



SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y CRISTALOGRAFÍA DE TRES N-BENZOILTIOCARBAMATOS

Hiram Pérez¹, Ana M. Plutín^{1*}, Raúl Mocoelo¹, Georgina Agüero¹, Joelis Rodríguez², Ramón Pomés³, Yanay Terrero¹, Raúl Ramos¹

¹ Universidad de la Habana, Facultad de Química, Laboratorio de Síntesis Orgánica, Zapata s/n entre Carlitos Aguirre y G, Vedado, Ciudad Habana, CP 10400, Cuba
E-mail: hperez@fq.uh.cu.

² Universidad de la Habana, Facultad de Física, Cuba. E-mail: joelis@fisica.uh.cu.

³ Grupo Cubanacán, Calle 68 entre 5ta. y 5ta. A, Miramar, C. Habana, Cuba.
E-mail: rpomes450@yahoo.com.

* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia

RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis de tres N-benzoiltiocarbamatos (de etilo, isobutilo y n-pentilo) así como su caracterización química mediante análisis elemental, y las técnicas de IR y RMN. Además, se realizó la caracterización cristalográfica por DRX mediante la técnica de polvo. En los espectros IR se observan las vibraciones de valencia de los grupos NH ($3208-3269\text{ cm}^{-1}$ y $1511-1526\text{ cm}^{-1}$), CO ($1696-17805\text{ cm}^{-1}$), CS ($1295-1361\text{ cm}^{-1}$) y del anillo aromático, muy similares a los reportados en la literatura. La del CO es mayor que la esperada para una amida secundaria, debido al alto nivel de delocalización electrónica del fragmento [CO-NH-CS-O]. En los espectros de RMN-¹H se observan las señales anchas correspondientes a los corrimientos químicos del protón del grupo NH (9.22-9.40 ppm), lo cual es una consecuencia del efecto que ejerce el cuadrupolo eléctrico del ¹⁴N sobre el protón. En los espectros de RMN-¹³C las señales de los grupos CO (162-163 ppm) y CS (189 ppm) son las más desblindadas. El átomo de carbono tiocarbónico resulta más desblindado que el carbonílico debido a que éste posee una mayor energía de excitación media. En los patrones de difracción de rayos x se observan máximos de difracción bien definidos, por lo que las tres fases sólidas fueron obtenidas con alta cristalinidad (bajo fondo y ausencia de zonas amorfas en las muestras). Se indexaron los patrones, y se determinaron y se refinaron los parámetros de la celda unitaria. El N-benzoiltiocarbamato de etilo cristaliza en el sistema ortorrómbico ($a = 11.443(5)$ $b = 10.035(4)$ $c = 9.397(5)$ Å, y grupo espacial Pmmm.), y los de isobutilo y n-pentilo en el sistema monoclinico ($a = 8.274(2)$ $b = 17.182(3)$ $c = 4.884(1)$ Å; $\beta = 103.93(4)^\circ$, y $a = 8.427(3)$ $b = 18.055(6)$ $c = 6.649(2)$ Å; $\beta = 109.23(4)^\circ$ respectivamente, y grupo espacial P2/m), en correspondencia con la simetría de dichas moléculas.

PALABRAS CLAVES

Aciltiocarbamatos, N-benzoiltiocarbamato de etilo, N-benzoiltiocarbamato de isobutilo, N-benzoiltiocarbamato de n-pentilo, difracción de rayos x, caracterización química.

ABSTRACT

The synthesis of three N-benzoyl-O-alkylthiocarbamates, particularly with ethyl, isobutyl and n-pentyl as alkyl group is reported in the present paper. The three compounds were investigated using NMR and IR techniques, as well as x-ray powder diffraction. IR spectral data show absorption bands of the NH ($3208-3269\text{ cm}^{-1}$ y $1511-1526\text{ cm}^{-1}$), CO ($1696-17805\text{ cm}^{-1}$), CS ($1295-1361\text{ cm}^{-1}$) groups, and the aromatic ring. The absorption frequencies agree with those reported in previous references for similar compounds. The CO stretching frequency is greater than expected for a secondary amide, due to high electronic delocalization of the fragment [CO-NH-CS-O]. $^1\text{H-NMR}$ spectral data show wide signals corresponding to chemical shifts for the proton of NH group ($9.22-9.40\text{ ppm}$), which are a result of the ^{14}N electric quadrupole effect on the proton. $^{13}\text{C-NMR}$ spectra exhibit signals of CO ($162-163\text{ ppm}$) and CS (189 ppm) groups, which are the most deshielded ones of each spectrum. Thiocarbonilic carbon atom is more deshielded than the carbonilic one, due to the higher average excitation energy of the last one. X-ray diffraction patterns show sharp intensity maxima, which result from the high crystallinity of the three solid phases (low background and no amorphous zone). All patterns were indexed. The cell parameters were determined and refined. Crystals of N-benzoyl-O-ethylthiocarbamate are orthorhombic, $a = 11.443(5)$, $b = 10.035(4)$, $c = 9.397(5)\text{ \AA}$, space group Pmmm. Crystals of N-benzoyl-O-isobutylthiocarbamate are monoclinic, $a = 8.274(2)$, $b = 17.182(3)$, $c = 4.884(1)\text{ \AA}$; $\beta = 103.93(4)^\circ$, space group P2/m. Crystals of N-benzoyl-O-n-pentylthiocarbamate are monoclinic, $a = 8.427(3)$, $b = 18.055(6)$, $c = 6.649(2)\text{ \AA}$; $\beta = 109.23(4)^\circ$, space group P2/m. The structures of these compounds agree with their IR, $^1\text{H-NMR}$ and x-ray diffraction spectra.

KEYWORDS

Acylthiocarbamates, N-benzoyl-O-ethylthiocarbamate, N-benzoyl-O-isobutylthiocarbamate, N-benzoyl-O-n-pentylthiocarbamate, x-ray powder diffraction, chemical characterization.

INTRODUCCIÓN

Se conoce que los aciltiocarbamatos son compuestos que presentan importantes propiedades bioactivas. Por ejemplo, algunos de ellos se han utilizado en el tratamiento de enfermedades causadas por hongos (Boshagen & Plempel 1975). Además, la presencia de varios grupos funcionales en la molécula de estos compuestos, permite que se

comporten como sistemas polidentados que dan lugar a interesantes propiedades químicas y químico-físicas.

Este tipo de compuesto ha recibido considerable atención debido a dos razones fundamentales: (i) el interés teórico y práctico en determinar su reactividad, y (ii) su utilización como ligando quelato en iones metálicos multivalentes. En los últimos años se ha dedicado mucho esfuerzo al estudio de las reacciones de alquilación de sistemas bidentados y polidentados, en los que se han observado diferencias de energía libre muy pequeñas entre las diversas alternativas de mecanismos en la reacción (Le Noble 1970; Plutín 2000). Más recientemente se han realizado estudios de síntesis y caracterización de este tipo de compuestos (Martínez-Alvarez *et al.*, 2002; Plutín *et al.*, 2005) que han contribuido a dilucidar dichos mecanismos.

Los aciltiocarbamatos son moléculas polidentadas (Fig.1) que poseen tres centros nucleofílicos diferentes (S, N y O), por lo que pueden reaccionar en diferentes sitios con un determinado reactivo. Así, el estudio del comportamiento de estos nucleófilos con agentes alquilantes, abre nuevas perspectivas para predecir la formación de series específicas de S-, N- y O-isómeros.

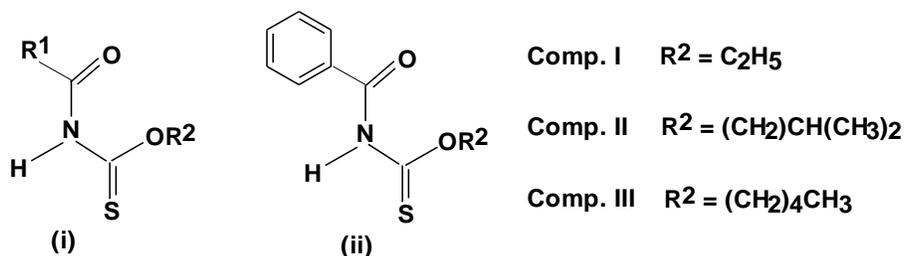
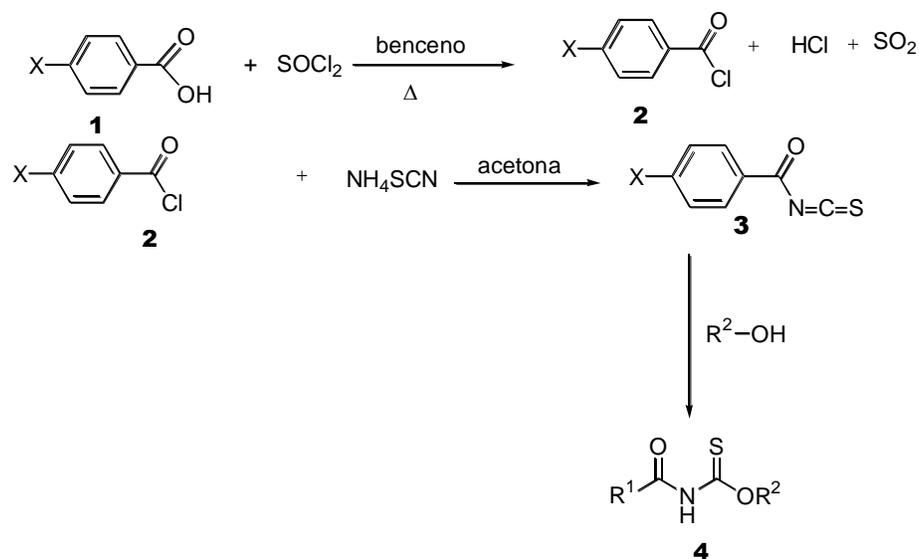


Fig.1. Aciltiocarbamato (i), N-benzoiltiocarbamato (ii).

En el presente trabajo se describe la síntesis y la caracterización química (Plutín, 2003) y cristalográfica de tres N-benzoiltiocarbamatos (Fig.1), en particular los de etilo, $C_{10}H_{11}NO_2S$ (**I**), isobutilo, $C_{12}H_{15}NO_2S$ (**II**) y n-pentilo, $C_{13}H_{17}NO_2S$ (**III**), mediante análisis elemental, temperaturas de fusión, técnicas espectroscópicas de IR y RMN, y difracción de rayos x.

MATERIALES Y MÉTODOS

La síntesis de los compuestos **I**, **II** y **III** (Fig.1) se llevó a cabo en un balón de 50 cm³ de capacidad, equipado con embudo goteador, tubo de cloruro de calcio, condensador de reflujo y agitador magnético. En la primera etapa se obtuvo cloruro de benzoilo a partir de ácido benzoico, utilizando cloruro de tionilo como agente clorante, y benceno como disolvente. Se adicionaron al balón 0.02 moles de cloruro de benzoilo, y luego lentamente con agitación continua, 0.02 moles de tiocianato de amonio anhidro, ambos disueltos en acetona, con el objetivo de obtener benzoilisotiocianato. Este compuesto intermediario se hizo reaccionar finalmente, *in situ*, con un volumen apropiado del correspondiente alcohol (etanol, isobutanol y n-pentanol respectivamente) anhidro y disuelto en la mínima cantidad de acetona. Se agitó la mezcla durante cuatro horas y se verificó el final de la reacción mediante cromatografía de capa fina. La cristalización del producto final se realizó en agua helada, y se purificó mediante recristalización en acetona. Se obtuvieron rendimientos de 68, 78 y 74 % respectivamente. En el siguiente esquema general se describen las reacciones de obtención de los N-benzoiltiocarbamatos.



Los microanálisis fueron realizados en un equipo Perkin Elmer 2400 CHN. La temperatura de fusión se determinó en un equipo de calentamiento por horno Electrothermal, modelo 9100, en capilares abiertos, y no se corrigieron las temperaturas.

Los espectros IR se registraron en la región de 400 a 4000 cm^{-1} en un espectrofotómetro Bruker Vector 22 con resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras se prepararon en pastillas de KBr a temperatura ambiente. Los espectros de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C se registraron en un espectrómetro de pulso y transformada de Fourier Bruker AC-250F, a las frecuencias de 250 MHz (^1H) y 62.8 MHz (^{13}C). La naturaleza de los átomos de C-13 se determinó mediante la técnica de edición espectral DEPT, con pulsos protónicos de 135 y 90°. Las muestras se disolvieron en CDCl_3 y se utilizó TMS como referencia interna. La interpretación de los espectros de RMN se realizó con ayuda del Programa de modelación “Advanced Chemistry Development” (ACD/NMR).

Los patrones de difracción de rayos x fueron obtenidos con radiación $\text{K}\alpha\text{Cu}$ en un difractor automático de polvo TUR M62 operado a 40 Kv y 20 mA, calibrado con estándar externo de Si (Pomés, 1997), y provisto de un goniómetro HZG4 equipado con un generador Diffractis ENRAF NONIUS, y un monocromador secundario de grafito. Dichos patrones se registraron a 25(1)°C de 5 a 60° (2 θ), con un paso angular de 0.05° y un tiempo de 5 segundos en cada punto.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el Cuadro 1 se reportan las temperaturas de fusión de los tres N-benzoiltiocarbamatos sintetizados.

Cuadro 1. Compuestos **I-III**.

Comp	R	Fórmula (M.M.)	T _f (°C)
I	CH_2CH_3	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ (209.16)	59-61
II	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ (237.18)	38-40
III	$(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ (251.19)	69-71

Los resultados del análisis elemental (C, H, N) presentaron un error máximo de $\pm 0.2\%$ con respecto a los valores teóricos.

En el Cuadro 2 se reportan los espectros IR de los tres compuestos. En dichos espectros se observan señales en la zona de 3269 a 3208 cm^{-1} y

en 1542-1500 cm^{-1} , que corresponden a la vibración de valencia y deformación en el plano del grupo NH respectivamente. Es importante destacar que el valor del número de onda de la vibración de valencia del carbonilo es considerablemente mayor que el esperado para una amida secundaria, lo cual es un reflejo del alto nivel de delocalización electrónica del fragmento [CO-NH-CS-O]. En general, la vibración de valencia del grupo tiocarbonilo se comporta de manera análoga a la del carbonilo, aunque la absorción del primero resulta menos intensa, en consonancia con el hecho de que el átomo de azufre es menos electronegativo que el átomo de oxígeno. El anillo bencénico se identifica mediante las señales entre 3063 y 3100 cm^{-1} , atribuible a la vibración de valencia = CH, así como entre 1597 y 1601 cm^{-1} correspondientes a la vibración de valencia C = C. Estos resultados de IR son muy similares a los reportados por uno de los autores de este trabajo (Rodríguez *et al.*, 1996), en la síntesis y caracterización de nuevos aciltiocarbamatos.

Cuadro 2. Espectros IR de los compuestos **I-III**.

Comp.	ν máx./ cm^{-1}
I	3257 (N-H), 3100 (C-H), 2995 (C-H), 1697 (C=O), 1599 (C=C), 1522 (δ NH), 1295 (C=S)
II	3269 (N-H), 3064 (C-H), 2974 (C-H), 1705 (C=O), 1597 (C=C), 1511 (δ NH), 1361 (C=S)
III	3208 (N-H), 3063 (C-H), 2956 (C-H), 1696 (C=O), 1601 (C=C), 1526 (δ NH), 1300 (C=S)

En los Cuadros 3 y 4 se reportan los espectros RMN- ^1H y RMN- ^{13}C . Para la interpretación de los espectros RMN- ^1H y ^{13}C se utilizaron datos experimentales de compuestos con estructura similar (Plutín 2003; Rodríguez *et al.*, 1996). La señal en forma de singlete ancho que aparece a campos más bajos, entre 9.22 y 9.40 ppm se asigna al protón del grupo NH. Como se conoce, el ensanchamiento de esta señal es una consecuencia del efecto que el cuadrupolo eléctrico del ^{14}N ejerce sobre el protón directamente enlazado.

Cuadro 3. Espectros RMN-¹H en CDCl₃ de los compuestos **I-III**.

Comp.	δ (ppm), J (Hz)
I	9.40 (1H, s, NH, intercambia con D ₂ O), 7.90-7.45 (5H, m, Ph), 4.60 (2H, c, CH ₂ , J = 6.0), 1.40 (3H, t, CH ₃ , J = 6.0)
II	9.22 (1H, s, NH, intercambia con D ₂ O), 7.90-7.40 (5H, m, Ph), 5.50 (1H, sext, OCH, J = 6.2), 1.91-1.60 (2H, m, CH ₂), 1.40 (3H, d, CHCH ₃ , J = 6.3), 0.95 (3H, t, CH ₃ , J = 6.2)
III	9.32 (1H, s, NH, intercambia con D ₂ O), 7.90-7.40 (5H, m, Ph), 4.60 (2H, t, OCH ₂ , J = 6.25), 1.85-1.75 (2H, m, OCH ₂ CH ₂), 1.40-1.35 [4H, m, (CH ₂) ₂ CH ₃], 0.95 (3H, t, CH ₃ , J = 6.25)

Cuadro 4. Espectros RMN-¹³C en CDCl₃ de los compuestos **I-III**.

Comp.	δ (ppm)
I	189.3 (CS), 162.8 (CO), 133.0 (C8), 132.8 (C5), 128.6 (C6 y C10), 127.6 (C7 y C9), 69.2 (CH ₂), 13.6 (CH ₃)
II	189.4 (CS), 163.0 (CO), 132.9 (C5 y C8), 128.8 (C6 y C8), 127.6 (C7 y C9), 82.4 (OCH), 28.3 (CH ₂), 18.5 (CHCH ₃), 9.4 (CH ₃)
III	189.7 (CS), 162.8 (CO), 133.1 (C8), 133.0 (C5), 128.9 (C6 y C10), 127.8 (C7 y C9), 73.7 (OCH ₂), 27.9 [(CH ₂) ₂ CH ₂ O], 22.3 (CH ₂ CH ₃), 13.9 (CH ₃)

Las señales alrededor de 189 ppm correspondientes a carbonos cuaternarios, se asignan al átomo de carbono tiocarbonílico, y las señales entre 162 y 163 ppm al átomo de carbono cuaternario carbonílico. Estas son las dos señales más desblindadas del espectro. El átomo de carbono tiocarbonílico resulta más desblindado que el carbonílico debido a que éste posee una mayor energía de excitación media.

En las Figs. 2, 3 y 4 se muestran los patrones de difracción de polvos de cada compuesto. En los tres patrones se observan máximos de difracción bien definidos, por lo que las tres fases sólidas fueron obtenidas con alta cristalinidad (bajo fondo y ausencia de zonas amorfas las muestras).

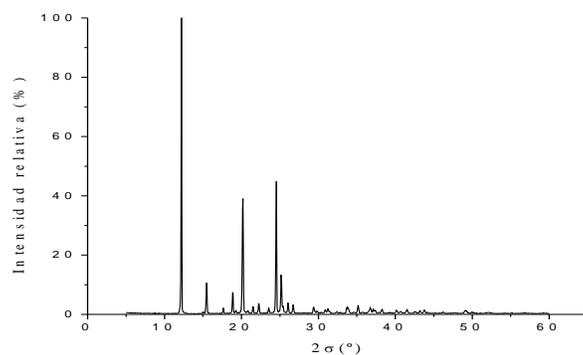


Fig. 2. Patrón de difracción de rayos-X del N-benzoiltiocarbamato de etilo.

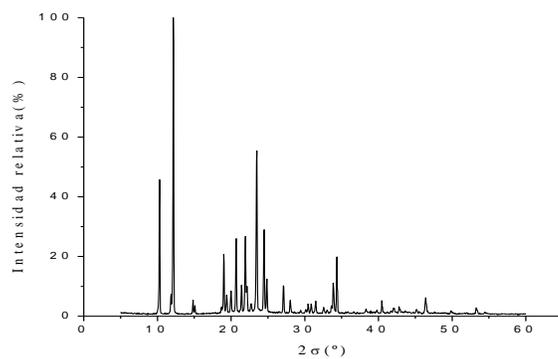


Fig. 3. Patrón de difracción de rayos-X del N-benzoiltiocarbamato de isobutilo.

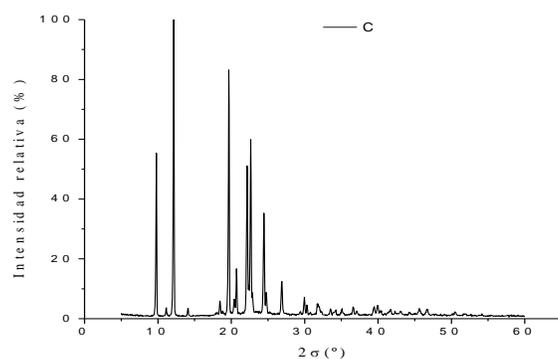


Fig. 4. Patrón de difracción de rayos-X del N-benzoiltiocarbamato de n-pentilo.

Los parámetros iniciales de la celda unitaria fueron obtenidos con el Programa de adjudicación de índices TREOR90 (Werner 1990), obteniéndose las figuras de mérito $M(14) = 26$ y $F(14) = 27$ para el compuesto **I**, $M(16) = 30$ y $F(16) = 22$ para el compuesto **II**, $M(14) = 27$ y $F(14) = 35$ para el compuesto **III**. Los valores de las figuras de mérito son lo suficientemente altos como para considerar que hay adecuada confiabilidad en los indexados que se realizaron. Además, se logró adjudicar índices de Miller al 100% de las reflexiones.

Se refinaron los parámetros reticulares con ayuda del Programa de Refinamiento por Mínimos Cuadrados LSUCRI (Garvey). En los Cuadros 5, 6 y 7 se reportan los datos cristalográficos de los tres compuestos.

Cuadro 5. Datos de difracción de polvo del N-benzoiltiocarbamato de etilo.

Rad $K\alpha Cu$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)			Monocromador de grafito		
Sistema Ortorrómbico			Grupo Espacial: Pmmm		
$a = 11.443 (5)$ $b = 10.035 (4)$ $c = 9.397 (5) \text{ \AA}$			$V = 1079.2 (6) \text{ \AA}^3$		
h	k	l	$2\theta_{obs}(^\circ)$	$d_{obs}(\text{\AA})$	I/I_0
1	0	1	12.194	7.2526	100
2	0	0	15.463	5.7256	11
0	2	0	17.649	5.0213	2
0	0	2	18.861	4.7013	8
2	1	1	20.179	4.3971	41
1	2	1	21.501	4.1296	3
1	1	2	22.251	3.9921	4
2	0	2	24.528	3.6263	43
3	0	1	25.177	3.5344	14
2	1	2	26.063	3.4161	4
3	1	1	26.720	3.3336	3
3	2	0	29.385	3.0370	3
2	1	3	33.789	2.6506	3
3	2	2	35.160	2.5504	3
4	0	2	36.753	2.4454	2
3	0	3	37.142	2.4226	2
4	2	1	37.354	2.4045	2
0	0	4	38.269	2.3511	2
1	1	4	40.163	2.2448	2
2	0	4	41.514	2.1749	2

Cuadro 6. Datos de difracción de polvo del N-benzoiltiocarbamato de isobutilo.

Rad $K\alpha$ Cu ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)			Monocromador de grafito		
Sistema Monoclínico			Grupo Espacial: P2/m		
a = 8.274 (2) b = 17.182 (3) c = 4.884 (1) \AA			V = 674.0 (2) \AA^3		
$\beta = 103.93 (4)^\circ$					
h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}(^{\circ})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	I/I₀
0	2	0	10.284	9.7170	43
1	1	0	12.164	8.2193	100
-1	2	0	14.833	6.7469	5
1	3	0	19.013	5.2730	20
0	1	1	19.408	5.1667	7
-1	1	1	19.986	5.0188	8
0	4	0	20.675	4.8533	26
0	2	1	21.409	4.6886	10
-1	2	1	21.946	4.5754	25
-2	1	0	22.723	4.4207	4
1	4	0	23.471	4.2817	55
2	2	0	24.474	4.1089	29
-1	3	1	24.839	4.0494	12
2	3	0	27.119	3.7145	10
0	4	1	28.041	3.5947	5
-2	4	0	30.463	3.3149	4
0	6	0	31.484	3.2100	5
3	1	0	33.889	2.9882	10
2	5	0	34.350	2.9493	19
-3	4	1	40.474	2.5177	4
0	8	1	46.414	2.2101	6

Cuadro 7. Datos de difracción de polvo del N-benzoiltiocarbamato de n-pentilo.

Rad K α Cu ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)			Monocromador de grafito		
Sistema Monoclínico			Grupo Espacial: P2/m		
a = 8.427 (3) b = 18.055 (6) c = 6.649 (2) \AA			V = 955.3 (4) \AA^3		
$\beta = 109.23 (4)^\circ$					
h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}(^{\circ})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	I/I _o
0	2	0	9.786	9.0382	55
1	0	0	11.126	7.9525	2
1	1	0	12.145	7.2871	100
0	0	1	14.098	6.2817	2
1	3	0	18.466	4.8046	5
0	4	0	19.657	4.5161	82
0	3	1	20.432	4.3464	17
1	0	1	20.706	4.2895	18
-2	0	1	22.150	4.0130	50
1	4	0	22.645	3.9265	60
2	2	0	24.452	3.6403	30
-1	4	1	24.737	3.5989	35
-1	0	2	26.880	3.3167	12
2	4	0	29.948	2.9835	4
-2	1	2	30.315	2.9483	3
-1	6	0	31.786	2.8151	3
-1	4	2	33.523	2.6731	2
-1	7	0	36.630	2.4532	2
2	5	1	39.452	2.2839	2
0	8	0	39.945	2.2569	2

CONCLUSIONES

La mediana simetría propia de las moléculas de los tres N-benzoiltiocarbamatos obtenidos se corresponde adecuadamente con el empaquetamiento cristalino en sistemas monoclínico y ortorrómbico. La caracterización química mediante análisis elemental, y las técnicas de IR y RMN, demuestra la certeza de la ruta de síntesis seleccionada para la obtención de estos compuestos, con adecuados rendimientos prácticos.

REFERENCIAS

Boshagen, H. & M. Plempel. USA Patent 43880847, 1975.

Garvey, R. G. LSUCRI PC Least Squares Unit Cell Refinement NDSU version Fargo 90.10.13.em Department of Chemistry, North Dakota State University, Fargo 58105-5516.

Le NOBLE, W. J. 1970. Conditions for the Alkylation of Ambident Anions. *Synthesis* 1970: 1-6.

Martínez-Alvarez, R. & N. Martín, C. Seoane, A.M. Plutín, M. Suárez, T. Machado, N. Kayali. 2002. Mass spectrometry study of acylthioureas and acylthiocarbamates. *Eur. J. Mass Spectrom.* 8: 367-374.

Plutín, Ana M. & H. Márquez, E. Ochoa, M. Morales, M. Sosa, L. Morán, Y. Rodríguez, M. Suárez, N. Martín, C. Seoane, C. 2000. Alkylation of Benzoyl and Furoylthioureas as Polydentate Systems. *Tetrahedron* 56: 1533-1539.

Plutín, A. M. 2003. Síntesis, estudio estructural y reactividad de sistemas polidentados del tipo aciltioureas y aciltiocarbamatos. Tesis de Doctorado. Universidad de La Habana.

Plutín, Ana M. & M. Suárez, E. Ochoa, T. Machado, R. Mocoelo, J.M. Concellón, J. M. 2005. Synthesis of new acyl, furoyl, and benzoylthiocarbamates as polydentate systems. structural study of isopropyl N-(2-furoyl)thiocarbamate. *Tetrahedron* 61: 5812-5817.

Pomés, R., 1997. Análisis de fases cuantitativo usando difracción de rayos X Editorial Quetzatcoal. México. p 87.

Rodríguez, Y. I. & M. C. Cardaña, A. M. Plutín, C. A. Macías, J. R. del Bosque. 1996. Aquilación de sistemas polidentados: Benzoiltioureas(I). *An Quim.* 91: 699.

Werner, P. E. "TREOR90", trial and error program for indexing of unknown powder patterns, Windows version: T. Roisnel [LLB-LCSIM]).

Recibido octubre de 2004, aceptado abril de 2006.