



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

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS POLINUCLEARES A PARTIR  
DE LA CIPROFLOXACINA  
(Modalidad: Tesis de Grado)

YOLVING DEL VALLE MALAVÉ FÓRTIZ

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

CUMANÁ, 2012

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS POLINUCLEARES A PARTIR  
DE LA CIPROFLOXACINA

APROBADO POR:

---

Juan Roberto Anacona Ph.D.  
Asesor

---

Gustavo Liendo Ph.D  
Jurado principal

---

Daniel Loroño Ph.D.  
Jurado principal

## ÍNDICE

DEDICATORIA .....	IV
AGRADECIMIENTO .....	V
LISTA DE TABLAS .....	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VII
RESUMEN .....	IX
INTRODUCCIÓN .....	1
METODOLOGÍA .....	15
SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS POLINUCLEARES .....	15
Preparación del complejo de $[\text{Fe}_6\text{O}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_5(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ .....	16
Preparación del complejo de $[\text{Co}_5\text{O}(\text{Cipro})(\text{OH})_6(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_{14}]$ .....	16
Preparación del complejo de $[\text{Cu}_5(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ .....	17
Preparación del complejo de $[\text{Mn}_4(\text{Cipro})(\text{Cl})_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ .....	17
Preparación del complejo de $[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ .....	18
Preparación del complejo de $[\text{Cr}_3\text{O}_2(\text{Cipro})(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ .....	18
CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS .....	19
Análisis elemental.....	19
Método crioscópico de Rast.....	21
Determinaciones gravimétricas.....	22
Medidas de susceptibilidad magnética .....	24
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) .....	24
Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Visible).....	24
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	26
ANÁLISIS ELEMENTAL .....	26
MÉTODO CRIOSCÓPICO DE RAST .....	28
DETERMINACIONES GRAVIMÉTRICAS.....	28
MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA .....	33
MOMENTOS MAGNÉTICOS .....	35
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	39
ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE.....	48
ESTRUCTURA SUGERIDA DE LOS COMPLEJOS POLINUCLEARES.....	55
CONCLUSIONES .....	59
BIBLIOGRAFÍA .....	60

## **DEDICATORIA**

A Dios y la Virgen del Valle, por darme la fuerza necesaria para seguir adelante y enfrentar las adversidades que se me presentan en el camino y por permitirme culminar y lograr esta meta que una vez pensé que era inalcanzable.

A mis padres Norving Fórtiz y José Gregorio Malavé por haberme dado la vida. Especialmente a mi madre ya que gracias a ella, me convertí en la persona que soy. Te quiero mucho.

A mi hijo Cesar Velásquez y mi hermanito Darwin Cardona, han sido la luz que ha llenado mi vida de alegría en los momentos más tristes de mi vida, por ustedes estoy luchando. Los amo.

A Daylin Guzmán, Neudys González y Roselin Zabala por estar conmigo durante la mayor parte de mi carrera, por su ayuda incondicional, paciencia, cariño y dedicación recibida.

## **AGRADECIMIENTO**

A Juan Roberto Anacona, Ph.D., por haberme asesorado, por sus consejos, su dedicación y brindarme sus conocimientos en la elaboración de mi tesis de grado, además de su apoyo incondicional.

A la Universidad de Oriente, por brindarme sus instalaciones y facilidades para graduarme de Licenciada en Química.

A Daniel Loroño Ph.D., Edgar Zapata, M.Sc., a los TSU José Prin, Hernán Subero y a Daniel Contreras, por brindarme su apoyo mediante la colaboración de diversas pruebas requeridas.

A los Drs. Gustavo Liendo, William Henríquez y Euclides Velazco por su apoyo, colaboración, por sus consejos y por compartir sus conocimientos, que me ayudaron en la realización de mi tesis de grado.

A mis compañeros de trabajo del Laboratorio 306 del Departamento de Química.

A Julineth Guerra por su apoyo en la realización del análisis térmico de los distintos complejos sintetizados.

A mi novio Aníbal Moisés Alveláez, quien me ayudo en la elaboración de mi tesis de grado. Además por sus consejos, paciencia, motivación, empuje y ayuda en la culminación de mis metas. Te amo.

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Variación en las condiciones experimentales de las reacciones.....	15
Tabla 2. Identificación de N, S, Cl y Ac presentes en los complejos polinucleares sintetizados.....	26
Tabla 3. Análisis elemental de los complejos polinucleares sintetizados.....	27
Tabla 4. Masa molar (M) medida y calculada de los complejos polinucleares sintetizados.....	28
Tabla 5. Porcentaje de agua total presentes en cada uno de los complejos sintetizados.	29
Tabla 6. Porcentaje de metal de los complejos polinucleares sintetizados.....	30
Tabla 7. Porcentajes de metal obtenido mediante las reacciones de precipitación.....	32
Tabla 8. Porcentajes del ión sulfato presentes en los compuestos sintetizados.....	33
Tabla 9. Medidas de la susceptibilidad magnética y molar de los complejos polinucleares sintetizados.....	34
Tabla 10. Momentos magnéticos (MB) de los complejos polinucleares sintetizados.....	35
Tabla 11. Principales bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ ) de IR de la ciprofloxacina y los complejos sintetizados.....	40
Tabla 12. Resumen de los espectros UV-visible para el ligando y los complejos metálicos.....	48

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Vista superior del complejo $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ . .....	2
Figura 2. Estructura del complejo $[\text{Mn}_{26}\text{O}_{17}(\text{OH})_8(\text{OMe})_4\text{F}_{10}(\text{bta})_{22}(\text{MeOH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_2]$ . ....	3
Figura 3. (a) Estructura del complejo $[\text{Mn}_{10}\text{O}_4\text{Br}_4(\text{amp})_6(\text{H}_2\text{amp})_3(\text{H}_3\text{amp})]\text{Br}_3$ . ....	4
Figura 4. Estructura del complejo $[\text{Ni}_{14}(\text{OH})_4(\text{N}_3)_8(\text{pao})_{14}(\text{Hpao})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ . ....	5
Figura 5. Dependencia del valor $X_M T$ vs T: para los complejos de níquel .....	5
Figura 6. Dependencia de $\chi_M$ con la temperatura en sustancias .....	7
Figura 7. Fórmulas estructurales de algunas quinolonas .....	8
Figura 8. Modos de coordinación del ión carboxilato .....	9
Figura 9. Efecto quelante de las quinolonas .....	9
Figura 10. Equilibrio ácido-base en las quinolonas .....	10
Figura 11. Fórmula estructural de los complejos $[\text{M}(\text{Cipro})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , .....	11
Figura 12. Fórmulas estructurales tentativas para los complejos de $[\text{Cu}(\text{NAL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ y $[\text{Fe}(\text{NAL})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ .....	12
Figura 13. Fórmula estructural tentativa para el complejo $[\text{Zn}(\text{NFL})_2]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . ....	13
Figura 14. Fórmulas estructurales tentativas para los complejos $[\text{M}(\text{NFL})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , (M = Fe, Co) .....	13
Figura 15. Reacción de la 8-hidroxiquinoleína con metales divalentes. ....	31
Figura 16. Reacción de la 8-hidroxiquinoleína con el ión metálico de Cr(III) .....	31
Figura 17. Dependencia de $X_M T$ frente a T, para el complejo de níquel(II). ....	37
Figura 18. Dependencia de $1/X_M$ frente a T, para el complejo de níquel(II). ....	38
Figura 19. Dependencia de $X_M$ frente a la Temperatura, para el complejo de Ni(II). ....	39
Figura 20. Espectro IR de la ciprofloxacina. ....	41
Figura 21. Espectro IR del complejo de $[\text{Fe}_6\text{O}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ . ....	43
Figura 22. Espectro IR del complejo de $[\text{Co}_5\text{O}(\text{Cipro})(\text{OH})_6(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_{14}]$ . ....	43
Figura 23. Espectro IR del complejo de $[\text{Cu}_5(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ . ....	44
Figura 24. Una ampliación del espectro IR entre 1700-1300 $\text{cm}^{-1}$ .....	44
del complejo $[\text{Cu}_5(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ . ....	44
Figura 25. Espectro IR del complejo de $[\text{Mn}_4(\text{Cipro})(\text{Cl})_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ . ....	45
Figura 26. Espectro IR del complejo de $[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ . ....	46
Figura 27. Una ampliación del espectro IR entre 1700-1400 $\text{cm}^{-1}$ .....	47
del complejo $[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ . ....	47
Figura 28. Espectro IR del complejo de $[\text{Cr}_3\text{O}_2(\text{Cipro})(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ . ....	47
Figura 29. Espectro electrónico del la ciprofloxacina. ....	49
Figura 30. Espectro electrónico del complejo $[\text{Fe}_6\text{O}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ . ....	50
Figura 31. Espectro electrónico del complejo $[\text{Co}_5\text{O}(\text{Cipro})(\text{OH})_6(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_{14}]$ . ....	51
Figura 32. Espectro electrónico del complejo $[\text{Cu}_5(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ . ....	52
Figura 33. Espectro electrónico del complejo $[\text{Mn}_4(\text{Cipro})(\text{Cl})_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ . ....	53
Figura 34. Bandas de absorción en la región visible del complejo Mn(II). ....	53

Figura 35. Espectro electrónico del complejo $[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ .....	54
Figura 36. Espectro IR del complejo $[\text{Cr}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ .....	55
Figura 37. Estructura sugerida para el complejo $[\text{Fe}_6\text{O}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ . ....	56
Figura 38. Estructura sugerida para el complejo $[\text{Co}_5\text{O}(\text{Cipro})(\text{OH})_6(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_{14}]$ . ....	56
Figura 39. Estructura sugerida para el complejo $[\text{Mn}_4(\text{Cipro})(\text{Cl})_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ . ....	57
Figura 40. Estructura sugerida para el complejo $[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ .....	57
Figura 41. Estructura sugerida para el $[\text{Cr}_3\text{O}_2(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ . ....	58

## RESUMEN

Se sintetizaron los nuevos complejos polinucleares  $[\text{Fe}_6\text{O}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_5(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ ,  $[\text{Cu}_5(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Co}_5\text{O}(\text{Cipro})(\text{OH})_6(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_{14}]$ ,  $[\text{Mn}_4(\text{Cipro})(\text{Cl})_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ ,  $[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$  y  $[\text{Cr}_3\text{O}_2(\text{Cipro})(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ , utilizando la ciprofloxacina (HCipro) como ligando, en presencia de iones metálicos de la primera serie de transición. Estos fueron caracterizados con técnicas analíticas (análisis térmico, elemental y métodos gravimétricos), fisicoquímicas (método crioscópico de Rast y susceptibilidad magnética), técnicas espectroscópicas (FTIR, UV-Vis) y difracción de rayos-X de polvo. Los resultados obtenidos sugieren que la ciprofloxacina se comporta como ligando monoaniónico tridentado. Para el complejo de cobalto se sugiere una geometría octaédrica para cada uno de sus centros metálicos, mientras que, los complejos de hierro, níquel, manganeso, cobre y cromo sugieren una geometría de coordinación tetraordinada. Las medidas de susceptibilidad a temperatura ambiente indican que los complejos de cobalto, cobre, níquel y cromo presentan propiedades ferromagnéticas, mientras que los compuestos de hierro y manganeso tienen un comportamiento antiferromagnético. La susceptibilidad magnética para el complejo  $[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$  medida a bajas temperaturas en el rango de 77-300 K, obedece la ley de Curie-Weiss y demuestra las propiedades ferromagnéticas del mismo.

## INTRODUCCIÓN

La síntesis de nuevos materiales moleculares polinucleares, continúa siendo una de las áreas de investigación más importantes y más activas tanto en la química de coordinación como en la química organometálica, debido a las interesantes propiedades físicas y magnéticas que estos materiales presentan. Como las propiedades de un material dependen fundamentalmente de su estructura, el control de estas, permitirá manipular y modular estas propiedades. Por eso, se han logrado diseñar de forma deliberada compuestos polinucleares con un amplio espectro de interesantes y útiles propiedades (magnéticas, electrónicas, ópticas, microporosidad, etc.). Los complejos polinucleares consisten de sistemas extendidos de iones paramagnéticos unidos por un ligando puente que permite la interacción entre ellos, generando ferri-, ferro o anti ferromagnetismo (1).

La interacción magnética hace que los espines de los diferentes centros metálicos se alineen en forma paralela, haciendo que el momento magnético neto sea muy grande y la sustancia lo presente en forma espontánea. El ferromagnetismo se presenta en sustancias que tienen átomos con electrones desapareados en orbitales *d* o *f*, que se acoplan con otros electrones desapareados que se encuentran en orbitales similares de átomos vecinos (2). El campo de los materiales moleculares con propiedades magnéticas, ha experimentado un enorme desarrollo durante los últimos años, siendo uno de los motores de la investigación en este campo, la búsqueda de “imanes unimoleculares”. Estos compuestos presentan la ventaja de que su comportamiento magnético depende únicamente de la molécula polinuclear, y por tanto, es allí donde se encuentra el único centro de almacenaje de información magnética de la sustancia. Hasta la actualidad se han estudiado diversos ejemplos de estos, entre los que cabría destacar son los derivados del manganeso, por ser, sin duda, los más comunes (3).

Se puede citar entre los estudios realizados, uno de los primeros ejemplos de un material “superferromagnético”, es decir, un imán molecular que, a diferencia de los

ferromagnéticos convencionales como el hierro que está constituido por átomos, se compone de moléculas. La molécula  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  (Figura 1), es un complejo dodecanuclear de manganeso que se mantiene unidos por puentes oxo y aniones acetatos. Cada una de estas moléculas consiste de 12 átomos de manganeso y se comporta individualmente como una nanopartícula magnética (o nanoimán). Actualmente existe una variedad de sistemas y estrategias para desarrollarlos, no sólo con metales de transición sino también con lantánidos (4).

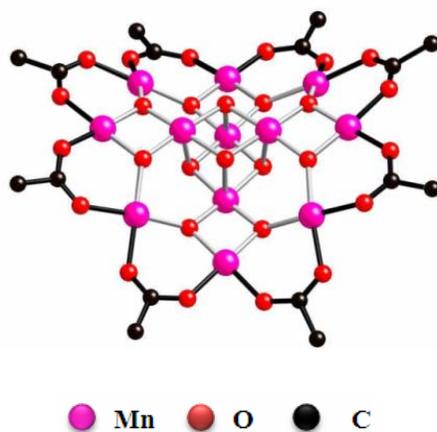


Figura 1. Vista superior del complejo  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Los átomos de H y 8 ligandos de  $\text{CH}_3\text{COO}$  fueron omitidos para simplificar la representación estructural del compuesto (4).

La molécula de  $\text{Mn}_{12}$  tiene un núcleo  $\text{Mn(IV)}_4\text{O}_4$  con estructura de tipo cúbico, rodeado de otros 8 átomos de  $\text{Mn(III)}$ , que se hallan dispuestos en forma de anillo; entre los cuales 8 aniones oxo y 16 ligandos acetato completan la coordinación. Los 4 átomos de  $\text{Mn(IV)}$  tienen una configuración electrónica  $d^3$ , y por tanto, aportan cada uno un momento angular de spin de  $S=3/2$ . Los 8 átomos de  $\text{Mn(III)}$  tienen una configuración electrónica  $d^4$ , y aportan cada uno un momento angular de espín de  $S=2$ . La fuerte interacción antiferromagnética entre los dos bloques da lugar al estado fundamental de espín  $S=10$  (4, 5).

En otros estudios realizados (6), hicieron reaccionar la sal metálica  $\text{MnF}_3$  con el anión del benzotriazol (Hbta) en una atmósfera inerte, utilizando como solvente MeOH. Las

técnicas espectroscópicas, fisicoquímicas y de rayos X determinan que la estructura del complejo polinuclear  $[\text{Mn}_{26}\text{O}_{17}(\text{OH})_8(\text{OMe})_4\text{F}_{10}(\text{bta})_{22}(\text{MeOH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_2]$  tiene un centro metálico con una estructura de octaedro distorsionado y los 26 átomos de manganeso(III) que conforman este compuesto, están unidos por grupos oxo, metoxi, hidroxilos y los ligandos de bta (Figura 2). El valor del producto de la susceptibilidad molar por la temperatura,  $\chi_m T$ , decrece con la temperatura, indicativo de un acoplamiento antiferromagnético entre los centros metálicos de manganeso a través de los ligandos puentes del compuesto, con un estado del espín fundamental total de  $S = 4$  o 5.

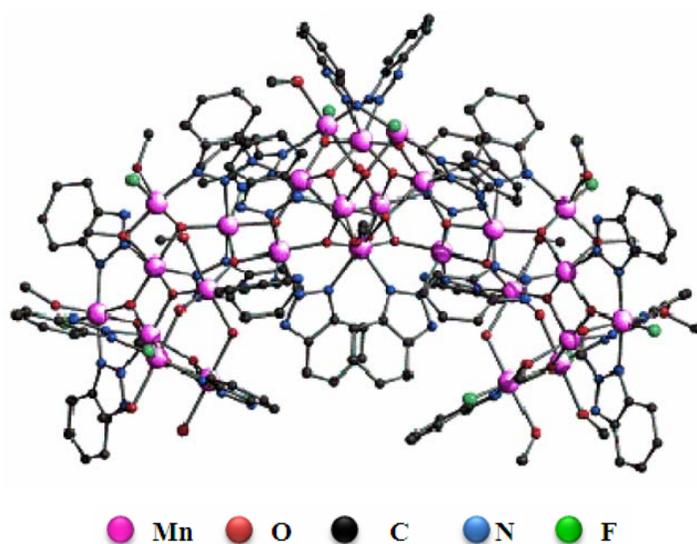


Figura 2. Estructura del complejo  $[\text{Mn}_{26}\text{O}_{17}(\text{OH})_8(\text{OMe})_4\text{F}_{10}(\text{bta})_{22}(\text{MeOH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Los átomos de H fueron omitidos para simplificar la representación estructural del compuesto (6).

Estudios magnético-estructurales realizados en el complejo polinuclear de manganeso con valencia mixta (6),  $[\text{Mn}_{10}\text{O}_4\text{Br}_4(\text{amp})_6(\text{H}_2\text{amp})_3(\text{H}_3\text{amp})]\text{Br}_3$ , obtenido utilizando 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol ( $\text{ampH}_2$ ) y bromuros metálicos de  $\text{Mn}^{\text{II/III}}$  (Figura 3). Mediante los análisis de Rayos-X del monocristal, Jones y colaboradores, determinaron que los iones metálicos están unidos por iones oxo e iones bromuros, en forma de súper-tetraedro con un núcleo conformado por diez átomos de manganeso. Los 6 átomos

de Mn(II), poseen un  $S = 5/2$  y 4 átomos de Mn(III) un  $S = 2$ , que poseen gran interacción ferromagnética, con un estado de fundamental total de espín  $S = 22$ .

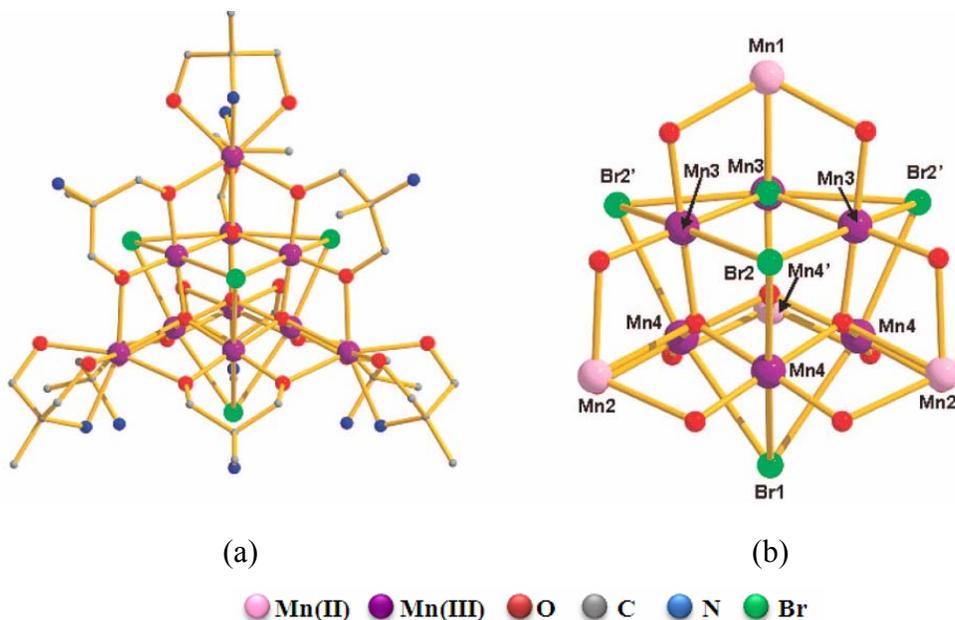


Figura 3. (a) Estructura del complejo  $[\text{Mn}_{10}\text{O}_4\text{Br}_4(\text{amp})_6(\text{H}_2\text{amp})_3(\text{H}_3\text{amp})]\text{Br}_3$  y (b) estructura del centro metálico. Los átomos de H fueron omitidos para simplificar la representación estructural del compuesto (6).

Se puede citar, estudios realizados con iones metálicos de níquel,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , usando como ligandos la oxima piridina-2-carbaldehído (Hpao) y la oxima di-2-piridilcetona (Hppko) en condiciones alcalinas y en presencia de  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$  (7). Mediante los análisis de rayos X, se formularon tres diferentes estructuras  $[\text{Ni}_{14}(\text{OH})_4(\text{N}_3)_8(\text{pao})_{14}(\text{Hpao})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  (a),  $[\text{Ni}_{12}\text{Na}_2(\text{OH})_4(\text{N}_3)_8(\text{pao})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{10}](\text{OH})_2$  (b) y  $[\text{Ni}_5(\text{ppko})_5(\text{H}_2\text{O})_7](\text{NO}_3)_5$  (c). Cada uno aporta un estado del espín fundamental de  $S = 6$ ,  $S = 3$  y  $S = 1$ , respectivamente.

El complejo  $[\text{Ni}_{14}(\text{OH})_4(\text{N}_3)_8(\text{pao})_{14}(\text{Hpao})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ , posee un centro metálico en forma de un doble cubo, unidos por los grupos oxo presentes, cada metal posee una geometría octaédrica y el ligando se encuentra enlazado al catión en forma bidentada (Figura 4) (7). El estudio de la susceptibilidad magnética de estos compuestos, a bajas temperaturas, en un rango de 5,0 – 300 K (Figura 5), muestran que para los complejo (a)

y (b), la  $\chi_M T$  aumenta conforme disminuye la temperatura lo que sugieren interacciones ferromagnéticas entre los centros metálicos, mientras que, para el complejo (c), la  $\chi_M T$  disminuye con la temperatura, indicativo de interacciones antiferromagnética entre los centros metálicos a través del ligando (7).

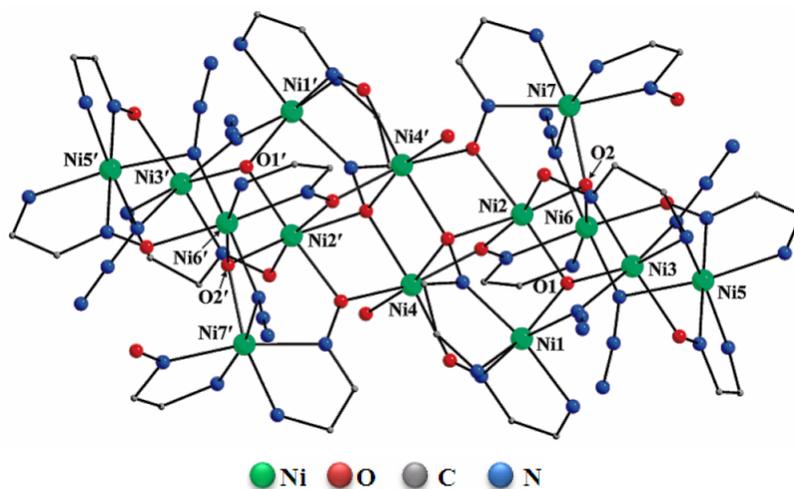


Figura 4. Estructura del complejo  $[\text{Ni}_{14}(\text{OH})_4(\text{N}_3)_8(\text{pao})_{14}(\text{Hpao})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ . Los átomos de H fueron omitidos para simplificar la representación estructural del compuesto (7).

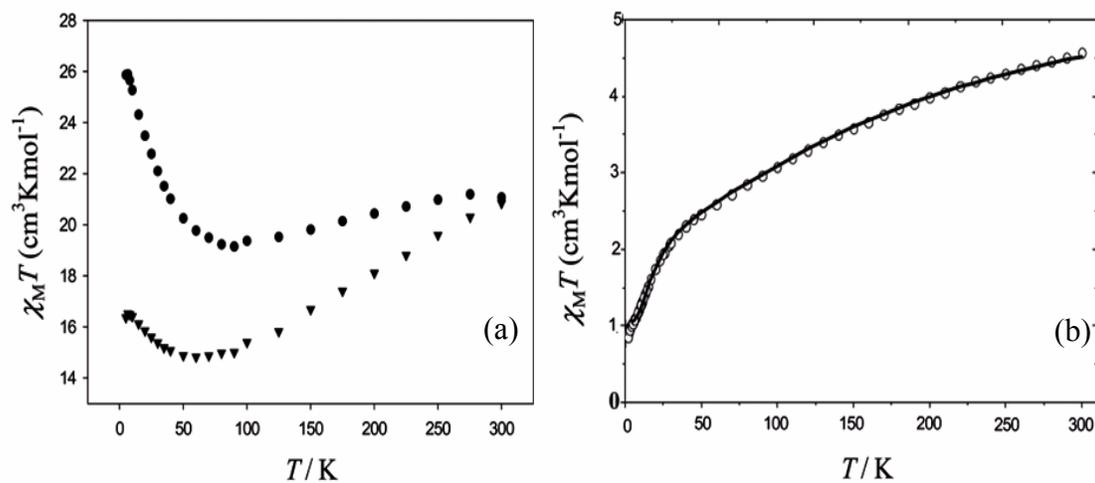


Figura 5. Dependencia del valor  $\chi_M T$  vs T: (a) para el complejo (1) y (2) y (b) complejo (3) (7).

La síntesis de nuevos compuestos que presenten estos comportamientos y la posibilidad de controlar las propiedades que los determinan, como son el espín del estado fundamental y la anisotropía magnética que ellos presentan, se encuentra dentro de las metas fundamentales del magnetismo molecular. Así, como el estudio de las interacciones magnéticas en compuestos polinucleares de metales de transición ha crecido gracias al desarrollo de técnicas experimentales para la síntesis y caracterización de estos compuestos, así, como la formulación de nuevas teorías para la interpretación de los resultados obtenidos (2). Por otra parte, estas interacciones magnéticas, se pueden estudiar mediante el comportamiento de las mismas a bajas temperaturas. Curie demostró que la susceptibilidad magnética depende inversamente de la temperatura y que frecuentemente obedece o se aproxima mucho al comportamiento requerido por la ecuación (ley de Curie):

$$\chi = C/T$$

Donde, T representa la temperatura absoluta y C es una constante. Una mejor aproximación al comportamiento de muchos sistemas reales se obtiene a partir de la ecuación de Curie-Weiss, donde  $\theta$  es otra constante:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

A bajas temperaturas, los sistemas se apartan del comportamiento descrito por la ley de Curie. La temperatura tiende a alinear los espines en dirección al campo magnético aplicado, de forma que, por encima de una temperatura, llamada de Curie ( $T_C$ ) (Figura 6-a); el efecto de los espines desaparece y el comportamiento del material es el típico del paramagnetismo. Por debajo de la temperatura de Curie, los electrones se mantienen acoplados y la magnetización se mantiene, incluso, cuando el campo ha desaparecido, para un material ferromagnético, y por ende, ocurre un aumento de la susceptibilidad por debajo de esta temperatura (Figura 6-b). Mientras que, en una sustancia

antiferromagnética el acoplamiento tiende a aparear los espines, haciendo que se anulen entre sí y el resultado es la disminución de la susceptibilidad que se observa por debajo de la temperatura de Neel ( $T_N$ ) (Figura 6-c). Este acoplamiento de espines típico del antiferromagnetismo puede producirse por la intervención de ligandos por un mecanismo llamado de supercambio (11).

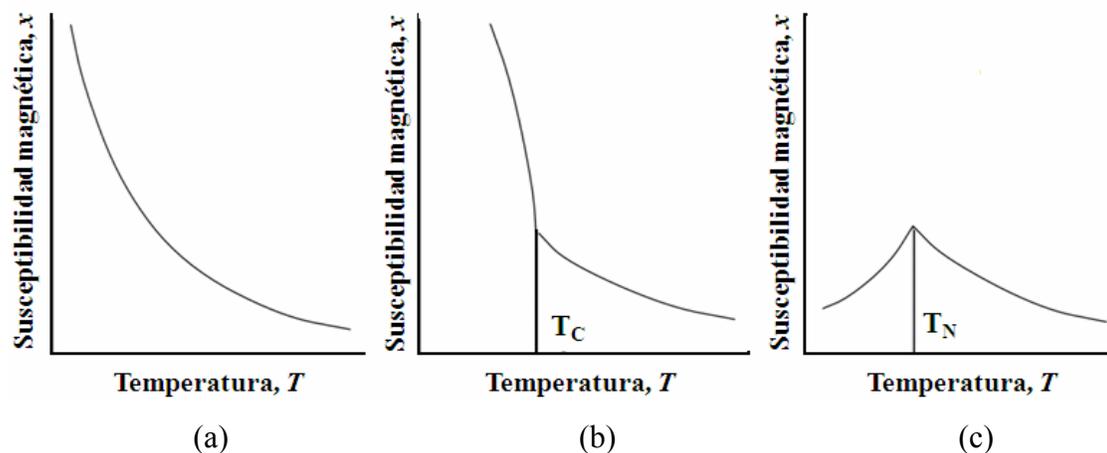


Figura 6. Dependencia de  $\chi_M$  con la temperatura en sustancias (a) paramagnéticas, (b) ferromagnéticas y (c) antiferromagnética.

Durante los últimos 20 años, se han realizado numerosos estudios de las propiedades que presentan los complejos polinucleares de metales  $3d/4f$ , utilizando como ligandos compuestos que contienen átomos de oxígeno o nitrógeno, esto por su capacidad donadora de electrones que permite formar enlaces con iones metálicos. Estos átomos son muy comunes en las estructuras químicas de los antibióticos (12).

Los antibióticos pueden ser sustancias naturales (producidas como metabolitos secundarios por ciertos microorganismos, también por algunas plantas y animales), semi-sintéticas o sintéticas (obtenidas por síntesis químicas); utilizadas en el tratamiento de infecciones. Estos compuestos, a bajas concentraciones, de forma específica y sin toxicidad considerable para los organismos humanos, son capaces de inhibir el crecimiento (efecto bacteriostático), incluso, provocar la muerte de las bacterias (efecto bactericida) (13, 14, 15). Entre los antibióticos que provocan este efecto bactericida,

interfiriendo en la síntesis de los ácidos nucleídos, se encuentran las quinolonas. Las quinolonas son antibióticos obtenidos por síntesis. El núcleo central de su estructura es el anillo 4-oxo-1,4-dihidroxiquinoleína. La estructura química de los antibióticos que corresponden a la familia de las quinolonas, se diferencian, en su mayoría, por la cadena química adyacente ubicadas en la posiciones 1, 6 y 7 (16). Actualmente, existen cuatro generaciones de esta familia de antibióticos pertenecientes a la quinolonas, entre ellas: la norfloxacin, el ácido nalidíxico y la ciprofloxacina (17) (Figura 7).

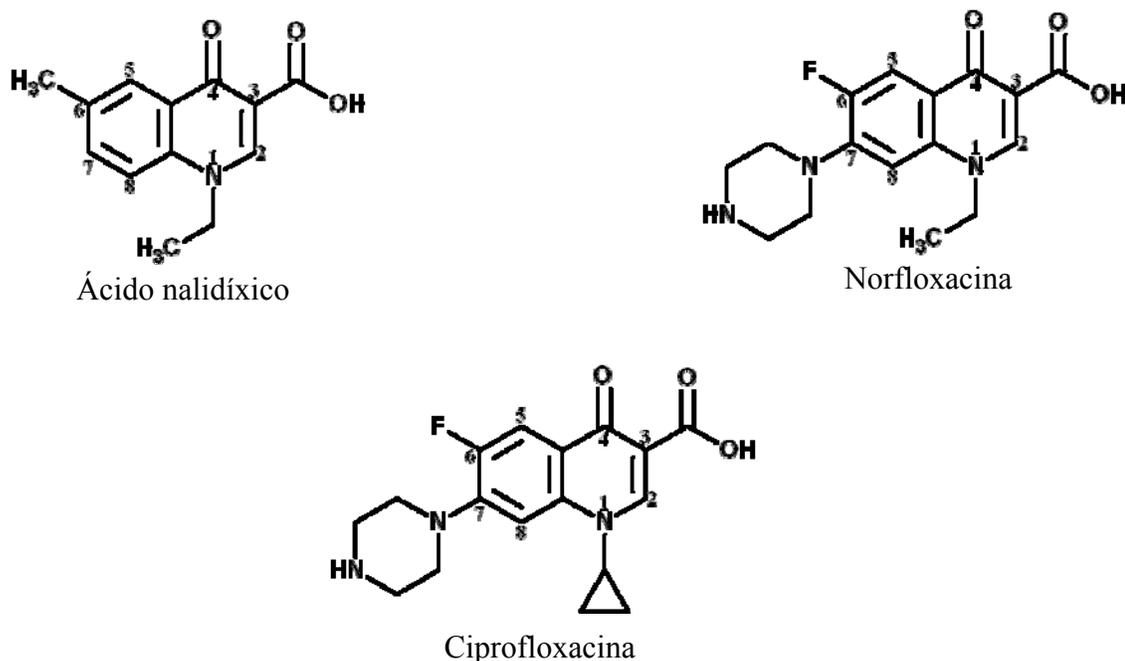


Figura 7. Fórmulas estructurales de algunas quinolonas (17).

La ciprofloxacina es un antibiótico del grupo de las fluoroquinolonas, se caracteriza por poseer un átomo de flúor en la posición C6, que incrementa su potencial antibacteriano y un anillo piperazínico en la posición C7. La presencia del grupo carboxilo –COOH en el C3 de la ciprofloxacina le proporciona una gran capacidad coordinativa, debido a la muy conocida capacidad del grupo carboxilato para hacer de puente entre dos o tres iones metálicos a través de los átomos de oxígenos. La habilidad del grupo carboxilato de adoptar un número diferente de modos de coordinación, tanto como ligando terminal o ligando puente, en forma mono o bidentada han sido reconocida cristalográficamente

(Figura 8) (18).

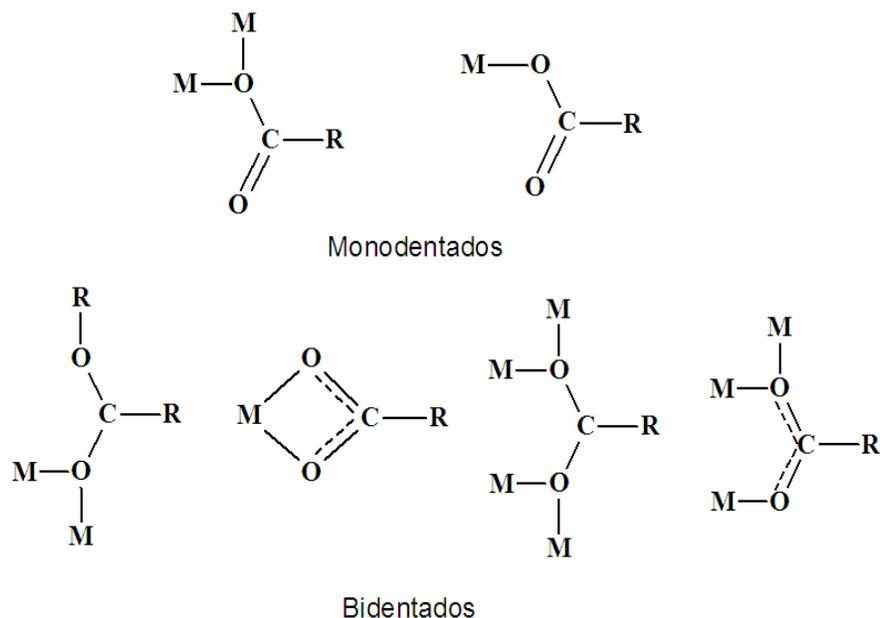


Figura 8. Modos de coordinación del ión carboxilato conocidos cristalográficamente (18).

Las quinolonas poseen un grupo carboxilato que pueden formar quelatos con iones metálicos, en condiciones que van desde soluciones neutras a básicas. La proximidad de un grupo carbonilo vecinal en la posición 4 del anillo de la ciprofloxacina permite una fuerte donación electrónica que permite la formación de un anillo (Figura 9).

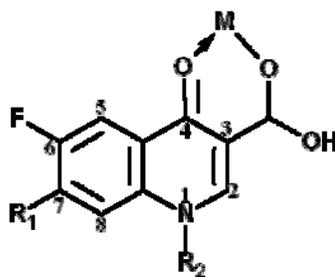


Figura 9. Efecto quelante de las quinolonas (19).

La presencia de iones de metales de valencia superior tales como aluminio(III), magnesio(II), calcio(II), hierro(II y III) y cobre(II); generalmente, conduce a la

formación de complejos metálicos insolubles en agua que pueden interferir con los niveles óptimos de concentración de la quinolona en la sangre. Esto no sólo es inconveniente desde el punto de vista de la formulación de la droga sino también por la interacción con alimentos (especialmente derivados lácteos), interacción con antiácidos a base de aluminio y magnesio; así como también su interacción con suplementos alimenticios que contengan sales de hierro como fuente adicional de este metal (19).

La ciprofloxacina presenta dos sitios susceptibles a ser protonados, favoreciendo su solubilidad en agua. En un medio ácido, se protona el grupo amino, lo cual no permite coordinación con metales (Figura 10). A medida que se varía el pH del medio hacia valores básicos, se alcanza el punto isoeléctrico de la molécula con dos grupos cargados en equilibrio (zwitterión). A un pH alcalino, el grupo carboxilato posee una carga negativa, capaz de estabilizar centros metálicos. Los valores para los pKa de las quinolonas ácidas están entre 6,0-6,9, mientras que en el caso de las quinolonas 7-piperazinil, oscilan entre 5,5-6,6 y 7,2-8,9 para pKa<sub>1</sub> y pKa<sub>2</sub> respectivamente (20).

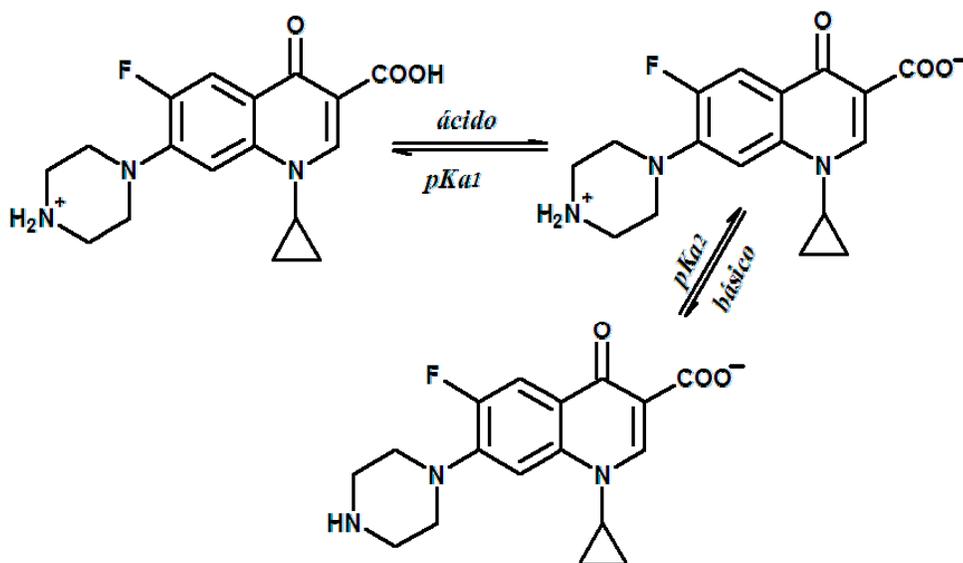


Figura 10. Equilibrio ácido-base en las quinolonas (20).

Hasta ahora, se han obtenido y caracterizado varios compuestos de coordinación monomoleculares de numerosas especies heteropolinucleares y distintos iones

paramagnéticos *3d*, como cobre(II), níquel(II), cobalto(II), hierro(II) y manganeso(II). También se han estudiado e interpretado sus propiedades magnéticas, contribuyendo así a aumentar el conocimiento sobre los mecanismos de acoplamiento magnético entre los metales de la primera serie de transición (10).

En un estudio anterior (21), se hizo reaccionar la ciprofloxacina con diversas sales metálicas divalentes en forma de acetatos,  $M(OAc)_2 \cdot nH_2O$ . Mediante diferentes técnicas de caracterización entre ellas espectroscópicas y fisicoquímicas, sugieren que, la ciprofloxacina actúa como un ligando bidentado monoaniónico, en la que participa el grupo carbonilo y carboxilato presentes en su estructura. Además, que el centro metálico probablemente presenta una geometría octaédrica distorsionada. La fórmula estructural de los complejos se muestra en Figura 11.

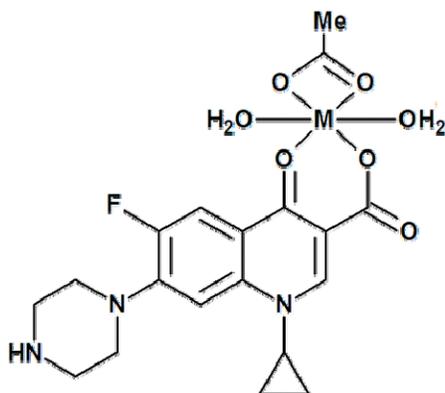


Figura 11. Fórmula estructural de los complejos  $[M(Cipro)(CH_3COO)(H_2O)_2]$ , donde  $M = Mn(II), Co(II), Cu(II)$  y  $Cd(II)$  (21).

El espectro IR de estos compuestos, considerando la diferencia  $\Delta\nu$  entre las frecuencias de los estiramientos antisimétrica y simétrica, sugiere que el grupo carboxilato se encuentra coordinando de forma monodentado. La presencia de una banda de absorción a  $460 - 270 \text{ cm}^{-1}$  para los complejos metálicos, suponen que el ligando se encuentra coordinando en forma bidentada como un agente quelante.

En los complejos sintetizados, la relación molar metal-ligando utilizada es 1:1, se utilizó como solvente MeOH y se ajustó el pH = 8 en atmósfera de nitrógeno. Similar comportamiento se observa en la interacción de iones metálicos de cobre(II) y hierro(II) con el ácido nalidíxico, que es una quinolona que deriva del ácido oxilínico. Los complejos  $[\text{Cu}(\text{nalidíxico})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  y  $[\text{Fe}(\text{nalidíxico})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$  fueron caracterizados utilizando técnicas de análisis y espectroscópicas, que sugieren que el ácido nalidíxico actúa como un ligando bidentado, con la participación únicamente del grupo COO exocíclico presente en posición C4, en la coordinación del metal. Además, proponen que los iones paramagnéticos forman geometrías octaédricas. En los complejos sintetizados, la relación estequiométrica metal-ligando es 1:2 a pH=7 y en una atmósfera de nitrógeno. Las formulas estructurales tentativas para los complejos se muestra en la Figura 12. (22).

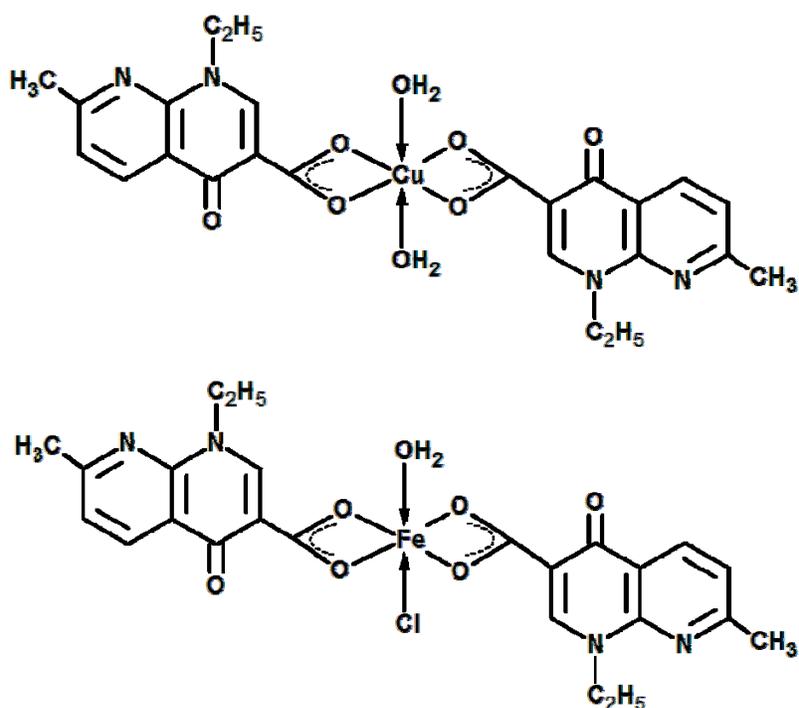


Figura 12. Fórmulas estructurales tentativas para los complejos de  $[\text{Cu}(\text{nalidíxico})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  y  $[\text{Fe}(\text{nalidíxico})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$  (22).

Se pueden citar estudios realizados (23), con la interacción de iones metálicos de Fe(II), Co(II) y Zn(II) en forma de cloruros hidratados con la norfloxacin (NFL), quinolona

del grupo fluoroquinolonas al igual que la ciprofloxacina. Los complejos  $[M(NFL)_2(H_2O)_2]Cl_2 \cdot 8H_2O$ , ( $M = Fe, Co$ ) y el  $[Zn(NFL)_2]Cl_2 \cdot 7H_2O$  obtenidos y caracterizados por diferentes técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas, sugieren que la norfloxacina actúa como un ligando bidentado monoaniónico, con la participación únicamente del grupo COO. Se sugiere una geometría tetraédrica para el zinc (Figura 13) y octaédrica para los complejos de hierro y cobalto (Figura 14).

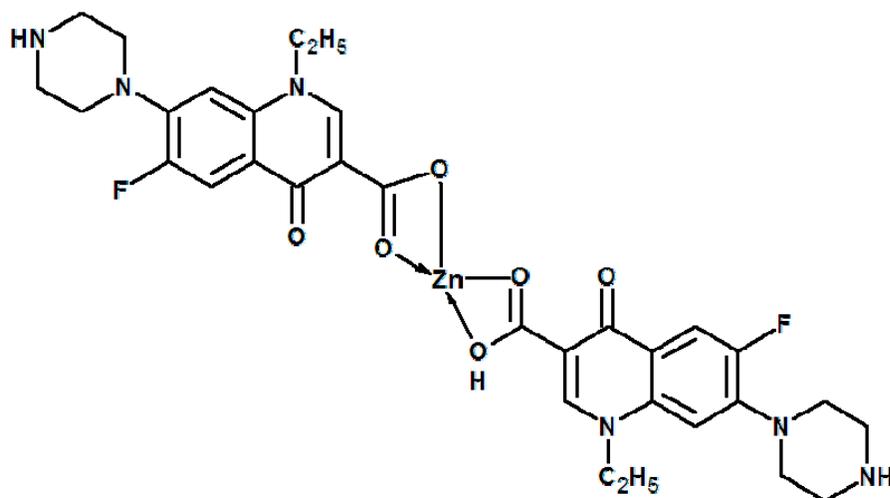


Figura 13. Fórmula estructural tentativa para el complejo  $[Zn(NFL)_2]Cl_2 \cdot 7H_2O$ .

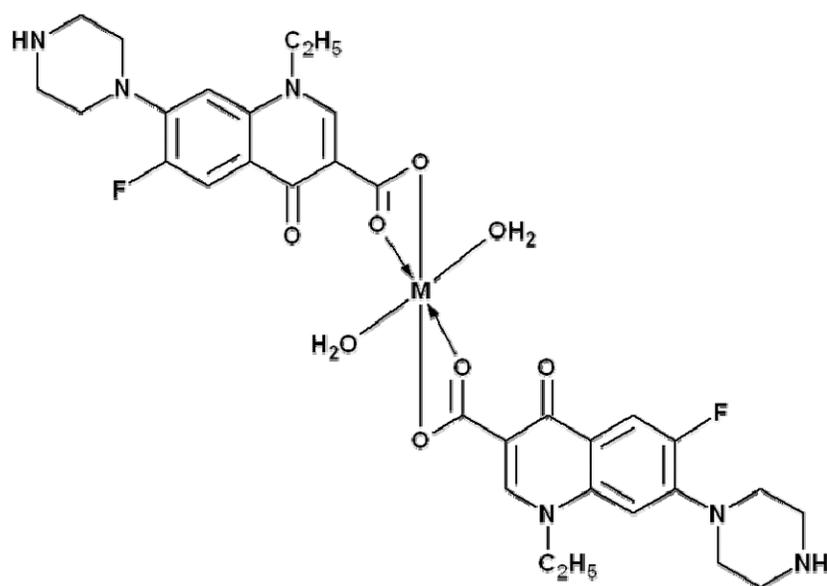


Figura 14. Fórmulas estructurales tentativas para los complejos



La presente investigación se enmarcó en los esfuerzos que se desean realizar, para buscar nuevos ligandos que sirvan como bloques precursores en la construcción de materiales polinucleares con nuevas características estructurales y propiedades magnéticas, la cual es un interesante campo de investigación, utilizando como ligando la ciprofloxacina y sales metálicas con diferentes iones paramagnéticos. En este sentido, hay que señalar que la ciprofloxacina había resultado ser muy efectiva en la formación de complejos mononucleares, la cual es una buena candidata para intentar obtener complejos polinucleares y permite avanzar en el conocimiento del uso de antibióticos como potenciales precursores de este tipo de compuestos. Para ello, se aplicó varias técnicas gravimétricas, fisicoquímicas y espectroscópicas que permitieran su caracterización.

## METODOLOGÍA

Todos los reactivos (exceptuando la ciprofloxacina), se encontraban disponibles en el laboratorio de química de coordinación y fueron utilizados sin posterior purificación. En la síntesis de los complejos polinucleares se utilizaron las sales metálicas de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2$ . Para la preparación de los complejos se optimizaron las condiciones de las reacciones variando las sales metálicas, según la disponibilidad en el laboratorio, así como el solvente, pH, la concentración, relación metal/ligando y el tiempo de reacción (Tabla 1), con el fin de lograr un mejor rendimiento en la síntesis de ellos.

Tabla 1. Variación en las condiciones experimentales de las reacciones.

Metal	Sal metálica	Ligando/metal	Solvente	Variación de pH	Tiempo de reacción
Fe(II)	Sulfato				
Co(II)	Acetato				
Cu(II)	Sulfato				
	Acetato	1:2	$\text{H}_2\text{O}$		Hasta la
Ni(II)	Sulfato	1:4	$\text{MeOH}$	6 - 8	Formación del
	Acetato	1:6	(2 – 3 ml)		precipitado
Mn(II)	Cloruro				1 -2 días
	Sulfato				
Cr(III)	Sulfato				

## SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS POLINUCLEARES

En la síntesis de los complejos polinucleares, se obtuvo el mejor rendimiento utilizando

como solvente agua destilada, en un rango de pH de 6,80 – 8, específico para cada compuesto, diferentes relaciones ligando/metál (1:7 para el complejo de hierro; 1:5 para los complejos de cobalto y níquel; 1:2 para los complejos de cobre y cromo y 1:4 para el complejo de manganeso). A continuación, se describe la preparación de cada uno de los complejos polinucleares:

#### **Preparación del complejo de $[\text{Fe}_6\text{O}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_5(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$**

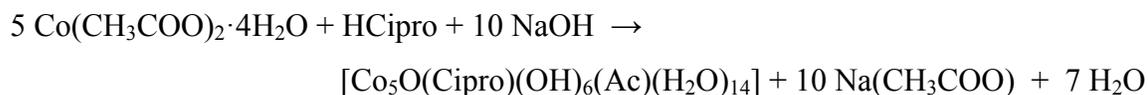
Se pesaron 0,2 mmol de ciprofloxacina y se agregó en un beaker de 25 ml, que contenía 2 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada. A esta se le agregó una solución que contenía 0,7 mmol de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  disuelto en 2 ml del mismo solvente. Se mantuvo en agitación constante durante 20 min. La solución preparada se ajustó a pH de 7,40 con NaOH (2 mol/l), con agitación de 30 minutos. Se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente, durante 24 horas, tiempo suficiente para la aparición de un precipitado de color naranja. El precipitado fue lavado con agua y metanol, con agitación constante de 15 min. Luego, filtrado y secado al vacío, con un porcentaje de rendimiento del 50,85%. La reacción involucrada es:



#### **Preparación del complejo de $[\text{Co}_5\text{O}(\text{Cipro})(\text{OH})_6(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_{14}]$**

Se pesaron 0,2 mmol de ciprofloxacina y se agregó en un beaker de 25 ml, que contenía 2 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada. A esta se le agregó una solución que contenía 1 mmol de la sal hidratada  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , disuelto en 2 ml del mismo solvente, esta se mantuvo en agitación constante durante 20 min. La solución preparada se le ajustó a pH 7,20 con NaOH (2 mol/l), con agitación de 30 minutos, tiempo en que se formó un precipitado de color rosado claro. Se dejó evaporar todo el solvente a temperatura ambiente, durante 24 horas. El precipitado fue lavado con metanol, en agitación constante (15 min). Luego, fue filtrado y secado al vacío, con un porcentaje de rendimiento del 40,58%. La

reacción involucrada es la siguiente:



### **Preparación del complejo de $[\text{Cu}_5(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$**

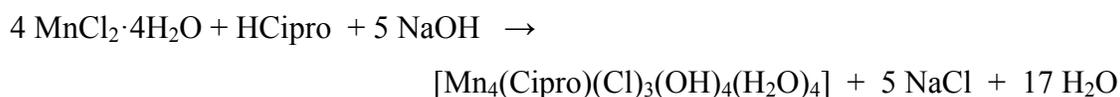
Se pesó 0,2 mmol de ciprofloxacina y se agregó en un beaker de 25 ml, que contenía 2 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada. A esta se le agregó una solución que contenía 0,4 mmol de la sal  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  disuelto en 2 ml del mismo solvente, inmediatamente se formó un precipitado azul-verdoso al cabo de 10 minutos de agitación. La solución preparada se ajustó a pH 7,20 con NaOH (2 mol/l) y mantuvo agitación durante 30 minutos, para un mayor rendimiento del complejo. Se dejó evaporar todo el solvente a temperatura ambiente, durante 24 horas, tiempo suficiente para la aparición del complejo de Cu(II), precipitado de color azul claro. El precipitado fue lavado con  $\text{H}_2\text{O}$ /metanol, con agitación constante de 10 min. Luego, fue filtrado y secado al vacío, con un porcentaje de rendimiento del 41,12%. La reacción involucrada es la siguiente:



### **Preparación del complejo de $[\text{Mn}_4(\text{Cipro})(\text{Cl})_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$**

Se pesó 0,2 mmol de ciprofloxacina y se agregó en un beaker de 25 ml, que contenía 2 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada. A esta se le agregó una solución que contenía 2 mmol de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  disuelto en 2 ml del mismo solvente, se mantuvo en agitación durante 20 min. La solución preparada se ajustó a un pH de 7 con NaOH (2 mol/l) y agitación constante durante 1 hora. Se dejó evaporar todo el solvente a temperatura ambiente, durante 24 horas, tiempo suficiente para la aparición del complejo de Mn(II), precipitado de color marrón. El precipitado fue lavado con agua y metanol, con agitación constante de 15 min; luego, fue filtrado y secado a  $65^\circ\text{C}$  durante 45 min. El porcentaje de

rendimiento obtenido para el complejo de Mn(II), fue de 62,21% y la reacción involucrada es:



### **Preparación del complejo de $[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$**

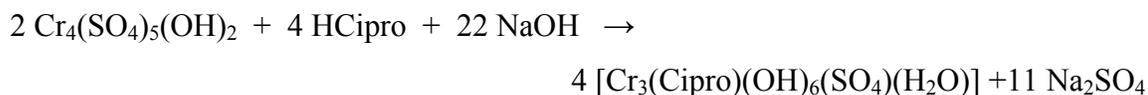
Se pesó 0,2 mmol de ciprofloxacina y se agregó en un beaker de 25 ml, que contenía 2 ml de H<sub>2</sub>O destilada. A esta se le agregó una solución que contenía 1 mmol de NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O disuelto en 2 ml del mismo solvente, esta se mantuvo en agitación constante durante 20 min. La solución preparada se ajustó a un pH 6,80 con NaOH (2 mol/l) y en agitación durante 30 minutos. Se dejó evaporar todo el solvente a temperatura ambiente, durante 24 horas, tiempo suficiente para la aparición del complejo de Ni(II), precipitado de color verde claro. El precipitado fue lavado con agua y metanol, con agitación constante de 15 min; luego, fue filtrado y secado al vacío. El porcentaje de rendimiento obtenido para el complejo de Ni(II), fue de 47,07% y la reacción involucrada es:



### **Preparación del complejo de $[\text{Cr}_3\text{O}_2(\text{Cipro})(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$**

Se pesó 0,2 mmol de ciprofloxacina y se agregó en un beaker de 25 ml, que contenía 2 ml de H<sub>2</sub>O destilada. A esta se le agregó una solución que contenía 0,4 mmol de Cr<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub> disuelto en 2 ml del mismo solvente, esta se mantuvo en agitación constante durante 20 min. La solución preparada se ajustó a pH 8 con NaOH (2 mol/l) y en agitación constante durante 1 hora. Se dejó evaporar todo el solvente a temperatura ambiente, durante 24 horas, tiempo suficiente para la aparición del complejo de Cr(III), precipitado de color verde escarlata. El precipitado fue lavado con agua y metanol, con agitación constante de 15 min; luego, fue filtrado y secado al vacío. El porcentaje de

rendimiento obtenido para el complejo de Cr(III), fue de 38,95% y la reacción involucrada es:



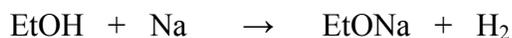
## CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

Se caracterizaron las posibles estructuras de los diferentes complejos polinucleares que contienen a la ciprofloxacina como ligando, empleando las siguientes técnicas:

### Análisis elemental

Se realizó un análisis elemental cualitativo de nitrógeno, azufre, cloro y la presencia de acetatos presentes en cada uno de los compuestos, todos los reactivos y materiales utilizados para estas determinaciones se encontraban disponibles en el laboratorio 306 del Departamento de Química de la Universidad de Oriente. La identificación N, S y Cl se basó en la prueba de Lassaigne, mientras que la identificación del grupo acetato consistió en una reacción con nitrato de lantano en KI. Además, se determinó los porcentajes de carbono, nitrógeno, hidrogeno y azufre, presente en los complejos sintetizados, utilizando un analizador elemental marca LECO, modelo CHNS 932, pertenecientes al Instituto Tecnológico Venezolano de Petróleo (INTEVEP, S.A.).

Para el análisis elemental cualitativo, se colocó en un tubo de ensayo limpio y seco trozos pequeños de sodio metálico (100-200 mg). Se llevó al mechero y se calentó moderadamente hasta que se fundió el sodio, formándose un glóbulo metálico. En ese momento y fuera de la llama, se agregó 50 mg de muestra de cada uno de los complejos. Se calentó el tubo con la muestra de manera uniforme hasta que alcance el rojo vivo durante 5 min. Se dejó enfriar y se le agregó 1 ml de etanol con el fin de disolver todo el sodio que no reaccionó, la reacción es la siguiente:

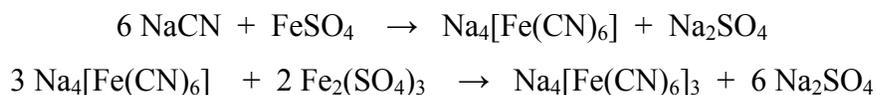


Al terminar el burbujeo, se agregó aproximadamente 15 ml de agua destilada a la solución y se volvió a calentar a fin de disolver las sales de sodio formadas, de acuerdo con la siguiente reacción:

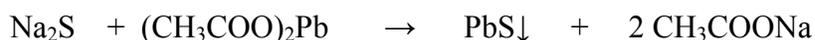


Mediante la solución filtrada por gravedad, se procedió a realizar las identificaciones de N, S, y Cl en cada uno de los compuestos sintetizados de la siguiente manera:

**Identificación de nitrógeno:** en un tubo de ensayo, se colocó 100 mg de sulfato de hierro(II) y se le agregó 1 ml de filtrado, se calentó con cuidado y con agitación continua hasta ebullición durante 1 min, inmediatamente se agregó gotas de ácido sulfúrico diluido (1:1) con el fin de disolver el hidróxido de hierro(II) y (III), que se hubiese formado por la oxidación del aire durante la ebullición. El pH deberá ser ácido, se dejó reposar durante 5 min. La aparición de un precipitado o coloración azul indicó la presencia de nitrógeno. La reacción es la siguiente:

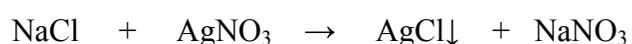


**Identificación de azufre:** en un tubo de ensayo se colocó 1 ml del filtrado, se aciduló con gotas de ácido acético diluido (1:1), se agregó gotas a la solución de acetato de plomo y se calentó. La aparición de un precipitado oscuro indicó la presencia de azufre en forma de sulfuro de plomo, como se muestra en la siguiente reacción:

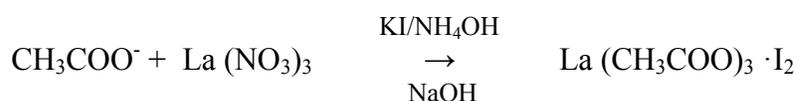


**Determinación de cloruro:** en un tubo de ensayo se colocó 1 ml del filtrado, se aciduló con ácido nítrico diluido (1:1) y se calentó hasta ebullición para eliminar los sulfuros en

forma de ácido sulfhídrico y a los cianuros como ácido cianhídrico. Se verificó la eliminación de sulfuros, colocando en la boca del tubo, un papel filtro humedecido con la solución de acetato de plomo. La eliminación ha sido completa si no se oscurece el papel de filtro. Se añadió gotas de la solución de nitrato de plata hasta la aparición de un precipitado blanco que por la acción de la luz o calor se torna violeta oscuro. Se disolvió con hidróxido de amonio y se precipitó con ácido nítrico. Se secó a temperatura de 120°C y se pesó la masa obtenida. La reacción es la siguiente:



**Identificación de acetato:** se pesaron 20 mg de muestra, se agregó en un beacker de 25 ml y se trató con 1 ml de HCl concentrado. En un tubo de ensayo pequeño, se agregó 2 gotas de la solución de la muestra, se le agregó 3 gotas de la solución de nitrato de lantano al 5%, una gota de iodo 0,01 mol/l en IK y tres gotas de hidróxido de amonio y se calentó durante un minuto. Se le agregó gota a gota de NaOH 5 mol/l, para ajustar la solución en un medio básico, la aparición de una coloración azul indicó la presencia de acetatos en la solución. la reacción es la siguiente:



### **Método crioscópico de Rast**

La masa molecular de cada uno de los compuestos se determinó mediante el método de descenso del punto de congelación del alcanfor. Se pesó 5 mg de muestra y 50 mg de alcanfor (relación aproximada de muestra/alcanfor 1:10), en un tubo de ensayo de 5mm. La mezcla se funde hasta que aparente ser homogénea, se enfría y luego de solidificada se determinó el punto de fusión de la mezcla, empleándose el método del tubo capilar, con un termómetro de 250°C. Mediante la siguiente ecuación se determinó la posible masa molecular de cada uno de los compuestos sintetizados:

$$\text{Masa Molar} = \frac{K_f \cdot m_1 \cdot 1000}{\Delta T \cdot m_2},$$

donde; K<sub>f</sub>: constante de descenso del p.f. (K<sub>f</sub> = 39,7 para el alcanfor), m<sub>1</sub>: masa en gramos de la muestra, m<sub>2</sub>: masa en gramos del alcanfor y ΔT: descenso del punto de fusión.

### **Determinaciones gravimétricas**

Se realizaron diferentes procedimientos químicos analíticos, todos los reactivos y materiales utilizados para estas determinaciones se encontraban disponibles en el laboratorio 306 del Departamento de Química de la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre.

**Análisis térmico:** consistió en someter a cada uno de los compuestos sintetizados a altas temperaturas y mediante la pérdida de masa se determinó el porcentaje de metal y agua total presentes en cada uno de ellos. Para ello, se pesó 25 mg de muestra en un crisol de porcelana, utilizando una balanza analítica, y se sometió a temperaturas entre los 1000 - 1200°C aproximadamente, en una mufla, durante una hora. A esta temperatura se obtuvieron los óxidos metálicos de cada uno de ellos, se pesó la cantidad de muestra obtenida y se repitió hasta mantener un valor constante. Luego, se pesó 10 mg de muestra de cada uno de los compuestos, en un crisol y se sometió a temperaturas de 120°C, para determinar el agua de cristalización, durante una hora, se anotó la masa obtenida. Seguidamente, el mismo se sometió a una temperatura de 250°C para determinar el agua de coordinación, se repitió hasta mantener un valor constante. Con la masas iniciales y la masas obtenidas, se determinó mediante cálculos estequiométricos el porcentaje de metal y agua total que presenta cada uno de los complejos polinucleares sintetizados.

**Precipitaciones de metales en soluciones homogéneas:** el contenido de metal en cada uno de los compuestos determinado por análisis térmico, se verificó mediante la precipitación de los mismos utilizando agentes precipitantes orgánicos como: la 8-hidroxiquinoleína y tiocetamida. Con la 8-hidroxiquinoleína se precipitó los iones metálicos de Co(II), Ni(II), Cr(III) y Fe(II) de la siguiente manera: se pesó

aproximadamente 5 mg de muestras, las cuales fueron tratadas con 1 ml de HCl concentrado, la solución se ajustó a un pH entre 6-7 con NaOH (10 mol/l) para las soluciones que contenían los iones metálicos de Co(II), Ni(II) y Cr(III) y en un medio ácido, a un pH entre 3-4 con NaOH (10 mol/l) para la solución que contenía los iones metálicos de Fe(II). A estas soluciones se le agregó gota a gota una solución metanólica de 8-hidroxiquinoleína (0,1 mol/l), hasta la aparición de los diferentes compuestos quelatos (precipitado naranja para el cobalto, verde-amarillo para el níquel, verde oscuro el de cromo y naranja para el hierro). Se lavó con agua y metanol, y se dejó secar a 120°C durante 1 hora. Se pesó cada uno de los precipitados obtenidos, y se calculó el porcentaje de Co(II), Ni(II), Cr(III) y Fe(II).

El porcentaje de Cu(II) y Mn(II) se determinó mediante la precipitación de estos con tiocetamida, para ello, se pesó 5 mg de muestras, se trataron con 1 ml de HCl concentrado, se ajustó el pH entre 3-4, con NaOH 10 mol/l, y se le agregó una solución de 0,1 mol/l de tiocetamida, se calentó durante 30 min, hasta la formación de un precipitado negro que indicó la presencia de sulfuros metálicos. Los precipitados fueron lavados con agua, y secado a 120°C, durante 1 hora. Los precipitados obtenidos fueron pesados y mediante cálculos estequiométricos se calculó los porcentajes de cada metal.

**Determinación de sulfato como sulfato de bario:** el contenido de sulfato presentes en los compuestos se determinaron, pesando entre 10-20 mg de muestra que fue tratada con 1 ml de HCl concentrado, se le agregó 3 ml de agua destilada, se ajustó a pH 7 con NaOH, la solución se calentó suavemente y se agregó gota a gota una solución de 0,1 mol/l BaCl<sub>2</sub>, se mantuvo en agitación y calentando suavemente por 30 min. El precipitado blanco indicó la presencia de sulfato, se dejó decantar la solución y se agregó la solución de BaCl<sub>2</sub>, para verificar si se precipitó todo el sulfato presente en la solución.

El precipitado fue lavado con agua caliente y ácido clorhídrico diluido. El precipitado

obtenido fue llevado a la estufa a 120°C, fue pesado y mediante cálculos estequiométricos se determinó la cantidad de sulfato obtenido y el porcentaje presente en las muestras. Esto permitió determinar cualitativa y cuantitativamente la presencia de sulfatos presentes en los complejos sintetizados.

### **Medidas de susceptibilidad magnética**

Las propiedades magnéticas de los complejos fueron determinadas en condiciones normales y a bajas temperatura, mediante el uso de una balanza de susceptibilidad magnética marca Johnson Matthey, perteneciente al laboratorio 306 del Departamento de Química de la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. La balanza fue calibrada utilizando muestras de MnSO<sub>4</sub>. Para las medidas a bajas temperaturas se utilizó mezcla de los siguientes solventes con nitrógeno líquido: agua (p.f: 0°C), N,N-dimetilacetamida (p.f: -20°C), acetonitrilo (p.f: -43,8°C), clorobenceno (p.f: -45,58°C), hexano (p.f: -95,3°C), tetrahidrofurano (p.f: -108°C), dietileter (p.f: -116,2°C), alcohol propílico (p.f: -126,2°C), pentano (p.f: -129,7°C) y nitrógeno líquido (p.f: -196°C).

### **Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

Los espectros infrarrojos fueron realizados en pastillas de KBr, con un espectrofotómetro Perkin Elmer con transformada de Fourier perteneciente al Instituto de Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA) de la Universidad de Oriente. Esta técnica nos permitió identificar los grupos funcionales que indican la presencia del antibiótico y el posible sitio de unión del metal a la ciprofloxacina.

### **Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Visible)**

Los espectros electrónicos fueron realizados en DMSO, empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo lambda 11, perteneciente al Departamento de Biología de la Universidad de Oriente. Esta es una técnica que mide por absorción de la radiación, a que frecuencias se producen las transiciones electrónicas entre niveles de energía de la molécula.



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### ANÁLISIS ELEMENTAL

Los complejos sintetizados obtenidos son coloreados y mostraron ser insolubles en la mayoría de los solventes orgánicos comunes, los complejos de cobalto y hierro son solubles en DMSO y acetonitrilo, mientras que los demás son parcialmente solubles en DMSO. Los resultados del análisis elemental cualitativo realizado para la identificación de N, S y Cl, así como, la identificación de acetatos (Ac), se puede observar en la tabla 2.

Tabla 2. Identificación de N, S, Cl y Ac presentes en los complejos polinucleares sintetizados.

Compuestos	N	S	Cl	Ac
$[\text{Fe}_6\text{O}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$	+	+	-	-
$[\text{Co}_5\text{O}(\text{Cipro})(\text{OH})_6(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_{14}]$	+	-	-	+
$[\text{Cu}_5(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$	+	+	-	-
$[\text{Mn}_4(\text{Cipro})(\text{Cl})_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$	+	-	+	-
$[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$	+	+	-	-
$[\text{Cr}_3\text{O}_2(\text{Cipro})(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$	+	+	-	-

(+) Presencia y (-) No se detectó.

En la tabla 2, se pueden observar, la presencia de nitrógeno en cada uno de los complejos, lo que pudiera indicar la presencia del antibiótico, ya que es la única especie que posee este elemento en su fórmula estructural. La prueba de azufre dio positiva para los complejos de Fe(II), Cu(II), Ni(II) y Cr(III), que sugiere la presencia de aniones sulfatos provenientes de las sales metálicas utilizadas en las síntesis, que deben estar formando puente entre los centros metálicos.

La prueba para cloruros, solo dio positiva para el complejo de Mn(II), indicando su

presencia en el complejo. Se formó un precipitado blanco en gran cantidad. Se pudo determinar gravimétricamente la cantidad de cloruro obtenido arrojando un porcentaje del 13,45% que tiene una buena correspondencia con el porcentaje teórico calculado de la fórmula estructural propuesta del complejo que es 13,33%. Asimismo, la prueba para detectar la presencia de acetatos, fue positiva solo en el complejo de Co(II), como era de esperarse, ya que para la síntesis de este complejo se utilizó la sal metálica  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , de allí la procedencia de este anión en el compuesto. Posiblemente, este anión esta formando puente entre los centros metálicos.

Los porcentajes de carbono, hidrogeno, nitrógeno y azufre, arrojados por el analizador elemental, se pueden observar en la tabla 3.

Tabla 3. Análisis elemental de los complejos polinucleares sintetizados.

Compuestos	% C	% H	% N	% S
$[\text{Fe}_6\text{O}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{FN}_3\text{O}_{17}\text{SFe}_6$	22,3 (21,9)	3,3 (3,0)	4,8 (4,5)	3,1 (3,4)
$[\text{Co}_5\text{O}(\text{Cipro})(\text{OH})_6(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_{14}]$ $\text{C}_{19}\text{H}_{54}\text{FN}_3\text{O}_{26}\text{Co}_5$	21,4 (21,7)	5,5 (5,2)	3,6 (4,0)	
$[\text{Cu}_5(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{FN}_3\text{O}_{19}\text{SCu}_5$	19,9 (20,3)	1,8 (2,2)	3,9 (4,2)	9,3 (9,6)
$[\text{Mn}_4(\text{Cipro})(\text{Cl})_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{FN}_3\text{O}_{11}\text{Cl}_3\text{Mn}_4$	25,4 (25,6)	3,5 (3,7)	5,7 (5,3)	
$[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{FN}_3\text{O}_{11}\text{SNi}_3$	30,1 (30,4)	3,1 (3,3)	6,5 (6,3)	5,1 (4,8)
$[\text{Cr}_3\text{O}_2(\text{Cipro})(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{FN}_3\text{O}_{12}\text{SCr}_3$	30,8 (30,6)	3,4 (3,2)	6,6 (6,3)	4,4 (4,8)

El valor teórico es reportado entre paréntesis.

Los complejos sintetizados muestran una buena correspondencia entre los valores calculados (entre paréntesis) y los experimentales para cada uno de los complejos

sintetizados, asegurando la confiabilidad de los mismos. Además, los porcentajes de carbono y nitrógeno obtenidos, sugieren la presencia del antibiótico, ya que es la única especie que posee estos elementos en su fórmula estructural.

### MÉTODO CRIOSCÓPICO DE RAST

En la tabla 4, se pueden observar las masas molares de cada uno de los complejos sintetizados, medidos por el método de Rast y calculados mediante la fórmula condensada propuesta (4).

Tabla 4. Masa molar (M) medida y calculada de los complejos polinucleares sintetizados.

Compuestos	M (g/mol) (medido)	M (g/mol) (Calculada)
[Fe <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	922	934
[Co <sub>5</sub> O(Cipro)(OH) <sub>6</sub> (Ac)(H <sub>2</sub> O) <sub>14</sub> ]	1033	1056
[Cu <sub>5</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]	1005	1009
[Mn <sub>4</sub> (Cipro)(Cl) <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	806	798
[Ni <sub>3</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	676	674
[Cr <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (Cipro)(OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	648	668

Se puede observar en la tabla 4, que las masas moleculares medidas mediante este método, tienen en general, buena correspondencia con las masas moleculares calculadas utilizando la fórmula estructural propuesta. Esto indicó la confiabilidad y aplicabilidad del método para este tipo de compuestos.

### DETERMINACIONES GRAVIMÉTRICAS

Los análisis gravimétricos se basan en la medida de la masa de una sustancia de composición conocida y químicamente relacionada con el analíto o especie química que se determina.

### El análisis térmico

Es una técnica que se basa en la calcinación de una sustancia a temperatura elevada, para provocar la descomposición térmica o un cambio de estado en su constitución física o química. A temperaturas de 120°C se determinó la pérdida de agua de cristalización y a 250°C la pérdida de masa corresponde al agua de coordinación.

Los cambios de masa permiten calcular el porcentaje de agua total presente en cada una de las muestras (Tabla 5). A muy altas temperaturas aproximadamente 1000°C o más, se obtuvieron los óxidos metálicos de cada uno de los compuestos sintetizados (24,27), que permitió, calcular los porcentajes de metal presentes en las muestras (Tabla 6).

Tabla 5. Porcentaje de agua total presentes en cada uno de los complejos sintetizados.

Compuestos	Muestra (mg)	m (mg)	% H <sub>2</sub> O (medido)	% H <sub>2</sub> O (calculado)
[Fe <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	18,6	13,1	8,06	7,71
[Co <sub>5</sub> O(Cipro)(OH) <sub>6</sub> (Ac)(H <sub>2</sub> O) <sub>14</sub> ]	11,5	7,7	24,35	24,42
[Cu <sub>5</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]	10,1	9,4	1,68	1,78
[Mn <sub>4</sub> (Cipro)(Cl) <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	11,7	10,6	8,50	8,90
[Ni <sub>3</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	11,4	8,2	2,63	2,66
[Cr <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (Cipro)(OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	10,7	6,4	2,80	2,69

m: masa obtenida (pérdida de agua de cristalización y coordinación).

En la tabla 5, se puede observar, que los porcentajes de agua total obtenidos mediante el análisis térmico son parecidos a los porcentajes calculados mediante la fórmula estructural propuesta de los complejos sintetizados, con una diferencia aproximada de 0,01% para todos los complejos, con excepción del compuesto de manganeso y hierro que tiene una diferencia de aproximadamente 0,4%, tal vez debido a impurezas presentes en el complejo, que tal vez no fueron completamente eliminadas en el proceso

de lavado y purificación del complejo. Sin embargo, esto indica la confiabilidad de los porcentajes obtenidos y la estructura propuesta.

Tabla 6. Porcentaje de metal de los complejos polinucleares sintetizados.

<b>Compuestos</b>	$m_i$ (mg)	$m_f$ (mg)	% metal (medido)	% metal (calculado)
$[\text{Fe}_6\text{O}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$	25,8	11,9	35,85	35,97
$[\text{Co}_5\text{O}(\text{Cipro})(\text{OH})_6(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_{14}]$	25,6	9,1	27,96	27,90
$[\text{Cu}_5(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$	25,4	10,5	31,77	31,71
$[\text{Mn}_4(\text{Cipro})(\text{Cl})_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$	26,0	9,3	27,70	27,54
$[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$	26,1	8,9	26,76	26,26
$[\text{Cr}_3\text{O}_2(\text{Cipro})(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$	25,3	8,9	24,07	23,35

$m_i$ : masa inicial de la muestra,  $m_f$ : masa del óxido del metal a 1000°C.

En la tabla 6, se puede observar, que los porcentajes de metal en los compuestos sintetizados tienen una buena correspondencia con los calculados, mediante, la fórmula estructural del complejo. La diferencia mayor en el porcentaje, la obtuvo el compuesto de cromo con aproximadamente el 1%, que posiblemente, la diferencia en estos valores se deba a impurezas presentes en el compuesto.

### **Precipitaciones de metales en soluciones homogéneas**

Los porcentajes de los metales también se determinaron mediante reacciones de precipitación (Tabla 7), a partir de una solución homogénea con cantidad de muestra conocida y el uso de precipitantes orgánicos muy selectivos, que puede llevar a las formaciones de compuestos quelatos insolubles en agua, de modo que los iones metálicos se pueden precipitar cuantitativamente.

**Determinación de Co(II), Ni(II), Cr(III) y Fe(II) con 8- hidroxiquinoleína:** el grupo más importante de compuestos de coordinación desde el punto de vista de la extracción

con disolventes son los denominados quelatos. Un ejemplo, es la reacción de la 8-hidroxiquinoleína, forma compuestos insolubles con algunos iones metálicos divalentes o trivalentes (Figura 15,16). El metal es coordinado por el grupo hidroxilo y al mismo tiempo, el nitrógeno dona al metal el par de electrones que antes estaba sin compartir de tal modo que se forma un anillo de cinco miembros. Muchos son insolubles en agua de modo que los iones metálicos se pueden precipitar cuantitativamente (25,26).

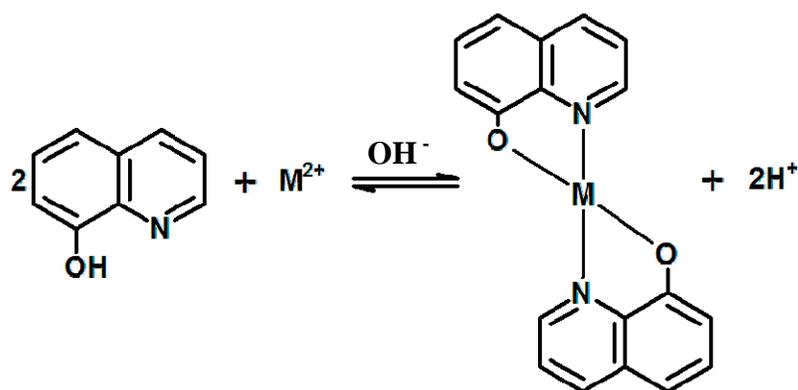


Figura 15. Reacción de la 8-hidroxiquinoleína para los metales de Ni(II), Co(II) y Fe(II).

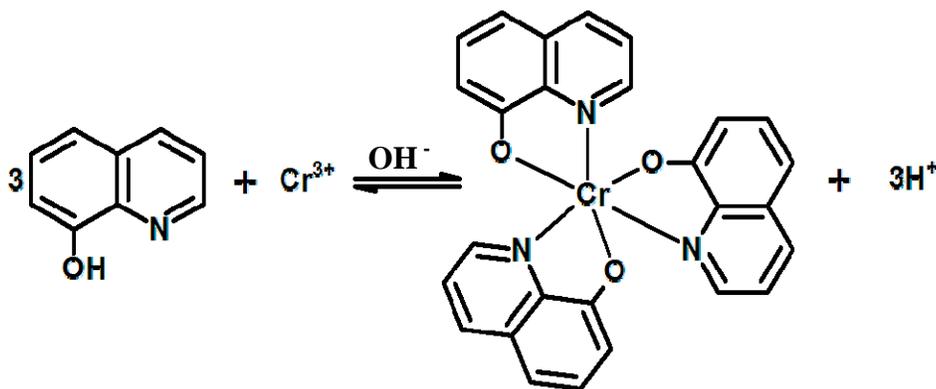


Figura 16. Reacción de la 8-hidroxiquinoleína con el ión metálico de Cr(III) (25).

**Determinación de Cu(II) y Mn(II) con tioacetamida:** la precipitación de sulfuros metálicos de una solución se puede realizar en forma directa o mediante hidrólisis de la tioacetamida en fase homogénea. En este caso se realizó la precipitación a partir de la hidrólisis de la tioacetamida, para los metales de Cu(II) y Mn(II) (25). La reacción se

aprecia a continuación:

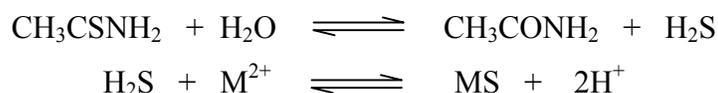


Tabla 7. Porcentajes de metal obtenido mediante las reacciones de precipitación.

Compuestos	Muestra (mg)	Producto (mg)	% Metal (medido)	% M (calculado)
[Fe <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	5,3	11,8	35,67	35,97
[Co <sub>5</sub> O(Cipro)(OH) <sub>6</sub> (Ac)(H <sub>2</sub> O) <sub>14</sub> ]	5,8	9,5	27,68	27,90
[Cu <sub>5</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]	5,5	2,6	31,52	31,71
[Mn <sub>4</sub> (Cipro)(Cl) <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	5,2	2,3	27,95	27,54
[Ni <sub>3</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	5,4	8,6	26,65	26,26
[Cr <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (Cipro)(OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	5,5	12,3	24,02	23,35

En la tabla 7, se puede observar que los porcentajes obtenidos del metal son muy parecidos a los calculados mediante la fórmula estructural propuesta y al porcentaje obtenido por análisis térmico, lo que pudiera indicar la confiabilidad de la fórmula estructural propuesta. Así mismo, confirma que los mismos presentan más de un centro metálico.

**Determinación de sulfatos:** los porcentajes de iones sulfatos presentes en los compuestos sintetizados, mediante la precipitación de sulfato de bario con cloruro de bario, se pueden observar en la tabla 8. La solubilidad del sulfato de bario es pequeña, lo que es despreciable la pérdida de la misma, en el proceso de purificación. La reacción se realizó en una solución de ácido clorhídrico con el propósito de obtener partículas grandes y un precipitado puro. La reacción involucrada en la precipitación es la siguiente:

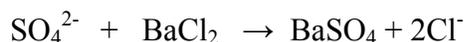


Tabla 8. Porcentajes del ión sulfato presentes en los compuestos sintetizados.

Compuestos	Muestra (mg)	BaSO <sub>4</sub> (mg)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg)	% SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (medido)	% SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (calculado)
[Fe <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	20,8	5,3	2,18	10,48	10,28
[Cu <sub>5</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]	11,9	8,3	3,42	28,74	28,54
[Ni <sub>3</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	21,9	7,7	3,17	14,47	14,24
[Cr <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (Cipro)(OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	11,2	3,9	1,60	14,32	14,37

Se puede observar en la tabla 8, los porcentajes de sulfato obtenidos mediante la precipitación con cloruro de bario, los cuales tienen una buena correspondencia con los valores calculados de la fórmula estructural propuesta. El compuesto de cobre presenta mayor porcentaje de sulfato lo que sugiere la presencia de más de un anión del mismo.

### MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

El valor de la susceptibilidad magnética puede ser positivo, si la magnetización de la muestra refuerza el campo (paramagnética), o negativo si se opone al campo (diamagnética). Los momentos magnéticos de los cationes presentes en los complejos polinucleares sintetizados no se miden directamente, sino que se calculan a partir de medidas de la susceptibilidad magnética. Estas medidas se realizaron mediante el método de Gouy, que comercialmente se encuentra disponible como balanza de susceptibilidad magnética Johnson Matthey (11). A partir de la siguiente ecuación, se calculó la susceptibilidad específica por gramo ( $X_g$ ):

$$X_g = \frac{C_{bal} \cdot l \cdot (R - R_0)}{m \cdot 10^6}$$

donde,  $C_{bal}$ : constante de calibración de la balanza ( $C_{bal} = 1,1261$ ), que se realizó con una muestra patrón de sulfato de manganeso;  $l$ : longitud de la muestra en el tubo;  $R$  y  $R_0$ : susceptibilidad magnética del tubo con muestra y del tubo vacío respectivamente y  $m$ : masa de la muestra del complejo (gramos).

La susceptibilidad molar  $X_M$  se calculó multiplicando los valores obtenidos de  $X_g$  por la masa molar de los complejos polinucleares obtenidos. Este último valor es corregido ( $X_{Mcorr}$ ) al restarle la contribución diamagnética de los iones y átomos que forman el complejo. La susceptibilidad diamagnética se puede estimar mediante las constantes de pascal o la  $X_{DIA}$  de alguna sustancia diamagnética similar.

$$X_{FARADcorr} = X_{TOTAL} - X_{DIA}$$

Este efecto diamagnético se produce debido a los electrones que se encuentran en capas cerradas; en dichas capas los momentos espín-electrón y los momentos orbitales de los electrones individuales se equilibran entre sí, sin embargo, en presencia de un campo magnético los planos de los orbitales se encuentran ligeramente inclinados, lo que origina un pequeño momento orbital neto que se opone al campo aplicado. En la tabla 9, se muestran los valores medidos de susceptibilidad magnética (R) de cada uno de los compuestos sintetizados, así como los valores calculados de la susceptibilidad específica por gramo ( $X_g$ ) y la susceptibilidad molar ( $X_M$ ). Para todos los complejos  $R_0 = -50$ .

Tabla 9. Medidas de la susceptibilidad magnética y molar de los complejos polinucleares sintetizados.

Compuestos	m (mg)	R	l (cm)	$X_g$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$X_{M(corr)}$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
[Fe <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	117,0	2000	2,50	4,93.10 <sup>-5</sup>	0,0526
[Co <sub>5</sub> O(Cipro)(OH) <sub>6</sub> (Ac)(H <sub>2</sub> O) <sub>14</sub> ]	66,6	1710	1,40	4,17.10 <sup>-5</sup>	0,0393
[Cu <sub>5</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]	145,0	1410	1,70	1,93.10 <sup>-5</sup>	0,0199
[Mn <sub>4</sub> (Cipro)(Cl) <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	139,2	4930	1,60	3,40.10 <sup>-5</sup>	0,0275
[Ni <sub>3</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	105,8	1470	2,70	6,45.10 <sup>-5</sup>	0,0438
[Cr <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (Cipro)(OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	85,5	3200	1,60	6,83.10 <sup>-5</sup>	0,0459

R: susceptibilidad magnética del tubo con muestra, L: longitud de la muestra en el tubo,  $\chi_g$ : susceptibilidad específica por gramos ( $\chi$  es un factor adimensional),  $\chi_m$ : susceptibilidad molar

## MOMENTOS MAGNÉTICOS

Mediante la susceptibilidad molar corregida y a partir de la ley de Curie, se puede calcular el momento magnético efectivo  $\mu_{\text{eff}}$ , mediante la fórmula:

$$\mu_{\text{eff}} = 2,82\sqrt{X_M \cdot T}$$

Se deduce que, a falta de acoplamiento de spin-orbital, se puede calcular el momento magnético efectivo de acuerdo al número de electrones desapareados mediante la siguiente ecuación:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)}, \text{ donde } n \text{ es el número de electrones desapareados.}$$

De acuerdo al momento magnético efectivo ( $\mu_{\text{eff}}$ ), se puede sugerir según sea el caso, el estado de oxidación del metal y el número de electrones desapareados que presenta el mismo. Además, permite sugerir una posible geometría de acuerdo al valor de  $\mu_{\text{eff}}$  experimental al compararlo con los valores observados reportados para las diferentes estructuras (23). En la tabla 10, se muestran los momentos magnéticos experimentales a temperatura ambiente y teóricos para cada uno de los complejos sintetizados.

Tabla 10. Momentos magnéticos (MB) de los complejos polinucleares sintetizados.

Compuestos	$\mu_{\text{eff}}$ (experim.)	$\mu_{\text{eff}}$ (teórico)	$\mu_{\text{eff}}/\text{ión}$ (experim.l)	$\mu_{\text{eff}}/\text{ión}$ (teórico)
[Fe <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	9,69	12,00	3,95	4,90
[Co <sub>5</sub> O(Cipro)(OH) <sub>6</sub> (Ac)(H <sub>2</sub> O) <sub>14</sub> ]	11,20	8,66	5,01	3,87
[Cu <sub>5</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]	6,87	3,87	3,08	1,73
[Mn <sub>4</sub> (Cipro)(Cl) <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	8,10	11,83	4,05	5,92
[Ni <sub>3</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	10,22	4,90	5,90	2,82
[Cr <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (Cipro)(OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	10,46	12,00	6,04	3,87

Nota: Los momentos magnéticos tabulados están expresados en magnetones de Bohr: 1 MB = 9,27 x 10<sup>-24</sup> J T<sup>-1</sup>.

Se puede observar en la tabla 10, que los valores del momento magnético efectivo determinados experimentalmente para los complejos sintetizados de Co(II), Cu(II), Ni(II) y Cr(III), son mayores a temperatura ambiente, a los valores teóricos correspondientes al número de electrones desapareados característico de cada metal ( $\mu_{\text{teórico}} < \mu_{\text{experimental}}$ ), lo que sugiere que hay una interacción ferromagnética entre los diferentes centros metálicos presentes en cada compuesto. Mientras, que para los complejos de Fe(II) y Mn(II) los valores obtenidos son inferiores al valor teórico ( $\mu_{\text{teórico}} > \mu_{\text{experimental}}$ ), indicando una posible interacción antiferromagnética entre los diferentes centros metálicos a través de los ligandos. Esta interacciones ferromagneticas, se produce debido a los espines de los distintos centros metálicos que se acoplan en orientaciones paralelas reforzándose entre si y dando estados fundamentales de alto espín, que son muy frecuentes en los complejos polinucleares con metales de la primera serie de transición.

Los complejos de Co(II), Cu(II) Ni(II) y Cr(III) presenta una configuración  $d^7$ ,  $d^9$ ,  $d^8$  y  $d^3$  respectivamente, son paramagnético y de alto spin, cuyo valor del momento magnético experimental son 11,20 MB , 6,87 MB, 10,22 MB y 10,46 MB, un valor mayor al esperado para 3, 1, 2 y 3 electrones desapareados, lo que se atribuye a la contribución del orbital.

Mientras que, los complejos de Fe(II) y Mn(II) presentan configuración  $d^6$  y  $d^5$  respectivamente, paramagnéticos y de alto spin, sin embargo, posee un valor por debajo del que corresponde para 4 y 5 electrones desapareados, esto se debe a que los espines se alinean en forma antiparalela y la sustancia tiene un momento magnético bajo, pudiendo decir que posee una interacción antiferromagnética. El acoplamiento de los espines responsable del antiferromagnetismo ocurre por lo general a través de ligantes del tipo S u O, a través de un mecanismo que se conoce como superintercambio.

También, se puede observar en la tabla 10, que el valor del momento magnético efectivo para cada ión metálico a temperatura ambiente, para el complejo polinuclear de cobalto

tiene un valor de 5,01 MB, la cual entra en el rango característico de complejos mononucleares para este metal (4,70-5,20 MB), lo que sugiere, que posiblemente los centros metálicos se encuentre en un entorno octaédrico.

En la Figura 17, se han reportado las propiedades magnéticas del complejo de  $[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)\cdot(\text{H}_2\text{O})]$ , mediante la representación de  $X_M$  vs T, se puede observar, que conforme baja la temperatura el valor de  $X_M T$  aumenta a un valor máximo de  $11,84 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  a una temperatura de 77 K. La susceptibilidad magnética en el rango de 77-300 K obedece la ley de Curie-Weiss. Este descenso continuo puede ser atribuido al efecto combinado del acoplamiento espín-órbita de los iones de Ni(II), lo que demuestra las propiedades paramagnéticas del mismo, cuando es sometido a bajas temperaturas. Cuando una sustancia paramagnética se coloca en un campo magnético, los momentos de las moléculas o iones paramagnéticos tienden a alinearse con el campo; sin embargo, la agitación térmica hace orientar al azar los momentos individuales, lo cual ocasiona una disminución de la susceptibilidad magnética con el aumento de la temperatura.

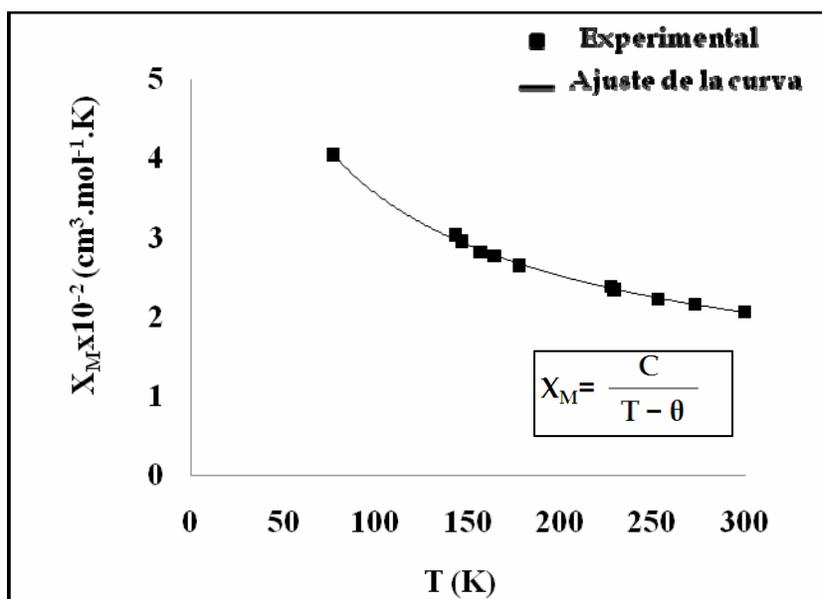


Figura 17. Dependencia de  $X_M T$  frente a T, para el complejo de níquel(II).

La representación  $1/X_M$  en función de  $T$  (Figura 18), indicó que el inverso de la susceptibilidad molar disminuye linealmente con la temperatura, con la pendiente se pudo determinar la constante de Curie ( $C = 1/m$ ), la cual obtuvo un valor de  $9,80 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}$ .

A partir de la ecuación de la recta y el valor de la constante de Curie, se pudo realizar un ajuste de la curva (Figura 19), y por ende, estimar el valor de la constante de Weiss ( $\theta$ ), según la siguiente ecuación:

$$X_M = \frac{9,80}{T + 175,35}$$

Donde  $\theta \approx -175 \text{ K}$ , este valor negativo en la constante de Weiss, indicó una posible interacción antiferromagnética entre los centros metálicos a bajas temperatura, en un rango de  $77\text{-}300 \text{ K}$ .

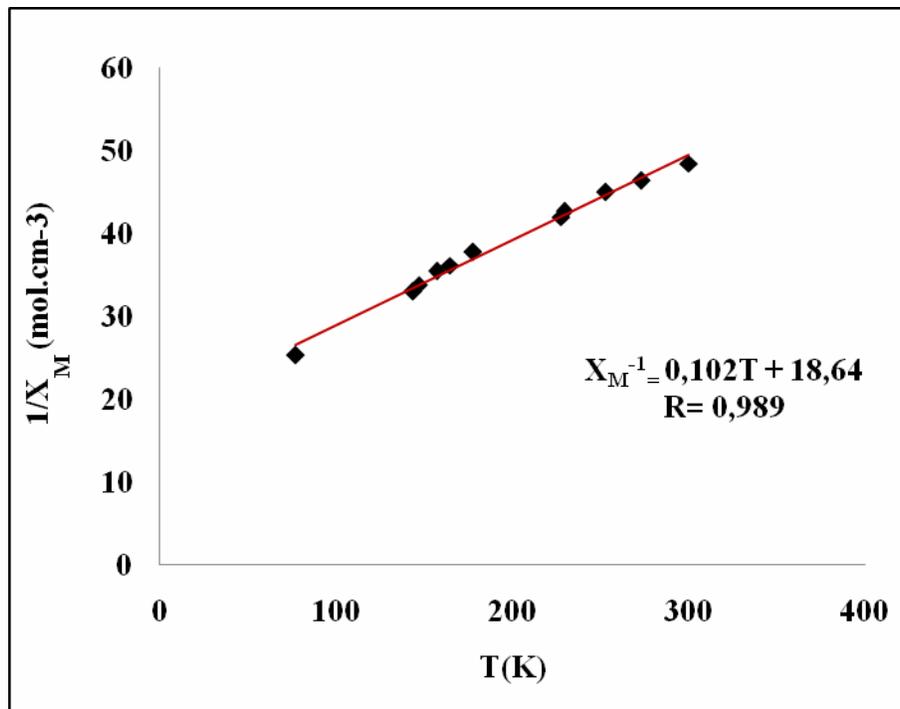


Figura 18. Dependencia de  $1/X_M$  frente a  $T$ , para el complejo de níquel(II).

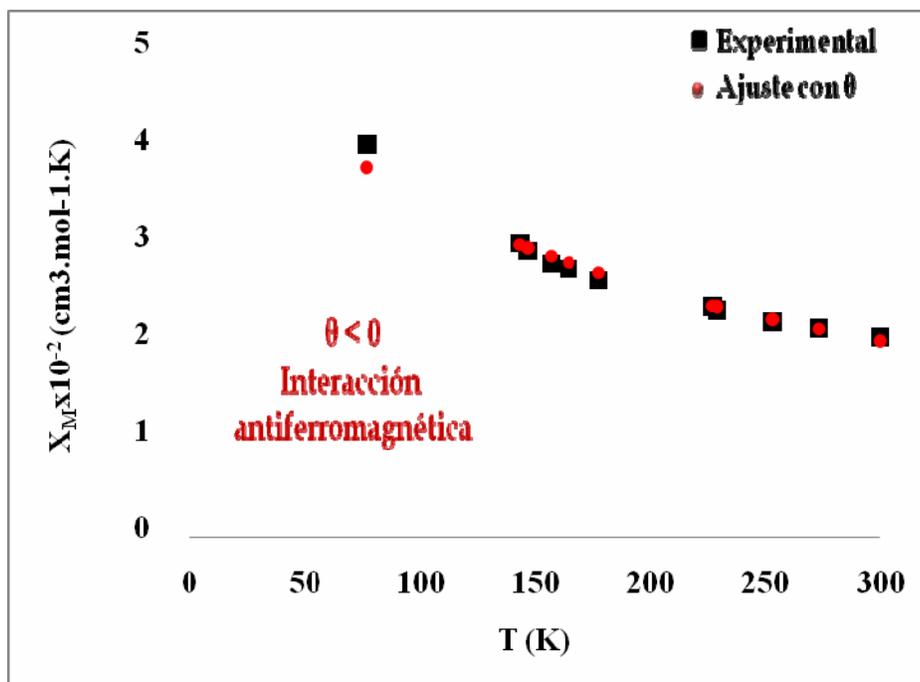


Figura 19. Dependencia de  $X_M$  frente a la Temperatura, para el complejo de níquel(II).

## ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Esta técnica es usada ampliamente en química inorgánica y orgánica para detectar grupos funcionales y, combinada con otras técnicas, permite la identificación de determinados compuestos químicos.

En la tabla 11, se resumen las principales bandas IR principales de los modos vibracionales de estiramiento de la ciprofloxacina y de los complejos polinucleares sintetizados. Las bandas mostradas son las asociadas a los grupos que participan en la coordinación del catión en los complejos.

En ella se puede observar, que la mayoría de los complejos polinucleares presentan las mismas bandas de la ciprofloxacina, indicando que se encuentra como ligando en los complejos polinucleares sintetizados. La banda de absorción correspondiente al *stretching* del enlace O-H de las moléculas de agua presentes en el compuesto, se

extiende entre los 3100 y 3550  $\text{cm}^{-1}$  solapan parcialmente las banda correspondientes al grupo amino del ligando.

Tabla 11. Principales bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ ) de IR de la ciprofloxacina y los complejos sintetizados.

Compuestos	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{asim}$ (COO)	$\nu_{sim}$ (COO)	$\Delta\nu$ (COO)
Ciprofloxacina	3526	1710	1622	1491	131
$[\text{Fe}_6\text{O}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$	3446	1629	1576	1476	100
$[\text{Co}_5\text{O}(\text{Cipro})(\text{OH})_6(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_{14}]$	3482	---	1575	1446	129
$[\text{Cu}_5(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$	3505	1627	1587	1486	101
$[\text{Mn}_4(\text{Cipro})(\text{Cl})_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$	3524	1625	1574	1479	95
$[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$	3525	1628	1580	1489	91
$[\text{Cr}_3\text{O}_2(\text{Cipro})(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$	3513	1625	---	1482	---

$\Delta\nu$ = la diferencia entre la frecuencia asimétrica y simétrica del grupo carboxilato.

En el espectro infrarrojo de la ciprofloxacina (Figura 20), se pueden observar la banda de absorción a 3526  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la a la vibración *stretching* O-H del grupo COOH. Una banda de absorción alrededor de 3375  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al *stretching* N-H, una banda a 1710  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al *stretching* C = O del grupo carbonilo. También se pueden observar las bandas correspondientes al *stretching* asimétrico y simétrico del grupo carboxilato aproximadamente a 1622 y 1491  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. En todos los complejos polinucleares se pueden observar la banda correspondiente al *stretching* C=O del grupo carbonilo con un ligero desplazamiento con respecto a la banda del antibiótico, esto se debe a que las frecuencias vibracionales de la molécula varían cuando coordina al metal, apareciendo las bandas con una pequeña diferencia entre las longitudes de onda del complejo con respecto a la del ligando libre. Los espectros correspondientes a cada compuesto sintetizados se muestran desde la Figura

21 hasta la Figura 28.

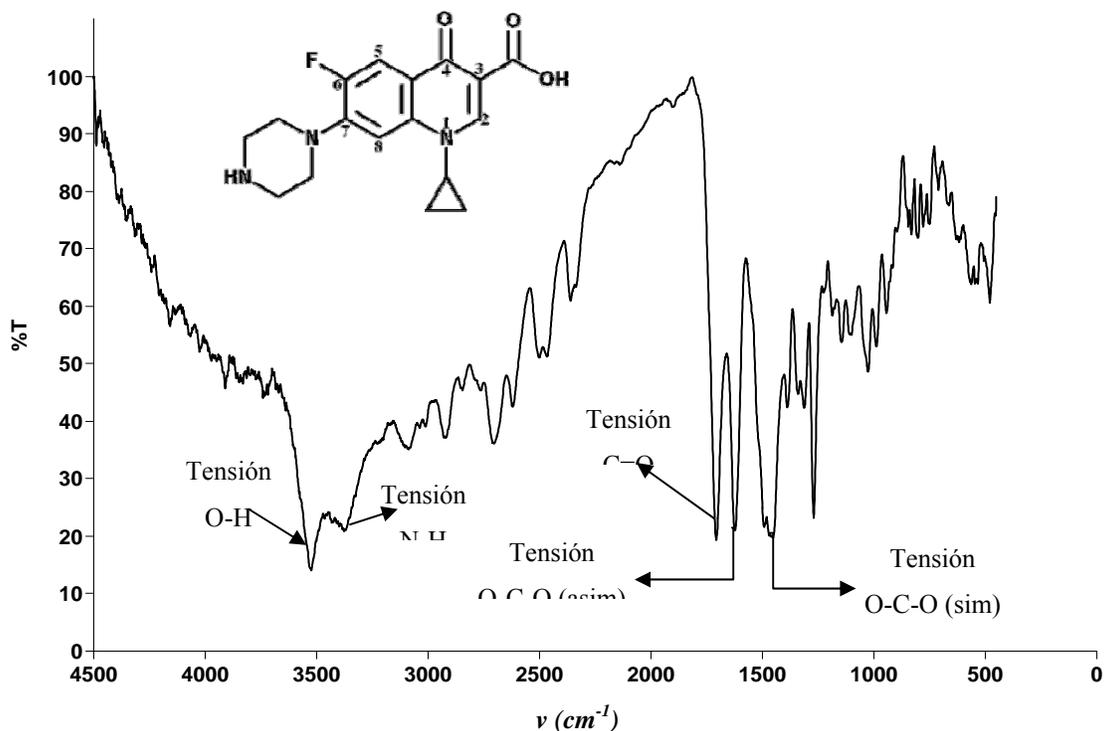


Figura 20. Espectro IR de la ciprofloxacina.

El complejo de Fe(II), presenta la banda de absorción antisimétrica,  $\nu_{\text{asim}}(\text{C=O})_{\text{coo}}$  aparece en  $1576 \text{ cm}^{-1}$  y, la banda de absorción simétrica,  $\nu_{\text{sim}}(\text{C=O})_{\text{coo}}$  aparece en  $1476 \text{ cm}^{-1}$ . En el espectro IR del complejo de hierro (Figura 21), se observa un desplazamiento de estas bandas asimétrica y simétrica del grupo carboxilato con respecto al antibiótico, lo que podría indicar la coordinación del ión metálico al ligante. Calculando la  $\Delta\nu$  ( $\Delta\nu = \nu_{\text{asim}} - \nu_{\text{sim}}$ ), se obtuvo un valor de  $100 \text{ cm}^{-1}$ , lo que sugiere un modo de coordinación bidentado. Si el valor de  $\Delta\nu$  es mayor de  $240 \text{ cm}^{-1}$  el grupo carboxilato se comporta como un ligante monodentado, de lo contrario será bidentado. Así mismo se puede observar una banda muy débil de absorción entre  $600\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ , que es característico para óxidos metálicos de hierro presente en complejos trinucleares.

En los complejo de Co(II) y Mn(II), presenta las bandas de absorción asimétricas,  $\nu_{\text{asim}}(\text{C=O})_{\text{coo}}$  aparecen en  $1575$  y  $1574 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que las bandas de absorción

simétricas,  $\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{O})_{\text{coo}}$  aparecen en 1446 y 1479  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Se pueden observar en los espectro IR de dichos complejos (Figuras 22 y 25), el desplazamiento de las bandas asimétrica y simétricas del grupo carboxilato con respecto al del ligando, que sugiere la coordinación del ión metálico en ese grupo, con una diferencia de  $\Delta\nu$  igual a 129  $\text{cm}^{-1}$  para el cobalto y 95  $\text{cm}^{-1}$  para el manganeso lo que sugiere que el grupo carboxilato se encuentra coordinando de forma bidentada.

En los complejos de Cu(II), Ni(II) y Cr(III) (Figuras 23, 26 y 28), la banda del carbonilo (C=O), se encuentra desplazada a frecuencias menores con respecto a la banda del carbonilo del ligando libre, lo que posiblemente, esté solapando la banda de absorción correspondientes al grupo carboxilato,  $\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{O})_{\text{coo}}$ , una ampliación en la región entre 1700 – 1400  $\text{cm}^{-1}$  para los complejos de Cu(II) y Ni(II) (Figuras 24 y 27), se puede observar la banda del carbonilo con un pequeño hombro, que pudiera pertenecer a la del grupo carboxilato asimétrico, calculando la  $\Delta\nu$  ( $\Delta\nu = \nu_{\text{asim}} - \nu_{\text{sim}}$ ), se obtuvo un valor menor de 200  $\text{cm}^{-1}$  para ambos, que sugiere que el grupo COO esta coordinando de forma bidentada los diferentes centros metálicos. Mientras, que en complejo de Cr(III), la banda ancha del grupo carbonilo solapa completamente la banda del grupo carboxilato asimétrico, lo que es imposible calcular  $\Delta\nu$  correspondiente a este grupo. También, se pueden observar en los espectros IR de los complejos de Cu(II), Ni(II) y Cr(III) (Figuras 21, 23 y 24), los desplazamientos de las bandas de absorción simétricas,  $\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{O})_{\text{coo}}$  que aparecen a 1486, 1489 y 1482  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

En los espectros IR de los complejos polinucleares de Fe(II), Cu(II), Ni(II) y Cr(III), presenta dos bandas de absorción, una banda intensa entre 1050-1116  $\text{cm}^{-1}$ , con un hombro entre 970-980  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones *bending* simétricas y antisimétrica del grupo O=S=O y/o flexiones dentro del plano. Una segunda banda entre 600-620  $\text{cm}^{-1}$ , que pudieran ser flexiones fuera del plano, que confirma la presencia del anión sulfato en estos compuestos, y la confiabilidad de los análisis gravimétricos realizados. Esto sugiere que el anión sulfato, posiblemente, actúe como puente entre la unión de los centros metálicos existentes.

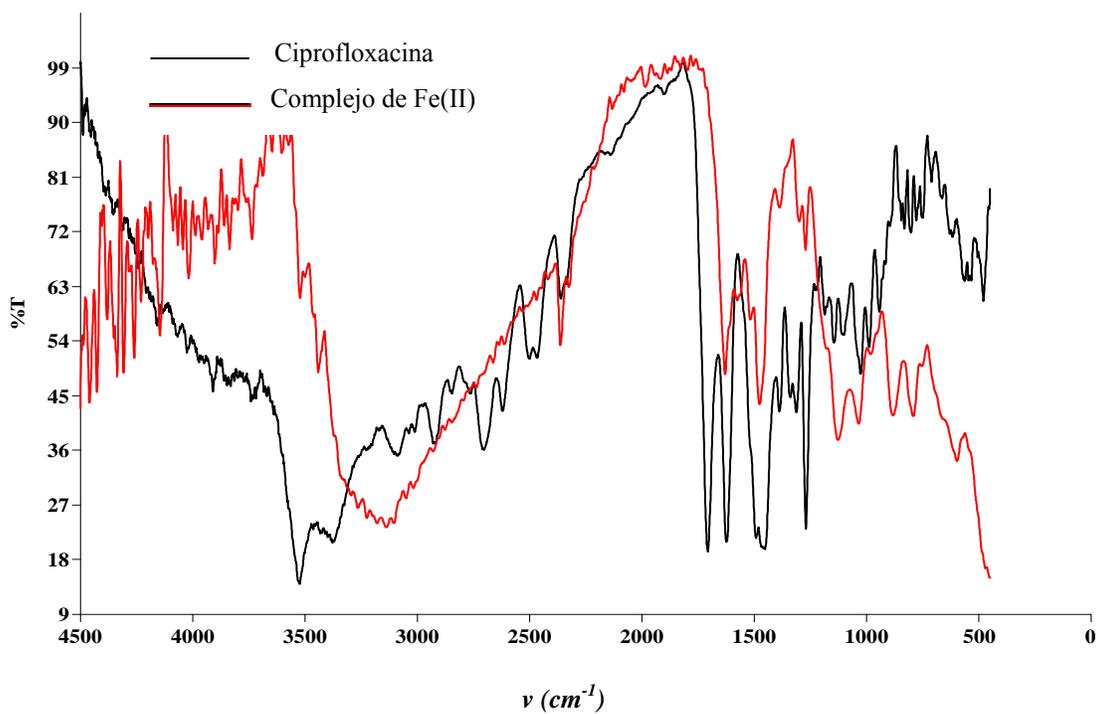


Figura 21. Espectro IR del complejo de  $[\text{Fe}_6\text{O}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

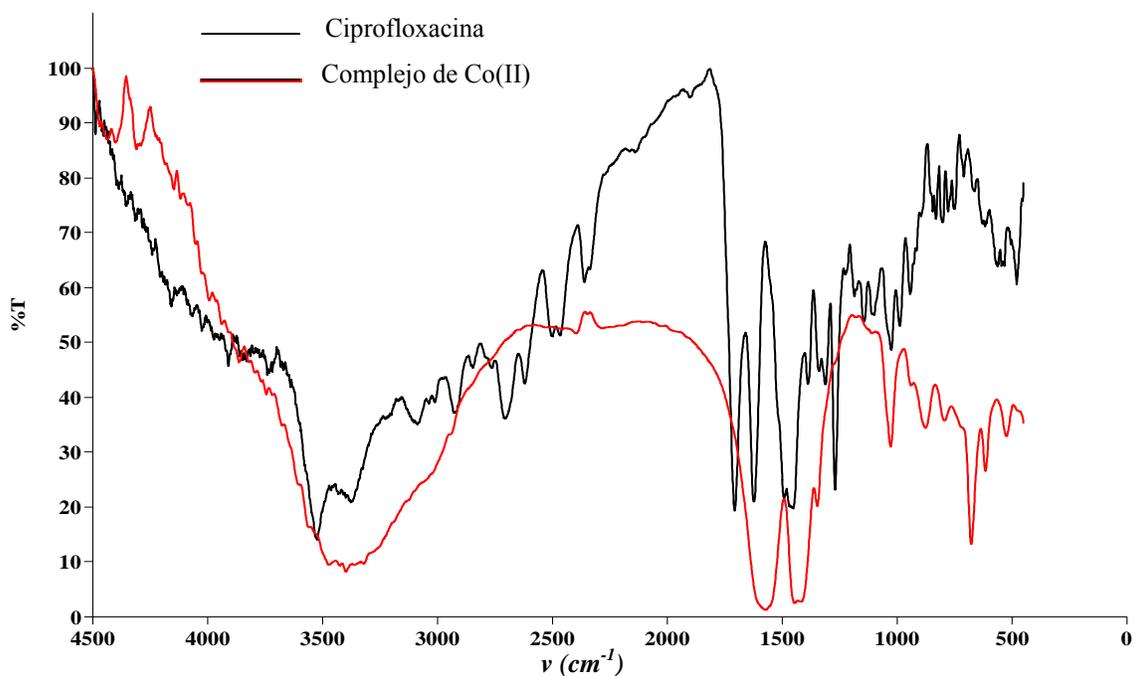


Figura 22. Espectro IR del complejo de  $[\text{Co}_5\text{O}(\text{Cipro})(\text{OH})_6(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_{14}]$ .

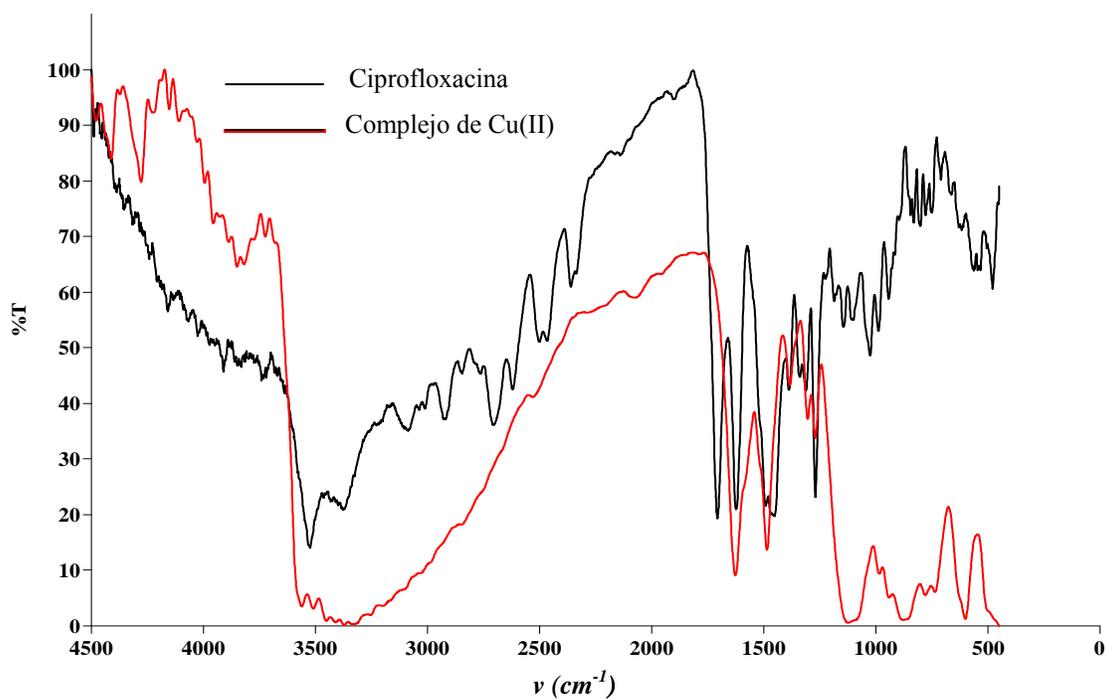


Figura 23. Espectro IR del complejo de  $[\text{Cu}_5(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ .

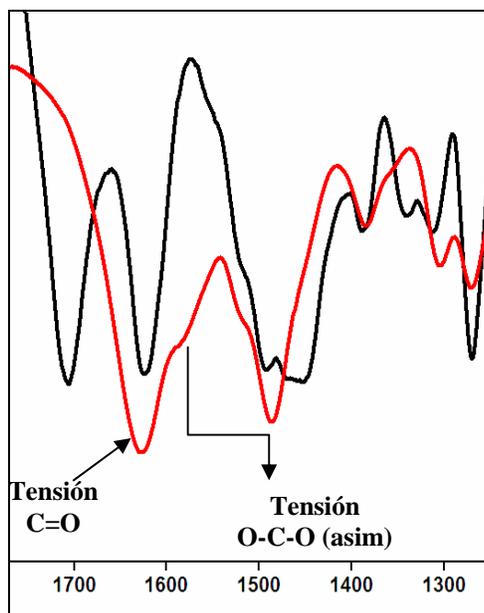


Figura 24. Una ampliación del espectro IR entre 1700-1300  $\text{cm}^{-1}$  del complejo  $[\text{Cu}_5(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ .

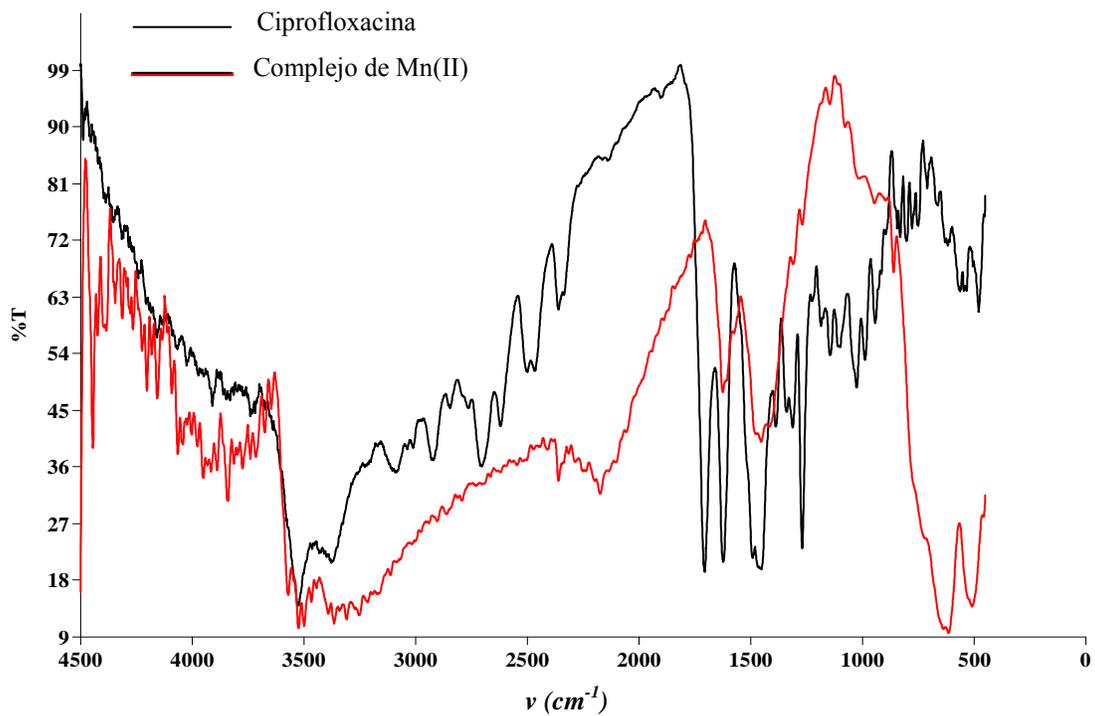


Figura 25. Espectro IR del complejo de  $[Mn_4(Cipro)(Cl)_3(OH)_4(H_2O)_4]$ .

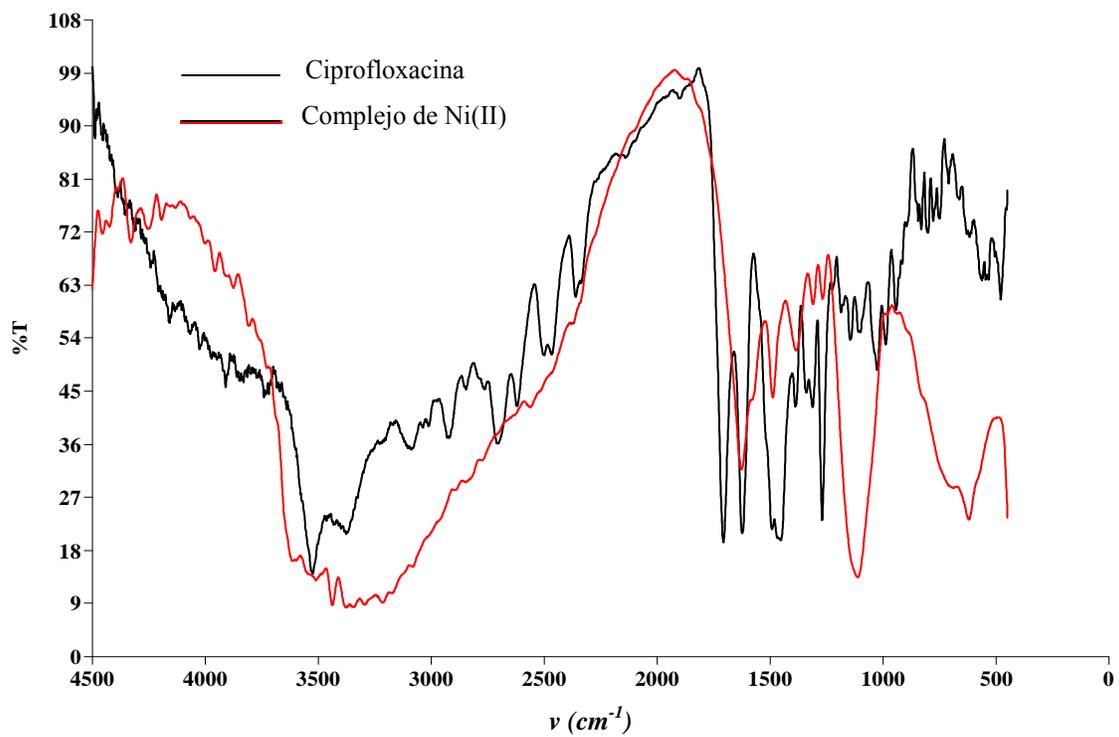


Figura 26. Espectro IR del complejo de  $[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ .

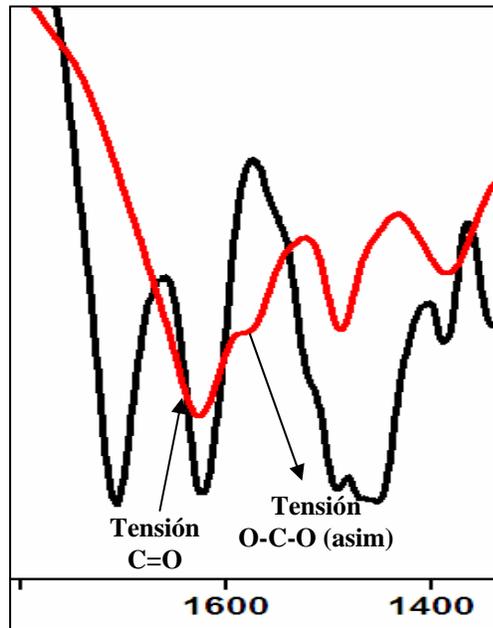


Figura 27. Una ampliación del espectro IR entre 1700-1400 cm<sup>-1</sup> del complejo [Ni<sub>3</sub>(Cipro)(OH)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)].

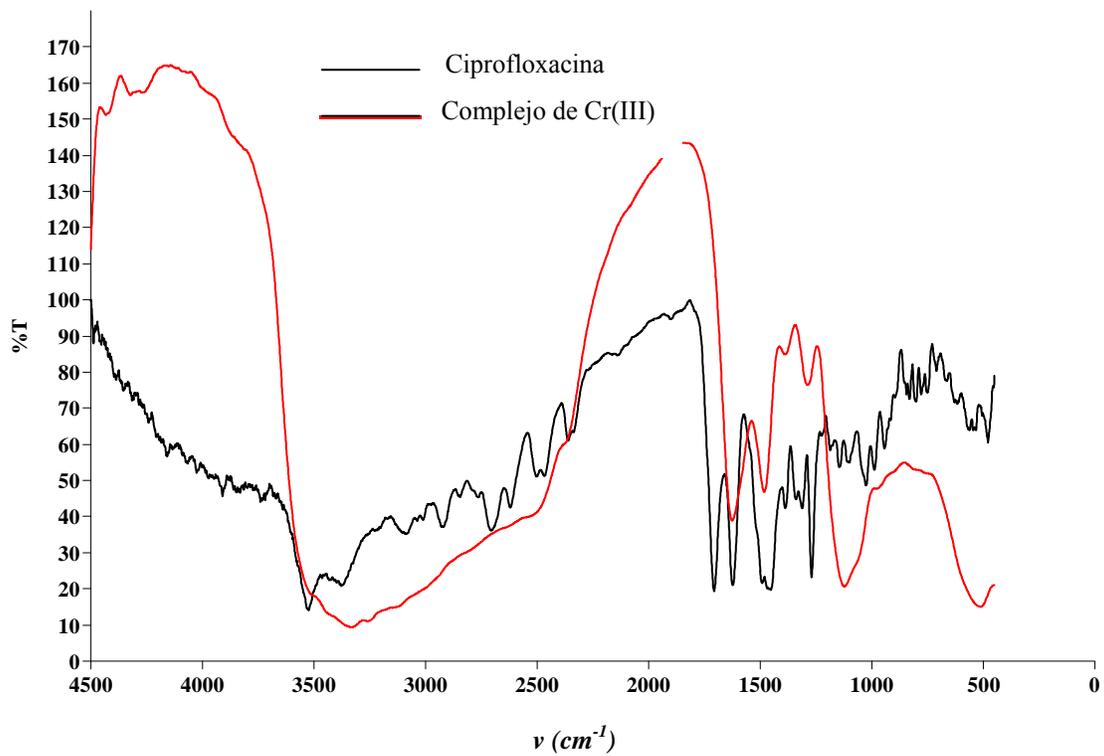


Figura 28. Espectro IR del complejo de [Cr<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(Cipro)(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)].

## ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

La espectroscopia ultravioleta-visible, es una técnica de excitación que mide absorción de frecuencias que producen saltos electrónicos entre niveles cuánticos. Todas las moléculas pueden absorber radiación en la región UV-visible debido a que contienen electrones, compartidos y sin compartir, que pueden excitar a niveles de energías más elevados. Las longitudes de ondas en que ocurre la absorción dependen de la fuerza con que están unidos los electrones a la molécula. En los complejos de metales de transición, la absorción en el espectro visible se origina cuando un electrón es excitado entre dos niveles energéticos que son, ambos, orbitales  $d$  del átomo metálico (27).

El estudio de estas transiciones, denominadas transiciones  $d \rightarrow d$  mediante la correcta interpretación de un espectro, puede proporcionar información muy valiosa sobre el número de coordinación y la geometría del complejo (27). En la tabla 12, se resumen las bandas de absorción de los espectros UV-Visible de la ciprofloxacina y los complejos polinucleares sintetizados. Los espectros correspondientes a cada compuesto se muestran desde la Figura 29 a la Figura 36.

Tabla 12. Resumen de los espectros UV-visible para el ligando y los complejos metálicos.

Compuestos	Transiciones electrónicas (nm)	
	En el ligando	$d \rightarrow d$
Ciprofloxacina	307, 344, 380	-----
[Fe <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	296, 332, 365	429
[Co <sub>5</sub> O(Cipro)(OH) <sub>6</sub> (Ac)(H <sub>2</sub> O) <sub>14</sub> ]	289, 311, 333	552, 753
[Cu <sub>5</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]	304, 346, 367	408, 700
[Mn <sub>4</sub> (Cipro)(Cl) <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	291, 333	528, 549, 746
[Ni <sub>3</sub> (Cipro)(OH) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	289, 345, 365	658
[Cr <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (Cipro)(OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	240, 345, 379	420, 577

En la Figura 29, se muestra el espectro de la ciprofloxacina, que presenta tres bandas en

la región ultravioleta. La banda de mayor energía esta situada a  $32573\text{ cm}^{-1}$  (307 nm), puede ser atribuida a la transición del tipo  $\pi\rightarrow\pi^*$ . Dos bandas que se encuentran a  $29070$  y  $26316\text{ cm}^{-1}$  (344 y 380 nm) que corresponden a las transiciones  $n\rightarrow\pi^*$  y la cual son la responsable del color del compuesto. Esto es debido a que la ciprofloxacina posee en su estructura, un número considerable de enlaces dobles C=C, C=O y varios átomos con pares libres de electrones (N, F, O).

Las transiciones electrónicas de cada uno de los complejos polinucleares sintetizados presentan similitud en la región ultravioleta con las transiciones absorbidas por el ligando. Todas estas transiciones se pueden asociar a transiciones  $\pi\rightarrow\pi^*$  y  $n\rightarrow\pi^*$ , en el intervalo 280–380 nm, respectivamente, lo que sugiere además la presencia de la ciprofloxacina en los compuestos. Los complejos polinucleares sintetizados presentan bandas de absorción características en la región visible del espectro, es decir, por encima de los 400 nm de longitud de onda. Estas bandas características para cada catión, corresponden a transiciones  $d\rightarrow d$ .

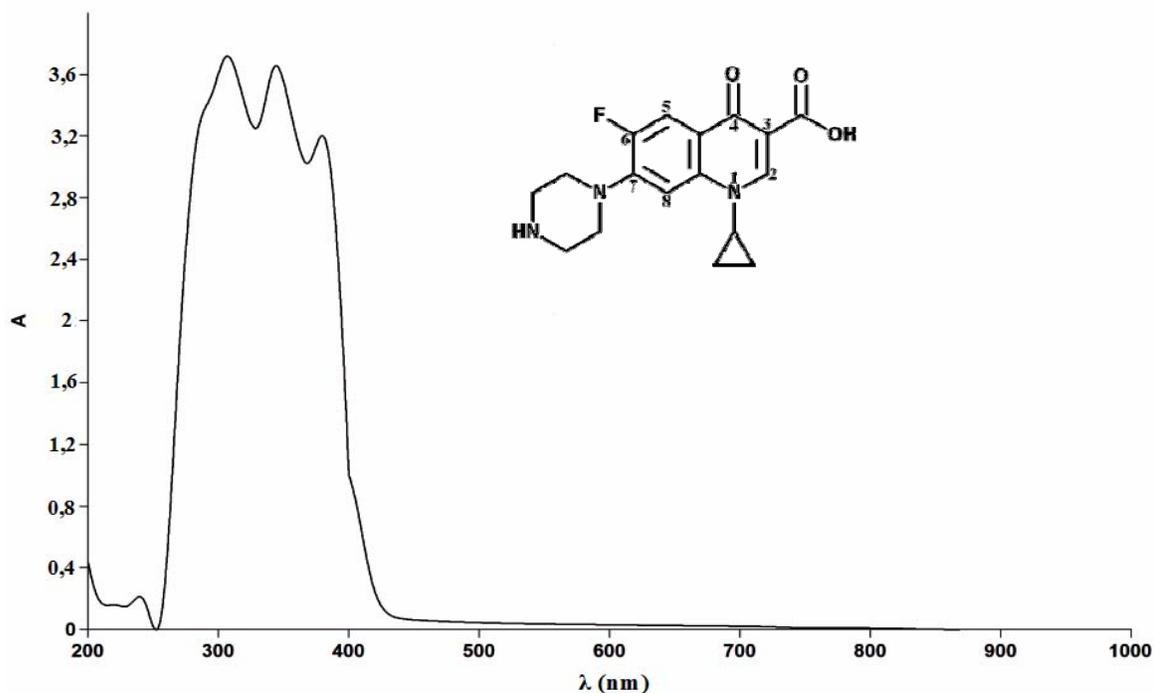


Figura 29. Espectro electrónico de la ciprofloxacina.

En el caso del complejo de Fe(II) (Figura 30), la banda correspondiente si es claramente notoria y está ubicada a una longitud de onda de  $23364 \text{ cm}^{-1}$  (429 nm). El estado fundamental  $^5D$  de una configuración  $d^6$ , queda desdoblado por campos octaédricos y tetraédricos en los estados  $^5T_2$  y  $^5E$ , respectivamente. No existen otros estados de igual multiplicidad, por tanto solo tendrá lugar una transición  $d-d$  espín permitida, si uno de ellos es el estado fundamental. El estado fundamental de hierro (II) tetraédricamente coordinado debiera tener una sola banda de absorción alrededor de los  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , la cual no puede ser observada, debido a la restricción en la escala del equipo utilizado para dicho análisis.

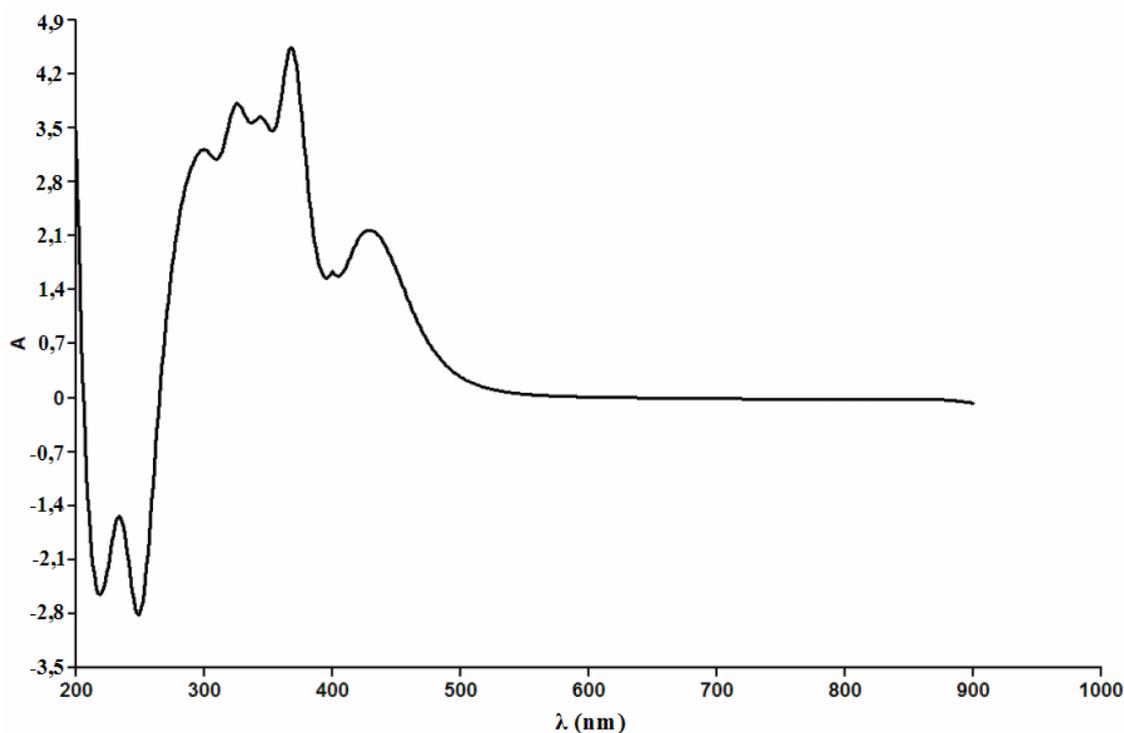


Figura 30. Espectro electrónico del complejo  $[\text{Fe}_6\text{O}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

En el caso del complejo cobalto (II) octaédricamente coordinado debiera tener tres transiciones  $d-d$  permitidas por el spin, que son las que van desde el estado fundamental  $^4T_1(\text{F})$  a los estados  $^4T_{2g}$ ,  $^4A_{2g}$  y  $^4T_{1g}(\text{P})$ , en el visible la absorción es relativamente débil y esta ubicada en la zona azul del espectro, lo cual explica el color rosado pálido del complejo de Co(II) (Figura 31). El espectro electrónico del complejo polinuclear de Co(II) presenta dos banda de absorción en la región visible a longitudes de onda de

18116 y 13316  $\text{cm}^{-1}$  (552 y 753 nm) respectivamente. Esta última banda es apenas perceptible, sin embargo una observación ampliada permite distinguirla.

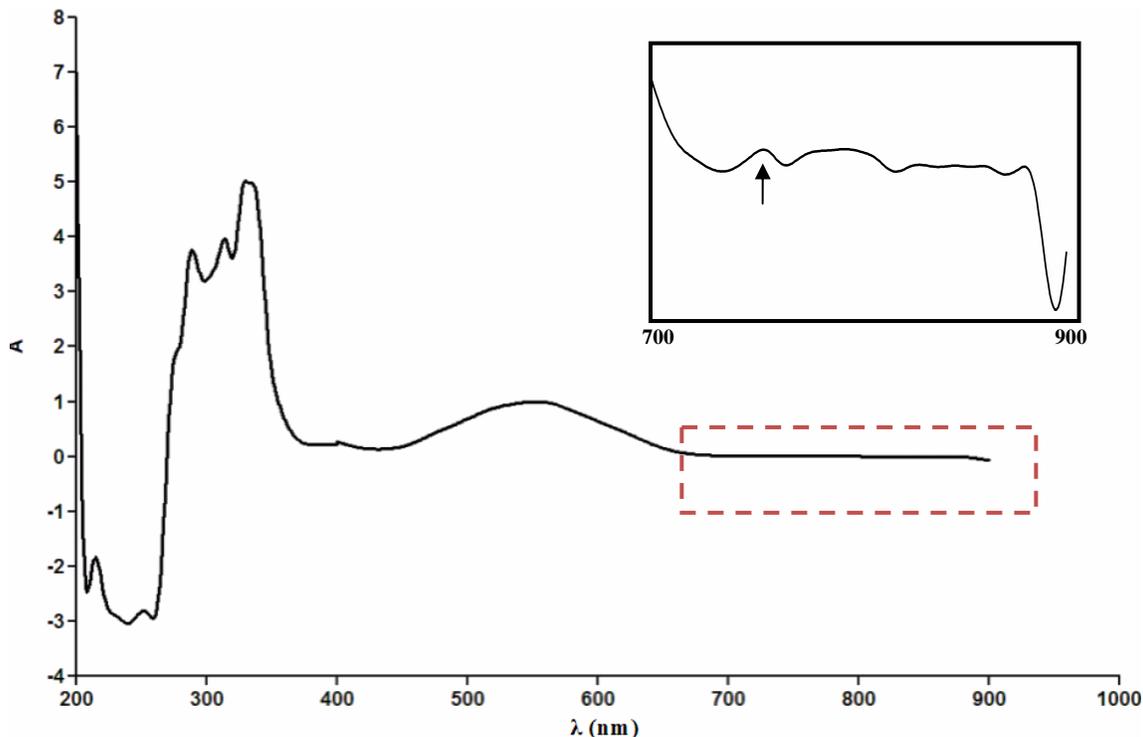


Figura 31. Espectro electrónico del complejo  $[\text{Co}_5\text{O}(\text{Cipro})(\text{OH})_6(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_{14}]$ .

El ión  $\text{Cu}(\text{II})$  con su configuración  $d^9$ , con un término fundamental  $^2D$ , la cual posee una sola transición permitida por el espín en un campo cuya simetría debiera ser octaédrica o tetraédrica en complejos mononucleares. Virtualmente, todos los complejos y compuestos de  $\text{Cu}(\text{II})$  son azules y verdes, las cuales poseen una banda de absorción en la región de 600-900 nm. Unos estudios en diversos complejos y sales de estas bandas un tanto asimétricas han revelado que están formadas por dos y posiblemente tres o cuatro bandas superpuestas. En el espectro del complejo polinuclear de cobre(II) (Figura 28), presenta dos bandas de absorción, a longitudes de ondas de 24331 y 14347  $\text{cm}^{-1}$  (408 y 700 nm). Los complejos octaédricos de los complejos de  $\text{Cu}(\text{II})$  son de color verde claro, y se pudieran esperar tres transiciones permitidas por el spin. Una banda entre 9000-11000  $\text{cm}^{-1}$  que se le atribuye a  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ , la segunda entre 14000-18500  $\text{cm}^{-1}$  que se le atribuye a  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(\text{F})$  y una tercera banda entren 25000-30000  $\text{cm}^{-1}$

que se le atribuye a  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ .

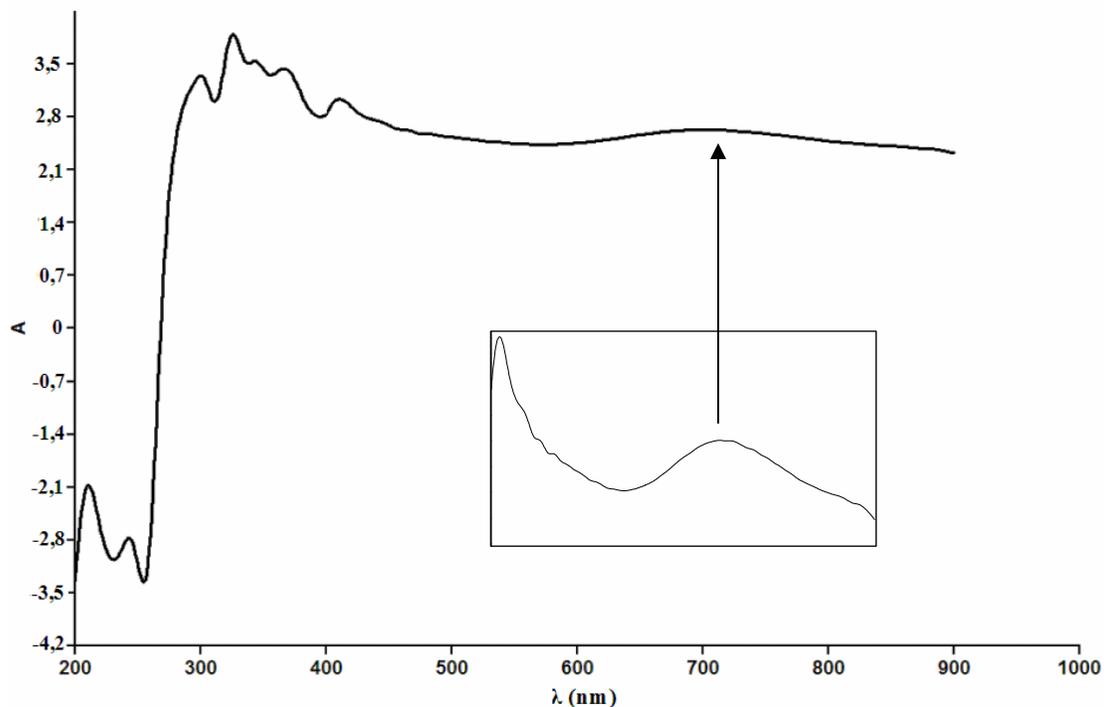


Figura 32. Espectro electrónico del complejo  $[Cu_5(Cipro)(OH)_3(SO_4)_3(H_2O)]$ .

Los complejos y sales de manganeso posee bandas débiles, esto se pudiera explicar, ya que el estado fundamental de un  $d^5$  en un campo octaédrico débil posee un electrón en cada uno de los orbitales  $d$ , y sus spines son paralelos, por lo cual resulta un séxtuple de spines, pero este es el único estado posible, por que toda alteración concebible de la distribución electrónica  $t_{2g}e_g$ , con todos los spines paralelos, tiene que ocasionar la formación e dos o cuatro pares, formándose estados cuartetos o dobletes. Por tanto, todos los estados excitados del  $d^5$  poseen multiplicidad del spin que difiere de la del estado fundamental y, en consecuencia, las transiciones a esos estados están prohibidas por el spin.

El espectro del complejo de manganeso (II), se observan tres bandas de absorción a longitudes de ondas de  $18939$ ,  $18315$  y  $13405\text{ cm}^{-1}$  ( $528$ ,  $549$  y  $746\text{ nm}$ ) respectivamente (Figura 33,34). Debido a la existencia de débiles interacciones spin-orbital, presentan

bandas de absorción sumamente débiles.

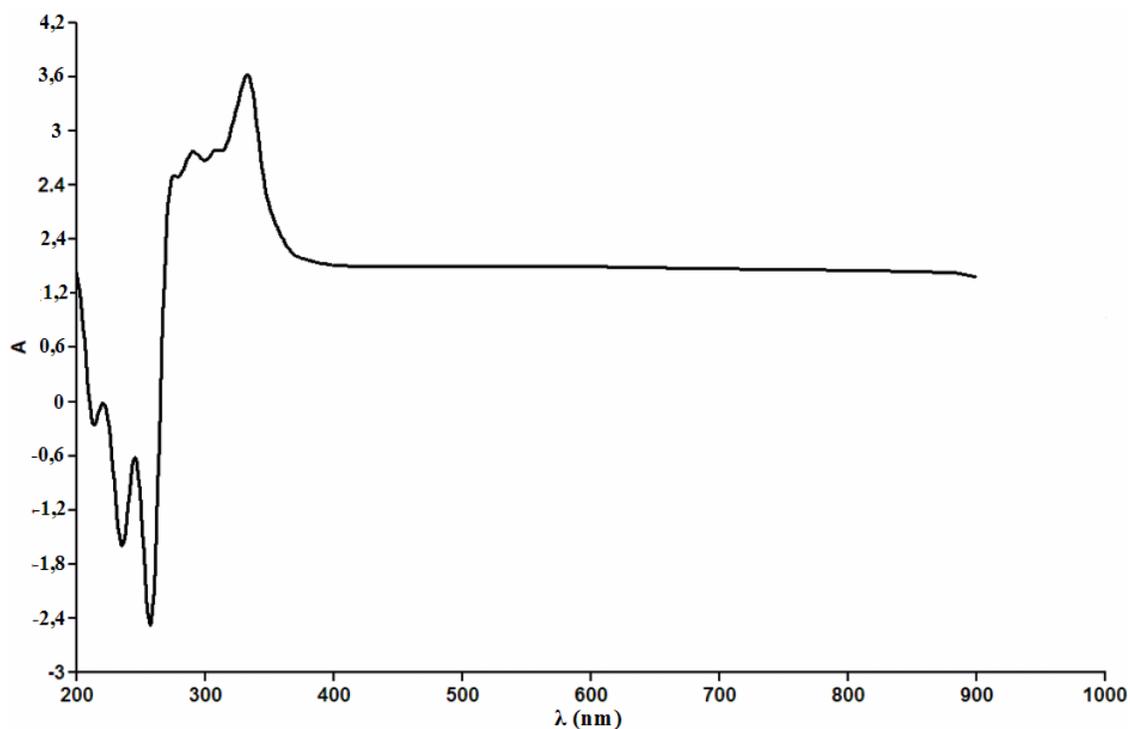


Figura 33. Espectro electrónico del complejo  $[\text{Mn}_4(\text{Cipro})(\text{Cl})_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

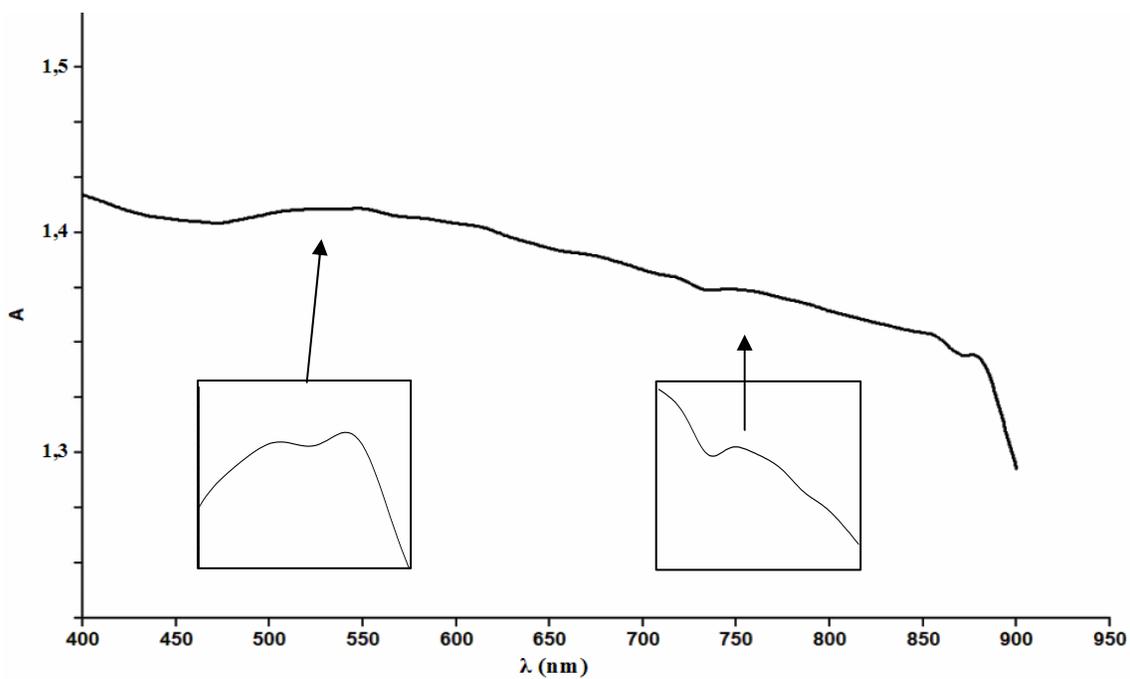


Figura 34. Bandas de absorción en la región visible del complejo Mn(II)  
El níquel (II), presenta complejos octaédricos, tetraédricos y cuadrados, se forma similar

al Cu(II). Esto se debe a que tiene una estructura atómica  $3d^8$ , disponiendo esos 8 electrones en dos niveles  $(t_{2g})^6(e_g)^2$ , que debido a las distorsiones esta a su vez se desdoblan. El níquel (II), forma complejos paramagnéticos, con dos electrones desapareados, por ello, sus momentos magnéticos oscilan entre los 2,9 y 3,4 MB, para complejos mononucleares. En el espectro del complejo de Ni(II), se puede observar una sola banda a  $15198\text{ cm}^{-1}$  (658 nm) (Figura 35). Una banda de absorción ubicada en la región visible alrededor de los  $15000\text{ cm}^{-1}$  se le atribuye a transiciones  $T_1(F) \rightarrow A_2$ .

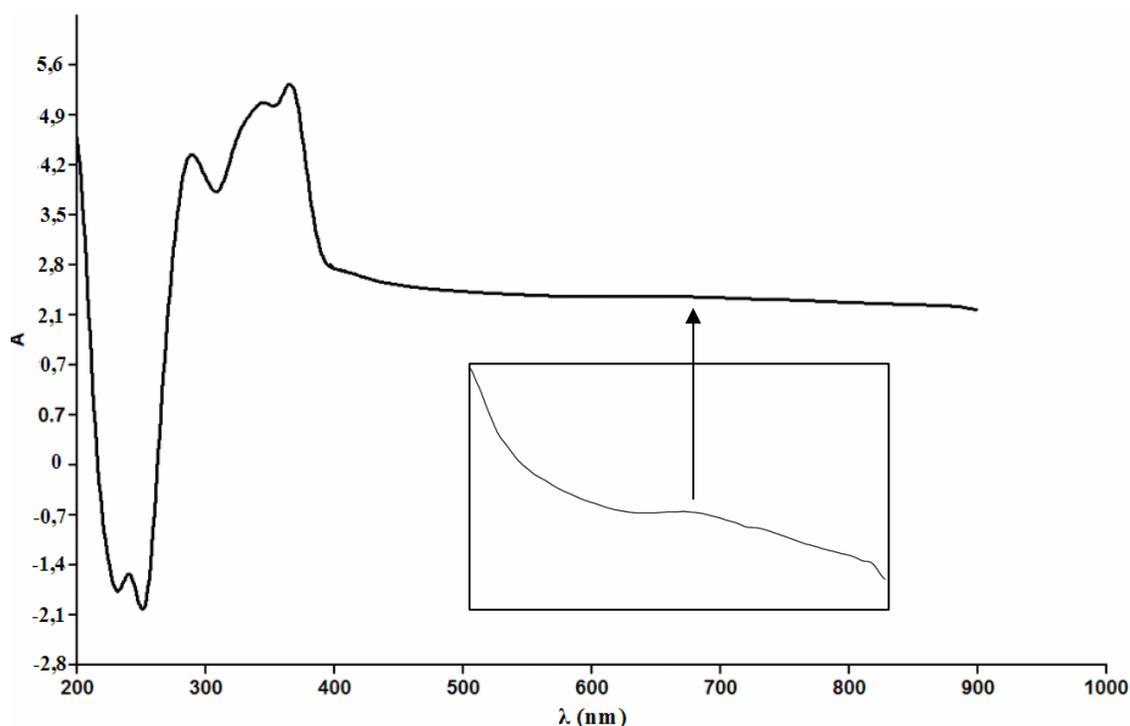


Figura 35. Espectro electrónico del complejo  $[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ .

El ión Cr(III) tiene una estructura atómica  $3d^3$ , disponiendo esos 3 electrones en el nivel  $(t_{2g})^3$ , permaneciendo vacío el  $(e_g)^0$ , por lo que es paramagnético, pero suficientemente estable. Presenta complejos octaédricos y tetraédricos en la mayoría de los compuestos de coordinación conocidos. Para los complejos octaédricos de cromo (III), se esperaría tres bandas a  $17400$ ,  $24700$  y  $37000\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. En el espectro electrónico de Cr(III) (Figura 36), se pueden observar solo dos bandas de absorción a  $23810$  y  $17331\text{ cm}^{-1}$  (  $420$  y  $577\text{ nm}$ ), en esta última banda, ampliando la región entre  $570$ - $590\text{ nm}$ , se

puede observar, un desdoblamiento de la banda, que se debe al acoplamiento espín-orbital.

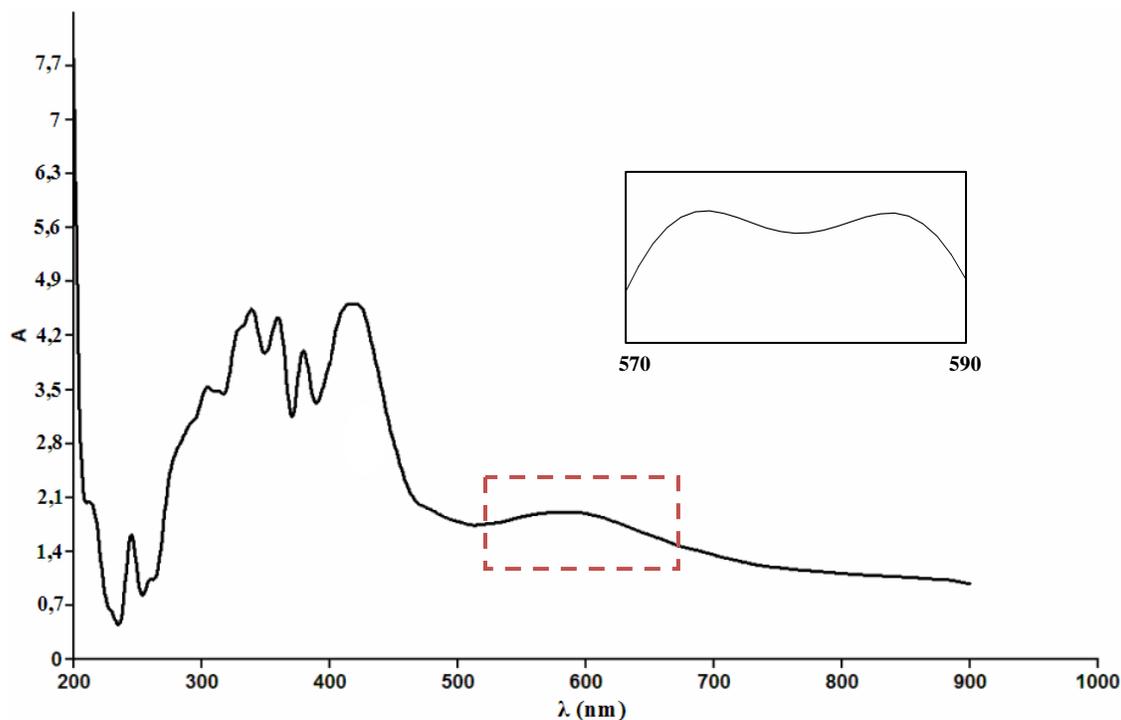


Figura 36. Espectro IR del complejo  $[\text{Cr}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ .

### **ESTRUCTURA SUGERIDA DE LOS COMPLEJOS POLINUCLEARES**

Considerando los resultados obtenidos en los espectros IR, se sugiere que la ciprofloxacina actúa como un ligando tridentado y que el grupo carboxilato este coordinando de forma bidentada los diferentes centros metálicos. El análisis elemental y la diferentes técnicas analíticas realizadas, permitió identificar los diferentes aniones presentes en los compuestos sintetizados, que posiblemente, están participando como ligando puente o terminal en la en la unión y/o coordinación de los centros metálicos. Mediante estos análisis y el balance de cargas en cada uno de los compuestos poseen una estructura tetracoordinado, con excepción del complejo de Co(II), que sugiere una estructura hexacoordinada y el complejo de Mn(II), posiblemente, una estructura pentacoordinada. Las estructuras sugeridas se aprecian en las Figuras 37 al 41.

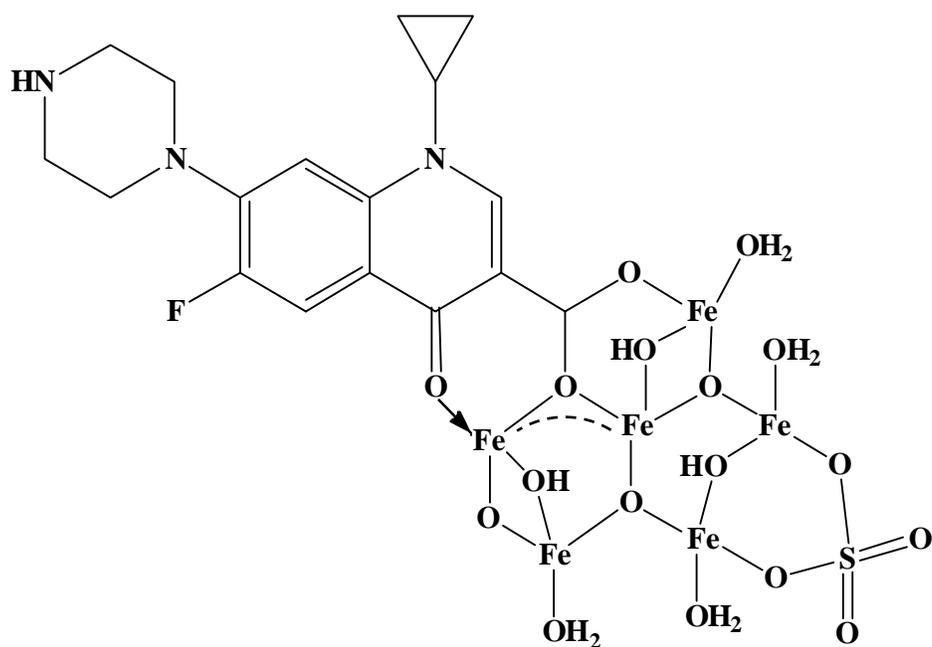


Figura 37. Estructura sugerida para el complejo  $[\text{Fe}_6\text{O}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

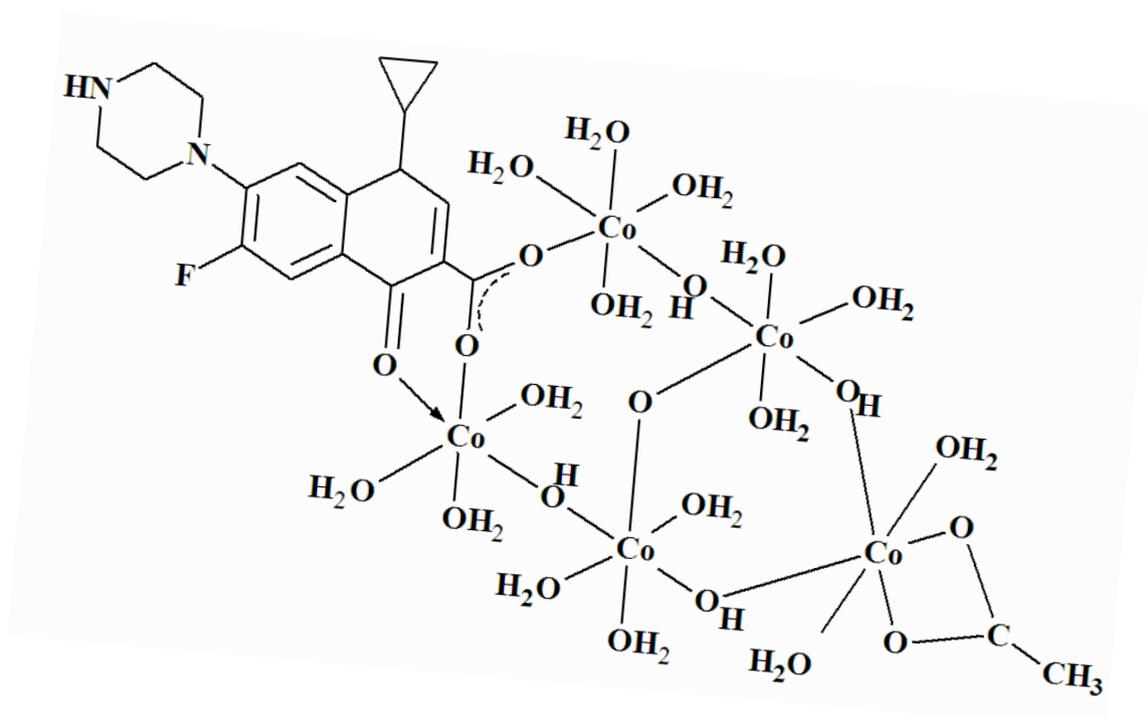


Figura 38. Estructura sugerida para el complejo  $[\text{Co}_5\text{O}(\text{Cipro})(\text{OH})_6(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_{14}]$ .

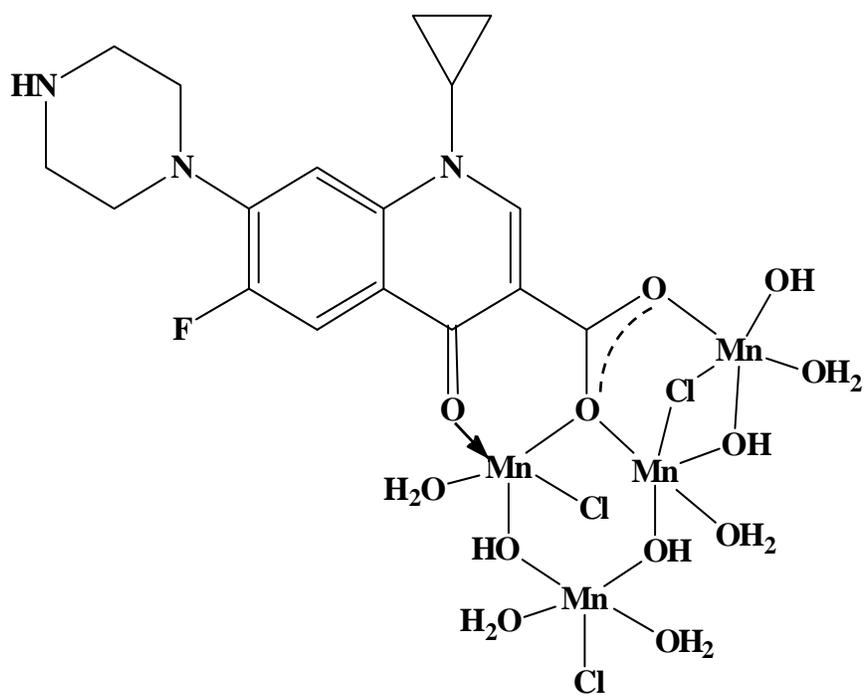


Figura 39. Estructura sugerida para el complejo  $[\text{Mn}_4(\text{Cipro})(\text{Cl})_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

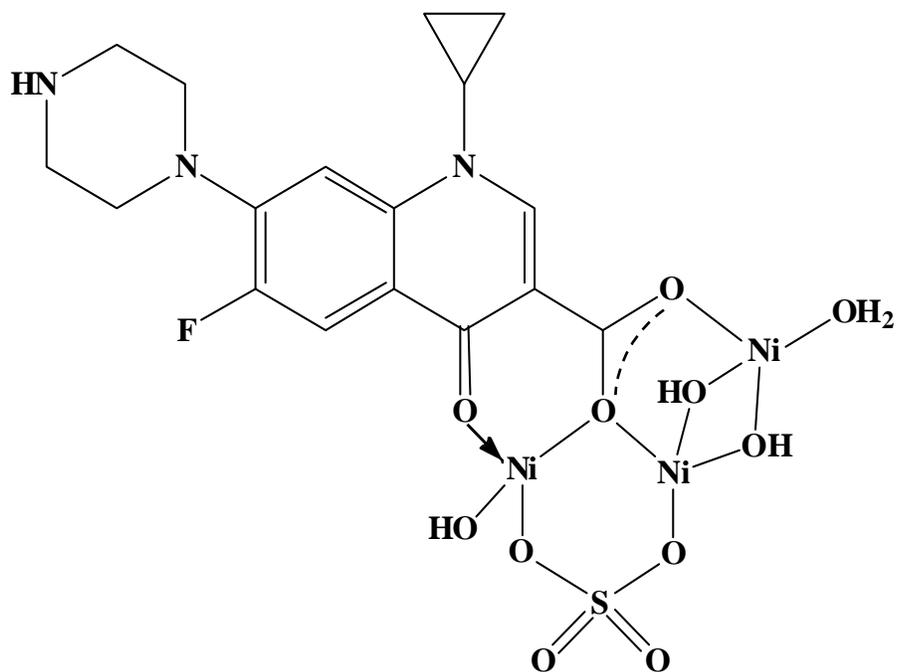


Figura 40. Estructura sugerida para el complejo  $[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ .

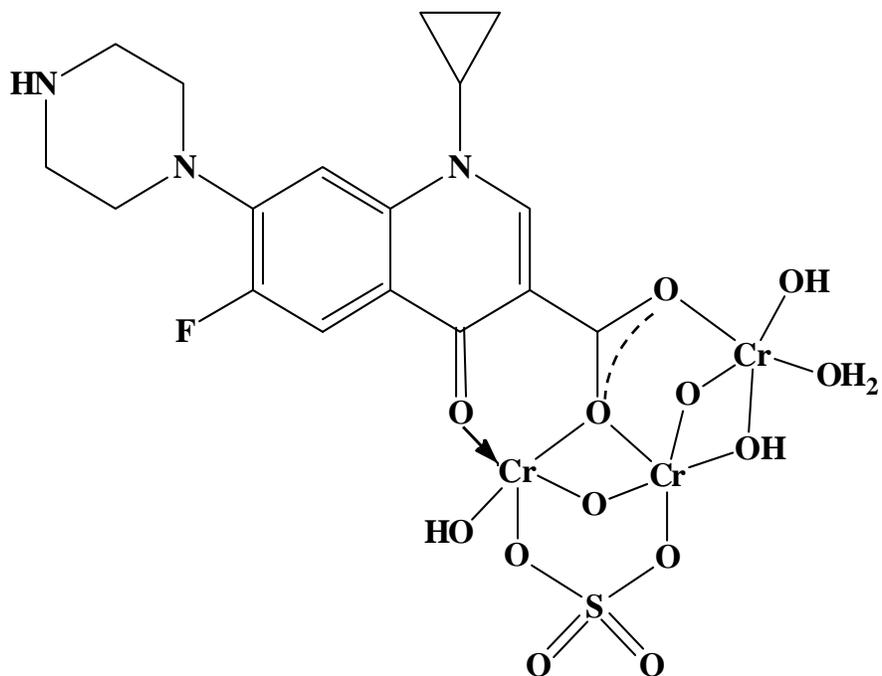


Figura 41. Estructura sugerida para el  $[Cr_3O_2(Cipro)(OH)_3(SO_4)(H_2O)]$ .

## CONCLUSIONES

La síntesis de complejos polinucleares de la primera serie de transición con la ciprofloxacina (antibiótico de uso comercial) se pudo lograr satisfactoriamente, a temperatura ambiente, en un medio alcalino, mediante el control de la relación metal/ligando y el tiempo de reacción a manera de obtener los mejores resultados. Los complejos polinucleares:  $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{Cipro})(\text{OH})_5(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ ,  $[\text{Cu}_5(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Co}_5\text{O}(\text{Cipro})(\text{OH})_6(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_{14}]$ ,  $[\text{Mn}_4(\text{Cipro})(\text{Cl})_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ ,  $[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$  y  $[\text{Cr}_3\text{O}_2(\text{Cipro})(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ , fueron caracterizados mediante técnicas analíticas y espectroscópicas, que sugieren que el ligando se comporta como un ligando monoaniónico tridentado, con estructura octaédrica para el complejo de Co(II), pentacoordinado para el complejo de Mn(II) y tetracoordinado para los demás complejos. Todos los compuestos de coordinación sugieren interacciones ferromagnéticas con excepción de los complejos de Fe(II) y Mn(II), que tienen una interacción antiferromagnética entre los centros metálicos a temperatura ambiente. El complejo de Ni(II), cumple con la ley de la ecuación de Curie-Weiss, a bajas temperaturas entre un rango de 77-300 K, con un valor de la constante de Curie igual a  $9,80 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}$  y un valor negativo para la constante de Weiss ( $\theta \approx -175 \text{ K}$ ), que sugiere que este compuesto posee interacciones antiferromagnéticas entre sus centros metálicos cuando es sometido a bajas temperatura.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Rodríguez, A. 2009. Diseño estructural de compuestos de coordinación polimérico mediante formación de ligandos in situ por vía hidrotermal. *An. Quim.* 105: 271-278.
2. Ocampo, N. 2008. *Studios sobre el compartimiento de complejos metálicos con bases de Schiff compartimentales en la obtención de compuestos polinucleares*. Tesis doctoral. Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Santiago de Compostela, España.
3. Gómez, J. 2005. Síntesis, caracterización y estudios en superficies de imanes moleculares. Tesis doctoral. Instituto de ciencias de los materials. Barcelona.
4. Campo, J.; Gómez, G.; McIntyre, J. y Ruiz-Molina, D. 2005. Long-range ferromagnetism of Mn<sub>12</sub> acetate single-molecule magnets under a transverse magnetic field. *Phys. Rev. Lett.*, 95: 222-227.
5. Jones, L.; Rajaraman, G.; Brockman, J.; Murugesu, M.; Sanudo, E.; Raftery, J.; Teat, S.; Wernsdorfer, W.; Chirstou, G.; Brechin, E. y Collidon, D. D. 2004. New routes to polynuclear clusters: fluoride-based tri-, deca-, and hexaicosametallic Mn<sup>III</sup> clusters and their magnetic properties. *Chem. eur. J.*, 10: 5180-5194.
6. Manoli, M.; Collins, A.; Parsons, S.; Candini, A.; Evangelisti, M. Y Brechin, E. 2008. Mixed-valent Mn supertetrahedra and planar discs as enhanced magnetic coolers. *J. Am. Chem. Soc.*, 130: 11129-11139.
7. Papatriantafyllopoulou, C.; Jones, J.; Nguyen, D.; Matamoros, N.; Cunha-Silva, L.; Paz, F.; Rocha, J.; Evangelisti, M.; Perlepes, S. y Brechin, E. 2008. Using pyridine amidoximes in 3d-metal cluster chemistry: a novel ferromagnetic Ni<sub>12</sub> complex from the use of pyridine-2-amidoxime. *Dalton Trans.*, 24: 3153-3155.
8. Shaw, R.; Laye, R.; Jones, F.; Low, D.; Talbot-Eeckelaers, C.; Wei, Q.; Milios, C.; Teat, S.; Helliwell, M.; Raftery, J.; Evangelisti, M.; Affronte, M.; Collison, D.; Brechin, E. y McInnes. 2006. 1,2,3-Triazole-bridged tetradecametallic transition metal clusters [M<sub>14</sub>(L)<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(OMe)<sub>18</sub>X<sub>6</sub>] (M = Fe<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup> and V<sup>III/IV</sup>), and related compounds: ground state spins ranging from S = 0 to 25 and spin-enhanced magnetocaloric effect. *Inorg. Chem.*, 46: 4968-4978.
9. Cotton, A. 1969. *Química inorgánica avanzada*. Primera edición. Editorial Limusa-Wiley, S. A. México.
10. Bailar, J.; Emeleus, H.; Nyholm, R. y Trotman, A. 1975. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon Press. New York.
11. Angelici, R.J. 1979. *Técnicas y síntesis en química inorgánica*. Segunda edición.

Editorial Reverte, S.A. Barcelona, España.

12. Huheey, J. 1981. *Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. Segunda edición. Editorial Harper & Row latinoamericana. Mexico.
13. Prescott, L.; Harley, J. y Klein, D. 2004. *Microbiología*. Quinta edición. Editorial McGraw Hill Interamericana. España.
14. Jawetz, E.; Melnick, J. y Adelberg, E. 1992. *Microbiología médica*. Decima cuarta edición. Editorial El Manual Moderno. México.
15. Davis, B.; Dulbeco, R.; Eisen, H. y Ginsberg, H. 1984. *Tratado de microbiología*. Tercera edición. Ediciones Salvat. España.
16. Pla, M. 1990. Mecanismo de acción de los agentes antimicrobianos. *Act. Infectol*, 1: 2-4.
17. Bush, K. 1988. The quinolones. *Clinical Microbiol. Rev.*, 1: 70-73.
18. Martin, S. 1998. Ciprofloxacina, a second-generation fluoroquinolones. *Ann. Pharmacother*, 32: 320-336
19. Paris, M.; Ramilo, O. y Cracken, G. 1995. Antibiotical activity. *Antimicrob. Ag. Chemother*, 39: 2171-2172.
20. Leyva, S.; Leyva, E. 2007. fluoroquilononas. Mecanismo de acción y resistencia, estructura, síntesis y reacciones fisicoquímicas importantes para propiedades medicinales. *Soc. Quím. Méx.*, 2: 1-13.
21. Anacona, J. y Toledo, C. 2001. Synthesis and antibacterial activity of metal complexes of ciprofloxacin. *Trans. Metal Chem.*, 26: 228-231.
22. Anacona, J.; Mundaray, M. y Bastardo, E. 2001. Synthesis and antibacterial activity of some metal complexes containing clavulanic or nalidixic acid. *J. Coord. Chem.*, 53: 281-288.
23. Day, R y Underwood, A. 1989. *Química analítica cuantitativa*. Quinta edición. Editorial Prentice-Hall Hispanoamérica, S.A. México.
24. Burriel, F.; Lucena, F.; Arribas, S. y Hernández, J. 2008. *Química analítica cualitativa*. Quinta edición. Editorial Paraninfo, S.A. España.
25. Laitinen, H. y Harris, W. 1982. *Análisis químico*. Primera edición. Editorial reverte, S. A. España.
26. Skoog, D. y West, D. 2002. *Introducción a la química analítica*. Tercera edición.

27. Editorial reverte, S.A. España.
28. Nakamoto, K. 1986. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Cuarta edición. John Wiley. New York.

## HOJA DE METADATOS

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

<b>Título</b>	Síntesis Y Caracterización De Complejos Polinucleares A Partir De La Ciprofloxacina
---------------	---

### Autor(es)

<b>Apellidos y Nombres</b>	<b>Código CVLAC / e-mail</b>	
MALAVÉ F., YOLVING DEL V.	<b>CVLAC</b>	13 941 383
	<b>e-mail</b>	lamorena1.sucre@hotmail.com
	<b>e-mail</b>	Ymf1979@hotmail.com

### Palabras o frases claves:

Ciprofloxacina, complejos polinucleares, momentos magnéticos estructuras octaédricas y tetraédricas, espectros IR y UV-Visible

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

### Resumen (abstract):

Se sintetizaron los nuevos complejos polinucleares  $[\text{Fe}_6\text{O}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_5(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ ,  $[\text{Cu}_5(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Co}_5\text{O}(\text{Cipro})(\text{OH})_6(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_{14}]$ ,  $[\text{Mn}_4(\text{Cipro})(\text{Cl})_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ ,  $[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$  y  $[\text{Cr}_3\text{O}_2(\text{Cipro})(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ , utilizando la ciprofloxacina (HCipro) como ligando, en presencia de iones metálicos de la primera serie de transición. Estos fueron caracterizados con técnicas analíticas (análisis térmico, elemental y métodos gravimétricos), fisicoquímicas (método crioscópico de Rast y susceptibilidad magnética), técnicas espectroscópicas (FTIR, UV-Vis) y difracción de rayos-X de polvo. Los resultados obtenidos sugieren que la ciprofloxacina se comporta como ligando monoaniónico tridentado. Para el complejo de cobalto se sugiere una geometría octaédrica para cada uno de sus centros metálicos, mientras que, los complejos de hierro, níquel, manganeso, cobre y cromo sugieren una geometría de coordinación tetraordinada. Las medidas de susceptibilidad a temperatura ambiente indican que los complejos de cobalto, cobre, níquel y cromo presentan propiedades ferromagnéticas, mientras que los compuestos de hierro y manganeso tienen un comportamiento antiferromagnético. La susceptibilidad magnética para el complejo  $[\text{Ni}_3(\text{Cipro})(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$  medida a bajas temperaturas en el rango de 77-300 K, obedece la ley de Curie-Weiss y demuestra las propiedades ferromagnéticas del mismo.

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Juan R. Anacona Ph.D.	<b>ROL</b>	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	<b>13.631.187</b>
	<b>e-mail</b>	janacona@hotmail.com
Gustavo Liendo Ph.D	<b>ROL</b>	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	<b>8 255 407</b>
	<b>e-mail</b>	gliendop@ovi.com
Daniel Loroño Ph.D.	<b>ROL</b>	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	<b>9 298 555</b>
	<b>e-mail</b>	loroño@udo.edu.ve

Fecha de discusión y aprobación:

**Año      Mes      Día**

2012	02	07
------	----	----

Lenguaje: SPA \_\_\_\_\_

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis_MalaveYolving.Doc	Application/Word

Alcance:

Espacial: Venezuela (Opcional)

Temporal: (Opcional)

**Título o Grado asociado con el trabajo:**

**Licenciatura en Química**

---

**Nivel Asociado con el Trabajo:**

**Licenciatura**

---

**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 – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
CONSEJO UNIVERSITARIO  
RECTORADO

CU Nº 0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano  
**Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ**  
Vicerrector Académico  
Universidad de Oriente  
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC Nº 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

UNIVERSIDAD DE ORIENTE SISTEMA DE BIBLIOTECA	Cordialmente,
RECIBIDO POR <i>Martínez</i>	
FECHA 05/8/09 HORA 5:30	JUAN A. BOLANOS CUNELE Secretario

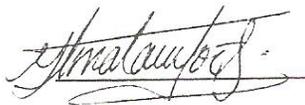
C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

Apartado Correos 094 / Teléf: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 6/6

**Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009):** “Los trabajos de grados son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y solo podrá ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Concejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Concejo Universitario, para su autorización”.



**Br. Yolving Malavé**



**Ph. D. Juan Anacona**

