



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS CON UNA  
BASE DE SCHIFF QUE CONTIENE CEFALOTINA Y SULFADIAZINA  
(Modalidad: Investigación)

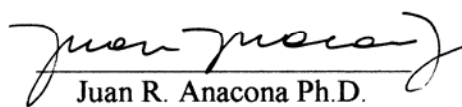
NATIANA DEL VALLE NORIEGA MENDOZA

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2011

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS CON UNA  
BASE DE SCHIFF QUE CONTIENE CEFALOTINA Y SULFADIAZINA

APROBADO POR:

  
Juan R. Anaconda Ph.D.  
Asesor Académico

  
Jurado

  
Jurado

## **DEDICATORIA**

A Dios, por ser fuente principal de inspiración y por ser ese ser divino a quien he confiado mis pasos. Gracias Dios, por todo lo que me has permitido lograr!

A mis padres, Yaniles Mendoza y José Noriega, por sus excelentes consejos, por su apoyo incondicional y por confiar y creer siempre en mí. Papi, tu fortaleza, constancia, dedicación y responsabilidad, fueron siempre mi inspiración para lograr lo propuesto. Mami, tu dedicación constante a la familia son inigualables, te agradezco por consentirme tanto. Mis triunfos son los tuyos. Los amo!

A mi hermano, Pablo G. Noriega Mendoza, por compartir mi día a día y por estar presente cuando se le necesita. Espero mis logros sean inspiración para alcanzar los tuyos.

Al pequeñito de la casa, Andrés Eduardo, quien llena mis días de alegría con su inocencia, ocurrencias e inteligencia. Deseo poder ser tu ejemplo a seguir y en un futuro seas un hombre exitoso. Te quiero, chiquito!

## **AGRADECIMIENTO**

A mi asesor, Juan R. Anacona Ph.D, por permitirme realizar mi trabajo de grado bajo su tutela, por sus sabios consejos y exigencia. A usted, muchas gracias.

A mis amigos, Juan L. Rodríguez Bastardo y Daniela C. Sanguinetti Gamboa, por su apoyo incondicional y por demostrarme que en ustedes siempre puedo confiar. Le doy gracias a Dios por ponerlos en mi camino. Los quiero mucho!

A José R. Mago Cumana, una persona muy especial en mi vida, quien ha contribuido con su apoyo para alcanzar mis propósitos. Te adoro!

## ÍNDICE

LISTA DE TABLAS.....	VI
LISTA DE FIGURAS .....	VII
LISTA DE ABREVIATURAS .....	IX
RESUMEN.....	X
INTRODUCCIÓN.....	1
METODOLOGÍA .....	10
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	14
CONCLUSIONES.....	34
BIBLIOGRAFÍA.....	35

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas y rendimiento porcentual de los compuestos sintetizados.	14
Tabla 2. Medidas de susceptibilidad magnética de los complejos sintetizados.....	16
Tabla 3. Momentos magnéticos calculados y teóricos de los complejos sintetizados.....	16
Tabla 4. Principales frecuencias vibracionales ( $\text{cm}^{-1}$ ). .....	17
Tabla 5. Porcentajes de C, N, H, S, metal y agua de coordinación, experimentales y teóricos, de la base de Schiff y los complejos metálicos sintetizados. ....	23
Tabla 6. Conductividad molar de los complejos sintetizados.....	23
Tabla 7. Principales transiciones electrónicas. ....	25
Tabla 8. Grado de covalencia del complejo $[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . ....	26
Tabla 9. Datos del espectro electrónico y parámetros derivados para complejos de $\text{Co}^{2+}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (35). .....	27

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Anillo betalactámico.....	2
Figura 2. Fórmula estructural del ácido 7-aminocefalosporánico. ....	2
Figura 3. Fórmula estructural de la cefalotina. ....	3
Figura 4. Equilibrio de disociación de la cefalotina. ....	4
Figura 5. Formación de los compuestos bases de Schiff. ....	5
Figura 6. Formación de bases de Schiff con aminas aromáticas, R: anillo aromático. ....	5
Figura 7. Fórmula estructural sugerida de complejos metálicos: a) [M(cefalotina)Cl], M = Mn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> y Pd <sup>2+</sup> y b) [M(cefalotina)(Im)Cl], M = Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> y Ni <sup>2+</sup> (16).....	7
Figura 8. Equilibrio cetoenólico de la sulfadiazina. ....	8
Figura 9. Fórmula estructural del complejo [Cd(sulfadiazina) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O (19). ....	9
Figura 10. Reacción de formación de la base de Schiff ( <b>NaHL</b> ). ....	11
Figura 11. Reacción de formación de complejos metálicos. ....	11
Figura 12. Espectro IR de la sulfadiazina. ....	18
Figura 13. Espectro IR de la cefalotina.....	19
Figura 14. Espectro IR de la base de Schiff.....	19
Figura 15. Espectro IR del complejo [Mn(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O. ....	20
Figura 16. Espectro IR del complejo [Co(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·7H <sub>2</sub> O. ....	20
Figura 17. Espectro IR del complejo [Ni(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O.....	21
Figura 18. Espectro IR del complejo [Cu(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O. ....	21
Figura 19. Espectro IR del complejo [Zn(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O. ....	22
Figura 20. Niveles de energía y transiciones en un complejos octaédrico. ....	24
Figura 21. Transiciones d-d de un complejo octaédrico de Co <sup>2+</sup> .....	26
Figura 22. Transiciones d-d de un complejo octaédrico de Ni <sup>2+</sup> . ....	28
Figura 23. Transiciones d-d de un complejo octaédrico de Cu <sup>2+</sup> .....	28
Figura 24. Espectro electrónico de la cefalotina.....	29
Figura 25. Espectro electrónico de la sulfadiazina. ....	29
Figura 26. Espectro electrónico de la base de Schiff.....	30
Figura 27. Espectro electrónico del complejo [Mn(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O. ....	30

Figura 28. Espectro electrónico del complejo $[\text{Co}(\mathbf{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . .....	31
Figura 29. Espectro electrónico del complejo $[\text{Ni}(\mathbf{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . .....	31
Figura 30. Espectro electrónico del complejo $[\text{Cu}(\mathbf{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . .....	32
Figura 31. Espectro electrónico del complejo $[\text{Zn}(\mathbf{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . .....	32
Figura 32. Fórmula estructural sugerida para los complejos sintetizados, $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ . .....	33



## LISTA DE ABREVIATURAS

DMSO: Dimetilsulfóxido

**NaHL**: Base de Schiff.

## RESUMEN

Se sintetizaron nuevos complejos metálicos haciendo reaccionar la base de Schiff (**NaHL**), formada por la reacción entre cefalotina y sulfadiazina, con acetatos hidratados de manganeso, cobalto, níquel, cobre y zinc. Los complejos sintetizados son del tipo  $[M(\mathbf{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , para  $M = \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  y  $n = 5$  o  $7$ . Los compuestos sintetizados fueron caracterizados por medio de técnicas espectroscópicas (infrarrojo, UV-Visible) y físicoquímicas (análisis elemental, conductividad molar y susceptibilidad magnética). Éstas sugieren una relación molar 1:1 (cefalotina:sulfadiazina) para la formación del ligando base de Schiff y 1:1 (metal:base Schiff) para la formación de los complejos. Los complejos son neutros, de spin alto y los metales presentan una geometría de coordinación octaédrica. La base de Schiff se comporta como un ligando dianiónico tridentado.

## INTRODUCCIÓN

Los antibióticos son sustancias químicas producidas por diferentes especies de microorganismos (bacterias, hongos, actinomicetos) o sintetizados por métodos de laboratorio, que suprimen el crecimiento de otros microorganismos infecciosos y pueden eventualmente destruirlos, sin afectar las células del hospedero. Estos compuestos difieren marcadamente en sus propiedades físicas, químicas y farmacológicas, así como en su mecanismo de acción y espectro antimicrobiano (1).

El empleo de agentes farmacológicos en el tratamiento de infecciones comienza hace más de 2 500 años, cuando los chinos utilizaron la cáscara enmohecida de la soja en el tratamiento de carbuncos, forúnculos e infecciones similares. Ehrlich (1) fue el primero en formular los principios de la toxicidad selectiva y en reconocer las relaciones químicas específicas entre los parásitos y los medicamentos, el desarrollo de resistencia en los parásitos a los medicamentos y el papel de la terapéutica combinada para combatir dicha resistencia. Los experimentos de Ehrlich, en la primera década del siglo pasado, condujeron al descubrimiento de las arsenaminas, primer triunfo importante de la quimioterapia (1). El descubrimiento y desarrollo de la penicilina, por Fleming, marcó una etapa importante de la historia de los antibióticos. La medicina moderna se ha transformado con el descubrimiento de antimicrobianos y el desarrollo de fármacos más potentes (2).

El mecanismo más frecuente de actividad antibiótica es la interferencia con la síntesis de la pared celular bacteriana. Casi todos los antibióticos dotados de este mecanismo de acción se clasifican como betalactámicos, que son, básicamente, cualquier antibiótico que contenga el anillo  $\beta$ -lactámico en su estructura molecular. A esta clase de antibióticos pertenecen las penicilinas, cefalosporinas, carbapenémicos, monobactámicos e inhibidores de las betalactamasas (3), que son las enzimas que poseen las bacterias para su defensa. En la figura 1, se muestra la estructura del anillo betalactámico.

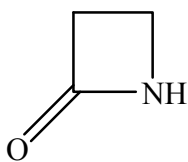


Figura 1. Anillo betalactámico.

Las cefalosporinas son antibióticos betalactámicos derivados del ácido 7-aminocefalosporánico y su estructura se muestra en la figura 2. Se caracterizan por tener un anillo de seis miembros conocido como dihidrotiazínico, además del anillo betalactámico, los cuales se encuentran unidos. Las modificaciones en la posición 7, ( $R_1$ ), están asociadas con el espectro antibacteriano, mientras que las sustituciones realizadas en la posición 3, ( $R_2$ ), constituyen modificaciones en los parámetros farmacocinéticos y metabólicos del antibiótico (4).

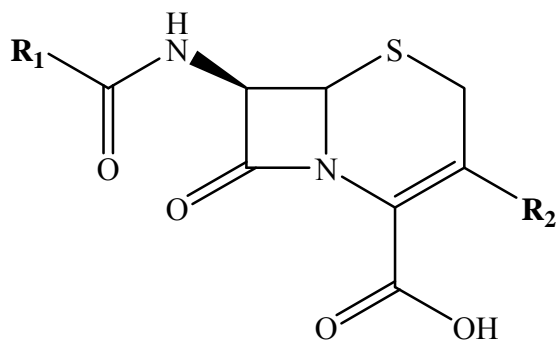


Figura 2. Fórmula estructural del ácido 7-aminocefalosporánico.

Las cefalosporinas presentan el mismo mecanismo de acción que las penicilinas, pero poseen un espectro antibacteriano más amplio, son resistentes a muchas  $\beta$ -lactamasas y están dotadas de unas propiedades farmacocinéticas superiores. La reactividad de las cefalosporinas se debe al carácter electrofílico del grupo carbonilo del anillo betalactámico, que es consecuencia de la resonancia en la que entran los electrones no compartidos del nitrógeno lactámico con el doble enlace  $C=C$  presente en el anillo dihidrotiazínico. Por esta razón, estos compuestos son capaces de acilar un

grupo amino de las enzimas que intervienen en la síntesis de la pared celular de las bacterias, inactivándolas de esta manera (5,6).

Las cefalosporinas se pueden clasificar de acuerdo con su estructura química, a la resistencia frente a las  $\beta$ -lactamasas o por los espectros antimicrobianos, siendo la clasificación por generaciones la más usada, la cual se basa en la actividad antimicrobiana que los antibióticos presentan. De esta manera, se conocen cuatro generaciones de cefalosporinas (7). Las modificaciones bioquímicas a la molécula básica del antibiótico, en las cadenas laterales, dan lugar a fármacos con mejor actividad, así, cada nueva generación de cefalosporinas tiene más potencia frente a bacterias, principalmente, Gram negativas (3,7).

La cefalotina es una cefalosporina de primera generación que inhibe la síntesis y reparación de la pared bacteriana. Presenta un espectro antibacteriano de amplitud media que se limita, básicamente, a bacterias Gram positivas aeróbicas, especialmente, cocos. Está indicada para tratar infecciones de huesos y articulaciones, infecciones gastrointestinales, meningitis, infecciones del tracto respiratorio, infecciones de la piel y tejidos blandos, también infecciones de vías urinarias y se ha usado además en profilaxis para intervenciones cardiovasculares, gastrointestinales, ginecológicas, ortopédicas, torácicas y vasculares. La fórmula estructural de la cefalotina se muestra en la figura 3.

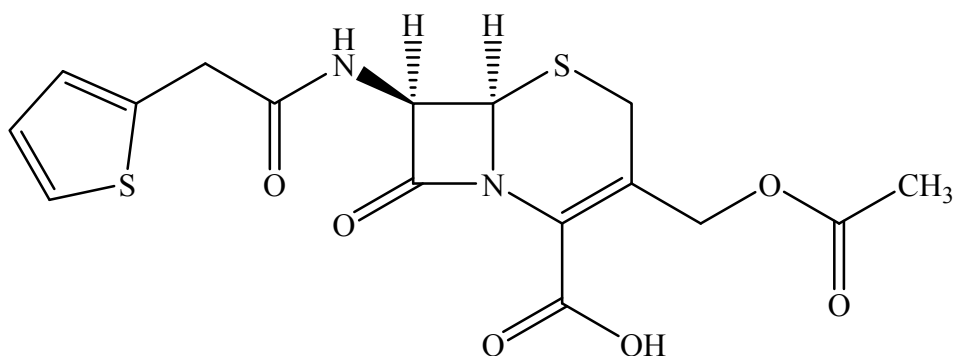


Figura 3. Fórmula estructural de la cefalotina.

La estructura de la cefalotina presenta un grupo ácido, cuyo hidrógeno puede disociarse. Así, la forma neutra y la iónica de la cefalotina pueden encontrarse en equilibrio, donde las concentraciones de ambas especies son iguales en un determinado punto, conocido como  $pK_a$ , que depende del pH de la solución. El equilibrio se muestra a continuación en la figura 4, con su respectivo  $pK_a$ .

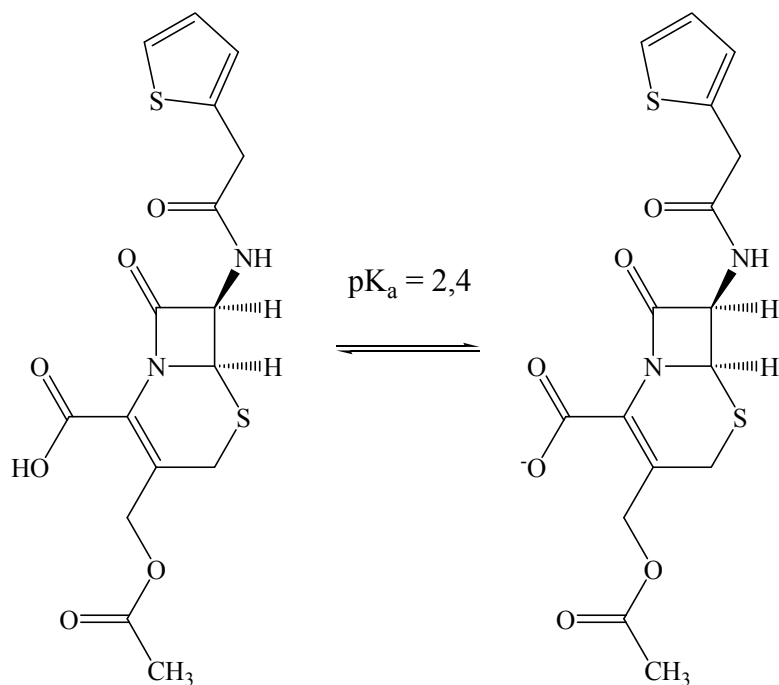


Figura 4. Equilibrio de disociación de la cefalotina.

Los compuestos formados mediante la reacción de condensación entre una amina primaria con un compuesto carbonilo se conocen como bases de Schiff, caracterizados por la presencia del grupo imino en su estructura, cuya fórmula general es  $R_1R_2C=NR_3$ . Su nombre es en honor a Hugo Schiff, quien, en 1964, logró sintetizar dichos compuestos. La formación de estos compuestos se lleva a cabo por medio de una reacción reversible, donde inicialmente ocurre la activación del grupo carbonilo y un posterior ataque nucleofílico de la amina al carbono del mismo, lo que conlleva a la formación de la carbinolamina intermedia, que, posteriormente, con pérdida de agua,

forma la imina, gracias a la formación del doble enlace  $C=N$  (8). El mecanismo mencionado se muestra en la figura 5. La reacción de formación de la imina es catalizada por ácidos, sin embargo, una solución demasiado ácida genera la protonación de la amina, lo que impide que se efectúe el primer paso de la reacción. En caso de aminas aromáticas, no es totalmente necesario el medio ácido para que ocurra la reacción, ya que son capaces de efectuar el ataque nucleofílico directamente, del grupo amino al carbonilo, lo que genera la carbinolamina y su posterior pérdida de agua, como se esquematiza en la figura 6.

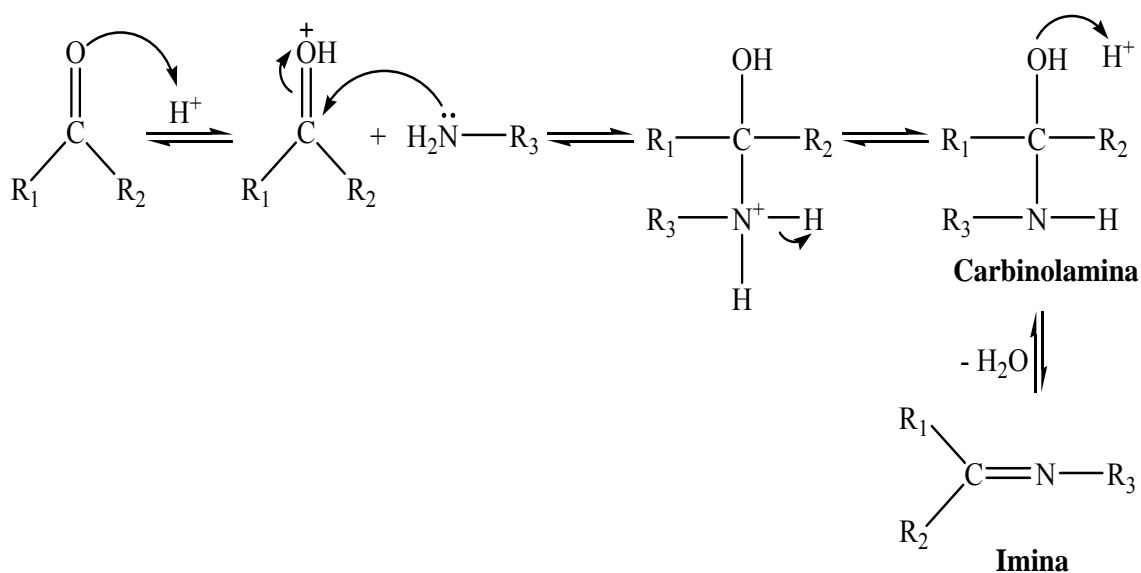


Figura 5. Formación de los compuestos bases de Schiff.

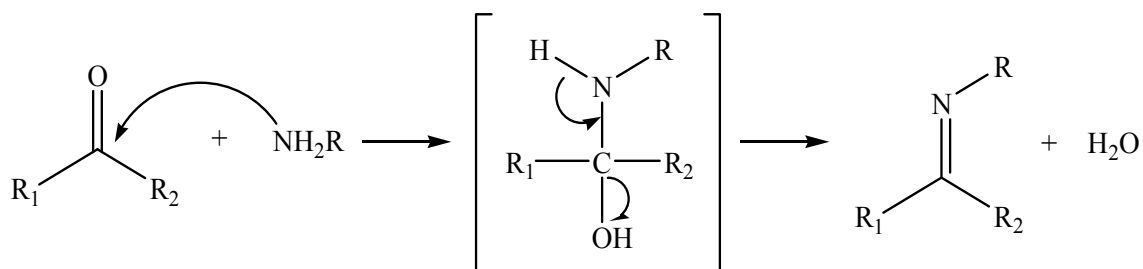


Figura 6. Formación de bases de Schiff con aminas aromáticas, R: anillo aromático.

Las bases de Schiff actúan como buenos quelantes. La coordinación de estos compuestos con iones metálicos, a menudo, refuerzan sus actividades frente a hongos patógenos. Existe un interés continuo en complejos metálicos de bases de Schiff, debido la presencia de nitrógeno en la estructura de estos ligandos, que se coordinan con facilidad a una amplia gama de iones de metales de transición con un mejor rendimiento y con intensos colores. Se ha demostrado que algunos presentan interesantes propiedades físicas y químicas y actividades biológicas potencialmente interesantes (9-11).

En la química de coordinación, las bases de Schiff juegan un papel muy importante, ya que se caracterizan por ser ligandos que pueden actuar de forma polidentada, permitiendo la formación de complejos metálicos estables que pudieran tener diversas aplicaciones (12,13), como en el caso de la química bioinorgánica, dónde estos complejos formados con ligandos bases de Schiff pueden actuar como modelos de metalo-porfirinas y enzimas que presentan iones metálicos en los sitios activos (8,14).

La interacción de iones metálicos y fármacos representa un interesante campo de estudio. Los iones metálicos que se encuentran fácilmente disponibles pueden ser enlazados por fármacos de igual forma como lo hacen las proteínas, enzimas, ácidos nucleicos y otros tipos de bioligandos, para formar complejos. De esta forma, se modifican las propiedades farmacológicas y toxicológicas de un fármaco, simplemente, con la formación de un complejo metálico con el mismo (15).

La química de coordinación de algunos antibióticos betalactámicos con iones de metales de transición ha sido reportada. Dependiendo de su estructura, el antibiótico puede actuar como ligando bi, tri o tetradentado frente a diferentes iones metálicos, generalmente, en forma monoaniónica o dianiónica. Las distintas especies iónicas presentes en solución dependen del pH del medio. El lugar de la coordinación y las propiedades de enlace de los ligandos pueden ser discutidas con base en el análisis espectroscópico, especialmente, en la espectroscopia infrarroja y resonancia magnética



nuclear (15).

La cefalotina se ha estudiado en la formación de complejos del tipo  $[M(\text{cefalotina})\text{Cl}]$ , haciéndola reaccionar con las sales metálicas  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{PdCl}_2$ . Adicionalmente se ha reportado la formación de complejos mixtos del tipo  $[M(\text{cefalotina})(\text{Im})\text{Cl}]$ , donde Im = imidazol, al reaccionar la cefalotina con las sales metálicas  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  junto con imidazol (16). La cefalotina presenta varios átomos donadores, pero debido a las restricciones estéricas, sólo presenta un máximo de tres átomos coordinados a cualquier centro metálico. Modelos moleculares muestran que la suposición de que la coordinación de la cefalotina se produce a través del grupo carboxilato y el átomo de oxígeno del carbonilo lactámico es posible. Los complejos formados fueron caracterizados mediante técnicas de análisis elemental, espectroscopia infrarroja, resonancia magnética nuclear de protones, espectroscopia UV-visible, susceptibilidad magnética y resonancia paramagnética electrónica. Los análisis sugirieron que los complejos de la forma  $[M(\text{céfalo})\text{Cl}]$  son tetracoordinados, con una molécula de cefalotina y un ión cloruro en los vértices de un tetraedro, mientras que los complejos de la forma  $[M(\text{céfalo})(\text{Im})\text{Cl}]$  son pentacoordinados, posiblemente con una geometría bipiramidal trigonal (16). Las estructuras propuestas para los complejos formados se muestran en la figura 7.

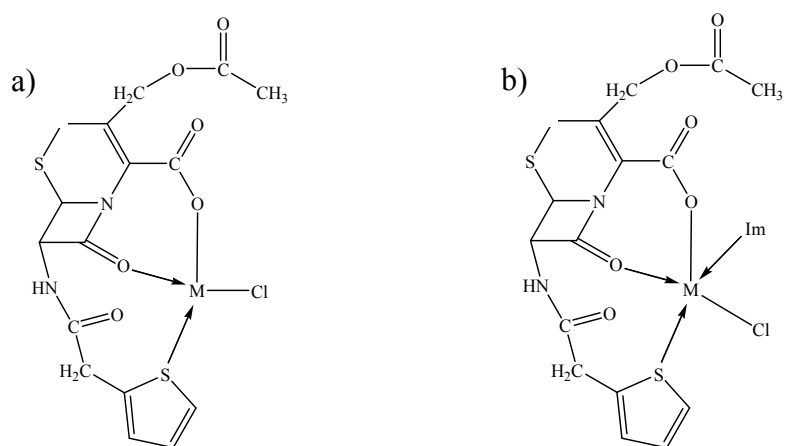


Figura 7. Fórmula estructural sugerida de complejos metálicos: a)  $[M(\text{cefalotina})\text{Cl}]$ ,  $M = \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Pd}^{2+}$  y b)  $[M(\text{cefalotina})(\text{Im})\text{Cl}]$ ,  $M = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  (16).

También, se han efectuado estudios sobre la formación de complejos mixtos de níquel (17) y cobre (18), utilizando ligandos betalactámicos, específicamente, del grupo de las cefalosporinas (cefalotina, cefotaxima, cefazolina, ceftriaxona y cefepime), conjuntamente con el sulfatiazol. Los complejos no pudieron caracterizarse estructuralmente por medio de la técnica de rayos X. Sin embargo, los estudios sugieren que la cefalotina, la cefotaxima y el cefepime podrían comportarse como ligandos tridentados, mientras que la cefazolina y la ceftriaxona podrían comportarse como un ligando tetradentado y pentadentado, respectivamente (17,18).

Por otra parte, la sulfadiazina, al igual que el sulfatiazol, pertenece a un grupo de medicamentos conocidos como sulfonamidas. Éstas inhiben el crecimiento bacteriano al detener la producción de ácido fólico dentro de la célula bacteriana, y se utiliza comúnmente para tratar infecciones del tracto urinario. En la figura 8, se muestra la fórmula estructural de la sulfadiazina, en su equilibrio ceto-enólico.

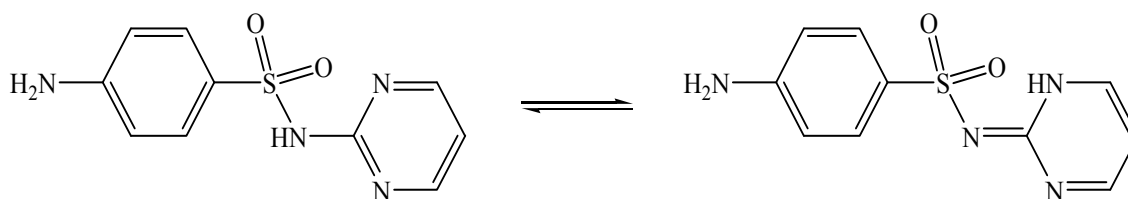


Figura 8. Equilibrio cetoenólico de la sulfadiazina.

Se han preparado y caracterizados, además, complejos de cadmio con sulfadiazina del tipo  $[\text{Cd}(\text{sulfadiazina})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (19). En los que el átomo de cadmio se encuentra coordinado a dos sulfonamidos y dos nitrógenos amino, con una geometría tetraédrica distorsionada. En estos, la sulfadiazina actúa como ligando monoaniónico bidentado formando puente a través de los nitrógenos amino y sulfonamido, lo que da lugar a una cadena polimérica (19). La siguiente figura muestra la forma de coordinación del complejo mencionado.

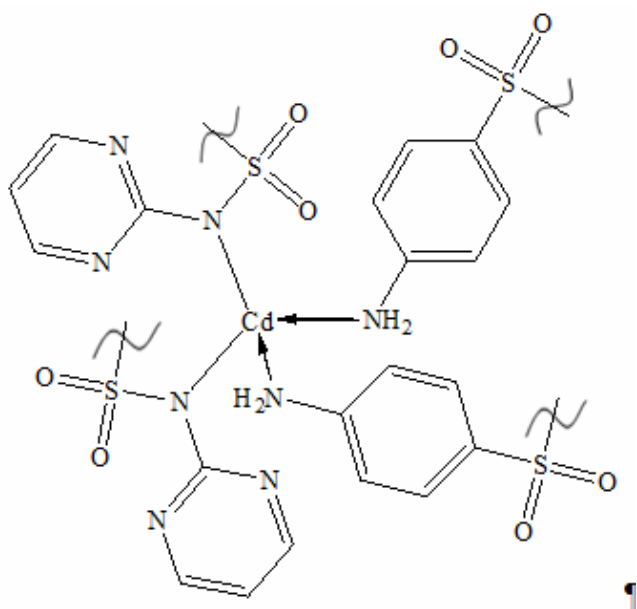


Figura 9. Fórmula estructural del complejo  $[Cd(\text{sulfadiazina})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (19).

De acuerdo con la importancia que representa el estudio de los complejos metálicos con compuestos betalactámicos y sulfonamidas con actividad terapéutica, y, considerando además, el enorme interés que se tiene en los complejos metálicos de bases de Schiff, se hace interesante estudiar la química de coordinación de una nueva base de Schiff; sintetizada a través de la reacción entre el grupo C=O lactámico de la cefalotina y el grupo amino de la sulfadiazina; con iones metálicos de la primera serie de transición, de tal forma de poder caracterizar sus posibles estructuras, mediante el uso de diversas técnicas espectroscópicas y fisicoquímicas. Este trabajo es una continuación de los que se han realizado en el Departamento de Química de la Universidad de Oriente, en el área de la química de coordinación, incentivados por algunos resultados que muestran un aumento de la actividad de los antibióticos betalactámicos cuando se unen a iones metálicos (20-24).

# METODOLOGÍA

## 1. SÍNTESIS

Los reactivos químicos usados en las síntesis efectuadas fueron obtenidos comercialmente. La base de Schiff, que se obtiene haciendo reaccionar cefalotina con sulfadiazina, fue usada para preparar diferentes complejos metálicos utilizando sales metálicas, en forma de acetatos hidratados, pertenecientes a la primera serie de transición. Las síntesis de la base de Schiff y de los complejos metálicos fueron efectuadas tomando en cuenta factores como pH, tiempo de reacción y relación estequiométrica, de manera de obtener un mejor rendimiento.

### 1.1. Síntesis de la base de Schiff (NaHL)

La síntesis de la base de Schiff se efectuó utilizando una relación molar 1:1 entre cefalotina sódica y sulfadiazina. 1 mmol de cefalotina sódica se disolvió en 10 ml de agua destilada y 1 mmol de sulfadiazina se disolvió en 20 ml de NaOH  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Ambas soluciones se mezclaron y, de ser necesario, se procedía a bajar el pH a 8 con solución de HCl  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . La mezcla se dejó en agitación por un tiempo aproximado a 24 horas. La solución resultante se evaporó parcialmente hasta la aparición un precipitado amarillo, que fue secado al vacío. La reacción entre la cefalotina y la sulfadiazina para formar la base de Schiff (NaHL) se esquematiza en la figura 10.

### 1.2 Síntesis de complejos metálicos

La preparación de todos los complejos metálicos fue realizada de manera similar, por lo que el procedimiento de síntesis, que se describe a continuación, se aplica a todos ellos. Se disolvió 1 mmol de la base de Schiff preparada en 15 ml de NaOH  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Con solución de HCl  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  se ajustó el pH a aproximadamente 8. Aparte, se disolvió 1 mmol de la sal metálica del acetato hidratado ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 10 ml de agua destilada. Se mezclaron las dos soluciones y se obtuvo un precipitado inmediatamente, el cual fue filtrado y lavado con agua y metanol. El producto se terminó de secar en una estufa a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . La reacción para la obtención de los complejos metálicos se aprecia en la figura 11.

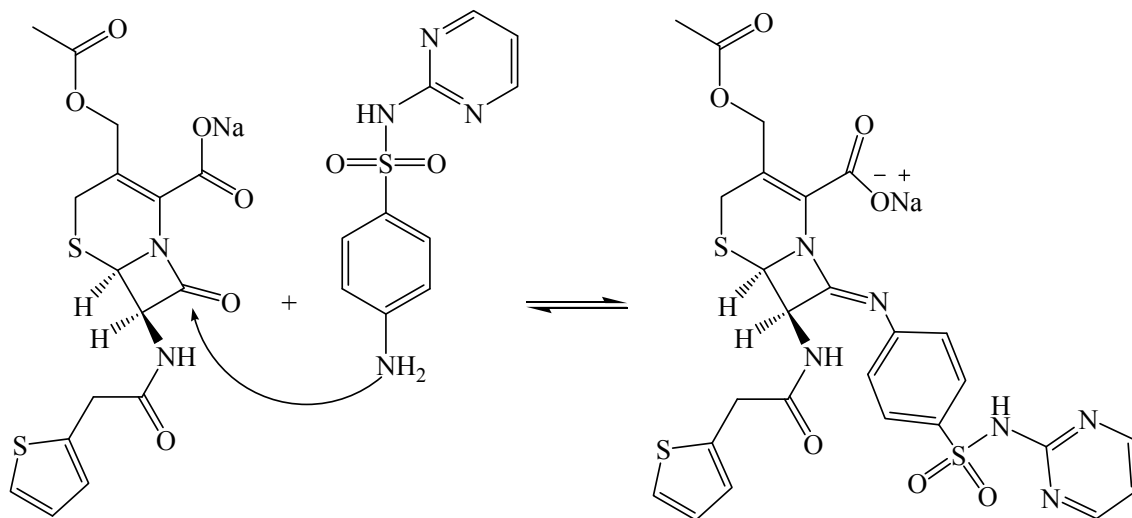


Figura 10. Reacción de formación de la base de Schiff (**NaHL**).

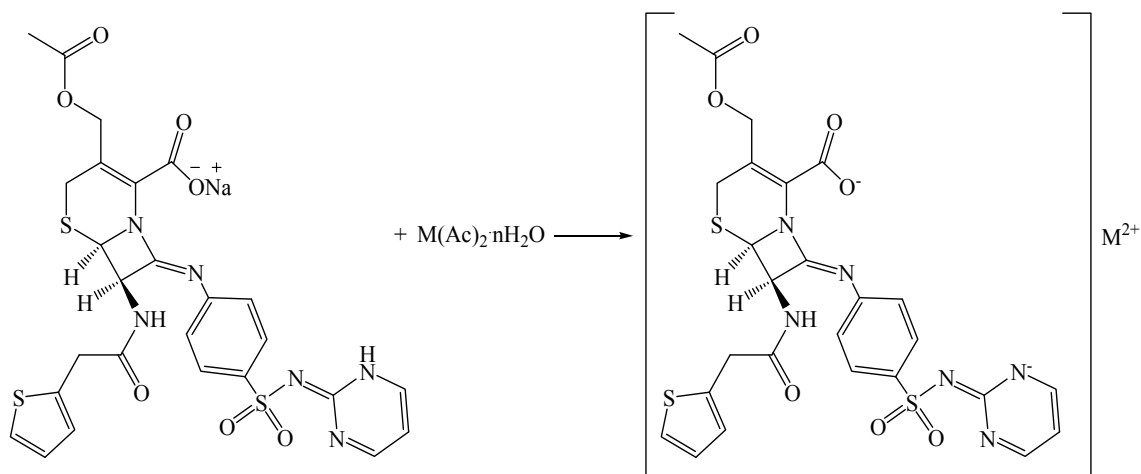


Figura 11. Reacción de formación de complejos metálicos.

## **2. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS**

Los compuestos sintetizados se caracterizaron de acuerdo a los resultados obtenidos por diferentes técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas, las cuales se describen a continuación:

### **2.1. Susceptibilidad magnética**

Se efectuaron medidas de susceptibilidad magnética de los complejos sintetizados haciendo uso de una balanza de susceptibilidad magnética marca Johnson Matthey perteneciente al Laboratorio 306 de la Escuela de Ciencias de la Universidad de Oriente (UDO), Núcleo de Sucre. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente y la balanza fue calibrada utilizando  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$ . Con las medidas obtenidas se calculó el momento magnético de los complejos sintetizados.

### **2.2. Espectroscopia infrarroja**

Los espectros infrarrojo se obtuvieron haciendo uso de pastillas de KBr, con un espectrofotómetro Perkin Elmer 1310, de resolución  $1 \text{ cm}^{-1}$ , perteneciente al Departamento de Química de la Universidad de Oriente (UDO), Núcleo de Sucre. Con esta técnica fue posible identificar los grupos funcionales de la base de Schiff y los sitios de coordinación con el metal.

### **2.3. Análisis elemental**

Se determinó el porcentaje de carbono, nitrógeno, azufre e hidrógeno en los compuestos sintetizados usando un analizador elemental marca Fisons Instrument, modelo Eager 1108 CHNS-O, perteneciente al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). También se obtuvo el porcentaje de los metales en los complejos sintetizados utilizando una mufla marca Thelco, modelo 17, perteneciente al Laboratorio

312, de Productos Naturales, de la Escuela de Ciencias de la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre.

#### **2.4. Conductividad molar**

Se midió la conductividad molar de soluciones de los complejos metálicos sintetizados con concentración de  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l, utilizando DMSO como solvente. El análisis se realizó en un conductímetro Amber Science, modelo 605, perteneciente al Instituto Oceanográfico de la Universidad de Oriente (UDO), Núcleo de Sucre.

#### **2.5. Espectroscopia electrónica de absorción (UV-Visible)**

Los espectros electrónicos (UV-Visible) de los compuestos sintetizados se obtuvieron a partir de soluciones preparadas de los mismos usando DMSO como solvente, empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo Lambda 11, de resolución 0,01 nm, perteneciente al Departamento de Química de la Universidad de Oriente (UDO), Núcleo de Sucre.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los compuestos sintetizados (base de Schiff y complejos metálicos) fueron caracterizados físicamente, en cuanto a su color y punto de descomposición, lo cual se muestra en la tabla a continuación, junto con el rendimiento porcentual de los mismos.

Tabla 1. Propiedades físicas y rendimiento porcentual de los compuestos sintetizados.

Compuestos	Color	Punto de descomposición (°C)	Rendimiento (%)
Base Schiff	Amarillo	130	88,55
[Mn(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	Amarillo claro	220	57,26
[Co(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·7H <sub>2</sub> O	Marrón claro	210	60,19
[Ni(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	Verde	250	58,33
[Cu(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	Marrón oscuro	200	67,83
[Zn(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	Amarillo claro	250	63,34

Tanto la base de Schiff como los complejos metálicos sintetizados no presentan punto de fusión, se descomponen a partir de las temperaturas indicadas en la tabla 1.

### 1. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

La susceptibilidad magnética,  $\chi_m$ , se refiere a la capacidad de magnetización de un material en presencia de un campo magnético. Se observa a nivel atómico y está asociado al espín del electrón y a su movimiento alrededor del núcleo (25).

Los compuestos que presentan electrones desapareados, conocidos como paramagnéticos, son atraídos en un campo magnético, mientras que los que no presentan electrones desapareados, conocidos como diamagnéticos, son repelidos por dicho campo. En los compuestos diamagnéticos, los electrones se mueven de tal forma que crean un campo magnético que se opone o resta del campo magnético aplicado, lo opuesto ocurre en los materiales paramagnéticos donde los momentos magnéticos alineados generan un campo magnético que se suma al campo magnético externo. Los materiales paramagnéticos se caracterizan por presentar susceptibilidad magnética



positiva, mientras que los materiales diamagnéticos presentan susceptibilidad magnética negativa (26).

El momento magnético efectivo de sustancias paramagnéticas puede obtenerse a partir de las medidas de susceptibilidad magnética. Como las especies paramagnéticas están compuestas tanto de centros paramagnéticos como de grupos diamagnéticos, debe realizarse una corrección, que consiste en restar de la susceptibilidad molar la susceptibilidad de los grupos diamagnéticos presentes, obteniendo, de esta manera, la susceptibilidad magnética corregida del compuesto. Para esto se hace uso de las constantes de Pascal (26, 27). En el caso de sistemas magnéticos diluidos, es decir, complejos donde los iones metálicos se encuentran con una separación que no permite interacción magnética entre ellos (28), se calcula el momento magnético efectivo mediante la siguiente ecuación:

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \mu_B (\chi_m \cdot T)^{1/2}$$

donde:

$\mu_{\text{eff}}$  = momento magnético efectivo.

$\chi_m$  = susceptibilidad magnética molar corregida.

La importancia de la determinación del momento magnético efectivo ( $\mu_{\text{eff}}$ ) radica en que a partir de los valores del mismo pueden sugerirse las posibles geometrías que los complejos presentan.

Para calcular la susceptibilidad magnética corregida se utiliza, inicialmente, la siguiente ecuación, en la que se obtiene la susceptibilidad por gramos:

$$\chi_g = \frac{C \cdot 10^5 (R - R_0)}{10^5 \cdot m}$$

donde:

C = constante de calibración de la balanza.

l = altura de la muestra en el tubo (cm).

R = susceptibilidad de la muestra.

R<sub>0</sub> = susceptibilidad del tubo vacío.

Conociendo  $\chi_g$  y la masa molecular, se determina la susceptibilidad molar del compuesto. Como se mencionó anteriormente, al restar de ésta las susceptibilidades diamagnéticas de los grupos presentes, se obtiene la susceptibilidad magnética molar corregida ( $\chi_m$ ).

En las tablas que se muestran a continuación, se presentan los valores calculados de la susceptibilidad magnética corregida, utilizando las constantes de Pascal (tabla 1), y los valores de los momentos magnéticos efectivos determinados (tabla 2), de los compuestos sintetizados.

Tabla 2. Medidas de susceptibilidad magnética de los complejos sintetizados.

Complejos	Masa (g)	R	L (cm)	$\chi_m (10^{-3})$
[Mn(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	0,0529	446	1,6	15,607
[Co(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·7H <sub>2</sub> O	0,0628	218	2,3	10,917
[Ni(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	0,0529	132	1,9	7,019
[Cu(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	0,0801	55	2,3	3,539
[Zn(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	0,0391	-59	2,2	0,066

Tabla 3. Momentos magnéticos calculados y teóricos de los complejos sintetizados.

Complejos	$\mu_{\text{eff}}(\text{observado})$ (MB)	$\mu_{\text{eff}}(\text{calculado})$ (MB)	Geometría	Espín
[Mn(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	5,90	6,09	Octaédrica	Alto
[Co(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·7H <sub>2</sub> O	4,70 – 5,20	5,10	Octaédrica	Alto
[Ni(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	2,90 – 3,30	3,46	Octaédrica	Alto
[Cu(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	1,70 – 2,20	2,90	Octaédrica	Alto
[Zn(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	0	0,39	Octaédrica	Alto

De acuerdo a los valores de los momentos magnéticos obtenidos y considerando los valores observados para complejos octaédricos (26, 27), se sugiere que los metales

poseen una configuración de spin alto, con un número de coordinación 6 y, probablemente, una geometría octaédrica. El zinc no presenta electrones desapareados, es diamagnético, por lo que su momento magnético es casi cero, en teoría no debería presentar momento magnético.

## 2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopia infrarroja se basa en la absorción de la radiación IR por los modos vibracionales activos de la molécula. Cuando una molécula absorbe la energía necesaria para que se produzca una transición vibracional ésta se verá reflejada por una banda en el espectro infrarrojo. Esta técnica tiene una aplicación cualitativa, permitiendo identificar grupos funcionales presentes en una muestra, proporcionando cierta información acerca de la estructura o composición de los compuestos analizados. También, brinda información acerca de los sitios de unión de los ligandos con los iones metálicos. A continuación, se resumen, en la tabla 3, las principales frecuencias vibracionales de la cefalotina, sulfadiazina y de los compuestos sintetizados. Los espectros vibracionales se muestran desde la figura 11 a la figura 18.

Tabla 4. Principales frecuencias vibracionales ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Compuestos	$\bar{\nu}$	$\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$	$\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$	$\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$	$\bar{\nu}(\text{COO})$	$\bar{\nu}(\text{COO})$	$\Delta\bar{\nu}$
	(O=S=O)	lact.	amida	imina	asim.	sim.	
Sulfadiazina	1158	-	-	-	-	-	-
Cefalotina	-	1736	1657	-	1623	1407	-
Base Schiff	1133	-	1646	1633	1592	1413	179
[Mn(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	1133	-	1650	1634	1591	1416	175
[Co(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·7H <sub>2</sub> O	1136	-	1656	1629	1590	1424	166
[Ni(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	1132	-	1653	1629	1599	1426	173
[Cu(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	1134	-	1667	1623	1589	1423	166
[Zn(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	1133	-	1651	1626	1596	1415	181

La formación de la base de Schiff por reacción entre la cefalotina y la sulfadiazina se evidencia por la desaparición de la banda correspondiente al carbonilo lactámico a  $1736 \text{ cm}^{-1}$  y la aparición de una nueva banda a  $1633 \text{ cm}^{-1}$  atribuida a las vibraciones del

grupo imino (C=N), característico de los compuestos bases de Schiff.

Con respecto a los complejos metálicos, obtenidos de la reacción de la base de Schiff preparada con diferentes sales metálicas de acetatos hidratados, se observó pequeños desplazamientos de la banda correspondiente al grupo imino con respecto a la frecuencia a la que aparece en la base de Schiff. Ello implica que no es posible sugerir una posible coordinación al metal por dicho grupo.

El grupo carboxilato presenta dos bandas debidas a estiramientos del enlace O-C-O, uno asimétrico y otro simétrico. Cuando la diferencia entre las frecuencias de ambas bandas,  $\Delta\nu$ , son menores de  $200\text{ cm}^{-1}$ , como ocurre en el presente caso, indican un posible enlace bidentado por el grupo carboxilato (29).

A continuación se muestran las figuras que corresponden a los espectros infrarrojos de la sulfadiazina, cefalotina y de los diferentes compuestos sintetizados (base de Schiff y diferentes complejos metálicos obtenidos).

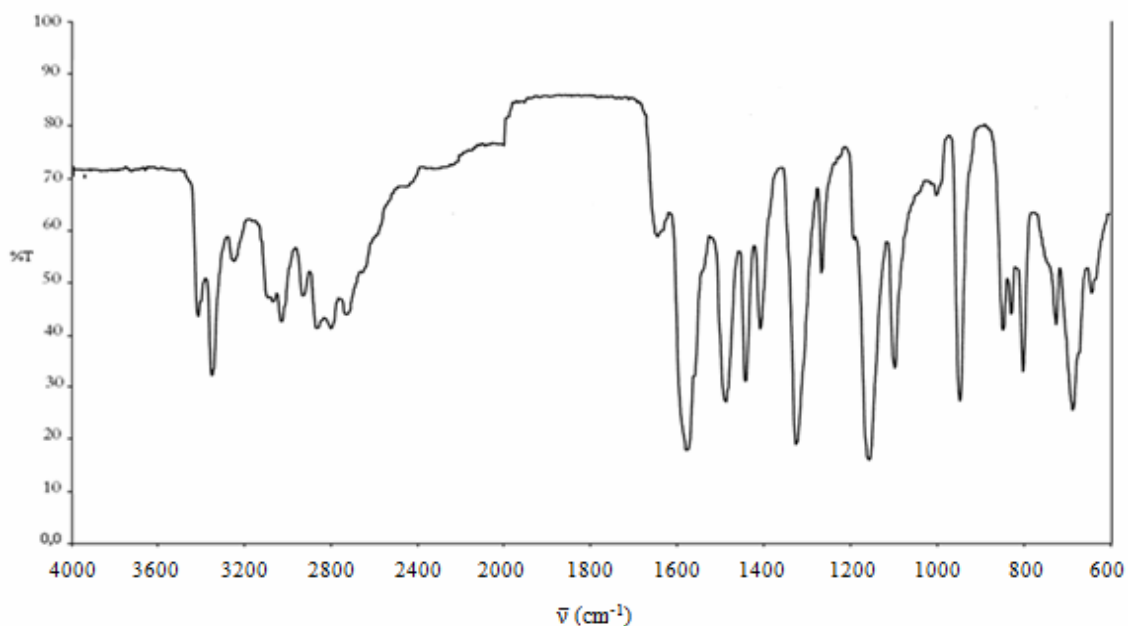


Figura 12. Espectro IR de la sulfadiazina.

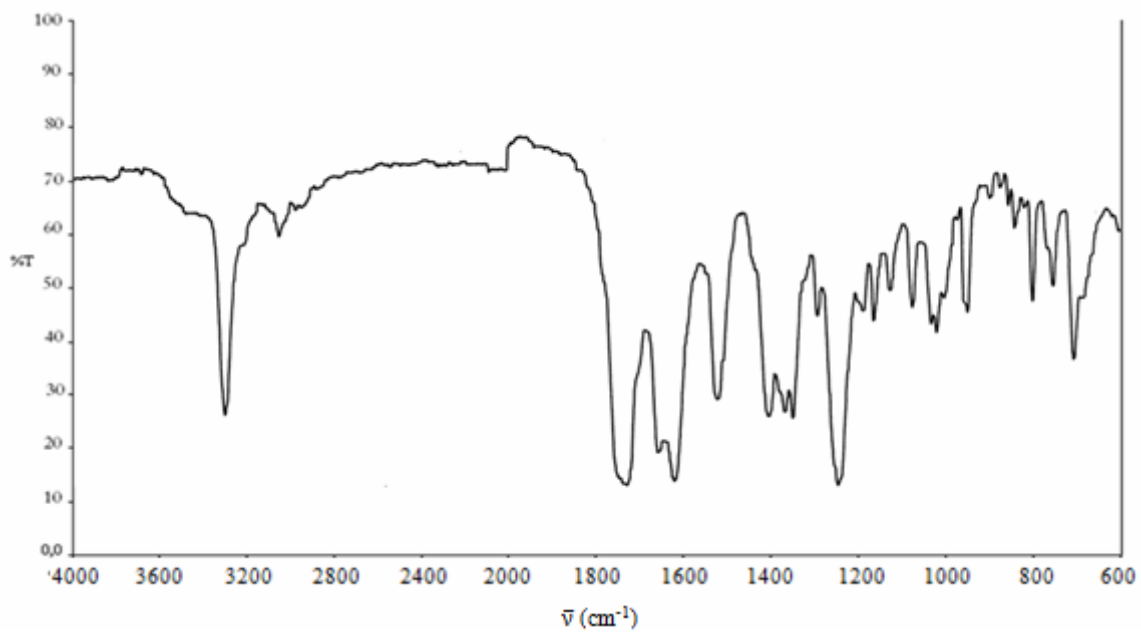


Figura 13. Espectro IR de la cefalotina.

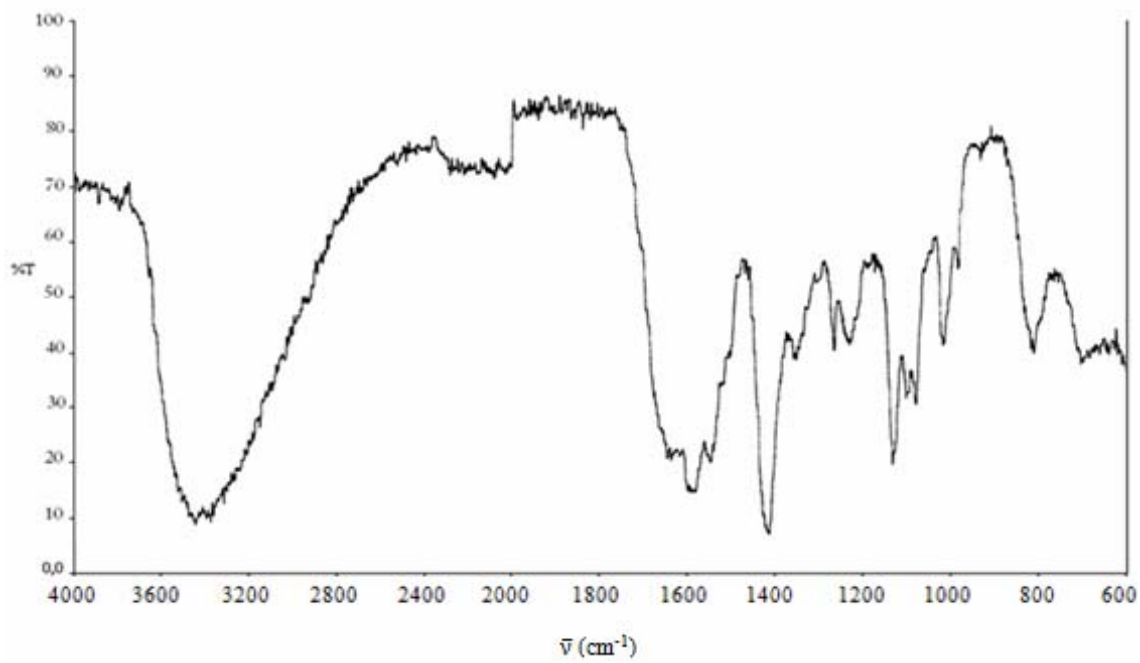


Figura 14. Espectro IR de la base de Schiff.

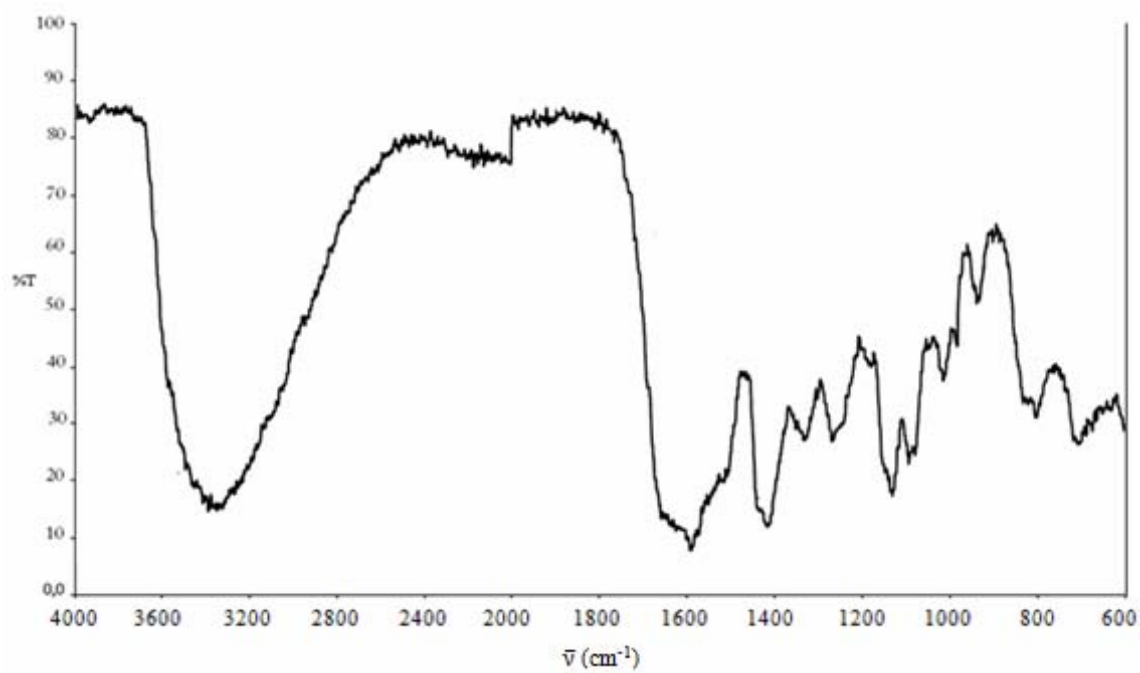


Figura 15. Espectro IR del complejo  $[\text{Mn}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

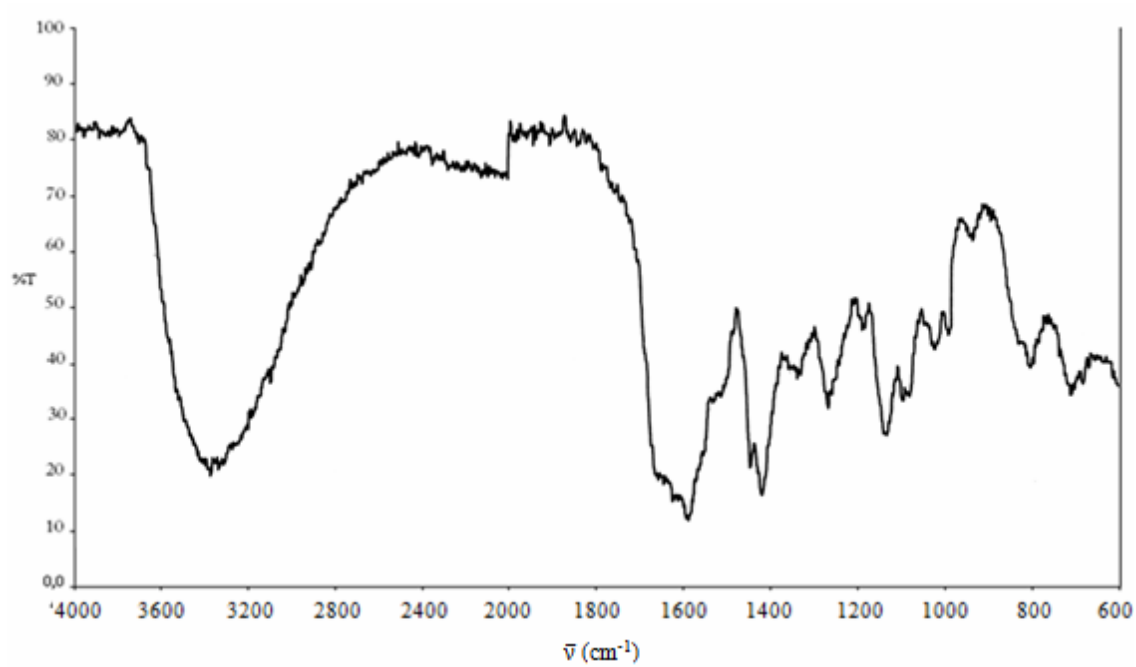


Figura 16. Espectro IR del complejo  $[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

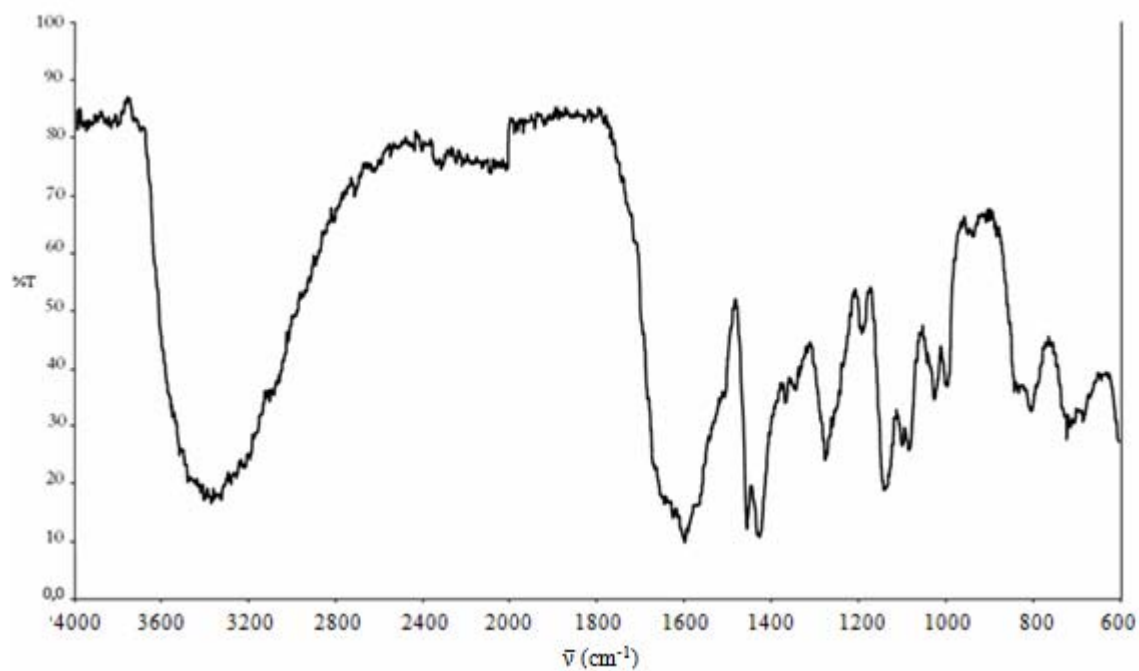


Figura 17. Espectro IR del complejo  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

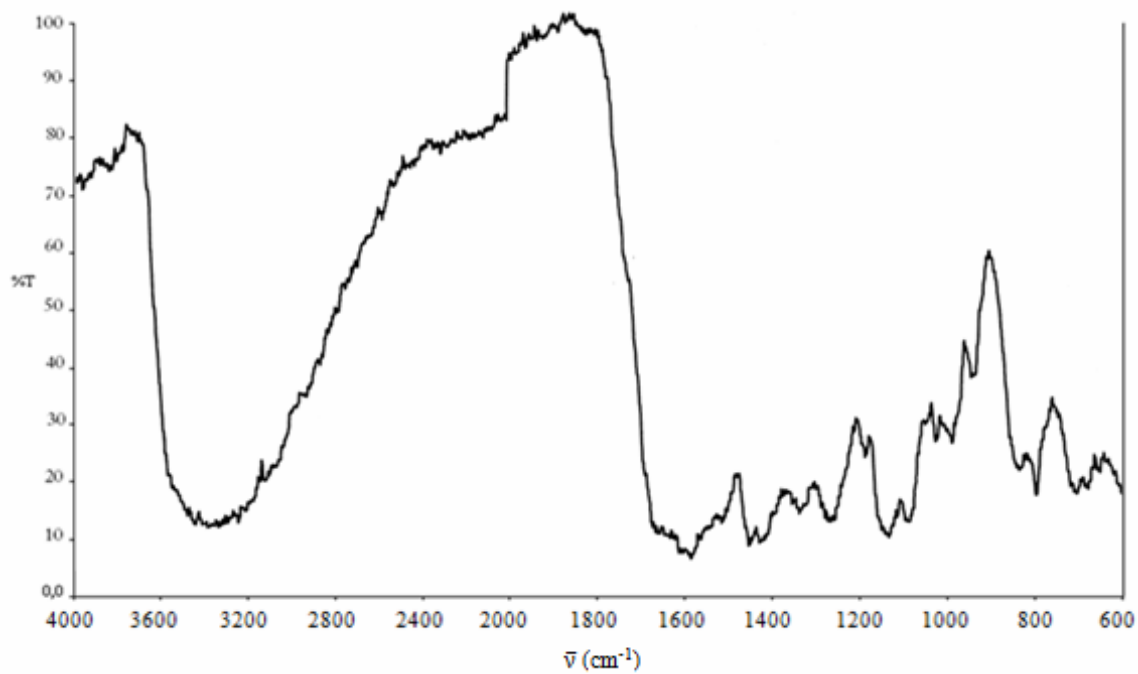


Figura 18. Espectro IR del complejo  $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

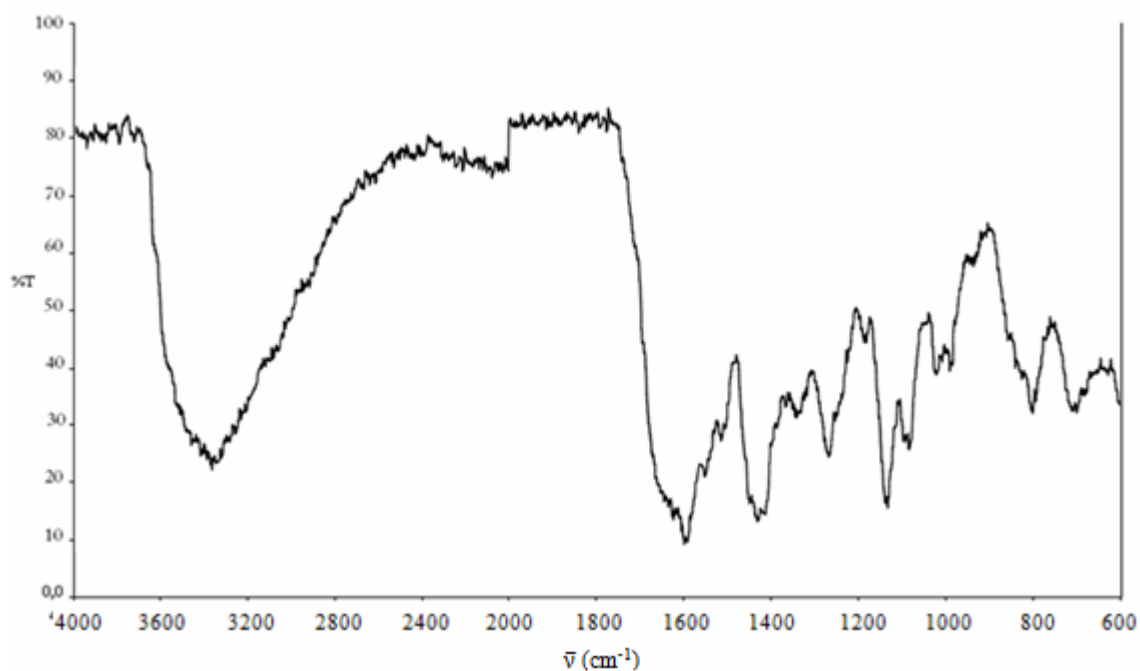


Figura 19. Espectro IR del complejo  $[\text{Zn}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

### 3. ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental es una técnica instrumental que se utiliza para determinar los porcentajes de carbono, azufre, nitrógeno e hidrógeno, en este caso, en las muestras sintetizadas. La técnica consiste en oxidar los compuestos, aplicando elevadas temperaturas, convirtiendo los elementos de interés en moléculas gaseosas, que posteriormente son separados para ser medidos por un detector de conductividad térmica (30). El análisis elemental es útil para confirmar la fórmula molecular de un compuesto, información que sirve de base para el resto de las técnicas de caracterización.

En la tabla 4 se muestran los resultados del análisis elemental realizado a los compuestos sintetizados. Estos confirman que la reacción para obtención de la base de Schiff entre la cefalotina y la sulfadiazina se llevó a cabo en una relación molar 1:1. También existe una relación estequiométrica 1:1, entre el ligando base de Schiff y el ión metálico, en los complejos sintetizados. Este análisis sugirió la presencia de moléculas



de agua de coordinación y cristalización en los complejos.

Tabla 5. Porcentajes de C, N, H, S, metal y agua de coordinación, experimentales y teóricos, de la base de Schiff y los complejos metálicos sintetizados.

Compuestos	% experimentales (teóricos)					
	N	C	H	S	M	H <sub>2</sub> O
Base de Schiff	9,99 (10,88)	40,29 (40,40)	4,16 (5,18)	12,56 (12,46)	-	-
[Mn(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	9,12 (10,18)	38,84 (37,81)	4,51 (4,60)	12,53 (11,66)	6,86 (6,67)	-
[Co(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·7H <sub>2</sub> O	8,55 (9,71)	33,06 (36,06)	3,70 (4,86)	11,38 (11,12)	7,59 (6,81)	5,96 (6,24)
[Ni(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	10,96 (10,13)	37,01 (37,64)	4,42 (4,58)	12,57 (11,61)	5,77 (7,08)	7,01 (6,51)
[Cu(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	9,02 (10,07)	34,63 (37,42)	3,80 (4,56)	10,86 (11,54)	6,93 (7,62)	7,12 (6,43)
[Zn(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	9,09 (10,05)	37,02 (37,34)	3,73 (4,55)	11,62 (11,51)	6,59 (7,82)	6,27 (6,46)

#### 4. CONDUCTIVIDAD MOLAR

La conductividad molar es una técnica que consiste en medir la capacidad de transporte de corriente eléctrica de un electrolito en disolución. Con base en esta técnica, se puede determinar si hay o no iones desplazables por el solvente desde la esfera de coordinación. A soluciones de los complejos metálicos sintetizados, usando como solvente DMSO, se les determinaron los valores de conductividad molar, los cuales se reportan en la tabla 5.

Tabla 6. Conductividad molar de los complejos sintetizados.

Compuestos	$\Lambda_m$ (S·cm <sup>2</sup> /mol)	Tipo de electrolito
[Mn(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	6,16	No conductor
[Co(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·7H <sub>2</sub> O	4,50	No conductor
[Ni(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	17,10	No conductor
[Cu(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	1,27	No conductor
[Zn(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	1,30	No conductor

Los valores de conductividad molar obtenidos para los complejos sintetizados

muestran que cuando los complejos están disueltos en DMSO no conducen la corriente eléctrica, tomando en consideración los criterios de Geary (31), lo que indica que no son electrolitos, no presentando iones desplazables por el solvente desde la esfera de coordinación.

## 5. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ABSORCIÓN (UV-VISIBLE)

Los complejos de metales de transición absorben radiación UV – Visible, lo que ocasiona transiciones electrónicas que pueden ser debidas al metal, al ligando o entre el ligando y el metal o viceversa. Los niveles de energía y las transiciones posibles, se ven representadas a modo de ejemplo, para un complejo octaédrico, en la figura que se muestra a continuación.

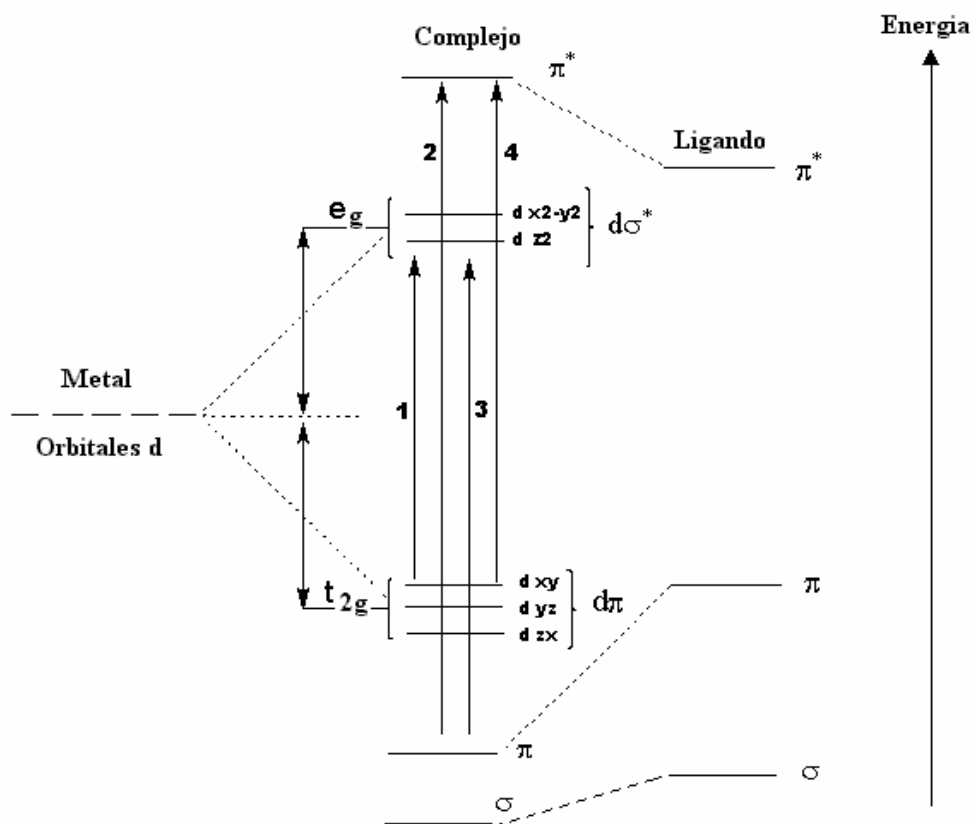


Figura 20. Niveles de energía y transiciones en un complejo octaédrico.

En las transiciones en el ligando sólo se ven involucrados orbitales de dicho ligando, de manera similar que las transiciones en el metal, se efectúan entre los orbitales de este. Éstas últimas se deben al desdoblamiento de los orbitales d del metal en  $t_{2g}$  y  $e_g$ , las cuales se conocen como transiciones d-d. También pueden ocurrir transiciones electrónicas desde orbitales del metal a orbitales del ligando, transiciones de transferencia de carga metal – ligando, o lo opuesto, de orbitales del ligando a orbitales del metal, transiciones de transferencia de carga ligando – metal (32). Los compuestos sintetizados fueron escaneados con radiación UV – Visible y las longitudes de onda de las bandas de absorción de los espectros electrónicos se resumen en la tabla 6.

Tabla 7. Principales transiciones electrónicas.

Compuestos	Transiciones (nm)		
	Ligando	Transferencia de carga	d-d
Cefalotina	236 / 364	-	-
Sulfadiazina	297	-	-
Base de Schiff	312 / 364	-	-
[Mn(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	301 / 336	-	-
[Co(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·7H <sub>2</sub> O	312 / 353	394	760
[Ni(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	312 / 335	-	773
[Cu(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	314 / 361	411	730
[Zn(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	298 / 331	-	-

El espectro electrónico de la base de Schiff presenta dos bandas características a 312 nm y 364 nm, las cuales corresponden a transiciones del tipo  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  efectuadas entre orbitales del ligando. Estas bandas son desplazadas en los complejos a longitudes de onda menores, en especial la correspondiente a 364 nm, debido a la coordinación al metal.

El complejo de manganeso presenta dos bandas a 301 nm y 336 nm atribuidas a las transiciones en el ligando base de Schiff. Este complejo no presenta bandas correspondientes a transiciones d-d, ya que su término Russell–Saunders fundamental es  ${}^6A_1$  y no existen estados excitados con la misma multiplicidad para que se efectúen las transiciones permitidas.

El complejo de cobalto presenta dos bandas correspondientes a las transiciones en el ligando (312 nm y 353 nm) y una banda alrededor de 760 nm correspondiente a una transición producida entre orbitales d-d del metal. Ésta pudiera corresponder a la transición  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ , de las tres transiciones características de los complejos octaédricos de  $\text{Co}^{2+}$ , las cuales se muestran en la figura 21. Además, presenta una banda a 394 que pudiera atribuirse a una transición de transferencia de carga entre el metal y el ligando.

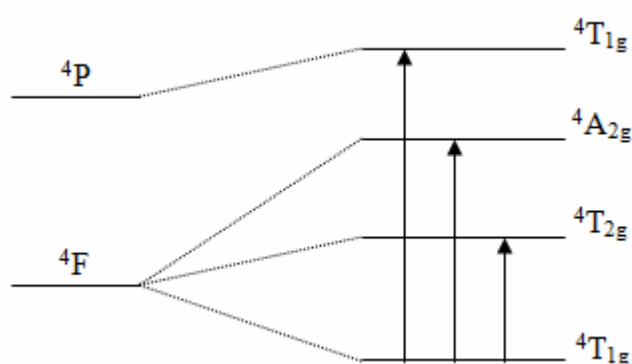


Figura 21. Transiciones d-d de un complejo octaédrico de  $\text{Co}^{2+}$ .

Por medio del valor de la banda obtenida ( $\nu_3$ ) debida a la transición  ${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$  en el complejo de cobalto se determina el grado de covalencia ( $\beta$ ) del compuesto, haciendo uso de las ecuaciones de las referencias (33,34) lo que se resume en la tabla 7.

Tabla 8. Grado de covalencia del complejo  $[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

$\nu_3/\nu_1$	$\nu_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	B ( $\text{cm}^{-1}$ )	$10Dq$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\beta$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
2,1	6266	13158	511	7039	0,53
2,3	5721	13158	547	6489	0,56

B: parámetro de repulsión interelectrónica de Racah.

$10Dq$ : desdoblamiento del campo.

$\beta$ : índice del grado de covalencia metal-ligando.

Los valores obtenidos tienen buena relación con los valores reportados en la tabla 8, que corresponden a diferentes complejos octaédricos de cobalto, ya reportados. Con

respecto a los valores del índice del grado de covalencia metal – ligando,  $\beta$ , que resultó ser  $0,53 \text{ cm}^{-1}$  y  $0,56 \text{ cm}^{-1}$ , para los correspondientes valores del parámetro de repulsión interelectrónica de Racah, B, de  $511 \text{ cm}^{-1}$  y  $547 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, se evidencia que estos valores obtenidos de  $\beta$  son menores que la de los complejos que se muestran en la tabla mencionada, lo que indica que existe una interacción covalente grande, ya que mientras menor es el valor de  $\beta$ , mayor es la interacción covalente existente en el compuesto.

Tabla 9. Datos del espectro electrónico y parámetros derivados para complejos de  $\text{Co}^{2+}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) (35).

Compuestos	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	B	$\beta$	10Dq	$\nu_3/\nu_1$
$[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{dmpt})_2(\text{H}_2\text{O})]$	9050	-	20000	810	0,83	9900	2,21
$[\text{CoL}(\text{NO}_3)_2]$	8560	15770	18470	804	0,81	10500	2,16
$[\text{Co}(\text{macm})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	9700	17400	19830	840	0,86	9070	2,04
$[\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{pyTT})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$	8800	-	19230	770	0,79	9220	2,18
$[\text{Co}(\text{py})_2(\text{Cl}_2\text{Ac})_2]$	8620	-	20210	847	0,88	9790	2,34
$[\text{CoCl}_2(\text{MLM}) \cdot 2\text{C}_2\text{H}_3\text{N}]$	8300	15300	17600	-	-	9500	2,12
$[\text{CoCl}_2(\text{pyTn})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8420	-	18440	740	0,76	9500	2,19
$[\text{Co}(\text{TnInA})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$	9190	-	20240	816	0,84	10375	2,20
$[\text{Co}(\text{ceftria})(\text{smz})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6350	-	13333	518	0,53	7137	2,1
	5797	-	13333	554	0,57	6571	2,3
$[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6266	-	13158	511	0,53	7039	2,1
	5721	-	13158	547	0,56	6489	2,3

Dmpt= 5,7-dimetil[1,2,4]triazol[1,5-a]pirimidina; L= ligando marociclo  $\text{N}_6$ ; macm= matazalamilato; pyTT= 2-(2-pridil)imino-N-(2-tiazolidin-2-il)tiazolidina; py= piridina;  $\text{Cl}_2\text{Ac}$ = dicloacetato; MLM= 1-metillumacino; pyTn= 2-(pirazol-1-il)-2-tiazolina; TnInA= 2-(indazol-1-il)-2-tiazolina.

El complejo de níquel presenta tres bandas, dos correspondientes a transiciones en el ligando (312 nm y 335 nm) y la otra debida a transiciones d-d en el metal a 773 nm. Ésta última corresponde a una de las tres transiciones características de un complejo octaédrico de  $\text{Ni}^{2+}$ , las cuales se muestran en la figura 22, que pudiera ser la correspondiente a la transición  ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ .

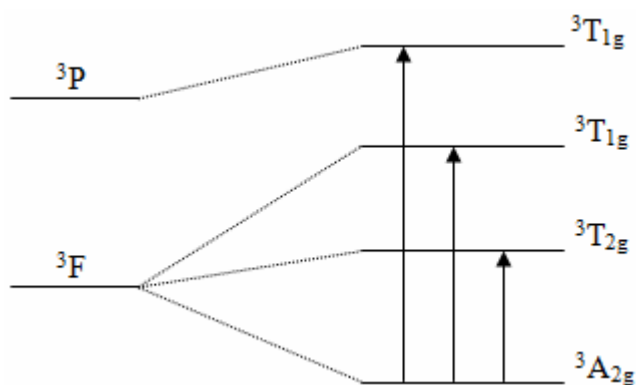


Figura 22. Transiciones d-d de un complejo octaédrico de  $\text{Ni}^{2+}$ .

El complejo de cobre muestra dos bandas a 314 nm y 361 nm, que corresponden a transiciones en el ligando. También presenta una banda alrededor de 730 nm correspondiente a la única transición ( ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ ) permitida para un complejo octaédrico de  $\text{Cu}^{2+}$ , tal como se muestra en la figura 23. El espectro electrónico de este complejo muestra, además, una banda a 411 nm atribuida a una transferencia de carga entre el ligando y el metal.

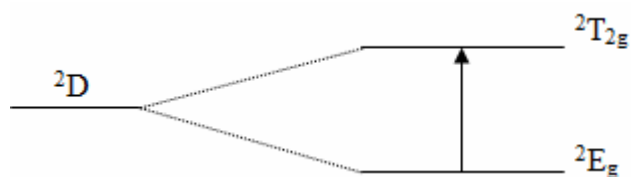


Figura 23. Transiciones d-d de un complejo octaédrico de  $\text{Cu}^{2+}$ .

El complejo de zinc presentó dos bandas a 298 nm y 331 nm, que corresponden a transiciones en el ligando, no presenta transiciones d-d debido a que tiene los orbitales d llenos ( $d^{10}$ ), por lo que no pueden efectuarse transiciones. En las figuras que se muestran a continuación, desde la figura 24 a la figura 31, se presentan los espectros electrónicos obtenidos.

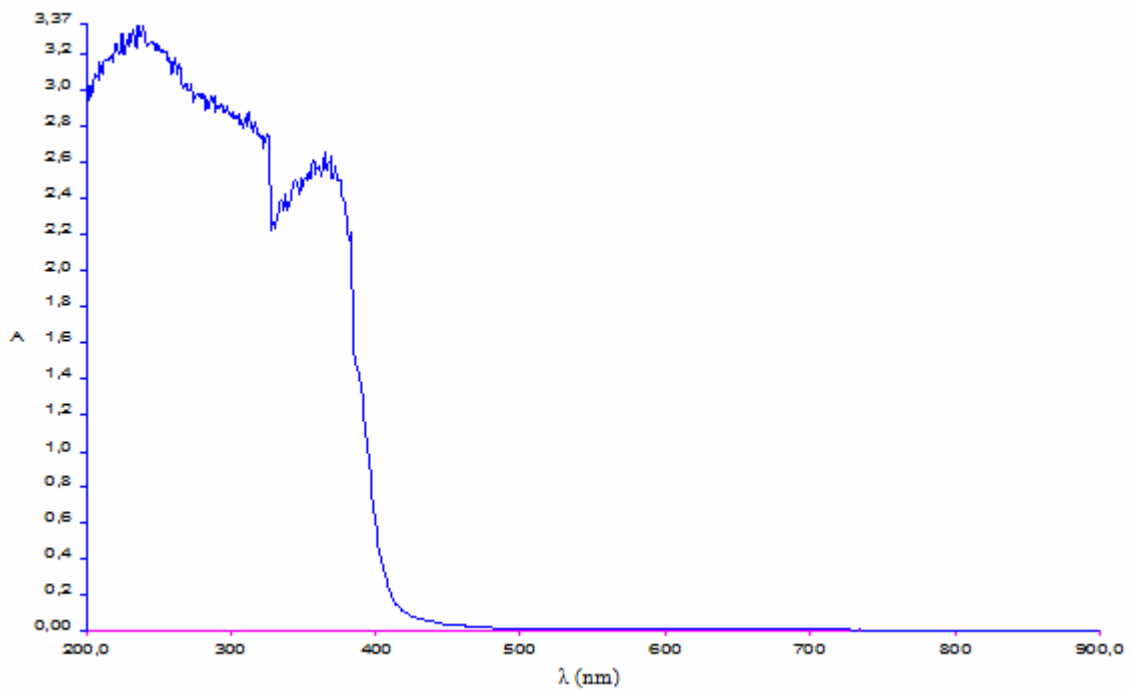


Figura 24. Espectro electrónico de la cefalotina.

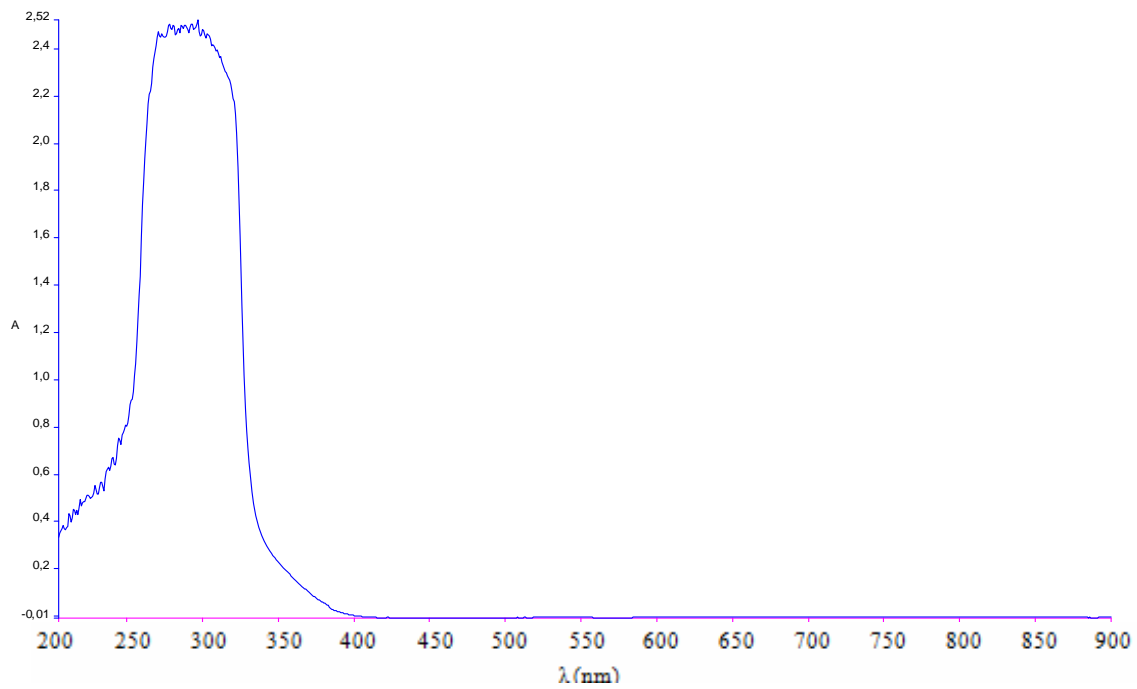


Figura 25. Espectro electrónico de la sulfadiazina.

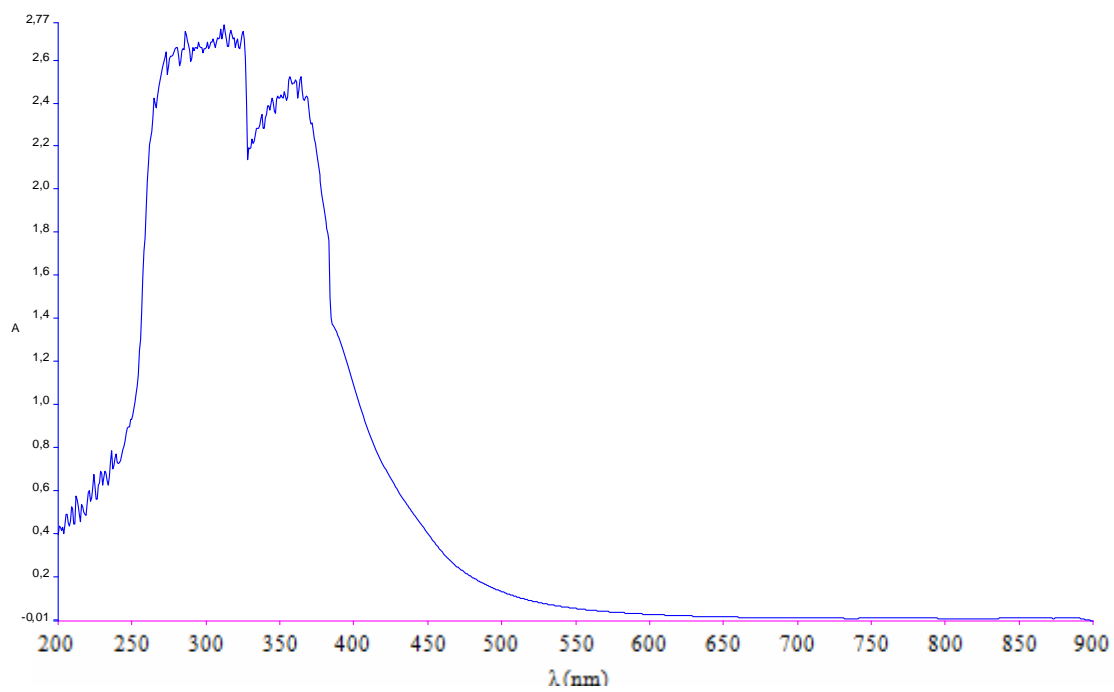


Figura 26. Espectro electrónico de la base de Schiff.

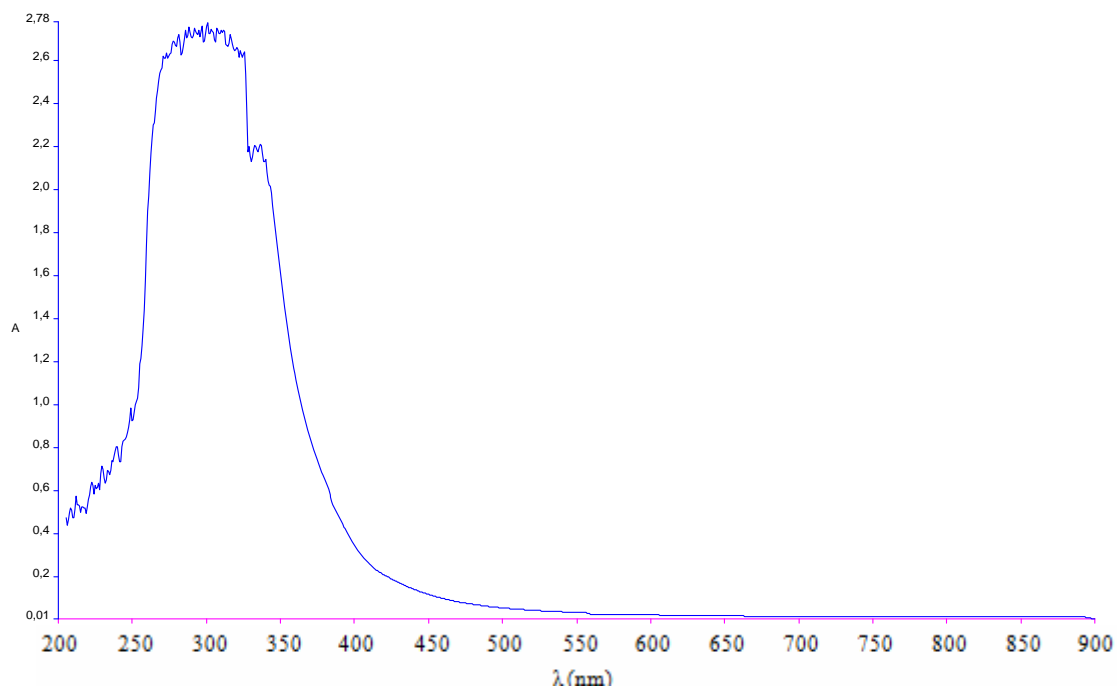


Figura 27. Espectro electrónico del complejo  $[\text{Mn}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .



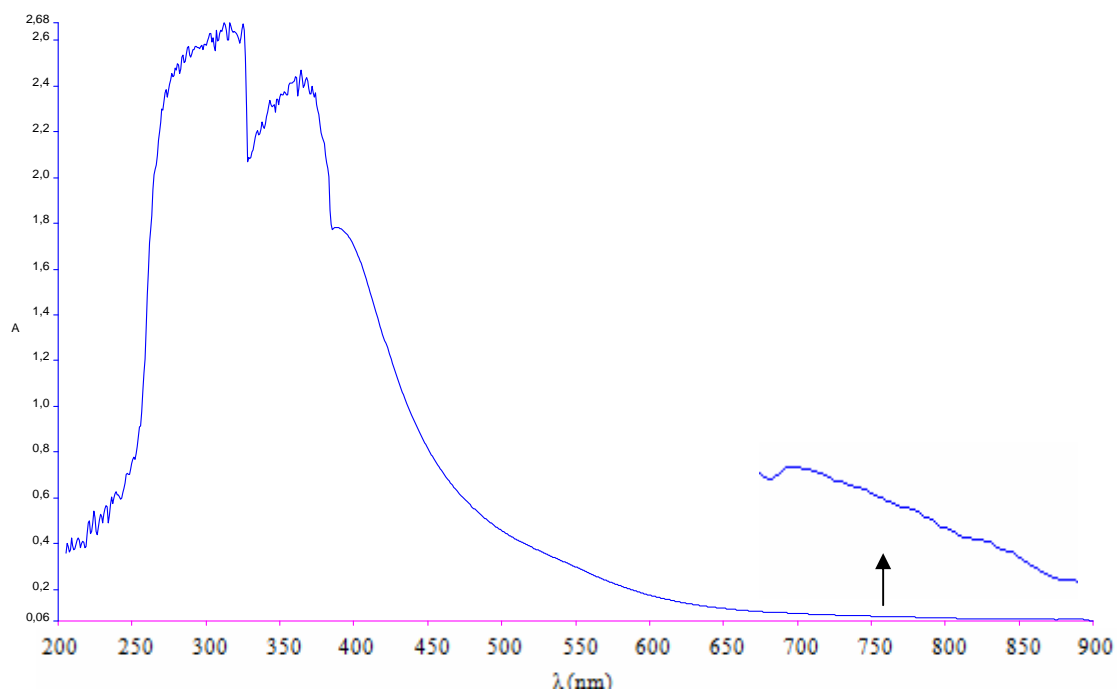


Figura 28. Espectro electrónico del complejo  $[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

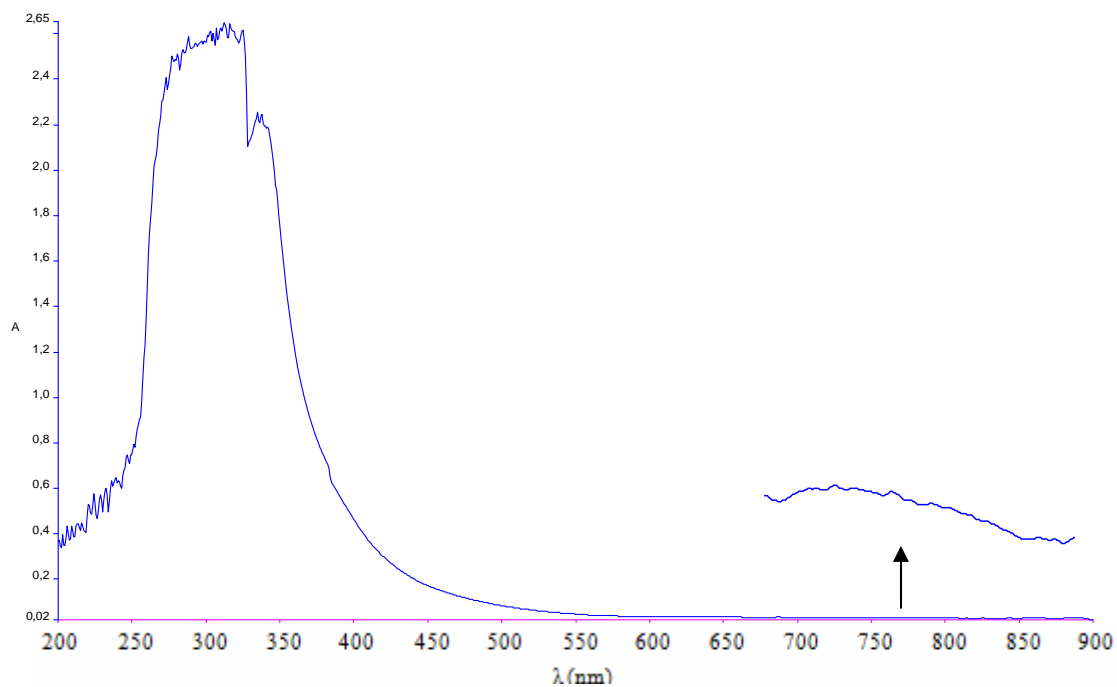


Figura 29. Espectro electrónico del complejo  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

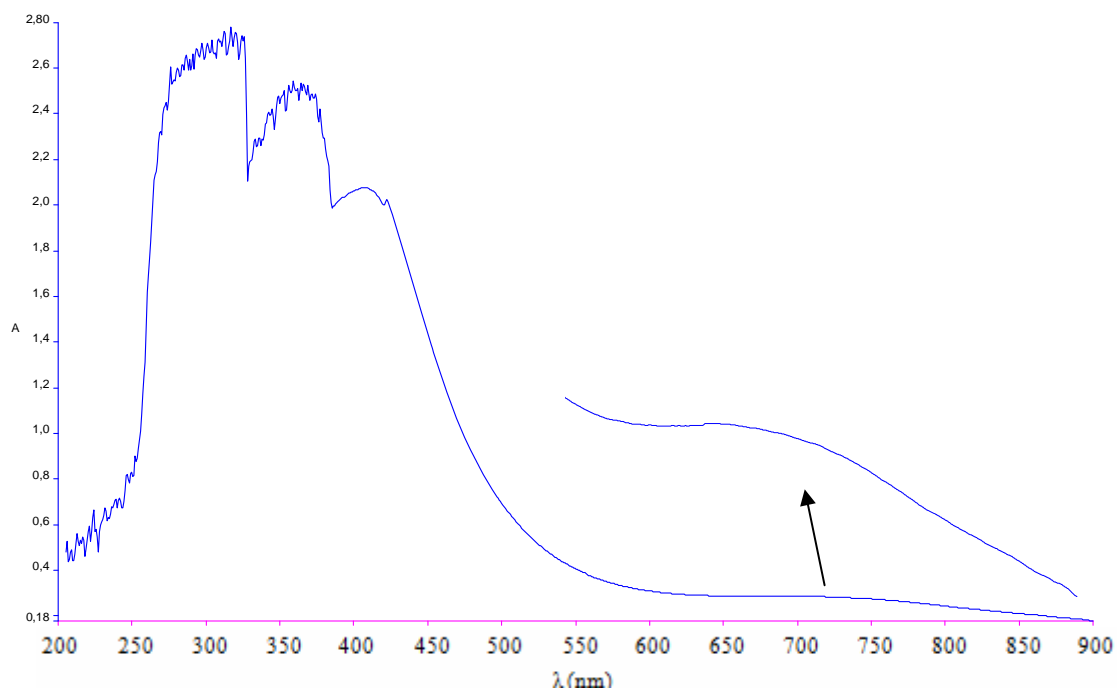


Figura 30. Espectro electrónico del complejo  $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

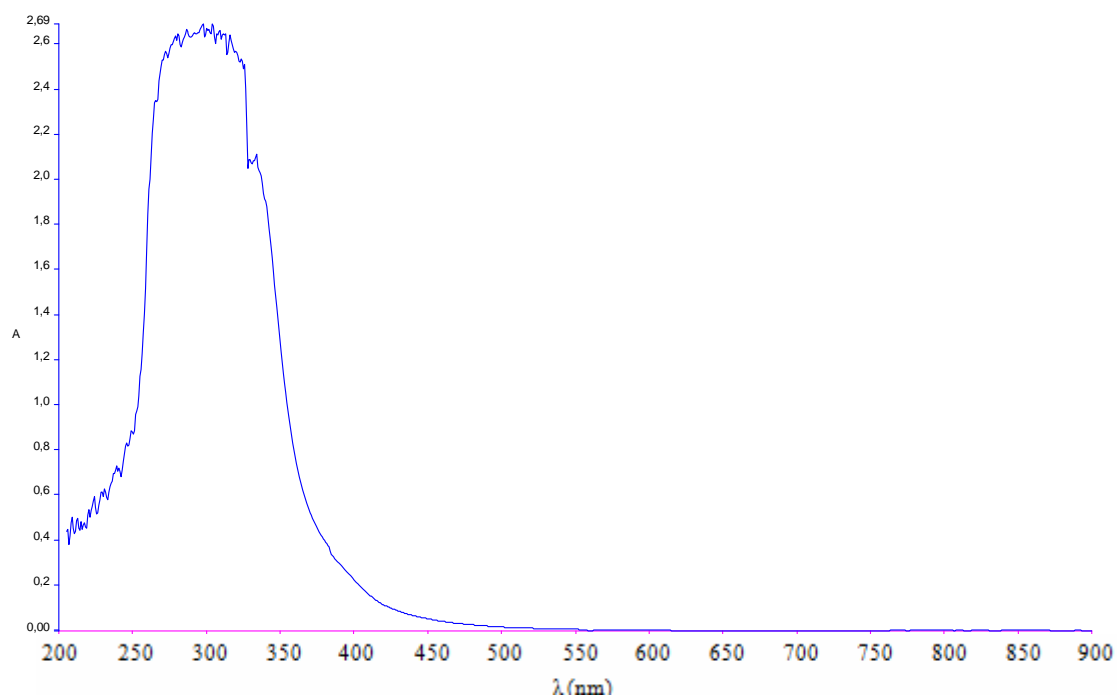


Figura 31. Espectro electrónico del complejo  $[\text{Zn}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

### Estructura sugerida de los complejos sintetizados

Con base en los resultados experimentales es posible sugerir una posible estructura para los complejos sintetizados, la cual se puede observar en la figura 32.

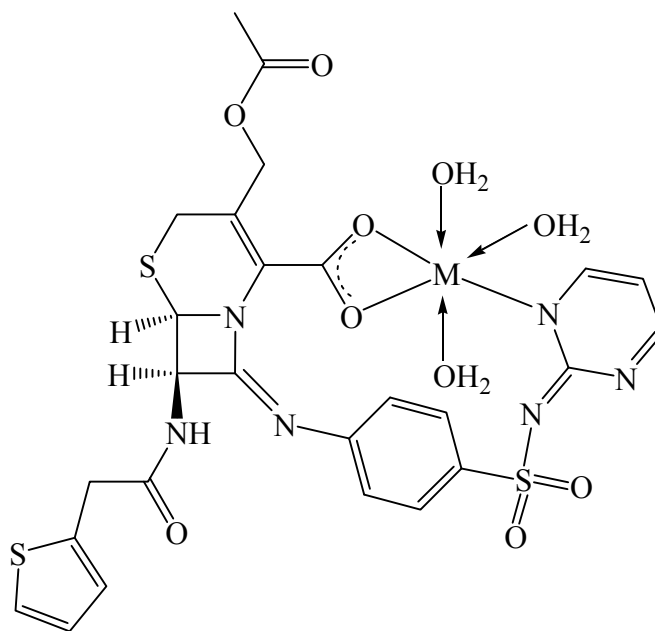


Figura 32. Fórmula estructural sugerida para los complejos sintetizados, M = Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>.

## CONCLUSIONES

Se ha sintetizado un ligando base de Schiff (**NaHL**) por la reacción entre la cefalotina y la sulfadiazina. Con la reacción del ligando con iones metálicos de manganeso, cobalto, níquel, cobre y zinc, se obtuvieron nuevos complejos metálicos, de similar comportamiento magnético y espectral, de la forma  $[M(L)(H_2O)_3] \cdot nH_2O$ , que sugieren una posible geometría octaédrica de alto espín. La base de Schiff (**NaHL**) se comporta como un ligando dianiónico tridentado, cuya coordinación con el centro metálico se efectúa por los dos oxígenos del grupo carboxilato de la cefalotina y el nitrógeno aromático, perteneciente a la sulfadiazina de la base de Schiff. Los demás enlaces de coordinación se dan a través de los oxígenos correspondientes a las moléculas de agua.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Cordiés, L.; Machado, L. y Hamilton, M. 1998. Principios generales de la terapéutica antimicrobiana. *Acta Médica*, 8(1): 13-27.
2. Prescott, L.; Harley, J. y Klein, D. 2004. *Microbiología*. Quinta edición. McGraw-Hill. España.
3. Murray, P. y Pfaller, M. 2006. *Microbiología médica*. Quinta edición. Elsevier. España.
4. López, F. y Garrido, J. 1989. Química y relación estructura – actividad de los antibióticos cefalosporínicos. *Rev. Col. Químico Farmacéutico*, 41: 5-14.
5. Avendaño, C. 2001. *Introducción a la química farmacéutica*. Segunda edición. McGraw-Hill. Madrid.
6. Wade, L. 1993. *Química orgánica*. Segunda edición. Prentice Hall Hispanoamericana. México.
7. Mella, S; Zemelman, C; Bello, H; Domínguez, M; González, G. y Zemelman, R. 2001. Propiedades microbiológicas, clasificación y relación estructura-actividad de las cefalosporinas. *Rev. Chil. Infectol*, 18.
8. Collison, S. y Fenton, E. 1996. Metal complexes of bibracchial Schiff base macrocycles. *Coordination chemistry reviews*, 148: 19-40.
9. Omar, M.; Mohamed, G. y Ibraim, A. 2009. Spectroscopic characterization of metal complexes of novel Schiff base. Synthesis, thermal and biological activity studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73: 358-369.
10. Chohan, Z.; Munawar, A. y Supuran, C. 2001. Transition metal ion complexes of Schiff-bases. Synthesis, characterization and antibacterial properties. *Metal Based Drugs*, 8: 137-143.
11. Wadher, S.; Puranik, M.; Karande, N. y Yeole, M. 2009. Synthesis and biological evaluation of Schiff base of dapsone and their derivative as antimicrobial agents. *International Journal of PharmTech Research*, 1: 22-33.
12. Yin, H. y Chen, S. 2006. Synthesis and characterization of organotin(IV) compounds with Schiff base of o-vanillin-2-thiophenoylhydrazone. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691: 3103-3108.

13. Nejo, A., Kolawole, G; Opoku, A.; Wolowska, J. y O'Brien, P. 2009. Synthesis, characterization and preliminary insulin-enhancing studies of symmetrical tetradentate Schiff base complexes of oxovanadium(IV). *Inorganica Chimica Acta*, 362: 3993-4001.
14. Anacona, J. y Brito, R. 1999. Cadmium(II) and mercury(II) paramagnetic macrocyclic complexes containing a hexaaza Schiff Base Ligand. *Main group metal chemistry*, 22: 243-246.
15. Anacona, J. y Figueroa, E. 1999. Synthesis and characterization of metal complexes with penicillin. *Journal Coordination Chemistry*, 48: 181-189.
16. Anacona, J. y Serrano, J. 2003. Synthesis and antibacterial activity of metal complexes of cephalothin. *Journal Coordination Chemistry*, 56: 313-320.
17. Figgis, B. 1966. *Introduction to ligand fields*. Second edition. Interscience Publishers, New York.
18. Anacona, J. y Osorio, I. 2008. Synthesis and antibacterial activity of copper(II) complexes with sulphathiazole and cephalosporin ligands. *Transition Metal Chemistry*, 33: 517-521.
19. Menabue, L. y Saladini, M. 1993. Coordination behavior of sulfa – drugs: synthesis, structural, and spectroscopic investigation on M(II) (N<sup>1</sup>-pyrimidin-2YL-sulfanilamido)<sub>2</sub>XH<sub>2</sub>O. *Journal of Inorganic Biochemistry*: 49: 201-205.
20. Anacona, J. y Rodríguez, I. 2004. Synthesis and antibacterial activity of cephalixin metal complexes. *Journal Coordination Chemistry*, 57: 1263-1269.
21. Santaella, J. 2008. *Síntesis y actividad antibacteriana de complejos metálicos con un ligandos base de Schiff que contiene cefaclor y 1,2-diaminobenceno*. Trabajo de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
22. Ramírez, L. 2009. *Síntesis, caracterización y actividad antimicrobiana de complejos metálicos con bases de Schiff que contienen cefradina*. Trabajo de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
23. Amenta, J. 2010. *Síntesis de complejos metálicos con un ligandos base de Schiff que contiene ceftriaxona y 2,6-diaminopiridina*. Trabajo de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
24. Rangel, V. 2010. *Síntesis de complejos metálicos con un ligandos base de Schiff que contiene cefalexina*. Trabajo de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
25. Angelici, R. 1979. *Técnica y síntesis en química inorgánica*. Segunda edición.

Editorial Reverté. España.

26. Figgis, B. 1966. *Introduction to ligands field*. Interscience Publishers. New York.
27. Drago, R. 1977. *Physical methods in chemistry*. N.B. Sanders Co. Piladelphia.
28. Balboa, S. 2007. *Química de coordinación de iones metálicos en estado de oxidación II derivados de alfa-hidroxicarboxilatos*. Universidad de Santiago de Compostela. España.
29. Nakamoto, K. 1970. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. 2<sup>nd</sup> edition. New York.
30. Skoog, D.; Holler, F. y Nieman, T. 2001. *Principios de análisis instrumental*. Quinta edición. McGraw-Hill. España.
31. Geary, W. 1971. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.* 7: 81-122.
32. Leal, A. 2004. *Síntesis y caracterización espectroscópica y electroquímica de complejos diméricos de renio(I) del tipo [LRe(CO)<sub>3</sub>LPre(CO)<sub>3</sub>L], (L=DPQ y LP=4,4'-bpy)*. Trabajo de título. Facultad de ciencias de la Universidad Católica de Temuco.
33. Drago, R.S.1965. *Physical methods in inorganic chemistry*. Reinhold publishing corp. United states.
34. König E. 1971. The nephelauxetic effect. Calculation and accuracy of the interelectronic repulsion parameters I. Cubic high spin d2, d3, d7, d8 systems. *Structure and bonding* 9: 175-212.
35. Maldonado, M. 2006. *Determinación de parámetros derivados de la estructura electrónica para complejos octaédricos de Co (II)*. Tesis doctoral. Departamento de Química, Universidad de Extremadura. España.

# Hoja de Metadatos



# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso

– 1/5

<b>Título</b>	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS CON UNA BASE DE SCHIFF QUE CONTIENE CEFALOTINA Y SULFADIAZINA
<b>Subtítulo</b>	

## Autor(es)

<b>Apellidos y Nombres</b>	<b>Código CVLAC / e-mail</b>	
<b>Noriega M., Natiana Del V.</b>	<b>CVLAC</b>	<b>17763096</b>
	<b>e-mail</b>	<b>natiananoriega@hotmail.com</b>
	<b>e-mail</b>	
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	

## Palabras o frases claves:

<b>Bases de Schiff</b>
<b>Complejos metálicos</b>
<b>Cefalotina</b>
<b>Sulfadiazina</b>

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso

– 2/5

## Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

## Resumen (abstract):

Se sintetizaron nuevos complejos metálicos haciendo reaccionar la base de Schiff (**NaHL**), formada por la reacción entre cefalotina y sulfadiazina, con acetatos hidratados de manganeso, cobalto, níquel, cobre y zinc. Los complejos sintetizados son del tipo  $[M(L)(H_2O)_3] \cdot nH_2O$ , para  $M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  y  $n = 5$  o  $7$ . Los compuestos sintetizados fueron caracterizados por medio de técnicas espectroscópicas (infrarrojo, UV-Visible) y físicoquímicas (análisis elemental, conductividad molar y susceptibilidad magnética). Éstas sugieren una relación molar 1:1 (cefalotina:sulfadiazina) para la formación del ligando base de Schiff y 1:1 (metal:base Schiff) para la formación de los complejos. Los complejos son neutros, de spin alto y los metales presentan una geometría de coordinación octaédrica. La base de Schiff se comporta como un ligando dianiónico tridentado.

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso

– 3/5

## Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Anacona, Juan R.	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	13631187
	e-mail	juananacona@hotmail.com
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

## Fecha de discusión y aprobación:

Año      Mes      Día

2011	01	14
------	----	----

Lenguaje: spa

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso

– 4/5

## Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis-noriegan.doc	Aplication/Word

## Alcance:

**Espacial :**                     **Nacional**                     (Opcional)

**Temporal:**                     **Temporal**                     (Opcional)

**Título o Grado asociado con el trabajo:** Licenciado en Química

**Nivel Asociado con el Trabajo:** Licenciado

**Área de Estudio:** Química

**Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:**

Universidad de Oriente

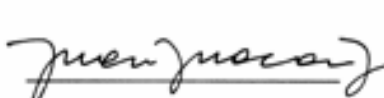
Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso –  
5/5

**Derechos:**

**Yo, Natiana Del Valle Noriega Mendoza, autorizo a la Universidad de Oriente para que publique mi trabajo de grado en su totalidad con fines educativos.**



**Natiana Del V. Noriega M.  
AUTOR 1**



**Juan R. Anaconda Ph.D.  
TUTOR**



**Dra. Maj Britt Mostue  
JURADO 1**



**Dr. Gustavo Liendo  
JURADO 2**

**POR LA COMISION DE TESIS:**

