que en soluciones diluidas acuosas la parte catecol bidentada del ligante, predomina como sitio de enlace para el ion metálico aunque el grupo carboxilo también puede participar llevándose así a la formación de especies binucleares. Soluciones más concentradas llevan a la formación de moléculas de complejos triméricos ( $\text{Cu}_3\text{A}_2$ ) con un ion metálico enlazado a cuatro oxígenos de los sitios fenolato y otros dos átomos de cobre unidos a los carboxilatos respectivos. Resultados preliminares sugieren la presencia del ligante completamente desprotonado en la especie polinuclear conformada por la unidad  $\text{Cu}_3\text{A}_2$  que logró aislarse, lo que implica que todos sus átomos o sitios donadores están involucrados en el enlace al ion metálico. Debido a que el complejo no fue buen sistema para análisis de rayos-x (no se obtuvieron cristales adecuados), para apoyar las proposiciones, se realizó un estudio detallado en disolución<sup>[16]</sup>.

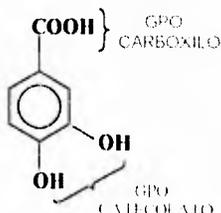


Fig. III-1 ACIDO 3,4-DIHIIDROXIBENZOICO.

La distribución de especies de los complejos formados con el ácido 3,4-dihydroxibenzoico (DHB) en proporciones molares metal-ligante 1:1 y 1:2 en función del pH se presentan en las Fig. III-2 y III-3<sup>[16]</sup>.

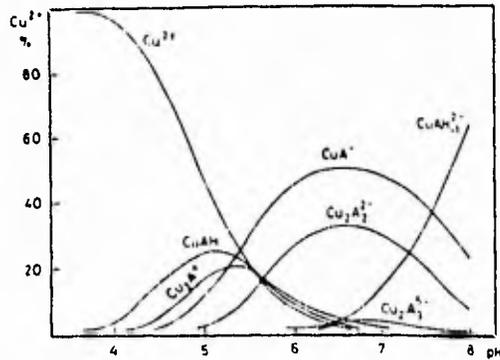


Fig. III-2 DISTRIBUCION DE ESPECIES EN EL SISTEMA Cu(II)-ACIDO 3,4-DIHIDROXIBENZOICO COMO FUNCION DEL pH. EN UNA SOLUCION EQUIMOLAR

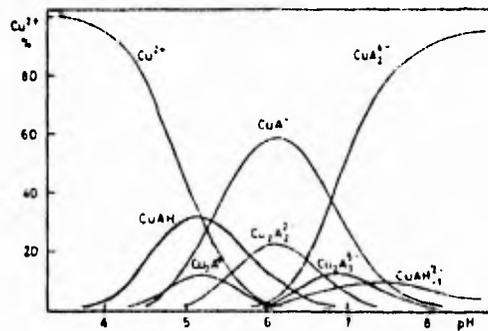


Fig. III-3 DISTRIBUCION DE ESPECIES EN EL SISTEMA Cu(II)-ACIDO 3,4-DIHIDROXIBENZOICO COMO FUNCION DEL pH. EN UNA SOLUCION DE PROPORCION MOLAR M:L 1:2.

El ácido 3,4-dihidroxibenzoico tiene tres constantes de protonación:  $pK_{(OH)_2} = 13.1$  (HA),  $pK_{(OH)_1} = 8.77$  (H<sub>2</sub>A),  $pK_{(COOH)} = 4.25$  (H<sub>3</sub>A). Corresponden a las dos desprotonaciones de los grupos fenolato y carboxilo, respectivamente<sup>[8]</sup>.

Debido a la diferencia significativa en la habilidad para formar un complejo entre la parte catecol bidentada de la molécula y carboxilato monodentada, principalmente los dos oxígenos fenolato forman complejos monoméricos como  $\text{CuAH}$ ,  $\text{CuA}^-$  y  $\text{CuA}_2^{2-}$ . En las especies  $\text{CuAH}$  el grupo carboxilato está protonado, la constante de desprotonación de este complejo ( $\text{pK}_a = 5.27$ ) es alrededor de un orden más alto que para el ligante libre debido al fuerte efecto de liberación de electrones de los grupos fenolato<sup>[8]</sup>.

Sin exceso del ligante, el carboxilato puede involucrarse en el enlace al ion metálico formándose especies polinucleares de estequiometría variada, por ejemplo  $\text{Cu}_2\text{A}$ ,  $\text{Cu}_2\text{A}_2$  o  $\text{Cu}_2\text{A}_3$ <sup>[8]</sup>.

Este tipo de estudios indican que las dos funciones fenolato adyacentes, son un conjunto donador muy potente capaz de formar complejos aun a pH ácidos. Una concentración alta de metal lleva a la formación de especies polinucleares, aunque es necesaria la presencia de especies donadoras adicionales. Es así, que el ion metálico induce la agregación de materia orgánica produciéndose sustancias húmicas<sup>[8]</sup>.

Los resultados potenciométricos obtenidos de estudios recientes con los ácidos clorogénico, cafeico y otros derivados ácidos 3,4-dihidroxibenzoicos (3,4-DHPA, 3,4-DHPP), confirman el modelo de especiación de Linder y Voyer<sup>[6]</sup> apoyándolo con medidas de espectroscopía electrónica y resonancia paramagnética electrónica de las propiedades de los complejos formados con el fin de caracterizar estos modos de enlace<sup>[15]</sup>.

Las constantes de disociación protónica de los ligantes, en este caso derivados ácidos 3,4-dihidroxifenilo, se muestran en la Tabla III-1, se consideran datos de diferentes referencias. Los datos muestran que el grupo carboxilo del ácido clorogénico es más ácido que el de los otros ligantes debido a la función adyacente hidroxilo. Similar al caso de catecol difenólico simple, ambos grupos fenólicos de los ligantes sufren disociación a pH menor de 13.5 (Tabla III-1). La acidez muy débil del tercer protón disociable puede

atribuirse a la atracción electrostática de la carga negativa adyacente y a la formación de enlace hidrógeno involucrando el proton fenólico del hidróxido<sup>[15]</sup>.

Tabla III-1. Constantes de disociación de proton para derivados 3,4-dihidroxifenilo y para algunos compuestos de referencia. T: 25 °C y I: 0.2 mol dm<sup>-3</sup> (KCl)<sup>[15]</sup>

LIGANTE	pK (COOH)	pK (OH1)	pK (OH2)	Referencia
3,4-DHPA	4.12 ± 0.01	9.33 ± 0.01	13.0 ± 0.13	15
3,4-DHPP	4.45 ± 0.01	9.43 ± 0.01	13.7 ± 0.17	15
Acido cafeico	4.37 ± 0.01	8.55 ± 0.01	12.5 ± 0.14	15
	4.41	8.72	---	16
	4.45	8.66	11.8	14
Acido clorogénico	3.35 ± 0.02	8.21 ± 0.02	12.5 ± 0.15	15
	3.37	8.27	11.5	17
Acido fenilacético	4.31	---	---	18
Acido fenilpropiónico	4.66	---	---	18
Acido fenilpropenoico	4.42	---	---	18
Catecol	---	9.28	13.0	19

Algunas de las especies detectadas en el estudio del sistema Cu(II)-ligante, presentan los modos de coordinación siguientes: en CuAH<sub>2</sub><sup>+</sup>, los dos grupos hidroxilo fenólicos están protonados, involucrándose solamente donadores carboxilato en la coordinación al metal; CuA y CuA<sub>2</sub> muestran una coordinación de tipo catecolato; el considerar complejos oligoméricos como Cu<sub>2</sub>A<sub>3</sub> y Cu<sub>3</sub>A<sub>2</sub> se sugirió inicialmente para los sistemas Cu(II)-ácido cafeico<sup>[16]</sup> y Cu(II)-ácido 3,4-dihidroxibenzoico<sup>[7]</sup>.

La coordinación simultánea del ion metálico a ambos sitios carboxilo y catecol y la formación de complejos oligoméricos parece ser una tendencia general para ligantes que tienen dos posibles sitios de coordinación<sup>[18, 16, 21, 22]</sup>.

Como una ilustración, las curvas de distribución de concentración de los complejos formados en los sistemas cobre(II)-3,4-DHPA y cobre(II)-ácido clorogénico se muestran

en las figuras III-4 y III-5. Los resultados espectroscópicos concuerdan con los diferentes modos de coordinación sugeridos[15].

Puede observarse de las Fig III-4 y III-5 que, comparado con los otros 3,4-dihidroxifenil carboxilatos, el ácido clorogénico tiene una menor tendencia a formar especies oligoméricas. Se comporta como un derivado de catecol con una posibilidad subordinada de coordinación del grupo carboxilato. Con los otros ligantes, los ácidos *trans*-3-(3,4-dihidroxifenil)propenoico (ácido cafeico) y 3,4-dihidroxifenilpropiónico (3,4-DHPP), como se muestra en la Fig III-4, las especies triméricas  $\text{Cu}_3\text{A}_2$  se forman en concentración significativa en el intervalo de pH de 5-6. En estas especies, el ion cobre(II) actúa como enlace entre dos especies  $\text{CuA}$  coordinándose a los sitios carboxilato[15]. A valores de pH más altos, las especies predominantes son del complejo dinuclear  $\text{Cu}_2\text{A}_3$  y el complejo monomérico biscatecolato  $\text{CuA}_2$  se forma en concentraciones muy bajas. Esto significa que la tendencia realizada hacia la formación de especies oligoméricas impide la coordinación únicamente por catecolato del segundo ligante, que se comporta como puente entre dos especies  $\text{CuA}$  coordinándose a través de ambos sitios de enlace al metal[15].

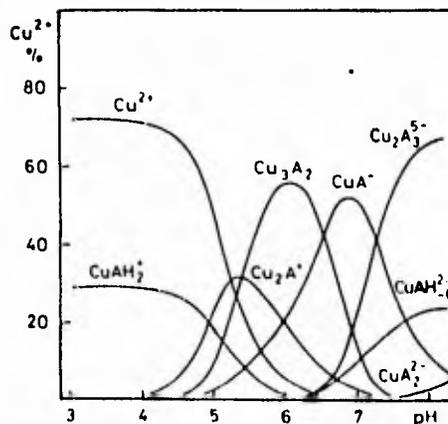


Fig. III-4 CURVAS DE DISTRIBUCION DE ESPECIES DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA ACIDO 3,4-DIHIIDROXIFENILACETICO-Cu(II) EN FUNCION DEL pH.  
 $C_{\text{Cu}}=0.002 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $C_{\text{ligante}}=0.004 \text{ mol dm}^{-3}$  [15].

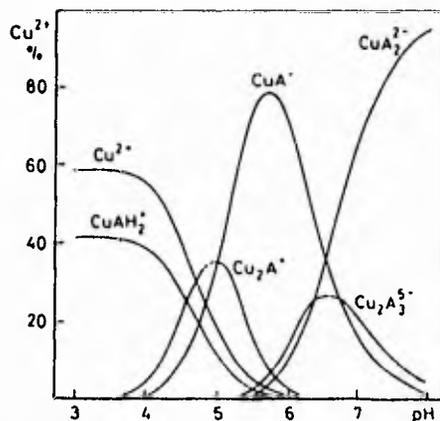


Fig. III-5 CURVAS DE DISTRIBUCION DE ESPECIES DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA ACIDO CLOROGENICO-Cu(II) EN FUNCION DEL pH [15].

Se observa que la formación de complejos monoméricos se da a pH bajos, en donde el ligante se encuentra protonado y complejos oligoméricos que involucran ambos sitios de coordinación se presentan a pH altos, en donde el ligante está desprotonado [15].

En la Fig. III-6 se muestran las estructuras propuestas en disolución para los diferentes tipos de complejos detectados mediante estudios potenciométricos. Las estructuras son propuestas para una serie de ligantes utilizados con propiedades diferentes, refiriéndonos a los ácidos dihidroxifenilacético (DHPA), dihidroxifenilpropiónico (DIIPP), ácido cafeico y el ácido clorogénico.

En el espectro electrónico la aparición de una banda de transferencia de carga (intervalo 365-420 nm) arriba de pH 5, característica de la interacción Cu(II)-fenolato indica que el sitio catecolato está involucrado en la coordinación [15].

En el espectro electrónico se observa una fuerte absorción debida a transferencia de carga, que para los ácidos clorogénico y cafeico aparece en la región de 400 nm. La absorción máxima *d-d* correspondiente a los principales cromóforos involucrados en la

coordinación son similares a los reportados<sup>[13]</sup>, estos parámetros pueden asignarse a los siguientes conjuntos donadores: alrededor de 730 nm para (O<sup>-</sup>,O<sup>-</sup>), 620 nm para 2 x (O<sup>-</sup>,O<sup>-</sup>), y 680 nm para (O<sup>-</sup>,O<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>) Los resultados presentados anteriormente indican una naturaleza ambidentada de estos 3,4-dihidroxicarboxilatos en sus complejos de Cu(II)<sup>[15]</sup>.

Se han realizado también estudios potenciométricos (25°C, 0.1 M NaClO<sub>4</sub>) con el fin de obtener una estimación cualitativa de la capacidad coordinante del ácido cafeico (AH<sub>3</sub>) hacia iones metálicos como: Cu(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II), Fe(III), Al(III). La relación de la estabilidad es Cu > Pb > Cd > Mn para cationes divalentes y Al > Fe para metales trivalentes. En el caso de cobre, se realizaron pruebas cuantitativas detectándose las especies MA, MA<sub>2</sub> y MHA<sup>[14]</sup>.

La coordinación de estos cationes a materia orgánica del suelo soluble en agua, utilizada como ligante, se estudió mediante tres métodos diferentes. El orden de estabilidad es el mismo que en el caso de ácido cafeico. Este hecho puede ser útil para analizar el fenómeno de coordinación de sustancias naturales húmicas mucho más complejas, considerando ligantes simples como modelos. De la gran variedad de moléculas simples, se estudió el ácido 3,4-dihidroxicinámico o ácido cafeico (H<sub>3</sub>A), ya que posee los grupos funcionales carboxilo y fenólico, característicos de las sustancias húmicas<sup>[14]</sup>.

La importancia de la coordinación de un catión metálico depende no solamente de la constante de estabilidad del complejo metal-ligante, sino también de la constante de disociación del ligante protonado<sup>[14]</sup>.

Es extremadamente difícil evaluar la estabilidad de especies organo-minerales formadas por los cationes metálicos y las sustancias húmicas. La razón principal es que la existencia de sitios reaccionantes varía debido a que las fuerzas de enlace entre el ion metálico y el ligante dependen del grado de fijación del catión por la sustancia húmica<sup>[14]</sup>.

Los óxidos de metales de transición ( $MnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CuO$ ) y cationes ( $Mn(II)$ ,  $Fe(III)$ ) promueven la polimerización de algunos derivados del catecol, las especies de manganeso son las más eficientes<sup>[23]</sup>

Para poder estimar el comportamiento real de un ion metálico en un sistema natural, es necesario contar con datos confiables y precisos acerca de su especiación, porque la complejación juega un papel importante en fenómenos tales como movilización, transporte, adsorción, biodisponibilidad y toxicidad del suelo y agua del ambiente. La aproximación clásica consiste en cálculos por computadora basados en procesos de modelación que consideran varias especies para las que se requieren datos termodinámicos y químicos. Al analizar sistemas tan complicados, se deben tomar en cuenta no solamente la formación de complejos mixtos con más de dos diferentes ligantes, sino también reacciones competitivas entre los diferentes iones metálicos y la materia orgánica<sup>[17]</sup>.

La deficiencia de hierro en cacahuates provoca un incremento en la liberación de ácido cafeico, aumentando la velocidad de reducción de  $Fe(III)$  e incrementa las velocidades tanto de división del quelato con  $Fe(III)$  como de asimilación de hierro<sup>[24]</sup>.

Los complejos de tierras raras y ácidos  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados, en este caso el ácido 3(4-hidroxi-3-metoxifenil) propenoico o ácido 4-hidroxi-3-metoximánico, tienen como fórmula mínima:  $LnL_3 \cdot xH_2O$   $x=2$  o  $1$  y  $Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y$ ; la estructura y propiedades de los complejos se estudiaron mediante espectroscopias de I.R., NMR H y TGA<sup>[25]</sup>.

Se han estudiado la preparación y propiedades de complejos de ytrio, lantano y lantánidos ligeros con ácido cafeico. El sólido  $ML_2(OH)_nH_2O$ , donde  $X = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu$ ;  $HL =$  ácido cafeico;  $n = 0, 2, 5, 9$ , fue precipitado tratando  $LnCl_3$  acuoso a pH 5.5 con  $NH_4L$ ; se realizaron estudios de IR y espectroscopia de rayos-X. Los datos de termogravimetría diferencial indican que los complejos de Y, Ce, Pr, Sm y Eu se descomponen en un solo paso para formar  $M_2O_3$ . La descomposición de los complejos de

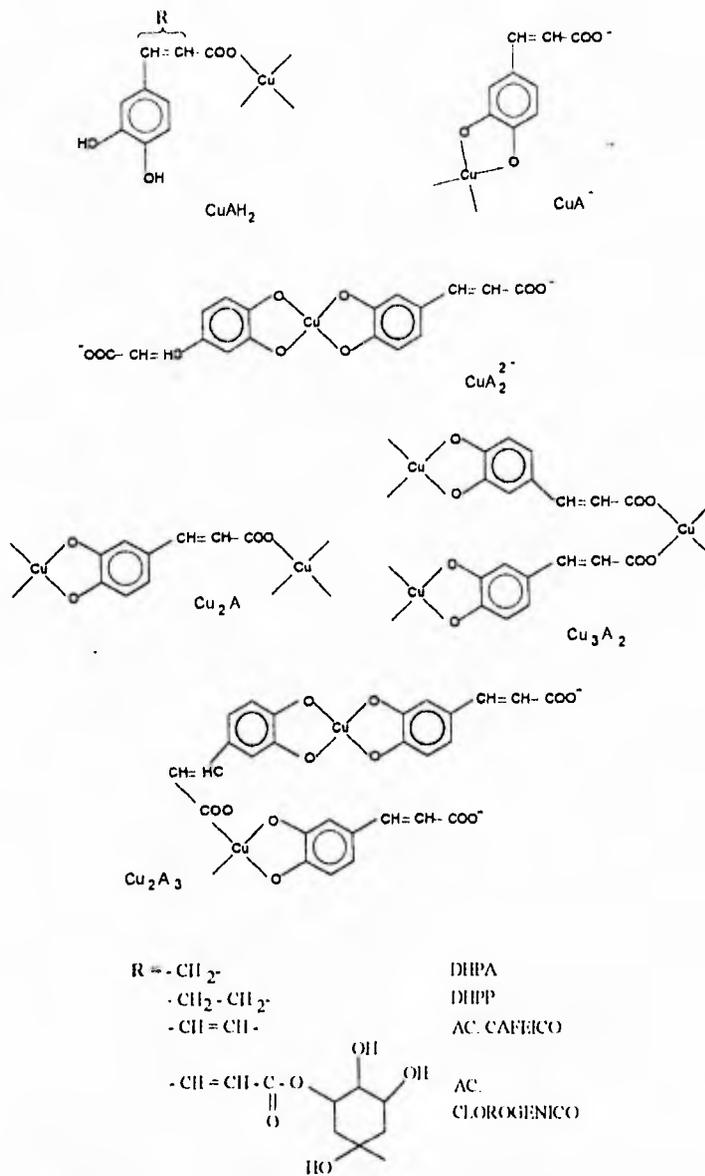


Fig. III-6 ESPECIES PROPUESTAS EN DISOLUCION PARA DIFERENTES COMPLEJOS.

La y Nd es un proceso que se da en tres pasos, en los intervalos de temperatura de 337-433K y 433-493K, se pierden 3 y 5 moléculas de H<sub>2</sub>O respectivamente, formandose ML<sub>2</sub>OH H<sub>2</sub>O, que descompone en el intervalo de 1043-1083K para producir M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[21].

Los derivados fenólicos, como los ligantes estudiados en este caso, los ácidos 3,4-dihidroxicinámico, 4-hidroxi-3-metoxicinámico y p-hidroxicinámico, constituyen una fuente potencial para la síntesis de inhibidores neoplásicos involucrando diferentes iones metálicos. A continuación se presenta la reseña de un trabajo realizado por Jordan Russell T. y Allen Larry M., que comprende compuestos antitumorales, sintetizados a partir de fenoles y diferentes sales metálicas como: Zn(II), Cr(III), Y, Co(II), Co(III), Ni, Mg, Al, Cu(I), Cu(II), Fe(II), Cd, Sb, Hg, Rb, V y tierras raras, entre los que se encuentra un compuesto derivado del ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico[26].

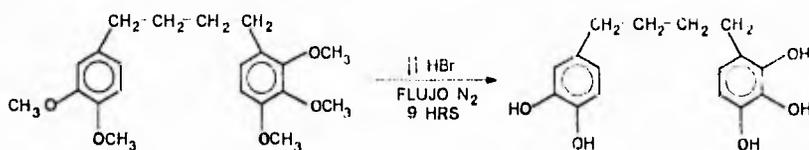


Fig. III-7 SINTESIS DE UN DERIVADO DEL ACIDO "NDGA".

La administración intratumoral de este derivado con cloruro de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) incrementa el tiempo de supervivencia y disminuye la incidencia tumoral en ratones con trasplante de adenocarcinoma de seno humano[26].

La composición de butanos catecólicos (butano con diferentes sustituyentes en las posiciones 1 y 4, generalmente derivados de catecol) y el Zn iónico, en donde, el Zn iónico puede derivarse de sales de Zn solubles en agua, se utilizan en el tratamiento de tumores benignos, preneoplásicos y malignos, especialmente en la piel; son también útiles en el tratamiento de enfermedades y desórdenes de la piel además de ayudar a la cicatrización de heridas y fungiendo también como agentes antivirales antibactericidas y antifungicidas[26].

Los métodos para el tratamiento de tumores premalignos y malignos en la piel son a menudo traumáticos. Un método común para el tratamiento de estos desórdenes ha sido la aplicación de nitrógeno líquido para destruir el tejido afectado. Los tumores epidérmicos generalmente son tratados a base de cirugía. Un método que ha sido utilizado en el pasado es la quimiocirugía a través de la aplicación de escarótico o fijadores químicos tales como el cloruro de zinc, lo que no es muy recomendable debido a los efectos posteriores asociados al uso de estos materiales. Tienen además la desventaja de destruir tanto el tejido sano como el enfermo<sup>261</sup>.

El uso de drogas antitumorales conocidas no ha sido favorable en el tratamiento de tumores en la piel desde que al aplicarlas sistemáticamente se observaron efectos colaterales debido a su toxicidad. La forma natural del meso catecol butano, ácido nordihidroguaiarético (meso-1,4-bis(3,4-dihidroxifenil)-2,3-dimetilbutano) "NDGA" Fig. III-8, se ha reportado con un resultado positivo en el tratamiento de melanomas malignos, este ácido se encuentra en la planta creosote bush<sup>261</sup>.

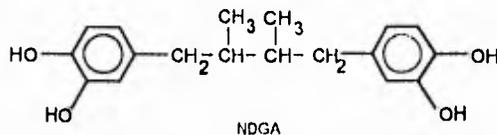


Fig. III-8 ACIDO NORDIHIIDROGUAIARETICO  
ACIDO [MESO-1,4-BIS(3,4-DIHIIDROXIFENIL)-2,3-DIMETILBUTANO.

Sorprendentemente se ha descubierto que el butano catecólico, ácido nordihidroguaiarético, en composición farmacéutica que contenga Zn iónico es efectivo en el tratamiento de tumores en la piel eliminándose los efectos asociados con la quimioterapia o técnica quimioquirúrgica. Las composiciones son efectivas cuando se aplican en el área afectada o se inyectan en el tumor. La administración de este compuesto con cloruro de

zinc incrementa el tiempo de supervivencia y decrece la incidencia tumoral en ratones con trasplantes de adenocarcinoma de corazón humano<sup>[26]</sup>.

## OBJETIVOS

Como se puede observar de los estudios realizados con los derivados análogos de ácidos hidroxicinámicos, los cuales son esencialmente estudios en disolución, los autores han propuesto diversas formas de coordinación hacia los iones metálicos, sin embargo no se han sintetizado y caracterizado los compuestos de coordinación de estos ligantes en estado sólido, por lo que el objetivo fundamental fue el de aislar y caracterizar compuestos de este tipo y poder determinar cuáles de los sitios activos presentes en las moléculas intervienen en la coordinación hacia los iones metálicos, así como el tipo de compuestos obtenidos, es decir, si son monoméricos, oligoméricos o poliméricos.

## PARTE EXPERIMENTAL

### IV.1 REACTIVOS

Todas las sales metálicas utilizadas: acetatos, cloruros, bromuros y nitratos de cobre, níquel, cobalto y cinc, al igual que los disolventes, fueron de grado analítico de las marcas J. T. Baker y Merck.

Los tres ligantes empleados, ácido 3,4-dihidroxicinámico, 4-hidroxi-3-metoxicinámico y *p*-hidroxicinámico, se adquirieron de Aldrich Chemical Company, Inc., grado analítico y no se purificaron posteriormente.

### IV.2 INSTRUMENTACION

Para la caracterización de los compuestos de coordinación obtenidos se emplearon las siguientes técnicas espectroscópicas y analíticas:

- Espectroscopía infrarroja.
- Espectroscopía electrónica.
- Análisis elemental.
- Análisis termogravimétrico.

Los espectros de I.R. en la región de  $4000$  a  $700\text{ cm}^{-1}$  se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 599-B, en todos los casos se emplearon pastillas de bromuro de potasio.

Los espectros electrónicos en estado sólido se obtuvieron empleándose la técnica de reflectancia difusa, en la región de  $1700$  a  $400\text{ nm}$ , algunos en un espectrofotómetro

Varian Cary-5 del Departamento de Química de la U.A.M. Iztapalapa, y otros en un espectrofotómetro UV/VIS Varian modelo Cary-5E del Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, U.N.A.M.

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.

La determinación de los análisis elementales se llevó a cabo en el Departamento de Microanálisis Orgánico de el Imperial College, Londres.

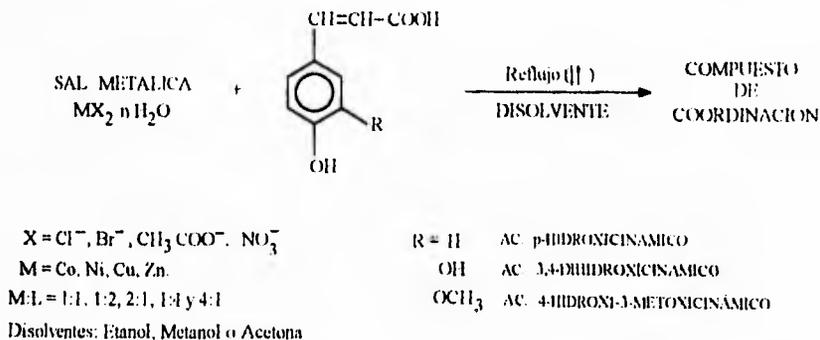
Los análisis termogravimétricos se realizaron en un termoanalizador Dupont modelo 2100 del Departamento de Caracterización del Instituto de Investigación de Materiales de la U.N.A.M.; bajo atmósfera de nitrógeno con un incremento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , desde temperatura ambiente hasta  $350^{\circ}\text{C}$ .

Los puntos de fusión fueron determinados en un intervalo de  $20^{\circ}\text{C}$  a  $300^{\circ}\text{C}$  en un aparato Fisher-Johns del departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, U.N.A.M.

Al iniciarse este trabajo de investigación, uno de los objetivos fue el de encontrar las condiciones óptimas de reacción, es decir, el tipo de disolvente, la relación estequiométrica, y el tiempo necesario para la formación de los compuestos de coordinación a partir de los ácidos 3,4-dihidroxicinámico, 4-hidroxi-3-metoxicinámico o *p*-hidroxicinámico y sales metálicas, en este caso cloruros, bromuros, acetatos o nitratos de cobalto, níquel, cobre y cinc. Se realizaron pruebas empleando varios disolventes como medios de reacción, encontrándose que los disolventes adecuados para efectuar las reacciones son etanol o acetona para el caso del ácido 3,4-dihidroxicinámico, etanol para el ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico, y metanol, etanol o acetona para el ácido *p*-hidroxicinámico. Los tiempos de reacción y las relaciones estequiométricas ligante:metal utilizadas, también se variaron con el fin de son si eran factores determinantes para la formación de los productos, encontrándose en el caso del ácido 3,4-dihidroxicinámico que la formación del compuesto, en este caso una especie polinuclear, es independiente del

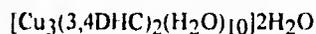
tiempo de reacción así como de la relación estequiométrica utilizada, para el ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico ambos factores son determinantes en la obtención de productos oligoméricos, en el caso del ácido *p*-hidroxicinámico los compuestos dimericos obtenidos están en función de la relación estequiométrica utilizada así como del disolvente, siendo el tiempo de reacción el mismo en todos los casos, si la reacción se somete a un tiempo menor al establecido como óptimo, la formación del compuesto de coordinación no se observa.

Proporcionando una visión general acerca de las condiciones de reacción, se describe la metodología empleada. Para llevar a cabo la síntesis de los compuestos, se pesan las cantidades correspondientes del ligante empleado y de la sal metálica para obtener las proporciones ligante:metal deseadas, tanto el ligante como la sal metálica se disuelven por separado en el disolvente elegido, el ligante se somete a reflujo durante 15 min. porque se observó que mezclando los reactivos en caliente la formación del compuesto se favorece aunque en algunos casos no es inmediata y por ser el disolvente muy volátil, posteriormente, se agrega la sal metálica (disuelta), detectándose generalmente un cambio de color en la solución resultante; se continúa con el reflujo o agitación continua según sea el caso para observar el desarrollo de reacción, una vez formado el producto, se filtra, se lava y se seca. El método general de síntesis se ilustra en el diagrama siguiente:



Todos los compuestos presentaron solubilidades muy bajas, entre los disolventes utilizados para realizar las pruebas están el agua, metanol, etanol, acetona, acetato de etilo, cloroformo, tetracloruro de carbono, nitrometano, hexano y dimetilsulfóxido. Los compuestos de coordinación obtenidos a partir de los ácidos hidroxicinámicos, no funden abajo de los 300°C, descomponen

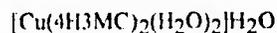
#### IV. 3 SINTESIS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION DEL ACIDO 3,4-DIHIIDROXICINAMICO.



Se colocaron 0.5 mmol del ácido 3,4-dihidroxicinámico en 10 mL de etanol, agitándose hasta disolverlo, se agrega en seguida la cantidad necesaria de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}$  disuelta por separado en aproximadamente 15 mL de etanol, para obtener la proporción ligante-metal deseada. Las proporciones trabajadas son: 1:1, 1:2 y 2:1 en etanol o acetona y las proporciones 1:4 y 4:1 en etanol. Independientemente de la proporción utilizada se obtuvo el mismo producto como se ha mencionado anteriormente. Al mezclarse las dos disoluciones (ligante y sal metálica) se observa la formación inmediata de un precipitado café oscuro, el cual se filtra, se lava y seca al vacío; el tiempo de reacción es de 5 min.

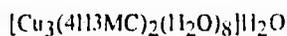
Análisis elemental		
	%C	%H
Experimental	32.68	3.20
Calculado	31.37	3.80

#### IV.4 SINTESIS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION DEL ACIDO 4-HIDROXI-3-METOXICINAMICO.



En un matraz redondo de fondo plano de 50 mL se hicieron reaccionar 0.7767 g del ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico disueltos en 10 mL de etanol y 0.0998 g (0.5 mmol) de acetato de cobre disueltos en 15 mL de etanol, en proporción L:M 4:1, durante la adición del acetato de cobre se observó el cambio de color de la solución resultante siendo ésta de color verde oscuro que se mantiene en agitación constante durante 5 min., el compuesto se filtra, lava y se seca al vacío.

Análisis elemental		
	%C	%H
Experimental	48.16	4.63
Calculado	47.66	4.80



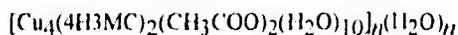
Se hicieron reaccionar ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico y  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}$  en proporciones ligante-metal 1:1 y 2:1. El ligante y la sal metálica utilizada, se disuelven por separado en 10 mL de etanol caliente, las disoluciones se mezclan observándose una solución resultante de café oscuro que se mantiene en agitación constante durante 5 min., una vez formado el producto que es de color ocre, se filtra y se lava con etanol.

Análisis elemental		
	%C	%H
Experimental	35.75	3.76
Calculado	33.71	4.71

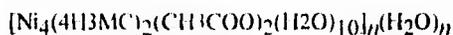


0.0971 g del ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico (0.5 mmol) se disuelven en 10 ml. de etanol agitando y calentando. la sal metálica es disuelta por separado utilizando la cantidad necesaria para obtener la proporción ligante-metal deseada 1:2 o 1:4 para el  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}$  y 1.2 tanto para  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , al mezclarse se detecta la formación de un precipitado de color café oscuro que se filtra y lava con etanol. En las diferentes estequiometrías ligante-metal se aislaron compuestos con estructuras similares. En este caso, el tiempo de reacción fue de 20 horas a reflujo y 1 hora en agitación constante.

#### Análisis elemental



	%C	%H
Experimental	31.99	3.39
Calculado	30.19	4.64



	%C	%H
Experimental	30.76	4.28
Calculado	30.78	4.70

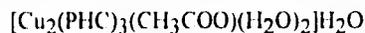
#### IV.5 SINTESIS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION DEL ACIDO *p*-HIDROXICINAMICO.



Para obtener este producto se utilizaron el ácido *p*-hidroxicinámico y  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}$  en proporciones 1:1, 1:2, 2:1 y 4:1, aunque la descripción del método es para la relación estequiométrica 1:1. Se pesan 0.0821 g. el equivalente a 0.5 mmol del ligante empleado, en este caso el ácido *p*-hidroxicinámico ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ ) y 0.5 mmol equivalente a 0.0998 g. de acetato de cobre, el ligante se coloca en un matraz de fondo plano y se agregan 15 mL del disolvente, ya sea metanol, etanol o acetona, sometiéndose a reflujo durante 15 min., se obtiene una solución cristalina incolora; la sal metálica se trata

de disolver en 15 mL del mismo disolvente calentando, transcurrido el tiempo de reflujo del ligante, se agrega la sal metálica (es insoluble, por lo que se agrega caliente y en suspensión) con agitación continua, se observa una coloración azul turquesa turbia en la solución resultante, se mantiene en reflujo durante 21 horas y 3 horas más en agitación constante. Hay formación de un precipitado azul claro que se filtra y se lava varias veces con el mismo disolvente.

Análisis elemental		
	%C	%H
Experimental	42.42	3.38
Calculado	41.06	4.38



La síntesis de este compuesto se llevó a cabo cuando se hicieron reaccionar el ácido *p*-hidroxicinámico ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ ) y  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}$  en proporción 4:1, utilizando 0.3283 g. (2.0 mmol) del ligante, se disuelve en 15 mL de acetona sometiéndose a reflujo durante 15 min. y 0.0998 g. (0.5mmol) de acetato de cobre en 15 mL de acetona, no es completamente soluble por lo que se agrega en suspensión, al mezclarse, se observa una solución turbia azul turquesa, la cual pasados aproximadamente 5 min es cristalina y se mantiene el color, la formación del precipitado no es inmediata. La solución es turbia después de 1:45 horas. La reacción se mantuvo a reflujo durante 21 horas y 3 horas en agitación constante, el precipitado de color azul verdoso se filtra, se lava varias veces con el mismo disolvente; una vez seco, es de color verde oscuro.

Análisis elemental		
	%C	%H
Experimental	48.18	3.78
Calculado	47.74	4.14

Con objeto de facilitar la discusión y el análisis de los resultados obtenidos, la distribución de los tres siguientes capítulos comprende el análisis espectroscópico de los ligantes y la discusión de los compuestos de coordinación obtenidos con los ácidos hidroxicinámicos empleados: el ácido 3,4-dihidroxicinámico, 4-hidroxi-3-metoxicinámico y *p*-hidroxicinámico

El análisis y caracterización de los ligantes y de los compuestos de coordinación obtenidos, se realizó mediante espectroscopias de infrarrojo, electrónica básicamente en estado sólido (reflectancia difusa), análisis termogravimétrico y análisis elemental. No se obtuvieron los espectros electrónicos en disolución porque los productos obtenidos son prácticamente insolubles.

## ACIDO 3,4-DIHIDROXICINAMICO

Dada la estructura de este tipo de ligantes, puede observarse que presentan sitios potencialmente activos hacia la coordinación de iones metálicos, en general el grupo carboxilo del ácido 2 propenoico presente en los tres ligantes, y los grupos sustituyentes en las posiciones 3 y 4 del anillo aromático: hidroxilo, metoxilo, o hidrogeno, según sea el caso.

### V.1 DATOS QUIMICOS Y ESPECTROSCOPICOS DEL ACIDO 3,4-DIHIDROXICINAMICO.

El ácido 3,4-dihidroxicinámico, ácido cafeico, o ácido 3-(3,4-dihidroxifenil)-2-propenoico, tiene como fórmula mínima  $C_9H_8O_4$ , su peso molecular es de 180.15 g/mol, con un porcentaje en carbono de 60, de hidrogeno 4.48 y de oxígeno 35.52. Este ácido es constituyente de plantas, generalmente se encuentra asociado a otras moléculas por ejemplo, el ácido clorogénico. Puede aislarse del café verde. Se obtienen cristales amarillos de soluciones acuosas concentradas y el monohidrato a partir de soluciones diluidas. Tiene un punto de fusión de 194°C y descompone de 223-225°C. Es poco soluble en agua fría, es soluble en agua caliente, metanol, etanol, acetona, dimetilsulfóxido, nitrometano y soluciones alcalinas frías (las soluciones alcalinas pasan de amarillas a naranjas); es prácticamente insoluble en agua a temperatura ambiente y en acetato de etilo<sup>[27]</sup>.

El ácido 3,4-dihidroxicinámico (Fig. V-1) es una molécula constituida por un anillo aromático con sustituyentes en las posiciones 3 y 4 respecto al ácido 2-propenoico en el C1, los átomos de oxígeno en los grupos funcionales presentes tienen pares de electrones libres que son susceptibles al ataque de agentes electrofílicos como lo son los ácidos de Lewis.

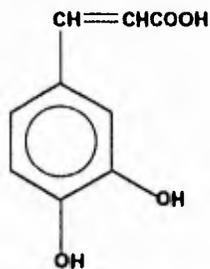
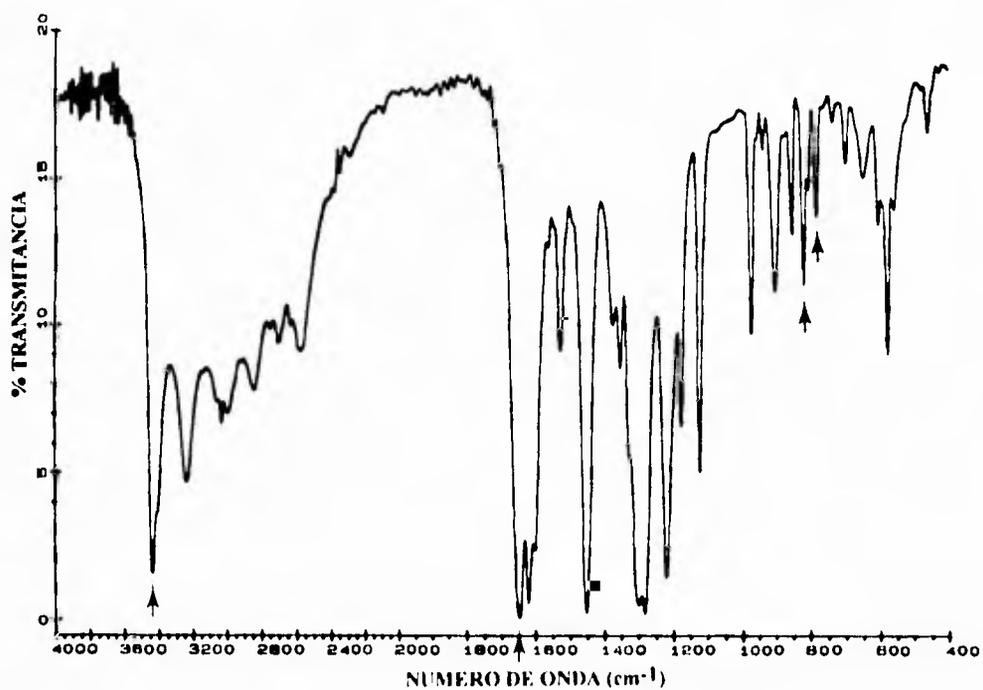


Fig. V-1 ACIDO 3,4-DIHIIDROXICINAMICO.

Cada una de las técnicas utilizadas, nos proporciona información sobre los diferentes sistemas estudiados, pero es importante mencionar que en la caracterización de los ligantes mediante espectroscopía de infrarrojo, la asignación de las bandas es fundamental, ya que éstas en el espectro del ligante se modifican al coordinarse a iones metálicos.

El espectro de infrarrojo en la región de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  del ácido 3,4-dihidroxicinámico es el siguiente:



En la Tabla V-1 se presentan las asignaciones de las bandas del espectro de infrarrojo del ligante.

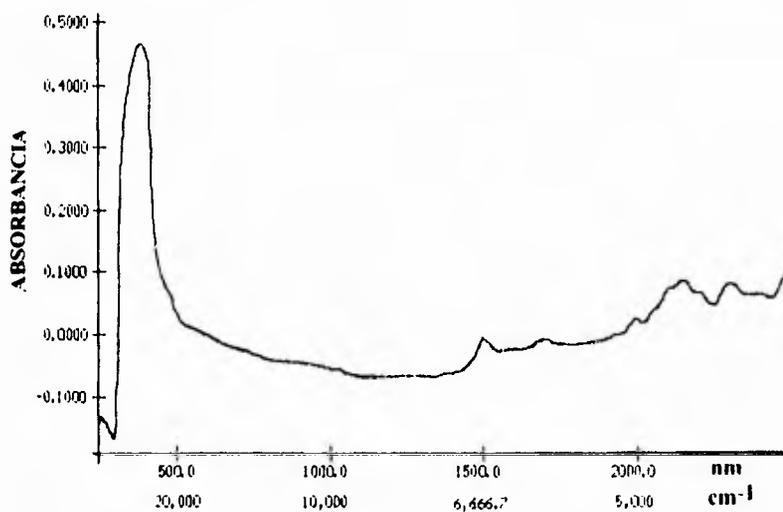
Tabla V-1 ASIGNACIONES DE LAS BANDAS PRINCIPALES EN IR. DEL LIGANTE.

GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA (cm <sup>-1</sup> )	ASIGNACION	INTENSIDAD <sup>a</sup>	
Fenol	3437.0	Vibración debida al alargamiento del grupo O-H. con puentes de hidrógeno inter-moleculares	<i>i.a., a</i>	
	1219.0	Vibración debida al alargamiento C-O.	<i>i.a., a</i>	
Acido	3000-2500	Grupo de bandas pequeñas debidas al alargamiento del grupo -OH.	<i>i.m.</i>	
	1645.8	Vibración debida al alargamiento del grupo C=O. en forma asociada. es decir. como dímero.	<i>i.a., a</i>	
	*1375.0	Ambas debidas al acoplamiento entre la flexión y estrechamiento de C-O del dímero del grupo -OH en el plano.	<i>i.b.</i>	
	*1281.1		<i>i.a.</i>	
		900.0	Flexión del gpo -OH fuera del plano. en un dímero	<i>i.m.</i>
Hidrocarburo	3027.3	Vibración producida por alargamiento C-H. del alqueno debida a la doble ligadura interna y al anillo aromático.	<i>i.m.</i>	
	2915.6	Vibración asimétrica del grupo -CH <sub>2</sub> r <sub>as</sub> .	<i>i.b.</i>	
	2843.9	Vibración simétrica del grupo -CH <sub>2</sub> r <sub>s</sub> .	<i>i.m.</i>	
	1620.4	Vibración debida al alargamiento C-C. del doble enlace.	<i>i.a., a</i>	
	1601.9	Vibración debida al alargamiento C-C. del anillo aromático.	<i>i.a., a</i>	
	1528.3		<i>i.m.</i>	
		1451.9	Flexión C-H. en el plano. tijera CH <sub>2</sub> .	<i>i.a., a</i>
		975.0	Flexión C-H. fuera del plano debida al alqueno.	<i>i.m.</i>
		817.14	Debidas a la sustitución en para y meta.	<i>i.m.</i>
		777.14		
	725.00	"Rock" (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> .		<i>i.b.</i>

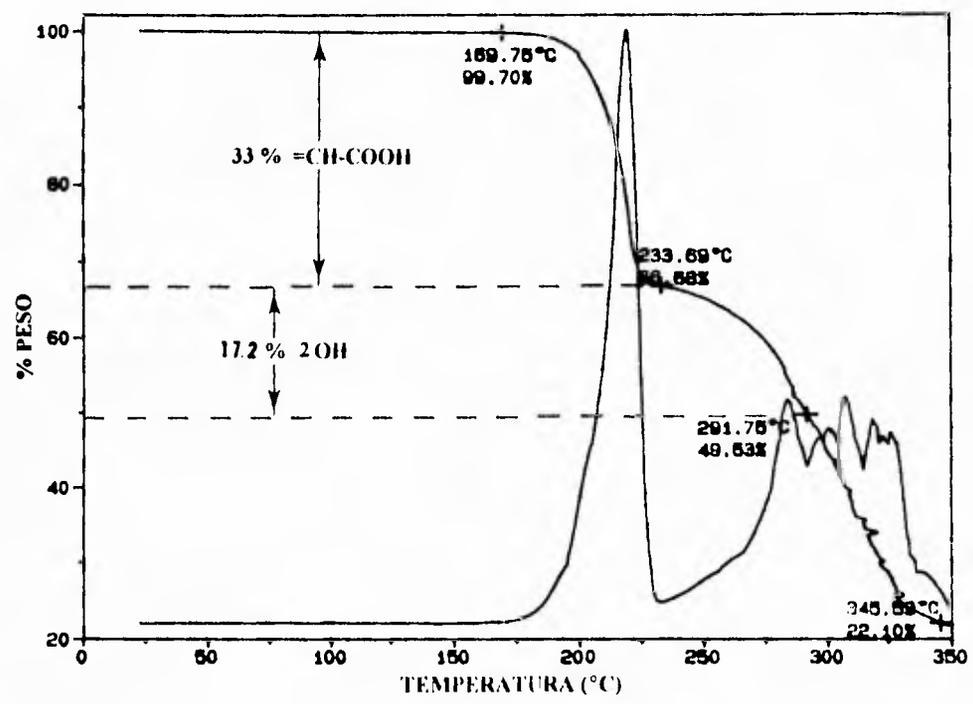
<sup>a</sup> *i.a.* = intensidad alta, *i.m.* = intensidad media, *i.b.* = intensidad baja; *a* = banda ancha.

\* Los ácidos carboxílicos se encuentran por lo general como dímeros, hay acoplamiento entre los grupos carboxilo.

La espectroscopia ultravioleta en estado sólido (reflectancia difusa), muestra una banda centrada en 364.86 nm equivalente a  $27,407.41 \text{ cm}^{-1}$  asignada a la transición  $\pi^* \leftarrow \pi$  y no se presentan bandas de absorción en la región del visible.



En cuanto al análisis termogravimétrico del ligante, el ácido 3,4-dihidroxicinámico es un compuesto estable hasta una temperatura de  $169.75^\circ\text{C}$ , se observa una primera pérdida en peso correspondiente al 33 % en un intervalo de temperatura de  $169.75^\circ\text{C}$  a  $233.69^\circ\text{C}$ , esto se atribuye a la pérdida de la unidad  $=\text{CH}-\text{COOH}$  (32.214 %) del ácido 2-propenoico, se aprecia una segunda pérdida en peso equivalente al 17.2 % en el intervalo de  $233.69^\circ\text{C}$  a  $291.75^\circ\text{C}$ ; debida probablemente a la pérdida de los dos grupos hidroxilo presentes en la molécula (18.88 %); a partir de esta temperatura se observa una rápida y continua pérdida en peso indicando la descomposición de la muestra. El termograma se muestra a continuación:



Como se ha mencionado anteriormente, se trabajaron sales metálicas de diferentes iones metálicos de transición y contraiones, con respecto a éstos últimos, sólo se obtuvieron compuestos a partir de acetatos, en particular el grupo carboxilato presenta varias posibilidades de coordinación hacia iones metálicos, es por esto, que a continuación se hace una breve reseña de este tipo de comportamiento.

El ion carboxilato puede coordinarse al metal en una de las formas siguientes<sup>[28]</sup>:



DIFERENTES TIPOS DE COORDINACION DEL  
ION CARBOXILATO A UN METAL.

El ion acetato libre presenta una  $\nu_a(\text{CO}_2^-)$  en  $1560\text{ cm}^{-1}$  y una  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  en  $1416\text{ cm}^{-1}$ . En el complejo UNIDENTADO (I),  $\nu(\text{C}=\text{O})$  es más alta que  $\nu_a(\text{CO}_2^-)$  y  $\nu(\text{C}-\text{O})$  es menor que  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ . Como resultado la separación entre las dos  $\nu(\text{CO})$  es más grande en complejos unidentados que en el ion libre. Se observa la tendencia opuesta en el complejo BIDENTADO O QUELATO (II); la separación entre  $\nu(\text{CO})$  es menor que la del ion libre en este caso. En el complejo PUENTE (III), sin embargo, dos  $\nu(\text{CO})$  son cercanas a los valores del ion libre. Por tanto la diferencia  $\Delta\nu$  entre las vibraciones asimétrica y simétrica del grupo carboxilato proporciona información del tipo de unión del átomo metálico al ion carboxilato.

$\Delta\nu > 144\text{ cm}^{-1}$  coordinación unidentada

$\Delta\nu < 144\text{ cm}^{-1}$  coordinación bidentada o quelato

$\Delta\nu \approx 144\text{ cm}^{-1}$  coordinación como puente

La espectroscopía electrónica de los compuestos de coordinación permite asignar las transiciones *d-d* de los iones metálicos. En la siguiente tabla se muestran las transiciones esperadas dada una geometría octaédrica para los iones metálicos de cobre y níquel.

Tabla VII-2. Transiciones electrónicas observadas en compuestos octaédricos de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  [29,30]

ION METALICO	TRANSICION	REGION DEL ESPECTRO ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Cu}^{2+}$	$2T_{2g} \leftarrow 2E_g$	11 000-16 000
$\text{Ni}^{2+}$	$\nu_1 \quad 3T_{2g}(F) \leftarrow 3A_{2g}(F)$	7 000-13 000
	$\nu_2 \quad 3T_{1g}(F) \leftarrow 3A_{2g}(F)$	11 000-20 000
	$\nu_3 \quad 3T_{1g}(P) \leftarrow 3A_{2g}(F)$	19 000-27 000

El intervalo de trabajo en el que se obtuvieron los espectros electrónicos en estado sólido (reflectancia difusa), es de 350 nm a 800 nm.

## V.2 RESULTADOS Y DISCUSION

### [Cu<sub>3</sub>(3,4DHC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]2H<sub>2</sub>O

Es importante mencionar que independientemente de la relación estequiométrica (L:M) utilizada, disolventes (etanol o acetona), así como del tiempo de reacción, partiendo de acetato de cobre (II), el comportamiento mostrado por el ácido 3,4-dihidroxicinámico es el mismo.

Para el compuesto de coordinación obtenido se propone la fórmula mínima [Cu<sub>3</sub>(3,4DHC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]2H<sub>2</sub>O, cuyo análisis elemental (Exp./Calc) es %C 52.68 / 51.57 y %H 3.20 / 3.80; el peso molecular calculado es 761.09 g/mol

El espectro de infrarrojo en la región de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup> de este tipo de compuestos se muestra en la Fig. V-1, y en la Tabla V-1 se reportan las bandas asignadas de acuerdo a los grupos funcionales presentes en la molécula, puede observarse que el espectro del compuesto está modificado con respecto al del ligante.

En general, las bandas asignadas a vibraciones de alargamiento O-H tanto del fenol (3437.0 cm<sup>-1</sup> banda fina de intensidad media) como del ácido (3000-2500 cm<sup>-1</sup> grupo de bandas pequeñas) desaparecen, indicando la desprotonación de éstos grupos en la molécula, la banda ancha que se observa en esta región, se asigno a la vibración de estrechamiento O-H en las moléculas de agua; desaparecen también las bandas debidas a la presencia del dímero en el ácido, por lo que ya no hay formación de puentes de hidrógeno entre los grupos C=O y OH, lo cual nos lleva a pensar que hay una modificación en la estructura del mismo, se conservan las bandas debidas a la vibración C-O, la banda asignada a la vibración de alargamiento C=O en el ligante (1645.8 cm<sup>-1</sup>), se desplaza, observándose dos bandas asignadas como  $\nu_{as}$  (COO<sup>-</sup>) (1524.3 cm<sup>-1</sup>) y  $\nu_s$  (C-O) (1426.8 cm<sup>-1</sup>) la diferencia  $\Delta\nu$  entre estas bandas es de 97.5 cm<sup>-1</sup>, que sugiere una unión de tipo

bidentado o quelato del carboxilo al ion metálico<sup>[28]</sup>. Puede observarse al comparar los espectros, el ligero desplazamiento y modificación de las intensidades relativas de las bandas debidas a la sustitución del anillo aromático, la coordinación con el metal no afecta significativamente la estructura del anillo aromático.

Tabla V-1 BANDAS PRINCIPALES EN I.R. DEL COMPUESTO  $[\text{Cu}_3(\text{3,4DHC})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA ( $\text{cm}^{-1}$ )	ASIGNACION	INTENSIDAD <sup>a</sup>
Fenol	1201.8	Vibración debida al alargamiento C-O	<i>i.b.</i>
Agua	3384.6	Vibración de estrechamiento O-H en la molecula de agua	<i>i.m., a</i>
Acido	*1426.8	Vibración simétrica del ion carboxilato. $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ .	<i>i.m., a</i>
	1264.9	Vibración debida a alargamiento C-O	<i>i.a., a</i>
	*1524.3	Vibración asimétrica del ion carboxilato. $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ .	<i>i.a.</i>
Hidrocarburo	3065.9	Vibración producida por alargamiento C-H. del alqueno debida a la doble ligadura interna y al anillo aromático	<i>i.b.</i> <i>es un hombro</i>
	2931.3	Vibración asimétrica del grupo $-\text{CH}_2$ $\nu_{as}$ .	<i>i.b.</i>
	1636.3	Vibración debida al alargamiento C-C. del doble enlace	<i>i.m.</i>
	1582.8	Vibración debida al alargamiento C-C. del anillo aromático.	<i>i.m.</i>
	1489.0		<i>i.a.</i>
	1405.4	Flexión C-H. en el plano. tipo $\text{CH}_2$ .	<i>i.a.</i>
	976.88	Flexión C-H. fuera del plano. debida al alqueno	<i>i.m.</i>
	822.54	Debida a la sustitución para	<i>i.m.</i>
	783.33	y meta en el anillo aromático.	<i>i.b.</i>
	720.0	Rock $(\text{CH}_2)_n$ .	<i>i.b.</i>

<sup>a</sup> *i.a.* = intensidad alta. *i.m.* = intensidad media. *i.b.* = intensidad baja; a = banda ancha.

\* La separación entre la  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  y  $\nu_s(\text{COO}^-)$  es de  $97.5 \text{ cm}^{-1}$  BIDENTADO

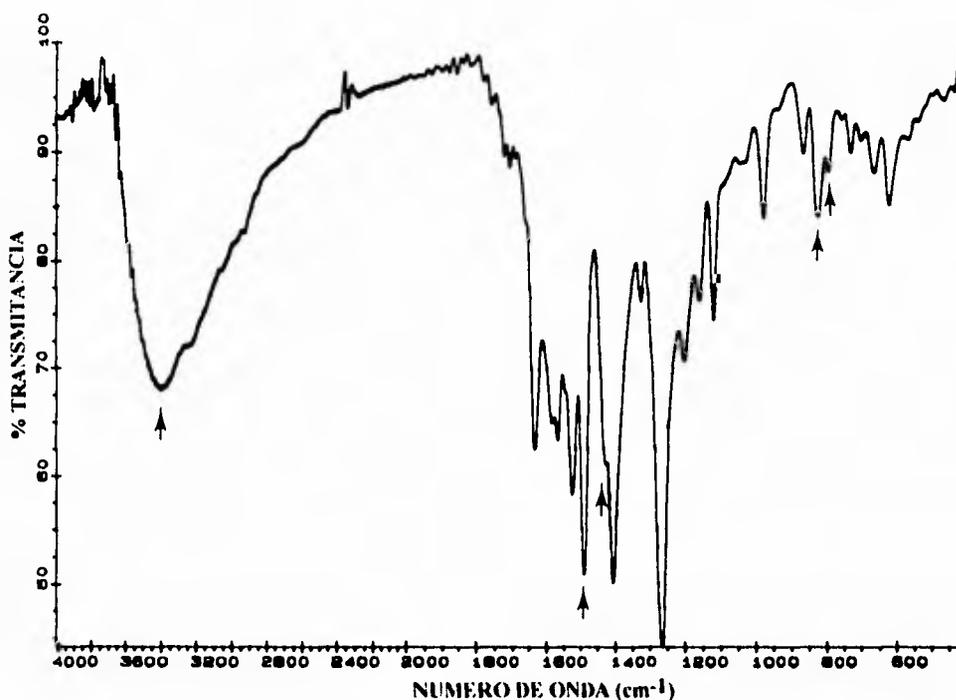


Fig. V-1 ESPECTRO I.R. DE  $[\text{Cu}_3(3,4\text{DHC})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]2\text{H}_2\text{O}$  EN PASTILLA DE KBr.

El análisis termogravimétrico se muestra en la Fig. V-2, no puede definirse con precisión en dónde comienzan o terminan las pérdidas en peso registradas, debido a que la pérdida es continua, es por esto que se considera una sola en el intervalo de temperatura de 25.35-261.77°C correspondiente al 28.7% y se atribuye a 12 moléculas de agua, es posible que dos de éstas, sean de cristalización, se propone que las diez restantes se encuentren coordinadas al ion metálico. De acuerdo con los resultados obtenidos se puede ratificar la proposición de las 10 moléculas de agua presentes en el compuesto.

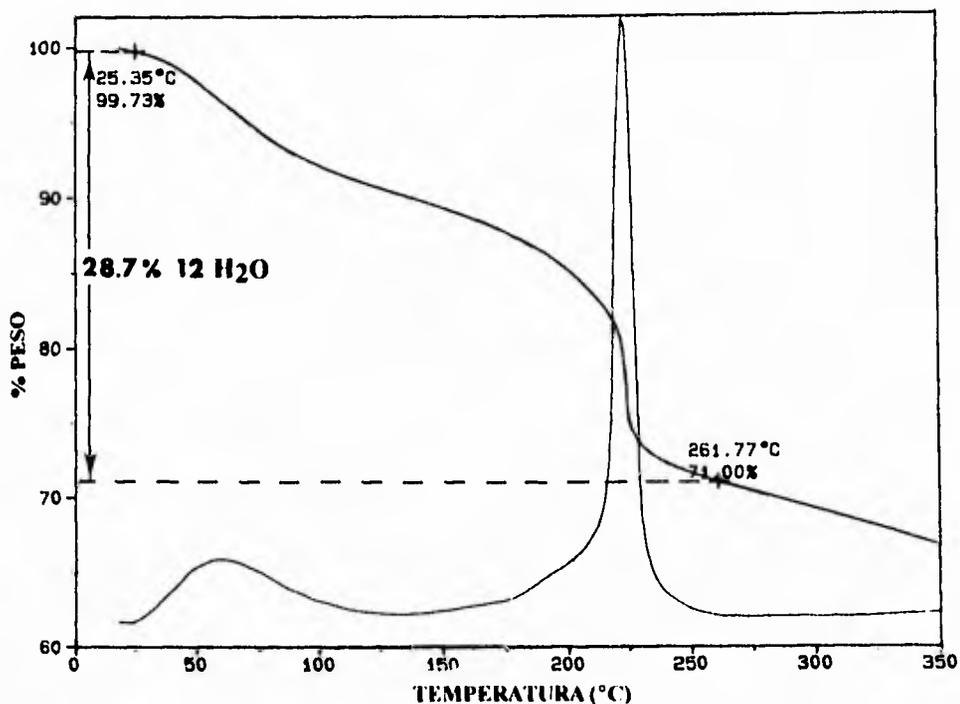


Fig. V-2 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DE  $[\text{Cu}_3(3,4\text{DHC})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_2\text{H}_2\text{O}$ .

Con objeto de determinar el ambiente electrónico del ion metálico en estado sólido se obtuvo el espectro de reflectancia difusa del compuesto Fig. V-3, el cual muestra una banda de absorción muy ancha debida a transición *d-d* centrada alrededor de 716.22 nm ( $13,962.26 \text{ cm}^{-1}$ ), y la banda de transferencia de carga en 439.19 nm ( $22,769.23 \text{ cm}^{-1}$ ), ésta última en el ligante aparece en 364.86 nm ( $27,407.4123 \text{ cm}^{-1}$ ), se observa un desplazamiento (74.33 unidades) a menor energía en el compuesto. La geometría de los átomos de cobre (II) es octaédrica dadas las características de la banda: posición y forma.

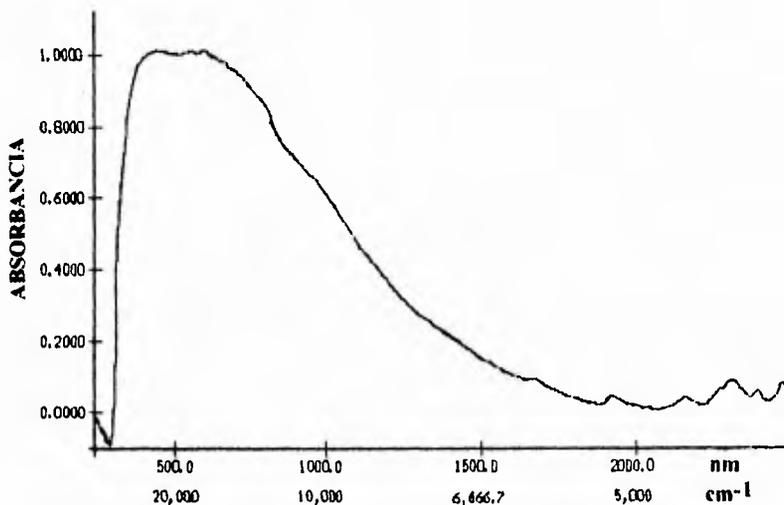


Fig. V-3 ESPECTRO ELECTRONICO EN ESTADO SOLIDO DE  $[Cu_3(3,4DHC)_2(H_2O)_{10}]2H_2O$ .

Se puede proponer que este compuesto, en base a los resultados obtenidos, es una especie trinuclear (Fig. V-4), en la que los iones metálicos se encuentran coordinados a dos moléculas de ligante involucrándose los dos posibles sitios de interacción: el grupo catecolato (2 OH orto) y el grupo carboxilato del ácido 2-propenoico. En donde para los iones metálicos, se propone una geometría octaédrica, y las moléculas de agua se encuentran completando la esfera de coordinación de los átomos de cobre.

Se propuso un trimero de este tipo ya que se han estudiado sistemas con características estructurales similares a las de los ácidos hidroxicinámicos empleados en este caso, por ejemplo el ácido 3,4-dihidroxibenzoico<sup>[8]</sup>, 3,4-dihidroxifenilacético<sup>[15]</sup> o el ácido clorogénico<sup>[15]</sup>, para los que se han determinado las curvas de distribución de especies de los complejos formados con cobre(II) en disolución acuosa, y aunque existen varias especies dependiendo del ácido empleado y de la proporción M:L, una de las

especies estabilizadas es  $\text{Cu}_3\text{A}_2$ , donde A es el ligante desprotonado. Se reporta un complejo en estado sólido con el ácido 3,4-dihidroxibenzoico<sup>[8]</sup> es una especie polinuclear que tiene la unidad  $\text{Cu}_3\text{A}_2$ ; el espectro de absorción de reflectancia presenta una banda muy ancha de transición *d-d* centrada alrededor de 770 nm y una banda de transferencia de carga en 450 nm. Las mediciones termogravimétricas son consistentes con la pérdida de agua que ocurre en dos pasos diferentes, la primera correspondiente a dos moléculas de agua y la segunda a cuatro moléculas de agua. El pH de la solución a partir de la cual se obtuvo el precipitado fue de 4. De acuerdo con los resultados potenciométricos, en este intervalo de pH hay dos especies complejas en equilibrio  $\text{CuAH}$  y la dinuclear  $\text{Cu}_2\text{A}$ , la simple reacción de estos dos complejos lleva a la formación de un complejo trinuclear  $\text{CuAH} + \text{Cu}_2\text{A} \rightarrow \text{Cu}_3\text{A}_2 + \text{H}^+$ .

El compuesto aislado en estado sólido, empleando disolventes no acuosos, parece ser una especie trinuclear similar a la detectada mediante potenciometría en disolución acuosa para los ácidos mencionados anteriormente.

Se ha informado que la reactividad de los ácidos hidroxibenzoicos depende en gran parte de la posición de sus grupos donadores, los más efectivos son aquellos en los que se encuentran dos grupos hidroxilo en posición orto. Otro tipo de ligantes quelatantes efectivos son los que tienen grupos carboxilo e hidroxilo que se encuentran adyacentes a los carbonos de un anillo aromático.

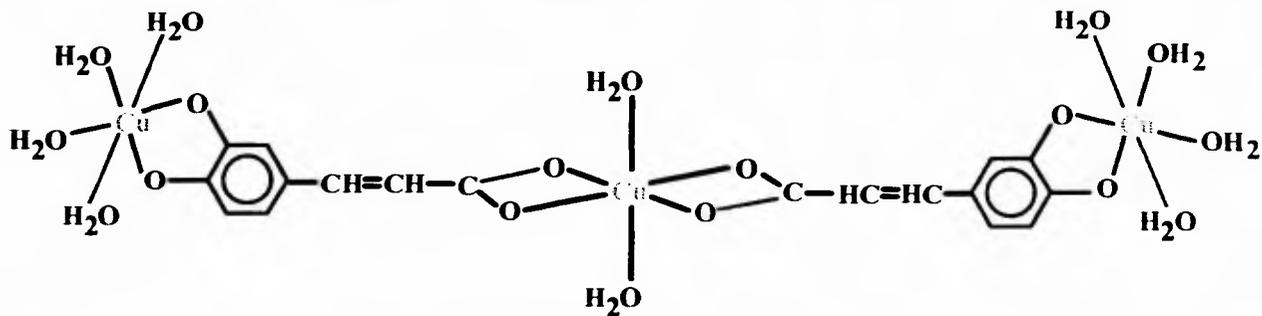


Fig. V-4 ESTRUCTURA DEL COMPUESTO  $[Cu_3(3,4DHC)_2(H_2O)_{10}] \cdot 2H_2O$ .

## ACIDO 4-HIDROXI-3-METOXICINAMICO

---

### VI.1 DATOS QUIMICOS Y ESPECTROSCOPICOS DEL ACIDO 4-HIDROXI-3-METOXICINAMICO.

El ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico, ácido ferúlico, o ácido 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propenoico de fórmula mínima  $C_{10}H_{10}O_4$  y peso molecular 194.18 g/mol, tiene 61.85 % de carbono, 5.19 % de hidrógeno y 32.96 % de oxígeno. Este ácido, se encuentra distribuido en plantas pero en cantidades pequeñas. La separación de los isómeros *cis* y *trans*, fue realizada por Comte et. al.<sup>[31]</sup>. El estudio mediante la técnica de resonancia magnética nuclear de  $^{13}C$  lo llevaron a cabo C. J. Kelley et. al.<sup>[32]</sup>. El ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico fue descubierto como constituyente de paredes celulares en trigo y cebada por M. G. Smart, T. P. O'Brien<sup>[33]</sup>.

El isómero *cis* es un aceite de color amarillo, el espectro de ultravioleta en disolución (etanol), presenta un máximo en 316 nm ( $31,645.57\text{ cm}^{-1}$ ).

El isómero *trans* puede obtenerse como cristales ortorómbicos a partir de soluciones acuosas, con un punto de fusión de 174°C, el espectro de ultravioleta en disolución (etanol) tiene máximos en 236 nm ( $42,372.88\text{ cm}^{-1}$ ) y 322 nm ( $31,055.90\text{ cm}^{-1}$ ). Es soluble en agua caliente, metanol, etanol, acetona, dimetilsulfóxido, acetato de etilo y nitrometano, moderadamente soluble en éter y poco soluble en éter de petróleo y benceno. Uno de los usos importantes es como preservativo en alimentos<sup>[27]</sup>.

El ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico (Fig. VI-1), está compuesto de un anillo aromático que tiene como sustituyentes al ácido 2-propenoico en el átomo C1, un grupo hidroxilo en el átomo C4 y un grupo metoxilo en C3; cada uno de estos sustituyentes es considerado como posible sitio de coordinación a diferentes iones metálicos, por disponer de pares electrónicos.

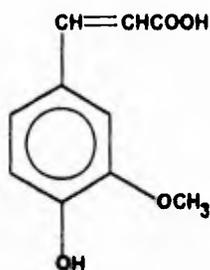


Fig. VI-1 ACIDO 4-HIDROXI-3-METOXICINAMICO.

En la Tabla VI-1, se encuentra la asignación de las principales bandas en el espectro de infrarrojo del ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico; a diferencia de los otros dos ligantes, se presentan las bandas debidas al grupo sustituyente metoxilo en la posición C3 del anillo aromático, además de las características de los grupos hidroxilo (OH) y carboxilo (COOH).

El espectro de infrarrojo en la región de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  es el siguiente.

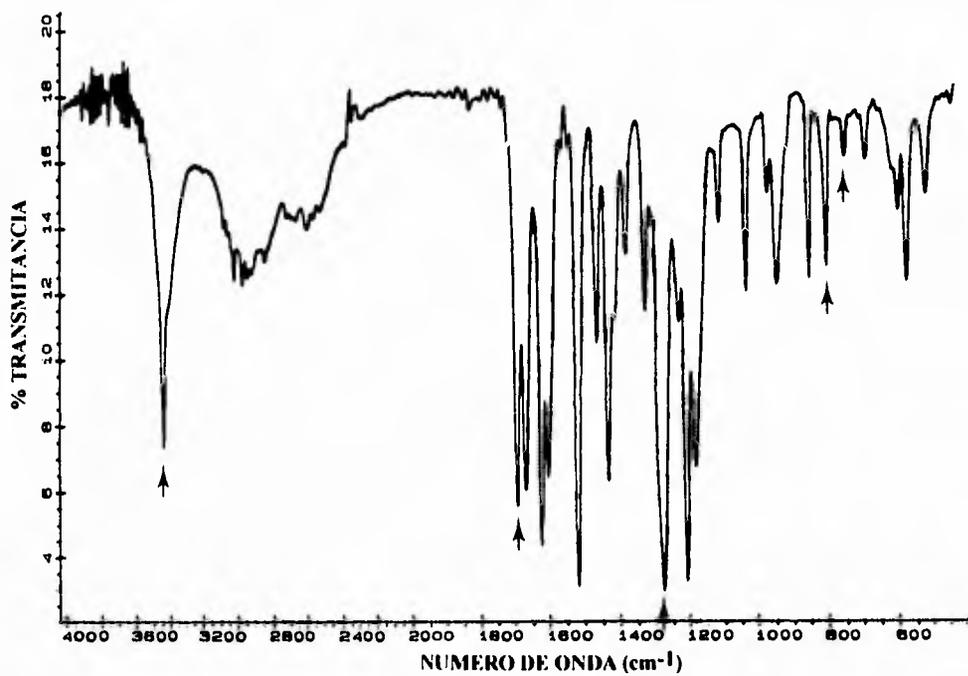


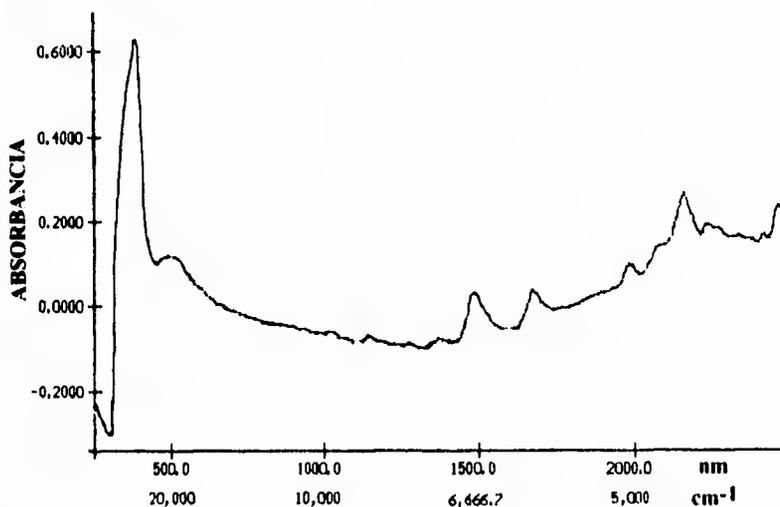
Tabla VI-I ASIGNACIONES DE LAS BANDAS PRINCIPALES EN I.R. DEL LIGANTE.

GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA (cm <sup>-1</sup> )	ASIGNACION	INTENSIDAD <sup>a</sup>
Fenol	3438.4	Vibración debida al alargamiento del grupo -OH, con puentes de hidrogeno	<i>i a, u</i>
	1207.9	Vibración debida al estrechamiento C-O	<i>i a</i>
Eter	2850	Alargamiento simétrico del grupo -CH <sub>3</sub>	<i>i b</i>
	3017.6	Bandas presentes, no tienen posición característica, aparecen como triplete.	<i>i b</i>
	2969.3		<i>i b</i>
	2921.0		<i>i b</i>
	1466.2	Deformación CH, & CH	<i>i m</i>
	1325.9	Estrechamiento asimétrico de =C-O-C	<i>i m</i>
	1232.0		<i>i m</i>
	1181.4	"Rocking" del grupo metilo y del anillo aromático <sup>b</sup> )	<i>i a</i>
1111.1		<i>i b</i>	
1277.1	Vibración debida al alargamiento antisimétrico C-O	<i>i a</i>	
1036.4	Vibración debida al alargamiento simétrico de =C-O-C. Eter unido al anillo aromático.	<i>i m</i>	
Acido	3000-2500	Grupo de bandas pequeñas debidas al alargamiento del grupo -OH	<i>i b</i>
	1692.5	Vibración debida al alargamiento del grupo C=O, en forma asociada, es decir, como dímero.	<i>i a</i>
	*1434.0 *1207.9	Ambas debidas al acoplamiento entre la flexión del grupo -OH en el plano y el estrechamiento de C-O del dímero.	<i>i a</i>
	946.98	Flexión del grupo -OH fuera del plano, en un dímero	<i>i m, u</i>
	Hidrocarburo	3017.6	Vibración producida por alargamiento C-H, del alqueno debida a la doble ligadura interna y al anillo aromático.
1667.4		Vibración debida al alargamiento C-C, del doble enlace.	<i>i a</i>
1601.8 1516.9		Vibración debida al alargamiento C-C, del anillo aromático.	<i>i a</i>
1466.2		Flexión C-H, en el plano, de los grupos -CH <sub>2</sub> y -CH <sub>3</sub>	<i>i m</i>
800.0 750.0		Debidas a la sustitución para y meta del anillo aromático.	<i>i m</i> <i>i b</i>

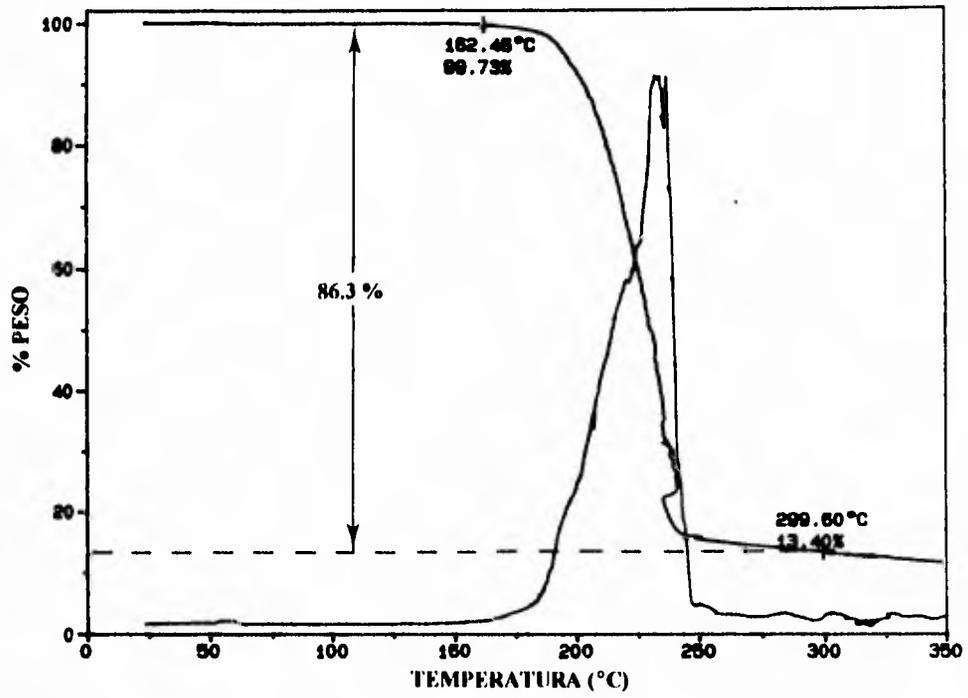
<sup>a</sup> *i a* = intensidad alta, *i m* = intensidad media, *i b* = intensidad baja, *u* = banda ancha.

\* Los ácidos carboxílicos se encuentran por lo general en forma de dímero.

La espectroscopia electrónica en la región ultravioleta del ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico se obtuvo en estado sólido (reflectancia difusa), muestra una banda de transferencia de carga  $\pi^* \leftarrow \pi$  centrada en 387 nm ( $25,839.79 \text{ cm}^{-1}$ ); prácticamente el ligante no presenta bandas de absorción en el intervalo de 380 nm a 780 nm ( $26,315.79 \text{ cm}^{-1}$  y  $12,820.51 \text{ cm}^{-1}$ ).



El análisis del termograma obtenido para este ácido, muestra que es estable hasta la temperatura de  $162.46^\circ\text{C}$ , en donde se observa una pérdida en peso correspondiente al 86.3%, debido a que es muy grande, la asignación de los posibles grupos o fracciones eliminados es poco precisa debido a que no se cuenta con otro tipo de espectroscopias; hay descomposición térmica de la muestra. El termograma se presenta a continuación:



## VI.2 RESULTADOS Y DISCUSION

El comportamiento del ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico frente a sales metálicas de cobre y níquel, es versátil pudiéndose aislar diferentes tipos de compuestos de coordinación. Dadas las condiciones de reacción empleadas en cada caso, se observó la importancia de dos factores, el exceso de ligante o de metal (relación estequiométrica) y el tiempo de reacción. Todos los compuestos fueron sintetizados en etanol.

Se discutirán los resultados tomando en cuenta el tipo de compuesto obtenido, con la finalidad de poder describir de una manera más clara las características espectroscópicas y químicas de los compuestos sintetizados.

### VI.2.1 $[\text{Cu}(\text{4H3MC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$

Partiendo de una proporción estequiométrica 4:1 ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico : acetato de cobre, es decir, si se trabaja en exceso de ligante, y el tiempo de reacción es corto (manteniendo agitación constante durante 5 minutos), se obtiene un monómero, para el que de acuerdo con el análisis elemental (Exp./Calc.) %C 48.16 / 47.66 y %H 4.63 / 4.80, se propone la fórmula mínima  $[\text{Cu}(\text{4H3MC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ , el peso molecular calculado es de 503.95 g/mol.

En la Fig. VI-2 se tiene el espectro de infrarrojo en la región de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  de este compuesto, y la Tabla VI-2. enlista las asignaciones de las bandas más importantes.

El espectro de infrarrojo del compuesto está simplificado con respecto al del ligante, básicamente, puede notarse que desaparecen las bandas de vibración O-H del fenol (3438.4  $\text{cm}^{-1}$ ) y del ácido (3000-2500  $\text{cm}^{-1}$ ), se conservan las debidas a vibración C-O

( $1211.2 \text{ cm}^{-1}$ ), y aparece una banda ancha en  $3385.3 \text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de estrechamiento O-H en las moléculas de agua, las bandas del grupo metoxilo no sufren grandes cambios, es por esto que se propone que no interviene en la coordinación al ion metálico. Respecto al ácido, se observan dos bandas asignadas a las vibraciones asimétrica ( $1514.1 \text{ cm}^{-1}$ ) y simétrica ( $1427.8 \text{ cm}^{-1}$ ) del ion carboxilato donde el  $\Delta\nu = 87.0 \text{ cm}^{-1}$  esto nos indica que el ion carboxilato está coordinado al ion metálico en forma bidentada<sup>[29]</sup>.

Se observan pequeñas modificaciones en cuanto a la intensidad de las bandas de sustitución del anillo aromático, en general puede decirse que la estructura del ligante se conserva.

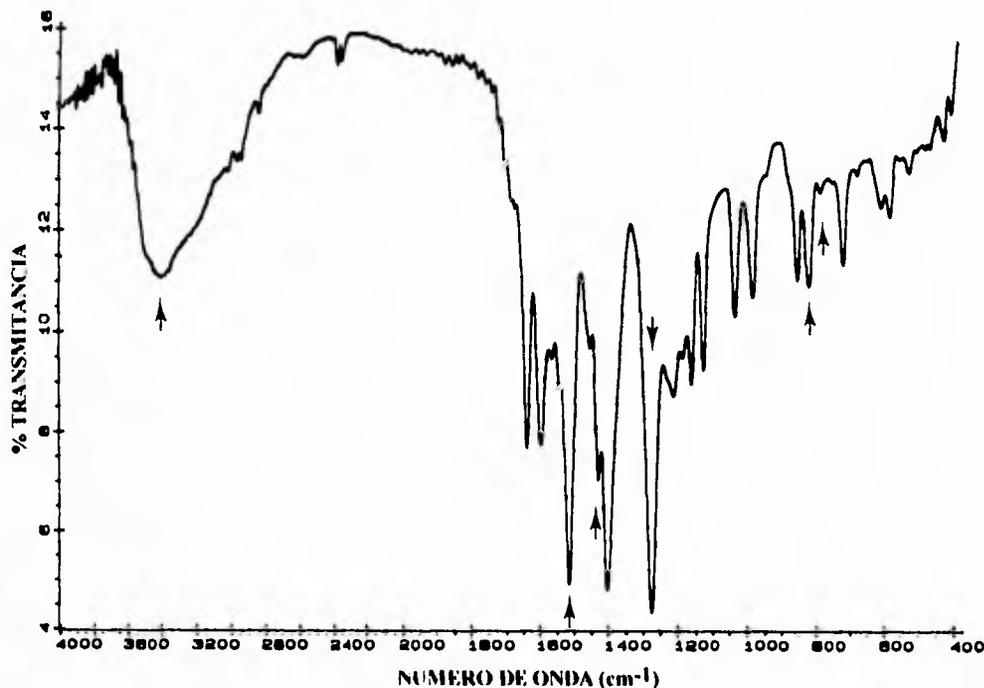


Fig. VI-2 ESPECTRO I.R. DE  $[\text{Cu}(\text{4H3MC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  EN PASTILLA DE KBr.

Tabla VI-2. BANDAS IMPORTANTES DEL ESPECTRO DE I.R. DEL COMPUESTO.

GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA (cm <sup>-1</sup> )	ASIGNACION	INTENSIDAD <sup>a</sup>
Fenol y Acido	1211.2	Vibración debida al estrechamiento C-O	<i>i.m.</i>
Agua	3385.3	Vibración de estrechamiento O-H en la molécula de agua.	<i>i.m., a</i>
Eter (gpo. metoxilo)	2850	Alargamiento simétrico del grupo metilo -CH <sub>3</sub>	<i>i.b.</i>
	3000	Bandas que no tienen posición característica, (triplete).	<i>i.b.</i>
	2975		
	2925		
	1450.2	Deformación CH, δCH.	<i>i.m.</i>
	1185.4	"Rocking" del grupo metilo y del anillo aromático(?).	<i>i.m.</i>
	1124.7		
	1275.2	Vibración debida al alargamiento antisimétrico =C-O. Vibración Ar-O.	<i>i.a.</i>
1030.9	Vibración debida al alargamiento simétrico del =C-O-C. Eter unido a anillo aromático.	<i>i.m.</i>	
Acido	*1514.1	Banda compuesta, debida al alargamiento C-C del anillo aromático y a la vibración asimétrica del ion carboxilato ν <sub>25</sub> (COO <sup>-</sup> ).	<i>i.a., a</i>
	*1427.8	Vibración simétrica del ion carboxilato. ν <sub>2</sub> (C=O).	<i>i.m., a</i>
Hidrocarburo	≈ 3000	Vibración producida por alargamiento C-H, del alqueno debida a la doble ligadura interna y al anillo aromático.	<i>i. muy b.</i>
	1637.9	Vibración debida al alargamiento C-C, del doble enlace.	<i>i.m.</i>
	1595.5	Vibración debida al alargamiento C-C, del anillo aromático.	<i>i.m.</i>
	1514.1		<i>i.a.</i>
	1450.2	Flexión C-H en el plano de los grupos -CH <sub>2</sub> y -CH <sub>3</sub> .	<i>i.m., a</i>
	817.97	Sustitución del anillo aromático en posiciones para y meta.	<i>i.m.</i>
	782.35		<i>i.b.</i>

<sup>a</sup> *i.a.* = intensidad alta, *i.m.* = intensidad media, *i.b.* = intensidad baja; *a* = banda ancha.

• La separación (Δν) entre la ν<sub>25</sub>(COO<sup>-</sup>) y ν<sub>2</sub>(COO<sup>-</sup>) es de 87.0 cm<sup>-1</sup> BIDENTAIX.

El análisis termogravimétrico de este compuesto, Fig VI-3, muestra una ligera pérdida en peso de 0.57 % en el intervalo 21.67-30.13 °C, que se atribuye a humedad de la muestra; se observa otra pérdida en peso de 4.43 % en el intervalo de temperatura de 30.13-86.67 °C que corresponde a 1.23  $\approx$  1 mol de agua de cristalización, se presenta una tercera pérdida en peso de 7.88 % en el intervalo de 86.67-189.17 °C asignada a la pérdida de 2.20  $\approx$  2 mol agua de coordinación, inmediatamente después de esta pérdida se observa la descomposición térmica de la muestra en el intervalo de temperatura de 189.17-350.00 °C.

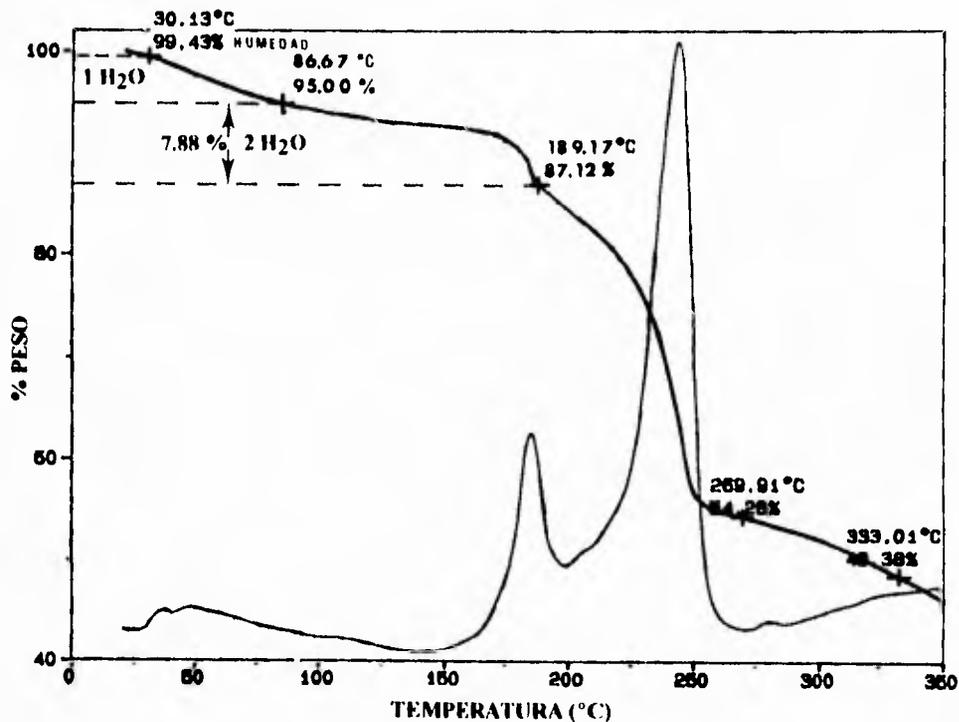


Fig. VI-3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DEL COMPUESTO  $[\text{Cu}(\text{4H3MC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

El espectro electrónico en estado sólido del compuesto, Fig. VI-4, muestra dos bandas, una centrada en 716.22 nm equivalente a  $13,962.26 \text{ cm}^{-1}$  debida a transición *d-d*, es importante mencionar también que no es distorsionada, este hecho puede relacionarse con la simetría en el ambiente que rodea al átomo de cobre en una geometría octaédrica, y la segunda centrada en 425.67 nm equivalente a  $23,492.0635 \text{ cm}^{-1}$  que se asigna a transferencia de carga; en el ligante se presenta en 387.0 nm ( $25,839.79 \text{ cm}^{-1}$ ), la diferencia entre ambas es de 38.67 unidades.

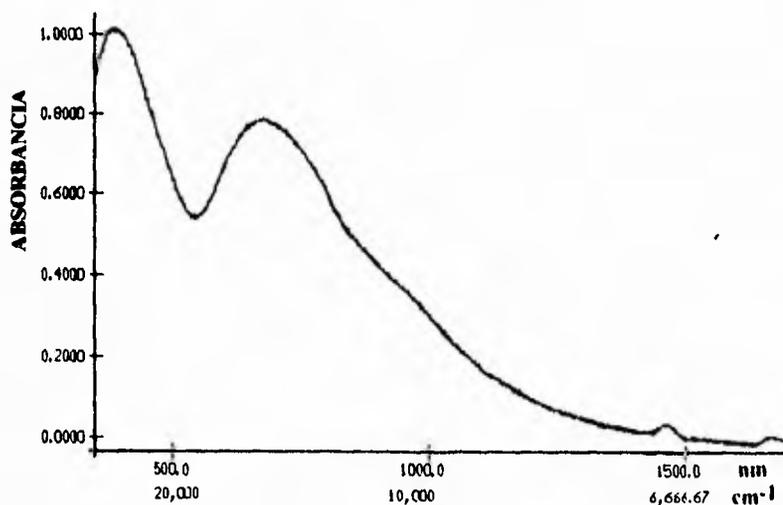


Fig. VI-4 ESPECTRO ELECTRONICO EN ESTADO SOLIDO DEL COMPUESTO  
 $[\text{Cu}(\text{4H3MC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ .

La estructura propuesta para el compuesto monomérico, se presenta en la Fig. VI-5, en donde la coordinación al átomo metálico se establece mediante el grupo ácido (sustituyente en C1), en este caso se mantiene fuera de la coordinación hacia el ion metálico el grupo metoxilo en C3 y el grupo hidroxilo en C4 del anillo aromático. En el espectro de infrarrojo discutido anteriormente, no se observa la banda generada por

grupos hidroxilo libres, tal vez esto se debe en parte a que la banda en  $3385.3 \text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de estiramiento O-H en las moléculas de agua presentes, es muy ancha e intensa no permitiendo detectar la presencia de otras bandas; además puede pensarse que existan asociaciones intermoleculares.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se propone que el compuesto  $[\text{Cu}(\text{4H3MC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ , en estado sólido presenta una geometría octaédrica para el ion de cobre(II), las moléculas de agua completan la esfera de coordinación.

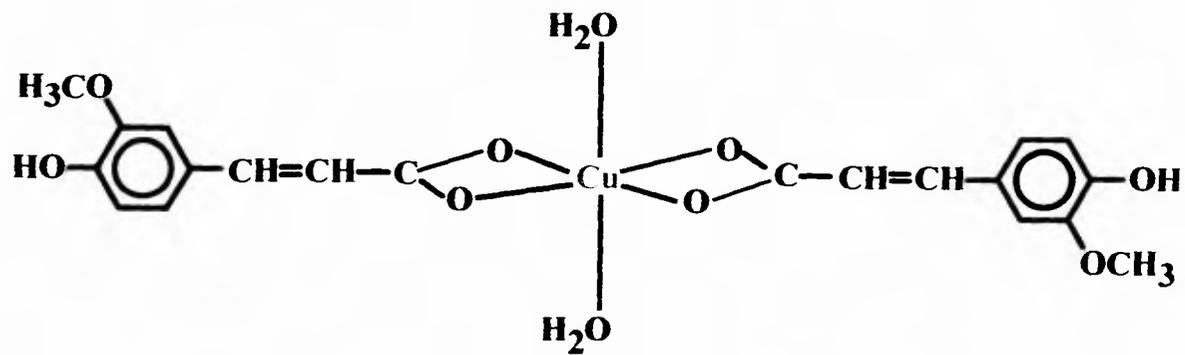


Fig. VI-5 ESTRUCTURA DEL COMPUESTO MONOMERICO  $[Cu(4H_3MC)_2(H_2O)_2]H_2O$ .

## VI.2.2 $[\text{Cu}_3(4\text{H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_8]\text{H}_2\text{O}$

Si en la reacción de síntesis se trabaja con una proporción ligante:metal 1:1 o 2:1 ("ligero" exceso de ligante) y el tiempo de reacción es de 5 minutos manteniendo agitación constante, se propicia la formación de un compuesto trimérico, cuya fórmula propuesta es  $[\text{Cu}_3(4\text{H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_8]\text{H}_2\text{O}$ ; con análisis elemental (Exp./Calc.) %C 35.75 / 33.71, %H 3.76 / 4.71 y peso molecular calculado de 855.20 g/mol.

El espectro de infrarrojo en la región de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  del compuesto  $[\text{Cu}_3(4\text{H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_8]\text{H}_2\text{O}$  se muestra en la Fig. VI-6, y en la Tabla VI-3 se reportan bandas más importantes.

Discutiendo el espectro de infrarrojo de este compuesto, observamos que la banda asignada a la vibración de alargamiento O-H del fenol con puentes de hidrógeno (3438.4  $\text{cm}^{-1}$ , intensidad alta y aguda) que se observa en el ligante desaparece, en el espectro del compuesto hay una banda en la misma región (3362.7  $\text{cm}^{-1}$ ) pero es muy ancha, y es asignada a la vibración de estrechamiento O-H en las moléculas de agua, sin embargo, la banda correspondiente a la vibración de estrechamiento C-O (1215.4  $\text{cm}^{-1}$ ) se mantiene a pesar de un ligero corrimiento a mayor energía. En el espectro pueden apreciarse las bandas características del grupo metoxilo (sustituyente en C3) presente en la molécula del ligante, y aunque se dan ligeras modificaciones, esto nos indica que se encuentra libre, es decir, no interviene en la coordinación por parte del ligante al metal. De las bandas generadas por la vibración del grupo ácido, se observa que el grupo de bandas pequeñas 3000-2500  $\text{cm}^{-1}$  (debidas al alargamiento del grupo O-H) desaparece, hay desprotonación del grupo ácido y del fenol. La vibración debida al alargamiento del grupo C=O en forma asociada (1692.5  $\text{cm}^{-1}$ ) desaparece dando origen a dos bandas correspondientes a las vibraciones asimétrica (1509.9  $\text{cm}^{-1}$ ) y simétrica (1425.0  $\text{cm}^{-1}$ ) del ion carboxilato, estas

bandas son compuestas y puede deberse a la presencia de iones acetato, el  $\Delta\nu = 84.9 \text{ cm}^{-1}$  permite proponer que tanto el ion carboxilato como las moléculas de acetato se encuentra coordinados de manera bidentada al metal<sup>[28]</sup>.

La formación del compuesto de coordinación no afecta de manera significativa la estructura del anillo aromático podemos decir que se mantiene; las bandas debidas a la sustitución del anillo aromático en las posiciones meta y para se modifican ligeramente refiriéndonos a las intensidades relativas con respecto a las del ligante.

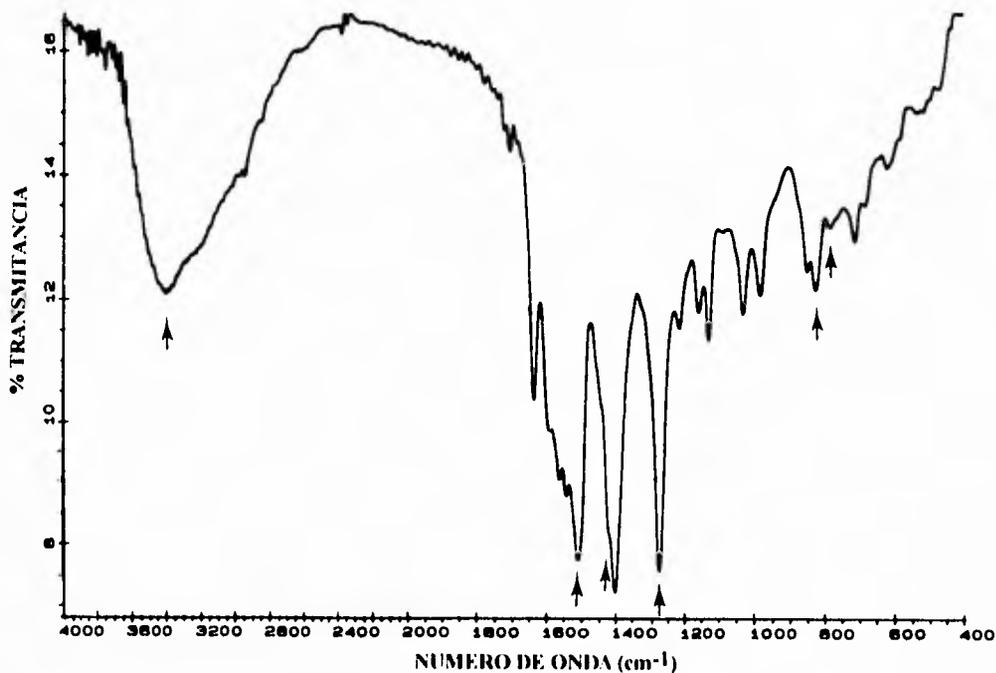


Fig. VI-6 ESPECTRO I.R. DE  $[\text{Cu}_3(4\text{H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_8]\text{H}_2\text{O}$  EN PASTILLA DE KBr.

Tabla VI-3. BANDAS PRINCIPALES DEL ESPECTRO DE INFRARROJO DEL COMPUESTO  
 $(Cu_3(4H_3MC)_2(CH_3COO)_2(H_2O)_8)H_2O$ .

GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA (cm <sup>-1</sup> )	ASIGNACION	INTENSIDAD <sup>a</sup>
Fenol y Acido	1215.4	Vibracion debida al estrechamiento C-O.	<i>i.b.</i>
Agua	3362.7	Vibracion de estrechamiento O-H en la molecula de agua.	<i>i.m., a</i>
Eter (gpo. metoxilo)	2850	Alargamiento simétrico del grupo metilo -CH <sub>3</sub>	<i>i. muy b.</i>
	3000	Bandas presentes, no tienen posición característica, aparecen como triplete.	<i>i. muy b.</i>
	2975		
	2925		
	1449.6	Deformacion CH, δCH	<i>i.m.</i>
	1157.4	"Rocking" del grupo metilo y del anillo aromático (?)	<i>i.m.</i>
	1127.0		
	1273.5	Vibración debida al alargamiento antisimétrico =C-O. Vibración Ar-O	<i>i.a.</i>
1029.5	Vibración debida al alargamiento simétrico del grupo =C-O-C Eter unido al anillo aromático	<i>i.m.</i>	
Acido	*1509.9	Banda compuesta, debida al alargamiento C-C del anillo aromático y a la vibración asimétrica del ion carboxilato $\nu_{as}(COO^-)$	<i>i.a., a</i>
	*1425.0	Vibración simétrica del ion carboxilato $\nu_s(C=O)$	<i>i.a., a</i>
Hidrocarburo	~3000	Vibración producida por alargamiento C-H, del alqueno debida a la doble ligadura interna y al anillo aromático	<i>i. muy b.</i>
	1636.3	Vibración debida al alargamiento C-C, del doble enlace.	<i>i.m.</i>
	1591.8	Vibración debida al alargamiento C-C, del anillo aromático.	<i>i.m.</i>
	1509.9		
	1449.6	Flexión C-H, en el plano, de los grupos -CH <sub>2</sub> y -CH <sub>3</sub>	<i>i.m., a</i>
	825.41	Sustitucion del anillo aromático en posiciones para y meta	<i>i.m.</i>
	787.50		

a *i.a.* = intensidad alta, *i.m.* = intensidad media, *i.b.* = intensidad baja; a = banda ancha.

\* La separación entre la  $\nu_{as}(COO^-)$  y  $\nu_s(COO^-)$  es de 84.9 cm<sup>-1</sup> BIDENTADO.

En el análisis termogravimétrico del compuesto se observa una pérdida de 1.8 % en peso en intervalo de temperatura de 26.67-43.3°C que se atribuye a humedad en la muestra, hay otra pérdida en peso de 3.20 % en un intervalo de 43.3-79.2°C que podría

deberse a la salida de  $1.52 \approx 1$  mol de agua de cristalización, se registra otra pérdida de 17.20 % en un rango de temperatura que va de 79.2 a 226.67°C y que se propone corresponde a la pérdida de  $8.16 \approx 8$  mol agua de coordinación; finalmente, a partir de 226.67 a 350.00°C hay descomposición de la muestra.

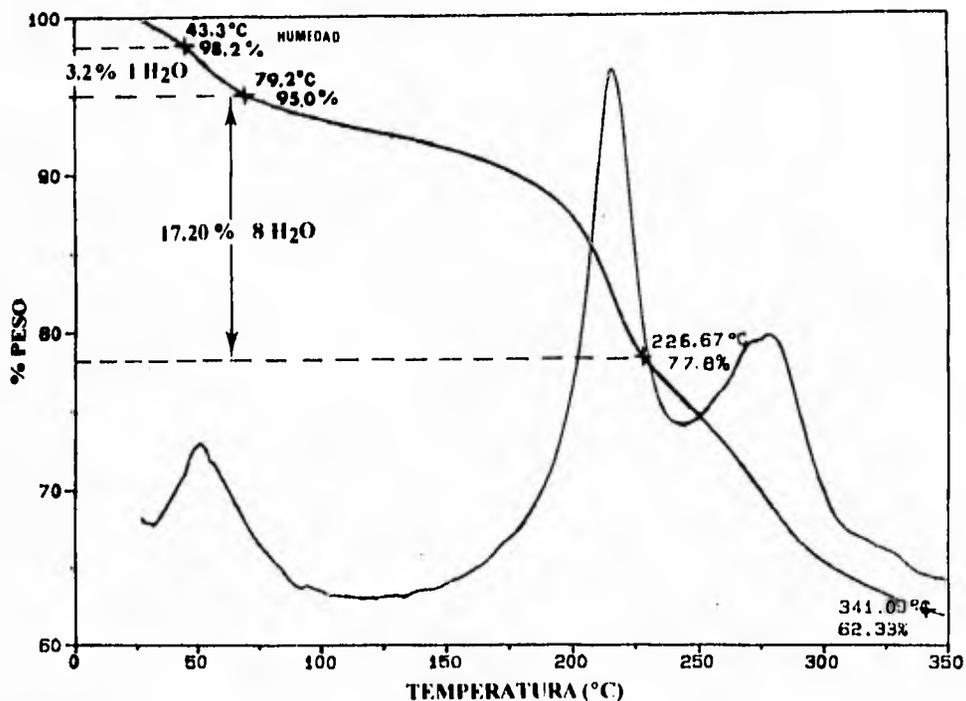


Fig. VI-7 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DE  $[\text{Cu}_3(4\text{H}_3\text{MC})_2(\text{H}_2\text{O})_8]\text{H}_2\text{O}$ .

El espectro electrónico del compuesto Fig. VI-8; muestra una banda centrada en 803.0 nm equivalente a  $12,453.30 \text{ cm}^{-1}$  atribuida a transición *d-d*, y otra centrada en 385.14 nm equivalente a  $25,964.91 \text{ cm}^{-1}$  que se asigna a transferencia de carga. Tal vez la banda debida a transición *d-d* está distorsionada debido a la poca simetría del ambiente

que rodea a dos de los átomos de cobre propuestos en la fórmula. La banda de transferencia de carga en el metal está en 387.0 nm ( $25,839.79 \text{ cm}^{-1}$ ), se recorrió a mayor energía en el compuesto, la diferencia entre ambas longitudes de onda es de 1.86 nm.

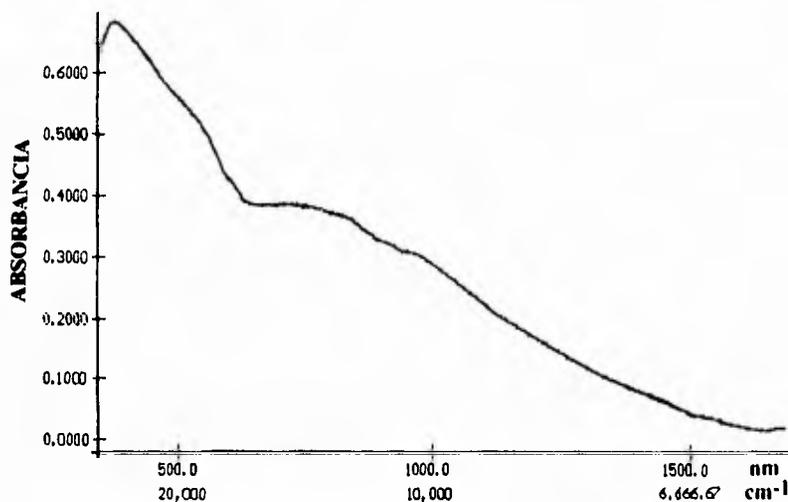


Fig. VI-8 ESPECTRO ELECTRONICO (REFLECTANCIA DIFUSA) DEL COMPUESTO  $[\text{Cu}_3(4\text{H}3\text{MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_8]\text{H}_2\text{O}$ .

La estructura propuesta para el trimero, se presenta en la Fig. VI-9 en la que los dos ligandos se coordinan a tres átomos metálicos a través de los grupos ácidos en C1 (ácido 2-propenoico) y los grupos hidroxilo en posición *para* con respecto al sustituyente en C1, los grupos metoxilo en C3 no intervienen en la coordinación; es importante mencionar que las moléculas de acetato se encuentran coordinadas a los átomos de cobre en el compuesto, la geometría de cada uno de los átomos de cobre, es octaédrica y las moléculas de agua como en los casos anteriores se encuentran completando la esfera de coordinación.

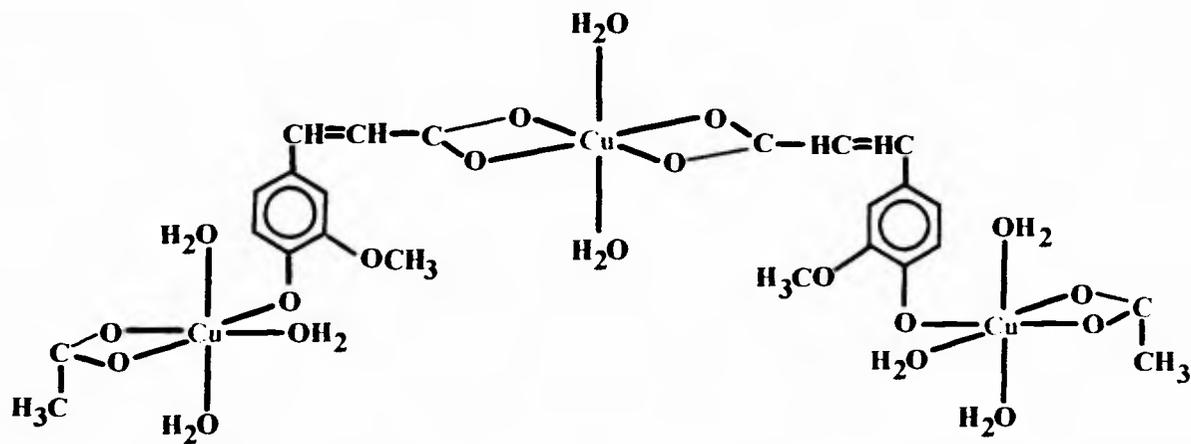


Fig. VI-9 ESTRUCTURA PROPUESTA PARA EL COMPUESTO  $[Cu_3(4H_3MC)_2(CH_3COO)_2H_2O]_8H_2O$ .

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

La estructura propuesta para los compuestos que se tratan a continuación es similar; esto permitirá hacer solamente una discusión de los espectros de infrarrojo, mencionando cuando sea necesario las diferencias importantes entre éstos; hasta el momento se han discutido compuestos de cobre sin embargo, fue posible aislar un compuesto partiendo de acetato de níquel

### VI.2.3 $[\text{Cu}_4(4\text{H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n(\text{H}_2\text{O})_n$

Empleando las relaciones estequiométricas (L:M) 1:2 y 1:4 esto es, trabajando con un exceso de metal, y un tiempo de reacción largo de 20 horas a rellujo y aproximadamente 1 hora en agitación constante, se obtiene un compuesto polimérico constituido por unidades tetrámero, en este caso de cobre, para las que se propone la fórmula mínima:  $[\text{Cu}_4(4\text{H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]\text{H}_2\text{O}$ , cuyo peso molecular calculado es de 954.78 g/mol, el análisis elemental (Exp./Calc.) es para carbono 31.99 / 30.19 y para hidrógeno 3.39 / 4.64.

Se puede apreciar en el espectro del compuesto (Fig. VI-10) una banda ancha ( $3399.8\text{ cm}^{-1}$ ) debida a la vibración de estrechamiento O-H en las moléculas de agua, desaparece la banda de vibración O-H del fenol, y se observa la banda generada por la vibración C-O ( $1217.4\text{ cm}^{-1}$ ) tanto del fenol como del ácido; las bandas debidas a la vibración del sustituyente metoxilo se localizan en el espectro y se reportan en la Tabla VI-4, no se observan modificaciones significativas del número de onda de las bandas del compuesto con respecto al ligante, por lo que se propone que no interviene en la

coordinación, se identifican también en el espectro las bandas de vibración asimétrica ( $1561.0\text{ cm}^{-1}$ ) y simétrica ( $1423.5\text{ cm}^{-1}$ ) del ion carboxilato del ligante y de los acetatos en la misma región, estas bandas son anchas por ser bandas compuestas, el  $\Delta\nu = 137.5\text{ cm}^{-1}$  es el esperado para un carboxilato puente[28].

La región donde aparecen las bandas debidas a la sustitución del anillo está ligeramente modificada, al mantenerse muchas de las bandas observadas en el ligante, podemos pensar que la estructura del anillo aromático no se ve afectada por la coordinación al ion metálico.

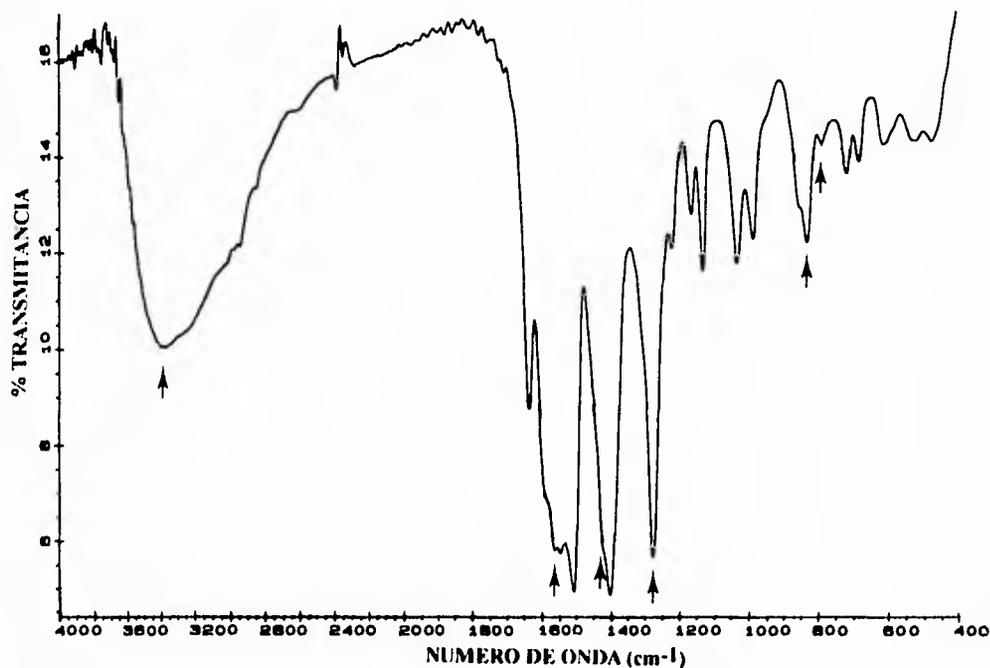


Fig. VI-10 ESPECTRO I.R. DE  $[\text{Cu}_4(4\text{H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n(\text{H}_2\text{O})_n$  EN PASTILLA DE KBr.

Tabla VI-4. BANDAS ASIGNADAS EN EL ESPECTRO DE INFRARROJO DEL COMPUESTO  
 $[\text{Cu}_4(\text{4H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n(\text{H}_2\text{O})_m$

GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA ( $\text{cm}^{-1}$ )	ASIGNACION	INTENSIDAD <sup>a</sup>
Fenol y Acido	1217.4	Vibración debida al estrechamiento C-O.	<i>i.m.</i>
Agua	3399.8	Vibración de estrechamiento O-H en la molécula de agua.	<i>i.m., a</i>
Eter (gpo. metoxilo)	2850	Alargamiento simétrico del gpo. metilo -CH <sub>3</sub> .	<i>i.b.</i>
	3000.0	Bandas presentes, no tienen posición característica, aparecen como triplete.	<i>i muy b.</i>
	2978.4		
	2942.5		
	1459.2	Deformación CH, δCH.	<i>i muy b.</i>
	1158.8	"Rocking" del grupo metilo y del anillo aromático (?).	<i>i.m.</i>
	1126.3		
	1273.0	Vibración debida al alargamiento antisimétrico =C-O. Vibración Ar-O.	<i>i.a.</i>
	1027.7	Vibración debida al alargamiento simétrico del =C-O-C. Eter unido a anillo aromático.	<i>i.m.</i>
Acido	*1561.0	Banda compuesta, debida a la vibración asimétrica del ion carboxilato. $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ .	<i>i.a., a</i>
	*1423.5	Vibración simétrica del ion carboxilato. $\nu_s(\text{C=O})$ .	<i>i.a., a</i>
Hidrocarburo	≈ 2978.4	Vibración producida por alargamiento C-H, del alqueno debida a la doble ligadura interna y al anillo aromático.	<i>i muy b.</i>
	1634.9	Vibración debida al alargamiento C-C, del doble enlace.	<i>i.m.</i>
	1588.9	Vibración debida al alargamiento C-C, del anillo aromático.	<i>i.m.</i>
	1505.0		<i>i.a.</i>
	826.24	Sustitución del anillo aromático en posiciones para y meta.	<i>i.m.</i>
	788.90		<i>i.b.</i>

<sup>a</sup> *i.a.* = intensidad alta, *i.m.* = intensidad media, *i.b.* = intensidad baja; *a* = banda ancha.

\* La separación ( $\Delta\nu$ ) entre la  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  y  $\nu_s(\text{COO}^-)$  es de  $137.5 \text{ cm}^{-1}$  PUENTE.

El termograma en la Fig. VI-11, muestra una pérdida en peso de 2.44 % en el intervalo de temperatura de 23.33-60.80°C que corresponde a la liberación de  $1.29 \approx 1$  mol de agua de humedad, considerada así por la temperatura tan baja a la que se produce esta pérdida en peso, se observa otra pérdida en peso de 2.77 % en el intervalo de 60.80-100.00°C que se atribuye a  $1.44 \approx 1$  mol de agua de cristalización, la siguiente pérdida en peso de 19.79 % dentro de las temperaturas 100.00-224.57°C se atribuye a  $10.40 \approx 10$  mol agua de coordinación, se da la consiguiente descomposición del compuesto a partir de 224.57°C.

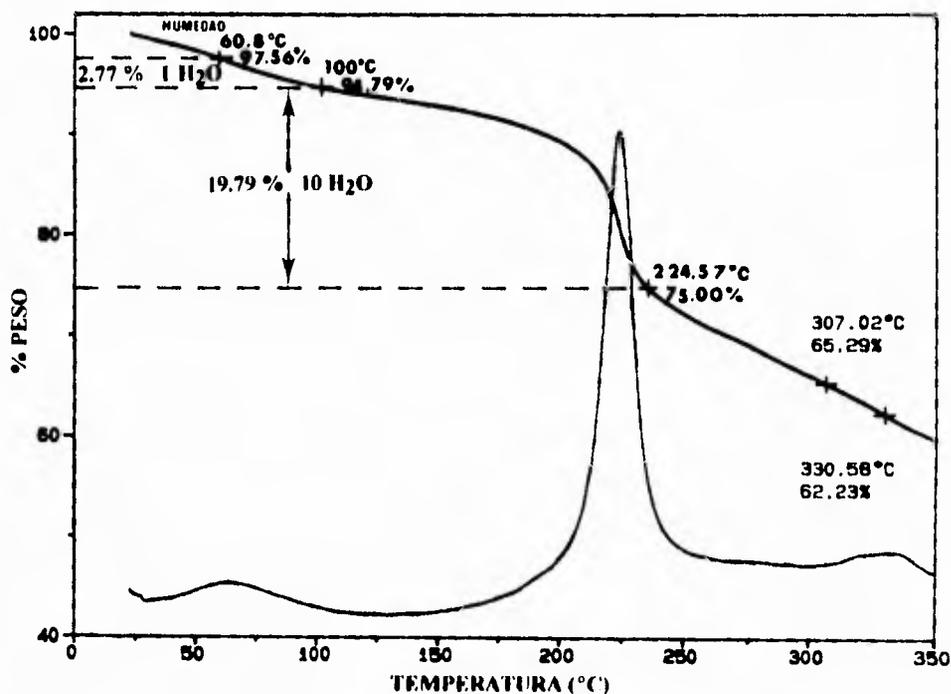


Fig. VI-11 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DE  $[\text{Cu}_4(4\text{H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n(\text{H}_2\text{O})_m$ .

El espectro electrónico en la Fig. VI-12; muestra una banda centrada en 790.54 nm ( $12,649.57 \text{ cm}^{-1}$ ) atribuida a transición *d-d* y otra centrada en 418.92 nm ( $23,870.97 \text{ cm}^{-1}$ ) que se asigna a transferencia de carga, esta banda como se ha mencionado anteriormente en el ligante se encuentra en 387.0 nm ( $25,839.79 \text{ cm}^{-1}$ ), la banda de transferencia en el compuesto se corre a menor energía (31.92 nm). La banda centrada en 790.54 nm no es simétrica, probablemente se deba a que el ambiente que rodea a cada átomo de cobre es diferente.

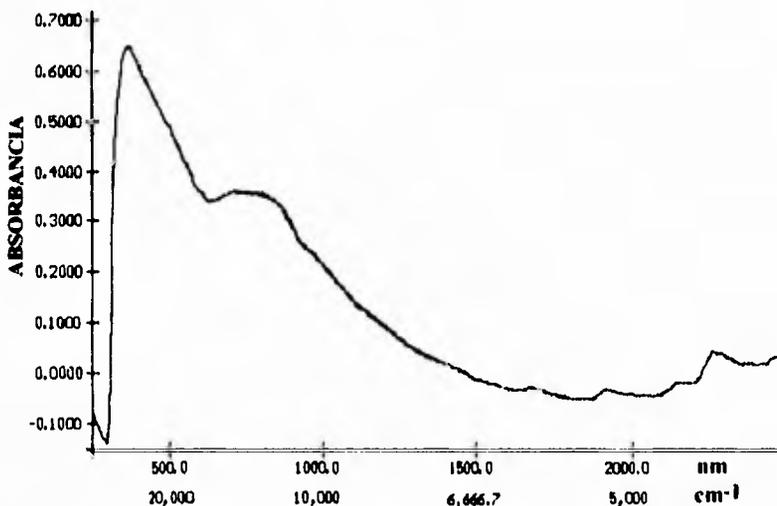


Fig. VI-12 ESPECTRO ELECTRONICO EN ESTADO SOLIDO DE  
 $(\text{Cu}_4(4\text{H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_{10})_n(\text{H}_2\text{O})_n$ .

Se presenta la estructura propuesta para este polímero en la Fig. VI-13, el ligante se coordina a los iones metálicos a través de los grupos ácido en C1 e hidroxilo en C4, nuevamente el grupo metoxilo en C3 se mantiene libre; en las unidades tetrámero que conforman el polímero, dos átomos de cobre se encuentran coordinados a los grupos ácidos de dos ligantes y a dos moléculas de acetato los cuales se encuentran formando

puentes; los otros dos átomos de cobre se coordinan a los grupos hidroxilo ocupando por cada átomo una posición, las otras cuatro ocupadas por moléculas de agua, y la sexta posición permite el crecimiento del polímero.

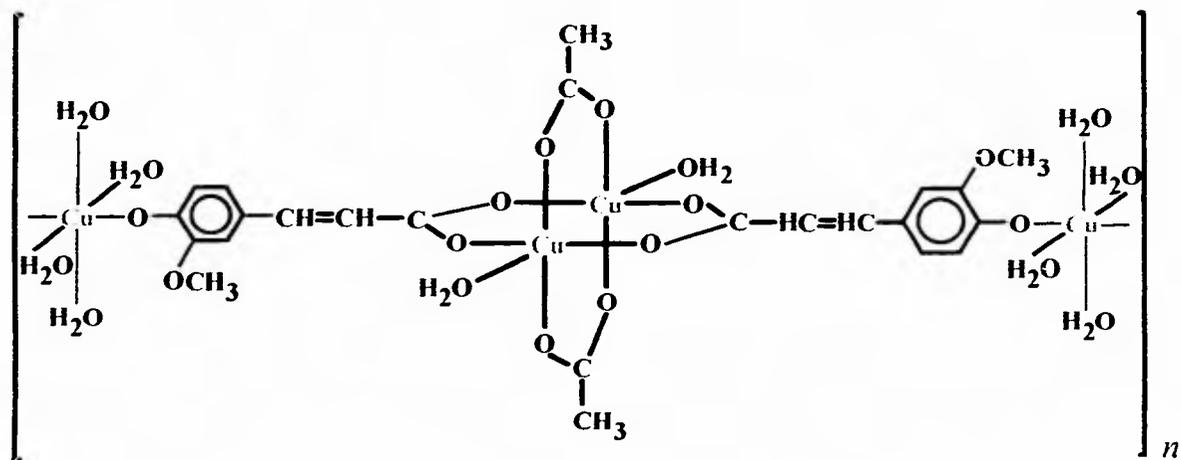


Fig. VI-13 ESTRUCTURA PROPUESTA PARA EL POLIMERO CON FORMULA MINIMA  $[Cu_4(4H_3MC)_2(CH_3COO)_2(H_2O)_{10}]_n(H_2O)_n$ .

#### VI.2.4 $[\text{Ni}_4(4\text{H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n(\text{H}_2\text{O})_n$

Este compuesto fue aislado trabajando la reacción de síntesis en proporción 1:2, esto es, hay un exceso de metal, el tiempo de reacción al igual que en el caso anterior es de 20 horas a reflujo y aproximadamente 1 hora en agitación constante, la fórmula mínima propuesta para las unidades que conforman el polímero es la siguiente  $[\text{Ni}_4(4\text{H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]\text{H}_2\text{O}$ , el análisis elemental (Exp./Calc.) es de 30.76 / 30.78 para carbono y 4.28 / 4.70 para hidrógeno, y el peso molecular calculado es de 935.36 g/mol. El espectro de infrarrojo del compuesto de níquel, es muy parecido al del compuesto polimérico de cobre discutido anteriormente.

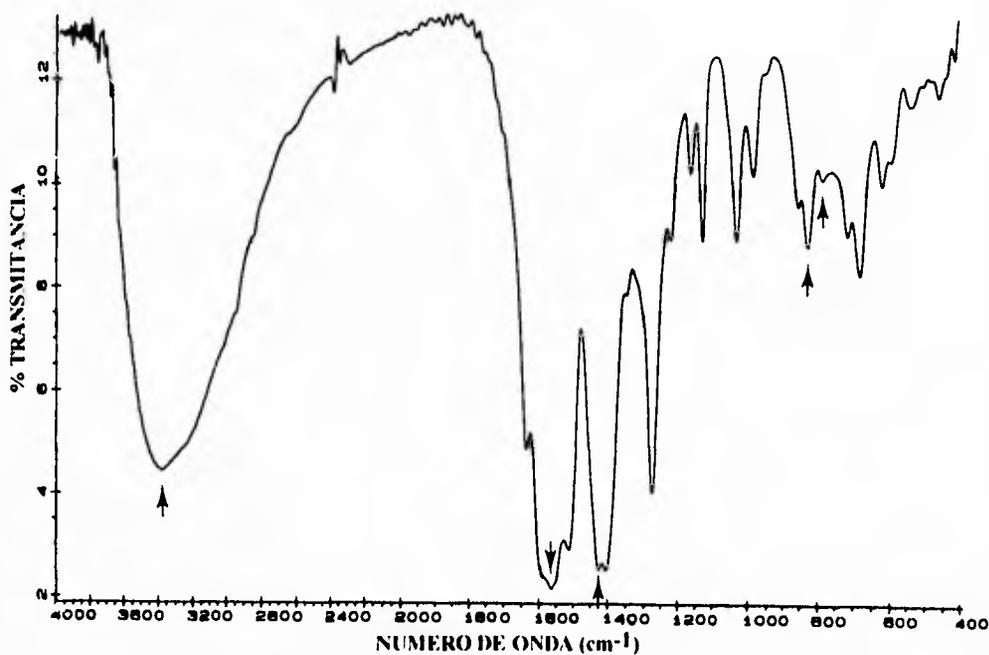


Fig. VI-14 ESPECTRO I.R. DE  $[\text{Ni}_4(4\text{H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n(\text{H}_2\text{O})_n$  EN PASTILLA DE KBr.

Tabla VI-3. BANDAS ASIGNADAS EN EL ESPECTRO DE I.R. DEL COMPUESTO  
 $[\text{Ni}_4(\text{H}_3\text{MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$

GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA ( $\text{cm}^{-1}$ )	ASIGNACION	INTENSIDAD <sup>a</sup>
Fenol y Acido	1217.0	Vibración debida al estrechamiento C-O	<i>i.m.</i>
Agua	3378.2	Vibración de estrechamiento O-H en la molécula de agua	<i>i.a., n</i>
Eter (gpo. metoxilo)	2850	Alargamiento simétrico del grupo metilo -CH <sub>3</sub> .	<i>i.muy.b.</i> (b)
	≈ 3000	Bandas presentes, no tienen posición característica, aparecen como triplete.	<i>i.muy.b.</i> (b)
	≈ 2950		(b)
	≈ 2915		(b)
	≈ 1450.0	Deformación CH, δCH.	<i>i.muy.b.</i> (c)
	1348.4	Deformación CH, δCH.	<i>i.m.</i>
	1151.7	"Rocking" del grupo metilo y del anillo aromático (?)	<i>i.b.</i>
	1125.6		<i>i.m.</i>
	1273.3	Vibración debida al alargamiento antisimétrico =C-O. Vibración Ar-O.	<i>i.a.</i>
	1027.5	Vibración debida al alargamiento simétrico =C-O-C. Eter unido a anillo aromático.	<i>i.m.</i>
Acido	*1563.0	Banda compuesta, debida a la vibración asimétrica del ion carboxilato $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ .	<i>i.a., n</i>
	*1423.5	Vibración simétrica del ion carboxilato $\nu_s(\text{C=O})$ .	<i>i.a., n</i>
Hidrocarburo	≈ 3000	Vibración producida por alargamiento C-H, del alqueno debida a la doble ligadura interna y al anillo aromático.	<i>i.muy.b.</i> (b)
	1636.1	Vibración debida al alargamiento C-C, del doble enlace.	<i>i.m.</i>
	1587.5	Vibración debida al alargamiento C-C, del anillo aromático.	<i>i.a.</i>
	1510.0		<i>i.a.</i>
	825.26	Sustitución del anillo aromático en posiciones para y meta.	<i>i.m.</i>
	782.48		<i>i.b.</i>

*a* *i.a.* = intensidad alta, *i.m.* = intensidad media, *i.b.* = intensidad baja; *n* = banda ancha.

\* La separación ( $\Delta\nu$ ) entre la  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  y  $\nu_s(\text{COO}^-)$  es de  $139.5 \text{ cm}^{-1}$  PUENTE.

(b) *a* como bandas de muy baja intensidad, no se observan claramente porque la banda asignada a flexión de H-O-H de las moléculas de agua es muy ancha e intensa.

(c) *esta banda tal vez está envuelta por la banda en 1423  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la vibración simétrica del ion carboxilato que es ancha.*

Se sugiere la intervención de los grupos ácido e hidroxilo en la coordinación a los átomos de níquel debido a que se observan cambios en los números de onda o la completa desaparición de las bandas en el espectro del compuesto, las bandas del grupo metoxilo sufren modificaciones mínimas y puede proponerse que esté libre. Para este compuesto de níquel, las vibraciones asimétrica ( $1563.0 \text{ cm}^{-1}$ ) y simétrica ( $1423.5 \text{ cm}^{-1}$ ) debidas a los iones acetato y al carboxilato del ligante aparecen en la misma región, son bandas compuestas y anchas, tienen un  $\Delta\nu = 139.5 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que se propone que el ion carboxilato está coordinado como puente<sup>[28]</sup>.

No se tiene el análisis termogravimétrico de este compuesto pero por los datos experimentales, se puede proponer un tipo de comportamiento parecido al compuesto anterior de cobre que es también de tipo polimérico.

La espectroscopia electrónica en estado sólido del compuesto de níquel(II), Fig. VI-15, muestra tres bandas bien definidas, pero una de ellas es muy ancha porque aparecen en la misma región la transferencia de carga y la transición  $\nu_3$ ; la primera centrada en  $1297.29 \text{ nm}$ . ( $7,708.33 \text{ cm}^{-1}$ ) debida a la transición  $\nu_1 \text{ } ^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow \text{}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ , la segunda banda centrada en  $675 \text{ nm}$ . ( $14,814.81 \text{ cm}^{-1}$ ) atribuida a la transición  $\nu_2 \text{ } ^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow \text{}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ , la tercera banda que aparece como un hombro, centrada en  $472.97 \text{ nm}$ . ( $21,142.86 \text{ cm}^{-1}$ ) debida a la transición  $\nu_3 \text{ } ^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow \text{}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ ; y la banda de transferencia de carga centrada en  $391.89 \text{ nm}$  ( $25,517.24 \text{ cm}^{-1}$ ), la que en el ligante aparece en  $387.0 \text{ nm}$  ( $25,839.79 \text{ cm}^{-1}$ ) que se corre a menor energía ( $4.89 \text{ nm}$ ); este espectro es característico de un ion Ni(II) con geometría octaédrica.

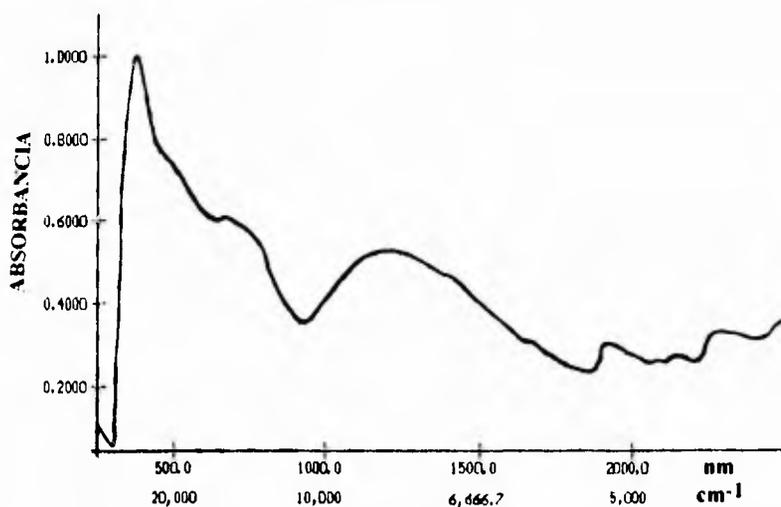


Fig. VI-15 ESPECTRO ELECTRONICO EN ESTADO SOLIDO DE  
 $[Ni_4(4H_3MC)_2(CH_3COO)_2(H_2O)_{10}]_n(H_2O)_n$

La estructura propuesta para el polímero, se presenta en la Fig. VI-16. Dentro de la estructura polimérica propuesta para este compuesto, se considera la presencia de unidades diméricas con puentes de acetato y del grupo ácido 2 propenoico, el sustituyente en posición meta: grupo metoxilo no interviene en la coordinación del ligante al ion metálico; a través del grupo hidroxilo en la posición para se coordina otro átomo metálico que tiene ocupadas cuatro posiciones de coordinación por moléculas de agua y la sexta posición por otra molécula de ligante pudiendo crecer el polímero; el otro átomo de cobre tiene un ambiente similar al descrito. Del espectro electrónico se pudo observar que el ion metálico presenta una geometría octaédrica, en la que las moléculas de agua completan la esfera de coordinación de los iones metálicos.

El factor común de las reacciones de las que se aislan compuestos de tipo polimérico, es el exceso de metal empleado.

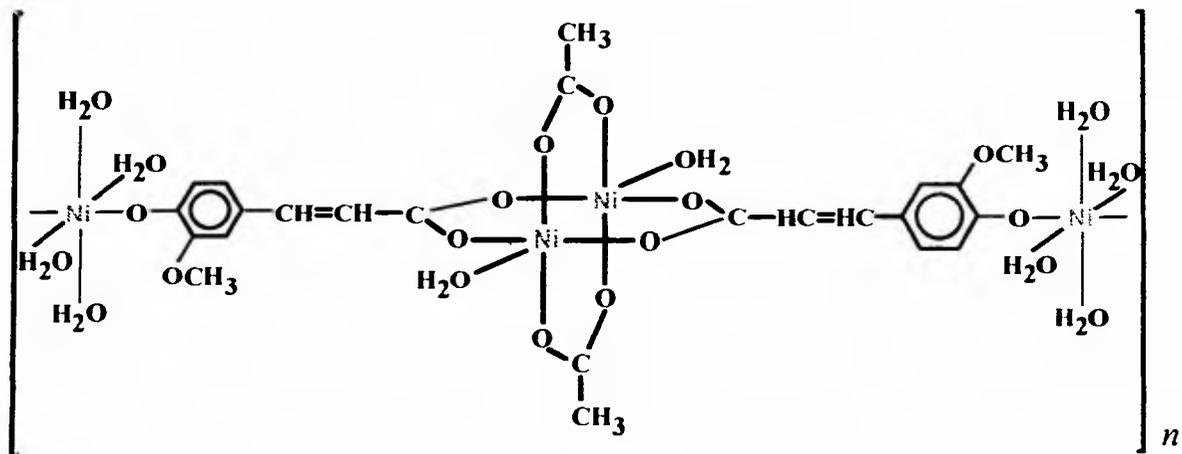


Fig. VI-16 ESTRUCTURA PROPLESTA PARA EL POLIMERO CON FORMULA MINIMA  $[Ni_4(4H3MC)_2(CH_3COO)_2(H_2O)_{10}]_n(H_2O)_n$

## ACIDO *p*-HIDROXICINAMICO

---

### VII.1 DATOS QUIMICOS Y ESPECTROSCOPICOS DEL ACIDO *p*-HIDROXICINAMICO.

El ácido *p*-hidroxicinámico, 4-hidroxicinámico, ácido *p*-cumárico o ácido 3-(4-hidroxifenil)-2-propenoico, tiene la fórmula mínima  $C_9H_8O_3$ , su peso molecular es de 164.15 g/mol, el porcentaje de carbono es de 65.85 %, el de hidrógeno es de 4.91 % y el de oxígeno es 29.24 %. El ligante tiene apariencia de agujas blancas con punto de fusión de 210-213°C. Es posible hacer que cristalice en forma anhidra a partir de soluciones acuosas concentradas calientes, pero como monohidrato de soluciones acuosas diluidas con enfriamiento lento. El ácido *p*-hidroxicinámico es ligeramente soluble en agua fría, soluble en agua caliente y prácticamente insoluble en benceno y ligroina. El espectro electrónico de absorción en el ultravioleta-visible (95% etanol) tiene máximos en 223 nm y 286 nm y  $\epsilon$  de 14,450 y 19,000 respectivamente<sup>[27]</sup>.

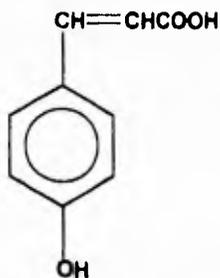


Fig. VII-1 ACIDO *p*-HIDROXICINAMICO.

La estructura de este ácido (Fig. VII-1), está constituida por un anillo aromático con dos sustituyentes, uno de ellos es el ácido 2 propenoico en el átomo C1 y un grupo hidroxilo en C4 (posición *para*, con respecto al ácido 2-propenoico en C1), los cuales pueden interaccionar con iones metálicos

En la Tabla VII-1 se reportan las bandas asignadas a los grupos funcionales más importantes de la molécula del ácido *p*-hidroxicinámico; se debe centrar la atención en las bandas características de los grupos: hidroxilo(OH) y carboxilo (COOH) por ser los posibles sitios de interacción del ligante con los iones metálicos.

A continuación se presentan una serie de datos observados en estudios preliminares respecto a las vibraciones longitudinales O-H en alcoholes y fenoles; que se consideran importantes para la correcta interpretación de los espectros tanto del ligante como de los compuestos

Cuando los fenoles se encuentran asociados, presentan una vibración longitudinal en la región de  $3,200\text{ cm}^{-1}$ . Cuando se diluyen con un disolvente no polar se pierde la asociación y aparece una banda en la región de  $3,600\text{ cm}^{-1}$ . La posición de tales bandas se ve afectada por factores tanto estéricos como electrónicos. Los sustituyentes en el anillo aromático considerados como electroattractores bajan la frecuencia de vibración y los sustituyentes voluminosos en la posición *orto* ocasionan que la asociación disminuya<sup>[34]</sup>.

La forma de la banda característica de los alcoholes y los fenoles está supeditada al medio donde se encuentren, debido a la facilidad con que se puede asociar mediante puentes de hidrógeno. Como regla general cuando los alcoholes están puros se encuentran asociados formando estructuras poliméricas, cuando están muy diluidos en soluciones no polares se encuentran no asociados, pero en soluciones concentradas se encuentran coexistiendo la forma asociada con la no asociada. Estas consideraciones son importantes

por influir en las vibraciones longitudinales del OH y por lo tanto en la interpretación de los espectros<sup>[34]</sup>.

El espectro de infrarrojo en la región de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  es el siguiente

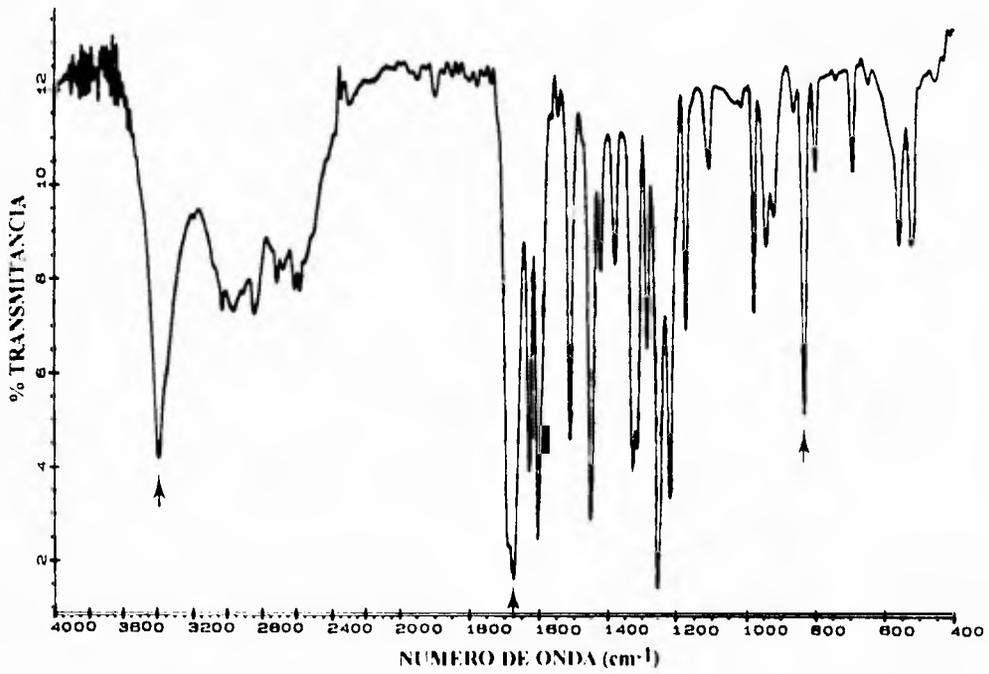


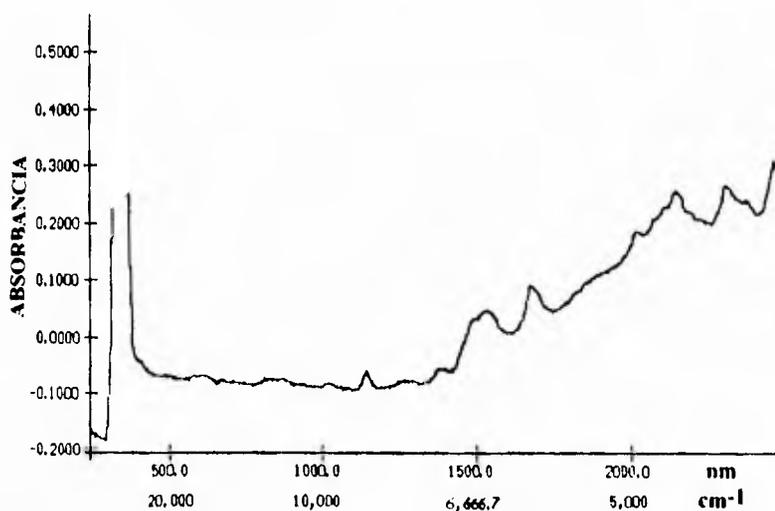
Tabla VII-1 ASIGNACIONES DE LAS BANDAS PRINCIPALES EN I.R. DEL LIGANTE.

GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA (cm <sup>-1</sup> )	ASIGNACION	INTENSIDAD <sup>a</sup>
Fenol	3389.7	Vibración debida al alargamiento del grupo O-H, con puentes de hidrógeno intermoleculares.	<i>l.a.</i> , <i>a</i>
	1217.7	Vibración debida a estrechamiento C-O.	<i>l.a.</i>
Acido	3000-2500	Grupo de bandas pequeñas debidas a alargamiento del grupo -OH.	<i>l.b.</i>
	1689.4	Vibración debida al alargamiento del grupo C=O en forma asociada, es decir, como dímero.	<i>l.a.</i>
	*1423.7 1249.9	Ambas debidas al acoplamiento entre la flexión y el estrechamiento de C=O del dímero del grupo -OH en el plano.	<i>l.m.</i> <i>l.a.</i>
	938.8	Flexión del grupo -OH fuera del plano, en un dímero.	<i>l.m.</i>
	3029.0	Vibración producida por alargamiento C-H, del alqueno debida a la doble ligadura interna y al anillo aromático.	<i>l.b.</i>
Hidrocarburo	2912.1	Vibración asimétrica del grupo -CH <sub>2</sub> $\nu_{as}$ .	<i>l.b.</i>
	2847.6	Vibración simétrica del grupo -CH <sub>2</sub> $\nu_s$ .	<i>l.b.</i>
	1674.5	Vibración debida al alargamiento C=C, del doble enlace.	<i>l.a.</i>
	1604.1 1513.3	Vibración debida a alargamiento C-C, del anillo aromático.	<i>l.a.</i>
	1452.2	Flexión C-H, en el plano del grupo -CH <sub>2</sub> .	<i>l.a.</i>
	978.8	Flexión C-H, fuera del plano, debida al alqueno.	<i>l.m.</i>
	833.14	Flexión C-H, fuera del plano, sustitución para.	<i>l.m.</i>

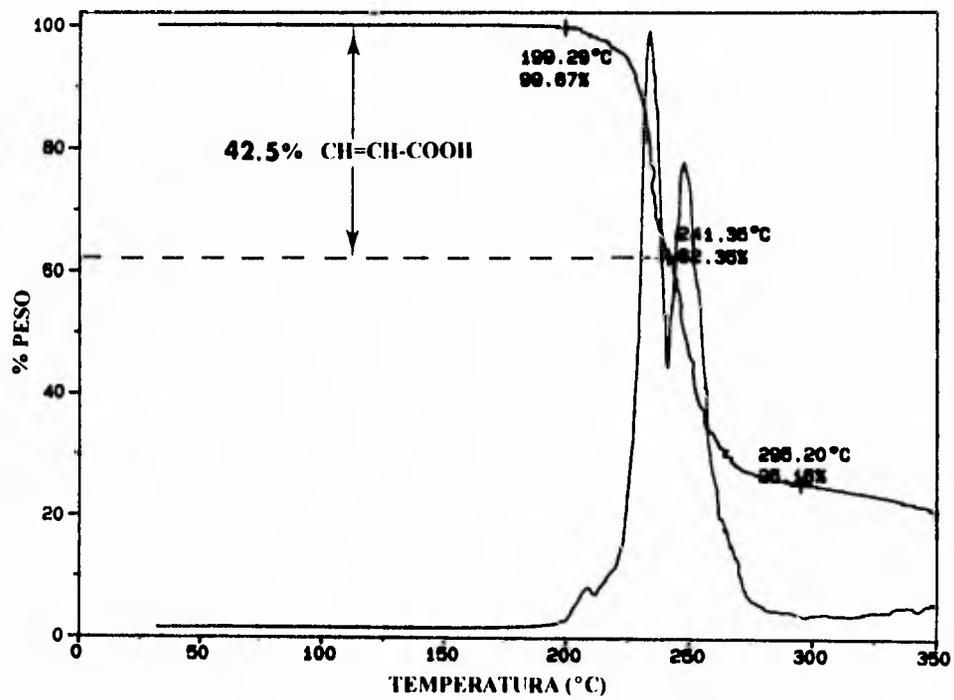
<sup>a</sup> *l.a.* = intensidad alta, *l.m.* = intensidad media, *l.b.* = intensidad baja, *a* = banda ancha.

\* Los ácidos carboxílicos se encuentran por lo general en forma de dímero.

Como parte de la caracterización del ligante se obtuvo el espectro electrónico del ácido *p*-hidroxicinámico en estado sólido (reflectancia difusa); muestra una banda centrada en 350 nm ( $28,571.43 \text{ cm}^{-1}$ ) debida a transferencia de carga  $\pi^* \leftarrow \pi$ ; no se observan bandas de absorción en la región del visible, esto es en el intervalo de 380 nm a 780 nm ( $26,315.79 \text{ cm}^{-1}$  y  $12,820.51 \text{ cm}^{-1}$ ) lo que permite observar las transiciones *d-d* en los compuestos de coordinación, el espectro se muestra a continuación:



El análisis termogravimétrico del ligante muestra que el ácido *p*-hidroxicinámico es un compuesto estable hasta una temperatura de  $199.29^\circ\text{C}$ , donde se produce una pérdida en peso que corresponde al 42.5 %, el intervalo de temperatura es de  $199.29$  a  $241.35^\circ\text{C}$  y puede atribuirse a la pérdida de la unidad ácido 2-propenoico (43.28 %) sustituyente en C1; se observa posteriormente la descomposición térmica de la muestra. En el termograma pueden apreciarse estos cambios:



## VII.2 RESULTADOS Y DISCUSION

En las reacciones se observaron dos tipos de comportamiento por parte del ligante, uno de ellos fue la formación de compuestos de coordinación cuya fórmula mínima sólo involucra dos moléculas de ligante, ésta es la tendencia general seguida "independientemente" de la relación estequiométrica así como del disolvente utilizados, pero cuando el exceso de ligante es muy grande, refiriéndonos a una proporción 4:1 empleando acetona, el compuesto obtenido involucra una mayor cantidad de moléculas de ligante, en este caso son tres.

### VII.2.1 $[\text{Cu}_2(\text{PHC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$

Este primer tipo de compuesto, se obtuvo al emplear las relaciones estequiométricas (L:M) 1:1 y 2:1 en acetona, etanol o metanol; la proporción 1:2 en acetona o etanol y 4:1 en etanol o metanol; el comportamiento es el mismo. Para el compuesto, se propone la fórmula  $[\text{Cu}_2(\text{PHC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ , cuyo peso molecular calculado es de 643.54 g/mol, el análisis elemental (Exp./Calc.) para este compuesto que ha sido mencionado anteriormente es el siguiente %C 42.42 / 41.06 y %H 3.38 / 4.38.

El comportamiento en especial del ligante en el compuesto es interesante porque pueden observarse las bandas de vibración del grupo fenólico O-H ( $3570\text{ cm}^{-1}$ ) y C-O ( $1247.1\text{ cm}^{-1}$ ) además de las debidas a la vibración de alargamiento O-H de las moléculas de agua ( $3465.1\text{ cm}^{-1}$ ), lo que no se había podido apreciar en el comportamiento de los

otros dos ligantes; la presencia de las bandas características del fénol, indican que el hidroxilo en la posición C4 del anillo aromático, se mantiene libre, no interviene en la coordinación al ion metálico. Las bandas debidas a la vibración asimétrica ( $1553.5\text{ cm}^{-1}$ ) y simétrica ( $1424.4\text{ cm}^{-1}$ ) del ion carboxilato y del acetato que aparecen en la misma región, provocan que estas bandas sean anchas, generando un  $\Delta\nu = 129.1\text{ cm}^{-1}$ , que permite proponer que tanto el ion carboxilato como los acetatos, se unen al átomo metálico formando puentes<sup>[28]</sup>.

La sustitución del anillo en posición para no se altera, y puede decirse que la estructura del anillo aromático, tampoco al formarse el compuesto de coordinación.

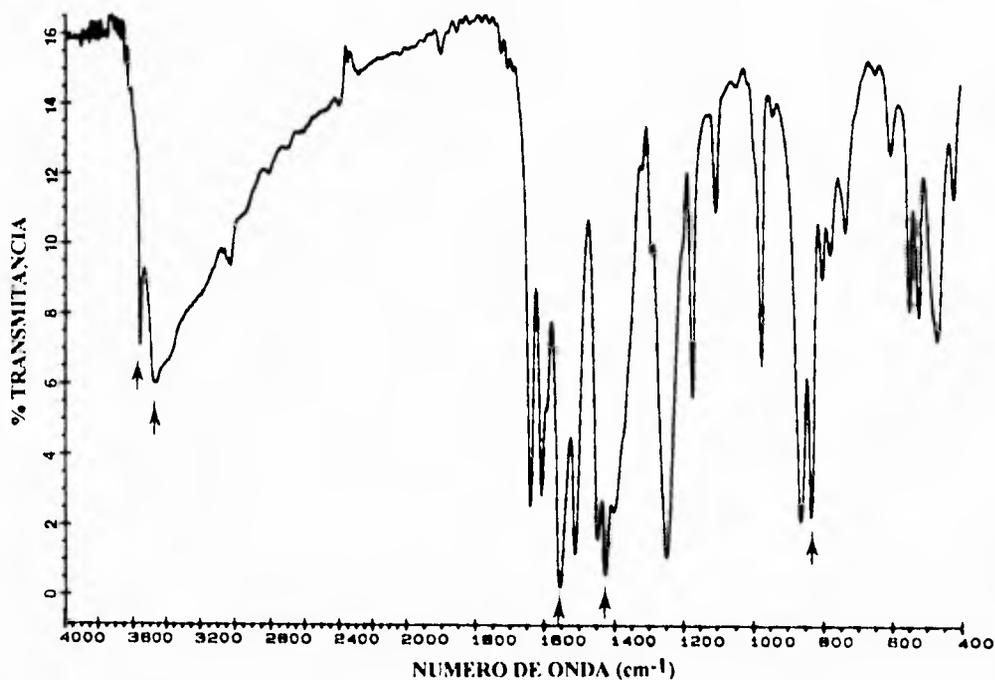


Fig. VII-2 ESPECTRO I.R. DE  $[\text{Cu}_2(\text{PhC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  EN PASTILLA DE KBr

Tabla VII-2 PRINCIPALES BANDAS DEL ESPECTRO DE I.R. DEL COMPUESTO  
 $[\text{Cu}_2(\text{PHC})_2(\text{Cl}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ .

GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA ( $\text{cm}^{-1}$ )	ASIGNACION	INTENSIDAD <sup>a</sup>
Fenol	3570.3	Vibración longitudinal de O-H libre, monomérico.	<i>i.m.</i>
	1247.1	Vibración debida al alargamiento C-O.	<i>i.a.</i> , a
Agua	3465.1	Vibración de estrechamiento O-H en la molécula de agua.	<i>i.m.</i> , a
Acido	*1553.5	Vibración asimétrica del ion carboxilato $\nu_{as}(\text{COO}^-)$	<i>i.a.</i>
	*1424.4	Vibración simétrica del ion carboxilato. $\nu_s(\text{C=O})$ .	<i>i.a.</i> , a
Hidrocarburo	3026.8	Vibración producida por alargamiento C-H, del alqueno debida a la doble ligadura interna y al anillo aromático.	<i>i.b.</i>
	1639.5	Vibración debida al alargamiento C-C, del doble enlace.	<i>i.m.</i>
	1607.9	Vibración debida al alargamiento C-C, del anillo aromático.	<i>i.m.</i>
	1511.7		<i>i.a.</i>
	1446.8	Flexión C-H, en el plano, tijera $\text{CH}_2$ .	<i>i.a.</i> , a
	974.01	Flexión C-H, fuera del plano, debida al alqueno.	<i>i.m.</i>
	832.52	Sustitución para en el anillo aromático.	<i>i.a.</i>
	732.37	Rock $(\text{CH}_2)_n$ .	<i>i.m.</i>

<sup>a</sup> *i.a.* = intensidad alta, *i.m.* = intensidad media, *i.b.* = intensidad baja, a = banda ancha.

\* La separación ( $\Delta$ ) entre la  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  y  $\nu_s(\text{COO}^-)$  es de  $129.1 \text{ cm}^{-1}$  PUENTE.

El análisis termogravimétrico (Fig. VII-3) permite observar una ligera pérdida en peso correspondiente al 1.03 % desde temperatura ambiente  $22.5^\circ\text{C}$  hasta  $125.16^\circ\text{C}$ , atribuida a humedad en la muestra, a partir de  $125.16^\circ\text{C}$  y hasta  $194.15^\circ\text{C}$  se observa una pérdida en peso de 5.19 %, lo cual equivale a  $2.11 \approx 2$  mol de agua de cristalización, la temperatura elevada a la que se observa la pérdida puede deberse a que interviene en puentes de hidrógeno; en el intervalo de temperatura de  $194.15$ - $214.34^\circ\text{C}$  se presenta otra

pérdida en peso 5.84 % atribuida a  $2.08 \approx 2$  mol agua de coordinación, las pérdidas correspondientes a las moléculas de agua de cristalización y las de coordinación son consecutivas, al continuar con el calentamiento se presenta en la muestra una pérdida en peso con descomposición.

El ATG se propone de esta manera porque en realidad existe una pérdida correspondiente a 4 moléculas de agua pero no se puede diferenciar entre las aguas de cristalización y las de coordinación.

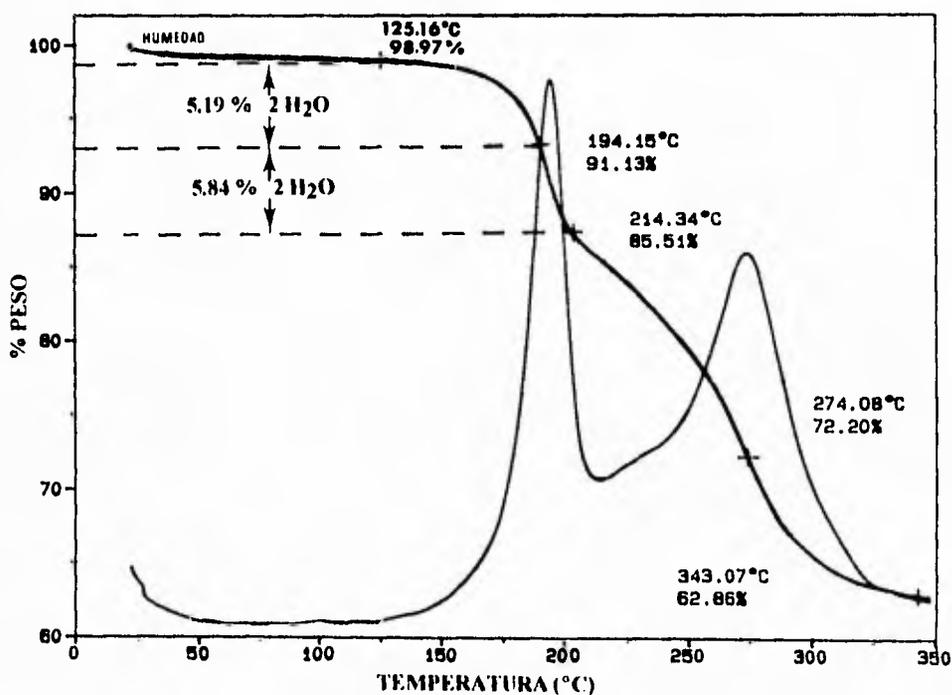


Fig. VII-3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DEL COMPUESTO  
 $[\text{Cu}_2(\text{PHC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

El espectro electrónico (Fig. VII-4) en la región de 250-2500 nm muestra dos bandas, una centrada en 704.0 nm equivalente a  $14,204.54 \text{ cm}^{-1}$  debida a transición *d-d*, y otra centrada en 344.59 nm equivalente a  $29,019.61 \text{ cm}^{-1}$  que se asigna a transferencia de carga (no hay gran diferencia con respecto a la presentada por el ligante), dadas las características de las bandas, se sugiere la presencia de una especie hexacoordinada, aún cuando se propone un dímero de cobre, en donde cada uno tiene cinco posiciones de coordinación ocupadas, existe un ambiente hexacoordinado generado porque cada átomo metálico "siente" el ambiente electrónico del otro. La banda centrada en 706 nm como puede observarse en el espectro, es muy simétrica, esto se debe a que el ambiente alrededor de cada átomo de cobre está poco distorsionado.

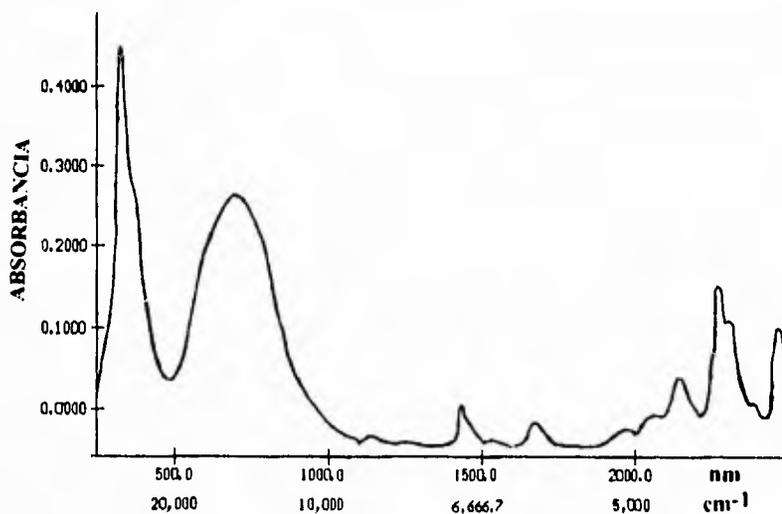


Fig. VII-4 ESPECTRO ELECTRONICO EN ESTADO SOLIDO DE  
 $[\text{Cu}_2(\text{PHC})_2(\text{Cit}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ .

La estructura propuesta para el compuesto dimérico, se presenta en la Fig. VII-5. Ambos tipos de compuestos, refiriéndome al discutido anteriormente y al siguiente, mantienen la unidad de acetato como contraion y las moléculas de agua completan su

esfera de coordinación; es importante mencionar que hablamos de dimeros de cobre en ambientes hexacoordinados. En este caso el ligante se coordina al ion metálico a través del grupo ácido 2-propenoico formando puentes, los iones acetato se coordinan de manera similar y se mantiene libre el grupo hidroxilo en posición *para* con respecto al primero.

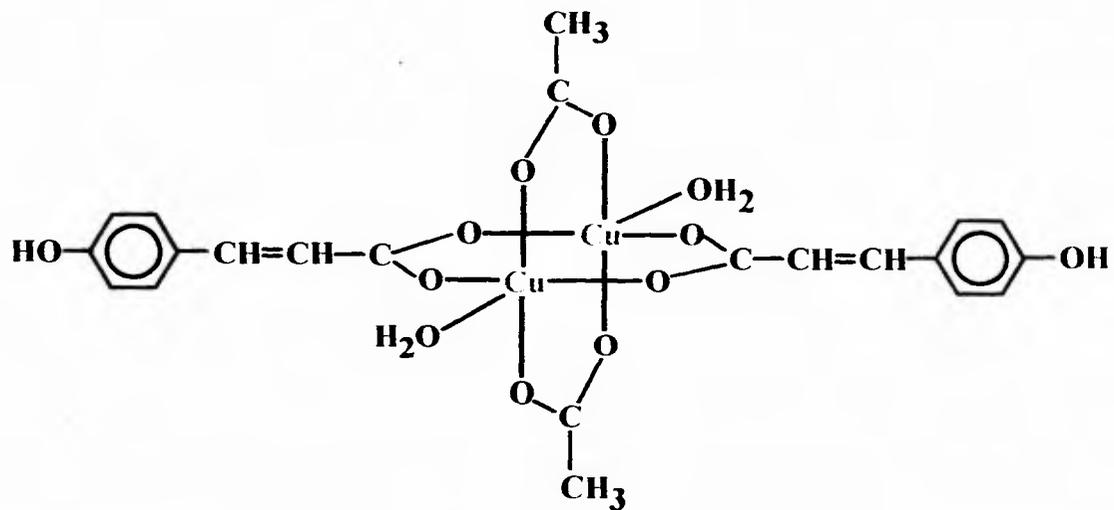


Fig. VII-5 ESTRUCTURA PROPUESTA PARA EL DIMERO  $[Cu_2(PhC)_2(CH_3COO)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ .

## VII.2.2 $[\text{Cu}_2(\text{PHC})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$

A partir de una proporción ácido *p*-hidroxicinámico:acetato de cobre 1:4, generando un exceso de ligante y empleando como disolvente acetona, se obtiene un compuesto cuya fórmula mínima propuesta es  $[\text{Cu}_2(\text{PHC})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ , el peso molecular calculado es de 729.64 g/mol, y el análisis elemental es el siguiente (Exp./Calc.) %C 48.18 / 47.74 y %H 3.78 / 4.14.

El análisis del espectro de infrarrojo de este compuesto es muy parecido al anterior, pero en este caso no se observa claramente la presencia de la banda generada por la vibración O-H del fenol, la cual es importante debido a que indica la no intervención del grupo hidroxilo en C4 en la coordinación hacia el átomo metálico, no puede observarse por la presencia de la banda debida a la vibración de O-H de las moléculas de aguas que es ancha; parte de la muestra se calentó con objeto de eliminar la humedad, el espectro se obtuvo y es posible apreciar la banda en  $3375.9\text{ cm}^{-1}$ ; el espectro se muestra en la Fig. VII-6, se comprobó que el grupo hidroxilo en el ligante está libre; además se observan dos nuevas señales en  $1564.0\text{ cm}^{-1}$  y  $1436.7\text{ cm}^{-1}$  que son asignadas a la  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$  respectivamente para un ion carboxilato, estas bandas son anchas lo que indica que en la misma región están también las debidas al ion acetato, la diferencia de frecuencias que se presenta entre las dos señales,  $\Delta\nu$  de  $127.3\text{ cm}^{-1}$  permite proponer que dicho grupo se encuentre actuando en este caso como puente<sup>[28]</sup>.

Al mantenerse libre el grupo hidroxilo en la posición C4 del anillo aromático, es de esperarse que la sustitución del anillo en posición para no se altere, lo mismo sucede con la estructura del anillo aromático.

La información que nos brinda la espectroscopia de infrarrojo, permite proponer que en este compuesto, solo el grupo ácido 2-propenoico se encuentra coordinado al ion metálico, lo cual no sucede con el grupo hidroxilo en posición *para* con respecto al primero como se ha señalado anteriormente; el compuesto obtenido es un dímero de cobre.

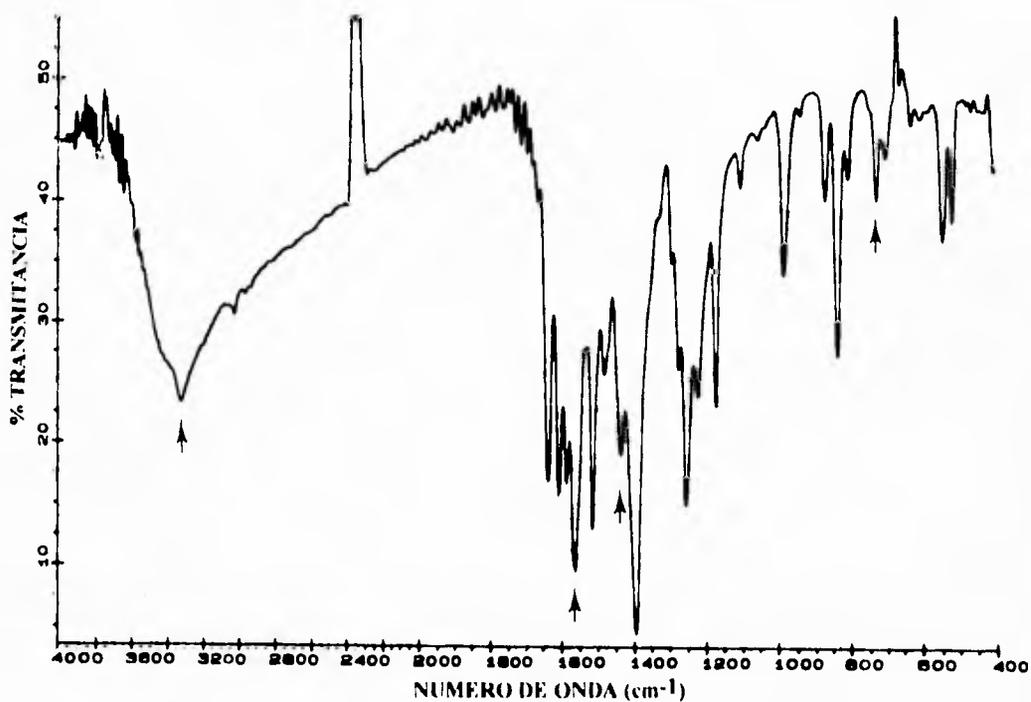


Fig. VII-6 ESPECTRO I.R. DE  $[\text{Cu}_2(\text{PhC})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  EN PASTILLA DE KBr

Tabla VII-9 BANDAS DEL ESPECTRO DE INFRARROJO DEL COMPUESTO  
 $[\text{Cu}_2(\text{PHC})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ .

GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA ( $\text{cm}^{-1}$ )	ASIGNACION	INTENSIDAD <sup>a</sup>
Fenol	3566.7	Vibración longitudinal de O-H libre, monomérico.	<i>i. muy b.</i> (b)
	1254.8	Vibración debida al alargamiento C-O.	<i>i.a.</i>
Agua	3319.0	Vibración de estrechamiento O-H en la molécula de agua.	<i>i.m., a</i>
Acido	*1564.0	Vibración asimétrica del ion carboxilato $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	<i>i.a.</i>
	*1436.7	Vibración simétrica del ion carboxilato. $\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$ .	<i>i.m., a</i>
Hidrocarburo	3011.1	Vibración producida por alargamiento C-H, del alqueno debida a la doble ligadura interna y al anillo aromático.	<i>i.b.</i>
	1636.4	Vibración debida al alargamiento C-C, del doble enlace.	<i>i.m.</i>
	1608.2	Vibración debida al alargamiento C-C, del anillo aromático.	<i>i.m.</i>
	1514.9		<i>i.a.</i>
	1477.2	Flexión C-H, en el plano, tijera $\text{CH}_2$ .	<i>i.b.</i>
	988.8	Flexión C-H, fuera del plano, debida al alqueno.	<i>i.m.</i>
	833.3	Sustitución para en el anillo aromático.	<i>i.m.</i>
	722.2	Rock $(\text{CH}_2)_n$ .	<i>i.m.</i>

a *i.a.* = intensidad alta, *i.m.* = intensidad media, *i.b.* = intensidad baja; a = banda ancha.

\* La separación ( $\Delta\nu$ ) entre la  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  es de  $127.3 \text{ cm}^{-1}$  PUENTE.

(b) No se observa claramente por la presencia de la banda debida a la vibración de O-H de la molécula de agua.

El análisis termogravimétrico Fig. VII-7 de este dímero, muestra una pérdida en peso de 2.98 % desde temperatura ambiente  $20.37^\circ\text{C}$  hasta  $188.64^\circ\text{C}$ , esta pérdida es atribuible a  $1.21 \approx 1$  mol agua de cristalización, se observa una segunda pérdida en peso de 17.91 % en un intervalo de temperatura de  $188.64$ - $234.91^\circ\text{C}$  correspondiente a 2 mol de agua de coordinación y 1 mol de acetato, inmediatamente se observa una pérdida en

peso asociada a un proceso de descomposición de la muestra en el intervalo 234.91-344.29°C.

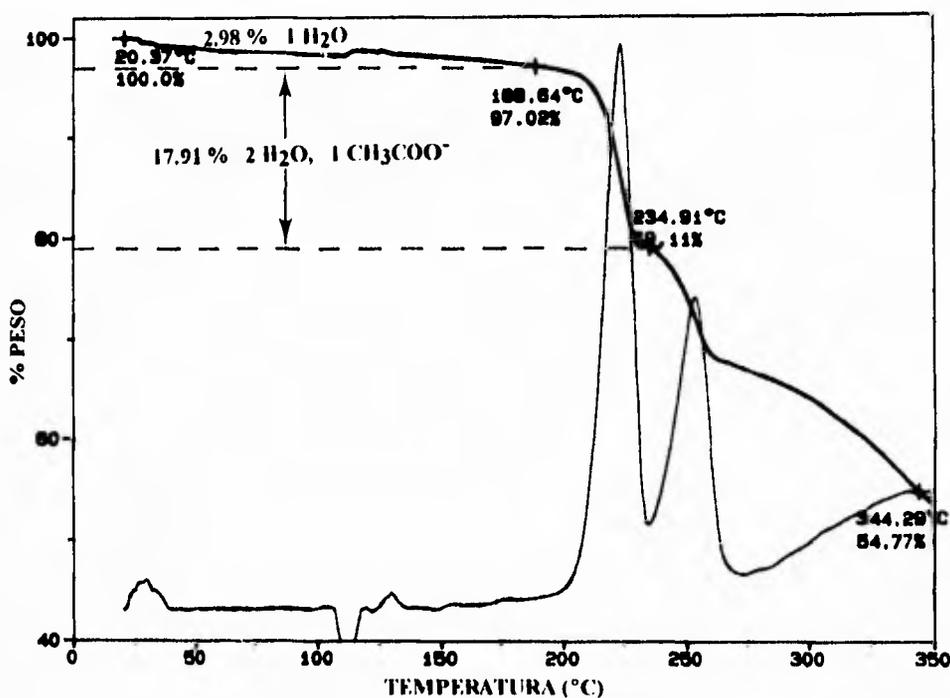


Fig. VII-7 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DEL COMPUESTO  
 $[\text{Cu}_2(\text{PHC})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ .

Para este compuesto se obtuvo el espectro electrónico en estado sólido (Fig. VII-8), en el que se observa una banda ancha intensa centrada en 733.0 nm (13,642.38  $\text{cm}^{-1}$ ) asignada a transición *d-d* para un compuesto de cobre (II) hexacoordinado, se presenta la misma situación que en el caso anterior, en este caso la banda es poco simétrica y puede existir distorsión.

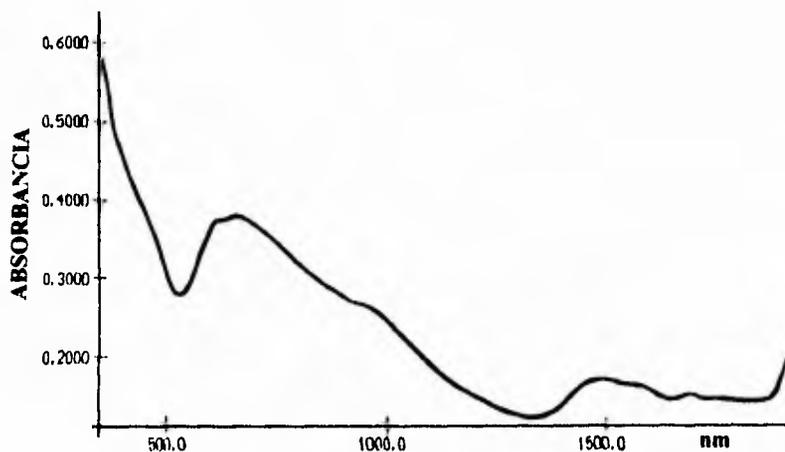


Fig. VII-8 ESPECTRO ELECTRONICO EN ESTADO SOLIDO DE  
 $[\text{Cu}_2(\text{PHC})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ .

La estructura propuesta para el dimero de cobre, se presenta en la Fig. VII-9, en la que existen tres moléculas de ligante coordinadas a dos átomos de cobre formando puentes. De los grupos funcionales en el ácido *p*-hidroxicinámico, el grupo hidroxilo en C4 del anillo aromático se mantiene libre y el ácido 2-propenoico en C1 es el que se coordina a los átomos de cobre.

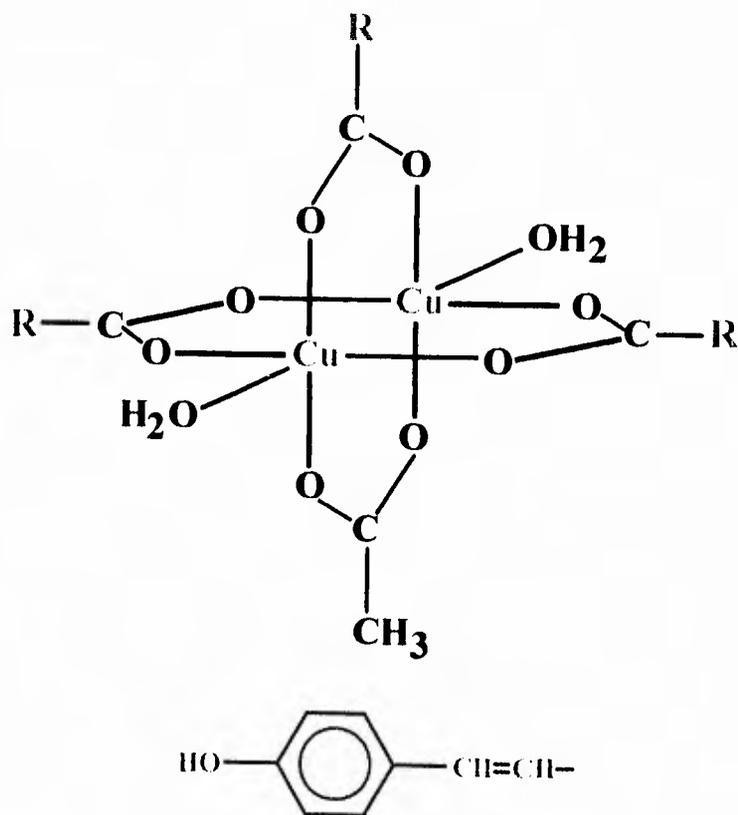


Fig. VII-9 ESTRUCTURA PROPUESTA PARA EL DIMERO  $[\text{Cu}_2(\text{PhC})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{H}_2\text{O}]$ .

## CONCLUSIONES

---

Los compuestos obtenidos a partir de los diferentes ácidos son los siguientes:

- ♦ en el caso del ácido 3,4-dihidroxicinámico el trimero  $[\text{Cu}_3(3,4\text{DHC})_2(\text{H}_2\text{O})_6]2\text{H}_2\text{O}$ ;
- ♦ con el ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico un compuesto monomérico  $[\text{Cu}(4\text{H3MC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ , un trimero para el que se propone la fórmula  $[\text{Cu}_3(4\text{H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_8]\text{H}_2\text{O}$ , y dos polímeros, uno de cobre y otro de níquel con estructuras similares,  $[\text{Cu}_4(4\text{H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n(\text{H}_2\text{O})_n$  y  $[\text{Ni}_4(4\text{H3MC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n(\text{H}_2\text{O})_n$ .

- ♦ y por último, se proponen dos compuestos diméricos para el ácido *p*-hidroxicinámico  $[\text{Cu}_2(\text{PHC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}_2(\text{PHC})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ .

El ácido 3,4-dihidroxicinámico muestra un tipo de comportamiento independientemente de las condiciones de reacción empleadas. Sin embargo, el tiempo de reacción y la relación estequiométrica utilizadas, son factores determinantes en la formación de los diferentes productos aislados para el ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico. Para el ácido *p*-hidroxicinámico son importantes la relación estequiométrica así como el disolvente empleado.

De acuerdo a los resultados obtenidos, los sitios de coordinación involucrados varían dependiendo del ácido estudiado:

- ♦ se observó en general, la coordinación simultánea del ion metálico a ambos sitios carboxilo e hidroxilos en el caso del ácido 3,4-dihidroxicinámico,
- ♦ carboxilo y el grupo hidroxilo (en posición C4) para el ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico, manteniéndose libre el grupo metoxilo;

❖ en el caso del ácido *p*-hidroxicinámico solamente interviene en la coordinación el grupo carboxilo en C1 del ligante.

La formación de complejos oligoméricos parece ser una tendencia general para ligantes que poseen dos posibles sitios de coordinación.

En cuanto a la reactividad de los tres ácidos hidroxicinámicos estudiados, puede decirse que el más reactivo es el ácido 3,4-dihidroxicinámico, considerándose los cortos tiempos de reacción; le sigue el ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico y finalmente el ácido *p*-hidroxicinámico.

En la literatura se reportan estudios realizados en disolución para el ácido 3,4-dihidroxicinámico y otros ácidos de estructura análoga; a partir de los cuales los autores han propuesto diversas formas de coordinación hacia los iones metálicos. En general, las estructuras de las especies aisladas en estado sólido en el presente trabajo con los tres ligantes utilizados, son similares a las reportadas en estudios preliminares en disolución acuosa.

Respecto a la banda de transferencia de carga de los átomos de oxígeno del ligante hacia el metal (Cu←O) en los complejos formados, se observó una mayor diferencia entre la posición de ésta con respecto a la del ligante en el caso del ácido 3,4-dihidroxicinámico, esto se atribuye a que se involucran en la coordinación los sitios carboxilo del ácido 2-propenoico y catecólico, mientras que para el ácido *p*-hidroxicinámico esta diferencia es menor debido a que solamente se involucra el grupo ácido del ligante.

De las sales metálicas empleadas inicialmente: bromuros, cloruros y nitratos de cobalto, cobre, níquel y cinc, no se obtuvieron compuestos de coordinación, únicamente a partir de las sales de acetato de cobre y níquel se obtuvieron los diferentes compuestos; la formación de éstos se ve favorecida por el carácter básico de las sales metálicas empleadas, provocando los iones acetato la desprotonación de los ácidos.

En cuanto a la geometría de los iones metálicos involucrados en los compuestos de coordinación obtenidos, puede notarse una tendencia general hacia geometrías de tipo octaédricas. En los compuestos diméricos del ácido p-hidroxicinámico se generan también este tipo de geometrías a pesar de estar cada átomo de cobre unido a cinco átomos de oxígeno.

De las estructuras propuestas, el ambiente que rodea a los iones metálicos en los compuestos obtenidos es homogéneo formado por átomos de oxígenos ya sea de moléculas del ligante, de iones acetato o de moléculas de agua.

A excepción del compuesto aislado con el ácido 3,4-dihidroxicinámico y el monomérico del ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico, los restantes tienen iones acetato coordinados a iones metálicos ya sea de cobre o de níquel.

## A.1 ESPECTROSCOPIA

A continuación se presenta una pequeña introducción de las técnicas espectroscópicas de infrarrojo y electrónica, utilizadas en la caracterización de los ligantes y de los compuestos de coordinación obtenidos.

### NATURALEZA DE LA RADIACION

Existen diferentes tipos de radiación electromagnética, por ejemplo, la luz visible, ondas de radio, infrarrojo, rayos-x y rayos  $\gamma$ , que forman parte de un espectro muy amplio. Todas estas ondas tienen la misma velocidad:  $3 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$ . De acuerdo al modelo ondulatorio todos estos tipos de radiación pueden describirse como campos eléctricos y magnéticos oscilantes. La radiación, viajando en la dirección  $z$  por ejemplo, está compuesta de campos eléctrico y magnético perpendiculares entre si y a la dirección  $z$ . Estos campos se muestran gráficamente en la Fig. A-1 para el caso de una radiación polarizada en el plano [35,36].

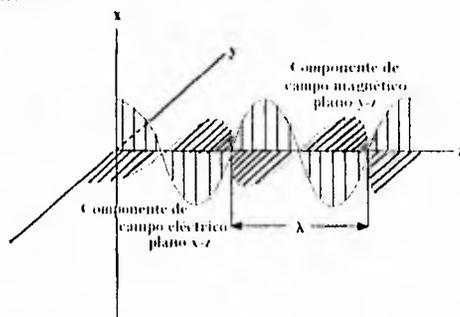


Fig. A-1 COMPONENTES DE CAMPO ELECTRICO Y MAGNETICO DEL PLANO POLARIZADO DE LA RADIACION ELECTROMAGNETICA

La radiación puede caracterizarse por su longitud de onda,  $\lambda$ , número de onda,  $\bar{\nu}$ , o frecuencia  $\nu$ , las diversas formas de radiación tendrán consecuentemente diferentes energías. La relación entre estas cantidades está dada por las ecuaciones siguientes<sup>[35]</sup>

$$\nu(\text{seg}^{-1}) = \frac{c(\text{cm}.\text{seg}^{-1})}{\lambda(\text{cm})}$$

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm}^{-1})}$$

La cantidad  $\bar{\nu}$  tiene unidades de centímetros recíprocos, para los cuales la nomenclatura oficial de la IUPAC es kaiser;  $1000 \text{ cm}^{-1}$  es igual a un kilokaiser (kK).

En espectroscopía molecular, se mide generalmente la absorción de energía. Nos interesarán tres tipos de transiciones moleculares inducidas por radiación electromagnética: electrónica, vibracional y rotacional<sup>[35]</sup>.

#### ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

La interacción de radiación electromagnética infrarroja con una molécula involucra la interacción de la componente oscilante del campo eléctrico de la radiación como se ha mencionado anteriormente con un momento dipolar oscilante eléctrico en la molécula. Así, para que las moléculas absorban radiación infrarroja como energía vibracional de excitación, debe existir un cambio en el momento dipolar de la molécula cuando vibra. Consecuentemente, el estrechamiento de moléculas diatómicas homonucleares no dan lugar a absorciones en infrarrojo. De acuerdo con esta regla de selección, cualquier cambio en dirección o magnitud del dipolo durante la vibración da lugar a un dipolo oscilante que puede interactuar con la componente oscilante del campo eléctrico de la radiación infrarroja, dando lugar a la absorción de la radiación, es necesario también que la energía de la radiación iguale la diferencia en energía entre los niveles de energía cuantizados que corresponden a diferentes estados de la molécula. Si la diferencia de

energía entre dos de estos estados esta representada por  $\Delta E$ , la longitud de onda de la radiación,  $\lambda$ , necesaria para la igualación está dada por la ecuación:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad \text{o} \quad \lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

El espectro de infrarrojo es una propiedad altamente característica y nos permite conocer la estructura de un compuesto nuevo ya que indica los grupos que están presentes en una molécula. Un grupo de átomos determinado da origen a bandas de absorción características, es decir, un grupo específico absorbe luz de frecuencias determinadas<sup>[36]</sup>.

#### ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ELECTRONICA.

Los compuestos de coordinación de metales de transición son normalmente coloridos, debido a las transiciones electrónicas en el espectro visible. Cuando los ligantes son simples (por ejemplo  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) y el estado de oxidación del metal es moderado (por ejemplo,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ) estas absorciones se dan por transiciones *d-d* entre orbitales *d* no degenerados. Cuando los ligantes son más complejos (por ejemplo piridina, porfirina) o el estado de oxidación del metal es extremo (por ejemplo  $\text{Mn(VII)}$ ) las absorciones debidas a  $\pi-\pi^*$  y transferencia de carga interfieren con transiciones *d-d*, para producir un espectro más complejo<sup>[37]</sup>.

En el caso de los compuestos de transición, la espectroscopia de absorción electrónica ya sea en disolución o en estado sólido (reflectancia difusa), nos permite observar las transiciones *d-d* de los iones metálicos y la posición de estas transiciones<sup>[38]</sup>.

La luz visible tiene una longitud de onda entre 400 nm y 750 nm, la longitud de onda de la región infrarroja es mayor a 750 nm y la región ultravioleta presenta una longitud de onda menor a 400 nm<sup>[36]</sup>.

La experiencia ha demostrado que las bandas a longitudes de onda largas se pueden interpretar sin lugar a duda como transiciones *d-d*, esto es, como transiciones

entre niveles de una configuración  $d^n$ . De hecho, los colores de la mayor parte, pero no todos, de los compuestos de los metales de transición se deben a transiciones  $d-d$ <sup>39</sup>.

Aunque muchos de los espectros visibles estudiados por los químicos inorgánicos al evaluar los compuestos de coordinación han sido del tipo  $d-d$ , tal vez de mayor importancia desde un punto de vista de aplicación han sido aquéllos que involucran transiciones de transferencia de carga. Como el término indica, estas transiciones involucran transferencias electrónicas de una parte del complejo a otra. Más específicamente, un electrón se mueve de un orbital que tiene mayor carácter de ligante a uno que tiene mayor carácter de metal (transferencia de carga de ligante a metal  $M \leftarrow L$ ) o el caso contrario (transferencia de carga del metal al ligante  $L \leftarrow M$ )<sup>40</sup>. La transición ocurre entre orbitales moleculares que están esencialmente centrados en diferentes átomos<sup>35</sup>. A diferencia de las transiciones  $d-d$ , las que involucran transferencia de carga son completamente permitidas lo que da lugar a absorciones mucho más intensas<sup>40</sup>.

En general el espectro electrónico de un complejo  $ML_6$ , puede subclasificarse en tres grupos principales: 1. Transiciones entre niveles localizados esencialmente en el metal, las transiciones  $d-d$ , 2. Transiciones entre niveles localizados en los ligantes, transiciones  $\pi-\pi^*$  en ligantes aromáticos y 3. Transiciones en las que hay transferencia electrónica del metal a los ligantes, o viceversa<sup>41</sup>.

Se discutirá el último tipo de transiciones: del ligante al metal ( $M \leftarrow L$ ) y del metal hacia el ligante ( $L \leftarrow M$ ).

Las transiciones de transferencia de carga de ligante a metal ( $M \leftarrow L$ ) se observan en la región visible o cerca, y se presentan si el compuesto tiene ligantes oxidables, es decir, aquéllos con bajos potenciales de ionización (los más polarizables), y metales reductibles, es decir metales con estados de oxidación altos. Si sustituimos un ligante orgánico con grupos electrodonadores, se observará la transferencia de carga del ligante a energías más

bajas, mientras que la sustitución con grupos aceptores de electrones cambiará la transición a energías más altas.

Las bandas de transferencia de carga electrónicamente permitidas son generalmente muy intensas.

Los orbitales aceptores en el metal serán los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$ . Así en general, cuatro tipos de transiciones ligante a metal son posibles:

- |    |                            |                                |
|----|----------------------------|--------------------------------|
| a. | $t_{2g} \leftarrow \pi$    |                                |
| b. | $e_g \leftarrow \pi$       | } pueden tener energía similar |
| c. | $t_{2g} \leftarrow \sigma$ |                                |
| d. | $e_g \leftarrow \sigma$    | pueden tener energía similar   |

La primera de estas transiciones involucra transferencia de carga de un orbital molecular esencialmente de no enlace a otro orbital molecular de no enlace, las transiciones son relativamente débiles y angostas. Las tres transiciones restantes involucran todas un orbital de enlace o antienlace como donador o aceptor.

En general, con un metal en el que hay menos de 6 electrones en orbitales  $t_{2g}$ , teóricamente las cuatro transiciones pueden observarse. Claramente sin embargo, si el grupo o conjunto  $t_{2g}$  está completamente lleno (configuración  $t_{2g}^6$ ), las transiciones a. y c. no ocurrirán. La transición d. generalmente ocurrirá a energías muy altas.

Existen diversos factores que afectan las transiciones de transferencia de carga, entre los que se encuentran la naturaleza del metal y su estado de oxidación, el número de coordinación y estereoquímica así como la esfera interna y externa en los complejos.

Los principios descritos anteriormente se aplican en general a la transferencia de carga de metal a ligante ( $L \leftarrow M$ ), pero en sentido contrario. En este caso, en una serie homóloga de complejos, la banda de transferencia de carga \*se moverá a menor energía a medida que el estado de oxidación del metal decrece y que el ligante es más electronegativo, y \*se moverá a energías más altas cuando el número de coordinación decrezca.

En general los ligantes insaturados, y particularmente ligantes aromáticos, así como los ligantes oxidantes presentan transferencia de carga del metal hacia los ligantes a través de sus niveles  $\pi$  de antienlace. Este tipo de transferencia de carga ( $L \leftarrow M$ ), presenta bandas que son más débiles que las generadas por transferencia de carga de ligante a metal ( $M \leftarrow L$ ).

Dos tipos de transferencia de carga del metal hacia el ligante son posibles para complejos octaédricos:  $L \leftarrow e_g$  o  $L \leftarrow t_{2g}$ . Si hay pares electrónicos en los orbitales  $t_{2g}$ , la menor energía de transición será de hecho la transición  $L \leftarrow t_{2g}$  cuando la energía de apareamiento del electrón es mayor que  $10 Dq$ . Esta última situación es cierta por definición, por ejemplo, en complejos de alto espín; mientras que se observará lo contrario para complejos de bajo espín. Podemos predecir por lo tanto que la transición  $L \leftarrow t_{2g}$  será la menor transición en complejos  $d^1 - d^3$ , bajo espín  $d^4 - d^6$ , alto espín  $d^6 - d^7$ , y bajo  $Dq$ ,  $d^8$ . En cualquier otro caso la transición  $L \leftarrow e_g$  ocurrirá a menor energía. Estos serán, por supuesto, situaciones donde las energías de estas dos transiciones serán muy similares.

## BIBLIOGRAFIA

---

1. A. M. Fiabane, D. R. Williams, Monographs for teachers, No. 31; *The principles of Bio-inorganic Chemistry*, London: The Chemical Society; 1977.
2. J. J. R. Fraústo da Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life*, Clarendon Press. Oxford, 1991.
3. R. M. Esparza, *Cuadernos de Posgrado 14 (Química Inorgánica II)*, pag 253. Facultad de Química U. N. A. M., 1984.
4. M. N. Hughes, R. K. Poole, *Metals and Microorganisms*; Chapman & Hall Ltd., 1989.
5. Ochiai, Ei-ichiro, *Bioinorganic Chemistry*, Allyn y Bacon, U.S.A. 1977.
6. M. N. Hughes, Reader in Chemistry, Queen Elizabeth College, University of London., *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, John Wiley & Sons Ltd., 1981.
7. K. Gerega, H. Kozlowski, T. Kiss, G. Micera, L. S. Erre, F. Cariati; *Inorganica Chimica Acta*, 1987, **138**, 31.
8. J. E. Huheey, *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*, Ed. Harla Harper & Row Latinoamericana, 2a. Edición, 1981.
9. R. A. Olsen, J. C. Brown, J. H. Bennett, D. Bloom, *J. Plant Nutr.*, 1982, **5**, 433.
10. A. Weissbach, *Plant Molecular Biology*, Orlando Academic, 1986.
11. C. F. Van Sumere, *Methods in Plant Biochemistry*, Vol. 1, Phenols and Phenolic Acids; Copyright 1989 Academic Press Limited.
12. G. Albert, J. Curtze, Ch. A. Drandarevski, *Proc. Br. Crop Prot. Conf., Pests and Diseases*; 1988.
13. T. Kiss, H. Kozlowski, G. Micera, L. S. Erre; *Polyhedron*, 1989, **8** (5), 647.

14. Y. Bizri, M. Cromer, I. Lamy, J.P. Scharff, *Analisis*, 1985, **13** (3), 128.
15. T. Kiss, G. Nagy, M. Pécsi, H. Kozłowski, G. Micera, L. S. Erre; *Polyhedron*, 1989, **8** (19), 2345.
16. P. W. Linder, A. Voyé, *Polyhedron*, 1987, **6** (1), 53.
17. I. Lamy, M. Seywert, M. Cromer, J.P. Scharff, *Analytica Chimica Acta*, 1985, **176**, 201.
18. A. E. Martell, R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 5 Plenum Press, Nueva York (1982).
19. A. Gergely, T., Kiss, *Inorg. Chim. Acta*, 1976, **16**, 51.
20. C. A. Tyson y A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 3379.
21. B. Wanda, O. Wanda, *Zesz. Nauk. Politech. Slask. Chem.*, 1983, (108), 157.
22. J. E. Gorton, R. F. Jameson, *J. Chem. Soc. A.*, 1968, 2615.
23. R. A. Larson, J. M. Hufnal Jr., *Limnol. Oceanogr.*, 1980, **25**(3), 505.
24. V. Römheld, H. Marschner, *Plant. Physiol.*, 1983, **71**, 949.
25. G. Yici, L. Xin, S. Qizhen, S. Fengjia; *Wuji Huaxue*, 1987, **3** (2), 57.
26. R. T. Jordan, L. M. Allen; Chemical Abstracts, 1989, Vol. III, pag.64, (Chemex Pharmaceuticals, Inc.) PCT Int. Appl. WO 88 03,805 (Cl, a61K33/30), 02 Jun 1988, Appl. 86/Us 2547, 19 Nov 1986, 131pp.
27. *The Merck Index*, 10th Edition, Merck & Co., Inc., U.S.A., 1983.
28. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3a. Ed., John Wiley & Sons, N. Y., 1977.
29. N. N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 1a. Ed., Pergamon Press Ltd., Gran Bretaña, 1984.
30. A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Publishers, Londres, 1968.
31. Comte et. al., *Compt. Rend.*, 1976, **245**, 1144.

32. C. J. Kelley et. al., *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 449(REF).
33. M. G. Smart, T. P. O'Brien, *Aust. J. Plant Physiol.*, 1979, **6**, 485(REF).
34. J. L. Mateos, J. A. Noguez y C. Rius, *Escuela de espectroscopia I Parte*, División de Estudios Superiores, Facultad de Química, U.N.A.M.
35. R. S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, Saunders College Publishing, 2a. Edición, Copyright 1992, 1977.
36. R. T. Morrison y R. N. Boyd, *Química Orgánica*, 2a. Edición en español, Ed. Fondo Educativo Interamericano, 1985.
37. D. Sutton, *Escuela de espectroscopia II Parte, Electronic Spectra of Coordination Compounds*, División de Estudios Superiores, Facultad de Química, U.N.A.M.
38. F. A. Cotton y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, 2a. Edición, Ed. Limusa, México 1981.
39. L. E. Orgel, (versión española por los Doctores: J. M. Fernández y S. G. García), *Introducción a la Química de los Metales de Transición. Teoría de Campo Ligando*, Ed. Reverté, 1964.
40. J.E. Huheey, E. A. Keiter y R. L. Keiter, *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*, Ed. Harper Collins College Publishers, 4a. Edición, 1993.
41. A. B. P. Lever, *J. Chem. Ed.*, 1974, **51 (9)**, 612.

Mi sincero agradecimiento a las Dras. Noráh Barba Behrens y Silvia Castillo Blum por su valiosa colaboración en el desarrollo de este trabajo.

A la Q. Carmen Vázquez Ramos del Instituto de Investigación de Materiales por las facilidades brindadas para la obtención de los análisis termogravimétricos.

A la Coordinación de Actualización y Superación Académica, por el apoyo económico recibido durante la realización de esta tesis, a través del subprograma 127 de Formación Básica para la Investigación

1

2

[Faint, illegible text block]

3

4