



Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Departamento de Química
Laboratorio de Organometálicos

Trabajo Especial de Grado.

**EXPLORACIÓN DE LA ACTIVIDAD QUELATANTE
DEL LIGANDO HETEROCÍCLICO: 2,4-
BIS(CICLOHEXANO)DIESPIRO-1,2,3,4,4a,5,6,7-
OCTAHIDRO-(1*H*,3*H*)-QUINAZOLINA-8-
CARBODITIOATO DE METILO
FRENTE A METALES DE TRANSICIÓN.**

Estudiante TEG: Jesús Raimond Morón M

Tutor: Dr. Rafael R. Contreras.

Mérida, Marzo 2015

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	9
1. MARCO TEÓRICO.....	11
QUÍMICA DE COORDINACIÓN. COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS	11
COMPLEJOS TIPO WERNER	11
ENLACE COVALENTE COORDINADO	12
NÚMERO DE COORDINACIÓN	13
GEOMETRÍAS DE COORDINACIÓN	13
GEOMETRÍA OCTAÉDRICA.....	14
COORDINACIÓN TETRAÉDRICA	15
GEOMETRÍA PLANA CUADRADA	15
TEORÍA DE CAMPO CRISTALINO.....	15
COLORES DE LOS COMPLEJOS.....	19
ELEMENTOS DE TRANSICIÓN	21
CLORUROS METÁLICOS.....	22
CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS METALES.....	22
COBALTO	23
COBRE.....	24
NIQUEL	25
HIERRO	26
PALADIO.....	27
CADMIO	28
CINC.....	28
2. ANTECEDENTES	30
LIGANDOS NITRÓGENO SULFURADOS TIPO BASE DE SCHIFF Y SU QUÍMICA DE COORDINACIÓN.....	30
HIPÓTESIS.....	36
OBJETIVOS	36
Objetivo general	36
Objetivos específicos.....	36
SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS.....	37
CARACTERIZACIÓN:.....	37
ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL INFRARROJA (IR-FT):	37
ABSORCIÓN ELECTRÓNICA (UV-VIS):	38

Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ¹ H, ¹³ C:	41
Espectrometría de Masas (EM):.....	41
CONDUCTIVIDAD MOLAR.....	42
CÁLCULO COMPUTACIONAL	43
4. PARTE EXPERIMENTAL	45
4.1. MÉTODOS EXPERIMENTALES DE ESTUDIO:	45
4.2. Determinación de los puntos de fusión:	45
4.3. Medidas de solubilidad:	45
4.4. Medidas Conductimétricas:.....	45
4.5. Espectroscopia Infrarroja:	46
4.6. Espectroscopia electrónica (UV-Vis):.....	46
4.7. Espectrometría de masas:	46
5. MÉTODOS DE SÍNTESIS DEL LIGANDO Y DE LOS COMPLEJOS:	47
5.1. Síntesis del precursor ácido del ligando heterocíclico 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro(1H,3H)quinazolina carboditioato de metilo (L)	47
5.2 Reacción de metilación del precursor ácido del ligando heterocíclico 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro(1H,3H)quinazolina carboditioato de metilo (L).....	48
5.3. Purificación del ligando 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro(1H,3H)quinazolina carboditioato de metilo (L)	48
5.4 Síntesis y purificación de los complejos entre el ligando 2,4- bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1H,3H)-quinazolina-8-carboditioato de metilo frente a los metales: Ni(II), Cu(II),Co(II) ,Cd(II) y Pd(II) vía clásica:	48
CARACTERIZACIÓN.....	49
ESTUDIO CONDUCTIMETRICO :	50
6.2. Resonancia magnética nuclear del ligando 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1H,3H)-quinazolina-8-carboditioato de metilo	53
6.3 Espectroscopia vibracional infrarroja (IR-TF).....	59
6.4. Espectroscopia de absorción electrónica (UV-Vis):	70
6.5 Espectrometría de masas por ionización de Impacto Electrónico (IE):	79
7. Calculo Computacional:.....	86
Conclusiones	97
Recomendaciones	97
BIBLIOGRAFÍA	98

Índice de tablas

Tabla 1. Colores (observado y absorbido) de los complejos de Co^{3+}	20
Tabla 2. Propiedades físicas y características del ligando y los complejos metálicos sintetizados.....	49
Tabla 3. Solubilidades de los compuestos sintetizados	50
Tabla 4 Conductancias molares reportadas a diferentes solventes.....	50
Tabla 5 Medidas de conductividad del ligando y los complejos.....	51
Tabla 6. Desplazamiento químico de los carbonos asignados al ligando 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1H,3H)-quinazolina-8-carboditioato de metilo.	54
Tabla 7. Desplazamiento químico de los carbonos asignados al ligando 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1H,3H)-quinazolina-8-carboditioato de metilo.	58
Tabla 8. Resumen de absorciones en el IR del ligando y sus respectivos complejos.....	68
Tabla 9. Datos obtenidos del espectro UV-visible del ligando. Camino óptico de 1 cm; concentración ajustada en 1×10^{-4} M; solvente: diclorometano.....	71
Tabla 10. Datos obtenidos del espectro UV- visible para el complejo de cobalto	73
Tabla 11. Datos obtenidos del espectro UV-visible para el complejo de níquel.....	75
Tabla 12. Datos obtenidos del espectro UV-visible para el complejo de paladio.	75
Tabla 13. Datos obtenidos del espectro UV-visible para el complejo de Cadmio.	76
Tabla 14. Datos obtenidos del espectro UV-visible para el complejo de cobre.	77
Tabla 15. Datos obtenidos del espectro UV-visible para el complejo de hierro.....	78
Tabla 16: Datos del espectro de masa del ligando.....	80
Tabla 17. Datos del espectro de masas del complejo de cobalto	81
Tabla 18. Datos del espectro de masas del complejo de cobre.....	83
Tabla 19. Datos del espectro de masas del complejo de Paladio.....	85
Tabla 20. Análisis elemental calculado mediante el programa Sheffield Chempuiter	86
Tabla 21. Propiedades calculadas para el ligando L y los complejos con los métodos semiempíricos(AM1) y (PM6) con base de cálculo STO-3G.....	92

Índice de figuras

Figura 1. (a) Alfred Werner pionero de la Química de Coordinación de los metales de transición (b) Viales originales que contienen los compuestos: bromocamforsulfonato de $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{Cl}]$ (superior) y $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Br}_2$ (inferior).	12
Figura 2: Geometrías de coordinación, su representación y la posible hibridización del centro metálico.....	14
Figura 3: (a) Funciones de distribución angular de los orbitales d en un campo ligando octaédrico. Los ligandos se representan como carga puntuales en las direcciones de los vértices de un octaedro. (b) desdoblamiento del campo cristalino para un campo octaédrico.	17
Figura 4: Desdoblamiento de campo cristalino para las geometrías más relevantes.	17
Figura 5: (a) Funciones de distribución angular de los orbitales d en un campo ligando tetraédrico. Los ligandos se representan como cargas puntuales en las direcciones de los vértices de un cubo. (b) desdoblamiento del campo cristalino para un campo tetraédrico.	18
Figura 6: Diagrama de orbitales moleculares correspondiente a un complejo octaédrico al cual se enlazan seis ligando a través del enlace covalente coordinado tipo- σ . Se observan las transiciones $d \rightarrow d$ y las bandas de transferencia de carga: ligando-metal (LMTC) y metal-ligando (MLTC). ⁽¹⁹⁾	21
Figura 7: Tabla periódica de los elementos químicos, resaltando en azul los elementos de transición ⁽²⁰⁾	22
Figura 8: Esquema del entorno metálico del cobalto en la vitamina B12. El grupo donador X es un nitrógeno del radical 5'-deoxiadenosilo.	24
Figura 9: Esquema del entorno metálico del cobre en: (a) Plastocianina, sitio tipo 1; (b) Cu/Zn Superóxido dismutasa, sitio tipo 2; (c) Sitio dimérico CuA, tipo 3. His= histidina, Cys = Cisteína, Met = Metionina, Glu = ácido Glutámico.	25
Figura 10: Esquema correspondiente al centro metálico correspondiente a la Ni/coenzima F-430. Las siglas F-430 indican una fuerte banda de absorción electrónica alrededor de los 430 nm.	26
Figura 11: Representación de la estructura del grupo hemo presente en la mayoría de los complejos de hierro presentes en la naturaleza cuya función es el transporte de O_2 o la electrotransferencia.	27

Figura 12: Esquema con los procedimientos de síntesis utilizados por Takeshima et ál. para obtener una serie de homología a partir de la ciclopentanona.	30
Figura 13: Esquemas de reacción de Takeshima <i>et ál.</i> Posteriormente Contreras et ál. demostró que se obtiene preferencialmente el compuesto 1.....	31
Figura 14: Compuestos sintetizados por Bordás <i>et ál.</i> , los grupos R ₁ y R ₂ van desde metilos hasta butilos.	31
Figura 15: Formas de coordinación del ácido 2-amino-1-ciclopentenditiocarboxílico (acdaH) y N-etil derivado. a) Mordida [NS]-1 b) mordida [SS]-1.	32
Figura 16: Complejos de ligandos nitrógeno-sulfurados. (a) y (b) Raper et ál.; (c) Bahradwaj et ál.....	32
Figura 17: Ligandos sintetizados por Contreras <i>et ál.</i> , en Laboratorio de Organometálicos de La Universidad de los Andes.	34
Figura 18: Esquema de reacción del Ligando (L) 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1H,3H)-quinazolina-8-carboditioato de metilo	35
Figura 19: Esquema de reacción del ligando (L) frente a acetatos metálicos M(II)(OAc) ₂	35
Figura 20. Reacción de síntesis de los complejos del tipo [M(II)LCI ₂]. M(II) = Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II),Zn(II), Fe(II) y Pd(II).	37
Figura 21. Reacción de síntesis de los complejos del tipo [M(II)LCI ₂]. M(II) = Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II),Zn(II), Fe(II) y Pd(II).	49
Figura 22. Reacciones de intercambio de los complejos en solución disueltos en dimetilsulfóxido.	52
Figura. 23. Síntesis selectiva del <i>cis</i> -platino, una reacción típica del “efecto <i>trans</i> ”.	52
Figura 24. Espectro de RMN ¹ H (ampliación) del ligando 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1H,3H)-quinazolina-8-carboditioato de metilo.....	56
Figura 25. (a) Espectro de RMN ¹³ C-Dept-135 y (b) experimento COSY del ligando 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1H,3H)-quinazolina-8-carboditioato de metilo	57
Figura 26. Experimentos (a) HMQC y (b) HMBC del ligando 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1H,3H)-quinazolina-8-carboditioato de metilo.....	58

Figura 27. Espectro Infrarrojo del ligando 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro(1H,3H)quinazolina carboditioato de metilo.	60
Figura 28. Espectro Infrarrojo del complejo de cobre(II).	61
Figura 29. Espectro Infrarrojo del complejo de cobalto(II).	62
Figura 30. Espectro infrarrojo del complejo de níquel(II).	63
Figura 31. Espectro Infrarrojo del complejo de hierro(II).	64
Figura 32. Espectro Infrarrojo del complejo de cadmio(II).	65
Figura 33. Espectro Infrarrojo del complejo de paladio(II).	66
Figura 34. Superposición de los espectros Infrarrojos del ligando y los complejos.	69
Figura 35. Espectro de absorción electrónica del ligando libre en disolución de diclorometano.	71
Figura 36. Espectro de absorción electrónica del complejo de cobalto(II) en disolución de diclorometano.	72
Figura 37. Espectro de absorción electrónica del complejo de níquel en disolución de diclorometano.	74
Figura 38. Espectro de absorción electrónica del complejo de paladio en disolución de diclorometano.	75
Figura 39. Espectro de absorción electrónica del complejo de cadmio en disolución de diclorometano.	76
Figura 40. Espectro de absorción electrónica del complejo de cobre(II) en disolución de dimetilsulfóxido.	77
Figura 41. Espectro de absorción electrónica del complejo de hierro(II) en disolución de diclorometano.	78
Figura 42. Patrón de fragmentación del ligando.	74
Figura 43: Patrón isotópico calculado mediante el programa <i>Sheffield Chemputer</i> para el ligando.	80
Figura 44. Patrón de fragmentación del complejo Co(II)L:	81
Figura 45: Patrón isotópico calculado mediante el programa <i>Sheffield Chemputer</i> para el complejo de cobalto.	82

Figura 46. Patrón de fragmentación del complejo Cu(II)L.....	82
Figura 47: Patrón isotópico calculado mediante el programa <i>Sheffield Chemputer</i> para el complejo de cobre.....	83
Figura 48. Patrón de fragmentación del complejo PdL.	84
Figura 49: Patrón isotópico calculado mediante el programa <i>Sheffield Chemputer</i> para el complejo de paladio.....	85
Fig. 50 Estructuras de mínima energía AM1 para el ligando (a) y PM6 con mordidas [NS]1- de los complejos: (b) [NiLCl ₂] ; (c) [FeLCl ₂]. (d) [CuLCl ₂]; (e) [CoLCl ₂]; (f) [ZnLCl ₂]....	87
Fig. 51 Estructuras de mínima energía (PM6) con mordidas [SS]1- de los complejos: (a) [PdLCl ₂]; (b) [CdLCl ₂].	88
Fig. 52 Estructuras de mínima energía con el mapa de superficies HOMO de los complejos (a) Ligando; (b) [CoLCl ₂]; (c) [ZnLCl ₂]. (d) [CuLCl ₂]; (e) aHomo [FeLCl ₂]. (f)bHOMO [FeLCl ₂] (g)aHOMO[NiLCl ₂],(h) bHOMO[NiLCl ₂]	88-89
Fig. 53 Estructuras de mínima energía con el mapa de superficies HOMO de los complejos (a) [CdLCl ₂]; [PdLCl ₂]	90
Fig. 54 Estructuras de mínima energía con el mapa de superficies LUMO de los complejos con quelación NS-1(a)Ligando; (b) [CoLCl ₂]; (c) [ZnLCl ₂]. (d) [CuLCl ₂]; (e) aLUMO[FeLCl ₂]. (f) bLUMO[FeLCl ₂]. (g)aLUMO[NiLCl ₂], (h)bLUMO[NiLCl ₂]	90-91
Fig. 55 Estructuras de mínima energía con el mapa de superficies LUMO de los complejos con quelación SS~1(a) [CdLCl ₂]; [PdLCl ₂]	91
Figura 56: Espectro Teórico calculado para el LIGANDO	93
Figura 57: Espectro Teórico calculado para el complejo de Cobre	93
Figura 58: Espectro Teórico calculado para el complejo de Cobalto	94
Figura 59: Espectro Teórico calculado para el complejo de Níquel.....	94
Figura 60: Espectro Teórico calculado para el complejo de Hierro.	95
Figura 61: Espectro Teórico calculado para el complejo de Cinc	95
Figura 62: Espectro Teórico calculado para el complejo de Cadmio	96
Figura 63: Espectro Teórico calculado para el complejo de Paladio.....	96

INTRODUCCIÓN

La Química abarca un amplio espectro de estudios acerca de la Naturaleza y sus componentes: átomos y, especialmente moléculas, agrupadas según contengan elementos representativos, metales, no-metales o metaloides. Adicionalmente, podemos decir que los metales de transición (Grupos 3 al 12 de la Tabla Periódica) constituyen el 40 % de los elementos químicos y, adicionalmente, poseen funciones primordiales a nivel biológico. Para comprender mejor el papel que juegan los metales de transición en la Biología, fue necesario desarrollar una nueva área de la Química Inorgánica conocida como Química Bioinorgánica, que se concentra en el estudio de los iones metálicos, sus funciones bioquímicas, su química de coordinación, entre otros aspectos.

Más específicamente, la Química Bioinorgánica es una disciplina de frontera entre la Química y la Biología. Muchos procesos críticos requieren de iones metálicos: respiración, metabolismo, fijación de nitrógeno, fotosíntesis, contracción muscular, señales de transducción, y protección contra agentes mutagénicos y tóxicos. La Química Bioinorgánica contempla dos grandes aspectos: los estudios de elementos inorgánicos naturales en la biología y la introducción de metales en sistemas biológicos como sondas y/o fármacos.⁽¹⁾

Una de las principales funciones llevadas a cabo por elementos metálicos en bioquímica se encuentra en las *metaloenzimas*. Este término se aplica a un grupo de enzimas para cuyo funcionamiento no sólo se requiere la participación de un ion metálico en un sitio activo, sino que enlazan fuertemente a dicho ion metálico (o iones). Las metaloenzimas —conocidas y caracterizadas por medio de rayos-x— ascienden en la actualidad a varios miles y pueden ser consideradas como una subclase de las metaloproteínas; esto es, proteínas que incorporan uno o más átomos metálicos como una parte de su estructura. Esta subclase no sólo incluye enzimas, sino también transportadores de oxígeno (como la hemoglobina y la mioglobina), de electrones (como los citocromos, las ferredoxinas), proteínas para el almacenamiento de metales y entre otras.⁽²⁾

Se ha propuesto en Química Bioinorgánica el desarrollo de compuestos modelo con el fin de comprender en mejor detalle el papel que cumplen los átomos metálicos en las biomoléculas, dado que se reconoce que la actividad biológica depende especialmente del átomo metálico y su entorno. El desarrollo de compuestos modelo de bajo peso molecular de metalobiomoléculas se lleva a cabo en el área conocida como *Biomimética Inorgánica* la cual, a través de la síntesis y caracterización de complejos con ligandos nitrogenados,

oxigenados y sulfurados, estudia la posibilidad de reproducir ciertas características estructurales y espectroscópicas de ciertos sitios activos.⁽⁴⁾

En Química de Coordinación es muy importante el tipo de ligando, la mordedura del metal al ligando, pues los ligandos son átomos o grupos de átomos que enlazan al ion metálico, a través de lo que se conoce como el enlace covalente coordinado. Ellos son usualmente neutros o cargados negativamente y su densidad electrónica es donada al ion metálico.

Se han estudiado compuestos de coordinación cuyos ligandos presentan en su estructura el esqueleto $\text{NH}_2\text{-C}=\text{C-C(S)S}^-$, muy recurrente en la naturaleza a causa de la variedad de funciones biológicas de las que son responsables cuando las metalobiomoléculas contienen este entorno metálico. Luego, con el fin de determinar la naturaleza del enlace metal-ligando, se sintetizan complejos con ligandos nitrógeno-sulfurados que pueden coordinar mediante enlaces del tipo $[\text{N}_2\text{S}_2]^{2-}$ (tetradentado) o $[\text{NS}]^-$ (bidentado) y $[\text{SS}]^-$ (bidentado ditiocarboxílico).^(5,6,7)

La naturaleza de la interacción entre el metal y el ligando ha sido estudiada por varias teorías entre ellas por la Teoría de campo cristalino (TCC), desarrollada por los físicos Bethe y Van Vleck. Es una teoría electrostática centrada en la interacción entre las orbitales d del ion central y los átomos donores de los ligantes. Se parte del principio de que las orbitales d del ion central en ausencia de ligantes tienen la misma energía, o están degenerados y, cuando los ligantes se acercan al ion central, apuntan más hacia unas densidades d que hacia otras, las afectadas por los ligantes aumentan su energía, mientras que las otras la disminuyen (se desdobra la energía), se forma una diferencia de energía entre ellas, esta diferencia de energía es la base para explicar varias propiedades fisicoquímicas de los metales de transición entre ellas el color de los compuestos de coordinación.⁽⁵⁾

La Química de Coordinación se remonta a finales del siglo XIX y principios del siglo XX, la época de Alfred Werner (1866-1919) y de sus estudios de los complejos de cobalto(II), los cuales han permitido definir los términos de valencia primaria, el estado de oxidación de un metal y la valencia secundaria, así como el número de coordinación del metal. A partir del número de isómeros de un compuesto con una fórmula dada, se determinó que la geometría de coordinación para complejos hexacoordinados debe ser octaédrica y no plana como el benceno ni prismática trigonal.⁽⁸⁾

El presente trabajo de investigación se enmarca dentro del área de la Química de Coordinación, pues se plantea sintetizar, caracterizar y estudiar la capacidad quelatante del ligando heterocíclico 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1*H*,3*H*)-quinazolina-8-carboditioato de metilo (**L**) frente a metales de transición tales como: Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Fe(II) y Pd(II), a fin de formar complejos del tipo $[M(II)LCl_2]$.

1. MARCO TEÓRICO

QUÍMICA DE COORDINACIÓN. COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS

Los compuestos llamados de coordinación, ‘complejos metálicos’ o simplemente ‘complejos’ suelen introducirse muy al comienzo de los cursos de química. Se trata de compuestos que contienen un átomo o ion central que generalmente es un metal, rodeado por un grupo de iones o moléculas que vendrían a ser los ligandos. El complejo tiende a mantener su identidad aún en solución, pero en este caso puede haber disociación parcial de los ligandos. La carga eléctrica del complejo depende de la carga del átomo central y de los iones y las moléculas que lo rodean, y puede dar lugar a la formación de un compuesto de naturaleza aniónica, catiónica o neutra.

Nuestros conocimientos de la naturaleza de los complejos metálicos se debe a la inteligente comprensión de Alfred Werner (1866-1919) (Fig. 1), profesor de química de Zurich y ganador del premio nobel de 1913. En 1893, cuando apenas contaba 26 años de edad, propuso una ‘teoría de coordinación’ que ha proporcionado los principios que orientaron a la química inorgánica y permitieron aclarar el concepto de valencia.⁽⁹⁾

COMPLEJOS TIPO WERNER

A los complejos en los que el metal se une a ligandos a través de diversos heteroátomos (N, S, O, P, As, Sb, F, Cl, Br, I) exceptuando el propio carbono (en este caso hablaríamos de un compuestos organometálicos) se denomina tradicionalmente compuestos de coordinación o complejos de Werner. El enlace metal-ligando más simple que se conoce es: $L_n(M)-NH_3$, donde una molécula de amoníaco está enlazada al átomo metálico. El átomo metálico suele tener otros ligandos, que aquí hemos representado como L_n . El enlace químico formado se basa en la donación de un par de electrones de ‘no-enlace’ de la molécula de NH_3 al metal, para dar lugar a la formación del complejo. El metal puede considerarse como un ácido de Lewis, que puede aceptar pares de electrones del ligando, que estarían actuando como base de

Lewis. Sobre la base de los estudios sistemáticos de los complejos amoniacales de cobalto(II) y otros complejos de coordinación, Alfred Werner estableció su teoría en tres postulados:

Postulado 1. La mayoría de los elementos químicos presentan dos tipos de valencia, la valencia primaria o unión ionizable (hoy número de oxidación) y la valencia secundaria o unión no ionizable (hoy número de coordinación). La valencia secundaria, es decir, el número de coordinación, se representa por una línea continua indicando el enlace de coordinación.

Postulado 2. Los elementos tienden a satisfacer tanto su valencia primaria como su valencia secundaria.

Postulado 3. La valencia secundaria o número de coordinación, está dirigido hacia posiciones definidas en el espacio. ⁽¹⁰⁾



Figura 1. (a) Alfred Werner pionero de la Química de Coordinación de los metales de transición (b) Viales originales que contienen los compuestos: bromocamforsulfonato de $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{Cl}]$ (superior) y $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Br}_2$ (inferior).

ENLACE COVALENTE COORDINADO

Los enlaces de coordinación formados entre el metal y el ligando dependen de múltiples factores, elementos críticos en la formación del enlace que incluye la afinidad entre dos elementos, los elementos estructurales de la molécula, las reacciones moleculares de la molécula que está envuelta y de las concentraciones relativas del metal y la molécula.

El enlace covalente coordinado entre un metal y la molécula de un ligando envuelve las atracciones electrostáticas del metal con los sitios o grupos iónicos en la molécula. El enlace covalente coordinado tiene elementos de enlace iónico y enlace covalente, pero no puede ser completamente descrito por cualquiera de ellos. La mayoría de los enlaces de coordinación

tienen energías significativamente más altas que un enlace débil como los enlaces puente de hidrógeno, pero más bajos que un enlace covalente puro de una molécula como el H_2 . En algunos casos, los enlaces de coordinación mantienen al metal permanentemente dentro de las estructuras moleculares, tal como el átomo del hierro dentro del grupo *hemo* de la hemoglobina. En otros casos, el metal se intercambia libremente, como en el caso del calcio enlazando la *calmodulina*. En estos casos hablaremos de ‘labilidad’ del enlace y se deberán entrar a hacer consideraciones de tipo cinético y termodinámico para examinar las causas de dicha labilidad. ⁽¹¹⁾

NÚMERO DE COORDINACIÓN

El número de coordinación (NC) de un complejo se determina fácilmente en aquellos casos en los que el ligando es monodentado, ya que es sencillamente igual al número de ligandos (p. ej., $[PtCl_4]^-$, NC = 4; $W(CO)_6$, NC = 6). Una norma general es que el número de coordinación no puede ser superior a 9 en los metales de transición. Esto es una consecuencia de que los metales de transición tienen solo nueve orbitales en su capa de valencia $(n-1)d^{1-10}ns^2np^0$, y cada ligando necesitará uno de estos para coordinarse. En la mayoría de los casos el NC es menor que 9, de manera que algunos de los 9 orbitales (híbridos) quedan ocupado por un par solitario o participan en la retrodonación con algún ligando. ⁽⁹⁾

GEOMETRÍAS DE COORDINACIÓN

Cuando se conoce el índice o número de coordinación del átomo central, se puede utilizar como aproximación para la predicción de la estructura de los compuestos la teoría de Gillespie y Nyholm, llamada también *teoría de las repulsiones de pares de electrónicos*.

Una de las conclusiones de esta teoría es que en general los complejos tetra- y hexacoordinados serán tetraédricos y octaédricos, respectivamente. Los complejos de los metales de transición frecuentemente se apartan de estas reglas y la desviación puede ser atribuida a la presencia de electrones en orbitales *d*. ⁽¹⁰⁾

De todas las geometrías que se encuentran en los complejos, las más preferidas por los compuestos de coordinación son las siguientes como se muestra en la Fig. 2:

<i>Geometría</i>	<i>representación</i>		<i>hibridización</i>	<i>ejemplo</i>
Lineal			sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
Plano trigonal			sp^2 ó sd^2	$[\text{NiCl}_3]$
Plano cuadrar			dsp^2 ó sp^2d	$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$
Tetraédrica			sp^3 ó sd^3	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$
Bipirámide trigonal			dsp^3	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]^{3+}$
Pirámide cuadrada			d^2sp^2	$[\text{MnCl}_5]^{3-}$
Octaédrica			d^2sp^3 ó sp^3d^2	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Figura 2: Geometrías de coordinación, su representación y la posible hibridización del centro metálico.

GEOMETRÍA OCTAÉDRICA

Es la más común y ampliamente distribuida de las geometrías de coordinación. Se le encuentra entre los compuestos de todos los elementos, excepto en H, B, C, N, O, los halógenos y gases nobles más ligeros. El octaedro es la configuración más estable para seis cargas que se repelen mutuamente. Es también la geometría de varias configuraciones electrónicas importantes que permite la ocupación máxima de orbitales enlazantes y antienlazantes. Algunos iones forman complejos casi exclusivamente hexacoordinados octaédricos, por ejemplo Cr^{3+} y Co^{3+} . Aunque muchas veces la identidad del metal determina el tipo de geometría, los ligandos son los que influyen muchas veces en la geometría que toma el complejo en virtud de que, dependiendo de la estructura del mismo, éste rodeará al centro metálico a fin de adoptar una conformación estable, tratando de minimizar las

tensiones y efectos estéricos entre ligandos vecinos. Luego, los ligandos que puede imponer cierta geometría en el complejo, son sobre todos aquellos que ocupan un gran volumen alrededor del metal y que tienen más de un sitio de coordinación, el ejemplo clásico lo encontramos en el ácido etilendiamontetraacético (EDTA), que le impone al metal una geometría octaédrica. Bajo este esquema se pueden generar complejos con geometrías distorsionadas de interés para la Química de Coordinación. ^(12,13)

COORDINACIÓN TETRAÉDRICA

Es la forma de coordinación más común para los compuestos de los primeros miembros de los grupos principales. En los metales de transición se le encuentra con frecuencia en los compuestos d^0 , en particular en los óxidos, por ejemplo, $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{MnO}_4]^-$ y OsO_4 y las especies d^{10} ; por ejemplo, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ y $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4$. Aparte de los casos d^0 y d^{10} , los complejos tetraédricos se restringen casi por completo a la primera serie de transición. Son más comunes en estados de oxidación superiores y en elementos de la segunda mitad de la serie, en los que se acentúa el efecto de la contracción del orbital d (por el aumento de la carga nuclear efectiva Z^*). Muchos complejos de Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} muestran una geometría tetraédrica.

GEOMETRÍA PLANA CUADRADA

Es la que más se encuentra en los complejos de iones con la configuración d^8 , por ejemplo, Cu^{3+} , Ag^{3+} , Au^{3+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} y Pt^{2+} ; Co^+ , Rh^+ e Ir^+ . Hay también complejos de $\text{Cu}^{2+}(d^9)$, $\text{Co}^{2+}(d^7)$, $\text{Cr}^{2+}(d^4)$, y aun $\text{Co}^{3+}(d^6)$ planos cuadrados pero no son comunes. El hecho de que un compuesto muestre una geometría plana cuadrada se interpreta como un claro de que las fuerzas covalentes están superando a los simples efectos electrostáticos y estéricos, que favorecen la geometría tetraédrica.

TEORÍA DE CAMPO CRISTALINO

La interacción entre un ion metálico central y los ligandos puede ser considerado, en principio, como un problema puramente electrostático. Así lo hicieron Van Arkel y de Boer (1928) y Garric (1932); llegando a justificar la estereoquímica de los complejos con número de coordinación igual a 2, 4, 6 y 8; sin embargo, estos investigadores no fueron capaces de justificar satisfactoriamente la existencia de los complejos plano-cuadrados con ligandos no polares o insaturados, entre otros. Con esto antecedentes Bethe (1929) y Van Vleck (1935)

desarrollaron la Teoría del Campo Cristalino (TCC), considerando para ello las interacciones electrostáticas que se establecen entre los ligandos (suponiendo que estos son cargas puntuales) y el ion central. En tal sistema, la energía del enlace metal-ligando (M-L) puede considerarse como el resultado de la interacción electrostática entre el ion central (cargado positivamente) y la carga negativa del ligando (ion o dipolo), y vendrá dado por la ecuación:

$$E_{Enlace} = \int_r^{\infty} F dr = \int_r^{\infty} \frac{q_1 q_2}{r^2} dr = -\frac{q_1 q_2}{r}$$

Aun cuando en principio se considere al ion metálico como una carga puntual, no debe olvidarse que este es un sistema complejo y, por lo tanto, además de la interacción electrostática global entre los ligandos y el ion central, hay que considerar las interacciones que se establecen entre aquellos y los orbitales, especialmente los más externos del ion central. Esto puede dar lugar al desdoblamiento energético de los orbitales d . La magnitud de las interacciones entre los ligandos y los orbitales más externos del ion central dependerá, entre otras causas, de la naturaleza y número de los ligandos, de la disposición relativa (geometría de coordinación) que adopten los orbitales en el espacio.

En un complejo octaédrico, el ion metálico se ubica en el centro de un octaedro y los ligandos se ubican en sus seis vértices. Los orbitales e_g están dirigidos a lo largo de los ejes (orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_z^2) y los orbitales t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) tienen sus máximos de distribución angular dirigidos en medio de los ejes, x , y y z (Fig. 3a). Por lo tanto es obvio que el acercamiento de los seis ligandos en las direcciones x , y , z , $-x$, $-y$ y $-z$, incrementará la energía de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_z^2 , por encima de la energía de los orbitales d_{xy} , d_{xz} , y d_{yz} . Luego podemos concluir que, bajo la influencia de un campo ligando octaédrico, los orbitales d se desdoblan en dos grupos diferentes de energía: e_g ($d_{x^2-y^2}$ y d_z^2) y t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), con una diferencia en energía dada en función de un valor conocido como: Δ_O o $10Dq$. Entonces, los orbitales e_g son $+6Dq$ por encima del baricentro y los orbitales t_{2g} es $-4Dq$ debajo del baricentro (Fig. 3b).^(10, 14,15)

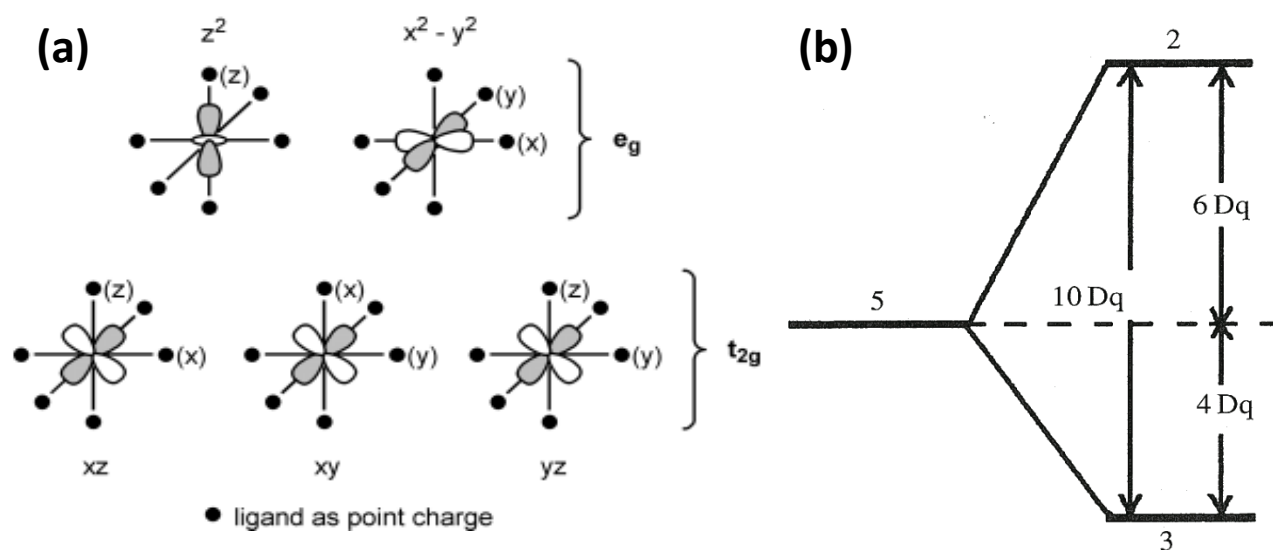


Figura 3: (a) Funciones de distribución angular de los orbitales d en un campo ligando octaédrico. Los ligandos se representan como carga puntales en las direcciones de los vértices de un octaedro. (b) desdoblamiento del campo cristalino para un campo octaédrico.

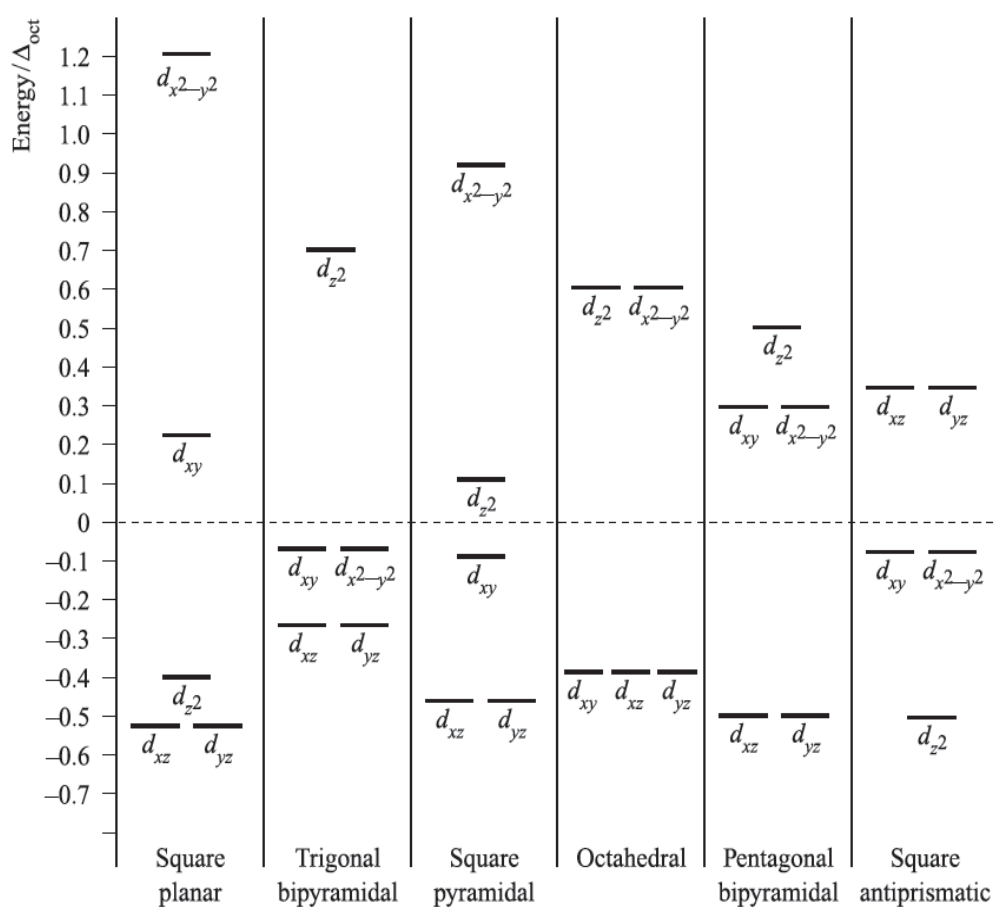


Figura 4: Desdoblamiento de campo cristalino para las geometrías más relevantes.

En un campo ligando tetraédrico el desdoblamiento de los orbitales d es diferente. En este caso la dirección de acercamiento de los ligandos no coincide exactamente con las direcciones de los orbitales e_g y t_{2g} . Los orbitales t_{2g} (entre los ejes x , y y z) están más cerca de los ligandos (una cantidad igual a $l/2$, donde l es la cara del cubo en un campo cúbico como el de la Fig. (5a)) y, adicionalmente, los orbitales e_g están más alejados de los ligandos (una cantidad $0,7l$). Esto es justo lo contrario a lo observado para el caso de un complejo octaédrico. La magnitud del desdoblamiento de campo ligando tetraédrico, Δ_t es alrededor de la mitad que de un campo octaédrico (Δ_o).⁽¹⁵⁾

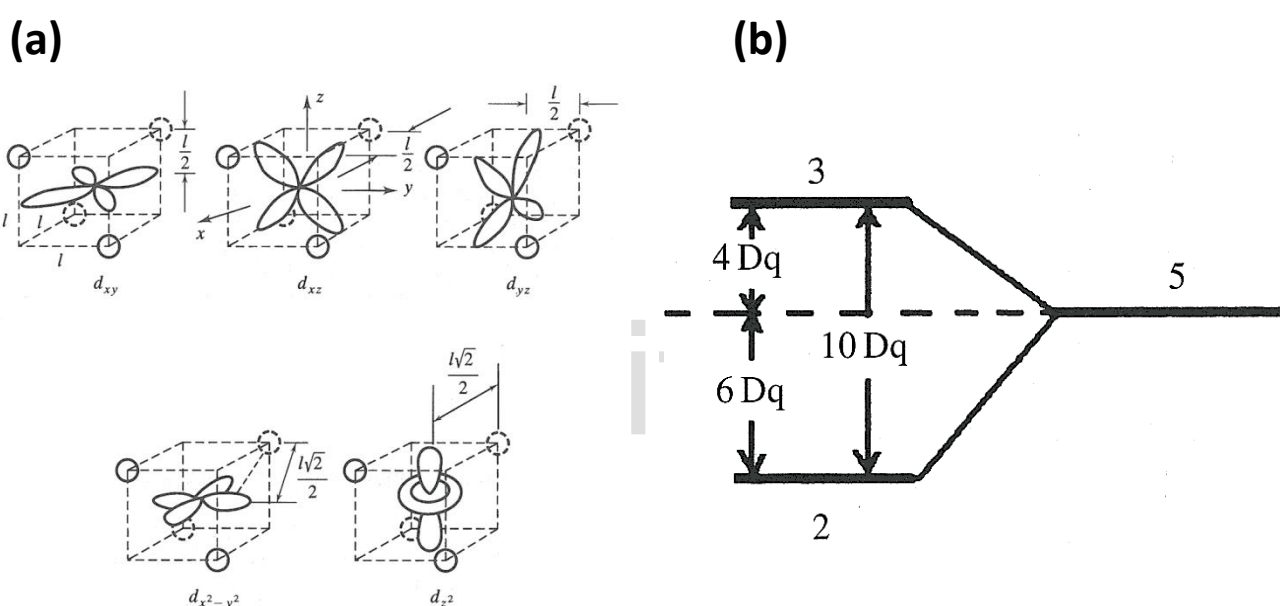
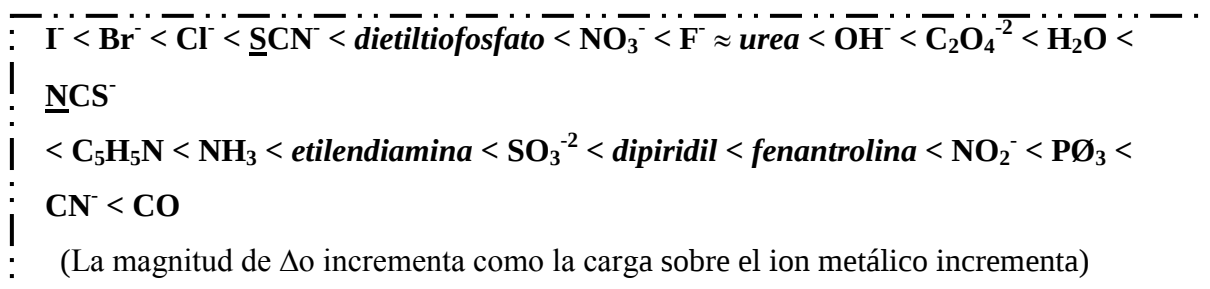


Figura 5: (a) Funciones de distribución angular de los orbitales d en un campo ligando tetraédrico. Los ligandos se representan como cargas puntuales en las direcciones de los vértices de un cubo. (b) desdoblamiento del campo cristalino para un campo tetraédrico.

La magnitud Δ_o depende de tres factores: (a) naturaleza de los ligandos, (b) carga del ion metálico, (c) si el metal está en la primera, segunda o tercera fila de los elementos de transición. Para el mismo ion metálico de transición, el valor Δ_o dependerá de la fuerza del ligando. Así los ligandos comunes pueden ser ordenados en función de la fuerza del ligando (Δ_o) y la serie resultante es conocida como la serie espectroquímica:



COLORES DE LOS COMPLEJOS

Los colores asociados con a las sustancias químicas no solo son hermosos, sino que también son informativos y nos proporciona una idea de la estructura y enlaces químicos⁽¹⁶⁾. Los compuestos de los metales de transición constituyen un importante grupo de sustancias que poseen color, incluso muchos de ellos han sido utilizados desde la antigüedad como pigmentos para pinturas; otros producen los colores del vidrio y de las piedras preciosas, pero: ¿por qué tienen color estos compuestos y porque cambian estos colores cuando cambian los iones o moléculas ligados al metal?⁽¹⁷⁾

Los colores de los iones de los metales de transición se deben a la absorción de la luz que provoca transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos o moleculares según sea el caso. De acuerdo a la Teoría de Campo Cristalino, las transiciones de electrones ubicados en orbitales *d*, como consecuencia de la absorción de un ‘cuanto’ (*hν*) de luz, serán las responsables del color de muchos compuestos complejos. El espectro de absorción electrónica del complejo puede darnos una medida directa de esta diferencia de energía, la energía de desdoblamiento de Campo Cristalino (Δ ó $10 Dq$).⁽⁹⁾ Cuando decrece la fuerza donadora de los ligandos, disminuye la separación de los niveles de los orbitales *d* y con ello la energía requerida para excitar un electrón, de modo que el color de la luz absorbida durante la transición se desplaza hacia la región amarilla, anaranjada y roja del espectro electromagnético de la luz visible. Como la luz absorbida es sustraída de la luz blanca, la luz residual transmitida cambia en el sentido del verde al azul y violeta, la tabla 1 indica como sucede esto cuando la frecuencia se convierte en longitud de onda.

Tabla 1. Colores (observado y absorbido) de los complejos de Co^{3+} .

Complejo	Color observado	Color absorbido	Longitud de onda absorbida (λ , nm)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Amarillo	Violeta	430
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})]^{2+}$	anaranjado	Azul	470
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	Rojo	Azul-verde	500
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	Púrpura	Amarillo-verde	530
$[\text{trans-Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	Verde	Rojo	680

La aparición de colores intensos en los compuestos de los metales de transición se debe a otro tipo transiciones electrónica, en este caso ya no serían transiciones entre orbitales d , sino que entraríamos a tomar en cuenta los orbitales moleculares del ligando y, en general, los orbitales moleculares del compuesto formado (Fig. 6). Por ejemplo, los átomos de oxígeno distribuidos entorno al manganeso en el ion $[\text{MnO}_4]^{1-}$ ceden electrones a los orbitales d de dicho elemento y dan origen a una fuerte banda de absorción en el verde denominada ‘banda de transferencia de carga’, que puede observarse en sus espectros visibles. Las sales de níquel(II) (d^8) son de color verde y el sulfato de cobre(II) (d^9), presenta un intenso color azul brillante. Por otra parte, el sulfato de cinc(II) hidratado es incoloro, ya que los iones Zn(II) no poseen orbitales d vacíos (configuración d^{10} , capa cerrada) y, por tanto, en ello no es posible ninguna transición electrónica.⁽¹⁸⁾

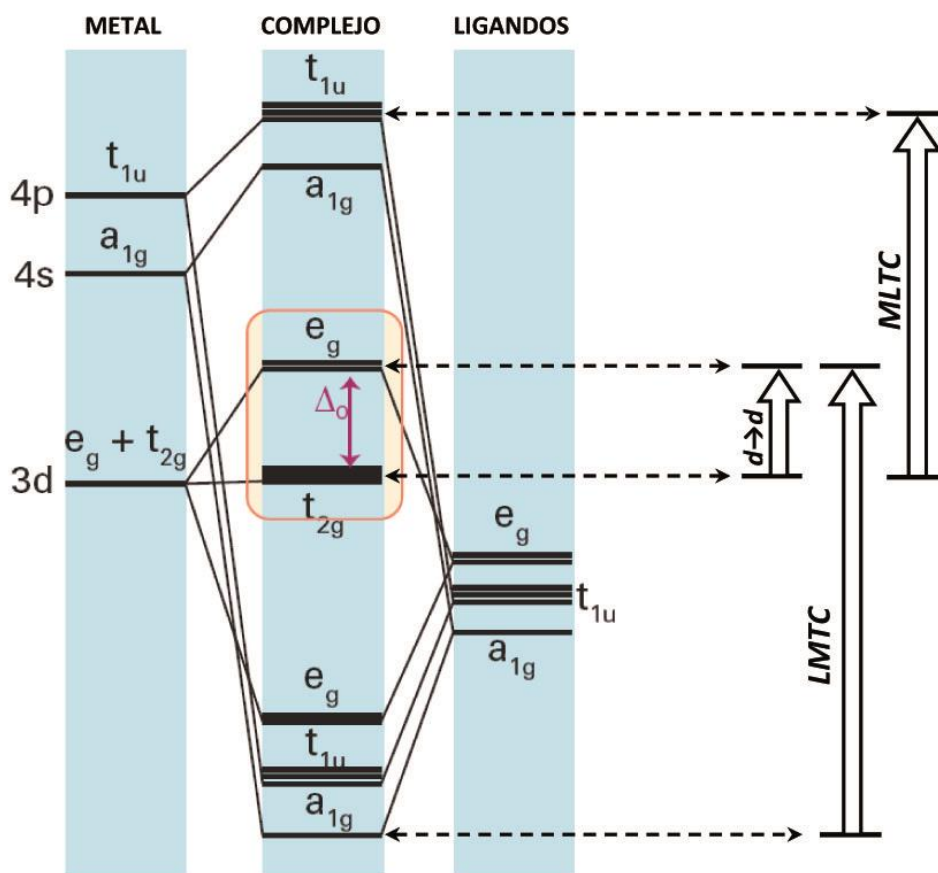


Figura 6: Diagrama de orbitales moleculares correspondiente a un complejo octaédrico al cual se enlazan seis ligando a través del enlace covalente coordinado tipo- σ . Se observan las transiciones $d \rightarrow d$ y las bandas de transferencia de carga: ligando-metal (LMTC) y metal-ligando (MLTC).⁽¹⁹⁾

ELEMENTOS DE TRANSICIÓN

Los elementos de transición se caracterizan porque en los enlaces que forman intervienen sus orbitales d . Por lo tanto, podemos definir los elementos de transición como aquellos elementos que forma por lo menos un ion simple con un conjunto incompleto de electrones d exteriores. Así incluiremos desde el escandio al cobre, del itrio a la plata y del lantano al oro. Hay una cuarta serie de transición que empieza con el actinio, pero es incompleta. Por lo que sabemos actualmente de su comportamiento químico, no consideraremos propiamente como elementos de transición al cinc, cadmio y mercurio. Los elementos que además de un orbital d tienen incompleto un orbital f se denominan elementos de transición interna. Entre estos tenemos los que se hayan entre el cerio y el lutecio, los llamados elementos de la serie $4f$, o comúnmente lantánidos, y los situados entre el uranio y el lawrencio, llamados de la serie $5f$, comúnmente actínidos.⁽¹⁸⁾

	bloque s		bloque d										bloque p																			
GRUPO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18														
PERÍODO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18														
n = 1	1 H 1,008	TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS © 2012, Ricardo Rafael Contreras. Aprobada por el Departamento de Química, Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes - Venezuela																2 He 4,003														
n = 2	3 Li 6,941	4 Be 9,012	número atómico configuración electrónica electronegatividad (Alfred y Rowland) símbolo químico nombre masa atómica										5 B 10,812	6 C 12,011	7 N 14,007	8 O 15,999	9 F 18,999	10 Ne 20,179														
n = 3	11 Na 22,989	12 Mg 24,305	Metales alcalinos Metales de transición Metales del bloque p No metales										13 Al 26,982	14 Si 28,086	15 P 30,974	16 S 32,066	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948														
n = 4	19 K 39,098	20 Ca 40,078	21 Sc 44,956	22 Ti 47,867	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,845	27 Co 58,933	28 Ni 58,693	29 Cu 63,546	30 Zn 65,389	31 Ga 69,723	32 Ge 72,611	33 As 74,922	34 Se 78,963	35 Br 79,904	36 Kr 83,798														
n = 5	37 Rb 85,468	38 Sr 87,621	39 Y 88,906	40 Zr 91,224	41 Nb 92,906	42 Mo 95,942	43 Tc (98)	44 Ru 101,072	45 Rh 102,905	46 Pd 106,421	47 Ag 107,868	48 Cd 112,411	49 In 114,818	50 Sn 118,710	51 Sb 121,760	52 Te 127,603	53 I 126,905	54 Xe 131,293														
n = 6	55 Cs 132,905	56 Ba 137,327	57 La 138,906	58 Ce 140,908	59 Pr 140,908	60 Nd 144,242	61 Pm (145)	62 Sm 150,363	63 Eu 151,964	64 Gd 157,253	65 Tb 158,925	66 Dy 162,500	67 Ho 164,930	68 Er 167,259	69 Tm 168,934	70 Yb 173,043	71 Lu 174,967	72 Hf 178,492	73 Ta 180,948	74 W 183,841	75 Re 186,207	76 Os 190,233	77 Ir 192,222	78 Pt 195,078	79 Au 196,967	80 Hg 200,592	81 Tl 204,383	82 Pb 207,2	83 Bi 208,980	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
n = 7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	90 Th (232)	91 Pa (231)	92 U (238)	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)	109 Mt (268)	110 Ds (281)	111 Rg (272)	112 Cn (285)	113 Nh (284)	114 Fl (289)	115 Mc (288)	116 Lv (293)	117 Ts (294)	118 Og (294)
			*Lantánidos																bloque f													
			*Actínidos																bloque f													

Figura 7: Tabla periódica de los elementos químicos, resaltando en azul los elementos de transición⁽²⁰⁾.

CLORUROS METÁLICOS

Casi todos los metales pueden unirse con el ion cloruro y formar cloruros metálicos. Todos los cloruros son quebradizos, inodoros, sólidos, excepto el dicloruro de estaño y arsénico, que son líquidos y volátiles. Los cloruros metálicos tienen una composición tal que, suponiéndolos susceptibles de descomponer un equivalente de agua, producirían exactamente un óxido metálico y ácido clorhídrico. Todos los cloruros son difíciles de descomponer por el calor, menos el del oro, platino, rodio, iridio y paladio; el residuo es el metal puro.^(21,22)

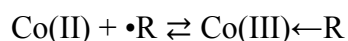
CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS METALES

Los iones metálicos que utilizaremos en este trabajo para la síntesis de los complejos de coordinación los podemos agrupar en dos grupos:

- Metales de transición: Co (II), Cu (II), Ni (II), Fe (II) y Pd (II).
- Metales pos-transicionales: Zn (II), Cd (II).

COBALTO

El cobalto Co, elemento 27 en la tabla periódica, su nombre deriva del alemán ‘*Kobald*’, es un metal de transición con propiedades magnéticas que se encuentra en un 0,001% en la litosfera. Tiene varios estados de oxidación pero solamente el Co^{2+} y Co^{3+} tienen una importancia práctica. El cobalto desempeña una importante función biológica especialmente asociada con la vitamina B_{12} . El cobalto (II) (d^7) es el ión central de la vitamina B_{12} o cobalamina, algunos de cuyos derivados intervienen, como cofactores, en un gran número de procesos enzimáticos. Químicamente, la cobalamina es un complejo de coordinación en el cual el ión cobalto(II) se encuentra coordinado a cinco átomos de nitrógeno, cuatro de ellos pertenecientes al anillo corrina. Tiene una geometría prácticamente planar y similar a la observada en la porfirina, y un sexto ligando monodentado de naturaleza diversa ($-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, H_2O , CN^-), el cual se encuentra coordinado débilmente (Fig. 8). Es mediante esta última posición de coordinación con la que la coenzima B_{12} interviene en las reacciones enzimáticas, mediante la reacción general:



Los complejos de Co(II) tienen, en su mayoría, número de coordinación 4 y 6 con geometrías tetraédricas y octaédricas respectivamente, siendo el metal que forma mayor número de complejos tetraédricos debido a la alta energía de estabilización que tiene un sistema d^7 en ese entorno.

Debido a la escasa diferencia de estabilidad entre las geometrías tetraédrica y octaédrica, en algunos casos las dos se encuentran en equilibrio. También se conocen con compuestos con geometrías planocuadrada, bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada.^(21,25)

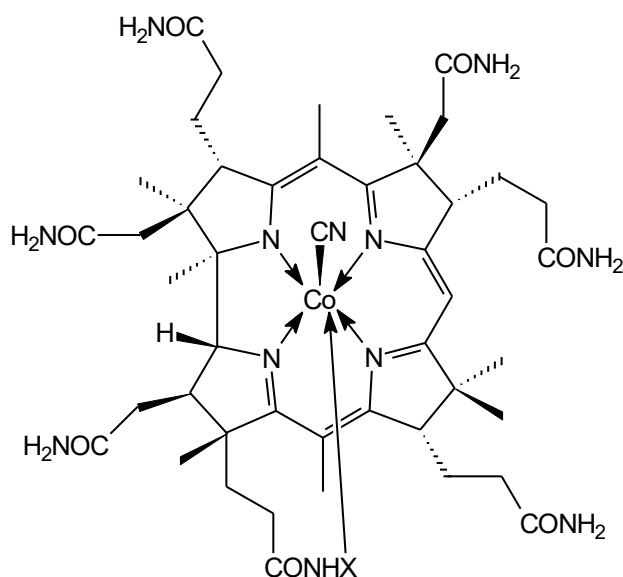


Figura 8: Esquema del entorno metálico del cobalto en la vitamina B12. El grupo donador X es un nitrógeno del radical 5'-deoxiadenosilo.

COBRE

El cobre es el elemento número 29 de la tabla periódica, es un metal de transición que presenta tres estados de oxidación estables: Cu^{1+} en su forma cuprosa, Cu^{2+} en su forma cúprica, y el Cu^{3+} un estado de oxidación inestable que se encuentra en algunos pocos compuestos cristalinos. Se encuentra en la naturaleza en compuestos inorgánicos y en alimentos; en el organismo humano está presente en una concentración de 1,7 mg/Kg y aparece ligado a varias metaloenzimas; se le observa también como cofactor de múltiples reacciones metabólicas. Es un elemento esencial para la vida en cantidades traza, pero tóxico en mayores cantidades, especialmente para las bacterias, algas, y hongos. En lo que se refiere a los complejos metálicos, los índices de coordinación más frecuente son 4, 5 y 6, pero en raras ocasiones presentan geometrías regulares. Debido a que el cobre(II) presenta una configuración d^9 , los complejos octaédricos y tetraédricos tienden a sufrir una distorsión por efecto *Jahn Teller*.

El cobre se encuentra en un gran número de metaloproteínas, estando asociados a procesos que implican el transporte de oxígeno en sistemas biológicos, así como a sistemas de transportadores de electrones. Algunas de las proteínas de cobre más conocidas son oxidasas, plastocianinas o superóxidos de dismutasas.^(8, 21, 23, 24)

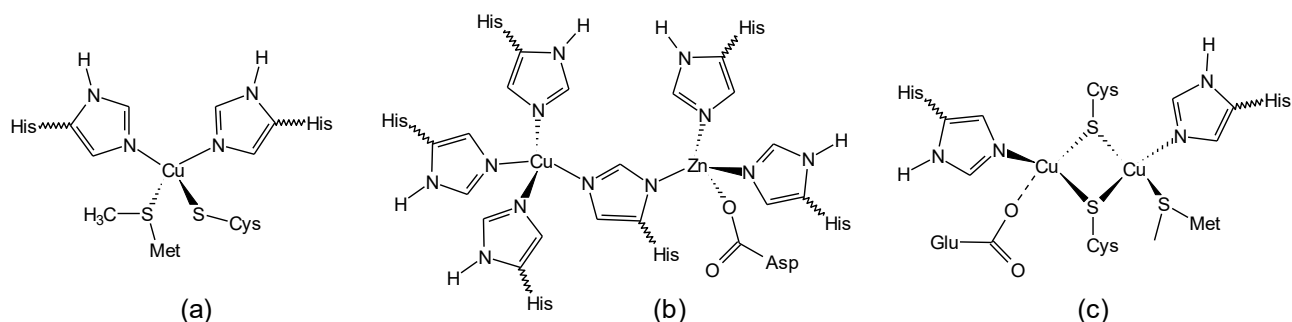


Figura 9: Esquema del entorno metálico del cobre en: (a) Plastocianina, sitio tipo 1; (b) Cu/Zn Superóxido dismutasa, sitio tipo 2; (c) Sitio dimérico CuA, tipo 3. His= histidina, Cys = Cisteína, Met = Metionina, Glu = ácido Glutámico.

NIQUEL

Es un metal de transición con varios estados de oxidación: Ni^0 , Ni^{+1} , Ni^{+2} , Ni^{3+} , de los cuales la forma divalente es la más común. Se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza (Fig. 10), en el suelo como compuestos inorgánicos muchos de los cuales son solubles en agua. Se le puede encontrar unido a elementos no metales como carbono, fósforo entre otros y en moléculas orgánicas unidos a proteínas y aminoácidos. Por tal razón se trata de un compuesto de interés biológico. El níquel se encuentra en el organismo humano en concentraciones de 0,1 mg/Kg distribuidos en diferentes tejidos como pulmón, tiroides, glándulas suprarrenales, riñón, hígado, encéfalo, bazo y páncreas. La excreción fecal de níquel corresponde al metal no absorbido y es mayor que la urinaria que procede del plasma y se elimina por el riñón.

El níquel probablemente actúa como cofactor en diferentes reacciones enzimáticas y como componente de varias metaloenzimas y en la catálisis de biohidrogenación, biodesulfuración y biocarboxilación. El níquel interactúa con el ácido fólico afectando la vía dependiente de vitamina B_{12} y ácido fólico en la síntesis de metionina a partir de homocisteína.

La química de coordinación del níquel (II) destaca porque puede formar complejos con todas las geometrías importantes (octaédrica, bipirámide trigonal, piramidal de base cuadrada, tetraédrica y palo cuadrada).^(21,25)

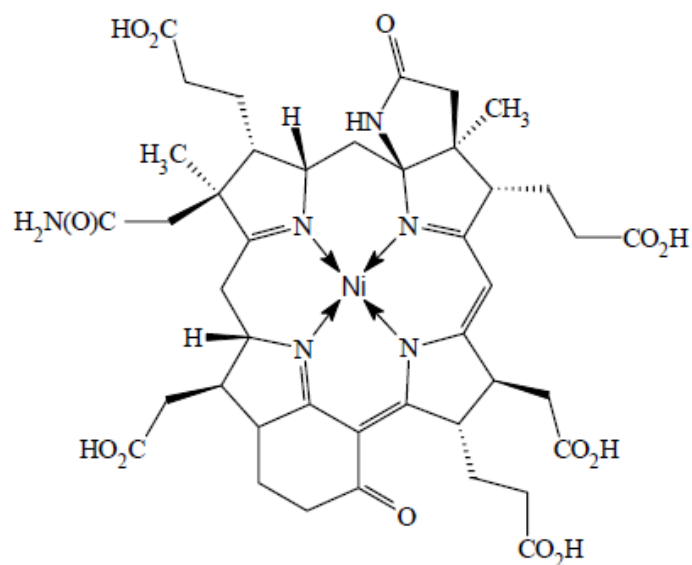


Figura 10: Esquema correspondiente al centro metálico correspondiente a la Ni/coenzima F-430. Las siglas F-430 indican una fuerte banda de absorción electrónica alrededor de los 430 nm.

HIERRO

El hierro interviene estrechamente en el metabolismo del oxígeno; las propiedades de este metal permiten el transporte y participación del oxígeno en toda una serie de procesos bioquímicos. Los estados de oxidación normales son el ferroso (Fe^{2+}) y el férrico (Fe^{3+}); en ciertos procesos de oxidoreducción aparecen intermediarios de corta duración con niveles de oxidación más elevados. El hierro tiene una afinidad hacia átomos electronegativos tales como el oxígeno, nitrógeno y azufre. Estos últimos proporcionan los electrones que forman enlaces con el hierro, los cuales pueden poseer una afinidad muy elevada cuando están orientados de modo favorable a las macromoléculas.

En el hierro; los electrones de no enlace de la capa exterior (los orbitales $3d$ ocupados de manera incompleta) pueden existir en dos estados. Cuando las interacciones del ligando con el hierro son débiles, los electrones de la capa de valencia evitan el apareamiento y se distribuyen por la totalidad de los orbitales $3d$, adquiriendo una alta multiplicidad de espín, lo que implica un ‘alto espín’. Cuando el ligando interacciona fuertemente con el hierro, existe un apareamiento de los electrones de la capa de valencia, lo que favorece la existencia de orbitales $3d$ de energía más baja, lo que implica un ‘bajo espín’. La multiplicidad de espín

será calculada como $2S+1$, donde S será el momento de espín total calculado sobre los m_s de los i electrones ubicados en la capa de valencia del metal, siguiendo la ecuación:

$$S = \sum_i m_s$$

Estas dos distribuciones diferentes para cada estado de oxidación del hierro pueden determinarse mediante medidas de susceptibilidad magnética. Algunos complejos de hierro-proteína revelan la existencia de cambios en el estado de espín sin que vayan acompañados cambios en la oxidación durante el proceso químico (p. ej., fijación y liberación de oxígeno por la hemoglobina).⁽²⁴⁾

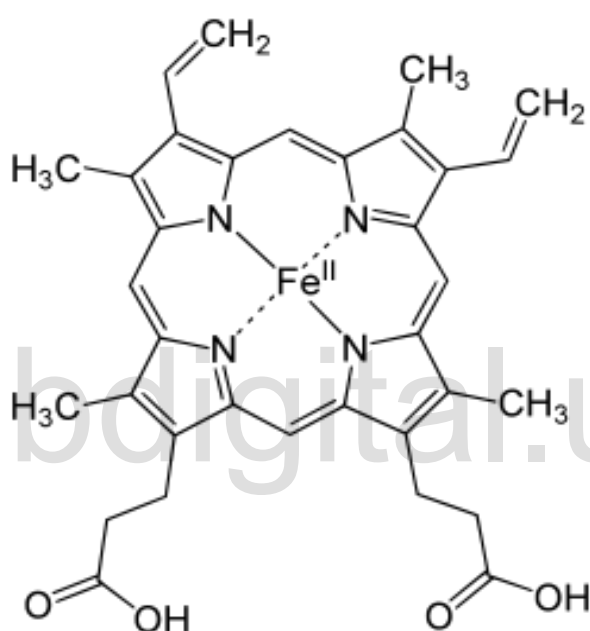


Figura 11: Representación de la estructura del grupo hemo presente en la mayoría de los complejos de hierro presentes en la naturaleza cuya función es el transporte de O₂ o la electrotransferencia.

PALADIO

El paladio es un elemento químico de número atómico 46 situado en el grupo 10 de la tabla periódica de los elementos. El paladio es un metal de transición conocido desde 1803, pero no fue sino hasta principio de la década de 1970, cuando los compuestos de paladio empezaron a utilizarse como catalizadores en varios procesos industriales, siendo en la actualidad una herramienta de gran utilidad en síntesis orgánica. El fácil intercambio de oxidoreducción entre los dos estados de oxidación más estables del paladio Pd(II)/Pd(0) es

probablemente la característica más importante, responsable de la riqueza química de los compuestos de paladio.

El paladio en estado de oxidación $2+$ es el más importante del metal y los correspondientes complejos son, salvo raras excepciones, diamagnéticos y plano-cuadrados. Los complejos más frecuentes son del tipo MX_2L_2 (X = anión monodentado, L = ligando neutro), que pueden existir como isómeros *cis* y *trans*, aunque también son posibles los tipos ML_4^{2+} , ML_3X^+ , MLX_3^- y MX_4^{2-} .⁽⁸⁾

CADMIO

El cadmio, elemento 38 en la tabla periódica, es un metal que se encuentra distribuido en el suelo en cantidades del orden de 0,01 a 2 mg/Kg. Su presencia en animales de laboratorio suprime el crecimiento. La absorción de cadmio en humanos depende de la solubilidad de los componentes ingeridos, esta se lleva a cabo en el intestino delgado, después se transporta a los tejidos unidos a la transferrina, almacenándose principalmente en el hígado. Aunque con ingestión muy baja, puede ser un elemento esencial, no obstante sus propiedades tóxicas son preocupantes. Su exceso produce intolerancia a la glucosa e incapacidad para utilizar la energía producida por la glucosa.

Es un potente antagonista de diferentes minerales esenciales entre ellos el cinc, cobre, hierro y calcio. El cadmio cuenta con una vida prolongada en el organismo, por lo tanto su ingesta abundante puede producir acumulación y daño en algunos órganos en especial el riñón. La ingesta diaria en la dieta es de 10 a 20 μg . Las fuentes ricas en este mineral son granos y vegetales cultivados en suelos ricos en cadmio. Su deficiencia produce una sintomatología parecida a la diabetes mellitus.

El cadmio tiene sus orbitales *d* completos (capa llena o cerrada), por lo que, desde el punto de vista del campo ligando no van a existir geometrías preferenciales, que vendrán determinadas por otros factores como puede ser el tamaño del ion metálico. Los índices de coordinación más frecuentes son 4 y 6 aunque quizás la geometría más importante sea la tetraédrica.^(21,25)

CINC

El cinc se encuentra a veces asociado con el cobre en minerales sulfurados y la reducción de las mezclas de sulfuros da origen al latón, una aleación conocida desde la época romana. El cinc no fue reconocido como elemento hasta finales del siglo XVIII. Tiene una abundancia

que es el doble de la del cobre y se encuentra en forma de carbonato (ZnCO_3 , *smithsonita*) y de silicato (ZnSiO_4 , *willemita*), así como formando sulfuros (ZnS , blenda de cinc o esfalerita). El cinc metálico es un metal brillante blanco azulado, que en el aire húmedo se transforma pronto en un metal gris.

Desde el punto de vista metabólico, el cinc es el metal más importante después del hierro, ya que se conocen un elevado número de sistemas biológicos que lo contienen, como es el caso de la *anhidrasa carbónica*, *carboxipeptidasa A* y *alcohol deshidrogenasa*. Pero de especial importancia son las proteínas que son capaces de reconocer secuencias de bases del ADN que presentan dominios típicos, constituidos por aminoácidos coordinados a iones Zn(II) que se conocen como ‘*dedos de cinc*’, que se encuentran en muchas proteínas de unión al ADN. En ellos el Zn(II) tiene un entorno tetraédrico distorsionado. ^(18,25)

www.bdigital.ula.ve

2. ANTECEDENTES

LIGANDOS NITRÓGENO SULFURADOS TIPO BASE DE SCHIFF Y SU QUÍMICA DE COORDINACIÓN

Desde principio de la década de 1970 se ha sintetizado una serie de ligandos que contienen nitrógeno y azufre como átomo donadores de electrones para formar complejos de coordinación. En 1968 Takeshima *et ál*, estudió reacciones de compuestos de metilenos activos con disulfuro de carbono en presencia de hidróxido de amonio y la reacciones de ciclopentanona y cicloheptanona, para la cual encontraron un intermediario de reacción estable y aislable antes de producirse la tiazina esperada, este intermediario resultó ser el ácido 2-amino-ciclopenten-1-ditiocarboxílico (acdaH). Un número de tiazinas fueron preparadas a partir del ácido acdaH en presencia de morfolina (Fig. 12).⁽²⁸⁾

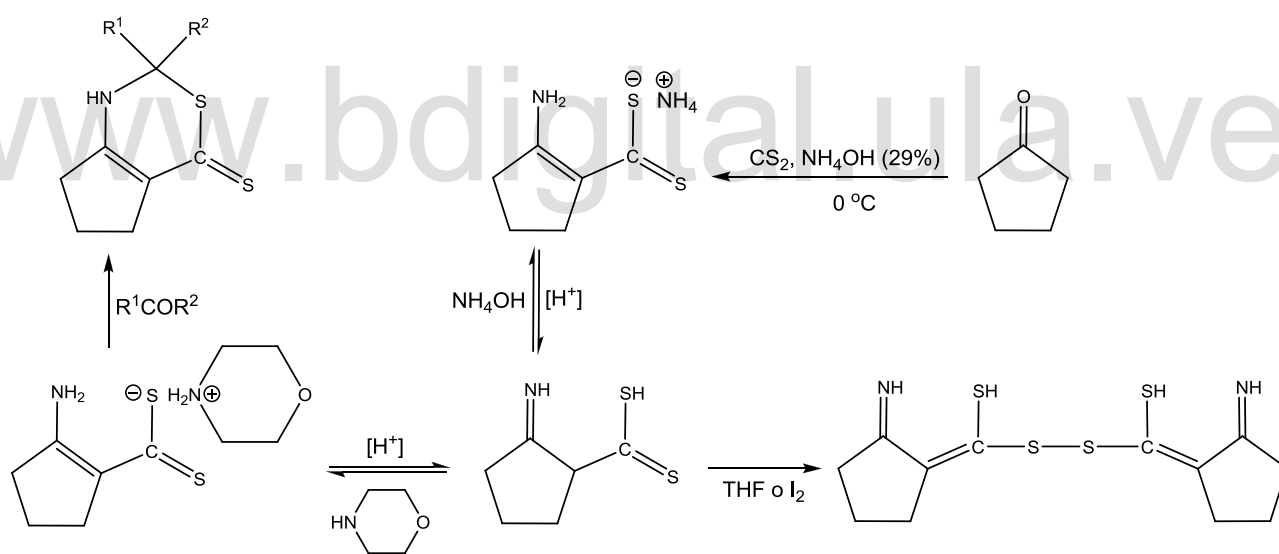


Figura 12: Esquema con los procedimientos de síntesis utilizados por Takeshima et ál. para obtener una serie de homología a partir de la ciclopentanona.

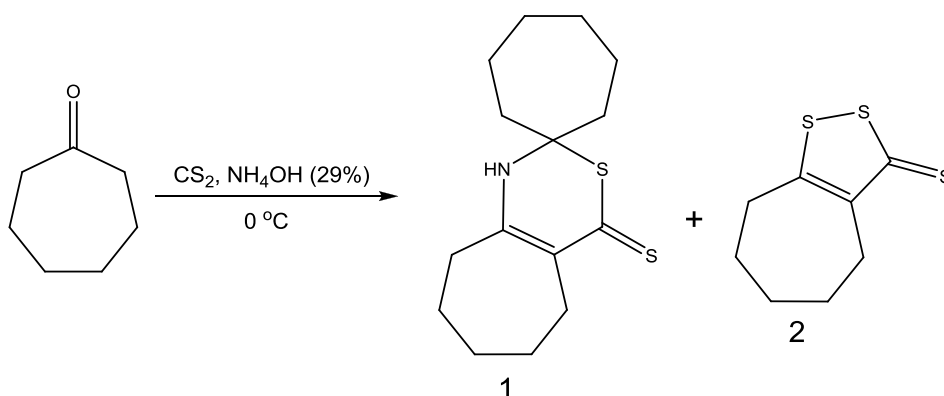


Figura 13: Esquemas de reacción de Takeshima *et ál.* Posteriormente Contreras *et ál.* demostró que se obtiene preferencialmente el compuesto 1.

En 1971 Bordás *et ál.*, sintetizaron una familia de este tipo de compuestos (Fig. 14); en el que hacen reaccionar la ciclopentanona con disulfuro de carbono en presencia de alquilaminas, para obtener derivados del ácido 1-ciclopenteno-2-alquilamino-1-ditiocarboxílico. En este caso encontraron se estudiaron las formas tautoméricas de los compuestos obtenidos y sus propiedades antifúngicas.⁽²⁹⁾

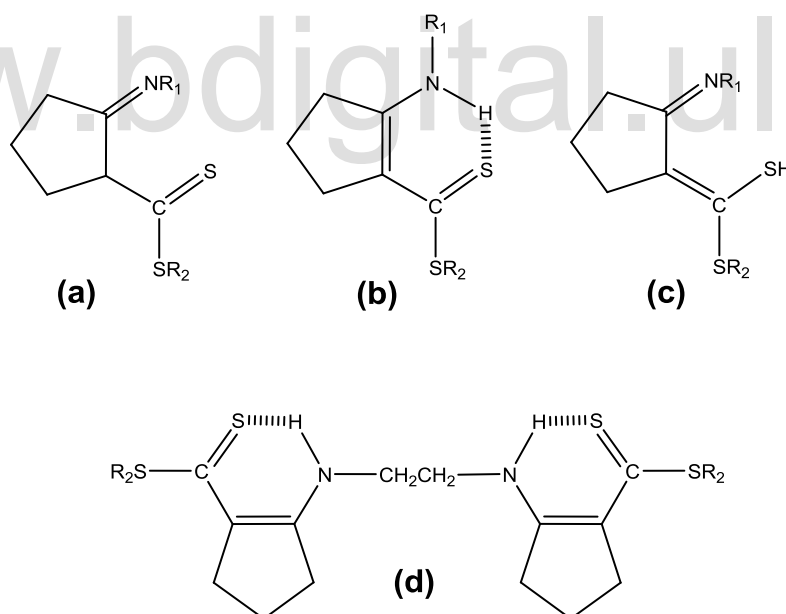


Figura 14: Compuestos sintetizados por Bordás *et ál.*, los grupos R_1 y R_2 van desde metilos hasta butilos.

En 1971, Pattnaik *et ál.*, sintetizan complejos del tipo $M(acda)_2$ con $M = \text{Ni(II)}, \text{Co(II)}, \text{Pt(II)}, \text{Zn(II)}$ y Cd(II) , encontrando a través de espectroscopia infrarroja que el modo de coordinación del ligando es preferencialmente del tipo nitrógeno-sulfurada $[\text{NS}]^{1-}$.⁽³⁰⁾

En 1975 Choi y Wasson proponen un modo de quelación del tipo disulfurada [S,S'] para una serie de iones tales como Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II), VO₂(II), Hg(III) y In(II) frente al acdaH, basados en estudios de resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN) y espectroscopia óptica. ⁽³¹⁾

En 1975 y 1976 Nag *et ál.*, realizando estudios de infrarrojo, concluyen un modo de coordinación [NS]⁻¹, para complejos del acdaH y N-etil-acdaH con Ni(II), Pd(II) y Pt(II) y sólo el modo [SS]⁻¹ para complejos del N-etil-acdaH con Co(II) y Co(III) (Fig. 15). ^(32,33)

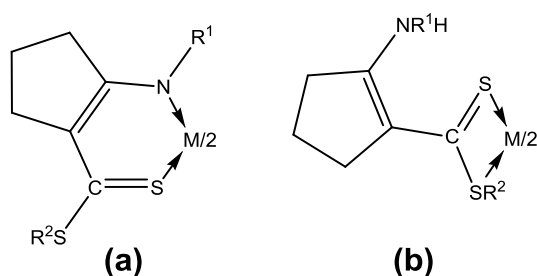


Figura 15: Formas de coordinación del ácido 2-amino-1-ciclopentenditiocarboxílico (acdaH) y N-etil derivado. a) Mordida [NS]-1 b) mordida [SS]-1. ^(32,33)

En la década de 1990, Raper *et ál.* y Bahradwaj *et ál.*, reportan sintetizan novedosos prolíandos nitrógeno-sulfurados y sus complejos de metales de transición (ver Fig. 16). ^(34,35)

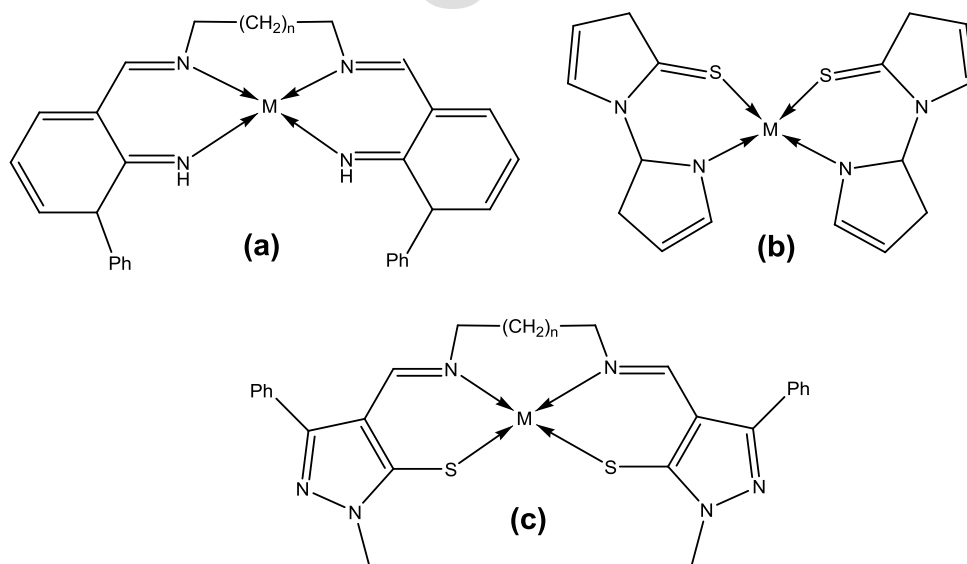


Figura 16: Complejos de ligandos nitrógeno-sulfurados. (a) y (b) Raper *et ál.*; (c) Bahradwaj *et ál.*

En 1995, Cappa de Oliveira *et ál.*, realizaron investigaciones de espectroscopias Raman e Infrarrojo lejano, para clarificar el controversial modo de actividad quelatante del ácido 2-aminociclopenteno-1-ditiocarboxílico (accdaH) frente a metales tales como: Ni(II), Pd(II) y Pt(II), y se determinó que la geometría para estos complejos es plano-cuadrados, además determinaron que el único modo de coordinación presente es la forma $[SS]^{-1}$.⁽³⁶⁾

Desde 1999, Contreras *et ál.* en el Laboratorio de Organometálicos de La Universidad de los Andes inició una línea de investigación con la finalidad de adelantar trabajos en el diseño, síntesis y caracterización de ligandos derivados del ácido 2-amino-ciclopenten-1-ditiocarboxílico (acdaH), tanto bidentados como tetradentados, del tipo $[NS]^{-1}$, $[SS]^{-1}$ y $[N_2S_2]^{-2}$ y sus complejos con metales de transición (Fig 17), sintetizando una serie de ligandos tipo *N*- y *N,N'*-alquil(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de metilo, etilo, propilo, butilo, alilo y bencilo, reportados por Contreras *et ál.*,^(3,6,7,37,38), quien junto a Misal⁽³⁹⁾ y Torres⁽⁴⁰⁾ han reportado la síntesis vía microondas de este tipo de ligandos.

www.bdigital.ula.ve

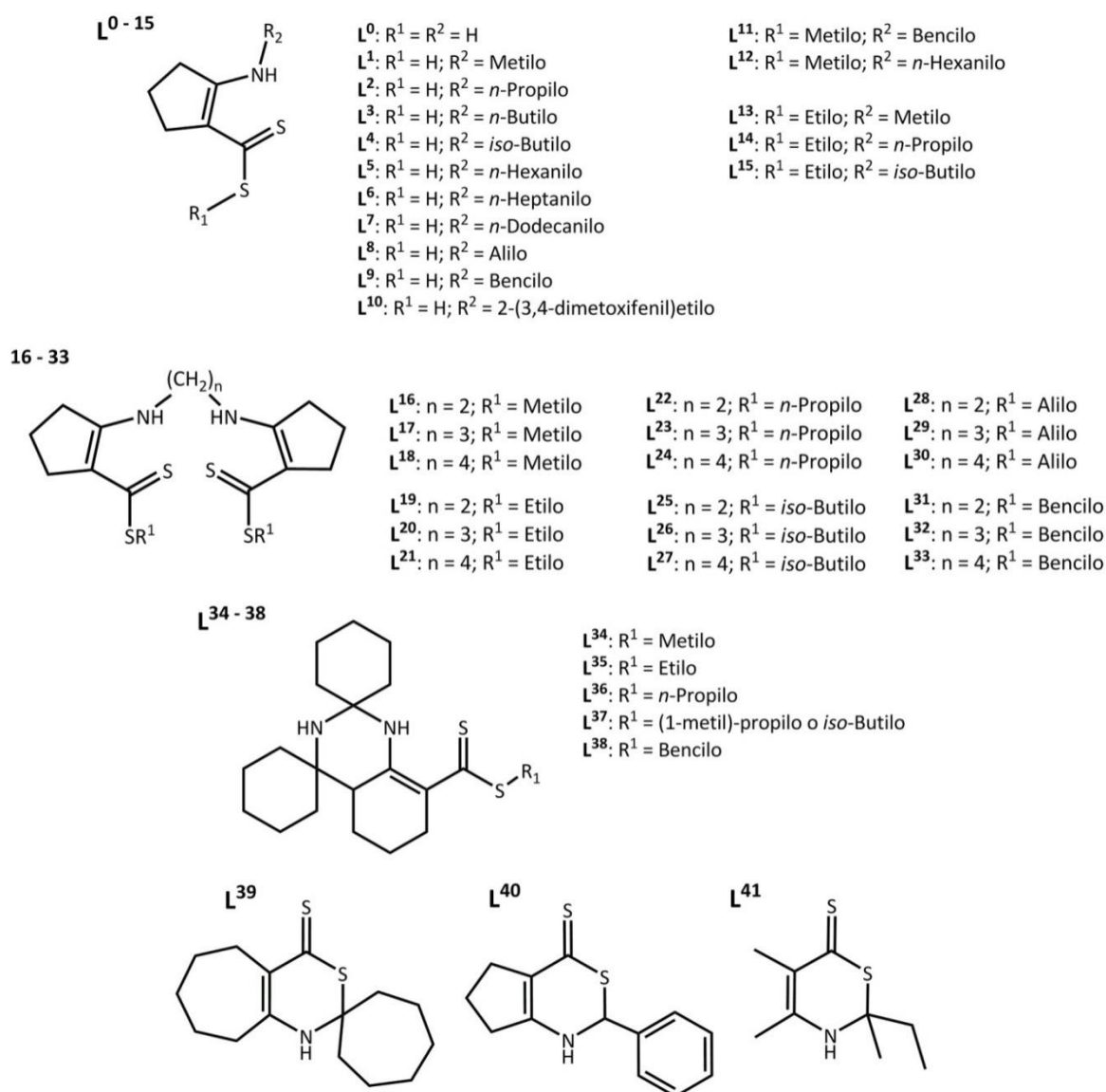


Figura 17: Ligandos sintetizados por Contreras *et ál.*, en Laboratorio de Organometálicos de La Universidad de los Andes.

En el año 2001 Contreras *et al.*⁽⁵⁾, sintetizaron un nuevo compuesto a partir de la ciclohexanona con disulfuro de carbono en presencia de hidróxido de amonio, modificando las condiciones de reacción descrito por Bordás⁽²⁹⁾, como se presenta en la Figura 18.

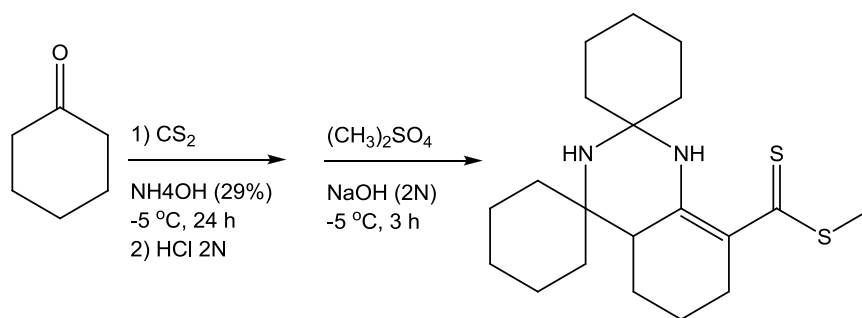


Figura 18: Esquema de reacción del Ligando (L) 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1H,3H)-quinazolina-8-carboditioato de metilo .

Contreras logró sintetizar complejos con este ligando como se refleja en la Fig. 19, donde M= (a) :Cu(II);Ni(II);Co(II) y (b) Pb(II);Pb(IV). Este ligando en estudio también fue utilizado para modificar un electrodo de pasta de carbón para detección de Pb (II) en muestras acuosas.

(5)

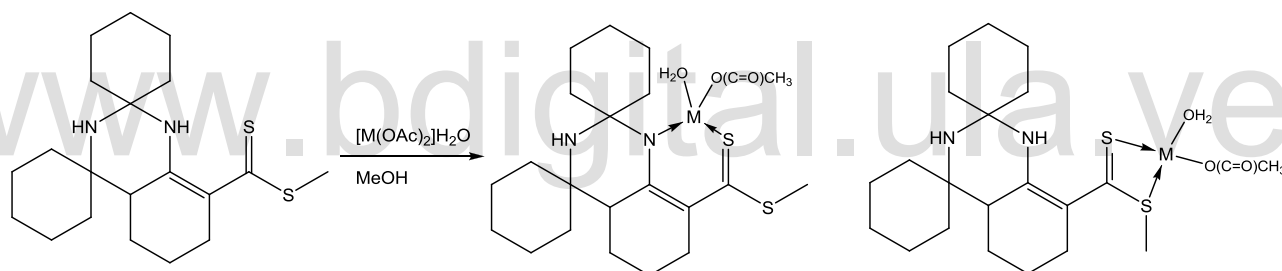


Figura 19: Esquema de reacción del ligando (L) frente a acetatos metálicos M(II)(OAc)₂.

HIPÓTESIS

Es posible sintetizar complejos con coordinación pseudotetraédricos usando el ligando heterocíclico 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro(1*H*,3*H*)quinazolina carboditioato de metilo (L) como ligando y empleando cloruros metálicos (II) para formar complejos del tipo $[M(II)LCl_2]$ con $M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Fe(II)$ y $Pd(II)$.

OBJETIVOS

Objetivo general

Estudiar la química de coordinación del ligando heterocíclico 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro(1*H*,3*H*)quinazolina carboditioato de metilo (L) frente a los metales $Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Fe(II)$ y $Pd(II)$ en complejos del tipo $[M(II)LCl_2]$.

Objetivos específicos

- Sintetizar complejos del tipo $[M(II)LCl_2]$.
- Caracterizar los complejos mediante espectroscopia infrarroja (FTIR).
- Caracterizar los complejos mediante espectroscopia de absorción electrónica (UV-Vis).
- Caracterizar el ligando y los complejos mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de 1H , ^{13}C , HMQC, HMBC y COSY (para el caso de los complejos diamagnéticos).
- Caracterizar el ligando y los complejos mediante espectrometría de masas (EM),
- Realizar estudios de conductimetría, análisis elemental, partiendo de los dicloruros de los metales de transición $Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Fe(II)$ y $Pd(II)$ y el ligando L.
- Realizar modelaje molecular de los complejos utilizando programas de cálculo computacional como Avogadro, Gabedit y Spartan. Comparar los estudios obtenidos con las propiedades espectroscópicas observadas.

SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS

La síntesis de los complejos se realizará por el método de Nag *et al.*⁽¹⁵⁾: reflujo en metanol del dicloruro metálico $[M(II)Cl_2]$ con el ligando previamente sintetizado. Se estudiará una relación metal-ligando de 1:1.

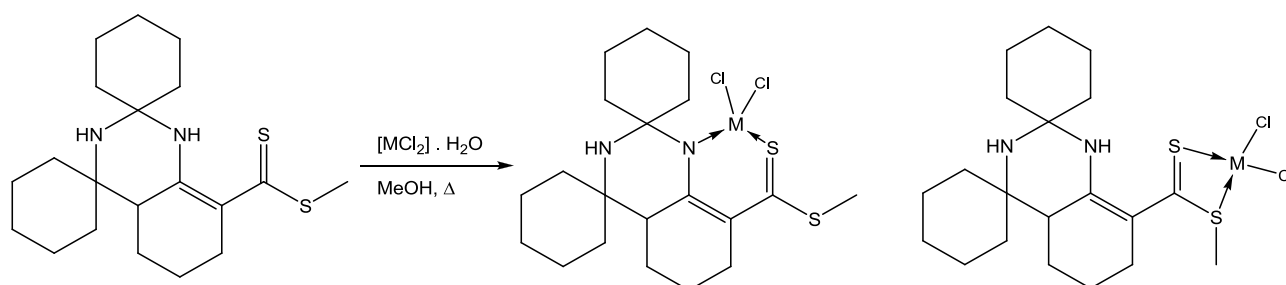


Figura 20. Reacción de síntesis de los complejos del tipo $[M(II)LC12]$. $M(II) = Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$, $Zn(II)$, $Fe(II)$ y $Pd(II)$.

CARACTERIZACIÓN:

La caracterización de los complejos preparados se llevará a cabo a través de las siguientes técnicas:

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL INFRARROJA (IR-FT)

Empleando esta técnica se determinarán los grupos funcionales presentes en el ligando y en los complejos; además, se observarán los desplazamientos de las bandas características de los mismos debidos a la coordinación. En una primera aproximación, el espectro vibracional de compuestos de coordinación pueden ser clasificados dentro de las vibraciones del ligando que ocurre en la región de alta frecuencia ($4000-600\text{ cm}^{-1}$) y las vibraciones metal-ligando que aparece en la región de baja frecuencia (debajo de los 600 cm^{-1}). La información obtenida por medio del espectro infrarrojo proveerá información acerca del efecto de la coordinación sobre la estructura del ligando, de la estructura de la esfera de coordinación y la naturaleza del enlace metal-ligando.

Los métodos convencionales que han sido usados para asignar las vibraciones metal-ligando son:

1. Comparación del espectro entre un ligando libre y su complejo metálico; la vibración metal-ligando debe estar ausente en el espectro del ligando libre. Este método del ligando activadas por la formación del complejo pueden aparecer en la misma región como las vibraciones metal-ligando.
2. La vibración metal-ligando debe ser sensible y se verá desplazada por cambios en el metal o sus estados de oxidación. Este método es aplicable solo cuando una serie de metálicos tienen exactamente la misma estructura, donde solo el metal central es diferente.
3. Las vibraciones metal-ligando pueden aparecer en la misma región de frecuencia si el metal es igual y los ligandos son similares. Por ejemplo, la $\nu(\text{Zn-N})$ (ν = estiramiento) de complejos de piridina de Zn(II) se observan en la misma región que los complejos α -picolina de Zn(II) . Este método es aplicable solo cuando la vibración metal-ligando es conocida para un compuesto similar o isoestructural
4. La vibración metal-ligando muestra un desplazamiento por efecto isotópico si el ligando es isotópicamente sustituido. Por ejemplo, $\nu(\text{Ni-N})$ del $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ a 334 cm^{-1} esta desplazada a 318 cm^{-1} cuando se procede a deutero los ligandos amonio. Este método fue usado para asignar las vibraciones del metal-ligando de compuestos quelatos tales como oxamida ($^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$) y complejos de acetilacetato ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$). Sin embargo, la sustitución isotópica de un α -átomo (átomo unido directamente al metal), genera cambios no sólo en las vibraciones metal-ligando, sino también de las vibraciones del ligando que implican el movimiento del α -átomo.
5. La vibración metal-ligando se puede predecir si el estiramiento del metal-ligando y otras constantes de fuerza son conocidos a priori. En la actualidad, este método no es práctico ya que sólo una cantidad limitada de información está disponible sobre las constantes de fuerza de los compuestos de coordinación.⁽⁴¹⁾

ABSORCIÓN ELECTRÓNICA (UV-VIS):

Mediante la espectroscopia de absorción electrónica se estudiarán las bandas características de los grupos cromóforos presentes en la estructura del ligando (L), así como las correspondientes a las LMTC, MLTC y transiciones $d \rightarrow d$ que se presentan en los complejos, las cuales podrán indicar la geometría más probable de los mismos. Dentro de la química inorgánica el campo de estudio más frecuente asociado con la espectroscopia UV-

visible es el de los complejos metálicos de transición coloreados. El hecho de que los complejos de ciertos metales de transición en estados particulares de oxidación son de colores similares y es bien conocido, por ejemplo, la mayoría de los complejos de cobre (II) son de color azul y muchos complejos de hierro(II) y níquel(II) son verdes, lo cual sugiere que el color proviene del metal. Sin embargo, los colores observados pueden cambiar dramáticamente cuando cambia el estado de oxidación del metal; por ejemplo, los complejos de hierro(II) pasan de color naranja a marrón cuando se oxidan a hierro(III). Esto se debe a que el color es dependiente del metal y el número de electrones “*d*” que este posea, el cual está obviamente relacionado a su estado de oxidación. No obstante, algunos compuestos del grupo principal y los complejos de metales de transición que no contienen electrones “*d*” son también coloreados; este hecho es muy interesante y estos colores también surgen de transiciones electrónicas, pero que envuelven otros electrones de valencia.

Las energías asociadas con transiciones entre diferentes niveles de electrónicos de valencia cae dentro de la región del ultravioleta (UV) y el ultravioleta visible (UV-visible) del espectro electromagnético.⁽⁴²⁾ Hay dos parámetros importantes para ser obtenidos de un espectro electrónico; en primer lugar la longitud de onda (λ , nm) o la frecuencia (ν , cm^{-1}) y segundo la intensidad de esa señal. A partir de la intensidad y la concentración de la muestra, surge el coeficiente de extinción molar (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) que puede ser calculado de acuerdo a la ley de Lambert-Beer:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon cl$$

Donde *A* es la absorbancia, *c* es la concentración molar y *l* el paso óptico o ancho de la celda en centímetros.

Las transiciones electrónicas son extremadamente rápidas, típicamente ocurren en 10^{-15} segundos y de acuerdo al principio de *Franck-Condon* los átomos de las moléculas no tienen el tiempo para cambiar la posición durante la transición, ya que las moléculas están constantemente vibrando, lo cual significa que cuando una transición electrónica es inducida, las moléculas están en muchos estados vibracionales y, sin embargo, un rango de energías se absorbe generando el espectro de absorción electrónica.

Las absorciones electrónicas están afectadas por lo que se conoce como ‘Reglas de Selección’. La primera de estas reglas indica que una transición electrónica estará permitida

sí y solo sí $\Delta l = \pm 1$, que es la transición que envuelve un cambio en el número cuántico l ($l = 0$ corresponde a un orbital s , $l=1$ a un orbital p , $l=2$ a un orbital d , etc.), de esta manera así las transiciones $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$ y $d \rightarrow f$ están permitidas, mientras que las transiciones $d \rightarrow d$ están formalmente prohibidas.

El criterio de la segunda regla de selección está basado en la multiplicidad de espín de los estados involucrados luego, transiciones entre estados de igual multiplicidad de espín están permitidas (como ejemplo tenemos las transiciones permitidas para el Co(II), d^7 , octaédrico: ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$; ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$; ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}$; ${}^4A_{1g} \leftarrow {}^4T_{1g}$). Aquellas transiciones electrónicas que involucran estados electrónicos con diferente multiplicidad de espín están prohibidas. Las transiciones electrónicas que están prohibidas por este criterio son llamadas 'prohibidas por espín' y son usualmente muy débiles.

Una tercera regla de selección, que está derivada de la primera, se denomina regla de Laporte o regla de selección de paridad, está basada en la simetría de los complejos. Para complejos altamente simétricos los cuales posean un centro de simetría o de inversión, tales como moléculas octaédricas, la regla de paridad prohíbe transiciones entre niveles de energía con igual simetría (o paridad) con respecto al centro de inversión⁽⁴²⁾. Para especies que tienen un centro de inversión, la paridad cambia durante una transición permitida, es decir que las transiciones $g \rightarrow u$ y $u \rightarrow g$ están permitidas, mientras que $u \rightarrow u$ están prohibidas. Una consecuencia práctica es que las especies altamente simétricas normalmente absorben menos que especies similares menos simétricas. Por ejemplo, las bandas de absorción $d \rightarrow d$ del complejo octaédrico $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ están doblemente prohibidas (por las reglas de espín y de Laporte), y son, por lo tanto, bastante débiles.

Afortunadamente, las reglas de Laporte pueden frecuentemente ser relajadas, ya sea porque la molécula no es totalmente simétrica debido a la presencia de diferentes ligandos, o porque como la molécula vibra el centro de simetría puede ser removido temporalmente. Por ejemplo, la sustitución de un grupo NH_3 por un ligando diferente para dar $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ da lugar a un complejo sin centro de inversión y por lo tanto, la intensidad de sus bandas son normalmente superiores.

Otro mecanismo de relajación de la regla de selección contempla la interacción entre modos vibracionales y electrónicos, llamado acoplamiento vibronico, esto significa que cuando una molécula vibra pierde simetría y por lo tanto puede absorber un cuanto de luz.

Los mecanismos de relajación de la regla de selección justifican que las transiciones $d \rightarrow d$ de complejos octaédricos que están formalmente prohibidas por tener una paridad similar ($g \rightarrow g$), pueden ser observadas, pero tendrán muy poca intensidad. En complejos de más baja

simetría global, por ejemplo moléculas tetraédricas, las cuales no tienen centro de inversión, las transiciones electrónicas son más intensas. ^(42,44)

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) ^1H , ^{13}C :

Esta técnica se empleará en la elucidación de la estructura molecular del ligando y de los complejos diamagnéticos (con centro metálico níquel(II) y paladio(II), ambos de configuración d^8).

Resonancia magnética nuclear representa básicamente otra forma de espectrometría de absorción, semejante a la espectrometría infrarroja ultravioleta. Bajo condiciones adecuadas, una muestra puede absorber radiación electromagnética en la región de radio frecuencia a frecuencias gobernadas por las características de la muestra. La absorción es función de ciertos núcleos en la molécula.

La Resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica poderosa y versátil que puede proporcionar información específica del sitio sobre el enlace químico, la estructura y la dinámica de los sistemas moleculares. Aplicaciones de RMN han tenido un impacto importante en una variedad de disciplinas que van desde la ciencia de los materiales a la biología molecular y la química bioinorgánica. ^(42, 43,45)

ESPECTROMETRÍA DE MASAS (EM)

La espectrometría de masas es una técnica que permite determinar la masa molecular de los complejos, de manera que podemos deducir la estructura del ligando o proponer otras como función del ión molecular y el patrón de fragmentación. Adicionalmente, esta técnica permite estudiar el patrón de isótopos de un compuesto determinado, y en el caso de los complejos de metales de transición, se puede establecer el número de centros metálicos presentes en un complejo determinado.

La técnica de ionización para este trabajo de investigación es impacto electrónico (IE), la muestra en estado gaseoso es golpeada por un haz de electrones de alta energía, y este impacto produce la ionización. El impacto hace que el analito P pierda un electrón, generando así un ion radical $P^{\cdot+}$ (ahora tienen un electrón desapareado) y este ion a su vez puede fragmentarse generando un nuevo ion radical o simplemente un ion. ^(46,47)

Esquema 1. Diversos procesos de ionización que se observan en la espectrometría de masas con ionización por impacto electrónico:

Proceso de ionización básico	
$P + e^- \rightarrow [P]^{++} + 2e^-$	
$B-C-D-E + e^- \rightarrow [B-C-D-E]^{++} + 2e^- (*)$	
Posibles Fragmentaciones	
$[B-C-D-E]^{++} \rightarrow [B-C]^+ + [D-E]^+$	$[B-C-D-E]^{++} \rightarrow [B-C]^+ + [D-E]^+$
$[B-C]^+ \rightarrow [B]^+ + [C]^+$	$[D-E]^+ \rightarrow [D]^+ + [E]^+$
$[B-C]^+ \rightarrow [B]^+ + [C]^+$	$[D-E]^+ \rightarrow [D]^+ + [E]^+$
$[B-C-D-E]^{++} \rightarrow [B-C]^{++} + [D-E]$	$[B-C-D-E]^{++} \rightarrow [B-C] + [D-E]^{++}$
$[B-C]^{++} \rightarrow [B]^{++} + C$	$[D-E]^{++} \rightarrow [D]^{++} + E$
Generación de par iónico	
$BCDE + e^- \rightarrow [BC]^+ + [DE]^- + e^-$	
Captura por resonancia	
$BCDE + e^- \rightarrow [BCDE]^-$	
Reacción con el ión molecular	
$[DE]^+ + [BC]^+ \rightarrow [DEB]^+ + [C]^+$	
(*)Solo se contabiliza la ruptura del enlace C-D, pero también son posibles las rupturas de los enlaces B-C y D-E generando los iones $[BCD]^+ \cdot$ y $[E]^+ \cdot$ y así sucesivamente.	

CONDUCTIVIDAD MOLAR

La conductividad (κ , S cm) de una solución es una medida de la facilidad con la cual la corriente eléctrica fluye a través de la solución, esta varía con la temperatura y con la naturaleza y concentración del soluto. La conductancia no es una cantidad muy útil para comparar la conductividad de diferentes solutos en soluciones de diferente concentración, esto es debido a que si una solución de un electrolito tiene mayor concentración que otra, la más concentrada tendrá mayor conductividad por tener más iones. Para establecer una comparación más correcta se necesita una propiedad en la cual se compense la diferencia de concentración en las disoluciones.

Kohlrausch introdujo el concepto de conductividad equivalente, que hoy conocemos como conductancia molar, Λ_m , que se define como la razón entre la conductividad electrolítica κ y la concentración molar, c (mol L^{-1}). Generalmente la conductividad molar se expresa en ($\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$). La determinación de la conductividad de una disolución de un compuesto de

coordinación, resulta útil para la caracterización del compuesto, ya que se puede así conocer el tipo de electrolito de que se trata.

La información obtenida de estas medidas nos permitirá establecer el número de ligantes coordinados al metal y establecer el número de coordinación. ^(50,51,52)

CÁLCULO COMPUTACIONAL

A finales de los años setenta apareció un nuevo campo del conocimiento orientado al diseño de moléculas asistido por computadora: la química computacional.

Aun cuando el término de “química computacional” es muy empleado, el interés por definir ha sido escaso; es más, con mucha frecuencia suele utilizarse de química teórica como su sinónimo en forma errónea.

Si bien la definición de química computacional puede parecer arbitraria y subjetiva, al gusto de cada persona, es necesario proponer una muy general: la disciplina que comprende todos aquellos aspectos de la investigación en química que se benefician con la aplicación de las computadoras. Esta definición incluye desde la utilización del cómputo para controlar un espectrómetro de resonancia magnética nuclear o un espectrómetro de infrarrojo hasta el manejo de los bancos de información, pasando desde luego por las aplicaciones que impactan la descripción de la estructura de moléculas. En un sentido más restrictivo, el núcleo de la química computacional implica el uso de modelos matemáticos para la predicción de propiedades químicas y físicas de compuestos empleando computadoras.

Del contexto del *Handbook of Computational Chemistry* (Clark, 1985), donde tampoco existe una definición específica del término, se puede concluir que la química computacional consiste en determinar la estructura y las propiedades moleculares mediante el uso de mecánica molecular, métodos semiempíricos y teoría de orbitales moleculares a primeros principios (*ab initio*).

En 1985 aparece la que podría ser la primera definición formal de esta disciplina: modelado cuantitativo del comportamiento químico utilizando una computadora y usando los formalismos de la química teórica (Hopfinger, 1985).

La *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Scheleger, 1998) no define explícitamente el término pero permite establecer que consiste en la aplicación amplia del cómputo en cualquier aspecto de la química.

El cálculo computacional se llevará a cabo con el programa computacional *Spartan Plus*, *Avogadro* y *Gabedit*. Se emplearán los estudios semiempíricos AM1 para el cálculo del

ligando orgánico, PM3 y PM6 para el cálculo de los complejos inorgánicos, los cuales permitirán calcular las energías de formación del ligando y los complejos, además de sus geometrías de mínima energía, la energía de los orbitales HOMO y LUMO, volumen molecular y modos vibracionales, parámetros que permitirán comparar la data espectroscópica obtenida y esperar cierta geometría de coordinación preferencial.

Los métodos semiempíricos están basados en la aproximación de Dewar y, por lo mismo, son llamados métodos tipo Dewar. Al igual que los otros métodos, los tipos Dewar sólo tratan los electrones de valencia y utilizan en conjunto de base de mínima energía de Slater para los orbitales atómicos con el fin de expandir los orbitales moleculares. El método de tipo Dewar AM1 (Modelo Austin, nombrado así en honor a la Universidad de Texas en Austin) está parametrizado para H, B, Al, C, Si, Ge, Sn, N, P, O, S, F, Cl, Br, I, Zn, y Hg. Mientras que el método PM3 (método paramétrico número 3) toma algunas integrales como parámetros a optimizar y utiliza funciones gaussianas como orbitales atómicos. Este método está optimizado para los átomos H, C, Si, Ge, Sn, Pb; N, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, Al, Ga, In, Tl, Be, Mg, Zn, Cd, Y Hg (Steward, 1989).⁽⁵³⁾

www.bdigital.ula.ve

4. PARTE EXPERIMENTAL

Los procedimientos de síntesis se realizaron en las instalaciones del Laboratorio de Organometálicos; el cual cuenta con la infraestructura, instrumental, equipos, reactivos y solventes adecuados para síntesis orgánica e inorgánica. La caracterización de los productos se llevó a cabo en colaboración con los siguientes laboratorios del Laboratorio de Docencia Química Orgánica de -ULA, Laboratorio de Docencia de Química Inorgánica y del Laboratorio de Análisis Instrumental.

REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS:

Se emplearon solventes y reactivos obtenidos de las siguientes casas comerciales: *Aldrich Chemical*, *JT. Baker Chemicals*, *Merck*, *Riedel de Haën*, *Strem Chemicals*; la mayoría de ellos fueron utilizados directamente o purificados de acuerdo a las técnicas descritas en la literatura⁽⁹⁾.

4.1. MÉTODOS EXPERIMENTALES DE ESTUDIO:

4.2. DETERMINACIÓN DE LOS PUNTOS DE FUSIÓN:

Los puntos de fusión del ligando y de los diferentes complejos aislados se determinaron mediante un fusiómetro FISHER-JOHNS.

4.3. MEDIDAS DE SOLUBILIDAD:

Se ensayó la solubilidad de los distintos compuestos en varios disolventes de diferente constante dieléctrica tales como: acetona, agua, diclorometano, dimetilsulfoxido, éter etílico, hexano y metanol.

4.4. MEDIDAS CONDUCTIMÉTRICAS:

Las medidas se realizaron a cabo en un equipo conductímetro de sobremesa CRISON GLP 32 (2002) del Laboratorio de Fisicoquímica de docencia de la facultad de ciencia. Las medidas fueron realizadas a 25°C, en soluciones 1×10^{-3} M en dimetilsulfóxido o metanol.

4.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA:

La espectroscopia infrarroja se llevó a cabo en un espectrofotómetro con transformada de Fourier Spectrum-RX1 PERKIN ELMER (en un intervalo de trabajo de 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} , en pastillas de KBr), del Laboratorio de Química Orgánica de Docencia-ULA.

4.6. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA (UV-VIS):

Los espectros de absorción electrónicos de los complejos han sido registrados mediante un espectrofotómetro SHIMADZU UV-mini 1240 (1.100 nm – 190 nm) del Laboratorio de Química Inorgánica de Docencia-ULA

4.7. ESPECTROMETRÍA DE MASAS:

Para la obtención de los espectros de masas de los complejos se utilizó la técnica impacto electrónico (IE, 70 eV.), empleándose un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas HP-GCMS-5988A, perteneciente al Laboratorio de Organometálicos.

www.bdigital.ula.ve

5. MÉTODOS DE SÍNTESIS DEL LIGANDO Y DE LOS COMPLEJOS:

Para la síntesis del ligando 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro(1H,3H)quinazolina carboditioato de metilo (L) siguió el procedimiento reportado por Contreras *et ál.* y se desarrolló en el Laboratorio de Organometálicos de la Universidad de Los Andes [6]:

NOTA: todas las reacciones se deben llevar a cabo en la campana extractora y en recipientes cerrados, pues los olores de los productos de reacción y las aguas madres son extremadamente desagradables. Las aguas madres, de la primera etapa de la síntesis no se deben desechar por caño; se deben almacenar en un frasco de desechos para su tratamiento posterior.

5.1. Síntesis del precursor ácido del ligando heterocíclico 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro(1H,3H)quinazolina carboditioato de metilo (L)

Se tomaron 100 mL de hidróxido de amonio al 29% y se llevaron a un beacker de 250 mL; se agregaron 25 mL (0,241 mol) de ciclohexanona y 28 mL (0,487 mol) de disulfuro de carbono. Esta mezcla se mantuvo, con agitación constante, en un baño termostatado a una temperatura de entre -5 y 0 °C por espacio de 24 hr. Pasado el tiempo de reacción se obtuvo un sólido rojizo que se recuperó filtrando por succión. El sólido se trasladó a un vaso de precipitado, se agregó agua destilada y se agitó hasta obtener una suspensión (Esta operación debe realizarse en la campana extractora pues los olores amoniacales son muy fuertes). En este momento se agregó suficiente HCl 2 M hasta obtener un pH = 4. El sólido de color amarillento fue separado filtrando por succión. Se lavó con abundante agua y se secó agregando la mínima cantidad de éter dietílico. El rendimiento práctico del ligando sin metilar es de 44 %. Punto de fusión 82 – 88 °C.

Se realizó una cromatografía de capa fina utilizando como solvente una mezcla 7:3 de tolueno/tetrahidrofurano y se encontró que el producto es una mezcla de nueve productos de los cuales el mayoritario es el precursor del ligando heterocíclico 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro(1H,3H)quinazolina carboditioato de metilo.

5.2 Reacción de metilación del precursor ácido del ligando heterocíclico 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro(1H,3H)quinazolina carboditioato de metilo (L)

Se pesaron 6,8 gr (0,019 mol) del precursor sintetizado en la etapa anterior y se traspasaron a un beacker provisto de agitación que contenía 100 mL de una solución 2 N de NaOH. Esta mezcla se dejó en agitación por espacio de 24 hr al cabo de las cuales se obtiene una suspensión color rojo-amarillento. Esta suspensión se llevó a un baño termostataado con una temperatura de entre -5 y 0 °C y se esperó hasta alcanzar el equilibrio térmico, momento en el cual se agregaron gota a gota 4,2 mL (0,044 mol) de dimetilsulfato. La mezcla se mantuvo en agitación por 3 hr. Se obtuvo un sólido marrón-amarillento que se colectó por succión. El rendimiento práctico fue 6,70 g (98,5 %). Punto de fusión 164 – 168 °C.

Se realizó una cromatografía de capa fina en tolueno y se encontró que de los nueve productos la mezcla de la primera etapa se orienta hacia la metilación del ligando más una impureza.

5.3. Purificación del ligando 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro(1H,3H)quinazolina carboditioato de metilo (L)

Se pesaron 5,6 gr (0,015 mol) del producto de metilación y se llevó a un beacker con 100 mL de metanol. El sólido en suspensión se mantuvo en agitación por espacio de 24 hr. Concluido este tiempo se colectó por succión un sólido color amarillo, que se lavó con metanol y se secó al vacío. Este producto se analizó por cromatografía de capa fina usando como solvente tolueno y tolueno/THF 8:2 encontrando solo una marca correspondiente al ligando puro. El producto se recrystalizó en dioxano. El rendimiento luego de recrystalizado fue del 20 %, el punto de fusión es 177 – 180 °C.

5.4 Síntesis y purificación de los complejos entre el ligando 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1H,3H)-quinazolina-8-carboditioato de metilo frente a los metales: Ni(II), Cu(II),Co(II) ,Cd(II) y Pd(II) vía clásica:

La síntesis de los complejos sigue el método de Nag *et ál.* [7], el cual parte de los cloruros de metal respectivos ([NiCl₂], [CoCl₂]•6H₂O, CuCl₂, [CdCl₂]•H₂O, PdCl₂. Adicionalmente, la

síntesis del complejo de cobalto (II) se realizó en atmósfera inerte de argón para evitar la reacción con el aire [30]: Se mezclaron 50 mg ($1,37 \cdot 10^{-4}$ mol) del ligando junto a la cantidad adecuada de los respectivos cloruros para tener una relación 1:1 metal-ligando. (Ver Tabla 2 y Figuras 21), el medio de reacción empleado fue metanol (10 mL) para todas las síntesis. Todas las reacciones se llevaron a cabo a calentamiento constante y bajo condiciones de reflujo durante 24 h. Los sólidos obtenidos fueron rotaevaporados para la eliminación del solvente y se lavaron con 2 porciones de 5 mL de etanol frío y nuevamente rotaevaporados para eliminar rastros de la mezcla de lavado.

Por cromatografía de capa fina en metanol y diclorometano se pudo verificar para cada una de las reacciones que teníamos un solo producto.

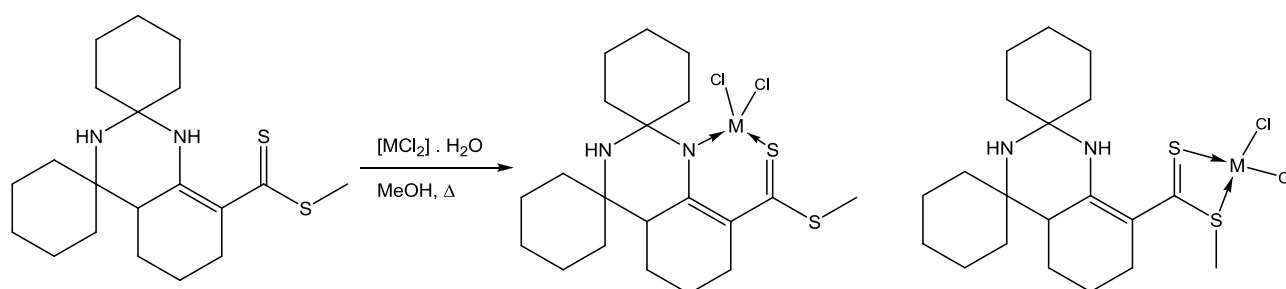


Figura 21. Reacción de síntesis de los complejos del tipo $[M(II)LCl_2]$. $M(II) = Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$, $Zn(II)$, $Fe(II)$ y $Pd(II)$.

6. CARACTERIZACIÓN.

Tabla 2. Propiedades físicas y características del ligando y los complejos metálicos sintetizados.

Producto	Color	Mol $\times 10^{-4}$	Rendimiento (%)	Punto de fusión ($^{\circ}C$)
Ligando (L)	Amarillo	1,37	98	177-180
Ni(II)L	Verde	1,37	65	148-150
Cu(II)L	Verde	1,37	60	187-189
Co(II)L	Negro	1,37	75	> 260*
Fe(II)L	Marrón	1,37	75	130-132*
Cd(II)L	Amarillo	1,37	78	119-121
Pd(II)L	Marrón	1,37	85	> 260*

(*) descompone.

6.1 MEDIDAS DE SOLUBILIDAD

Las medidas de solubilidad se llevaron a cabo tanto a temperatura ambiente (tabla 2)

Tabla 3. Solubilidades de los compuestos sintetizados.

Solvente	Ligando (L)	Ni(II)L	Cu(II)L	Co(II)L	Cd(II)L	Pd(II)L
Acetona	+/-	+	+	+/-	+	+/-
Agua	+/-	+/-	+/-	-	+/-	+/-
Diclorometano	+	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
Dimetilsulfóxido	+/-	+	+	+/-	+	+
Éter etílico	-	-	-	+/-	+/-	+/-
Hexano	+	-	-	-	-	-
Metanol	+/-	+	+	+/-	-	-

+ = soluble; - = insoluble; +/- = parcialmente soluble

6.2. ESTUDIO CONDUCTIMETRICO :

Las medidas de conductividad por lo general son realizadas en disoluciones del analito en estudio, en este experimento se realizaron las medidas en dimetilsulfóxido (DMSO) para la mayoría de los complejos, excepto para el complejo de hierro que se usó metanol como solvente.

Los datos obtenidos se comparan con lo reportado en la literatura ⁽⁵²⁾ (ver tabla 4) para los electrolitos de uno, dos y tres iones a 25°C en una concentración de 1×10^{-3} M; bajo las mismas condiciones se tomaron las medidas en intervalos de 48 horas (ver tabla 5).

Tabla 4. Conductancias molares reportadas a diferentes solventes.

Solvente	No electrolito	Electrolito 1:1	Electrolito 2:1
Dimetilsulfóxido	0 - 20	21 - 40	41-80
Metanol	0-79	80-115	160-220
Agua	0 - 117	118 - 131	235 – 273

Conductancias molares (Λ_M) reportadas en $S \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$

Tabla 5. Medidas de conductancia molar del ligando y los complejos.

Solvente	Conductancia molar (Λ_M S.cm ² .mol ⁻¹)						
	L	Ni(II)L	Cu(II)L	Co(II)L	Cd(II)L	Pd(II)L	Fe(II)L
Dimetilsulfóxido	2,85	t = inicial					
		37,1	61,9	72,7	13,26	37,5	–
		t = 48 h					
		38,1	60,1	157,2	17,4	54,2	–
		t = 72 h					
		37,1	58,3	155,3	16,6	52,3	–
Metanol	–	t = inicial					
		–	–	–	–	–	41,1
		t = 48 h					
		–	–	–	–	–	39,7
		t = 72 h					
		–	–	–	–	–	39,0

Los resultados mostrados en la **tabla 5** indican, por una parte que el ligando, tal y como se espera, tiene una conductancia molar muy baja, típica de un compuesto no-electrolito (en dimetilsulfóxido), caso similar a lo observado para el complejo de Cd(II) y a los valores obtenidos para el complejo de Fe(II) (en metanol), cuya conductancia molar se encuentra en el rango de una sustancia no-electrolítica. En el caso de los demás complejos metálicos se observan valores superiores típicos de un electrolito, específicamente, los complejos de Ni(II), Cu(II) y Pd(II), presentan valores típicos de un electrolito 1:1 que aumentan con el tiempo. Este comportamiento es típico de un complejo lábil, que experimenta un cambio por efecto de la sustitución de uno de sus ligandos de la esfera de coordinación. Es necesario recalcar que en caso, el solvente utilizado es dimetilsulfóxido un solvente ambidentado con una importante capacidad coordinante. En la figura 22 mostramos la posible reacción de sustitución o intercambio que se puede llevar en solución, donde el DMSO se está intercambiando con el ion cloruro.

Un aspecto que nos permite justificar la reacción de intercambio del ión cloruro por el DMSO es la denominada “influencia o efecto **trans**”, que contabiliza la capacidad de provocar la salida del ligando situando en posición **trans** (efecto cinético), en sistema complejos planocuadrados. Este resultado lo podemos apreciar en la síntesis selectiva del *cis*-platino, en donde se aprecia que los grupos aminos sustituyen a los iones cloruros de la esfera de coordinación en posición mutuamente *trans*. (ver Fig 23).⁽⁵⁴⁾

Por otro lado, el DMSO es un solvente aprótico y polar que puede formar complejos con sistemas biológicos, este a su vez tiene dos átomos donadores de electrones por el cual puede formar el enlace como lo es el átomo de azufre y oxígeno.

Adicionalmente, los resultados de la conductividad indican que especialmente el complejo de cobalto puede seguir labilizando su esfera de coordinación con el tiempo (48 h y 72 h.) y sustituir los dos cloruros por DMSO, lo cual justifica el inusitado aumento de la conductividad observado para $t = 72$ h.

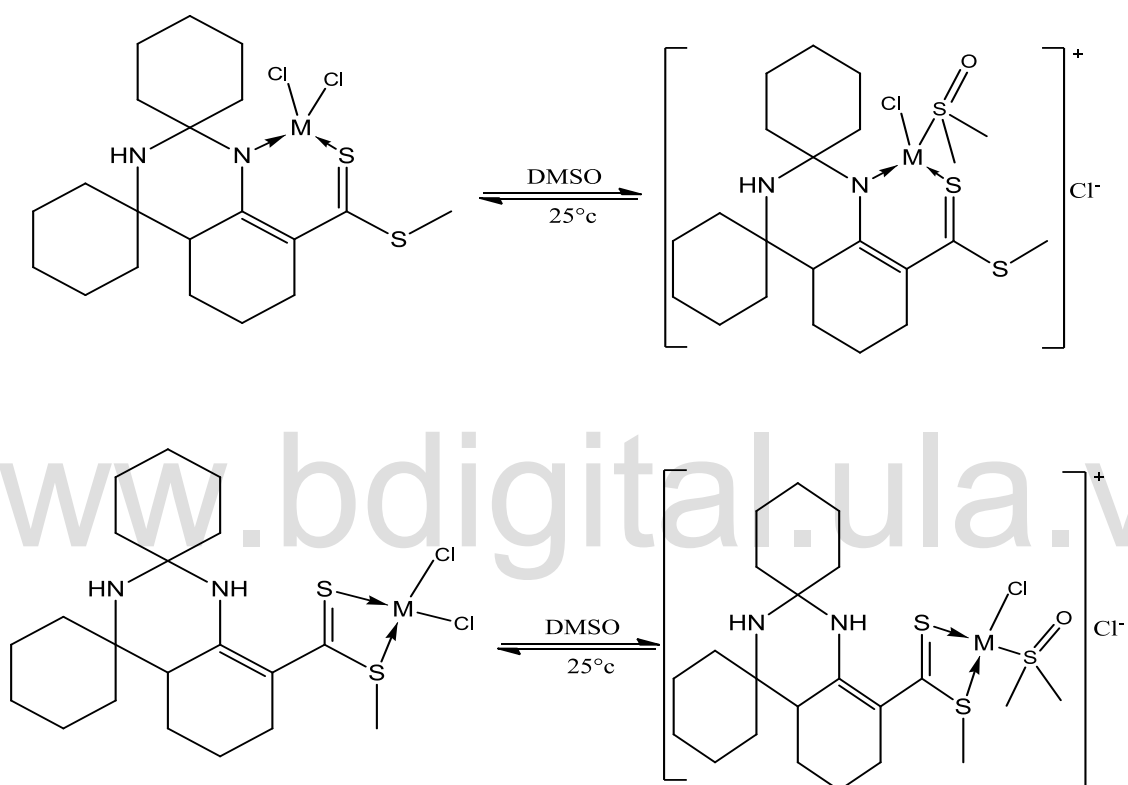


Figura 22. Reacciones de intercambio de los complejos en solución disueltos en dimetilsulfóxido.

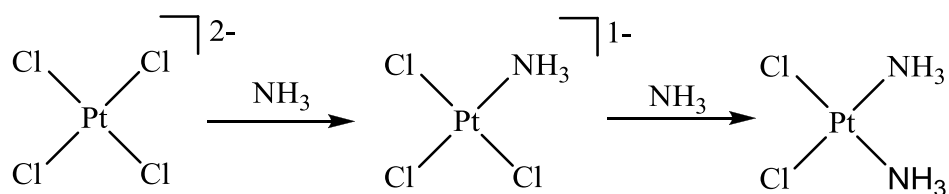


Figura. 23. Síntesis selectiva del *cis*-platino, una reacción típica del “efecto *trans*”.

6.3. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DEL LIGANDO 2,4-BIS(CICLOHEXANO)DIESPIRO-1,2,3,4,4a,5,6,7-OCTAHIDRO-(1H,3H)-QUINAZOLINA-8-CARBODITIOATO DE METILO

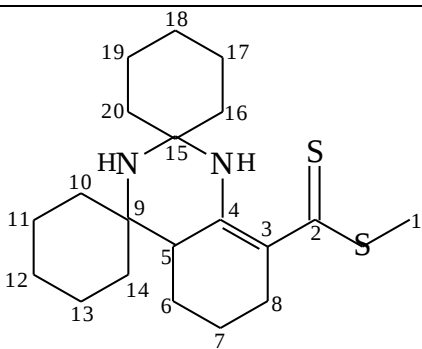
En el espectro de RMN¹H del ligando (Fig.24) resaltan cinco señales fundamentales ubicadas en 14,87 ppm; 2,92 ppm; 2,54 ppm; 2,47 ppm y 2,16 ppm. En primer lugar se asignó al singlete en 2,54 ppm como la señal del metilo sobre el grupo carboditioato (S-CH₃). Esta primera observación permitió establecer el patrón de integración para determinar el número de protones presentes en la molécula, contabilizando 32 protones. El patrón de integración también permitió definir que las restantes tres señales de interés correspondían cada una a un protón. Las señales en 2,92 ppm y 2,47 ppm se observan respectivamente como un doblete de dobletes y un triplete de dobletes, con una constante de acoplamiento geminal de 16,63 Hz y vecinal de 4,15 Hz. Se observó a través de los experimentos, COSY (Correlation Spectroscopy) (Fig.25.b) y HMQC (Fig. 25.a), que ambos protones acoplaban entre sí y se encontraban enlazados a un mismo carbono en la región de 28 ppm. Esta información y el desplazamiento químico de estos protones llevaron a concluir que se trataba de protones alílicos vecinales al grupo ditiocarboxilato. La señal en 2,92 ppm, un doblete de dobletes, nos indicó que se trataba de un protón que acopla con dos protones vecinales estereoquímicamente distintos. La señal en 14,87 ppm, un singlete, es típica de un protón de amina que se encuentra enlazado puente de hidrógeno a un grupo carboxiditio. En la región comprendida entre los 2,0 ppm y 1,0 ppm observamos un conjunto de señales solapadas cuya integral indica veinticinco (25) protones. El espectro de RNM¹³C-BB (*Broad Band*) mostró la presencia de veinte tipos carbonos y el espectro RNM¹³C-Dept-135 (*distorsionless enhanced polarization transfer*) (Fig 24.a) señaló que de este total, cinco carbonos son cuaternarios (196,58 ppm; 160,33 ppm; 114,31 ppm; 68,45 ppm y 53,69 ppm), dos son terciarios (48,55 ppm y 17,57 ppm) y trece son metilenos. Sobre la base de veinte carbonos, treinta y dos protones, dos nitrógenos y dos azufres se determinó el número de insaturaciones según la fórmula arrojando como resultado un grado de insaturación igual a seis.

En 196,58 ppm destacó un carbono cuaternario típico del grupo C=S. En 160,33 ppm observamos un carbono cuaternario típico de un carbono doble enlace vecinal a un grupo atractor como el ditiocarboxilato y en 114,31 ppm una señal típica de un carbono doble enlace enlazado a nitrógeno. Los carbonos de 53,7 ppm y 68,4 ppm, se observan en una

región típica de carbonos cuaternarios equivalentes a cetales nitrogenados. El desplazamiento químico nos indica que el carbono de 68,4 ppm está unido a dos nitrógenos y el carbono en 53,7 unido a un solo nitrógeno.

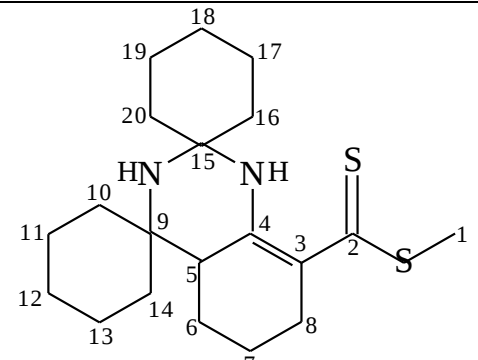
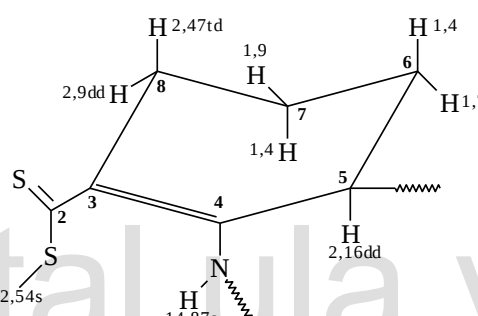
La señal en 48,55 ppm es típica de un carbono terciario puente que enlaza a dos anillos alicíclicos y la señal en 17, 57 ppm es común para metilos del tipo S-CH₃. Juntando la información obtenida de los cinco carbonos cuaternarios con el grado de insaturación calculado se determinó que la estructura posee dos dobles enlaces, C=C y C=S y cuatro anillos alifáticos de seis miembros (el producto de partida es ciclohexanona) y dos espiros. Los experimentos HMQC (*Heteronuclear Multiple Quantum Coherence*) y el HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*) (Figura 26. a y 25.b) contribuyeron a correlacionar los protones previamente identificados con los carbonos vecinales a dos, tres y hasta cuatro enlaces de distancia, de los centros cuaternarios y los dobles enlaces, esto permitió realizar la asignación de los carbonos que se muestra en la Tabla 6 y completar la información para hacer la asignación de protones que se muestra en la Tabla 7.

Tabla 6. Desplazamiento químico de los carbonos asignados al ligando 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1*H*,3*H*)-quinazolina-8-carboditioato de metilo.

C	δ, ppm	C	δ, ppm	C	δ, ppm	Asignación
1	17,57†	8	28,61	15	68,45*	
2	196,58*	9	53,69*	16	21,15	
3	114,31*	10	38,17	17	20,99	
4	160,33*	11	22,92	18	22,05	
5	48,55†	12	26,23	19	21,95	
6	22,29	13	22,40	20	40,66	
7	25,00	14	29,20			

(†)carbono terciario; (*)carbono cuaternario

Tabla 7. Desplazamiento químico de los carbonos asignados al ligando 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1H,3H)-quinazolina-8-carboditioato de metilo.

Carbono	Protones (δ , ppm)		Asignación
	ecuatorial	Axial	
1		2,54s	
5		2,16dd	
6, 11-12	1,7	1,4	
7	1,9	1,4	
8	2,9dd	2,47td	
10	1,7	1,1	
13	1,6	1,5	
14	1,5	1,3	
15-19	1,7	1,4	
20	1,8	1,4	

Multiplicidad: s= singulete; dd=doblete de dobletes; td= triplete de dobletes

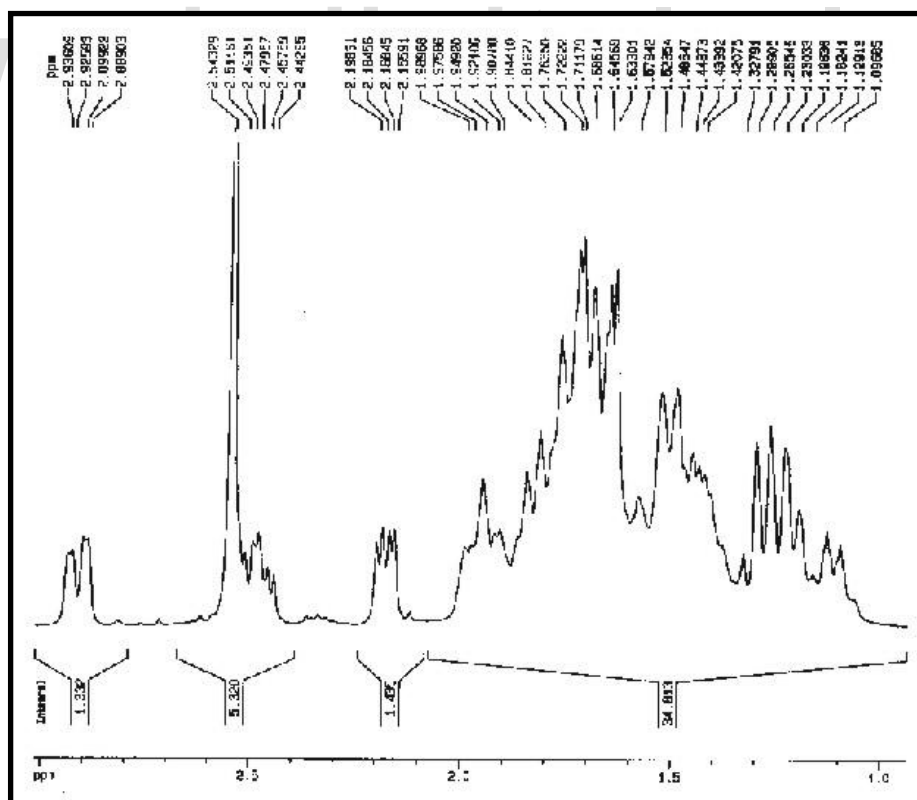
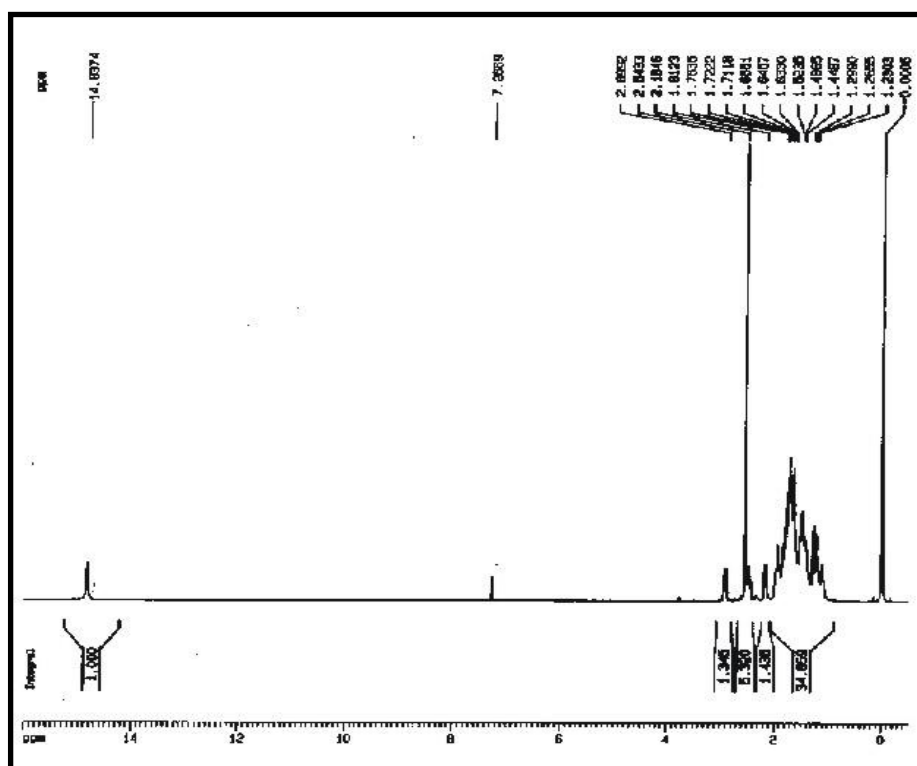


Figura 24. Espectro de RMN¹H (ampliación) del ligando 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1H,3H)-quinazolina-8-carbodithioato de metilo.

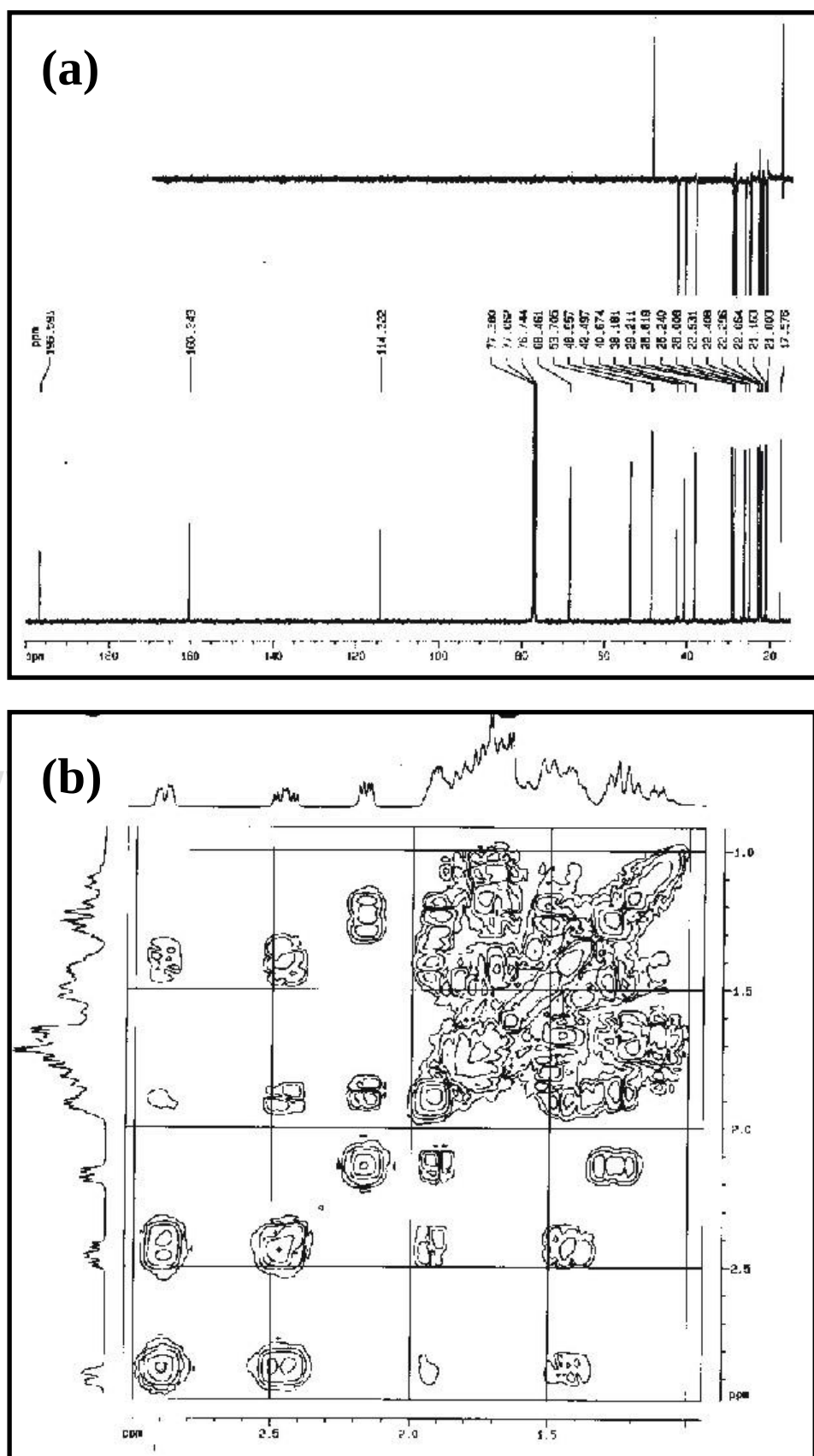


Figura 25. (a) Espectro de RMN^{13}C -Dept-135 y (b) experimento COSY del ligando 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1H,3H)-quinazolina-8-carboditioato de metilo

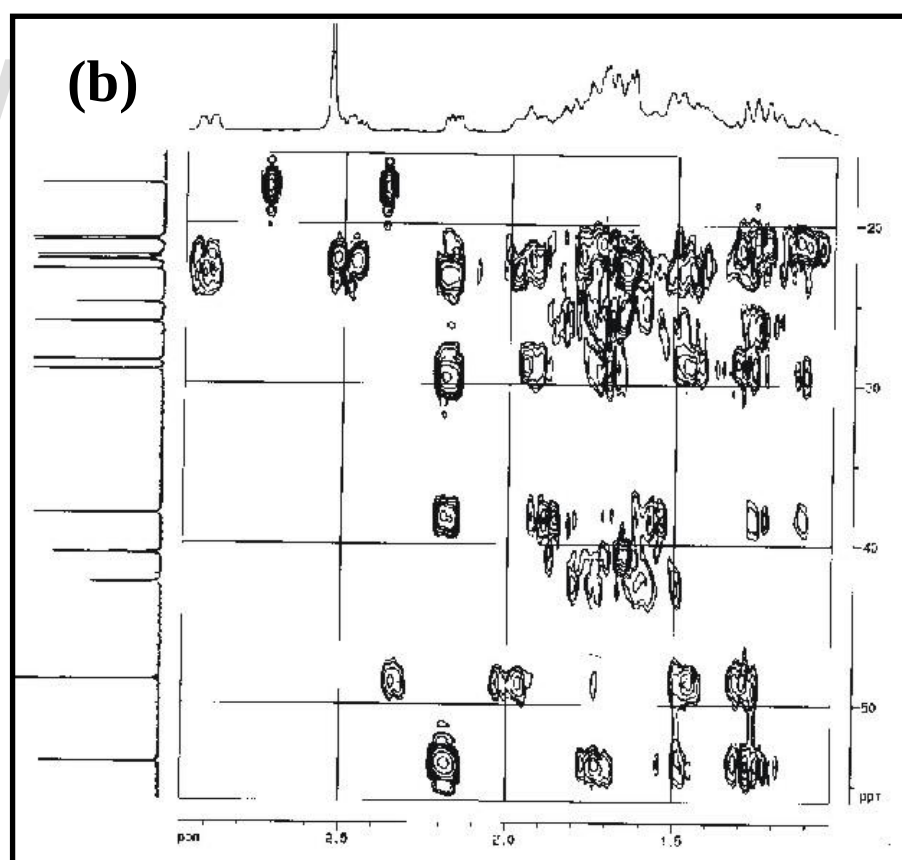
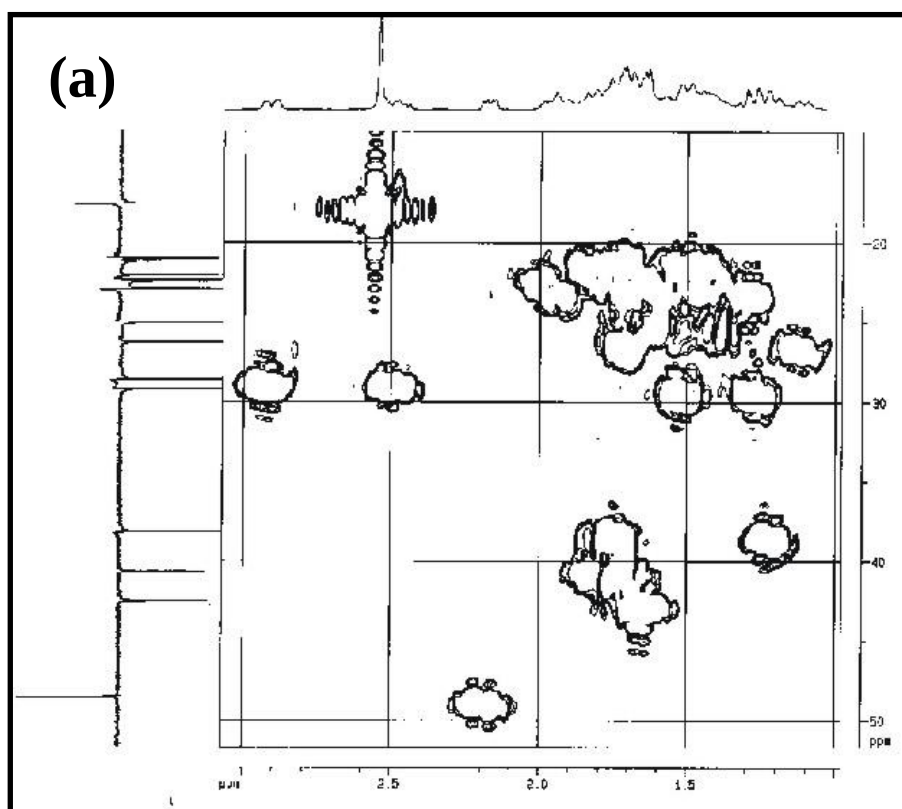


Figura 26. Experimentos (a) HMQC y (b) HMBC del ligando 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1H,3H)-quinazolina-8-carboditioato de metilo.

6.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL INFRARROJA (IR-TF).

Por medio de la espectroscopia vibracional infrarroja se determinó la presencia de los grupos funcionales presentes en el esqueleto molecular de cada uno de los compuestos sintetizados. Las bandas del espectro vibracional del ligando se asignaron de acuerdo a la bibliografía consultada [10, 11, 12]. Como bandas características generales en los espectros de infrarrojo tanto para el ligando como los respectivos complejos de los iones metálicos en estudios se observaron las que se nombran a continuación:

El espectro vibracional del **ligando libre** 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro(1H,3H)quinazolina carboditioato de metilo (Fig. 27) muestra dos tipos de estiramiento $\nu(\text{N-H})$; una banda ancha y débil en 3208 cm^{-1} asignada al estiramiento de la amina secundaria que participa en el sitio de quelación, donde hay una importante deslocalización de carga y una banda fina y de intensidad media en 3276 cm^{-1} asignada a la amina secundaria opuesta al sitio de bidentado [NS], que no participa en la quelación, está libre y no forma puente de hidrógeno. Adicionalmente se observan:

- a) Una banda típica medianamente fuerte ubicada en los 2932 cm^{-1} correspondiente a $\nu_a(\text{CH}_2)$ de los anillos.
- b) En 1588 cm^{-1} tenemos una mezcla de bandas medianamente fuerte correspondiente a $\nu_a(\text{C}=\text{C}) + \nu_a(\text{C}=\text{N})$ que se produce como consecuencia de la deslocalización de carga que existe entre el doble enlace del anillo y el enlace C-N.
- c) En 1478 cm^{-1} se observó una banda fuerte característica del enlace C=C asignada al doble enlace dentro de uno de los anillos.
- d) El estiramiento del grupo C=S aparece junto con el modo vibracional del grupo C=N en 1350 cm^{-1} : es decir $\nu_s(\text{C}=\text{N}) + \nu_a(\text{C}=\text{S})$, y se puede observar como una banda fuerte.
- e) En 1248 cm^{-1} encontramos una banda medianamente fuerte correspondiente a $\nu_a(\text{S-CH}_3)$.
- f) En 940 cm^{-1} se encontró una banda débil correspondiente a $\rho\text{-CH}_2$.
- g) En 910 cm^{-1} y 684 cm^{-1} encontramos los desdoblamiento asimétricos y simétricos (mediana y débil) respectivamente correspondiente a $\nu_a(\text{CSSCH}_3)$ y $\nu_s(\text{CSSCH}_3)$.

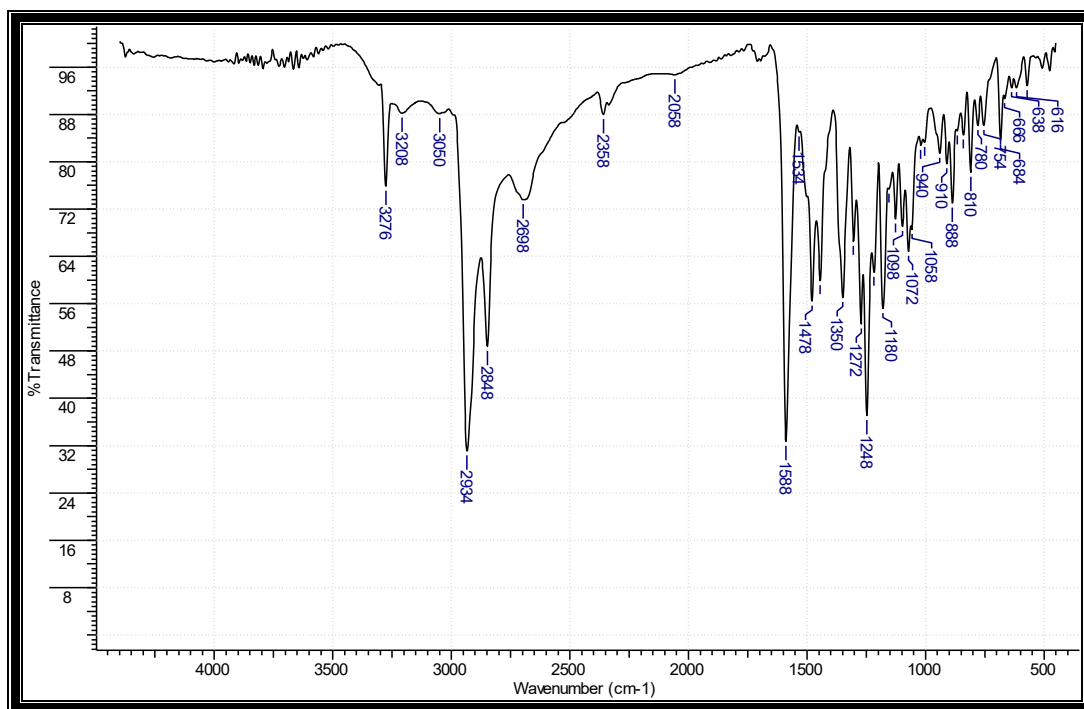


Figura 27. Espectro Infrarrojo del ligando 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro(1H,3H)quinazolina carboditioato de metilo.

La asignación de la bandas observadas en los espectros vibracionales de los complejos se llevó a cabo por medio de un análisis comparativo del ligando libre frente a las bandas encontradas en los espectros de los correspondiente compuestos complejos.

En el espectro del **complejo de cobre (II)** (Fig. 28) se observó que efectivamente se produjo la quelación, ya que se puede apreciar un desplazamiento de bandas como describiremos a continuación:

- a) El estiramiento de la amina secundaria $\nu(\text{N-H})$ que se encontraba ubicada en los 3278 cm^{-1} , por efecto de la quelación se desplazó a 3246 cm^{-1} , es decir 32 cm^{-1} a número de ondas menores.
- b) La banda correspondiente a $\nu_a(\text{CH}_2)$ de los anillos y la banda $\nu_s(\text{CH}_2)$ que corresponde a la cadena carbonada no se ve afectada por la quelación.
- c) La mezcla de bandas ubicada en 1588 cm^{-1} y correspondientes a $\nu_a(\text{C}=\text{C}) + \nu_a(\text{C}=\text{N})$ se desplazó a 1618 cm^{-1} , un desplazamiento de 30 cm^{-1} a número de ondas mayores y de intensidad mediana.
- d) En 1446 cm^{-1} se observó la banda del enlace $-\text{C}=\text{C}-$ que se desplazó 32 cm^{-1} hacia menor número de onda con respecto al ligando libre.

- e) La banda asignadas a las vibraciones $\nu_s(\text{C}=\text{N})+\nu_a(\text{C}=\text{S})$, se observó en 1368 cm^{-1} , un desplazamiento de 18 cm^{-1} a mayor número de onda.
- f) En 1252 cm^{-1} encontramos la banda correspondiente a $\nu_a(\text{S}-\text{CH}_3)$ con un desplazamiento de 4 cm^{-1} .
- g) En 958 cm^{-1} aparece la banda correspondiente a $\rho-\text{CH}_2$ un desplazamiento de 18 cm^{-1} .
- h) En 914 cm^{-1} y 684 cm^{-1} encontramos los desdoblamiento asimétricos y simétricos respectivamente correspondiente a $\nu_a(\text{CSSCH}_3)$ y $\nu_s(\text{CSSCH}_3)$.

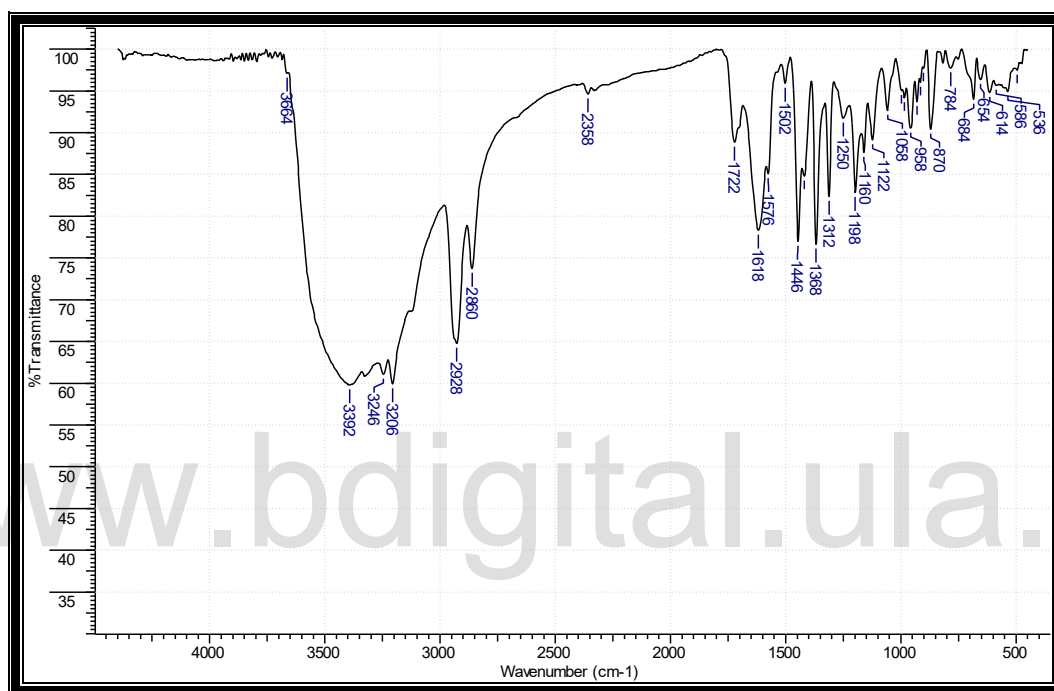


Figura 28. Espectro Infrarrojo del complejo de cobre(II).

El espectro del **complejo de cobalto(II)** (ver figura 29) presentó los siguientes desplazamientos con respecto al ligando:

- a) El estiramiento de la amina secundaria $\nu(\text{N}-\text{H})$ que se encontraba ubicada en los 3278 cm^{-1} con la quelación se desplazó a 3196 cm^{-1} , es decir 82 cm^{-1} a menor número de onda.
- b) La banda correspondiente a $\nu_a(\text{CH}_2)$ de los anillos y la banda $\nu_s(\text{CH}_2)$ que son de la cadena carbonada no se ve afectada por la quelación.
- c) La mezcla de bandas que se encontraba a 1588 cm^{-1} correspondientes a $\nu_a(\text{C}=\text{C})+\nu_a(\text{C}=\text{N})$ se desplazó hasta 1702 cm^{-1} , 30 cm^{-1} de desplazamiento a mayor número de onda y aparece como una señal de intensidad mediana.

- d) En 1446 cm^{-1} se observó la banda del enlace -C=C- que se desplazó a 2 cm^{-1} hacia menor número de onda con respecto al ligando libre.
- e) La banda asignada a las vibraciones $\nu_s(\text{C=N}) + \nu_a(\text{C=S})$, apareció en 1346 cm^{-1} , con un desplazamiento de 4 cm^{-1} a mayor número de onda.
- f) En 1252 cm^{-1} encontramos la banda correspondiente a $\nu_a(\text{S-CH}_3)$ con un desplazamiento de 4 cm^{-1} .
- g) En 1010 cm^{-1} aparece la banda correspondiente a $\rho\text{-CH}_2$ con un desplazamiento de 70 cm^{-1} .
- h) En 908 cm^{-1} y 686 cm^{-1} encontramos los desdoblamientos asimétricos y simétricos respectivamente correspondiente al modo vibracional $\nu_a(\text{CSSCH}_3)$ y $\nu_s(\text{CSSCH}_3)$.
- i) Adicional encontramos una de vibración de estiramiento O-H proveniente probablemente de agua de hidratación de la sal metálica que puede estar en la esfera de coordinación del compuesto complejo formado.

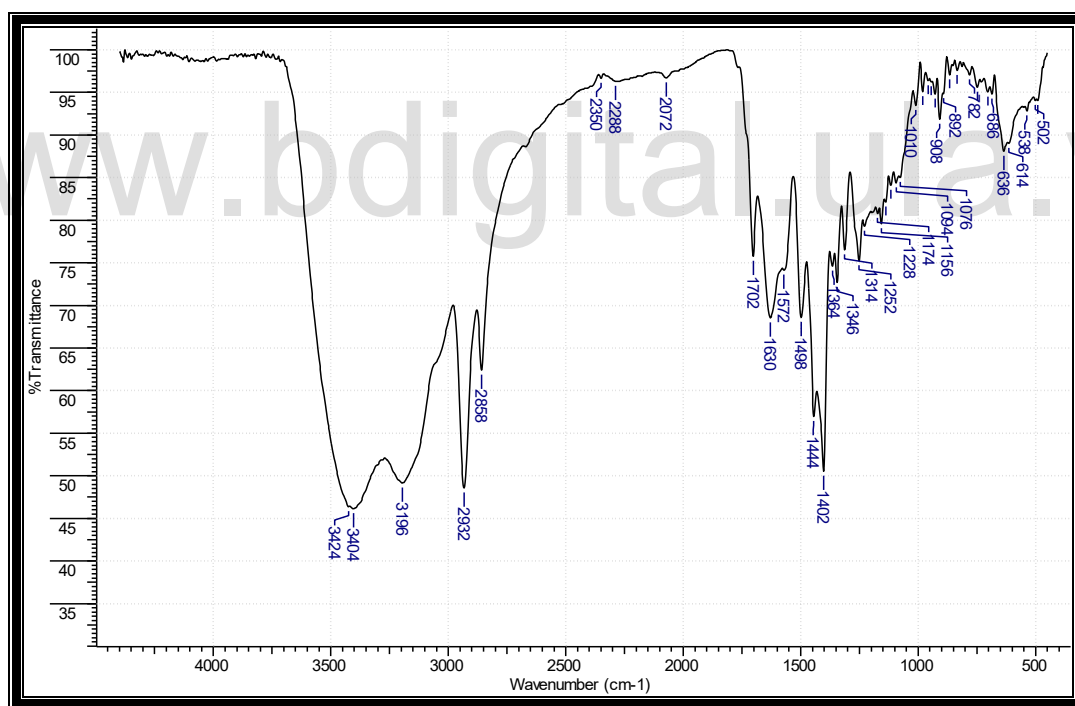


Figura 29. Espectro Infrarrojo del complejo de cobalto(II).

El espectro del **complejo de níquel(II)** (Fig. 30) presentó los siguientes desplazamientos con respecto al ligando:

- a) El estiramiento de la amina secundaria $\nu(\text{N-H})$ ubicado en los 3278 cm^{-1} se desplazó por efecto de la quelación hasta los 3344 cm^{-1} , es decir 66 cm^{-1} a menor número de onda.

- b) La banda correspondiente a $\nu_a(\text{CH}_2)$ de los anillos y la banda $\nu_s(\text{CH}_2)$ que corresponde a la cadena carbonada no se ve afectada por la quelación.
- c) La banda que se encontraba a 1588 cm^{-1} correspondientes a modo vibracional $\nu_a(\text{C}=\text{C})+\nu_a(\text{C}=\text{N})$, se desplazó hasta 1606 cm^{-1} , 18 cm^{-1} a mayor número de onda.
- d) En 1444 cm^{-1} se observó la banda del enlace $-\text{C}=\text{C}-$ que se desplazó a 4 cm^{-1} hacia menor número de onda con respecto el ligando libre.
- e) La banda asignada a la vibración $\nu_s(\text{C}=\text{N})+\nu_a(\text{C}=\text{S})$, se observó en 1366 cm^{-1} , con un desplazamiento de 16 cm^{-1} a mayor número de onda.
- f) En 1160 cm^{-1} encontramos la banda correspondiente a $\nu_a(\text{S}-\text{CH}_3)$ con un desplazamiento de 88 cm^{-1} .
- g) En 986 cm^{-1} aparece la banda correspondiente a $\rho-\text{CH}_2$ con un desplazamiento 46 cm^{-1} .
- h) En 918 cm^{-1} y 684 cm^{-1} encontramos los desdoblamiento asimétricos y simétricos respectivamente correspondiente a $\nu_a(\text{CSSCH}_3)$ y $\nu_s(\text{CSSCH}_3)$.
- i) Adicional encontramos una de vibración de estiramiento O-H ubicada en 3348 cm^{-1} , proveniente probablemente de agua de hidratación de la sal metálica que puede estar encuentre en la esfera de coordinación del compuesto complejo formado.

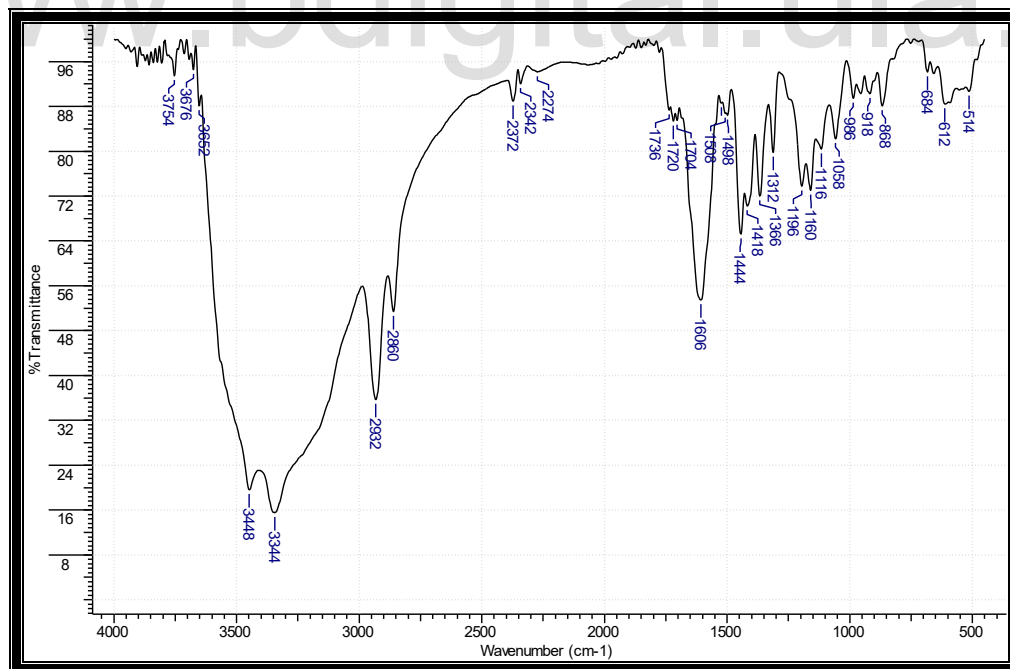


Figura 30. Espectro infrarrojo del complejo de níquel(II).

El espectro del **complejo de hierro(II)** (Fig. 31) presentó los siguientes desplazamientos con respecto al ligando:

- a) El estiramiento de la amina secundaria $\nu(\text{N-H})$ para este complejo lo observamos en 3378 cm^{-1} .
- b) La aparición de una banda media a los 3136 cm^{-1} correspondiente al N-H libre que se encuentra en la estructura cercana al doble enlace olefínico, nos indica que la quelación no está ocurriendo por los nitrógenos de la molécula.
- c) La banda correspondiente al estiramiento $\nu_a(\text{CH}_2)$ de los anillos y la banda $\nu_s(\text{CH}_2)$ correspondiente a la cadena carbonada no se ve afectada por la quelación.
- d) La banda $\nu_a(\text{C}=\text{C})+\nu_a(\text{C}=\text{N})$ que se encontraba a 1588 cm^{-1} se desplazó hasta 1602 cm^{-1} .
- e) En 1440 cm^{-1} se observó la banda del enlace $-\text{C}=\text{C}-$ que se desplazó 38 cm^{-1} hacia menor número de onda con respecto al ligando libre.
- f) La banda asignada a la vibración $\nu_s(\text{C}=\text{N})+\nu_a(\text{C}=\text{S})$, se observó en 1366 cm^{-1} , con un desplazamiento de 16 cm^{-1} a mayor número de onda.
- g) En 1252 cm^{-1} encontramos la banda correspondiente a $\nu_a(\text{S-CH}_3)$.
- h) En 1026 cm^{-1} aparece la banda correspondiente a $\rho\text{-CH}_2$ de intensidad fuerte un desplazamiento de 86 cm^{-1} .
- i) En 942 y 656 cm^{-1} encontramos el desdoblamiento asimétricos y simétricos correspondiente a $\nu_a(\text{CSSCH}_3)$.
- j) Una banda nueva y de intensidad mediana que no aparece en el resto de los complejos en los 480 cm^{-1} correspondiente al enlace M-N.

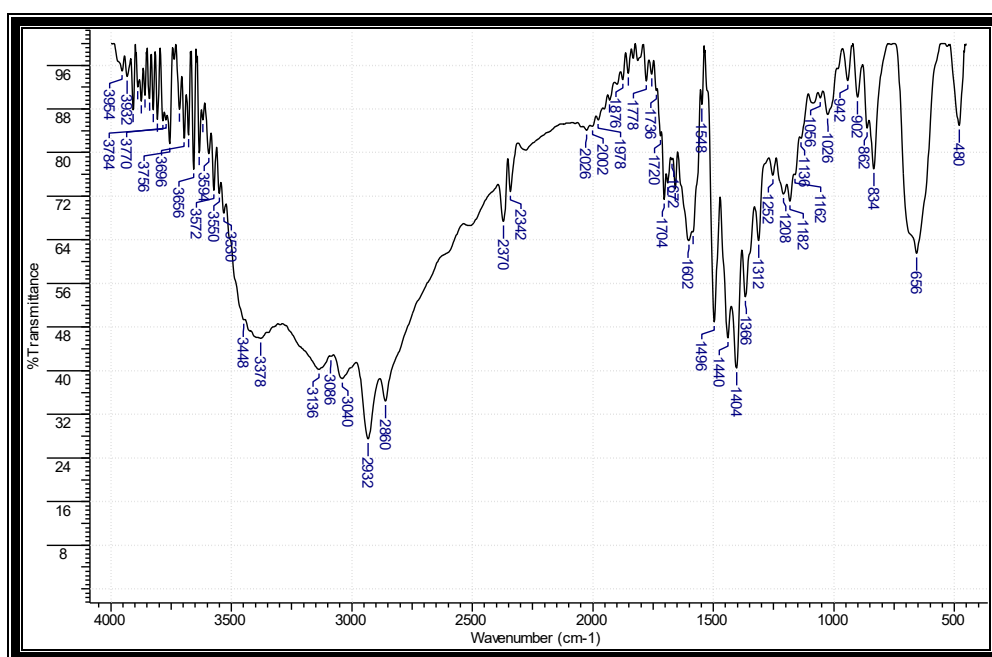


Figura 31. Espectro Infrarrojo del complejo de hierro(II).

El espectro del **complejo de cadmio(II)** (Fig. 32) presentó los siguientes desplazamientos con respecto al ligando:

- El estiramiento de la amina secundaria $\nu(\text{N-H})$ para este complejo lo observamos en 3520 cm^{-1} .
- La aparición de una banda media a los 3346 cm^{-1} correspondiente al N-H libre que se encuentra en la estructura cercana al doble enlace olefínico, nos indica que la quelación no está ocurriendo por los nitrógenos de la molécula.
- La banda correspondiente a $\nu_a(\text{CH}_2)$ de los anillos y la banda $\nu_s(\text{CH}_2)$ correspondiente a la cadena carbonada no se ve afectada por la quelación.
- La banda $\nu_a(\text{C=C})+\nu_a(\text{C=N})$ que se encontraba a 1588 cm^{-1} se desplazó hasta 1586 cm^{-1} .
- En 1440 cm^{-1} se observó la banda del enlace -C=C- que se desplazó 38 cm^{-1} hacia menor número de onda con respecto al ligando libre.
- La banda asignada a la vibración $\nu_s(\text{C=N})+\nu_a(\text{C=S})$, se observó en 1388 cm^{-1} , con un desplazamiento de 38 cm^{-1} a mayor número de onda.
- En 1248 cm^{-1} encontramos la banda correspondiente a $\nu_a(\text{S-CH}_3)$.
- En 1010 cm^{-1} aparece la banda correspondiente a $\rho\text{-CH}_2$ de intensidad fuerte un desplazamiento de 70 cm^{-1} .
- En 938 y 682 cm^{-1} encontramos el desdoblamiento asimétricos y simétricos correspondiente a $\nu_a(\text{CSSCH}_3)$.

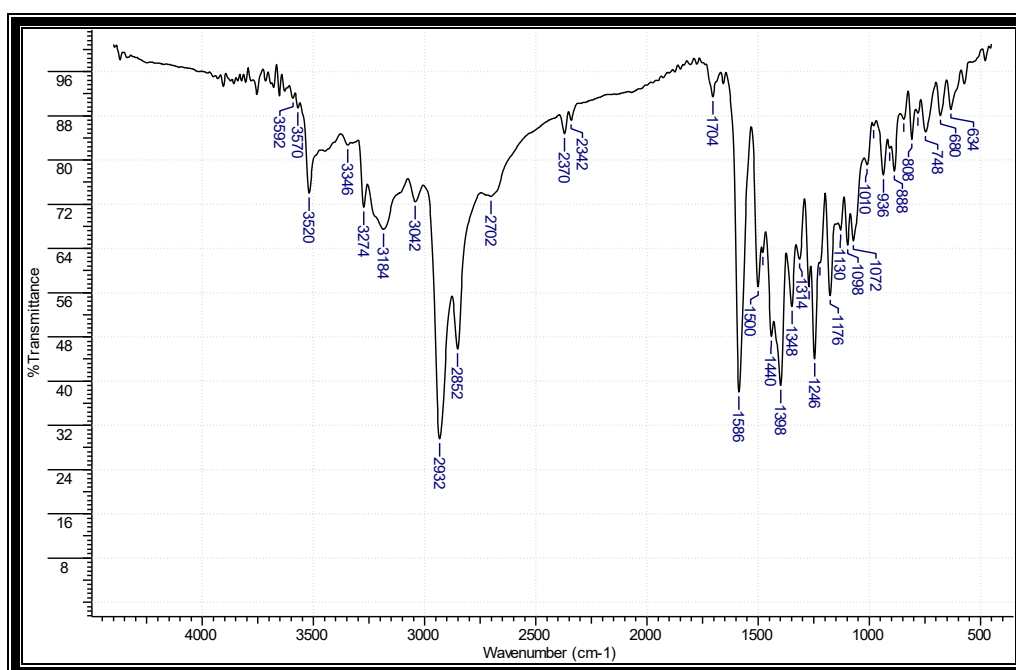


Figura 32. Espectro Infrarrojo del complejo de cadmio(II).

El espectro del **complejo de paladio(II)** (ver figura 33) presentó los siguientes desplazamientos con respecto al ligando:

- El estiramiento de la amina secundaria $\nu(\text{N-H})$ que se encontraba ubicada en 3278 cm^{-1} se desplazó a 3416 cm^{-1} , es decir 138 cm^{-1} a menor número de onda, y se observó como una señal de intensidad media.
- La aparición de una banda media a los 3296 cm^{-1} de NH libre que se encuentra en la estructura cercana al doble enlace olefínico, nos indica que la quelación no está ocurriendo por los nitrógenos de la molécula.
- La banda correspondiente al modo $\nu_a(\text{C}=\text{C})+\nu_a(\text{C}=\text{N})$ que se encontraba a 1588 cm^{-1} se desplazó hasta los 1582 cm^{-1} , 6 cm^{-1} a menor número de onda.
- En 1440 cm^{-1} se observó la banda del enlace $-\text{C}=\text{C}-$ que se desplazó a 38 cm^{-1} hacia menor número de onda con respecto al ligando libre.
- La banda asignada a las vibración $\nu_s(\text{C}=\text{N})+\nu_a(\text{C}=\text{S})$, se observó en 1402 cm^{-1} , con un desplazamiento de 154 cm^{-1} a longitudes de ondas mayores.
- En 1252 cm^{-1} encontramos la banda correspondiente a $\nu_a(\text{S}-\text{CH}_3)$.
- En 980 cm^{-1} aparece la banda correspondiente a $p\text{-CH}_2$ de intensidad fuerte con un desplazamiento de 3 cm^{-1} .
- En 808 cm^{-1} encontramos el desdoblamiento asimétricos correspondiente a $\nu_a(\text{CSSCH}_3)$.

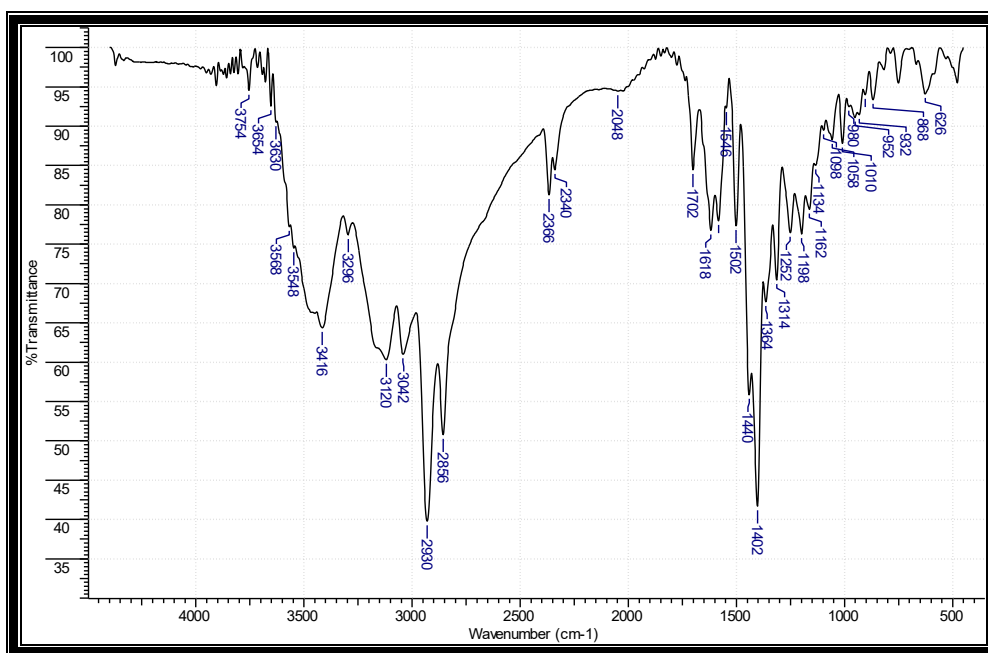


Figura 33. Espectro Infrarrojo del complejo de paladio(II).

En resumen podemos decir que los complejos metálicos de Cu(II), Co(II) y Ni(II) presentan espectros semejantes pero con desplazamientos de las bandas características del ligando libre; adicionalmente podemos presumir que el modo de quelación para estos metales es por el grupo de la amina secundaria (N-H)_{puente} que se encuentra cercano al doble enlace presente (HN-C=C-C=S), ya que esta banda no aparece en ninguno de los espectros al momento de comparar con el ligando libre. En los espectros de los complejos de Pd(II) y Cd(II) en donde aparecen claramente las dos bandas de los grupos (N-H)_{libre} y de la amina secundaria (N-H)_{puente} mencionada, por lo que suponemos que el modo de coordinación para estos dos últimos es anisodentado, es decir, por los dos átomos de azufre presentes en el ligando, tal y como así ha sido reportado en trabajos de compuestos análogos de Choi y Wasson, Cappa de Oliveira et ál. y por Contreras et ál [13,14,15]. Esto último ha sido justificado sobre la base de las reglas de ácidos duros y blandos de Pearson que indica que los metales (ácidos de Lewis) blandos como el paladio(II) y el cadmio(II) prefieren formar un enlace covalente coordinado con el azufre debido a que éste es una base blanda, esto por encima del nitrógeno que es una base intermedia, por lo tanto prefiere el sitio de quelación (CSS¹⁻) y no el sitio (NS¹⁻). Por otro lado, el estudio de las bandas ubicadas entre 650 y 1000 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo ditiocarboxilato (CSS¹⁻) nos da evidencia de este modo de coordinación. En el caso del complejo de cadmio(II) no observamos la aparición de la banda asimétrica del grupo ditiocarboxilato por lo que nos arroja un indicio más de que la quelación para este ha sido del tipo (CSS¹⁻). En conclusión, podemos decir que los desplazamientos de las bandas de absorción en el infrarrojo de los grupos funcionales observado en los espectros de infrarrojo de los compuestos complejos frente al ligando libre es causada por la formación del enlace covalente coordinado entre el ligando y los respectivos metales de transición.

Tabla 8. Resumen de absorciones en el infrarrojo medio del ligando y sus respectivos complejos.

Asignación	L	Cu(II)L	Co(II)L	Ni(II)L	Fe(II)L	Pd(II)L	Cd(II)L
$\nu_{\text{N-H}}(\text{libre})$	3276	3292	3404	3348	3136	3296	3346
$\nu(\text{N-H})$	3208	3246	3278	3278	3378	3416	3520
$\nu_{\text{a}}(\text{CH}_2)$	2932	2926	2932	2932	2932	2930	2932
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2848	2860	2860	2860	2860	2856	2852
$\nu_{\text{a}}(\text{C}=\text{C})+\nu_{\text{a}}(\text{C}=\text{N})$	1588	1618	1702	1606	1602	1582	1586
$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})$	1478	1446	1446	1444	1440	1440	1440
$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{N})+\nu_{\text{a}}(\text{C}=\text{S})$	1350	1368	1346	1366	1366	1402	1388
$\nu_{\text{a}}(\text{S}-\text{CH}_3)$	1248	1250	1252	1160	1252	1252	1248
$\rho\text{-CH}_2$	940	958	1010	986	1026	980	1010
$\nu_{\text{a}}(\text{CSSCH}_3)$	910	914	908	918	942	808	938
$\nu_{\text{s}}(\text{CSSCH}_3)$	684	684	686	684	656	—	682
V(O-H)/H ₂ O hidratación	—	3392	3424	3348	—	—	—
M-N	—	—	—	—	480	—	—

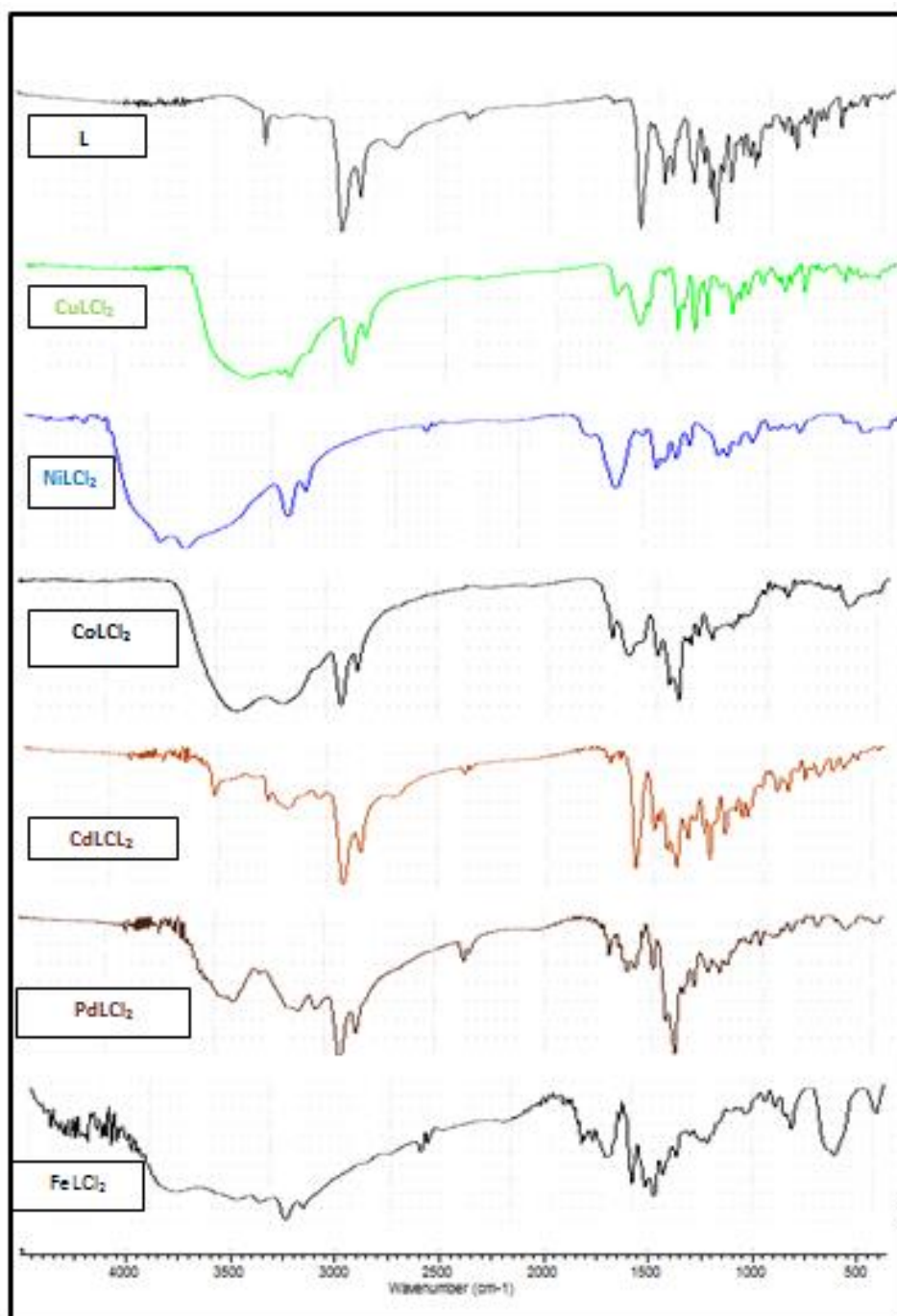


Figura 34. Superposición de los espectros Infrarrojos del ligando y los complejos.

6.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA (UV-VIS):

A través de la espectroscopia de absorción electrónica (conocida como Uv/Vis) se estudian las distintas transiciones que pueden experimentar los electrones entre orbitales moleculares. Las transiciones posibles en un compuesto de mayor a menor energía son: $\sigma \rightarrow \sigma^* > \sigma \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^* > \text{LMTC}, \text{MLTC} \text{ y } d \rightarrow d$. Las cinco primeras transiciones las experimentan compuestos orgánicos, mientras que los compuestos de coordinación de metales de transición, pueden presentar todas las transiciones.

Mediante esta técnica se determinó que el ligando posee tres bandas intensas ubicadas en 228 nm, 315 nm y 399 nm, que se corresponden con los grupos funcionales que actúan como cromóforos: C=N, C=C, C=S y C-S (Fig. 35). Estas bandas se asignaron de la siguiente manera: (a) en 228 nm la transición $n \rightarrow \sigma^*$ correspondiente al grupo C-S-C, (b) en 315 nm la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del sistema- π conjugado $-\text{NH}-\text{C}=\text{C}-\text{C}(=\text{S})-$ y (c) en 399 nm la transición $n \rightarrow \pi^*$ del grupo C=S respectivamente. Cabe destacar que estas bandas presentan un desplazamiento batocrómico con respecto a las reportadas para estos grupos, que se atribuye a la deslocalización electrónica del sistema- π conjugado entre el grupo amino, el doble enlace carbono-carbono y el tiocarbonilo ($-\text{NH}-\text{C}=\text{C}-\text{C}(=\text{S})-$) presentes en la molécula. Esto último significa que la diferencia de energía entre los orbitales ocupados: HOMO, HOMO-1, HOMO-2, ... HOMO- n y los desocupados: LUMO, LUMO+1, LUMO+2, ... LUMO+ n , calculados y visualizados por medio del programa de cálculo computacional PC-Spartan Plus, es menor, y por lo tanto los electrones en estos sistemas requieren una absorción de menor energía (mayor longitud de onda) para efectuar la transición.

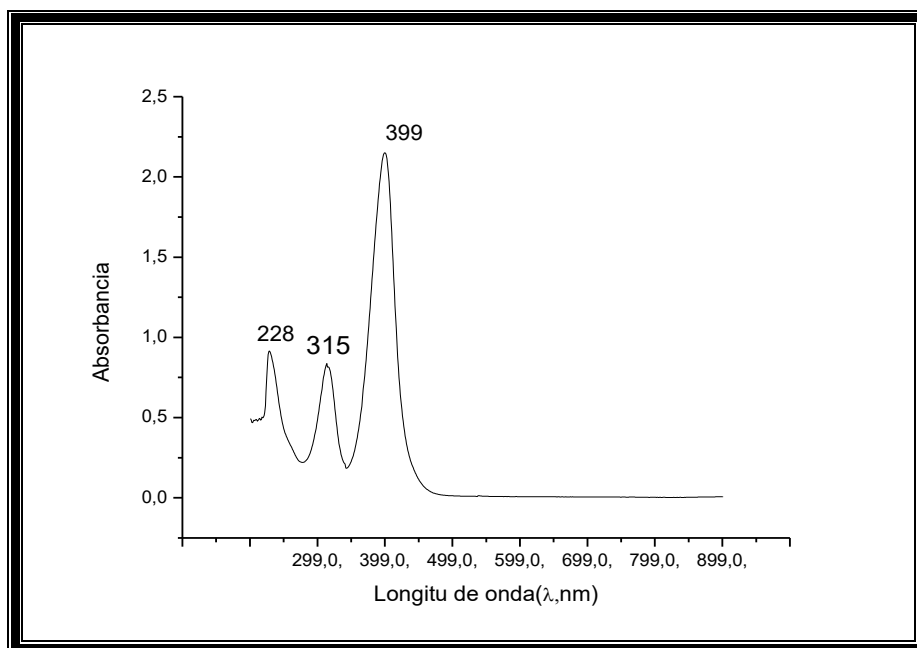


Figura 35. Espectro de absorción electrónica del ligando libre en disolución de diclorometano.

Tabla 9. Datos obtenidos del espectro UV-visible del ligando. Camino óptico de 1 cm; concentración ajustada en 1×10^{-4} M; solvente: diclorometano.

Longitud de onda (λ , nm)	Coefficiente de extinción molar (ϵ , $\text{cm}^{-1} \text{m}^{-1}$)	Asignación
228	9.155	$n \rightarrow \sigma^*$
315	8.168	$\pi \rightarrow \pi^*$
399	21.511	$n \rightarrow \pi^*$

Los espectros de absorción electrónica de los complejos metálicos se estudiaron haciendo uso de la Teoría de Campo Cristalino (TCC) y Teoría de Campo Ligando (TCL). Estas teorías permiten identificar el tipo de transición electrónica observada sobre la base de un campo cristalino octaédrico, tal y como lo describen Tanabe y Sugano [16] en sus diagramas. En este caso, se esperan simetrías tetraédricas distorsionadas, de manera que se hará uso del principio o “regla de la vacante (hueco)” (es decir: d^{10-n} en donde n = el número de electrones contenidos en los orbitales- d del metal en estudio). De esta manera se utilizarán los

diagramas de Tanabe-Sugano (T-S) siguiendo este principio y, por ejemplo, para el complejo del complejo de cobalto(II) d^7 se usará el diagrama de un d^3 octaédrico, mientras que para el complejo de níquel(II) d^8 , se usará el diagrama correspondiente al d^2 octaédrico, y así sucesivamente.

Para el complejo metálico de cobalto(II) el espectro de absorción electrónica presenta tres transiciones en el UV-visible (ver figura 36), en donde predominan las bandas intraligandos (ver tabla 6), si hacemos usos de las TCC Y TCL el complejo metálico de cobalto(II), d^7 , tiene como término espectroscópico del ion libre el 4F , y un estado fundamental del ion en la molécula tipo 4A_2 , que tiene tres transiciones permitidas según las reglas de selección de espín a los estados excitados 4T_2 , 4T_1 y 4T_1 (P), estas bandas, del tipo $d \rightarrow d$, tienen un coeficiente de extinción molar muy bajo ($10^2 - 10^4 \text{ (cm}^{-1} \text{ M}^{-1})$), pues están prohibidas por la regla de selección de Laporte, por lo tanto es muy factible que se encuentren solapadas con las intensas bandas intraligando (que están permitidas por Laporte y por espín), y por esta razón no las observamos en este caso.

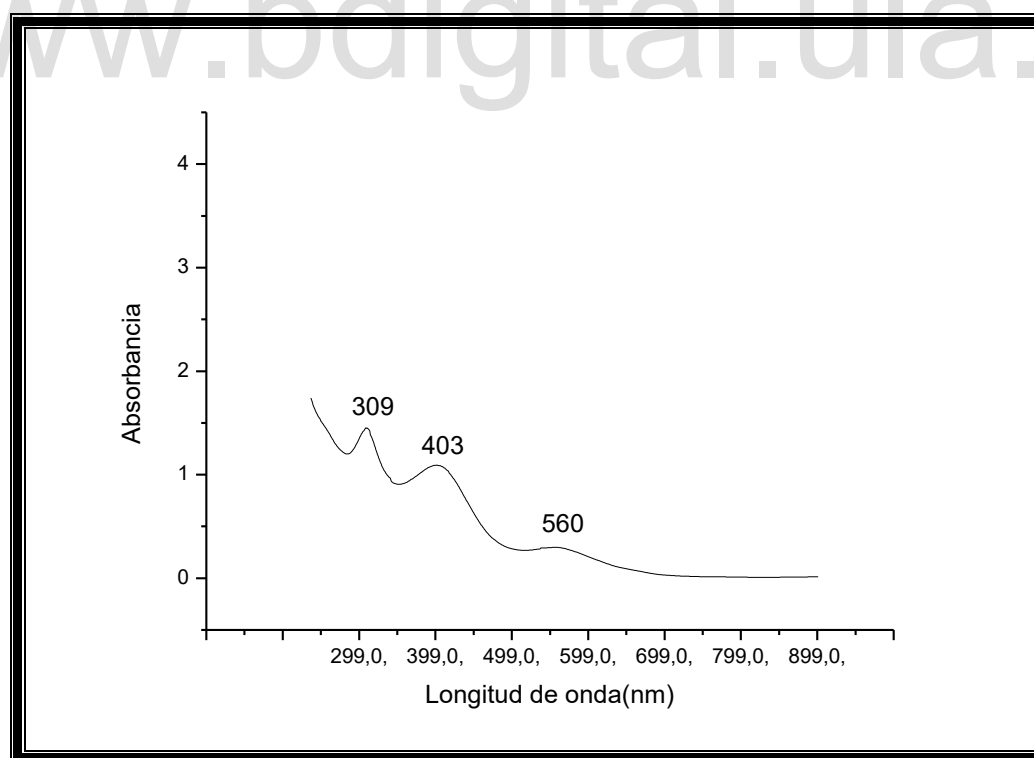


Figura 36. Espectro de absorción electrónica del complejo de cobalto(II) en disolución de diclorometano.

Tabla 10. Datos obtenidos del espectro UV- visible para el complejo de cobalto(II) 1×10^{-4} M en diclorometano.

Longitud de onda (λ ,nm)	Energía (cm^{-1})	Coefficiente de extinción molar ($\text{cm}^{-1} \text{ m}^{-1}$)	Asignación
309	3.236	14.469	$n \rightarrow \sigma^*$
403	2.481	10.872	$\pi \rightarrow \pi^*$
560	1.786	2.966	$n \rightarrow \pi^* + d \rightarrow d$

En el caso del complejo de níquel(II) observamos dos bandas intensas que se correlacionan muy bien con bandas intraligando. Por otro lado, siguiendo la Teoría de Campo Cristalino, para un níquel(II) que es un d^8 , con estado basal es un 3F , y utilizaremos el diagrama T-S de un complejo octaédrico d^2 . En tal sentido, se proponen tres transiciones $d \rightarrow d$ permitidas por la regla de selección de espín: $^3A_{2g} \leftarrow ^3T_{1g}$, $^3T_{2g}(P) \leftarrow ^3T_{1g}$ y una banda de menor energía $^3T_{2g} \leftarrow ^3T_{1g}$ que raramente es observada según se afirma en la literatura original. Como en el caso del complejo de cobalto(II), las transiciones $d \rightarrow d$ están solapadas por la intensidad de las bandas intraligando (Fig. 37). Con respecto a estas últimas podemos decir que se observan tres bandas, dos de absorciones intensas en 258 nm y 297 nm y una que aparece como un pequeño hombro en el espectro a 340 nm. En todos los casos se observó un efecto batocrómico frente al ligando libre.

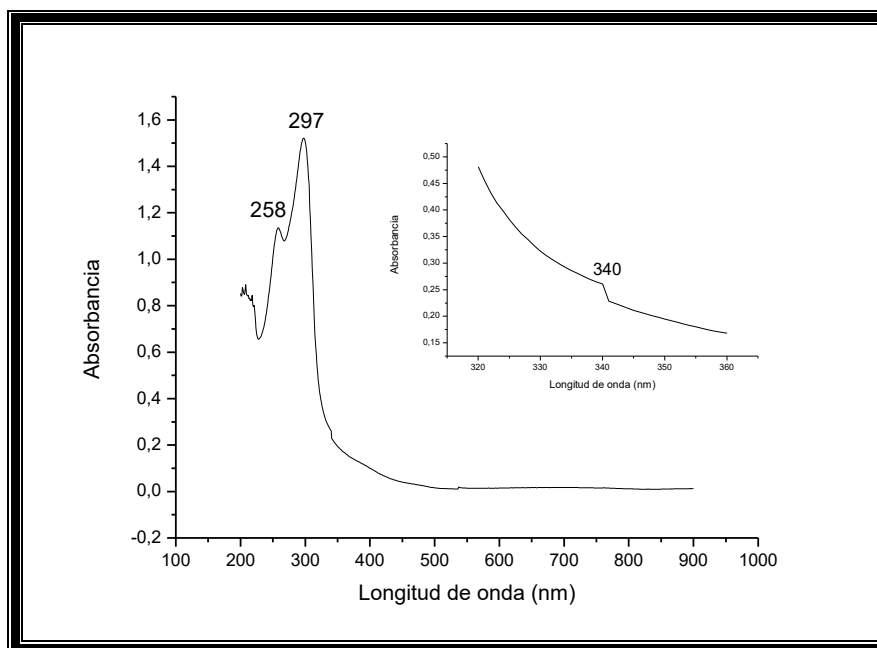


Figura 37. Espectro de absorción electrónica del complejo de níquel en disolución de diclorometano

Tabla 11. Datos obtenidos del espectro UV-visible para el complejo de níquel 1×10^{-4} M en diclorometano.

Longitud de onda (λ , nm)	Coefficiente de extinción molar ($\text{cm}^{-1} \text{ m}^{-1}$)	Energía (cm^{-1})	Asignación
258	11350	3875,97	$n \rightarrow \sigma^*$
297	15210	3367,00	$\pi \rightarrow \pi^*$
340	2607	2941,18	$n \rightarrow \pi^*$

El paladio(II) tiene configuración d^8 y pertenece al grupo 10, tiene un término basal $^1A_{1g}$, el espectro electrónico (ver figura 38) presentó tres absorciones fuertes asociadas con el ligando, con una banda ancha en los 400 nm asignada como una banda transferencia de carga.

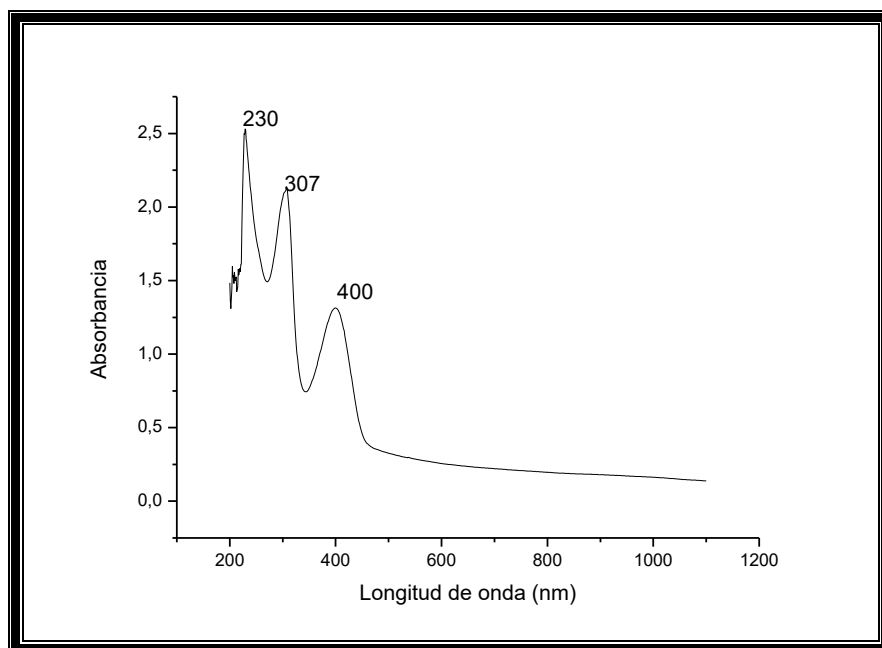


Figura 38. Espectro de absorción electrónica del complejo de paladio en disolución de diclorometano.

Tabla 12. Datos obtenidos del espectro UV-visible para el complejo de paladio 1×10^{-4} M en diclorometano.

Absorbancia	Longitud de onda (nm)	Coefficiente de extinción molar ($\text{cm}^{-1} \text{ m}^{-1}$)	Asignación
2,5231	230	25234	$n \rightarrow \sigma^*$
2,1366	307	21366	$\pi \rightarrow \pi^*$
1,3135	400	13135	$n \rightarrow \pi^* + \text{MLTC}$

El cadmio (II) presenta una configuración de capa llena es decir es un d^{10} , por lo tanto no se presentan transiciones del tipo $d \rightarrow d$ y solo se observan las tres transiciones proveniente del ligando. Una cuarta transición se ha asignado como una posible transferencia de carga Metal-Ligando, coincidiendo con lo reportado en la literatura [17], como absorciones con coeficientes de extinción molar 10^2 - 10^3 ($\text{cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$) típicas de una geometría pseudotetraédrica. (Ver tabla 9)

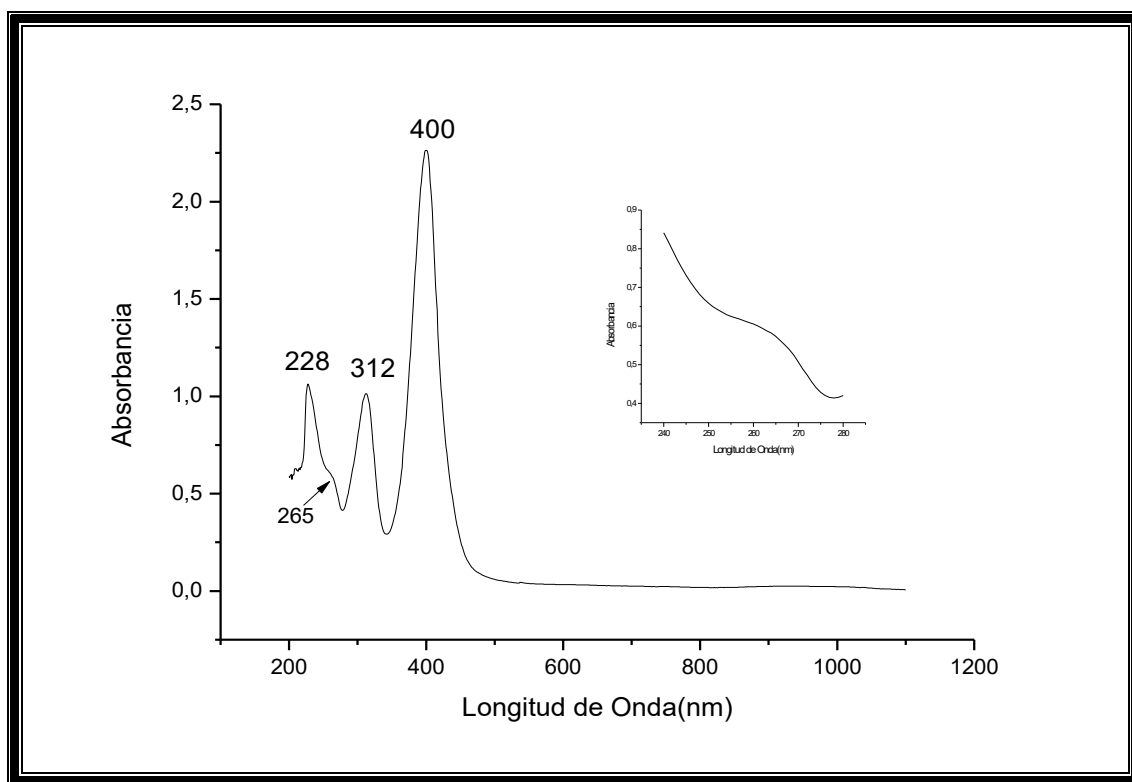


Figura 39. Espectro de absorción electrónica del complejo de cadmio en disolución de diclorometano.

Tabla 13. Datos obtenidos del espectro UV-visible para el complejo de Cadmio(II) 1×10^{-4} M en diclorometano.

Absorbancia	Longitud de onda (nm)	coeficiente de extinción molar ($\text{cm}^{-1} \text{ m}^{-1}$)	Asignación
1,0612	228	10.612	$n \rightarrow \sigma^*$
0,5731	265	5.731	MLCT
1,0145	312	10.145	$\pi \rightarrow \pi^*$
2,2627	400	22.627	$n \rightarrow \pi^*$

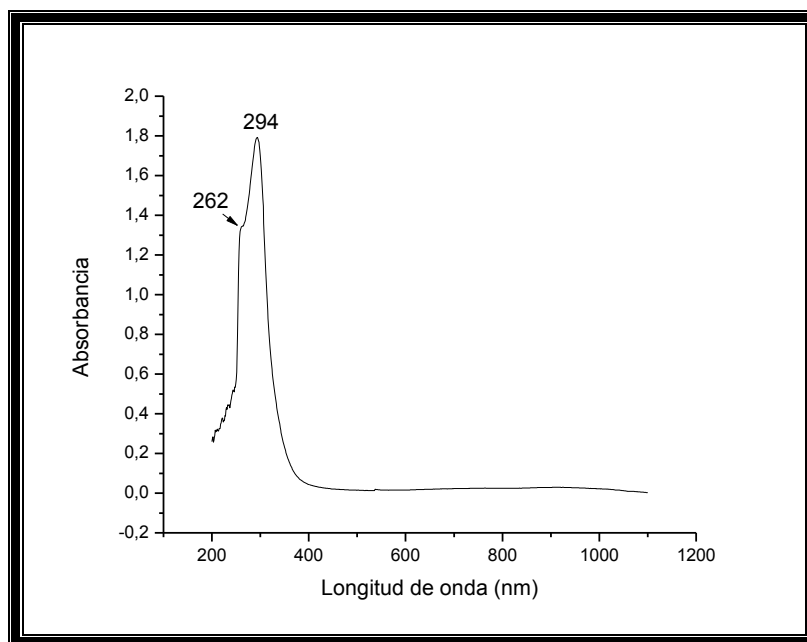


Figura 40. Espectro de absorción electrónica del complejo de cobre(II) en disolución de dimetilsulfóxido.

Tabla 14. Datos obtenidos del espectro UV-visible para el complejo de cobre(II) 1×10^{-4} M en dimetilsulfóxido.

Absorbancia	Longitud de onda (λ , nm)	Coefficiente de extinción molar ($\text{cm}^{-1} \text{m}^{-1}$)	Asignación
1,3627	262	13.627	$n \rightarrow \sigma^*$
1,7917	294	17.917	$\pi \rightarrow \pi^* + n \rightarrow \pi^*$

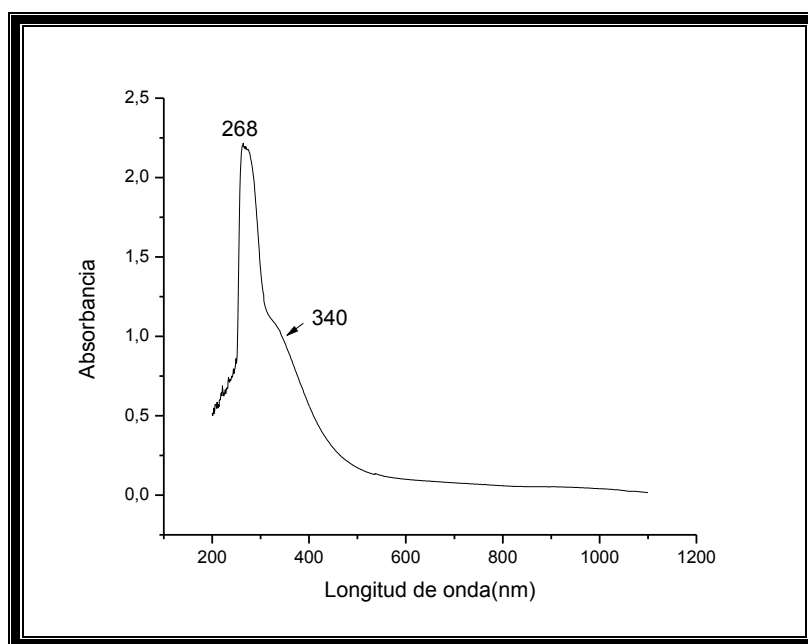


Figura 41. Espectro de absorción electrónica del complejo de hierro(II) en disolución de diclorometano.

Tabla 15. Datos obtenidos del espectro UV-visible para el complejo de hierro(II) 1×10^{-4} M en diclorometano.

Absorbancia	Longitud de onda (λ , nm)	Coefficiente de extinción molar ($\text{cm}^{-1} \text{m}^{-1}$)	Asignación
2,1797	268	21.797	$n \rightarrow \sigma^*$
1,033	340	10.330	$\pi \rightarrow \pi^* + n \rightarrow \pi^*$

6.5 ESPECTROMETRÍA DE MASAS POR IONIZACIÓN DE IMPACTO ELECTRÓNICO (IE):

A continuación se presentan los espectros correspondientes al ligando y sus respectivos complejos de los metales en estudios, se señalan los iones moleculares, picos bases, patrones isotópicos de los complejos metálicos calculados con el programa Sheffield Chempuiter y los patrones de fragmentación correspondientes.

Para el **ligando** observamos un ion molecular de 364,35 m/e⁻ que nos indica la masa molecular del ligando en estudio y un pico base en 97,40 m/e⁻ al cual asignamos como el de mayor abundancia. También se propone patrones de fragmentación para cada uno de los compuestos basado en los datos obtenidos del espectro (ver figuras 42, 44,46 y 48) manteniendo las reglas de simetría.⁽⁵⁵⁾

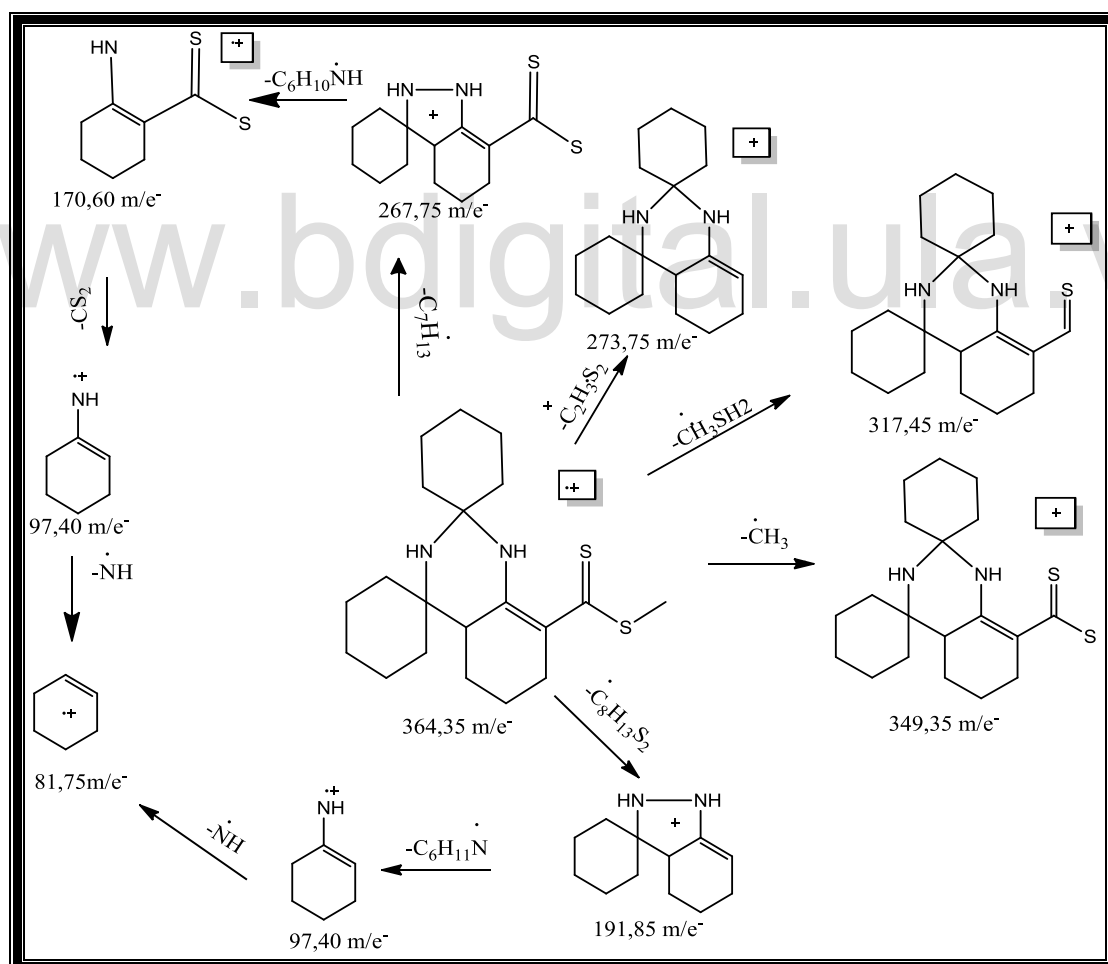
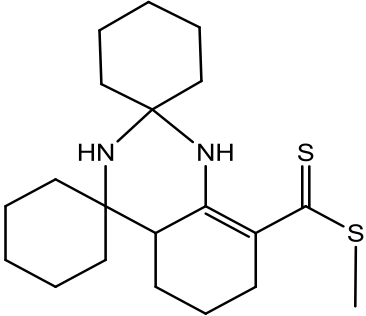


Figura 42. Patrón de fragmentación del ligando.

Tabla 16: Datos del espectro de masa del ligando.

Fragmento	m/z (Abundancia %)	
M ⁺	364,35(2,31)	
M ⁺ -C ₁₄ H ₂₂ N ₂ S ₂	81,75(22,37)	
M ⁺ -CH ₃	349,35(1,9)	
M ⁺ -SCH ₃	317,45(2,3)	
M ⁺ -C ₂ H ₃ S ₂	273,75(1,18)	
M ⁺ -C ₇ H ₁₃	267,75(5,90)	
M ⁺ -C ₇ H ₁₃ N	252,80(6,45)	
M ⁺ -C ₁₃ H ₂₄ N	170,60(9,87)	
M ⁺ -C ₈ H ₁₃ S ₂	191,85(3,16)	
M ⁺ -C ₁₄ H ₂₄ NS ₂	97,40(100)	

Formula: C₂₀H₃₂N₂S₂

Masa %

364 100.0 _____

365 24.3 _____

366 11.9 _____

367 2.4 _

368 0.5

369 0.1

370 0.0

Figura 43: Patrón isotópico calculado mediante el programa *Sheffield Chemputer* para el ligando.

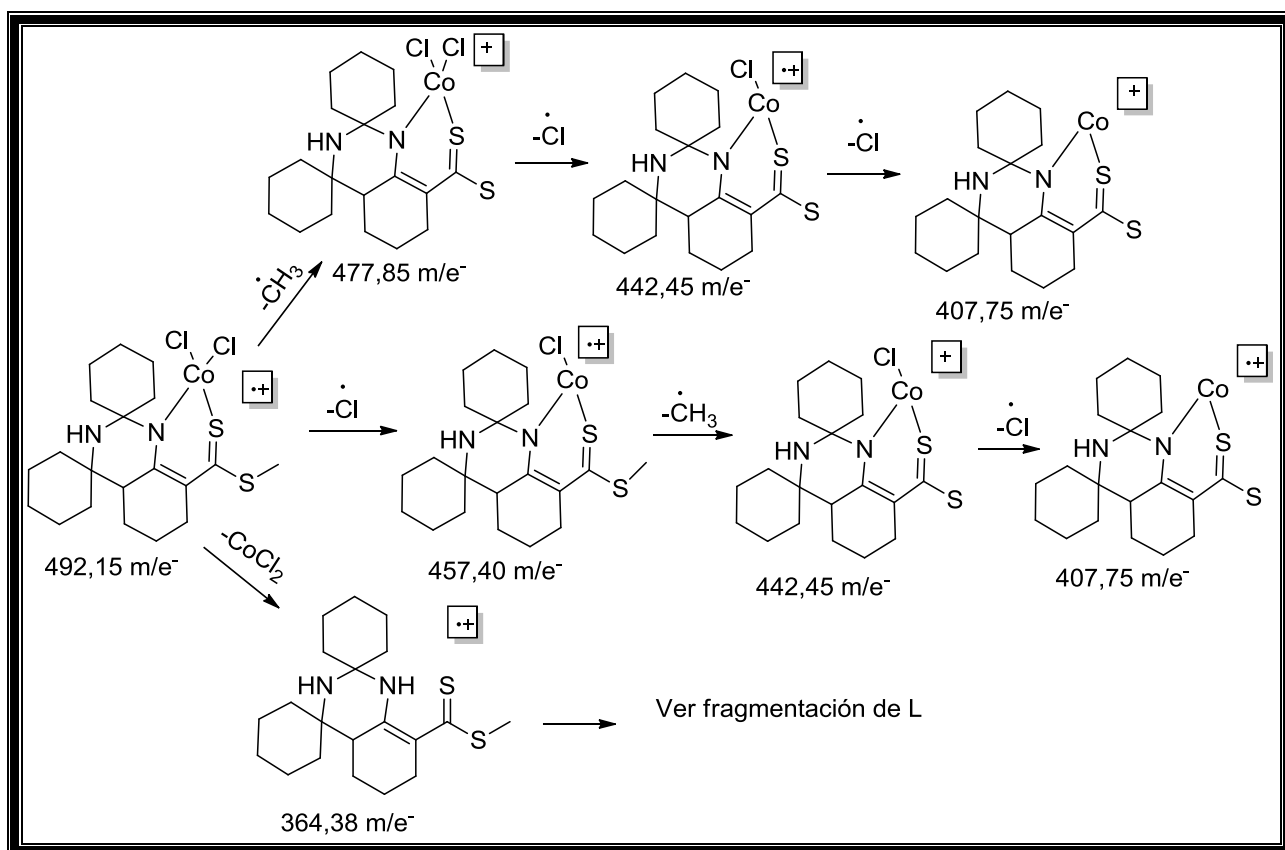


Figura 44. Patrón de fragmentación del complejo Co(II)L:

Tabla 17. Datos del espectro de masas del complejo de cobalto.

CoLCl ₂	m/z (Abundancia %)	
M ⁺	492,15(0,04)	
M ⁺ -C ₁₄ H ₂₂ N ₂ S ₂ CoCl ₂	81,45(100)	
M ⁺ -CH ₃	477,85(0,06)	
M ⁺ -CH ₃ Cl	457,088(0,04)	
M ⁺ -CH ₃ Cl ₂	407,75(0,03)	
M ⁺ -CoCl ₂	364,38(0,12)	

Formula: $C_{20}H_{31}N_2S_2Co_1Cl_2$

Masa %

492 100.0 _____

493 24.3 _____

494 75.8 _____

495 17.9 _____

496 18.3 _____

497 4.1 _____

498 1.5 _____

499 0.3

500 0.1

501 0.0

Figura 45: Patrón isotópico calculado mediante el programa *Sheffield Chemputer* para el complejo de cobalto.

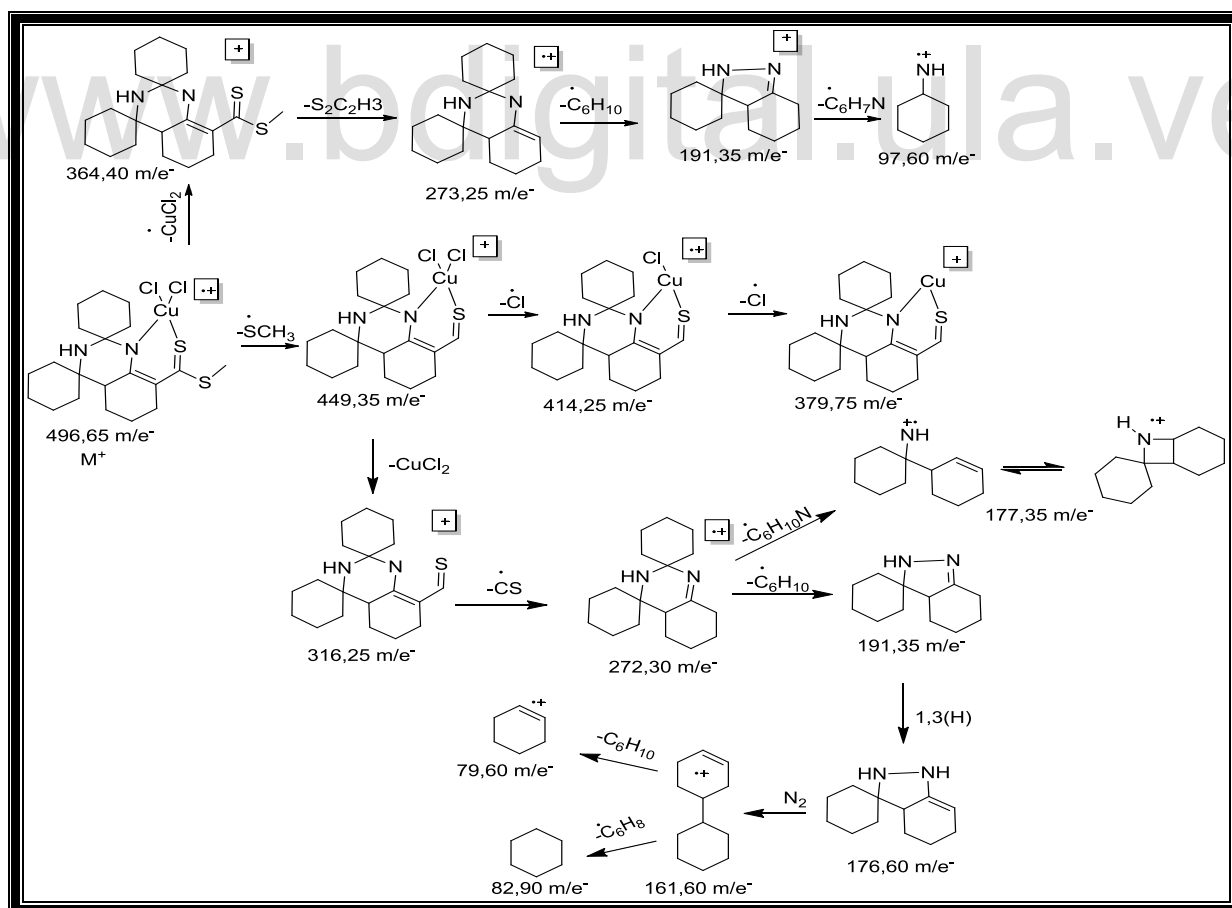


Figura 46. Patrón de fragmentación del complejo $Cu(II)L$.

Formula: $C_{20}H_{31}N_2S_2Cu_1Cl_2$

Masa %

496 83.1 _____

497 20.2 _____

498 100.0 _____

499 23.8 _____

500 43.3 _____

501 10.0 _____

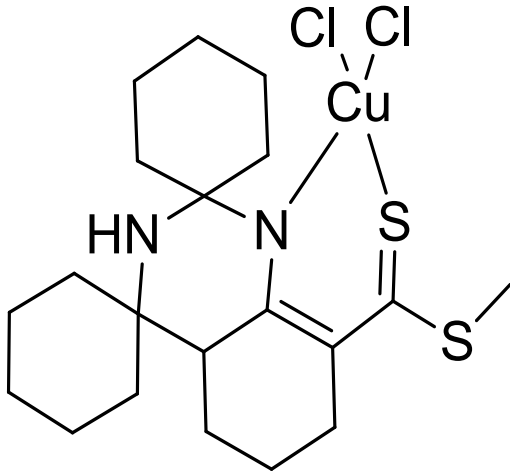
502 8.1 _____

503 1.8 _____

504 0.6 _____

Figura 47: Patrón isotópico calculado mediante el programa *Sheffield Chemputer* para el complejo de cobre.

Tabla 18. Datos del espectro de masas del complejo de cobre.

$CuLCl_2$	m/z (Abundancia %)		
M^+	496,65(0,8)		
$M^+ + 4$	500,00(0,9)		
$M^+ - C_{14}H_{19}NS_2CuCl_2$	97,60 (100)		
$M^+ - SCH_3$	449,35(0,1)		
$M^+ - SCH_3Cl$	414,25(0,2)		
$M^+ - SCH_3Cl_2$	379,75(0,2)		
$M^+ - SCH_3Cl_2Cu$	316,25(0,34)	$M^+ - S_2C_{14}H_{21}N_2Cl_2Cu$	79,60(2,89)
$M^+ - S_2C_2H_3Cl_2Cu$	272,30(0,92)	$M^+ - S_2C_{14}H_{24}N_2Cl_2Cu$	82,90(26,70)
$M^+ - S_2C_8H_{13}Cl_2Cu$	191,35(0,72)	$M^+ - CuCl_2$	364,40(0,5)
$M^+ - S_2C_8H_{13}NCl_2Cu$	176,60,85(1,25)	$M^+ - CuCl_2SCH_3$	273,25(0,7)
$M^+ - S_2C_8H_{14}N_2Cl_2Cu$	161,60(1,32)	$M^+ - CuCl_2SC_7H_{13}$	191,35(2,2)

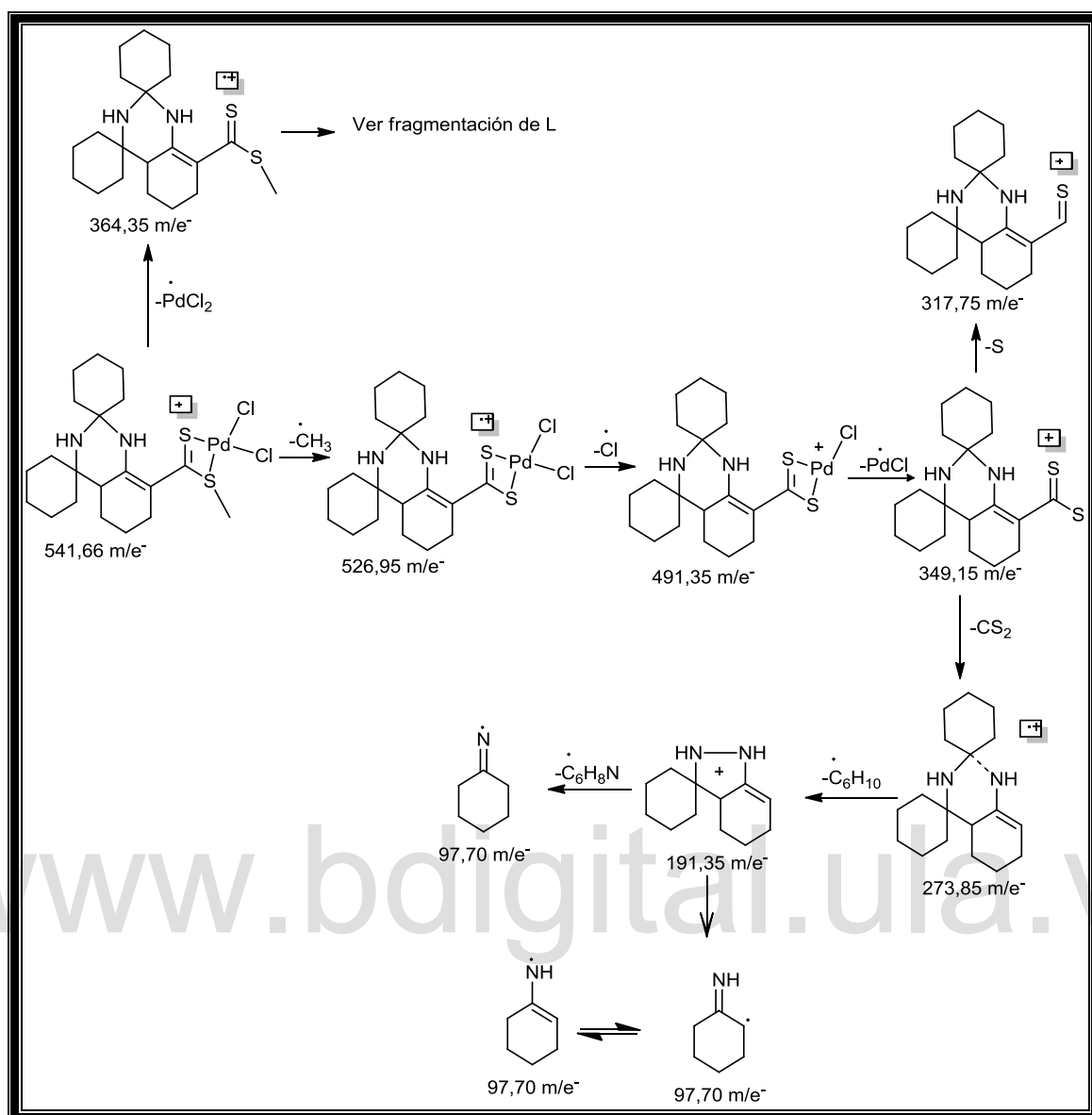
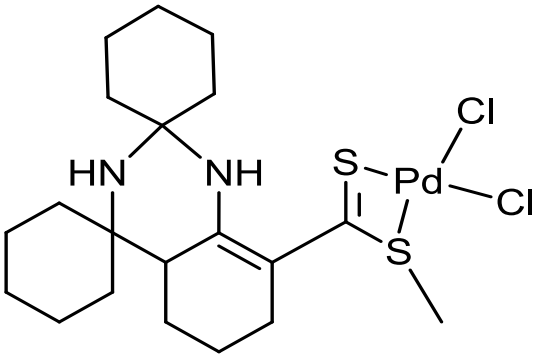


Figura 48. Patrón de fragmentación del complejo PdL.

Formula: C ₂₀ H ₃₂ N ₂ S ₂ PdCl ₂	
Masa %	
536	1.9 _
537	0.5
538	22.4 _____
539	47.4 _____
540	77.7 _____
541	48.1 _____
542	100.0 _____
543	29.8 _____
544	71.1 _____
545	17.0 _____
546	26.7 _____
547	6.1 ____
548	4.8 ____

Figura 49: Patrón isotópico calculado mediante el programa Sheffield Chempuiter para el complejo de paladio.

Tabla 19. Datos del espectro de masas del complejo de paladio(II).

PdLCl ₂	m/z (Abundancia %)		
M ⁺	Ausente		
M ⁺ + 4	545,60 (7,0)		
M ⁺ -C ₁₄ H ₂₁ NS ₂ PdCl ₂	97,70 (100)		
M ⁺ -CH ₃	526,95(4,2)		
M ⁺ - CH ₃ Cl	491,35(2,4)		
M ⁺ - CH ₃ PdCl ₂	349,15(1,3)		
M ⁺ - SC ₂ H ₃ PdCl ₂	317,75(,1)	M ⁺ - PdCl ₂	364,35(8,0)
M ⁺ - S ₂ C ₂ H ₃ PdCl ₂	273,85(8,79)		
M ⁺ - S ₂ C ₈ H ₁₃ PdCl ₂	191,35(9,88)		

7. CALCULO COMPUTACIONAL:

El estudio del cálculo computacional del ligando y los complejos se realizó tomando en cuenta la estructura de mínima energía, obtenida mediante Mecánica Molecular UFF, utilizando el programa Avogadro para Windows V1.1.0 [18], y se emplearon métodos semiempíricos (AM1),(PM3) (PM6), mediante la interfaz MOPAC [19] y Spartan 10 versión 1.1.0. Estos métodos consideran condiciones ideales (comportamiento en el vacío), por lo que no se toman en cuenta las diversas interacciones existentes entre las moléculas y el medio.

Estos cálculos nos permiten una mejor interpretación de los datos experimentales obtenidos especialmente los de la espectroscopia vibracional infrarroja tal como muestran las figuras de los espectros infrarrojos calculados para cada uno de los complejos y el ligando y estos son muy semejantes a los obtenidos experimentalmente así como también permiten determinar las energías relativas de las mordidas $[NS]^{1-}$ y $[SS]^{1-}$. El grupo puntual, en todos los casos, es C1 debido a que la única operación de simetría posible es un giro de 360° sobre un eje perpendicular al plano contentivo del centro metálico y los átomos donadores.

Los diferentes parámetros calculados mediante los métodos utilizados se muestran en la tabla 20 y 21.

Tabla 20. **Análisis elemental calculado mediante el programa *Sheffield Chemputer*.**

Compuestos	% C	% N	% H	% S	% Cl	% Co	% Ni	% Cu	% Pd	% Cd
Ligando	65,88	7,68	8,85	17,59	-	-	-	-	-	-
Complejo de cobalto	48.68	5.68	6.33	13.00	14.37	11.94	—	—	—	—
Complejo de Níquel	48.70	5.68	6.34	13.00	14.38	—	11.90	—	—	—
Complejo de cobre	48.23	5.62	6.27	12.88	14.24	—	—	12.76	—	—
Complejo de paladio	44.32	5.17	5.95	11.83	13.08	—	—	—	19.64	—
Complejo de cadmio	43.84	5.11	5.89	11.70	12.94	—	—	—	—	20.52

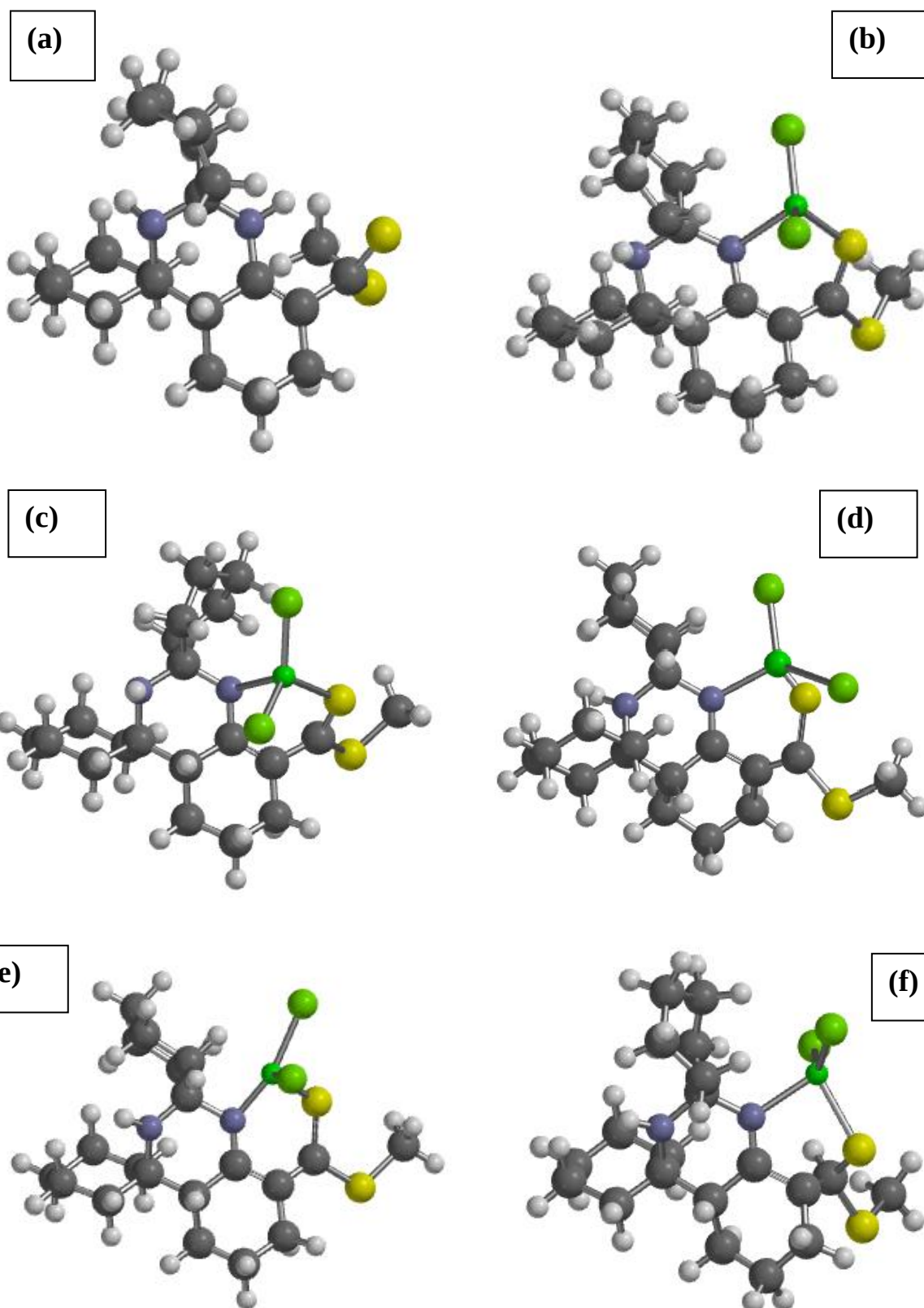


Fig. 50 Estructuras de mínima energía AM1 para el ligando (a) y PM6 con mordidas [NS]1- de los complejos: (b) [NiLCl₂] ; (c) [FeLCl₂]. (d) [CuLCl₂]; (e) [CoLCl₂]; (f) [ZnLCl₂].

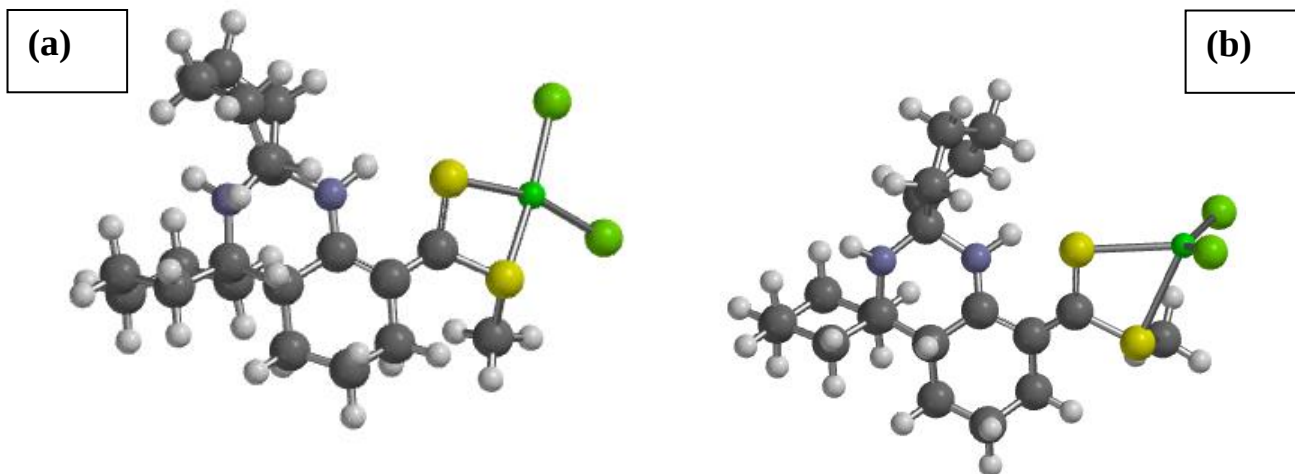
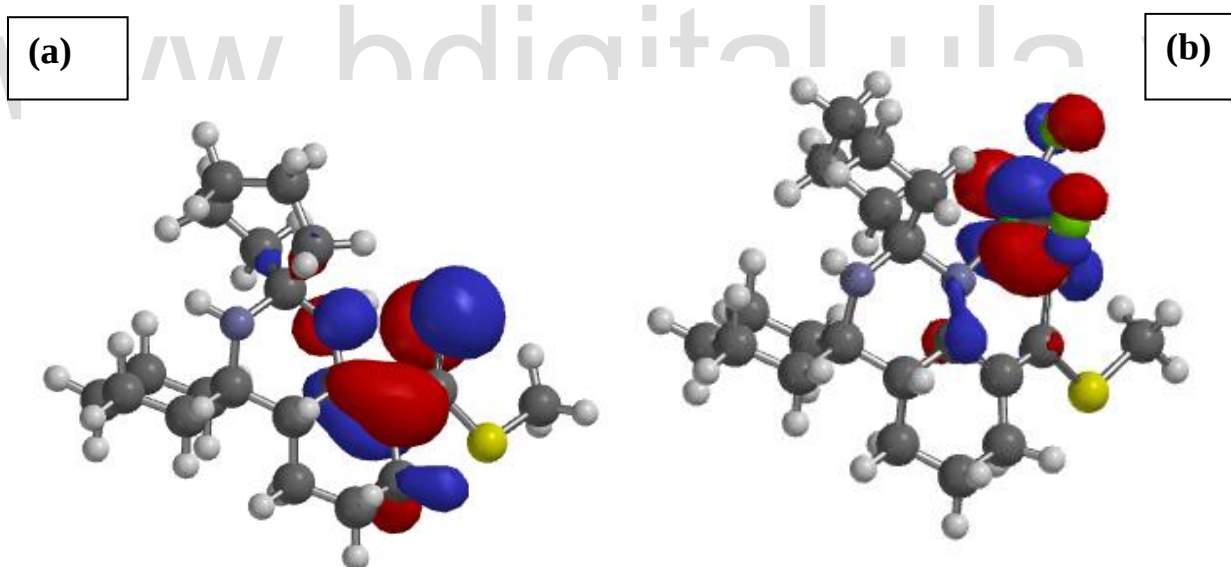


Fig. 51 Estructuras de mínima energía (PM6) con mordidas [SS]1- de los complejos: (a) [PdLCl₂]; (b) [CdLCl₂].



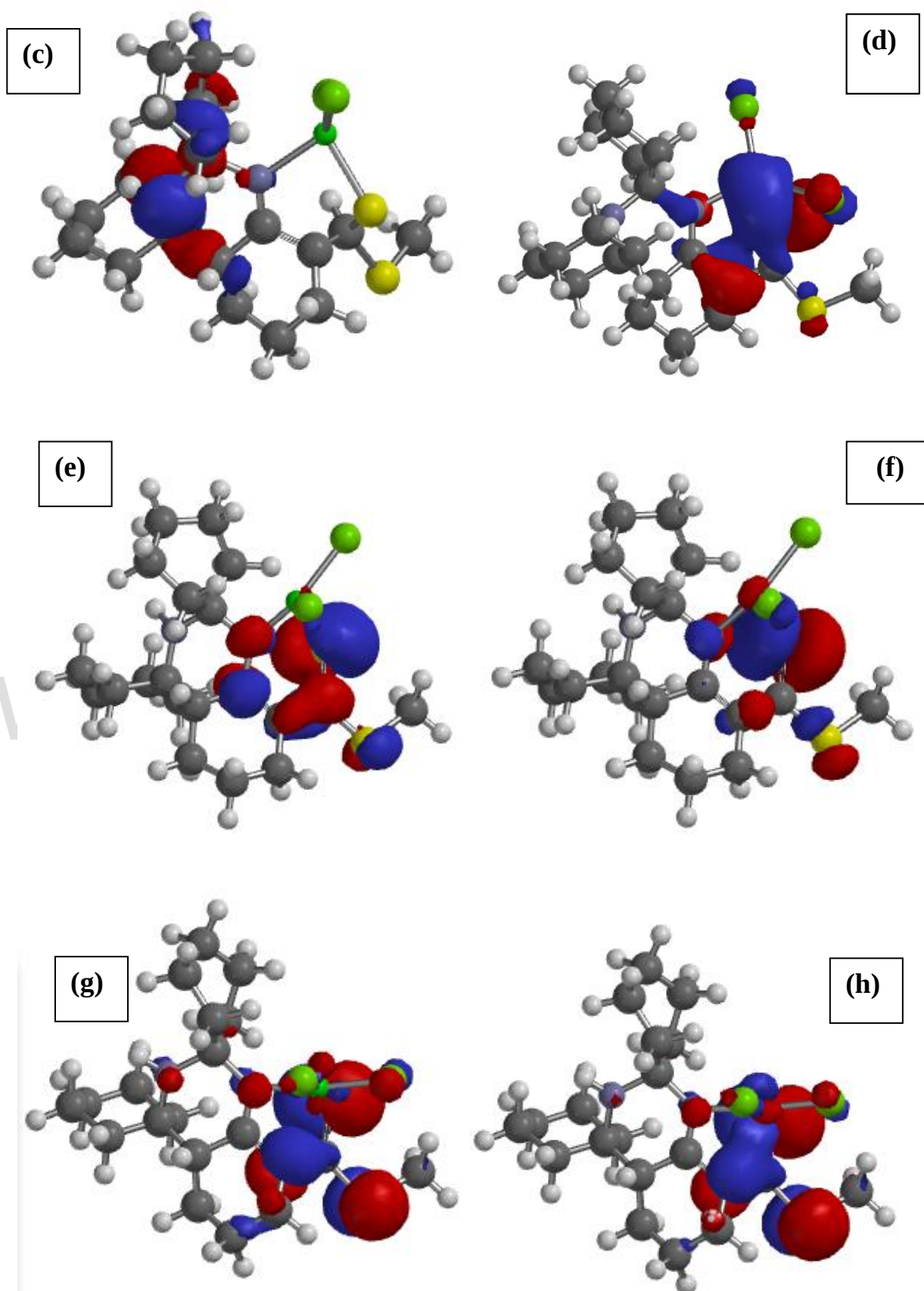


Fig. 52 Estructuras de mínima energía con el mapa de superficies HOMO de los complejos (a) Ligando; (b) [CoLCl₂]; (c) [ZnLCl₂]. (d) [CuLCl₂]; (e) aHomo [FeLCl₂]. (f) bHOMO [FeLCl₂] (g) aHOMO [NiLCl₂], (h) bHOMO [NiLCl₂]

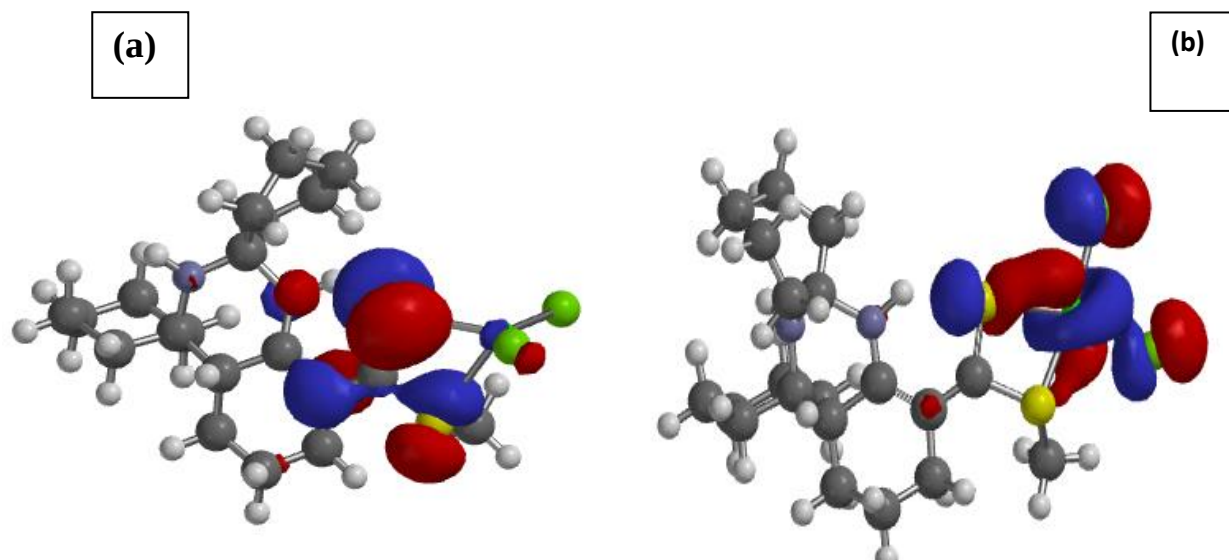
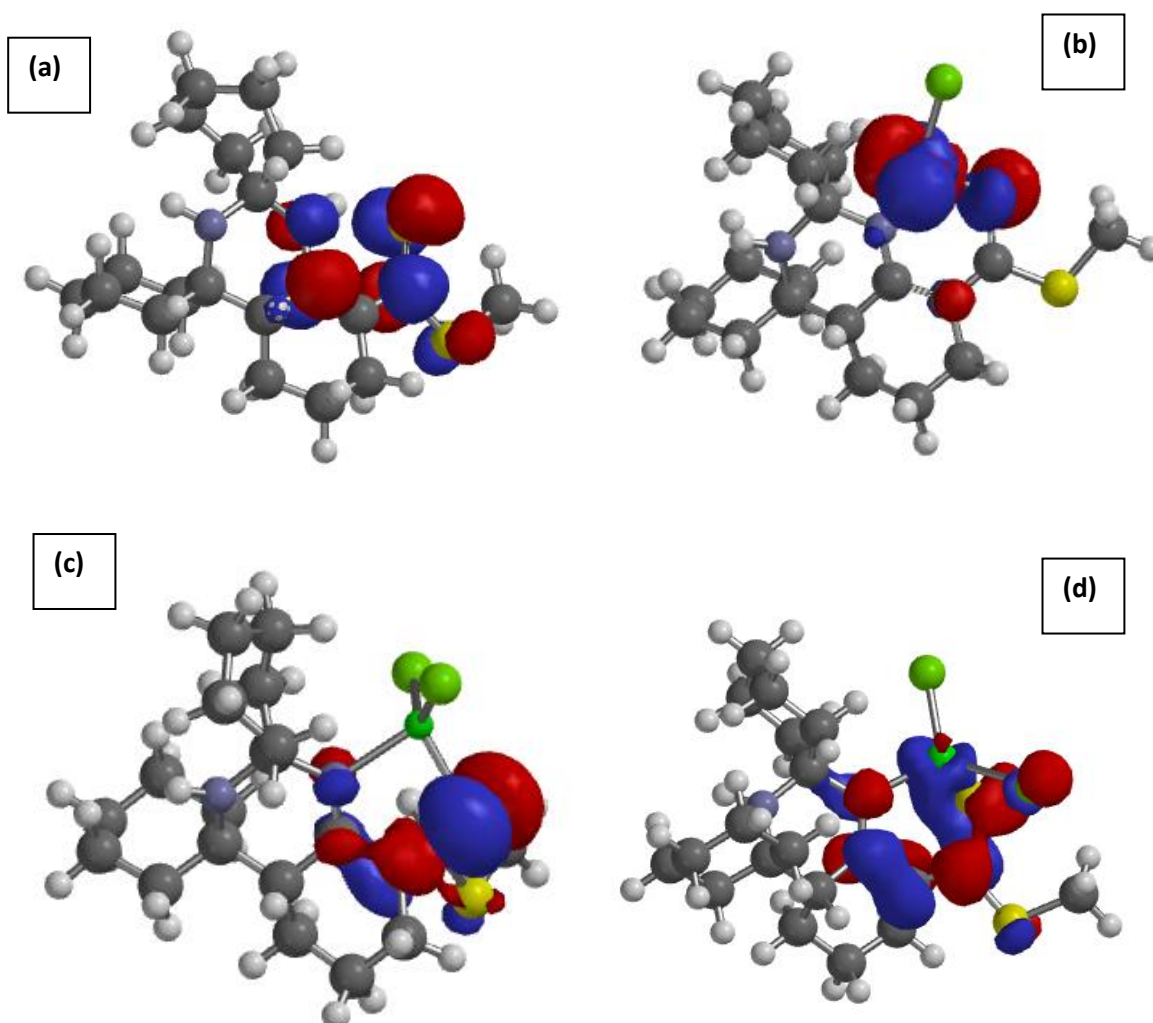


Fig. 53 Estructuras de mínima energía con el mapa de superficies HOMO de los complejos (a) $[\text{CdLCl}_2]$; $[\text{PdLCl}_2]$



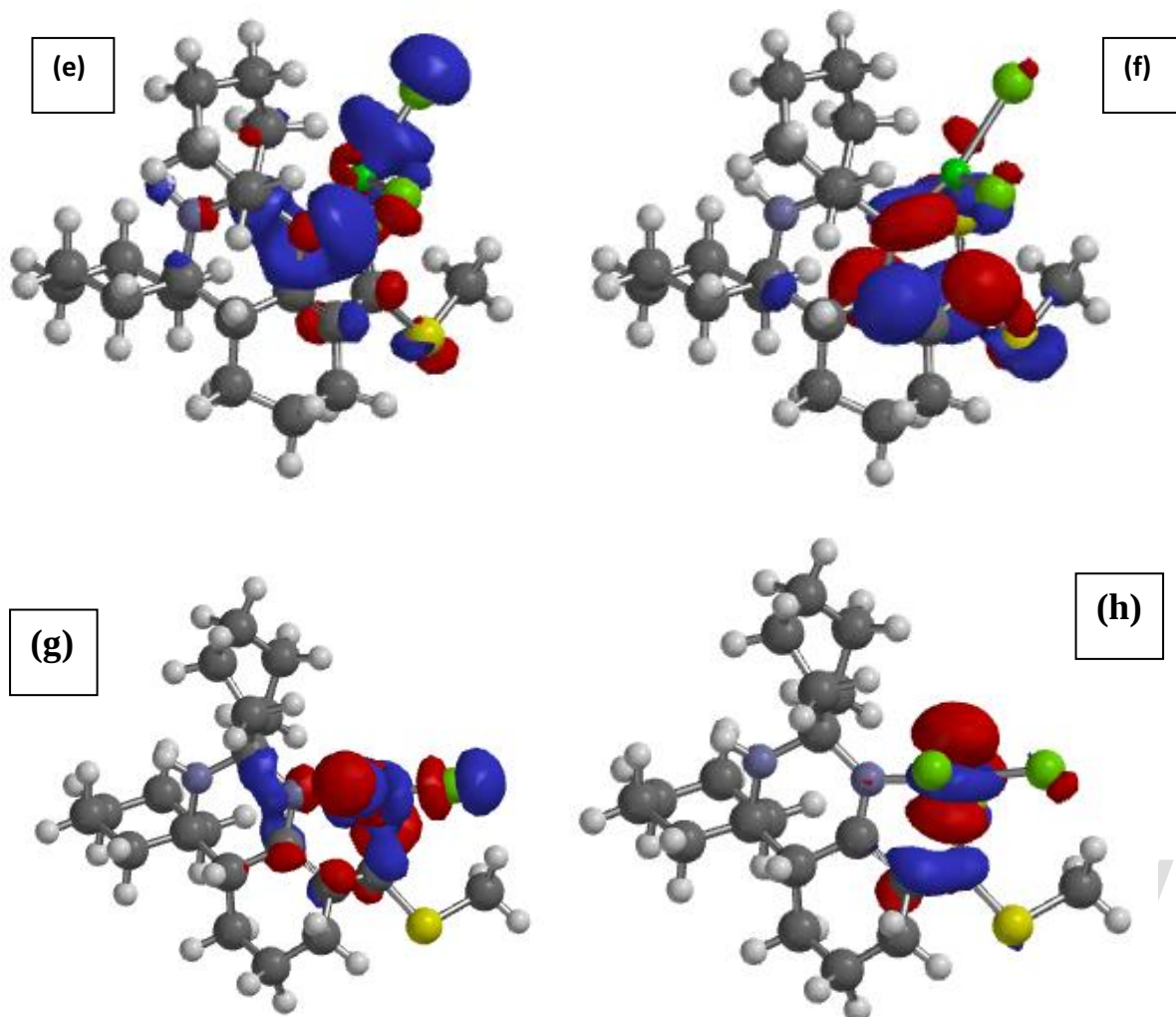


Fig. 54 Estructuras de mínima energía con el mapa de superficies LUMO de los complejos con quelación NS-1(a)Ligando; (b) $[\text{CoLCl}_2]$; (c) $[\text{ZnLCl}_2]$. (d) $[\text{CuLCl}_2]$; (e) aLUMO $[\text{FeLCl}_2]$. (f) bLUMO $[\text{FeLCl}_2]$. (g)aLUMO $[\text{NiLCl}_2]$, (h)bLUMO $[\text{NiLCl}_2]$

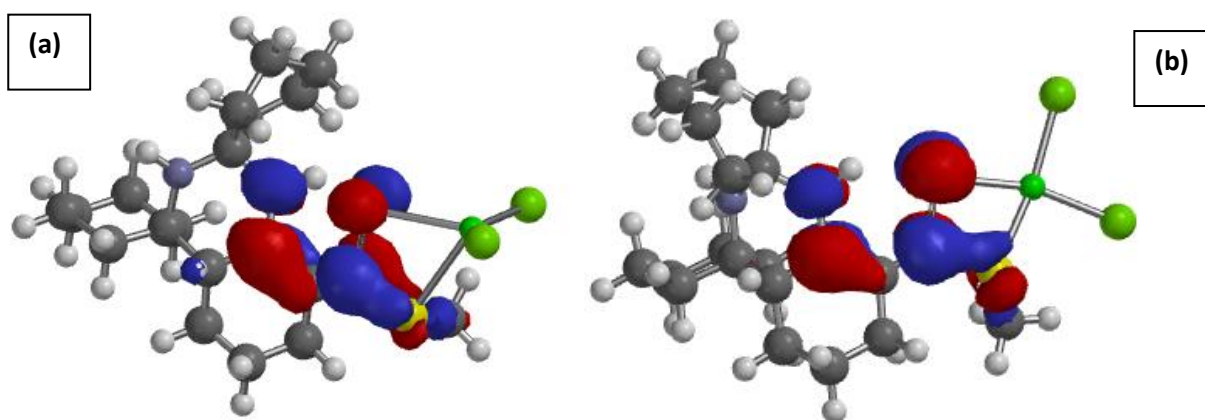


Fig. 55 Estructuras de mínima energía con el mapa de superficies LUMO de los complejos con quelación SS~1(a) $[\text{CdLCl}_2]$; $[\text{PdLCl}_2]$

Tabla 21. Propiedades calculadas para el ligando L y los complejos con los métodos semiempíricos(AM1) y (PM6) con base de cálculo STO-3G.

	L	[CuLCl ₂]*	[NiLCl ₂]*	[CoLCl ₂]*	[FeLCl ₂]*	[PdLCl ₂]*	[CdLCl ₂]*	[ZnLCl ₂]*
Propiedades	AM1	[NS] ¹⁻	[NS] ¹⁻	[NS] ¹⁻	[NS] ¹⁻	[SS] ¹⁻	[SS] ¹⁻	[NS] ¹⁻
Energía (kJmol ⁻¹)	-28,75	-254,12	-237,87	-178,06	-389,61	-189,89	-356,15	-338,80
E _{HOMO} (eV)	-8,14	-7,52	-8,57	-7,15	-3,09	-7,83	-8,76	-8,97
E _{LUMO} (eV)	-0,59	-0,87	-1,09	-3,36	4,29	-1,44	-1,53	-1,33
Momento dipolar (Debye)	4,35	7,24	9,98	11,31	16,95	18,97	20,08	11,28
Área (Å ²)	374,19	425,22	427,91	425,78	433,52	453,74	458,58	451,33
Volumen (Å ³)	376,23	422,64	425,73	424,74	424,53	431,82	433,72	431,57
Grupo puntual	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1

Figura 56: Espectro Teórico calculado para el LIGANDO

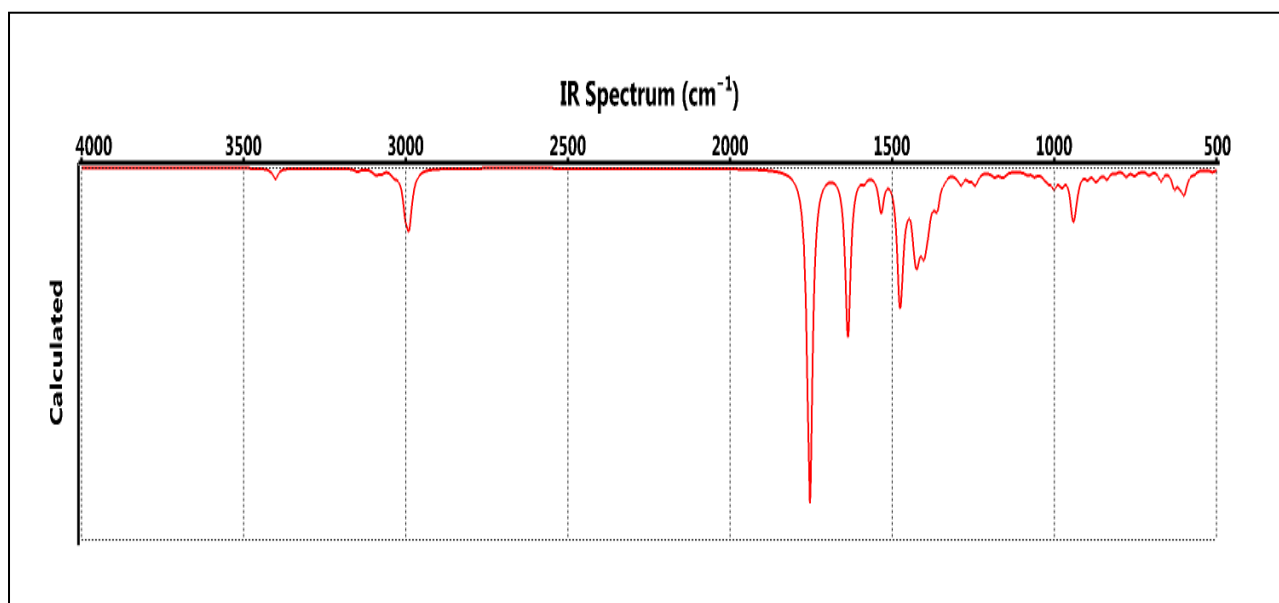


Figura 57: Espectro Teórico calculado para el complejo de Cobre

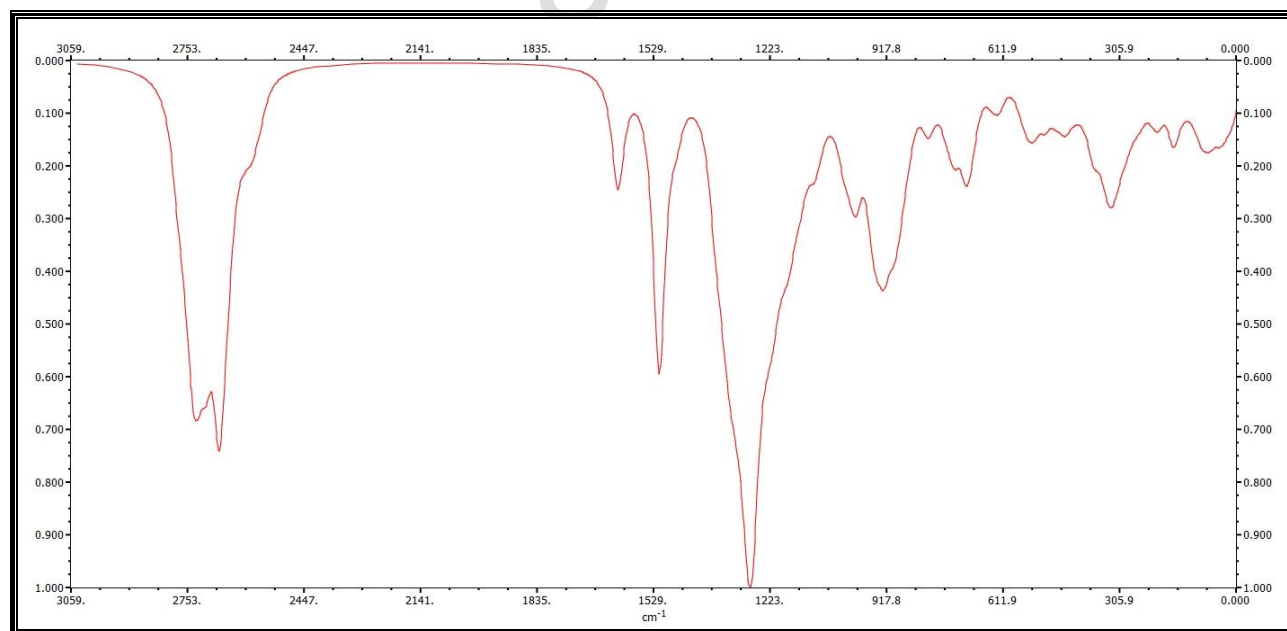


Figura 58: Espectro Teórico calculado para el complejo de Cobalto

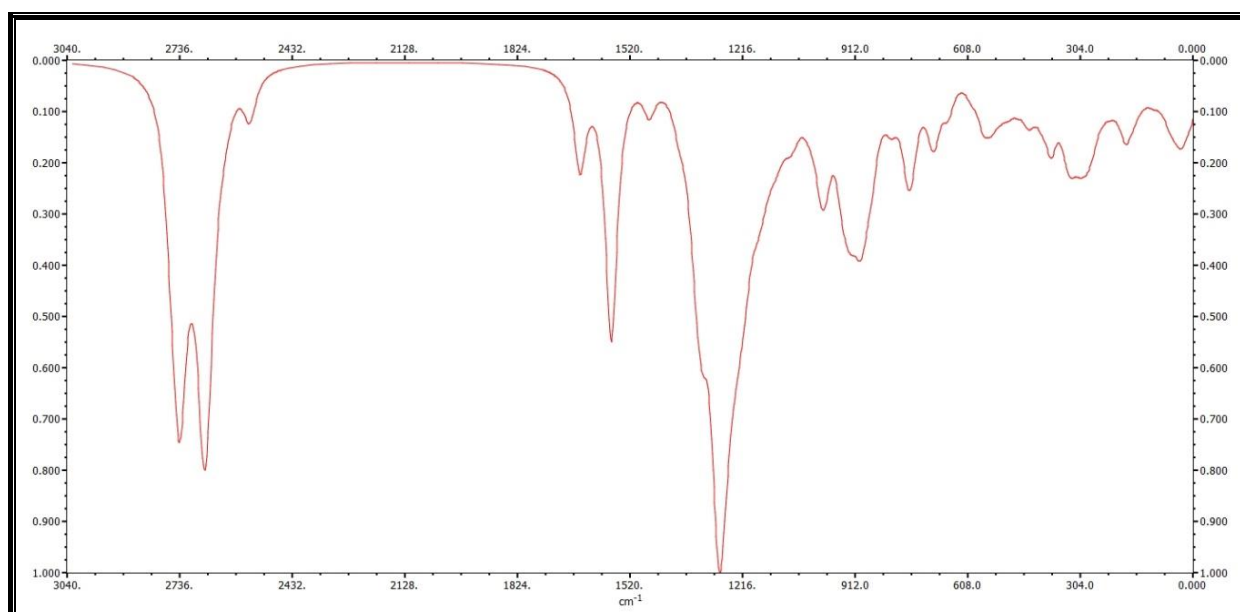


Figura 59: Espectro Teórico calculado para el complejo de Níquel

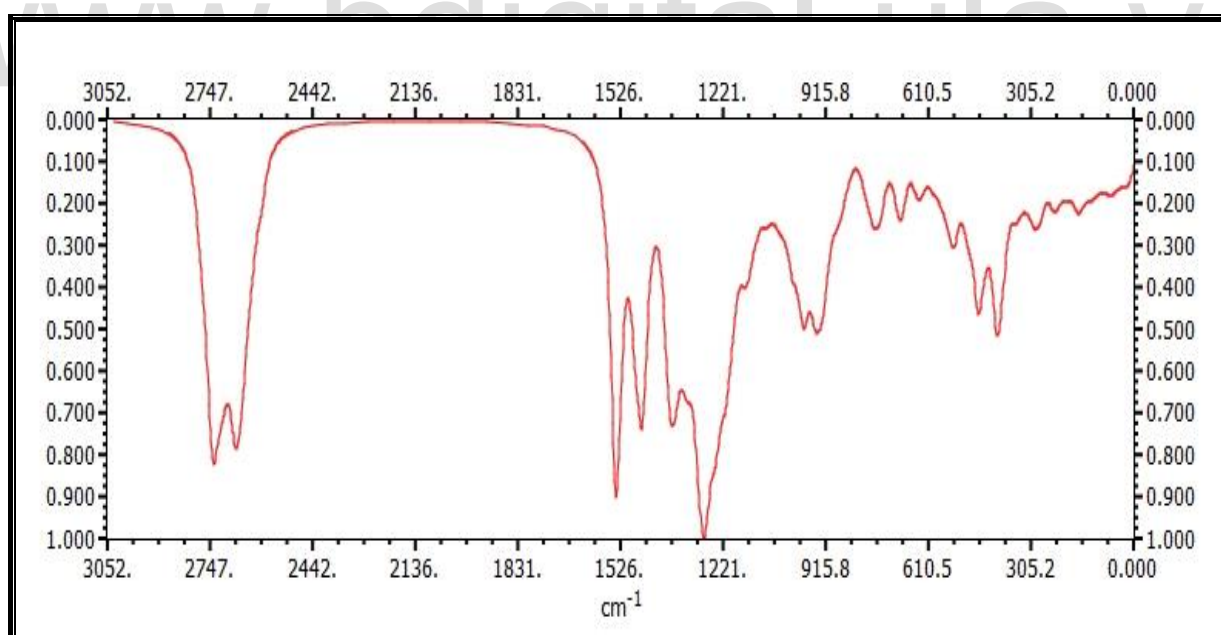


Figura 60: Espectro Teórico calculado para el complejo de Hierro.

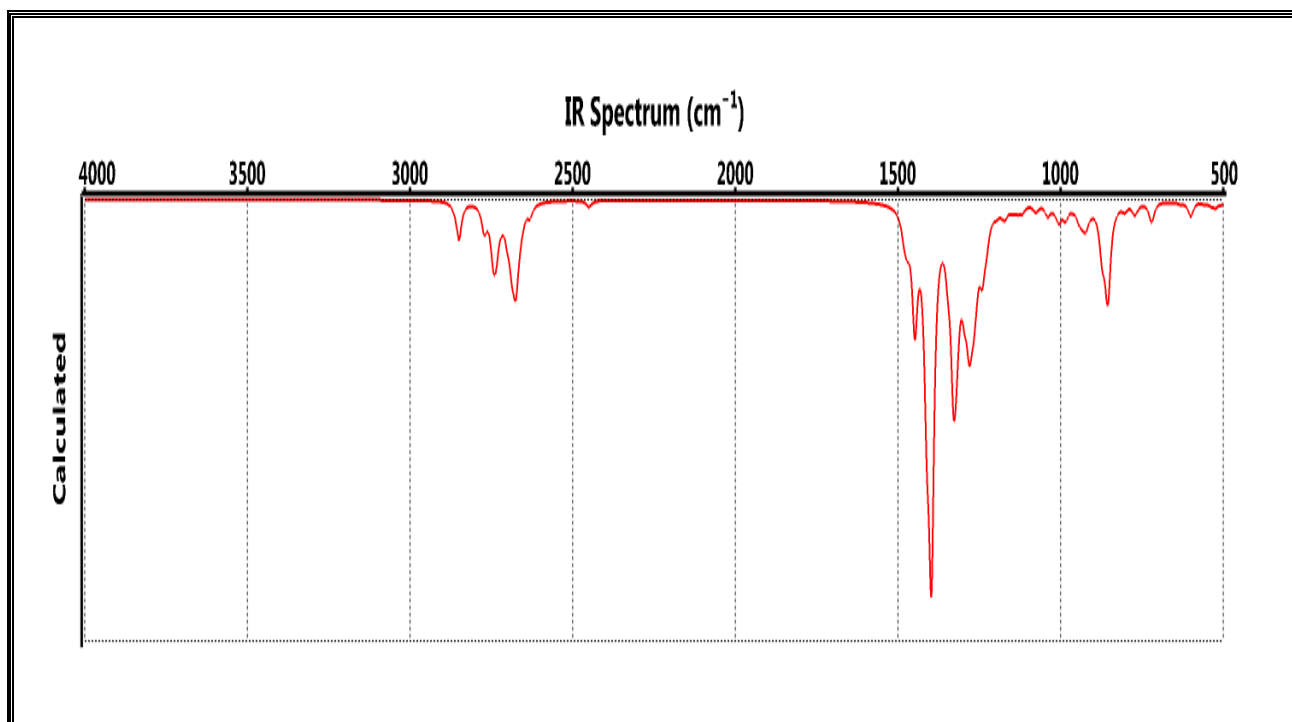


Figura 61: Espectro Teórico calculado para el complejo de Cinc

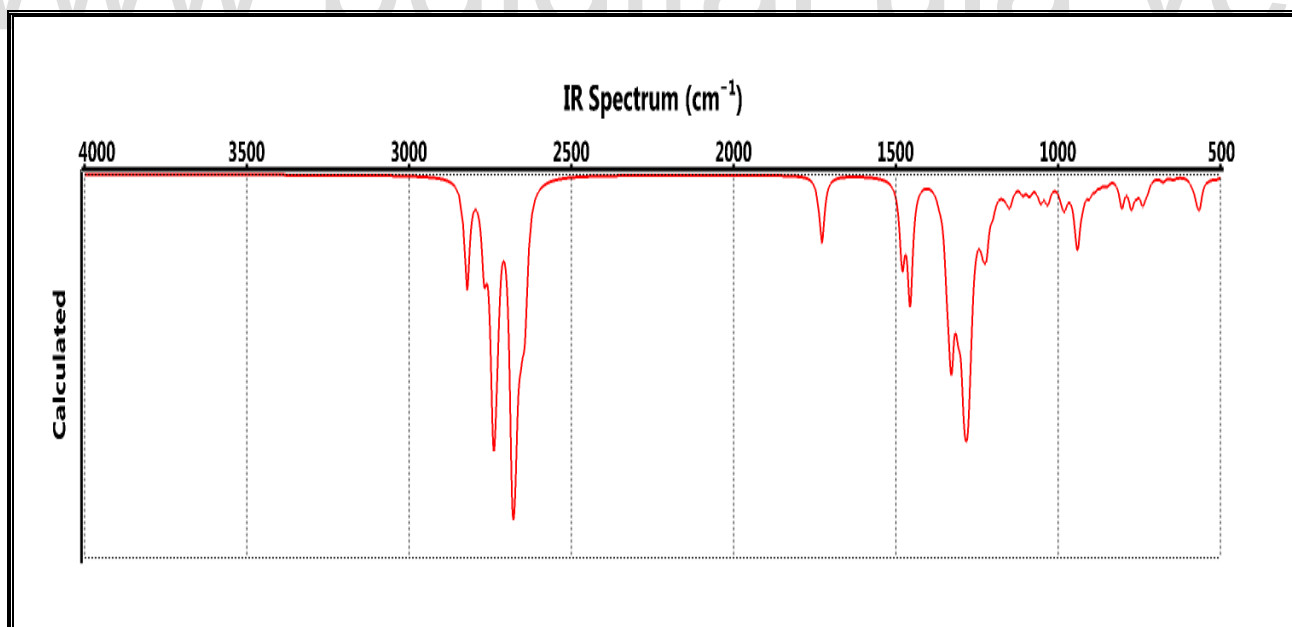


Figura 62: Espectro Teórico calculado para el complejo de Cadmio

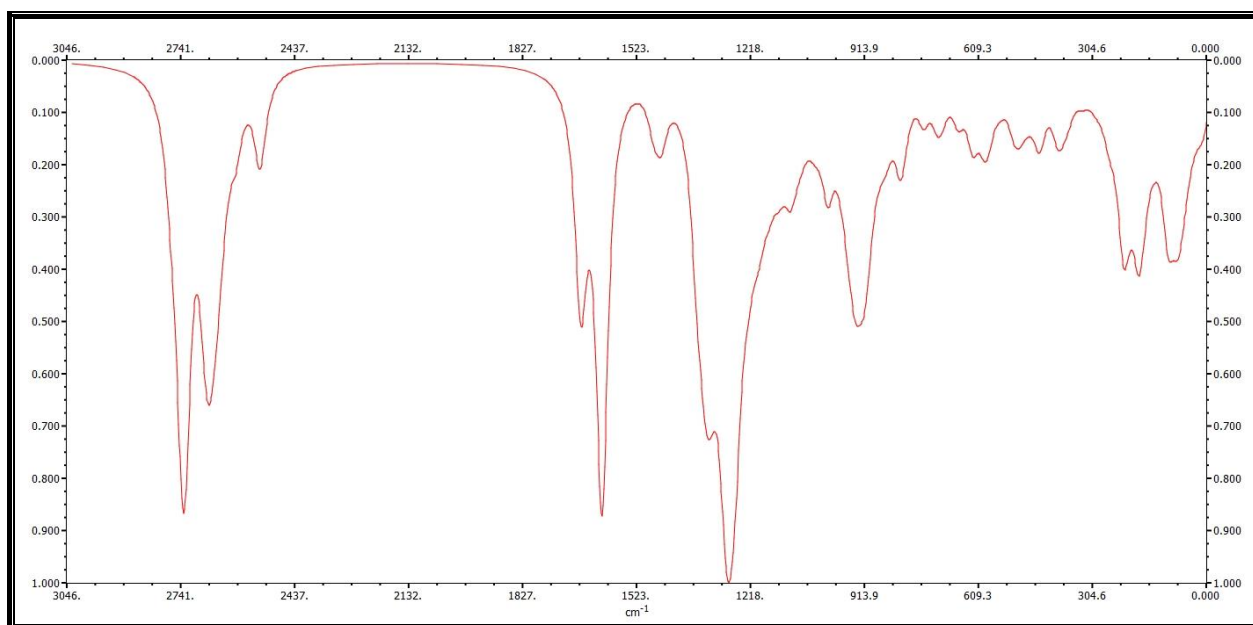
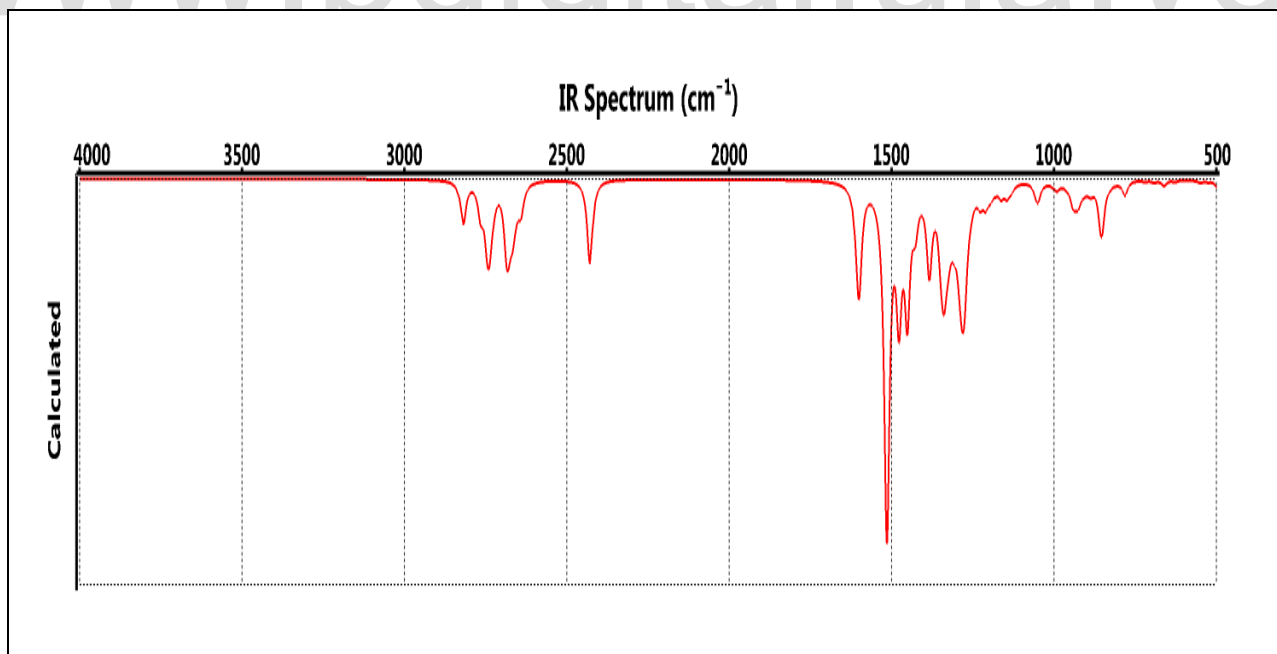


Figura 63: Espectro Teórico calculado para el complejo de Paladio



8. CONCLUSIONES

- Por medio de técnicas analíticas como espectrometría de masas y técnicas espectroscópicas como espectroscopía vibracional de infrarrojo, espectroscopía de absorción electrónica, espectroscopía de resonancia magnética de ^1H y ^{13}C , y experimentos bidimensionales de resonancia magnética nuclear como COSY, HMQC, HMBC se confirmó la estructura planteada para el ligando.
- Se caracterizaron el ligando y los complejos sintetizados por medio de espectroscopia infrarroja y espectroscopia de ultravioleta visible.
- Se sintetizaron y caracterizaron complejos del tipo $[\text{M(II)LCl}_2]$ con $\text{M} = \text{Co(II)}$, Ni(II) , Cu(II) , Cd(II) , Fe(II) y Pd(II) .
- El modo de quelación para los complejos $\text{M} = \text{Co(II)}$, Ni(II) , Cu(II) , Fe(II) es del tipo NS^{-1} y para los complejos de Pd(II) , Cd(II) es del tipo anisodentada SS^{-1} .
- Por medio de espectrometría de masa se caracterizaron y se propusieron patrones de fragmentación del ligando y de los complejos de cobre, cobalto, paladio y cadmio.
- Se realizaron modelajes y cálculos computacionales del ligando y los complejos de los iones metálicos en estudios con sus correspondientes mordidas experimentales.

9. RECOMENDACIONES

- 1) Realizar estudios biológicos para probar actividad antibacteriana, antifúngica y antitumoral de cada uno de los complejos y el ligando.
- 2) Obtener cristales adecuados para realizar estudios de difracción de rayos-x, con la finalidad de determinar las estructuras moleculares en el estado sólido.
- 3) Realizar estudios de RMN a los complejos diamagnéticos tales como níquel y paladio y realizar comparación con el ligando.
- 4) Realizar análisis por espectrometría de masas a los complejos cadmio(II) y níquel(II).
- 5) Realizar la síntesis del complejo de cinc(II) y su caracterización física y espectroscópica.
- 6) Plantear nuevas estrategias de síntesis vía microondas, a partir de la variación de solventes o soportes o síntesis mecanoquímica.
- 7) Realizar estudios de voltamperometría cíclica de los complejos sintetizados, dirigidas a determinar las características electroquímicas.

10. BIBLIOGRAFÍA

1. Stephen J. Lippard, Jeremy Mark Berg. Principles of Bioinorganic Chemistry. University Science Books, 1994
2. Cotton F, Wilkinson G. Química Inorgánica Avanzada. México: Editorial Limusa. 2001.
3. Baran EJ. Química Bioinorgánica. 1ed. España: McGraw-Hill. 1995.
4. Badui Dergal S. Química de los Alimentos. 4ed. México: Pearson Ed. 2006.
5. Contreras RR. Síntesis, caracterización y Biomimética de nuevos complejos de cobre(II), níquel(II), cobalto(II), platino(II) y plomo(II) con ligandos nitrógeno-sulfurados del tipo $[\text{NS}]^{1-}$ y $[\text{N}_2\text{S}_2]^{2-}$. [Tesis doctoral]. Mérida, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias. 2004.
6. Contreras RR, Fontal B, Bahsas A, Suárez T, Reyes M, Bellandi F. Synthesis of a New Bidentate Nitrogen-Sulfur Ligand: 2,4 – dispiro(cyclohexane) –8 –methyl-carboxydithio-[1,2,3,4,4a,5,6,7]–octahydro-(1H,3H) quinazoline Derived from Cyclohexanone in One Step. Journal of Heterocyclic Chemistry. 2001; 38(5); p. 1223-1225.
7. Contreras RR, Fontal B, Bahsas A, Suárez T, Reyes M, Bellandi F, Nava F, Cancines P. Synthesis of copper, nickel and cobalt complexes containing a new N_2S_2 ligand: benzyl-N,N'-alkylbis (2-amino-1-cyclopentencarbodithioate). Transition Metal Chemistry. 2004; 29(1); p. 51-55.
8. Balboa B. S. Química de coordinación de iones metálicos en estado de oxidación II derivados de alfa-hidroxicarboxilatos. [Tesis Doctoral]. España, Universidad Santiago de Compostela, Facultad de Farmacia. 2007, p.21
9. Crabtree Robert H. , Fajarnés Eduardo P.: Química Organometálica de Los Metales de Transición, Universitat Jaume I, 1997, p. 21-29,33.
10. Basolo. F.: Química de los compuestos de coordinación. Reverte, 1980, p. 14,27,38-41,49.
11. Dillon. Patrick F.: Biophysics: A Physiological Approach. Cambridge University Press, 2012, p. 33.
12. Butler IS, Ardo JF. Química Inorgánica: principios y aplicaciones. 1 ed. en español. USA: Addison-Wesley Iberoamericana, S.A. 1992; p. 357-436, 698-756.

13. Huheey JE, Keiter EA, Keiter RL. Química Inorgánica. 4 ed. México: Oxford University Press y Harla. 1997; p. 411-613.
14. Valenzuela Cristóbal C.: Química general. Introducción a la Química Teórica. Universidad de Salamanca, 1995, p.215-227.
15. Anil Kumar De. A Text Book of Inorganic Chemistry, New Age International, 2007, p. 106-108.
16. Ricardo R. Contreras, “El origen del color en la naturaleza: una introducción a la Química del color”, Ediciones del Vicerrectorado Académico de la Universidad de los Andes, colección textos universitarios. Depósito Legal: LF23720078001937; ISBN: 978-980-11-1104-7. Primera edición 2007
17. Theodore L. Brown, H. Eugene LeMay, Jr., Bruce E. Bursten, Julia R. Burdge. Química la Ciencia Central, Pearson Educación, 2004, p. 939.
18. Rochow Eugene George. Química inorgánica descriptiva. Reverte, 1981, p. 205-206.
19. Contreras R. “Química Inorgánica 2”.Mérida. Clases 2012. T-03 pp NN
20. Ricardo R. Contreras. Tabla Periódica de los Elementos Químicos. Mérida: Departamento de Química de la Universidad de Los Andes; 2012. Impresión: Talleres Gráficos Universitarios, registrado bajo el depósito legal: CD 0740115.
21. Larsen Edwin M. Elementos de Transición. Reverté, 1972, p. 1.
22. Regnault V. Curso elemental de química para el uso de las universidades, colegios y escuelas especiales, Vol. II, Imprenta de Crapelet, 1850, p. 47.
23. Roqué Pedro y Pagani. Curso de química industrial, 1. Imprenta del Porvenir a cargo de B.Bassas, 1851, p. 12-14.
24. Virginia Melo, Virginia Melo Ruiz, Oscar Cuamatzi. Bioquímica de los procesos metabólicos, Reverte, 2007, p. 362,372-373,375.
25. Devlin Thomas M. Bioquímica: Libro de Texto con Aplicaciones Clínicas, Volumen 2, Reverte, 2004.p. 1054-1056.
26. Contreras RR. Complejos del tipo N_2S_2 : Biomimética del entorno metálico en plastocianinas. [Tesis de Licenciatura]. Mérida-Venezuela, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias. 1999.
27. Núñez G. Cristina. Diseño, síntesis y propiedades de nuevos receptores aza-, oxaaza- y tioazamacrocíclicos y de sus complejos metálicos, [Tesis Doctoral].España, Universidad Santiago de Compostela, Facultad de Química, 2009, p.20-25.
28. Takeshima T, Yokoyama M, Imamoto T, Akano M, Asaba H. The reaction of active methylene compounds with carbon disulfide in the presence of ammonia. III. The

- reaction of cyclopentanone and cycloheptanone. *Journal of Organic Chemistry*. 1969; 3(34): p. 730-732
29. Bordás B, Sohár P, Matolcsy G, Berencsi P. Synthesis and antifungal properties of dithiocarboxylic acid derivatives. II. Novel preparation of 2-alkyl-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylic acids and some of their derivatives. *Journal of Organic Chemistry*. 1972; 37(11); p. 1727-1730.
30. Pattnaik KC, Sen D. *Journal of Indian Chemical Society*. 1971; 48: p. 319
31. S.N. Choi and J.R Wasson. *Inorg. Chim. Acta.*,1975;13:p.133
32. Nag K, Joardar DS. Metal complexes of Sulfur-Nitrogen Chelating Agents. III. 2-aminocyclopentene-1-dithiocarboxylic Acid Complexes of Cr(III), Fe(III), Co(III), Fe(II) and Co(II). *Inorganica Chimica Acta* 1976; 17; p. 111-115.
33. Nag K, Joardar DS. Metal complexes of sulfur-nitrogen chelating agents. I. 2-aminocyclopentene-1-dithiocarboxylic acid complexes of Ni(II), Pd(II) and Pt(II). *Inorganic Chimica Acta* 1975; 14: 133-141.
34. Colt GC. Síntesis y caracterización de complejos del tipo [N-alkil-(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de etilo)M(II)], con M(II) = Cu, Ni y Co. Aplicaciones en biomimética de entornos metálicos. [Tesis de Licenciatura]. Mérida, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias. 2002.
35. Bharadwaj PK, Mandal S, Das G, Singh R, Shukla R. Synthesis and studies of Cu(II)-thiolato complexes. *Bioinorganic Perspectives*. 1997; 160: p. 191-235.
36. Cappa de Oliveira LF, Santos PS. On the coordination sites of 2-aminocyclopentene-1-dithiocarboxylic acid to Ni(II), Pd(II) and Pt(II): a resonance Raman investigation. *Vibrational Spectroscopy*. 1995; 10: p. 57-63.
37. Contreras RR, Fontal B, Bahsas A, Reyes M, Bellandi F, Suárez T, et al. Nueva estrategia de síntesis del 2-amino-1-ciclopentencarboditioato de propilo y de los proligandos derivados tipo $[N_2S_2]^{2-}$. *Avances en Química*. 2006; 1(2); p. 9-14.
38. Pereira F. Síntesis y caracterización de complejos de Zinc(II), Cobre(II) y Níquel(II) con nuevos ligandos del tipo N,N'-alkil-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato) de alilo. Biomimética de los aceites esenciales organosulfurados de la especie *Allium sativum*. [Tesis de Licenciatura]. Mérida, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias. 2007.
39. Misal L. Síntesis vía microondas del proligando bidentado ácido N-bencil-2-amino-1-ciclopentenditiocarboxílico y estudio de su química de coordinación frente a:

- Cobalto(II), Níquel(II), Cobre(II) y Paladio(II). [Tesis de Licenciatura]. Mérida, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias. 2008.
40. Torres L. Síntesis del Ácido N-dodecil-2-aminociclopenten-1-ditiocarboxílico vía microondas y sus complejos tipo MS_4 y MS_6 con $M = \text{Níquel (II), Cobalto(II), Cobre (II), Paladio (II) y Cobalto (III)}$. [Tesis de Licenciatura]. Mérida, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias. 2009.
41. Nakamoto K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. 5ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1997,p. 78-83
42. Brisdon Alan K. Inorganic Spectroscopic Methods. Oxford University Press Inc., New York, 1998,p. 10-13,56-71.
43. Silverstein R., Bassler G., Morrill T. Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos. Editorial Diana, 1980.
44. Figgis Brian N. Ligand Field Theory and its applications. Wiley-VCH, 2000.
45. Zvi Rappoport, Ilan Marek. The Chemistry of Organozinc Compounds: R-Zn. John Wiley & Sons,2007.
46. William Henderson, J. Scott McIndoe. Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds: Tools - Techniques – Tips. John Wiley & Sons, 2005.
47. Jürgen H. Gross. Mass Spectrometry: A Textbook. Springer,2011.
48. Pino P. y Pérez Bendito .Análisis de elementos-traza por Espectrofotometría de absorción molecular ultravioleta-visible. Universidad de Sevilla, 1983,p.187-190.
49. Harvey D. Química Analítica Moderna. 1 ed. Madrid: McGraw-Hill; 2002.
50. D.A. Skoog and D.M. West ,”Análisis instrumental”, Cap 22, pp 671-682, 2ª Edición, Editorial Interamericana (1987).
51. R. Chang ,“Fisicoquímica con aplicaciones a sistemas biológicos”, Cap. 9, pp. 245-288 3ª Edición, CECSA (1986).
52. Geary W. The use of Conductivity measurements in organic solvents for characterization of coordination compounds. Coordination Chemistry Reviews.1971;7:81.
53. Cuevas Gabriel. Introducción A la Química Computacional. Fondo de Cultura Economica, 2003.
54. Basolo and Pearson. Mechanisms of Inorganic Reactions. Second Edition. Wiley interscience publication.1968
55. Pearson R. Symmetry rules for chemical reactions. ”Orbital topology and elementary processes. Wiley interscience publication.1976

www.bdigital.ula.ve