



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

COMPLEJOS POLINUCLEARES A PARTIR DE CEFALEXINA  
(Modalidad: Tesis de Grado)

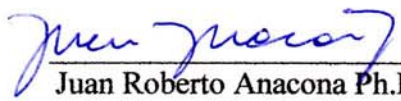
JOEL JOSÉ MUÑOZ CARDOZA

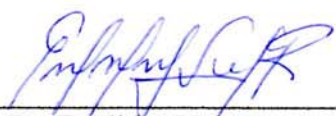
TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2013

COMPLEJOS POLINUCLEARES A PARTIR DE CEFALEXINA

APROBADO POR:

  
Juan Roberto Anacona Ph.D.  
Asesor Académico

  
Dr. Euclides Velazco  
Jurado

  
Dra. Maj Britt Mostue  
Jurado

## ÍNDICE

DEDICATORIA .....	i
AGRADECIMIENTOS .....	ii
LISTA DE TABLAS .....	iii
LISTA DE FIGURAS .....	iv
RESUMEN .....	v
INTRODUCCIÓN .....	1
METODOLOGÍA .....	10
SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS POLINUCLEARES .....	10
Síntesis del complejo de dinuclear de cromo .....	11
Síntesis del complejo trinuclear de manganeso .....	11
Síntesis del complejo tetranuclear de hierro .....	11
Síntesis del complejo pentadecanonuclear de cobalto .....	11
Síntesis del complejo dinuclear de níquel .....	12
Síntesis del complejo tretranuclear de cobre .....	12
CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS .....	12
Análisis elemental .....	13
Análisis térmico del contenido de metal .....	13
Análisis térmico del contenido de agua .....	13
Determinación del contenido de metal .....	13
Determinación de sulfato .....	13
Susceptibilidad magnética .....	14
Espectroscopia infrarroja (IR) .....	14
Espectroscopia electrónica (UV-Visible) .....	14
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	16
Análisis elemental .....	16
Análisis térmico .....	17
Determinación de metal con tioacetamida .....	18
Determinación de sulfatos .....	19
Susceptibilidad magnética .....	20
Momentos Magnéticos .....	21
Espectroscopia infrarroja .....	25
Espectroscopia electrónica de absorción (UV-Visible) .....	31
Estructura sugerida de los complejos sintetizados .....	37
CONCLUSIÓN .....	40
BIBLIOGRAFÍA .....	41
HOJA DE METADATOS .....	44

## **DEDICATORIA**

A Dios, por darme salud, ser fuente de inspiración y haber guiado mis pasos en todo momento.

A mis santos, por ser siempre mis protectores, cuidarme y darme la visión de hacer las cosas bien confiando en mí mismo.

A mis padres, Francisca Cardoza y Joel Muñoz, por apoyarme siempre y quienes me han dado todo en la vida, lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi perseverancia y empeño y por todo su amor.

A mi hermana Yoelys Muñoz y mis hermanos Jesús Muñoz y Joan Muñoz, por estar conmigo y apoyarme siempre.

A mi sobrino, Arturo Joel, para que veas en mí un ejemplo a seguir.

A mi abuela María Magdalena y mi primo Frank Luis, que lamentablemente no esta conmigo para disfrutar el logro de esta meta, (Q.E.P.D.).

A toda mi familia quienes creyeron siempre en mí desde un principio.

A mi novia y futura esposa, Jehilys Salazar, por sus consejos, paciencia, comprensión y motivación y por compartir los buenos y malos momentos. Te amo mi Princesita.

A mis suegros, Jesús Salazar y Elizabeth Fuentes, por ser unos segundos padres, siempre orientándome.

A mis amigos, que nos apoyamos mutuamente en nuestra formación profesional y que hasta ahora, seguimos siendo amigos.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres quienes me enseñaron desde pequeño a luchar para alcanzar mis metas.

A mi asesor, Juan Roberto Anacona Ph.D., por su gran apoyo, paciencia, sabiduría y motivación en la elaboración de este proyecto.

A la Universidad de Oriente, por haberme dado la oportunidad de ingresar al sistema de Educación Superior y cumplir este gran sueño.

A los Profesores y Técnicos del Departamento de Química, por su disponibilidad cuando fue necesaria su ayuda.

A mi futura esposa, Jehilys Salazar, por darme su apoyo para seguir adelante en los momentos más difíciles de la elaboración de este proyecto.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Química de Coordinación, Aurimil Abreu, Luis Martínez, César Ramos, Arianny Cardiett, Yolving Malavé, Olexis Mundarain, Raúl Guerra, Greicyskellys Rincones y aquellos amigos que no recordé al momento de escribir esto, por ayudarme en todo momento y por su amistad.

## LISTA DE TABLAS

	Pág
1. Variación en las condiciones experimentales de las reacciones.....	10
2. Masa molar (M) medida y calculada de los complejos polinucleares sintetizados. ..	16
3. Porcentaje de agua total presentes en cada uno de los complejos sintetizados. ....	17
4. Porcentaje de metal de los complejos polinucleares sintetizados.....	18
5. Porcentaje de metal de los complejos polinucleares sintetizados.....	19
6. Contenido de sulfato en los compuestos sintetizados.....	20
7. Medidas de la susceptibilidad magnética molar de los complejos polinucleares sintetizados. ....	21
8. Momentos magnéticos experimentales y teóricos de los complejos polinucleares y por ion metálico.....	22
9. Susceptibilidad y momentos magnéticos a bajas temperaturas para el complejo de níquel. ....	23
10. Principales frecuencias vibracionales ( $\text{cm}^{-1}$ ). ....	26
11. Principales transiciones electrónicas. ....	32

## LISTA DE FIGURAS

	pág
1. Fórmula estructural del ácido 7-aminocefalosporánico.....	3
2. Fórmula estructural de la cefalexina.....	4
3. Posible fórmula estructural para los complejos mononucleares de cefalexina (M=Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> y Hg <sup>2+</sup> ).....	4
4. Fórmula estructural sugerida para los complejos base Schiff.....	5
5. Síntesis de [Fe <sub>14</sub> O <sub>14</sub> (OH) <sub>4</sub> (PIV) <sub>18</sub> ]. Los grupos terc-butilo y átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Fe: esferas verdes, O (carboxilato): rojo, C: gris claro, O (Fe <sub>14</sub> O <sub>14</sub> fragmento): rojo oscuro.....	7
6. Estructura cristalina del complejo lineal organometálico de nueve átomos metálicos [Cr <sub>9</sub> (μ <sub>9</sub> -(pep <sup>te</sup> a) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )].	9
7. Dependencia del valor $\mu_{eff}$ con la temperatura para el compuesto de níquel.....	24
8. Dependencia del valor $\chi_M T$ con la temperatura para el compuesto de níquel.....	24
9. Dependencia del valor $1/\chi_M$ con la temperatura para el compuesto de níquel.....	25
10. Espectro IR de la cefalexina.....	28
11. Espectro IR del complejo [Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>25</sub> ].	28
12. Espectro IR del complejo [Mn <sub>3</sub> (Cl) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>15</sub> ].	29
13. Espectro IR del complejo [Fe <sub>4</sub> (cef)(SO <sub>4</sub> )(MeOH) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ].	29
14. Espectro IR del complejo [Co <sub>15</sub> (cef)(O) <sub>14</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>17</sub> ].	30
15. Espectro IR del complejo [Ni <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>11</sub> ].	30
16. Espectro IR del complejo [Cu <sub>4</sub> (cef)(Cl) <sub>4</sub> (Ac)(OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ].	31
17. Espectro electrónico de la cefalexina.....	34
18. Espectro electrónico del complejo [Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>25</sub> ].	34
19. Espectro electrónico del complejo [Mn <sub>3</sub> (Cl) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>15</sub> ].	35
20. Espectro electrónico del complejo [Fe <sub>4</sub> (cef)(SO <sub>4</sub> )(MeOH) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ].	35
21. Espectro electrónico del complejo [Co <sub>15</sub> (cef)(O) <sub>14</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>17</sub> ].	36
22. Espectro electrónico del complejo [Ni <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>11</sub> ].	36
23. Espectro electrónico del complejo [Cu <sub>4</sub> (cef)(Cl) <sub>4</sub> (Ac)(OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ].	37
24. Estructura propuesta para el complejo de cromo.....	37
25. Estructura propuesta para el complejo de manganeso.....	38
26. Fórmula estructural sugeridas para el complejo de hierro y cobre, donde M: Fe <sup>2+</sup> y Cu <sup>2+</sup> , y X: MeO <sup>-</sup> y Cl <sup>-</sup> .....	38
27. Estructura propuesta para el complejo de níquel.....	39

## RESUMEN

La reacción de la cefalexina (Hcef) con iones metálicos de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  conducen a la formación de nuevos complejos polinucleares. Los complejos  $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{25}]$ ;  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_{15}]$ ;  $[\text{Co}_{15}(\text{cef})\text{O}_{14}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{17}]$ ;  $[\text{Ni}_2(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]$  y  $[\text{Cu}_4(\text{cef})\text{Cl}_4(\text{Ac})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5]$  fueron sintetizados en medio acuoso, mientras que el complejo  $[\text{Fe}_4(\text{cef})(\text{SO}_4)(\text{MeO})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_9]$  se obtuvo en metanol. Los complejos obtenidos se caracteriza por métodos espectroscópicos, fisicoquímicos y de análisis que muestran que los conglomerados de cromo, manganeso y níquel se forman en presencia de la cefalexina pero no la coordinan lo cual sí ocurre en el caso de los complejos de hierro, cobalto y cobre. El valor del momento magnético, calculado a partir de medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente, sugiere que el complejo de cobre no presenta interacción magnética apreciable entre los iones metálicos. Los complejos de hierro, cobalto, cromo, manganeso y níquel presentan estados fundamentales de alto spin con acoplamiento magnético entre los diferentes centros metálicos presentes en cada compuesto a temperatura ambiente. La susceptibilidad magnética del complejo de níquel fue medida a bajas temperaturas (77-300 K), observándose que presenta interacción antiferromagnética entre los iones.



## INTRODUCCIÓN

Considerando los pasados cien años desde que Alfred Werner expuso su teoría de los compuestos de coordinación, durante la mayor parte de ese tiempo la atención de los químicos, especialmente los químicos inorgánicos, se ha focalizado en el estudio de la síntesis y propiedades de complejos mononucleares. Sin embargo, en los últimos veinte años, que los complejos polinucleares han despertado gran interés. Hay varias razones para explicar esto, ya que los complejos polinucleares pueden mostrar un número de propiedades que son imposibles de mostrar por las especies mononucleares, tales como las interacciones metal-metal intramoleculares que conducen a inusuales propiedades magnéticas, o bien como, la remarcable actividad o química redox que pueden presentar estas especies.

Los materiales que presentan propiedades magnéticas han despertado siempre especial interés en el mundo científico. La ventaja de los materiales monomoleculares, con propiedades magnéticas, es que se pueden caracterizar, estructural y magnéticamente, y, en muchos casos, se puede prever e, incluso, a veces, modular las propiedades magnéticas (1). Las bases sobre esta área se fundamentan en las primeras etapas del desarrollo de la Química Cuántica, que permitió el cálculo de los estados energéticos microscópicos y la determinación de la estructura electrónica de complejos con dos o más iones metálicos acoplados. En 1952, Bleaney y Bowers publicaron el trabajo denominado "Anomalous magnetism of the copper acetate", en el cual explicaron las propiedades magnéticas (susceptibilidad magnética y resonancia paramagnética electrónica) del acetato de  $\text{Cu}^{2+}$ , llegando a postular la estructura dinuclear del complejo, que fue confirmada más tarde. Dicho trabajo se puede considerar como la piedra angular que permitió iniciar una nueva etapa en el magnetismo, centrada, principalmente, en el estudio de compuestos moleculares en la que el objetivo ha consistido fundamentalmente, en la comprensión de las propiedades magnéticas resultantes del acoplamiento de dos o más iones metálicos (2).

La síntesis de complejos polinucleares con masas molar de varios miles de g/mol es uno de los grandes retos a vencer que posee esta disciplina, además del desarrollo de nuevas técnicas para la caracterización de los complejos. En este aspecto, el desarrollo de la espectroscopia de masa electrospray (EM-ES), una técnica disponible desde hace unos 10 a 15 años atrás, ha servido de gran ayuda en la química de coordinación puesto que ha hecho posible el estudio de complejos metálicos con carga en solución a concentraciones experimentales de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mol/l. La determinación de las propiedades magnéticas del material requiere de magnetómetros y bajas temperaturas y los términos de histéresis, saturación, coercitividad y remanencia pasan a incorporarse al lenguaje cotidiano de un químico moderno. Las técnicas de difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido y de transmisión para conocer la estructura y tamaño de las partículas pasan a ser de uso común.

Además, la síntesis y caracterización de complejos polinucleares de los metales de transición ha despertado interés en el estudio de las estructuras y funciones de los centros activos polimetálicos en los procesos biológicos, así como a la búsqueda de aplicaciones potenciales para estos nuevos materiales (3).

La interacción de los iones metálicos de transición y fármacos representa un interesante campo de estudio. Los iones metálicos que se encuentran fácilmente disponibles pueden ser enlazados por fármacos de igual forma como lo hacen las proteínas, enzimas, ácidos nucleicos y otros tipos de bioligandos, para formar complejos. De esta forma, se modifican las propiedades farmacológicas y toxicológicas de un fármaco, simplemente, con la formación de un complejo metálico con el mismo (4).

Las cefalosporinas son antibióticos  $\beta$ -lactámicos derivados del ácido 7-aminocefalosporánico y su fórmula estructural se muestra en la figura 1. Presentan el mismo mecanismo de acción que las penicilinas, pero poseen un espectro antibacteriano más amplio, son resistentes a muchas  $\beta$ -lactamasas y están dotadas de interesantes propiedades farmacocinéticas. Las modificaciones bioquímicas de los grupos  $R_1$  y  $R_2$  ha

traído como resultado fármacos con mejor actividad (5).

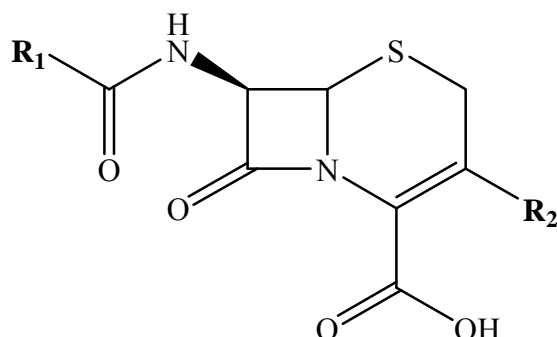


Figura 1. Fórmula estructural del ácido 7-aminocefalosporánico.

Las cefalosporinas pueden ser clasificadas por su estructura química, por la resistencia a las  $\beta$ -lactamasas o sus espectros antibacteriales. De manera tradicional se han dividido en grupos o generaciones, basándose en las características generales de la actividad antimicrobiana (6, 7). Actualmente, se diferencian cuatro generaciones de cefalosporinas y cada nueva generación de cefalosporinas tiene más potencia frente a bacterias, principalmente, Gram-negativas (5).

La cefalexina es una cefalosporina de la primera generación, por lo que su espectro antibacteriano es de amplitud media que se limita básicamente a bacterias Gram-positivas. Es utilizada para tratar infecciones bacterianas en el tracto respiratorio (neumonía y faringitis), la piel, los huesos, el oído (otitis media) y las vías urinarias (8). La fórmula estructural de la cefalexina se puede apreciar en la figura 2.

Como se puede apreciar en la figura 2, la molécula de cefalexina es un ácido débil monoprotónico que tiene varios átomos donadores potenciales y puede actuar como un ligando multidentado. Sin embargo, debido a las restricciones estéricas, puede disponer simultáneamente como máximo de tres átomos donadores para unirse a cualquier centro metálico, como lo sugieren los estudios de química de coordinación de algunos antibióticos  $\beta$ -lactámicos con iones de metales de transición, cuando forman complejos

mononucleares (9).

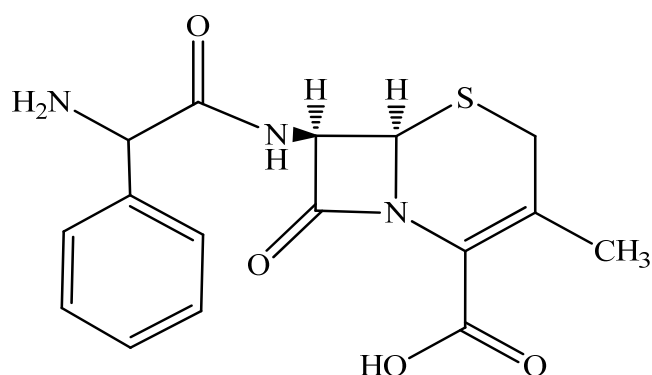


Figura 2. Fórmula estructural de la cefalexina.

La reacción de la cefalexina con diversas sales que tienen iones metálicos tales como:  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Hg^{2+}$  para formar complejos mononucleares ha sido reportada. Los complejos fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas y fisicoquímicas (La actividad bacteriana de los complejos sintetizados fue ensayada frente a cepas de *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella enteritidis* y *Proteus mirabilis*, utilizando la técnica de difusión en agar y concentración mínima inhibitoria (C.M.I.). Los complejos sintetizados de  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  mostraron ser más activos que la cefalexina libre).

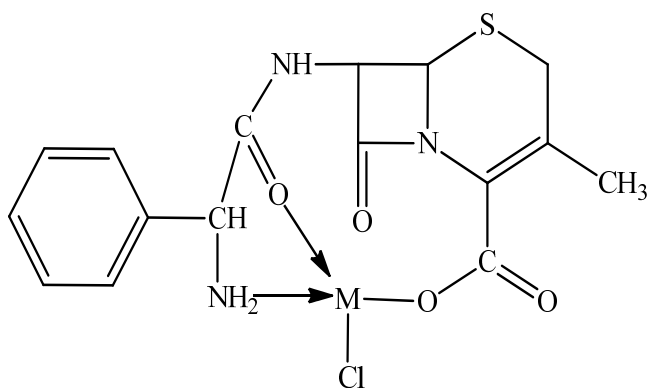


Figura 3. Posible fórmula estructural para los complejos mononucleares de cefalexina ( $M=Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Hg^{2+}$ ).

Las técnicas espectroscópicas y de análisis sugieren que la cefalexina actúa como un ligando tridentado monoaniónico y forma complejos con relación molar 1:1 con el ión metálico. Probablemente, presentan una estructura tetraédrica distorsionada, como se muestra en la figura 3 (9, 10).

(La actividad antibacteriana de complejos metálicos unidos a un ligando base Schiff (Hcefa-1,6-hexanodiamina) que contenía cefalexina y 1,6 hexanodiamina, sobre las bacterias *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 700603), *Pseudomona aeruginosa* (ATCC 27853), *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) y *Staphylococcus epidermidis*. (ATCC 14990), utilizando la técnica de difusión en discos (11)). La síntesis de los complejos se realizó mediante la reacción directa entre la base de Schiff y los metales de la primera serie de transición para obtener los compuestos de coordinación  $[M(\text{cefa-1,6-hexanodiamina})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{PF}_6$ , donde  $M = \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . La base de Schiff y los complejos fueron caracterizados mediante análisis elemental, conductancia molar, susceptibilidad magnética, espectroscopía infrarroja y espectroscopía UV-Visible. La base Schiff se comportó como un ligando tridentado monoaniónico y los complejos mostraron ser de alto espín, probablemente octaédricos (Figura 4).

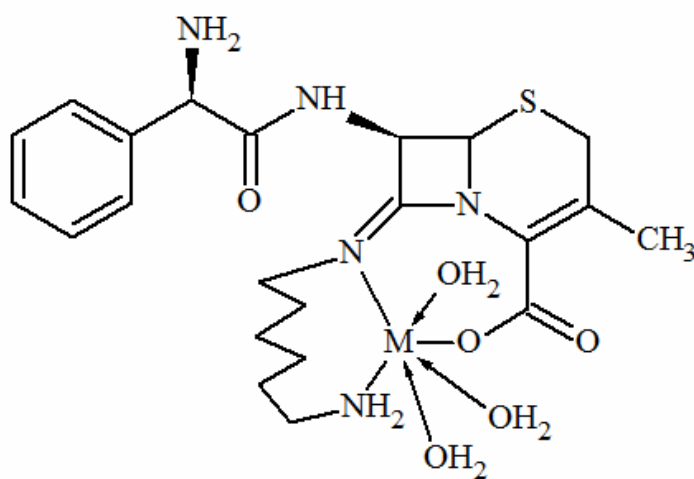


Figura 4. Fórmula estructural sugerida para los complejos base Schiff.

La actividad antibacteriana de los compuestos sintetizados evidenció que todos los complejos metálicos sintetizados tienen una actividad antibacteriana mayor que la manifestada por la cefalexina libre, a excepción del  $[\text{Mn}(\text{cefa-1,6-hexanodiamina})(\text{H}_2\text{O})_3].\text{PF}_6$  y  $[\text{Zn}(\text{cefa-1,6-hexanodiamina})(\text{H}_2\text{O})_3].\text{PF}_6$  sobre la cepa *S. epidermidis* (ATCC 14990) y  $[\text{Ni}(\text{cefa-1,6-hexanodiamina})(\text{H}_2\text{O})_3].\text{PF}_6$  y  $[\text{Co}(\text{cefa-1,6-hexanodiamina})(\text{H}_2\text{O})_3].\text{PF}_6$  ante *K. pneumoniae* (ATCC 700603).

La formación de complejos polinucleares con la cefalexina y, por ende, su actividad antibacteriana y posible formación de magnetos moleculares no han sido reportadas. Aún cuando en la actualidad, los estudios de las interacciones magnéticas en compuestos polinucleares de metales de transición han crecido; gracias tanto al desarrollo de técnicas experimentales para la síntesis y caracterización de estos compuestos, como a la formulación de nuevas teorías para la interpretación de los resultados obtenidos; muy poco se ha avanzado en el conocimiento de los factores que gobiernan las propiedades magnéticas en complejos polinucleares. Este conocimiento es de alto interés, por su aplicación al diseño de nuevos materiales moleculares con novedosas propiedades, o simplemente para contribuir a comprender mejor la estructura y propiedades de los centros activos en metaloproteínas, en las que es frecuente la presencia de varios centros paramagnéticos con interacción magnética entre ellos (13).

La construcción planificada de arquitecturas supramoleculares de nuevos materiales moleculares polimetálicos con dimensionalidad variable, basados en compuestos de coordinación, continúa siendo una de las áreas de investigación más importantes y más activas, tanto en química inorgánica como en la química de materiales. Ello es debido a las interesantes propiedades físicas y químicas que puedan presentar. Como las propiedades de un material dependen fundamentalmente de su estructura, el control de la misma permitirá manipular y modelar sus propiedades (14).

El campo de los materiales moleculares con propiedades magnéticas ha experimentado un enorme desarrollo durante las últimas dos décadas. Uno de los motores de la

investigación en este campo ha sido la búsqueda de “imanes moleculares”. Mediante el control de la interacción de canje (o intercambio) magnético entre los espines de iones paramagnéticos y de la estructura del material final, se han logrado preparar con éxito una gran variedad de imanes moleculares con propiedades típicas de los imanes clásicos basados en átomos, tales como coercitividad, temperatura crítica, magnetización remanente, etc. La mayoría de los imanes moleculares sintetizados consisten en sistemas extendidos de iones paramagnéticos unidos por ligandos puente que permiten la interacción de canje magnético, generando ferroimanes o débil ferromagnetismo (13, 14).

Históricamente, el complejo de valencia mixta ( $4\text{Mn}^{\text{IV}} \cdot 8\text{Mn}^{\text{III}}$ )  $\text{Mn}_{12}$  [ $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ ], no solo fue el primer complejo polinuclear en demostrar su comportamiento como imán monomolecular, sino que también ha sido uno de los más estudiado hasta la fecha. Sin embargo, en la actualidad se han hecho otros estudios, como es el caso del complejo [ $\text{Fe}_{14}\text{O}_{10}(\text{OH})_4(\text{PIV})_{18}$ ], ( $\text{PIV} = (\text{CH}_3)_3\text{CCOO}^-$ ) obtenido a partir de  $\{\text{Fe}_3\text{O}\}$  como se muestra en la figura 5.

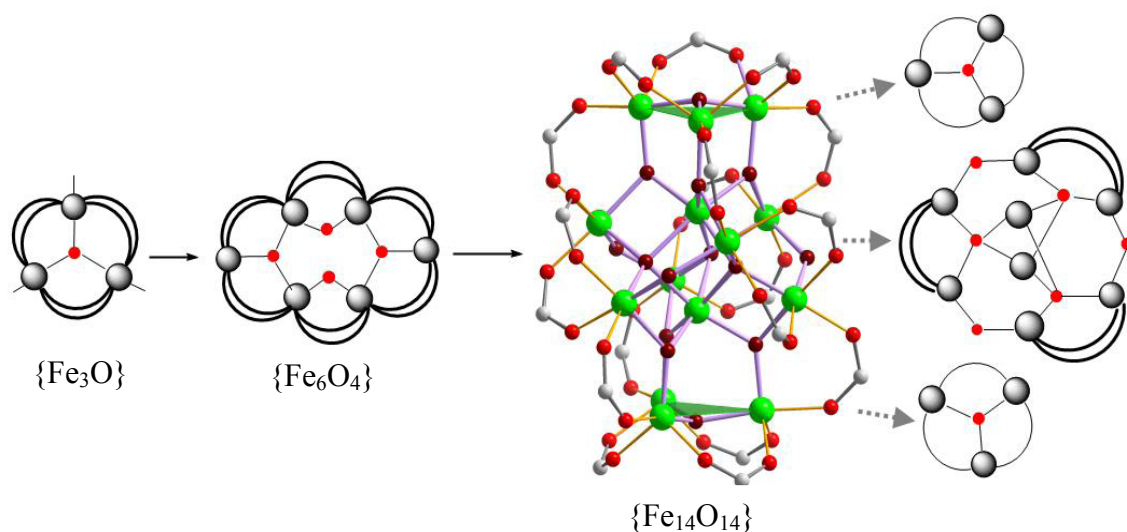


Figura 5. Síntesis de [ $\text{Fe}_{14}\text{O}_{14}(\text{OH})_4(\text{PIV})_{18}$ ]. Los grupos terc-butilo y átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Fe: esferas verdes, O (carboxilato): rojo, C: gris claro, O ( $\text{Fe}_{14}\text{O}_{14}$  fragmento): rojo oscuro.

El estudio de la susceptibilidad magnética a temperatura ambiente, sugiere un entorno octaédrico para todos los átomos de  $\text{Fe}^{3+}$ , con un estado fundamental de alto spin, mientras que a bajas temperaturas, muestran un fuerte intercambio intramolecular antiferromagnético, entre los centros metálicos a través del ligando (15).

A pesar del volumen de resultados en este campo, resulta de gran interés la búsqueda de nuevos ligandos que puedan utilizarse como bloques precursores en la construcción de imanes moleculares con nuevas características estructurales e interesantes propiedades. Una posibilidad alternativa para obtener imanes moleculares, la proporcionan las moléculas *cluster* (conglomerados) de tamaño nanoscópico, que muestran una relajación de la magnetización extremadamente lenta por debajo de una temperatura denominada temperatura de bloqueo (1).

Recientemente, una nueva estructura lineal de complejos organometálicos  $[\text{Mn}(\mu\text{-pep}\text{tea})_4\text{Cl}_2]$ , donde pep\text{tea} es la abreviación para pentapiridiltetraamina, M representa átomos de metal y n indica el número de iones metálicos, han sido sintetizados exitosamente y cristalizados por diversos grupos de investigación (16-19) (Figura 6).

Este particular tipo de complejos organometálicos lineales presentan varias propiedades que vale la pena destacar. Primero, su estructura se mantiene casi igual independiente del tipo y número de iones metálicos. Segundo, la distancia metal-metal se mantiene casi igual no importando el tipo y número de iones metálicos. Tercero, los ligandos orgánicos de los complejos organometálicos lineales rodean o envuelven a los iones metálicos con una estructura en forma de hélice, la cual incrementa la estabilidad estructural de las moléculas.

Finalmente, se puede señalar que el número de iones centrales y la estructura de estos complejos puede ser controlada en forma precisa por medios experimentales. Por ejemplo, complejos organometálicos lineales de cromo con diferente número de iones desde 3, 4, 5, 7, hasta 9, han sido sintetizados exitosamente. Con las propiedades mencionadas anteriormente, los complejos lineales pueden servir para hacer conexiones



metálicas entre nanoestructuras siempre y cuando los iones posean comportamiento metálico con alta conductividad. Para cumplir con esta capacidad, es importante examinar las propiedades electrónicas de los complejos organometálicos lineales con diferentes largos de cadenas metálicas y poder construir hipotéticamente nanocables de gran extensión de tales complejos lineales. Aportes de esta naturaleza son esperados con mucho interés en la industria de los circuitos integrados.

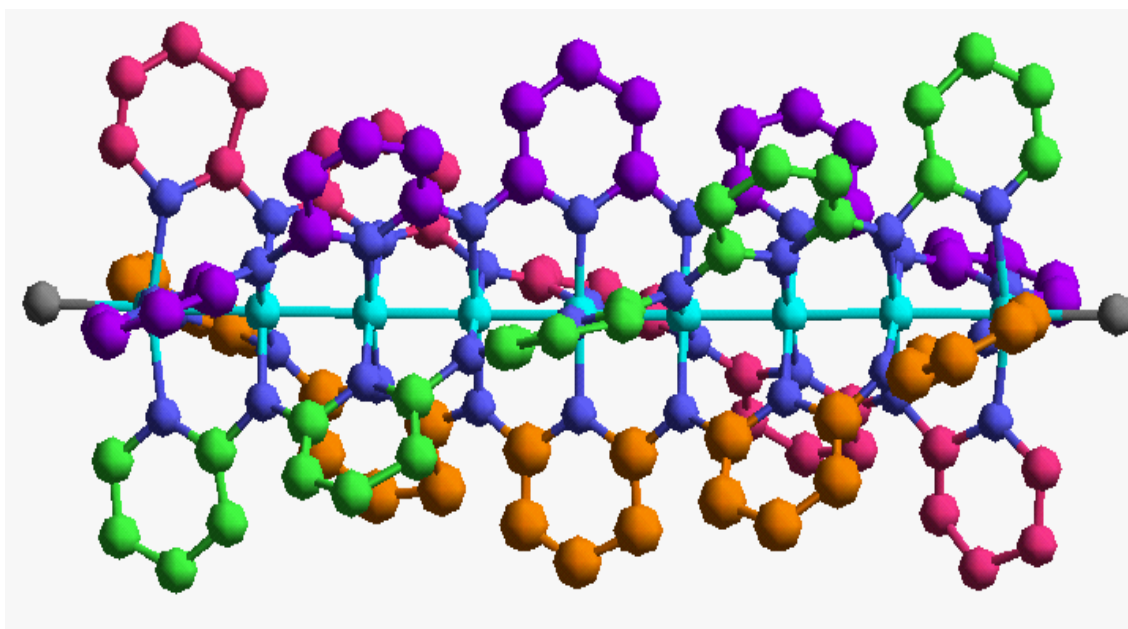


Figura 6. Estructura cristalina del complejo lineal organometálico de nueve átomos metálicos  $[\text{Cr}_9(\mu_9\text{-peptea})_4\text{Cl}_2](\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2)$  Los ligandos en diferentes colores muestran la estructura helicoidal alrededor de la cadena metálica (en azul).

Con la finalidad de avanzar en el conocimiento de las interacciones de las cefalosporinas con iones metálicos de transición, se ha considerado de importancia estudiar la capacidad de la cefalexina como ligando multidentado en la preparación de complejos polinucleares de metales de transición y caracterizar en lo posible sus estructuras.

## METODOLOGÍA

Todos los reactivos (exceptuando la cefalexina), se encontraban disponibles en el laboratorio de química de coordinación y fueron utilizados sin posterior purificación, a diferencia de la cefalexina que se lavó con éter dietílico y agua, agitando para eliminar la mayor parte de los excipientes que contenía el medicamento. Los complejos metálicos fueron obtenidos por reacción directa de la cefalexina purificada con sales de metales de la primera serie de transición. El procedimiento que a continuación se presenta es el resultado de la experimentación con diferentes condiciones de pH, variando el solvente y la proporción molar ligando: metal (1:2, 1:3, 1:4 y saturado) para la obtención del mejor rendimiento.

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

Metal	Sal metálica	Ligando/metal	Solvente	Variación de pH	Tiempo de reacción
Cr <sup>3+</sup>	Sulfato				
Mn <sup>2+</sup>	Cloruro	1:2	H <sub>2</sub> O		Hasta la
Fe <sup>2+</sup>	Sulfato	1:3	MeOH	6 - 8	Formación del
Co <sup>2+</sup>	Acetato	1:4	(2 – 3 ml)		precipitado
Ni <sup>2+</sup>	Acetato	Saturado			
Cu <sup>2+</sup>	Acetato				

### SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS POLINUCLEARES

En la síntesis de los complejos polinucleares, se obtuvo el mejor rendimiento utilizando como solvente agua destilada, a diferencia del complejo de hierro, que mostro el mejor rendimiento en medio metanolico, en un rango de pH de 7,7 – 8,5; especifico para cada compuesto, diferentes relaciones ligando/metal (1:2 para el complejo de cromo, manganeso, níquel y cobre y 1:4 para el complejo de hierro y cobalto). A continuación, se describe la preparación de cada uno de los complejos polinucleares:

### **Síntesis del complejo dinuclear de cromo**

Se pesó 0,5 mmol de cefalexina que fue disuelto en 1 ml de NaOH (0,5 mol/l), luego se le adicionó HCl (0,5 mol/l), se ajustó a un pH entre 8,40 y 8,50. Se le agregó una solución que contenía 1 mmol de  $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2$  disuelto en 3 ml de agua destilada. La solución resultante se dejó en agitación constante durante 24 horas. El sólido formado fue filtrado, lavado con agua y metanol, y secado en una estufa por 30 min a 130°C, obteniéndose, así, el complejo polinuclear correspondiente. Rendimiento 50,32%.

### **Síntesis del complejo trinuclear de manganeso**

Se pesó 0,5 mmol de cefalexina que fue disuelto en 1 ml de NaOH (0,5 mol/l), luego se le adicionó HCl (0,5 mol/l), se ajustó a un pH entre 8,40 y 8,50. A esta se le agregó una solución que contenía 1 mmol de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  disuelto en 3 ml de agua destilada. La solución resultante se dejó en agitación constante durante 24 horas. El sólido formado fue filtrado, lavado con agua y metanol, y secado en una estufa por 30 min a 130°C, obteniéndose así el complejo polinuclear correspondiente. Rendimiento 42,03%.

### **Síntesis del complejo tetranuclear de hierro**

Se pesó 0,5 mmol de cefalexina y se disolvió con 2 ml de metanol y 1 ml de NaOH (0,5 mol/l), luego se le adicionó HCl (0,5 mol/l), se ajustó a un pH entre 8,10 y 8,20. A ésta solución se le agregó 2 mmol de la sal hidratada respectiva  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  disuelta en 3 ml de metanol. La solución preparada se mantuvo en agitación constante durante 6 horas, tiempo suficiente para la aparición del precipitado. El precipitado fue filtrado y lavado sucesivamente con agua y metanol; luego, fue secado en una estufa por 30 min a 130°C. Rendimiento 44,51%.

### **Síntesis del complejo pentadecanonuclear de cobalto**

Se disolvió 0,5 mmol de cefalexina en 1 ml de NaOH (0,5 mol/l), luego se le adicionó HCl (0,5 mol/l), se ajustó a un pH entre 7,70 y 7,80. A esta se le agregó una solución que contenía 2 mmol de  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  disuelto en 3 ml de agua destilada. La solución resultante se dejó en agitación constante durante 24 horas. El precipitado fue

lavado con agua y metanol. Luego, fue filtrado y secado en una estufa por 30 min a 130°C. Rendimiento 36,81%.

#### **Síntesis del complejo dinuclear de níquel**

Se pesaron 0,5 mmol de cefalexina que fueron disueltos en 1 ml de NaOH (0,5 mol/l), luego se le adicionó HCl (0,5 mol/l), se ajustó a un pH entre 8,40 y 8,50. A esta se le agregó una solución que contenía 1 mmol de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  disuelto en 3 ml de agua destilada. La solución resultante se dejó en agitación constante durante 24 horas. El sólido formado fue filtrado, lavado con agua y metanol, y secado en una estufa por 30 min a 130°C, obteniéndose así el complejo dinuclear correspondiente. Rendimiento 47,24%.

#### **Síntesis del complejo tetranuclear de cobre**

Se disolvió 0,5 mmol de cefalexina en 1 ml de NaOH (0,5 mol/l), luego se le adicionó HCl (0,5 mol/l), se ajustó a un pH entre 7,70 y 7,80. A esta se le agregó una solución que contenía 1 mmol de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  disuelto en 3 ml de agua destilada. La solución resultante se dejó en agitación constante durante 24 horas. El precipitado fue lavado con agua y metanol. Luego, fue filtrado y secado en una estufa por 30 min a 130°C. Rendimiento 52,63%.

Es importante resaltar que estas reacciones fueron realizadas también en ausencia de cefalexina, de manera de comprobar si la cefalexina participa en la formación de los complejos. Al no observarse la formación del precipitado en un tiempo de 24 horas, se confirmó que la cefalexina participa en la formación de dichos complejos.

### **CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS**

Los compuestos sintetizados fueron caracterizados por diferentes técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas, las cuales se describen a continuación:

### **Análisis elemental**

Se determinó el porcentaje de carbono, nitrógeno y azufre en los compuestos sintetizados usando un analizador elemental marca LECO, modelo CHNS 932, perteneciente al Laboratorio de Química de Coordinación del Departamento de Química de la Escuela de Ciencias de la Universidad de Oriente (UDO), Núcleo de Sucre.

### **Análisis térmico del contenido de metal**

Se obtuvo el contenido de los metales en los complejos sintetizados, calcinando 25 mg de muestras a 1100°C por 1 hora, obteniéndose así los óxidos metálicos tipo MO, para luego por cálculos estequiométricos determinar el porcentaje de metal. Para esto, se utilizó un horno marca Thermolyne, modelo 1300, perteneciente al Instituto Oceanográfico de la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre.

### **Análisis térmico del contenido de agua**

Se determinó el contenido de agua sometiendo 10 mg de muestra de los complejos a una temperatura de 250°C en una estufa por varios periodos hasta obtener un masa constante de la muestra, para luego por diferencia de masas determinar la cantidad de agua total.

### **Determinación del contenido de metal**

El contenido de metal se verificó mediante la precipitación de éstos con tiocetamida, para ello, se pesó entre 5 y 10 mg de muestras aproximadamente, se trataron con 1 ml de HCl concentrado, se ajustó el pH entre 3 y 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 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**

Se pesó aproximadamente entre 15 y 18 mg de muestra y se trató con 1 ml de HCl concentrado, luego, se agregó 3 ml de agua destilada, se ajustó el pH entre 6 y 7 con

NaOH (2 mol/l), la solución se calentó suavemente y se le agregó gota a gota una solución de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0,1 mol/l), se mantuvo en calentamiento suavemente por 30 min. La formación de un precipitado blanco indicó la presencia de sulfato como sulfato de bario, se decantó la solución y se lavó el precipitado con una solución diluida de ácido clorhídrico. El sólido fue llevado a una estufa a  $120^\circ\text{C}$ , pesado y, mediante cálculos estequiométricos, se determinó la cantidad de sulfato presente (20).

### **Susceptibilidad magnética**

Las medidas de susceptibilidad magnética de los complejos formados se realizó en una balanza de susceptibilidad magnética marca Johnson Matthey perteneciente al Laboratorio de Química de Coordinación del Departamento de Química de la Escuela de Ciencias de la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. La balanza fue calibrada utilizando una muestra de  $\text{MnSO}_4$ .

Para calcular el momento magnético a bajas temperaturas del compuesto  $[\text{Ni}_2(\text{Ac})_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]$ , se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética sumergiendo el compuesto en mezclas criogénicas utilizando nitrógeno líquido. Los solventes utilizados fueron: alcohol propílico, tetrahidrofurano, hexano, acetonitrilo, N, N- dimetilacetamida y agua.

### **Espectroscopia infrarroja (IR)**

Los espectros infrarrojos de los compuestos sintetizados se obtuvieron utilizando pastillas de KBr. Con el espectrofotómetro de IR, marca Perkin Elmer, modelo 1310, perteneciente al Departamento de Química de la Escuela de Ciencias de la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre.

### **Espectroscopia electrónica (UV-Visible)**

Los espectros UV-Visible se obtienen desde soluciones concentradas utilizando dimetilsulfóxido como solvente, en un espectrofotómetro Jenway, modelo 6405

perteneciente al Departamento de Química de la Escuela de Ciencias de la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica instrumental que se utiliza para determinar los porcentajes de carbono, azufre y nitrógeno, en este caso, en las muestras sintetizadas. La técnica consiste en oxidar los compuestos, aplicando elevadas temperaturas, convirtiendo los elementos de interés en moléculas gaseosas, que, posteriormente, son separados para ser medidos por un detector de conductividad térmica (21). En la tabla 2, se muestran los resultados del análisis elemental realizado a los compuestos sintetizados.

Tabla 2. Análisis elemental de los complejos polinucleares sintetizados.

Compuesto	% C	% N	% S
$[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{25}]$	-	-	6,1 (4,5)
$[\text{Mn}_3(\text{Cl})_6(\text{H}_2\text{O})_{15}]$	-	-	-
$[\text{Fe}_4(\text{cef})(\text{SO}_4)(\text{MeOH})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_9]$	24,4 (23,9)	4,6 (4,4)	6,3 (6,7)
$[\text{Co}_{15}(\text{cef})(\text{O})_{14}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{17}]$	10,8 (10,8)	2,2 (2,4)	1,3 (1,8)
$[\text{Ni}_2(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]$	10,3 (10,3)	-	-
$[\text{Cu}_4(\text{cef})(\text{Cl})_4(\text{Ac})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5]$	24,1 (23,4)	4,6 (4,5)	5,3 (3,5)

El valor teórico es reportado entre paréntesis.

Los resultados que se muestran en la tabla 2 permiten apreciar que los valores calculados (entre paréntesis) para las fórmulas propuestas para cada complejo guardan cierta correspondencia con los valores experimentales, asegurando la confiabilidad de los mismos.



### Análisis térmico

Esta técnica se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios dará información sobre si la muestra se descompone, oxida o deshidrata.

De manera general, permite realizar medidas para determinar la composición de los materiales y predecir su estabilidad a temperaturas de hasta 1100 °C. Dichas mediciones se llevan a cabo en una atmósfera inerte. En algunas ocasiones la prueba se desarrolla en una atmósfera combinada para retrasar la oxidación (22).

Los cambios en la pérdida de masa a 250°C permiten calcular el porcentaje de agua total presente en cada una de las muestras (tabla 3). A muy altas temperaturas, aproximadamente 1000°C o más, se obtuvieron los óxidos metálicos de cada uno de los compuestos sintetizados, que permitió calcular los porcentajes de metal presente en las muestras (tabla 4).

Tabla 3. Porcentaje de agua total presentes en cada uno de los complejos sintetizados.

Compuestos	m <sub>muestra</sub> (mg)	m <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (mg)	% H <sub>2</sub> O	
			Medido	Calculado
[Mn <sub>3</sub> (Cl) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>15</sub> ]	11,0	4,5	(40,45 ± 0,06)	41,70
[Fe <sub>4</sub> (cef)(SO <sub>4</sub> )(MeOH) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ]	9,6	1,7	(18,02 ± 0,68)	16,98
[Co <sub>15</sub> (cef)(O) <sub>14</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>17</sub> ]	10,0	2,4	(23,50 ± 0,79)	18,22
[Cu <sub>4</sub> (cef)(Cl) <sub>4</sub> (Ac)(OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ]	10,1	1,1	(10,39 ± 0,19)	9,73

En la tabla 3, se puede observar que los porcentajes de agua total obtenidos mediante el análisis térmico son cercanos a los porcentajes calculados mediante la fórmula propuesta de los complejos sintetizados, con una diferencia aproximada de 1% para todos los complejos, con excepción del compuesto de cobalto que tiene una diferencia de

aproximadamente 5%, tal vez debido a impurezas presentes en el complejo, que tal vez no fueron completamente eliminadas en el proceso de lavado y purificación. Sin embargo, esto indica la confiabilidad de los porcentajes obtenidos y la estructura propuesta. No fue posible determinarle el porcentaje de agua a los complejos de cromo y níquel debido a que los complejos son hidrofílicos.

Tabla 4. Porcentaje de metal de los complejos polinucleares sintetizados.

Compuestos	m <sub>muestra</sub> (mg)	m <sub>MO</sub> (mg)	% Metal	
			Medido	Calculado
[Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>25</sub> ]	25,0	10,4	(14,00 ± 0,52)	14,48
[Mn <sub>3</sub> (Cl) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>15</sub> ]	25,3	8,1	(24,79 ± 0,47)	25,45
[Fe <sub>4</sub> (cef)(SO <sub>4</sub> )(MeOH) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ]	24,7	8,2	(25,81 ± 0,59)	23,42
[Co <sub>15</sub> (cef)(O) <sub>14</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>17</sub> ]	25,0	16,1	(50,65 ± 0,55)	49,73
[Ni <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>11</sub> ]	27,4	8,9	(25,53 ± 0,54)	25,12
[Cu <sub>4</sub> (cef)(Cl) <sub>4</sub> (Ac)(OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ]	26,7	9,1	(27,23 ± 0,64)	27,46

En la tabla 4, se puede observar la buena correspondencia en los porcentajes de metal al compararlos con los calculados mediante la fórmula de los complejos. La diferencia mayor en el porcentaje, la obtuvo el compuesto de hierro con aproximadamente el 2%, que, posiblemente, se deba a impurezas presentes en el compuesto.

#### Determinación de metal con tioacetamida

La precipitación de sulfuros metálicos de una solución se pueden realizar en forma directa o mediante hidrólisis de la tioacetamida en fase homogénea (23). La reacción se aprecia a continuación:

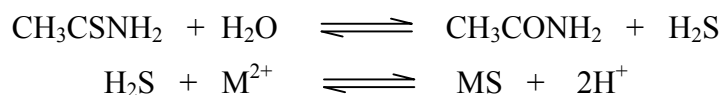


Tabla 5. Porcentaje de metal de los complejos polinucleares sintetizados.

Compuestos	m <sub>muestra</sub> (mg)	m <sub>MS</sub> (mg)	% Metal	
			medido	Calculado
[Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>25</sub> ]	6,9	3,2	(14,29 ± 0,82)	14,48
[Mn <sub>3</sub> (Cl) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>15</sub> ]	6,4	2,5	(24,27 ± 0,52)	25,45
[Fe <sub>4</sub> (cef)(SO <sub>4</sub> )(MeOH) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ]	6,0	2,4	(24,99 ± 0,79)	23,42
[Co <sub>15</sub> (cef)(O) <sub>14</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>17</sub> ]	6,5	5,2	(51,81 ± 0,68)	49,73
[Ni <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>11</sub> ]	7,2	2,8	(24,97 ± 0,33)	25,12
[Cu <sub>4</sub> (cef)(Cl) <sub>4</sub> (Ac)(OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ]	9,6	3,9	(27,00 ± 0,46)	27,46

En la tabla 5, se puede observar que los porcentajes obtenidos del metal son muy parecidos a los calculados mediante la fórmula de los complejos y al porcentaje obtenido térmico (tabla 4), 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

El porcentaje de iones sulfato determinado en los compuestos sintetizados, a partir de la reacción de precipitación entre el sulfato presente en los complejos y el nitrato de bario, se pueden observar en la tabla 6. Esta determinación sólo se aplicó a los complejos que fueron tratados con la sal de sulfato (hierro y cromo). La reacción involucrada en la precipitación es la siguiente:



Como se puede observar en la tabla 6, ambos porcentajes son muy parecidos, lo que indica que la cantidad de sulfatos calculados mediante la fórmula estructural propuesta para los complejos sintetizados tienen concordancia.

Tabla 6. Contenido de sulfato en los compuestos sintetizados.

Compuestos	m <sub>muestra</sub> (mg)	m <sub>BaSO<sub>4</sub></sub> (mg)	m <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> (mg)	% SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
				medido	Calculado
[Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>25</sub> ]	15,1	5,1	2,1	(13,91 ± 0,54)	13,37
[Fe <sub>4</sub> (cef)(SO <sub>4</sub> )(MeOH) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ]	17,9	4,3	1,8	(10,06 ± 0,71)	10,06

### Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética,  $\chi_M$ , se refiere a la capacidad de magnetización de un material en presencia de un campo magnético. Se observa a nivel atómico y está asociado al espín del electrón y a su movimiento alrededor del núcleo (23).

Los compuestos que presentan electrones desapareados, conocidos como paramagnéticos, son atraídos en un campo magnético, mientras que los que presentan electrones apareados, conocidos como diamagnéticos, son repelidos por dicho campo. En los compuestos diamagnéticos, los electrones se mueven de tal forma que crean un campo magnético que se opone o resta del campo magnético aplicado, lo opuesto ocurre en los materiales paramagnéticos donde los momentos magnéticos alineados generan un campo magnético que se suma al campo magnético externo. Los materiales paramagnéticos se caracterizan por presentar susceptibilidad magnética positiva, mientras que los materiales diamagnéticos presentan susceptibilidad magnética negativa (24). La susceptibilidad magnética por gramo se calculó usando la siguiente expresión:

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

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).

Multiplicando la masa molar del complejo por la susceptibilidad por gramo se obtuvo la susceptibilidad molar. Este último valor es corregido, al restarle la contribución diamagnética de los iones y átomos que forman el complejo, haciendo uso de las constantes de Pascal (23). En la tabla 7, se presentan los valores calculados de la susceptibilidad específica por gramo ( $\chi_g$ ) y susceptibilidad magnética corregida ( $\chi_M$ ) ( $R_0 = -42$  para todos los complejos).

Tabla 7. Medidas de la susceptibilidad magnética molar de los complejos polinucleares sintetizados.

Compuestos	m (mg)	R- $R_0$	l (cm)	$\chi_g \times 10^{-5}$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	$\chi_M \times 10^{-2}$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )
$[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{25}]$	167,2	1482	2,5	2,261	1,62
$[\text{Mn}_3(\text{Cl})_6(\text{H}_2\text{O})_{15}]$	192,0	2482	2,6	3,374	2,18
$[\text{Fe}_4(\text{cef})(\text{SO}_4)(\text{MeOH})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_9]$	145,0	2002	1,7	2,395	2,28
$[\text{Co}_{15}(\text{cef})\text{O}_{14}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{17}]$	173,4	18562	2,8	27,616	49,06
$[\text{Ni}_2(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]$	279,5	2342	3,0	2,565	1,20
$[\text{Cu}_4(\text{cef})\text{Cl}_4(\text{Ac})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5]$	47,5	122	1,1	0,288	0,27

### Momentos Magnéticos

El momento magnético efectivo, denotado  $\mu_{\text{eff}}$ , es generalmente una medida útil para determinar el número de electrones desapareados y suministrar información acerca del estado de oxidación del metal, lo cual permite proponer una posible geometría (25). 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:

$$\mu_{\text{eff}} = 2,828 \sqrt{\chi_M \cdot T} ,$$

donde:  $\mu_{\text{eff}}$ : momento magnético efectivo;  $\chi_M$ : susceptibilidad magnética molar corregida y T: temperatura.

Ignorando la contribución del acoplamiento espín-orbital, se puede calcular el momento magnético a partir sólo de la contribución del espín de los electrones desapareados, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)}$$

Y para complejos polinucleares a partir de la ecuación:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{N \cdot n(n+2)}$$

donde N es el número de centros metálicos en el compuesto y n es el número de electrones desapareados. En la tabla 8, se muestran los momentos magnéticos experimentales y teóricos de los complejos polinucleares y por ion metálico.

Tabla 8. Momentos magnéticos experimentales y teóricos de los complejos polinucleares y por ion metálico.

Compuestos	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$ /complejo		$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$ /ión	
	Medido	Calculado	Medido	Calculado
[Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>25</sub> ]	6,2454	4,0000	4,4162	2,8284
[Mn <sub>3</sub> (Cl) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>15</sub> ]	7,2450	5,8095	4,1829	3,3541
[Fe <sub>4</sub> (cef)(SO <sub>4</sub> )(MeOH) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ]	7,4092	5,6569	3,7046	2,8284
[Co <sub>15</sub> (cef)O <sub>14</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>17</sub> ]	34,3329	8,8741	8,8647	2,2913
[Ni <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>11</sub> ]	5,3670	2,4495	3,7950	1,7321
[Cu <sub>4</sub> (cef)Cl <sub>4</sub> (Ac)(OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ]	2,5300	2,2361	1,2650	1,1180

Al comparar los momentos magnéticos medidos con el momento magnético calculado, es el caso del complejo de hierro, cobalto, cromo, manganeso y níquel, se aprecia que

este último es menor que el momento magnético medido ( $\mu_{\text{eff calculado}} < \mu_{\text{eff medido}}$ ), lo que indica que los complejos presentan estados fundamentales de alto spin, debido al acoplamiento magnético entre los diferentes centros metálicos presentes en cada compuesto. En el caso del complejo de cobre, ambos valores son muy cercanos ( $\mu_{\text{eff calculado}} \cong \mu_{\text{eff medido}}$ ), sugiriendo ausencia de acoplamiento magnético, es decir, se comportan como si fueran complejos mononucleares a temperatura ambiente. Un acoplamiento magnético indica que hay átomos del metal con sus espines orientados en igual dirección, lo que hace que sumen sus momentos magnéticos individuales, teniendo los complejos un estado fundamental de alto espín.

A cualquier temperatura por encima de los 0 K, la energía térmica hace que los dipolos magnéticos de un material ferromagnético se desvíen de su perfecto alineamiento paralelo (26). En la tabla 9, se muestran los valores de susceptibilidad magnética y momento magnético, medidos a bajas temperaturas para el complejo de níquel.

Tabla 9. Susceptibilidad y momentos magnéticos a bajas temperaturas para el complejo de níquel.

Solvente	Temperatura (K)	R-R <sub>0</sub>	$X_M \times 10^{-2}$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$X_M T$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> k)	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$ medido
Nitrógeno líquido	77	2540	1,165	0,903	2,690
Alcohol propílico	146	2427	1,114	1,635	3,619
Tetrahidrofurano	165	2385	1,095	1,806	3,803
Hexano	178	2350	1,078	1,922	3,923
Acetonitrilo	229	2335	1,072	2,456	4,435
N,N- dimetilacetamida	253	2303	1,057	2,679	4,632
Agua	273	2245	1,030	2,818	4,751
Temperatura ambiente	300	2110	0,968	2,905	4,823

Se puede observar en la tabla 9, que la temperatura es inversamente proporcional a la susceptibilidad magnética ya que al disminuir la temperatura aumenta la susceptibilidad

magnética. Esto es indicativo que se cumple con la ley de Curie. En las figuras 7, 8 y 9, se representan las propiedades magnéticas del complejo sintetizado de níquel.

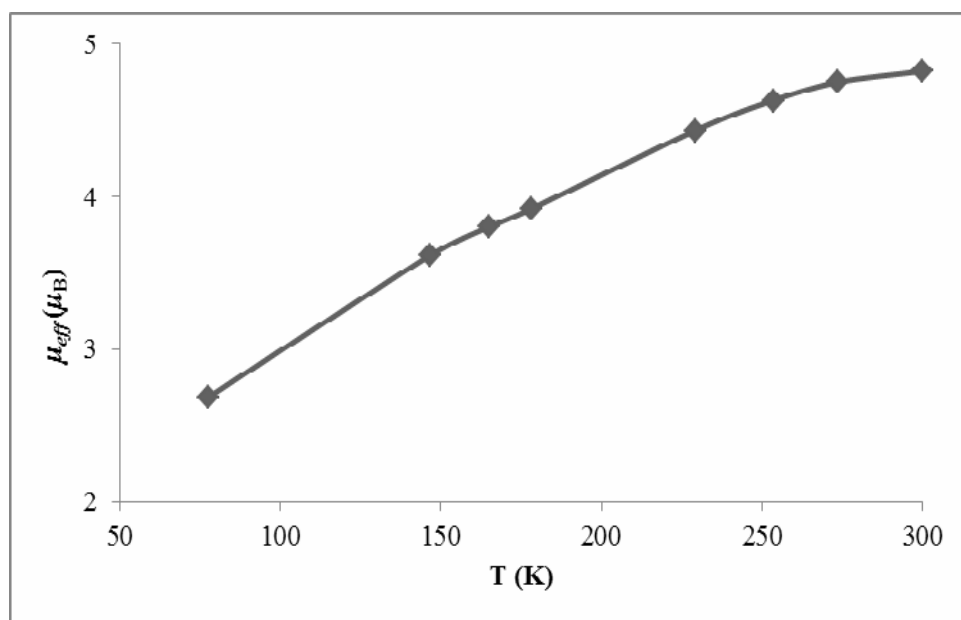


Figura 7. Dependencia del valor  $\mu_{eff}$  con la temperatura para el compuesto de níquel.

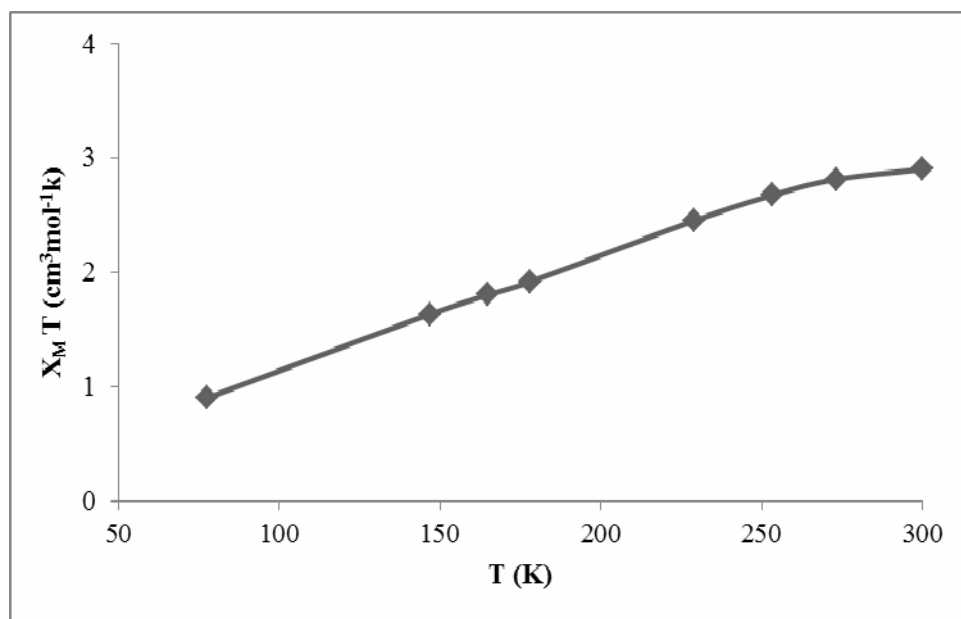


Figura 8. Dependencia del valor  $\chi_M T$  con la temperatura para el compuesto de níquel.



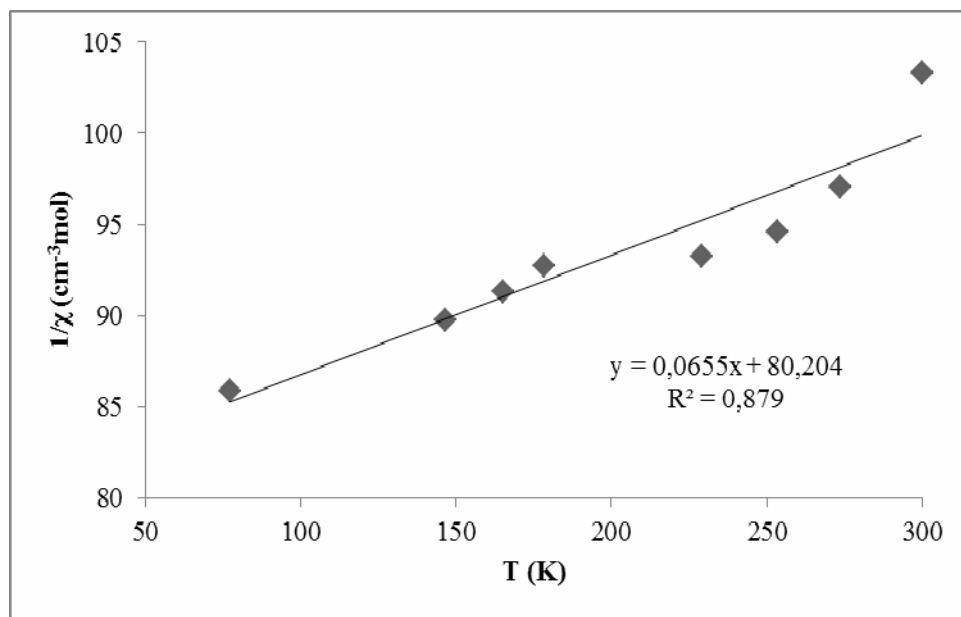


Figura 9. Dependencia del valor  $1/\chi_M$  con la temperatura para el compuesto de níquel.

En las figuras 7, 8 y 9; estudiando las propiedades magnéticas en un intervalo de temperatura comprendido entre 77,5 y 300 K, se evidencia que tanto  $\mu_{eff}$ , como el producto  $\chi_M T$  y el inverso de la susceptibilidad molar son proporcionales a la temperatura. De esta última, con el valor de la pendiente, se pudo determinar la constante de Curie ( $C = 1/m$ ) con un valor de  $15,27 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ K}$ , a partir de este valor y de la ecuación de la recta se pudo calcular el valor de la constante de Weiss ( $\theta$ )  $-1232,39 \text{ K}$ . Esto indica la ocurrencia de una interacción antiferromagnética intra-molecular entre los iones de  $\text{Ni}^{2+}$ .

### Espectroscopia infrarroja

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Cuando una molécula absorbe la energía necesaria para que se de una transición vibracional, ésta se verá reflejada por una banda en el espectro infrarrojo. Esta técnica tiene una aplicación cualitativa, permitiendo identificar grupos funcionales presentes en una muestra, proporcionando cierta información acerca de la estructura o composición de los compuestos analizados. También, brinda información acerca de los

sitios de unión de los ligandos con los iones metálicos (27). A continuación, se presentan las principales bandas de absorción de IR del antibiótico cefalexina (ligando) y sus complejos (tabla 10). Las bandas mostradas son las asociadas a los grupos que participan en la coordinación del catión en los complejos. Los espectros se muestran desde la figura 10 hasta la 16.

Tabla 10. Principales frecuencias vibracionales ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Compuestos	$\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$	$\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$	$\bar{\nu}(\text{COO})$	$\bar{\nu}(\text{COO})$	$\Delta\bar{\nu}$
	$\beta$ - lactámico	amida	asimétrico	simétrico	
Cefalexina	1750	1690	1594	1408	-
$[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{25}]$	-	-	-	-	-
$[\text{Mn}_3(\text{Cl})_6(\text{H}_2\text{O})_{15}]$	-	-	-	-	-
$[\text{Fe}_4(\text{cef})(\text{SO}_4)(\text{MeOH})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_9]$	-	1640	1525	1360	165
$[\text{Co}_{15}(\text{cef})\text{O}_{14}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{17}]$	-	1640	1600	1395	205
$[\text{Ni}_2(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]$	-	-	-	-	-
$[\text{Cu}_4(\text{cef})\text{Cl}_4(\text{Ac})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5]$	-	1650	1480	1355	125

El espectro infrarrojo de la cefalexina (figura 10) presenta una banda a  $1750 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración *stretching* C=O del anillo lactámico y una banda a  $1690 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al *stretching* C=O del grupo amida. También presenta una banda a  $1594 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al *stretching* asimétrico del grupo carboxilato y otra a  $1408 \text{ cm}^{-1}$  perteneciente al *stretching* simétrico del grupo carboxilato.

Las bandas debidas a las vibraciones *stretching* del C=O  $\beta$ -lactámico no se aprecian en los complejos sintetizados, lo cual sugiere un posible sitio de coordinación de este grupo con el metal. Las siguientes bandas señaladas en la tabla 10, debido a las vibraciones del C=O de la amida y del COO simétrico y asimétrico no pueden diferenciarse con claridad en los espectros de los complejos obtenidos, probablemente, por el solapamiento de bandas al darse el corrimiento de las mismas, por lo que se sugiere que éste, es un posible sitio de coordinación del ligando al metal.

En los espectros de los complejos metálicos sintetizados  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , mostrados en las figuras 13, 14 y 16, respectivamente, se observó pequeños desplazamientos de las bandas correspondientes a los grupos C=O (carbonilo de la amida) y COO, con respecto a la frecuencia a la que aparecen las bandas en la cefalexina. Ello indica que es posible sugerir una posible coordinación al metal por dichos grupos. El grupo carboxilato presenta dos bandas debidas a *stretching* del enlace O-C-O, uno asimétrico y otro simétrico. Cuando la diferencia entre las frecuencias de ambas bandas,  $\Delta\nu$ , son menores de  $200\text{ cm}^{-1}$ , como ocurre con los complejos de hierro y cobre, indican un posible enlace bidentado por el grupo carboxilato (28). En el caso del complejo de cobalto un  $\Delta\nu$  mayor a  $200\text{ cm}^{-1}$ , indica un posible enlace monodentado por el grupo carboxilato.

En los espectros IR de los complejos polinucleares de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , figuras 11 y 13 respectivamente, presenta dos bandas de absorción, una banda entre  $1050\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ , con un hombro entre  $950\text{-}980\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones *bending* simétricas y antisimétrica del grupo O=S=O y/o flexiones dentro del plano. Una segunda banda entre  $600\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ , que pudieran ser flexiones fuera del plano, que confirma la presencia del anión sulfato en estos compuestos.

En los espectros mostrados en las figuras 11, 12 y 15, correspondientes a  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  respectivamente, no se observan las bandas correspondientes al antibiótico en la región de la huella dactilar, lo que indica que la cefalexina no actúa en la coordinación del metal. En cambio, se observa en el espectro del níquel, figura 15, las bandas del *stretching* asimétrico y simétrico a  $1550$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, correspondientes al (COO) del ión acetato.

A continuación se muestran las figuras que corresponden a los espectros infrarrojos de la cefalexina y diferentes complejos metálicos obtenidos.

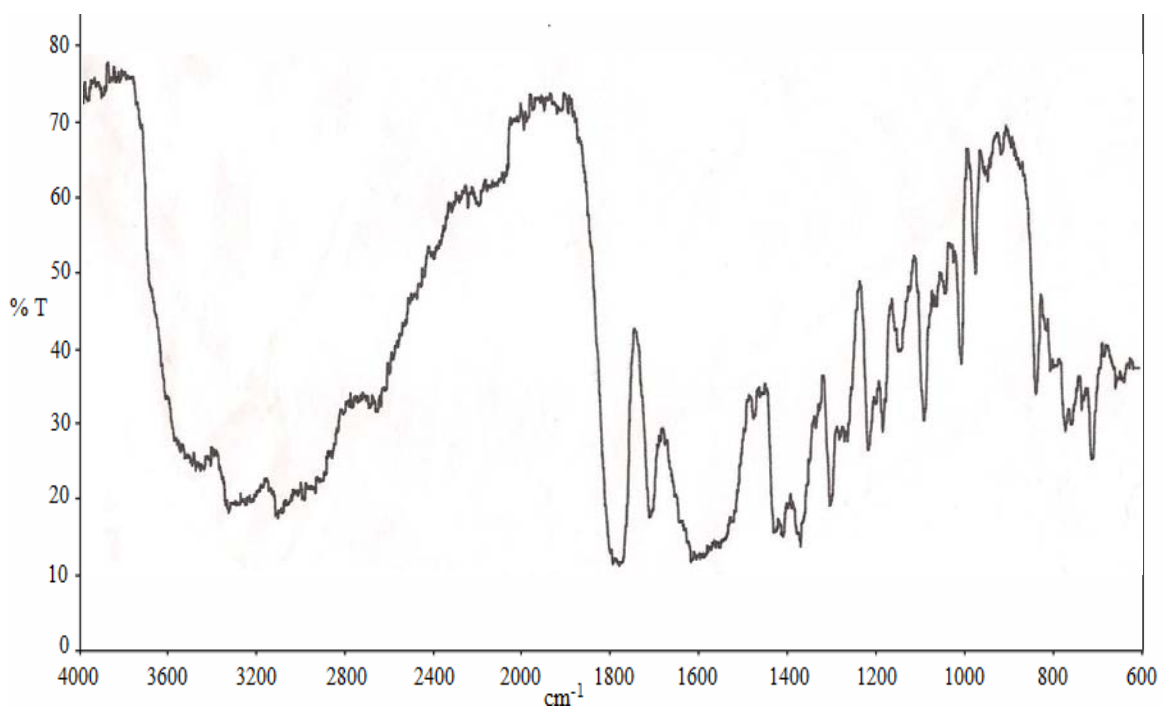


Figura 10. Espectro IR de la cefalexina.

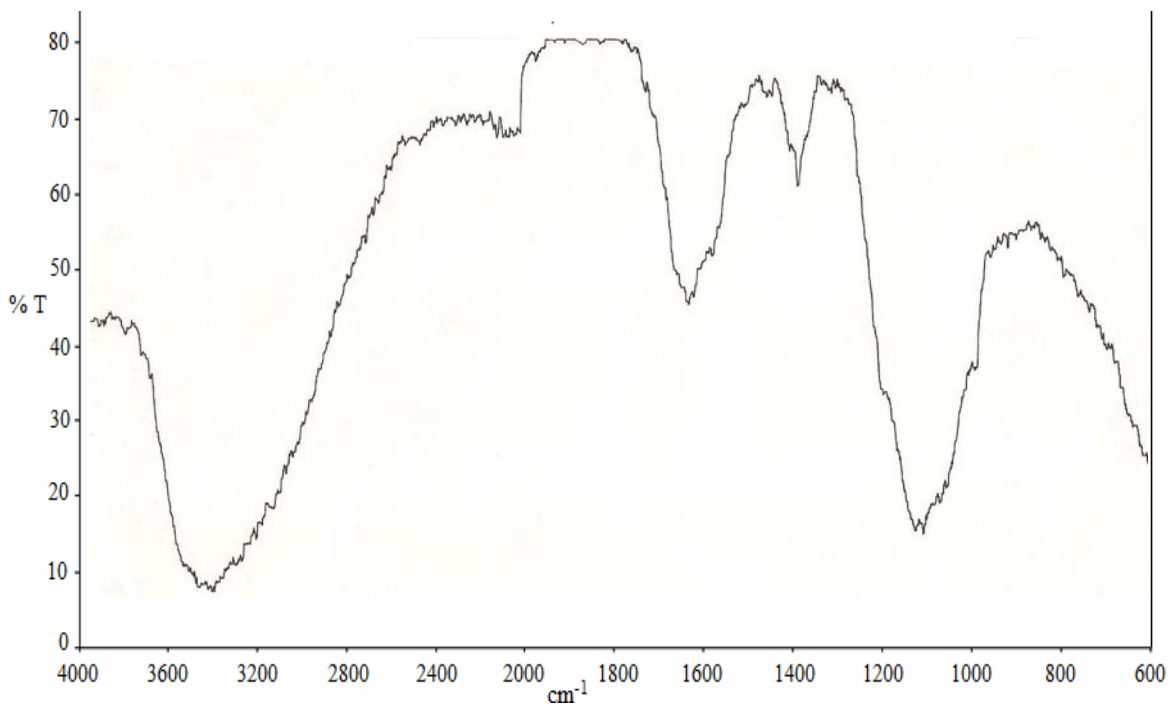


Figura 11. Espectro IR del complejo  $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{25}]$ .



Figura 12. Espectro IR del complejo  $[\text{Mn}_3(\text{Cl})_6(\text{H}_2\text{O})_{15}]$ .

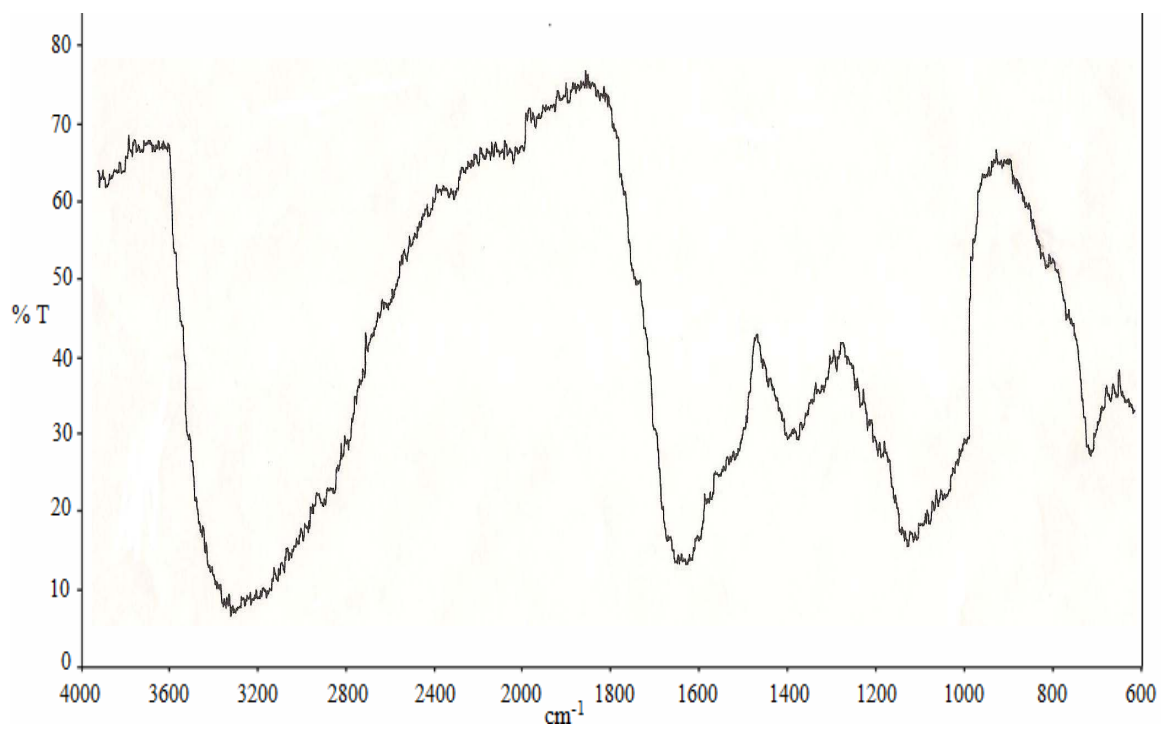


Figura 13. Espectro IR del complejo  $[\text{Fe}_4(\text{cef})(\text{SO}_4)(\text{MeO})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_9]$ .

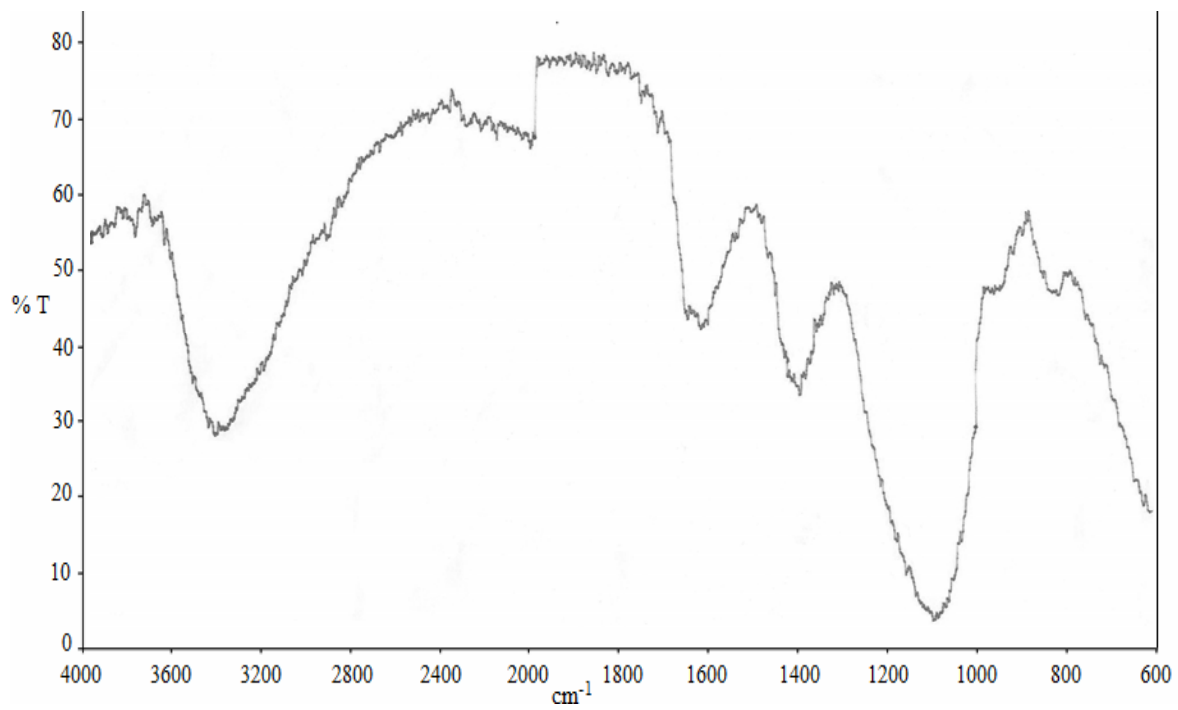


Figura 14. Espectro IR del complejo  $[\text{Co}_{15}(\text{cef})(\text{O})_{14}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{17}]$ .

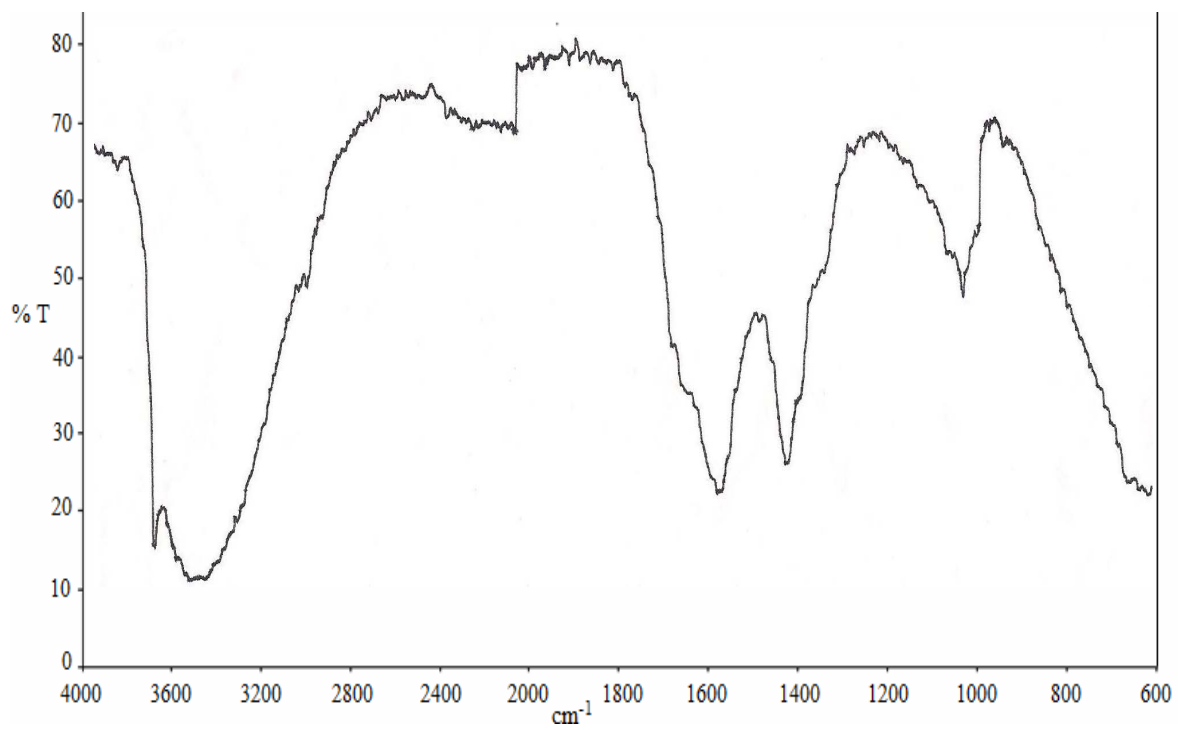


Figura 15. Espectro IR del complejo  $[\text{Ni}_2(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]$ .

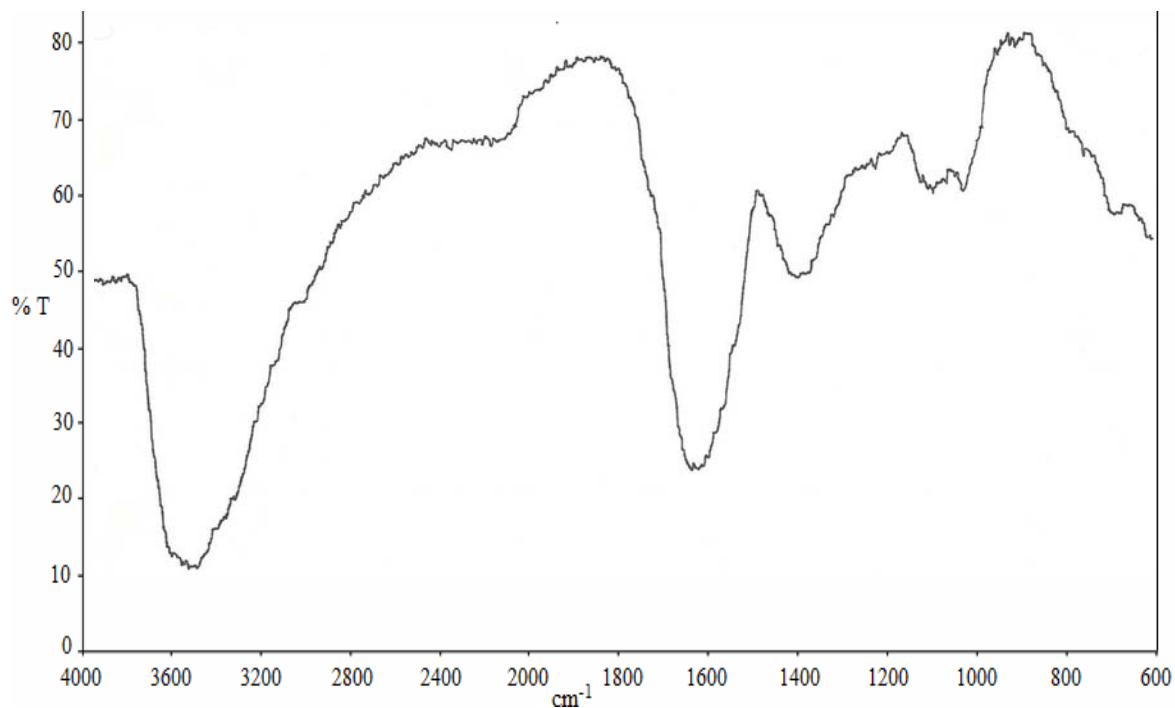


Figura 16. Espectro IR del complejo  $[\text{Cu}_4(\text{cef})(\text{Cl})_4(\text{Ac})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5]$ .

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

Los complejos de metales de transición absorben radiación UV-Visible, lo que ocasiona transiciones electrónicas que pueden ser debidas al metal, al ligando o entre el ligando y el metal o viceversa. La serie de los metales de transición se caracteriza por tener cinco orbitales *d* parcialmente ocupados (*3d* en la primera serie y *4d* en la segunda), cada uno de ellos capaces de alojar un par de electrones. Las características espectrales de los metales de transición suponen transiciones entre los distintos niveles de energía de estos orbitales *d*.

En los complejos metálicos es posible observar las bandas correspondientes a transiciones electrónicas en el ligando, en el metal y transferencia de carga entre ambos, donde, las transiciones electrónicas en el metal son las de menor energía e intensidad y habitualmente aparecen en la parte visible del espectro, mientras que las transiciones debidas al ligando son las de mayor energía e intensidad (24). En la tabla 11, se muestran las longitudes de onda de las bandas de absorción de los espectros

electrónicos.

Tabla 11. Principales transiciones electrónicas.

Compuestos	Transiciones electrónicas (nm)	
	En el ligando	$d \rightarrow d$
Cefalexina	260, 315	-
[Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>25</sub> ]	225	-
[Mn <sub>3</sub> (Cl) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>15</sub> ]	210	360
[Fe <sub>4</sub> (cef)(SO <sub>4</sub> )(MeOH) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ]	270	360
[Co <sub>15</sub> (cef)O <sub>14</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>17</sub> ]	260	370
[Ni <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>11</sub> ]	260	355
[Cu <sub>4</sub> (cef)Cl <sub>4</sub> (Ac)(OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ]	265	400

El espectro electrónico de la cefalexina (figura 17), presenta una banda característica a 250 nm, las cuales corresponden a transiciones del tipo  $n \rightarrow \pi^*$  o  $\pi \rightarrow \pi^*$  efectuadas por la presencia de grupos funcionales no saturados en la estructura que aportan electrones  $\pi$ . Esta banda es desplazada en los complejos debido a la coordinación al metal.

En el complejo de Cr<sup>3+</sup>, (figura 18) el ion Cr<sup>3+</sup>, tiene una configuración  $d^3$ , 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 Cr<sup>3+</sup>, se esperarían tres bandas. Para este espectro no se aprecian bandas correspondientes a las transiciones  $d \rightarrow d$ . Esto pudo ser debido a que no se realizó un barrido donde se ampliara el rango de absorción en la zona donde pudieran salir las transiciones  $d \rightarrow d$ .

En el complejo de Mn<sup>2+</sup>, (figura 19) el ion Mn<sup>2+</sup>, tiene una configuración  $d^5$  con un estado fundamental <sup>6</sup>S y una geometría octaédrica. Para esta configuración  $d^5$  se



encuentra que todos los spines son paralelos, de ahí la multiplicidad séxtuple. Con una distribución electrónica  $t_{2g}e_g$ , como todos los spines son paralelos tiende a formar estados dobletes o cuartetos. 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. En el espectro de  $Mn^{2+}$ , se observa un hombro a longitudes de onda de 360 nm, sumamente débil, debido a la interacción spin-orbital.

En el complejo de  $Fe^{2+}$  (figura 20), se presenta una banda a 270 nm. El ion  $Fe^{2+}$ , tiene una configuración  $d^6$  con un estado fundamental  $^5D$ . Para un entorno octaédrico, el término  $^5D$  se degenera en dos términos  $^5E_g$  y  $^5T_{2g}$ , por lo tanto, debería aparecer en la región visible una señal permitida de transiciones  $d \rightarrow d$ . En el espectro (figura 20) se puede observar un hombro alrededor de los 360 nm, lo cual concuerda con las transiciones permitidas para un entorno octaédrico.

En el caso del complejo  $Co^{2+}$  octaédricamente coordinado debiera tener tres transiciones  $d \rightarrow d$  permitidas por el spin, que son las que van desde el estado fundamental  $^4T_1(F)$  a los estados  $^4T_{2g}$ ,  $^4A_{2g}$  y  $^4T_{1g}(P)$ . El espectro electrónico del complejo polinuclear de  $Co^{2+}$  (figura 21), presenta una banda de absorción en la región visible a 370 nm. Esta banda se puede observar si se detalla cuidadosamente el espectro.

En el complejo de  $Ni^{2+}$  (figura 22), el ion  $Ni^{2+}$  tiene una configuración  $d^8$  con un estado fundamental  $^3F$ . Para un entorno octaédrico el término  $^3F$  se degenera en tres términos  $^3A_{2g}$ ,  $^3T_{1g}$  y  $^3T_{2g}$ , por lo tanto, deberían aparecer en la región visible tres señales permitidas de transiciones  $d \rightarrow d$ . En el espectro (figura 22), se puede observar una banda alrededor de los 355 nm.

En el complejo de  $Cu^{2+}$  (figura 23), el ion  $Cu^{2+}$  tiene una configuración  $d^9$  con un estado fundamental  $^2D$ . Para un entorno octaédrico el término  $^2D$  se degenera en dos términos  $^2E_g$  y  $^2T_{2g}$ , por lo tanto, debería aparecer en la región visible una señal permitida de

transiciones  $d \rightarrow d$ . En este caso se observa la banda característica del ligando a 265 nm. También presenta una banda alrededor de 400 nm correspondiente a la única transición ( ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_2$ ) permitida para un complejo octaédrico de  $\text{Cu}^{2+}$ , tal como se muestra en la figura 23. A continuación se presentan los espectros electrónicos de la cefalexina (figura 17) y de los complejos sintetizados (figuras de la 18- 23).

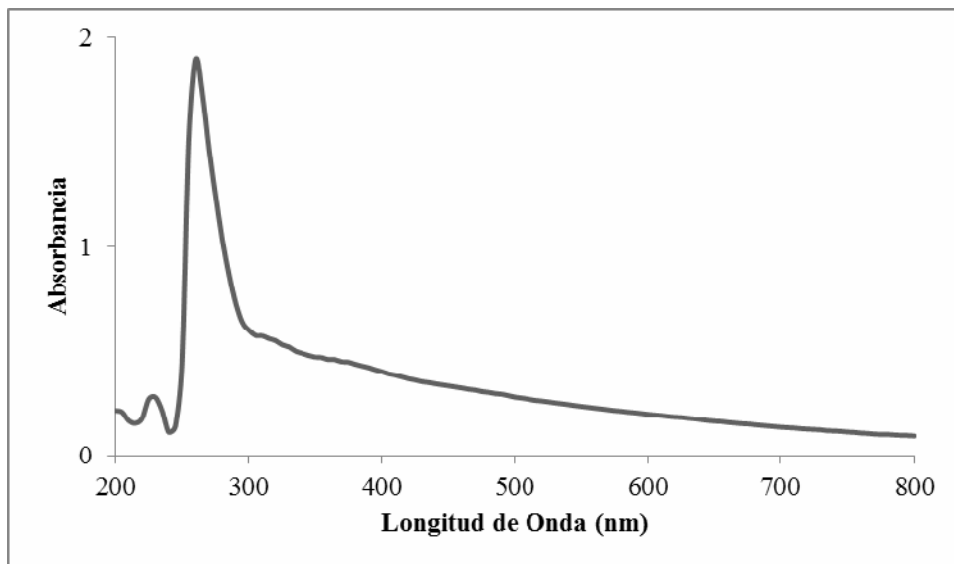


Figura 17. Espectro electrónico de la cefalexina.

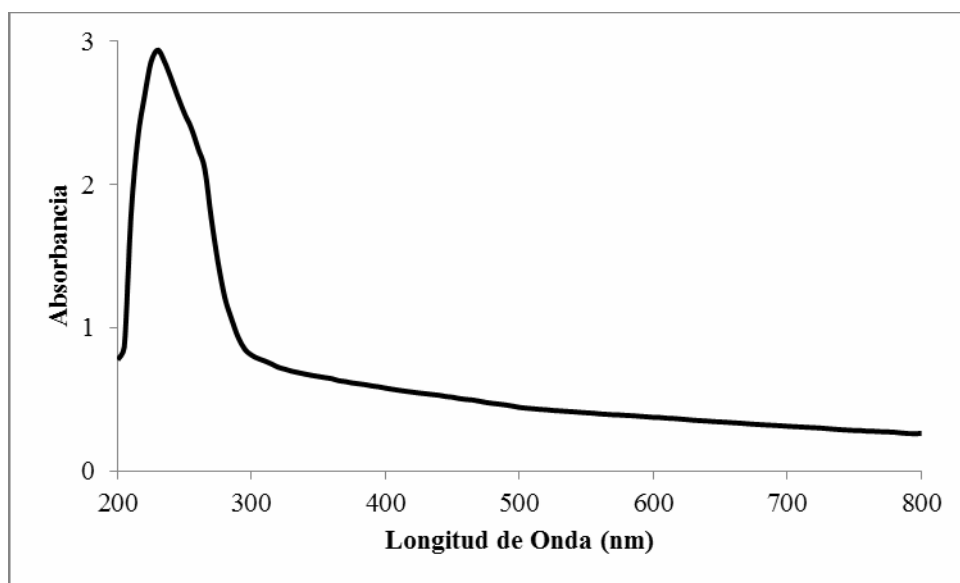


Figura 18. Espectro electrónico del complejo  $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{25}]$ .

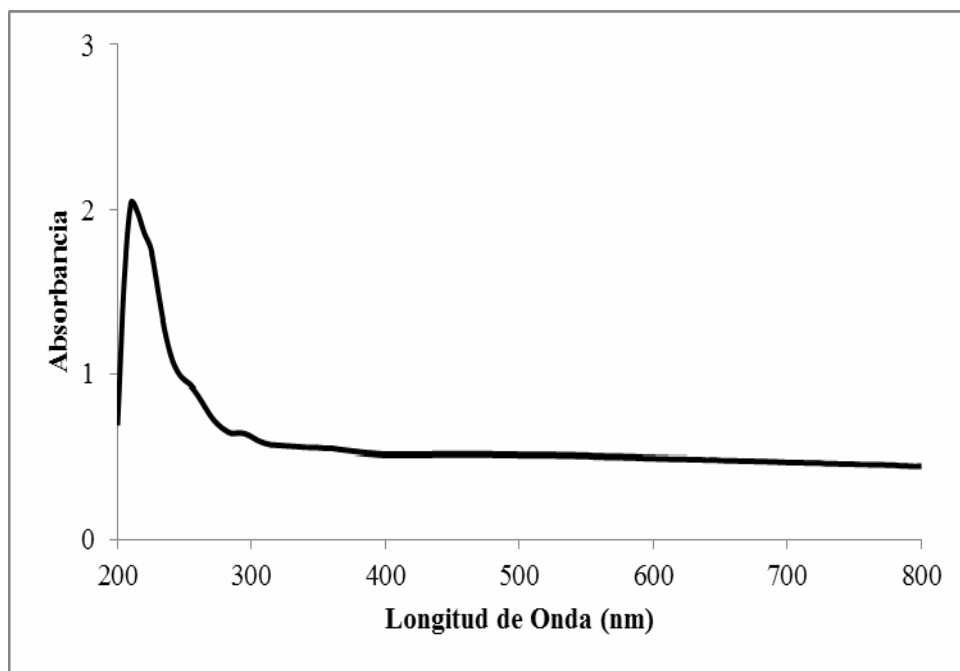


Figura 19. Espectro electrónico del complejo  $[\text{Mn}_3(\text{Cl})_6(\text{H}_2\text{O})_{15}]$ .

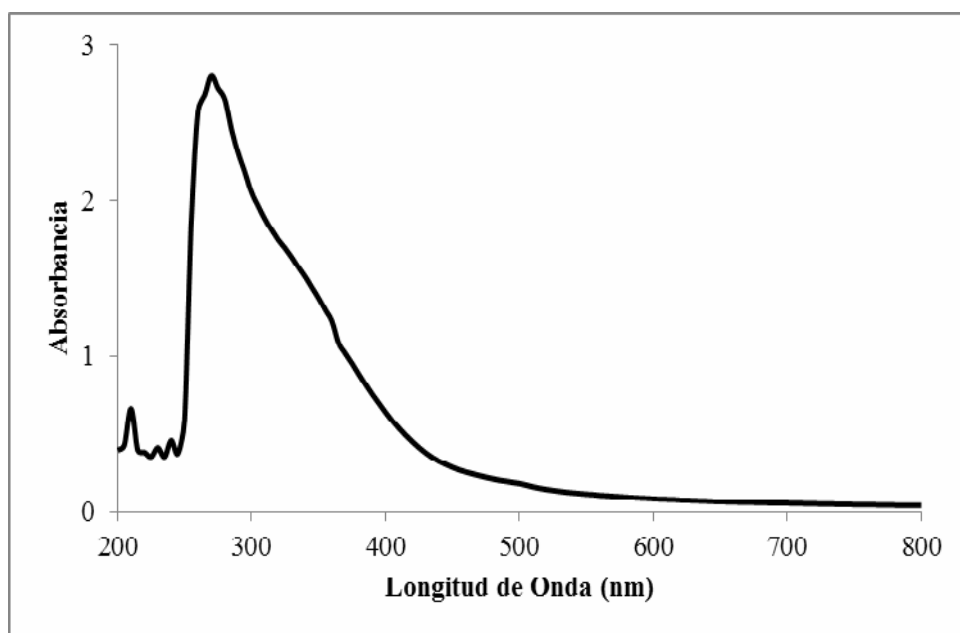


Figura 20. Espectro electrónico del complejo  $[\text{Fe}_4(\text{cef})(\text{SO}_4)(\text{MeO})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_9]$ .

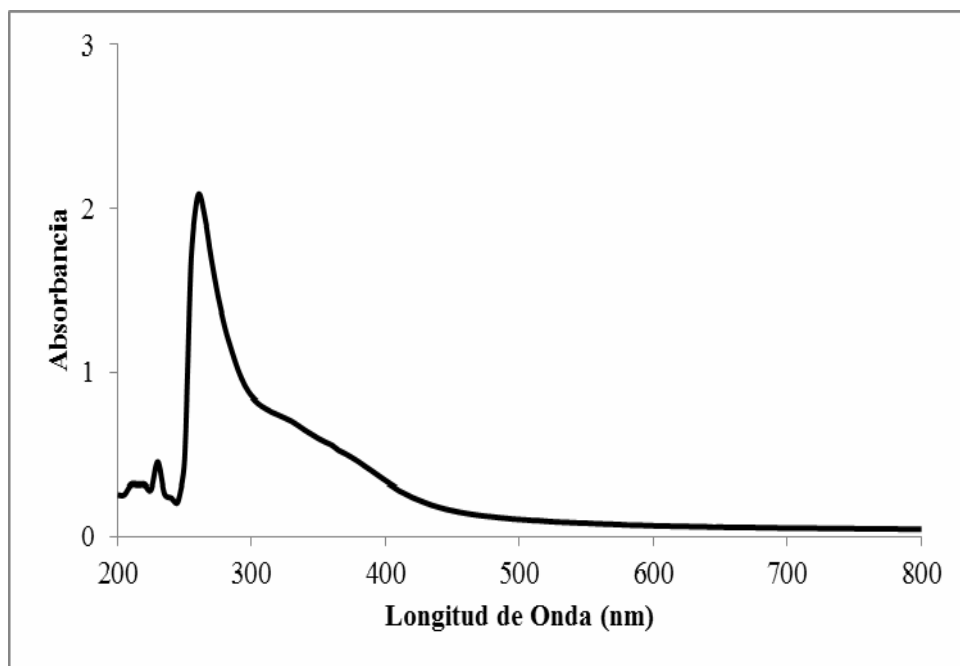


Figura 21. Espectro electrónico del complejo  $[\text{Co}_{15}(\text{cef})(\text{O})_{14}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{17}]$ .

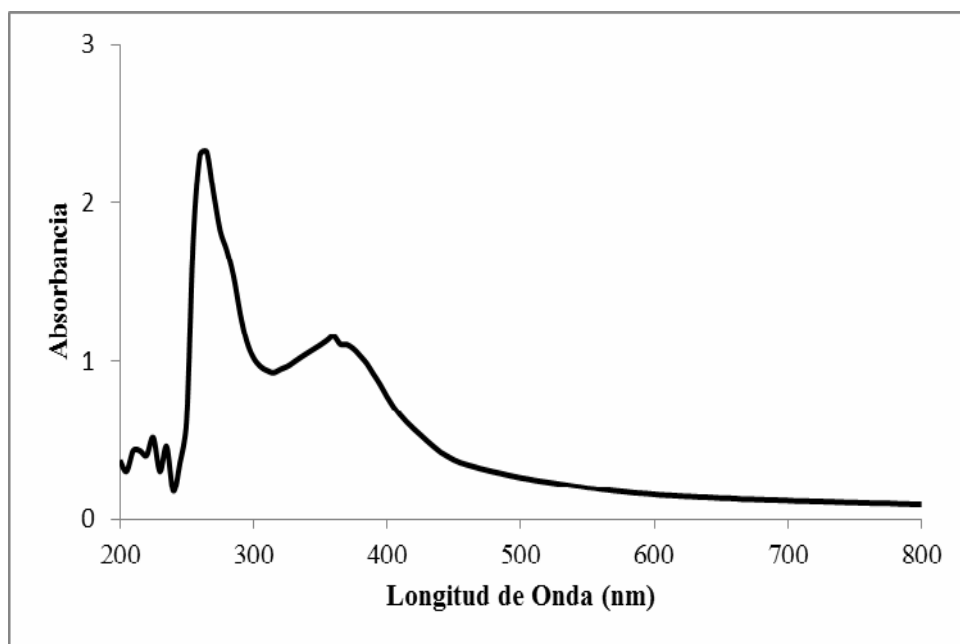


Figura 22. Espectro electrónico del complejo  $[\text{Ni}_2(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]$ .

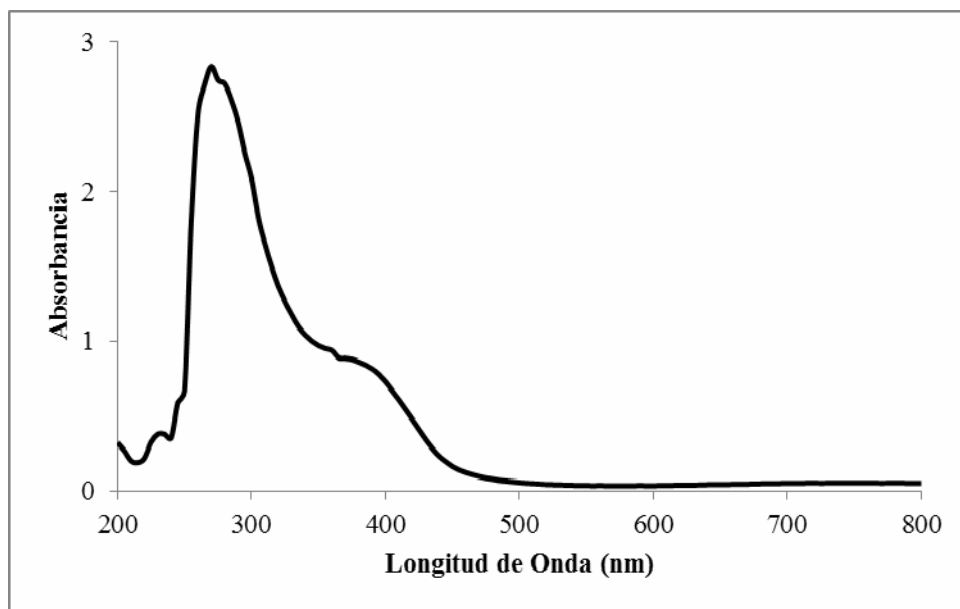


Figura 23. Espectro electrónico del complejo  $[\text{Cu}_4(\text{cef})(\text{Cl})_4(\text{Ac})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5]$ .

### Estructura sugerida de los complejos sintetizados

Con base en los resultados experimentales es posible sugerir una posible estructura para cada complejo sintetizado, las cuales se pueden observar en las figura 24 al 27.

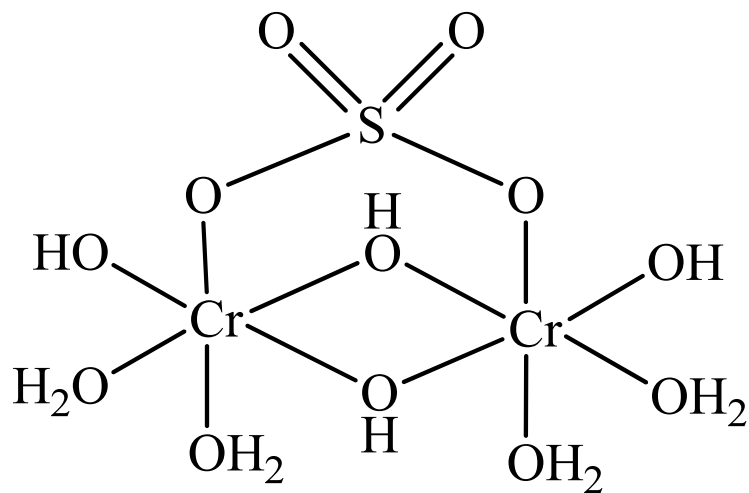


Figura 24. Estructura propuesta para el complejo de cromo.

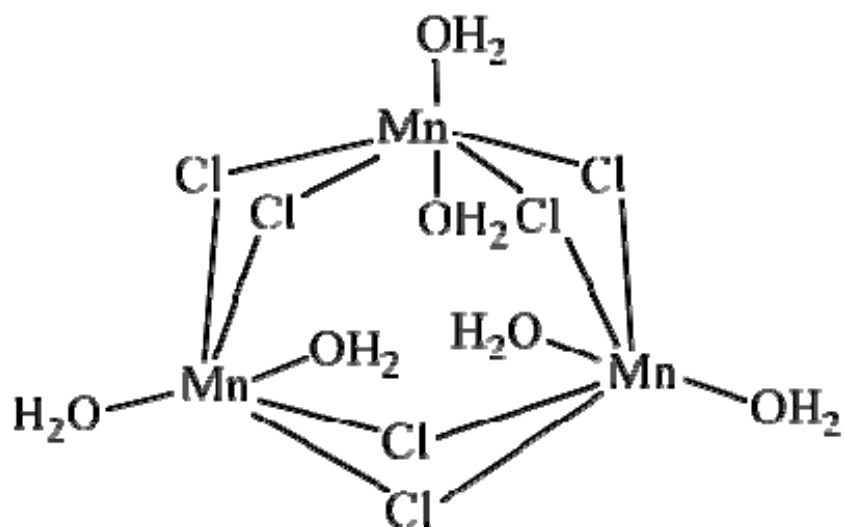


Figura 25. Estructura propuesta para el complejo de manganeso.

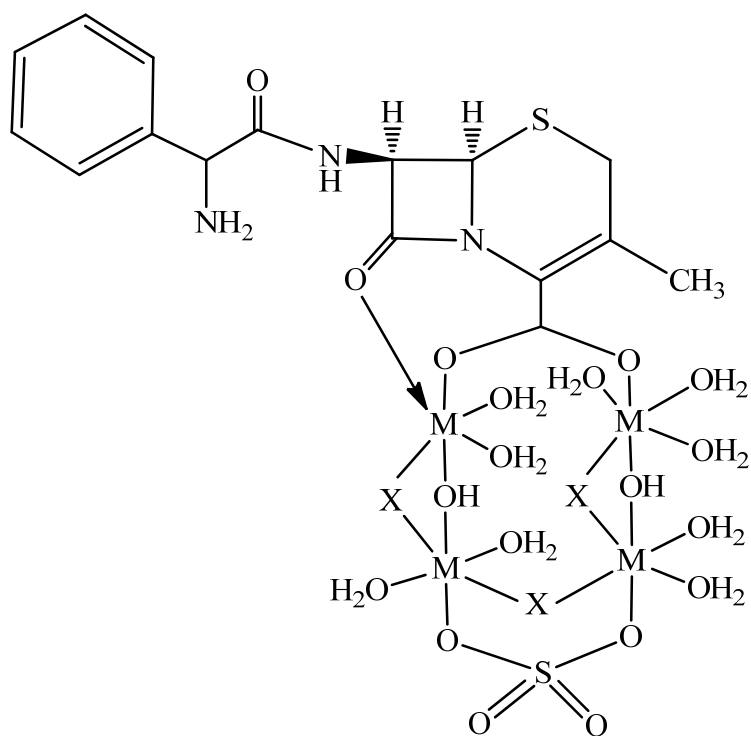


Figura 26. Fórmula estructural sugeridas para el complejo de hierro y cobre, donde M:  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , y X:  $\text{MeO}^-$  y  $\text{Cl}^-$ .

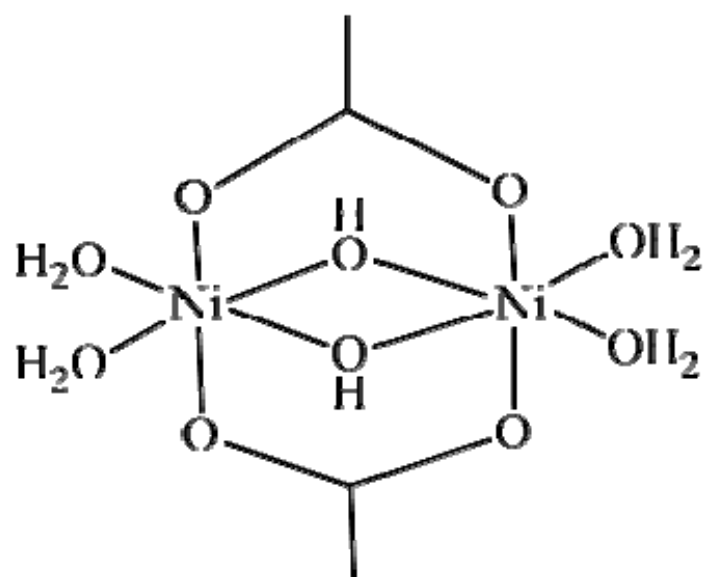


Figura 27. Estructura propuesta para el complejo de níquel.

## CONCLUSIÓN

Los complejos sintetizados fueron estudiados por diferentes técnicas las cuales demostraron la presencia de complejos polinucleares de  $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{25}]$ ,  $[\text{Mn}_3(\text{Cl})_6(\text{H}_2\text{O})_{15}]$ ,  $[\text{Fe}_4(\text{cef})(\text{SO}_4)(\text{MeOH})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_9]$ ,  $[\text{Co}_{15}(\text{cef})(\text{O})_{14}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{17}]$ ,  $[\text{Ni}_2(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]$  y  $[\text{Cu}_4(\text{cef})(\text{Cl})_4(\text{Ac})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5]$ .

Todos los compuestos de coordinación sugieren interacciones ferromagnéticas a temperatura ambiente con excepción del complejo de cobre que presentó ausencia de acoplamiento magnético a dicha temperatura.

El estudio de las propiedades magnéticas a bajas temperaturas del complejo  $[\text{Ni}_2(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]$  determinó que presenta comportamiento antiferromagnético en el rango de temperaturas estudiado,  $\theta$  negativo.

Por medio de preparación de blancos, se pudo comprobar que la cefalexina interviene de alguna manera en el proceso de formación de los complejos polinucleares que no poseen cefalexina.



## BIBLIOGRAFÍA

1. Ocampo, N. 1990. Estudios sobre el comportamiento de complejos metálicos con bases de Schiff compartimentales en la obtención de compuestos polinucleares. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Santiago de Compostela. <[http://books.google.co.ve/books?id=CQtP26vtwL0C&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](http://books.google.co.ve/books?id=CQtP26vtwL0C&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)> (17/11/2012).
2. Bleaney, B. y Bowers, K. D. 1952. Anomalous magnetism of the copper acetate. *Proc. R. Soc. London, Ser. A.*, 214: 451.
3. Anacona, J. y Patiño, C. 2009. Synthesis and antibacterial activity of ceftazidime metal complexes. *Journal coordination chemistry*, 62: 613-621.
4. Anacona, J. y Figueroa, E. 1999. Synthesis and characterization of metal complexes with penicillin. *Journal coordination chemistry*, 48: 181-189.
5. Murray, P. y Pfaller, M. 2006. *Microbiología médica*. Quinta edición. Elsevier. España.
6. Mandell, G.; Douglas, R. y Benett, J. 1985. *Anti infective therapy*. John Wiley y Sons. New York.
7. Katzung, B. 1991. *Farmacología básica y clínica*. Cuarta edición. Editorial El Manual Moderno, S. A. México.
8. Goodman, A.; Rall, T.; Nies, A. y Taylor, P. 1989. *Las bases farmacológicas de la terapéutica*. 7ª Edición. Editorial Panamericana. Buenos aires. Argentina.
9. Anacona, J. y Rodríguez, I. 2004. Synthesis and antibacterial activity of cephalixin metal complexes. *Journal coordination chemistry*, 57: 1263-1269.
10. Anacona, J. y Patiño, C. 2009. Synthesis and antibacterial activity of ceftazidime metal complexes. *Journal coordination chemistry*, 62: 613-621.
11. Pineda, Y. 2011. Síntesis de complejos metálicos con un ligando base de Schiff, que contiene cefalexina y 1,6-hexanodiamina para la determinación de su actividad antibacteriana. Trabajo de Pregrado. Departamento de Bioanálisis. Universidad de Oriente.
12. Kotz, J. y Treichel, P. 2005. *Química y reactividad química*. 6ª Edición. Editorial Thomson. México.

13. Klabunde, K. (ed). 2001. *Nanoscale materials in Chemistry*. John Wiley y Sons. New York.
14. Sun, S. y Murray, C. 1999. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattice. *Journal of applied physics*, 85: 4325-4330.
15. Baca, S.; Speldrich, M.; Ellern, A. y Kögerler, P. 2011. {Fe<sub>6</sub>O<sub>2</sub>}-Based Assembly of a Tetradecanuclear Iron Nanocluster. *Journal materials*, 4: 300-310.
16. Shieh, S.; Chou, C.; Lee, G.; Wang, C. y Peng, S. 1997. Metal-metal bonding in chains of three or more metal atoms. *Chemie International. Ed. Engl.* 3: 56.
17. Chen, Y.; Lee, C.; Wang, C.; Lee, G.; Lai, Z.; Li, F.; Mou, C. y Peng, S. 1999. Redox systems under nano-space control. *Chemical Communications*, 1667: 5925-6104.
18. Wang, C.; Lo, W.; Chou, C.; Lee, G.; Chen, J. y Peng, S. 1998. Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of a series of linear pentanickel(II) complexes: [Ni(5)( $\eta$ -5-tpda)(4)X(2)] (X = Cl(-), CN(-), N(3)(-), NCS(-)) and [Ni(5)( $\eta$ -5-tpda)(4)(CH(3)CN)(2)]-(PF(6))(2) (tpda(2-) = the tripolyridyldiamido dianion). *Inorganic Chemistry*, 37: 4059- 4065.
19. Cotton, F.; Daniels, L.; Murillo, C. y Wang, X. 1999. Macromolecules containing metal and metal-like elements: Supramolecular and transition-metal-based linear chain compounds. *Chemical Society. Dalton Trans.*, 517: 19.
20. Fieses, L. 2004. *Experimentos de química*. Segunda edición. Editorial Reverté. España.
21. Skoog, D.; Holler, F. y Nieman, T. 2001. *Principios de análisis instrumental*. Quinta edición. McGraw-Hill. España.
22. Burriel, F.; Lucena, F.; Arribas, S. y Hernández, J. 2008. *Química analítica cualitativa*. Quinta edición. Editorial Paraninfo, S.A. España.
23. Angelici, R. 1979. *Técnica y síntesis en química inorgánica*. Segunda edición. Editorial Reverté, S.A. España.
24. Figgis, B. 1966. *Introduction to ligands field*. Interscience Publishers. New York.
25. Geary, W. 1971. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Journal coordination chemistry*. 7: 81-122.

26. Hui, Y.; Shu, M.; Song, J.; Yao, H.; Yang, X.; Wu, Q.; Yang, M. y Xue, G. (2010). Syntheses, structures and magnetic properties of tetranuclear and trinuclear nickel(II) complexes with b-diketone-functionalized pyridinecarboxylate ligand. *Inorganica Chimica Acta*, 363: 3238–3243.
27. Nakamoto, K. 1986. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Cuarta edición. John Wiley. New York.
28. Nakamoto, K. 1970. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. 2<sup>da</sup> edición. New York.
29. Leal, A. 2004. Síntesis y caracterización espectroscópica y electroquímica de complejos diméricos de renio(I) del tipo  $[\text{LRe}(\text{CO})_3\text{LPre}(\text{CO})_3\text{L}]$ , (L=DPQ y LP=4,4'-bpy). Facultad de ciencias de la Universidad Católica de Temuco.

## HOJA DE METADATOS

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

<b>Título</b>	Complejos polinucleares a partir de cefalexina.
<b>Subtítulo</b>	

**Autor(es)**

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Muñoz Cardoza, Joel José	<b>CVLAC</b>	<b>17.447.787</b>
	<b>e-mail</b>	<b>joe-lm-86@hotmail.com</b>
	<b>e-mail</b>	
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	

**Palabras o frases claves:**

<b>Cefalexina</b>
<b>Complejo polinuclear</b>
<b>Ferromagnetismo</b>
<b>Ligando multidentado</b>

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

## Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencia	Química de coordinación

## Resumen (abstract):

La reacción de la cefalexina (Hcef) con iones metálicos de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  conducen a la formación de nuevos complejos polinucleares. Los complejos  $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{25}]$ ;  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_{15}]$ ;  $[\text{Co}_{15}(\text{cef})\text{O}_{14}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{17}]$ ;  $[\text{Ni}_2(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]$  y  $[\text{Cu}_4(\text{cef})\text{Cl}_4(\text{Ac})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5]$  fueron sintetizados en medio acuoso, mientras que el complejo  $[\text{Fe}_4(\text{cef})(\text{SO}_4)(\text{MeO})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_9]$  se obtuvo en metanol. Los complejos obtenidos se caracteriza por métodos espectroscópicos, fisicoquímicos y de análisis que muestran que los conglomerados de cromo, manganeso y níquel se forman en presencia de la cefalexina pero no la coordinan lo cual sí ocurre en el caso de los complejos de hierro, cobalto y cobre. El valor del momento magnético, calculado a partir de medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente, sugiere que el complejo de cobre no presenta interacción magnética apreciable entre los iones metálicos. Los complejos de hierro, cobalto, cromo, manganeso y níquel presentan estados fundamentales de alto spin con acoplamiento magnético entre los diferentes centros metálicos presentes en cada compuesto a temperatura ambiente. La susceptibilidad magnética del complejo de níquel fue medida a bajas temperaturas (77-300 K), observándose que presenta interacción antiferromagnética entre los iones.

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

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Anacona, Juan	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	13.631.187
	e-mail	juananacona@hotmail.com
	e-mail	
Velazco, Euclides	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	9.975.901
	e-mail	evelazco@udo.edu.ve
	e-mail	
Mostue, Maj Britt	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	11681275
	e-mail	mbmostue@yahoo.no
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2013	02	22

Lenguaje: SPA

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

**Archivo(s):**

<b>Nombre de archivo</b>	<b>Tipo MIME</b>
tesis-joel	Aplication/word

**Alcance:**

**Espacial:            NACIONAL            (Opcional)**

**Temporal:            TEMPORAL            (Opcional)**

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

**Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado**

**Área de Estudio: Química**

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

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



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
CONSEJO UNIVERSITARIO  
RECTORADO

CUN°0975

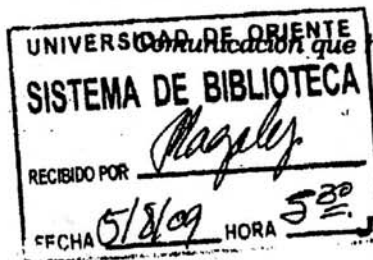
Cumaná, 04 AGO 2009

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,

*JUAN A. BOLAÑOS CUNVELO*  
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”.

---

**Joel Muñoz**  
**AUTOR**

---

**Juan R. Anacona**  
**TUTOR**

---

**POR LA COMISIÓN DE TRABAJO DE GRADO**

