



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

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS POLINUCLEARES CON UNA
BASE DE SCHIFF QUE CONTIENE CEFRADINA Y ORTO-FENILENDIAMINA
(Modalidad: Tesis de grado)

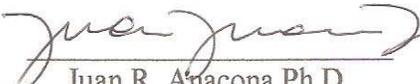
CÉSAR ENRIQUE RAMOS HILARRAZA

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

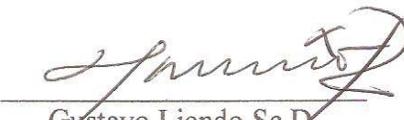
CUMANÁ, 2013

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS POLINUCLEARES CON UNA
BASE DE SCHIFF QUE CONTIENE CEFRADINA Y ORTO-FENILENDIAMINA

APROBADO POR:


Juan R. Anaconda Ph.D.
Asesor


Daniel Loroño Ph.D.


Gustavo Liendo Sc.D.

INDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
RESUMEN	vi
INTRODUCCIÓN	1
METODOLOGÍA.....	13
Síntesis del ligando base de Schiff (HL)	13
Síntesis de los complejos polinucleares.....	14
Síntesis del complejo pentanuclear de manganeso con el ligando base de Schiff (HL).	14
Síntesis del complejo dinuclear de cobalto con el ligando base de Schiff (HL)	14
Síntesis del complejo dinuclear de níquel con el ligando base de Schiff (HL)	14
Síntesis del complejo dinuclear de cobre con el ligando base de Schiff (HL)	15
Síntesis del complejo pentanuclear de hierro con el ligando base de Schiff (HL).	15
Síntesis del complejo pentanuclear de cromo con el ligando base de Schiff (HL)	15
Caracterización de los complejos sintetizados.....	16
Análisis elemental.....	16
Métodos de análisis gravimétricos.....	16
Precipitaciones de metales en soluciones homogéneas	16
Análisis térmico	17
Determinación de agua total de los complejos sintetizados	17
Determinación de sulfato	17
Medidas de susceptibilidad magnética	18
Espectroscopia infrarroja (IR)	18
Espectroscopía electrónicos (UV-visible)	18
RESULTADOS Y DISCUSION	19
Determinación del metal por análisis térmico	19

Determinación de metal por gravimetría	20
Determinación de sulfatos:	21
Determinación de agua de coordinación.....	21
Susceptibilidad magnética	22
Momentos magnéticos	24
Espectroscopia infrarroja IR	27
Espectroscopia ultravioleta-visible	33
Análisis elemental.....	41
CONCLUSIONES	42
BIBLIOGRAFÍA	43
HOJAS DE METADATOS	47

DEDICATORIA

A MI MADRE

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme la sabiduría y guiar mis pasos.

A mi madre, quien me ha dado siempre su apoyo y paciencia para lograr esta increíble travesía y que si no hubiese sido por ella no la hubiese podido lograr, gracias madre.

Al profesor Juan Roberto Anacona, quien ha sido desde hace muchos años una fuente de inspiración en mi vida, no solo a nivel académico, sino a nivel personal, gracias por darme la oportunidad de formar parte en tu vida y desde siempre mi eterno agradecimiento.

Al profesor Daniel Loroño por brindarme su ayuda cada vez que la necesite.

A la Universidad de Oriente, mi hogar literalmente por más de 5 años.

A mis compañeros de laboratorio: Luis Martínez, Joel Muñoz, Arianny Cardiett, Yolving Malavé, Olexis Mundarain y especialmente a Aurimil Abreu por haber compartido tantas experiencias en el laboratorio.

Agradecido especialmente a mis compañeros: Luis Martínez, Joel Muñoz, quien junto conmigo conformamos un equipo extraordinario, los fantasmas del 306.

A mi novia Angela Milano, que a pesar de llegar a mi vida hace tan poco tiempo me ha apoyado y dado la fuerza para levantarme y seguir adelante, para ti todo mi cariño.

A Edgard Ordaz mi amigo que desde hace mas de 10 años ha compartido mis logros y derrotas, a ti amigo mi respeto y admiración.

A mis hermanos Marines Ramos y Eudin Ramos.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: porcentajes de metal por análisis térmico.....	19
Tabla 2: Contenido de metal mediante las reacciones de precipitación.	20
Tabla 3. Porcentajes del ión sulfato presentes en los compuestos sintetizados.....	21
Tabla 4. Porcentaje de agua presentes en cada uno de los complejos sintetizados	22
Tabla 5: Susceptibilidad magnética	24
Tabla 6: Momento magnético de los complejos sintetizados.	25
Tabla 7: Espectroscopia IR de los complejos sintetizados.	28
Tabla 8: Transiciones electrónicas de la base de Schiff y los complejos sintetizados. ...	34
Tabla 9. Análisis elemental de los complejos polinucleares sintetizados.....	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estructural de la base de Schiff.....	1
Figura 2. Mecanismo de formación de una base de Schiff.....	2
Figura 3. Mecanismo de protonación de la amina y el grupo carbonilo.....	2
Figura 4. Reacción más favorable para la formación de la base de Schiff.....	3
Figura 5. Macrociclos bases de Schiff tetradentados y pentadentados derivados de la 2,6-diacetilpiridina.....	5
Figura 6. Fórmula estructural del anillo betalactámico.....	6
Figura 7. Fórmula estructural de la cefradina.....	6
Figura 8. Fórmula estructural propuesta para complejos de $[M(\text{cefradinato})_2\text{Cl}_2]^{2-}$	7
Figura 9. Fórmula estructural sugerida de los complejos de la base Schiff con cefradina y salicilaldehído.....	8
Figura 10. Fórmula estructural propuesta para los complejos de la base Schiff de cefradina con 1,6 hexanodiamina $M = \text{Ni(II)}$ y Cu(II)	9
Figura 11. Fórmula estructural propuesta para los complejos de la base de Schiff con cefradina y trietilentramina.....	9
Figura 12. Fórmula estructural propuesta para el complejo de Fe^{2+} de la base de Schiff con cefradina y salicilaldehído.....	10
Figura 13. Esquema de formación del ligando base de Schiff (HL).....	13
Figura 14. Dependencia de $X_M T$ frente a T , para el complejo de Cu(II)	26
Figura 15. Dependencia de $1/X_M$ frente a T , para el complejo de Cu(II)	26
Figura 16. Espectro IR de la cefradina $\cdot \text{H}_2\text{O}$	29
Figura 17. Espectro IR base de Schiff.....	30
Figura 18. Espectro IR del complejo $[\text{Mn}_2(\text{L})(\text{SO}_4)(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30
Figura 19. Espectro IR del complejo $\text{Fe}_5(\text{L})(\text{SO}_4)_{1.5}\text{Cl}_6(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})_6$	31
Figura 20. Espectro IR del complejo $\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}$	31
Figura 21. Espectro IR del complejo $[\text{Ni}_2(\text{L})(\text{Ac})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	32
Figura 22. Espectro IR del complejo $\text{Cu}_2(\text{L})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_{13}$	32
Figura 23. Espectro IR del complejo $\text{Cr}_5(\text{L})_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_9(\text{amina})_2$	33

Figura 24. Diagrama de los distintos niveles de energía para el Co(II).....	36
Figura 25. Espectro UV- Visible para la base de Schiff HL.....	37
Figura 26. Espectro UV-visible para el complejo de $Mn_5H_3(L)(SO_4)_6(H_2O)_{34}$	38
Figura 27. Espectro UV-visible para el complejo de $Fe_5(L)(SO_4)_{1.5}Cl_6(MeOH)_4(H_2O)_6$	38
Figura 28. Espectro UV-visible para el complejo de $Co_2(L)Cl_3(H_2O)_{12}$	39
Figura 29. Espectro UV-visible para el complejo de $Ni_2(L)Cl_3(MeOH)_5$	39
Figura 30. Espectro UV-visible para el complejo de $Cu_2(L)Cl_3(MeOH)_3(H_2O)_{13}$	40
Figura 31. Espectro UV-visible para el complejo de $Cr_5(L)_2(SO_4)_2(OH)_9(amina)_2$	40

RESUMEN

Se sintetizaron cuatro nuevos complejos polinucleares de metales de transición, con una base de Schiff (HL), formada por la reacción de la *orto*-fenilendiamina y cefradina. Ellos presentan la formula general de tipo $[\text{Mn}_5\text{H}_3(\text{L})(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{34}]$, $[\text{Fe}_5(\text{L})(\text{SO}_4)_{1.5}\text{Cl}_6(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]$, $[\text{Co}_2(\text{L})(\text{MeO})_3(\text{MeOH})_7(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}_2(\text{L})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_5]$, $[\text{Cu}_2(\text{L})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_{13}]$, $[\text{Cr}_5(\text{L})_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_9(\text{amina})_2]$. Estos complejos se caracterizaron con métodos termogravimetricos, IR y susceptibilidad magnética, espectroscopia UV-visible, análisis elemental. Todos presentaron comportamientos ferromagneticos, a temperatura ambiente, a excepción del complejo de Mn(II) que presento comportamiento antiferromagnetico. La espectroscopia infrarroja revela la presencia del enlace imino C=N debido a la formación de la base de Schiff.

INTRODUCCIÓN

En los últimos tiempos, han recibido gran atención los complejos de elementos de transición con ligandos polidentados cíclicos y acíclicos, dentro de los cuales se encuentran las bases de Schiff, que pueden ser usados como modelos de moléculas más complejas, tales como hemoglobina, vitaminas, clorofila, etc. (1). Las bases de Schiff corresponden a iminas N-sustituidas y pueden ser caracterizadas por la fórmula estructural presentada en la figura 1, el grupo -C=N- es llamado azometino o imino, R , R' , R'' y R''' pueden ser grupos alquílicos o arílicos iguales o diferentes. Las bases de Schiff se forman por la condensación entre una amina primaria y un grupo carbonilo activo (cetona o aldehído) y son llamadas, de esta manera, en honor a Hugo Schiff, quien fue el primero en reportar este tipo de ligando en el año 1864 (2). La formación de bases de Schiff permite que se puedan modificar y aumentar la capacidad de coordinación de un ligando y puedan ser utilizadas como potenciales precursoras en la síntesis de complejos polinucleares (2, 3).

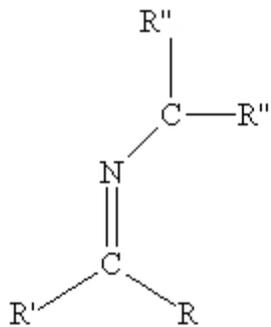


Figura 1. Fórmula estructural de la base de Schiff.

Estudios cinéticos han demostrado que la reacción de condensación, para la formación de la base de Schiff, ocurre por un mecanismo de dos etapas, e implica la formación de

un intermediario de adición que corresponde a una carbinolamina, tal como se muestra en la figura 2. La reacción es reversible y alcanza el equilibrio en un tiempo notablemente corto (2).

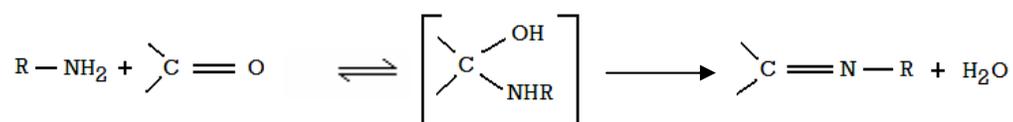


Figura 2. Mecanismo de formación de una base de Schiff.

La etapa determinante de la rapidez de la reacción es dependiente del pH. Trabajos cinéticos sobre reacciones de compuestos carbonílicos con aminas primarias han demostrado que la rapidez de la reacción presenta un máximo a un determinado valor de pH, cuya posición depende de la naturaleza de la amina. La existencia de un pH óptimo podría interpretarse considerando los equilibrios que se observan en la figura 3

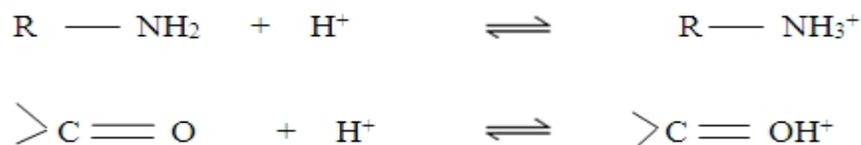


Figura 3. Mecanismo de protonación de la amina y el grupo carbonilo

La carbinolamina que resulta mediante el proceso de reacción, da como consecuencia la formación de un producto denominado, imina. Esta se da por pérdida de agua promoviendo la formación de un doble enlace: una deshidratación. Esta deshidratación sigue el mismo mecanismo que la deshidratación de un alcohol catalizada por ácido. La protonación del grupo hidroxilo lo convierte en un buen grupo saliente y se elimina como agua. El catión resultante se estabiliza por una estructura de resonancia en donde todos los octetos están llenos y la carga positiva está en el nitrógeno. De la pérdida de un protón resulta la imina, como se muestra en la figura 4 (6,7). Es muy importante tener el control del pH para la formación de la imina, pues si bien esta reacción es catalizada

por ácidos, una solución demasiado ácida, promueve la protonación de la amina y la vuelve nucleofílica inhibiendo el primer paso de la reacción (3).

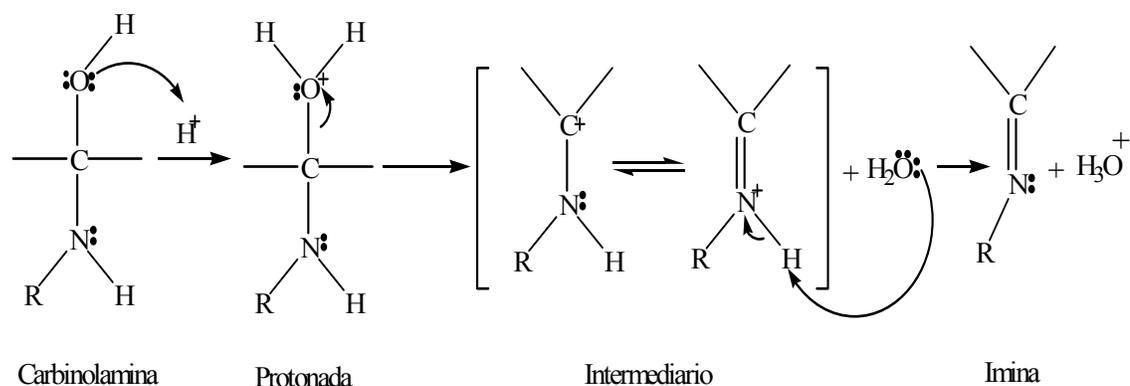


Figura 4. Mecanismo de formación de la imina

La reacción de condensación para formar bases de Schiff es relativamente sencilla, y emplea reactivos económicos y proporciona altos rendimientos (4,5). Las bases de Schiff son ampliamente utilizada para obtener un gran número de macroligandos sintéticos, estructuralmente similares a receptores naturales, frecuentemente utilizados en la química de coordinación por su reconocida capacidad receptora de iones metálicos para formar complejos estables con múltiples aplicaciones (4, 6-8), incluso, a temperatura ambiente. La importancia de los macroligandos sintetizados por esta ruta radica no sólo en la habilidad que presentan para formar complejos metálicos, sino en que pueden participar como precursores en la síntesis de nuevos receptores con estructura más compleja. Estos receptores pueden ser, tanto de cadena cíclica como acíclica, los cuales, en función del tipo y número de heteroátomos, así como del tamaño de la cavidad del receptor, les permitirá enlazarse selectivamente con determinados iones metálicos formando complejos de alta estabilidad. Estos compuestos presentan propiedades físicas y químicas con gran potencial para la obtención de materiales que puedan ser utilizados en el desarrollo de nuevas tecnologías en muy diversas áreas (9-12).

Las bases de Schiff pueden formar complejos con diferentes elementos, sin embargo, los de la primera serie de transición tales como: Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(II), Cr(III) y otros iones de la serie de transición, son los que muestran mayor habilidad para

formar este tipo de compuestos y, en consecuencia, son los de mayor abundancia (2,3). Los complejos de metales de transición con bases de Schiff con dos o más enlaces imino se caracterizan por su tendencia a la polimerización (13). Los ligandos con tres, cuatro o cinco enlaces imino no suelen ser muy comunes, pudiendo los dos últimos llegar a formar estructuras cerradas, en torno a los átomos metálicos, llamadas macrociclos, los cuales pueden ser preparados por reacciones en etapas o *in situ* (13-15).

Un buen precursor de macrociclos base de Schiff, lo constituye la 2,6-diacetilpiridina que incorpora un buen átomo donador (el nitrógeno de la piridina) entre los grupos carbonilos activos que contribuyen a enlazar, aunque débilmente, al ión director. Estudios detallados sobre los derivados de este compuesto fueron realizados para determinar sus características y propiedades estructurales (16). Estos se realizaron mediante cristalografía de rayos-X, la cual ha aclarado muchos aspectos de la síntesis asistida por metales. Una variedad de macrociclos que poseen grupos dadores N4 y N5 han sido obtenidos utilizando métodos *in situ*, mediante la reacción de condensación de la apropiada triamina o tetramina con la 2,6-diacetilpiridina, utilizando metanol o etanol como solvente y en presencia de un ión metálico adecuado (Figura 5). En ausencia del ión metálico, solo se obtuvieron aceites viscosos que se supone, son los productos poliméricos correspondientes (17, 18).

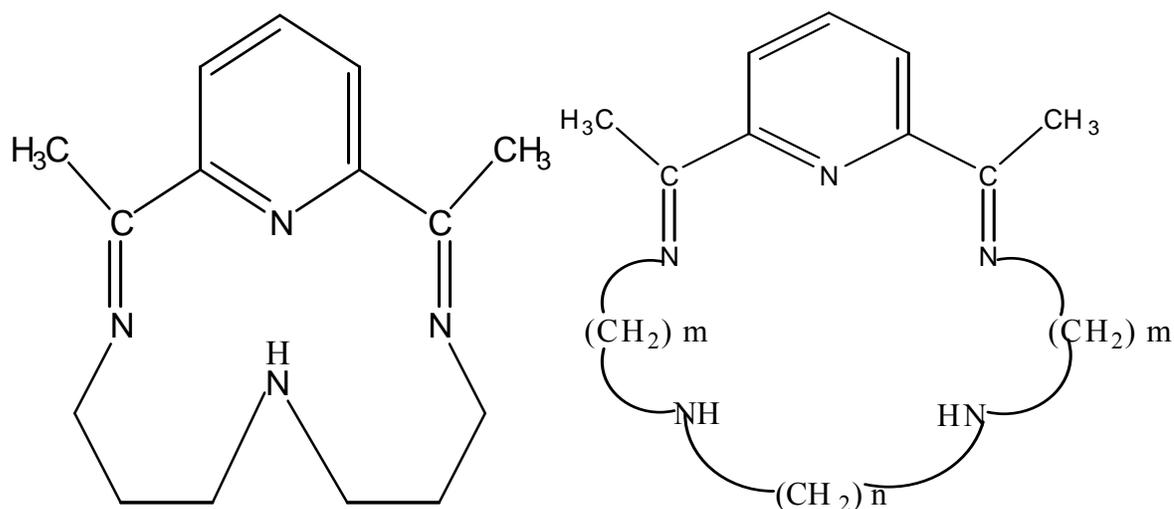


Figura 5. Macrociclos bases de Schiff tetradentados y pentadentados derivados de la 2,6-diacetilpiridina.

La interacción entre iones metálicos y bases de Schiff que contengan antibióticos representa un interesante campo de estudio. Los iones metálicos que se encuentren fácilmente disponibles pueden ser enlazados por fármacos de igual forma como lo hacen las proteínas, enzimas, ácidos nucleicos y otros tipos de bioligandos, para formar complejos. Se pueden modificar las propiedades farmacológicas y toxicológicas de un fármaco, simplemente, por la formación de un complejo metálico con el mismo (19). Particularmente, en este aspecto, resaltan los antibióticos betalactámicos que actúan inhibiendo la última etapa de la síntesis de la pared celular bacteriana y constituyen la familia de antimicrobianos más numerosa y más utilizada en la práctica clínica. Se trata de compuestos de acción bactericida lenta, relativamente independiente de la concentración plasmática, que presentan escasa toxicidad y poseen un amplio margen terapéutico. La presencia de un anillo betalactámico define químicamente a esta familia de antibióticos, de la que se han originado diversos grupos: penicilinas, cefalosporinas, carbapenemas, monobactamas e inhibidores de las betalactamasas (20). En la Figura 6, se muestra la fórmula estructural del anillo betalactámico.

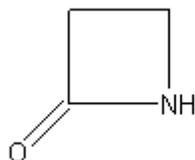


Figura 6. Fórmula estructural del anillo betalactámico.

La cefradina es un antibiótico beta-lactámico de primera generación, activo contra bacterias Gram positivas, perteneciente al grupo de las cefalosporinas a la cual pertenecen diferentes compuestos con disímiles espectros de actividad y perfiles farmacocinéticos (20). Las cefalosporinas reúnen ciertas características que los destacan: son altamente activas, con amplio espectro de acción, de fácil administración y escasa toxicidad (21). Desde el punto de vista químico, la molécula de cefradina es un ácido débil monoprótico que potencialmente puede actuar como un ligando polidentado, ya que posee grupos y átomos con capacidades donadoras de electrones. Un estudio reciente ha demostrado que la capacidad de coordinación de las cefalosporinas aumenta cuando ellas forman parte de la estructura de una base Schiff, formando una diversidad de complejos (3, 22). La figura 7 muestra la fórmula estructural de la cefradina.

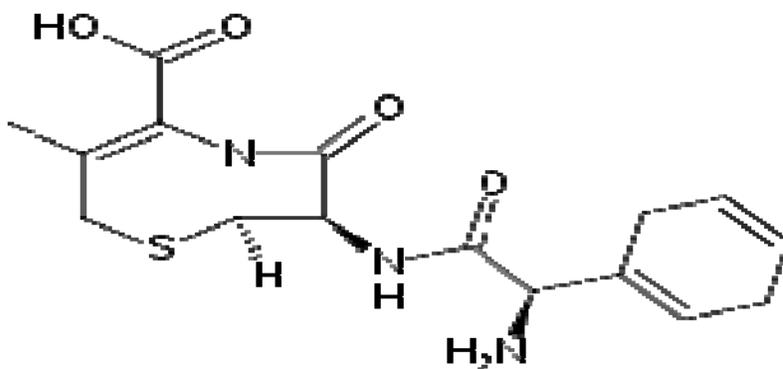


Figura 7. Fórmula estructural de la cefradina.

Los complejos metálicos de cefradina fueron estudiados por Chohan y Jaffery (23) quienes llevan a cabo la síntesis, caracterización y evaluación biológica de los complejos mononucleares de Co(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II) con cefradina. En los complejos

obtenidos, la cefradina actúa como ligando bidentado y los complejos tienen composición $[M(\text{cefradinato})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ tienen geometría octaédrica, excepto el complejo de $[\text{Cu}(\text{cefradina})_2]$ que muestra geometría cuadrado plana. La figura 8 muestra la estructura propuesta para los complejos. Se sugirió coordinación a través de los grupos NH_2 y COO^- .

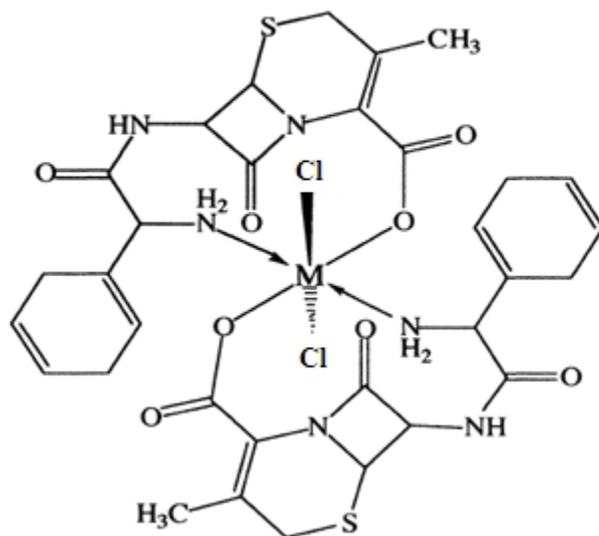


Figura 8. Estructura propuesta para complejos de $[M(\text{cefradinato})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ (23).

Las investigaciones de Ramirez (24) y las de Sultana *et al.* (23) reportan la formación de los complejos de cefradina con cobalto(II), cobre(II), cinc(II) y cadmio(II) y los de cefradina con magnesio(II), calcio(II), cromo(III) y manganeso(II), respectivamente. Ellos sugieren que la cefradina coordina en forma bidentada a través de los grupos carboxilato y el átomo de nitrógeno betalactámico. Los complejos forman estructuras octaédricas y cuadrado planar además de tener composición $M(\text{cefradinato})_2$.

En un estudio reciente la cefradina (25) se hizo reaccionar con salicilaldehído para formar un ligando base Schiff que, luego, se hizo reaccionar con diversas sales metálicas que contenían iones tales como: Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) para formar complejos en una relación molar metal/ligando 1:2, los cuales fueron caracterizados por

análisis elemental, conductancia molar, susceptibilidad magnética y espectroscopia infrarroja (IR). Todos los complejos obtenidos fueron hexacoordinados, dihidratados con geometría octaédrica y presentaron actividad bactericida. La actividad antibacteriana tuvo la siguiente relación: complejos metálicos > ligando base Schiff > antibiótico libre (11). La fórmula estructural sugerida se presenta en la figura 9.

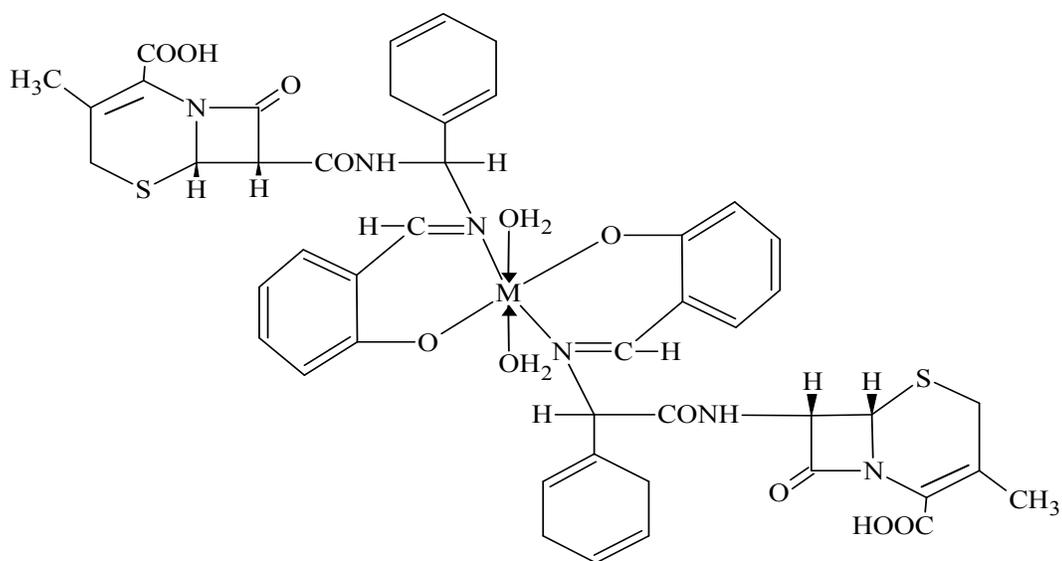


Figura 9. Fórmula estructural sugerida de los complejos de la base Schiff con cefradina y salicilaldehído.

Por otro lado, Lopez *et al* (26), logra sintetizar bases de Schiff a partir de la cefradina con la 1,6-hexanodiamina, la cefradina con trietilentetramina y la cefradina con salicilaldehído. Los resultados obtenidos sugieren que las bases de Schiff se comportan como ligandos polidentados monoaniónicos y se proponen estructuras tetracoordinadas para los complejos base Schiff con trietilentetramina y hexacoordinadas para el resto de los complejos. En las figuras 10-12 se muestran las fórmulas estructurales propuestas para los complejos. Las técnicas espectroscópicas y fisicoquímicas empleadas para caracterizar los complejos obtenidos, indicaron que las bases de Schiff forman complejos con relación estequiométrica molar 1:1 con el ión metálico y que la base Schiff con 1,6-hexanodiamina coordina al catión mediante los grupos carboxilo, imino y el grupo amino de la cadena lateral (27)

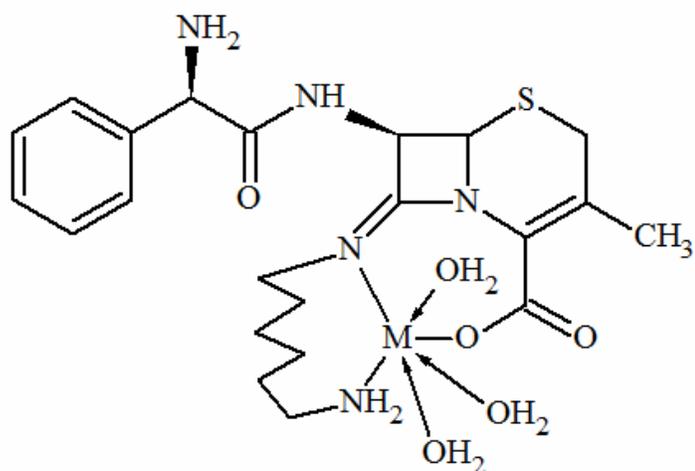


Figura 10. Fórmula estructural propuesta para los complejos de la base Schiff de cefradina con 1,6 hexanodiamina M = Ni(II) y Cu(II) (24).

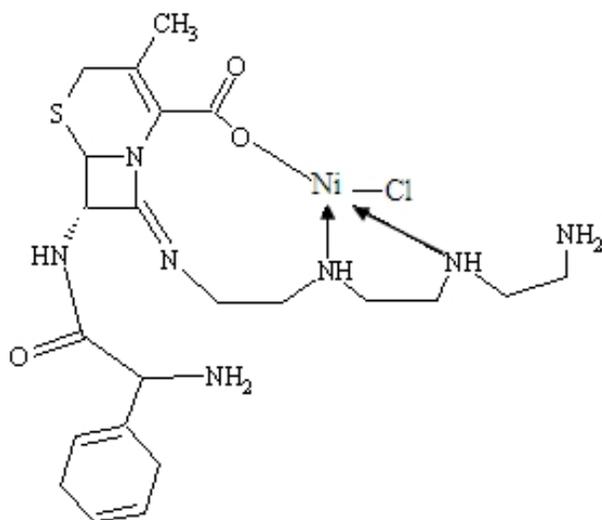


Figura 11. Fórmula estructural propuesta para el complejo de la base de Schiff con cefradina y trietilentramina.

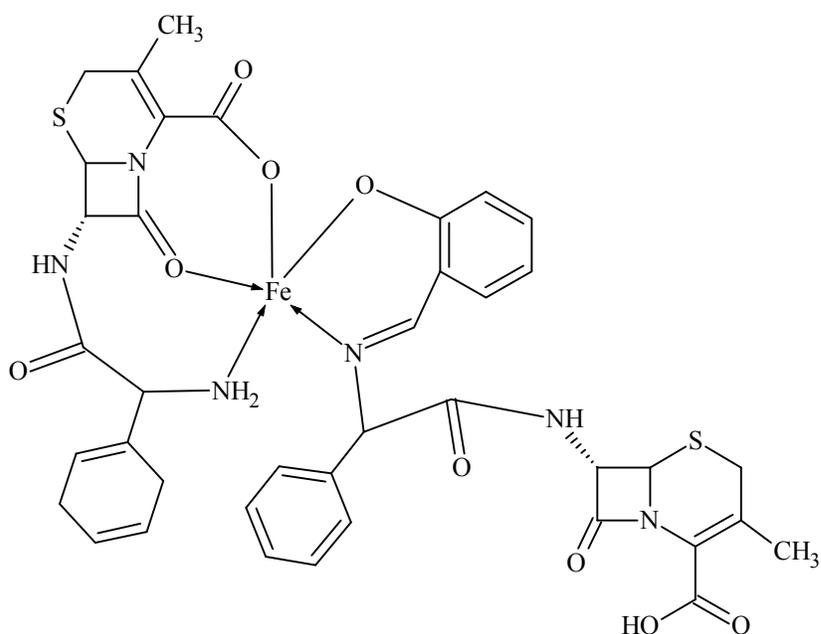


Figura 12. Fórmula estructural propuesta para el complejo de Fe(II) de la base de Schiff con cefradina y salicilaldehído (24).

Resulta de interés examinar la capacidad multidentada de las bases de Schiff derivadas de la cefradina para formar complejos polinucleares, especialmente de metales de transición donde pueden existir interacciones magnéticas entre los centros metálicos debidas al acoplamiento de los espines de los electrones desapareados a través de un ligando puente. Este tipo de interacciones puede conducir a estados fundamentales de alto espín o bajo espín. La separación entre los diferentes multipletes debidos al espín son muy pequeñas. En general existe una fuerte relación entre el comportamiento magnético de dichos compuestos y los factores estructurales (28).

Como punto de partida para el estudio teórico del magnetismo, ya en los años 50, Anderson (29) propuso la primera interpretación teórica al comportamiento magnético de los materiales. En los años 70, científicos británicos, aplicaron la aproximación orbital al modelo de Anderson y lograron establecer interpretaciones cualitativas de las correlaciones magnetoestructurales observadas, en particular, en compuestos binucleares de cobre (29,30). En los años 80 y también con compuestos binucleares de cobre, se

establecieron las primeras aproximaciones cuantitativas para evaluar la constante de acoplamiento magnético (28,30).

Los complejos polinucleares dan paso también a materiales magnéticos, en donde 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 (31). El magnetismo es una de las más poderosas fuerzas de la naturaleza. Es también una de las más habituales en la vida diaria y hace posibles tecnologías diversas que van desde los motores eléctricos hasta las memorias de un ordenador. Desde hace unos años, los investigadores trabajan en las posibilidades del magnetismo molecular, que va más allá de los imanes tradicionales y se basa en el uso de nuevas técnicas de síntesis para conseguir nuevos materiales magnéticos a escala de nanométrica y con propiedades hasta ahora impensables (32).

Actualmente, los compuestos de interés magneto-químico abarcan un amplio rango de campos, y su estudio solapa con diversas disciplinas, desde la química del estado sólido hasta la bioquímica. La investigación experimental reciente en este campo incluye la búsqueda de nuevos materiales con propiedades magnéticas interesantes, o en la combinación de propiedades, por ejemplo magnética y eléctrica o magnética y óptica. Así, se han obtenido imanes moleculares (33), que se comportan como ferromagnetos moleculares conductores de la electricidad (34), o como paramagnetos superconductores de la electricidad (35), o como sistemas cuyas propiedades magnéticas se pueden alterar mediante la luz (34,35).

Considerando lo antes citado, y en vista de la alta capacidad de formación de enlaces imino que posee la cefradina, al reaccionar con compuestos que posean grupos amino y grupos carbonilos, y de la potencial capacidad que tienen estas bases Schiff para reaccionar con metales de transición para formar complejos polinucleares, se consideró importante sintetizar la base de Schiff que contiene cefradina y *orto*-fenilendiamina, para hacerla reaccionar con diversos iones metálicos y formar complejos polinucleares

base de Schiff. Se caracterizan sus posibles estructuras mediante técnicas espectroscópicas y fisicoquímicas.

METODOLOGÍA

Para la síntesis y obtención de la base de Schiff, se lavó el antibiótico de uso comercial (cefradina) con una mezcla de agua-metanol, con la finalidad de eliminar los excipientes presentes en el mismo, luego el antibiótico fue filtrado, lavado y secado y guardado en un vial hasta su posterior uso. La *orto*-fenilendiamina y las sales metálicas se utilizaron sin previa purificación. Se ajustaron las condiciones de temperatura, pH y tiempo de reacción con el fin de obtener el mayor rendimiento posible. Cabe destacar que todos los complejos sintetizados de recrystalizaron con una mezcla de agua y metanol.

SÍNTESIS DEL LIGANDO BASE DE SCHIFF (HL)

La cefradina (1 mmol) disuelta en 4 ml NaOH (0,1 mol/l) se hizo reaccionar con *orto*-fenilendiamina (1 mmol) disuelta en agua destilada (5 ml). El pH se ajustó entre 6,5-7,0 añadiendo HCl (0,1 mol/l). La mezcla se dejó en agitación durante 24 horas aproximadamente. El precipitado amarillo formado se filtró, se lavó con agua destilada, y se secó. El esquema de formación de la base de Schiff se puede observar en la figura 14.

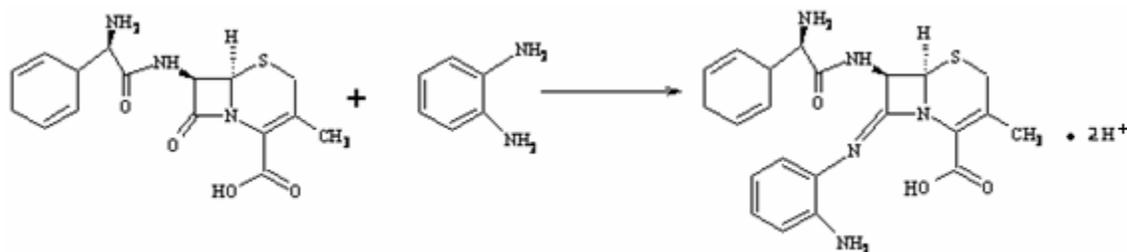


Figura 13. Esquema de formación del ligando base de Schiff (HL).

SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS POLINUCLEARES

El ligando base de Schiff HL (50 mg) disuelto en metanol (5 ml) se hizo reaccionar con algunos metales de la primera serie de transición: Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(II), Cr(III). Después de pasado media hora en agitación, se debe filtrar recogiendo todo el precipitado para luego ser lavado con agua y etanol y secado al vacío. Es importante acotar que las condiciones de temperatura, y tiempo de reacción pudieran ser ajustadas para tener el mayor rendimiento posible, por lo tanto, el procedimiento puede ser estandarizado para cada ión en particular.

Síntesis del complejo pentanuclear de manganeso con el ligando base de Schiff (HL).

El ligando base de Schiff (50 mg) disuelto en metanol (5 ml) se hizo reaccionar con 120 mg de sulfato de manganeso monohidratado en 3 ml de agua destilada para una proporción molar ligando/metal de orden 1:5. El pH fue ajustado a 6,70 con tres gotas de HCl 0,01 mol/l. Después de pasado media hora en agitación se filtró recogiendo todo el precipitado para luego ser lavado con agua y metanol y secado al vacío. El color del complejo es marrón claro.

Síntesis del complejo dinuclear de cobalto con el ligando base de Schiff (HL)

El ligando base de Schiff (50 mg) disuelto en metanol (5 ml) se hizo reaccionar con 150 mg acetato de cobalto tetrahidratado, en 3 ml de agua destilada para una proporción molar ligando : metal de orden 1:5. El pH fue ajustado a 6,70 con tres gotas de HCl 0,01 mol/l. Después de pasado media hora en agitación se filtró recogiendo todo el precipitado para luego ser secado al vacío. El color del complejo es rojo.

Síntesis del complejo dinuclear de níquel con el ligando base de Schiff (HL)

El ligando base de Schiff (50 mg) disuelto en metanol (5 ml) se hizo reaccionar con 120 mg acetato de níquel tetrahidratado, en 3 ml de agua destilada para una proporción molar ligando/metal de orden 1:5. El pH fue ajustado a 6,70 con tres gotas de HCl 0,01 mol/l.

Después de pasado media hora en agitación se filtró recogiendo todo el precipitado para luego ser secado al vacío. El color del complejo es marrón claro.

Síntesis del complejo dinuclear de cobre con el ligando base de Schiff (HL)

El ligando base de Schiff (50 mg) disuelto en metanol (5 ml) se hizo reaccionar con 120 mg de acetato de cobre monohidratado, en 3 ml de agua destilada para una proporción molar ligando/metal de orden 1:5. El pH fue ajustado a 6,70 con tres gotas de HCl 0,01 mol/l. Después de pasado media hora en agitación se filtró recogiendo todo el precipitado para luego ser secado al vacío. El color del complejo es marrón oscuro.

Síntesis del complejo pentanuclear de hierro con el ligando base de Schiff (HL).

El ligando base de Schiff (50 mg) disuelto en metanol (5 ml) se hizo reaccionar con 150 mg sulfato de hierro heptahidratado, en 3 ml de agua destilada para una proporción molar ligando/metal de orden 1:5. El pH fue ajustado a 6,70 con tres gotas de HCl 0,01 mol/l. Después de pasado una hora en agitación se filtró Recogiendo todo el precipitado para luego ser secado al vacío. El color del complejo es marrón claro.

Síntesis del complejo pentanuclear de cromo con el ligando base de Schiff (HL)

El ligando base de Schiff (50 mg) disuelto en metanol (5 ml) se hizo reaccionar con 150 mg sulfato de cromo disueltos en 3 ml de agua destilada para una proporción molar ligando/metal de orden 1:5. El pH fue ajustado a 6,70 con tres gotas de HCl 0,01 mol/l. Después de pasado media hora en agitación se filtró recogiendo todo el precipitado para luego ser secado al vacío. El color del complejo es verde oscuro.

CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS SINTETIZADOS

Los complejos sintetizados a partir de las reacciones antes mencionadas fueron caracterizados mediante técnicas fisicoquímicas (análisis elemental y susceptibilidad magnética) y espectroscópicas (IR, UV-Vis), que se describen a continuación:

Análisis elemental

El análisis elemental de los complejos sintetizados fue realizado en el Laboratorio 306 del Departamento de Química de la Universidad de Oriente, para la cual se utilizó un analizador elemental marca LECO, modelo CHNS 932. Esta técnica es utilizada para determinar los contenidos de carbono, nitrógeno y azufre, presentes en las muestras.

Métodos de análisis gravimétricos

Estos análisis se llevaron a cabo con el uso de materiales y reactivos disponibles en el laboratorio 306 del Edificio de Ciencias, para determinar la cantidad de sulfato presente en los complejos y los contenidos de metal, agua de coordinación y de cristalización.

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 el agente precipitante orgánico tiocetamida. Se precipitaron los iones metálicos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) y Cu(II) como sulfuros MS, y en el caso del cromo(III) como Cr₂S₃. Para ello se pesó 5 mg de muestra, las cuales fueron tratadas con 1 ml de HNO₃ concentrado y caliente para oxidar toda la parte orgánica del complejo. La solución se ajustó a un pH entre 6-7 con NaOH (10 mol/l) para las soluciones que contenían los iones metálicos. A estas soluciones se le agregó gota a gota una solución metanólica de tiocetamida (0,1 mol/l), hasta la aparición de los diferentes precipitados. Se lavó con agua y metanol, con ayuda de una centrifuga se extrajo el precipitado y se dejó secar a 120°C durante 2 horas. Se pesó cada uno de los precipitados obtenidos y se calculó el porcentaje para cada uno de los metales.

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. 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 tipo MO de cada uno de ellos, se hicieron pesadas de los residuos de la calcinación hasta obtener una masa constante. El análisis se realizó por triplicado

Determinación de agua total de los complejos sintetizados

Se pesó 15 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, esto dos o tres veces o hasta obtener un valor constante. 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 las masas iniciales y las masas obtenidas, se determinó mediante cálculos estequiométricos el porcentaje de agua total que presenta cada uno de los complejos polinucleares sintetizados. El análisis se realizó por triplicado.

Determinación de sulfato

El contenido de sulfato presentes en los compuestos de Mn(II), Fe(II) y Cr(III) se determinaron, pesando entre 15-25 mg de muestra que fue tratada con 1 ml de HNO₃ concentrado y caliente para eliminar toda la parte orgánica de los complejos polinucleares formados y 2 ml de agua destilada. Se ajustó a pH 7 con NaOH concentrado, la solución se calentó suavemente y se agregó gota a gota una solución de 0,1 mol/l BaNO₃, 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 BaNO₃, para verificar si precipitó todo el sulfato presente en la solución. El precipitado fue lavado con agua caliente y ácido nítrico diluido. El precipitado obtenido fue llevado a la estufa a 120°C por 1 hora, 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. El análisis se realizó por triplicado.

Medidas de susceptibilidad magnética

Para calcular el momento magnético de los compuestos sintetizados se realizaron medidas a temperatura ambiente empleando una balanza de susceptibilidad magnética marca Johnson Matthey, perteneciente al Laboratorio 306 del Departamento de Química de la Universidad de Oriente. La balanza se calibró utilizando muestras pulverizadas de susceptibilidad conocida de MnSO_4 . A partir de las medidas reportadas en el equipo se calculó el momento magnético de los complejos sintetizados. Para las medidas de susceptibilidad magnética a bajas temperaturas se utilizaron mezclas criogénicas de los siguientes solventes con nitrógeno líquido: agua (p.f: 0°C), N,N-dimetilacetamida (p.f: -20°C), acetonitrilo (p.f: $-43,8^\circ\text{C}$), clorobenceno (p.f: $-45,58^\circ\text{C}$), hexano (p.f: $-95,3^\circ\text{C}$), tetrahidrofurano (p.f; -108°C), dietileter (p.f: $-116,2^\circ\text{C}$), alcohol propílico (p.f: $-126,2^\circ\text{C}$), pentano (p.f: $-129,7^\circ\text{C}$) y nitrógeno líquido (p.f: -196°C).

Espectroscopia infrarroja (IR)

Éstos análisis fueron realizados en pastillas de KBr, con un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 1310 perteneciente al Departamento de Química de la Universidad de Oriente.

Espectroscopía electrónicos (UV-visible)

Los espectros electrónicos fueron realizados en solución utilizando N,N-dimetilacetamida como solvente, empleado un espectrofotómetro Jenway 6405 UV/Visible, perteneciente al Departamento de Química de la Universidad de Oriente.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la realización de la síntesis, además de las variaciones de concentración y de relaciones molares metal-ligando, se consideraron otros parámetros como temperatura, mezcla de solventes y pH. Los complejos polinucleares mostraron ser estables a temperatura ambiente y a pesar de ser realizados en condiciones de saturación se obtuvieron complejos dinucleares de Cu(II), Ni(II), y Co(II), y complejos pentanucleares de Mn(II), Fe(II) y Cr(III). Los complejos muestran ser insolubles en solventes orgánicos comunes, pero solubles en N,N-dimetilacetamida, dimetilsulfoxido (DMSO) y acetato de etilo. Las pruebas de solubilidad de los complejos, se realizaron en un volumen de 2 ml para cada complejo y presentaron colores amarillos después de la dilución.

Determinación del metal por análisis térmico

A temperaturas más elevadas, superiores a los 1000 °C se produce la descomposición del complejo y posterior cambio en su naturaleza química, en este caso la oxidación conduce a la formación de óxidos tipo MO que permite determinar el contenido de metal presente en el complejo polinuclear. En la tabla 1, se encuentran los porcentajes de metal obtenidos por el método térmico.

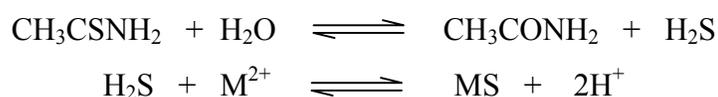
Tabla 1: Porcentajes de metal por análisis térmico

Complejo	m _{inicial} (mg)	m _{final} (mg)	%Metal Medido	%Metal Calculado
Mn ₅ H ₃ (L)(SO ₄) ₆ (H ₂ O) ₃₄	25,2	4,4	13,74±0,48	14,43
Fe ₅ (L)(SO ₄) _{1,5} Cl ₆ (MeOH) ₄ (H ₂ O) ₆	26,5	7,1	20,82±0,76	21,33
Co ₂ (L)Cl ₃ (MeOH) ₁₀ (H ₂ O) ₂	13,3	2,5	14,77±0,34	13,01
Ni ₂ (L)C ₁₃ (MeOH) ₅	17,7	1,4	14,22±0,59	14,44
Cu ₂ (L)Cl ₃ (MeOH) ₃ (H ₂ O) ₁₃	24,8	3,9	12,93±0,41	12,70
Cr ₅ (L) ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₉ (amina) ₂	15,8	4,6	14,16±0,77	15,34

Según los resultados obtenidos en la tabla 1, 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%.

Determinación de metal por gravimetría

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 Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Cr(III). La reacción se aprecia a continuación:



En la tabla 2, se muestran valores muy cercanos con respecto a los porcentajes de metal medido y calculado mediante la fórmula estructural que se propone, así como también en el análisis térmico en cada uno se confirma la presencia de más de un centro metálico. Lo que pudiera indicar que la fórmula propuesta para cada uno de los complejos sintetizados es correcta.

Tabla 2: Contenido de metal mediante las reacciones de precipitación.

Complejo	m _{inicial} (mg)	m _{final} (mg)	%Metal Medido	%Metal Calculado
Mn ₅ H ₃ (L)(SO ₄) ₆ (H ₂ O) ₃₄	11,2	2,4	13,50±0,30	14,43
Fe ₅ (L)(SO ₄) _{1,5} Cl ₆ (MeOH) ₄ (H ₂ O) ₆	13,0	4,1	20,0±0,30	21,83
Co ₂ (L)Cl ₃ (MeOH) ₁₀ (H ₂ O) ₂	13,3	2,5	12,17±0,47	13,00
Ni ₂ (L)Cl ₃ (MeOH) ₅	10,8	2,4	14,45±0,06	14,44
Cu ₂ (L)Cl ₃ (MeOH) ₃ (H ₂ O) ₁₃	12,5	2,4	12,76±0,22	12,70
Cr ₅ (L) ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₉ (amina) ₂	15,2	4,2	15,25±0,36	15,34

Determinación de sulfatos:

El contenido de sulfato presente en los compuestos sintetizados, determinados mediante la precipitación de sulfato de bario con nitrato de bario, se pueden observar en la tabla 3. 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:

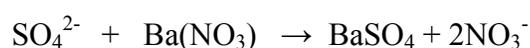


Tabla 3. Porcentajes del ión sulfato presentes en los compuestos sintetizados

Compuestos	Muestra (mg)	SO ₄ ²⁻ (mg)	% SO ₄ ²⁻ (medido)	% SO ₄ ²⁻ (calculado)
Mn ₅ H ₃ (L)(SO ₄) ₆ (H ₂ O) ₃₄	25,6	7,9	29,39±0,54	30,27
Fe ₅ (L)(SO ₄) _{1,5} Cl ₆ (MeOH) ₄ (H ₂ O) ₆	24,4	12,4	10,45±0,34	11,00
Cr ₅ (L) ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₉ (amina) ₂	17,7	10,8	12,50±0,23	11,32

Se puede observar en la tabla 3, los porcentajes de sulfato obtenidos mediante la precipitación con cloruro de bario tienen una buena correspondencia con los valores calculados de la fórmula estructural propuesta. En los complejos polinucleares de Fe(II), Mn(II) y Cr(III) poseen porcentajes correspondientes a más de un anión.

Determinación de agua de coordinación

Utilizando temperaturas elevadas de (120 y 250) °C, se puede calcular la pérdida de agua por parte del complejo formado y así calcular el agua total contenida en el complejo.

Tabla 4. Porcentaje de agua presentes en cada uno de los complejos sintetizados

Complejo	%Agua (total) medido	%Agua (total) calculado
$Mn_5H_3(L)(SO_4)_6(H_2O)_{34}$	30,12±0,23	32,16
$Fe_5(L)(SO_4)_{1,5}Cl_6(MeOH)_4(H_2O)_6$	9,12±0,65	8,25
$Cu_2(L)Cl_3(MeOH)_3(H_2O)_{13}$	23,43±0,12	23,18

Se puede observar en la tabla 4, que los porcentajes de agua de 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 0,5% para todos los complejos. Los resultados demuestran que la determinación de agua medida corrobora el porcentaje de agua calculada.

Susceptibilidad magnética

La balanza de Gouy se basa en la interacción de un material con electrones desapareados al interaccionar con un campo magnético, en donde al aplicar dicho campo se modifica el peso aparente de la muestra debido a que se ejerce una fuerza sobre ella proporcional al gradiente del campo. El peso puede aumentar o disminuir dependiendo del signo de la susceptibilidad magnética. Para el cálculo de susceptibilidad magnética, se hace uso de una balanza 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 (cm); 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 magnética molar X_M se obtiene:

$$X_M = M_r \times X_g$$

La susceptibilidad magnética puede ser positiva, si la magnetización refuerza el campo, o negativa, si se opone. En la Tabla 5, se detallan las principales variables de susceptibilidad magnética (R) medidas por unidad de volumen y la susceptibilidad molar calculada (X_M) realizadas a cada uno de los complejos polinucleares formados.

La susceptibilidad molar, X_M , es calculada multiplicando la masa molar del compuesto por la susceptibilidad por gramos. La contribución paramagnética a la susceptibilidad proviene de los momentos angulares de espín y orbital. El diamagnetismo proviene de la circulación de los electrones inducidas por el campo magnético externo, por lo que todos los átomos y moléculas tienen contribuciones al magnetismo de origen diamagnético. En la mayoría de casos, la susceptibilidad diamagnética de una molécula puede ser obtenida con una buena aproximación sumando las contribuciones de cada uno de sus átomos y enlaces, mediante el uso de las constantes de Pascal (36). La susceptibilidad molar corregida X_M^{corr} se puede expresar por: $X_M^{corr} = X_M - X_{dia}$

Tabla 5: Susceptibilidad magnética

Complejo	(m)mg	R	l(cm)	$X_g \times 10^{-5}$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$X_{M(\text{corr})}$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
$\text{Mn}_5\text{H}_3(\text{L})(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{34}$	60,03	2900	1,0	5,5091	0,0677
$\text{Fe}_5(\text{L})(\text{SO}_4)_{1,5}\text{Cl}_6(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})_6$	42,8	2500	1,2	8,0511	0,0665
$\text{Ni}_2(\text{L})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_5$	17,9	920	0,8	4,8818	0,0149
$\text{Cu}_2(\text{L})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_{13}$	52,9	2150	2,1	9,8347	0,1289

R: susceptibilidad magnética del tubo con muestra, L: longitud de la muestra en el tubo, χ_g : susceptibilidad específica por gramos (χ es un factor adimensional), X_M : susceptibilidad molar

Momentos magnéticos

Para una sustancia constituida por centros paramagnéticos que no influyen recíprocamente (como en los compuestos de coordinación en que los ligandos aíslan los iones del metal entre sí), la susceptibilidad magnética sigue la ley de Curie, la cual establece:

$$X_M = C/T,$$

donde C es la constante de Curie. Si la X_M de un compuesto obedece a esta ley, el momento magnético efectivo (en magnetones de Bohr) puede ser calculada a partir de la siguiente expresión.

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

El movimiento de los electrones no apareados produce un momento de dipolar magnético. Para nuestros propósitos, los movimientos más importantes son el giro del electrón alrededor de su propio eje y el movimiento de los electrones en torno al núcleo. En los casos en que no hay degeneración de los orbitales en el término fundamental, los electrones no se pueden mover independientemente unos de otros, y no hay contribución de los orbitales al momento magnético (se dice que la contribución de los orbitales está anulada), más sin embargo, si el estado basal de la molécula tiene una degeneración orbital, hay una contribución del orbital al momento magnético.

Tabla 6: Momento magnético de los complejos sintetizados.

Complejo	μ complejo calculado	μ complejo Teórico
$\text{Mn}_5\text{H}_3(\text{L})(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{34}$	9,77	11,83
$\text{Fe}_5(\text{L})(\text{SO}_4)_{1,5}\text{Cl}_6(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})_6$	12,59	12,00
$\text{Ni}_2(\text{L})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_5$	10,96	4,90
$\text{Cu}_2(\text{L})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_{13}$	14,51	3,87

μ : momento magnético

Con los resultados obtenidos de los momentos magnéticos, muestra un comportamiento ferromagnético para los complejos de Cu(II), Ni(II) y Fe(II), esto indica que los complejos poseen spines desapareados; en cambio el complejo de Mn(II) presentó un comportamiento antiferromagnético, esto indica que posee sus spines apareados, disminuyendo la capacidad magnética de los complejos formados.

En la figura 16, Se muestra el comportamiento magnético del complejo $\text{Cu}_2(\text{L})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_{13}$ a bajas temperaturas, entre 77-300K y se puede observar el comportamiento magnético mediante la representación de la gráfica de X_M vs T (temperatura representada en kelvin). El descenso es producto del acoplamiento iónico spin-orbital del complejo de Cu, manteniendo propiedades paramagnéticas 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 (35).

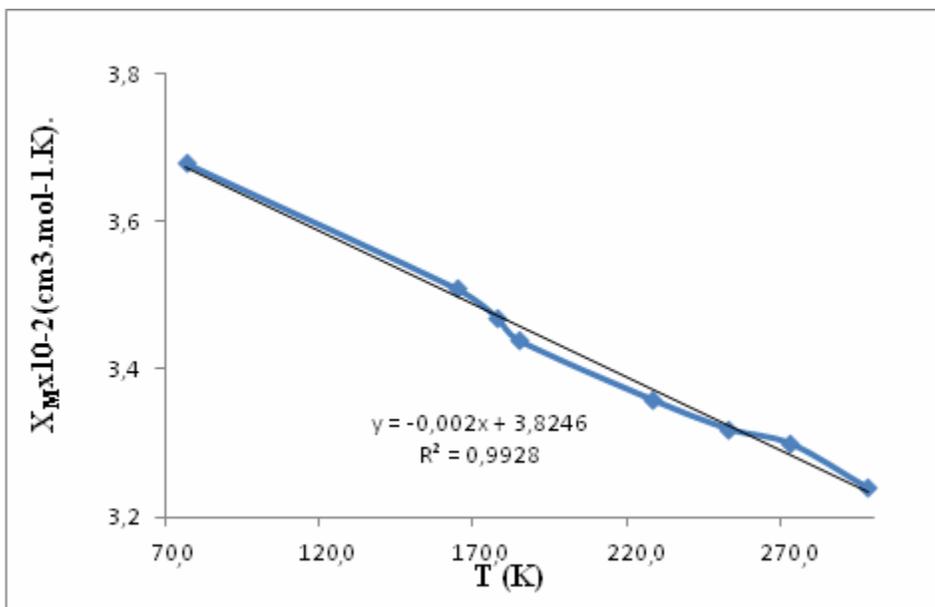


Figura 14. Dependencia de X_M frente a T , para el complejo de Cu(II) .

En la Figura 15, se muestra el comportamiento magnético de $1/X_M$ en función de T , que es el inverso de la susceptibilidad molar respecto a la temperatura.

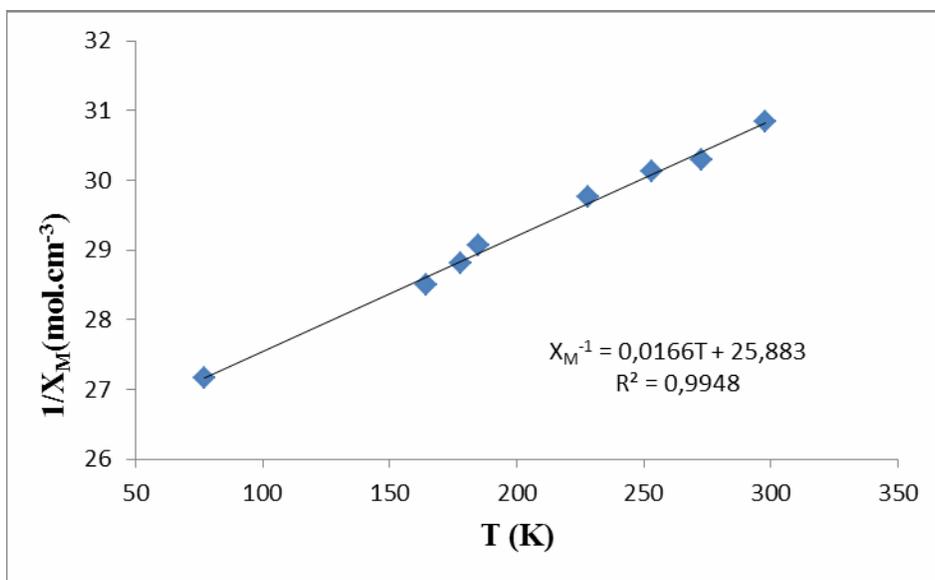


Figura 15. Dependencia de $1/X_M$ frente a T , para el complejo de Cu(II) .

Las propiedades magnéticas de las sustancias se ven influenciadas por la temperatura, de modo que para muchas sustancias paramagnéticas la susceptibilidad magnética (χ), es inversamente proporcional a la temperatura T absoluta, obedeciendo a la denominada

ley de Curie: χ_M : C/T. Esta ley se cumple en los sistemas magnéticamente diluidos normales, obteniéndose una función hiperbólica al representar la variación de $\chi_M T$ frente a T y una línea recta que pasa por el origen al representar χ_M frente a 1/T. La utilidad de estas representaciones está en la posibilidad de identificar la presencia de interacciones magnéticas en sistemas magnéticos no diluidos. Cuando estas interacciones son débiles, la sustancia sigue presentando un comportamiento paramagnético y la susceptibilidad medida todavía es independiente del campo magnético H, pero en este caso la representación de χ_M frente a 1/T es una recta que intercepta al eje de abscisas y obedece a la ley de Curie-Weiss: χ_M : C/(T- θ), donde C y θ representan las constantes de Curie y Weiss respectivamente. Para el complejo de $\text{Cu}_2(\text{L})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_{13}$, la susceptibilidad magnética en el rango de 77-300 K obedece la ley de Curie-Weiss. Para la determinación de la constante de curie, se usa el inverso de la pendiente de la grafica $\chi_M T$ vs T, el cual dio un valor de $26 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}$ y para determinar el valor de la constante de weiss (θ) se hizo uso de la ecuación despejada:

$$\chi_M = \frac{C}{T + \theta}$$

Donde $\theta = 741 \text{ K}$, nos indica una interacción antiferromagnética entre los centros metálicos a medida que va descendiendo la temperatura.

Espectroscopia infrarroja IR

Según se puede observar en la Tabla 7, la banda correspondiente al carbonilo β -lactámico correspondiente al *stretching* C=O presente en la cefradina (compuesto usado como sustrato de partida), desaparece en la base de Schiff y en sus complejos respectivos, lo que indica que la reacción de condensación se efectuó en dicho grupo carbonilo.

Tabla 7: Espectroscopia IR de los complejos sintetizados.

Complejo	(C=O)	(C=O)	(C=N)	(COO)	(COO)	Δv
	lactam	amida	imino	asim	Sim	
Cefradina	1730	(1660)				
Base de Schiff	-	1660	1620			
Mn ₅ H ₃ (L)(SO ₄) ₆ (H ₂ O) ₃₄	-	-	-	-	-	-
Fe ₅ (L)(SO ₄) _{1.5} Cl ₆ (MeOH) ₄ (H ₂ O) ₆	-	-	-	-	-	-
Co ₂ (L)Cl ₃ (MeOH) ₁₀ (H ₂ O) ₂	-	(1660)	(1600)	(1590)	1390	200
Ni ₂ (L)Cl ₃ (MeOH) ₅	-	(1660)	(1600)	(1580)	1380	200
Cu ₂ (L)Cl ₃ (MeOH) ₃ (H ₂ O) ₁₃	-	-	-	-	-	-
Cr ₅ (L) ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₉ (amina) ₂	-	1660	(1590)	(1560)	(1380)	180

Las bandas que están entre paréntesis, son bandas que se encuentran solapadas con otras absorciones generando una banda más ancha

El espectro infrarrojo de la base de Schiff (Figura 17) se evidencia una banda de absorción próxima a 1600 cm^{-1} atribuidas a la tensión *stretching* C=N-R del grupo iminico, evidenciando de esta manera la formación de este grupo a partir del anillo lactámico de la cefradina.

En general, la base de Schiff (HL) y los complejos metálicos presentan bandas semejantes en los espectros infrarrojos con diferencias en la intensidad, la mayoría solapadas, formando parte de una banda ancha que imposibilita ver las tensiones, pero se presume su presencia al producirse la coordinación del ligando al metal. Esto se debe a que las frecuencia vibracionales activas en el infrarrojo del ligando varían cuando coordina el metal. También se reportan los picos de absorción atribuibles a las vibraciones de *stretching* simétrica y antisimétrica del grupo carboxilato, presente en los complejos. Un indicativo de que un grupo carboxilato en un complejo puede estar enlazado a un catión metálico como ligando monodentado o bidentado, es la diferencia en las posiciones relativas de sus vibraciones de *stretching* simétrica y asimétrica (Δv). Si la diferencia entre los números de onda de ambos *stretching* es mayor de 200 cm^{-1} ,

sugiere una coordinación del grupo carboxilato al metal a través de un solo átomo de oxígeno (37).

La banda de absorción correspondiente al stretching del enlace O-H de las moléculas de agua, presentes ya sea coordinando y/o hidratando al complejo, se extiende entre los 3100 y 3500 cm^{-1} solapan parcialmente las banda correspondientes a los distintos grupos aminos presentes en cada molécula.

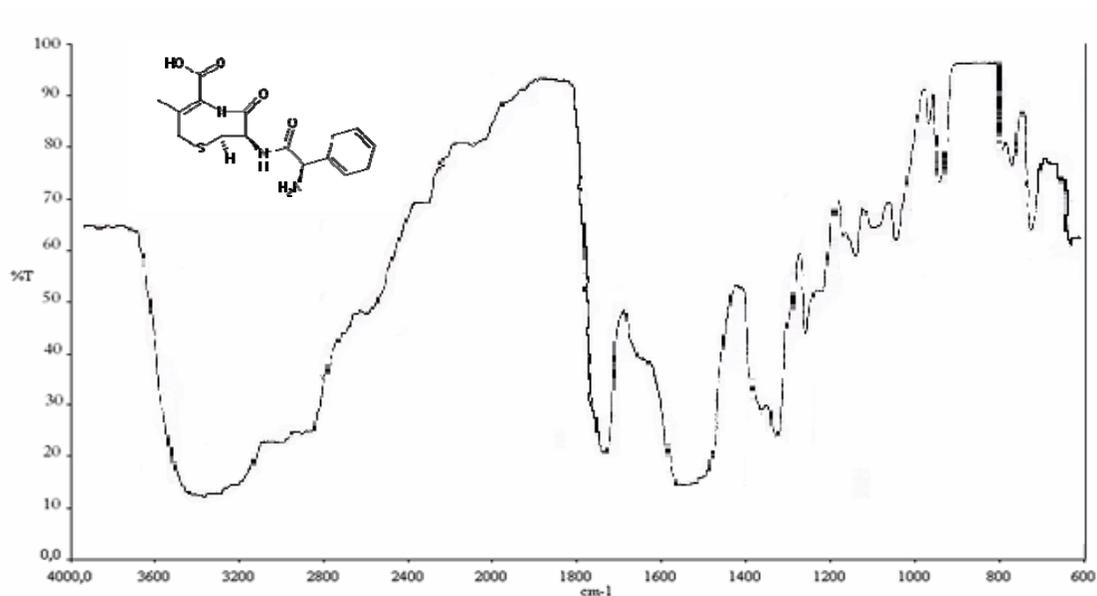


Figura 16. Espectro IR de la cefradina·H₂O

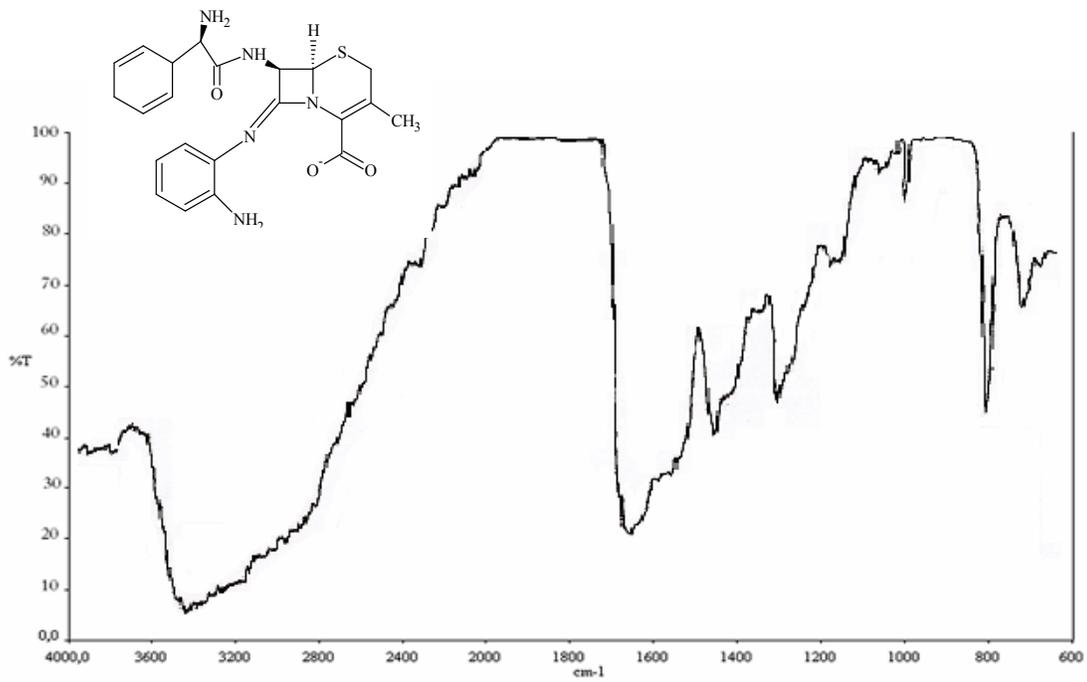


Figura 17. Espectro IR base de Schiff

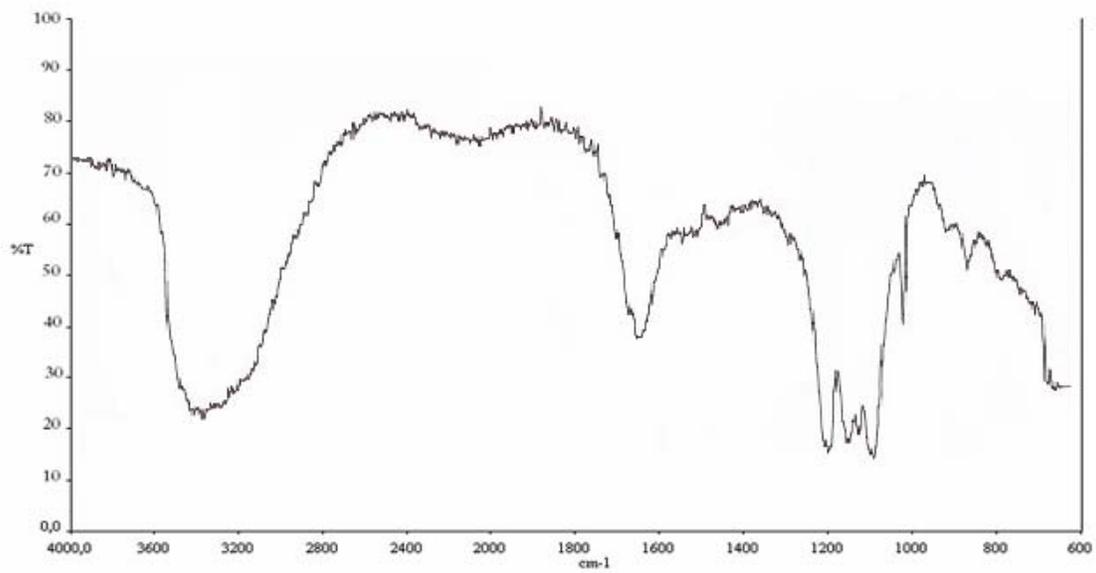


Figura 18. Espectro IR del complejo $[Mn_5H_3(L)(SO_4)_6(H_2O)_{34}]$

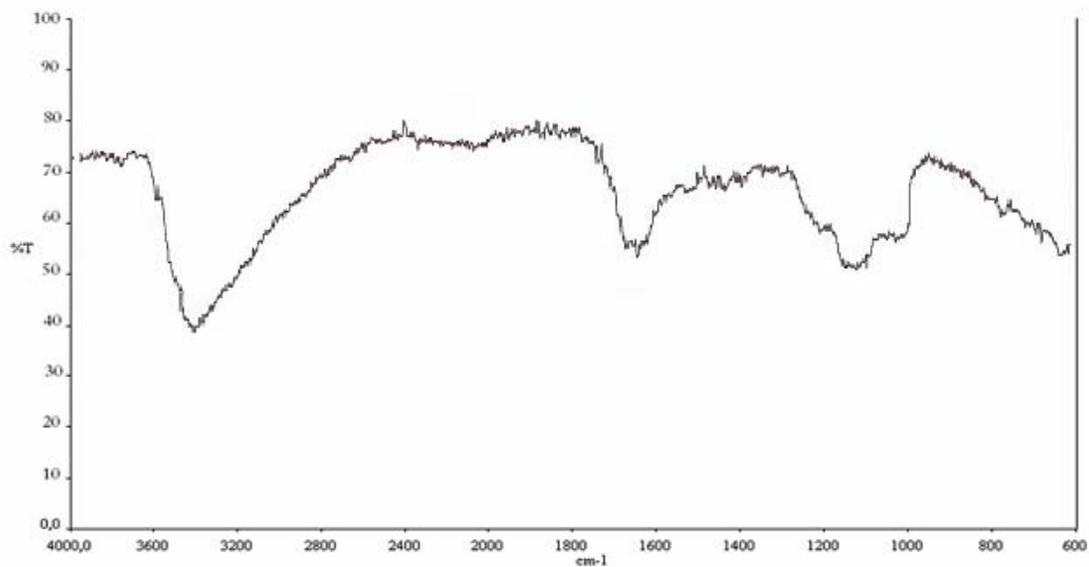


Figura 19. Espectro IR del complejo $\text{Fe}_5(\text{L})(\text{SO}_4)_{1.5}\text{Cl}_6(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})_6$

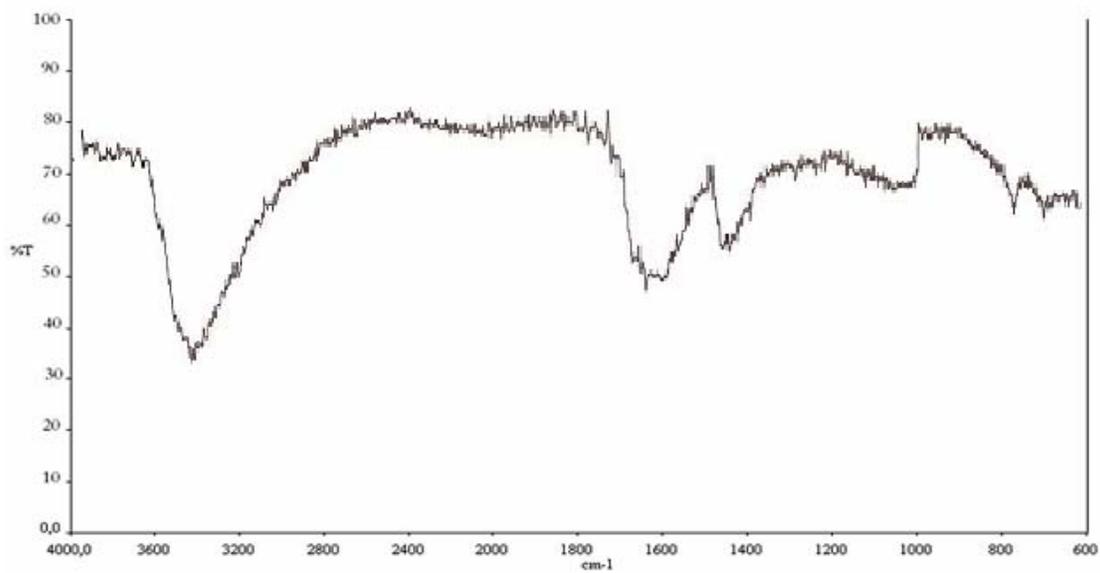


Figura 20. Espectro IR del complejo $\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$

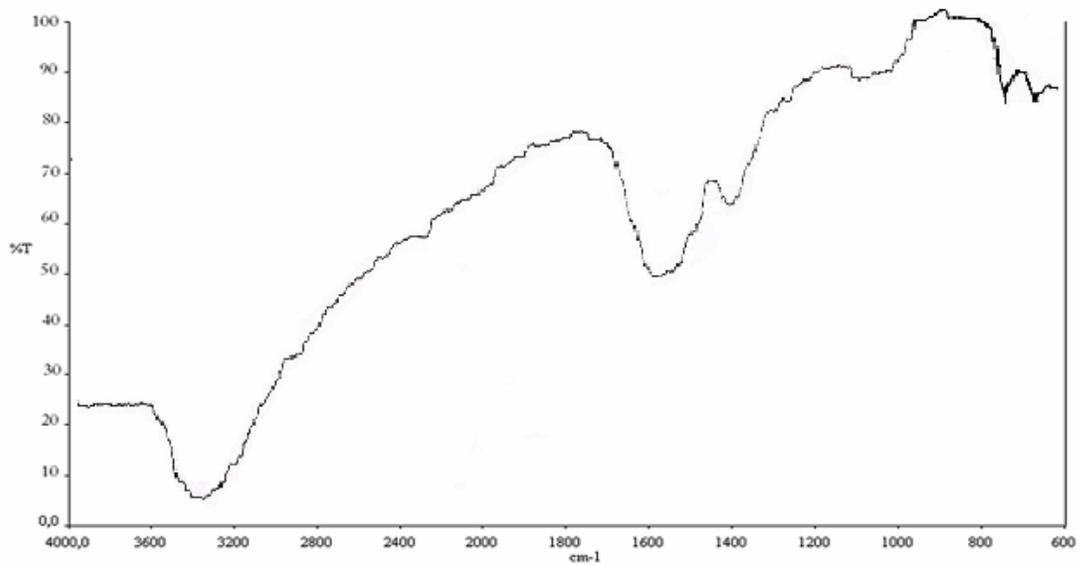


Figura 21. Espectro IR del complejo $\text{Ni}_2(\text{L})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_5$

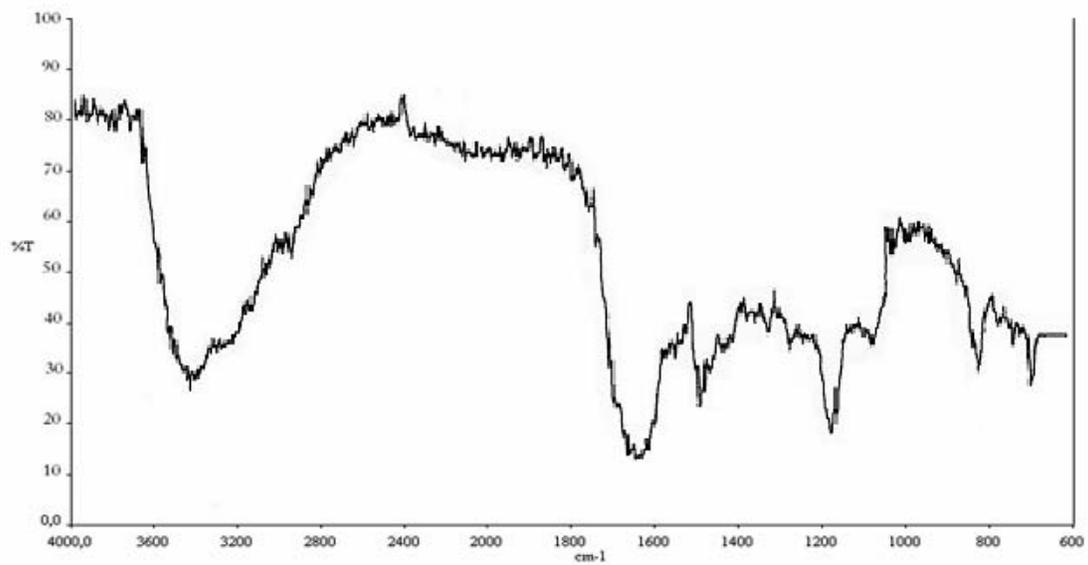


Figura 22. Espectro IR del complejo $\text{Cu}_2(\text{L})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_{13}$

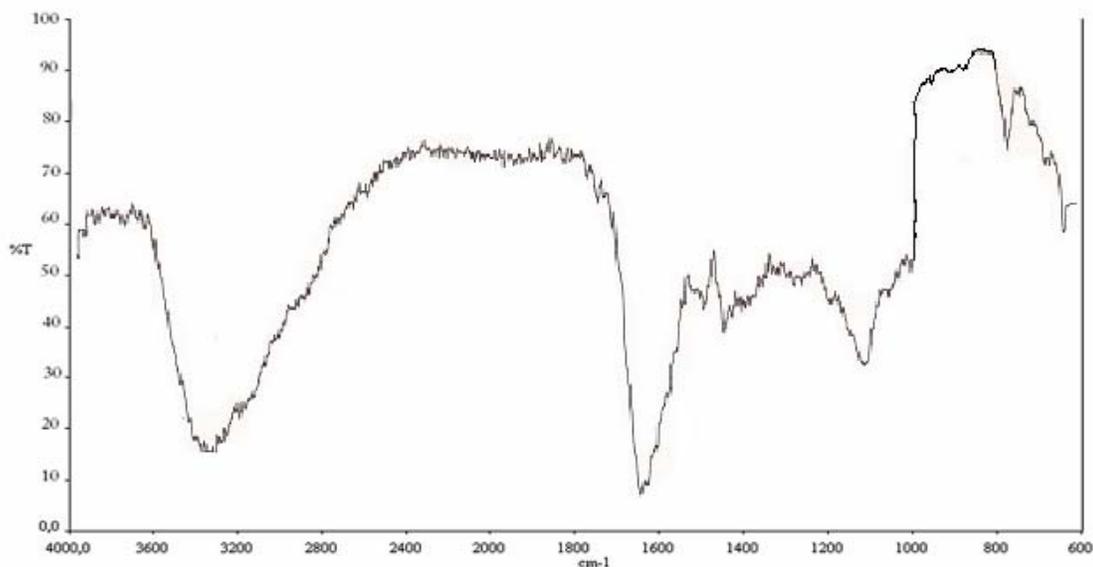


Figura 23. Espectro IR del complejo $\text{Cr}_5(\text{L})_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_9(\text{amina})_2$

Espectroscopia ultravioleta-visible

La espectroscopia ultravioleta-visible es una técnica de excitación en que mediante la absorción de radiación se producen saltos electrónicos entre niveles de energía moleculares, para ello se barre el espectro electromagnético en la zona ultravioleta-visible registrándose las absorciones de energía cuando se alcanza la condición de resonancia: $\Delta E = h\nu$. 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 (37). En la tabla 8 se muestran las transiciones electrónicas principales del ligando base de Schiff y los complejos polinucleares sintetizados.

Tabla 8: Transiciones electrónicas de la base de Schiff y los complejos sintetizados.

Compuestos	Transiciones electrónicas (nm)	
	En el ligando	$d \rightarrow d$
Base de Schiff	250-295	-----
$Mn_5H_3(L)(SO_4)_6(H_2O)_{34}$	270-350	-----
$Fe_5(L)(SO_4)_{1.5}Cl_6(MeOH)_4(H_2O)_6$	235-250-280	350
$Co_2(L)(MeO)_3(MeOH)_7(H_2O)_2$	240-265	355
$Ni_2(L)Cl_3(MeOH)_5$	235-255	355-440
$Cu_2(L)Cl_3(MeOH)_3(H_2O)_{13}$	235-250-265	345-445
$Cr_5(L)_2(SO_4)_2(OH)_9(amina)_2$	230-255	360-450

En las figuras de la 25 a la 33, se muestran los espectros electrónicos de la base de Schiff (HL) y de los diferentes complejos polinucleares sintetizados, los cuales muestran en general las principales señales en el ligando y las bandas correspondientes a las transiciones $d-d$ del metal o posibles transiciones debido a la transferencia de carga entre el metal y ligando.

En el espectro electrónico de la base de Schiff (Figura 25) se observan dos picos de absorción en la región ultravioleta, estos picos se encuentran próximos entre sí, se ubican entre los 250 nm y 295 nm. Estas bandas de absorción pueden ser atribuidas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ que se producen en la base de Schiff, debido a que esta posee, en su estructura, un número considerable de enlaces dobles C=C, C=O y el enlace característico de este grupo de compuestos: el enlace imino, C=N. Además, poseen varios átomos con pares libres de electrones, e incluso presentan conjugación entre enlaces múltiples y pares libres.

Se puede apreciar en el espectro electrónico del complejo de $Mn_5H_3(L)(SO_4)_6(H_2O)_{34}$ dos bandas de absorción. Estas bandas se encuentran ubicadas aproximadamente a los 264 y 330 nm correspondiente a las transiciones electrónicas para $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ en

el ligando. El Mn(II) es un ión d^5 y no muestra señales debidas a transiciones $d-d$, ya que su término de Russell-Saunders en el estado fundamental en un entorno octaédrico es 6A_1 y no presenta estados electrónicos excitados de igual multiplicidad.

En el espectro electrónico del complejo metálico $Fe_5(L)(SO_4)_{1.5}Cl_6(MeOH)_4(H_2O)_6$, se visualizan tres bandas de absorción. Una banda a 235 nm y otra a 250 nm correspondientes a las transiciones tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ o $n \rightarrow \pi^*$ en el ligando. La última banda de absorción está ubicada a 280 nm que probablemente pudiera ser debida a una transferencia de carga del metal al ligando. 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.

Para el espectro electrónico del complejo $Co_2(L)(MeO)_3(MeOH)_7(H_2O)_2$, se observan dos bandas de absorción, que corresponden al ligando, se encuentran situadas aproximadamente a 240 y 265 nm, que corresponden probablemente a transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. En el caso del complejo $Co_2(L)(MeO)_3(MeOH)_7(H_2O)_2$, el ión metálico Co^{2+} , tiene una configuración d^7 con un estado fundamental ${}^4T_{1g}$ para la geometría octaédrica y 4A_2 para una geometría tetraédrica. Para un entorno octaédrico el término 4F se degenera en tres términos ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$ y ${}^4A_{2g}$ y el término 4P degenera en un término ${}^4T_{1g}$, por lo tanto debería aparecer en la región visible tres señales permitidas de transiciones $d \rightarrow d$ (Figura 26). Sin embargo, sólo aparece una banda poco usual a 355 nm, que podría ser utilizada para hacer un cálculo aproximado del grado de covalencia en el compuesto.

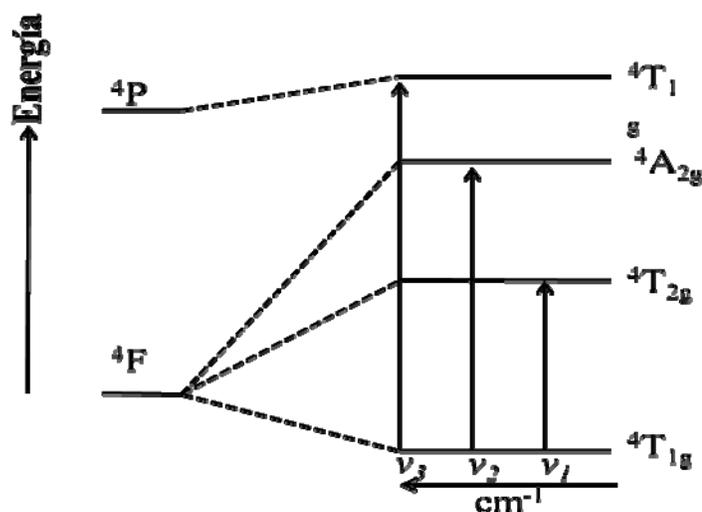


Figura 24. Diagrama de los distintos niveles de energía para el Co^{2+} .(39)

En el espectro electrónico referente al complejo de $\text{Ni}_2(\text{L})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_5$ (Figura 23) se observa cuatro bandas de absorción, las primeras se encuentran aproximadamente 235 y 255 nm en la región ultravioleta, las cuales se atribuyen a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ en el ligando. Las absorciones que se encuentran a los 355 y 440 nm en el espectro electrónico corresponden a las transiciones $d \rightarrow d$ en el metal. El Ni(II) posee una configuración electrónica d^8 presentando dos electrones desapareados con espines paralelos tenemos un estado triplete ($S = 1$, multiplicidad de spin $2S + 1 = 3$). Los términos Russell Saunders permitidos para electrones equivalentes en el estado fundamental es 3F y un término excitado con igual multiplicidad 3P . Considerando lo antes expuesto, para un complejo octaédrico con dos electrones desapareados, existen tres transiciones electrónicas posibles de las que se observan solamente dos probablemente por las limitaciones del equipo.

El complejo de $\text{Cu}_2(\text{L})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_{13}$, actúa de forma similar al complejo de hierro, en donde se observan tres bandas de absorción en la región ultravioleta, dos para transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ (235 y 250) nm y otra a 265 producto de una transferencia metal-ligando. La configuración d^9 hace que el cobre (II) este sujeto a la

distorsión de Jahn-Teller. El teorema de Jahn-Teller establece que cualquier sistema no lineal en un estado electrónico degenerado será inestable y sufrirá algún tipo de distorsión que disminuirá su simetría y dividirá el estado degenerado. El ión cobre(II) posee una configuración t_{2g}^6, e_g^3 por lo tanto en sus complejos octaédricos o tetraédricos los enlaces se encuentran bastante elongados. Estas distorsiones de la simetría, complican la interpretación detallada de los espectros de sus complejos.

En el espectro electrónico del complejo $Cr_5(L)_2(SO_4)_2(OH)_9(amina)_2$, se pueden apreciar cuatro bandas. Dos bandas 230 y 255 de absorción en la región visible correspondientes a transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ o $n \rightarrow \pi^*$ en el ligando y las otras dos ubicadas a 360 y 450 nm debidas a transiciones del tipo $d \rightarrow d$.

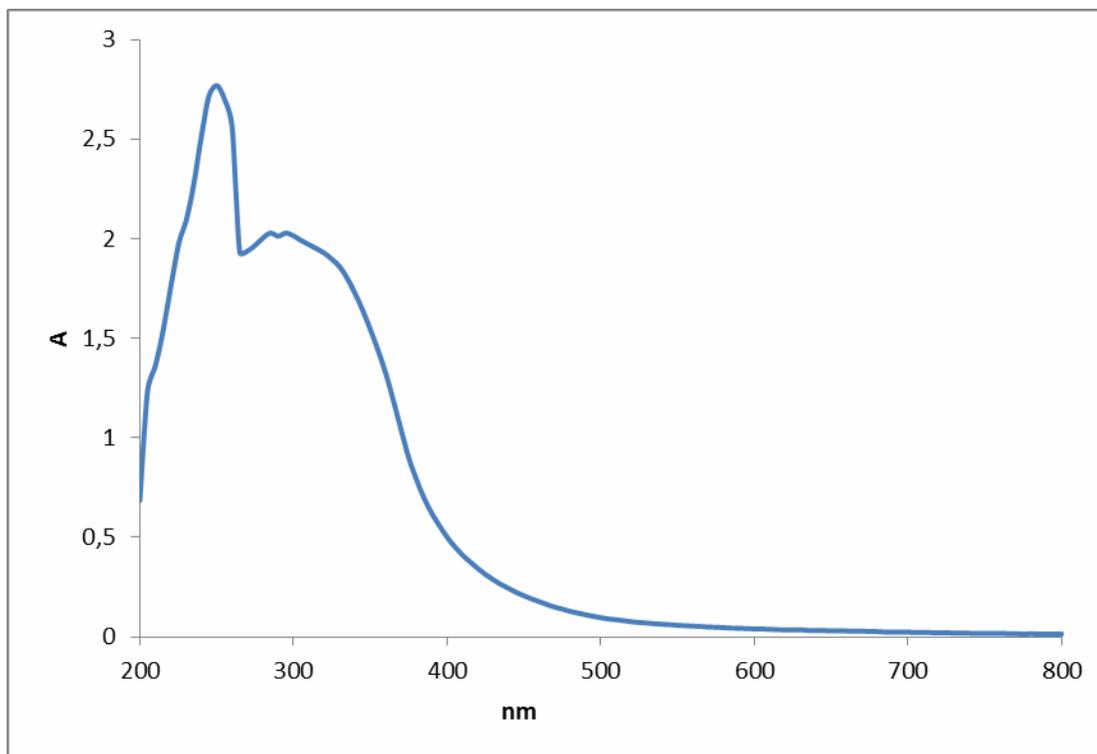


Figura 25. Espectro UV- Visible para la base de Schiff HL

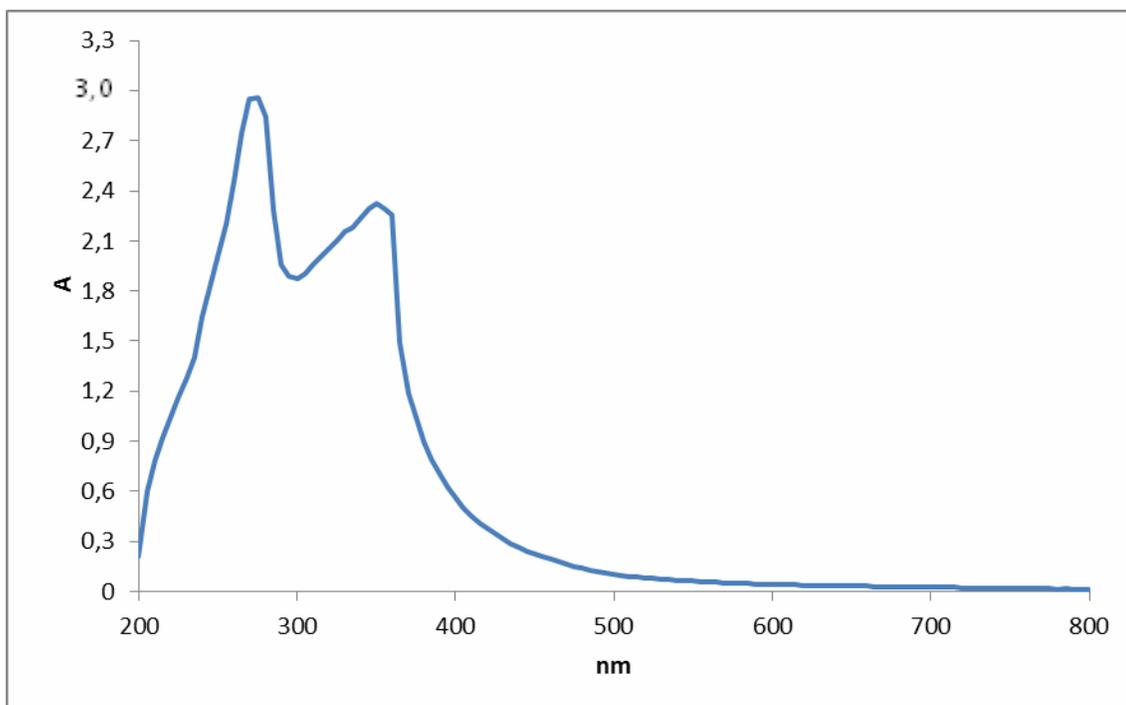


Figura 26. Espectro UV-visible para el complejo de $Mn_5H_3(L)(SO_4)_6(H_2O)_{34}$

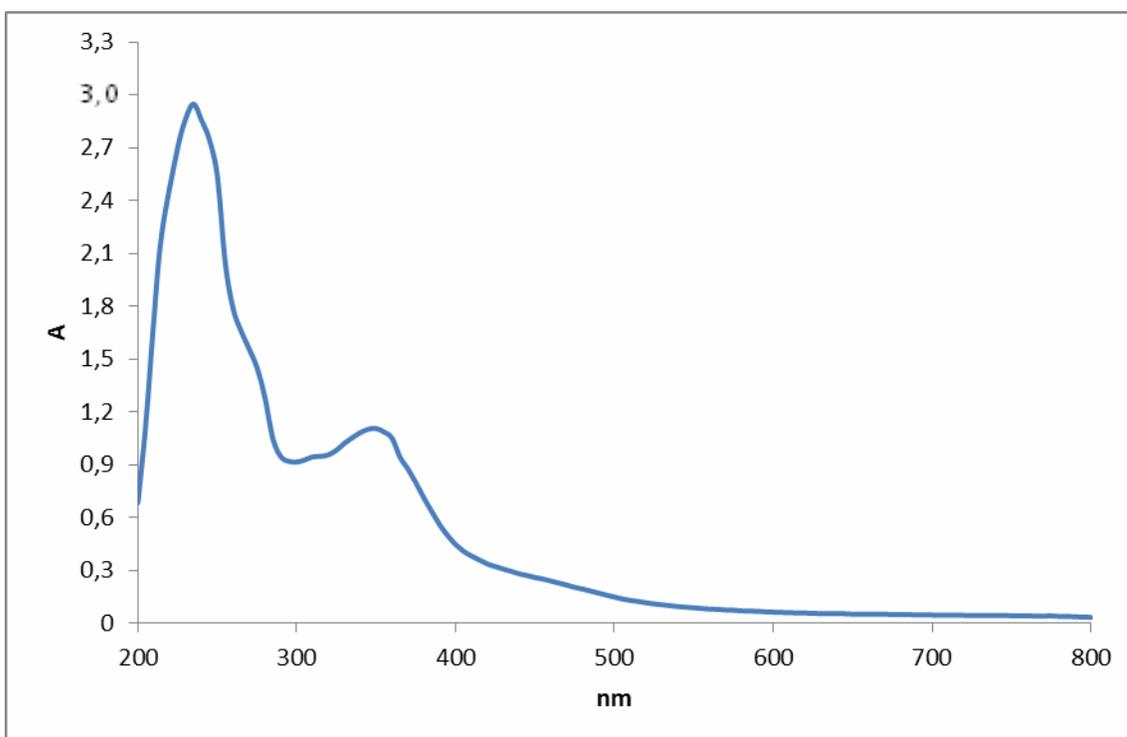


Figura 27. Espectro UV-visible para el complejo de $Fe_5(L)(SO_4)_{1.5}Cl_6(MeOH)_4(H_2O)_6$

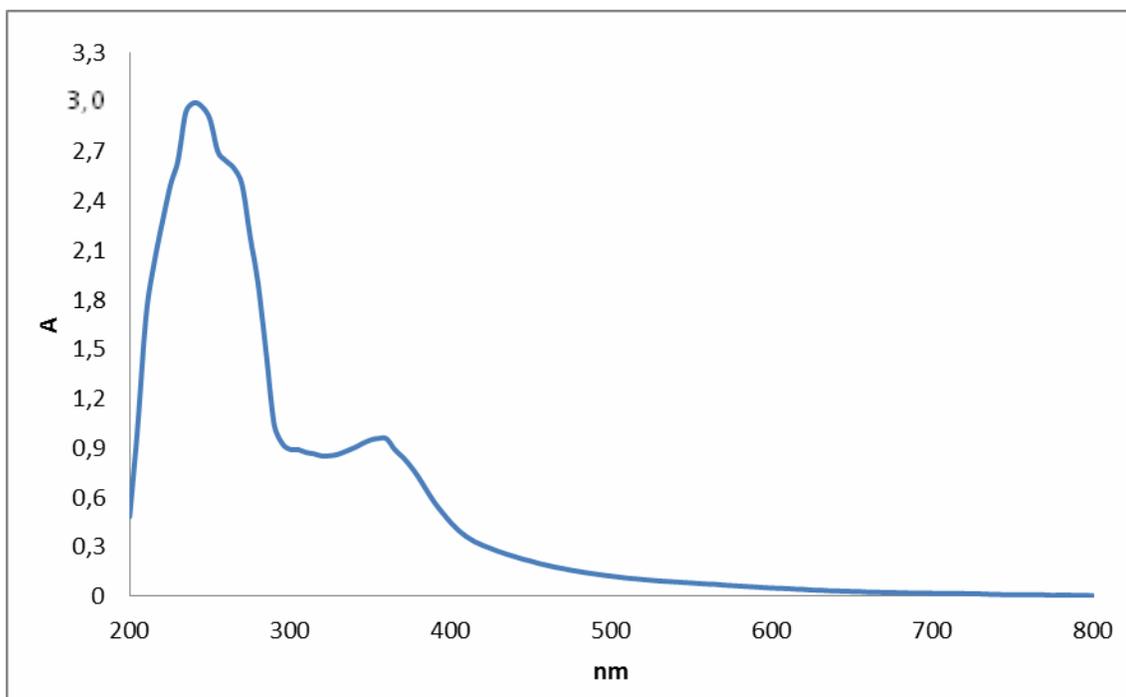


Figura 28. Espectro UV-visible para el complejo de $\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$

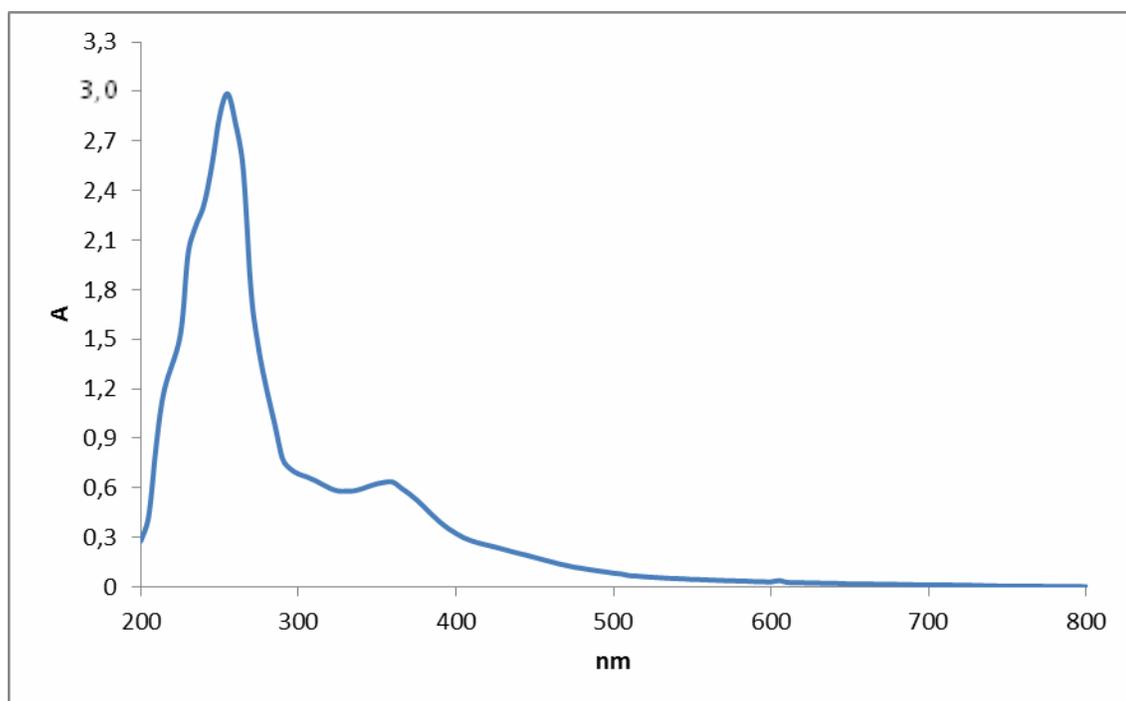


Figura 29. Espectro UV-visible para el complejo de $\text{Ni}_2(\text{L})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_5$

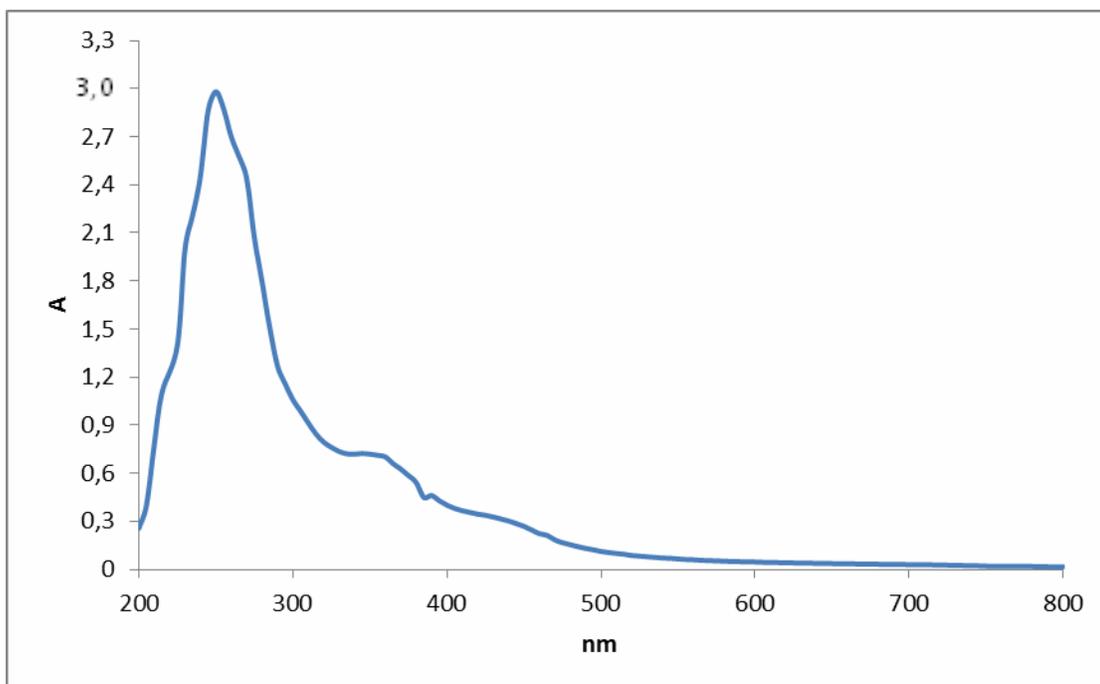


Figura 30. Espectro UV-visible para el complejo de $\text{Cu}_2(\text{L})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_{13}$

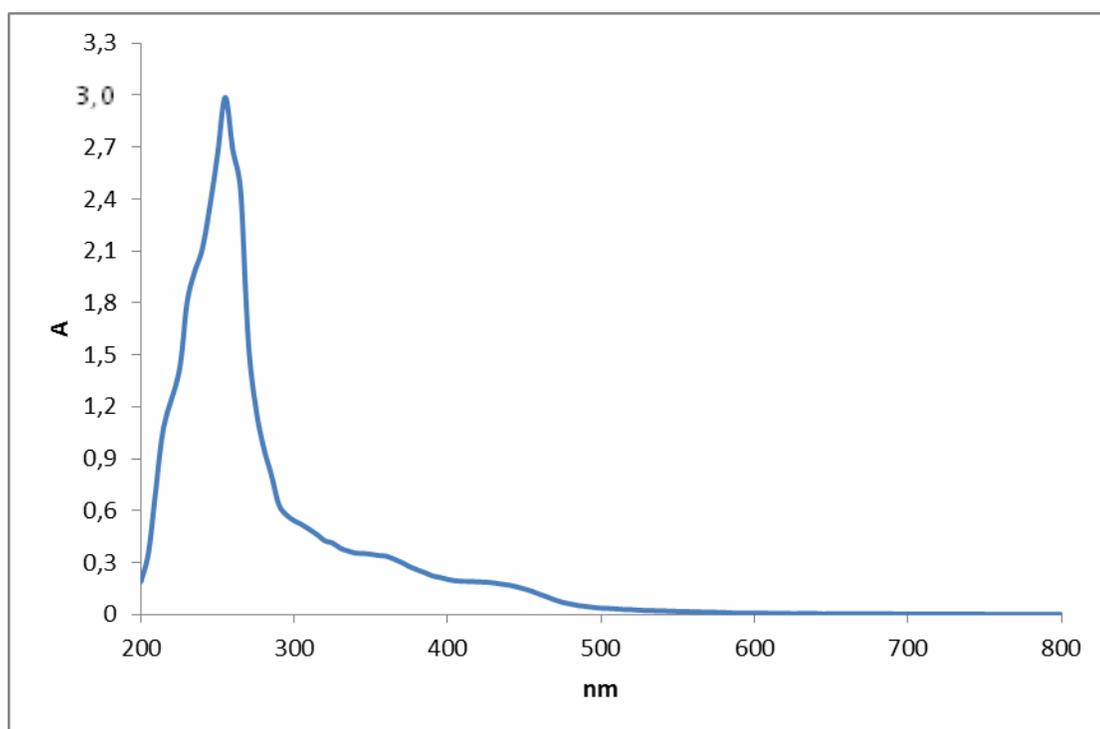


Figura 31. Espectro UV-visible para el complejo de $\text{Cr}_5(\text{L})_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_9(\text{amina})_2$

Análisis elemental

Los porcentajes de carbono, nitrógeno y azufre, medidos por el analizador elemental, se pueden observar en la tabla 9:

Tabla 9. Análisis elemental de los complejos polinucleares sintetizados

Complejos	%C	%N	%S
[base schiff]	58,1	13,4	5,2
C ₂₂ H ₂₃ N ₅ O ₃ S	(58,0)	(15,4)	(7,0)
[Mn ₅ H ₃ (L)(SO ₄) ₆ (H ₂ O) ₃₄]	13,8	2,84	12,2
C ₂₂ H ₉₄ N ₅ O ₆₁ S ₇ Mn ₅	(13,8)	(3,7)	(11,8)
[Fe ₅ (L)(SO ₄) _{1,5} Cl ₆ (MeOH) ₄ (H ₂ O) ₆]	23,1	5,1	5,4
C ₂₆ H ₃₉ N ₅ O ₁₃ S _{2,5} Fe ₅	(23,8)	(5,3)	(6,1)
[Co ₂ (L)Cl ₃ (MeOH) ₁₀ (H ₂ O) ₂]	42,8	8,0	4,5
C ₃₂ H ₄₇ N ₅ O ₁₅ SCo ₂	42,3	7,7	4,0
[Ni ₂ (L)Cl ₃ (MeOH) ₅]	40,3	8,34	4,36
C ₂₇ H ₂₈ N ₅ O ₈ SNi ₂	(40,0)	(8,5)	(3,9)
[Cu ₂ (L)Cl ₃ (MeOH) ₃ (H ₂ O) ₁₃]	30,3	7,7	1,3
C ₂₅ H ₅₂ N ₅ O ₁₉ SCu ₂	(30,0)	(7,0)	(3,2)
[Cr ₅ (L) ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₉ (amina) ₂]	40,4	12,6	5,2
C ₅₆ H ₆₃ N ₅ O ₂₃ S ₃ Cr ₅	(39,6)	(11,6)	(5,7)

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 en las fórmulas. Además, los porcentajes de azufre, carbono y nitrógeno obtenidos, sugieren la presencia del antibiótico, ya que es la única especie que posee estos elementos en su fórmula estructural.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron complejos polinucleares de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Cr(III), con un ligando base de Schiff que se formó por la reacción de la cefradina y orto-fenilendiamina. Todos los complejos se prepararon con relación molar ligando-metal 1:5. El espectro IR indica que la base de Schiff coordinó por el anillo β -lactámico. Según los momentos magnéticos los complejos de Cu(II), Ni(II) y Fe(II), presentaron interacción magnética entre los centros metálicos y poseen un estado fundamental de alto spin. El complejo de Mn(II) presenta un estado fundamental de bajo spin.

BIBLIOGRAFÍA

1. Novelli, A.; Conti, S.; Cassetta, M. y Fallani, S. 2000. Cephalosporins: a pharmacological update. *Clinical Microbiology Infectious*, 3:50.
2. Baran, E. 1995. *Química bioinorgánica*. 2^{da} Edición. McGraw-Hill. España.
3. Wade, L. G. 1993. *Química orgánica*. Segunda Edición. Editorial Hispanoamericana, S.A. México.
4. Dhar, S., Senapati, D., Das, P. K., Chattopadhyay, P., Nethaji, M., Chakravarty, A.R. (2003). Ternary iron(II) complex with an emissive imidazopyridine arm from Schiff base cyclizations and its oxidative DNA cleavage activity *Journal of the American Chemistry Society*. **125**, 12118-12124.
5. Wade, Jr. L. G. (2004). *Química Orgánica*. España, Pearson Educación, S.A., quinta edición, pp. 1296. ISBN: 84-205-4102-8.
6. Bian, H. D., Gu, W., Xu, J. Y., Bian, F., Yan, S. P., Liao, D. Z., Jiang, Z. H., Cheng, P. (2003). Effect of C-60 molecular rotation on nanotribology. *Inorganic Chemistry*. **42**, 4265-4267
7. Anacona, J. R., Martell, T., Sanchez, I. (2005). Synthesis and antibacterial activity of cefotaxime metal complexes. *Journal Chile Chemistry Society*. **50**, 375-378..
8. Anacona, J. R., Durán, R., Nájera, B., Rodríguez, C. (2005). Synthesis and antibacterial activity of ceftriaxone metal complexes. *Journal coordination chemistry*. **58**, 1395-1400.
9. Lindoy, L. F. (1990). *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*. Cambridge University Press, pp. 2-12, ISBN: 0-521-40985-3.
10. Zheng, G. D., Yan, Y., Gao, S., Tong, S. L., Gao, D. K. J. (1996). *Electrochimica Acta*. **41**, 177-181.
11. Chartroux, C., Wichmann, K., Goretzki, G., Rambush, T., Gloe, K., Müller, U., Müller, W., Vögtle, F. Study on formation and stability of azacage metal complexes using electrospray mass spectrometry. *Industrial, Engineering. Chemistry Research*. (2000). **39**, 3616 – 3624.
12. Wade, L. G. 1993. *Química orgánica*. Segunda Edición. Editorial Hispanoamericana, S.A. México.

13. Kasselouri, S.; Garoufis, A. y Kalkanis, G. 1993. Complexes of divalent transition metal chlorides with the tetradentado Schiff base ligand 1,2-bis-(2-pyridylmethylenimino)-benzene. *Transition Metal Chemistry*. 18: 531-536.
14. Sonmez, M.; y Pol, M. 2002. *Journal Chemistry*., 76:907-917
15. Garnovs, A. y Sadimenco, A. 1998. *Coordination Chemistry Review*., 173:31-77
16. Nelson, S. M. 1980. Synthesis and characterization of Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of 2,6-diacetylpyridine bis(2-thenoylhydrazone). *Pure and Applied Chemistry*., 52: 461
17. Drew, M. G., Nelson S.M. y Esho F.S. 1982. Synthesis and spectroscopic X-ray crystal structure of bis[2-thenoylhdrazonato]dizinc(II). *Journal Chemistry Society*., Dalton trans., 10: 407
18. Strasak, M. y Major, J. 1983. Oxygenation and carbonylation estudies of some ruthenium(III) Schiff base complexes containing nitrogen and oxygen as donor atoms. *Inorganic Chemistry Acta*.,70: 231
19. Anacona, J.; Mundaray, M. y Bastardo, E. 2001. Syntesis and antibacterial activity of some metal complexes containing clavulanic or nalidixic acid. *Journal Coordination Chemistry*, 53: 281-288.
20. Jacoby, G. y Sutton, L. 1985. Betalactamasas y resistencia betalactámica en *scherichia coli*. *Antimicrobial and Agents. Chemotherapy*.; 28: 703-5.
21. E. 1994. *Química bioinorgánica*. Primera edición interamericana. Mc Graw-Hill, España.
22. Sanders, C. y Sanders, W. 1985. Resistencia microbiana a antibioticos betalactamicos de Generacion Reciente: Implicaciones clínicas y de laboratorio. *Journal Infectious Diseases*.; 151:339-406.
23. Sultana, N.; Arayne, A. y Afzal, M. 2003. Synthesis and antibacterial activity of cephradine metal complexes with magnesium, calcium, chromium and manganese. *Pakistan Journal Pharmaceutical Sciences*, 16: 59-72.
24. Ramirez, L. 2009. Síntesis, caracterización y actividad antibacteriana de complejos metálicos con bases de Schiff que contienen cefradina. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

25. Bukhary, I.; Arif, M.; Akbar, J. y Khan, A. 2005. Preparation, characterization and biological evaluation of Schiff base transition metal complexes with cephadrine. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 8(4): 614-617..
26. Anacona, J. R.; Lopez, M. 2012 Mixed-ligand nickel(II) complexes containing sulfathiazole and cephalosporin antibiotics: synthesis, characterization, and antibacterial activity. *International Journal of Inorganic Chemistry Volume 2012*, Article ID106187, doi:10.1155/2012/106187
27. B. N. Figgis. 1966. Introduction to ligand fields. 2^{da} Edition. Interscience Publishers, New York.
28. Anacona, J. y Acosta F. 2006. Synthesis and antibacterial activity of cephadrine metal complexes. *Journal Coordination Chemistry*, 59: 621-628.
29. P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann. Magnetostructural models. *Journal and the American Chemical Society*. 97 (1975) 4884.
30. Kahn, O. 1993. Molecular Magnetism. VCH Publishers, New York.
31. Kahn, O. Briat. Molecular Magnetism. *Journal. Chemical Society.*, Faraday Trans. 2 72 (1976) 268
32. 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. *Journal ans the American Chemical Society.*, 130: 11129-11139.
33. Campo, J.; Gómez, G.; McIntyre, J. y Ruiz-Molina, D. 2005. Long-range ferromagnetism of Mn₁₂ acetate single-molecule magnets under a transverse magnetic field. *Physical Review Letters*, 95: 222-227.
34. Jones, L.; Rajaraman, G.; Brockman, J.; Murugesu, M.; Sanudo, E.; Raftery, J.; Teat, S.; Wernsdorfer, W.; Chirstou, G.; Breachin, E. y Collidon, D. D. 2004. New routes poymetallic clusters: fluoride-based tri-, deca-, and hexaicosametallic Mn^{III} clusters and their magnetic properties. *Chemistry European Journal.*, 10: 5180-5194.vig
35. Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M.A. (1993). Magnetic bistability in a metal-ion cluster ([http:// www. nature. com/ nature/ journal/ v365/ n6442/ abs/ 365141a0. html](http://www.nature.com/nature/journal/v365/n6442/abs/365141a0.html)). *Nature* **365**. 141-143. .
36. Angelici, R. 1979. Técnicas y síntesis en química inorgánica. Segunda edición. Editorial Reverte, S.A. España

37. Nakamoto, K. 1986. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Cuarta edición. John Wiley. New York.
38. Kukhari I.; Arif M.; Akbar, J. y Khan, A. 2004. Preparation, characterization and biological evaluation of Schiff base transition metal complexes with cephradine. *Pakistan Journal Biology Sciences* 8, 4:614-617.

HOJAS DE METADATOS

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

Título	Síntesis y caracterización de complejos polinucleares con una base de schiff que contiene cefradina y orto-fenilendiamina
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Cesar Ramos	CVLA C	18776844
	e-mail	cesaramosh@gmail.com
	e-mail	
	CVLA C	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLA C	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLA C	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

metálico polinuclear, materiales magnéticos, cefradina.

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

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Escuela de ciencias	Departamento de Química

Resumen (abstract):

Se sintetizaron cuatro nuevos complejos polinucleares de metales de transición, con una base de Schiff (HL), formada por la reacción de la *orto*-fenilendiamina y cefradina. Ellos presentan la fórmula general de tipo $[Mn_5H_3(L)(SO_4)_6(H_2O)_{34}]$, $[Fe_5(L)(SO_4)_{1.5}Cl_6(MeOH)_4(H_2O)_6]$, $[Co_2(L)(MeO)_3(MeOH)_7(H_2O)_2]$, $[Ni_2(L)Cl_3(MeOH)_5]$, $[Cu_2(L)Cl_3(MeOH)_3(H_2O)_{13}]$, $[Cr_5(L)_2(SO_4)_2(OH)_9(amina)_2]$. Estos complejos se caracterizaron con métodos termogravimétricos, IR y susceptibilidad magnética, espectroscopia UV-visible, análisis elemental. Todos presentaron comportamientos ferromagnéticos, a temperatura ambiente, a excepción del complejo de Mn(II) que presentó comportamiento antiferromagnético. La espectroscopia infrarroja revela la presencia del enlace imino C=N debido a la formación de la base de Schiff.

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	ROL	C <input type="checkbox"/>	A <input checked="" type="checkbox"/>	T <input type="checkbox"/>	J <input type="checkbox"/>
		A <input type="checkbox"/>	S <input type="checkbox"/>	U <input type="checkbox"/>	U <input type="checkbox"/>
	CVLAC	13631187			
	e-mail	juananacona@hotmail.com			
	e-mail				
Daniel Loroño Ph.D	ROL	C <input type="checkbox"/>	A <input type="checkbox"/>	T <input type="checkbox"/>	J <input checked="" type="checkbox"/>
		A <input type="checkbox"/>	S <input type="checkbox"/>	U <input type="checkbox"/>	U <input type="checkbox"/>
	CVLAC	9298555			
	e-mail				
	e-mail				
Gustavo Liendo Sc. D	ROL	C <input type="checkbox"/>	A <input type="checkbox"/>	T <input type="checkbox"/>	J <input checked="" type="checkbox"/>
		A <input type="checkbox"/>	S <input type="checkbox"/>	U <input type="checkbox"/>	U <input type="checkbox"/>
	CVLAC	8255407			
	e-mail				
	e-mail				

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes día

2013	02	19
-------------	-----------	-----------

Lenguaje: SPA _____

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

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis cesar	Application/word

Alcance: _____

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciado en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado -

Área de Estudio: Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado: Universidad de Oriente

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°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 N° 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.

Cordialmente,

[Handwritten Signature]
JUAN A. BOLANOS CUNPEL
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/manuja

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 Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.

Esta hoja tiene que estar personalizada por el autor (e)s


Cesar Ramos
Autor


Juan R. Anaconda Ph.D
Asesor