

38
24.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS COMPUESTOS
DE COORDINACION DE AMIDAS DEL ACIDO
QUINICO Y DEL ACIDO QUINICO CON IONES
METALICOS DE TRANSICION.**

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 :

MARTHA EMILIA POISOT VAZQUEZ



MEXICO, D. F.

1997.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

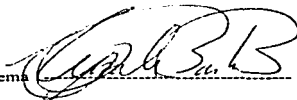
JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Prof. Lena Ruiz Azuara
VOCAL	Prof. Noráh Yolanda Barba Behrens
SECRETARIO	Prof. Silvia Elena Castillo Blum
1er. SUPLENTE	Prof. María del Consuelo Sandoval Garcia
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



Handwritten signature of the advisor, appearing to be 'CARB', written over a dashed line.

Sustentante

Manolo E. Hernández

Agradecimientos

Agradezco muy especialmente a la Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens por su gran apoyo y asesoría en todo momento.

A las Dras. Angelina Flores Parra y Mara Angélica Bello Ramirez por proporcionar los ligantes **equin y **aqp** para llevar a cabo este proyecto.**

A los miembros del jurado por sus valiosas aportaciones en la revisión de este trabajo.

A la Q. Carmen Vázquez por la obtención de los termogramas que se presentan.

A la Q.F.B. Graciela Chavez Beltrán y a la Q. Marisela Gutierrez Franco por la obtención de los espectros de infrarrojo.

A mis compañeros del laboratorio 211 de la División de Estudios de Posgrado : América, Horacio, Josefina, José Antonio, Paty, Reyna, Elba, Jesús, Gina, Mariana, Lupita, Mónica, Graciela, Nadeslida, Maru, Alejandro, Rosa Maria, Imelda, Yuri, Alicia y Alberto por que de ustedes sólo he recibido cariño y atenciones, especialmente agradezco a Alberto por su gran ayuda en la realización de esta tesis.

A todos muchas gracias.

Dedico esta tesis a mi madre Guadalupe Vázquez Vda. de Poisot por todo su cariño y apoyo y por el gran ejemplo de trabajo y superación que me ha dado.

A la memoria de mi padre Gustavo Poisot Roussel y de mi hermano Alejandro por que nos han dejado lo mejor de ustedes su recuerdo de integridad y perseverancia.

A mis hermanos Nicolás, Laura y Mariana por acompañarme a lo largo de mi vida.

Especialmente a Guillermo por todo el amor que me has dado.

A Julio Poisot Romagnoli por habernos apoyado en los momentos más difíciles.

A mis sobrinas Nicole, Alejandra, Avril y Marcela y a mi sobrino Gustavo por llenar de alegría nuestra familia. A Rosa Elena, Angélica y José por ser responsables de estas pequeñas alegrías.

A mis suegros Celia Galicia Juan y Guillermo Ramírez Miranda y a mis cuñados Javier y Jeronimo por todo el cariño que me han brindado.

A mis amigas y amigos por todas las alegrías y penas que hemos compartido.

Contenido

	pág.
Capítulo 1. Introducción	
Papel de los iones metálicos en sistemas biológicos	1
Las plantas y los elementos químicos	3
Papel bioquímico del ácido quínico	4
Antecedentes del ácido quínico y derivados	8
Generalidades	17
Objetivos	20
Capítulo 2. Acido Carboxílico 1,3,4,5-tetrahidroxyciclohexano (quin)	
Datos químicos y espectroscópicos	21
Resultados y discusión	
$[\text{Co}(\text{quin})\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26
$[\text{Cu}(\text{quin})\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30
$[\text{Co}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n] \cdot (3\text{H}_2\text{O})_n$ y $[\text{Ni}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot (4\text{H}_2\text{O})_n$	36
Capítulo 3. Acido 3,4-O,O'-isopropilidenquínico (equin)	
Datos químicos y espectroscópicos	43
Resultados y discusión	
$[\text{Co}(\text{equin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	46
Capítulo 4. α-metilbencil-3,4-O,O'-isopropilidenamida quínica (aqp)	
Datos químicos y espectroscópicos	51
Resultados y discusión	
$[\text{Cu}_2(\text{aqp})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	54
Capítulo 5. Conclusiones	58
Capítulo 6. Parte experimental	61
Referencias	71
Apéndice	75

Capítulo 1

Introducción.

Papel de los iones metálicos en sistemas biológicos

Las moléculas orgánicas biológicamente activas (proteínas, carbohidratos, nucleótidos, alcaloides, etc.) y sus derivados o productos de descomposición contienen átomos donadores de pares de electrones (amino, histidina, guanidino o nitrógenos peptídicos, oxígenos carboxilato, carbonilo o hidróxido, átomos sulfhidrilo o azufres tioéteres, etc.), por lo tanto deben ser considerados ligantes potenciales que pueden participar en la coordinación del ion metálico. Puesto que los fluidos biológicos son soluciones acuosas que contienen moléculas orgánicas e iones metálicos no se debe despreciar la posible formación de enlaces de coordinación entre estos sistemas. Al considerarlas se incursiona en una nueva y compleja disciplina, la química de biocoordinación o química bioinorgánica la cual se dedica al estudio de los enlaces de coordinación en los sistemas biológicos¹.

El análisis de unos cuantos cientos de especies de plantas entre 0.5 millones que existen y de alrededor de doscientos entre 1.1 millones de especies animales, de órganos y tejidos ha permitido establecer el número e identidad de los elementos químicos presentes y cuáles son esenciales para la flora y fauna.

Únicamente once elementos parecen ser aproximadamente constantes en todos los sistemas biológicos. En el cuerpo humano éstos constituyen el 99.9 % del número de átomos presentes pero tan sólo cuatro de ellos C, O, H y N corresponden al 99 % de ese total.

Tabla I-1 Funciones de los elementos en los seres vivos.

Función general	Elementos	Forma química	Ejemplos de funciones específicas
Funciones estructurales (actividad biológica y soportes estructurales)	H, O, C, N, P, S, Y, B, F, Ca, Mg, Zn.	Combinado en compuestos orgánicos o poco soluble en compuestos inorgánicos	Componentes de moléculas biológicamente activas, formación de tejidos, membranas, esqueletos, dientes, estructuras internas, etc.
Funciones de transferencia de iones y electrones	H, Na, K, Cl, Mg, Ca, HPO_4^{2-}	Como iones libres	Transmisión de mensajes (nervios), producción de energía metabólica
Efectos mecánicos	Ca, Mg, HPO_4^{2-}	Como iones libres intercambiando con iones enlazados	Disparo de contracción muscular, lisis de vesículas.
Catálisis ácido-base	Zn, Ni, Fe, Mn.	Combinada en enzimas	Digestión de alimentos (Zn), hidrólisis de urea(Ni), remoción de fosfato en medio ácido (Fe, Mn).
Catálisis redox	Fe, Cu, Mn, Mo, Se, Co, Ni, V.	Combinada en enzimas	Reacciones con oxígeno (Fe, Cu), evolución de oxígeno (Mn), fijación de nitrógeno (Mo), inhibición de peroxidación de lípidos (Se), reducción de nucleótidos (Co), reacciones con H_2 (Ni), actividad de bromoperoxidasa (V)
Varias	Mg Fe, Cu I Fe, Ca, Si O_2 , N_2 , CO_2	En clorofila En proteínas Compuestos covalentes especiales Compuestos minerales Gases	Recolector de luz en fotosíntesis Transporte de oxígeno Acción hormonal. Sensores (magnético, gravitacional) Flotación (peces).

Los otros siete elementos son Na, K, Ca, Mg, P, S y Cl. Además de estos once elementos esenciales, diez más son requeridos por la mayoría de los sistemas biológicos : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, B, Si y Se. Entre los siguientes elementos algunos pueden ser utilizados por plantas y animales mientras otros pueden ser requeridos sólo por plantas ó animales ó por algunas especies de plantas y animales : V, Cr, I, F, As, Br y Sn. A estos últimos diecisiete elementos se les conoce como elementos traza esenciales.

Los iones de metales de transición actúan en los organismos vivos en funciones estructurales y mecánicas, control electroquímico, catálisis ácido-base y redox, generación, transmisión y almacenamiento de energía, transmisión de mensajes y efectos de disparo, entre otros; según se observa en la Tabla² 1-1.

Las plantas y los elementos químicos

Una muestra fresca de cualquier planta contiene 80-90 % de agua, de la cantidad restante más del 90 % se compone de C, O e H. Sólo el 1.5 % del peso de la planta fresca representa su contenido mineral.

Las plantas requieren al menos de diez elementos para crecer saludablemente : N, S, P, K, Ca, Mg, Fe, C, H y O. Estos elementos, excepto el hierro, son llamados macronutrientes puesto que se requieren en cantidades relativamente grandes, ya que otros elementos se necesitan en cantidades aún menores, llamados micronutrientes.

Epstein en 1965³ propuso un criterio de esencialidad de elementos detectados en tejido de planta. Un elemento es esencial a) sí, en su ausencia la planta no puede completar su ciclo de vida y b) si es parte de la molécula de un metabolito o de un constituyente

esencial de la planta. Otros elementos se clasifican como beneficios, entre ellos incluso alguno puede ser esencial para algunas especies, Tabla 1-2.

Tabla 1-2 Influencia de los elementos en la nutrición de una planta.

Macronutrientes esenciales	K, Ca, Mg, C, H, O, P, N, S.
Macronutrientes esenciales	Fe, Cu, Mn, Zn, Mo, Co, V, Na, Rb, B, Si, Cl, I, Se
Beneficios o de esencialidad restringida	Ni, Al, Sr, Sn, Cr, Br, F

Papel bioquímico del ácido quínico

La síntesis de aminoácidos aromáticos realizada sólo por plantas y microorganismos es una ruta metabólica de gran interés agroquímico para el potencial diseño de sustancias biocidas.

Los aminoácidos se agrupan de acuerdo al intermediario que los origina⁴; los aminoácidos aromáticos se sintetizan a partir de fosfoenol piruvato (PEP) y eritrosa 4-fosfato.

La ruta de síntesis de los aminoácidos aromáticos, Figura 1-1, fue establecida por Davis, Sprinson, Gibson y colaboradores⁵ en los años 50's.

El primer paso en la ruta del shiquimato es una condensación aldólica entre el PEP y la D-eritrosa 4-fosfato para obtener 3-desoxi-2-ceto-D-arabino heptuloseonato7-fosfato (DAHP), sucede entonces una serie de seis pasos catalizados enzimáticamente para obtener "corismato" vía shiquimato. En este punto termina el paso principal de la ruta del shiquimato y a partir del corismato la ruta se desvía en al menos cinco rutas biosintéticas a metabolitos esenciales: los aminoácidos aromáticos (L-fenilalanina, L-tirosina y L-triptofano), el ácido para-amino benzóico, las quinonas isoprenoides, etc.

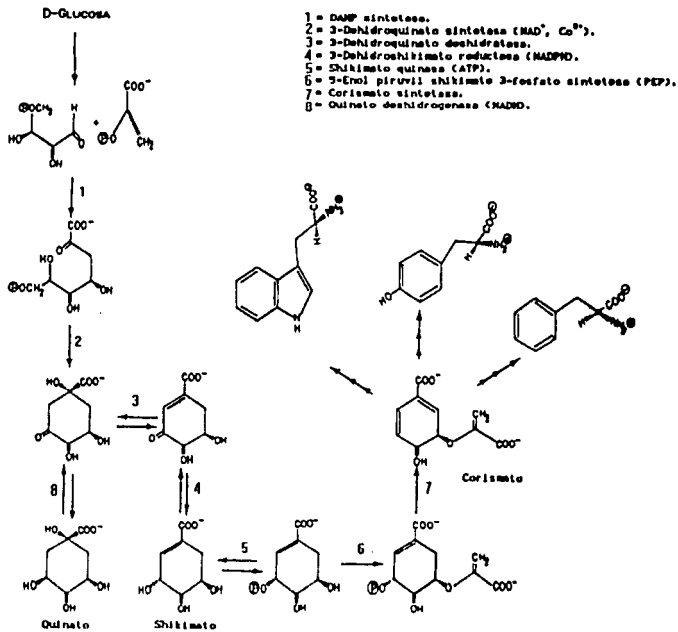
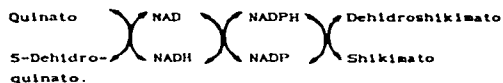


Figura 1-1 Ruta del shiquimato de la biosíntesis de aminoácidos aromáticos⁶.

La enzima quinato deshidrogenasa ha sido aislada y purificada a partir de un mutante de *Aerobacter aerogenes* por Mitsuhashi⁷. Estudios de requerimientos de cofactores señalaron al NAD como necesario para el sistema:



El NAD oxida específicamente al quinato a 5-dehidroquinato, mientras que el NADP reduce específicamente al 5-dehidroshiquimato a shiquimato.

Weinstein y colaboradores⁷ han realizado estudios para dilucidar el papel metabólico del quinato en plantas superiores. Administraron ácido quínico marcado isotópicamente a plantas de rosa y siguieron la marca durante algunas etapas del metabolismo, encontrando al shiquimato como el producto mayormente marcado entre la fenilalanina, tirosina, asparagina, aspartato, glutamato, succinato, fumarato, malato y citrato también marcados. En plantas de tabaco, maíz, avena y tomates se encontró que metabolizaban cantidades considerables de quinato en fenilalanina y tirosina. Estos datos sugieren la presencia de la enzima quinato deshidrogenasa en la ruta de síntesis de aminoácidos aromáticos en plantas superiores.

Henshaw⁹ estudió el cambio en concentración de ácido shiquímico con respecto al tiempo en el rizoma de *Iris pseudoacorus*, encontrando que la concentración de ácido shiquímico disminuía y la de ácido quínico no se alteraba. Sin embargo, Hulme⁷ observó un incremento del contenido del primer ácido y la disminución del segundo en la corteza de peras almacenadas a 15°C por 100 días, aquí el quinato participó en la ruta del shiquimato.

Es decir, existen sistemas biológicos en los que el quinato participa en la ruta del shiquimato y otros en los que sólo se acumula.

Antecedentes del ácido quinico y derivados

En 1959 Timberlake estudió potenciométricamente la formación de complejos de cloruro de cobre y diversos ácidos orgánicos entre ellos el ácido quinico¹⁰, en medio básico, encontrando que la estabilidad del complejo del ácido quinico era mayor que la del ácido dihidroshiquínico debido a la participación del grupo α -OH del C_1 . Tres años más tarde Clark presentó los resultados de sus experimentos potenciométricos sobre la basicidad y constantes de disociación de algunos complejos de molibdeno¹¹: los ácidos molibdoquinico, molibdocítrico, molibdoglucónico y molibdotartárico. Este trabajo señala que las reacciones de complejación tienen lugar a través de los grupos carboxilo y/o hidroxilo y que los grupos α -OH son muy importantes para la complejación del molibdeno.

Desde fines de los años 60's se ha informado de compuestos de coordinación del ácido quinico con lantánidos¹², In(III)¹³, Ni(II) y Co(II)¹⁴, Pr(III)¹⁵ y Tb(III)¹⁶, donde se publican sus constantes de estabilidad y un estudio de diroísmo circular¹⁴. Estos complejos presentan la interacción del grupo α -hidroxiaácido del C_1 . Para los compuestos de Tb(III) se propusieron estructuras bi o tridentadas dependiendo de la cantidad de ligante y del pH de la reacción.

En 1987 Griffith preparó y estudió el complejo peroxo de Mo(IV) del ácido quinico¹⁷ que fue el primer complejo metálico del ácido quinico cuya estructura quedó establecida

por RMN de ^{13}C y ^{95}Mo , en este compuesto el ligante se une de manera bidentada mediante la función α -hidroxiácida.

Es muy importante mencionar que la molécula $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{quin})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sólo contiene un ligante quinato por átomo metálico.

Las interacciones entre el ácido bórico y el ácido quínico han sido estudiadas por Flores y colaboradores¹⁴ por medio de RMN de ^{13}C y ^{11}B .

Al hacer reaccionar cantidades equimolares de ácido quínico **1** y ácido fenilborónico se obtuvo un producto **2** donde se observa la interacción del boro con los oxígenos de la función α -hidroxiácido. Figura 1-2.

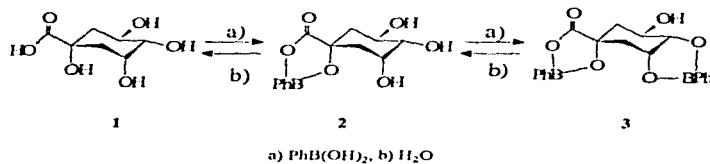


Figura 1-2 Derivados del ácido quínico con boro.

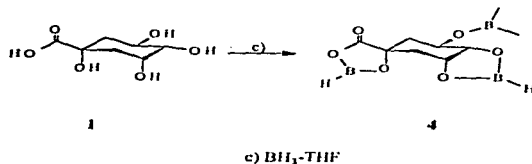


Figura 1-3 Derivado del ácido quínico con boro.

Al reaccionar con dos equivalentes de ácido fenilborónico en benceno se aisló el bis-dioxaborolano **3** donde un boro presenta la misma interacción del derivado **2** y el otro interacciona con los alcoholatos del C₁ y C₄.

Cuando el ácido quínico **1** se trata con un exceso de borano-tetrahidrofurano se obtiene el derivado **4**, Figura 1-3, en el cual el tercer boro está unido por medio del alcoholato del C₃.

El trabajo de Kelley sobre RMN de ¹³C de un compuesto de ácido quínico con acetato de magnesio¹⁹ refuerza la propuesta del enlace del grupo carboxilato con el boro en los compuestos anteriormente mostrados.

El segundo informe de Griffith incluyó dos nuevos complejos derivados del ácido quínico con Os(IV)²⁰, para estos compuestos propuso las fórmulas [OsO₂(py)₂(quin)] y K₂[OsO₂(quin)₂] basándose en estudios de IR, raman y análisis elemental.

Con base en las evidencias de espectroscopia fotoelectrónica propuso la unidad lineal trans "osmil", así como la coordinación de los grupos carboxilo e hidroxilo desprotonados formando un anillo de cinco miembros. La coordinación alrededor del osmio en ambos compuestos se observa en la Figura 1-4.

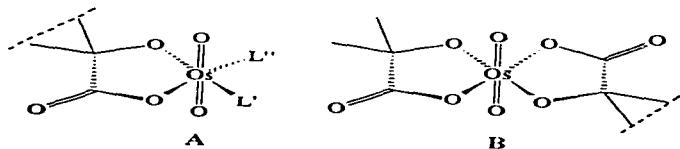


Figura 1-4 Compuestos [OsO₂(py)₂(quin)] A y K₂[OsO₂(quin)₂] B.

En un trabajo preliminar a éste se realizó la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación del ácido quínico con diversos iones metálicos divalentes^{21,22}.

Los compuestos obtenidos de las sales de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Hg(II) se caracterizaron por análisis elemental, espectroscopía IR y espectroscopía electrónica, los de Zn(II) y Cd(II) fueron analizados, además por RMN de ¹H y ¹³C.

El estudio de difracción de rayos-X mostró a los compuestos [Cu(quin)Cl(H₂O)]_n (H₂O)_n, Figura 1-5 y 1-6, y [Cu(quin)NO₃(H₂O)]_n (2H₂O)_n, Figura 1-7 y 1-8, como estructuras poliméricas.

Ambos compuestos muestran al cobre hexacoordinado. En el primer caso se observa una geometría octaédrica distorsionada en la que el cobre actúa como centro quiral con seis sustituyentes diferentes y un ligante ópticamente activo. Cada ácido quínico se coordina como quelato a dos átomos de cobre, a uno por la función α -hidroxiácido O₁-O₂, y al otro por medio de los hidroxilos O₃-O₄, a través de dos anillos de cinco miembros cada uno.

Este tipo de coordinación da lugar a cadenas formadas por anillos quelato alternantes de cinco, seis y cinco miembros, Figura 1-6.

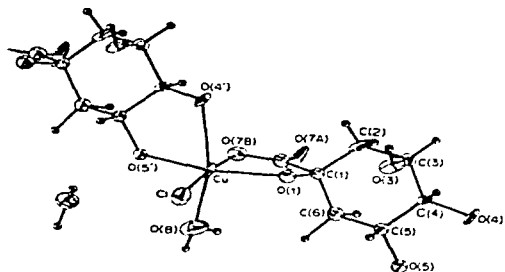


Figura 1-5 Estructura de difracción de rayos-X del $[\text{Cu}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{H}_2\text{O})_n$.

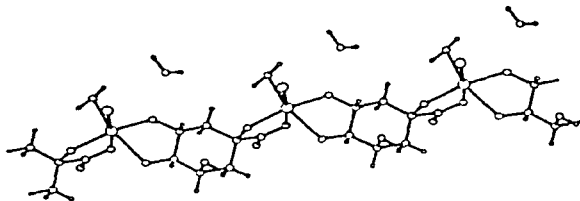


Figura 1-6 Estructura polimérica del $[\text{Cu}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{H}_2\text{O})_n$.

El segundo caso difiere principalmente en los sitios de coordinación del ligante ya que cada átomo de cobre está enlazado a tres ácidos quínicos a través del O_{7A} de un ligante formando un anillo quelato por medio del O_{7B} - O_1 de otro ácido quínico y por el grupo hidroxilo O_4 de un tercer ácido, Figura 1-8.

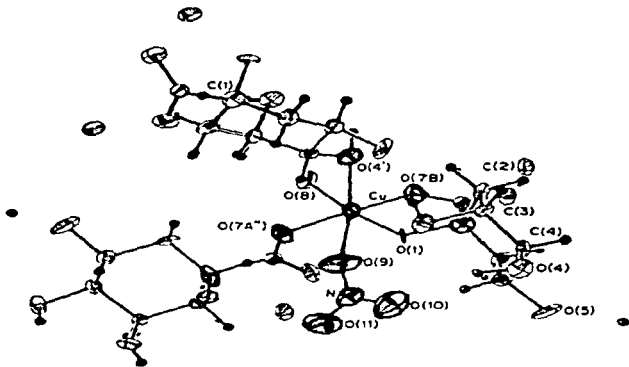


Figura 1-7 Estructura de difracción de rayos-X del $[Cu(quin)NO_3(H_2O)]_n(2H_2O)_n$.

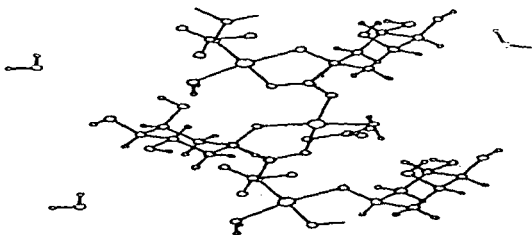


Figura 1-8 Cadenas poliméricas del $[Cu(quin)NO_3(H_2O)]_n(2H_2O)_n$.

Los compuestos de $[Zn(quin)_2]$, $[Cd(quin)_2]$ y $[Hg(quin)_2] \cdot 4(H_2O)$ forman estructuras espiralicas, Figura 1-9.

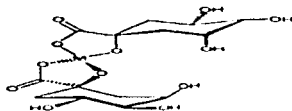


Figura 1-9 Estructura espiralica.

Se han realizado ensayos bioquímicos acerca de la influencia del ligante y sus compuestos de coordinación sobre los procesos fotosintéticos de los cloroplastos de espinacas^{23,24}, los cuales han revelado que el ligante y sus compuestos de coordinación afectan diversas actividades de la fotosíntesis por lo tanto poseen actividad como agentes herbicidas.

En 1992 el grupo de Hata²⁵ informa la obtención del compuesto de coordinación de Pt(II) del ácido quinico utilizando la 1R,2R-ciclohexanodiamina como coligante, que fue caracterizado por RMN de 1H , ^{13}C , ^{195}Pt , análisis elemental y difracción de rayos-X.

El estudio de difracción de rayos-X del compuesto, Figura 1-10, muestra al ácido quinico unido al átomo metálico por medio de la función α -hidroxilácido formando un anillo plano de cinco miembros y al platino en una geometría de plano cuadrado; el compuesto es soluble y estable en agua.

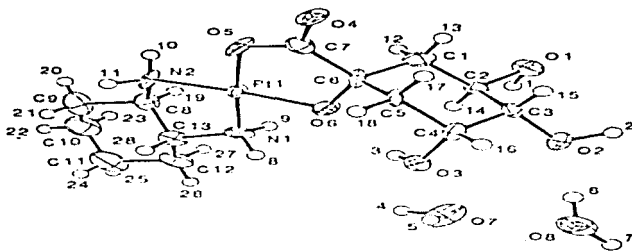


Figura 1-10 Estructura de difracción de rayos-X del (1R,3R,4R,5R)-(-) quinato (1R,2R-ciclohexandiamino) Pt^{II}.

Este informe señala que el compuesto presenta actividad antitumoral moderada contra la leucemia murina L1210 in vivo cuando se administra en dosis altas (1 C x 100 - 179 ° a dosis de 200 mg/kg).

Recientemente en 1995 Codd²⁶ publicó la síntesis y caracterización de un compuesto de coordinación trinuclear de vanadio de valencia mixta V(V)-V(IV)-V(V) con ácido quínico donde el ácido funciona como ligante tridentado

En la estructura del compuesto obtenida por difracción de rayos-X, Figura 1-11, el ligante forma un anillo quelato de cinco átomos al coordinarse a un ion V(V) por el lado del grupo α -hidroxiácido del C₁, mientras que se coordina de forma monodentada al otro ion V(V) por medio del alcoholato del C₃. También se forma un anillo quelato pero éste de seis miembros cuando el alcoholato del C₁ y el del C₃ participan en la coordinación hacia el ion central V(IV), además estos grupos funcionan como puentes hacia los otros iones de V(V).

La geometría alrededor de los iones de vanadio pentacoordinados tiende más hacia una pirámide de base cuadrada idealizada que hacia una bipirámide trigonal, el ion central V(IV) presenta mayor carácter de pirámide de base cuadrada.

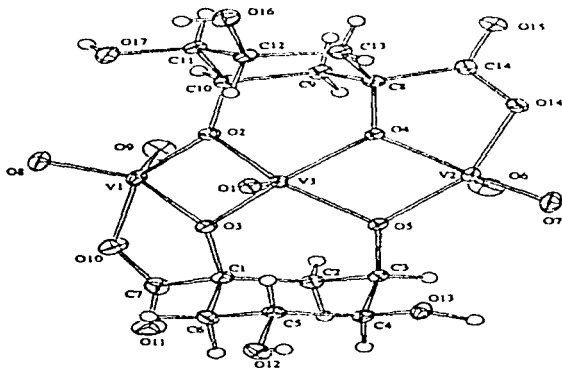


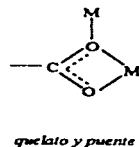
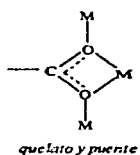
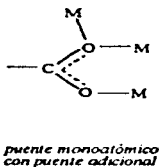
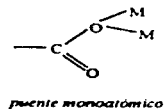
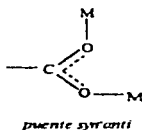
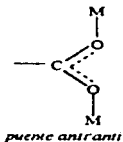
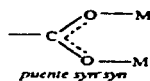
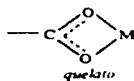
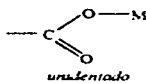
Figura 1-11 Estructura de rayos-X de $\{[V^V(O)_2]; [V^{IV}(O)](p(-)-\text{quinato}(3-))_2\}^{2-}$

Otros compuestos metálicos del ácido quinico se utilizan para un fin práctico y su uso está patentado: el complejo de Fe(III) patentado en 1975 por Parliment²⁷ es un sólido amarillo estable, no tóxico, apropiado para emplearse como colorante.

El uso del ácido quinico y de sus sales contra las *tracheomyces* de las plantas fue patentado por Boudet en 1976²⁸, por ejemplo, una solución 0.04 M de la sal de potasio del ácido quinico evita la infestación del jitomate por *Fusarium oxysporum*

Generalidades

Los ligantes carboxilato, RCO_2^- , presentan tres tipos fundamentales de coordinación a través de oxígeno que son : *unidentada*, *quelato* y *punto*²⁹. Dentro del modo de coordinación *punto* se han encontrado varias formas posibles:



Respecto a la coordinación *unidentada* se presenta preferentemente donde sólo hay disponible un sitio de coordinación, la coordinación quelato es menos común y la *punte* *xyn-xyn* es por mucho la más común de todas.

El ion acetato libre muestra una banda ν_{as} (CO_2^-) en 1560 cm^{-1} y una banda ν_s (CO_2^-) en 1416 cm^{-1} . En el complejo *unidentado* la posición de la banda ν_{as} (CO_2^-) se desplaza a mayor energía mientras que ν_s (CO_2^-) lo hace a menor energía. Como resultado, la separación entre las dos bandas $\Delta\nu$ es más grande en complejos unidentados que en el ion libre.

Se observa la tendencia opuesta en el complejo *bidentado o quelato*; la separación entre las bandas $\Delta\nu$ (CO_2^-) es menor que la del ion libre. En el complejo *punte* las dos bandas ν (CO_2^-) son cercanas a los valores del ion libre. Por lo tanto, la diferencia $\Delta\nu$ entre las vibraciones asimétrica y simétrica del grupo carboxilato proporciona información acerca del tipo de unión entre el átomo metálico y el ion carboxilato³¹.

$\Delta\nu > 144 \text{ cm}^{-1}$	coordinación unidentada
$\Delta\nu < 144 \text{ cm}^{-1}$	coordinación bidentada o quelato
$\Delta\nu \cong 144 \text{ cm}^{-1}$	coordinación como puente

La determinación de la susceptibilidad magnética de los compuestos de coordinación proporciona información acerca del estado de oxidación y la geometría del ion metálico. En la Tabla 2-3 se encuentran los valores de los momentos magnéticos experimentales relacionados con el número de electrones desapareados³¹.

Tabla 2-3 Momento magnético de los iones Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} .

ión	μ (exp.)	electrones desapareados
Co^{2+}	4.4 - 5.2	3
Co^{3+}	2.2 - 2.7	1
Ni^{2+}	2.0 - 4.1	2
Ni^{3+}	0	0
Cu^{2+}	1.7 - 2.2	1

La espectroscopia electrónica de los compuestos de coordinación permite observar las transiciones electrónicas *d-d* de los iones metálicos. En la siguiente tabla se indican las transiciones esperadas para los iones de cobre, cobalto y níquel para geometría octaédrica^{32,33}.

Tabla 2-4 Transiciones electrónicas en compuestos octaédricos de Cu^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} .

ión	Transición	Región del espectro (cm^{-1})
Cu^{2+}	${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$	11 000 - 16 000
Co^{2+}	$\nu_1 {}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	6 000 - 11 000
	$\nu_2 {}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	13 000 - 16 000
	$\nu_3 {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	17 000 - 22 000
Ni^{2+}	$\nu_1 {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	7 000 - 13 000
	$\nu_2 {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	11 000 - 20 000
	$\nu_3 {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	19 000 - 27 000

Objetivos

El ácido quínico es una molécula polifuncional muy interesante debido a su reactividad, su estructura y conformación. Los compuestos de coordinación del ácido quínico, que ya se han estudiado, muestran diversos sitios de coordinación del ligante y una gran tendencia a formar polímeros.

El presente trabajo se dedica a la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación del mismo ligante bajo condiciones experimentales que modifiquen su reactividad y sus formas de coordinación.

Con el fin de evitar la formación de estructuras poliméricas en el método de síntesis se modificaron las condiciones de reacción (pH) y se emplearon ligantes derivados del ácido quínico en los que se protegieron los grupos hidroxilo de las posiciones 3 y 4.

Asimismo se deseaba evaluar cómo cambia la reactividad del ligante al intercambiar un átomo de oxígeno del grupo ácido por un átomo de nitrógeno para obtener la funcionalidad del grupo amida.

Capítulo 2

Ácido Carboxílico 1,3,4,5-tetrahidroxíciclohexano (quin).

Datos químicos y espectroscópicos

El ácido quinico (quin), Figura 2-1, se encuentra entre los primeros productos naturales que fueron aislados (Hofman³⁴ en 1790). Se le puede encontrar en la corteza de la quina y en plantas: hojas de tabaco, hojas de zanahoria, manzana, durazno, pera, ciruela, etc.

Su nombre químico es ácido carboxílico 1(-)-1a,3a,4a,5b-tetrahidroxíciclohexano de fórmula mínima $C_7H_{12}O_6$ y peso molecular de 192.17g/mol.

Es un sólido cristalino blanco de sabor ácido fuerte, de punto de fusión 162-163 °C (a mayor temperatura se forma la lactona).

El quin es muy soluble en disolventes polares como agua, etanol y ácido acético glacial, según disminuya la polaridad del disolvente disminuirá la solubilidad del compuesto; su peso específico es 1.637; el índice de refracción³⁵ medido en agua es $[\alpha]_D^{20} = -44.03^\circ$. El pKa del único grupo carboxílico del quin que se ioniza a pH bajo tiene un valor de 3.36^{36,37}.

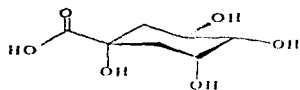


Figura 2-1 Acido carboxílico 1(-)-1a,3a,4a,5b-tetrahidroxíciclohexano (quin).

En 1932 se determinó su estructura y configuración absoluta cuando Fisher y Dungschat³⁸ lo hicieron por conversión en derivados del ácido shiquímico. Haslam³⁹ en 1971 confirmó por RMN la conformación de silla del quin en disolución.

El quin es uno de los ocho diastereoisómeros del ácido carboxílico 1,3,4,5-tetrahidroxíciclohexano de los cuales se conocen: el (-) ácido quínico y su imagen especular (+)⁴⁰. Ver Figura 2-2.

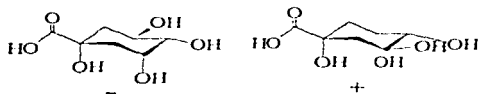


Figura 2-2 Estructura del (-) quin y de su imagen especular (+)

La estructura cristalina del quin⁴¹, Figura 2-3, se determinó en 1988. Es un ciclohexano con ángulo de torsión intramolecular de 54.9°, valor muy cercano al del ciclohexano en fase gaseosa que es de 55.9°, sin embargo, existen distorsiones en uno de los lados del anillo C4C5C6 que excede por 4.5° el valor medio, aunque este efecto es compensado por el hundimiento que existe en el lado del C1C2C3, esta distorsión es el resultado del equilibrio de las interacciones intramoleculares O-O alrededor del anillo.

El grupo -COOH está eclipsado con respecto al anillo, el átomo O7 del hidroxilo directamente del lado a de la molécula. La tetra sustitución del átomo C1 explica la elongación del enlace C1C7 a 1.536 Å comparado con el valor de 1.502 Å de enlace $\text{Csp}^3\text{-COOH}$ estándar. La estructura cristalina queda estabilizada por un retículo de seis enlaces de hidrógeno intramoleculares, todos los átomos de oxígeno están implicados en el retículo.

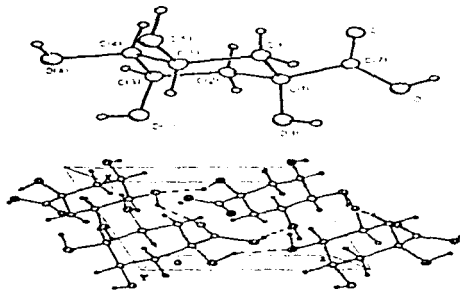


Figura 2-3 Estructura cristalina y celda unitaria del quin.

Para caracterizar al quin, se emplearon las siguientes técnicas espectroscópicas:

- a) IR medio.
- b) Espectroscopia electrónica en estado sólido por reflectancia difusa y
- c) Microanálisis elemental

En la Tabla 2-1 se presentan las bandas más importantes debidas a las vibraciones características del ligante.

Tabla 2-1 Bandas principales en IR medio del quin^{42,43}.

Banda	Número de onda (cm ⁻¹)
ν_{OH} (COO-H)	3530
ν (OH) por enlaces de H intramolec	3510
ν (C=O) de -COOH asociado	1680
ν_{OH} (C-O) de R-OH primario	1270
OH fuera del plano unido a dímero	925

En la Figura 2-4 se aprecian las bandas en IR que corresponden al ácido carboxílico y a los grupos hidroxilo del ligante.

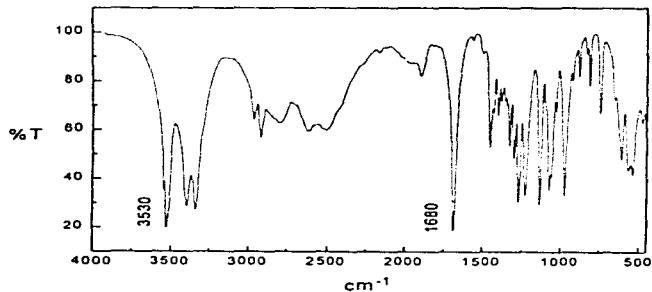


Figura 2-4 Espectro de IR medio del quin.

El espectro de IR lejano ($700\text{-}70\text{ cm}^{-1}$) es de gran utilidad al estudiar compuestos de coordinación ya que permite observar vibraciones metal-ligante como M-O, M-N, M-S, M-X y M-C⁴¹.

En el espectro de reflectancia difusa del quin no se observa transición alguna en la región del ultravioleta y del visible. Este comportamiento facilita la observación de las transiciones electrónicas *d-d* en los compuestos de coordinación.

En la Tabla 2-2 se encuentra el resultado del análisis elemental practicado al quin.

Tabla 2-2 Análisis elemental del quin ⁴⁰

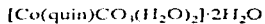
	% C	% H	% O
encontrado	44.33	6.15	49.52
calculado ⁴⁰	43.75	6.30	49.95

⁴⁰A la muestra se le determinó el % C, % H, el % de O se obtuvo al ajustar al 100 %.

Dada la estructura de este ligante se puede observar que presenta sitios susceptibles de coordinarse a iones metálicos como el grupo carboxilo del ácido carboxílico y los grupos hidroxilo ubicados en diversas posiciones.

Resultados y discusión

El comportamiento del quin frente a sales metálicas de cobalto, níquel y cobre es versátil. Con la finalidad de poder describir de una manera más clara las características espectroscópicas y químicas de los compuestos obtenidos se clasificaron según su estructura en monómeros, dímeros y polímeros.



De la reacción de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con quin en medio alcalino de NaHCO_3 se obtuvo un precipitado de color rosa. En la Figura 2-5 se tiene el espectro de IR del compuesto en la región de 4000 a 450 cm^{-1} , el cual se comenta con respecto al del ligante.

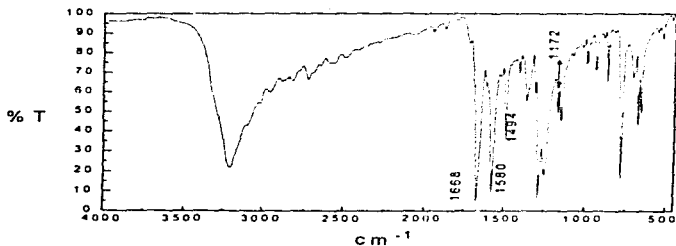


Figura 2-5 Espectro de I.R. de $[\text{Co}(\text{quin})\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En la región de 3530-2500 cm^{-1} se asignan las vibraciones $\nu(\text{O-H})$ y $\nu(\text{COO-H})$ del ligante. En esta región el compuesto presenta sólo una banda ancha originada por la presencia de moléculas de agua en el compuesto.

La banda debida a la vibración asimétrica del grupo carboxilo, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)_{\text{H}}$, se presenta desplazada a menor energía, de 1680 cm^{-1} a 1668 cm^{-1} y se encuentra una segunda banda en 1580 cm^{-1} debida a la vibración simétrica $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)_{\text{H}}$. La diferencia en la posición de estas bandas es $\Delta\nu = 88 \text{ cm}^{-1}$, este valor sugiere la unión del grupo carboxilo al metal en forma bidentada o quelato.

En particular sólo en este compuesto aparecen las bandas de vibración asimétrica y simétrica del ión carbonato: $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)$ en 1494 cm^{-1} y $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3)$ en 1172 cm^{-1} la diferencia entre estas bandas $\Delta\nu = 322 \text{ cm}^{-1}$ indica que el ión carbonato se une de manera bidentada¹⁰ al ión metálico.

Las bandas asignadas a las vibraciones $\nu(\text{CH}_2)$ simétrica y asimétrica del anillo ciclohexano no se modifican, es decir, la unión al metal no afecta significativamente la conformación de silla del anillo.

La Figura 2-6 muestra el análisis termogravimétrico del compuesto. En el intervalo de 36 a 160°C se tiene una primera pérdida en peso de 9.5 % equivalente a 36.4 g, calculada considerando el peso molecular de 383.1 g/mol y puede corresponder a dos moléculas de agua de cristalización. Enseguida se observa la descomposición térmica de la muestra.

Se debe mencionar que los compuestos sintetizados no funden abajo de los 300°C y a mayor temperatura se descomponen.

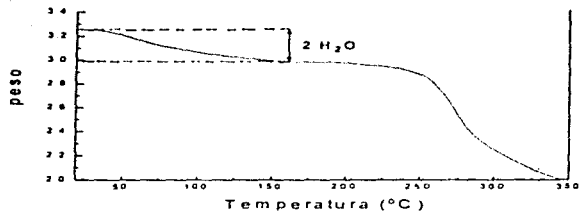


Figura 2-6 Análisis termogravimétrico de $[\text{Co}(\text{quin})\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El espectro de reflectancia difusa, Figura 2-7, exhibe una banda intensa en 18797 cm^{-1} asignada a la transición $v_3 \text{ } ^4T_{1g}(\text{P}) \leftarrow \text{} ^4T_{1g}(\text{F})$ y otra banda en 7435 cm^{-1} debida a la transición $v_1 \text{ } ^4T_{2g}(\text{F}) \leftarrow \text{} ^4T_{1g}(\text{F})$. Estas dos bandas representan las transiciones mas comunes para un ión Co^{2+} en geometría octaédrica.

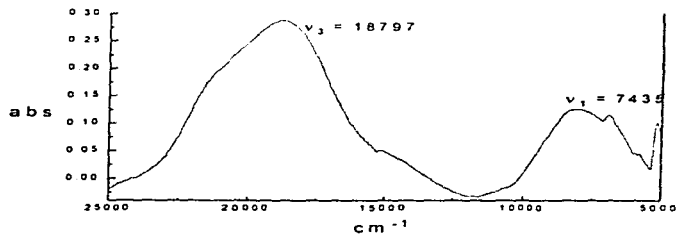


Figura 2-7 Espectro de reflectancia difusa de $[\text{Co}(\text{quin})\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El comportamiento magnético del compuesto indica que el ión metálico presenta estado de oxidación (II). El valor de momento magnético es de 4.4 MB, este valor se encuentra dentro del intervalo esperado para un cobalto (II) de alto espín¹¹.

El resultado de microanálisis elemental : (experimental/calculado) % C (25.51/25.05) y % H (5.18/5.22) permite proponer la fórmula mínima $[\text{Co}(\text{quin})\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de peso molecular 383.1 g/mol.

De acuerdo con lo expuesto se propone que el compuesto de coordinación presenta una geometría octaédrica, Figura 2-8, donde un ligante participa por medio de los grupos hidroxilo y carboxilo del C_1 formando un anillo quelato de cinco miembros con el centro metálico. La esfera de coordinación se completa por la unión del ion carbonato de forma bidentada y por dos moléculas de agua.

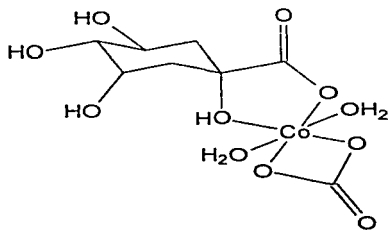


Figura 2-8 Estructura propuesta para el $[\text{Co}(\text{quin})\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

[Cu(quin)H₂O]₂·2H₂O y [Ni(quin)(H₂O)₂]₂·3H₂O

El producto de la reacción de CuCl₂·2H₂O con quin empleando Na₂CO₃ en el medio de reacción son cristales verde oscuro. En el caso de la reacción de NiCl₂·6H₂O con quin empleando NaHCO₃ en el medio de reacción se obtuvo microcristales verde claro.

En el espectro de IR medio de ambos compuestos, a diferencia del espectro del ligante, las bandas en la región de 3510 cm⁻¹ debidas a la vibración ν(O-H) y el grupo de señales entre 2800 y 2500 cm⁻¹ relacionadas con las vibraciones ν(COO-H) ya no se distinguen ya que la banda se ha ensanchado debido a la presencia de moléculas de agua.

La Figura 2-9-a muestra el espectro de IR del compuesto de cobre donde las bandas asociadas a las vibraciones ν_{as}(CO₂⁻)_{as} y ν_s(CO₂⁻)_{as} se localizan en 1630 cm⁻¹ y 1598 cm⁻¹ respectivamente; en el análogo de níquel, Figura 2-9-b, dichas bandas se observan en 1658 cm⁻¹, como un hombro, y en 1600 cm⁻¹ respectivamente. Este comportamiento indica su participación en la esfera de coordinación. El compuesto de cobre tiene una Δν = 32 cm⁻¹ y en el compuesto de níquel es de 58 cm⁻¹, se propone entonces que el ion carboxilato se este coordinando de manera bidentada en ambos.

El termograma del compuesto de níquel, Figura 2-10, muestra en el intervalo de 36-200°C una pérdida en peso del 9.4 % equivalente a 54.46 g calculados a partir del

peso molecular, 579.43 g/mol, que puede atribuirse a la pérdida de tres moléculas de agua de cristalización. Enseguida se observa la descomposición térmica de la muestra.

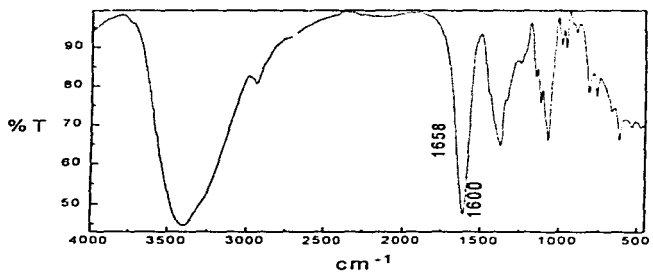
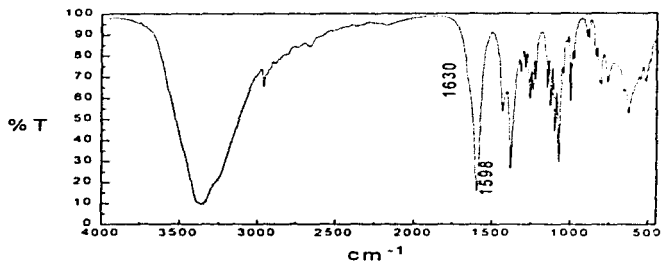


Figura 2-9-a Espectro de IR de $[\text{Cu}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y

-b Espectro de IR de $[\text{Ni}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

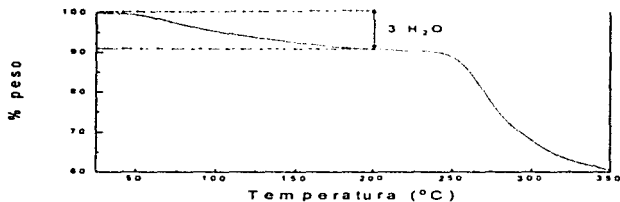


Figura 2-10 Termograma de $[\text{Ni}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

El espectro de reflectancia difusa del compuesto de cobre, Figura 2-11, muestra una banda ancha, centrada en aproximadamente 12900 cm^{-1} . La forma y la región en que se encuentra es la esperada para un compuesto de cobre pentacoordinado con baja distorsión.

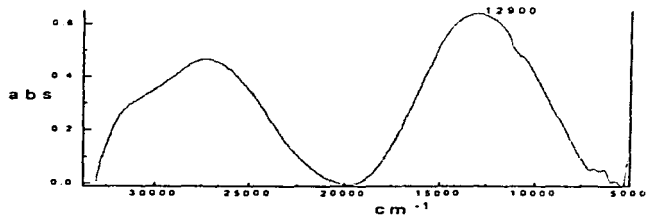


Figura 2-11 Espectro de reflectancia difusa de $[\text{Cu}(\text{quin})\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Para el compuesto de níquel, Figura 2-12, se observan tres bandas bien definidas : la primera en 8503 cm^{-1} se debe a la transición $\nu_1 \text{ } ^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow \text{}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$; la segunda en 14650 cm^{-1} es $\nu_2 \text{ } ^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow \text{}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ y la tercera en 24500 cm^{-1} se debe a la transición $\nu_3 \text{ } ^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow \text{}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$. Este espectro es característico de un ión níquel (II) en geometría octaédrica.

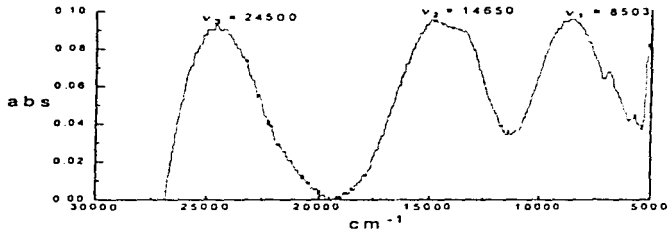


Figura 2-12 Espectro de reflectancia difusa de $[\text{Ni}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Los valores de momento magnético de los compuestos de cobre y níquel son de 1.04 MB y 1.6 MB, respectivamente, por cada átomo metálico. Estos resultados son bajos comparados con los valores informados para un ión Ni^{2+} con dos electrones desapareados y para un ión Cu^{2+} con un electrón desapareado, esto indica que los metales están magnéticamente acoplados ya que se encuentran muy cercanos en la estructura dimérica.

El $[\text{Cu}(\text{quin})\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es un producto cristalino color esmeralda que se estudió por difracción de rayos-X determinándose así su estructura.

En este complejo dimérico dos ligantes quin se unen a dos átomos de cobre, los cuales están puenteados por los oxígenos O_1 de los ligantes formando un anillo de cuatro miembros cobre-oxígeno. Ver Figura 2-13.

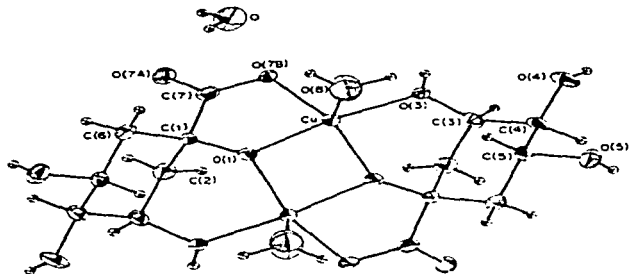


Figura 2-13 Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{quin})\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Al contrario de lo que se esperaría las dos moléculas de agua en posición apical se localizan en un arreglo *cis*.

Debe mencionarse que este es el primer ejemplo de un compuesto con geometría *cis* sp-dimérico, sólo se conocen ejemplos de dimeros *trans*^{34,35}.

Los enlaces entre los oxígenos y el átomo de cobre son Cu-O_{2H} 1.980(3) y Cu-O₃ 1.982(3), Cu-O₁ 1.911(2), Cu-O₄ 2.234(5). El átomo de cobre es un centro quirral y representa el primer ejemplo de un átomo de cobre quirral en geometría de pirámide de base cuadrada, con el átomo metálico localizado sobre el plano de los cuatro ligandos basales (O₁-Cu-O_{2H} 156.4° y O₁-Cu-O₃ 169.6°).

Los datos completos de la estructura cristalina se encuentran en el apéndice.

Dadas las semejanzas en los resultados de caracterización de estos dos compuestos se propone que el compuesto de níquel posee una geometría octaédrica con una esfera de coordinación semejante a la del compuesto de cobre, pero ahora el sexto sitio de coordinación del níquel es ocupado por una molécula de agua.

Con el afán de determinar con mayor certeza la existencia del compuesto dimérico de níquel se intentó obtener su peso molecular pero el compuesto se disoció en solución acuosa indicando que el enlace entre el ácido quínico y el níquel es débil.

[Co(quin)Cl(H₂O)]n·(3H₂O)n y [Ni(quin)Cl(H₂O)]n·(4H₂O)n

De la reacción de CoCl₂·6H₂O con quin en medio láxico de NaHCO₃ se obtuvo un sólido color rosa, en lo que se refiere a la reacción del NiCl₂·6H₂O bajo las mismas condiciones de reacción se aisló un sólido verde claro.

Tanto en el espectro de IR medio del compuesto de cobalto, Figura 2-14-a, como en el espectro del compuesto de níquel, Figura 2-14-b se observa una banda ancha causada por la presencia de moléculas de agua. En ambos compuestos el grupo de señales en la región de 2800-2500 cm⁻¹ asignadas en el ligante a la vibración ν (O-H) de ácido carboxílico desaparecen indicando su desprotonación.

En los dos compuestos la banda $\nu_{as}(\text{COO}^-)_n$ se localiza en 1628 cm⁻¹, $\nu_s(\text{COO}^-)_n$ se asignó en 1598 cm⁻¹ para el compuesto de cobalto y en 1609 cm⁻¹ para el de níquel, de tal manera que se tiene un $\Delta\nu = 30$ cm⁻¹ y un $\Delta\nu = 28$ cm⁻¹ correspondientemente. Estos valores permiten proponer la unión del grupo carboxilato en forma bidentada.

El espectro de IR lejano de [Co(quin)Cl(H₂O)]n (3H₂O)n, Figura 2-15-a, presenta las bandas de vibración ν (M-Cl) en 220 cm⁻¹, ν (M-O) en 358 cm⁻¹ y $\rho_{as}(\text{H}_2\text{O})$ en 430 cm⁻¹, las dos últimas bandas se deben a agua de coordinación. En el caso de [Ni(quin)Cl(H₂O)]n (4H₂O)n, Figura 2-15-b, la banda ν (M-Cl) se encuentra en 225 cm⁻¹, ν (M-O) en 360 cm⁻¹ y $\rho_{as}(\text{H}_2\text{O})$ en 435 cm⁻¹.

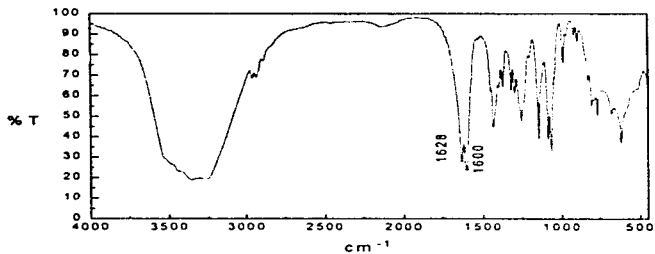
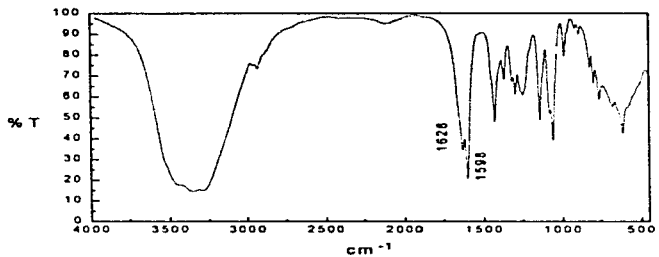


Figura 2-14-a Espectro de IR medio de $[\text{Co}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot (3\text{H}_2\text{O})_n$ y

-b Espectro de IR medio de $[\text{Ni}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot (4\text{H}_2\text{O})_n$.

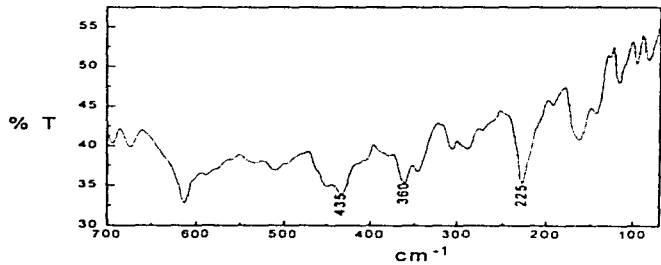
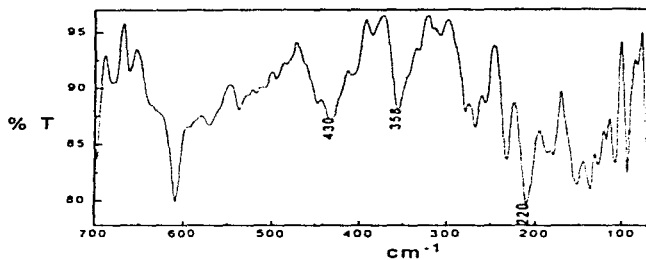


Figura 2-15-a Espectro de IR lejano de $[\text{Co}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_n(3\text{H}_2\text{O})_n$ y

-b Espectro de IR lejano de $[\text{Ni}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_n(4\text{H}_2\text{O})_n$.

El termograma del compuesto de cobalto, Figura 2-16, indica que en el intervalo de 90 a 150°C ocurre la pérdida de 15.8 % en peso equivalente a 56.50 g., calculado a partir del 100 % considerado como el peso molecular, 357.62 g/mol, que pueden corresponder a tres moléculas de agua de cristalización. Este intervalo pudiera parecer de alta temperatura para observar la pérdida de agua de cristalización, sin embargo, podría explicarse si se considera la presencia de puentes de hidrógeno en la estructura polimérica. Posteriormente el compuesto permanece estable hasta 215°C, donde comienza su descomposición térmica.

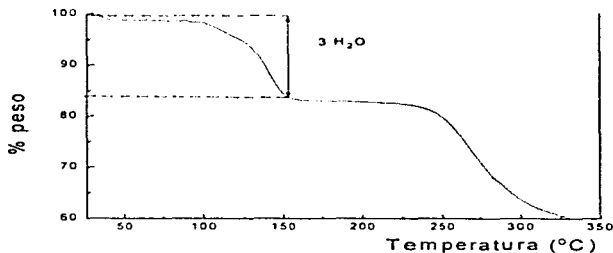


Figura 2-16 Termograma de $[Co(\text{quin})Cl(H_2O)]_n \cdot 3H_2O$.

El termograma del compuesto de níquel, Figura 2-17, muestra la pérdida de 18.8 % en peso en el intervalo de 143 a 225°C, calculado del 100 % en peso (375.32 g/mol) y equivalente a 70.56 g., atribuible a cuatro moléculas de agua de cristalización. El compuesto permanece térmicamente estable hasta 250 °C.

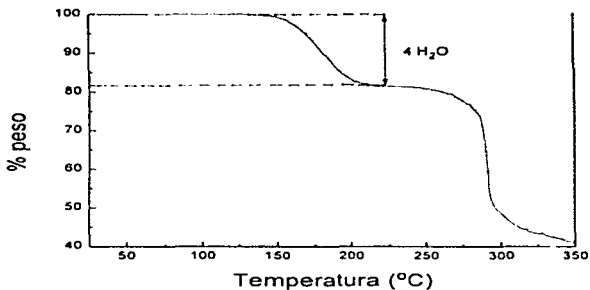


Figura 2-17 Termograma de $[\text{Ni}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 4(\text{H}_2\text{O})_n$.

Los espectros electrónicos en estado sólido de cada uno de los compuestos permiten asignar las bandas debidas a las transiciones *d-d* permitidas. En el caso de un ion Co^{2+} y Ni^{2+} en geometría octaédrica las transiciones se han asignado de la siguiente manera: Co^{2+} $\nu_1 = 8143 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 15571 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3 = 19714 \text{ cm}^{-1}$; Ni^{2+} $\nu_1 = 9275 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 14182 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3 = 24510 \text{ cm}^{-1}$. Ver Figura 2-18 y 2-19.

El valor de momento magnético medido del compuesto de cobalto es de 4.86 MB correspondiente a un cobalto (II) de alto espín con tres electrones desapareados. El del compuesto de níquel es 3.2 MB y se encuentra dentro del intervalo esperado para un ion Ni^{2+} con dos electrones desapareados.

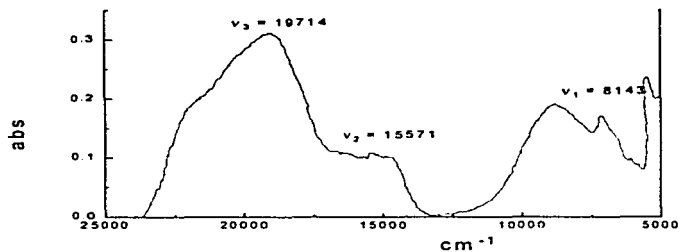


Figura 2-18 Espectro de reflectancia difusa de $[\text{Co}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot (3\text{H}_2\text{O})_n$.

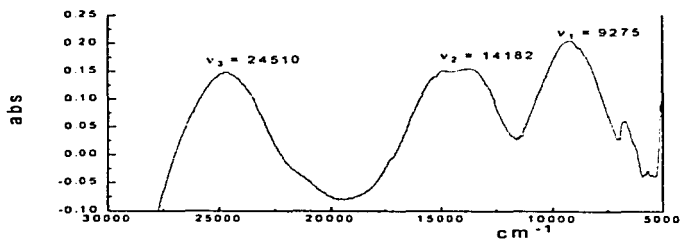


Figura 2-19 Espectro de reflectancia difusa de $[\text{Ni}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot (4\text{H}_2\text{O})_n$.

Con base en la caracterización que se llevó a cabo se propone una estructura polimérica similar a la que presenta el compuesto de $[\text{Cu}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ descrito en la introducción y mostrado en la Figura 1-5, en donde el ligante se coordina al ion metálico a través de la función alfa-hidroxiácido en C_1 de un ácido quínico formando un anillo quelato de cinco miembros y por otros dos grupos hidroxilo en C_4 y C_3 de un segundo ácido quínico formando de nuevo un anillo de cinco miembros, la geometría de los átomos de cobalto y níquel es octaédrica con una molécula de agua y un ion cloruro completando la esfera de coordinación.

Cuando se intentó obtener el peso molecular del compuesto polimérico de cobalto por medio de osmometría de presión de vapor en medio acuoso el compuesto se descompuso tal como ocurrió con el compuesto dimérico de cobre.

Capítulo 3

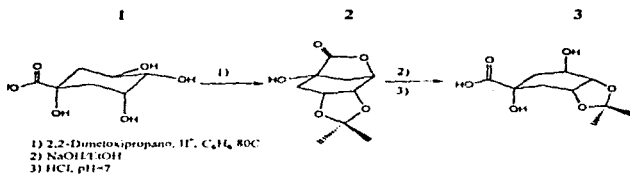
Ácido 3,4-O,O'-isopropilidénquinico (equin).

Con la finalidad de comparar la capacidad de coordinación del ácido quinico con respecto a otros ligantes derivados en los que se ha bloqueado la disposición hacia el enlace de algunos grupos hidroxilo y se ha introducido la función amida en el lugar de un grupo ácido, y de evaluar las propiedades de los nuevos compuestos de coordinación se prepararon y estudiaron ligantes derivados del ácido quinico llamados **equin** y **aqp**.

Datos químicos y espectroscópicos

Entre estos nuevos ligantes tenemos al ácido 3,4-O,O'-isopropilidénquinico (**equin**), el cual fue sintetizado en el Departamento de Química del Cinvestav⁴⁶, por reacción del **quin 1** con 2,2-dimetoxipropano en condiciones ácidas para obtener el intermediario dioxolano **2**, éste por hidrólisis básica produce el α -hidroxiácido **equin 3** tal como se ilustra en el Esquema 3-1.

El **equin**, Figura 3-1, es un derivado del **quin** en el que las posiciones C₃ y C₄ están protegidas; así que la función α -hidroxiácido es el posible sitio de coordinación a iones metálicos.



Esquema 3-1 Síntesis del equin.

La conformación del anillo quinico en este derivado es una conformación de bote, el cambio de conformación respecto a la del ácido quinico libre se explica por la presencia del anillo dioxolano fusionado en las posiciones 3 y 4.

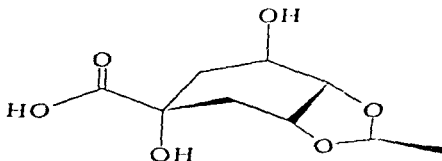


Figura 3-1 Ácido 3,4-O,O'-isopropilidenequinico (equin).

En la tabla 3-1 se encuentra la asignación de las principales bandas en el espectro de IR medio del equin, Figura 3-2.

Tabla 3-1 Principales bandas en IR del ligante.

Banda	Número de onda (cm ⁻¹)
ν_{H} (COO-H)	3430
ν_{H} (O-H)	3378
ν (C=O) _{as} de -COOH	1652
ν_{H} (C-OH)	1042, 1078
ν_{H} (C-O-C) _{as} de cetol	906

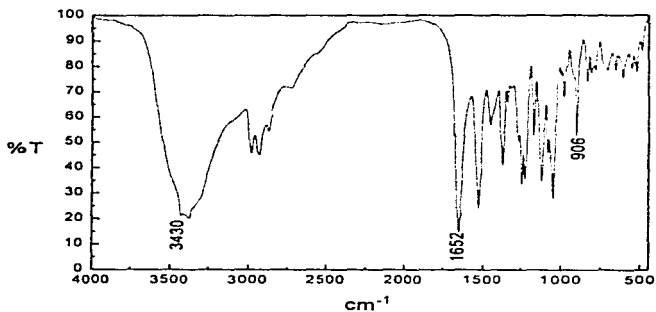
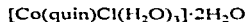


Figura 3-2 Espectro de IR medio del equin.

El espectro de reflectancia difusa del equin presenta un comportamiento muy semejante al del quin. No se observan transiciones en la región del ultravioleta-visible.

Resultados y discusión



Este producto de color lila se aisló de la reacción del quin con $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en disolución metánolica en presencia de 2,2-DMP como agente desecante.

Su espectro de IR medio, Figura 3-3, muestra en la región de 3530-2500 cm^{-1} una banda ancha centrada en 3360 cm^{-1} originada por la presencia de moléculas de agua.

La banda de vibración asimétrica del carboxilato $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ se observa como un pequeño hombro en aproximadamente 1630 cm^{-1} y la de vibración simétrica $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ se ubica en 1604 cm^{-1} , la diferencia entre estas bandas $\Delta\nu = 26 \text{ cm}^{-1}$ sugiere una coordinación tipo quelato.

Es conveniente notar la ausencia de la banda de intensidad media $\nu_{\text{it}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{as}}$, esto nos indica que la conformación de bote del ligante ya no existe puesto que se ha perdido la función cetálica de las posiciones C_3 y C_4 , aún cuando se intentó conservarla agregando 2,2-dimetoxipropano como agente desecante. De esta manera se recuperó la estructura y conformación del ligante quin original. Esta observación quedó corroborada al obtener los resultados de análisis elemental.

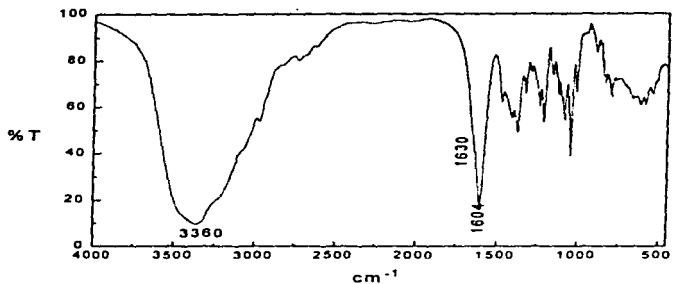


Figura 3-3 Espectro de IR del $[\text{Co}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El termograma del compuesto, Figura 3-4, señala la pérdida de 12 % en masa, es decir 44 g, en el intervalo de 40 a 150°C, que pueden corresponder a dos moléculas de agua de cristalización. Esta transformación se calculó tomando el peso molecular de 374.49 g/mol como el 100 %. A partir de 184°C comienza la descomposición térmica de la muestra.

La medición de la susceptibilidad magnética del compuesto indica que el ion metálico presenta estado de oxidación (II). El valor de momento magnético es de 5.1 MB y se encuentra dentro del intervalo informado para un Co^{2+} de alto spin.

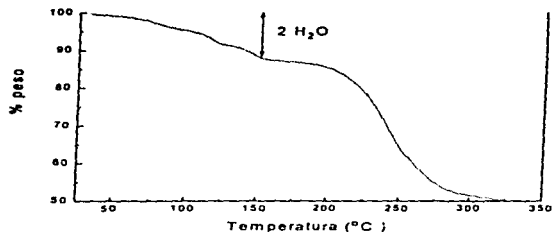


Figura 3-4 Térmograma del $[\text{Co}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El espectro de reflectancia difusa del $[\text{Co}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Figura 3-5, muestra las bandas debidas a las transiciones $\nu_1 = 8300 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3 = 19000 \text{ cm}^{-1}$ de un ion Co^{2+} en geometría octaédrica. En el mismo espectro se observan otras dos bandas: una en 14900 cm^{-1} y la otra en 6000 cm^{-1} correspondientes a las transiciones $\nu_3 = {}^4\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ y $\nu_2 = {}^4\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$, respectivamente, que indican la presencia de átomos de $\text{Co}(\text{II})$ en geometría tetraédrica.

De los resultados de análisis elemental: (experimental/calculado) % C (22.53/22.36), % H (5.50/5.59) se puede notar que disminuyó la cantidad de carbono comparada con la del ligante e quin original (28.95 % C), lo cual indica que el ligante no se conserva íntegro y al asociar este resultado con los datos espectroscópicos se puede proponer que se debe a la pérdida del grupo cetil.

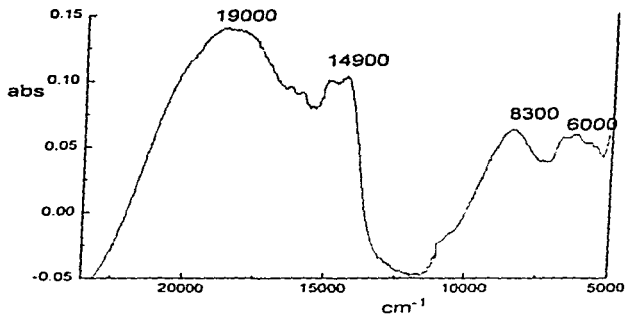


Figura 3-5 Espectro de reflectancia difusa del [Co(quin)Cl(H₂O)₃]·2H₂O.

Dado que el ácido quínico tiende a formar especies poliméricas se propone que en este compuesto se establecen las geometrías octaédrica y tetraédrica para el ion cobalto dentro de una red polimérica. Probablemente la esfera de coordinación del ion en geometría octaédrica es muy semejante a la del cobalto en una estructura polimérica, [Co(quin)Cl(H₂O)]_n(3H₂O)_n, presentado en el capítulo anterior y sólo al final de la cadena podría encontrarse un cobalto tetraédrico ya que en el espectro electrónico las bandas que caracterizan esta geometría se observan poco intensas.

Capítulo 4
N α -metilbencil-3,4-O,C'-isopropilidenamida quínica
(aqp)

Entre los nuevos ligantes obtenidos se sintetizaron amidas derivadas del ácido quínico. Estas amidas fueron preparadas a partir de aminas primarias que son portadoras de un hidrógeno ácido y en cuya estructura se encuentran protegidos dos grupos hidroxilo.

Al proteger los grupos hidroxilo de las posiciones 3 y 4 del anillo quínico se pretende desfavorecer la formación de estructuras poliméricas.

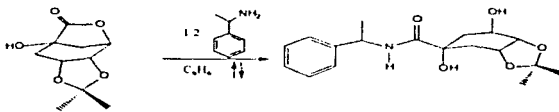
La mayor importancia de las amidas reside en su relación estructural con péptidos, proteínas y material farmacéutico⁴⁸.

La formación de amidas derivadas del ácido quínico es de gran interés no sólo por su estudio estructural sino que su estructura las hace un material con amplias posibilidades de ser utilizado como ligante de centros metálicos ya que poseen un hidrógeno ácido que puede ser sustituido por un metal y el carbonilo tiene pares de electrones susceptibles de coordinarse.

Por otra parte, se debe mencionar la actividad biológica potencial que podría presentar por su semejanza al inositol y a los carbohidratos, además de que la función amídica aparece ampliamente en fármacos modernos⁴⁹, por ejemplo en analgésicos-antipiréticos, anestésicos locales, antiarrítmicos, antihipertensivos, sedantes, anticonvulsivos, etc.

Datos químicos y espectroscópicos

El ligante *N*-metilbencil-3,4-*O*'-isopropilidenamida quinica (aqp), Figura 4-1, al igual que el equin fué sintetizado en el Departamento de Química del Cinvestav. Se obtuvo al hacer reaccionar la 3,4-*O*,*O*'-isopropilidenquinida con un ligero exceso (1.2 equivalentes) de metil bencil amina a reflujo en benceno durante 3 horas⁴⁶, tal como se ilustra en el esquema 4-1.



Esquema 4-1 Síntesis del aqp.

La purificación se realiza por disolución del producto en cloruro de metileno y precipitación con hexano. El punto de fusión del producto purificado es de 153-155°C.

A diferencia del quin en el aqp se tiene un grupo amido rodeado de un sustituyente muy voluminoso como es el bencilo y de un grupo metilo.

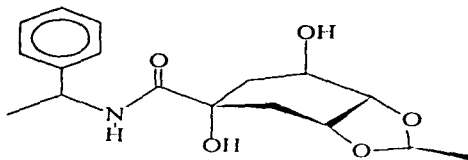


Figura 4-1 *N*-metilbencil-3,4-O'-isopropilidenamida quinica (aqp).

En la tabla 4-1 se encuentra la asignación de las principales bandas del espectro de IR medio del ligante, Figura 4-2.

Tabla 4-1 Principales bandas en IR medio del aqp.

Banda	Numero de onda (cm ⁻¹)
ν_{NH} (N-H)	3400 y 3274
ν_{NC} (C=O) de (NCO)	1774
arC-C	1650
ν_{NO} (N-C-O) _{as}	1518
ν_{OH} (C-OH)	1074, 1060
ν_{OC} (C-O-C) _{as} de acetal	904

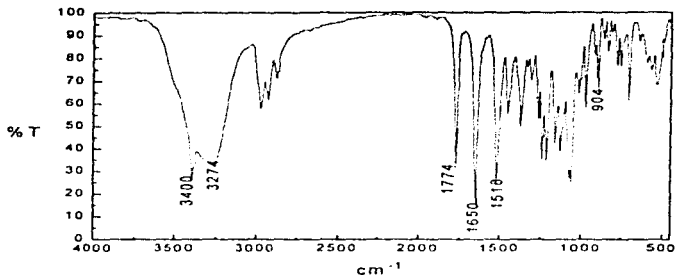


Figura 4-2 Espectro de IR medio del aq.

El espectro de reflectancia difusa del aq., Figura 4-3, presenta una pequeña banda en la región del UV, centrada en 24100 cm^{-1} , asignada a la transición $\pi \rightarrow \pi$ del anillo aromático y del grupo carboxilo. No se presentan bandas en la región del visible.

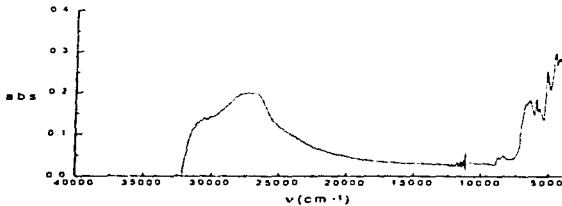
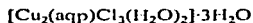


Figura 4-3 Espectro de reflectancia difusa del aq.

Resultados y Discusión



De la reacción de aqp con $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en disolución metanólica, empleando 2,2 DMP como agente desecante, se obtuvieron microcristales verde olivo.

La espectroscopía de IR medio, Figura 4-4, permite proponer la participación del grupo amida ($-\text{NCO}$) en la coordinación al cobre, ya que las bandas de vibración $\nu_{\text{N-H}}$ del ligante se han desplazado de 3400 cm^{-1} y 3274 cm^{-1} a 3402 cm^{-1} y se observan como una sola banda ancha.

Se tiene la banda $\nu_{\text{as}}(-\text{NCO}^-)$ en 1616 cm^{-1} y la banda $\nu_{\text{s}}(-\text{NCO}^-)$ en 1574 cm^{-1} , de tal manera que la $\Delta\nu \approx 42\text{ cm}^{-1}$, indicando que el grupo amido se encuentra coordinado de forma bidentada.

La banda de vibración $\nu_{\text{O-H}}$ se ha desplazado de 1074 cm^{-1} y 1060 cm^{-1} a 1062 cm^{-1} ensanchándose un poco, lo cual quiere decir que un grupo hidroxilo terciario puede estar unido al ion metálico.

Es importante resaltar la ausencia de la banda de vibración $\nu_{\text{C-O-C}}_{\text{as}}$ de cetil, asignada en el ligante en 904 cm^{-1} , lo cual señala que la protección de los grupos hidroxilo en C_3 y C_4 se ha perdido, consecuentemente se ha recuperado la conformación de silla del ligante quin original con estos dos grupos OH libres. Esta observación quedó corroborada por los resultados de análisis elemental.

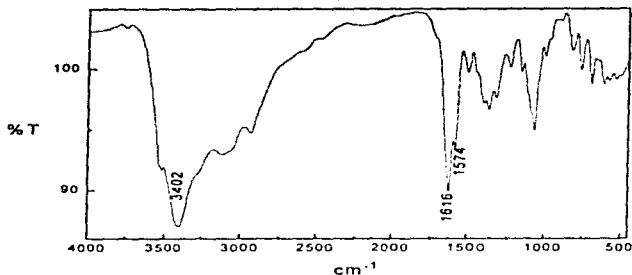


Figura 4-4 Espectro de IR medio del $[\text{Cu}_2(\text{aqp})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

En la región de IR lejano el espectro del compuesto presenta las bandas de vibración de interacción puente del halógeno entre dos átomos de cobre: $\nu(\text{Cu}-\text{Cl})$ en 308 cm^{-1} y en 274 cm^{-1} , de $\nu(\text{Cu}-\text{OH}_2)$ en 430 cm^{-1} y $\rho_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$ de complejo acuo en 532 cm^{-1} .

En la Figura 4-5 se presenta el termograma del compuesto donde se observa una pérdida en peso de 13.5% que se extiende desde la temperatura ambiente hasta 190°C , la cual equivale a 84 g y puede corresponder a cinco moléculas de agua aproximadamente, aunque no se puede discriminar claramente en que intervalo se pierden las dos moléculas de agua de cristalización y las tres moléculas de agua de coordinación ya que la pérdida es continua. Posteriormente se presenta la descomposición térmica de la muestra en el intervalo de $191\text{-}350^\circ\text{C}$.

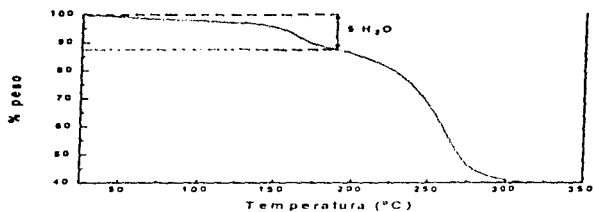


Figura 4-5 Termograma del $[\text{Cu}_2(\text{aqp})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Con objeto de determinar el ambiente electrónico del cobre en estado sólido se obtuvo el espectro de reflectancia difusa del compuesto, Figura 4-6, el cual muestra una banda centrada al rededor de 11500 cm^{-1} . Dadas las características de la banda y la región en la que se encuentra se propone que el átomo de Cu^{2+} se encuentra pentacoordinado⁴⁵.

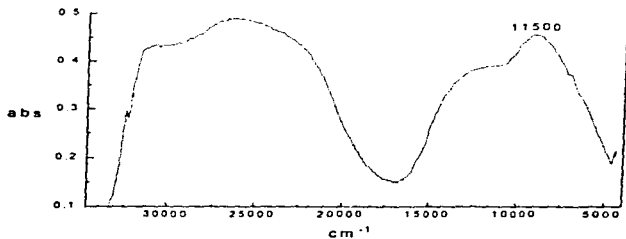


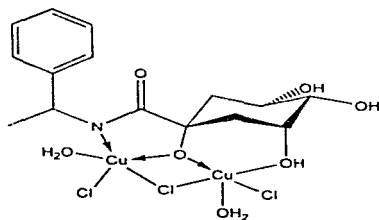
Figura 4-6 Espectro de reflectancia difusa del $[\text{Cu}_2(\text{aqp})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

La susceptibilidad magnética medida del compuesto es 1.3 MB por cada átomo Cu^{2+} . Este valor es bajo frente al informado en la literatura, razón por la cual se puede pensar que los átomos metálicos están magnéticamente acoplados⁴⁷, es decir podría tratarse de una estructura polimérica.

Los resultados de análisis elemental (experimental/calculado) : % C (30.60/29.14), % H (5.39/4.85) y % N (1.57/2.26) permiten proponer la fórmula mínima $[\text{Cu}_2(\text{aqp})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con peso molecular de 617.58 g/mol.

Reuniendo los resultados espectroscópicos y de análisis elemental obtenidos se puede proponer que en este compuesto dos átomos de cobre están coordinados a un ligante aqp adoptando una geometría de pirámide de base cuadrada similar a la observada en el compuesto dimérico de cobre presentado en el capítulo 2.

La Figura 4-7 muestra el ambiente de coordinación que se propone para cada átomo de cobre.



Capítulo 5

Conclusiones.

Los compuestos de coordinación obtenidos a partir de los tres ligantes empleados son los siguientes :

* Con el ligante **quin** : el monómero $[\text{Co}(\text{quin})\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dos compuestos diméricos $[\text{Cu}(\text{quin})\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y dos estructuras poliméricas $[\text{Co}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot (3\text{H}_2\text{O})_n$ y $[\text{Ni}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot (4\text{H}_2\text{O})_n$.

* Con el ligante **equin** la especie $[\text{Co}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

* Con el ligante **aqp** el compuesto dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{aqp})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Es característica de todos los compuestos de coordinación obtenidos la coordinación del **quin** con los iones metálicos a través del grupo carboxilo en forma monodentada y a través del grupo hidroxilo del C_1 .

La forma de empaquetamiento de estos compuestos propicia la participación del grupo carboxilo en puentes de hidrógeno lo que se observa en el espectro de IR que las bandas asignadas a las vibraciones $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)_{\text{u}}$ y $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)_{\text{u}}$ se encuentran muy cercanas teniendo una diferencia $\Delta\nu$ en el intervalo de una interacción tipo quelato.

En el monómero $[\text{Co}(\text{quin})\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ el ion carbonato CO_3^{2-} está coordinado en forma bidentada. Sólo en este compuesto se presenta la participación del ión carbonato y se debe a las condiciones de reacción seguidas.

En el caso de los ligantes **quin** y **aqp** a pesar de haber trabajado en condiciones anhidras al utilizar 2,2-DMP como agente desecante se presentó la pérdida del grupo cetal de las posiciones 3 y 4, por lo tanto se observa la recuperación de la conformación de silla del ligante **quin** original y de los grupos OH de estas posiciones.

En el compuesto $[\text{Co}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizado a partir del **quin** la coordinación se lleva a cabo por los átomos de oxígeno O_1 y O_2 de la función α -hidroxiácido y por los grupos OH de C_1 y C_4 de manera muy semejante a la que presenta la especie polimérica de cobalto $[\text{Co}(\text{quin})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot (3\text{H}_2\text{O})_n$ del **quin**.

Los sitios de coordinación del ligante **aqp** son el nitrógeno del grupo amida y el oxígeno del grupo hidroxilo del C_1 , además del grupo hidroxilo de la posición 3 que formaba la función cetal.

Cabe resaltar la multifuncionalidad y versatilidad química del ligante **quin** puesto que se encontró que puede estabilizar la geometría octaédrica, principalmente, a través de diversas formas de coordinación. Una de ellas es cuando se comporta solo como ligante bidentado formando anillos quelato de cinco miembros por medio de la función α -hidroxiácido del C_1 ; en otros casos actúa como ligante tetradentado al involucrar en la coordinación, además de la función ya citada, al grupo OH del C_3 . También estabiliza esa misma geometría cuando participan en la esfera de coordinación de un centro metálico dos ligantes **quin**, un ligante participa formando un anillo quelato, como ya se explicó, y el segundo participa a través de los grupos OH de C_4 y C_3 formando así una estructura polimérica.

En los compuestos de Cu(II) el **quin** estabiliza predominantemente la geometría de base cuadrada.

El ligante **quin** estabiliza en el compuesto de Co(II) dos tipos de geometrías : la octaédrica, preferentemente, y en menor proporción la tetraédrica.

El ligante **aqp** estabiliza en el compuesto de Cu(II) la geometría de pirámide de base cuadrada.

Capítulo 6

Parte experimental

Reactivos

Las sales metálicas empleadas fueron cloruros de cobre (II), cobalto (II) y níquel (II), todos grado reactivo marca J.T. Baker. En algunas reacciones se utilizó metanol como disolvente de la marca Merck, grado analítico y en otros casos fue agua destilada.

En las reacciones que se empleó NaHCO_3 fue marca Mallinckrodt, grado analítico y el 2,2 dimetoxipropano, 2,2-DMP, utilizado fue marca BDH, grado analítico.

El ácido quínico se compró de la marca Sigma, grado analítico. Los ligantes ácido 3,4-O,O'-isopropilidenuínico (equín) y *N* α -metilbencil-3,4-O,O'-isopropilidenamida quínica (aqp) fueron sintetizados por la Dra. M. Angélica Bello Ramírez en el Departamento de Química del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I.P.N.

Instrumentación

Los compuestos obtenidos se caracterizaron por las siguientes técnicas: espectroscopía de infrarrojo y electrónica en estado sólido, análisis elemental orgánico, susceptibilidad magnética, conductividad eléctrica y análisis termogravimétrico. Sólo uno de los compuestos de cobre fue estudiado por cristalografía de rayos-X.

La caracterización por espectroscopía electrónica se realizó en un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5E de Varian, el intervalo de trabajo en el que se obtuvieron los espectros fué de 250 nm (40000 cm^{-1}) a 2500 nm (4000 cm^{-1}).

Los espectros de IR ($4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$) se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 599-B por la técnica de pastilla de KBr, para obtener espectros en la región de $700\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ se usó un espectrofotómetro NICOLET-740 FT-IR Varian preparando las muestras en pastillas de polietileno.

El momento magnético de las muestras se midió en una balanza de susceptibilidad magnética Jhonson-Matthey-Gouy siguiendo el método de Evans para muestras sólidas en polvo y la conductividad eléctrica se determinó en disolución metanólica en un conductímetro modelo 31 YSI. Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Fisher-Johns.

Los equipos mencionados pertenecen al Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

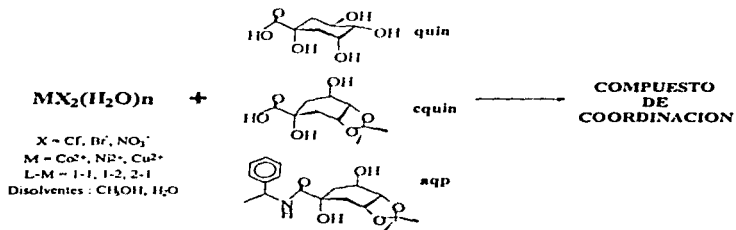
Los análisis elementales se llevaron a cabo en el Departamento de Microanálisis Orgánico del Imperial College, Londres.

Los análisis termogravimétricos se obtuvieron en un termoanálizador Du-Pont modelo 951 del Instituto de Investigaciones de Materiales UNAM, las muestras se corrieron en atmósfera de nitrógeno con incremento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. desde la temperatura ambiente hasta 350°C .

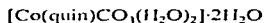
Los datos cristalográficos del compuesto $[\text{Cu}(\text{quin})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se obtuvieron al montar un cristal sobre fibra de vidrio, usando un difractorómetro Enraf-Nonius CAD4 equipado con radiación $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$). Este equipo se encuentra en el Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN.

Método general de síntesis.

El método general de síntesis se ilustra a continuación.



*Síntesis de los compuestos de coordinación del ácido carboxílico 1,3,4,5
tetrahidroxíciclohexano (quin)*

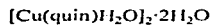


Se disuelve 1 mmol, 0.1924 g, de quin en 5 ml. de agua, también en 5 ml. de agua se disuelven 0.5 mmol, 0.1189 g, de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para alcanzar la relación estequiométrica ligante-metal 2-1. En esta reacción se agregó la cantidad necesaria de NaHCO_3 para tener pH neutro (7.0) al combinar con la disolución de ligante y luego se añadió la disolución de la sal metálica. Al mezclar se obtiene una solución rosa que se mantiene en agitación y calentamiento por 10 minutos. El sólido de color rosa se filtra, se lava y se seca al vacío.

De acuerdo al análisis elemental se propone la fórmula mínima $[\text{Co}(\text{quin})\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el peso molecular calculado es de 383.1 g/mol.

Análisis elemental

	% C	% H
Experimental	25.51	5.18
Calculado	25.05	5.22

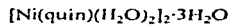


0.5 mmol, 0.0965 g, del quin y 0.5 mmol, 0.0852 g, de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se disuelven por separado en 10 ml. de agua, cumpliendo una relación estequiométrica ligante-metal 1-1. A la disolución del ligante se le añadió un equivalente de Na_2CO_3 , en disolución acuosa; a continuación se agregó la disolución de la sal metálica. La mezcla de reacción se agita y calienta por 10 minutos, se deja reposar por dos semanas para obtener cristales verde oscuro que son lavados con etanol y secados al vacío.

El peso molecular calculado para este producto es de 579.43 g/mol.

Análisis elemental

	% C	% H
Experimental	28.3	4.5
Calculado	29.0	4.9

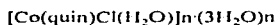


El producto de esta reacción son microcristales verde claro que resultan de la proporción ligante-metal 2-1. Se disuelven 1mmol, 0.1924 g, del ligante quin y 1 mmol de NaHCO_3 por separado y agitando constantemente en 5 ml. de agua. La disolución de 0.5 mmol, 0.1194 g, de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se adicionó a la del ligante, se agitó y calentó por 10 minutos. Los microcristales verde claro se filtran, se lavan con etanol y se secan al vacío.

El peso molecular calculado en este caso es de 623.74 g/mol.

Análisis elemental

	% C	% H
Experimental	25.16	5.26
Calculado	27.73	5.28

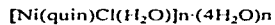


En proporción ligante-metal 1-2 se hicieron reaccionar 0.5 mmol, 0.0965 g, de quin disueltos por agitación en 5 ml. de agua y 1 mmol, 0.2387 g, de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disuelto en las mismas condiciones. Buscando favorecer la mono desprotonación del ligante preferentemente en el grupo hidroxilo del C_4 se agregó una base débil NaHCO_3 en disolución en igual cantidad que el ligante, es decir 0.5 mmol, 0.0379 g. Al agregar la disolución de la sal metálica a la del ligante se observa la formación de turbidez, luego se agita y calienta por 10 minutos. Después de dos semanas de reposo se filtra un precipitado color rosa, el cual se lava y se seca al vacío.

El peso molecular calculado para este compuesto es de 357.62 g/mol.

Análisis elemental

	% C	% H
Experimental	23.37	4.94
Calculado	23.67	4.78



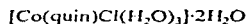
Se disuelven 0.5 mmol, 0.0965 g, del quin y 0.5 mmol, 0.0379 g, de NaHCO_3 en 5 mL de agua cada uno. La sal de níquel, 0.5 mmol de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ equivalente a 0.1194 g, es disuelta en 5 mL de agua. La última disolución se añade a la primera. Finalmente después de dos semanas de reposo se obtienen microcristales verde claro que se filtran, se lavan y se secan al vacío.

Para este producto el peso molecular calculado es de 375.32 g/mol.

Análisis elemental

	% C	% H
Experimental	21.12	4.68
Calculado	22.38	5.59

*Síntesis de los compuestos de coordinación del ácido 3,4-O,C'-
isopropídenquinico (cquin).*



En estas reacciones se adicionó 2,2 dimetoxipropano, (2,2 DMP), como agente desecante para tratar de evitar la ruptura del grupo diosolano que se encuentra en C₃-C₄ del ligante. De esta manera se deseaba conservar la conformación y estructura del ligante desfavoreciendo así la formación de estructuras poliméricas.

0.1160 g., es decir 0.5 mmol, de ligante equin se disuelven por agitación y calentamiento en 4 ml. de metanol más 1 mL de 2,2 DMP (exceso de agente desecante). 0.5 mmol, 0.1189 g. de CoCl₂·6H₂O se disuelven en 5 ml. de metanol. Al agregar la última disolución a la primera se observa un color azul intenso, la mezcla se agita y calienta por 10 minutos. Tras una semana de reposo se filtran microcristales de tono lila, se lavan y se secan al vacío.

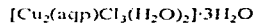
Este compuesto tiene un peso molecular calculado de 374.49 g/mol.

Análisis elemental

	% C	% H
Experimental	22.53	5.50
Calculado	22.36	5.59

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

*Síntesis de los compuestos de coordinación del $N\alpha$ -metilbenzil-3,4-O'-
isopropilidenoquinico (aqp).*



El compuesto se obtiene como microcristales verde olivo de la relación estequiométrica 1-1 ligante-metal. 0,25 mmol, 0,0835 g, del ligante se disuelven en 5 ml. de metanol y se adiciona 1 ml. de 2,2 DMP. Después de disolver 0,25 mmol, 0,0426 g, de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ también en 5 ml. de metanol se añade a la disolución del ligante. La mezcla de reacción se agita y calienta por 10 minutos. El producto obtenido se filtra, se lava y se seca al vacío.

Para esta fórmula mínima propuesta se tiene un peso molecular calculado de 617,58 g/mol.

Análisis elemental

	% C	% H	% N
Experimental	30,60	5,39	1,57
Calculado	29,14	4,85	2,26

Referencias

1. Kálmán Burger, *Biocoordination Chemistry*, Ed. Ellis Horwood, England, 1990.
2. J.J.R. Fraústo da Silva y R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements*, Clarendon Press, USA, 1991.
3. A. V. Xavier, *Frontiers in Bioinorganic Chemistry*, VCH, Germany, 1986.
4. J. D. Rawn, *Biochemistry*, Harper and Row Pub., New York, 1983.
5. E. Haslam en *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon-Press, 1979.
6. L. Stryer, *Biochemistry*, W. H. Freeman and Company, 3rd. ed., USA, 1981.
7. B. A. Bohm, *Chem. Rev.*, **65**, 435 (1965) y referencias citadas.
8. P. D. Davis, T. A. P. Rees, M. A. J. Giovannelli, *Bioquímica Vegetal*, Ed. Omega, España, 1969.
9. G. G. Henshaw, D. A. Coult, D. Boutler, *Nature*, **194**, 579 (1962).
10. C. F. Timberlake, *J. Chem. Soc.*, 1959, 2795.
11. E. R. Clark, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1381 (1962).
12. W. Ooghe, H. Thun, F. Verbeck, *Anal. Chim. Acta*, **39**, 397 (1967).
13. J. Törko, *Magy. Kem. Foly.*, **76**, 163 (1970).
14. L. Y. Katzin, *Inorganic Chem.*, **12**, 1951 (1973).
15. G. Djokovic, J. Savic, *J. Glas. Hem. Technol. Bosne Hercegovine*, **27**, (1983).

16. H. G. Brittain, R. A. Copeland, M. Ransom, L. Spaulding, *J. Less Common Metals*, **94**, 393 (1983).
17. A. C. Dengel, W. P. Griffith, R. D. Powell, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 991 (1987).
18. A. Flores-Parra, C. Paredes-Tepox, P. Joseph-Nathan, R. Contreras, *Tetrahedron*, **46**, 4137 (1990).
19. C. J. Kelley, R. C. Harruff, M. Carmack, *J. Org. Chem.*, **41**, 449 (1976).
20. C. F. Edwards, W. P. Griffith, *Polyhedron*, **10**, 61 (1991).
21. F. Salazar-García, Estudio de Los compuestos de coordinación de un metabolito intermediario: el ácido quínico (ácido carboxílico 1,3,4,5-tetrahidroxíciclohexano), Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM, México 1992.
22. N. Barba-Behrens, F. Salazar-García, A. M. Bello-Ramírez, E. García-Baéz, M. J. Rosales-Hoz, R. Contreras, A. Flores-Parra, *Transition Metal Chemistry*, **19**, 575 (1994).
23. N. Barba-Behrens, F. Salazar-García, B. Lotina-Hennsen, A. Tovar, G. Muller, S. Castillo, M. Llano, R. Contreras, A. Flores-Parra, *J. Inorg. Biochem.*, **43**, 112 (1991).
24. N. Barba-Behrens, M. E. Carrasco-Fuentes, S. E. Castillo-Blum, J. L. Mendoza, F. Salazar-García, A. Tovar, B. Lotina-Hennsen, R. Contreras, A. Flores-Parra, *Biophys. Chem.*, **47**, 67 (1993).
25. G. Hata, Y. Kitano, T. Kaneko, H. Kawai, M. Mutoh, *Chem. Pharm. Bull.*, **40**, 1604 (1992).
26. R. Codd, T. W. Hambley, P.A. Lay, *Inorg. Chem.*, **34**, 877 (1995).

27. T. H. Partiment, *Chem Abs.*, **85**, 504 (1976). Patente Appl., 565, 896, 7 Abril (1975).
28. A. Boudet, *Chem Abs.*, **89**, 188 (1978). Patente Appl. 76/20, 141, 1 Julio (1976).
29. Tesis de Doctorado, S. L. M. Arroyo Carranza, Facultad de Química UNAM, México D. F. 1996.
30. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3a. Ed., John Wiley & Sons, N.Y. 1977.
31. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 1a. Ed., Pergamon Press, Gran Bretaña 1984.
32. A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Publishers, Londres 1968.
33. Tesis de Licenciatura, J. A. Chamizo Guerrero, Facultad de Química UNAM.
34. B. Ganem, *Tetrahedron*, **34**, 3353 (1978).
35. The Merck Index, 11 th. Edition, Merck and Co., Inc., USA 1989.
36. B. Perrin, D. Douglas, *Stability constants of metals-ion complexes (Ligantes orgánicos)*, Pergamon- Press, Oxford 1970.
37. E. P. Serjeant, B. Dempsey, *IUPAC Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*, 1st. Edition, Pergamon-Press, Australia 1979.
38. H. O. L. Fischer and G. Dangschat, *Helv. Chim. Acta*, **20**, 705 (1937).
39. E. Haslam, M. J. Turner, *J. Chem. Soc. (C)*, 1485 (1971).
40. J. Corse, R. E. Lundin, *J. Org. Chem.*, **35**, 1904 (1970).
41. C. Abell, F. H. Allen, T. D. H. Bugg, M. J. Doyle, P.R. Raithby, *Acta Cryst. C44*, **128** (1988).

42. E. Pretsch, T. Clere, J. Seibl, W. Simon, Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos, 1a. edición, Alhambra, España 1980.
43. R. T. Conley, Espectroscopía Infrarroja, 1a. edición, Alhambra, España 1979.
44. J. R. Ferraro, Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, Plenum-Press, New-York 1971.
45. E. D. McKenzie, J. Chem. Soc. (A), 3095 (1970).
46. A. M. Bello Ramírez, Tesis de Doctorado, Cinvestav IPN, 1996
47. Cotton, F. A., Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, 2a. ed., Limusa, México (1981).
48. P. G. Sammes, Chem. Rev. 76, 113 (1976).
49. A. Goodman-Gilman, T.W. Rall, A. S. Nies, P. Taylor, Goodman & Gilman's. The Pharmacological Basis of Therapeutics, 8a. edición., Vols. I y II, Pergamon Press, New York 1990.

Apéndice

Tabla 1. Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto Cu(quin)(H₂O)ClH₂O

Fórmula = C₇H₁₁O₆ClCu H₂O.
Peso Molecular = 326.19 g/mol.
Color y geometría = Prismas verdes.
Tamaño del cristal, mm = 0.40 x 0.45 x 0.30.
Sistema cristallino = Monoclinico.
Grupo espacial = P2₁.
a = 7.774(3) Å.
b = 11.235(4) Å.
c = 6.463(3) Å.
β = 92.15(1)°.
V = 564.1 Å³.
D_c = 1.92 g/cm³.
Z = 2.
μ = 21.67 cm⁻¹.
F(000) = 330.
λ(MoKα) = 0.7170 Å.
Número de reflexiones medidas = 6419.
Número de reflexiones únicas medidas = 3085.
Número de reflexiones con I>3σ(I) = 2376.
R(merge) = 0.052.
R^w = 0.039.
R^{int} = 0.040.
GOF² = 1.00.
a) $R = \frac{\sum |F_o - |F_c||}{\sum F_o}$
b) $R = \frac{[\sum_w (F_o - |F_c|)^2 / \sum_w F_o^2]^{1/2}}{[\sum_w F_o^2]^{1/2}}$
 $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$
g = 0.001
GOF = $[\sum_w (F_o - |F_c|)^2 / (\text{Número de reflexiones} \cdot \text{Número de parámetros})]^{1/2}$.

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

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

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

	X	Y	Z	U
H1-C2	-245	191	284	22
H2-C2	-331	144	55	22
H-C3	-413	366	342	17
H-O3	-555	211	408	21
H-C4	-544	303	-76	18
H-O4	-715	428	-41	24
H-C5	-418	462	-118	22
H1-C6	-260	305	-231	26
H2-C6	-117	398	-176	26
H1-OW	66	123	613	47
H2-OW	74	95	371	47
H1-W	556	127	752	41

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

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