



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

***COMPUESTOS METALICOS DE BASES DE
SCHIFF DERIVADAS DE LA TAURINA***

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE
**MAESTRIA EN CIENCIAS
(QUIMICA INORGANICA)**

P R E S E N T A :
QUIM. MA. DEL CARMEN PEREZ CESAR
UAM

MEXICO, D. F.

1984.



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.

RESUMEN

El presente trabajo consiste en la síntesis y caracterización de ocho complejos de cobre(II) de bases de Schiff o iminas derivadas de la taurina (ácido 2-amino etan sulfónico) y los siguientes aldehídos: salicilaldehído, 5-cloro salicilaldehído, 5-bromo salicilaldehído, 5-metil salicilaldehído, 5-nitro salicilaldehído, 2-hidroxi 1-naftaldehído, 2-hidroxi 3-naftaldehído, 1-nitro 2-hidroxi 3-naftaldehído. Y tres bases de Schiff derivadas de la taurina y los aldehídos siguientes: 5-nitro salicilaldehído, 2-hidroxi 1-naftaldehído y 1-nitro 2-hidroxi 3-naftaldehído.

Las bases de Schiff se caracterizaron por: resonancia magnética nuclear, infrarrojo y punto de fusión. Y los complejos por: infrarrojo, análisis elemental de cobre, susceptibilidad magnética, espectro electrónico en la zona del visible (tanto en sólido, como en solución), conductividad molar y punto de fusión.

Al complejo derivado del 5-nitro salicilaldehído se le determinó su estructura mediante la técnica de difracción de rayos X en monocristal.

Por los diversos estudios se concluyó que las bases de Schiff se encuentran como sales y los complejos tienen dos ligandos por cada átomo de cobre con una geometría trans-planar alrededor del átomo metálico.

ABSTRACT

The present work consists of the synthesis and characterization of eight copper(II) complexes of Schiff bases (imines) derived from taurine (2-amino ethane sulfonic acid) and the following aldehydes: salicylaldehyde, 5-chloro salicylaldehyde, 5-bromo salicylaldehyde, 5-methyl salicylaldehyde, 5-nitro salicylaldehyde, 2-hydroxy 1-naphthaldehyde, 2-hydroxy 3-naphthaldehyde, 1-nitro 2-hydroxy 3-naphthaldehyde. And three Schiff bases derived from taurine and the following aldehydes: 5-nitro salicylaldehyde, 2-hydroxy 1-naphthaldehyde and 1-nitro 2-hydroxy 3-naphthaldehyde.

The imines were characterized by: NMR, IR and melting point. The eight complexes by: IR, metal analysis, magnetic susceptibility, molar conductimetry, electronic spectra (both in solid and solution) and melting point.

The structure of the metal complex derived from the 5-nitro salicylaldehyde was obtained by the X-ray diffraction technique.


From the studies made, it was concluded that the Schiff bases are in salt form and the complexes have two ligands for each metal atom, with a trans-planar geometry around the copper atom.


ESTA TESIS FUE REALIZADA EN EL INSTITUTO
DE QUIMICA, UNAM. BAJO LA DIRECCION DEL
DR. JACOBO GOMEZ-LARA Y CON APOYO DE UNA
BECA DEL PROGRAMA DE SUPERACION DEL PER-
SONAL ACADEMICO.

Jurado asignado originalmente según el tema:

PRESIDENTE	Dra. Lena Ruíz
1er. VOCAL	Dr. Juan Manuel Fernández
SECRETARIO	Dra. Pilar Terreros
SUPLENTE	Dr. Raymundo Cea
SUPLENTE	M. en C. Rafael Moreno

Asesor Dr. Jacobo Gómez-Lara




Sustentante Quím. Ma. del Carmen Pérez César

A MIS PAPAS
AL GORDO
A MARTHA
A MIS AMIGOS

INDICE

I	Introducción	1
II	Generalidades	3
	1.-Taurina	3
	2.-Bases de Schiff	11
III	Compuestos Metálicos de Bases de Schiff Derivadas de la Taurina Informados en la Literatura	25
IV	Parte Experimental	28
V	Discusión y Resultados	39
	1.-Espectros de RMN	40
	2.-Espectros de Infrarrojo	49
	3.-Análisis del Contenido de Cobre en los complejos	55
	4.-Datos de Susceptibilidad Magnética	57
	5.-Espectros Electrónicos	59
	6.-Datos de Conductividad Molar	61
	7.-Estructura Obtenida por Difracción de Rayos X	63
VI	Conclusiones	75
VII	Espectros	77
VIII	Bibliografía	86

I INTRODUCCION

El objetivo de la presente tesis es la síntesis de complejos metálicos de bases de Schiff derivadas de la taurina (cuya fórmula es $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$) y diversos aldehídos aromáticos con el fin de obtener ligantes potencialmente tridentados.

La primera pregunta que se puede uno formular es ¿por qué se trabajó con la taurina? Se decidió trabajar con la taurina, porque además de su importancia biológica, desde el punto de vista de la química de coordinación se le puede considerar como un ligante potencialmente bidentado; ya que se puede unir al metal tanto por el nitrógeno del grupo amino, como por uno de los oxígenos del grupo sulfónico.

Por otro lado se escogieron como aldehídos para la formación de las bases de Schiff a los salicilaldehídos, ya que por ser análogos al piridoxal, sus complejos podrían servir (aunque no es el objetivo del presente trabajo) para esclarecer algunos procesos bioquímicos. Además como se verá mas adelante para poder obtener complejos de iminas lo suficientemente estables es preferible que ya sea el grupo carbonílico o el amino de las materias primas esté unido a un anillo aromático.

Todos los salicilaldehídos utilizados, se encuentran sustituidos en posición 5, éstos se emplearon para conocer si los diferentes sustituyentes pudieran tener alguna influencia sobre la formación y características de los complejos metálicos de las iminas correspondientes.

Por último se trabajó también con naftaldehídos para ver si el cambio en la aromaticidad en los ligantes podría influir de una manera evidente en las características de los complejos que trata la presente tesis.

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron, por IR, RMN (las iminas), susceptibilidad magnética, conductividad, análisis elemental y espectro electrónico, ocho complejos de cobre(II) de bases de Schiff, los cuales fueron derivados de la taurina como fuente de la amina para la condensación con los siguiente aldehídos:

salicilaldehído

5-nitro salicilaldehído

5-cloro salicilaldehído

5-bromo salicilaldehído

5-metoxi salicilaldehído

2-hidroxi 1-naftaldehído

2-hidroxi 3-naftaldehído

1-nitro 2-hidroxi 3-naftaldehído

también se lograron aislar y caracterizar las bases de Schiff derivadas de la taurina y los siguientes aldehídos:

5-nitro salicilaldehído

2-hidroxi 3-naftaldehído

1-nitro 2-hidroxi 3-naftaldehído.

Resulta de la hidrólisis del ácido taurocólico (el cual se encuentra en la bilis en forma de sal sódica y ayuda en la digestión y absorción de las grasas); el nombre de taurina viene del griego "tauros" que quiere decir toro.

Se ha encontrado que es más abundante en los moluscos que en los peces y crustáceos⁽¹⁰⁾; existe en la mayoría de los animales combinada⁽¹¹⁾, aunque varía su concentración dependiendo del órgano⁽¹²⁾, edad y sexo⁽¹³⁾ del animal que se estudie. Rara vez se encuentra taurina en plantas, sin embargo se ha extraído de algas verdes, algas cafés⁽¹⁴⁾ y de hongos Aphylophorales⁽¹⁵⁾.

A lo largo de los años se ha logrado sintetizarla de varias maneras; la primera en 1862, a partir de la sal de amonio o de plata del ac. cloroetansulfónico con amoniaco⁽¹⁶⁾, para usos específicos utilizando isótopos^(18,19,20,21). Las más usadas parten del 2 bromoetansulfonato de sodio y la que presenta mayor rendimiento (95%) es la que utiliza etilenimina y ácido sulfúrico⁽¹⁷⁾ como materias primas.

Como ya se dijo anteriormente la taurina se encuentra en la mayoría de los órganos del cuerpo. Se supone que los animales carnívoros la obtienen de los animales herbívoros, mientras que éstos la sintetizan por sí mismos, ya que solo se encuentran en algunas plantas primitivas; entre las rutas biosintéticas propuestas se encuentran:

1) etanolamina → glicina → serina → cistationina → cisteina → taurina⁽²²⁾. Se sabe que solo la L-cisteina da lugar a la taurina⁽²³⁾.

2) a partir de metionina vía ac. cistéico^(1,24).

Se ha observado que la descarboxilación del ácido cistéico en solución a 240°C produce un rendimiento del 75% molar de taurina y CO₂ (25), esta reacción también se lleva a cabo "in vivo" por la acción de la descarboxilasa del hígado de rata (26).

Se han necesitado varios años para proponer las vías de síntesis y el funcionamiento a nivel fisiológico de la taurina en el organismo, y se han tenido que realizar muchos experimentos utilizando moléculas marcadas con ³⁵S.

En la literatura se encuentra una gran cantidad de información acerca de como interviene y actúa la taurina en diversas partes del organismo, en especial: corazón, cerebro, sistema nervioso e hígado, sin embargo, fuera del papel que desarrolla en la conjugación con los ácidos biliares, otras funciones se encuentran hasta la fecha pobremente determinados, sin embargo su importancia es clara.

Se ha visto que la taurina juega papeles importantes en el organismo como:

- a) incrementar el depósito de calcio en los huesos (27), lo cual es lógico ya que la taurina interviene en el transporte de calcio en el organismo, aunque todavía se desconoce el mecanismo por el cual lo hace (28).
- b) decrece la concentración de epinefrina y digitalina en el corazón, causando arritmia (29).
- c) facilita la eliminación del colesterol, en forma del ácido taurocólico (30).

d) se propone que en el sistema nervioso central funciona como neuroregulador o neuromodulador y no como neurotransmisor como se pensaba anteriormente (31).

Se utiliza en los tratamientos de:

- a) arteriosclerosis, asociada con la hidroxiprolina (30).
- b) algunos casos de epilepsia (32,33) como en la epilepsia fotosensitiva (34), en el comportamiento agresivo y otros males neurológicos (35), ya que actúa como anticonvulsivo al igual que GABA (ác. γ -aminobutírico) (36).
- c) cataratas y caries, ya que interviene en el transporte de calcio en el organismo.

Dado el poder bactericida y antiviral (37,38) que presenta, se le puede utilizar en la prevención y tratamiento de algunas infecciones intestinales (39,40).

La taurina cristaliza en forma de agujas largas en sistema monoclinico con los siguientes parámetros:

$$a=5.7\text{\AA} \quad b=11.64\text{\AA} \quad c=7.53\text{\AA} \quad \text{y} \quad \beta=94.1^\circ$$

y presenta un grupo espacial $P2_1/c$.

Hasta mediados de la década de los 60 se comprobó por medio de estudios de difracción de rayos X, que la taurina presenta en el estado sólido la forma de "zwitterion", es decir, se encuentra como $^+\text{NH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$ (41,42). Y además se supo que los grupos amino y sulfonato asumen la conformación "gauche" alrededor de la unión central de los átomos de carbono, como se puede

apreciar en la figura 1. Y se observó que los ángulos y las distancias interatómicas son del orden esperado.

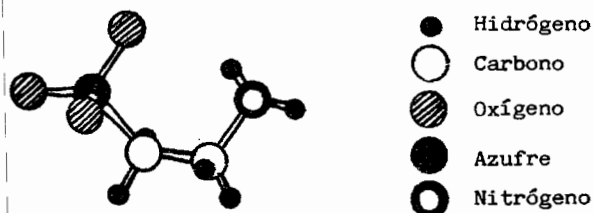
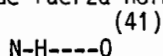


Figura 1 Estructura de Rayos X de la Taurina

Las moléculas se encuentran en una red tridimensional sujetas por puentes de hidrógeno de fuerza normal del tipo



Dada su constante de ionización baja (8.69×10^{-10} a 25°C), la ausencia de la banda de absorción a 10400cm^{-1} en el espectro de infrarrojo y el incremento grande en el coeficiente dieléctrico con respecto a la concentración ($d\epsilon/dc$) de 41 ⁽⁴³⁾, se llegó a la conclusión de que la taurina se encuentra en solución también como "zwitterion" ⁽⁴⁴⁾, lo cual se comprueba por los espectros de IR ⁽⁴⁵⁾, ESR ⁽⁴⁶⁾, RMN ⁽⁴⁷⁾ y se propone que en solución presenta una cierta flexibilidad molecular ⁽⁴⁸⁾.

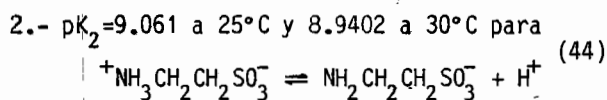
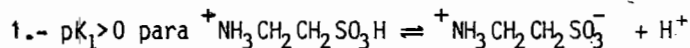
Por estudios en la región de infrarrojo utilizando moléculas deuteradas, ha sido posible la asignación de las diferentes bandas del espectro correspondiente ⁽⁴⁹⁾.

Algunos experimentos en solución muestran que el enlace C-S es fuerte ⁽⁵⁰⁾, pues no hay intercambio del SO_3 por $^{35}\text{SO}_4^-$.

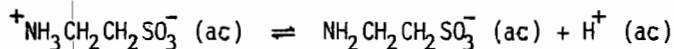
La taurina es muy soluble en agua (0.837m)⁽⁵¹⁾, sus soluciones diluidas son neutras⁽⁵²⁾, mientras que las concentradas son ácidas⁽⁵³⁾. Es insoluble en etanol, se disuelven 0.004 partes en 100 de alcohol al 95%.

Es estable a ebullición en ácidos concentrados^(4,54).

Presenta dos constantes de disociación:



Para la ionización:



se obtiene una $\Delta H = 9.99 \text{ kcal/mol}$

$$\Delta G = 12.36 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{y } \Delta S = -7.95 \text{ cal/mol K}$$

lo cual confirma que la taurina se encuentra como "zwitterion" en solución acuosa.

El calor de disolución en agua es de $5.78 \pm 0.05 \text{ kcal/mol}$, su coeficiente de actividad para la solución saturada es de 1.32 y la entropía estandar de disolución tiene un valor de

$$\Delta S = 19.6 \text{ cal/mol K} \quad (55)$$

Por último los valores para sus capacidades caloríficas son:

$$C_v = 382.2 \text{ cal} \text{ y } C_p = 382.9 \text{ cal} \quad (56)$$

Generalmente se detecta por cromatografía en dos dimensiones y se revela con ninhidrina (al 0.1% en butanol)^(57,58) aunque exis-

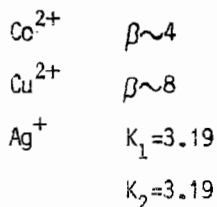
(59,60,61)
ten otros métodos .

En la literatura se encuentran descritas las síntesis para di-
versos derivados de la taurina (62), los cuales se pueden utilizar
como fungicidas (63), germicidas, bactericidas (64), agentes ten-
soactivos, intermediarios de colorantes (65,66,67), saborizante
artificial (68), detergentes (69), algunos otros en la industria
farmaceutica (70,71) por ejemplo como agentes cardiovasculares y
neurotrópicos (72). Condensada con ácidos grasos se puede utili-
zar en cosmetología (73,74).

Se sabe que la taurina puede formar complejos con metales de
transición (75,76) como: Ag(I) (77,78), Ni(II) (79), Zr(II) (80),
Cu(II), Cr(III) (81), Pd(II) (82), Ir(II) (83), Rh(II) (84),
Au(III) (85), Os(III) (87), Mn(II) (88), y con el Ca(II) (88) y el
In(III) (86).

Por estudios de RMNC-13 se llegó a la conclusión de que la tau-
rina no se quelata con el Ca^{2+} , sino que el complejo que forma,
que es 1:1, es más parecido a una sal que a un complejo de
coordinación (89,90).

Los valores para algunas de las constantes de equilibrio de
algunos complejos metálicos de la taurina son: (91,94)



algunos de ellos que se han podido comparar con los de su análogo
carboxílico β alanina $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})^{(91)}$, son menores.

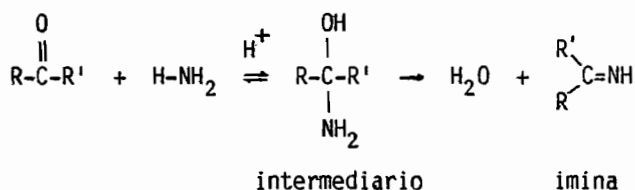
Co $\beta = 7$

+2
Cu $\beta = 12.9$

datos tomados a 20°C.

2.- BASES DE SCHIFF

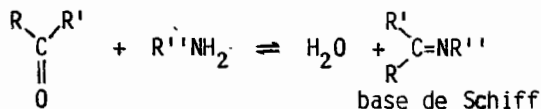
El amoníaco por ser un agente nucleofílico puede reaccionar con el grupo carbonilo de aldehídos o cetonas para formar un compuesto que contiene un grupo azometino ($>C=N-$), a este compuesto se le conoce con el nombre de imina o azometino; dicha reacción es catalizada por cantidades muy pequeñas de ácidos y se puede representar mediante el siguiente esquema:



donde $\text{R}'=\text{H}$ para aldehídos

Estas iminas (no sustituidas) son inestables se polimerizan o hidrolizan rápidamente regenerando el grupo carbonilo. Sin embargo, se ha visto que el cobalto, entre otros metales, puede estabilizarlas, pudiéndose almacenar algunos de dichos complejos sin descomposición bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente (92)

Por otra parte, si se utiliza una amina primaria (RNH_2) en lugar del amoníaco, se forma una imina sustituida conocida también como base de Schiff.



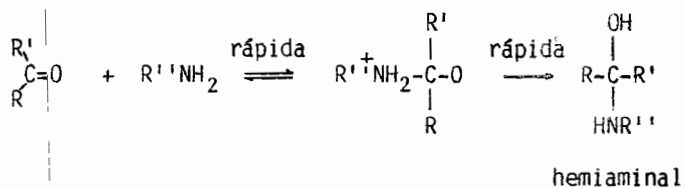
Como en el caso de las iminas no sustituidas, la mayoría de las iminas simples son compuestos francamente inestables y se hi-

drolizan o polimerizan. Sin embargo, cuando el nitrógeno o el carbono carbonílico están unidos a un grupo aromático, la imina resultante es generalmente bastante estable, ya que el grupo azometino se conjuga con el anillo aromático, aumentando así la estabilidad del compuesto.

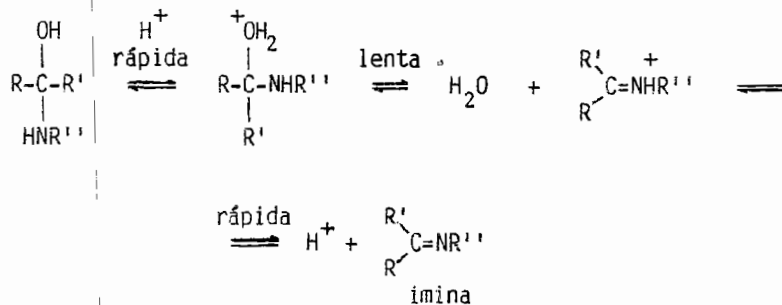
Al trabajar con aldehídos o cetonas y aminas alifáticas, la constante de equilibrio para la formación de la imina es pequeña, y por lo tanto para que la reacción se lleve a cabo completamente es necesario remover el agua de la mezcla de reacción a medida que se forme, de ahí que el benceno sea un buen disolvente, para tener una mezcla azeotrópica.

La reacción se lleva a cabo en dos etapas:

- 1) adición de la amina nucleofílica al carbono carbonílico, parcialmente positivo, seguida de la pérdida del hidrógeno del nitrógeno y protonación del oxígeno.



- 2) protonación del oxidrilo, seguida de una pérdida de agua y formación de la imina.

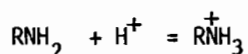


El hemiaminal formado en la primera etapa, es generalmente inestable, por lo que normalmente no se puede aislar.

El paso limitante de la reacción es la segunda etapa, la cual obedece la siguiente ley de velocidad:

$$v = k [\text{cetona o aldehído}] [\text{H}^+] [\text{RNH}_2]$$

La formación de la imina depende del pH, ya que si la solución es muy ácida, la concentración de la amina es mínima, pues se tiene la siguiente reacción:



la especie así formada ya no es nucleofílica, consiguientemente la primera etapa, que en general es rápida, se hace lenta convirtiéndose en la etapa determinante, ya que la segunda etapa (eliminación del OH) se hace más rápida al disminuir el pH.

A concentraciones ácidas moderadas, tanto el carbonilo como la base nitrogenada sin protonar, se encuentran presentes y disponibles para la reacción. Por esta razón a menudo se lleva a cabo la reacción en presencia de una solución amortiguadora. El pH óptimo observado se encuentra entre 3 y 4 ^(93,94).

En general las cetonas reaccionan más lentamente que los aldehídos, requiriendo temperaturas y tiempos de reacción mayores. Además, el equilibrio se debe desplazar generalmente por medio de la eliminación de agua, ya sea por destilación azeotrópica o bien utilizando un agente deshidratante como TiCl_4 o tamiz molecular. También se ha visto que ciertos iones metálicos favorecen la formación de las bases de Schiff, por ejemplo Co^{2+} , Cu^{2+} y Ni^{2+} ⁽⁹⁵⁾.

Esta reacción de condensación es frecuentemente utilizada para

cerrar ciclos como en la síntesis de la quinolina.

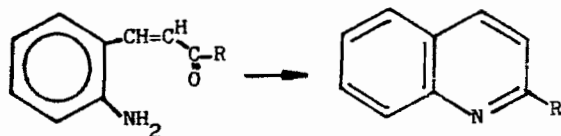
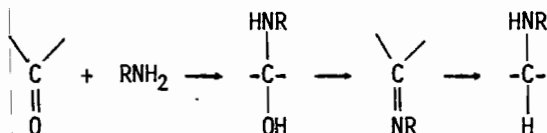


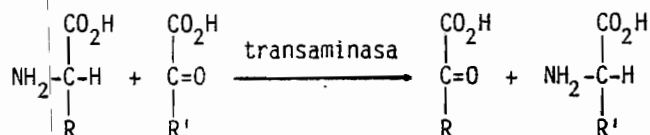
Figura 2 Esquema de la síntesis de la quinolina

Sin embargo, si la reacción se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrogenación se obtiene una alquilación reductiva ⁽⁹⁴⁾ :



Como se dijo anteriormente, en general la formación de la imina ocurre más rápidamente en medio ácido, pero cuidando que el grupo amino esté sin protonar. Sin embargo, lo anterior no se presenta con algunos aminoácidos, ya que éstos a pH relativamente altos se encuentran en forma de "zwitterion", es decir, el grupo amino se encuentra protonado haciendo más difícil la formación de la imina, ya que no está presente la entidad nucleofílica, por lo tanto, es necesario un medio más básico. Como ejemplo de lo anterior tenemos la reacción en soluciones acuosas de varios aldehídos y algunos aminoácidos, el pH al que se observa la formación de las bases de Schiff varía de 8.5 a 12 ⁽⁹⁵⁾ y en el caso de aminoácidos y salcicaldehído o piridoxal en metanol en el que el pH varía entre 8.5 y 9.4 ⁽⁹⁶⁾ .

Aunque las iminas no son reactivos orgánicos relevantes, son intermediarios importantes en diversos procesos biológicos tales como la transaminación que se emplea por ejemplo en la biosíntesis de α aminoácidos [RCH(NH₂)CO₂H]



o bien en la obtención de una amina primaria, por medio de la aminación reductiva, a partir de un compuesto carbonílico.

Además de la conjugación del grupo azometino con el anillo aromático, existen otros factores que pueden hacer más estables a determinadas bases de Schiff, como en el caso de las derivadas del piridoxal, salicilaldehídos o naftaldehídos con un grupo OH orto al grupo aldehído; en los que existe un tautomerismo (enol:imina)-(ceto:enamina), el cual se representa en la figura 3 para el piridoxal y aminoácidos.

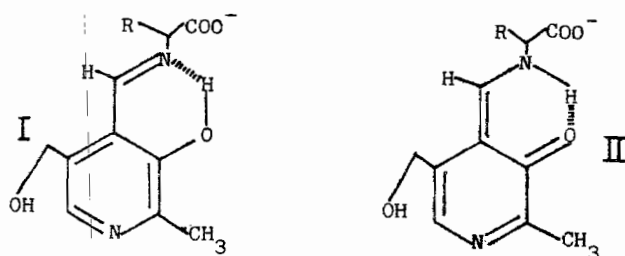


Figura 3 Estructuras de los dos posibles tautómeros para la base de Schiff derivada del piridoxal y aminoácidos.
 I enol:imina
 II ceto:enamina

A pesar de que ambas especies se encuentran presentes en solución, el tautómero ceto:enamina predomina en soluciones acuosas, mientras que la forma enol:imina está más favorecida en metanol y en disolventes no polares.

La formación del puente de hidrógeno intramolecular ayuda a la estabilización de la configuración cis del enlace C_4-C_4 , en ambos tautómeros.

Aunque los datos conformacionales son de valor limitado, pueden ser importantes para inferir la estructura del complejo coenzima-sustrato en las reacciones enzimáticas ⁽⁹⁶⁾.

Se propone la formación de una base de Schiff entre el piridoxal-5 fosfato y la taurina, en el tratamiento de la epilepsia causada por la inactivación de la piruvato deshidrogenasa por dicho piridoxal, y su esquema se encuentra en la figura 4.

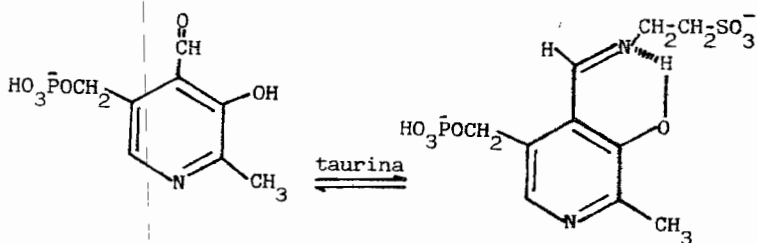


Figura 4 Esquema de la reacción de formación de la imina derivada del piridoxal-5 fosfato y la taurina.

en la que se sugiere la formación del puente de hidrógeno intramolecular antes mencionado.

Por otro lado se encontró que la imina derivada del piridoxal-5 fosfato y la taurina está más favorecida que la derivada de su

análogo carboxílico β alanina (31) .

La química de los complejos metálicos de aminoácidos se ha desarrollado ultimamente no solo desde el punto de vista inorgánico, sino también por su posible aplicación como modelos para diversos sistemas biológicos que contienen metales. Aunque los metales no son componentes universales de las enzimas, muchas de ellas contienen metales o los necesitan como cofactores. El metal puede activar a algunos grupos funcionales, inducir cierta geometría al sustrato por medio de la coordinación, o simplemente reunir a los reactivos en ciertas reacciones, por ejemplo a través de la formación de intermediarios del tipo de bases de Schiff.

Como un ejemplo de lo anterior, se sabe que en presencia de un ion metálico de transición, los aminoácidos pueden seguir varias transformaciones que son catalizadas por enzimas dependientes del piridoxal, dichas transformaciones son reacciones de transaminación, racemización, condensación aldólica y descarboxilación.

Las reacciones anteriores se facilitan si los aldehídos y aminoácidos pueden formar anillos de seis y cinco miembros al unirse al metal, como se ilustra en la figura 5 (97) .

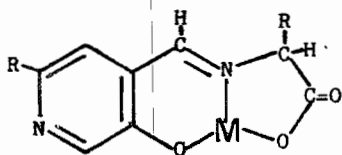


Figura 5 Estructura de un complejo metálico, en la que se puede apreciar la formación de anillos de seis y cinco miembros entre el metal y las cadenas orgánicas.

Se cree que el metal (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , por ejemplo) puede servir para hacer plana a esa parte de la molécula y así facili-

tar la resonancia en el anillo heterocíclico.

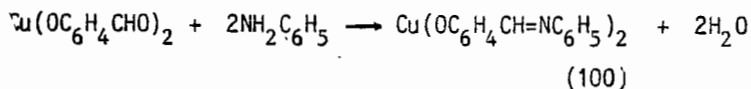
El intermediario clave en estos modelos de transformaciones es un complejo metálico de una base de Schiff del aminoácido y el piridoxal, o bien un análogo (el más simple es el salicilaldehído) ⁽⁹⁸⁾. Un ejemplo de esto es la unión de piridoxal con uno de los grupos amino de la hemoglobina por medio de una base de Schiff ⁽⁹⁹⁾.

Por otro lado se sabe que el piridoxal-fosfato es un factor esencial para la mayoría de las reacciones enzimáticas que llevan a cabo con los aminoácidos durante el metabolismo. La catálisis llevada por el piridoxal generalmente involucra la formación de iminas con aminoácidos y el rompimiento de uno de los tres enlaces del átomo de carbono α del aminoácido ⁽⁹⁶⁾.

Se ha visto que para que un complejo metálico sea estable con ligantes que contienen un grupo azometino, es esencial la formación de un anillo quelato.

Los complejos metálicos de las bases de Schiff se pueden sintetizar de alguna de las siguientes maneras:

- 1) Reacción de una amina primaria con el complejo metálico del aldehído, por ejemplo:



Este método fue desarrollado por Pfeiffer ⁽¹⁰⁰⁾. Se pueden utilizar disolventes como alcohol, en los que el agua es miscible y el producto cristaliza; o bien, un disolvente como cloroformo o benceno y destilar el agua en el transcurso de la

reacción.

- 2) Reacción directa, consiste en hacer reaccionar una sal metálica (usualmente acetato) con la base de Schiff previamente sintetizada, utilizando etanol acuoso o disolventes similares. Frecuentemente se adiciona una base para ayudar a remover el protón ácido del ligante.

Una variación a este método es la preparación de un alcóxido fuerte (t-butóxido de potasio en t-butanol) disolviendo la imina en esta solución y adicionar la sal anhidra apropiada del metal ⁽¹⁰¹⁾.

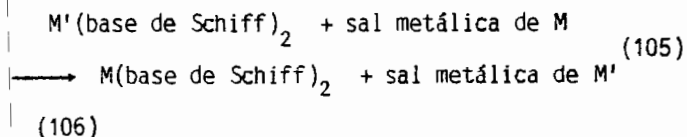
Sin embargo estos métodos no pueden ser empleados si la base de Schiff se hidroliza fácilmente.

- 3) Reacción del aldehído o cetona con el complejo metálico de la amina, a este método se le conoce también como de hormado. Por ejemplo: el cloruro de tetrakis(etilendiamina) dicloro diniquel(II), se hace reaccionar con el salicilaldehído o una dicetona ⁽¹⁰²⁾.

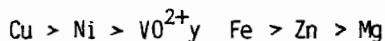
La reacción de los complejos metálicos de diaminas con aldehídos o cetonas alifática lleva a la formación de complejos metálicos macrocíclicos de estabilidad considerable ^(103,104).

- 4) "In situ", es decir, mezclar en solución la sal metálica, el aldehído y la amina todo junto para obtener el complejo deseado.
- 5) Reacción de transmetalación, se utiliza cuando algunos complejos metálicos son difíciles de obtener, y consiste en sintetizar un complejo con otro metal y luego intercambiar el

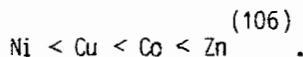
átomo central; lo cual se puede ejemplificar como sigue:



Glaser ha estudiado el intercambio del ion metálico en complejos de NN'-etilen bis(salicilaldimina), en experimentos realizados en piridina a ebullición. El orden observado en la facilidad de desplazamiento es:



Por otro lado, se encontró que para complejos metálicos de ligantes del tipo de bases de Schiff tetradentadas, la velocidad de intercambio fue:



Se cree que la presencia del ion metálico favorece la formación de la imina, ya que por ejemplo, al formarse la unión entre el cobre(II) y el aldehído, el poder polarizante del cobre, favorece el ataque nucleofílico de la amina sobre el carbono del carbonilo, como se indica en la figura 6.

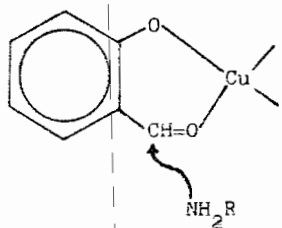


Figura 6 Ataque nucleofílico de la amina sobre el carbono del grupo carbonílico.

Por otro lado se observó que la velocidad de reacción depende tanto de la basicidad de la amina, como del impedimento estérico, (107) presentado por los reactivos utilizados .

Dependiendo de si la base de Schiff es bi, tri o tetradentada, será la estequiometría que presente el complejo metálico.

Bases de Schiff Bidentadas. Son aquellas que se pueden unir al ion metálico tanto por el nitrógeno del grupo imino como por otro átomo cercano (frecuentemente oxígeno), como ejemplo de estos ligantes tenemos a las iminas derivadas de salicilaldehídos.

Las iminas pueden ocupar todas las posiciones de coordinación, o bien, complementar la esfera de coordinación con moléculas de disolvente, según el caso del metal con el que se esté trabajando. Por ejemplo si hay dos iminas por un átomo de metal, en general la unidad CuN_2O_2 del complejo metálico presentará un arreglo de cuadrado plano y usualmente una configuración trans, como se muestra en la figura 7, aunque pueden presentarse pequeñas desviaciones.

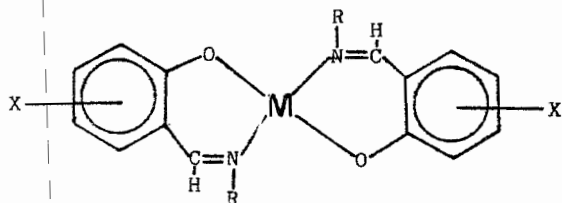


Figura 7 Estructura de un complejo con dos iminas por un átomo metálico.

Estas desviaciones se reflejan generalmente en las propiedades magnéticas de los complejos.

En algunos casos como en la forma α del complejo de cobre(II) de la N-metilsalicilaldimina se presenta en forma de unidades diméricas en el estado sólido como se puede observar en la figura 8.

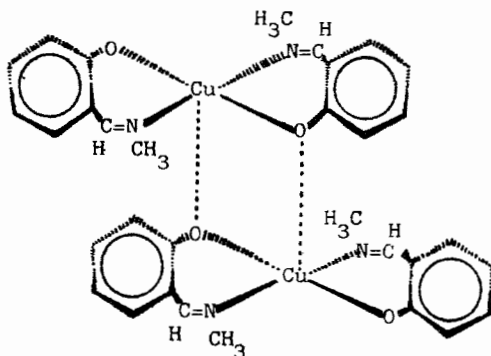


Figura 8 Estructura de la forma del complejo de cobre(II) de la N-metilsalicilaldimina, que presenta unidades diméricas.

En disolventes no coordinantes como benceno se han observado cambios estereoquímicos importantes para algunos complejos de Ni derivados de salicilaldiminas o cetoaminas, en los que se presenta el equilibrio cuadrado plano \rightleftharpoons tetraédrico.

Los complejos de iones trivalentes de metales de transición, en general muestran estereoquímica en configuración trans; como se puede apreciar en la figura 9.

Bases de Schiff Tridentadas. En la figura 10 se muestran ejemplos de estas iminas. Algunos casos de complejos de cobre con estos ligantes, presentan momentos magnéticos bajos 0.5-1.4 MB a 14°C,

lo cual se puede explicar en base a estructuras diméricas con puentes de oxígeno como el que se muestra en la figura 11.

Estos compuestos pueden reaccionar con piridina o agua para formar la especie monomérica, ocupando la molécula de disolvente (107) la posición que antes ocupaba uno de los oxígenos puente .

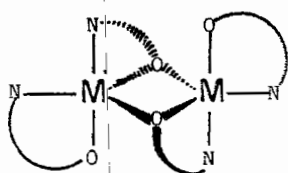


Figura 9

Estructura de un complejo formado por iones metálicos trivalentes de metales de transición y bases de Schiff bidentadas.

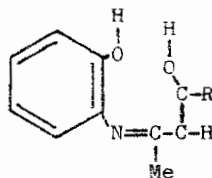
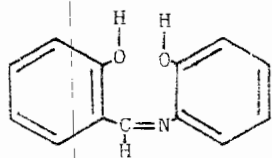


Figura 10 Ejemplos de estructuras de algunas bases de Schiff tridentadas.

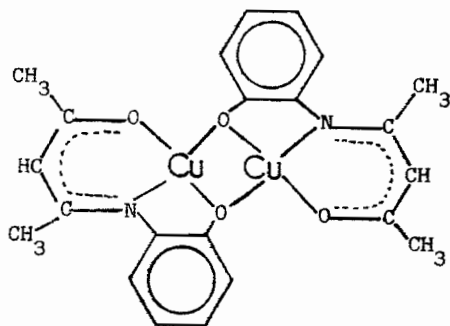


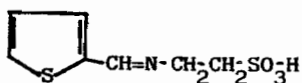
Figura 11 Estructura dimérica de
complejos metálicos -
con puentes de oxígeno.

II COMPLEJOS METALICOS DE BASES DE SCHIFF DERIVADAS
DE LA TAURINA INFORMADOS EN LA LITERATURA

Hasta la fecha los trabajos reportados sobre complejos metálicos de bases de Schiff derivadas de la taurina, son los descritos por el grupo hindú del Departamento de Química de la Universidad de Jodhpur.

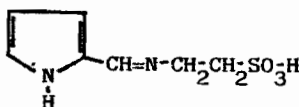
Tales artículos mencionan los complejos derivados de los siguientes ligantes y iones metálicos:

Acido 2-(tiofen 2-aldeimin) etanosulfónico



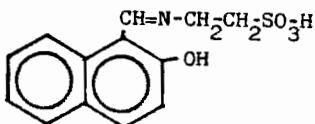
con Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) (108)

Acido o(-pirrolilmetilenamino) etansulfónico



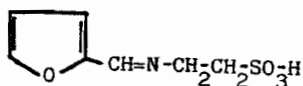
con Mn(II), Fe(II) (109,112) ; Co(II), Ni(II), Cu(II) (109,110,112)
Pd(II) (109) ; UO₂²⁺, Cd(II), Zn(II) (109,110) ; VO²⁺ (109,110,111) ;
La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Gd(III), Td(III), Dy
(113)
(III), Ho(III)

Acido 2-N (2-OH 1-naftilidenimino) etansulfónico



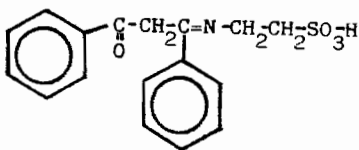
con: Co(II), Ni(II), Cu(II), UO_2^{2+} , Zn(II), Cd(II) ^(114, 115) ;
 Mn(II), Fe(II), Pd(II) ⁽¹¹⁵⁾, La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III),
 Sm(III), Gd(III), Td(III), Dy(III), Ho(III) ⁽¹¹⁶⁾ .

Acido 2-(N- α -furfurilidenimino) etansulfónico



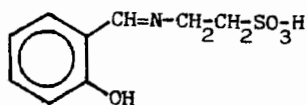
con: Pr(III), Nd(III), Sm(III), Ho(III), Er(III) ^(117, 118) ; y
 Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ⁽¹¹⁹⁾

Acido 2(α benzoilmetilbenzilidenimino) etansulfónico



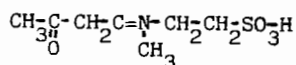
con; Fe(II), Mn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II),
 VO^{2+} , Pd(II) ⁽¹²⁰⁾ ; UO_2^{2+} ^(120,121) .

Acido 2-(N-salicilidenimino) etansulfónico



con: UO_2^{2+} , Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ⁽¹²²⁾ ;
 La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Gd(III), Td(III),
 Pg(III), Hb(III) ⁽¹²³⁾ .

Acido 2(N acetnilacetilidenimino) etansulfónico



con: UO_2^{2+} , Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) ^(124, 125) ;
 Mn(II), Fe(II) ⁽¹²⁴⁾ .

En todos los casos antes mencionados se propone que los ligantes se comportan como tridentados, algunos ejemplos se muestran en la figura 12.

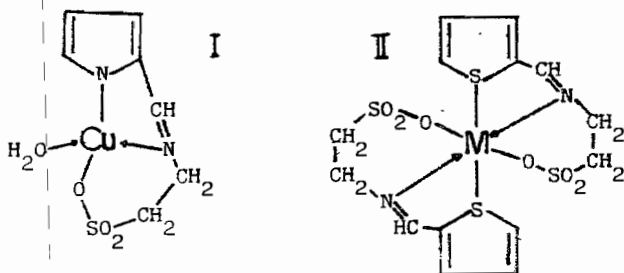


Figura 12 Estructuras propuestas para algunos complejos metálicos de bases de Schiff derivadas de la taurina. I.- (109). II.- (108).

III PARTE EXPERIMENTAL

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

Los puntos de fusión se obtuvieron en un aparato Osyma y no se encuentran corregidos.

Los espectros de infrarrojo fueron hechos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 283 B o bien Perkin-Elmer 681; la mayoría de los espectros se determinaron en pastillas de KBr, salvo en los casos en los que era interesante conocer la presencia de los grupos OH's en la muestra (zona de $2500-4000\text{cm}^{-1}$) los que se determinaron en suspensión de hexaclorobutadieno.

Los espectros de resonancia magnética protónica, fueron determinados en un aparato Varian FT-80 de 80 MHz, usando como disolvente cloroformo deuterado (CDCl_3) o agua pesada (D_2O) y como referencia interna para el primer disolvente tetrametilsilano (TMS) y para el segundo 2,2-dimetil 2-silapentano 5-sulfonato de sodio (DSS); los desplazamientos se encuentran dados en ppm (δ).

Para los espectros electrónicos en sólidos (en la zona del visible) se empleó un espectrofotómetro Varian Cary 17 D de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I) y para los espectros en solución se utilizó un aparato Perkin-Elmer 552 y como disolvente metanol.

Los datos de susceptibilidad magnética se obtuvieron en la UAM-I utilizando una electrobalanza Cahn RG acoplada a un electroimán Cahn, en la que se pueden utilizar pequeñas cantidades de

muestra (del orden de miligramos) en las determinaciones.

Los análisis elementales del contenido metálico, se hicieron en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 603.

Las conductividades molares se obtuvieron en un conductímetro Beckman "Solu Bridge" RC 20, en metanol y utilizando concentraciones de aproximadamente 10^{-3} molar en las determinaciones.

La estructura de rayos X se obtuvo utilizando un difractómetro de cuatro círculos Nicolet R-3m.*

Como es sabido, las reacciones de condensación de aminas y aldehídos o cetonas se llevan a cabo en medio ácido, sin embargo, como ya se dijo, si la amina es un aminoácido, se necesitará medio básico para desplazar el equilibrio hacia la especie nucleofílica (93,94). En el presente trabajo se utilizaron bases orgánicas, para obtener el medio básico, de éstas se probaron la NN dimetilamina, la piridina y la piperidina, siendo esta última la que dió resultados mejores.

* Se agradece a las siguientes personas por haber obtenido los diferentes espectros y datos que forman parte del presente trabajo: Quím. Jorge Cárdenas, Quím. Rubén Alfredo Toscano, Quím. René Villena, Quím. Carmen Vázquez y Dr. Manuel Soriano.

Como fuente del metal se tomó al acetato de cobre, ya que es la sal que generalmente se emplea en este tipo de reacciones (107,126).

De los posibles métodos que existen para la preparación de los complejos metálicos de bases de Schiff, el método más recomendado es el de la reacción directa (procedimiento 2 página 19), en el caso de que la imina pueda ser aislada en forma pura. En el presente trabajo solo fue posible aislar tres de los ligantes, bajo las condiciones de reacción utilizadas en esta tesis, por lo que no fue posible utilizar este método. Por consiguiente se optó por el de "in situ" (procedimiento 4) el cual dió muy buenos resultados con los reactivos que se utilizaron en el presente trabajo.

Los procedimientos generales fueron los siguientes:

Preparación de las Bases de Schiff

Se disuelve la taurina en la mínima cantidad de agua posible, a esta solución se le agrega la piperidina y un poco de benceno, se deja en agitación durante 10 a 15 minutos; después se adiciona el aldehído, en estado sólido e inmediatamente se observa la reacción, ya que la solución que en un principio era transparente, adquiere un color amarillo intenso. Las proporciones que se emplearon fueron aproximadamente de 1:1:1 con un ligero exceso del aldehído y piperidina; es decir, se tenía a la taurina como reactivo limitante.

Se adiciona etanol a fin de obtener el azeótropo benceno-eta-

nol-agua, para eliminar esta última, y evitar así la hidrólisis de las iminas.

Se evaporan los disolventes de la mezcla de reacción en el rotavapor. Cuando se ha evaporado la mayor parte de ésta, se le adiciona más benceno y un poco de etanol (esto último se repite 2 o 3 veces para asegurar la eliminación de agua y dar tiempo suficiente para la formación de la base de Schiff).

Durante la tercera vez que se evapora el benceno se observa la aparición de un precipitado amarillo o rojo (según el caso), el cuál se filtra al vacío y se lava con un poco de metanol frío. Se recrystaliza de benceno o bien de etanol, para así obtener pura la base de Schiff.

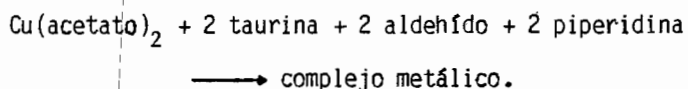
El precipitado recrystalizado se filtra al vacío y se guarda en el desecador a fin de prevenir su descomposición.

Las iminas se identificaron por IR, RMN y punto de fusión.

Preparación de los Complejos

Se disuelve el acetato de cobre(II) en metanol, calentando un poco para que se logre disolver totalmente el acetato. Mientras tanto, se disuelve la taurina en la mínima cantidad de agua posible (por separado), también se calienta un poco para no tener que agregar demasiada agua. Cuando ambas sustancias están disueltas se agrega a la solución de acetato, la piperidina en proporción aproximadamente de 2 a 1. Al agitar se observa un cambio de coloración, se adiciona la solución de taurina, e inmediatamente después el aldehído previamente pesado (ya sea en polvo o líquido).

Manteniendo nuevamente a la taurina como reactivo limitante, pero conservando aproximadamente las proporciones predichas por la reacción:



Al adicionar el aldehído se observa un cambio en la coloración de azul pálido a verde, en todos los casos, lo que nos indica que ha comenzado la formación del complejo. Inmediatamente después se concentra la solución en el rotavapor y enfriando el matraz de reacción en hielo, se observa la aparición de un precipitado verde, el cual se filtra al vacío, se lava y se recristaliza de metanol. El precipitado recristalizado, se filtra al vacío y se guarda en el desecador para prevenir su descomposición.

Los ocho compuestos metálicos son verdes, pero con diferentes tonalidades según el aldehído empleado.

Los complejos se caracterizaron por infrarrojo.

A continuación se describe la síntesis detallada del complejo de cobre derivado de la taurina y del 5-nitro salicilaldehído, que muestra como se llevaron a cabo las reacciones en el presente trabajo.

-4

- 1) Se ponen 0.0798g (4×10^{-4} moles) de acetato de cobre en el matraz de reacción, se le adiciona metanol $\sim 30\text{ml}$ y se calienta un poco con agitación hasta que se disuelva.

- 2) Mientras tanto se pesa 0.1g (8×10^{-4} moles) de taurina y se disuelve en aproximadamente en 1ml de agua en un matraz erlenmeyer.
- 3) Cuando todo el acetato de cobre se ha disuelto, se agregan 0.072g (8.4×10^{-4} moles) de piperidina al matraz de reacción, se agita unos segundos, y se le agrega la taurina previamente disuelta.
- Cuando se adiciona la taurina se observa un cambio en la coloración a azul claro.
- 4) Inmediatamente después se añaden 0.1337g (8.8×10^{-4} moles) del 5-nitro salicilaldehído en polvo. Observándose la aparición de un color verde en la solución.
- 5) Se pone el matraz de reacción en el rotavapor se elimina el disolvente hasta la aparición de un precipitado verde oscuro.
- 6) El precipitado se filtra al vacío y se lava con un poco de metanol o acetato de etilo.
- 7) Este precipitado se recrystaliza de metanol se filtra al vacío y se guarda en el desecador para prevenir su descomposición.

Las diferentes reacciones se efectuaron varias veces para comprobar que son reproducibles, con resultados satisfactorios.

En la tabla I se encuentran las cantidades empleadas en cada una de las reacciones.

TABLA I Datos de las cantidades empleadas en las reacciones para la síntesis de los complejos metálicos .

nombre	acetato de cobre	taurina	piperidina	aldehído
2(N-1NO 2OH 3naftilidenimino)etansulfonato de piperidina		0.2g 1.6×10^{-4} moles	0.136g 1.6×10^{-4} moles	0.3476g 1.86×10^{-4} moles
2(N-2OH 1naftilidenimino)etansulfonato de piperidina		0.2g 1.6×10^{-4} moles	0.136g 1.6×10^{-4} moles	0.2885g 2×10^{-4} moles
2(N-5NO salicilidenimino)etansulfonato de piperidina		0.1g 8×10^{-4} moles	0.028g 3.29×10^{-4} moles	0.1337g 8.006×10^{-4} moles
2(N-1NO 2OH 3naftilidenimino)etansulfonato de cobre(II)	0.0798g 4×10^{-4} moles	0.1g 8×10^{-4} moles	0.07g 8.47×10^{-4} moles	0.1736g 9.28×10^{-4} moles
2(N-2OH 1naftilidenimino)etansulfonato de cobre(II)	0.0798g 4×10^{-4} moles	0.1g 8×10^{-4} moles	0.072g 8.47×10^{-4} moles	0.1378g 9.7×10^{-4} moles
2(N-2OH 3naftilidenimino)etansulfonato de cobre(II)	0.0798g 4×10^{-4} moles	0.1g 8×10^{-4} moles	0.072g 8.47×10^{-4} moles	0.1378g 9.7×10^{-4} moles
2(N-5NO salicilidenimino)etansulfonato de cobre(II)	0.0798g 4×10^{-4} moles	0.1g 8×10^{-4} moles	0.072g 8.47×10^{-4} moles	0.1337g 8.006×10^{-4} moles
2(N salicilideimino)etansulfonato de cobre(II)	0.0798g 4×10^{-4} moles	0.1g 8×10^{-4} moles	0.072g 8.47×10^{-4} moles	0.0977g 8.008×10^{-4} moles
2(N 5Br salicilidenimino)etansulfonato de cobre(II)	0.0798g 4×10^{-4} moles	0.1g 8×10^{-4} moles	0.072g 8.47×10^{-4} moles	0.1609g 8.005×10^{-4} moles

TABLA I (cont.)

nombre	acetato de cobre	taurina	piperidina	aldehdo
2(N-5Cl salicilidenimino)etan- sulfonato de cobre(II)	0.0798g 4×10^{-4} moles	0.1g 8×10^{-4} moles	0.072g 8.47×10^{-4} moles	0.1253g 8.007×10^{-4} moles
2(N-5Me salicilidenimino)etan- sulfonato de cobre(II)	0.0798g 4×10^{-4} moles	0.1g 8×10^{-4} moles	0.072g 8.47×10^{-4} moles	0.1909g 8.01×10^{-4} moles
2(N-5OMe salicilidenimino) etansulfonato de cobre(II)	0.0798g 4×10^{-4} moles	0.1g 8×10^{-4} moles	0.072g 8.47×10^{-4} moles	0.12175g 8.008×10^{-4} moles

Dado que los complejos son solubles en metanol, se intentó crecer un cristal del complejo derivado del 5-nitro salicilaldehído para determinar su estructura por medio de la técnica de espectrometría por difracción de rayos X en monocristal, sin embargo después de varios intentos no fue posible lograr crecer el cristal apropiado, ya que crecía en forma arborescente o con un cambio de disolvente en forma de láminas.

Como los resultados para el análisis del contenido de cobre y de susceptibilidad magnética no estaban siendo reproducibles, se decidió intercambiar el catión que se encontraba neutralizando al complejo, en este caso correspondía a la piperidina protonada, por un catión de tamaño semejante al del complejo. Para lo anterior se disolvieron aproximadamente 30 mg del complejo en metanol y se le agregaron aproximadamente diez veces su peso de la sal del bromuro de tetrabutilamonio. La solución se deja reposar y después de varios días aparecen los cristales, los cuales se filtran al vacío y se guardan en el desecador para prevenir su descomposición.

Los cristales se analizaron bajo el microscopio, con lo que fue posible observar que difractaban la luz, lo cual en términos generales implica que muy probablemente difractan también los rayos X.

Se escogió el mejor cristal y se recolectaron los datos necesarios, utilizando un difractómetro de cuatro círculos, los parámetros de la celda unitaria se obtuvieron mediante 25 reflexiones con $4.7 < 2\theta < 14.2$, 3796 reflexiones con $3 < 2\theta < 45$ y 2807

independientes con $I > 2.5 \sigma(I)$.

La estructura se resolvió por el método del átomo pesado y se refinó por el método de mínimos cuadrados, los átomos diferentes al hidrógeno se trataron anisotrópicamente y los átomos de hidrógeno isotrópicamente, con un factor de temperatura isotrópica fija, $U=0.06 \text{ \AA}$.

Al final del refinamiento se obtuvo $R=0.068$ y $R_w=0.081$.

A todos los complejos disueltos en metanol, se les agregó el bromuro de tetrabutilamonio, para poder hacer las correspondientes comparaciones.

Estos compuestos fueron caracterizados por IR, espectro electrónico, análisis elemental de cobre, susceptibilidad magnética y conductividad molar.

En la tabla II se presentan los datos de algunas de las propiedades físicas que presentan los complejos que integran la presente tesis.

TABLA II Algunas propiedades físicas de los complejos de cobre(II).

complejo derivado de	color	funde con descomposición a
salicilaldehído	verde oscuro	170°C
5-NO ₂ salicilaldehído	verde oscuro	235°C
5-Cl salicilaldehído	verde oscuro	232°C
5-Br salicilaldehído	verde oscuro	226°C

TABLA II continuación:

complejo derivado de	color	funde con descomposición
5-Me salicilaldehído	verde seco	217° C
2-OH 1-naftaldehído	verde musgo obscuro	186° C
2-OH 3-naftaldehído	café verde	220° C
1-NO ₂ 2-OH 3-naftaldehído	verde fosforescente oscuro	202° C

V DISCUSION Y RESULTADOS

Según las referencias antes citadas se pueden utilizar diversos disolventes en la reacción de obtención de iminas. En este caso se descartó al agua como disolvente mayoritario, pues aunque se encuentran reportados algunos casos en los que se utiliza al agua como disolvente en la obtención de las bases de Schiff⁽⁹⁵⁾, en la mayoría de los casos ésta puede hidrolizar a las iminas y aun a sus complejos⁽¹²⁶⁾. En este caso se utilizó en pequeñas cantidades y solo la necesaria para disolver a la taurina.

En un principio se pensó utilizar benceno con un poco de etanol, para tener la mezcla azeotrópica como disolvente y así eliminar el agua, tanto agregada, como producida a lo largo de la reacción. Esto dió resultados satisfactorios en las reacciones de obtención de las bases de Schiff.

Sin embargo, al intentar la síntesis de los complejos, se presentaron algunos problemas, pues se observa un cambio de color en la solución de verde a café y los precipitados que se obtienen (también cafés), no presentan en el espectro de infrarrojo la banda de absorción correspondiente a la vibración $-C=N-$ del grupo imino.

Esta posible descomposición de algunos complejos, probablemente se deba a la temperatura elevada y/o al tiempo prolongado de calentamiento necesario para la eliminación del benceno.

Por estas razones en la síntesis de los complejos se decidió usar como disolvente metanol, por su bajo contenido de agua y su punto de ebullición menor, y usar solo pequeñas cantidades de agua para disolver a la taurina. Además de que se ha reportado

que la formación de las iminas entre el piridoxal y varios amino-ácidos es cuantitativamente completa ⁽⁹⁶⁾ en éste disolvente.

Ahora bien, se decidió utilizar bases orgánicas para obtener el medio básico, ya que como los complejos se iban a obtener "in situ", si se utilizaba una solución de KOH o NaOH, se corría el riesgo de precipitar al hidróxido de cobre en lugar del complejo deseado.

Se necesitaba una base orgánica con la suficiente fuerza básica, como para poder desprender al hidrógeno unido al nitrógeno, y así obtener al grupo amino sin protonar, y por lo tanto tener a la especie nucleofílica capaz de atacar al carbono carbonílico; siendo la piperidina la que dió mejores resultados.

En la formación de los complejos, el hidrógeno del grupo OH (orto al imino), se pierde fácilmente al estar presentes iones acetato en solución, permitiendo la coordinación al cobre.

A continuación se describen algunos de los espectros correspondientes a los compuestos que integran la presente tesis.

1.- ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR:

La figura 13 corresponde a la base de Schiff derivada del 5-nitro salicilaldehído en la cual se marcan todos los hidrógenos, y en base a la cual se discutirán los espectros de resonancia magnética nuclear de hidrógeno.

Dado que el compuesto no es soluble en cloroformo, su espectro

se determinó en una mezcla deuterocloroformo-dimetilsulfóxido deuterado, o bien en D_2O . Para el segundo disolvente no debe esperarse que aparezcan las señales correspondientes a los protones 'd' e 'j', ya que estos protones por estar unidos a nitrógenos y oxígenos, se intercambian fácilmente por deuterio en presencia de agua pesada.

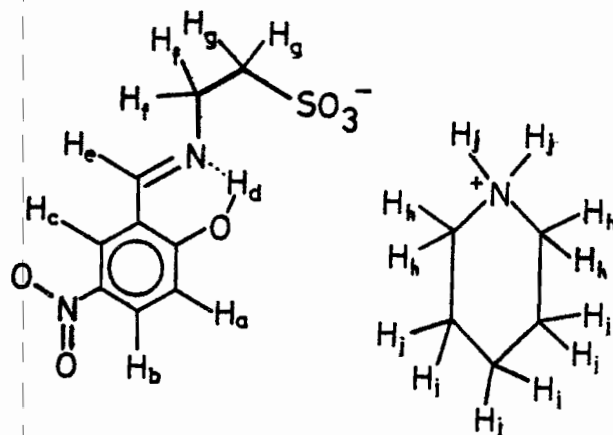


Figura 13 Estructura propuesta para la base de Schiff derivada de la taurina y el -5-NO₂ salicilaldehído.

A continuación se discutirá el espectro que se obtiene al utilizar $CDCl_3$ --DMSO- d_6 como mezcla de disolventes (espectro 1).

NOTA: los espectros se encuentran al final de la tesis.

Protones Aromáticos (ver figura 13) Los valores a los que aparecen las señales de estos tres protones, tanto en el aldehído original, como en la imina se dan a continuación:

Protón	aldehído original	imina
'a'	7.21ppm	6.65ppm
'b'	8.43ppm	8.00ppm
'c'	8.77ppm	8.30ppm

Como se puede ver todas las señal de estos protones se desplazan hacia campos más altos entre 0.43 y 0.56ppm. Este desplazamiento es lógico ya que al cambiar al oxígeno por nitrógeno (por un átomo menos electronegativo) la densidad electrónica aumenta en el anillo aromático, es decir los protones estarán más protegidos y por consiguiente se desplazan a campos más altos (valores de ppm menores).

Ya que el grupo aldehído afecta principalmente la posición 'meta' en la sustitución aromática electrofílica, es obvio pensar que el hidrógeno que se va a ver mas afectado por el paso de aldehído a imino, será el hidrógeno 'meta' al aldehído, es decir el protón 'a', que es el que sufre el mayor desplazamiento.

La forma de las señales y sus constantes de acoplamiento se conservan, sin embargo, como no todas las señales sufren el mismo desplazamientos, su distancia relativa varía.

La integración corresponde para tener un protón aromático por cada una de las señales.

Protón 'd' (figura 13) Este protón no se observa, ya que los disolventes se encuentran un poco húmedos y por lo dicho anteriormente, se puede intercambiar por deuterio.

Protón 'e' (ver figura 13) Es el protón unido al carbono del grupo imino, cuya señal aparece a 8.6ppm. Su integral concuerda para un protón. Se desplazó 1.765ppm a campos más altos con respecto al protón del aldehído original.

Esto era de esperarse, ya que aunque el doble enlace persiste, se está cambiando al oxígeno por nitrógeno, es decir por un átomo menos electronegativo; y por consiguiente, este protón va a estar mas protegido.

Se encuentra reportado en la literatura que la señal para un protón del grupo imino aromático, se espera se encuentre alrededor de 8.3ppm⁽¹²⁷⁾, lo cual concuerda con el valor obtenido en el presente espectro.

Protones 'f' y 'g' (ver figura 13) En la taurina los cuatro protones metilénicos presentan señales de RMN con desplazamientos químicos muy semejantes, dando como resultado un multiplete centrado en 3.35ppm.

En el espectro de la imina se observa que el multiplete se ha dividido en dos señales diferentes. La primera es un triplete en 4.04ppm que integra para dos protones y por ser triplete implica que están acoplados solo con dos protones, que corresponden a los del otro metileno. La otra señal se encuentra debajo del multiplete centrado en 3.05ppm. Y por la forma de las señales, se puede decir que efectivamente estas dos señales se encuentran acopladas entre sí.

Dado que al formar la base de Schiff, los protones cuyo medio ambiente se va a ver modificado en mayor escala son los mas

cercanos al nitrógeno, podemos decir que la señal en 4.075ppm corresponde a dichos protones. Su corrimiento a campos menores (ppm mayores) se puede explicar en base a que ahora el nitrógeno se está uniendo a un carbono por un doble enlace, y por lo tanto los protones unidos al otro carbono se desprotejen, originando este desplazamiento.

El resto de los protones pertenecen a la piperidina protonada y son los siguientes, ver figura 13:

Protones 'h' Presentan un desplazamiento químicos igual a los protones 'g' de la taurina, por lo que se encuentran formando parte de la señal ancha centrada en 3.05ppm. Cuya integración corresponde a seis protones, los cuales se pueden asignar cuatro a la piperidina y dos a la taurina.

Protones 'i' Aparecen como una señal ancha centrada en aproximadamente 1.6ppm, muy cerca del valor reportado para este compuesto. Su integración corresponde a seis protones, como era de esperarse.

Protones 'j' Son los dos protones unidos al nitrógeno en la piperidina protonada, y como es de esperarse para protones de aminas, presentan una señal ancha, que se encuentra en este caso centrada en aproximadamente 6ppm.

La otra señal que aparece en 2.56ppm es la correspondiente al

DMSO.

Ahora bien, al comparar los espectros de la base de Schiff determinados en D_2O (espectro 2) y en $DMSO-d_6$ -- $CDCl_3$ (espectro 1), se observan algunas diferencias debidas al efecto de disolvente, como pueden ser pequeños cambios en el desplazamiento químico de las señales de los diferentes protones. Sin embargo, en la zona de los aromáticos, se presentan cambios más drásticos, ya que las señales se dividen en dos, lo que se aprecia mejor para el caso del protón 'a'.

Las dos ramas mas largas presentan la misma constante de acoplamiento que las dos ramas pequeñas, que concuerda con la observada en el espectro determinado en $DMSO-d_6$ -- $CDCl_3$. Lo mismo ocurre con el resto de los protones aromáticos, y con el protón 'e', cuya señal se hace más chica y aparece otra en 8.875ppm.

Si el espectro se determina a diferentes temperaturas, se observa que las ramas a campo alto crecen con la temperatura, mientras que las a campo bajo lo hacen al disminuirla. Al regresar la muestra a la temperatura ambiente, la relación original entre las señales se reestablece.

Esto indica que se tienen dos isómeros en resonancia que se interconvierten entre sí. Como ya se dijo anteriormente (página 15), las iminas pueden presentar dos tautómeros: ceto-enamina y enol-imina; los cuales se han estudiado al igual que su interconversión, por varios métodos, como son: RMN tanto de 1H como de ^{13}C (127), dicroísmo circular (96) y espectro electrónico (128). Y se sabe que la forma ceto-enamina está más favorecida en agua y

la otra en metanol y disolventes no polares.-

Lo anterior se puede apreciar claramente en este caso, ya que en el espectro en agua pesada, se pueden observar las señales para cada una de las dos formas, mientras que en el otro espectro solo se presentan las correspondientes a una de ellas, que por lo reportado se puede pensar que se trata de la forma enol-imina.

Algunas de las estructuras que se pueden proponer se encuentran en la figura 14:

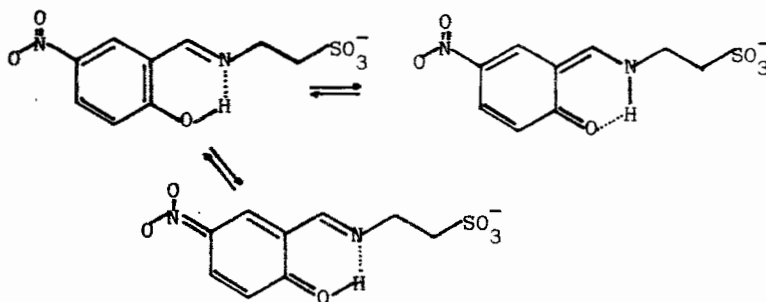


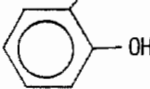
Figura 14 Estructuras de los posibles tautómeros para la base de Schiff derivada de la taurina y el 5-nitro salicilaldehído.

La señal centrada en 3.25ppm se complica en el espectro determinado en D_2O , en relación al otro, además de que esta señal no integra para seis protones, sino para ocho. Esto se puede explicar por una contaminación de la muestra con taurina.

Los desplazamientos químicos para los diferentes protones, correspondientes a las tres bases de Schiff se encuentran resumi-

das en la tabla III.

TABLA III Desplazamientos químicos para los protones de las bases de Schiff en ppm con respecto al TMS.

imina derivada de	5-NO ₂ salicil- aldehído espectro 1	2-OH 1-naftal- dehído espectro 3	1-NO ₂ 2-OH 3- naftaldehído espectro 4
-CH=N-	8.600	8.650	8.525
=N-CH ₂ -	4.040	4.000	4.125
-CH ₂ -SO	3.050	~ 3	3.275
	---	11.000	---
PIPERIDINA	6	1.650	1.675
	4	3.050	~ 3
	2	~ 6	5.800
			~ 7.5

En todos los espectros el multiplete correspondiente al grupo aromático se encuentra desplazado a campos mas altos. Debido al cambio de oxígeno por nitrógeno, como ya se discutió anteriormente.

Todos los hidrógenos de los grupos iminos se desplazan a campos mas altos con respecto de la señal del aldehído original, todos los valores se encuentran alrededor de 8ppm, lo cual concuerda con lo reportado (127).

En el espectro de la base de Schiff derivada del 1-NO₂ 2-OH 3-naftaldehído, se puede observar que la señal correspondiente a

los protones unidos al nitrógeno en la piperidina protonada, se encuentran bajo la señal en 7.5ppm, ya que, al comparar las señales en esta zona tanto del aldehído, como de la imina, se puede ver que en el segundo espectro los picos no bajan completamente, implicando la presencia de una señal ancha con el mismo desplazamiento químico. Y también la integral concuerda para tener dos protones mas de los que se esperarían si solo se tuvieran protones aromáticos.

El espectro en el que se pueden apreciar mejor todas las señales, es el correspondiente a la base de Schiff derivada del 2-OH 1-naftaldehído, ya que todas las señales presentan diferentes desplazamientos químicos.

Analizando los espectros de RMN de las tres bases de Schiff, se puede concluir por la integración que se tiene una piperidina protonada por cada imina, de donde se ve que las bases de Schiff se encuentran realmente como sales. Dado que en ninguno de los espectros se observa la señal correspondiente al hidrógeno del grupo sulfónico en los espectros determinados en deuterocloroformo, se sugiere que este grupo se encuentre sin protonar, como se representó en la figura 13 y para compensar la carga la piperidina protonada, cuyas señales se pueden apreciar en los diferentes espectros.

2.- ESPECTROS DE INFRARROJO

De manera semejante a la discusión de los espectros de resonancia, se analizarán con mayor detalle los espectros de infrarrojo correspondientes a la base de Schiff y sus complejos de cobre(II), derivados de la taurina y del 5-nitro salicilaldehído. Los espectros de los complejos restantes, se discutirán solamente en base a la tabla V.

Primeramente se hará un análisis comparativo del espectro de infrarrojo del aldehído original, el de la taurina y el de la imina resultante de la condensación de los dos primeros (espectro 5).

Los valores de las frecuencias a las que aparecen las señales más importantes de los compuestos antes mencionados, se encuentran en la tabla IV.

NOTA: No es posible apreciar claramente al grupo OH, ya que, a pesar de que el KBr se guarda en la estufa, se encuentra un poco hidratado; por lo que en la presente discusión no se hablará de dicho grupo, salvo en los casos en que los espectros se hayan determinado en hexaclorobutadieno. Para mejor apreciación de los diferentes grupos funcionales ver figura 13.

En base a la tabla IV, se observa que las bandas correspondientes al grupo amino protonado desaparecen de 3010, 1614 y 1500cm^{-1} , lo cual conduce a pensar en la formación de la base de Schiff, lo que se confirma por la desaparición de la banda del C=O de 1675cm^{-1} y la aparición de la banda del C=N a 1645cm^{-1} .

TABLA IV Frecuencias de infrarrojo en cm^{-1} , para las bandas debidas a algunos grupos funcionales de la taurina, del 5-nitro salicilaldehído y la imina correspondiente.

grupo funcional	asignación	taurina	aldehído	imina
-NH ₃ ⁺	ν_s	3010	---	---
	δ_{as}	1614	---	---
	δ_s	1500	---	---
-SO ₃ ⁻	ν_{as}	1214	---	1210
	ν_{s}	1180	---	1180
	ν_{C-S}	740	---	740
	ν_{C-S}	733	---	730
-NO ₂	ν_{as}	---	1500	1480
	ν_{as}	---	1520	1510
	ν_s	---	1350	1320
-C=O	ν_s	---	1675	---
-C=N-	ν_s	---	---	1645

Por otro lado siguen apareciendo las bandas correspondientes al grupo sulfónico, aproximadamente a la misma frecuencia, lo que indica que la parte de la taurina no se modificó durante la reacción.

El aldehído tampoco sufrió modificaciones a lo largo de la reacción, ya que las bandas debidas al grupo nitro se encuentran presentes en el espectro de infrarrojo correspondiente a la imina.

Las bandas que aparecen abajo de los 3000 cm^{-1} , se pueden deber a la piperidina, que como ya se discutió en la parte de resonancia, se encuentra presente en el compuesto en relación 1:1

con la imina.

El análisis de los espectros de infrarrojo, lleva por lo tanto, a la conclusión de que la reacción de condensación de la taurina y el 5-nitro salicilaldehído se llevó a cabo con éxito y se formó la imina correspondiente.

Comparando los espectros correspondientes a la base de Schiff y su complejo de cobre(II) (espectros 5 y 6), se puede observar que al formarse el complejo:

- 1) la banda correspondiente a la vibración C=N, se recorre de 1645 a 1600 cm^{-1} y además se desdobra debido a la coordinación, lo que es clásico para sistemas de este tipo ⁽¹⁴⁵⁻⁷⁾.
- 2) la banda debida al grupo sulfónico se recorre un poco, aproximadamente 10 cm^{-1} y disminuye de intensidad.
- 3) la banda correspondiente al grupo nitro se encuentra en la misma posición, solo que se hace más ancha.

Al analizar el espectro del complejo metálico con tetrabutilamonio, se observa que las señales se afinan, haciendo mas facil su interpretación.

De este espectro (espectro 7) se puede decir:

- 1) se ha intercambiado la piperidina por el tetrabutilamonio, ya que se observan las señales característica abajo de los 3000 cm^{-1} debidas al ion tetrabutilamonio.
- 2) las bandas del grupo C=N se afinan permitiendo distinguir dos bandas una en 1600 y la otra en 1625 cm^{-1} .

- 3) las bandas correspondientes al SO_3^- que aparecen en la zona de los 1200 cm^{-1} son muy grandes, como se presentaban en la taurina.
- 4) la banda del grupo nitro a 1515 cm^{-1} sigue siendo ancha.

De este espectro podemos decir, que el complejo de cobre(II) de la imina está presente y además se logró intercambiar el catión. Este espectro corresponde a los cristales a los que se les determinó su estructura por rayos X.

Si el complejo se seca y se le determina su espectro en hexaclorobutadieno, se observa que no aparecen señales en la zona de los 3000 cm^{-1} , lo que nos indica la ausencia del grupo OH.

Dado que el cobre se encuentra quelatado tanto, por el nitrógeno del grupo imino, como por el oxígeno del grupo OH (del anillo aromático), y por lo tanto este último se encuentra desprotonado, por lo que no es de esperarse que se presenten bandas características correspondientes al grupo OH. Como no se observan bandas en esta zona implica que el grupo sulfónico también se encuentra desprotonado.

En la tabla V, se encuentran los datos de las frecuencias a las cuales aparecen las señales más importantes de los complejos obtenidos en el presente trabajo.

De la comparación de los datos de esta tabla, se puede ver, que todos los complejos presentan las bandas de absorción carac-

terísticas aproximadamente a la misma frecuencia, tanto del grupo sulfónico, como del imino, por lo que se puede concluir, que los ocho complejos se han formado.

La asignación de las bandas se hizo en base al libro "Infrared Absorption Spectroscopy" de K. Nakanishi ⁽¹²⁹⁾ y al artículo de U. Stahlberg y E. Stegen en el que se asignan cada una de las bandas de la taurina ⁽⁴⁹⁾ .

TABLA V Frecuencias de infrarrojo, para las bandas debidas a los grupos funcionales mas importantes de los complejos de cobre(II) de las diferentes bases de Schiff en cm^{-1} .

grupo funcional	complejo derivado de:									
	salicilal- dehido	5-NO ₂ sali- cilaldehido	5-Cl sali- cilaldehido	5-Br sali- cilaldehido	5-Me sali- cilaldehido	2-OH 1-naf- taldehido	2OH 3-naf- taldehido	1-NO ₂ 2-OH 3-naftaldehido	2-OH	3-naftaldehido
-SO ₃ ⁻	1220 1167 700	1200 1190 740	1210 1185 715	1210 1190 790	1213 1192 748	1215 1188 743	1210 1175 745	1225 1190 750		
-C=N-	1623 1601	1630 1600	1630 1620	1630 1615	1620 1610	1625 1600	1630 1615	1630 1620		
-NO ₂		1480 1320						1445 1360		
TBA	2967 2877	2950 2870	2960 2880	2950 2860	2960 2873	2960 2860	2950 2860	2950 2860		

donde TBA= ion tetrabutilamonio

3.- ANALISIS DEL CONTENIDO DE COBRE EN LOS COMPLEJOS

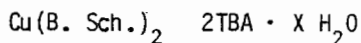
Como se mencionó en la parte experimental, los análisis del contenido metálico de los complejos se realizaron por el método de absorción atómica.

A continuación se muestra en la tabla VI los valores calculados y obtenidos experimentalmente para cada uno de los complejos.

TABLA VI Datos del porcentaje de cobre en los complejos.

complejo	derivado de	% teórico	% experimental	X
	salicilaldehído	4.85	4.85	17
5-NO ₂	salicilaldehído	4.72	4.73	1
5-Cl	salicilaldehído	5.38	5.41	6
5-Br	salicilaldehído	5.00	5.00	6
5-Me	salicilaldehído	5.09	5.10	12
2-OH	1-naftaldehído	4.63	4.65	15
2-OH	3-naftaldehído	4.63	4.62	15
.1-NO ₂	2-OH 3-naftaldehído	4.29	4.23	16

La fórmula mínima en base a la cual se hicieron los cálculos para el contenido teórico es la siguiente:



donde: B. Sch.= base de Schiff correspondiente

TBA = ion tetrabutilamonio.

La preparación de las muestras se llevó a cabo de la manera

ácido clorhídrico y agua; calentando para digerir las muestras, las soluciones obtenidas se aforan para conocer su concentración exacta y después analizarlas por absorción atómica.

4.- DATOS DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

Como el ion de cobre(II), d^9 , presenta un solo electrón desapareado, no importando la estructura en la que se encuentre, presenta momentos magnéticos con valores entre 1.6 a 2.2 M.B. (130-133)

Sin embargo, existen pequeñas diferencias entre los momentos magnéticos de cada una de las estructuras que nos pueden dar una idea de cual de ellas se trata. Estas pequeñas diferencias se enumeran a continuación:

- 1) si el compuesto es binuclear y presenta interacciones Cu-Cu, el valor del momento magnético baja drasticamente hasta valores de alrededor de 0.5 M.B., a temperatura ambiente. Debido al apareamiento de los espines por la interacción antes mencionada. Además presentan variaciones en los valores de sus momentos magnéticos con la temperatura (148,149)
- 2) los compuestos octaédricos presentan los valores de momentos magnéticos mas altos, entre 1.9 y 2.0 M.B. (150)
- 3) los complejos cuadrado plano son los que presentan momentos magnéticos menores que los tetraédricos y octaédricos y con valores entre 1.6 y 1.8 M.B. (151)
- 4) los momentos magnéticos presentados por complejos tetraédricos tienen valores un poco mayores que los de los correspondientes cuadrado plano, ya que los tetraédricos, debido a

su asimetría tienen una contribución orbital mayor. Y
 (135,151)
 además varían con la temperatura .

A continuación, en la tabla VII se presentan los valores de los momentos magnéticos correspondientes para cada uno de los complejos que integran la presente tesis.

TABLA VII Valores de momentos magnéticos en magnetones de para los complejos.

complejo derivado de	μ_{eff}
salicilaldehído	1.8
5-NO ₂ salicilaldehído	1.7
5-Br salicilaldehído	1.6
5-Cl salicilaldehído	1.7
5-Me salicilaldehído	1.7
2-OH 1-naftaldehído	1.7
2-OH 3-naftaldehído	1.6
1-NO ₂ 2-OH 3-naftaldehído	1.7

En la tabla VII se puede ver claramente que todos los compuestos se pueden considerar como tetracoordinados, ya que como los valores de los momentos magnéticos no son altos, se descarta la posibilidad de que sean octaédricos, y como no son del orden de 1.4 M.B., la posibilidad de que exista en ellos interacción Cu-Cu no es posible.

5.- ESPECTROS ELECTRONICOS

Como ya se dijo en la parte experimental, los espectros se determinaron en estado sólido solo en la zona del visible, por las características propias del aparato y se determinaron de 800 a 400nm ($12500-25000\text{cm}^{-1}$).

Todos los compuestos presentan una banda alrededor de 650nm (15384.6cm^{-1}).

Si por los datos de susceptibilidad magnética se había llegado a la conclusión de que los compuestos no presentaban interacción Cu-Cu y no eran octaédricos, sino tetracoordinados; por el estudio de sus espectros electrónicos se puede decir que se trata de compuestos cuya geometría es cuadrado plano alrededor del átomo de cobre(II). Ya que como se sabe los complejos de cobre(II) tetraédricos presentan bandas de absorción a frecuencias menores que los correspondientes complejos cuadrado plano (134, 135)

Para los compuestos tetraédricos se predice solo una banda de absorción (${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$), por la teoría del campo cristalino, pero debido a las distorsiones hacia la estructura plana se desacoplan tanto el estado basal, como los excitados, dando como resultado cuatro bandas a: 8700-10000, 12800-13800, 19200-20800 cm^{-1} (135). Para los complejos cuadrado plano solo se presenta una banda entre 1400 y 16000 cm^{-1} .

Como todos los compuestos presentan una sola banda de absorción en la zona del visible, podemos decir, que todos presentan

la misma geometría, cuadrado plano, alrededor del átomo central; ya que de ser tetraédrica deberían presentar dos.

Al determinar el espectro en solución en la zona del visible, se puede apreciar que la banda sigue en la misma posición, de donde se puede decir que el complejo no sufre modificaciones al disolverlo en metanol.

6.- DATOS DE CONDUCTIVIDAD MOLAR

En los últimos años los estudios de conductividad molar en disolventes orgánicos ha aumentado rápidamente; se prefiere utilizar disolventes con constante dieléctrica alta y baja viscosidad para este tipo de medidas, por lo que el metanol es considerado entre los disolventes de mayor utilidad.

Ya que los compuestos son solubles en metanol, su conductividad molar se determinó en este disolvente y los datos obtenidos por esta técnica son los siguientes:

complejo derivado de	$\Lambda_m (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{moles}^{-1})$
salicilaldehído	163
5-NO ₂ salicilaldehído	150
5-Cl salicilaldehído	152
5-Br salicilaldehído	145
5-Me salicilaldehído	135
2-OH 1-naftaldehído	125
2-OH 3-naftaldehído	136
1-NO ₂ 2-OH 3-naftaldehído	123

Se sabe que en metanol los electrolitos 1:1 presentan un valor de conductividad molar entre 80 y 115 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{moles}^{-1}$; los 2:1 de 160 a 220 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{moles}^{-1}$ y para los 3:1 de 290 a 350 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{moles}^{-1}$ (136).

Por lo que se puede concluir que los ocho complejos son electrolitos 1:2, es decir, son complejos aniónicos, requiriendo dos cationes tetrabutilamonio para neutralizar la carga.

7.- ESTRUCTURA OBTENIDA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El complejo de cobre(II) de la base de Schiff derivada del 5-nitro salicilaldehído y la taurina, con tetrabutilamonio, cristalizó de una mezcla de disolventes metanol-agua, dando cristales apropiados para la obtención de su estructura por el método de difracción de rayos X en monocristal.

El cristal es triclinico y presenta un grupo espacial $P_{\bar{1}}$ con los siguientes parámetros de la celda unitaria:

$$\begin{array}{lll} a=8.761\text{\AA} & b=10.410\text{\AA} & c=16.528\text{\AA} \\ \alpha=77.85^\circ & \beta=86.53^\circ & \gamma=79.15^\circ \end{array}$$

Cada celda unitaria se encontró que contenía una molécula de complejo.

La estructura se obtuvo utilizando los siguientes parámetros: $U=1446.9\text{\AA}^3$, $F(000)=616$, $D_m=1.33$, $D_c=1.32\text{g cm}^{-3}$ y una temperatura de 293 K.

Se utilizó una radiación monocromática K_{α} del molibdeno utilizando filtros de grafito con los siguientes valores $\lambda=0.71069\text{\AA}$ y $\mu=0.504\text{mm}^{-1}$.

El complejo muestra una estructura molecular que corresponde para la siguiente fórmula $\{ \text{Cu} \{ \text{ácido } 2 \text{ N}(5\text{-NO}_2\text{salicilidenemino) \text{ etansulfónico} \}_2 \}^{-2} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$. Su fórmula condensada es $\text{Cu}(\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{O}_6\text{S})_2$ y tiene un peso molecular de 1156.46.

El compuesto es centrosimétrico, con un átomo de cobre localizado en el centro de simetría. Como era de esperarse los ligandos presentan una configuración trans-planar alrededor del átomo de cobre (107). En este caso es que la entidad CuN_2O_2 sea plana

de como resultado que la molécula presente un centro de inversión.

Se comparó la estructura obtenida, tanto con la estructura (41) reportada para la taurina, como las reportadas para diferentes N-alquilsalicilaldiminatos de cobre(II) (137-143).

La estructura que se obtuvo para este complejo se presenta en la figura 15.

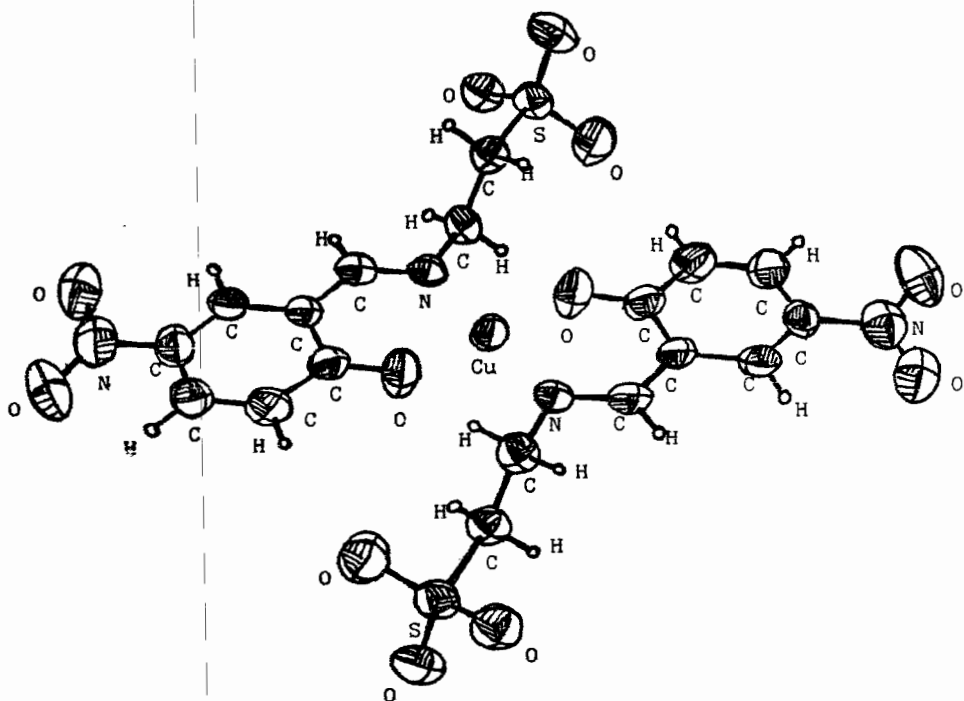


Figura 15 Diagrama de la estructura del complejo de cobre(II) de la base de Schiff derivada de la taurina y el 5-NO₂salicilaldehído, obtenida por difracción de rayos X.²

A continuación se muestra una tabla con los datos de las distancias de los diferentes enlaces en Å de la taurina y los encontrados para la presente estructura.

NOTA Se utiliza la numeración presentada en la figura 16 del complejo de cobre(II) de la imina.

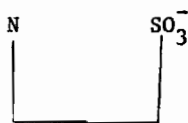
enlace	(41) taurina	complejo
N-C ₈	1.48	1.48
C ₈ -C ₉	1.52	1.52
C ₉ -S	1.78	1.78
S-O ₄	1.46	1.46
S-O ₆	1.44	1.44
S-O ₅	1.46	1.45

En la tabla VII se presentan los datos para los diferentes ángulos en grados para estas dos estructuras.

Las pequeñas diferencias ($\leq 2^\circ$) que se pueden apreciar, sugieren que en el complejo la parte correspondiente a la taurina, presenta aproximadamente los mismos ángulos entre los diferentes átomos que en la taurina libre.

Dado que las distancias y los ángulos son muy parecidos en las dos estructuras, se podría pensar, que en el complejo la taurina presenta también la conformación "gauche"; sin embargo, esto no es cierto, pues si se analiza con cuidado la figura 17 de la estructura, se puede ver claramente que el grupo SO_3^- no se

encuentra directamente sobre el nitrógeno, sino en el punto más alejado posible, pero siguiendo la misma línea N-C₈-C₉-S. Esto es, en lugar de encontrarse en la siguiente forma:



se encuentra en esta otra:

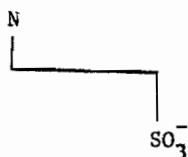
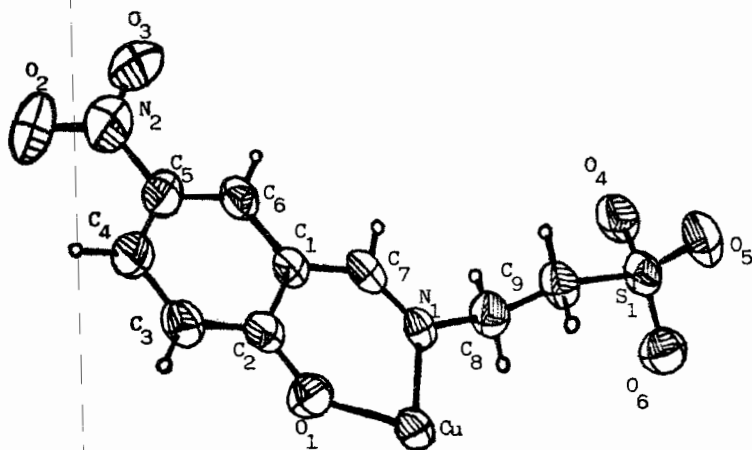
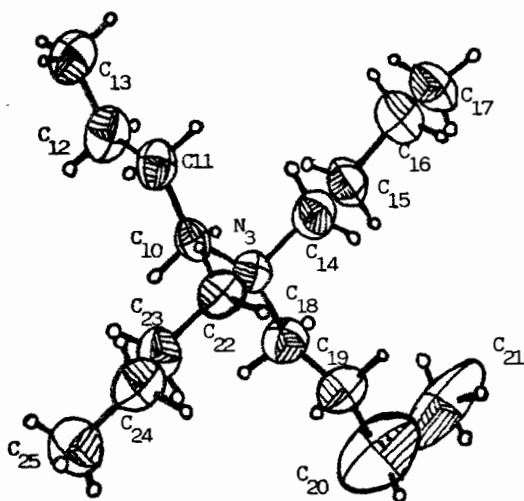


TABLA VII Angulos en grados presentados en las estructuras correspondientes a la taurina y al complejo de cobre(II) de la base de Schiff derivada del 5-NO₂ salicilaldehído.

ángulo	(41) taurina	complejo
O ₄ -S-O ₅	113.7	113.4
O ₄ -S-O ₆	113.0	112.9
O ₅ -S-O ₆	110.9	112.4
C ₄ -S-C ₉	105.8	105.5
O ₅ -S-C ₉	105.8	104.6
O ₆ -S-C ₉	106.9	107.1
S-C ₉ -C ₈	112.9	112.4
C ₉ -C ₈ -N	110.2	112.6



media molécula del complejo aniónico de cobre(II).



molécula del ion tetrabutilamonio

Figura 16 Numeración de cada uno de los átomos que integran la molécula del complejo de cobre(II) de la base de Schiff derivada de la taurina y el 5-NO₂salicilaldehído, obtenida por difracción de rayos X.

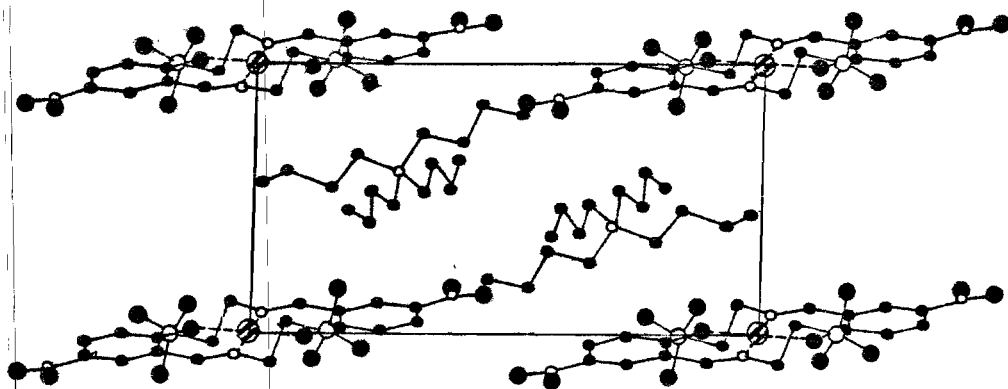


Figura 17 Vista lateral de la estructura obtenida por difracción de rayos X del complejo de cobre(II) de la base de Schiff derivada de la taurina y el 5-NO₂ salicilaldehído. En la que se puede ver claramente que existe una molécula de complejo de cobre(II) por celda unitaria.

- Carbono
- Nitrógeno
- Oxígeno
- Azufre
- ⊗ Cobre

El que el grupo SO_3^- no se encuentre directamente sobre el nitrógeno, es muy importante, pues implica que no existe interacción entre el cobre y alguno de los oxígenos del SO_3^- , por consiguiente este ligante no se comporta como tridentado, en este caso, como se podría esperar en base a los resultados reportados en los artículos publicados por el grupo hindú de la Universidad de Jodhpur (109-125).

El resto de la estructura se comparó con las estructuras reportadas para otros N-alquilsalicilideniminatos de Cu(II) (137-143)

Por regla general se ha observado que estos complejos presen-

tan dos ligantes por cada átomo de cobre y que las moléculas son centrosimétricas.

La entidad CuN_2O_2 presenta la configuración trans y en general en la forma cuadrado plano ⁽¹⁰⁷⁾. Sin embargo, a partir de las estructuras encontradas por rayos X de diversos alquilsalicilideniminatos de cobre(II), se ha visto que, dependiendo del sustituyente que se encuentre sobre el nitrógeno, se pueden presentar pequeñas desviaciones hacia la forma tetraédrica, a medida que el sustituyente se va haciendo mas voluminoso. Así por ejemplo, esta desviación es muy notoria para el caso del bis(N t-butilsalicilideniminato) de cobre(II) ⁽¹³⁸⁾, en la que se puede hablar de una estructura tetraédrica distorcionada, en lugar de una estructura cuadrado plano distorcionada.

Con sustituyentes menos voluminosos se observan desviaciones pequeñas, lo que lleva a tener estructuras escalonadas, es decir, en estas estructuras los anillos bencénicos se encuentran usualmente paralelos, mas no coplanares.

Sin embargo, aun con sustituyentes pequeños ⁽¹³⁷⁾ (H o etilo ⁽¹⁴⁰⁾), se han observado estructuras escalonada, aunque con menor diferencia entre los planos que para otros sustituyentes. En estos casos, se ha podido explicar este escalonamiento en base a interacciones débiles debidas bien al empaquetamiento con fuerzas de van de Waals, o bien, a interacciones intramoleculares entre los hidrógenos de los metilos y los oxígenos presentes.

El complejo de cobre(II) de la imina derivada de la taurina y

el 5-nitro salicilaldehído, presenta la configuración "trans" para la forma cuadrado plano. Como era de esperarse es centrosimétrica, en cuyo centro de simetría se encuentra el átomo de cobre. Aunque presenta la forma escalonada, la molécula como conjunto se puede considerar plana; lo cual se puede apreciar en la figura 17.

En la tabla IX se presentan los datos de distancias y ángulos correspondientes a la molécula.

Las distancias Cu-O y Cu-N con valores de 1.88 y 1.99Å, respectivamente, concuerdan con los observados en la mayoría de los complejos N-alquilsalicilideniminatos de cobre(II). En general, la distancia Cu-O es un poco más pequeña que la correspondiente Cu-N.

La distancia C_7-N_1 con un valor de 1.29Å corresponde al valor reportado de ~1.30Å para un doble enlace carbono-nitrógeno.

Por otro lado se ha visto que la distancia C-N (enlace simple), presenta dos tipos de valores:

- a) 1.43-1.45Å si el carbono forma parte de un anillo aromático.
- b) $\geq 1.47Å$ si el carbono pertenece a una cadena lineal, a un grupo ciclohexilo, etc..

este último valor concuerda con el valor observado para el presente complejo de 1.48Å para la distancia N_1-C_8 , ya que este carbono no forma parte de un anillo aromático.

TABLA IX Valores de distancias y ángulos encontrados en el complejo de cobre(II) de la base de Schiff derivada de la taurina y el 5-nitro salicilaldehído.

DISTANCIAS en Angstroms

Cu-N ₁	1.996	Cu-N _{1a}	1.996
Cu-O ₁	1.885	Cu-O _{1a}	1.885
S ₁ -O ₄	1.462	S ₁ -O ₅	1.456
S ₁ -O ₆	1.442	S ₁ -C ₉	1.781
N ₁ -C ₇	1.298	N ₁ -C ₈	1.485
N ₂ -O ₂	1.232	N ₂ -O ₃	1.224
N ₂ -C ₅	1.461	N ₃ -C ₁₀	1.522
N ₃ -C ₁₄	1.512	N ₃ -C ₁₈	1.522
N ₃ -C ₂₂	1.512	O ₁ -C ₂	1.298
C ₁ -C ₂	1.425	C ₁ -C ₆	1.397
C ₁ -C ₇	1.471	C ₂ -C ₃	1.426
C ₃ -C ₄	1.680	C ₄ -C ₅	1.388
C ₅ -C ₆	1.379	C ₈ -C ₉	1.519
C ₁₀ -C ₁₁	1.507	C ₁₁ -C ₁₂	1.491
C ₁₂ -C ₁₃	1.503	C ₁₄ -C ₁₅	1.519
C ₁₅ -C ₁₆	1.469	C ₁₆ -C ₁₇	1.496
C ₁₈ -C ₁₉	1.514	C ₁₉ -C ₂₀	1.565
C ₂₀ -C ₂₁	1.597	C ₂₂ -C ₂₃	1.516
C ₂₃ -C ₂₄	1.533	C ₂₄ -C ₂₅	1.498
O _{1a} -Cu	1.885		

TABLA IX cont.

ANGULOS en grados

N_1-Cu-O_1	91.9	N_1-Cu-N_{1a}	180.0
O_1-Cu-N_{1a}	88.1	N_1-Cu-O_{1a}	88.1
O_1-Cu-O_{1a}	180.0	$N_{1a}-Cu-O_{1a}$	91.9
O_4-S-O_5	112.4	O_4-S-O_6	112.9
O_5-S-O_6	113.4	O_4-S-C_9	105.5
O_5-S-C_9	104.6	O_6-S-C_9	107.1
$Cu-N_1-C_7$	124.7	$Cu-N_1-C_8$	128.9
$C_7-N_1-C_8$	114.4	$O_2-N_2-O_3$	123.5
$O_2-N_2-C_5$	118.4	$O_3-N_2-C_5$	118.1
$C_{10}-N_3-C_{14}$	110.5	$C_{10}-N_3-C_{18}$	107.2
$C_{14}-N_3-C_{18}$	109.9	$C_{10}-N_3-C_{22}$	111.5
$C_{14}-N_3-C_{22}$	107.5	$C_{18}-N_3-C_{22}$	110.2
$Cu-O_1-C_2$	131.2	$C_2-C_1-C_6$	119.6
$C_2-C_1-C_7$	122.2	$C_6-C_1-C_7$	118.1
$O_1-C_2-C_1$	123.2	$O_1-C_1-C_3$	118.7
$C_1-C_2-C_3$	118.8	$C_2-C_3-C_4$	121.4
$C_3-C_4-C_5$	119.1	$N_2-C_5-C_4$	118.3
$N_2-C_5-C_6$	119.6	$C_4-C_5-C_6$	112.1
$C_1-C_6-C_5$	119.8	$N_1-C_7-C_1$	126.5
$N_1-C_8-C_9$	110.2	$S-C_9-C_8$	112.4
$N_3-C_{10}-C_{11}$	115.8	$C_{10}-C_{11}-C_{12}$	113.2
$C_{11}-C_{12}-C_{13}$	114.2	$N_3-C_{14}-C_{15}$	115.6
$N_3-C_{18}-C_{19}$	115.9	$C_{18}-C_{19}-C_{20}$	113.9
$C_{19}-C_{20}-C_{21}$	99.3	$N_3-C_{22}-C_{23}$	116.8
$C_{22}-C_{23}-C_{24}$	12.4	$C_{23}-C_{24}-C_{25}$	112.5

Las distancias C-C en el anillo aromático se encuentran dentro del intervalo reportado de 1.2 a 1.5Å observado en otros complejos. La diferencia en las distancias C-C en el anillo aromático, también se observan en otros salicilidenimino complejos, que contienen anillos bencénicos ⁽¹⁴⁴⁾.

Por el análisis anterior se puede concluir que tanto las distancias, como los ángulos, se encuentran dentro de los valores observados para otros compuestos similares.

La figura 18 muestra otra vista de la estructura.

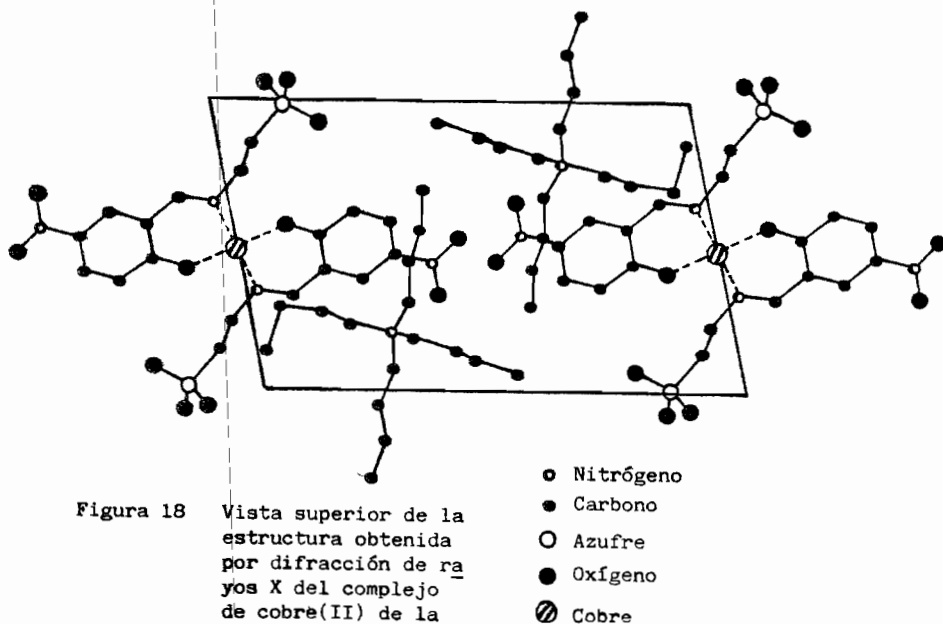


Figura 18 Vista superior de la estructura obtenida por difracción de rayos X del complejo de cobre(II) de la base de Schiff derivada de la taurina y el 5-NO₂salicilaldehído.

Como es sabido la determinación de la estructura absoluta de una molécula por difracción de rayos X en monocristal, es la forma inequívoca para conocer la estereoquímica que presentan los átomos en el compuesto (exceptuando a los hidrógenos).

Lo obtenido mediante este estudio concuerda con lo propuesto a partir de los datos espectroscópicos, respecto a la estructura del complejo de cobre(II) de la base de Schiff derivada de la taurina y el 5-nitro salicilaldehído.

VI CONCLUSIONES

1) En base a los estudios espectroscópicos se puede concluir que, se obtuvieron los ocho complejos de las bases de Schiff derivadas de la taurina y los aldehídos que se nombran a lo largo de la tesis, y presentan una geometría cuadrado plano alrededor del átomo de cobre(II), son aniónicos 1:2, presentando dos iones de tetrabutilamonio por cada molécula de complejo.

2) Al trabajar con aminoácidos es importante tener en cuenta que a pH relativamente alto, se encuentran en forma de "zwitterion", y por consiguiente el grupo amino se encuentra protonado.

Al realizar las reacciones de condensación de aminas y aldehídos o cetonas es necesario agregar una base, en este caso piperidina, para favorecer la desprotonación del grupo amino y tener la especie nucleofílica (NH_2) libre para efectuar la reacción.

3) En este caso, en base a la estructura de rayos X se observa claramente que la base de Schiff derivada de la taurina y el 5-nitro salicilaldehído, es un ligante bidentado y no tridentado como se podía suponer en base a los artículos publicados por el grupo hindú de la Universidad de Johdipur.

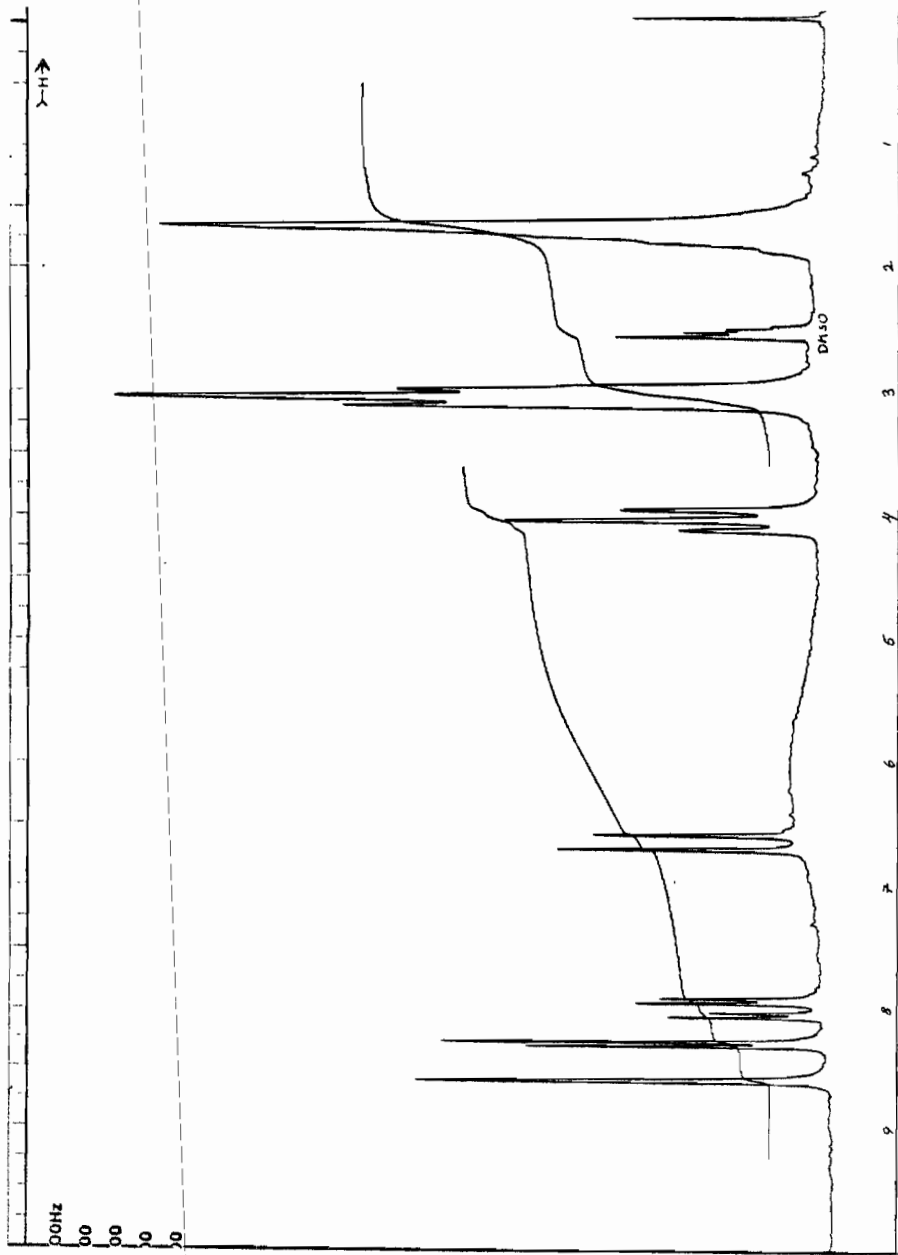
Esto es lógico ya que comparando las constantes de equilibrio de los complejos de la taurina y β alanina, se ve que la primera presenta valores menores (pag. 9, generalidades), de donde se puede concluir que el grupo SO_3 no es un buen grupo coordinante.

4) Ya que todos los complejos tienen datos espectroscópicos muy parecidos, se puede decir que muy probablemente presenten una

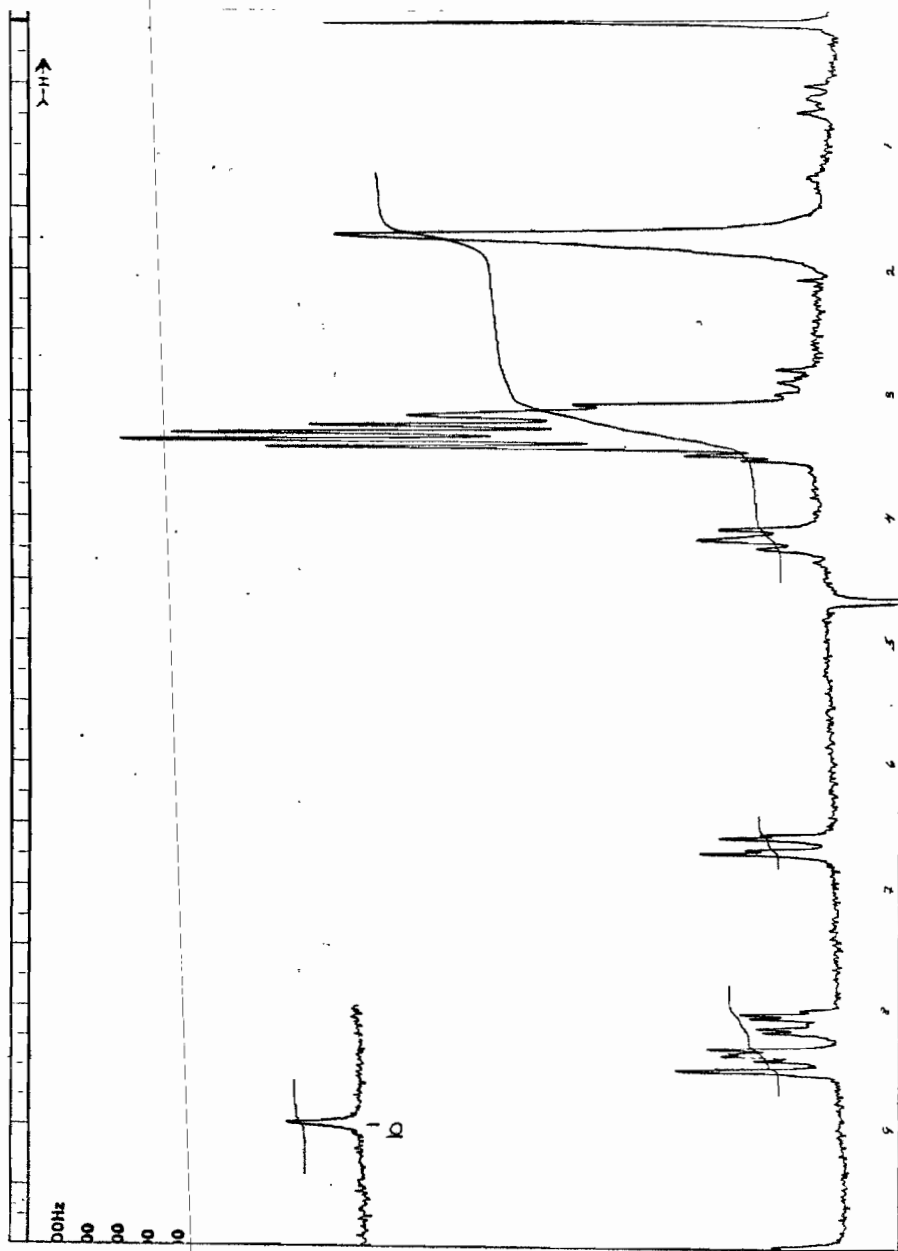
estructura parecida a la obtenida por difracción de rayos X para el complejo derivado del 5-nitro salicilaldehído.

5) Se han reportado las bases de Schiff derivadas del salicilaldehído y el 2-hidroxi 1-naftaldehído, como ligantes en complejos con relación 1:1, pero utilizando otro método de síntesis que el utilizado en el presente trabajo y por lo tanto presentan características diferentes. Por consiguiente todos los complejos que integran esta tesis son nuevos.

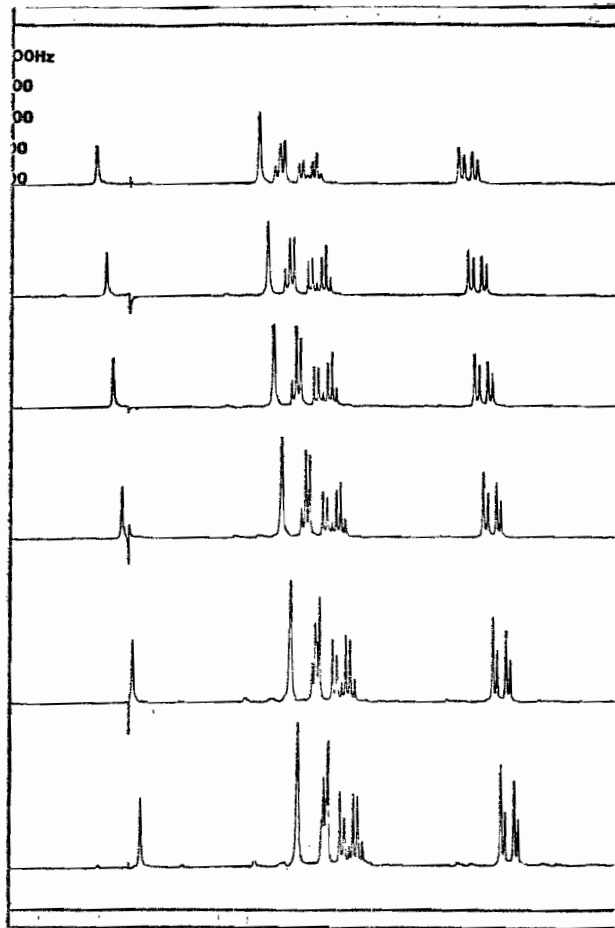
VII ESPECTROS



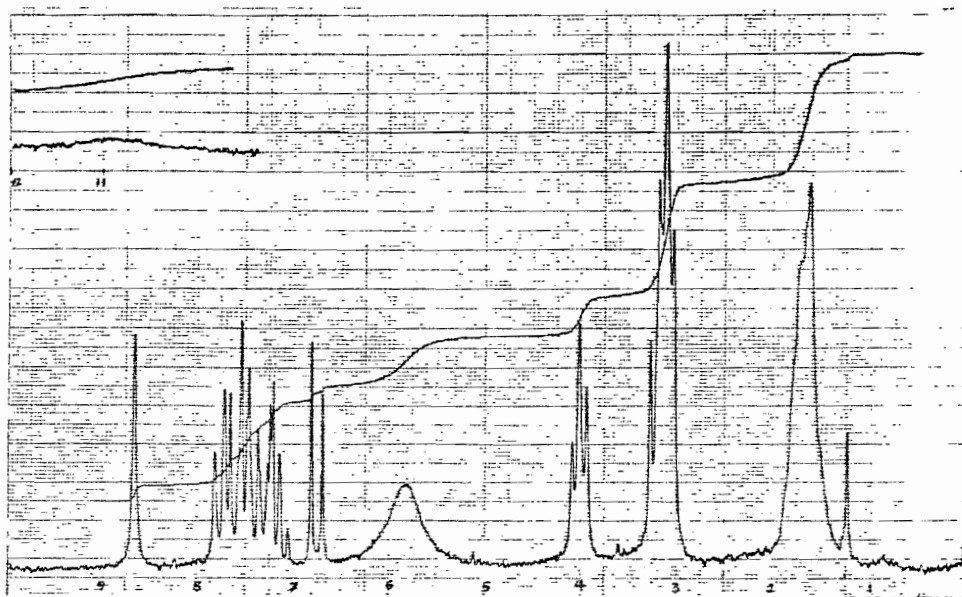
Espectro 1 Espectro de RMN de la base de Schiff derivada del 5-nitro salicilaldehído, determinado en $\text{DMSO-d}_6\text{-CDCl}_3$



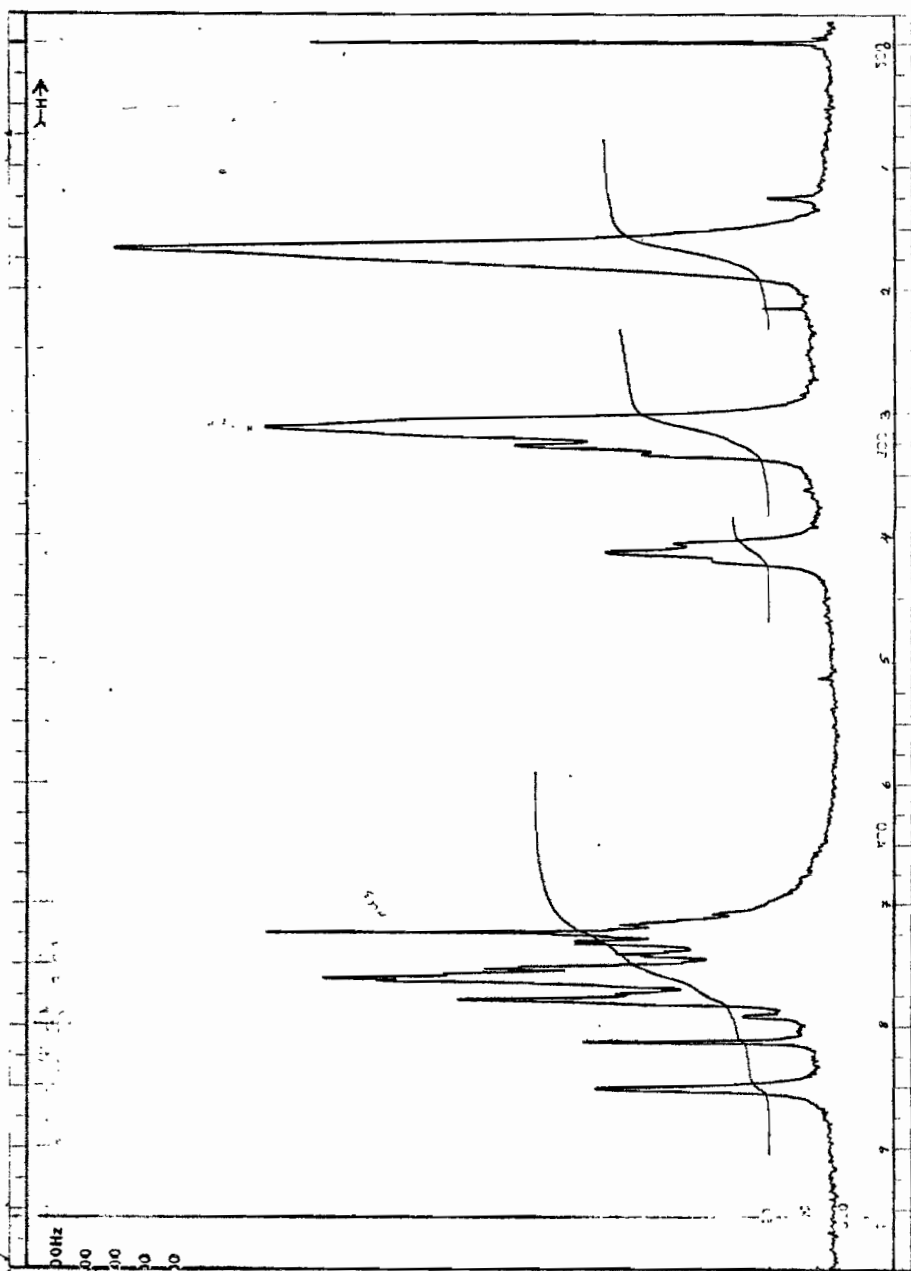
Espectro 2) Espectro de RMN de la base de Schiff derivada del 5-nitro salicilaldehído determinado en D_2O .



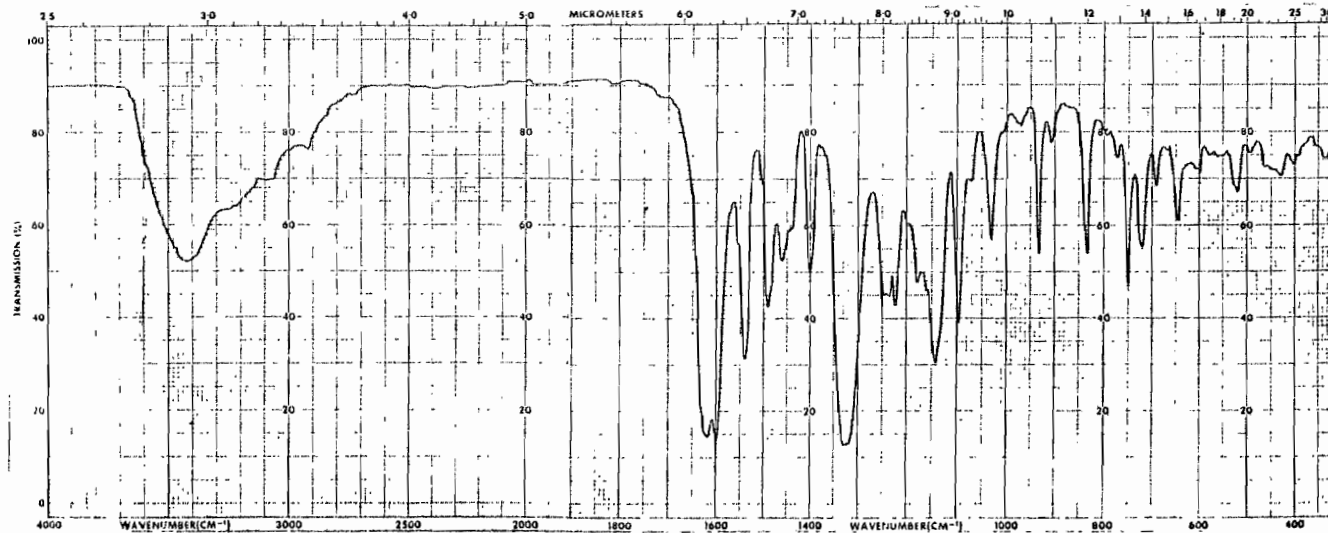
Espectro 2 a diferentes temperaturas.



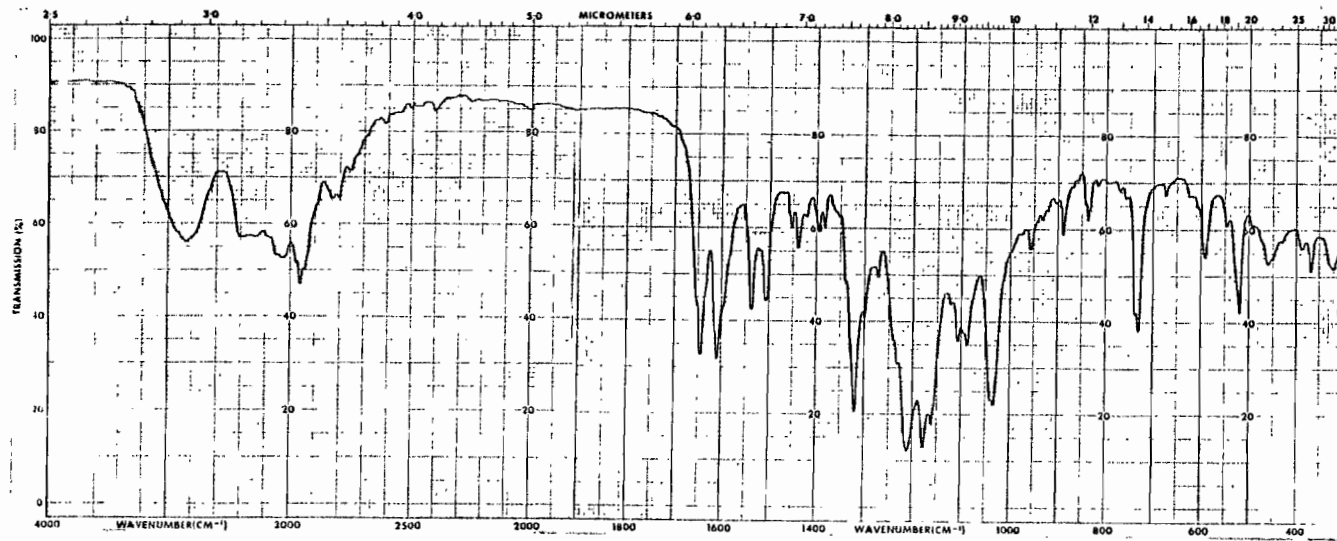
Espectro 3 Espectro de RMN de la base de Schiff derivada del 2-OH 1-naftaldehído.



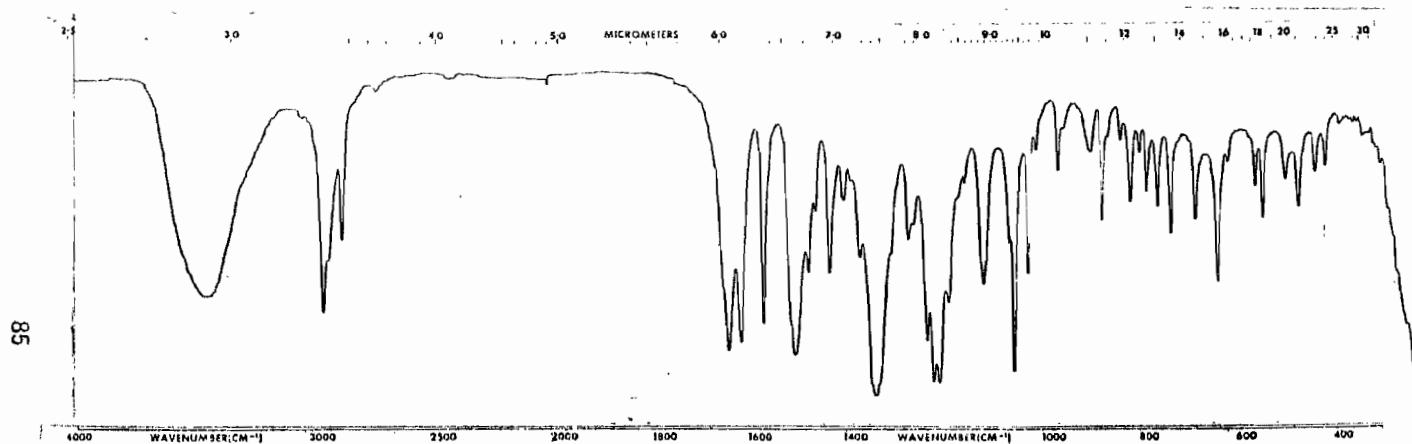
Espectro 4 Espectro de RMN de la base de Schiff derivada del 1-
NO₂ 2-OH 3-naftaldehído.



Espectro 5 Espectro de infrarrojo de la base de Schiff derivada del 5-nitro salicilaldehído y la taurina.



Espectro 6 Espectro de infrarrojo del complejo de cobre(II) de la base de Schiff derivada de la taurina y el 5-nitro salicilaldehído.



Espectro 7 Espectro de infrarrojo del complejo de cobre(II) de la base de Schiff derivada de la taurina y el 5-nitro salicilaldehído con tetrabutilamonio.

VIII BIBLIOGRAFIA

- 1) A. White, J.B. Fishman, - J. BIOL. CHEM. 116, 457-61 (1936).
- 2) P. Rumpf, - BULL. SOC. CHIM. FR. (5), 5 871-88 (1938).
- 3) R.L. Heath; H.A. Piggott, - J. CHEM. SOC. 1947, 1481-5.
- 4) D. Gross, G. Grodsky, - J. AM. CHEM. SOC. 77, 1678-80 (1976).
- 5) Sogo Yakuko, Co. Ltd., - J.P. 82.70,858. CHEM. ABSTR. 97, 127044a(1982).
- 6) D.I. Carroll, I. Dzidic, M.G. Horning, F.E. Montgomery, J.G. Nowlin, - ANNAL. CHEM. 51(11), 1858-60 (1979). CHEM.ABSTR. 91, 104717j (1979).
- 7) H. Rompp, - Chemie Lexikon, Stuttgart, Franckh (1949).
- 8) A. Tauber, - BEITR. CHEM. PHYSIOL. 4, 324 (1903). BEILSTEIN 4, 528.
- 9) C.L.A. Schmidt, T. Watson, - J. BIOL. CHEM. 33, 499-500 (1918).
- 10) Y. Okuda, K. Samada, - J. COLL. AGR. IMP. UNIV. TOKYO 7, 7780 (1919). CHEM. ABSTR. 14, 2806⁶ (1920).
- 11) R. Kůbicečeky Antonin Dolěnek, - J. CHROMATOG. 1, 266-8 (1958).
- 12) K. Yeshikawa, - NARA IGAKU ZASSHI 8, 13-16 (1957). CHEM. ABSTR. 51, 16813f (1957).
- 13) E. Roberts, S. Frankel, P. J. Harman, - PROC. SOC. EXPTL. BIOL. MED. 74, 383-7 (1950). CHEM. ABSTR. 44, 8451i (1950).
- 14) K. Ito, - NIPPON SUISAN GAKKAISHI 24, 771-5 (1963). CHEM. ABSTR. 51, 3417g (1964).
- 15) R.A. Maslova, - MIKOL. FITOPATOL. 12 (4), 292-5 (1978). CHEM. ABSTR. 90, 3138v (1979).
- 16) A.W.H. Kolbe, - LIEB. ANN. CHEM. 122, 42-44. BEILSTEIN E I (4), 528-9.
- 17) S. Mori, K. Yanagishi, M. Harai, T. Matsumoto, - JAPAN 72, 16,808. CHEM. ABSTR. 77, 33932y (1972).
- 18) R.E. Hruska, R.J. Huxtable, Yanamura, I. Henry, - J. ANAL. BIOCHEM. 79 (1), 568-70 (1977). CHEM. ABSTR. 86, 152314a (1977).
- 19) J.A. Elvidge, J.R. Jones, M.S. Saieed, E.A. Evans, D.C.

- Warrell, - J. CHEM. RES. SYNOP. 1981 (9), 288-9. CHEM. ABSTR. 95, 204393b (1981).
- 20) J.P. Bloxside, J.A. Elvidge, M. Gower, J.R. Jones, E.A. Evans, J.P. Kitcher, D.C. Warrell, - J. LABELLED COMPD. RADIOPHARM. 18 (8), 1141-65 (1981). CHEM. ABSTR. 94, 41688k (1981).
- 21) B.D. Andresen, F.T. Davis, P.P. Toskes, C.E. King, - J. LABELLED COMPD. RADIOPHARM. 15 (Suppl. Vol.), 731-8 (1978). CHEM. ABSTR. 90, 186296n (1979).
- 22) D. Cavallini, F. Pocchiari, L. Tantori, - EXPERIENTIA 13, 157-8 (1957).
- 23) D. Cavallini, C. De Marco, B. Mondovi, - J. BIOL. CHEM. 230, 25-30 (1958).
- 24) V.F. Cotly, S.M. Henry, J.D. Hilchey, - CONTRIB. BOYCE THOMPSON INST. 19, 379-92 (1958). CHEM. ABSTR. 53, 2491d (1959).
- 25) J.C. Andrews, J.F.R. Kuck, Jr., - J. ELISHA MITCHELL SCI. SOC. 69, 35-41 (1953). CHEM. ABSTR. 48, 760i (1954).
- 26) H. Blaschko, S.P. Datta, H. Harris, - BRIT. J. NUTRITION 7, 364-71 (1953). CHEM. ABSTR. 48, 3499b (1954).
- 27) A. Mori, N. Nishimura, - SEIKAGUKU 27, 211-13 (1955). CHEM. ABSTR. 54, 2123e (1961).
- 28) C.S. Irving, B.E. Hammer, S.S. Danyluk, P.D. Klein, - J. INORG. BIOCHEM. 13, 137-50 (1980).
- 29) W.O. Read, J.D. Welty, - ELECTROLYTES CARDIOVAS. DIS. 1, 70-85 (1965). CHEM. ABSTR. 65, 1233g (1966).
- 30) J. Rambaud, J.C. Denis, - Fr. M. 5,955 CHEM. ABSTR. 71, 24722d (1969).
- 31) K. Izumi, T.T. Ngo, A. Barbeau, - Taurine and Neurological Disorders, editado por A. Barbeau y R.J. Huxtable pag. 137-49 Raven Press, N.Y. (1978).
- 32) M.M. Van Gelder, - BRAIN RES. 47 (1), 157-65 (1972). CHEM. ABSTR. 78, 52805w (1973).
- 33) J. Svaty, - CESK. PEDIATR. 34 (2), 123-5 (1979). CHEM. ABSTR. 91, 13302d (1979).
- 34) P.C. Emson, - Taurine and Neurological Disorders, editado por A. Barbeau y R. J. Huxtable pag. 319-38 Raven Press, N.Y. (1978).
- 35) P. Mandel, M. Ciesielsi, S. Simler, E. Kempf, G. Mack, - ADV.

- BIOCHEM. PSYCHOPHARMACOL. 29 (Amino Acid Neurotransm.), 1-9 (1981). CHEM. ABSTR. 95, 116413y (1981).
- 36) S.Y. Schmidt, - MONOGR. PHYSIOL. SOC. PHILADELPHIA 7 (Eff. Taurine Excitable Tissues), 177-85 (1981). CHEM. ABSTR. 95, 41080f (1981).
- 37) M. Takecka, - J. INFECT. DIS. 20, 442-56 (1917). CHEM. ABSTR. 11, 1990³ (1917).
- 38) E.S. Cook, K. Tanaka, - Brit. 1430,157. CHEM. ABSTR. 85, 87540c (1976).
- 39) E.S. Cook, K. Tanaka, - Neth. Appl. 7305,273. CHEM. ABSTR. 83, 37919w (1975).
- 40) H. Sugihara, S. Nagasava, H. Okabe, - KLIN. WOCHSCHR. 15, 751-6 (1936). CHEM. ABSTR. 30, 6824⁴ (1936).
- 41) Y. Okaya, - ACTA CRYSTALLOGR. 21 (5), 726-35 (1966).
- 42) J. Donohue, - ACTA CRYSTALLOGR. 17 (6), 761 (1964).
- 43) G. DeVoto, - GAZZ. CHIM. ITAL. 61, 897-911 (1931).
- 44) E.J. King, - J. AM. CHEM. SOC. 75, 2204-9 (1953).
- 45) M. Freyman, - ANN. CHIM. 11, 11-72 (1936). CHEM. ABSTR. 33, 3695⁴ (1939).
- 46) G. Lind, R. Kewley, - CAN. J. CHEM. 50 (1), 43-9 (1972).
- 47) M.J. Hunt, A.L.Macky, - J. MAG. RESON. 22, (2) 295- 301 (1976).
- 48) N.S. Ham, - JERUSALEM SYMP. QUANTUM. CHEM. BIOCHEM. 1974 (4), 261-8 CHEM. ABSTR. 83, 39079q (1975).
- 49) U. Stahlberg, E. Stegen, - SPECTROCHIM. ACTA Part A 23 (3), 475-90 (1967).
- 50) M. Muramatsu, - BULL. CHEM. SOC. JAPAN 32, 290-1 (1959). CA. 54 2905h (1960).
- 51) J.B. Dalton, C.L.A. Schmidt, - J. BIOL. CHEM. 109, 241-8 (1935).
- 52) M. Berthelot, - COMPTES RENDUS DE L'ACADEMIE DES SCIENCES 132. 1381. BEILSTEIN E I (4) 528-9.
- 53) H. Schiff, - LIEB. ANN. CHEM. 319, 64. BEILSTEIN E I (4) 528-9.

- 54) G. Tiedemann, - ANN. PHYS. CHEM. 9 328, BEILSTEIN E I (4) 528-9.
- 55) H.P. Hopkins, Jr., Ching-Hsien Wu, L.G. Helper, - J. PHYS. CHEM. 69 (7), 2244-8 (1965).
- 56) M. Berthelot, - ANN. CHEM. PHYS. 28 (6), 137 Elektrocapillare Funktion: Gouy, ANN. CHEM. PHYS. 8 (8) 332 BEILSTEIN E I (4) 528-9.
- 57) J.L. Auclair, R. Dubreuil, - CAN. J. ZOOL. 30, 109-13 (1952) CHEM. ABSTR. 47, 1214h (1953).
- 58) R.E. Kay, D.C. Hrris, C. Entenman, - ARCH. BIOCHEM. BIOPHYS. 63, 14-25 (1956). CHEM. ABSTR. 50, 14853d (1956).
- 59) F. Feigl, - ANAL. CHIM. ACTA 26, 424-6 (1962). CHEM. ABSTR. 57, 4006h (1962).
- 60) M. Bourhis, H. Jensen, E. Newzil, - ANN. PHARM. FR.28 (9-10), 561-74 (1970). CHEM. ABSTR. 74, 71670g (1971).
- 61) M.P. Thomas, - BULL. SOC. CHIM. FR. (4) 11, 796-9 (1912).
- 62) D. Ackermann, - ABH. DTSCH. AKAD. WISS. BERLIN, KL. CHEM., GEOL. BIOL. 1963 (4), 39-43. CHEM. ABSTR. 60, 14380b (1964).
- 63) C.F. Jelined, L.N. Stanley, W.H. Armento, - US. 3,138,521. CHEM. ABSTR. 61, 6312d (1964).
- 64) C. Bouillon, G. Rosenbaum, - Ger. Offen. 2,832,010. CHEM. ABSTR. 90, 168466p (1979).
- 65) Tanatex Chemical Corp., - Brit. 1,012,312. CHEM. ABSTR. 64, 11128f (1966).
- 66) Badische Anilin, Soda Fabrik A.- G., - Belg 617,781. CHEM. ABSTR. 59, 511c (1963).
- 67) J. Otton, H. Troester, K. Loehe, Konrad, - Ger. Ofen 2,447,024. CHEM. ABSTR. 85, 22767g (1976).
- 68) Corn Products Co., - Neth. Appl. 6,610,333. CHEM. ABSTR. 66, 114767y (1968).
- 69) O. Okumura, T. Sakatani, I. Yamano, - Japan Kokai 75,149,706. CHEM. ABSTR. 84, 137625m (1976).
- 70) Taisho Pharmaceutical Co.,Ltd., - Brit. 1,263,839. CHEM. ABSTR. 76, 126630t (1972).
- 71) L. Fever, A. Furka, F. Sebestyen, - Ger. Offen. 2,719,351. CHEM. ABSTR. 88, 121709p (1978).

- 72) P. Reynaud, - Eur. Pat. Appl. 22,022. CHEM. ABSTR. 94, 157268g (1981).
- 73) M.L. Seidenfaden, - PARFUEM.U KOSMETIC. 421, 203-6 (1961). CHEM. ABSTR. 56, 7450f (1962).
- 74) C. Bouillon, G. Rosenbaum, - Fr. Demande 2,414,502. CHEM. ABSTR. 2, 135139x (1980).
- 75) A. Vinciguerra, - DISSERTATION ABSTR. 23, 1511-12 (1962). CHEM. ABSTR. 58, 7902h (1963).
- 76) H. Sakurai, - GANRYU AMINOSAN22, 305-12 (1979). CHEM. ABSTR. 94, 26378v (1981).
- 77) S.P. Datta, A.K. Gozybowski, - J. CHEM. SOC. 1959, 1091-5.
- 78) L.C. Van Poucko, G.F. Thiers, Z. Eeckhaut, - BULL. SOC. CHIM. BELG.81 (5-6), 357-62 (1971). CHEM. ABSTR. 77, 39842r (1972).
- 79) S. Abdul, R. Khan, M.A. Khan, - J. PRAKT. CHEM. 27 (1-2), 1-5 (1965). CHEM. ABSTR. 62, 10052f (1965).
- 80) Mg. Poni, A. Bold, Gh. Grasu, I. Sirghire, - AN. STIINT. UNIV. AL. I CUZA IASI, SECT. IC. CHEM. 11 (1), 41-6 (1965). CHEM. ABSTR. 63, 12660a (1965).
- 81) S.A.K. Lodhi, A.R. Khan, - PAK. J. SCI. IND. RES. 13 (3), 202-5 (1970). CHEM. ABSTR. 74, 71065p (1971).
- 82) O. Farooq, N. Ahmad, A.U. Micik, - J. ELECTROANAL. CHEM. INTERFACIAL ELECTROCHEM. d 48 (3), 478-9 (1973). CHEM. ABSTR. 80, 71077b (1974).
- 83) O. Farooq, N. Ahmad, - J. ELECTROANAL. CHEM. INTERFACIAL ELECTROCHEM. 49 (1), 141-4 (1974). CHEM. ABSTR. 800, 83577a (1974).
- 84) O. Farooq, N. Ahmad, - J. ELECTROANAL. CHEM. INTERFACIAL ELECTROCHEM. 57 (1), 121-4 (1974). CHEM. ABSTR. 82, 48230v (1975).
- 85) O. Farooq, N. Ahmad, - J. ELECTROANAL. CHEM. INTERFACIAL ELECTROCHEM. 53 (3), 457-60 (1974), CHEM. ABSTR. 81, 159831r (1974).
- 86) O. Farooq, N. Ahmad, - J. ELECTROANAL. CHEM. INTERFACIAL ELECTROCHEM. 74 (2), 239-42 (1976). CHEM. ABSTR. 86, 34872b (1977).
- 87) O. Farooq, N. Ahmad, - J. ELECTROANAL. CHEM. INTERFACIAL ELECTROCHEM. 53 (3), 461-4 (1974). CHEM. ABSTR. 81, 159832a (1974).

- 88) P. Dolora, F. Franconi, A. Giotti, R. Basosi, G. Valensi, - BIOCHEM. PHARMACOL. 27 (5), 803-4 (1978).
- 89) C.S. Irving, B.E. Hammer, S.S. Dayluk, P.D. Klein, - ADV. EXP. MED. BIOL. 139, 5-17 (1981).
- 90) C.S. Irving, B.E. Hammer, S.S. Dayluk, P.D. Klein, - J. INORG. BIOCHEM. 13, 137-50 (1980).
- 91) A. Albert, - BIOCHEM. J. 47, 531 (1950).
- 92) J. March, - Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms and Structure, 2a. edición, McGraw-Hill (1977) USA.
- 93) A. Strertwieser, Jr., C.H. Heathcock, - Introduction to Organic Chemistry, Macmillan Publishing Co., Inc. N.Y. (1976).
- 94) R.J. Fessenden, J.S. Fessenden, - Química Orgánica, Grupo Editorial Iberoamericano, México (1982).
- 95) J.J. Pesek, J.H. Frost, - J. MAGN. RESON. 15 (3), 520-8 (1974).
- 96) L. Casella, M. Gullotti, - J. AM. CHEM. SOC. 105, 803-9 (1983).
- 97) A. Pasini, L. Casella, - J. INORG. NUCLEAR CHEM. 36, 2133-44 (1974).
- 98) Yu. N. Belokon, A.S. Melikyan, V.I. Bakhmutov, S.V. Vitti, V.M. Belikov, - INORG. CHIM. ACTA 55, 117-24 (1981).
- 99) S.L. Ink, H. Mehensho, La Vell M. Henderson, - J. BIOL. CHEM. 257, (9) 4753-7 (1982).
- 100) P. Pfeiffer, - ANGEW. CHEM. 53, 93 (1940).
- 101) G.W. Everett, R.H. Holm, - J. AM. CHEM. SOC. 87, 2117 (1965).
- 102) E.J. Olszewski, L.J. Boucher, R.W. Oehmke, J.C. Bailar, D.F. Martin, - INORG. CHEM. 2, 661 (1963).
- 103) N.F. Curtis, - J. CHEM. SOC. 1960, 4409.
- 104) N.F. Curtis, - J. CHEM. SOC. 1965, 924.
- 105) S. Yamada, - COORD. CHEM. REV. 1, 415-37 (1966).
- 106) H. Glaser, P. Peiffer, H. Thielert, - J. PRAKT. CHEM. 152, 145 (1939).
- 107) B.O. West, New Pathways in Inorganic Chemistry, editado por

Ebsworth, Maddock, Sharpe, capitulo XIII, Cambridge University Press 1968.

108) K.C. Mehta, K.G. Sharma, R.K. Mehta, - INDIAN J. CHEM. 21A, 86-7 (1982).

109) C.P. Gupta, N.K. Sankhla, R.K. Mehta, - J. PRAKT. CHEM. 321 (4), 691-4 (1979).

110) C.P. Gupta, N.K. Sankhla, R.K. Mehta, - J. INORG. NUCL. CHEM. 41 (9), 1392-4 (1979).

111) K.G. Sharma, C.P. Gupta, R.K. Mehta, - J. INDIAN INST. SCI. 63 (6), 149-52 (1981). CHEM. ABSTR. 97, 119528w (1982).

112) C.P. Gupta, K.G. Sharma, R.P. Mathur, R.K. Mehta, - ACTA CHIM. ACAD. SCI. HUNG 111 (1), 19-25 (1982). CHEM. ABSTR. 98, 136580v (1983).

113) K.G. Sharma, R.S. Shekhawat, R.K. Mehta, - INDIAN J. CHEM. 19A, 1025-7 (1980).

114) D.D. Ozha, B.R. Singhvi, R.K. Mehta, - CURR. SCI. 45 (10), 374-5 (1976). CHEM. ABSTR. 85, 37841f (1976).

115) D.D. Ozha, K.W. Kaul, R.K. Mehta, - INDIAN J. CHEM. 14A (1), 61-3 (1976).

116) D.C. Sehgal, N.K. Sankhla, R.K. Mehta, - CHEM. ANAL. (Warsaw) 24 (1), 27-31 (1979). CHEM. ABSTR. 91, 45095e (1979).

117) C.P. Gupta, K.G. Sharma, - BULL. SOC. CHIM. BELG. 90 (9), 893-8 (1981). CHEM. ABSTR. 95, 214322s (1981).

118) C.P. Gupta, K.G. Sharma, - ZH. NEORG. KLIN. 27 (1), 85-8 (1982). CHEM. ABSTR. 96, 154350h (1982).

119) N.K. Sankhla, C.P. Gupta, R.K. Mehta, - CURR. SCI. 47 (22), 850-1 (1978). CHEM. ABSTR. 90, 65924g (1979).

120) K.G. Sharma, R.P. Mathur, R.K. Mehta, - J. INDIAN CHEM. SOC. 58 (3), 225-7 (1981). CHEM. ABSTR. 95, 17283d (1981).

121) R.P. Mathur, K.G. Sharma, R.K. Mehta, - J. CHIM. CHEM. SOC. (Taipei) 28 (3), 173-5 (1981). CHEM. ABSTR. 95, 143332g (1981).

122) M.R. Mali, R.K. Mehta, - CHEM. ANAL. (Warsaw) 21 (6), 1261-6 (1976). CHEM. ABSTR. 87, 44906a (1977).

123) N.K. Sankhla, C.P. Gupta, R.K. Mehta, - CURR. SCI. 48 (3), 111-2 (1979). CHEM. ABSTR. 90, 142819f (1979).

124) D.D. Ozha, R.K. Mehta, - J. INDIAN CHEM. SOC. 25 (4), 370-1 (1975). CHEM. ABSTR. 84, 156390x (1976).

- 125) D.D. Ozha, R.K. Mehta, - INDIAN J. CHEM. 14A, 452-3 (1976).
- 126) L.G. MacDonald, D.H. Brow, J.H. Morris, W.E. Smith, - INORG. CHIM. ACTA 67, 7-12 (1982).
- 127) Ming-Dau Tsai, S.R. Byrn, Ching-jer Chang, H.G. Floss, H.J.R. Weintraub, -BIOCHEMISTRY 17 (16), 3177-82 (1978).
- 128) Y. Matsushima, A.E. Martell, - J. AM. CHEM. SOC. 89 1322-30 (1967).
- 129) K. Nakanishi, - Infrared Absortion Spectroscopy-Pactrical, Holden Day Inc., Japan (1962).
- 130) R.S. Drago, - Physical Methods in Inorganic Chemistry, Reinhold Publishing Corp. N.Y. (1965).
- 131) A. Earnshaw, - Introduction to Magnetochemistry, Academic Press, N.Y. (1968).
- 132) B.N. Figgis, J. Lewis, - Modern Coordination Chemistry principles and methods, editado por J. Lewis, R.G. Wilkins, Interscience Publishers Inc. N.Y. (1960).
- 133) P.W. Selwood, - Magnetochemistry, Interscience Publishers, Inc. N.Y. (1956).
- 134) A.B.P. Lever, - Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publishing Company, USA (1968).
- 135) L. Sacconi, M. Ciampolini, - J. CHEM. SOC. 1964 276-80.
- 136) W.J. Geary, - COORD. CHEM. REV. 7 81-122 (1971).
- 137) E.N. Baker, D. Hall, T.N. Waters, - J. CHEM. SOC. (A) 1966 680-4.
- 138) T.P. Cheeseman, D. Hall, T.N. Waters, - J. CHEM. SOC. (A) 1966 685-93.
- 139) D. Hall, R.H. Summer, T.N. Waters, - J. CHEM. SOC. (A) 1969 420-2.
- 140) G.R. Clark, D. Hall, T.N. Waters, - J. CHEM. SOC. (A) 1969 2808-13.
- 141) C. Jain, V.K. Syal, - J. CHEM. SOC., DALTON TRANS. 1973 1908-12.
- 142) S.C. Bhatia, J.M. Bindlish, A.R. Saini, P.C. Jain, -J. CHEM. SOC., DALTON TRANS. 1981 1773-9.

- 143) L. Wei, R.M. Stogsdill, E.C. Lingetelter, - ACTA CRYST. 17 1058-62 (1964).
- 144) E.C. Lingafelter, R.L. Braum, - J. AM. CHEM. SOC. 88 2951-6 (1966).
- 145) K. Ueno, A.E. Martell, - J. PHYS. CHEM. 59 998-1104 (1955).
- 146) L.D. Dave, S.K. Thampy, - J. INDIAN CHEM. SOC. 58 538-40 (1981).
- 147) K. Nakamoto, - Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, Inc., USA (1963).
- 148) J.A. Bertrend, P.G. Eller, - Progress in Inorganic Chemistry 21 editado por S.J. Lippard pag.46-52 N.Y. (1976).
- 149) M. Kato, H.B. Jonassen, J.C. Fanning, - CHEM. REVIEWS 64 99-128 (1964).
- 150) B.N. Figgis, - Introduction to Ligand Fields, Interscience Publ., John Wiley & Sons, N.Y. (1966).
- 151) L. Sacconi, M. Ciampolini, F. Maggio, F.P. Cavasino, - J. INORG. NUCL. CHEM. 19 73-80 (1961).