



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POSTGRADO INTERDISCIPLINARIO EN QUÍMICA APLICADA  
MENCIÓN: ESTUDIO DE MATERIALES

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y  
BIOMIMÉTICA DE NUEVOS COMPLEJOS DE  
COBRE(II), NIQUEL(II), COBALTO(II)  
PLATINO(II) Y PLOMO(II)  
CON LIGANDOS  
NITRÓGENO-SULFURADOS  
DEL TIPO  $[NS]^{1-}$  Y  $[N_2S_2]^{2-}$ .

SERBIULA  
Tulio Febres Cordero

POR  
RICARDO RAFAEL CONTRERAS

2003

DONACION

SINTESIS, CARACTERIZACIÓN Y BIOMIMETICA DE NUEVOS COMPLEJOS DE  
COBRE(II), NIQUEL(II), COBALTO(II),  
PLATINO(II) y PLOMO(II) CON LIGANDOS  
NITRÓGENO-SULFURADOS DEL TIPO  $[NS]^{1-}$  y  $[N_2S_2]^{2-}$

Trabajo Especial de Grado presentado como requisito parcial para optar al título  
de Doctor en Química de la Universidad de Los Andes

Bdigital.ula.ve  
Por  
Ricardo Rafael Contreras

Comité evaluador:

Dr. Bernardo Fontal (Tutor)

Dr. Roberto Sánchez-Delgado

Dr. Pedro Navarro

Dr. Enrique Millán

2003

“Todo conocimiento objetivo del universo  
sigue urdiendo, hasta hoy, la tela que  
empezaron a tejer los griegos”

Bdigital.ula.ve (J. Burckhardt)

## RICARDO RAFAEL CONTRERAS

### Campos de Estudio

Campo mayor: Química Inorgánica.

Estudios en Química Inorgánica y Bioinorgánica:

Profesor Bernardo Fontal Rivera (Ph.D. University of California, Los Angeles, USA).

Estudios en Química Organometálica y Catálisis Homogénea:

Profesora Marisela Reyes (M. Se. University of California, Sta. Bárbara, USA)

Profesor Trino Suárez (M.Sc. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas)

Profesor Fernando Bellandi (M.Sc. Universidad de Los Andes)

Estudios en Fisicoquímica:

Profesor Rafael Almeida (Ph.D. University of California, Sta. Bárbara, USA)

Profesor José Miguel Orozco (Ph.D. University of Glasgow, UK)

Estudios en Química Orgánica:

Profesor Alí Bahsas (Ph.D. Indiana University, USA),

Estudios en Electroquímica:

Profesor Pedro Navarro (Ph.D. Claude Bernard Univ. Lyon, Francia) Profesor

Enrique Millán (Ph.D. University of Southampton, UK)

Estudios en Química Analítica:

Profesora Xiomara Romero de Navarro (Ph.D. Claude Bernard Univ. Lyon,

Francia) Profesora María del Rosario Brunetto (Ph.D., Universidad de Paris VI, Francia)

Estudios en Cristalografía:

Profesora Graciela Díaz de Delgado (Ph.D. University of Brandeis, USA)

Estudios en Bioquímica:

Michell Dubourdie (Ph.D. Univ. Marsella, Francia)

## AGRADECIMIENTOS

Laboratorio de Organometálicos, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela: Dr. Bernardo Fontal Rivera, M.Sc. Marisela Reyes, M.Sc. Trino Suárez, M.Sc. Fernando Bellandi, Lic. Pedro Cancines.

Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT), Ministerio de Ciencia y Tecnología, Caracas, Venezuela: Programa de Formación de Talentos.

Laboratorio Nacional de Resonancia Magnética Nuclear, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela: Dr. Alí Bhasas.

Laboratorio de Electroquímica, Universidad de Los Andes, Departamento de Química, Mérida, Venezuela: Dr. Pedro Navarro, Dr. Enrique Millán, Dra. Oiga Pérez de Márquez, Dr. Ricardo Hernández, Dra. Iris Martínez.

Beckman Institute, California Institute of Technology (CALTECH), Pasadena, California, USA: Dr. Harry B. Gray, Dr. Angelo J. DiBilio.

Laboratorio de Metales de Transición, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas, Venezuela: Dr. Roberto Sánchez-Delgado.

Profesores: Dra. Graciela Díaz de Delgado, Dr. Alfonso Loaiza, Dr. Michell Dubourdi, Dr. Adan López, Dr. Enrique Corao Febres, Dr. Miguel Alonso.

Licenciados en Química: Flor M. Nava, Jenny C. Moreno, Greis C. Colt, J. Oswaldo Nava.

Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico (CDCHT), Universidad de Los Andes: Proyectos C-1108-01-A y C-1161-02-08-B.

## INDICE

|                                               |    |
|-----------------------------------------------|----|
| 1. Resumen.....                               | ix |
| 2. Introducción .....                         | 12 |
| 2.1 justificación.....                        | 12 |
| 2.2 planteamiento general y antecedentes..... | 13 |

### SECCION EXPERIMENTAL

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| 3. Materiales y equipos .....             | 26 |
| 4. Síntesis de ligandos y complejos ..... | 27 |

### ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

|                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5. Conductancia molar .....                                                     | 56  |
| 6. Espectrometría de masas (EM) .....                                           | 57  |
| 7. Análisis termogravimétrico: (TGA y DSC).....                                 | 63  |
| 8. Espectroscopia de absorción electrónica (UV/Vis) .....                       | 67  |
| 9. Espectroscopia infrarroja (IR) .....                                         | 75  |
| 10. Resonancia magnética nuclear (RMN- <sup>1</sup> H y - <sup>13</sup> C)..... | 79  |
| 11. RESONANCIA espín ELECTRÓNICO (EPR).....                                     | 87  |
| 12. Electroquímica (VC).....                                                    | 93  |
| 13. Referencias.....                                                            | 104 |
| 14. Publicaciones.....                                                          | 114 |

- **R. R. Contreras**, T. Suárez, M. Reyes, F. Bellandi, P. Cancines, J. Moreno, M. Shahgholi, A. Di Bilio, H. B. Gray and B. Fontal, "Electronic Structure and Reduction Potentials of Cu(II) Complexes of [N,N'-alkyl-bis(ethyl-2-amino-1-cyclopentenecarbodithioate)] (alkyl = ethyl, propyl, and buthyl)", *Structure and Bonding* 106(2004), 71, in press.
- **R. R. Contreras**, B. Fontal, A. Bahsas, T. Suárez, M. Reyes, F. Bellandi, F. Nava and P. Cancines, "Synthesis of copper, nickel and cobalt complexes

containing a new N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ligand: benzyl-N,N'-alkylbis (2-amino-1- cyclopenten carbodithioate)", *Trans. Met. Chem.* 28 (2003), 00-00, in press.

- T. Suárez, B. Fontal, M. Reyes, F. Bellandi, **R. Contreras**, E. Millán, P. Cancines, "Synthesis, characterization and biphasic catalysis with RuCl<sub>2</sub>(DMSO)(TPPMS)<sub>3</sub>", *Trans. Met. Chem.* 28 (2003), 217.
- T. Suárez, B. Fontal, M. Reyes, F. Bellandi, **R. Contreras**, P. Cancines. D. Paredes, "Synthesis, Characterization and Biphasic Catalysis with RuCl(η<sup>5</sup>-C<sup>5</sup>H<sup>5</sup>)(TPPMS)<sub>2</sub>", *React. Kinet. Catal. Lett.* 76(2002), 161.
- **R. R. Contreras**, B. Fontal, Alí Bahsas, Trino Suárez, Marisela Reyes, Fernando Bellandi, "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", *J. Heterocyc/es Chem.* 38(2001),5,1223.

## 1. RESUMEN:

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y BIOMIMÉTICA DE NUEVOS COMPLEJOS DE COBRE(II), NIQUEL(II), COBALTO(II) PLATINO(II) y PLOMO(II) CON LIGANDOS NITRÓGENO-SULFURADOS DEL TIPO  $[\text{NS}]^{1-}$  y  $[\text{N}_2\text{S}_2]^{2-}$ .

Los complejos de cobre(II), níquel(II), cobalto(II) de los ligandos nitrógeno-sulfurados tipo  $[\text{NS}]^{1-}$  y  $[\text{N}_2\text{S}_2]^{2-}$ : ciclopentencarboditioato de etilo ( $\text{L}_1$ ); N,N'-alquil-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de metilo) (alquilo = etilo,  $\text{L}_2$ ; propilo,  $\text{L}_3$ ; butilo,  $\text{L}_4$ ); N,N'-alquil-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de bencilo) (alquilo = etilo,  $\text{L}_5$ ; propilo,  $\text{L}_6$ ; butilo,  $\text{L}_7$ ); N,N'-alquil-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de etilo) (alquil = etilo,  $\text{L}_8$ ; propilo,  $\text{L}_9$ ; butilo,  $\text{L}_{10}$ ); N-alquil-2-amino-1-ciclopentencarboditioato de etilo (alquil = metilo,  $\text{L}_{11}$ ; propilo,  $\text{L}_{12}$ ; iso-butilo,  $\text{L}_{13}$ ); los complejos de platino(II) con N,N'-alquil-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de bencilo) (alquilo = etilo,  $\text{L}_5$ ; propilo,  $\text{L}_6$ ) y los complejos de plomo(II) y plomo(IV) con el ligando bidentado 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1*H*,3*H*)quinazolina-8-carboditioato de metilo ( $\text{L}_{14}$ ), fueron sintetizados y caracterizados a través de conductimetría, espectrometría de masas (EM), espectroscopia de absorción electrónica (UV/Vis), espectroscopia infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear (RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ), resonancia de espín electrónico (EPR) y voltametría cíclica (VC). Los datos analíticos indican para todos los complejos una estequiometría 1:2 y 1: 1 metal-ligando para los complejos con los ligandos  $[\text{NS}]^{1-}$  y  $[\text{N}_2\text{S}_2]^{2-}$  respectivamente. En los espectros de masas de la mayoría de los compuestos se pudieron observar la aparición de los iones moleculares y la composición monomérica de los compuestos se determinó a partir del estudio del patrón de isótopos. La fragmentación inicial ocurre en las partes periféricas de las moléculas (grupos N-alquilo y S-alquilo). La información termogravimétrica apunta hacia una fórmula tipo:  $[\text{M}(\text{II})\text{L}_{14}(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , con  $\text{M}(\text{II}) = \text{Cu}$  ó  $\text{Ni}$  y  $[\text{ML}_{14}(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})]$ , con  $\text{M} = \text{Pb}(\text{II})$  ó  $\text{Pb}(\text{IV})$  y  $\text{OAc}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$ . Los espectros de absorción electrónica se caracterizaron por presentar un

importante número de bandas en la región del UV/Vis. Adicionalmente se observaron algunas bandas en la región del infrarrojo cercano. Todos los complejos presentaron un espectro similar en la región del UV. Las bandas en la región de 220 - 500 nm fueron asignadas como bandas de transferencia de carga (LM-ML TC) o transiciones de los ligandos. Los ligandos libres presentaron una o más bandas en la región de 230 - 410 nm, causadas por transiciones del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  ó  $n \rightarrow \sigma^*$ . Los espectros de absorción de los complejos de cobre(II), níquel(II) y cobalto(II) presentaron una banda de transición  $d \rightarrow d$  en la región de 700 - 1100 nm, asignada (asumiendo simetría  $C_{2v}$ ) como: triplemente degenerada  ${}^2A_2 \leftarrow {}^2A_1$ ,  ${}^2B_1 \leftarrow {}^2A_1$  Y  ${}^2B_2 \leftarrow {}^2A_1$ , para Cu(II);  ${}^3B_2 \leftarrow {}^3A_2$  para Ni(II) y  ${}^4B_2 \leftarrow {}^4A_2$ , para Co(II). La mayoría de los complejos de cobre(II), níquel(II), cobalto(II), presentaron una banda en la región de 450-550 nm, asignadas a mecanismos de transferencia de carga (LMTC) del tipo  $S(\text{tiolato})-M(II)$  ( $d\pi \rightarrow d\pi$ ), la cual se correlaciona con la banda (S.Cys)TT  $\rightarrow M(II)$  de metalobiomoléculas mononucleares: proteínas azules de cobre tipo 1, nativa y sustituidas con Ni(II) y Co(II), níquel hidrogenasas. Un análisis comparativo de las bandas observadas y las reportados para algunos sistemas biológicos indica una buena aproximación del sistema modelo al sitio biológico, especialmente en los sistemas:  $M(II)L_{4,7,10,13}$ . En los espectros de infrarrojo, el acomplejamiento se caracterizó por una disminución o desaparición del estiramiento  $\nu(N-H)$  y el desplazamiento al rojo de la banda  $\nu_a(C=C) + \nu_a(C=N)$  en  $1580\text{ cm}^{-1}$ . El desdoblamiento de la banda  $\nu_a(C(=S)S-)$  en  $900\text{ cm}^{-1}$  y un efecto hipsocrómico en la banda  $\nu_s(C(=S)S-)$  entorno a  $780\text{ cm}^{-1}$ , apunta hacia una coordinación unidentada del metal(II) a través del grupo carboditiato. Se asignaron los estiramientos:  $\nu_a[M(II)-N]$  (modo  $B_2$ ), entorno a los  $520\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_s[M(II)-N]$  (modo  $A_1$ ) alrededor de  $460\text{ cm}^{-1}$ . Se realizó la elucidación estructural completa de todos los ligandos a través de espectros de RMN- ${}^1H$  y  ${}^{13}C$ , para la asignación de todas las señales se utilizaron adicionalmente experimentos RMN-bidimensionales (COSY, HMQC, HMBC). En los espectros de RMN- ${}^1H$  de los complejos de níquel(II) se manifestó un efecto de desplazamiento por contacto paramagnético, con fuerte deslocalización sobre el anillo quelante y

participación del grupo nitrogenado, el doble enlace del anillo de ciclopenteno y el grupo carboditioato. La estructura hiper- y superhiperfina de los espectro de EPR realizados a los complejos  $CuL_{8-10}$  (tolueno:diclorometano (1:1) a 20 °K, y diclorometano a 298 °K), demuestra la coordinación de dos átomos de nitrógeno equivalentes al cobre y los parámetros del espín hamiltoniano ( $CuL_8$   $g_{||} = 2.115$ ,  $A_{||} = 187 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ;  $CuL_9$ ,  $g_{||} = 2.128$ ,  $A_{||} = 165 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ;  $CuL_{10}$ ,  $g_{||} = 2.138$ ,  $A_{||} = 147 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) se ajustan a una esfera de coordinación planar distorsionada  $CuN_2S_2$ . De estos últimos, el complejo  $CuL_{10}$  es quien posee la esfera de coordinación más distorsionada y se aproxima más a los sistemas biológicos, como se desprende de la comparación entre el parámetro  $g_{||}/A_{||}$  obtenido y los reportados para algunas proteínas azules de cobre. En la voltametría cíclica, un comportamiento irreversible o cuasi-reversible fue observado para los procesos electroquímicos catódicos -0,8 a -0,03 V,  $[M(II)L_n]^{2+} \rightarrow [M(I)L_n]^+$ , reducción de los complejos Cu(II) y Ni(II) Y anódicos entre +0,12 a +0,9 V,  $[M(II)L_n]^{2+} \rightarrow [M(III)L_n]^{3+}$ , oxidación de Ni(II) y Co(II). Todos los datos espectroscópicos demuestran que en las series de complejos con los ligandos tetradentados ( $L_{2-4,5-7,8-10}$ ), alargando la cadena N,N'-alquílica aumenta la distorsión del centro metálico desde una simetría planar, con los ligandos de cadena corta con N,N'-etilo, hasta tetraédrica distorsionada con N,N'-propilo y N,N'-butilo. Adicionalmente se reporta la síntesis y caracterización de los ligandos 2,4-bis (ciclohexano) diespiro -1,2,3,4,4a,5,6,7 - octahidro-(1*H*,3*H*)-quinazolina-8-carboditioato de alquilo (alquilo = iso-butilo,  $L_{15}$ ; bencilo,  $L_{16}$ ), N-alquil-2-amino-1-ciclopentencarboditioato de metilo (alquil = hexilo,  $L_{17}$ ; bencilo,  $L_{18}$ ), 2espiro( cicloheptano )-4-tiono-[5,6,7,8]- tetrahidro-(1*H*,4*H*)-3, 1-cicloheptatiazina ( $L_{19}$ ).

Como una aplicación se reporta un electrodo de pasta de carbono modificado (ECM) con el ligando  $L_{14}$ , como un nuevo método para la determinación de Pb(II) a partir de muestras acuosas y con un buen límite de detección.

**SUMARIO:** Ligandos nitrogeno-sulfurados sintetizados: Diecinueve (19), Diez (10) bidentados ( $[NS]^{1-}$ :  $L_{1,11-19}$ ), Nueve (09) tetradentados ( $[N_2S_2]^{2-}$ :  $L_{2-10}$ ). Complejos

metálicos sintetizados: Cuarenta y tres (43), desglosados de la siguiente manera: Catorce (14) complejos de cobre(II) ( $\text{CuL}_{1-14}$ ); Trece (13) complejos de níquel(II) ( $\text{NiL}_{1-3,4-14}$ ); Doce (12) complejos de cobalto(II) ( $\text{CoL}_{1-3,4-13}$ ); Dos (02) complejos de platino(II) ( $\text{PtL}_{8-9}$ ); Dos (02) complejos de plomo ( $\text{Pb(II)L}_{14}$ ,  $\text{Pb(IV)L}_{14}$ ).

**PALABRAS CLAVE:** Complejos metálicos · Estructuras electrónicas · Potenciales de reducción · Espectros de EPR. Biomimética.

Bdigital.ula.ve

## 2. INTRODUCCIÓN:

### 2.1 JUSTIFICACIÓN:

"La Física (y la Química) debe mantener un estrecho contacto con la Biología, porque será la Biología y no la Física probablemente el escenario central de los avances científicos durante los años por venir".\* Esta frase de Freeman Dyson notable pensador e investigador de los problemas modernos, resume mucho de la filosofía que la Química Bioinorgánica y la Biomimética plantean, indica la justificación e importancia de un acercamiento por parte de la Química hacia los problemas de la Biología, con miras a una mayor comprensión de su fenomenología. Hoy más que nunca se reconoce la necesidad de volver la mirada a la Naturaleza (*Bio-*), pues se entiende que uno de los mayores retos de la ciencia postmoderna es el desarrollo de tecnologías que sean compatibles con el medio ambiente, a fin de minimizar el impacto de las actividades humanas en los ecosistemas y garantizar la conservación del fenómeno Vida en nuestro planeta. Esta tendencia se ha manifestado en el desarrollo de lo que suele denominarse como "Química Verde", que persigue armonizar los procesos y las tecnologías industriales con el medio ambiente, a través de la utilización de solventes menos agresivos (v.gr.  $H_2O$ ), el desarrollo de procesos que requieran de condiciones de trabajo suaves, la reutilización y el reciclaje de los componentes químicos. Para alcanzar estos objetivos, se ha planteado concentrar esfuerzos en conocer mejor los procesos y las reacciones químicas que la propia Naturaleza ha empleado y perfeccionado a lo largo de la evolución. De acuerdo con este postulado, se ha propuesto el desarrollo de compuestos modelo con el fin de comprender mejor el papel de los átomos metálicos en las funciones biológicas, dado que se reconoce que la reactividad dirigida a producir actividad biológica, depende principalmente del átomo metálico (y su entorno). El desarrollo de compuestos modelo de metalobiomoléculas lo lleva a cabo el área conocida como Biomimética, la cual a través de la síntesis y caracterización de complejos con ligandos nitrogenados,

---

\* Freeman Dyson, *El Futuro de la Física*, en: *De Eras a Gaia*, Metatemas, Barcelona, 1994.

oxigenados y sulfurados, estudia la posibilidad de reproducir las propiedades espectroscópicas de sitios activos biológicos. Especial atención merece el sitio metálico  $[M^{2+}(N-His)_2(S-Cys)(SMet)]$ , muy recurrente en la naturaleza a causa de la variedad de funciones biológicas de las que son capaces las metalobiomoléculas con este tipo de entorno metálico, especialmente las de tipo catalítico: electrotransferasas, oxidoreductasas, hidrolasas, isomerasas, sintetasas, etc. Así mismo, la versatilidad de los ligandos, especialmente aquellos nitrógeno-sulfurados, y el tipo de metales que pueden ser coordinados, genera importantes perspectivas respecto de las aplicaciones que se pueden derivar de este tipo de investigaciones en Catálisis Homogénea y Bifásica, en Electroquímica, en Química Medicinal, entre otras.

## **2.2 PLANTEAMIENTO GENERAL Y ANTECEDENTES:**

En la Química Inorgánica, la Química de Coordinación[1] o de los complejos de metales de transición que es especialmente rica, en cuanto a la diversidad de especies que poseen la capacidad de coordinar iones metálicos (ligandos), la variedad de metales y sus diversos iones, ha experimentado en las últimas décadas un amplio y rápido desarrollo impulsada por los avances en la instrumentación científica. En este orden de ideas, podemos citar los avances relacionados a la síntesis de nuevas y complejas estructuras basadas en lo que se ha dado por denominar "arquitectura o ingeniería molecular" [2] o el desarrollo de sistemas moleculares que hacen mímica de los sitios metálicos de interés biológico [3], estudiadas por la Química Bioinorgánica [4]. La variedad y versatilidad de los compuestos que han podido ser sintetizados y caracterizados contrastan con la diversidad en cuanto a las funciones encontradas para las moléculas de complejos; estas van desde la Catálisis (homogénea, bifásica y heterogénea: hidrogenación[5], carbonilación[6], hidroformilación[7], catálisis asimétrica[8]), Electroquímica (electrodos de pasta de carbono modificados[9]), Química Medicinal (quelatoterapias[10], quimioterapia[11], Biomateriales[12]) ,

Agroquímica[13], entre otras. Por su parte, la Naturaleza le ha dado uso a los complejos metálicos y ha experimentado a lo largo de la evolución con diversas formas de utilizar las propiedades de los iones y sus ligandos en la optimización de procesos biológicos, que se encuentran asociados a las metalobiomoléculas[3]. Estas funciones biológicas se han clasificado en cinco grandes grupos: i) Estructural[14] (configuración de la proteína, estructura terciaria y/o cuaternaria); ii) Almacenaje[15,16] (Biomineralización: captación, fijación y liberación de metales en forma soluble); iii) Electrotransferencia[17] (captación, liberación o almacenamiento de electrones); iv) Enlazando dioxígeno[18,19] (metal-O<sub>2</sub>: coordinación y disociación); y v) Catalítico[4] (fijación, activación y número de recambio ó turnover). A través de la Química Bioinorgánica que estudia a las metalobiomoléculas desde la perspectiva de su actividad biológica específica y por tanto de las reacciones químicas asociadas, se han dado los pasos iniciales en la dirección de aprovechar este conocimiento eventualmente en el desarrollo de procesos industriales menos agresivos al medio ambiente en la línea de lo que como la "Química Verde"[20].

De acuerdo con la Agencia de Protección del Medioambiente del gobierno de EE.UU., la Química Verde es el uso de la Química para prevenir la contaminación. En particular, la Química Verde trata con el diseño de productos o procesos que reducen o eliminan el uso o la producción de sustancias peligrosas, al ofrecer alternativas de mayor compatibilidad ambiental, comparadas con los productos o procesos disponibles actualmente, cuya peligrosidad es mayor y que son usados en aplicaciones industriales. La Química Verde promueve la prevención de la contaminación a nivel molecular. Las tecnologías de Química Verde se enfocan en tres áreas prioritarias de acción: a) La utilización de rutas sintéticas alternativas basadas en Química Verde; b) La utilización de condiciones de reacción alternativas (suaves) basadas en Química Verde y e) El diseño de sustancias químicas que sean menos tóxicas que las disponibles actualmente o más seguras con respecto a su potencial de accidentes. Estos últimos postulados han aumentado el interés por el conocimiento del papel de los sitios activos o centros metálicos y de los ligandos que contribuyen y le confieren a las

metalobiomoléculas su actividad biológica específica, en la perspectiva de generar nuevos conocimientos que puedan ser eventualmente aplicados en el desarrollo de tecnologías de Química Verde. Para entender el papel específico de los átomos metálicos en la metalobiomoléculas se requiere fundamentalmente de un profundo conocimiento estructural, en cuanto a la geometría y el entorno (ligandos) del centro metálico. Este conocimiento en muchas ocasiones y dado la limitación en cuanto a la obtención de cristales de la proteínas nativa, requiere el desarrollo de compuestos modelo, de lo cual se encarga la Biomimética[21] como área auxiliar de la Química Bioinorgánica.

Etimológicamente el termino "*Biomimética*", proveniente del griego clásico *βιο*-"vida" en relación con la biología y de *μιμητικός*, "mimético", que imita por mimetismo; y denota un esfuerzo por mimetizar a la naturaleza acercándose a su comportamiento frente a situaciones concretas. Desde un punto de vista químico, se trata de sintetizar un compuesto modelo que se asemeje en cuanto a las propiedades fisicoquímicas a un compuesto biológico natural. En el campo de la Química Bioinorgánica la Biomimética, enfoca su investigación en el desarrollo de compuestos modelo de bajo peso molecular cuyas estructuras se aproximan o duplican a la estructura del sitio metálico en cuanto a composición, tipos de ligandos, geometría y estado de oxidación. Estos modelos, desde luego, no pueden llegar a simular los efectos del ambiente proteínico, sin embargo, esto puede ser considerado como una ventaja pues al encontrarse libre de la proteína, los modelos reflejan las propiedades intrínsecas de la unidad de coordinación, que es la información que se precisa desde el punto de vista de la reactividad frente a procesos y/o reacciones químicas. De manera general, en la Biomimética el desarrollo de compuestos modelo permite: a) La deducción de la estructura mínima: cuando se desconoce la estructura del sitio se puede llegar a proponer una estructura mínima basados en la concordancia de las propiedades espectroscópicas del modelo respecto del sitio metálico; b) La determinación de los requerimientos mínimos del sitio: cuando se conoce la estructura del sitio metálico el modelo puede arrojar información acerca de los requerimientos

estructurales (geometría y tipo de ligandos) mínimos necesarios para cumplir con la función biológica. e) Precisar la influencia del medio: el estudio a través de análogos sintéticos puede proporcionar información acerca de la influencia del ambiente biomolecular en las propiedades intrínsecas del sitio metálico.

En los últimos años la Biomimética está abordando problemas más difíciles. Ahora se desarrollan modelos capaces de reproducir procesos complicados como los enzimáticos. En este sentido se está trabajando en el diseño de enzimas sintéticas[22,23], y en la simulación de los procesos de Biomineralización[24]. Como se deduce, la perspectiva en cuanto a los niveles de aplicación de la filosofía de la Biomimética es impresionante. Particularmente, existe un sitio metálico de mucho interés a causa de su alto grado de recurrencia en la naturaleza:  $[M^{2+}(N-His)_2(SCys)(S-Met)]$ . Este tipo de entorno metálico es muy interesante en cuanto a la variedad de metales y funciones de las que tiene capacidad: Fe(II) del grupo *hemo* en citocromos, mio- y hemoglobina, ferredoxinas [25]; Cu(II) en las proteínas azules de cobre como azurinas, plastocianinas y hemocianinas[26,27], Ni(II) en la hidrogenasa o la ureasa [28], Zn(II) en el alcohol dehidrogenasa, anhidrasa carbónica o las proteínas denominadas "dedos de zinc" [29] involucradas en la activación y regulación de la transcripción del ADN. En las Figuras 1 y 2, se pueden apreciar ejemplos de los entornos metálicos en algunas metalobiomoléculas representativas.

Adicionalmente, en la Tabla 1 se pueden observar algunas enzimas de cobre, oxidasas y oxigenasas, y su función biológica específica (reacción catalítica). Como se desprende la Tabla 1, las reacciones catalizadas por cobre, ya sea en forma monomérico o en cúmulos, son muy interesantes y las posibilidades de su aplicación tecnológica son considerable. En todos los casos la Naturaleza utiliza como ligandos biológicos los propios residuos de aminoácido denominados ligandos endógenos: amido (asparagina y glutamina), amino (lisina y arginina) y carboxilato (ácido aspártico y glutámico), que están localizados en el -C ó -N terminal de la cadena del polipéptido, dentro de la cadena misma o en un sitio de la cadena (excepto para amino y carboxilato), sulfurados (tiolato y tioéter de la cisteína y metionina respectivamente), imidazólico (histidina), hidrofóbicos, inerte e

hidrofílico se encuentran exclusivamente en sitios internos de la cadena peptídica. Así mismo, la Naturaleza en el marco de la evolución ha desarrollado algunos ligandos particulares distintos a los residuos de aminoácido, los cuales son denominados grupos prostéticos, esto involucra unidades *hemo* y *corrina*, las cuales pueden ser, en uno u otro caso, enlazadas de forma covalente o no a la proteína (a través de interacciones electrostáticas). En estos casos las propiedades intrínsecas del metal están íntimamente ligadas a las del macrociclo, principalmente a través de la deslocalización de los orbitales *d* y de los orbitales del anillo.

Bdigital.ula.ve

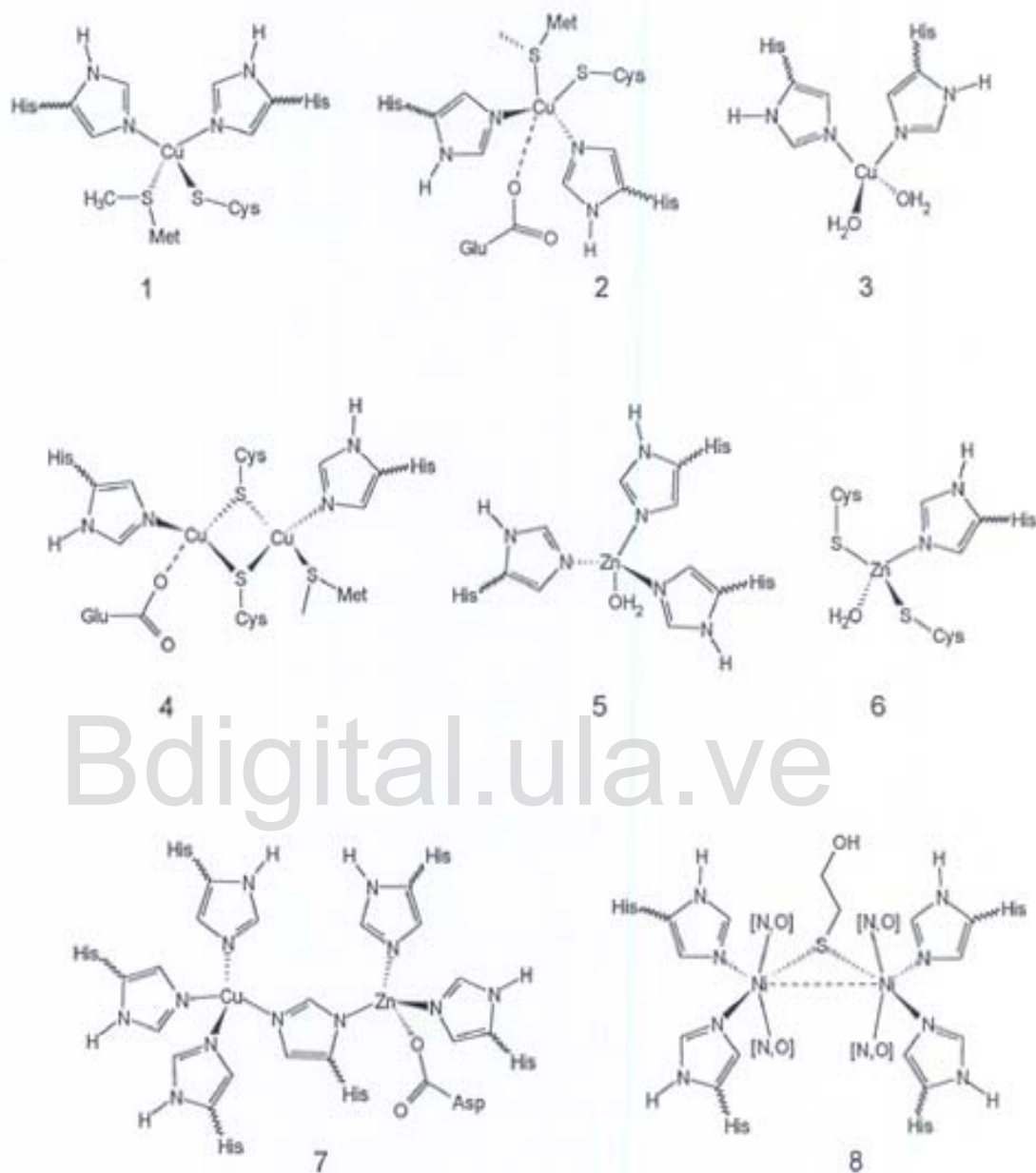


**Figura 1:** Estructura de algunos sitios metálicos en metalobiomoléculas; 1. Cu / Plastocianina; 2. Cu / Azurina; 3. Cu / Amina Oxidasa; 4. Cu<sub>2</sub> / Sitio dímérico Cu<sub>A</sub>; 5. Zn / Anhidrasa Carbónica; 6. Zn / Alcohol dehidrogenasa; 7. Cu/Zn / Superóxido dismutasa 8. Ni / Ureasa. Nomenclatura de los residuos de aminoácido: His= histidina, Cys = Cisteína, Met = Metionina, Glu = ácido Glutámico.

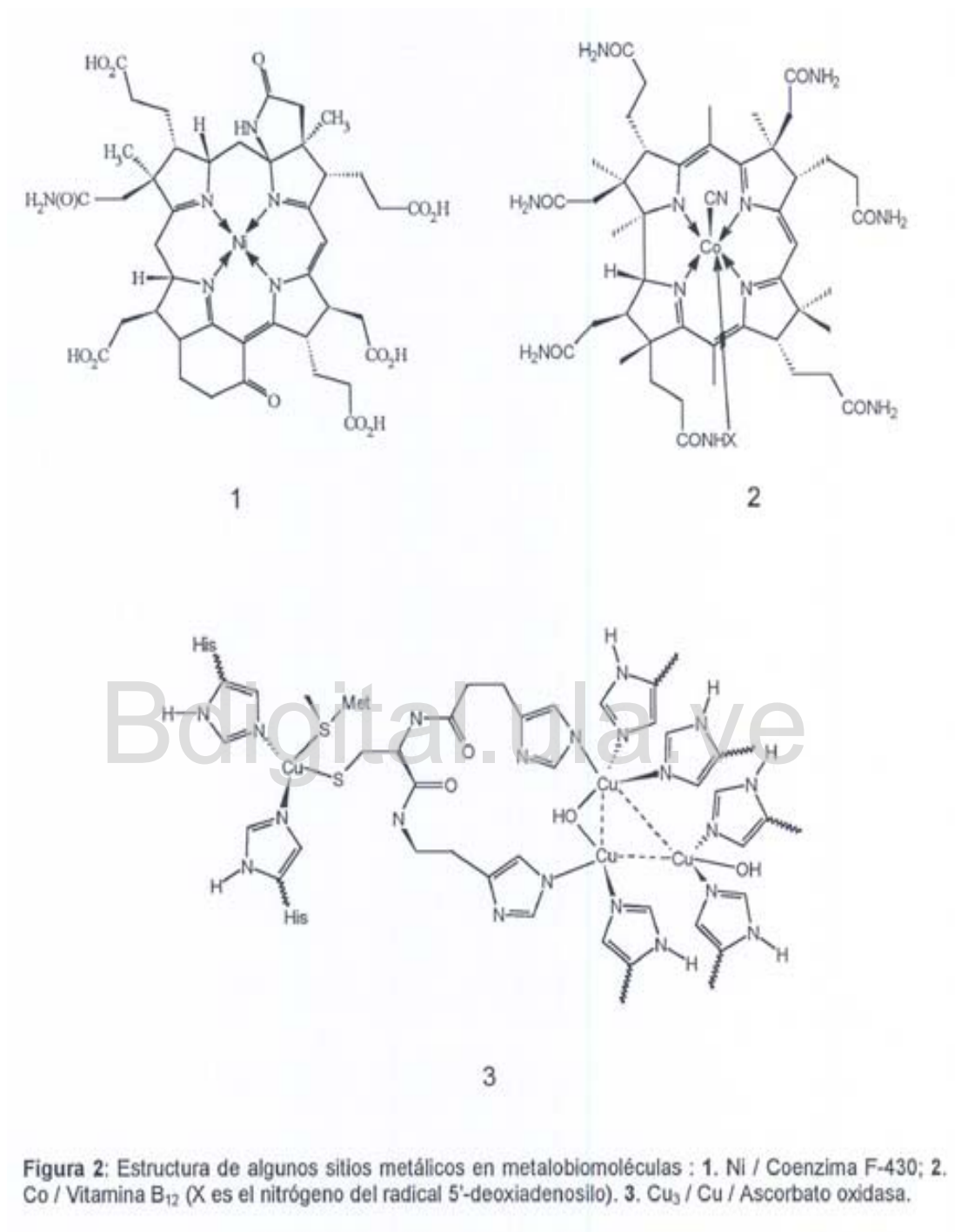


**Tabla 1:** Algunas cobre oxidasas y oxigenasas y su función biológica específica [3].

| Tipo de Enzima                                   | Tipo de Reacción                                                             | Enzima <sup>a</sup><br>Representativa               | Reacción Catalítica <sup>b</sup> |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------|
| <b>Enzimas mononucleares de cobre</b>            |                                                                              |                                                     |                                  |
| Oxidasa                                          | 2e <sup>-</sup> oxidación                                                    | Amina Oxidasa<br>(AmO) ✓                            |                                  |
|                                                  | 2e <sup>-</sup> reducción de O <sub>2</sub>                                  | Galactosa Oxidasa<br>(GO) ✓                         |                                  |
| Reductasa                                        | 1e <sup>-</sup> oxidación de PsAz                                            | Nitrito Reductasa<br>(NitR) ✓                       |                                  |
|                                                  | 1e <sup>-</sup> reducción de NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                    |                                                     |                                  |
| <b>Enzimas binucleares no acopladas de cobre</b> |                                                                              |                                                     |                                  |
| Monooxigenasa externa                            | hidroxilación                                                                | Dopamina<br>β-hidroxilasa<br>(DBH)                  |                                  |
|                                                  |                                                                              | Peptidiglicina α-hidroxil<br>Monooxigenasa<br>(PHM) |                                  |
| <b>Enzimas binucleares acopladas de cobre</b>    |                                                                              |                                                     |                                  |
| Monooxigenasa externa                            | hidroxilación<br>2e <sup>-</sup> oxidación                                   | Tirosinasa<br>(Tyr)                                 |                                  |
| <b>Enzimas trinucleares de cobre</b>             |                                                                              |                                                     |                                  |
| Oxidasa                                          | 4 x 1e <sup>-</sup> oxidación<br>4e <sup>-</sup> reducción de O <sub>2</sub> | Ascorbato Oxidasa<br>(AO) ✓                         |                                  |
|                                                  |                                                                              | Ceruplasmin<br>(CP) <sup>c</sup> ✓                  |                                  |
|                                                  |                                                                              | Laccasa<br>(LC)                                     |                                  |
|                                                  |                                                                              | Cobre metano<br>Monooxigenasa<br>(MMO) <sup>d</sup> |                                  |

<sup>a</sup>El signo ✓ indica aquellas enzimas cuya estructura ha sido resuelta cristalográficamente. <sup>b</sup>Nomenclatura utilizada: TOPAQ = TOPA quinona; PsAz = pseudoazurina; AsCH<sub>2</sub> = ascorbato; NADH = nicotinamida dinucleótido. <sup>c</sup>La ceruplasmina es altamente específica para realizar la función oxidativa; el Fe<sup>2+</sup> es uno de varios sustratos particulares de esta enzima. <sup>d</sup>Datos magnéticos y de EPR indican que la MMO contiene un cúmulo trinuclear de cobre.

La Biomimética plantea la síntesis de ligandos tomando en consideración diversos efectos de naturaleza estérica y/o electrónica, con la finalidad de introducir en el complejo metálico, propiedades que se acerquen a las observadas sitio activo en la proteína nativa. Este tipo de tratamiento se encuentra facilitado a través de las consideraciones de arquitectura molecular y las extensas bases de datos cristalográficas que existen de las metalobiomoléculas, el cual incluye todos los datos de naturaleza espectroscópica. Tomadas en consideración la geometría del centro metálico en el cual se ha centrado el interés y diseñado el ligando con estas consideraciones de geometría, se lleva a cabo la síntesis del complejo metálico. Los resultados de la caracterización de los compuestos modelo a través de las diversas técnicas espectroscópicas y electroquímicas permiten realizar un análisis comparativo con los datos análogos reportados para la metalobiomolécula y por lo tanto permite determinar el grado de aproximación del complejo metálico modelo.

El sitio metálico  $[M^{2+}(N-His)_2(S-Cys)(S-Met)]$  ha sido objeto de investigación desde hace ya algunos años, aprovechando el desarrollo de la Química de los compuestos heterocíclicos nitrógeno-sulfurados[30] y de las tiosemicarbazonas, tiosemicarbazidas, ditióxamiamidas, ditiocarboxilatos, tio- $\beta$ -dicetonas y *N*-alquil-tiopicolinamidas. Los artículos de revisión de P. K. Bharadwaj et al. [31] y E. Raper [32] en química de coordinación de cobre y M. A. Halcrow et al. [33] en el campo de la química de coordinación de níquel, recogen las aplicaciones de este tipo de ligandos nitrógeno-sulfurados en modelaje de metalobiomoléculas y proporcionan una interesante visión del estado del arte en esta área. Más recientemente tenemos los trabajos de A. La Cour et al. [34,35] e Y. Kim [36]. Otra línea de investigación se ha concentrado en la Química de los derivados de los *N*-alquil-2-carboditioatos, iniciada por K. Nag y D. S. Joardar [37,38] y R. D. Bereman et al. [39-43] con *N*-alquil-2-aminociclopentencarboditioato de metilo. En la Tabla 2 podemos observar algunos complejos seleccionados de Cu, Ni, Co y Zn sintetizados con ligandos nitrógeno-sulfurados que tienen interés desde la perspectiva de una posible biomimética de entornos metálicos. Adicionalmente, en

la Figura 3 podemos apreciar la estructura de Lewis de algunos de esos ligandos utilizados en la biomimética de entornos metálicos tipo  $[M^{2+}(N_2S_2)]$ .

En el Laboratorio de Organometálicos-U. L.A. se ha adelantado una serie de investigaciones conducentes a establecer nuevas rutas de síntesis de ligandos polidentados que contengan como átomos donadores bases intermedias y/o blandas de acuerdo a la escala de Pearson [44,45], esto es N y S como heteroátomos, que le confieren versatilidad en cuanto al tipo de metales y el campo de aplicación de los complejos con ellos sintetizados [46-48], algunos de ellos probados preliminarmente en el acomplejamiento de metales de transición [49].

Bdigital.ula.ve

**Tabla 2:** Algunos complejos seleccionados de Cu, Ni, Co, Zn, con átomos donadores tipo N, S, O de importancia en el campo de la Biomimética.

| Complejo <sup>a</sup>                                                                  | Geometría de Coordinación y Donadores <sup>b</sup> | Ref. |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------|
| Cu[bis-(tiosemicarbazona)]                                                             | Tet <sup>c</sup> , N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>   | 50a  |
| Cu[2,2'-bis-(1-fenil-3-metil-5- <i>ter</i> -butiltiopirazol-4-ilmetileneamino)bifenil] | Tet, N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                 | 51   |
| Cu[2,6-bis[2-(tiofen-2-ilmetilimino)etil]piridina)] <sub>2</sub>                       | Oct, N <sub>6</sub>                                | 52   |
| Cu[bis(1-metil-4,5-difenilimidaz-2- <i>oil</i> )carbinol] <sub>2</sub>                 | Tet, N <sub>4</sub>                                | 53   |
| Cu(II)(CN)[tris-(piridilmetil)amina]                                                   | BPT, N <sub>4</sub> C                              | 54   |
| Cu[N,N-bis(benzimidazol-2-ilmetiltioetil)metil-amina]                                  | BPT, N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>                 | 55   |
| CuBr <sub>2</sub> [bis(2-benzimidazolil)etano]                                         | Tet, N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>                | 56   |
| Cu <sup>+</sup> [1,3,5-tris(3-metil-1-imidazolil-2-tiona)-2,4,6-trietil-benceno]       | TriPI, N <sub>3</sub>                              | 57   |
| Cu[bis-((ciclopentil)[(2-oxo-1 <i>H</i> -benzo-1-iliden)metil]aminato)] <sub>2</sub>   | Tet, N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                 | 58   |
| Cu(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [5-(3,5-dimetilpirazol-1-il)-3-tio-pentanamina]      | PySq, N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>               | 59   |
| Cu <sub>2</sub> (OAc)[N,N,N-tris-(2-piridilmetil)-1,3-diaminopropan-2-ol]              | PIsq, N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y              | 60   |
| Cu[4,6-di- <i>ter</i> -butil-2-fenilsulfanilfeno] <sub>2</sub>                         | BPT, N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>                 |      |
| Cu[ <i>trans</i> -bis(imidato) <sub>2</sub> bis-(1,2-difeniletilamina)] <sub>2</sub>   | PIsq, O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                | 61   |
| Cu(CIO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [N,N'-ditosil-etilendiamina]                        | PIsq, N <sub>4</sub>                               | 62   |
| Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [N,N'-ditosil-etilendiamina]                        | Tet <sup>c</sup> , N <sub>4</sub>                  | 63   |
| CuCl <sub>2</sub> [N <sup>1</sup> -(2-acetilpiridina)piridin-2-carboxamidrazona)]      | BPT, N <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>                | 64   |
| Cu[2-amino-5(o-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiodiazolato]                                      | Tet, N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                 | 65   |
| Cu[L-mercaptoacetil-L-histidina]                                                       | PIsq, N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                | 66   |
| Cu[2-mercaptopropil-L-cisteína]                                                        | PIsq, N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                | 66   |
| Ni[N,N'-bis(3-tiobutil)1,5-diazaciclooctano]                                           | PIsq, N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                | 67   |
| Ni(CN)[N,N'-etilenbis-2-(acetiltio)isobutiramida]                                      | PySq, N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> C              | 68   |
| Ni[piridino-2,6-bis(tiocarboxilato)] <sub>2</sub>                                      | Oct, N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                 | 69   |
| Ni[bis(2-mercaptoetil)(2-(metiltio)etil)amina] <sub>2</sub>                            | PIsq, NS <sub>3</sub>                              | 70   |
| Ni[3,14-dimetil-4,13-diaza-7,10-ditiohexadeca-3,13-dieno-2,15-diona dioxima]           | Oct, N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>                 | 71   |

**Tabla 2:** (Continuación).

| Complejo <sup>a</sup>                                                                    | Geometría de Coordinación y Donadores <sup>b</sup> | Ref. |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------|
| Ni(SPh) <sub>2</sub> (CN)[2,6-bis{1-(fenilimino)etil}piridina]                           | Oct, N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> C               | 71   |
| Ni[2-mercaptopiridina <i>N</i> -óxido] <sub>2</sub>                                      | PISq, O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                | 72   |
| Ni[β-aminotona] <sub>2</sub>                                                             | PISq, N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                | 73   |
| Ni(SPh)[piridina-2,6-dimetanol]                                                          | PISq, NS <sub>3</sub>                              | 74   |
| Ni[3,5-ditertiarilbutil-1,2-bencenditiolato] <sub>2</sub>                                | PISq, S <sub>4</sub>                               | 75   |
| Ni[2-(2,2-difenil-2-mercaptoetil)piridina] <sub>2</sub>                                  | PISq, S <sub>4</sub>                               | 76   |
| Ni[2,2',11,11'-tetrafenil-1,5,8,12-tetratiododecano] <sub>2</sub>                        | PISq, S <sub>4</sub>                               | 76   |
| Ni[2-(2-ter-butiltiofenil)benzotiazolina] <sub>2</sub>                                   | PISq <sup>c</sup> , N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>  | 77   |
| Ni[ <i>N,N'</i> -bis(1-metil-3-fenil-5-sulfanilpirazol-4-ilmetil)butano-1,4-diaminato]   | Tet, N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                 | 35   |
| Cu- y Ni[ <i>N,N'</i> -bis(3-ter-butil-5-[trifenil-fosfonio)saliciden]-1,2-etanodiamina] | PISq, N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                | 78   |
| Co[ <i>N,N'</i> -etilénbis(metil-2-amino-1-ciclopentenditiocarboxilato)]                 | PISq, N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                | 79   |
| Co[bis(5-nitro-salicilaldehído)etilenendiiminato]                                        | Tet, N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                 | 80   |
| Co[bis(α-etil-salicilaldehído)etilenendiiminato]                                         | Tet, N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                 | 80   |
| Co[2- <i>N</i> -etilaminociclopenten-1-ditiocarboxilato] <sub>2</sub>                    | PISq, N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                | 38   |
| Zn[ <i>N,N'</i> -bis(3-fenil-5-sulfanilisoxazol-4-ilmetil)butano-1,4-diaminato]          | Tet, N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                 | 35   |
| Zn[bis-4-(2,6-dimetilfeniliminometil)-1-metil-3-fenilpirazol-5-tiolato- <i>N,S</i> ]     | Tet, N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                 | 81   |
| Zn[bis(4-isopropil-iminoetil-3-metil-1-fenilpirazol-5-tiolato- <i>N,S</i> )]             | Tet, N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                 | 81   |
| Zn[1,12-bis(2-piridil)-5,8-dioxa-2,11-diazadodecano]                                     | Oct, N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>                 | 82   |
| Zn[1,12-bis(2-piridil)-5,8-ditio-2,11-diazododecano]                                     | Oct, N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>                 | 82   |

<sup>a</sup>El estado de oxidación del átomo metálico en todos los casos es 2+ a menos que se indique lo contrario. <sup>b</sup>Tet= tetraédrico; Oct = octaédrico; BTP = bipirámide trigonal; PySp = pirámide cuadrada; PISq = planar cuadrado. <sup>c</sup>Estructura distorsionada.

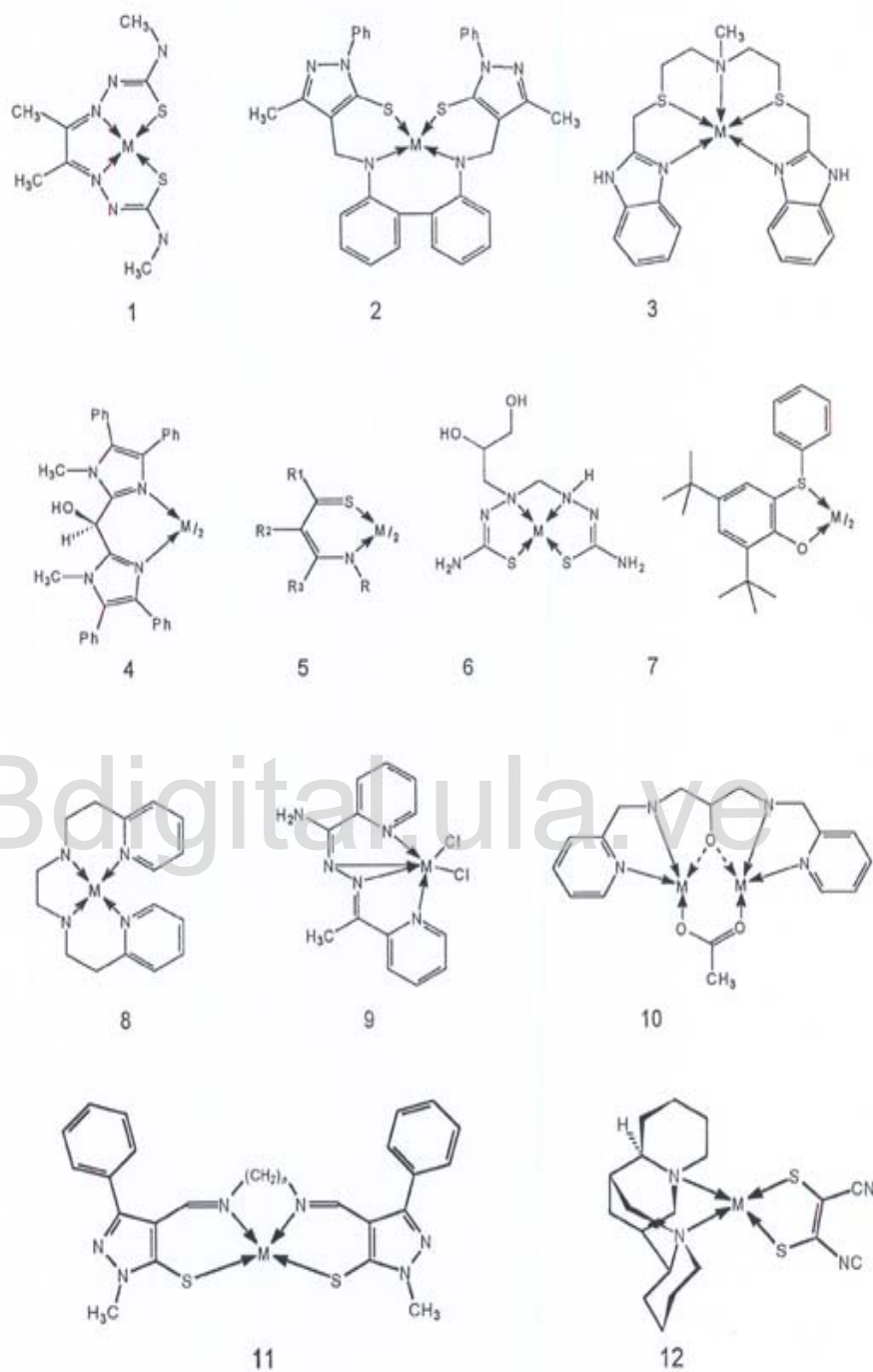


**Figura 3.** Estructura de algunos compuestos con aplicación en la Biomimética de sitios metálicos del tipo  $[MN_2S_2]$ . 1. ref. 50a; 2. ref. 51 ; 3. ref. 52; 4. ref. 53; 5. ref. 73; 6. ref. 50b; 7. ref. 65; 8. ref. 63; 9. ref. 64; 10. ref. 60; 11. ref. 34 ;12. ref. 36.

## SECCIÓN EXPERIMENTAL

### 3. MATERIALES Y EQUIPOS:

Todos los reactivos y solventes fueron obtenidos de Aldrich Chemical, Merck Co., Baker Analyzed, Eastman Co., y Riedel de Haen, éstos fueron usados sin purificación previa. Metanol y disulfuro de carbono fueron purificados por el método descrito en la literatura [83].

Los espectros de absorción electrónica (190 - 1100 nm) de los ligandos y los complejos fueron realizados en un espectrofotómetro LAMBDA 3 *Perkin-Elmer* y un Uvmini-1240 *Shimadzu*, utilizando soluciones de  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  M en cloroformo y diclorometano. Los espectros vibracionales ( $5000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) se realizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier 1725X *Perkin-Elmer*, en pastillas de KBr 1 % p/p. Los espectros de RMN<sup>1</sup> H y <sup>13</sup>C (Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear NODO-ULA) fueron realizados en un espectrómetro *Bruker Avance DRX 400-MHz*. Todos los espectros de <sup>1</sup>H fueron obtenidos usando soluciones de CDCl<sub>3</sub> y DMSO-*d*<sub>6</sub>. Los espectros de <sup>13</sup>C se estandarizaron con el triplete de 77 ppm del CDCl<sub>3</sub>. Los espectros de resonancia de espín electrónico (Beckman Institute, CAL TECH, USA) fueron obtenidos de un espectrómetro *Bruker EMX EPR* equipado con un criostato Oxford (ESR 900) de helio, en soluciones de tolueno, benceno y diclorometano. Los espectros de Masas se realizaron en un espectrómetro de masas acoplado a cromatógrafo de gases *Hewlett-Packard System 5988A*; utilizando como técnicas de ionización: impacto electrónico (IE) e ionización química (IQ) con isobutano. El estudio de las propiedades electroquímicas (Laboratorio de Electroquímica - ULA) por voltametría cíclica fueron realizados utilizando un equipo *BAS100B/W*, una celda tipo "H", soluciones  $10^{-3}$  M de los compuestos en diclorometano, con cloruro de tetrabutilamonio (CTBA) y tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TFBTBA) 0,1 M como electrolitos de soporte, un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo y como referencia el electrodo de Ag/Ag<sup>+</sup>/NO<sub>3</sub>. Las medidas de

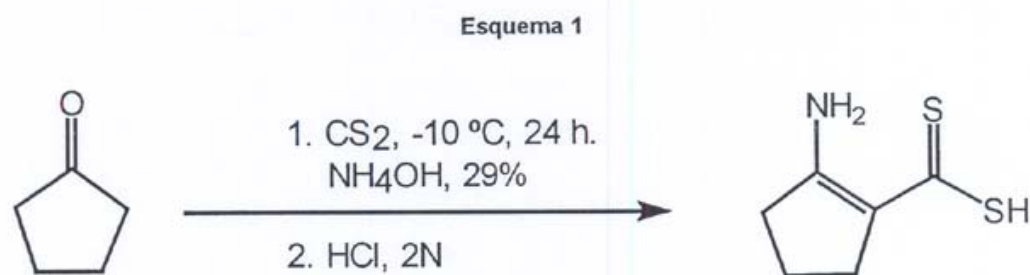
conductancia molar ( $\Lambda M$ ) a soluciones  $10^{-3}$  M en nitrobenzono haciendo uso de un conductímetro Schott Gerate C6857, calibrado con soluciones 0,02 M de KCl, y utilizando como solvente nitrobenzono. Análisis termogravimétrico (Laboratorio de Cinética y Catálisis - ULA) fueron realizados utilizando un analizador térmico Perkin-Elmer TGA7 y uno TA SDT Q 600, con muestras bajo atmósfera dinámica de aire y nitrógeno, en el rango de 25 - 700 °C y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los puntos de fusión se obtuvieron utilizando un fusiómetro Fisher-Johns. Los análisis elementales fueron realizados en el Laboratorio de Metales de Transición, IVIC, Venezuela y en el Laboratorio de Microanálisis de la Universidad de Bristol, Reino Unido.

## 4. SÍNTESIS DE LIGANDOS y COMPLEJOS

### 4.1 SÍNTESIS DEL ÁCIDO CICLOPENTENDITIOCARBOXÍLICO[84]:

25 mL (0,3 mol) de ciclopentanona disuelta en 100 mL de hidróxido de amonio (29% v/v) se agregaron 28 mL (0,5 mol) de disulfuro de carbono. La mezcla se agitó por 12 hr. a 0 °C. La sal de amonio de ácido ciclopentenditiocarboxílico de color anaranjado se colectó por succión y se disolvió en agua. El ácido precipitó como un sólido amarillo cuando se acidificó esta solución con HCl 2 M hasta pH = 4. Punto de fusión: 97-98°C. Rendimiento: 31,2 g (65%).  $R_f$  (tolueno / tetrahidrofurano, 1:1): 0,57. Espectro infrarrojo (**IR**, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{S-H}}$ : 2487d;  $\nu_{\text{C=N}}$  +  $\nu_{\text{C=C}}$ : 1614f;  $\nu_{\text{C=S}}$ : 1354m;  $\nu_{\text{CSSH}}$ : 917m. Espectrometría de masas (**EM**) con impacto electrónico (**IE**): ión molecular  $P^+$  m/z (I%),  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NS}_2$ , 160,22(7).

La síntesis del ácido ciclopentenditiocarboxílico se resume en el esquema 1:



#### 4.2 SÍNTESIS DEL CICLOPENTENCARBODITIOATO DE METILO:

6,8 g (40 mmol) de ácido ciclopentenditiocarboxílico fueron disueltos en 50 mL una solución 1 N de hidróxido de sodio, con agitación por 1 h a 0 °C. Se añadió luego 4,4 mL (40 mmol) de dimetilsulfato y se mantuvo la agitación por 2 hr a 0°C. El ciclopentencarboditioato de metilo, sólido amarillo-oro, se colectó por succión y se recrystalizó en metanol. Punto de fusión: 70-72 °C. Rendimiento: 6,68 g (96%). IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{N-H}}$ : 3441f;  $\nu_{\text{a C=N}} + \nu_{\text{a C=C}}$ : 1660f;  $\nu_{\text{a C=S}}$ : 1343m;  $\nu_{\text{a S-CH}_3}$ : 1292m;  $\nu_{\text{a CS}_2\text{CH}_3}$ : 921d. **EM** (I.E.):  $\text{P}^+ m/z$  (I%),  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NS}_2$  174,02 (11).

#### 4.3 SÍNTESIS DEL CICLOPENTENCARBODITIOATO DE BENCILO:

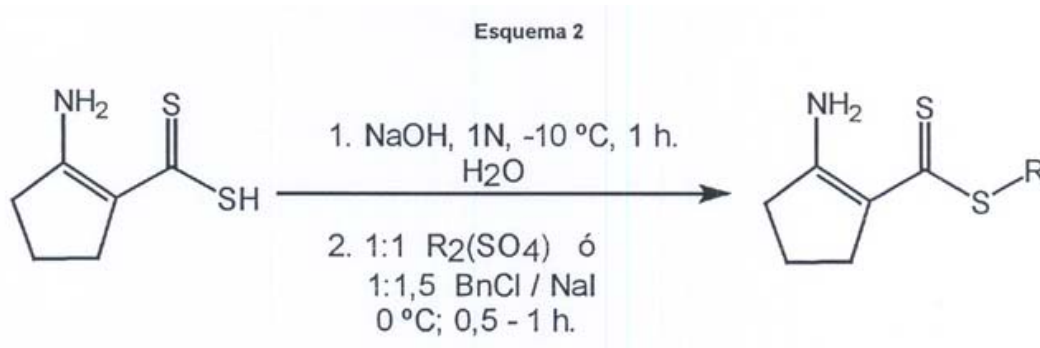
5,0 g (30 mmol) de ácido ciclopentenditiocarboxílico fueron disueltos en 25 mL una solución 2 N de hidróxido de sodio, con agitación por 1 h a 0 °C. Entonces se añadieron 5,4 mL (40 mmol) de cloruro de bencilo (BnCl) disueltos en una solución 1 N de yoduro de sodio (NaI) (1: 1,5 mmol); la mezcla se mantuvo con agitación por 0,5 h. a 0°C. El producto un sólido amarillo se filtró por succión y se lavó con agua. Punto de fusión 130-131 °C. Rendimiento: 5,23 g (70%). **IR**(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{a C=N}} + \nu_{\text{a C=C}}$ : 1600f;  $\nu_{\text{a C=S}}$ : 1320m;  $\nu_{\text{a S-CH}_2}$ : 915d;  $\nu_{\text{a CS}_2\text{CH}_2}$ : 954d. **EM** (I.E.):  $\text{P}^+$  (I%)  $m/z$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NS}_2$ , 249,05(46).

#### 4.4 SÍNTESIS DEL CICLOPENTENCARBODITIOATO DE ETILO ( $\text{L}_1$ ):

6,8 g (40 mmol) de ácido ciclopentenditiocarboxílico fueron disueltos en 50 mL una solución 2 N de hidróxido de sodio, con agitación por 1 h a 0°C. Se agregaron entonces 2,6 mL (20 mmol) de dietilsulfato y se mantuvo la agitación

por 0,5 h. a  $-5^{\circ}\text{C}$ . El sólido amarillo resultante se colectó por succión y se recrystalizó en dioxano. Punto de fusión:  $35-36^{\circ}\text{C}$ . Rendimiento 4,41 g (60 %).  $R_f$  (tolueno / tetrahidrofurano, 1:1): 0,83. **EM** (IQ):  $P^+(I\%)$   $m/z$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NS}_2$ , 187,22(34).

Las reacciones de síntesis de los ciclopentencarboditioato de alquilo ( $R = \text{Me, Et, Bn}$ ) se resumen en el esquema 2:



Bdigital.ula.ve

#### 4.5 SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS N,N'-ALQUIL-BIS(2-AMINO-1-CICLOPENTENCARBODITIOATO DE METILO) (ALQUILO = ETILO, $\text{L}_2$ ; PROPILO, $\text{L}_3$ ; BUTILO, $\text{L}_4$ ):

A 3,7 g (20 mmol) de ciclopentencarboditioato de metilo disueltos en 30 mL de metanol fueron añadidos gota a gota 10 mmol (2: 1) de la diamina adecuada: 1,2 diaminoetano, para  $\text{L}_2$ ; 1,3-diaminopropano, para  $\text{L}_3$  y 1,4-diaminobutano, para  $\text{L}_4$ , con agitación por 24 hr. a temperatura ambiente. Los ligandos se obtuvieron como sólidos de color amarillo, fueron secados al vacío y recrystalizados en dioxano. Punto de fusión y rendimiento para:  $\text{L}_2$ :  $202-204^{\circ}\text{C}$ , 2,24 g (60 %);  $\text{L}_3$ :  $110-111^{\circ}\text{C}$ , 2,79 g (72 %),  $\text{L}_4$ :  $205-207^{\circ}\text{C}$ , 3,09 g (77%).  $R_f$ (hexano / acetato de etilo, 1:1):  $\text{L}_2$ : 0,69;  $\text{L}_3$ : 0,67;  $\text{L}_4$ : 0,65. **EM** (IE):  $[P^+-2(\text{CH}_3)]$   $m/z$  (I%),  $\text{L}_2$ :  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$ , 344,5(17);  $\text{L}_3$ :  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_4$ , 358,4(11);  $\text{L}_4$ :  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_4$ , 372,2(16).

#### 4.6 SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS N,N'-ALQUIL-BIS(2-AMINO-1-CICLOPENTENCARBODITIOATO DE BENCILO) (ALQUILO = ETILO, L<sub>5</sub>; PROPILO, L<sub>6</sub>; BUTILO, L<sub>7</sub>):

A 5,0 g (20 mmol) del ciclopentencarboditioato de bencilo fueron disueltos en 30 mL de tetrahidrofurano (THF) con agitación a temperatura ambiente, se añadieron 10 mmol (2:1) de la diamina adecuada: 1,2-diaminoetano, para L<sub>5</sub>; 1,3-diaminopropano, para L<sub>6</sub> y 1,4-diaminobutano, para L<sub>7</sub>. La reacción se mantuvo con agitación por un periodo de entre 24 h. a temperatura ambiente. En cada caso, la solución que se obtuvo fue evaporada a sequedad en el rota-evaporador (baño de agua a 60 °C); y se añadió acetato de etilo (EtOAc) para precipitar el producto de reacción. Los ligandos, sólidos amarillos fueron colectados por succión, secados al vacío y recrystalizados en tolueno. Punto de fusión y rendimiento para: L<sub>5</sub>, 205-206 °C, 2,93 g (56 %); L<sub>6</sub>, 112-113 °C, 3,23 g (60 %); L<sub>7</sub>, >200 ac descompone, 4,14 g (75%). Análisis elemental: L<sub>5</sub>: C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: calcd.: C: 64,3; H: 5,4; N: 5,4; S: 24,5; obtd.: C: 63,8; H: 6,5; N: 5,3; S: 24,2. L<sub>6</sub>: C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: calcd.: C: 64,9; H: 6,0; N: 5,2; S: 23,9; obtd.: C: 64,6; H: 5,8; N: 5,2; S: 23,8. L<sub>7</sub>: C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: calcd.: C: 65,2; H: 6,6; N: 5,1; S: 23,2; obtd.: C: 64,9; H: 6,5; N: 5,0; S: 22,8. R<sub>f</sub> (hexano / acetato de etilo, 1:1): L<sub>5</sub>: 0,59; L<sub>6</sub>: 0,57; L<sub>7</sub>: 0,53. **EM** (IE), [P<sup>+</sup>-2(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>S)] e ión tropilium (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), *m/z* (I%): L<sub>5</sub>: C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S, 246,10(10); 91,10(100). L<sub>6</sub>: C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S, 260,30(4); 91,10(37). L<sub>7</sub>: C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S, 274,05(7); 91,15(16).

#### 4.7 SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS N,N'-ALQUIL-BIS(2-AMINO-1-CICLOPENTENCARBODITIOATO DE ETILO) (ALQUIL = ETILO, L<sub>8</sub>; N-PROPILO, L<sub>9</sub>; N-BUTILO, L<sub>10</sub>):

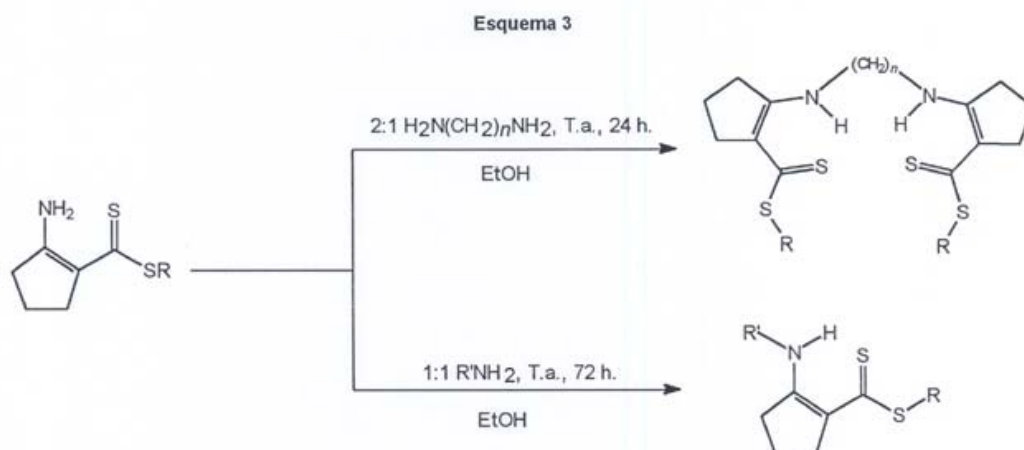
A 3,7 g (20 mmol) de ciclopentencarboditioato de etilo disueltos en 30 mL de metanol fueron añadidos gota a gota 10 mmol (2:1) de la diamina adecuada: 1,2-diaminoetano, para L<sub>2</sub>; 1,3-diaminopropano, para L<sub>3</sub> y 1,4-diaminobutano, para L<sub>4</sub>, con agitación por 72 h a temperatura ambiente. Los ligandos, sólidos amarillos, fueron colectados por succión, secados al vacío y recrystalizados en metanol. Punto de fusión y rendimiento: L<sub>8</sub>, 152-153 °C, 1.44 g (36 %); L<sub>9</sub>, 96-99 °C, 0.75 g (18 %); L<sub>10</sub>, 128-130 °C, 2.06 g (48 %). R<sub>f</sub> (tolueno / tetrahidrofurano, 1:1): L<sub>8</sub>: 0,29;

L<sub>9</sub>: 0,93; L<sub>10</sub>: 0,81. **EM** (IQ), *P*<sup>+</sup>, *m/z* (I%): L<sub>8</sub>: C<sub>18</sub>H<sup>26</sup>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, 400(6,0). L<sub>9</sub>: C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, 414(17,0). L<sub>10</sub>: C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, 428(8,0).

#### 4.8 SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS N-ALQUIL-2-AMINO-1-CICLOPENTENCARBODITIOATO DE ETILO (ALQUIL = METILO, L<sub>11</sub>; *N*-PROPILO, L<sub>12</sub>; ISO-BUTILO, L<sub>13</sub>):

A 5,6 g (30 mmol) de ciclopentencarboditioato de etilo disueltos en metanol fueron añadidos gota a gota 30 mmol (1:1) de la respectiva amina: metilamina, para L<sub>11</sub>; *n*-propilamina, para L<sub>12</sub>; e iso-butilamina, para L<sub>13</sub>, con agitación por 48 h. a temperatura ambiente. Los ligandos, sólidos amarillos (*R*<sub>f</sub> 4% EtOAc: L<sub>11</sub> 0,70; L<sub>12</sub> 0,73; L<sub>13</sub> 0,76), fueron colectados por succión, secados al vacío y recrystalizados en acetato de etilo. Punto de fusión y rendimiento: L<sub>11</sub>. 84-86 °C, 1,44 g (28%); L<sub>12</sub>, 28-30°C, 0,75 g (17 %); L<sub>13</sub>, 42-44 °C, 2,06 g (23%). **EM** (IQ), *P*<sup>+</sup>, *m/z* (I%): L<sub>11</sub>: C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NS<sub>2</sub>, 201(36). L<sub>12</sub>: C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>2</sub>, 229(48). L<sub>13</sub>: C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>2</sub>, 243(47).

Las reacciones de síntesis de los ligandos tetradentados: N,N'-alquil-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de metilo) (alquilo (*R*) = Etilo, L<sub>2</sub>; *n*-Propilo, L<sub>3</sub>; *n*-Butilo, L<sub>4</sub>); N,N'-alquil-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de bencilo) (alquilo = Etilo (*n*=2), L<sub>5</sub>; *n*-Propilo (*n*=3), L<sub>6</sub>; *n*-Butilo (*n*=4), L<sub>7</sub>); N,N'-alquil-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de etilo) (alquil = Etilo, L<sub>8</sub>; *n*-Propilo, L<sub>9</sub>; *n*-Butilo, L<sub>10</sub>) Y los ligandos bidentados N-alquil-2-amino-1-ciclopentencarboditioato de etilo (alquil (*R'*) = Metilo, L<sub>11</sub>; *n*-Propilo, L<sub>12</sub>; iso-Butilo, L<sub>13</sub>), se resumen en el esquema 3:

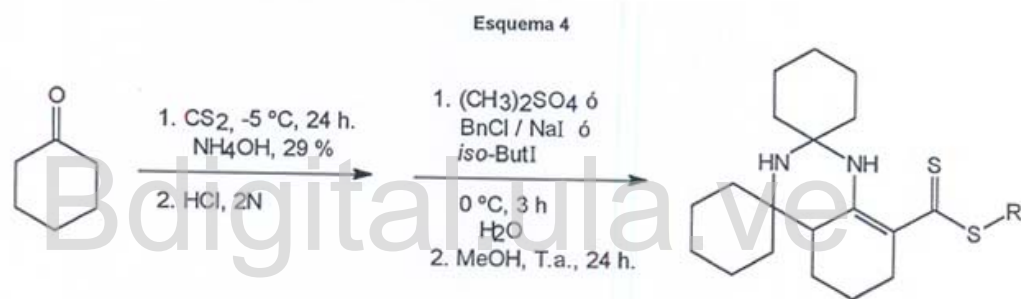


#### 4.9 SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS 2,4-BIS(CICLOHEXANO)DIESPIRO-1,2,3,4,4A,5,6,7-OCTAHIDRO-(1H,3H)-QUINAZOLINA-8 CARBODITIOATO DE ALQUILO (ALQUILO = METILO, L<sub>14</sub>; ISO-BUTILO, L<sub>15</sub>; BENCILO, L<sub>16</sub>):

A 100 mL de hidróxido de amonio (29% v/v) en un vaso de precipitado de 250 mL, se agregaron 25 mL (240 mmol) de ciclohexanona y 28 mL (490 mmol) de disulfuro de carbono (490 mmol), con agitación por 24 h. a - 5 °C. Finalizado el tiempo de reacción se colectó por succión un sólido amarillo-rojizo y se lavó con agua. El sólido se trasladó a un vaso de precipitado, se agregó agua destilada con agitación hasta obtener una suspensión y se añadió suficiente ácido clorhídrico 2 N hasta pH = 4. El sólido fue filtrado por succión y lavado con abundante agua destilada y con una mínima cantidad de éter dietílico. El producto ácido crudo fue trasladado a un vaso de precipitado conteniendo 100 mL de una solución de hidróxido de sodio 2N con agitación por 24 horas. Entonces se añadieron gota a gota, 40 mmol del agente alquilante adecuado: dimetilsulfato, para L<sub>14</sub>, ioduro de iso-Butilo, para L<sub>15</sub>, una solución (1 :1,5) de cloruro de bencilo en ioduro de sodio, para L<sub>16</sub>, con agitación por 3 h a -5 °C. El producto, sólido marrón-amarillento fue colectado por succión. En cada caso el producto se purificó colocándolo en agitación con 100 mL de metanol por 24 horas. Los ligandos, sólidos amarillos, fueron colectado por succión y recrystalizados en dioxano. Punto de fusión y rendimiento para: L<sub>14</sub>, 177-180 °C, 2,91 g (20 %); L<sub>15</sub>, 118-120 °C, 7,97 g (49 %);

L<sub>16</sub>, 130-131 °C, 6,69 g (38 %). **Análisis elemental:** L<sub>14</sub>: C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: calcd.: C: 65,9; H: 8,9; N: 7,7; S: 17,6; obtd.: C: 65,5; H: 8,7 ; N: 7,8; S: 17,5. L<sub>15</sub>: C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: calcd.: C, 67,9; H, 9,4; N, 6,9; S, 15,8; obtd.: C, 67,6; H, 9,2; N, 6,5 ; S, 15,4. L<sub>16</sub>: C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: calcd.: C: 70,9; H: 8,2; N: 6,4; S: 14,6; obtd.: C: 70,5; H: 8,1 ; N: 6,2; S: 14,2. R<sub>f</sub>(hexano / acetato de etilo, 1:1): L<sub>14</sub>: 0,56; L<sub>15</sub>: 0,52; L<sub>16</sub>: 0,58. EM (IE), P<sup>+</sup>, m/z (I%): L<sub>14</sub>: C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 364,6(6). L<sub>15</sub>: C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 405,9(19). L<sub>16</sub>: C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 439,7(3) (ión tropilium: C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> 90,9(52)).

Las reacciones de síntesis de los ligandos bidentados 2,4-bis( ciclohexano )diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7 -octahidro-(1H,3H)-quinazolina-8carboditioato de alquilo (alquilo (R) = Metilo, L<sub>14</sub>; iso-Butilo, L<sub>15</sub>; Bencilo, L<sub>16</sub>), se resumen en el esquema 4:

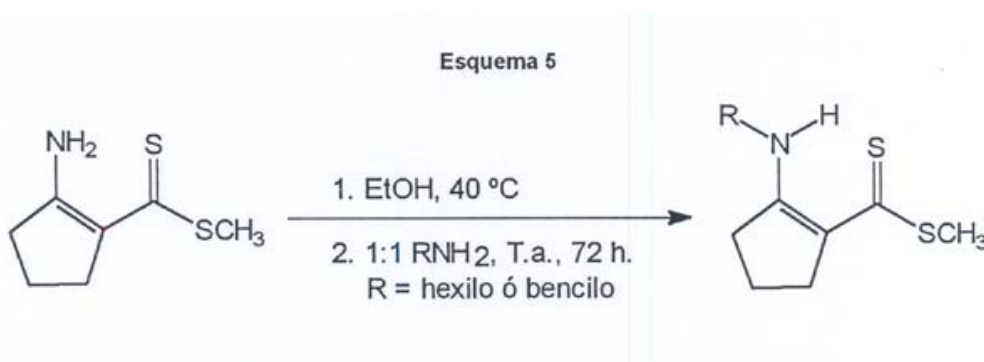


#### 4.10 SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS N-ALQUIL-2-AMINO-1-CICLOPENTENCARBODITIOATO DE METILO (ALQUIL = HEXILO, L<sub>17</sub>; BENCILO, L<sub>18</sub>):

A 3,79 g (20 mmol) de ciclopentencarboditioato de metilo disueltos en 20 mL de metanol a 40°C fueron añadidos gota a gota 20 mmol (1:1) de la diamina adecuada: bencilamina, para L<sub>17</sub> y 1-hexilamina, para L<sub>18</sub>; la reacción se mantuvo con agitación a temperatura ambiente por 72 horas. Los ligandos, sólidos amarillos, fueron colectados por succión, secados al vacío y recrystalizados en metanol. Punto de fusión y rendimiento: L<sub>17</sub>, 32-33 °C, 3,44 g (67 %); L<sub>18</sub>, 76-80 °C, 3,84 g (73 %). **Análisis elemental:** L<sub>17</sub>: C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>NS<sub>2</sub>: calcd.: C: 60,7; H: 9,0; N: 5,4; S: 24,9; obtd.: C: 60,5; H: 8,8; N: 5,3; S: 24,2. R<sub>f</sub>(hexano / acetato de etilo,

1:1): L<sub>17</sub>: 0,51; L<sub>18</sub>: 0,53. **EM** (IQ), *P*<sup>+</sup>, *m/z* (I%): L<sub>17</sub>: C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>NS<sub>2</sub>, 257,2(5). L<sub>18</sub>: C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NS<sub>2</sub>, 263,15(8).

Las reacciones de síntesis de los ligandos bidentados N-alquil-2-amino-1 ciclopentencarboditioato de metilo (alquil (*R*) = Hexilo, L<sub>17</sub>; Bencilo, L<sub>18</sub>), se resumen en el esquema 5:

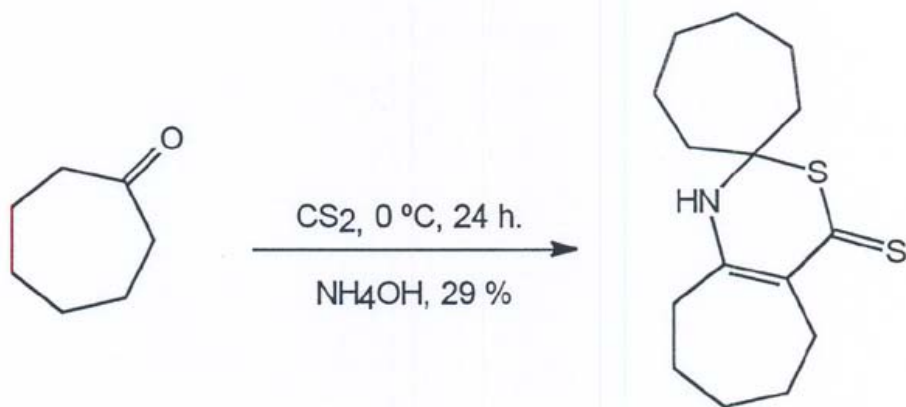


#### 4.11 SÍNTESIS DEL LIGANDO 2-ESPIRO(CICLOHEPTANO)-4-TIONO-[5,6,7,8]-TETRAHIDRO-(1*H*,4*H*)-3, 1-CICLOHEPTATIAZINA (L<sub>19</sub>):

A 100 mL de hidróxido de amonio (29 % v/v) fueron añadidos 25 mL (200 mmol) de cicloheptanona, con agitación a 0 °C. Transcurridos 10 minutos, se agregaron 29 mL (300 mmol) de disulfuro de carbono y se agitó la mezcla de reacción a -5°C por 24 horas. Finalizado el tiempo de reacción se evaporó el solvente disminuyendo la presión con la trampa de vacío hasta que precipitó un sólido amarillo que fue colectado por succión, lavado con abundante agua destilada y secado al vacío. Rendimiento y punto de fusión: 12,89 g (23 %), 199-200 °C. *R<sub>f</sub>* (hexano / acetato de etilo, 1:1): L<sub>19</sub>: 0,46. **EM** (IE), *P*<sup>+</sup>, *m/z* (I%): C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>NS<sub>2</sub> 281,25(15).

La reacción de síntesis del ligando 2-espiro( cicloheptano )-4-tiono-[5,6,7,8]-tetrahidro-(1*H*,4*H*)-3,1-cicloheptatiazina (L<sub>19</sub>) se resumen en el esquema 6:

Esquema 6



Bdigital.ula.ve

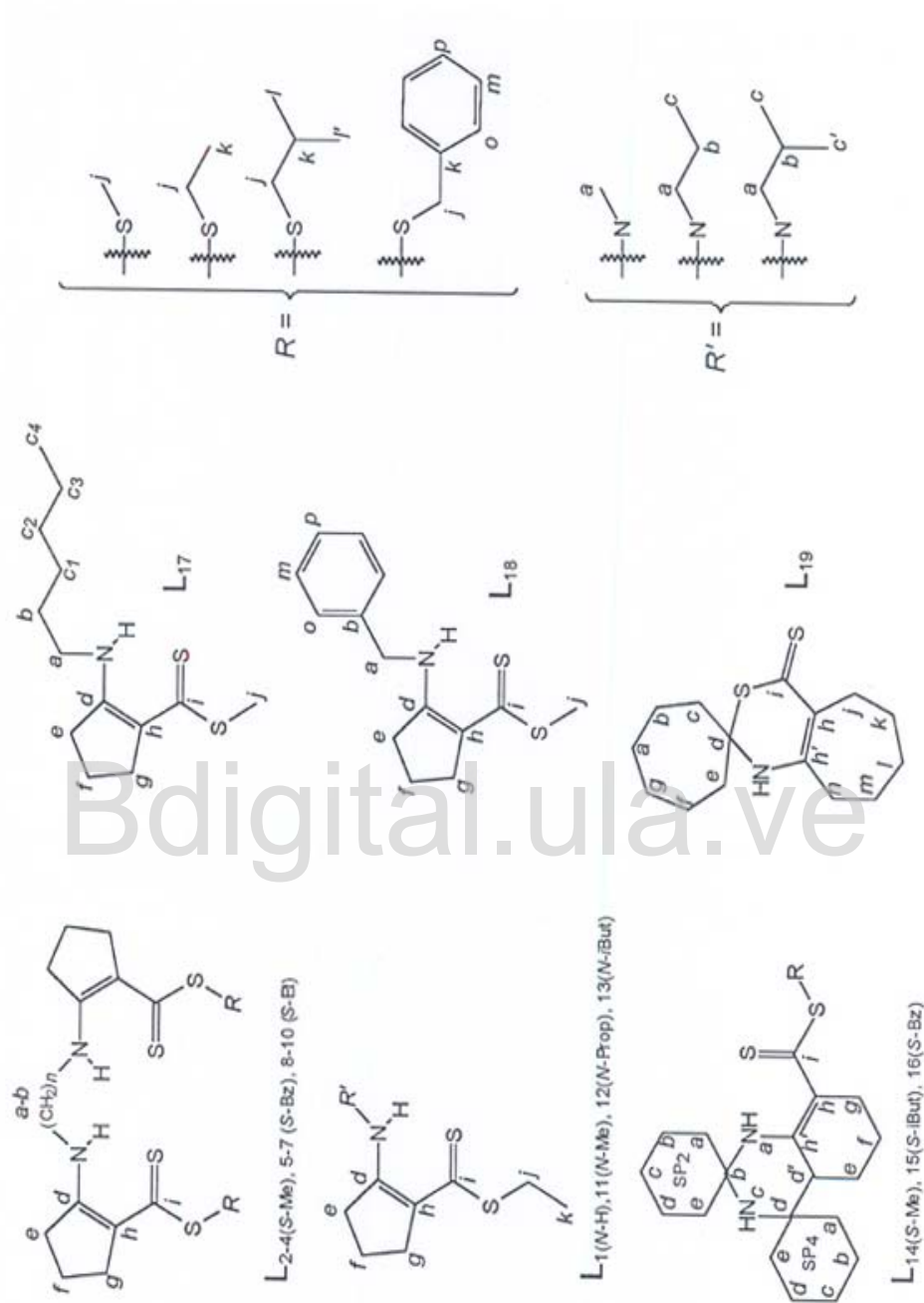


**Figura 3:** Estructuras propuestas y esquema de asignación de RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de las diversas series de ligandos [N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> y [NS]<sup>1-</sup>.  
 L<sub>2-4</sub>, L<sub>5-7</sub> y L<sub>8-10</sub> con n = 2(Et), 3(Prop) y 4(But).

**Tabla 3:** Características espectroscópicas de las diversas series de ligandos (L<sub>1</sub>-L<sub>19</sub>). El esquema de asignación de los datos de RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de acuerdo a la Figura 3.

| Ligando        | Uv/Vis <sup>a</sup><br>(λ, nm<br>(ε, M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )) | IR <sup>b</sup><br>(ν, cm <sup>-1</sup> )               | RMN <sup>1</sup> H <sup>c</sup><br>δ (ppm) (J (Hz))                                                                                                                                                                                 | RMN <sup>13</sup> C <sup>c</sup><br>δ (ppm)                                                    |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| L <sub>1</sub> | 264(10.200)<br>320(14.500)<br>390(16.600)                                | 3506f, 1584f, 1313m<br>1275m, 913d                      | 5,9 (N-H, s, 2H); 3,30j (c, 2H, J = 7,2); 2,77e,g<br>(m, 4 H) 1,99f (c, 2 H, J = 7,9); 1,36k (t, 3 H,<br>J = 7,0)                                                                                                                   | -                                                                                              |
| L <sub>2</sub> | 240(15.590)<br>319(35.153)<br>417(26.403)                                | 3431m, 1588f, 1471f<br>1363m, 1265f, 975d<br>918m, 765d | 12,4 (N-H, s, 2H); 3,61a (t, 4H, J = 6,3)<br>2,76e (t, 4H, J = 7,4); 2,68g (t, 4 H, J = 7,7)<br>2,57j (s, 6H) 1,81f (q, 4 H, J = 7,5)                                                                                               | 200,1i; 168,5d; 118,6h<br>45,7c; 33,6g; 32,9e<br>20,6f, 16,7j                                  |
| L <sub>3</sub> | 240(16.712)<br>319(35.153)<br>413(26.096)                                | 3426m, 1587f, 1421f<br>1371m, 1271f, 977d<br>914m, 786d | 12,4 (N-H, s, 2H); 3,54a (c, 4H, J = 6,3)<br>2,78e (t, 4H, J = 7,5); 2,69g (t, 4 H, J = 7,8)<br>2,57j (s, 6H); 1,99b (q, 2H, J = 6,6)<br>1,86f (q, 4 H, J = 7,4)                                                                    | -                                                                                              |
| L <sub>4</sub> | 240(16.427)<br>315(34.546)<br>411(25.834)                                | 3436m, 1597f, 1463f<br>1358m, 1272f, 975d<br>913m, 748d | 12,4 (N-H, s, 2H); 3,42a (c, 4H, J = 5,8); 2,79e<br>(t, 4H, J = 7,3); 2,68g (t, 4 H, J = 7,5); 2,57j (s,<br>6H); 1,87f (q, 4H, J = 7,3); 1,83b (q, 4 H,<br>J = 7,5)                                                                 | -                                                                                              |
| L <sub>5</sub> | 228(18.260)<br>319(20.630)<br>408(25.130)                                | 3422m, 1580f, 1488f<br>1361m, 1266f, 954d<br>916d, 765d | 12,4 (N-H, s, 2H); 7,37o (d, 4 H, J = 7,56); 7,28m<br>(t, 4 H, J = 7,56); 7,23p (d, 2 H, J = 7,56); 4,49j<br>(s, 4H), 3,61a (s, 4 H); 2,75e (t, 4 H, J = 7,52)<br>2,69g (d, 4 H, J = 7,52); 1,79f (t, 4 H, J = 7,52)                | 198,0i; 169,3d; 137,1k 129,3o<br>128,4m; 127,1p; 118,3h; 47,7b<br>45,7a; 37,5j; 33,6e; 20,6f   |
| L <sub>6</sub> | 227(10.800)<br>317(10.900)<br>408 (14.600)                               | 3452m, 1590f, 1485m<br>1324d, 1269m, 950d<br>914m, 702d | 12,4 (N-H, s, 2H); 7,78o (d, 4 H, J = 7,6 Hz)<br>7,27m (t, 4 H, J = 7,6); 7,24p (d, 2 H, J = 7,6)<br>4,52j (s, 4H); 3,48a (t, 2 H, J = 6,4); 2,77e (d, 2<br>H, J = 7,6); 2,68g (t, 4 H, J = 7,4); 1,86b (m,<br>4 H); 1,80f (m, 4 H) | 202,7i; 169,8d; 137,4k; 129,3o<br>128,4m; 127,1p; 117,8h; 42,90a<br>37,9j; 33,3e; 32,8g; 20,6f |

Tabla 3: (Continuación).

| Ligando         | UV/Vis <sup>a</sup><br>( $\lambda$ , nm<br>( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )) | IR <sup>b</sup><br>( $\nu$ , cm <sup>-1</sup> )         | RMN <sup>1</sup> H<br>$\delta$ (ppm) ( $J$ (Hz))                                                                                                                                                                                 | RMN <sup>13</sup> C<br>$\delta$ (ppm)                                                                |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| L <sub>7</sub>  | 227(10.250)<br>317(10.780)<br>400(15.410)                                                     | 3439m, 1596f, 1487m<br>1328d, 1272f, 947d<br>909d, 752d | 12,4 (N-H, s, 2H); 7,36o (d, 4 H, $J$ = 7,6)<br>7,27m (t, 4 H, $J$ = 7,6); 7,21p (d, 2 H, $J$ = 7,6)<br>4,49j (s, 4H); 3,42a (s, 4 H); 2,77e (d, 4 H,<br>$J$ = 6,8); 2,66g (d, 4 H, $J$ = 7,2); 1,80f (m, 4 H,<br>1,85b (m, 4 H) | 204,5j; 169,9d; 137,6k; 129,3o<br>128,4m; 127,1p; 116,9h; 42,9a<br>39,9b; 38,0j; 33,4e; 32,7g; 20,7f |
| L <sub>8</sub>  | 264 (9.100)<br>319 (7.300)<br>380 (9.900)<br>406 (12.200)                                     | 3452f, 1586f, 1479m<br>1313d, 1270f, 948d<br>919d, 757d | 8,20 (N-H, s, 2H); 3,59a (m, 4H), 3,07j (c, 4H,<br>$J$ = 7,5) 2,72e (t, 4H, $J$ = 7,5); 2,60g (t, 4 H,<br>$J$ = 7,1); 1,71f (q, 4H, $J$ = 7,5); 1,17k (t, 6 H,<br>$J$ = 7,16)                                                    | 195,4j; 169,8d; 117,2h; 40,6a<br>33,4g; 31,9e; 25,1j; 20,7f; 12,5k                                   |
| L <sub>9</sub>  | 319 (13.800)<br>380 (19.900)<br>405 (18.000)                                                  | 3502m, 1589f, 1484m<br>1322d, 1274m, 949m<br>915d, 774d | 12,40 (N-H, s, 2H); 3,50a (c, 4H, $J$ = 6,4 Hz)<br>3,20j (c, 4H, $J$ = 7,4); 2,77e (t, 4H, $J$ = 7,3)<br>2,69g (t, 4H, $J$ = 7,7); 2,00b (q, 2H, $J$ = 6,5)<br>1,84f (q, 4H, $J$ = 7,5), 1,30k (t, 6H, $J$ = 7,4)                | 197,2i; 169,1d; 118,3h; 41,9a<br>33,4g; 32,8e; 29,5b; 26,9j<br>20,5f; 13,7k                          |
| L <sub>10</sub> | 316 (15.700)<br>380 (24.400)<br>409 (18.400)                                                  | 3532m; 1589f, 1480f<br>1336f, 1271f, 951m<br>911m, 761d | 8,30 (N-H, s, 2H); 3,80a (c, 4H, $J$ = 7,1)<br>3,06f (c, 4H, $J$ = 7,7); 2,74e (t, 4H, $J$ = 7,5)<br>2,62g (t, 4H, $J$ = 7,1); 1,75f (q, 4H, $J$ = 7,6)<br>1,16b (t, 4H, $J$ = 7,1); 1,09k (t, 6H, $J$ = 7,1)                    | 196,1i; 170,9d; 117,7h; 39,9a<br>33,8g; 32,9e; 28,4b; 26,8j<br>20,6f; 12,4k                          |
| L <sub>11</sub> | 228 (17.400)<br>315 (9.900)<br>395 (20.000)                                                   | 3441m, 1598f, 1474m<br>1273m, 913m, 746m                | 12,04 (N-H, s, 2H); 3,11j (c, 2H, $J$ = 7,3)<br>3,04a (d, 2H, 5,1); 2,76e (t, 2H, $J$ = 7,6)<br>2,66g (t, 2H, $J$ = 7,8 Hz); 1,79f (m, 2 H)<br>1,21a (t, 3H, $J$ = 7,3);                                                         | 193,2i; 172,6d; 117,6f<br>33,7e; 33,5g; 31,9j<br>26,7a; 20,8f; 14,9k                                 |
| L <sub>12</sub> | 227 (8.700)<br>315 (8.500)<br>396 (17.800)                                                    | 3501m, 1595f, 1470m<br>1273m, 906d, 788d                | 3,37a (m, 2H); 3,12j (c, 2H, $J$ = 7,3 Hz)<br>2,77e (t, 2H, $J$ = 7,7); 2,65g (t, 2H, $J$ = 7,6)<br>1,79f (m, 2H); 1,58b (m, 2H); 1,21k (t, 2H,<br>$J$ = 7,3 Hz); 0,94c (t, 2H, $J$ = 6,8)                                       | 193,2i; 171,5d; 117,9h;<br>47,2a; 33,6e; 33,4g; 26,6j<br>23,4b; 21,1f; 14,9k                         |

Tabla 3: (Continuación).

| Ligando         | Uv/Vis <sup>a</sup><br>( $\lambda$ , nm<br>( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )) | IR <sup>b</sup><br>( $\nu$ , cm <sup>-1</sup> )                                | RMN <sup>1</sup> H <sup>c</sup><br>$\delta$ (ppm) (J (Hz))                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | RMN <sup>13</sup> C <sup>c</sup><br>$\delta$ (ppm)                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| L <sub>13</sub> | 227 (10.500)<br>315 (7.200)<br>400 (17.600)                                                   | 3481m, 1604m, 1489f<br>1347d, 1337d, 1279f<br>915m, 774d                       | 3,24a (dd, 4H, J <sub>1</sub> = 6,4 y J <sub>2</sub> = 6,1); 3,12j (c, 2H, J = 7,3); 2,77e (t, 2H, J = 7,3); 2,66g (t, 2H, J = 7,6); 1,81b,f (m, 4H); 1,21k (t, 3H, J = 7,3); 0,94c,c' (d, 6H, J = 6,60)                                                                                                                                                                                                          | 171,6i; 118,2d; 80,0h<br>53,0a; 33,7e; 33,4g; 29,0j<br>26,7f; 21,1b; 20,7k; 15,0c,c'                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| L <sub>14</sub> | 239 (5.240)<br>315 (9.487)<br>408 (12.950)                                                    | 3448d, 3288m, 2932f<br>2849m, 1589f, 1478m<br>1365m, 1250f, 955d<br>911m, 684d | 14,84 (N-H, s, 1H); 2,91g <sub>eq</sub> (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 14,6 y J <sub>2</sub> = 4,2); 2,54j (s, 3H); 2,48g <sub>ax</sub> (td, 1H, J <sub>1</sub> = 14,6 y J <sub>2</sub> = 2,6); 2,18d' (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 11,8 y J <sub>2</sub> = 5,0); 1,91 – 0,99 (m, 25 H)                                                                                                                                   | 196,3i; 160,3h; 114,3h; 68,4b;<br>53,6d; 48,5d'; 42,4a-sp <sub>2</sub> ; 40,6e-sp <sub>2</sub><br>38,1a-sp <sub>4</sub> ; 29,1e-sp <sub>4</sub> ; 28,6g<br>26,2c-sp <sub>4</sub> ; 24,9b-sp <sub>2</sub> ; 22,9f<br>22,4b-sp <sub>2</sub> ; 22,2d-sp <sub>2</sub> ; 22,0e<br>21,1b-sp <sub>4</sub> ; 20,9d-sp <sub>4</sub> ; 17,5j                         |
| L <sub>15</sub> | 239 (7.400)<br>321 (19.432)<br>401 (44.964)                                                   | 3440d, 3278m, 2932f<br>2851f, 1582f, 1445f<br>1366m, 1267m, 949m<br>910d, 678m | 14,80 (N-H, s, 1H); 3,98k (hp, 2 H, J = 6,8)<br>2,90g <sub>eq</sub> (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 14,9 y J <sub>2</sub> = 4,4); 2,43g <sub>ax</sub> (td, 1H, J <sub>1</sub> = 14,3 y J <sub>2</sub> = 4,2); 2,14d' (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 11,8 y J <sub>2</sub> = 5,6); 1,90 – 1,00 (m, 26 H)<br>0,98l,l' (t, 6H, J = 7,4)                                                                                         | 195,5i; 160,8 h; 114,0h; 68,4b<br>53,7d; 48,6d'; 43,6j; 42,4a-sp <sub>2</sub><br>40,6e-sp <sub>2</sub> ; 38,1a-sp <sub>4</sub> ; 29,0e-sp <sub>4</sub><br>28,8g; 26,2c-sp <sub>4</sub> ; 24,9b-sp <sub>2</sub> ; 22,8f<br>22,4b-sp <sub>2</sub> ; 22,2d-sp <sub>2</sub> ; 21,9e<br>21,1b-sp <sub>4</sub> ; 20,9d-sp <sub>4</sub> ; 19,9k; 11,7l,l'         |
| L <sub>16</sub> | 227 (9.548)<br>318 (7.598)<br>401 (19.196)                                                    | 3438d, 3289d, 2927f<br>2851f, 1572f, 1445f<br>1351f, 1277m, 960m<br>911d, 698m | 14,80 (N-H, s, 1H); 7,39o (d, 2H, J = 7,3)<br>7,29m (t, 2H, J = 7,3); 7,2p (d, 1H, J = 7,23); 4,44j (dd, 2 H, J <sub>1</sub> = 32, 7,8 y J <sub>2</sub> = 13,2); 2,90g <sub>eq</sub> (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 10,2 y J <sub>2</sub> = 4,8); 2,45g <sub>ax</sub> (td, 1H, J <sub>1</sub> = 12,8 y J <sub>2</sub> = 5,4)<br>2,17d' (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 12,9 y J <sub>2</sub> = 5,4)<br>1,92 – 1,26 (m, 25 H) | 194,7i; 160,98h; 137,1k<br>129,5o; 128,4m; 126,9p; 113,8h<br>68,5b; 53,7d; 48,6d'; 42,4a-sp <sub>2</sub><br>40,6e-sp <sub>2</sub> ; 38,8j; 38,1a-sp <sub>4</sub><br>29,2 e-sp <sub>4</sub> ; 28,6g; 26,2c-sp <sub>4</sub><br>24,9b-sp <sub>2</sub> ; 22,8f; 22,3b-sp <sub>2</sub><br>22,2d-sp <sub>2</sub> ; 21,1b-sp <sub>4</sub> ; 20,9d-sp <sub>4</sub> |

Tabla 3: (Continuación).

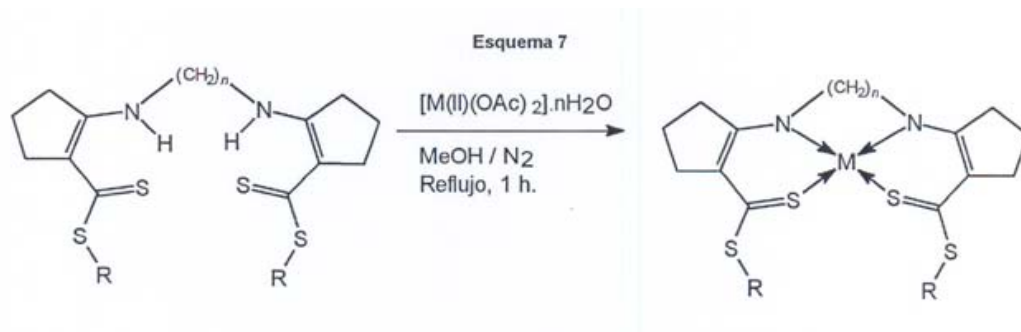
| Ligando         | Uv/Vis <sup>a</sup><br>( $\lambda$ , nm<br>( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )) | IR <sup>b</sup><br>( $\nu$ , cm <sup>-1</sup> )         | RMN <sup>1</sup> H <sup>c</sup><br>$\delta$ (ppm) (J (Hz))                                                                                                                                                                                                                      | RMN <sup>13</sup> C <sup>c</sup><br>$\delta$ (ppm)                                                                                         |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| L <sub>17</sub> | 227 (9.028)<br>314 (11.130)<br>397 (24.358)                                                   | 3507m, 1592f, 1484m<br>1335m, 1269m, 912d<br>725d       | 12,4 (N-H, s, 2H); 3,33a (c, 2H, J = 7,1); 2,78e<br>(t, 2H, J = 7,6); 2,66g (t, 2H, J = 7,6); 2,56j (s, 3H)<br>1,86f (q, 2H, J = 7,1); 1,63b (q, 2H, J = 7,6)<br>1,41c <sub>1</sub> (m, 2H) 1,29c <sub>2</sub> , c <sub>3</sub> (m, 4H);<br>0,87c <sub>4</sub> (t, 3H, J = 7,1) | 196,4i; 168,9d; 118,1h; 45,3<br>33,2e; 32,8g; 31,3c <sub>1</sub> ; 29,7c<br>26,5b; 22,4c <sub>3</sub> ; 20,6f; 16,4j<br>13,9c <sub>4</sub> |
| L <sub>18</sub> | 228 (16.264)<br>317 (17.398)<br>398 (36.580)                                                  | 3486m, 2905d, 1577f<br>1360d, 1265f, 999d<br>915d, 724d | 12,68 (N-H, s, 1H); 7,36o, m, p(m, 5H)<br>4,58a (d, 2H, J = 7,0); 2,84e (t, 2H, J = 7,0)<br>2,68g (t, 2H, J = 7,5); 2,61j (s, 3H);<br>1,87f (q, 2H, J = 7,5)                                                                                                                    | -                                                                                                                                          |
| L <sub>19</sub> | 227 (7.048)<br>334 (3.664)<br>409 (15.100)                                                    | 3428d, 2924f, 2850m,<br>1544m, 1516m, 1390m<br>1251m    | 5,93 (N-H, s, 1H); 2,49j (m, 2H);<br>2,19n (c, 2H, J = 7,5); 2,02e (c, 2H, J = 7,5)<br>1,77 – 1,51 (m, 19H)                                                                                                                                                                     | 156,8h <sup>i</sup> ; 125,8h; 66,8d; 43,8c<br>39,1; 37,5; 34,4; 31,3; 30,<br>28,7; 26,9n; 26,08; 24,32 29                                  |

<sup>a</sup> Soluciones 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup>M de los ligandos con los siguientes solventes: L<sub>2-4</sub>: cloroformo; L<sub>1,5-19</sub>: diclorometano. <sup>b</sup> Pastillas de KBr, 1 - 5 %/p (ligandos). Asignación general de bandas:  $\nu$ (N-H);  $\nu_a$ (C=C)+ $\nu_a$ (C=N);  $\nu_s$  (C=C);  $\nu_s$ (C=N)+ $\nu_a$ (C=S);  $\nu_a$ (S-CH<sub>2</sub>);  $\nu_a$ (CSS-);  $\nu_a$ (CSS-L<sub>5</sub>-<sub>7,16,18</sub> incluye:  $\nu$ (=C-H); L<sub>13</sub> incluye:  $\delta$ (C-H)<sub>isoBut</sub> y L<sub>14-16</sub> incluye:  $\nu$ (N-H)<sub>libre</sub>). <sup>c</sup> Solventes: L<sub>2-7,14-16-17</sub>: cloroformo, CDCl<sub>3</sub>; L<sub>1,8-13,19</sub>: dimetilsulfóxido, DMSO-d<sub>6</sub>. Multiplicidad: s = singulete, d = doblete, t = triplete, c = cuartete, q = quinteto, dd = doblete de dobletes, td = triplete de dobletes, hp = hepteto, m = multiplete.

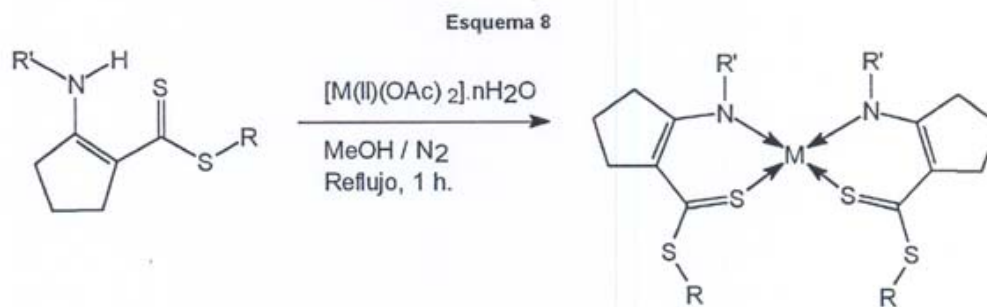
#### 4.12 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE COBRE(II), NÍQUEL(II), COBALTO(II), PLATINO(II), PLOMO(II) y PLOMO(IV). PROCEDIMIENTO GENERAL:

A 20 mL de una solución metanólica (MeOH) del correspondiente ligando se añadió el acetato de metal ( $M(II)[OAc]_2$ , 1 mmol,  $M = Cu(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ) disuelto en la mínima cantidad de metanol, en una relación molar ligando / metal de acuerdo al tipo de ligando: (a) 1:1 mol/mol para la reacción entre los ligandos tetradentados y el metal; (b) 2: 1 mol/mol para la reacción entre los ligandos bidentados y el metal. La mezcla de reacción se mantuvo en reflujo con agitación por un tiempo no menor de 30 minutos ni mayor de 1 hora. Se utilizó atmósfera inerte en las reacciones que involucraban al cobalto(II). Los complejos metálicos, sólidos coloreados, fueron colectados por succión, lavados con metanol y secados al vacío. Los complejos son térmicamente inestables sobre los 200 °C. Las reacciones seguidas en la síntesis de los complejos metálicos con los diferentes ligandos se resumen en los esquemas 7 y 8:

a) Reacción directa 1:1 entre el acetato de metal con ligandos tetradentados  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $L_4$ ,  $L_5$ ,  $L_6$ ,  $L_7$ ,  $L_8$ ,  $L_9$ ,  $L_{10}$ , ( $M = Cu(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Pt(II)$  y  $R =$  Metilo, Etilo, Bencilo;  $n = 0-4$ ):



b) Reacción directa 1:2 con ligandos bidentados  $L_1$ ,  $L_{11}$ ,  $L_{12}$  Y  $L_{13}$  ( $M = Cu(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ;  $R =$  Metilo, Etilo y  $R' =$  Metilo, Propilo, iso-Butilo):



#### 4.13 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE NIQUEL(II) CON LOS LIGANDOS L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>:

A 1 mmol del correspondiente ligando disueltos en 10 mL de MeOH fueron añadidos gota a gota una suspensión de 0,25 g (1 mmol) de cloruro de níquel(II) hidratado y 1,5 g (2 mmol) de acetato de amonio. La mezcla de reacción fue mantenida en reflujo con agitación por 1 hora. Los complejos metálicos, sólidos coloreados fueron colectados por succión, lavados con abundante metanol y secados al vacío.

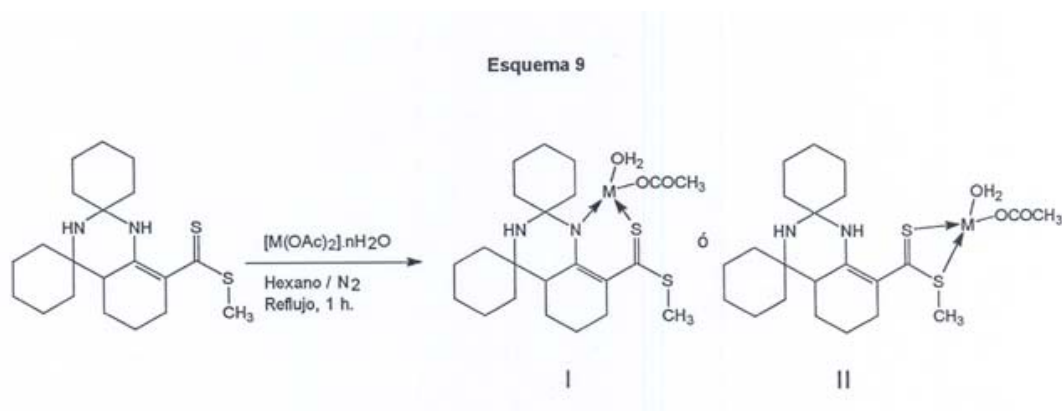
#### 4.14 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE PLATINO(II) CON LOS LIGANDOS L<sub>8</sub>, L<sub>9</sub>:

Una suspensión de 0,13 g (0,5 mmol) de cloruro de platino(II) en metanol seco fue añadida gota a gota a 0,5 mmol del correspondiente ligando. La mezcla de reacción, bajo atmósfera inerte, fue mantenida en reflujo con agitación por 1 hora. Los complejos metálicos, sólidos coloreados fueron colectados por succión, lavados con abundante metanol y secados al vacío.

#### 4.15 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE COBRE(II), NÍQUEL(II), COBALTO(II), PLOMO(II) Y PLOMO(IV) CON EL LIGANDO L<sub>14</sub>:

A una suspensión de 1 mmol del correspondiente acetato de metal hidratado en 5 mL de hexano/metanol (8:2) fueron añadidos gota a gota con agitación a una solución de 0,3 g (1 mmol) del ligando en 20 mL de hexano. La mezcla de reacción se mantuvo en reflujo por 1 hora, en atmósfera inerte para los complejos de cobalto(II) y plomo(IV). Los complejos, sólidos coloreados fueron

lavados con una mínima cantidad de éter dietílico colectados por succión utilizando como filtro papel Millipore (0.8 UM) y secados al vacío. Los compuestos son térmicamente inestables por encima de los 150°C. La reacción de síntesis de los complejos se resume en el esquema 9 (1 : Cu(II), Ni(II), Co(II); 11: Pb(II), Pb(IV)):



#### 4.16 PURIFICACIÓN DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS:

Los complejos metálicos fueron disueltos en diclorometano, filtrados utilizando una hipodérmica con filtro y papel de fibra de vidrio; la solución resultante fue evaporada a sequedad utilizando una bomba de vacío y trampa de nitrógeno líquido. Los complejos fueron finalmente precipitados utilizando metanol, acetato de etilo o éter etílico, colectados por succión utilizando como filtro papel Millipore (0.8 UM) y secados al vacío. La operación de disolución y filtrado fue realizada utilizando la caja seca, en el caso de los complejos de cobalto(II) y platino(II).

**Tabla 4:** Rendimiento, fórmula reducida, peso molecular y color de los complejos metálicos (M(II)L<sub>n</sub>) sintetizados:

| Complejo          | Rendimiento <sup>a</sup><br>g (%) | Fórmula<br>reducida                                                            | Peso <sup>b</sup><br>molecular<br>(g mol <sup>-1</sup> ) | Color         |
|-------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------|
| CuL <sub>1</sub>  | 0,12 (27)                         | CuC <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 436,2                                                    | Marrón rojizo |
| CuL <sub>2</sub>  | 0,19 (45)                         | CuC <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 434,2                                                    | Rojo          |
| CuL <sub>3</sub>  | 0,22 (48)                         | CuC <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 448,2                                                    | Marrón        |
| CuL <sub>4</sub>  | 0,26 (55)                         | CuC <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 462,2                                                    | Marrón oscuro |
| CuL <sub>5</sub>  | 0,30 (52)                         | CuC <sub>28</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 586,4                                                    | Marrón claro  |
| CuL <sub>6</sub>  | 0,35 (58)                         | CuC <sub>29</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 600,4                                                    | Verde oscuro  |
| CuL <sub>7</sub>  | 0,41 (66)                         | CuC <sub>30</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 614,4                                                    | Verde oscuro  |
| CuL <sub>8</sub>  | 0,37 (79)                         | CuC <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 462,2                                                    | Verde oliva   |
| CuL <sub>9</sub>  | 0,31 (65)                         | CuC <sub>19</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 476,3                                                    | Marrón        |
| CuL <sub>10</sub> | 0,44 (89)                         | CuC <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 490,6                                                    | Marrón oscuro |
| CuL <sub>11</sub> | 0,26 (57)                         | CuC <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 464,2                                                    | Verde oliva   |
| CuL <sub>12</sub> | 0,22 (42)                         | CuC <sub>22</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 520,4                                                    | Marrón oscuro |
| CuL <sub>13</sub> | 0,21 (38)                         | CuC <sub>24</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 548,4                                                    | Negro         |
| CuL <sub>14</sub> | 0,19 (42)                         | CuC <sub>21</sub> H <sub>35</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> | 493,2                                                    | Verde         |
| NiL <sub>1</sub>  | 0,23 (54)                         | NiC <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 431,3                                                    | Rojo vino     |
| NiL <sub>2</sub>  | 0,30 (73)                         | NiC <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 429,3                                                    | Verde         |
| NiL <sub>3</sub>  | 0,42 (94)                         | NiC <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 443,3                                                    | Marrón        |
| NiL <sub>5</sub>  | 0,39 (68)                         | NiC <sub>28</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 581,5                                                    | Mostaza       |
| NiL <sub>6</sub>  | 0,45 (75)                         | NiC <sub>29</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 595,5                                                    | Rojo vino     |
| NiL <sub>7</sub>  | 0,48 (79)                         | NiC <sub>30</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 609,5                                                    | Marrón rojizo |
| NiL <sub>8</sub>  | 0,37 (81)                         | NiC <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 457,4                                                    | Rojo ladrillo |
| NiL <sub>9</sub>  | 0,34 (73)                         | NiC <sub>19</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 471,4                                                    | Rojo vino     |
| NiL <sub>10</sub> | 0,32 (67)                         | NiC <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 485,4                                                    | Rojo          |

**Tabla 4:** (Continuación).

| Complejo              | Rendimiento <sup>a</sup> | Fórmula reducida                                                               | Peso <sup>b</sup> molecular (gmol <sup>-1</sup> ) | Color          |
|-----------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------|
| NiL <sub>11</sub>     | 0,35 (77)                | NiC <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 459,3                                             | Violeta oscuro |
| NiL <sub>12</sub>     | 0,43 (83)                | NiC <sub>22</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 515,5                                             | Anaranjado     |
| NiL <sub>13</sub>     | 0,25 (46)                | NiC <sub>24</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 543,6                                             | Rojo ladrillo  |
| NiL <sub>14</sub>     | 0,10 (21)                | NiC <sub>21</sub> H <sub>35</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> | 488,3                                             | Anaranjado     |
| CoL <sub>1</sub>      | 0,28 (65)                | CoC <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 431,5                                             | Marrón oscuro  |
| CoL <sub>2</sub>      | 0,36 (83)                | CoC <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 429,6                                             | Negro          |
| CoL <sub>3</sub>      | 0,29 (67)                | CoC <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 443,6                                             | Pardo          |
| CoL <sub>5</sub>      | 0,48 (82)                | CoC <sub>28</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 581,8                                             | Marrón         |
| CoL <sub>6</sub>      | 0,50 (84)                | CoC <sub>29</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 595,8                                             | Pardo          |
| CoL <sub>7</sub>      | 0,52 (86)                | CoC <sub>30</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 609,8                                             | Marrón         |
| CoL <sub>8</sub>      | 0,34 (74)                | CoC <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 457,5                                             | Pardo          |
| CoL <sub>9</sub>      | 0,37 (80)                | CoC <sub>19</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 471,6                                             | Marrón         |
| CoL <sub>10</sub>     | 0,43 (89)                | CuC <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 485,6                                             | Marrón claro   |
| CoL <sub>11</sub>     | 0,28 (62)                | CoC <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 459,6                                             | Anaranjado     |
| CoL <sub>12</sub>     | 0,23 (45)                | CoC <sub>22</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 515,7                                             | Marrón         |
| CoL <sub>13</sub>     | 0,17 (31)                | CoC <sub>24</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 543,8                                             | Marrón         |
| PtL <sub>8</sub>      | 0,13 (47)                | PtC <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 593,8                                             | Rojo           |
| PtL <sub>9</sub>      | 0,17 (56)                | PtC <sub>19</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                | 607,8                                             | Rojo           |
| PbL <sub>14</sub>     | 0,29 (49)                | PbC <sub>21</sub> H <sub>35</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> | 636,8                                             | Verde          |
| Pb(IV)L <sub>14</sub> | 0,16 (26)                | PbC <sub>21</sub> H <sub>35</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> | 636,8                                             | Verde oliva    |

<sup>a</sup> En referencia a 1 mmol del metal(II). <sup>b</sup> Peso molecular calculado utilizando el programa de cálculo computacional *Sheffield ChemPuter* [87].

**Tabla 5:** Características espectroscópicas, espectrometría de masas y potencial de reducción (Cu(II)/Cu(I)) de los complejos de cobre(II) sintetizados:

| Complejo         | EM <sup>a</sup><br>P <sup>+</sup> [ <sup>63</sup> Cu]; P <sup>+</sup> +2[ <sup>65</sup> Cu] (m/z)                                     | Uv/Vis <sup>b</sup><br>(λ, nm (ε, M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ))    | IR <sup>c</sup><br>(ν, cm <sup>-1</sup> )                    | Potenciales de reducción <sup>d</sup><br>(E <sub>ox</sub> ; E <sub>red</sub> ; E <sub>1/2</sub> , V) |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CuL <sub>1</sub> | 435,8 ; 437,7<br>P <sup>+</sup> -2[SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ]: 249,9                                                            | 381(9.800), 437(19.900)                                                  | 1615f, 1451f, 1323m, 1277m<br>932d, 908m, 799m<br>519d, 435d | -0,46 ; -0,72 ; -0,59i                                                                               |
| CuL <sub>2</sub> | 434,5 ; 436,4<br>P <sup>+</sup> -2[SCH <sub>3</sub> ]: 340,8                                                                          | 260(24.526), 292(26.769)<br>314(11.769), 377(2.768)<br>806(37)           | 1673f, 1465f, 1351d, 1283m<br>973d, 909m, 798d<br>521d, 448d | -0,79 ; -0,89 ; -0,84i                                                                               |
| CuL <sub>3</sub> | 448,6; 450,6<br>P <sup>+</sup> -2[SCH <sub>3</sub> ]: 353,9                                                                           | 287(25.000), 323(19.915)<br>380(9.469), 400(9.655)<br>484(1.990), 899(8) | 1588f, 1427f, 1351d, 1279m<br>966d, 900m, 797d<br>501d, 438d | -0,66 ; -0,79 ; -0,73i                                                                               |
| CuL <sub>4</sub> | 462,1; 464,0<br>P <sup>+</sup> -2[SCH <sub>3</sub> ]: 368,5                                                                           | 294(50.000), 324(37.372)<br>403(3512), 546(2084)                         | 1573f, 1456f, 1343d, 1278m<br>980d, 904m, 793d<br>513d, 439d | -0,46 ; -0,59 ; -0,53i                                                                               |
| CuL <sub>5</sub> | 585,4 ; 587,3<br>P <sup>+</sup> -[SC <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ]: 462,3                                                             | 270(41.190), 314(33.540)<br>374(14.960), 776(74)                         | 1572f, 1476f, 1257d, 1276m<br>952d, 915m, 765d<br>521d, 424d | -0,32 ; -0,55 ; -0,44i                                                                               |
| CuL <sub>6</sub> | 600,4 ; 602,1<br>P <sup>+</sup> -[SC <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ]: 476,8                                                             | 286(48.180), 321(45.150)<br>377(21.100), 481(130)<br>951(43)             | 1581f, 1455f, 1300d, 1271d<br>949d, 909m, 701d<br>520d, 440d | -0,28 ; -0,54 ; -0,42i                                                                               |
| CuL <sub>7</sub> | 614,3 ; 616,0<br>P <sup>+</sup> -[SC <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ]: 491,1                                                             | 269(17.040), 377(2.900)<br>428(5.110), 1032(52)                          | 1594f, 1454f, 1340d, 1278d<br>952d, 913m, 772d<br>526d, 441d | -0,05 ; -0,36 ; -0,21i                                                                               |
| CuL <sub>8</sub> | 461,2; 463,3<br>P <sup>+</sup> -[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 400,5<br>P <sup>+</sup> -2[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 339,4 | 218(13.500), 314(15.600)<br>378(11.700), 402(4.030)<br>690(300), 806(76) | 1581f, 1462f, 1310f, 1274f<br>949d, 911m, 788d<br>507d, 420d | -1,17 (E <sub>red</sub> )                                                                            |

Tabla 5: (Continuación)

| Complejo          | EM <sup>a</sup><br>P <sup>+</sup> [ <sup>63</sup> Cu]: P <sup>+</sup> +2[ <sup>65</sup> Cu] (m/z)                                     | Uv/Vis <sup>b</sup><br>(λ, nm (ε, M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ))          | IR <sup>c</sup><br>(ν, cm <sup>-1</sup> )                     | Potenciales de<br>reducción <sup>d</sup><br>(E <sub>ox</sub> ; E <sub>red</sub> ; E <sub>½</sub> , V) |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CuL <sub>9</sub>  | 475,2; 476,9<br>P <sup>+</sup> -[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 414,2<br>P <sup>+</sup> -2[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 353,7 | 223(10.100), 288(12.600)<br>321(13.700), 407(2.980)<br>472(1.660), 935(50)     | 1584f, 1453f, 1309d<br>1279m, 947m, 906m<br>765d, 525d, 424d  | -0,75; -0,86; -0,81i                                                                                  |
| CuL <sub>10</sub> | 489,3; 501,0<br>P <sup>+</sup> -[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 428,5<br>P <sup>+</sup> -2[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 367,3 | 218(18.800), 314(11.600)<br>374(12.100), 410(1.990)<br>952(89)                 | 1573f, 1451f, 1339m<br>1256m, 947d, 908f<br>767d, 538d, 436d  | -0,61; -0,74; -0,68i                                                                                  |
| CuL <sub>11</sub> | 464,2; 466,2<br>P <sup>+</sup> -2[CH <sub>3</sub> ]: 434,2<br>P <sup>+</sup> -2[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 341,2               | 227(18.000), 291(19.700)<br>23(15.400), 389(14.700),<br>583(1.900)             | 1586m, 1462f, 1275m<br>1249m, 906d, 788d, 516d<br>495d        | -0,41; -0,48; -0,45r                                                                                  |
| CuL <sub>12</sub> | 520,2; 522,3<br>P <sup>+</sup> -2[C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ]: 434,2<br>P <sup>+</sup> -2[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 398,2 | 227(16.300), 314(11.100)<br>387(8.800), 535(3.400)                             | 1583m, 1466f, 1373d<br>1257m, 1217m, 888m<br>789d, 508d, 489d | Cu(I)/Cu(II):<br>0,68; 0,50; 0,59f                                                                    |
| CuL <sub>13</sub> | 548,4; 550,2<br>P <sup>+</sup> -2[C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ]: 434,2<br>P <sup>+</sup> -2[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 462,2 | 227(17.100), 259(13.000)<br>314(9.300), 374(14.500)<br>450(6.200), 532 (3.700) | 1587m, 1474f, 1382d<br>1278m, 1259m, 887d<br>744d, 501d, 469d | Cu(I)/Cu(II):<br>0,65; 0,46; 0,56i                                                                    |

Tabla 5: (Continuación)

| Resonancia de Espín Electrónico <sup>e</sup> |           |                    |                    |              |          |                   |
|----------------------------------------------|-----------|--------------------|--------------------|--------------|----------|-------------------|
| (Parámetros del Espín Hamiltoniano)          |           |                    |                    |              |          |                   |
| Complejo                                     | $g_{iso}$ | $A_{iso}(^{63}Cu)$ | $A_{iso}(^{65}Cu)$ | $A_{iso}(N)$ | $g_{II}$ | $A_{II}(^{63}Cu)$ |
| CuL <sub>8</sub>                             | 2,060     | 81,0               | 86,0               | 13,0         | 2,115    | 187               |
| CuL <sub>9</sub>                             | 2,064     | 66,5               | 72,0               | 11,5         | 2,128    | 165               |
| CuL <sub>10</sub>                            | 2,068     | 59,0               | 64,0               | 10,0         | 2,138    | 147               |

<sup>a</sup> Técnicas de ionización: CuL<sub>2-4,5-7</sub>: impacto electrónico; CuL<sub>1,8-10,11-13</sub>: ionización química de isobutano (57 m/z). <sup>b</sup> Soluciones 10<sup>-3</sup> - 10<sup>-4</sup> M de los complejos metálicos con los siguientes solventes: CuL<sub>2-4</sub>: cloroformo; CuL<sub>1,5-10</sub>: diclorometano; CuL<sub>11-13</sub>: diclorometano con 0,01 M en cloruro de tetrabutilamonio. <sup>c</sup> Pastillas de KBr, 1 - 5 % p/p (complejos metálicos). Asignación general de bandas:  $\nu_a(C=C)+\nu_a(C=N)$ ;  $\nu_s(C=C)$ ;  $\nu_s(C=N)+\nu_a(C=S)$ ;  $\nu_s(S-CH_2)$ ;  $\nu_a(CSS-)$ ;  $\nu_s(Cu-N)$ ,  $B_2$ ;  $\nu_a(Cu-N)$ ,  $A_1$ . <sup>d</sup> Voltagramas realizados a soluciones 10<sup>-3</sup> - 10<sup>-4</sup> M de los complejos metálicos con los siguientes solventes y electrolitos de soporte: CuL<sub>2-4,5-7,11-13</sub>: diclorometano con 0,01 M en cloruro de tetrabutilamonio; CuL<sub>1,8-10</sub>: diclorometano con 0,01 M en tetrafluoroborato de tetrabutilamonio. Todos los potenciales referidos a Ag/Ag<sup>+</sup>/NO<sub>3</sub>. Nomenclatura utilizada para cada par redox:  $E_{red} = E_{pc}$ ,  $E_{ox} = E_{pa}$ ,  $i = irreversible$ ,  $r = reversible$ . Velocidades de barrido (mV/s): CuL<sub>1,8-10</sub>: 200 ; CuL<sub>5-7</sub>: 500 ; CuL<sub>2-4,11-13</sub>: 100. <sup>e</sup> Espectros isotrópicos realizados a 22 °C y en vidrio de tolueno a 20 °K. Las constantes de acoplamiento hiperfino (A) en 10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup> y los valores de las constantes giromagnéticas (g) fueron estimados por simulación utilizando en programa WINEPR Simfonia (Version 1.25, Bruker Analytische Messtechnik GmbH).

**Tabla 6:** Características espectroscópicas, espectrometría de masas y potencial de reducción (Ni(II)/Ni(I)) de los complejos de níquel(II) sintetizados:

| Complejo         | EM <sup>a</sup><br>P <sup>+</sup> [ <sup>58</sup> Ni]; P <sup>+</sup> +2[ <sup>60</sup> Ni] (m/z)                                     | Uv/Vis <sup>b</sup><br>(λ, nm (ε, M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )) | IR <sup>c</sup><br>(ν, cm <sup>-1</sup> )                     | Potenciales de<br>reducción <sup>d</sup><br>(E <sub>ox</sub> ; E <sub>red</sub> ; E <sub>1/2</sub> , V) |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NiL <sub>1</sub> | 430,2; 432,0<br>P <sup>+</sup> -[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 374,4<br>P <sup>+</sup> -2[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 313,3 | 302(9.800), 364(6.300)<br>439(2.600)                                  | 1619f, 1471f, 1323f<br>1288m, 952d, 906m, 810d<br>528d, 454d  | -0,53; -0,76; 0,65f                                                                                     |
| NiL <sub>2</sub> | 428,6; 431,2<br>P <sup>+</sup> -[SCH <sub>3</sub> ]: 383                                                                              | 299(25.000), 324(15.461)<br>334(16.018), 444(4.893)<br>655(26)        | 1559f, 1470f, 1315d, 1287m<br>947d, 917d, 797d<br>523d, 450d  | -0,78 (E <sub>red</sub> )<br>Ni(II)/Ni(III):<br>0,79; 0,12; 0,46f                                       |
| NiL <sub>3</sub> | 442,2; 444,2<br>P <sup>+</sup> -[SCH <sub>3</sub> ]: 397                                                                              | 304(25.000), 331(15.380)<br>452(3.740), 660(130)                      | 1583f, 1428f, 1324d, 1285m<br>960d, 910d, 781d<br>485d, 439d  | -0,70 (E <sub>red</sub> )<br>Ni(II)/Ni(III): 0,81 (E <sub>ox</sub> )                                    |
| NiL <sub>5</sub> | 581,3; 583,2<br>P <sup>+</sup> -2[SC <sub>2</sub> H <sub>7</sub> ]: 335                                                               | 268(23.860), 301(26.310)<br>382(9.110), 407(10.270)<br>600(4.640)     | 1581m, 1480f, 1314d, 1286m<br>955d, 920d, 758d<br>532d, 459d  | Ni(II)/Ni(III):<br>0,78; 0,12; 0,45f                                                                    |
| NiL <sub>6</sub> | 595,2; 597,4<br>P <sup>+</sup> -2[SC <sub>2</sub> H <sub>7</sub> ]: 349                                                               | 301(23.850), 376(7.730)<br>384(7.690), 440(6.890)<br>630(127)         | 1580f, 1492f, 1272d, 1286m<br>950d, 911m, 695d,<br>522d, 437d | -0,76 (E <sub>red</sub> )<br>Ni(II)/Ni(III): 0,84 (E <sub>ox</sub> )                                    |
| NiL <sub>7</sub> | 609,1; 611,4<br>P <sup>+</sup> -2[SC <sub>2</sub> H <sub>7</sub> ]: 363                                                               | 316(22.700), 388(33.240)<br>403(25.580), 493(2.020)<br>640(130)       | 1591f, 1493f, 1337d, 1281m<br>949d, 915d, 767d<br>533d, 457d  | -                                                                                                       |
| NiL <sub>8</sub> | 457,1; 459,2<br>P <sup>+</sup> -[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 395,4<br>P <sup>+</sup> -2[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 335,3 | 268(9.500), 322(9.700)<br>380(10.500), 402(11.500)                    | 1580f, 1477f, 1315m, 1270f<br>951m, 917m, 769m<br>522d, 456d  | -0,40; -0,59; -0,50f                                                                                    |
| NiL <sub>9</sub> | 471,1; 473,0<br>P <sup>+</sup> -[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 410,8<br>P <sup>+</sup> -2[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 347,8 | 273(19.600), 321(15.600)<br>380(11.900), 397(12.700)                  | 1581f, 1478f, 1321f, 1279f<br>947m, 914m, 776d<br>521d, 473d  | -0,49 (E <sub>red</sub> )<br>Ni(II)/Ni(III): 0,87 (E <sub>ox</sub> )                                    |

Tabla 6: (Continuación).

| Complejo          | EM <sup>a</sup><br>$P^+ [^{63}\text{Ni}]$ $P^+ + 2[^{60}\text{Ni}]$ (m/z)                                  | Uv/Vis <sup>b</sup><br>( $\lambda$ , nm ( $\epsilon$ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ))  | IR <sup>c</sup><br>( $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ )               | Potenciales de<br>reducción <sup>d</sup><br>( $E_{\text{ox}}$ ; $E_{\text{red}}$ ; $E_{1/2}$ , V) |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NiL <sub>10</sub> | $P^+ - [\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]$ : 423,6                                                             | 276(16.600), 318(18.800)<br>380(20.100), 396(19.000)                                     | 1587f, 1488f, 1341f, 1274f<br>950m, 916m, 746d<br>523d, 437d  | -0,50; -0,73; -0,62i                                                                              |
| NiL <sub>11</sub> | 459,1; 461,2<br>$P^+ - 2[\text{CH}_3]$ : 429,0<br>$P^+ - 2[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]$ : 337,4          | 228(20.200), 273(22900)<br>314(21.800) 389(16.000)<br>457(3.400), 512(1.900)<br>651(160) | 1572m, 1452f, 1279m,<br>1250m, 911d, 789d,<br>511d, 498d      | -1,17 ( $E_{\text{red}}$ )<br>Ni(II)/Ni(III): 0,81 ( $E_{\text{ox}}$ )                            |
| NiL <sub>12</sub> | 515,2; 517,2<br>$P^+ - 2[\text{C}_2\text{H}_5]$ : 457,1<br>$P^+ - [\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]$ : 454,2  | 227(17.900), 264(9.500)<br>317(14.800), 362(19.000)<br>507(10.500) 639(290)              | 1593f, 1501f, 1361m, 1276m<br>1217d, 923m, 799d<br>511d, 483d | -0,99 ( $E_{\text{red}}$ )<br>Ni(II)/Ni(III): 0,87 ( $E_{\text{ox}}$ )                            |
| NiL <sub>13</sub> | 543,3; 545,1<br>$P^+ - 2[\text{C}_2\text{H}_5]$ : 485,2<br>$P^+ - 2[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]$ : 421,2 | 227(14.000), 279(5.200)<br>320(7.000), 360(13.500)<br>497(13400), 626(260)               | 1596f, 1509f, 1388m, 1276m<br>1251m, 925d, 810d<br>511d, 483d | -1,00 ( $E_{\text{red}}$ )<br>Ni(II)/Ni(III): 0,87 ( $E_{\text{ox}}$ )                            |
| Complejos         |                                                                                                            |                                                                                          |                                                               |                                                                                                   |
| NiL <sub>2</sub>  |                                                                                                            | 3,34a; 2,63e; 2,59j; 2,57g; 1,85f                                                        |                                                               |                                                                                                   |
| NiL <sub>3</sub>  |                                                                                                            | 3,59a,c; 2,62e; 2,58j; 2,49g; 1,82b,f                                                    |                                                               |                                                                                                   |
| NiL <sub>5</sub>  |                                                                                                            | 7,50a; 7,37m; 7,28p; 4,49j; 2,59a,b; 2,37e; 1,79f,g                                      |                                                               |                                                                                                   |
| NiL <sub>6</sub>  |                                                                                                            | 7,36a; 7,28m; 7,21p; 4,42j; 2,61g; 2,53a; 2,32e; 1,72f, 1,61b                            |                                                               |                                                                                                   |
| NiL <sub>7</sub>  |                                                                                                            | 7,39a; 7,28m; 7,27p; 4,53j; 3,46a; 2,80e; 2,70g; 1,85f,b                                 |                                                               |                                                                                                   |
| NiL <sub>8</sub>  |                                                                                                            | 3,51a; 3,21j; 2,67e; 2,55g; 1,87f, 1,24k                                                 |                                                               |                                                                                                   |

**Tabla 6:** (Continuación).

| Complejos         | RMN <sup>1</sup> H δ (ppm) <sup>e</sup>                |
|-------------------|--------------------------------------------------------|
| NiL <sub>9</sub>  | 3,34a,b; 2,63e; 2,59j; 2,57g; 1,85f                    |
| NiL <sub>10</sub> | 3,64a; 3,23j; 2,63e; 2,52g; 1,87b,f                    |
| NiL <sub>11</sub> | 3,11j; 2,91a; 2,68e; 2,56g; 1,80f; 1,23k               |
| NiL <sub>12</sub> | 3,11j; 3,04a; 2,68e; 2,54g; 1,79f; 1,58b; 1,21k; 0,95c |
| NiL <sub>13</sub> | 3,11j; 3,05a; 2,65e; 1,77b,f; 1,25k; 0,91c,c'          |

<sup>a</sup> Técnicas de ionización: NiL<sub>2,3,5,7</sub>: impacto electrónico; NiL<sub>1,8,10,11,13</sub>: ionización química de isobutano (57 m/z). <sup>b</sup> Soluciones 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup>M de los complejos metálicos con los siguientes solventes: NiL<sub>2,4</sub>: cloroformo; NiL<sub>1,5-10</sub>: diclorometano; NiL<sub>11,13</sub>: diclorometano con 0,01 M en cloruro de tetrabutilamonio. <sup>c</sup> Pastillas de KBr, 1 - 5 % p/p (complejos metálicos). Asignación general de bandas: ν<sub>a</sub>(C=C)+ν<sub>a</sub>(C=N); ν<sub>s</sub>(C=C); ν<sub>s</sub>(C=N)+ν<sub>a</sub>(C=S); ν<sub>a</sub>(S-CH<sub>2</sub>); ρ-CH<sub>2</sub>; ν<sub>a</sub>(CSS-); ν<sub>s</sub>(CSS-); ν<sub>s</sub>(Ni-N); B<sub>2</sub>; ν<sub>a</sub>(Ni-N), A<sub>1</sub>. <sup>d</sup> Voltagramas realizados a soluciones 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup>M de los complejos metálicos con los siguientes solventes y electrolitos de soporte: NiL<sub>2,3,5,7,11,13</sub>: diclorometano con 0,01 M en cloruro de tetrabutilamonio; NiL<sub>1,8-10</sub>: diclorometano con 0,01 M en tetrafluoroborato de tetrabutilamonio. Todos los potenciales referidos a Ag/Ag<sup>+</sup>/NO<sub>3</sub>. Nomenclatura utilizada para cada par redox: E<sub>red</sub>=E<sub>pc</sub>; E<sub>ox</sub>=E<sub>pa</sub>; i = irreversible, r = reversible. Velocidades de barrido (mV/s): NiL<sub>1,8-10</sub>: 200; NiL<sub>5-7</sub>: 500; NiL<sub>2,3,11-13</sub>: 100. <sup>e</sup> Asignación de señales de acuerdo al esquema de la Figura 3. Solventes: NiL<sub>2,3,5,7,8-10</sub>: cloroformo, CDCl<sub>3</sub>; NiL<sub>11,13</sub>: dimetilsulfóxido, DMSO-d<sub>6</sub>.

Tabla 7: Características espectroscópicas, espectrometría de masas y potencial de reducción (Co(II)/Co(I)) de los complejos de cobalto(II) sintetizados:

| Complejo         | EM <sup>a</sup><br><i>P</i> <sup>+</sup> [ <sup>59</sup> Co]<br>(m/z)                                                                        | Uv/Vis <sup>b</sup><br>(λ, nm (ε, M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )) | IR <sup>c</sup><br>(ν, cm <sup>-1</sup> )                     | Potenciales de<br>reducción <sup>d</sup><br>(E <sub>ox</sub> ; E <sub>red</sub> ; E <sub>1/2</sub> , V) |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CoL <sub>1</sub> | 431,1<br><i>P</i> <sup>+</sup> -[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 370,1<br><i>P</i> <sup>+</sup> -2[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 309,1 | 299(17.200), 380(17.200)<br>432(11800)                                | 1613f, 1459f, 1318f<br>1283m, 953d, 914m<br>813m, 523d, 479d  | -0,88; -1,03; 0,96/<br>-                                                                                |
| CoL <sub>2</sub> | 429,2<br><i>P</i> <sup>+</sup> -[SCH <sub>3</sub> ]: 382,3                                                                                   | 278(18.824), 331(12.556)<br>458(6.275), 531(412)<br>839(20)           | 1531f, 1447m, 1311d, 1288m<br>947d, 917d, 798d<br>520d, 443d  | Co(II)/Co(III):<br>0,34; 0,23; 0,29/<br>-                                                               |
| CoL <sub>3</sub> | 442,9<br><i>P</i> <sup>+</sup> -[SCH <sub>3</sub> ]: 496,1                                                                                   | 304(25.000), 328(3.076)<br>388(2.045), 773(130)<br>846(17)            | 1581f, 1431m, 1321d, 1284m<br>975d, 913d, 7776d<br>498d, 443d | -0,67 (E <sub>red</sub> )                                                                               |
| CoL <sub>5</sub> | 581,2<br><i>P</i> <sup>+</sup> -2[SC <sub>2</sub> H <sub>7</sub> ]: 335,4                                                                    | 262 (14.180), 397 (11.100)<br>722 (42)                                | 1574f, 1456f, 1309m, 1289m<br>955d; 921d; 792d<br>524d, 456d  | -0,03; 0,15; 0,74/<br>-                                                                                 |
| CoL <sub>6</sub> | 595,8<br><i>P</i> <sup>+</sup> -2[SC <sub>2</sub> H <sub>7</sub> ]: 350,0                                                                    | 317 (12.240); 388 (15.670)<br>399 (15.750) 733 (52).                  | 1585f, 1484m 1290d, 1270m<br>950d, 722d, 521d, 435d           | -                                                                                                       |
| CoL <sub>7</sub> | 610,2<br><i>P</i> <sup>+</sup> -2[SC <sub>2</sub> H <sub>7</sub> ]: 364,2                                                                    | 388(15.150), 400(12.510)<br>403(25.580), 493(2.020)<br>1024(99)       | 1587f, 1480m, 1335d, 1273m<br>954d, 920d, 789d<br>521d, 454d  | -                                                                                                       |
| CoL <sub>8</sub> | 457,0<br><i>P</i> <sup>+</sup> -[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 395,6                                                                     | 319(6.400), 380(6.700)<br>401(7.400)                                  | 1581f, 1478f, 1314m, 1269f<br>950m, 916m, 767m<br>526d, 457d  | -0,60; -0,84; -0,72/<br>-                                                                               |
| CoL <sub>9</sub> | 471,1<br><i>P</i> <sup>+</sup> -[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 409,7<br><i>P</i> <sup>+</sup> -2[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S]: 349,2 | 317(10.700), 380(11.100)<br>400(13.100)                               | 1589f, 1478f, 1322f, 1273f<br>951m, 914m, 770d<br>520d, 465d  | -0,74 (E <sub>red</sub> )                                                                               |

Tabla 7: (Continuación)

| Complejo          | EM <sup>c</sup><br>$P^+ [^{59}\text{Co}]$<br>(m/z)                                                         | Uv/Vis <sup>b</sup><br>( $\lambda$ , nm ( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )) | IR <sup>c</sup><br>( $\nu$ , cm <sup>-1</sup> )               | Potenciales de<br>reducción <sup>d</sup><br>( $E_{\text{ox}}$ ; $E_{\text{red}}$ ; $E_{1/2}$ , V) |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CoL <sub>10</sub> | 485,1<br>$P^+ - [\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]$ : 424,4<br>$P^+ - 2[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]$ : 363,1 | 317(13.900), 380(18.500)<br>399(18.100)                                                    | 1588f, 1479f, 1319m<br>1275f, 950m, 915m, 747d<br>523d, 456d  | -0,53; -0,75; -0,64i                                                                              |
| CoL <sub>11</sub> | 459,2<br>$P^+ - [\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]$ : 398,2<br>$P^+ - 2[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]$ : 337,2 | 227(15.200), 279(16.800)<br>317(18.500), 364(16.700)<br>418(2810), 531(560)                | 1571m, 1447f, 1276m<br>1250m, 906d, 789d,<br>508d, 487d       | -1,24( $E_{\text{red}}$ )<br>Co(II)/Co(III): 0,70( $E_{\text{ox}}$ )                              |
| CoL <sub>12</sub> | 515,3<br>$P^+ - [\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]$ : 454,2<br>$P^+ - 2[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]$ : 393,2 | 226(8.800), 307(11.100)<br>395(23.900), 461(24.000)<br>636(380)                            | 1574f, 1476m, 1359d<br>1277m, 1240d, 914d, 775d<br>508d, 487d | -                                                                                                 |
| CoL <sub>13</sub> | 543,2<br>$P^+ - [\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]$ : 482,3<br>$P^+ - 2[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]$ : 421,2 | 227(9.800), 308(10.900)<br>399(24.400), 461(19.800)<br>826(460)                            | 1577f, 1469m, 1387d<br>1281m, 1247d, 914d, 719d<br>508d, 446d | -                                                                                                 |

<sup>a</sup> Técnicas de ionización: CoL<sub>2,3,5-7</sub>: impacto electrónico; CoL<sub>1,8-10,11-13</sub>: ionización química de isobutano (57 m/z). <sup>b</sup> Soluciones 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup>M de los complejos metálicos con los siguientes solventes: CoL<sub>2-4</sub>: cloroformo; CoL<sub>1,5-10</sub>: diclorometano; CoL<sub>11-13</sub>: diclorometano con 0,01 M en cloruro de tetrabutilamonio. <sup>c</sup> Pastillas de KBr, 1 - 5 % p/p (complejos metálicos). Asignación general de bandas:  $\nu_{\text{a}}(\text{C}=\text{C}) + \nu_{\text{a}}(\text{C}=\text{N})$ ;  $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})$ ;  $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{N}) + \nu_{\text{a}}(\text{C}=\text{S})$ ;  $\nu_{\text{a}}(\text{S}-\text{CH}_2)$ ;  $\nu_{\text{a}}(\text{CSS})$ ;  $\nu_{\text{s}}(\text{CSS})$ ;  $\nu_{\text{s}}(\text{Co-N})$ ,  $B_2$ ;  $\nu_{\text{a}}(\text{Co-N})$ ,  $A_1$ . <sup>d</sup> Voltagramas realizados a soluciones 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup>M de los complejos metálicos con los siguientes solventes y electrolitos de soporte: CoL<sub>2,3,5-7,11-13</sub>: diclorometano con 0,01 M en cloruro de tetrabutilamonio; CoL<sub>1,8-10</sub>: diclorometano con 0,01 M en tetrafluoroborato de tetrabutilamonio. Todos los potenciales referidos a Ag/Ag<sup>+</sup>/NO<sub>3</sub>. Nomenclatura utilizada para cada par redox:  $E_{\text{red}} = E_{\text{pc}}$ ;  $E_{\text{ox}} = E_{\text{pa}}$ ;  $i =$  irreversible,  $r =$  reversible. Velocidades de barrido (mV/s): CoL<sub>1,8-10</sub>: 200; CoL<sub>5-7</sub>: 500; CoL<sub>2,3,11-13</sub>: 100.

**Tabla 8:** Características espectroscópicas y espectrometría de masas de los complejos de platino(II) sintetizados:

| Complejo         | EM <sup>a</sup><br>$P^{+195}\text{Pt}$<br>(m/z)                                                            | Uv/Vis <sup>b</sup><br>( $\lambda$ , nm ( $\epsilon$ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )) | IR <sup>c</sup><br>( $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ )              |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| PtL <sub>8</sub> | 593,4<br>$P^+ - [\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]$ : 532,3<br>$P^+ - 2[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]$ : 471,3 | 239(16.425), 426(5.594)                                                                 | 1578f, 1483f, 1322m<br>1268f, 951m, 909m, 769m<br>506d, 472d |
| PtL <sub>9</sub> | 607,2<br>$P^+ - [\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]$ : 546,4<br>$P^+ - 2[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]$ : 485,6 | 274(11.176), 315(10.676)<br>376(10.618), 447(7.264)                                     | 1581f, 1489f, 1331f, 1274f<br>951m, 916m, 799m<br>510d, 473d |

<sup>a</sup> Técnicas de ionización: ionización química de isobutano (57 m/z). <sup>b</sup> Soluciones  $10^{-3}$ - $10^{-4}\text{M}$  de los complejos metálicos en diclorometano. <sup>c</sup> Pastillas de KBr, 1 - 5 % p/p (complejos metálicos). Asignación general de bandas:  $\nu_a(\text{C}=\text{C}) + \nu_a(\text{C}=\text{N})$ ;  $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ ;  $\nu_s(\text{C}=\text{N}) + \nu_a(\text{C}=\text{S})$ ;  $\nu_a(\text{S}-\text{CH}_2)$ ;  $\nu_a(\text{CSS-})$ ;  $\nu_s(\text{CSS-})$ ;  $\nu_s(\text{Pt-N})$ ,  $B_2$ ;  $\nu_a(\text{Pt-N})$ ,  $A_1$ .

**Tabla 9:** Características espectroscópicas, espectrometría de masas y potencial de reducción (M(II)/M(I)) de los complejos de cobre(II), níquel(II), cobalto(II), plomo(II) y plomo(IV) sintetizados con el ligando L<sub>14</sub>:

| Complejo              | EM <sup>a</sup><br>(m/z)                                                                                                                                                        | UV/Vis <sup>b</sup>                            |                                        | IR <sup>c</sup><br>(ν, cm <sup>-1</sup> )                                                       | Potenciales<br>de reducción <sup>d</sup><br>(E <sub>ox</sub> ; E <sub>red</sub> ; E <sub>1/2</sub> , V) |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                       |                                                                                                                                                                                 | (λ, nm (ε, M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )) |                                        |                                                                                                 |                                                                                                         |
| CuL <sub>14</sub>     | P <sup>+</sup> [ <sup>63</sup> Cu]: 493,8                                                                                                                                       | 255(15.010), 335(7.424)                        | 3470m, 3270m, 2932f                    | -1,05(E <sub>red</sub> ) <sup>d</sup>                                                           |                                                                                                         |
|                       | P <sup>+</sup> +2[ <sup>65</sup> Cu]: 495,7                                                                                                                                     | 464(327), 643(83)                              | 1602f, 1444f, 1418f, 1310m             |                                                                                                 |                                                                                                         |
|                       | P <sup>+</sup> -[H <sub>2</sub> O]: 474,7; P <sup>+</sup> -[O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]: 445,9<br>P <sup>+</sup> -[CH <sub>3</sub> ]: 477,9; [L <sub>14</sub> ]: 363,6     |                                                | 1196d, 956d, 928d<br>872d              |                                                                                                 |                                                                                                         |
| NiL <sub>14</sub>     | P <sup>+</sup> [ <sup>58</sup> Ni]: 497,7                                                                                                                                       | 238(21.420), 317(25.210)                       | 3422m, 3276m, 2928f                    | -1,46(E <sub>red</sub> ) <sup>d</sup><br>Ni(II)/Ni(III):<br>0,95(E <sub>ox</sub> )              |                                                                                                         |
|                       | P <sup>+</sup> +2[ <sup>60</sup> Ni]: 499,7                                                                                                                                     | 399(51.460), 537(3.100)                        | 1590f, 1456m, 1425f                    |                                                                                                 |                                                                                                         |
|                       | P <sup>+</sup> -[H <sub>2</sub> O]: 479,8; P <sup>+</sup> -[O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]: 451,9<br>P <sup>+</sup> -[CH <sub>3</sub> ]: 483,7; [L <sub>14</sub> ]: 363,8     | 962(1.650)                                     | 1350m, 1250m, 940m<br>886m, 682d, 504d |                                                                                                 |                                                                                                         |
| Pb(II)L <sub>14</sub> | P <sup>+</sup> [ <sup>208</sup> Pb]: 636,1                                                                                                                                      | 240(9.469), 317(8.688)                         | 3508m, 3276m, 2932m                    | Pb(0)/Pb(II):<br>-0,23(E <sub>ox</sub> ) <sup>e</sup>                                           |                                                                                                         |
|                       | P <sup>+</sup> -2[ <sup>206</sup> Pb]: 634,8; P <sup>+</sup> -4[ <sup>204</sup> Pb]:<br>632,6                                                                                   | 400(19.263), 537(210)                          | 1588f, 1442f, 1414f 1348m              |                                                                                                 |                                                                                                         |
|                       | P <sup>+</sup> -[H <sub>2</sub> O]: 617,9; P <sup>+</sup> -[O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]: 589,7<br>P <sup>+</sup> -[CH <sub>3</sub> ]: 621,2; [L <sub>14</sub> ]: 364,7     | 761(140), 946(148)                             | 1248m, 936m, 886d<br>662d              |                                                                                                 |                                                                                                         |
| Pb(IV)L <sub>14</sub> | P <sup>+</sup> [ <sup>208</sup> Pb]: 635,6                                                                                                                                      | 239(9.313), 316(12.286)                        | 3508m, 3276m, 2932m                    | Pb(0)/Pb(II):<br>-0,23(E <sub>ox</sub> ) <sup>e</sup> y<br>-0,38(E <sub>ox</sub> ) <sup>e</sup> |                                                                                                         |
|                       | P <sup>+</sup> -2[ <sup>206</sup> Pb]: 633,5;                                                                                                                                   | 400(27.731)                                    | 1588f, 1442f, 1422f, 1348m             |                                                                                                 |                                                                                                         |
|                       | P <sup>+</sup> -4[ <sup>204</sup> Pb]: 632,6; P <sup>+</sup> -[H <sub>2</sub> O]: 617,7;<br>P <sup>+</sup> -[O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]: 589,5; [L <sub>14</sub> ]: 364,3 |                                                | 1248m, 936m, 886d<br>662d              |                                                                                                 |                                                                                                         |

<sup>a</sup> Técnicas de ionización: impacto electrónico. <sup>b</sup> Soluciones 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup>M de los complejos metálicos en cloroformo. <sup>c</sup> Pastillas de KBr, 1 - 5 % p/p (complejos metálicos). Asignación general de bandas: ν(O-H); ν(N-H<sub>libre</sub>); ν(C-H); ν<sub>s</sub>(C=C)+ν<sub>a</sub>(C=N)+ν<sub>a</sub>(C=O); ν<sub>s</sub>(C=C); ν<sub>s</sub>(C=N)+ν<sub>a</sub>(C=S); ν<sub>s</sub>(C=O); ν<sub>s</sub>(S-CH<sub>2</sub>); ρ-CH<sub>2</sub>; ν<sub>a</sub>(CSS-); ν<sub>s</sub>(CSS-); ν(M-N). <sup>d</sup> Voltagramas realizados a soluciones 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup>M de los CuL<sub>14</sub>, NiL<sub>14</sub> en diclorometano con 0,01 M en tetrafluoroborato de tetrabutilamonio y una velocidad de barrido de 100 mV/s. <sup>e</sup> Voltagramas realizados a soluciones 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup>M de Pb(II)L<sub>14</sub> y Pb(IV)L<sub>14</sub> en KCl 0,1M + HClO<sub>4</sub> 10 mM, utilizando un electrodo de pasta de carbono modificado con el complejo metálico; con prerreducción a -0,8 V por 10 min. y una velocidad de barrido de 10 mV/s. Nomenclatura utilizada para cada par redox: E<sub>red</sub>=E<sub>pc</sub>; E<sub>ox</sub>=E<sub>pa</sub>.

## ANÁLISIS DE RESULTADOS y DISCUSIÓN

### 5. CONDUCTANCIA MOLAR:

#### 5.1. GENERALIDADES:

La determinación de la capacidad de conducir la corriente eléctrica de soluciones de compuestos de coordinación constituye un importante método de caracterización. La conductividad de la solución de sustancias iónicas es proporcional al número de iones que la componen. Midiendo la conductividad de una solución de un compuesto de coordinación, es posible determinar si un peso fórmula de dicho compuesto consta de dos, tres, cuatro o más iones. Esta información permite entonces, determinar el grado en que un ligando (quelato) se coordinó al metal y si se satisfizo el número de coordinación y la carga de dicho centro metálico. Por lo general, las medidas de conductividad son realizadas en solución acuosa, no obstante, en el experimento se pueden utilizar solventes orgánicos tales como nitrobenceno, nitrometano, dimetilformamida, metanol, etanol o acetonitrilo para compuestos iónicos que no son muy solubles en solución acuosa o reaccionan con ella. La información obtenida a partir de la soluciones de los compuestos de interés se comparan con los intervalos de conductancias molares ( $\Lambda_M$ ) esperadas para electrolitos de dos, tres, cuatro y cinco iones, reportados en la literatura en distintos solventes a 25°C.

#### 5.2 RESULTADOS:

Los ligandos y la mayoría de los complejos metálicos presentaron una baja conductancia molar ( $\Lambda_M$ ): 0,8 - 4  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , lo que indicó que los complejos de los metales divalentes son especies neutras, con su esfera completa con un ligando tetradentado tipo  $[\text{N}_2\text{S}_2]^{2-}$  o dos ligandos bidentados tipo  $[\text{NS}]_{1-}$ , en concordancia con las estructuras propuestas (ver sección experimental).

## 6. ESPECTROMETRÍA DE MASAS:

### 6.1 GENERALIDADES

La espectrometría de masas como técnica de análisis en Química Inorgánica [85] constituye una herramienta de gran utilidad, en tres grandes campos de interés: (a) La determinación de pesos moleculares, patrones de isótopos y en muchos sistemas inorgánicos, la detallada composición de la molécula; (b) La relación entre patrones de fragmentación y la estructuramolecular; (e) La determinación de potenciales de ionización y de energías relativas de enlace.

### 6.2 RESULTADOS:

En nuestro caso, se realizó un exhaustivo estudio de los espectros de masas tanto de los ligandos, moléculas puramente orgánicas, como de los compuestos de coordinación sintetizados, utilizando como técnicas de ionización tanto el impacto electrónico (70 eV) como la ionización química, utilizando como gas de ionización el isobutano (57  $m/z$ ). La utilización de ambas técnicas de ionización permitió comparar la estabilidad de los fragmentos moleculares identificados, así como la determinación de los iones moleculares ( $P^+$ ) (ver Figura 4 y 5), especialmente en el caso de los ligandos  $L_{5-7}$ , y  $L_{14-16}$  Y sus respectivos complejos metálicos, de alto peso molecular, cuya apreciación se hizo posible solo a través de la ionización química. Utilizando este procedimiento fue posible, en la mayoría de los casos, la identificación de los pesos moleculares de los diferentes compuestos sintetizados (ver sección experimental). Durante el proceso de adquisición de datos se realizaron barridos hasta los 2.000  $m/z$ , con la finalidad de descartar la presencia de cúmulos metálicos. Adicionalmente, en la asignación de picos se tomó en consideración la aparición de contaminantes tales como: metanol (31  $m/z$ ), acetona (43, 58  $m/z$ ), hidrocarburos (41, 43, 55, 57, 69, 71, 85 y 99  $m/z$ ), entre otros. De igual manera se procuró, previa a la realización de cada espectro, la aplicación de vacío por tiempo suficiente para evitar efectos de memoria.

La composición monomérica de los complejos metálicos es sugerida por el estudio del patrón de isótopos:  $^{63}\text{Cu}(100\%)/^{65}\text{Cu}(45\%)$ ,  $^{58}\text{Ni}(100)/^{60}\text{Ni}(59)$ ,  $^{59}\text{Co}(100)$ ,  $^{195}\text{Pt}(100)/^{194}\text{Pt}(97)$ ,  $^{208}\text{Pb}(100)/^{206}\text{Pb}(46)/^{204}\text{Pb}(3)$  (ver Figura 4b). Un estudio similar fue realizado para los ligandos tomando en cuenta la abundancia del  $^{13}\text{C}(1,12)$ , el cual a medida que aumenta el número de carbonos de la estructura orgánica, empieza a hacerse significativo y a contribuir con el pico  $P^++1$ , de modo similar al isótopo  $^{34}\text{S}(4,4)$  el cual contribuye, con el pico  $P^++2$ . Para este análisis se utilizaron las formulas propuestas en la literatura [86]. Para realizar una mayor aproximación y tomar en cuenta todas las posibles contribuciones a los patrones de isótopos para ligandos y complejos metálicos, se utilizaron programas computacionales [87] que nos permitieron calcular, en todos los casos, patrones de isótopos extendidos. El estudio comparativo entre los patrones de isótopos calculados y los espectros de masas obtenidos de los compuestos sintetizados, encontró un alto grado de aproximación entre la abundancia relativa calculada y la observada, en referencia al pico correspondiente al ion molecular.

La fragmentación observada en los compuestos sintetizados, especialmente en los complejos metálicos, es complicada, sin embargo, la fragmentación inicial ocurre en las partes periféricas de la molécula (grupos N-alquilo y S-alquilo), puesta de manifiesto a través de la aparición de los siguientes fragmentos: (a) Para  $L_{1-4}$ :  $P^+.\text{CH}_3$  y  $P^+.\text{SCH}_3$ ; (b) Para  $L_{5-7}$ :  $P^+.\text{C}_7\text{H}_7$  y  $P^+.\text{SC}_7\text{H}_7$  (S-bencilo); (c) Para  $L_{8-13}$ :  $P^+.\text{CH}_2\text{CH}_3$  y  $P^+.\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ; (d)  $L_{12}$ :  $P^+.\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $L_{13}$ :  $P^+.\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $L_{17}$ :  $P^+.\text{C}_6\text{H}_{13}$  (Ver Figura 4a). Con menor abundancia relativa se observó la pérdida completa del grupo carboditioato de alquilo ( $-\text{C}(=\text{S})\text{SR}$ ), en los complejos también con pérdida adicional del centro metálico. En los complejos metálicos con los ligandos bidentados  $L_{11-13}$  se observaron picos correspondientes a la pérdida de uno de los ligandos, conservando el centro metálico ( $P^+/2$ ) (ver Figura 5a), con posible formación de iones doblemente positivos. No se reportó la aparición de metal libre, debido a que en las regiones de aparición, especialmente para cobre(II), níquel(II) y cobalto(II) (50 - 70 m/z), aparecen picos correspondiente a la estructura orgánica, incluyendo en el caso de los espectros realizados con ionización química, el pico del propio isobutano, con hiperabundancias relativas, lo que hace

inviabile cualquier asignación en esta región. En los complejos sintetizados con el ligando bidentado 2,4-bis(ciclohexano)diespiro1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1H,3H)-quinazolina-8-carboditioato de metilo,  $ML_{14}$  ( $M = Cu(II), Ni(II), Pb(II)$  Y  $Pb(IV)$ ), se observó la pérdida de los otros dos ligandos que se proponen como complementarios de la esfera de coordinación (una molécula de agua y un ion acetato), fragmentación puesta de manifiesto por la aparición de iones:  $P^+.OH_2$  Y  $P^+.CH_3COO$  (ver Figura 5b). Muchos de los picos identificados en el espectro de los complejos de  $ML_{14}$ , se mostraron como especies protonadas, consecuencia de la ionización química con isobutano utilizada. Particularmente, en el espectro de masas del ligando libre  $L_{14}$  y sus homólogos  $L_{15}$  Y  $L_{16}$  se observaron la aparición de fragmentos tipo imina,  $[C_6H_{12}N]$  (98 m/z) y enamina,  $[C_{12}H_{19}N]$  (177 m/z), como fragmentos con alta abundancia relativa, propuestos previamente [47] como posibles intermediarios en el mecanismo de reacción. En los ligandos tipo carboditioato de bencilo ( $L_5 - L_7$  Y  $L_{16}$ ) Y sus complejos metálicos se observó la aparición del ion tropilium  $[C_7H_7]^+$  (91 m/z), en la mayoría de los casos como el ion de mayor abundancia relativa. El ligando  $L_{18}$  también mostró la aparición del ion tropilium del grupo N-bencilo.

Los procesos de fragmentación observados en los espectros de masas tanto de los ligandos como los complejos metálicos se pudo establecer un patrón general que se observa en el esquema 10, a partir de siete rutas básicas de fragmentación: (1) Rutas a y b:  $L_{2-4,14,17,18}$ . (2) Ruta c, d y e:  $L_{8-13}$ . (3) Ruta f y g:  $L_{5-7,16}$ . (4) Ruta h:  $ML_{14}$ .



# C.C.Reconocimiento

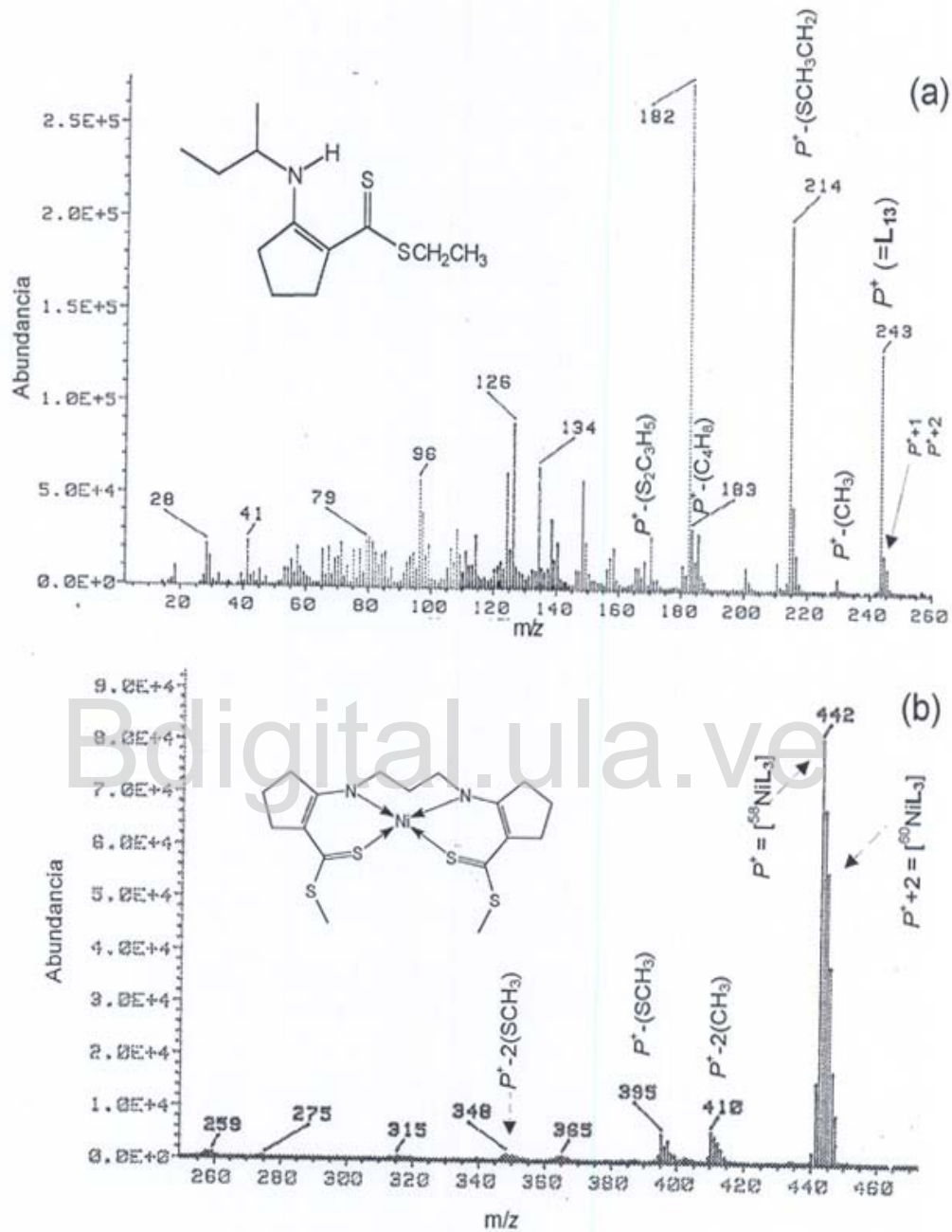


Figura 4: (a) Espectro de masas del ligando *N*-isobutil-2-amino-1-ciclopentencarboditioato de etilo ( $L_{13}$ ): Patrón de fragmentación. (b) Patrón de isótopos ( $^{60}Ni/^{60}Ni$ ) del complejo  $[(N,N'\text{-propilén-bis-2-amino-1-ciclopentencarboditioato de metilo})Ni]$  ( $NiL_3$ ).

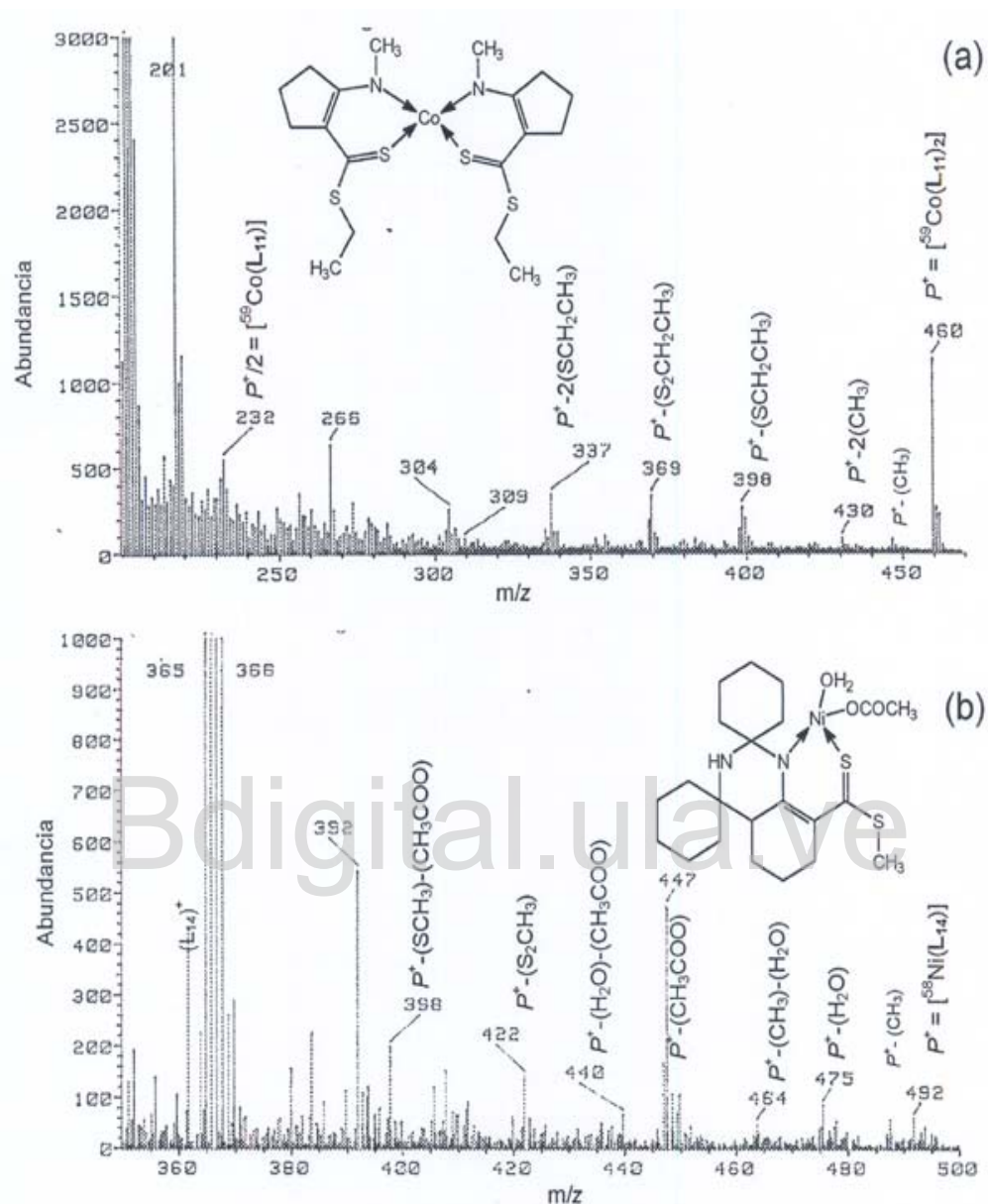


**Figura 5:** (a) Espectro de masas y patrón de fragmentación del complejo  $[(N\text{-metil-2-amino-1-ciclopentencarboditioato de etilo})_2\text{Co}]$  ( $\text{Co}(\text{L}_{11})_2$ ). (b) Espectro de masas y patrón de fragmentación del complejo  $[(2,4\text{-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1H,3H)-quinazolina-8-carboditioato de metilo}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})\text{Ni}]$ ,  $\text{NiL}_{14}(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})$ .

## 7. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO: (TGA) y CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC).

### 7.1 GENERALIDADES:

Las técnicas termogravimétricas [88] constituyen una herramienta muy útil para el químico inorgánico a la hora de realizar una aproximación estructural de los compuestos de coordinación. Este grupo de técnicas miden los cambios en las propiedades físicas o las reacciones químicas que le ocurren a los complejos inorgánicos en función de cambios de temperatura. En el Análisis Termogravimétrico (TGA) se registran los cambios en la masa del complejo inorgánico (bajo una atmósfera controlada) como función de un aumento progresivo en la temperatura, los cuales se registra en un *termograma*, donde se representan los cambios en términos del porcentaje en masa de la muestra. Esta técnica en particular es muy útil en cuanto que nos permite una aproximación a la fórmula molecular del complejo metálico sintetizado, a partir de la determinación del peso perdido por descomposición térmica a través de tres mecanismos fundamentales: a) Pérdida de moléculas de agua de hidratación (red) o de coordinación; b) Pérdida de ligando por descomposición en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  u  $\text{N}_x\text{O}_y$ , y c) Formación de óxidos metálicos. Por su parte la Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) permite precisar la naturaleza entálpica de los procesos ocurridos durante la descomposición térmica, midiendo diferencias energéticas y por lo tanto permite determinar la naturaleza del proceso. Fundamentalmente el método mide el diferencial en la cantidad de calor de la muestra frente a una referencia durante el proceso de descomposición térmica. Esta clase de métodos calorimétricos nos permiten determinar información útil en cuanto a la naturaleza de la interacción de moléculas de ligando con el centro metálico y las reacciones experimentadas por el centro metálico durante la descomposición térmica, v.gr.: el desprendimiento de una molécula de agua enlazada al centro metálico a través de un enlace covalente coordinado es un proceso endotérmico, mientras que la formación del óxido metálico es un proceso exotérmico. Como se puede apreciar ambas técnicas

termogravimétricas., TGA y OSC, se complementan y permiten la confirmación de información estructural determinada a partir de técnicas espectroscópicas y de espectrometría de masas.

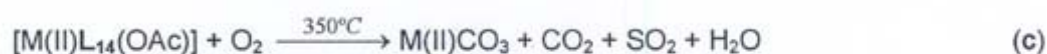
## 7.2 RESULTADOS:

Para los efectos de nuestra investigación se concentró la realización de análisis termogravimétrico de los complejos de cobre(II), níquel(II), plomo(II) y plomo(IV) con el ligando bidentado 2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1*H*,3*H*)quinazolina-8-carboditioato de metilo ( $L_{14}$ ), con la finalidad de determinar la naturaleza de los otros posibles ligandos que complementan la esfera de coordinación. Para el análisis se pesaron muestras de ~ 4 mg del compuesto, las cuales fueron sometidas a un calentamiento programado desde temperatura ambiente hasta 600°C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo atmósfera dinámica de aire ( $NiL_{14}$  y  $CuL_{14}$ ) o nitrógeno ( $Pb(II)L_{14}$  y  $Pb(IV)L_{14}$ ). Un termograma típico obtenido es mostrado en la Figura 6. En todos los casos, se observó la descomposición de los complejos por encima de los 250°C.

Los termogramas DSC-TGA en flujo de aire, de los complejos de níquel(II) y cobre(II) (ver Figura 6), mostraron por lo menos cuatro señales definidas, dos picos endotérmicos y dos exotérmicos, 105 porcentajes de pérdida en peso de muestra fueron estudiados tomando como punto de partida la información del posible peso molecular de los complejos obtenida de la espectrometría de masas. Como resultado se obtuvo una buena concordancia entre las pérdidas en peso, los posibles procesos de descomposición térmica y el peso molecular para una fórmula que incluye una molécula de agua de hidratación. El estudio arrojó los siguientes resultados: a) Un pico endotérmico centrado en el rango 65-70 °C, correspondiente a una pérdida de entre ~ 4 % en peso, una molécula de agua de hidratación; b) Un pico endotérmico, centrado en el rango de 190-200 °C, correspondiente a la pérdida de ~ 4 % o una molécula de agua de coordinación; c) Un ancho pico endotérmico centrado en el rango de 350°C, correspondiente a una pérdida de entre ~ 55 - 75 % en peso, la descomposición del ligando con posible

formación del carbonato metálico; d) Un pico fuertemente endotérmico centrado en el rango de 550°C, correspondiente a una pérdida de entre ~ 14 % en peso, posible formación del óxido metálico. La información termogravimétrica apunta hacia una formula tipo:  $[M(II)L_{14}(H_2O)(OAc)] \cdot H_2O$ , con  $M(II) = Cu$  ó  $Ni$  y  $OAc^- = CH_3COO^-$ , la cual es consistente con el espectro de masas de los compuestos. En el esquema 11 podemos apreciar las diferentes etapas de descomposición térmica en concordancia con la literatura especializada [88]:

Esquema 11



En el caso de los complejos de plomo los termogramas DSC-TGA en flujo de nitrógeno presentan básicamente dos procesos endotérmicos: a) Un pico centrado en 190°-235°C, con pérdida de ~ 31 % en peso, correspondiente a la pérdida de los ligandos: agua de coordinación, acetato y descomposición de ligando vía formación de CO, CO<sub>2</sub>; b) Un pico endotérmico centrado en 290°-300°C, con pérdida del 21 % por formación del carbonato de plomo. La información termogravimétrica apunta hacia una formula tipo:  $[ML_{14}(H_2O)(OAc)]$ , con  $M = Pb(II)$  ó  $Pb(IV)$ , esfera de coordinación similar a la estructura de rayos-X reportada para complejos de plomo(II) con ligandos nitrogeno-sulfurados derivados de 2,6-piridincarboxaldehído [89].

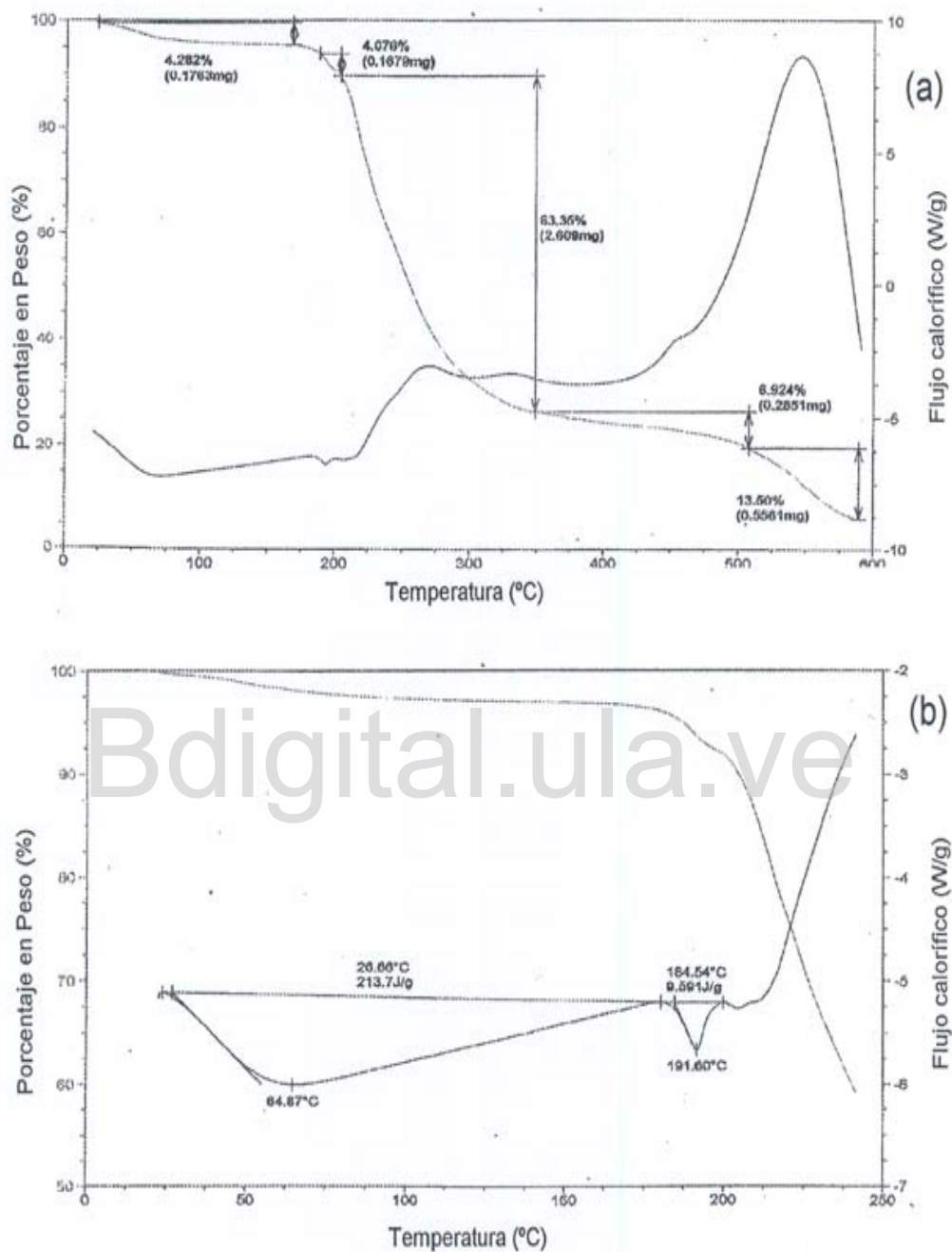


**Figura 6:** Termograma DSC-TGA del complejo [(2,4-bis(ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1*H*,3*H*)-quinazolina-8-carboditioato de metilo)(H<sub>2</sub>O)(CH<sub>3</sub>COO)Ni(II)]•H<sub>2</sub>O, [NiL<sub>14</sub>(H<sub>2</sub>O)(OAc)]•H<sub>2</sub>O: (a) Termograma en el rango 25 – 600 °C; (b) Ampliación del rango 25 – 250 °C, región de pérdidas de aguas de red o coordinación.

## 8. ESPECTROSCOPIA DE Absorción ELECTRÓNICA (ULTRA VIOLETA-VISIBLE):

### 8.1 GENERALIDADES:

La espectroscopia de absorción electrónica permite estudiar las transiciones de tipo  $d \rightarrow d$  a partir de la aplicación de la teoría de campo cristalino o ligando [90]. En la teoría de campo cristalino los complejos inorgánicos son tratados como moléculas iónicas, a partir de lo cual el átomo metálico central en el complejo, está sujeto a un campo eléctrico originado por los átomos o moléculas circundantes denominados ligandos, de forma análoga como si el átomo metálico se encuentra en una red cristalina. Este "campo cristalino" afecta la geometría esférica ideal del átomo libre y en consecuencia los orbitales atómicos y sus niveles energéticos. El modelo considera una molécula aislada en la cual un electrón del centro metálico se encuentra sujeto a un campo eléctrico originado por los ligandos. Los electrones en los ligandos no están sujetos a solapamiento y mezcla con los electrones del metal. En la teoría del campo cristalino el papel fundamental del ligando es suministrar un potencial eléctrico constante determinado por la simetría. La teoría de campo cristalino trata entonces de determinar la influencia del ligando sobre el *Hamiltoniano* electrónico, con el fin de explicar los desdoblamientos de los niveles energéticos de los orbitales  $d$ , que dan origen a las transiciones observadas en los espectros de los complejos de metales de transición. Por otra parte, a partir de la teoría de orbitales moleculares (O.M.) se pueden explicar las bandas de absorción más intensas ocurridas entre electrones que ocupan orbitales moleculares originados básicamente a partir de la combinación de orbitales del ligando y orbitales del metal, lo que se conoce como Ligando Metal Transferencia de Carga (LMTC) y el mecanismo complementario, Metal Ligando Transferencia de Carga (MLTC).

Para efectos de la Biomimética de sitios activos la espectroscopia de absorción electrónica permite comparar las absorciones presentadas por el compuesto modelo, con las absorciones electrónicas observadas en la

metalobiomolécula, generando la posibilidad de determinar el grado de concordancia con la geometría del sitio activo de interés biológico.

## 8.2 RESULTADOS:

Los datos de los espectros de absorción electrónica de los complejos metálicos fueron listados en la sección experimental, Tabla 5-9, espectros típicos se pueden observar en las Figuras 7 y 8. Los espectros se caracterizaron por la presencia de un importante número de bandas en la región del ultravioleta-visible. Adicionalmente algunos de los complejos (CUL<sub>5-7</sub>) mostraron bandas en la región del infrarrojo cercano. Para todos los complejos el espectro es similar en la región del ultravioleta, donde predominaron las bandas de absorción de los ligandos. Las bandas en la región de 220 - 500 nm fueron asignadas como bandas de transferencia de carga (LM-MLTC) o transición de los ligandos. Los ligandos libres (Tabla 3) presentaron una o más bandas en la región de 230 - 410 nm, causadas por transiciones del tipo  $TT \rightarrow TT^*$  ó  $n \rightarrow \sigma^*$  de los grupos cromofóricos presentes en la estructura:  $-C=C-$ ,  $-C=N-$  y  $-C=S$ . En general, estas bandas presentan un desplazamiento batocrómico respecto de las reportadas normalmente para estos grupos [86], producto de un fuerte mecanismo de des localización entre el grupo nitrogenado, el doble enlace olefínico y el grupo tiocarbonilo, así como también a la presencia del grupo  $-S-CH_2-$  que actúa como auxocromo. La diferencia entre el espectro del ligando libre y el correspondiente a los complejos metálicos es causada por el alto grado de covalencia del enlace metal-ligando en el complejo. La geometría asumida para la mayoría de los complejos: planar cuadrada distorsionada, esta soportada por la gran similitud que se encontró entre los espectros de absorción electrónica de los complejos sintetizados y los reportados para complejos con esfera de coordinación planar cuadra distorsionada que contienen como átomos donadores nitrógeno-azufre, oxígeno-nitrógeno y oxígeno-azufre [31-32].

Los espectros de absorción de los complejos de cobre(II) (ver Tabla 5 y 9 y Figura 7b) presentaron una banda en la región de 700 - 1100 nm ( $CuL_{2-4,5-10}$ ) la cual fue asignada como una transición tipo  $d \rightarrow d$ . Para explicar esta transición  $d \rightarrow d$  en los complejos de Cu(II) ( $d^9$ , estado basal derivado de  $^2D$ ) se asumió una simetría  $C_{2v}$  entorno del centro metálico, con el eje z como eje primario (correspondiente al  $C_2$ ) y el sistema  $CUS_2$  en el plano XZ, por analogía con 105 datos de difracción de rayos-X obtenidos de complejos similares tipo Cu(II) $N_2S_2$  (grupo espacial  $C2/c$  o  $Cc$ ) [39,40]. Esto implica tres transiciones permitidas con la misma energía:  $^2A_2 \leftarrow ^2A_1$ ,  $^2B_1 \leftarrow ^2A_1$  Y  $^2B_2 \leftarrow ^2A_1$  (transiciones degeneradas) y estados excitados que contiene contribuciones de:  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  Y  $d_{yz}$ . En los casos particulares de los complejos con ligandos tetradentados:  $CuL_2$  a  $CuL_4$ ,  $CuL_5$  a  $CuL_7$  y  $CuL_8$  a  $CuL_{10}$ , series de complejos en 105 cuales se introdujo una variación a través de la adición de un metileno en la cadena N,N'-alquílica (de etilo hasta butilo), se observó un efecto batocrómico con cada metileno de aumento, comportamiento similar al observado en sistemas planar-distorsionado de complejos Cu(II) $N_2S_2$  análogos [41,42] Y en sistemas donde se observa un aumento por cambio de simetría de  $D_{4h} \rightarrow D_{2d} \rightarrow T_d$  [91]. Por ejemplo, los complejos de cobre(II) planar distorsionados con ligandos tetradentados N,N'-etilen-, N,N'-trimetilen- y N,N'-tretrametilen-bis(metil-2-aminociclopentenditiocarboxilato) (análoga a la serie  $CuL_{2-4}$ ), cuyas estructuras fueron resueltas a través de difracción de rayos-X, presentaron ángulos diedrales ( $\phi$ ) (por intersección de los planos  $CUN_2$  y  $CUS_2$ ) de 20°, 54°, 57°, Y transiciones  $d \rightarrow d$  en 794, 952 Y 1075 nm respectivamente [39-41]. Este análisis, que comparó las bandas de transiciones  $d \rightarrow d$  y los datos cristalográficos, para los diversos complejos tipo Cu(II) $N_2S_2$  previamente reportados y citados en la Tabla 2, arrojó como resultado que los complejos con bandas ubicadas por debajo de los 800 nm, son los sistemas con mayor grado de planaridad, como en el caso de los primeros de cada serie:  $CuL_2$ ,  $CuL_5$  y  $CuL_8$ ; mientras que aquellos complejos con transiciones  $d \rightarrow d$  superiores a las 800 nm, constituyen los sistemas más distorsionados, categoría en la que se

ubican los últimos de las series de los complejos de cobre(II) con los ligandos tetradentados y los complejos con los ligandos bidentados, CUL<sub>10-14</sub>.

Los espectros de absorción de los complejos de níquel(II) (ver Tabla 6 y 9 Y Figura 8a) presentaron una banda en la región de los 600 - 700 nm (NiL<sub>2-7,11-13</sub>) la cual fue asignada como una transición tipo  $d \rightarrow d$ . Para el níquel(II)  $d^8$ , estado basal derivado de  $^3F$ ) en un ambiente de simetría  $C_{2V}$ , existen tres transiciones permitidas:  $^3A_2 \leftarrow ^3A_2$ ,  $^3B_1 \leftarrow ^3A_2$  Y  $^3B_2 \leftarrow ^3A_2$ . En todos los casos, la transición  $d \rightarrow d$  observada se asignó de acuerdo a su energía como  $^3B_2 \leftarrow ^3A_2$ . En los reportes de síntesis de complejos de Ni(II) con esfera de coordinación planar-distorsionada y ligandos tipo  $N_2S_2$  se observaron transiciones  $d \rightarrow d$  similares (ver Tabla 2). Más específicamente, los complejos de níquel(II) con los ligandos tetradentados N,N'-etilen- y N,N'-trimetilen-bis(metil-2-amino1-ciclopentenditiocarboxilato) (análogos a NiL<sub>2-3</sub>), cuyas estructuras fueron resueltas a través de difracción de rayos-X, presentaron ángulos diedrales ( $\phi$ ) de 3,4° y 18,9° [42], así como transiciones  $d \rightarrow d$  ( $^3B_2 \leftarrow ^3A_2$ ) de 637, y 658 nm respectivamente [41,43]. En el caso del complejo NiL<sub>14</sub>, la transición  $d \rightarrow d$  observada se vio afectada por un marcado efecto batocrómico y se ubicó en 962 nm, posiblemente como consecuencia de la alta distorsión de la esfera de coordinación.

En los espectros de absorción de los complejos de cobalto(II) (ver Tabla 7 y Figura 8b) se pudo apreciar una banda de absorción ubicada en la región de 700-1000 nm (COL<sub>2-6,12-13</sub>) la cual fue asignada como una transición tipo  $d \rightarrow d$ . Para el cobalto(II) ( $d^7$ , estado basal derivado de  $^4F$ ) en un ambiente de simetría  $C^{2V}$ , existen tres transiciones permitidas:  $^4A_2 \leftarrow ^4A_2$ ,  $^4B_1 \leftarrow ^4A_2$  Y  $^4B_2 \leftarrow ^4A_2$ . En todos los casos, la transición  $d-d$  observada se asignó de acuerdo a su energía como  $^4B_2 \leftarrow ^4A_2$ . Se han reportado complejos planar-distorsionados de Co(II) con bajo espín y ligandos con grupos donadores nitrogenados y sulfurados, con bandas similares (Ver Tabla 2). Por ejemplo, los complejos de cobalto(II) con los ligandos tetradentados N,N'-etilen- y N,N'-trimetilen-bis(metil-2-amino1-ciclopentenditiocarboxilato) (análogos a CoL<sub>2-3</sub>), caracterizados por resonancia de

espín electrónico [43b], mostró transiciones  $d \rightarrow d$  ( ${}^4B_2 \leftarrow {}^4A_2$ ) en el rango de los 950 nm respectivamente.

Los complejos de platino(II) ( $5d^8$ ) (Tabla 8), presentaron dos bandas en la región de 450 - 510 nm, asignadas a mecanismos de transferencia de carga (TC), similar a las observadas en complejos planares y planar-distorsionados de Pt(II) con el ácido 2-N-etil- y 2-aminociclopenten-1-ditiocarboxílico[37,38].

Los espectros de absorción de los complejos de plomo(II) ( $5d^{10}6s^2$ ) y plomo(IV) ( $5d^{10}$ ) (Tabla 9), mostraron como señales principales, bandas asignadas a transiciones internas del ligando ( $TT \rightarrow TT^*$ ), que indican una posible mecanismo de disociación del complejo en solución, similar a lo observado en algunos complejos de plomo con ligandos nitrogenados y sulfurados:  $Pb(NCS)_2(dmit)_2$  ( $dmit$ )<sub>2</sub> = 1,3-dimetil-2(3H)-imidazoltiona ) [92].

La mayoría de los complejos de cobre(II), níquel(II), cobalto(II), presentaron dos bandas en la región de 380 - 550 nm, asignadas a mecanismos de transferencia de carga (LMTC) del tipo:  $S(tiolato) - M(II)$ ,  $d\pi \rightarrow d\sigma$  y  $d\pi \rightarrow d\pi$  *respectivamente* (el  $\sigma$  y el  $\pi$  designan el tipo de solapamiento entre los orbitales del metal(II) y los del átomo de azufre donador), las cuales se han reportado previamente en complejos tipo  $M(II)N_2S_2$  ( $M = Cu, Ni, Co$ ) con entornos metálicos planar-distorsionados [31-32]. Esta banda de transferencia de carga tiene un notable interés para la Biomimética de metalobiomoléculas; especialmente en las Plastocianinas y las proteínas de cobre tipo 1 se observa una banda intensa para la transición  $(S.Cys)TT \rightarrow Cu(II) d_{x^2-y^2}$  y una banda débil para la transición  $(S.Cys)\sigma \rightarrow Cu(II) d_{x^2-y^2}$  [93], que es de mayor energía que la primera. Este tipo de bandas de transferencia de carga ha sido asociada a los mecanismos de electrotransferencia de las azurinas [17]. Un análisis comparativo de las bandas observadas y las reportados para algunos sistemas biológicos reportados en la Tabla 10 indica una buena aproximación del sistema modelo al sitio biológico, especialmente en los sistemas:  $M(II)L_{4,7,10,13}$ .

**Tabla 10:** Bandas de transferencia de carga ( $d_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$ ) de algunas metalobiomoléculas con esfera de coordinación tipo  $[M(II)(N-His)_2(S-Cys)(S-Met)]$  [4, 19, 25, 27, 94, 118].

| Enzima                                              | Esfera de coordinación<br>del M(II)                                                                    | Banda azul<br>(λ , nm (ε , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )) |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Plastocianinas:                                     |                                                                                                        |                                                                |
| Álamo ( <i>Populus nigra</i> var. <i>italica</i> )* | CuN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                                                                        | 597(4.500)                                                     |
| Alga japonesa ( <i>Ulva pertusa</i> )*              |                                                                                                        | 594(4.900)                                                     |
| Azurinas                                            |                                                                                                        |                                                                |
| <i>Alcaligenes denitrificas</i> *                   | CuN <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sup>‡</sup>                                                         | 619 (5.100)                                                    |
| <i>Alcaligenes faecalis</i> S-6*                    |                                                                                                        | 593 (-)                                                        |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i> *                     |                                                                                                        | 631(3.800)                                                     |
| Estelacina                                          | CuN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                                                                        | 609 (3.400)                                                    |
| Nitrito reductasa                                   |                                                                                                        |                                                                |
| <i>Achromobacter cycloclastes</i> *                 | CuN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                                                                        | 590 (2.000)                                                    |
| Hemocinina (artropodos)                             |                                                                                                        |                                                                |
| <i>Panulirus interruptus</i> *                      | N <sub>3</sub> Cu(μ-η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup> -O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> )CuN <sub>3</sub>     | 580 (800)                                                      |
| Hemocinina (moluscos)                               |                                                                                                        |                                                                |
| <i>Busycon canaliculatum</i>                        |                                                                                                        | 570 (1.000)                                                    |
| Tirosinasa                                          |                                                                                                        |                                                                |
| <i>Neurospora crassa</i>                            | N <sub>3</sub> Cu(μ-η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup> -O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> •Tyr)CuN <sub>3</sub> | 590 (1.000)                                                    |
| Níquel azurina <sup>†</sup>                         | NiN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                                                                        | 590(400)                                                       |
| Níquel estalacina                                   |                                                                                                        | 565(320)                                                       |
| Níquel carboxipeptidasa A                           | NiN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                        | 412 (24)                                                       |
| Níquel anhidrasa carbónica                          | NiN <sub>2</sub> O <sub>2-3</sub>                                                                      | 640 (30)                                                       |
| Níquel alcohol-dehidrogenasa                        | NiN <sub>2</sub> OS                                                                                    | 570 (130)                                                      |
| Factor F-430                                        | NiN <sub>4</sub>                                                                                       | 430 (23.300)                                                   |
| Cobalto azurina <sup>†</sup>                        | CoN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                                                                        | 408 (-)                                                        |

\* Enzimas cuya estructura ha sido resuelta cristalográficamente. <sup>†</sup> Azurina = *Alcaligenes denitrificas*. <sup>‡</sup> La esfera de coordinación incorpora como quinta posición un enlace con mucho carácter iónico a un oxígeno de un residuo de ácido glutámico.

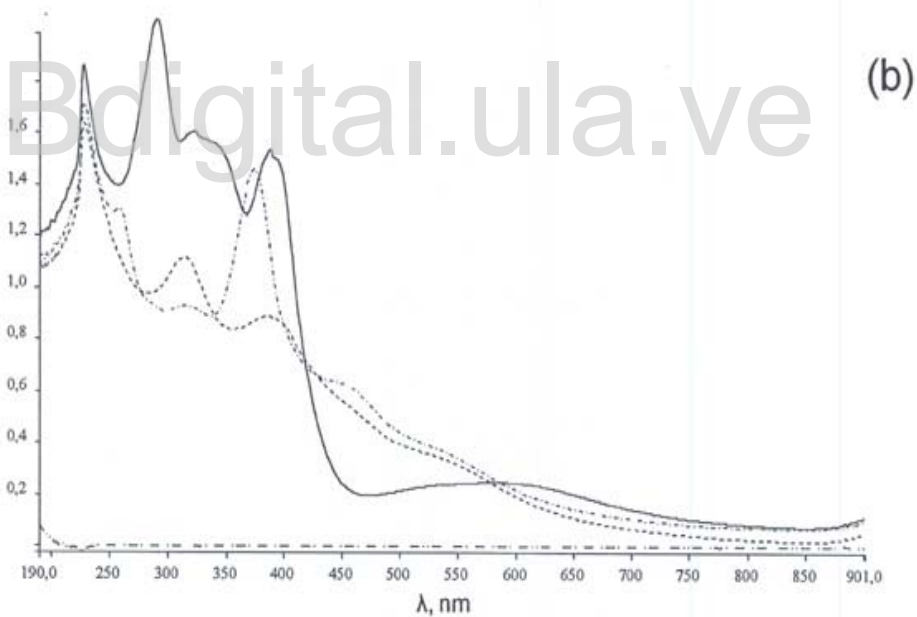
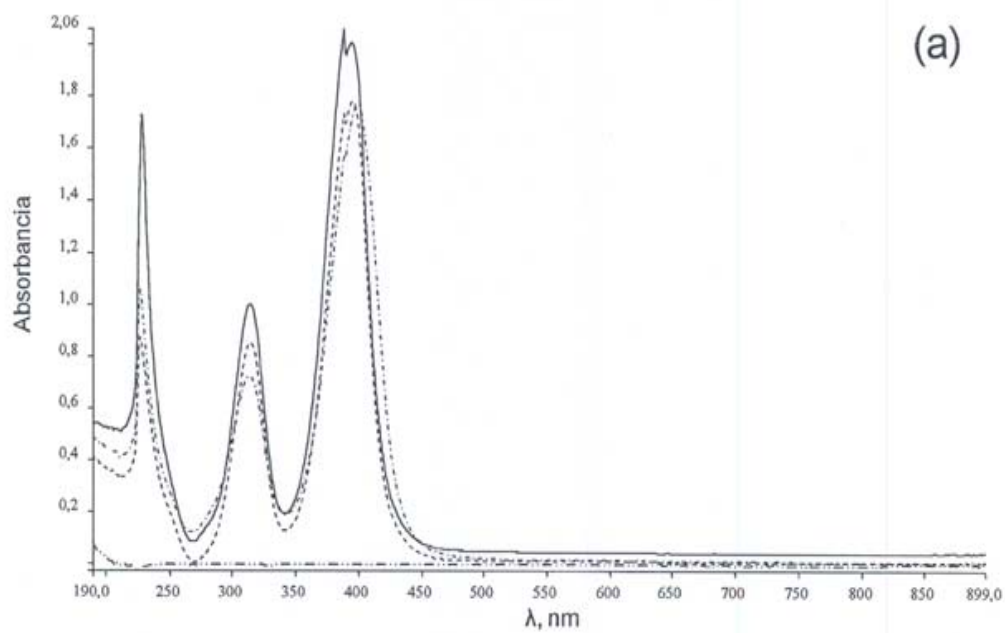


**Figura 7:** Espectros de absorción electrónica típicos de los compuestos sintetizados. (a) Ligandos:  $L_{11}$  (—);  $L_{12}$  (---);  $L_{13}$  (···); Solvente (----). (b) Complejos de cobre(II):  $CuL_{11}$  (—);  $CuL_{12}$  (---);  $CuL_{13}$  (···); Solvente (----).

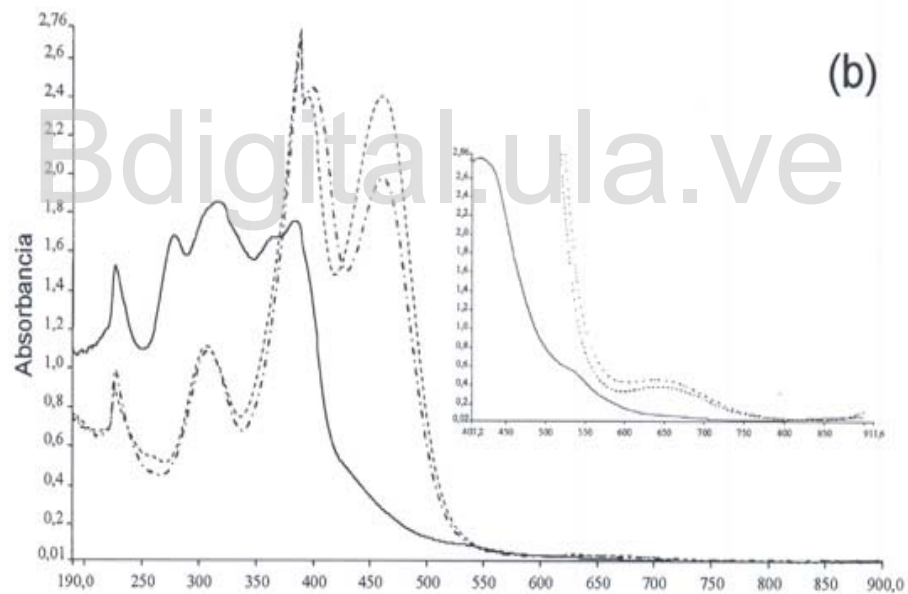
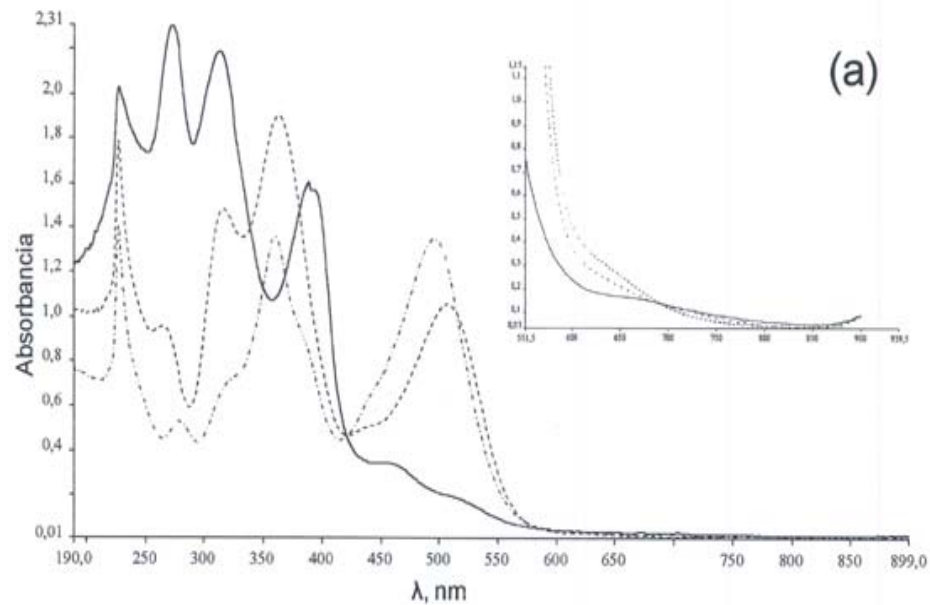


**Figura 8:** Espectros de absorción electrónica típicos de los compuestos sintetizados. (a) Complejos de níquel(II):  $\text{NiL}_{11}$  (—);  $\text{NiL}_{12}$  (---);  $\text{NiL}_{13}$  (-·-) (*Insert.*, espectro 400-900 nm,  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ). (b) Complejos de cobalto(II):  $\text{CoL}_{11}$  (—);  $\text{CoL}_{12}$  (---);  $\text{CoL}_{13}$  (-·-) (*Insert.*, espectro 550-900 nm,  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ).

## 9. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA:

### 9.1 GENERALIDADES:

La espectroscopia vibracional infrarroja ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) es una metodología bastante ventajosa y general para la caracterización de grupos funcionales, sus alteraciones y variaciones de simetría, tanto en moléculas orgánicas como en complejos inorgánicos y de coordinación. En la espectroscopia vibracional se observan frecuencias espectrales que corresponden a diferentes modos vibracionales de las moléculas, v.gr.: estiramientos de enlaces, deformaciones angulares, rotaciones restringidas, etc. Los cambios en el espectro vibracional entre el ligando libre y el complejo, son muy útiles para comprender los cambios que por efecto de la quelación o acomplejamiento ocurren en el esqueleto molecular del ligando. En muchos casos los espectros vibracionales permiten determinar la presencia de los sitios de quelación y su conformación. En los espectros de los complejos metálicos se registran los cambios en la naturaleza de los átomos donadores o la pérdida de átomos o fragmentos moleculares por efecto del acomplejamiento y se realiza la determinación de las frecuencias de absorción del enlace metal-ligando

### 9.2 RESULTADOS:

Las bandas de infrarrojo tanto de los ligandos como de los complejos metálicos se encuentran listadas en la sección experimental (Tabla 3,5-9), espectros de infrarrojo típicos se pueden apreciar en la Figura 9. La asignación de las bandas, especialmente importante para la confirmación del enlace metal-ligando se llevó a cabo por comparación con complejos similares con ligandos tipo ditiioamidas, ditiocarbamatos y ditiioésteres [95]. Los ligandos libres ( $L_1 - L_{19}$ ) generalmente presentaron una fuerte banda de estiramiento en la región de  $1590\text{ cm}^{-1}$ , asignada a  $\nu_a(\text{C}=\text{C}) + \nu_a(\text{C}=\text{N})$ , y una banda ancha y débil centrada en  $3440\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a  $\nu(\text{N-H})$ , con las características del estiramiento de aminas

secundarias con interacción puente de hidrógeno. Estas bandas nos indican una importante deslocalización electrónica del doble enlace sobre el anillo ciclopenteno, el grupo nitrogenado y el grupo carboditioato que corresponde a una conformación *s-cis*. En los ligandos L<sub>14</sub> - L<sub>16</sub>, se observó adicionalmente la presencia de una banda media y fina en la región de 3280 cm<sup>-1</sup> asignada al estiramiento  $\nu(\text{N-H})$  de la amina secundaria opuesta al sitio de coordinación bidentado [NS]. Estos ligandos, cuya estructura se caracteriza por la presencia de tres anillos ciclohexano también presentaron una banda fuerte centrada en 2950-2850 cm<sup>-1</sup>, característica de los estiramientos asimétricos y simétricos de los grupos metilénicos  $\nu(\text{-C-H})$  de sistemas policíclicos. Bandas similares se observaron en L<sub>19</sub>, en cuya estructura hallamos dos anillos cicloheptano. Los ligandos sustituidos con grupos bencílicos: L<sub>5</sub> - L<sub>7</sub> (Sbencilo) y L<sub>18</sub> (N-Bencilo), encontramos la presencia de bandas medias a débiles en la región de 2900 cm<sup>-1</sup> correspondiente a los estiramientos  $\nu(\text{=C-H})$  de los grupos aromáticos, así como los sobretonos aromáticos, en la región de 2000 - 1660 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a la mosustitución. En el caso particular de los ligandos L<sub>10</sub> y L<sub>15</sub> con S-isobutilo en sus estructuras destacaron las bandas correspondientes a las deformaciones  $\delta\text{C-H}$  (1347 cm<sup>-1</sup>, 1337 cm<sup>-1</sup>). En la región de huella digital, encontramos los estiramientos del grupo carboditioato:  $\nu(\text{C(=S)S-})$  asimétricos y simétricos, centrados en las regiones de 910 y 650 cm<sup>-1</sup> respectivamente. El acomplejamiento, a través de la formación del enlace metal-imina se caracterizó por una disminución o desaparición del estiramiento  $\nu(\text{N-H})$  y el desplazamiento al rojo de de la banda ubicada en 1580 cm<sup>-1</sup>, causado por una reducción del carácter de doble del grupo C=N, pero conservando el enlace C=C. De manera similar, el acomplejamiento por formación del enlace metal-carboditioato se caracterizó por el desplazamiento de por lo menos tres bandas en la región de 1400 - 1250 cm<sup>-1</sup>, asignadas a los modos de vibración mezclados de los grupos -C=N y -C=S. El desdoblamiento de la banda  $\nu\text{a}(\text{C(=S)S-})$  ubicada en la región de 900 cm<sup>-1</sup> y un efecto hipsocrómico observado en la banda  $\nu\text{s}(\text{C(=S)S-})$  ubicada entorno a 780 cm<sup>-1</sup>, que aumenta su energía respecto del ligando en promedio 50 cm<sup>-1</sup>, apunta

hacia una posible coordinación unidentada del metal(II) a través del grupo carboditioato, previamente reportada [37,38] en complejos de cobre(II), níquel(II), cobalto(II) y platino(II) sintetizados a partir del ácido 2-N-etil- y 2-aminociclopenten-1ditiocarboxílico. Asumiendo una simetría  $C_{2v}$  entorno del centro metálico, como fue previamente establecido, al grupo M(II)-N<sub>2</sub> le fueron asignadas [96] tres bandas: estiramiento  $\nu_a[M(II)-N]$  (modo  $B_2$ ), entorno a los 520 cm<sup>-1</sup>; estiramiento  $\nu_s[M(II)-N]$  (modo  $A_1$ ) alrededor de 460 cm<sup>-1</sup>, similar a los valores reportados para el enlace M(II)-N (M(II) = Cu(II), Ni(II), Co(II), Pt(II)) [95]; y la deformación  $\delta [M(II)-N]$  (modo  $A_1$ ) que aparece en el infrarrojo cercano por debajo de 400 cm<sup>-1</sup>, similar a las tres bandas correspondientes al grupo M(II)-S<sub>2</sub> [97]. En los complejos ML<sub>14</sub> (M = Cu(II), Ni(II), Pb(II), Pb(IV)) se observaron adicionalmente la presencia de los otros dos ligandos que completan la esfera de coordinación: a) Un ensanchamiento de la banda en 1580 cm<sup>-1</sup> por solapamiento con el estiramiento asimétrico del grupo acetato (= CH<sub>3</sub>OO<sup>1-</sup>,  $\nu_a C(=O)O_{libre}$ : 1578 cm<sup>-1</sup>) y en la región de 1430 cm<sup>-1</sup> la aparición de la banda simétrica  $\nu_s C(=O)O$ ; la diferencia entre las bandas ( $\Delta: \nu_a CO_2 - \nu_s CO_2$ ) del orden de 180 cm<sup>-1</sup> sugirió una coordinación unidentada del centro metálico al grupo acetato, de acuerdo a los estudios de infrarrojo versus difracción de rayos-X realizados a complejos metal-acetato previamente reportados [95,98]. (b) Una banda ancha centrada en la región de 3500 - 3420 cm<sup>-1</sup> asignada a  $\nu O-H$  señaló la presencia de agua de coordinación o de red. Desde una perspectiva Biomimética se prefiere utilizar la espectroscopia de resonancia Raman sobre la espectroscopia infrarroja, para hacer estudios comparativos entre compuestos modelo y metalobiomoléculas. Por ejemplo, las Plastocianinas, se encuentran bastante bien caracterizadas y modeladas utilizando la resonancia Raman como técnica preferente [99].

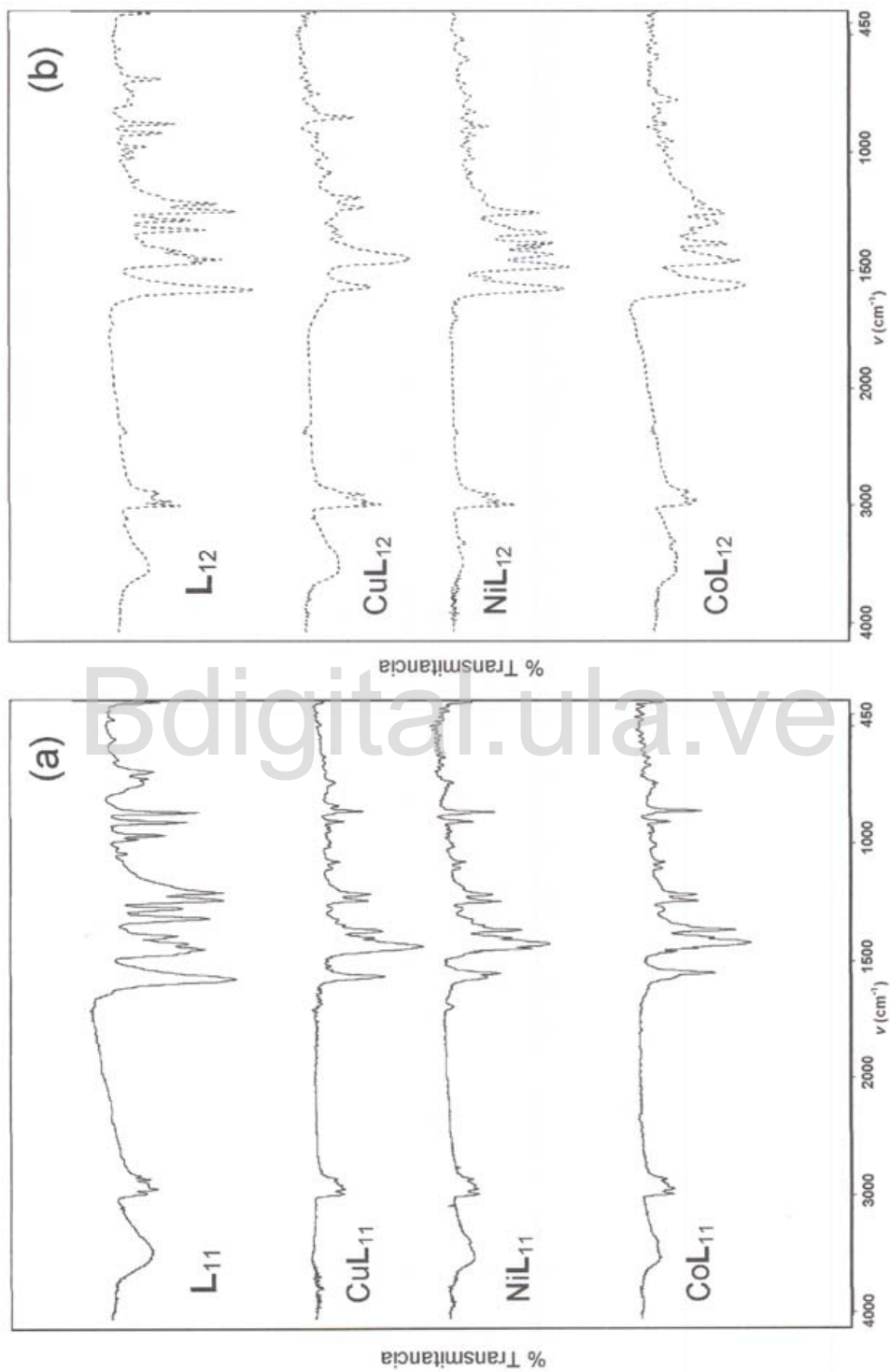


**Figura 9:** Espectros de infrarrojo típicos de los compuestos sintetizados. (a) Ligando L<sub>11</sub> y sus complejos de Cu(II), Ni(II) y Co(II). (b) Ligando L<sub>12</sub> y sus complejos de Cu(II), Ni(II) y Co(II).

## 10. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR $^1\text{H}$ Y $^{13}\text{C}$ :

### 10.1 GENERALIDADES:

Los estudios de resonancia magnética nuclear de ligandos y complejos nos permiten determinar de manera contundente la estructura molecular. Adicional a la técnica clásica unidimensional, los experimentos bidimensionales (COSY, HMQC, HMBC) [100], darán lugar a realizar determinaciones de la conformación de los compuesto sintetizados: arreglo y disposición del ligando y sus distintos fragmentos frente al átomo metálico. El estudio específico de los espectros de los complejos diamagnéticos Ni(II),  $d^8$  diamagnético, se hará desde la perspectiva de los mecanismos de desplazamiento por contacto paramagnético [101]. En el mecanismo de transferencia de espín por contacto se presenta una deslocalización de espín en los orbitales del ligando por efecto del centro metálico, como lo observado en los estudios de R.M.N. de complejos planares de Ni(II) con ligandos del tipo *N,N*'dietilaminotropoiminato[102], ejemplo clásico de este efecto. En estos complejos los orbitales *d* del níquel reciben un electrón (se reducen) del sistema  $\pi$  del ligando a través de los orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  por un mecanismo de transferencia de carga. El electrón desapareado remanente en los orbitales  $\pi$  del ligando puede ser des localizado produciendo en aquellos carbonos donde puede ubicarse, cambios en la densidad de espín que implican un desplazamiento de la señal de protones y carbonos respecto del espectro del ligando libre. Esta clase. de estudios en los compuestos modelo, permiten determinar el grado de deslocalización de carga sobre la estructura quelante, determinando el grado de participación del ligando en procesos de transferencia electrónica [17]. La transferencia electrónica es una de las funciones más interesantes que los sitios metálicos del tipo  $[\text{M}(\text{N-His})_2(\text{S-Cys})(\text{SMet})]$  desarrollan en la naturaleza (v.gr. proteínas azules de cobre) y se encuentran asociadas al estado entático[1 03,1 04] que presenta esta clase de sitios activos, como consecuencia de la geometría tetraédrica distorsionada y la presencia de ligandos que contienen como átomos

donadores, bases intermedias y blandas en dureza [44] como los nitrógenos y los azufres respectivamente.

## 10.2 RESULTADOS:

Las posiciones de las señales de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para los ligandos ( $\text{L}_{1-19}$ ) se ubican en la sección experimental (Tablas 3), el esquema de asignación corresponde a la Figura 3, y en la Figura 10 se pueden observar espectros típicos. La mayoría de los ligandos tetradentados  $\text{L}_{2-9}$ , presentaron la señal del protón N-H alrededor de 12,4 ppm con la excepción de  $\text{L}_{10}$  en el cual la señal se ubicó en 8,20 ppm. En los ligandos bidentados  $\text{L}_1$  y  $\text{L}_{11}$  el correspondiente protón N-H se observó en 5,9 ppm y 12,04 ppm respectivamente; mientras que en la serie de  $\text{L}_{14-16}$  la señal se ubicó alrededor de 14,8 ppm, similar a lo observado en los ligandos tetradentados, así mismo los ligandos  $\text{L}_{17}$  y  $\text{L}_{18}$  presentaron su señal alrededor de 12,4 ppm, y  $\text{L}_{19}$  en 5,93 ppm. En todos los casos la señal observada fue un singulete ancho, típico de un protón altamente intercambiable que se encuentra comprometido con interacciones con el grupo carboditioato en una conformación s-cis, en consistencia con lo observado en el espectro infrarrojo. En todos los casos la región de aparición de la señal es a campo bajo, consecuencia de un fuerte efecto anisotrópico. La señal de los protones  $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$  directamente unidos al grupo amino fue observada alrededor de 3,5 ppm para  $\text{L}_{1-13,18-19}$ , aproximadamente 1 ppm desplazada a campo bajo respecto de lo normalmente reportado [86,105]. Esto es consecuencia de la  $\pi$ -deslocalización que se presenta entre el grupo amino, el doble enlace del anillo ciclopenteno y el grupo nitrogenado, en un equilibrio amina-imina ( $\text{R(H)-N=C=C-} \leftrightarrow \text{R-N=C-C(H)-}$ ). Este efecto se observa en mayor medida en los ligandos tetradentados ( $\text{L}_{2-10}$ ) y en el caso particular del ligando  $\text{L}_{18}$ , con una señal observada en 4,58 ppm, en cuyo caso se suma un efecto desapantallante del anillo aromático (grupo bencilo). A pesar del grado de intercambio del protón N-H, los protones  $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$  experimentan una interacción espín-espín, que contribuye con la multiplicidad de las señales observadas. El promedio de las constantes de acoplamiento estimadas:  $J_{a,b} = 7,19$

Hz, se acerca al valor reportado [86,105] para protones vecinales de cadenas alquílicas ( $J_{\text{típica}} = 7$  Hz). En los protones vecinales  $b\text{-CH}_2\text{-}$  no se apreció la influencia del efecto del grupo nitrogenado y las señales se ubican alrededor de 1,85 ppm, en todos los casos la multiplicidad de la señal es consistente, destacando la señal en los ligandos  $L_{13}$  y  $L_{17}$  como un quinteto y un hepteto respectivamente. El promedio de las constantes de acoplamiento estimadas:  $J_{b,a} = 6,94$  Hz, se acerca al valor reportado [86,105] para protones vecinales de cadenas alquílicas ( $J_{\text{típica}} = 7$  Hz). Los protones  $c\text{-CH}_2\text{-}$  del ligando  $L_{12}$  se pudieron apreciar como un doblete 0,94 ppm, mientras que para  $L_{13}$ , estos protones que corresponden a los metilos equivalentes  $c\text{-}$  y  $c'\text{-CH}_2\text{-}$  del grupo *N-iso-Butilo* se observaron como un doblete en 0,94 ppm y en el caso de  $L_{17}$  se observaron las señales correspondientes a los metilenos de la cadena alquílica,  $c_1\text{-CH}_2\text{-}$  como un multiplete en 1,41 ppm,  $c_2\text{-}$  y  $c_3\text{-CH}_2\text{-}$  como un multiplete en 1,29 ppm y  $c_4\text{-CH}_3$  como un triplete en 0,87 ppm. La señal de protones  $e\text{-CH}_2\text{-}$  y  $g\text{-CH}_2\text{-}$  de la serie  $L_{1-13,18-19}$  se observaron como tripletes entorno a los 2,6 ppm, desapantallada respecto de lo comúnmente reportado [86,105]. En este caso, también la TT-deslocalización entre los grupos nitrogenado, el doble enlace y el grupo carboditioato en conformación s-cis, posiblemente afecta vía sigma el ambiente magnético de estos hidrógenos. El efecto es ligeramente mayor sobre los protones  $e\text{CH}_2\text{-}$ , probablemente por contribución del efecto inductivo del grupo nitrogenado. El valor promedio de las constantes de acoplamiento observadas:  $J_{e,f} = 7,41$  Hz y  $J_{g,f} = 7,54$  Hz, se encuentra en el rango de las reportadas [105] para protones vecinales de un anillo alifático de cinco miembros ( $J = 5\text{-}10$  Hz). En el anillo ciclopenteno, los protones  $f\text{-CH}_2\text{-}$ , opuestos al sitio de quelación, fueron los menos afectados por los efectos previamente mencionados, las señales fueron observadas como quintetos alrededor de 1,80 ppm, en algunas ocasiones sobrepuestos con las señales de los protones  $b\text{-CH}_2\text{-}$ . Los protones  $j\text{-CH}_2\text{-}$ , directamente unidos al grupo tioéter, se vieron afectados por un efecto inductivo que los desapantalló y fueron observados como: Un singulete entorno a 2,57 ppm para  $L_{2-4,14,17-18}$  y un cuarteto alrededor de 3,11 ppm para  $L_{8-10}$ ; mención especial merece en caso  $L_{5-7}$ , cuyos protones fueron desapantallados adicional mente por

la presencia del anillo aromático (grupo bencilo), por lo cual pudieron ser apreciados como singuletes entorno a los 4,50 ppm. La señal de los protones  $k$ -CH<sub>2</sub>- de los ligandos L<sub>8-10</sub> se observaron como dobletes en el rango típico alrededor de 1,2 ppm. En la serie L<sub>5-7</sub>, cuyos protones de los anillos aromáticos O-CH<sub>2</sub>-, m-CH<sub>2</sub>- y P-CH<sub>2</sub>- del sustituyente S-bencilo, se observaron en la región característica a campo bajo como un doblete en 7,4 ppm, triplete a 7,3 ppm y doblete en 7,2 ppm, con constantes de acoplamiento típicas de protones del anillo aromático en 7,56 Hz. En el caso de L<sub>18</sub> la región de protones aromáticos no se resolvió, solo se observó un multiplete con una integral consistente. En todos los casos se pudo establecer una correspondencia entre las integrales, el número de protones y las estructuras propuestas. Adicionalmente, se verificaron los acoplamientos entre los hidrógenos a través del experimento RMN-Bidimensionales COSY [100].

Los espectros de RMN-<sup>13</sup>C presentaron en todos los casos señales coherentes con las estructuras propuestas. Destacaron las siguientes señales: (a) (C=S)S-: entorno a 195 ppm; (b) HN-C=C: alrededor de 160 ppm y (c) HN-C=C: 114 ppm. Todas las señales de los carbonos fueron asignadas utilizando el método de estimación de desplazamientos químicos de Ben Shoulders [106] Y los experimentos RMN-Bidimensionales HMQC y HMBC [100].

La compleja estructura de los ligandos diespiro tetraciclo L<sub>14</sub> y sus homólogos L<sub>15-16</sub> requirió de especial atención para realizar la completa asignación de las señales. El espectro de RMN<sup>1</sup> H del ligando L<sub>14</sub> mostró la presencia de un protón a campo muy bajo 14,84 ppm, correspondiente al hidrógeno N<sub>a</sub>-H en puente con el grupo carboditioato. Así mismo, se observaron las señales de tres protones significativos las cuales fueron fundamentales en la determinación de la estructura; esas señales se correlacionaron con varios carbonos a dos o más enlaces. La primera señal g<sub>eq</sub>-CH- se observó en 2,91 ppm como un doblete de dobletes, mientras que su protón geminal presentó una señal g<sub>ax</sub>-CH- a 2,48 ppm como un triplete de dobletes. La última señal d'-CH- en 2,18 ppm como un doblete de dobletes se asignó a un protón alílico. El espectro de RMN-<sup>13</sup>C mostró veinte señales bien diferenciadas, tres a campo muy bajo: -(Cj=S)S- en 196,3 ppm; HN-

$\underline{\text{C}}\text{h}=\text{C}$  en 160,3 ppm y el carbono- $\beta$  del sistema enamina  $\text{HN}-\text{C}=\underline{\text{C}}\text{h}$  en 114,3 ppm. El espectro  $\text{RNM}^{13}\text{C}$ -Dept-135 (distorsionless enhanced polarization transfer) contribuyó a identificar los únicos carbonos terciarios de la estructura  $\text{C}_\text{d}-\text{H}$ , 48,5 ppm y  $-\text{C}_\text{j}\text{H}_3$ , 17,5 ppm y dos carbonos cuaternarios, los espiranos  $\text{C}_\text{b}$  68,4 ppm y  $\text{C}_\text{d}$  53,6 ppm. Las señales de los restantes metilenos fueron asignadas con ayuda de los experimentos RMNBidimensionales HMQC y HMBC [100]. Por analogía se realizó la elucidación estructural de los ligandos  $\text{L}_{15}$  Y  $\text{L}_{16}$  cuyos espectros se diferenciaron por la aparición de las siguientes señales:

$\text{L}_{15}$ : En el espectro de  $^1\text{H}$ , un hepteto correspondiente al único protón sobre el carbono terciario del grupo iso-Butilo  $\text{k}-\text{CH}_2-$ , y sus metilos equivalentes  $\text{l}-$  y  $\text{l}'-\text{CH}_3$  como tripletes en 0,98 ppm. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{S}-\text{S}-\underline{\text{C}}_\text{j}\text{H}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  en 43,6 ppm;  $\text{CH}_2-\text{C}_\text{k}\text{H}(\text{CH}_3)_2$  en 19,9 ppm y  $\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  en 11,7 ppm.

$\text{L}_{16}$ : En el espectro de  $^1\text{H}$  (ver Figura 10),  $\text{O}-\text{CH}_2-$  un doblete en 7,39 ppm;  $\text{mCH}_2-$  un triplete en 7,29 ppm;  $\text{P}-\text{CH}_2-$  un doblete en 7,2 ppm y  $\text{j}-\text{CH}_2-$  un doblete de dobletes en 4,44 ppm. En el espectro de  $^{13}\text{C}$  los carbonos aromáticos del sustituyente S-Bencilo: *ipso* ( $\text{C}_\text{k}-\text{H}$ ), *orto* ( $\text{C}_\text{o}-\text{H}$ ), *meta* ( $\text{C}_\text{m}-\text{H}$ ) y *para* ( $\text{C}_\text{p}-\text{H}$ ) en 137,1; 129,5; 128,4 Y 126,9 ppm respectivamente y el metileno bencílico ( $\text{C}_\text{j}-\text{H}_2$ ) en 38,8 ppm.

Con un procedimiento similar al seguido para la elucidación estructural de los ligandos  $\text{L}_{14-16}$  se pudo establecer la estructura del espiro triciclo  $\text{L}_{19}$ . En el espectro de  $^1\text{H}$  se observaron cuatro señales distinguibles, la primera señal a campo bajo (NH) en 5,93 ppm como un singulete ancho, seguida de un multiplete ( $\text{j}-\text{CH}_2-$ ) en 2,49 ppm y un cuarteto ( $\text{n}-\text{CH}_2-$ ) en 2,19 ppm correspondiente al protón sobre el carbono  $\beta$  al sistema enamina  $\text{HN}-\text{C}=\text{C}-$ . Finalmente un cuarteto ( $\text{e}-\text{CH}_2-$ ) en 2,02 ppm correspondiente a los protones sobre el carbono- $\alpha$  al espiro. En la región de 1,77 -1,51 ppm se asignaron los restantes protones en consistencia con el cálculo de la integral. En el espectro de  $^{13}\text{C}$  fueron apreciados catorce señales distintivas, de entre las que destacan:  $\text{HN}-\underline{\text{C}}_\text{h}=\text{C}-$  en 156,8 ppm;  $\text{HN}-\text{C}=\underline{\text{C}}_\text{h}$  en 125,8 ppm y  $\text{HN}-\text{C}_\text{d}-\text{S}-$  en 68,8.

Los datos de RMN- $^1\text{H}$  a temperatura ambiente de los complejos de níquel(II) con la serie de ligandos  $\text{L}_{1-3,5-13}$  se resumen en la Tabla 6 y la asignación sigue la Figura 3. Los espectros de los complejos de Ni(II) experimentan una variación respecto al ligando libre; muchas señales se desplazan y otras se solapan. La integral y el acoplamiento observado en los espectros de los complejos respecto del ligando libre permitió hacer la asignación. En los espectros de los complejos se observó en primer lugar la desaparición de la señal del protón N-H por efecto de la coordinación, lo que genera una disminución en la multiplicidad de los protones vecinales  $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$ . Estos protones directamente unidos al nitrógeno experimentan un desplazamiento a campo alto, especialmente observado en el caso de  $\text{NiL}_{2,5,8}$ ; mientras que el desplazamiento es a campo bajo para  $\text{NiL}_{3,4,6,7,9,10}$ . Este efecto también es advertido por los protones sobre los carbonos vecinales  $\beta\text{-CH}_2\text{-}$ , los cuales en general experimentan un desplazamiento a campo alto. En el caso de  $\text{NiL}_{3,7,10}$  se desplazan tanto respecto del ligando libre que se superponen con la señal de  $\text{f-CH}_2\text{-}$  alrededor de 1,8 ppm. Este efecto probablemente responde a un mecanismo de desplazamiento dipolar (Dipolar shifts) por acción de la geometría de estos protones respecto del centro metálico en la estructura.

Los protones del anillo de ciclopenteno experimentan el efecto de la coordinación del metal a través del sistema  $\pi$  del anillo quelante, lo que se conoce como desplazamiento por contacto paramagnético (contact shifts). Los protones  $\text{e-CH}_2\text{-}$  y  $\text{g-CH}_2\text{-}$  se mueven a campo alto, mientras que los protones  $\text{f-CH}_2\text{-}$  prácticamente no se ven afectados por la quelación. El protón  $\text{j-CH}_2$  sobre el carbono directamente unido al azufre del grupo ditio quelante experimenta un ligero desplazamiento por contacto paramagnético a campo bajo por efecto de la coordinación. De manera general, se observó un mayor desplazamientos a campo bajo de las señales por efecto del acomplejamiento en aquellos ligandos que ofrecen al centro metálico una esfera de coordinación menos distorsionada, los complejos con los ligandos tetradentados de cadena corta (N,N'-Etilo):  $\text{NiL}_{2,5,8}$ , y los complejos con los ligandos bidentados  $\text{L}_{11-12}$ , en cuyo caso la planaridad de la

estructura del anillo quelante favorece la retrodonación- $\pi$ : de electrones del ligando al metal por vía ligando-metal transferencia de carga (LMTC)  $N(p\pi)-Ni(d\pi)$  o  $S(d\pi)-Ni(d\pi)$ . El mecanismo de transferencia de espín por contacto, donde se presenta una deslocalización de espín en los orbitales del ligando ha sido reportado para complejos planares y planar-distorsionados de níquel(II) con ligandos del tipo  $N,N'$  dietilaminotropoiminato [101],  $N,N'$  -dimetilen-,  $N,N'$  -trimetilen-,  $N,N'$  -tetrametilen-,  $N,N'$  -pentametilen-bis(metil-2-amino-1-ciclopentenditiocarboxilato) [107], 2,3 diaminobutano [108], 2-aminoetanotiol y 2-ter-butiltiobenzaldehído [109] Y 2-hidroxiacetofenimina [110], y experimentos con temperatura variable (RMN- $^1H$ -tv) se han utilizado para determinar geometrías y equilibrios conformacionales. En estos complejos, los orbitales  $d$  del níquel recibe un electrón (se reducen) del sistema  $\pi$ : del ligando a través de los orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  por un mecanismo LMTC. El electrón desapareado remanente en los orbitales  $\pi$  del ligando puede ser deslocalizado en el anillo produciendo en aquellos carbonos donde puede encontrarse éste, un aumento de la densidad de espín que implica por ejemplo un desplazamiento a campo alto de los protones directamente unidos a él. Cuando se introduce un metileno en la estructura de los ligandos tetradentados  $L_{3,6,9}$  ( $N,N'$ Propilo) y  $L_{7,10}$  ( $N,N'$ -Butilo), la planaridad del anillo quelante se pierde, la geometría del entorno metálico se distorsiona y por tanto la retrodonación ya no es tan eficiente y el efecto del desplazamiento por contacto paramagnético se hace menos importante frente al desplazamiento por momento dipolar.

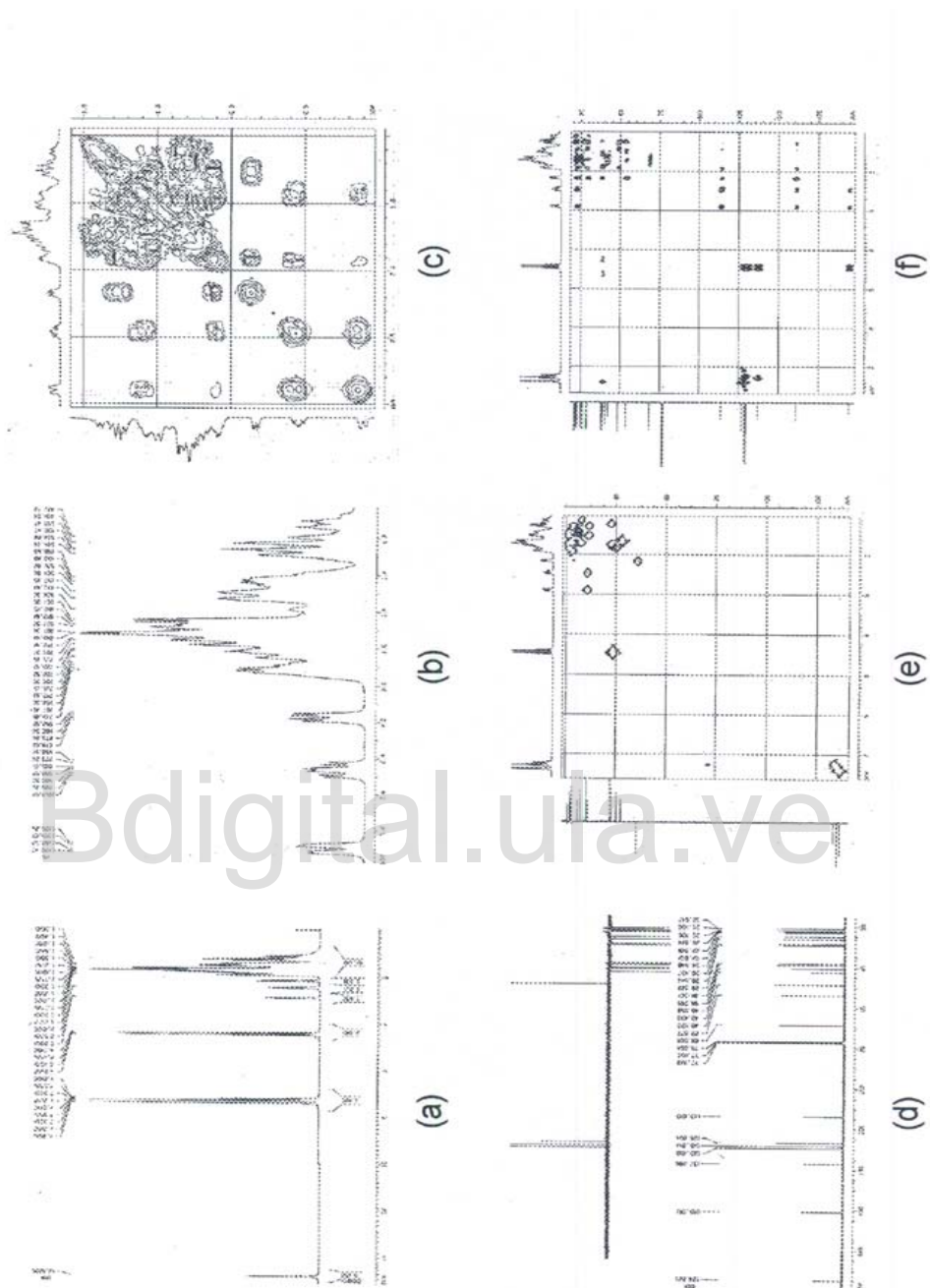


**Figura 10:** RMN- ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{13}\text{C}$  y experimentos bidimensionales [100] del ligando 2,4-bis(ciclohexano)despiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1*H*,3*H*)-quinazolina-8-carbodioato de bencilo: (a) RMN- ${}^1\text{H}$ : 0 – 15 ppm. (b) RMN- ${}^{13}\text{C}$ : 0 – 3 ppm. (c) COSY. (d) RMN- ${}^{13}\text{C}$  y DEPT-135. (e) HMQC. (f) HMBC.

## 11. RESONANCIA ESPÍN ELECTRÓNICO (EPR):

### 11.1 GENERALIDADES:

La espectroscopia de espín electrónico o resonancia paramagnética electrónica [111, 112] es la técnica más utilizada en el estudio de complejos inorgánicos y de coordinación cuyo centro metálico es paramagnético. Este método permite obtener información estructural muy valiosa y además posee una alta sensibilidad ( $10^{-12}$  partículas paramagnéticas por litro). Para un electrón existen dos posibles orientaciones en un campo magnético, la paralela y la antiparalela, que se diferencian en una energía del orden de  $\Delta E$  (efecto Zeeman). En condiciones de equilibrio térmico, el nivel energético más bajo será el más poblado. Cuando sobre la sustancia incide una radiación de frecuencia  $\nu$ , en el momento en que  $h\nu$  es igual a:  $h\nu = \Delta E = g \cdot \beta \cdot H$ , un electrón es promovido del nivel inferior al superior, lo que se conoce como "resonancia". De la ecuación podemos decir que,  $H$  es la magnitud del campo aplicado,  $\beta$  es el magnetón de Bohr y  $g$  la constante giromagnética. El valor de  $g$  es uno de los parámetros más importantes que se desprenden de esta espectroscopia pues es característico del sistema. Los espectros de EPR presentan complejidades en las señales debidas a estructuras finas, que dependen del momento magnético nuclear del centro metálico ( $I$ ); el número de componentes de esa estructura es igual a  $(2I + 1)$ . Adicionalmente, encontramos también estructura super-hiperfina originada de los acoplamientos con núcleos magnéticamente activos, en los procesos de deslocalización sobre la estructura de los ligandos. El valor de  $g$  y las características derivadas de la estructura hiper- y superhiperfina de los espectros de EPR encierran información muy útil del entorno al sitio metálico. Entre otras cosas pueden obtenerse información acerca de: 1) número de sitios magnéticos diferentes; 2) orientación del sitio metálico respecto de los ejes de simetría del cristal (en muestras de cristal único orientado); 3) simetría del entorno sobre el sitio magnético; 4) grado de deslocalización electrónica; 5) naturaleza química de los ligandos. Desde el punto de vista de la Biomimética podemos realizar un

estudio comparativo de los valores de  $g$  y de las estructuras hiper- y superhiperfina de los compuestos modelo, respecto de los observados para los centros metálicos de las metalobiomoléculas de interés. Esto nos permitirá determinar el grado de aproximación a la simetría del entorno metálico.

## 11.2 RESULTADOS:

Los espectros de resonancia de espín electrónico (EPR) de los complejos  $CuL_{8-10}$  fueron realizados en vidrio de tolueno: diclorometano (1:1) a 20 °K Y el espectro isotrópico a temperatura ambiente en diclorometano. Los parámetros del espín-hamiltoniano se resumen en la Tabla 5 y los espectros típicos se observan en la Figura 11. Se observó en cada uno de los espectros cuatro líneas de estructura hiperfina atribuidas a la interacción del único electrón desapareado del  $Cu(II)$  ( $d^9$ ) con su espín nuclear, en este caso similar para cada isótopo:  $^{63}Cu$ :  $I = 3/2$  (abundancia = 69,2 %) Y  $^{65}Cu$ :  $I = 3/2$  (abundancia = 30,8 %). Adicionalmente, se pudo apreciar que cada una de las líneas de estructura hiperfina a su vez se encontraba desdoblada en por lo menos cinco líneas. Esta estructura superhiperfina fue atribuida a la interacción del electrón desapareado con dos átomos donadores de nitrógeno  $^{14}N$ ,  $I = 1$  (abundancia = 98%), equivalentes. Los espectros de EPR demostraron inequívocamente que el átomo de cobre(II) se encuentra coordinado a dos átomos de nitrógeno de la estructura del ligando. Los parámetros del espín hamiltoniano obtenidos se encuentran en el rango esperado para complejos de cobre(II) con una esfera de coordinación nitrógeno-sulfurada,  $CuN_2S_2$  [113].

El incremento observado sobre el valor de  $g_{||}$  ( $CuL_8$ ,  $g_{||} = 2.115$ ;  $CuL_9$ ,  $g_{||} = 2.128$  Y  $CuL_{10}$ ,  $g_{||} = 2.138$ ) y el subsiguiente decrecimiento en el valor de  $A_{||}$  ( $CuL_8$ ,  $A_{||} = 187 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ;  $CuL_9$ ,  $A_{||} = 165 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ;  $CuL_{10}$ ,  $A_{||} = 147 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) cuando nos movemos en la serie de  $CuL_{8-10}$  apunta hacia un incremento de la distorsión del centro metálico [114] en el orden  $CuL_{10} > CuL_9 > CuL_8$ . Un comportamiento similar fue observado en complejos de cobre(II) con ligandos base de Schiff derivados de salicilaldehído con fórmula general  $O-HOC_6H_4CH=N-$

$(\text{CH}_2)_n\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$ -o donde se ha variado la longitud de la cadena alquílica desde propilo ( $n=3$ ) hasta hexilo ( $n=6$ ), en este caso se observó un gradual incremento del valores de  $g_{\parallel}$  desde 2,261 para  $n=3$  hasta 2,281 con  $n=6$  y disminución del  $|A_{\parallel}|$  desde  $175,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  para  $n=3$  hasta  $168 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  con  $n=6$  [115]. Adicionalmente, la relación  $g_{\parallel}/|A_{\parallel}|$  es un buen indicador de la estereoquímica de los quelatos en solución. Addison [116] ha sugerido que esta relación es un buen parámetro empírico de la distorsión de la geometría desde tetraédrica hasta tetragonal, v.gr. valores por debajo de 140 cm se han observado en complejos con estructuras planar cuadradas, mientras que valores por encima de 150 cm en estructuras tetraédricas distorsionadas. Los valores  $g_{\parallel}/|A_{\parallel}|$  en la serie  $\text{CuL}_{8-10}$ : 113,10; 128,97 Y 145,44 cm, respectivamente, señalan que en la serie  $\text{CuL}_8$  es el sistema más planar, mientras que  $\text{CuL}_{10}$  es el sistema más distorsionado. Esta tendencia en la distorsión del centro metálico concuerda con la los ángulos obtenidos para la esfera de coordinación obtenidos a partir del cálculo computacional [117] y (ver Tabla 11), con el efecto por contacto paramagnético observado en  $\text{RMN}^{-1}\text{H}$  de los complejos análogos de  $\text{Ni(II)}$  y con las bandas de absorción electrónica, y sugiere un comportamiento similar en las series  $\text{CuL}_{2-4}$  y  $\text{CuL}_{5-7}$ .

**Tabla 11:** Ángulos de enlace calculados [117] para la serie  $\text{CuL}_{8-10}$ :

| $\text{CuL}_n$ | $\text{CuSS}'$ | $\text{CuNN}'$ | $\text{CuSN}$ | $\text{CuS}'\text{N}'$ | $\text{CuN}'\text{S}$ | $\text{CuNS}'$ |
|----------------|----------------|----------------|---------------|------------------------|-----------------------|----------------|
| 8              | 84,17          | 88,30          | 145,27        | 137,96                 | 86,34                 | 76,80          |
| 9              | 86,98          | 91,09          | 173,30        | 165,83                 | 91,56                 | 88,73          |
| 10             | 94,69          | 94,80          | 140,48        | 141 ,40                | 95,05                 | 100,95         |

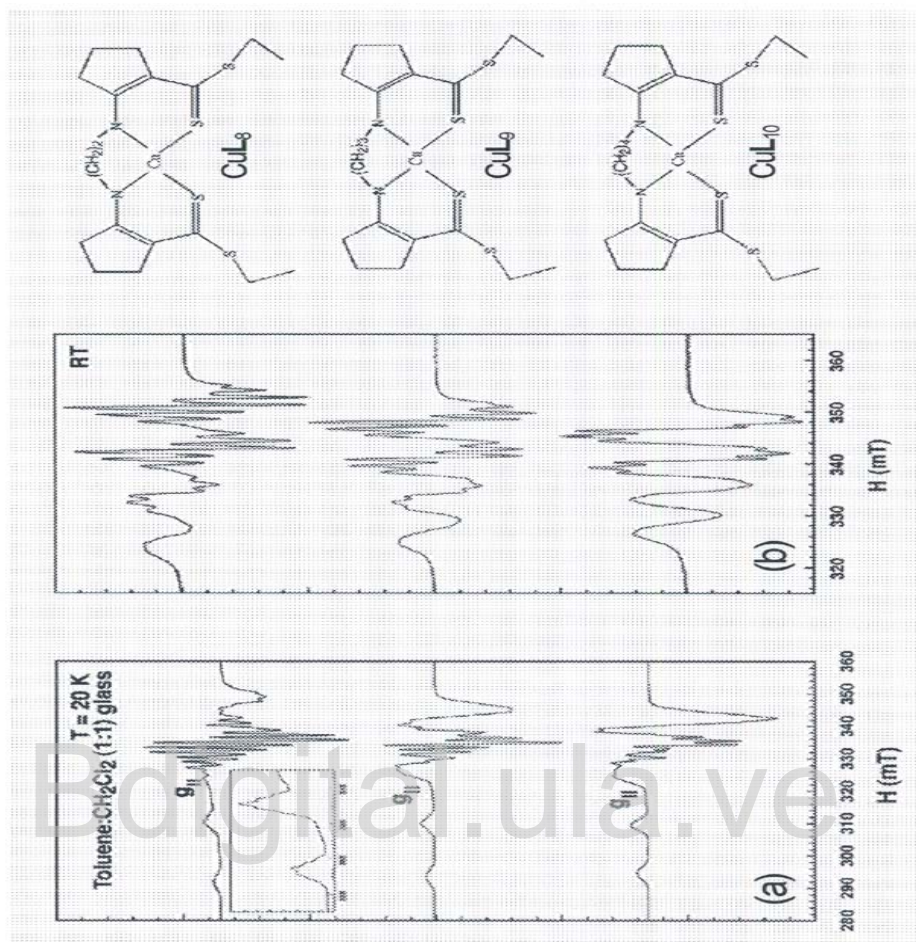


Figura 11: Espectro EPR de los complejos CuL<sub>8-10</sub>: (a) Espectro en vidrio de tolueno:diclorometano (1:1) a 20 °K. (b) Espectro isotrópico en diclorometano a temperatura ambiente.

Una comparación de los parámetros del espín hamiltoniano de CuL<sub>8-10</sub>, los ángulos diedrales obtenidos a partir del cálculo computacional (ver Tabla 11) sugieren que la geometría de coordinación presenta una distorsión promedio del orden de 50° de la geometría tetraédrica, similar a lo observado en complejos de Cu(II) con ligandos similares previamente reportados y caracterizados por EPR [43] Y difracción de rayos-X [40]. La presencia del cobre(II) en los complejos como parte integral del nuevo anillo quelante de seis miembros, favorece la TT-deslocalización entre el grupo nitrogenado, el doble enlace del anillo ciclopenteno y el grupo carboditioato, con una baja energía por un mecanismo LMTC, que favorece una posible estabilización del Cu(I) con fuerte participación del grupo donador sulfurado. También fueron cotejados los parámetros del EPR g<sub>||</sub> y A<sub>||</sub> de

CUL<sub>8-10</sub> con los correspondientes obtenidos para proteínas azules de cobre y presentados en la Tabla 12 y se encontró que los valores en los complejos de cobre(II) son más bajos que los reportados para las cuproproteínas, debido a que estas últimas presentan un grado de distorsión que se acerca más a una geometría tetraédrica ( $g_{\parallel}/A_{\parallel} > 300 \text{ cm}$ ), en concordancia con datos obtenidos por difracción de rayos-X.

Bdigital.ula.ve

**Tabla 12:** Parámetros del espín hamiltoniano de algunas proteínas azules de cobre(II) [4,19,27,118]

| Proteínas<br>Azules de Cobre                           | Esfera de<br>coordinación<br>del M(II)     | EPR: $A \times 10^{-4}$ cm |                      |                          |                      |       |    |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|-------|----|
|                                                        |                                            | $g_{\parallel}$<br>$g_z$   | $g_y$<br>$g_{\perp}$ | $A_{\parallel}$<br>$A_z$ | $A_y$<br>$A_{\perp}$ | $A_x$ |    |
| Plastocianinas:                                        |                                            |                            |                      |                          |                      |       |    |
| Álamo ( <i>Populus nigra</i> var.<br><i>italica</i> )  | $\text{CuN}_2\text{S}_2$                   | 2,226                      | 2,059                | 63                       | 2,042                |       |    |
| Alga japonesa ( <i>Ulva</i><br><i>pertusa</i> )        |                                            | 2,24                       | 2,05                 | 59                       |                      |       |    |
| Pepino                                                 |                                            | 2,207                      | 2,08                 | 55                       | 2,02                 | 10    | 60 |
| Azurinas                                               |                                            |                            |                      |                          |                      |       |    |
| <i>Alcaligenes denitrificas</i>                        |                                            | 2,255                      | 2,059                | 60                       |                      |       |    |
| <i>Pseudomonas: aeruginosa</i><br><i>denitrificans</i> | $\text{CuN}_2\text{S}_2\text{O}^{\dagger}$ | 2,260<br>2,260             | 2,052<br>2,055       | 60<br>60                 |                      |       |    |
| Estelacina                                             |                                            | 2,287                      | 2,077                | 37                       | 2,025                | 28    | 54 |
| Amicianina                                             |                                            | 2,329                      | 2,046                | 59                       |                      | 36    |    |
| Auracianina                                            |                                            | 2,210                      | 2,062                | 47                       | 2,018                | 12    | 62 |
| Mavicianina                                            | $\text{CuN}_2\text{S}_2$                   | 2,287                      | 2,077                | 37                       | 2,025                | 28    | 54 |
| Rusticianina                                           |                                            | 2,229                      | 2,064                | 47                       | 2,019                | 19    | 61 |
| Umeicianina                                            |                                            | 2,317                      | 2,05                 | 38                       |                      |       |    |

<sup>†</sup> La esfera de coordinación incorpora como quinta posición un enlace con mucho carácter iónico a un oxígeno de un residuo de ácido glutámico.

## 12. ELECTROQUÍMICA:

### 12.1 GENERALIDADES:

La mayoría de los sistemas biológicos desde un punto de vista electroquímico son reversibles. La naturaleza optó por aprovechar la estructura proteica para preservar los sitios metálicos de mecanismos de óxido-reducción irreversibles que pudieran anular su actividad. Así mismo, se ha aprovechado la capacidad quelante de los residuos de aminoácido para conferir a los átomos metálicos geometrías específicas para cumplir funciones catalíticas importantes, especialmente en procesos de electrotransferencia. Los enfoques actuales de la investigación en la elucidación de los factores que determinan la velocidad en que ocurren los procesos de electrotransferencia [17], se basan en el estudio de proteínas modificadas y complejos de la proteína con agentes redox. Los factores de estudio más relevantes incluyen: la distancia del donador-aceptador, cambios en la geometría del donador y aceptador durante la transferencia del electrón, y la fuerza termodinámica que motoriza el proceso. En primer lugar la investigación se concentra en la dependencia de la cinética de la reacción con la distancia entre aceptor y donador, pero la mayoría de los investigadores reconocen la influencia de la reorganización o cambios en: la esfera interna de coordinación (es decir, cambios en la geometría del donador y aceptador durante el proceso de electrotransferencia), la solvatación, la fuerza impulsora termodinámica ( $\Delta G^\circ$ ), la naturaleza o intervención del medio, y la orientación del donador o el aceptador, como elementos que juegan un papel preponderante. Una de las herramientas más utilizadas por los investigadores en esta clase de estudios es la herramienta electroquímica, la cual a través del diseño de diversos experimentos, algunos de los cuales se basan en medidas de voltametría cíclica [119], permiten la determinación de parámetros útiles. Los estudios electroquímicos de complejos metálicos conducen a determinar el grado de reversibilidad electroquímica [120] y otros parámetros cinéticos y termodinámicos los cuales pueden ser conectados

con las propiedades de los sitios activos de metalobiomoléculas y otras potenciales aplicaciones.

## 12.2 RESULTADOS DE LOS ESTUDIOS POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA:

Los complejos metálicos fueron estudiados electroquímicamente por voltametría cíclica, los datos obtenidos se encuentran resumidos en la sección experimental, todos los potenciales referidos a  $\text{Ag}/\text{Ag}^+/\text{NO}_3$  y voltagramas típicos se pueden apreciar en la Figura 12. En todos los casos fueron usadas soluciones  $1 \times 10^{-3}$  M de los compuestos en diclorometano con desoxigenación por burbujeo de argón, utilizando una ventana de potencial desde +1,4 V hasta -2,0 V. Los estudios fueron precedidos por la voltametría cíclica de los electrolitos de soporte y los ligandos, encontrando en estos últimos un pico de reducción alrededor de los -0,6 V con pequeñas corrientes de pico, atribuidos a los procesos redox asociados a los grupos imino y carboditioato presentes en la estructura. Como denominador común en los voltagramas de los complejos metálicos se observaron dos procesos redox, en la región catódica -0,8 a -0,03 V y en la región anódica entre +0,12 a +0,9 V. Estas señales fueron atribuidas al proceso redox  $[\text{M}(\text{II})\text{L}_n]^{2+} \rightarrow [\text{M}(\text{I})\text{L}_n]^+$ , reducción genérica especialmente en complejos de cobre(II) y níquel(II) y  $[\text{M}(\text{II})\text{L}_n]^{2+} \rightarrow [\text{M}(\text{III})\text{L}_n]^{3+}$ , oxidación genérica especialmente observada en los complejos de níquel(II) y cobalto(II). La relación de corrientes de pico ( $i_{pc}/i_{pa}$ ) y la separación de picos ( $\Delta E_p$ ) con variación de la velocidad de barrido (50 a 500 mV/s) fueron los criterios utilizados para establecer la irreversibilidad electroquímica [119] de la mayoría los sistemas en estudio.

Los potenciales de reducción de los complejos de cobre(II) (ver Tabla 5) experimentan una disminución en su energía en proporción a la distorsión del centro metálico. Este comportamiento fue especialmente notorio en las series  $\text{CuL}_{2-4}$ ,  $\text{CuL}_{5-7}$  y  $\text{CuL}_{8-10}$ , en los cuales se introdujo una distorsión en la esfera de coordinación del metal a medida que se incrementó el número de metilenos en la cadena  $N,N'$  alquílica. Este comportamiento se explicó tomando en consideración que el  $\text{Cu}(\text{II})$  se ve estabilizado en ambientes de simetría planar tipo  $D_{4h}$ ,

favorecida en los ligandos con cadena corta (N,N'-Etilo)  $L_{2,5,8}$ , mientras que el Cu(I) se encuentra mayormente estabilizado en sistemas más distorsionados hacia una geometría tetraédrica, favorecida en los ligandos de cadena más larga (N,N'-Propilo ó Butilo)  $L_{3,4,6,7,9,10}$ . Esto fue interpretado como una disminución en el costo energético asociado al rearrreglo de la esfera de coordinación del centro metálico cuando ocurre en proceso de reducción en los sistemas más distorsionados frente a los sistemas planares. Esta última observación es interesante dado que los cambios estructurales ocurridos durante los procesos de oxido-reducción afectan la cinética electrotransferencia, de acuerdo con la teoría de Marcus para reacciones redox de esfera externa, la cual predice que pequeños cambios estructurales en la esfera de coordinación del donador envuelven disminuciones en la barrera de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ) del proceso. El potencial del par Cu(II)/Cu(I) se ve afectado por la naturaleza y topología de los grupos donadores presentes en la estructura de los ligandos, como ha quedado demostrado en el análisis realizado por Rorabacher et. al. [121] a la respuesta electroquímica de una serie de complejos de cobre(II) con ligandos tripodales nitrógeno-sulfurados. Buenos TT-donadores como el nitrógeno  $P\pi \rightarrow d\pi$  que estabilizan al Cu(II), y el azufre  $d\pi \rightarrow d\pi$  que estabiliza al Cu(I), en concordancia con las reglas de Pearson, definitivamente favorecen el par Cu(II)/Cu(I). La naturaleza ha utilizado una estrategia similar en las proteínas azules de cobre, donde un cobre(II) en un ambiente tetraédrico con ligandos nitrogenados y sulfurados provisto por la estructura proteica, producen una estabilización del par Cu(II)/Cu(I) y favorece el estado entáptico requerido por las electrotransferasas, que como en el caso de las Plastocianinas y Azurinas juegan un papel preponderante en la fotosíntesis.

El caso de los complejos de cobre(II) con los ligandos bidentados  $L_{11-13}$  mereció especial atención. El complejo  $CUL_{11}$  fue el único en todas las series en presentar reversibilidad electroquímica en el par Cu(II)/Cu(I), pues cumplió con los criterios de reversibilidad incluyendo la proporcionalidad entre la corriente de pico ( $i_{pa}$ ) y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $V^{1/2}$ ). En el voltagrama de este complejo fueron observados también otros procesos catódicos asignados a la

posible oxidación del ligando:  $[\text{Cu(II)}\text{L}_{11}]^{2+} \rightarrow [\text{Cu(II)}\text{L}_{11}]^{3+}$ , alrededor de +1,0 V y la posible oxidación del centro metálico con  $E_{1/2} = +0,58$  V, ambos procesos irreversibles. Este complejo también presentó descomposición en solución con el tiempo, lo que se manifestó como un cambio de color en la solución de verde-azulada a marrón y se verificó mediante cambios observados en el voltograma realizado a las 24 hr., el cual solo presentó una señal catódica irreversible con  $E_{1/2} = +0,74$  V, atribuida al proceso:  $[\text{Cu(II)}\text{L}_{11}]^{2+} \rightarrow \text{Cu(II)} + 2\text{L}_{11} \rightarrow \text{Cu(III)}$ . Este último proceso ha sido reportado en complejos de cobre(II) con ligandos  $\text{N}_2\text{O}_2$  tipo base de Schiff derivados de cicloalquilaminas [122]. En los complejos  $\text{CuL}_{12-13}$  solo se observó la cupla  $\text{Cu(II)}/\text{Cu(III)}$  con potenciales de media onda en el rango de +0,57 V, aquí probablemente la planaridad de los sistemas no favorece la estabilización del  $\text{Cu(I)}$  y por tanto el costo energético del par  $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$  es alto.

La electroquímica de los complejos de níquel(II) (ver Tabla 6) presentó evidencia del par irreversible  $\text{Ni(II)}/\text{Ni(III)}$  con potenciales de oxidación en el rango de +0,4 a +0,8 V, energéticamente más favorable que los complejos típicos con ligandos tiolato [123]. La presencia de este par redox en los complejos de níquel es interesante dado que los procesos de oxido-reducción correspondientes a las níquel hidrogenasas se corresponde al par reversible  $\text{Ni(II)}/\text{Ni(III)}$ , con bajos potenciales de oxidación y geometrías planares [124]. Adicionalmente también se observó la presencia del par irreversible  $\text{Ni(II)}/\text{Ni(I)}$ , con un potencial de reducción decreciente indicativo de la estabilización del  $\text{Ni(II)}$  con un mínimo rearrreglo en la esfera de coordinación a medida que se incrementa el número de metilenos en la cadena  $N, N'$  alquílica en la serie  $\text{NiL}_{2-3,8-9}$ .

En los complejos de cobalto(II) (ver Tabla 7) se observó el proceso  $[\text{Co(II)}\text{L}_n]^{2+} \rightarrow [\text{Co(III)}\text{L}_n]^{3+}$  para  $\text{COL}_{2,5,11}$  con potenciales de oxidación en +0,15; +0,29 y +0,70 V respectivamente. La estabilización del  $\text{Co(III)}$  probablemente se explica tomando en cuenta que el  $\text{Co(II)}$  prefiere geometrías planares como las que le proporciona los ligandos  $\text{L}_2$ ,  $\text{L}_5$  y  $\text{L}_{11}$ . La aparición de este par redox es importante considerando que la química bioinorgánica del cobalto en la coenzima  $\text{B}_{12}$  tiene como uno de sus equilibrio fundamentales el sistema  $\text{Co(II)} + R \leftrightarrow$

[Co(III)  $R^{1-}$ ], una reacción en que se captan radicales libres. También se observó en el estudio electroquímico la presencia del par Co(II)/Co(I), favorecido especialmente en los complejos cobalto(II) con los ligandos  $L_{3,9,10}$ , los cuales ofrecen una geometría más distorsionada, cercana al ambiente tetraédrico preferido por el Co(II).

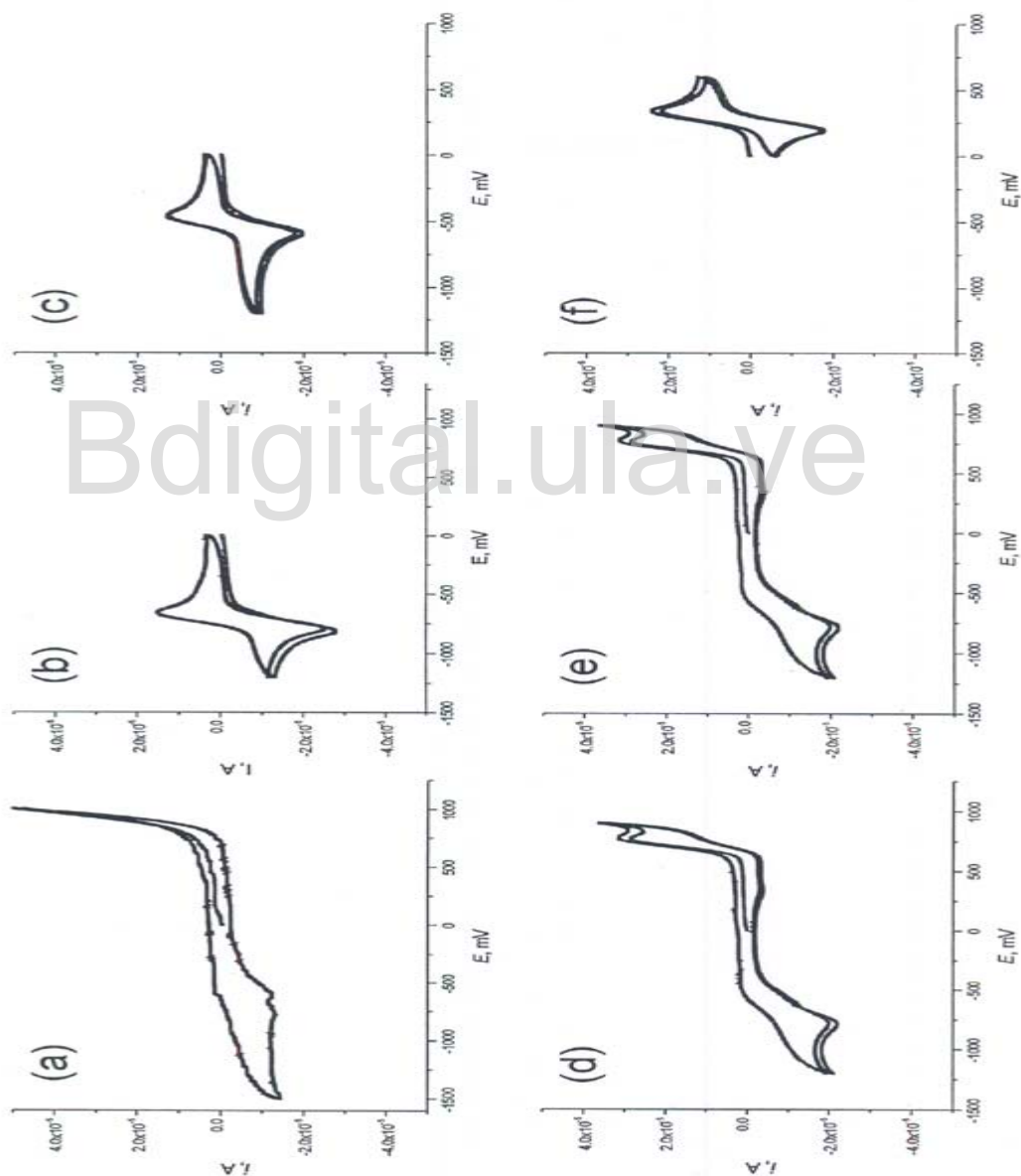


Figura 12: Voltagramas de algunos compuestos sintetizados: ventana de potencial: -1,5 a +1,0 V (vs.  $Ag/Ag^+/NO_3^-$ ), ventana de corriente +5 x  $10^{-5}$  a -5 x  $10^{-5}$  A, velocidad de barrido 100 mV/s, soluciones de diclorometano 0,01 M en cloruro de tetrabutilamonio como electrolito de soporte (a) Ligando  $L_3$ , (b) Complejo  $CuL_3$ , (c)  $CuL_4$ , (d)  $NiL_3$ , (e)  $CoL_3$ , (f)  $CoL_2$ .

### 12.3 APLICACIONES. ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO CON EL LIGANDO L<sub>14</sub> PARA DETERMINACIONES DE PLOMO:

#### a) INTRODUCCIÓN:

Los electrodos químicamente modificados [125] han adquirido importancia recientemente a causa de su versatilidad de orden analítico (v.gr. análisis clínico y ambiental). Uno de los métodos más importantes dirigidos a incrementar la sensibilidad y selectividad de los electrodos químicamente modificados en el procedimiento voltamétrico consiste en realizar la preconcentración del analito a través de reacciones químicas [126]. Los agentes de preconcentración (ligandos, agentes de intercambio de iones, etc.) se han utilizado comúnmente como agentes modificadores de la superficie de los electrodos, formando parte de una apropiada base polimérica o mezclados con en una matriz de pasta de carbono [127]. Los electrodos de pasta de carbono químicamente modificados (ECM) son muy utilizados en la determinación de iones metálicos en solución, utilizando como modificadores agentes quelantes: dimetilglioxima para determinar níquel(II) [128], disulfuro de bis(2-iminociclopentenidilmercaptoetil) [129] y ácido N-fenilcinamohidroxámico [130] para cobre(II), bis(2-hidroxilanil) Glioxal [131], para mercurio(II) y plata(I), benzoinoximato [132], dibenzo-18-corona-6 [133] y 1 ,4-bis(propen-2'-iloxi)-9, 1 0antraquinona [134] para plomo(II), etc. Aprovechando la capacidad que como agente quelante bidentado tiene el ligando L<sub>14</sub>, con una mordida nitrógeno sulfurada apropiada para metales intermedios en dureza en la escala de Pearson: Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II), Pb(IV) y una mordida sulfurada apropiada para metales blandos: Pb(II), Au(I), Pt(II), se utilizó a L<sub>14</sub> como agente modificador en un electrodo de pasta de carbono diseñado para determinar plomo(II) por el método de preconcentración, habida cuenta que se han utilizado ligandos nitrogenados y sulfurados tales como las semicarbazonas y semicarbazidas, comprobados agentes quelantes [135] de metales blandos en la escala de Pearson, para aumentar la sensibilidad y selectividad de electrodos de pasta de carbono diseñados para la cuantificación de plomo(II) [136,137].

b) FABRICACION DEL ELECTRODO:

A 0,3 g de polvo de grafito le fueron añadidos un 5 a 15 % (p/p) del agente modificador ( $L_{14}$ ) y 175  $\mu\text{L}$  de aceite mineral (Nujol). Los tres componentes fueron mezclados en un mortero de ágata hasta alcanzar una consistencia uniforme. Un procedimiento similar fue utilizado para realizar la preparación de pasta de carbono no modificada y pasta de carbono modificada con los complejos  $\text{Pb(II)}L_{14}$  y  $\text{Pb(IV)}L_{14}$ , utilizando en este último caso 4 % (p/p) de cada complejo. En cada caso, la pasta de carbono modificada fue empacada en un tubo de Teflón ( $\varnothing$  6 mm) provista de una barra de acero como contacto eléctrico.

c) PROCEDIMIENTO ELECTROQUÍMICO:

La superficie fresca del electrodo fue activada a través de la realización de 15 ciclos voltamétricos en un rango de -0.8 a 0 V Y una velocidad de barrido de 150  $\text{mV/s}$ . En la etapa de preconcentración del plomo(II), se lavó la superficie del electrodo con agua (Millipore 18  $\text{M}\Omega/\text{cm}^{-1}$ ) antes de introducirlo en una solución acuosa de acetato de plomo(II), con pH ajustado y agitación por 5 min. Parámetros generales de la voltametría cíclica: 40  $\text{mV/s}$  en el rango de -0,8 a 0 V. La superficie del electrodo fue regenerada a través de la aplicación de las mismas condiciones de la etapa de preconcentración. Parámetros generales de la voltametría de pulso diferencial: 8  $\text{mV/s}$ , pulso de 75 mV por 0.5 s, rango de -0,8 a 0 V Y desoxigenación por burbujeo de  $\text{N}_2$  por 5 min.

d) EFECTO DEL TIEMPO DE PRECONCENTRACIÓN y DE LA COMPOSICIÓN DE LA PASTA DE CARBONO:

Se realizó el estudio de la dependencia de la corriente anódica con el tiempo de preconcentración para soluciones acuosas de plomo(II)  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  M en un rango de 0 a 12 min. La corriente alcanzó su valor óptimo a los 5 min., tiempo a partir del cual se observó un comportamiento constante, lo que apunta hacia un

equilibrio alcanzado entre los iones  $\text{Pb(II)}$  y los sitios de coordinación del agente modificador  $\text{L}_{14}$ .

El efecto de la composición de la pasta de carbono fue investigado a través de la preparación de electrodos en los cuales se fue variado la proporción del ligando modificador desde 0; 3,5; 7, 11 hasta 15 % (p/p) utilizando voltametría de pulso diferencial y una solución de  $\text{KCl}$  0,1 M/ $\text{HClO}_4$  0,01 M como electrolito de soporte, con un tiempo de acumulación de 5 min. Se observó un gradual incremento de la corriente hasta alcanzar un máximo con una proporción del 7% del agente modificador al acumular iones  $\text{Pb(II)}$  de la solución en la superficie del electrodo. Después de este máximo, la corriente decrece con el incremento en el porcentaje del agente modificador, lo que sugiere que el modificador está generando un posible aumento de la resistencia de la pasta de carbono.

#### e) EFECTO DEL pH Y LA NATURALEZA DEL ELECTROLITO DE SOPORTE:

El efecto del pH en la acumulación de iones  $\text{Pb(II)}$  puede ser apreciado en la Figura 13a. A valores de pH por debajo de 3 la corriente de oxidación disminuye, comportamiento atribuido a la posible competencia entre los protones y los iones  $\text{Pb(II)}$  por los sitios de coordinación del agente modificador  $\text{L}_{14}$ . La corriente permanece aproximadamente constante en el rango de pH 3 a 6, mientras que a pH básico, se observó la formación de hidróxidos insolubles de  $\text{Pb(II)}$ .

El efecto de la concentración de  $\text{HClO}_4$  sobre la corriente de oxidación se observa en la Figura 13b. Un máximo de corriente anódica se observó a 10 mM de  $\text{HClO}_4$  en el electrolito  $\text{KCl}/\text{HClO}_4$ . Los valores de corriente son pequeños utilizando un medio electrolítico de  $\text{NaNO}_3/\text{HClO}_4$ , indicio de una mayor estabilización del complejo  $\text{Pb(II)}\text{L}_{14}$  o formas intermediarias en la superficie del electrodo, cuando se utiliza  $\text{KCl}/\text{HClO}_4$  como electrolito de soporte, con aprovechamiento de los iones  $\text{Cl}^-$  para completar la esfera de coordinación del  $\text{Pb(II)}$ . En ambos casos un gradual decrecimiento con aumentos en la concentración de  $\text{HClO}_4$  se atribuyó a un efecto de pH (ver Figura 8a). El comportamiento electroquímico de  $\text{Pb(II)}$   $1 \times 10^{-2}$  M en el electrodo de pasta de

carbono y  $\text{KCl}/\text{HClO}_4$  se observa en la Figura 13c. La voltametría cíclica mostró tres procesos: a) Un pico anódico ( $A_1$ ) a  $-0,44 \text{ V}$ ; b) Un pico anódico ( $A_2$ ) a  $-0,36 \text{ V}$  y c) Una pico catódico de reducción a  $-0,56 \text{ V}$ .

f) ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL PLOMO(II) EN EL ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO:

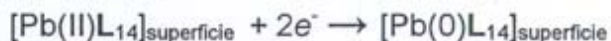
La voltametría cíclica del ECM en  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ M}$  como electrolito de soporte se muestra en la Figura 13d. El voltograma correspondiente al agente modificador químico  $L_{14}$  (A) no presentó electroactividad en el rango de potencial. El voltograma de  $\text{Pb}$  ( $11$ )  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  (B) mostró un pico anódico a  $-0,44 \text{ V}$  y un pico catódico a  $-0,66 \text{ V}$ . Comparado con el electrodo sin modificador, se observó un incremento en la respuesta del  $\text{Pb(II)}$  para la misma concentración en el ECM. Con la finalidad de verificar el acomplejamiento del plomo(II) sobre la superficie del electrodo, el ECM fue modificado directamente con el complejo  $\text{PbL}_{14}$  previamente sintetizado y caracterizado ( $4 \text{ \% p/p}$  de  $\text{Pb(II)L}_{14}$  y  $\text{Pb(IV)L}_{14}$ ). La voltametría cíclica fue realizada después de  $10 \text{ s}$  de prerreducción a un potencial de  $-0,8 \text{ V}$  (ver Figura 13e). La respuesta voltamétrica para el ECM modificado con  $\text{Pb(II)L}_{14}$  mostró un pico anódico a  $-0,23 \text{ V}$  ( $A_1$ ), atribuida a la oxidación de  $\text{Pb(O)}$  hasta  $\text{Pb(II)}$ , no se observó pico de reducción en el barrido inverso, probablemente debido a carácter no conductor del aglomerante (Nujol) utilizado, el cual inhibe o pasiva la reacción electroquímica [138,139]. La voltametría cíclica del ECM modificado con  $\text{Pb(IV)L}_{14}$ , presentó dos picos ( $B_1$  y  $B_2$ ) a  $-0,38$  y  $-0,23 \text{ V}$ , atribuidos a diferentes formas de coordinación del  $\text{Pb(IV)}$  con el ligando (sitio nitrogeno-sulfurado,  $[\text{NS}]^{1-}$  y sitio carboditioato,  $[\text{S}_2]$ ), como se ha observado previamente en otros electrodos de pasta de carbono químicamente modificados con complejos metálicos [140]. Los diferentes potenciales de reducción observados para el  $\text{Pb(II)}$  en la etapa de preconcentración en el ECM modificado con  $L_{14}$  y directamente con los complejos  $\text{Pb(II)L}_{14}$  y  $\text{Pb(IV)L}_{14}$  fueron atribuidos a diferencias en las especies formadas sobre el ECM localizadas cerca en el interior y en la superficie del electrodo [141]. El mecanismo de reacción entre el ECM modificado con  $L_{14}$  y el plomo en solución se propone por etapas en el esquema 12:

Esquema 12

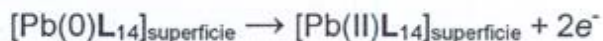
I Etapa de Preconcentración:



II Etapa de Preelectrólisis:



III Etapa de medición:



#### f) CURVA DE CALIBRACIÓN Y LÍMITE DE DETECCIÓN:

El voltagrama de pulso a diferentes concentraciones de Pb(II), utilizando las condiciones optimas establecidas se puede apreciar en la Figura 13f. La corriente de pico se incrementa lineal mente con incrementos en la concentración hasta  $2,2 \times 10^{-8}$  M. La curva de calibración (insertada en Figura 13f) presentó un rango lineal de  $4 \times 10^{-9}$  M hasta  $2 \times 10^{-8}$  M. La ecuación de regresión lineal obtenida a partir de la curva de calibración es:  $i_p = 0.799 [\text{Pb(II)}] - 0.704$ , con un coeficiente de correlación de 0,992. El límite de detección es  $3 \times 10^{-9}$  M para un tiempo de acumulación de 5 min.

#### g) RESULTADO FINAL:

De acuerdo a las pruebas realizadas, el electrodo de pasta de carbono modificado con el ligando L<sub>14</sub> (2,4-bis( ciclohexano)diespiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-(1H,3H)-quinazolina-8-carboditioato de metilo), resulta en método simple para la determinación de Pb(II) a partir de muestras acuosas, con un buen límite de detección [142].

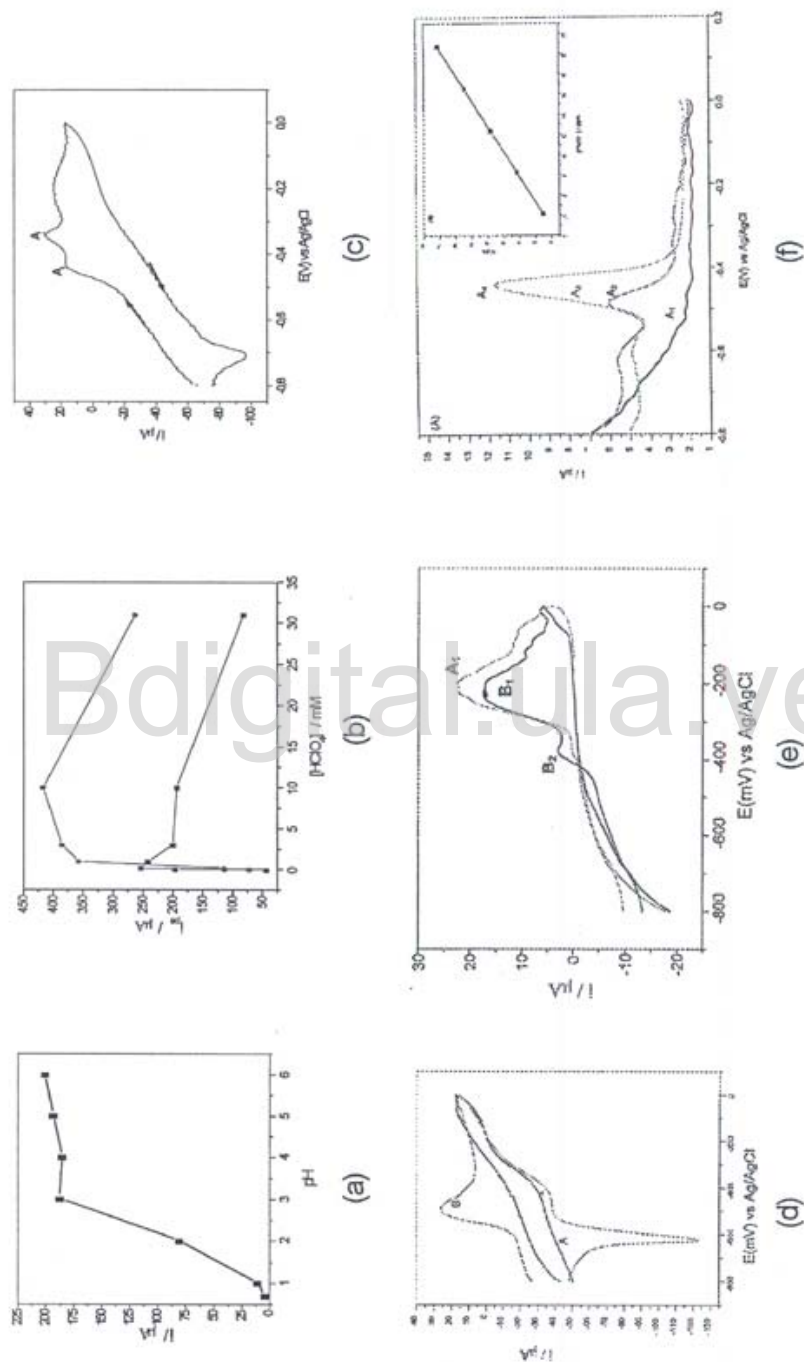


**Figura 13:** (a) Efecto del pH (1 – 6) acumulación de  $Pb(II)$   $1 \times 10^{-2} M$ , usando el electrodo de pasta de carbono modificado (ECM)  $L_{14}$ . (b) Efecto del medio electrolítico sobre la corriente anódica ( $Pb(II)$   $1 \times 10^{-2} M$ ): (---)  $KNO_3$  0.1M/ $HClO_4$ , (-●-)  $KCl$  0.1M/ $HClO_4$ . (c) Voltametría cíclica del  $Pb(II)$  ( $1 \times 10^{-2} M$ );  $v = 40 mV/s$ ,  $KCl$  0.1M/ $HClO_4$  0.3M, con el ECM. (d) Voltametría cíclica del ECM modificado con: A)  $[Pb(II)L_{14}]$ , (---) y B)  $[Pb(IV)L_{14}]$ , (-);  $KCl$  0.1 M sobre el ECM;  $v = 40 mV/s$ ,  $KCl$  0.1 M. (e) Voltametría cíclica del ECM modificado con: A)  $[Pb(II)L_{14}]$ , (---) y B)  $[Pb(IV)L_{14}]$ , (-);  $KCl$  0.1 M / $HClO_4$  0.01 M. (f) (A) voltograma de pulso diferencial de  $Pb(II)$ :  $A_1$ ) 0 M;  $A_2$ )  $8.28 \times 10^{-9} M$ ;  $A_3$ )  $1.24 \times 10^{-8} M$ ;  $A_4$ )  $1.66 \times 10^{-8} M$ ;  $v = 8 mV/s^{-1}$ ; pulso: 75 mV y 0.5 s, 5 min de preconcentración. KCl 0.1M/ $HClO_4$  0.01M. (B) Curva de calibración: corriente de pico versus concentración de  $Pb(II)$

### 13. REFERENCIAS:

1. L. E. Orgel; *An Introduction to Transition Metal Chemistry*. Wiley, London, 1966.
2. (a) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang; *Chem. Rev.*, 100(2000),853. (b) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse; *Chem. Rev.*, 100(2000),3483.
3. R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon; *Chem. Rev.* 96(1996), 2239.
4. I. Bertini, H. Gray, S. Lippard, J. Valentine; *Bioinorganic Chemistry*. University Science Books, Mili Valley, California, 1994.
5. P. A. Chaloner, M. A. Estruelas, F. Joó, L. A. Oro; *Homogeneous Hydrogenation*. Kluwer, Dordrecht, 1994.
6. J. C. Bayón; *Carbonilación*, en: *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, L. A. Oro y E. Sola (Eds.). CYTED, Zaragoza, 2000.
7. M. Beller, B. Comils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner; *J. Mol. Catal.* 104(1995), 17.
8. E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto (Eds.); *Comprehensive Asymmetric Catalysis*. Springer Verlag, Berlín, 1999.
9. A. J. Bard; *J. Chem. Edc.*, 60(1983), 302.
10. R. A. Bulman; *Struct. Bonding*, 67(1987), 91.
11. N. Farrell; *Transition Metal Complexes as Drugs and Chemotherapeutic Agent*. Kluwer, Dordrecht, 1989.
12. J. S. Hanker y B. L. Giammara; *Science*, 242(1988), 885.
13. R. J. P. Williams, J. J. R. Fraústo da Silva; *The Natural Selection of the Chemical Elements*. Clarendon Press, Oxford, 1997.
14. D. Voet, J. G. Voet; *Bioquímica*. Ediciones Omega, Barcelona, 1992.

15. S. Mann, *Struct. Bonding*, 54(1983), 125.
16. E. I. Ochiai, *J. Chem. Edc.*, 68(1991), 627.
17. S. S. Isied (Edit.); *E/ectro Transfer Reactions*. Advances in Chemistry Series 253, AC.S., Washington, 1997.
18. M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson; *Chem. Rev.* 96(1996), 2841.
19. E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* 96(1996), 2563.
20. (a) Environmental Protection Agency (EPA), U.S.A.: *Folleto de Información sobre la Química Verde*; 2002.  
(b) <http://www.epa.gov/greenchemistryindex.html>.
21. J. A. Ibers, R. H. Holm; *Science* 209(1980),11,223.
22. R. Breslow; *Acc. Chem. Rev.* 28(1995),146.
23. R. Breslow, S. D. Dong; *Chem. Rev.* 98(1998),1997.
24. N. Shimura, N. Ohkubo, K. Ichikawa; *Chem. Lett.* 2002, 902.
25. E. J. Baran; *Química Bioinorgánica*. McGraw Hill. Madrid, 1995.
26. H. B. Gray, B. G. Malmstrom, R. J. P. Williams; *J. Biol. Inorg. Chem.* 5 (2000), 551.
27. E. I. Solomon, M. J. Baldwin, M. D. Lowery; *Chem. Rev.*, 92(1992), 521.
28. J. R. Lancaster Jr. (Edit.); *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*. Verlag Chimie, New York, 1988.
29. W. N. Lipscomb, N. Strater; *Chem. Rev.* 96 (1996),2375.
30. T. L. Gilchrist; *Química Heterocíclica*. Addison-Wesley, Wilmington, 1995.
31. S. Mandal, G. Das, R. Singh, R. Shukla, P. K. Bharadwaj; *Coord. Chem. Rev.* 160 (1997), 191.
32. E. Raper; *Coord. Chem. Rev.* 129 (1994), 91.

33. M. A. Halcrow, G. Christou; *Chem. Rev.* 94 (1994), 2421.
34. O. P. Anderson, A. La Cour, M. Findeisen, L. Heing, O. Simonsen, L. Taylor, H. Toftlund; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997, 111.
35. A. La Cour, M. Findeisen, A. Hazell, G. Zdobinsky; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997, 121.
- 36 Y. Kim, S. Kim, S. Choi; *Inorg. Chem.* 40 (2001), 4481.
37. K. Nag, D. S. Joardar; *Inorg. Chim. Act.* 14 (1975), 133.
38. K. Nag, D. S. Joardar; *Can. J. Chem.* 54 (1976), 2827.
39. R. D. Bereman, M. Churchill, G. Shields; *Inorg. Chem.* 18(1979), 3117.
40. (a) R. D. Bereman, G. Sholds, J. Bordner, J. Dorfman; *Inorg. Chem.* 20(1981), 2165. (b) R. D. Bereman, J. R. Dorfman, J. Bordner, D. P. Rielmma, P. McCarthy, G. D. Shields, J. *Bioinorg. Chem.* 1982, 49.
41. E. Martín, R. D. Bereman; *Inorg. Chim Act.* 188(1991), 221.
42. E. Martín, R. D. Bereman, P. Singh; *Inorg. Chem.* 30(1991), 957.
43. E. Martín, R. D. Bereman; *Inorg. Chim Act.* 188(1991), 233.
44. R. G. Pearson; *Chemical Hardness*. Wiley-VCH, New York, 1997.
45. R. G. Pearson; *Coord. Chem. Rev.* 100 (1990), 403.
46. R. R. Contreras, B. Fontal, A. Bahsas, M. Reyes, T. Suárez, F. Bellandi, J. *Heterocycles Chem.* 38 (2001), 1223.
47. R. R. Contreras; *Tesis de Uenciatura*. Universidad de Los Andes, 1999.
48. (a) R. R. Contreras, B. Fontal, A. Bahsas, M. Reyes, F. Nava, T. Suárez, F. Bellandi, P. Cancines, *Actas Sto. Congreso Venezolana de Química* 2001, 535.
- (b) G. Colt Vela; *Tesis de Uenciatura*. Universidad de Los Andes, 2002.
- (c) J. Moreno; *Tesis de Uenciatura*. Universidad de Los Andes, 2002.
- (d) F. Nava; *Tesis de Uenciatura*. Universidad de Los Andes, 2001.

49. (a) R. R. Contreras, B. Fontal, A. J. Di Bilio, H. B. Gray, T. Suárez, M. Reyes, F. Bellandi, P. Cancines, Jenny Moreno. *Struc. Bonding* 106(2004),71.
- (b) B. Fontal, R. Contreras, M. Reyes, T. Suárez, F. Bellandi, P. Cancines; *Rev. Soco Quím. Méx.* 46(2002), 168.
- (c) R. Contreras, B. Fontal, M. Reyes, T. Suárez, F. Bellandi, F. Nava, P. Cancines. Actas XV Encuentro Nacional de Electroquímica", Mérida, 2002, 13.
- (d) J. Moreno, R. Contreras, B. Fontal, T. Suárez, M. Reyes, F. Bellandi, P. Cancines, *Acta Científica Venezolana*, 52 (2001), 494.
50. (a) A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, E. Labislabal, A. Sousa, *J. Am. Chem. Soc.* 124(2002),5270.
- (b) A. Diaz, R. Pogni, R. Cao, R. Basosi; *Inorg. Chim. Acta* 275-276(1998), 552.
51. O. P. Anderson, J. Becher, H. Frydendahl, L. F. Taylor, H. Toftlund; *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986,699.
52. C. Beguin, P. Chautemps, A. El Marzouki, J. Pierre, S. M. Refaif, G. Serratrice, E. Saint-Aman, P. Rey; *J. Chem.Soc. Dalton Trans.* 1995, 1939.
53. T. Yamamura, H. Watanabe, y. Niino, K. Fujisawa, Y. Morooka; *Inorg. Chim. Acta* 263 (1997), 415.
54. R. J. Parker, L. Spiccia, B. Moubaraki, K. S. Murray, B. W. Skelton, A. H. White; *Inorg. Chim. Acta*, 300-302(2000), 922.
55. M. Vaidyanathan, R. Balamurugan, U. Sivagnanam, M. Palaniandavar; *J. Chem. Soc Dalton Trans*, 2001, 3498.
56. G. A. Van Aldada, W. J. Smeets, A. L. Spek, J. Reedijk; *Inorg. Chim. Acta* 299(2000), 35.
57. J. K. Voo, K. C. Lam, A. L. Rheingold, C. G. Riordan; *J. Chem. Soc Dalton Trans* 2001, 1903.
58. M. Aguilar-Martinez, R. Saloma-Aguilar, N. Macías-Ruvalcaba, R. Cetina-Rosado, A. Navarrete-Vázquez, V. Gómez-Vidales, A. Zentella-Dehesa, R. A.

Toscano, S. Hernández-Ortega, J. M. Fernández-G.; *J. Chem. Soc Dalton Trans* 2000, 2346.

59. E. Bouwman, S. Goetz, W. L. Driessen; *Inorg. Chim. Acta* 319(2001), 219.

60. C. Fernnades, A. Neves, A. J. Bortoluzzi, A. S. Mangrich, E. Rentschler, B. Szpoganicz, E. Schwingel; *Inorg. Chim. Acta* 320(2001), 12.

61. T. Kruse, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chim. Acta* 331 (2002), 81.

62. T. Akitsu, S. Komorita, Y. Kushi, *Inorg. Chim. Acta*, 315(2001), 18.

63. E. V. Rybak, A. Y. Nazarenko, L. Chen, P. W. Krieger, A. M. Herrera, V. Tarasov, P. D. Robinson; *Inorg. Chim. Acta* 324 (2001), 1.

64. N. H. Gokhale, S. S. Padhye, S. B. Padhye, C. E. Anson, A. K. Powell; *Inorg. Chim. Acta* 319(2001), 90.

65. N. B. Singh, J. Singh, K. A. Pathak, N. K. Singh; *Trans. Met. Chem.* 5(1980), 60.

66. Y. Sugiera; *Inorg. Chem.* 17(1978), 2176.

67. P. J. Farmer, J. H. Reibenspies, P. A. Lindahl, M. Y. Darensbourg; *J. Am. Chem. Soc* 115(1993), 4665.

68. H. Krüger, G. Peng, R. H. Holm; *Inorg. Chem.* 30(1991), 734.

69. H. Krüger, R. H. Holm; *J. Am. Chem. Soc* 112(1990), 2955.

70. M. Kumar, R. Day, G. Colpas, M. Maroney; *J. Am. Chem. Soc* 111(1989), 5974.

71. S. Choudhury, D. Ray, A. Chakravorty; *J. Chem. Soc Dalton Trans* 1992, 107.

72. N. Baidya, M. Olmstead, P. Whitehea; *J. Am. Chem. Soc* 114(1992), 9666.

73. M. Symons, D. West; *J. Chem. Soc Dalton Trans* 1985, 379.

74. D. H. Gerlach, R. H. Holm; *J. Am. Chem. Soc* 91(1969), 3457.

75. H. Krüger, R. H. Holm; *Inorg. Chem.* 28( 1989), 1148.

76. D. Sellmann, H. Binder, D. HauBinger, F. W. Heinemann, J. Sutter; *Inorg. Chim. Acta* 300-302 (2000), 829.
77. T. Yamamura, H. Watanabe, Y. Niino, K. Fujisawa, Y. Morooka; *Inorg. Chim. Acta* 263(1997), 415.
78. A. Haikarainen, J. Sipila, A. Pajunen, I. Mutikainen; *J. Chem. Soc Dalton Trans* 2001, 991.
79. R. D. Bereman, J. R. Dorfman, S. Choi; *Inorg. Chim. Acta* 202(1992),127. 80. A. Pui, 1. Berdan, 1. Morgenstern-Badarau, A. Gref, M. Perrée-Fauvet; *Inorg. Chim. Acta* 320 (2001), 167.
81. O. P. Anderson, A. La Cour, M. Findeisen, L. Hennig, O. Simonsen, L. F. Taylor, H. Toftlund; *J. Chem. Soc Dalton Trans* 1997,111.
82. C. Jubert, A. Mohamadou, J. Marrot, J. Barbier; *J. Chem. Soc Dalton Trans* 2001, 1230.
83. A. J. Gordon, R.A. Ford; *The Chemist's Companion (A Handbook of Practical Data, Techniques and References)*. John Wiley & Son, Inc., New York 1972.
84. B. Bordás, P. Sohár, G. Matolesy, P. Berenesi; *J. Org. Chem.*37(1972),1727.
85. M. R Litzow, T. R Spalding; *Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds*. Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam, 1973.
86. R M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill; *Spectrophotometric Identification of Organic Compounds*, Fifth Edition. John Wiley & Sons, Inc., NewYork, 1991.
87. Programa de cálculo computacional Sheffield ChemPuter: [www.shef.ac.uk/chemistry/chemputer/](http://www.shef.ac.uk/chemistry/chemputer/).
88. P. J. Haines; *Thermal Methods of Analysis. Principles, Applications and Problems*. Chapman & Hall, Oxford, 1995.
89. A. Bashall, M. MePartlin, B. P. Murhy, H. R Powel, S. Waikar; *J. Chem. Soc Dalton Trans* 1994, 1383.

90. B. N. Figgis; *Introduction to Ligand Fields*. Interscience Publishers, New York, 1966.
91. R Drago; *Physical Methods in Chemistry*. W B. Saunders Company, New York, 1977.
92. D. J. Williams, D. VanDerveer, L. A. Lipscomb, R L. Jones; *Inorg. Chim. Acta* 192(1992),51.
93. E. Solomon, D. W. Randall, T. Glaser; *Coord. Chem. Rev.* 200-202 (2000), 595.
94. H. Engeseth, D. McMillin, E. Ulrich; *Inorg. Chim. Acta* 67(1982),145.
95. K. Nakamoto; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Fifth Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.
96. F. A Cotton; *Chemical Applications of Group Theory*, Third edition. John Wiley & Son, Inc., 1990.
97. J. R. Ferraro; *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*. Plenum Press, New York, 1971.
98. G. B. Deacon, R. J. Phillips; *Coord. Chem. Rev.* 33 (1980), 227.
99. T. G. Spiro (Editor); *Copper Proteins*. John Wiley & Son, Inc., 1981.
100. COSY: Correlation Spectroscopy; HMQC: Heteronuclear Multiple Quantum Correlation; HMBC: Heteronuclear Multiple Bond Correlation.
101. R. Drago; *Physical Methods in Inorganic Chemistry*. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1965.
102. R. H. Holm; *Applications of Isotopic Shifts to the Investigation of Structures and Structural Equilibria of Metal Complexes*, en: F. Basolo (Edit.), "Transition Metal Chemistry", Vol. 1. AC.S., Washington, 1973.
103. J. P. Williams; *J. Mol. Catal.* 30(1985),1.
104. P. Comba; *Coord. Chem. Rev.* 200-202 (2000),217.

105. W. Kemp; *Organic Spectroscopy*, First edition. The Macmillan Press Ltd, 1975.
106. B. Shoulders; *The B S Method*. University of Texas at Austin, 1984.
107. E. M. Martin, R. D. Bereman, J. Dorfman; *Inorg. Chim. Acta*. 176(1990),247.
108. R. J. Fitzgerald, R. S. Drago; *Inorg. Chem.* 8(1969), 2254.
109. E. Bouwman, R. K. Henderson, A K. Powell, J. Reedijk, W. J. Smeets, A L. Spek, N. Veldman, S. Woeadlo; *J. Chem. Soc Dalton Trans* 1998,3495.
110. T. S. Kannan, A Chakravorty; *Inorg. Chem.* 9(1970),1153.
111. J. A Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz; *Electron Paramagnetic Resonance*. John Wiley & Son, Inc., 1994.
112. C. P. Poole, *"Electron Spin Resonance"*. Dover Publications, Inc., New York, 1983.
113. A Bencini, D. Gatteschi, *Transition Met. Chem.* 17(1982),97.
114. H. Yokoi, A. W. Addison; *J. Am. Chem. Soc* 16(1977), 1341.
115. K. M. Ananth, M. Kanthimathi, B. U. Nair; *Transition Met. Chem.* 26(2001), 333.
116. A. W. Addison; *Inorg. Chim. Acta* 162(1989), 217.
117. SPARTAN (2000). Wavefunction, Irvine, California. Cálculos realizados con el programa PM3.
118. Y. Sasakawa, K. Onodera, M. Karasawa, Sang-Choyk Im, E. Suzuki, F. Yoshizaki, Y. Sugimura, N. Shibata, T. Inoe, Y. Kai, S. Nagamoto, T. Kitagawa, T. Kohzuma; *Inorg. Chim. Acta* 283 (1998), 184.
119. D. K. Gosser, *Cyclic Voltametry*. VCH Publishers, New York, 1993
120. D. Pletcher, *A First Course in Electrode Process*. Electrochemical Consultancy, Hants, England, 1991.

121. E. A. Ambundo, M. V. Deydier, A. J. Grall, N. Aguera-Vega, L. T. Dressel, T. H. Cooper, M. J. Heeg, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher; *Inorg. Chem.* 38(1999),4233.
122. M. Aguilar, R. Saloma, N. Macías. R. Rosado, A. Navarrete, V. Gómez, A. Zentella, R. A. Toscano, S. Hernández, J. M. Fernández; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 16 (2001), 2346.
123. J. Krueger, R. Holm; *Inorg. Chem.*, 28(1989), 1148.
124. J. R. Lancaster Jr. (Ed.); *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*. Verlag Chemie, New York, 1988.
125. W. Rayce, E. A. Murray, R. Durts; *Anal. Chem.* 59(1987), 3794.
126. K. Kalcher; *Electroanalysis* 1990, 419.
127. L. M. Wier, A. R. Guadalupe, H. D. Abruna; *Anal. Chem.* 58(1986), 2009.
128. R. P. Baldwin, J. K. Christensen, L. Kryger; *Anal. Chem.* 58(1986), 1790.
129. H. Alemu, B. S. Chandravanshi; *Anal. Chim. Acta*, 368(1998),165.
130. M. S. Won, J. H. Park, Y. B. Shim; *Electroanalysis*, 5(1993), 421. .
131. M. Sook, D. Moon, Y. Shim; *Electroanalysis*, 7(1995), 1171.
132. P. Tuzhi, T. Zhe, W. Guoshun, S. Baoen; *Electroanalysis*, 6(1994), 597.
133. S. V. Prabhu, R. P. Baldwin, L. Kryger; *Electroanalysis*, 1(1989), 13.
134. M. F. Mousavi, A. Rahmani, S. M. Golabi, M. Shamsipur, H. Sharghi; *Talanta* 55(2001), 305
135. J. M. Michel; *Coord. Chem. Rev.* 15(1975),279.
136. O. Jianying, L. Meng, L. Kuaizhi; *Anal. Lett.* 32(1999),1991.
137. T. Molina-Holgado, J. M. Pinilla-Macías, L. Hernández-Hernández; *Anal. Chim. Acta*, 309(1995), 117.
138. K. Kalcher, J. M. Kauffman, I. Svancara, K. Vytros, C. Neuhold, Z. Yang; *Electroanalysis* 7(1995),6.

139. W. Graner, J. Kunatb, L. N. Kalnischevskaja, J. V. Posokin, Z. K. Brainina; *Electroanalysis* 5( 1993), 243.

140. C. A. Borgo, R. T. Ferrari, L. M. S. Colpini, C. M. M. Costa, M. L. Baesso, A. C. Bento; *Inorg. Chim. Acta* 385(1999), 103.

141. P. Navarro; *Ph. D. Thesis*. Claude Bernard Univ. Lyon, France, 1996. 142. (a) J. O. Nava; *Tesis de Ucenciatura*. Universidad de Los Andes, 2002. (b) Pedro Navarro, Oswaldo Nava, Jairo Márquez, Ricardo R. Contreras, Bernardo Fontal, Marisela Reyes, Trino Suárez, Fernando Bellandi.

"Determination of lead (II) on a carbon paste electrode modified with 2,4-dispiro(cyclohexane-1,3-dithiolane)-8-methyl-carboxydithio-[1,2,3,4,4a,5,6,7]-octahydro(1H,3H)quinazoline". En preparación.

Bdigital.ula.ve

#### 14. PUBLICACIONES:

- R. R. Contreras, T. Suárez, M. Reyes, F. Bellandi, P. Cancines, J. Moreno, M. Shahgholi, A. Di Bilio, H. B. Gray and B. Fontal, "Electronic Structure and Reduction Potentials of Cu(II) Complexes of [N,N'-alkyl-bis(ethyl-2-amino-1-cyclopentenecarbodithioate)] (alkyl = ethyl, propyl, and buthyl)", *Structure and Bonding* 106(2004), 71, in press.
- R. R. Contreras, B. Fontal, A. Bahsas, T. Suárez, M. Reyes, F. Bellandi, F. Nava and P. Cancines, "Synthesis of copper, nickel and cobalt complexes containing a new N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ligand: benzyl-N,N'-alkylbis (2-amino-1-cyclopentenecarbodithioate)", *Trans. Met. Chem.* 28 (2003), 00-00, in press.
- T. Suárez, B. Fontal, M. Reyes, F. Bellandi, R. Contreras, E. Millán, P. Cancines, "Synthesis, characterization and biphasic catalysis with RuCl<sub>2</sub>(DMSO)(TPPMS)<sub>3</sub>", *Trans. Met. Chem.* 28 (2003), 217.
- T. Suárez, B. Fontal, M. Reyes, F. Bellandi, R. Contreras, P. Cancines, D. Paredes, "Synthesis, Characterization and Biphasic Catalysis with RuCl(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(TPPMS)<sub>2</sub>", *React. Kinet. Catal. Lett.* 76(2002), 161.
- R. R. Contreras, B. Fontal, Alí Bahsas, Trino Suárez, Marisela Reyes, Fernando Bellandi, "Synthesis of a New Bidentate Nitrogen-Sulfur Ligand: 2,4 - dispiro(cyclohexane) -8 -methyl-carboxydithio-[1,2,3,4,4a,5,6,7]-octahydro(1*H*,3*H*) quinazoline Derived from Cyclohexanone in One Step" , *J. Heterocycles Chem.* 38(2001), 5, 1223.

## Synthesis of copper, nickel and cobalt complexes containing a new $N_2S_2$ ligand: benzyl- $N,N'$ -alkylbis(2-amino-1-cyclopentencarbodithioate)

Ricardo R. Contreras, Bernardo Fontal\*, Ali Bahsas, Trino Suárez, Marisela Reyes, Fernando Bellandi, Flor Nava and Pedro Cancines

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, La Hechicera, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

Received 01 April 2003; accepted 09 June 2003

### Abstract

The synthesis of [benzyl- $N,N'$ -alkylbis(2-amino-1-cyclopentencarbodithioate)] $M^{II}$  [alkyl = ethene ( $L_2$ ) and propene, ( $L_3$ ) and  $M = Cu, Ni$  and  $Co$ ] complexes and their characterization (u.v.-vis., FT-IR,  $^1H$ -n.m.r., mass spectra and cyclic voltametry) are reported.

### Introduction

Coordination compounds containing nitrogen-sulfur  $N_2S_2$  ligands have been the subject of remarkable synthetic efforts due to their versatility in many applications. In bioinorganic chemistry [1] these compounds have great applications in biomimetic [2] studies, especially the pseudotetrahedral  $N_2S_2$  coordination sphere [3], which is very prevalent in nature, such as copper(II) in blue copper proteins as the plastocyanines [4], nickel(II) in the carbon monoxide dehydrogenase [5], zinc(II) in the 'zinc finger proteins' [6]. The first synthetic work with this type of complexes was carried out by Joardar and Nag [7], followed by the work of Bereman [8] with methyl- $N,N'$ -alkylbis(2-amino-1-cyclopentencarbodithioate) ligands derived from cyclopentanone. In our laboratory we have explored an extension of this area using cyclohexanone and cyclopentanone obtaining the methyl-2,4-bis(cyclohexane)dispiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydro-(1*H*,3*H*) quinazoline-8-carbodithioate ligand [9] and benzyl- and ethyl- $N,N'$ -alkylbis(2-amino-1-cyclopentencarbodithioate) ligands [10, 11] respectively. The Bordas's method [12], allows the introduction of  $N,N'$ -alkyl variable length chains, that induce structural distortions around the metal center approximating to the entatic state [13] characteristic of metal centers involved in electron transfer [14]. The  $N_2S_2$  coordinating site with different basic Pearson hardness [15] can accommodate intermediate hard acids such as copper(II), cobalt(II), nickel(II), iron(II) or zinc(II) or the  $S_2S_2$  chelate site for soft acids such as gold(I), mercury(II), palladium(II) or thallium(I), giving complexes of interest in bioinorganic chemistry, catalysis and medicinal chemistry.

### Experimental

#### Reagents and methods

The reagents and solvents (Aldrich Chemical, Merck Co., Baker and Eastman Co.) were used directly as supplied.  $CS_2$  was purified as described in the literature [16].

#### Physical measurements

The u.v.-vis. electronic absorption spectra in  $CH_2Cl_2$  solution of the compounds were recorded on a Shimadzu Uv/Vis Uvmini-1240 spectrophotometer. Vibrational spectra ( $5000$ – $400\text{ cm}^{-1}$ ) were taken in KBr pellets on a Fourier Transform PE 1725X spectrophotometer. Room temperature  $^1H$ -n.m.r. spectra in  $CDCl_3$  solutions with TMS as internal standard were recorded on a Bruker Advance DRX 400-MHz spectrometer. Mass spectra were obtained with a Hewlett-Packard System 5988A GC-MS spectrometer using chemical ionization in order to detect the parent molecular ions. Electrochemical measurements were carried out in a BAS100B/W equipment, using an H type cell, solutions complexes in  $CH_2Cl_2$   $1 \times 10^{-4}\text{ mmol cm}^{-3}$  with  $But_4NCl$  (TBACl) as supporting electrolyte, a vitreous carbon working electrode (area =  $0.08\text{ cm}^2$ )  $Ag/Ag^+/NO_3$  reference electrode and  $200\text{ mV s}^{-1}$  scan rate. Conductivity measurements were performed in a Schott Gerate C6857 conductance bridge.

#### Synthesis of the ligands via Schiff base

To  $NH_4OH$  ( $100\text{ cm}^3$ ) (29% by vol.) in a  $250\text{ cm}^3$  flask, cyclopentanone ( $25\text{ cm}^3$ ,  $240\text{ mmol}$ ) and  $CS_2$  ( $28\text{ cm}^3$ ,  $490\text{ mmol}$ ) were mixed and the mixture was stirred for 24 h at  $-5^\circ C$ . After this time a reddish solid was

\*Author for correspondence

recovered by suction filtration. It was transferred to a flask, distilled H<sub>2</sub>O was added and the mixture was stirred to obtain a suspension. Sufficient HCl acid (2 mmol cm<sup>-3</sup>) was added to obtain pH = 4. The solid was separated by suction filtration and 5 g (3 mmol) of the crude acid was placed in a flask containing 25 cm<sup>3</sup> of NaOH (1 mmol cm<sup>-3</sup>) solution, and allowed to stir for 15 min at 0 °C to obtain a suspension. A mixture of PhCH<sub>2</sub>Cl (5.4 cm<sup>3</sup>, 40 mmol) dissolved in a H<sub>2</sub>O (25 cm<sup>3</sup>) suspension of NaI (6.8 g, 4.5 mmol) (1:1.5 mmol) was added dropwise, and the mixture stirred for 1 h at -5 °C. A brown-yellow solid was collected by suction. About 5 g (2 mmol) of the ester product was placed in a flask with THF (30 cm<sup>3</sup>) and 1 mmol of the appropriate diamine: 1,2-diaminoethane for L<sub>2</sub>; 1,3-diaminopropane for L<sub>3</sub>, with stirring during 24 h at room temperature. The solution obtained was evaporated to dryness and EtOAc was added until the product precipitates. The ligands obtained were yellow solids and were recrystallized from toluene. Melting points, overall yields and color for: L<sub>2</sub>, 205–206 °C, 2.93 g (56%), mustard-yellow; L<sub>3</sub>, 112–113 °C, 3.23 g (60%), yellow. Elemental analysis:<sup>1</sup> L<sub>2</sub>, C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>; calcd.: C, 64.3; H, 5.8; N, 5.4; S, 24.5. Found: C, 63.8; H, 6.5; N, 5.3; S, 24.2%. L<sub>3</sub>, C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>; calcd.: C, 64.9; H, 6.0; N, 5.2; S, 23.9. Found: C, 64.6; H, 5.8; N, 5.2; S, 23.75%. <sup>1</sup>H-n.m.r. data and assignments (see Figure 1): L<sub>2</sub>: δ 12.4 (s, 2H); 3.61*b,c* (s, 4H); 2.75*d* (t, 4H, *J* = 7.5 Hz); 1.79*e* (t, 4H, *J* = 7.5 Hz); 2.69*f* (d, 4H, *J* = 7.5 Hz); 4.49*g* (s, 4H); 7.34*o* (d, 4H, *J* = 7.6 Hz); 7.28*m* (t, 4H, *J* = 7.6 Hz); 7.22*p* (t, 2H, *J* = 7.6 Hz); 1. L<sub>3</sub>: δ 12.4 (s, 2H); 3.48*a,c* (t, 2H, *J* = 6.4 Hz); 1.86*b* (m, 4H) 2.77*d* (d, 2H, *J* = 7.6 Hz); 1.80*e* (m, 4H); 2.68*f* (t, 4H, *J* = 7.4 Hz); 4.52*g* (s, 4H); 7.78*o* (d, 4H, *J* = 7.6 Hz); 7.27*m* (t, 4H, *J* = 7.6 Hz); 7.24*p* (t, 2H, *J* = 7.6 Hz). Electronic spectral data, λ (cm<sup>-1</sup>) (ε, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): L<sub>2</sub>: 43,860 (9260), 31,350 (10,630), 25,770 (15,160), 24,510 (12,130). L<sub>3</sub>: 44,050 (10,800), 31,550 (10,900), 25,690 (16,400), 25,000 (14,600). FTIR vibrational spectra band positions and assignments, ν (cm<sup>-1</sup>) (s = strong, m = medium, w = weak, br = broad): L<sub>2</sub>: ν(N-H), 3422 m, br; ν<sub>a</sub>(C=C) + ν<sub>a</sub>(C=N), 1580s; ν<sub>a</sub>(C=C), 1488m; ν<sub>a</sub>(C=N) + ν<sub>a</sub>(C=S), 1361w; ν<sub>a</sub>(S-CH<sub>2</sub>-), 1266s; ρ-CH<sub>2</sub>, 954m; ν<sub>a</sub>(CSS-), 916m; ν<sub>a</sub>(CSS-), 765m. L<sub>3</sub>: 3452m, br; 1590s; 1485m; 1324m; 1269m; 950m; 914m; 702w.

#### Synthesis of the metal complexes

A suspension of M<sup>II</sup>[OAc]<sub>2</sub> (1 mmol) in MeOH (15 cm<sup>3</sup>) was added dropwise, with stirring to a solution of the appropriate ligand (1 mmol) in MeOH (20 cm<sup>3</sup>). After 1 h reflux, the colored solids formed were dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, filtered through a glass fiber filter and vacuum dried. A minimum amount of MeOH was added to

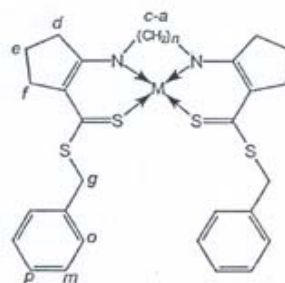


Fig. 1. Proposed structure for the metal(II) complexes. ML<sub>2</sub>: benzyl-*N,N'*-ethylenebis(2-amino-1-cyclopentencarbodithioate) (*n* = 2). ML<sub>3</sub>: benzyl-*N,N'*-propylenebis(2-amino-1-cyclopentencarbodithioate) (*n* = 3). M = Cu, Ni and Co. <sup>1</sup>H-n.m.r. spectral data assignments scheme.

precipitate the complexes which were collected by suction using a Millipore® (0.8 μm) filter, vacuum dried and recrystallized from EtOH. All complexes formed decomposed above 150 °C. Metallic complexes colors, yields (%): CuL<sub>2</sub>: clear brown, 0.30 g (52%), NiL<sub>2</sub>: mustard-yellow, 0.39 g (68%); CoL<sub>2</sub>: brown, 0.48 g (82%); CuL<sub>3</sub>: dark green, 0.35 (58%); NiL<sub>3</sub>: intense red, 0.45 (75%), CoL<sub>3</sub>: greenish brown, 0.50 g (84%). MS (EI): *P*<sup>+</sup>, *m/z*, CuL<sub>2</sub>: CuC<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, calcd.: 585.4, found: 585.1; NiL<sub>2</sub>: NiC<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, calcd.: 581.5, found: 581.25; CoL<sub>2</sub>: CoC<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, calcd.: 581.75, found: 581.20; CuL<sub>3</sub>: CuC<sub>29</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, calcd.: 600.39, found: 600.2; NiL<sub>3</sub>: NiC<sub>29</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, calcd.: 595.5, found: 595.2; and CoL<sub>3</sub>: CoC<sub>29</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, calcd.: 595.8, found: 595.65. Derived molecular ions of the metallic isotopes: Copper complexes, <sup>63</sup>Cu, *P*<sup>+</sup> (1%) and <sup>65</sup>Cu, *P*<sup>+</sup> + 2 (1%): CuL<sub>2</sub>: 585.13 (100); 587.25 (44). CuL<sub>3</sub>: 600.30 (100); 602.05 (45). Nickel complexes, <sup>58</sup>Ni, *P*<sup>+</sup> (1%) and <sup>60</sup>Ni, *P*<sup>+</sup> + 2 (1%): NiL<sub>2</sub>: 581.25 (100); 583.15 (41). NiL<sub>3</sub>: 595.15(100); 597.40 (39). Cobalt complexes: <sup>59</sup>Co, *P*<sup>+</sup> (1%): CoL<sub>2</sub>: 581.20 (100). CoL<sub>3</sub>: 595.65 (100). Electronic spectral data, λ (cm<sup>-1</sup>) (ε, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): CuL<sub>2</sub>: 37,030 (14,190), 31,850 (15,540), 26,740 (14,990), 12,890 (74). CuL<sub>3</sub>: 34,960 (12,040); 31,150 (13,911); 26,520 (15,530); 20,790 (10,970); 10,520 (43). NiL<sub>2</sub>: 37,310 (13,860); 33,220 (16,310); 26,170 (10,270); 24,570 (10,270); 16,670 (46). NiL<sub>3</sub>: 33,220 (10,100); 26,590 (12,600); 26,040 (13,700); 24,570 (2980); 22,720 (6890); 15,870 (87). CoL<sub>2</sub>: 38,160 (14,180); 25,180 (11,100); 13,850 (42). CoL<sub>3</sub>: 31,550 (12,240); 25,770 (15,670); 25,060 (15,750); 13,640 (52). FT-IR vibrational spectra band positions and assignments, ν (cm<sup>-1</sup>) (s = strong, m = medium, w = weak): CuL<sub>2</sub>: ν<sub>a</sub>(C=C) + ν<sub>a</sub>(C=N), 1572s; ν<sub>a</sub>(C=C), 1476s m; ν<sub>a</sub>(C=N) + ν<sub>a</sub>(C=S), 1357s; ν<sub>a</sub>(S-CH<sub>2</sub>-), 1276s; ρ-CH<sub>2</sub>, 952w; ν<sub>a</sub>(CSS-), 915m; ν<sub>a</sub>(CSS-), 776w; ν<sub>a</sub>(M-N), B<sub>2</sub>, 521w; ν<sub>a</sub>(M-N), A<sub>1</sub>, 424w. CuL<sub>3</sub>: 1581s; 1455s; 1300w; 1271w; 949w; 909m; 710w; 520w; 440w. NiL<sub>2</sub>: 1581s; 1480s; 1314m; 1286m; 955w; 920w; 788w; 523w; 450w. NiL<sub>3</sub>: 1580s; 1492s; 1296w; 1272m; 950w; 911w; 723w; 522w; 437w. CoL<sub>2</sub>: 1574s; 1456s; 1309m; 1289m; 955w; 921w; 792w; 524w; 456w. CoL<sub>3</sub>: 1585s; 1484m; 1290w; 1270m; 950w; 914w;

<sup>1</sup>Elemental analyses were carried out at Department of Chemistry, Bristol University, UK.

722w; 521w; 435w.  $^1\text{H}$ -n.m.r. data for nickel complexes and assignments (see Figure 1):  $\text{NiL}_2$ :  $\delta$  2.6b,c; 2.37d; 1.79e,f; 4.49g; 7.50o; 7.37m; 7.28p.  $\text{NiL}_3$ :  $\delta$  2.5a, 1.61b; 2.53c; 2.32d; 1.72e, 1.61f, 4.42g, 7.36o, 7.28m, 7.21p. Cyclic voltammetry for metal complexes,  $E_{\text{ox}}$  (V),  $E_{\text{red}}$  (V) and couple:  $\text{CuL}_2$ : -0.55; -0.32;  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ .  $\text{CuL}_3$ : -0.54; -0.28;  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ .  $\text{NiL}_2$ : 0.78; 0.12;  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$  and -0.77,  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$ ;  $\text{NiL}_3$ : -0.76;  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$  and 0.84;  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$ .  $\text{CoL}_2$ : 0.15; -0.03;  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ . The nonelectrolytic behavior of these compounds is evident from their low  $\Lambda_{\text{M}}$  values  $-1 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  in  $\text{PhNO}_2$ .

## Results and discussion

### Mass spectrometry

The metal(II) complex monomeric composition is suggested by the  $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ ,  $^{58}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$  and  $^{59}\text{Co}$  isotopes patterns (see Experimental section), accompanied by a mass scan up to 2000  $m/z$ , to discard cluster impurities. The complexes fragmentation pattern is rather complicated but initial fragmentations certainly take place only at the peripheral parts of the molecule since the tropylium ion ( $m/z$  91) absence, presence of  $\text{P}^+ - \text{SC}_2\text{H}_2$ , ( $m/z$  58), and the high intensity  $\text{C}_6\text{H}_6\text{NS}_2$  and  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NS}_2$  fragments, coincide with previously observed patterns common for this type of compounds [17].

### Electronic absorption spectra

Electronic spectral data for the  $\text{M}^{\text{II}}-\text{N}_2\text{S}_2$  complexes are listed in the Experimental section. The spectra were characterized by the presence of a large number of bands in the u.v.-vis. region. In addition, some of the complexes exhibited bands in the near i.r. region. All the complexes spectra are similar in the u.v. region where ligand absorptions predominate. Bands from 44,000–20,000  $\text{cm}^{-1}$  are assigned as either ligand-to-metal and metal-to-ligand charge-transfer (LM-MLCT) or ligand transitions. All the free ligand spectra exhibit one or more bands in the 43,000–24,000  $\text{cm}^{-1}$  region due to  $\pi \rightarrow \pi^*$  and  $n \rightarrow \sigma^*$  intraligand transitions. The difference between the free ligand spectra and those from the metal complexes is due to the highly covalent character of the metal-donor bonds in the complexes. The  $\text{M}^{\text{II}}\text{N}_2\text{S}_2$  complexes distorted square-planar geometry is supported by the strong similarities of the complexes' u.v.-vis. spectra with those of known distorted square-planar complexes containing nitrogen-sulfur, oxygen-nitrogen, and oxygen-sulfur donor atoms [18]. The copper(II) complex electronic spectra exhibit a band at ca.  $-11,000 \text{ cm}^{-1}$  assignable to d-d transitions. To explain this d-d transitions, a copper(II),  $\text{C}_{2v}$  symmetry,  $d^9$  (ground state derived from  $^2\text{D}$ ), configuration in assumed with  $z$  as the primary axis (corresponding to  $\text{C}_2$ ) and  $\text{CuS}_2$  in the  $xz$  plane, by analogy to X-ray data of similar  $\text{CuN}_2\text{S}_2$  complexes (space group  $\text{C}2/c$  or  $\text{Cc}$ ) [19]. This implies that three similar energy transitions

are allowed:  $^2A_2 \leftarrow ^2A_1$ ,  $^2B_1 \leftarrow ^2A_1$  and  $^2B_2 \leftarrow ^2A_1$ , with the excited states containing contributions from  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  and  $d_{yz}$ . These  $\text{CuL}_2$  and  $\text{CuL}_3$  absorptions are subject to a bathochromic effect, and are correlated with reported bands for distorted planar  $\text{CuN}_2\text{S}_2$  complexes [8]. For example, the distorted square-planar copper complexes with tetradentate ligands,  $N,N'$ -ethylene-, and  $N,N'$ -trimethylene-bis(methyl 2-amino-1-cyclopentendithiocarboxylato) with dihedral angle ( $\phi$ ) (by intersection of the  $\text{CuN}_2$  and  $\text{Cu}(\text{S-ligands atom})_2$  planes) between  $20^\circ$  and  $53^\circ$  [19b] show d-d transitions at 12,600 and 10,500  $\text{cm}^{-1}$  respectively [8a].

The nickel(II) complexes' electronic spectra exhibit one band at ca.  $-15,000 \text{ cm}^{-1}$  assignable to d-d transitions. For nickel(II),  $\text{C}_{2v}$  symmetry,  $d^8$  (ground state derived from  $^3\text{F}$ ) configuration, three allowed transitions:  $^3A_2 \leftarrow ^3A_2$ ,  $^3B_1 \leftarrow ^3A_2$  and  $^3B_2 \leftarrow ^3A_2$ , are assigned. The bands observed at 16,670 and 15,870  $\text{cm}^{-1}$  for  $\text{NiL}_2$  and  $\text{NiL}_3$  respectively, are assigned according to their energy to  $^3B_2 \leftarrow ^3A_2$  transitions. Distorted square-planar nickel complexes with  $\text{N}_2\text{S}_2$  ligands  $N,N'$ -ethylene and  $N,N'$ -trimethylenebis(methyl-2-amino-1-cyclopentendithiocarboxylato), with dihedral angle ( $\phi$ ) between  $3.4^\circ$  and  $18.9^\circ$  [8c] show d-d transitions at 15,700 and 15,200  $\text{cm}^{-1}$  respectively [8a and b].

The cobalt(II) complexes exhibit spectra with d-d transitions at ca.  $-13,000 \text{ cm}^{-1}$ . A cobalt(II),  $\text{C}_{2v}$  symmetry,  $d^7$  (ground state derived from  $^4\text{F}$ ) configuration has three allowed transitions:  $^4A_2 \leftarrow ^4A_2$ ,  $^4B_1 \leftarrow ^4A_2$  and  $^4B_2 \leftarrow ^4A_2$ . The observed band at 13,850 and 13,640  $\text{cm}^{-1}$  for  $\text{CoL}_2$  and  $\text{CoL}_3$  respectively, are assigned according to their energy to  $^4B_2 \leftarrow ^4A_2$  transitions. Distorted square-planar cobalt complexes with nitrogen-sulfur donors ligands  $N,N'$ -ethylene and  $N,N'$ -trimethylenebis(methyl 2-amino-1-cyclopentendithiocarboxylato), characterized by e.s.r. [20] show d-d transitions at ca. 10,500  $\text{cm}^{-1}$ .

All complexes exhibit two strong bands from 26,000 to 20,000  $\text{cm}^{-1}$  reported previously as  $\text{S}(\text{thiolate}) \rightarrow \text{M}^{\text{II}}$ ,  $d_x \rightarrow d_{xy}$  and  $d_x \rightarrow d_{yz}$  bands respectively in  $\text{M}^{\text{II}}\text{N}_2\text{S}_2$  complexes with a metallic center coordination geometry very distorted from planarity [18]. The bathochromic effect observed in passing from  $\text{M}^{\text{II}}\text{L}_2$  to  $\text{M}^{\text{II}}\text{L}_3$  is common when the symmetry changes from square planar to pseudotetrahedral geometry [21]. This indicates that the introduction of methylene groups in the  $N,N'$ -alkyl chain increases the metallic center planarity distortion in going from  $\text{M}^{\text{II}}\text{L}_2$  to  $\text{M}^{\text{II}}\text{L}_3$ .

### I.r. spectroscopy

Ligand and metal complex i.r. bands are listed in the Experimental section. The assignments of pertinent bands which are important for metal-ligand bond formation have been made by comparison with similar complexes of dithioamides, dithiocarboxylates and dithioester ligands [22].  $\text{L}_2$  and  $\text{L}_3$  show a strong broad band at ca. 1588  $\text{cm}^{-1}$  assigned to  $\nu_s(\text{C}=\text{C}) + \nu_s(\text{C}=\text{N})$ , and a weak broad band centered at 3430  $\text{cm}^{-1}$  corre-

sponding to  $\nu(\text{N-H})$  in secondary amines; these bands indicate important electron delocalization from the cyclopentene to the amino and *s-cis* thiocarboxylate groups. Metal imine complexation with the  $\text{L}_2$  and  $\text{L}_3$  ligands is supported by the  $\nu(\text{N-H})$  band disappearance and the  $1588\text{ cm}^{-1}$  band red shifted, due to  $\text{C=N}$  double bond character reduction, but maintaining the  $\text{C=C}$  bond. The  $\nu_s(\text{CSS-})$  band splitting and the  $\nu_s(\text{CSS-})$  band hypsochromic effect, compared with the free ligand, indicate a monodentate dithio group, similar to dithiocarbamate complexes reported by Nag [23]. Assuming metallic center  $\text{C}_{2v}$  symmetry as established previously, the  $\text{M}^{\text{II}}-\text{N}_2$  group exhibits three  $\text{M}^{\text{II}}-\text{N}$  bands:  $\nu_s[\text{M}^{\text{II}}-\text{N}]$  stretching ( $B_2$  mode) near  $520\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_s[\text{M}^{\text{II}}-\text{N}]$  stretching ( $A_1$  mode) at  $490\text{ cm}^{-1}$ , similar to values reported for the  $\text{M}^{\text{II}}-\text{N}$  bond [22]; and  $\delta[\text{M}^{\text{II}}-\text{N}]$  bending ( $A_1$  mode), appearing in the far infrared; similarly with three bands for the  $\text{M}^{\text{II}}-\text{S}_2$  group [24].

#### Proton nuclear magnetic resonance

The room temperature  $^1\text{H}$ -n.m.r. spectra peak positions and assignments for the  $\text{L}_2$  and  $\text{L}_3$  compounds and the Ni complexes are given in the Experimental section (the assignment scheme used corresponds to Figure 1). The  $\text{N-H}$  signal for both  $\text{L}_2$  and  $\text{L}_3$  compounds ( $\text{N-H}$ ,  $\delta$  12.4 p.p.m.) appears at higher frequency due to strong deshielding produced by electronic delocalization over the cyclopentene, amine and dithiocarboxylate groups, and the hydrogen bond interaction. The protons on carbon atoms adjacent to nitrogen in the  $N,N$ -alkyl chains (*c*- $\text{CH}_2$  and *b*- $\text{CH}_2$  for  $\text{L}_2$  and *c*- $\text{CH}_2$  and *a*- $\text{CH}_2$  for  $\text{L}_3$ ) show signals near  $\delta$  3.5 p.p.m., displaced to lower field from the expected value ( $\delta$  2.4 p.p.m.) for  $-\text{CH}_2\text{NH}-$ , due to the imine character produced by the electron delocalization. The same effect, that involves two structural conformations (*s-cis* and *s-trans*), plus coupling to the vicinal  $\text{N-H}$  proton, produces splitting of the ethylenediamine and the propylenediamine chains. The ring  $-\text{CH}_2$  groups adjacent to the  $\text{C=C}$  moiety are displaced to higher frequency (*d*- $\text{CH}_2$ ,  $\delta$  2.8 and *f*- $\text{CH}_2$ ,  $\delta$  2.7); the other ring protons (*e*- $\text{CH}_2$ , near  $\delta$  1.8) and the central  $-\text{CH}_2$  in the  $N,N'$ -propyl chain for  $\text{L}_3$  (*b*- $\text{CH}_2$ ,  $\delta$  1.86) appear at normal positions. The nickel complexes spectra show variations compared with free  $\text{L}_2$  and  $\text{L}_3$ , some peak displacements and superpositions. Peak areas and coupling changes, compared with the  $\text{L}_2$  and  $\text{L}_3$  compounds, helped in chemical shift assignments for metal complex spectra. The first change observed is the  $\text{N-H}$  signal disappearance, implying metal substitution; the decrease in multiplicity of the vicinal protons (*c*- $\text{CH}_2$ ) and a shift to lower frequency, characteristic of protons close to a coordinated nitrogen. The protons that are located further from the coordinated nitrogen show little chemical shift change. The cyclopentene protons (*d*- $\text{CH}_2$  and *f*- $\text{CH}_2$ ) are shifted to lower frequency as a result of the inductive effects, due

to metal coordination and electronic delocalization through the chelate ring formed [25].

#### Electrochemistry

Cyclic voltammetry of the metal(II) complexes ( $1.10^{-4}\text{ mol l}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions) versus  $\text{Ag/Ag}^+/\text{NO}_3^-$  (+1.3 to  $-1.2\text{ V}$  range at  $100\text{ mV s}^{-1}$  scan rate) show two redox process in the  $-0.77$  to  $-0.03$  and  $0.12$ – $0.84\text{ V}$  range (see Experimental section). We attribute these redox processes to  $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}_n]^{2+} \rightarrow [\text{M}^{\text{I}}\text{L}_n]^+$  generic copper and nickel complexes reduction and  $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}_n]^{2+} \rightarrow [\text{M}^{\text{III}}\text{L}_n]^{3+}$  cobalt and nickel complexes oxidation. Peak current ratios ( $i_{pc}/i_{pa}$ ) over the  $500$ – $50\text{ mV s}^{-1}$  scan rates and peak to peak separation indicates a slow irreversible electrochemical process [26].

The copper complexes reduction potential experiences an energy decrease with the metal center distortion introduced by the methylene groups within the  $N,N'$ -alkyl chain. This can be explained considering that copper(II) is stabilized in planar  $D_{4h}$  geometry favored by the  $\text{L}_2$  ligand, while copper(I) is stabilized in a distorted tetrahedral geometry favored by the  $\text{L}_3$  ligand. This means that to reach copper(I) in  $\text{CuL}_3$  involves less coordination sphere rearrangement, which implies a smaller energy cost. This last observation is interesting because structural changes during oxidation–reduction processes affects electron transfer kinetics, as Marcus' theory predicts that low electron transfer activation barriers implies smaller structural changes. Copper(II)/copper(I) couple potentials are also affected by the coordinating ligands involved as well as the topology of the  $\text{N}$ -,  $\text{S}$ -donors [27]. Good  $\pi$ -interactions like the nitrogen  $p_\pi \rightarrow d_\pi$  that stabilizes copper(II), and the sulfur  $d_\pi \rightarrow d_\pi$  that stabilizes copper(I), favors the copper(II)/copper(I) couple. This same strategy appears in the blue copper proteins, where the distorted pseudotetrahedral  $\text{Cu(II)}$  environment with nitrogen and sulfur ligands leads to copper(II)/copper(I) couple stabilization [28].

The nickel complexes' electrochemistry showed an irreversible  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_n]^{2+} \rightarrow [\text{Ni}^{\text{III}}\text{L}_n]^{3+}$  couple with oxidation potential in the  $0.78$ – $0.84\text{ V}$  range, energetically more favored than the typical nickel complexes containing thiolate ligands [29]. Additionally, also observed is the  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_n]^{2+} \rightarrow [\text{Ni}^{\text{I}}\text{L}_n]^+$  couple with a decrease in reduction potential indicating stabilization of  $\text{Ni}^{\text{II}}$  and minimum coordination sphere rearrangement with increments in the  $N,N'$ -alkyl chain. The presence of this couple in the nickel complexes is interesting since the redox process in nickel hydrogenases corresponds to a reversible nickel(II) to nickel(III) oxidation at low potential in planar geometries [30].

Cobalt complexes showed a  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_n]^{2+} \rightarrow [\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_n]^{3+}$  couple for  $\text{L}_2$  with oxidation potential of  $0.15\text{ V}$ . This probably is explained by considering the stabilization of cobalt(III) with the  $\text{L}_2$  ligand that favors planar symmetry.

## Conclusions

The ligands and metal complexes [copper(II), nickel(II) and cobalt(II)] with benzyl-*N,N'*-alkylbis(2-amino-1-cyclopentencarbodithioate) have been prepared and characterized. u.v.-vis., FT-IR, <sup>1</sup>H-n.m.r. and mass spectra of M<sup>II</sup> complexes containing the ligands show imine complexes in which L<sub>2</sub> favors a planar structure and L<sub>3</sub> a pseudotetrahedral geometry. Cyclic voltammetric studies show irreversible M<sup>III</sup>/M<sup>II</sup> (Ni, Co) and M<sup>II</sup>/M<sup>I</sup> (Ni, Cu) couples with redox potentials that change with the proposed distortion. The copper(II)/copper(I) potential is favored for CuL<sub>3</sub> in comparison with CuL<sub>2</sub>, suggesting that the coordination sphere rearrangement energy to the Cu<sup>I</sup> state is lower, this being a necessary requirement to reach the entatic state in biomimetic studies. The results obtained indicate that the complexes could be good models for sites in metalloproteins such as copper blue protein and nickel hydrogenases.

## Acknowledgements

We thank the CDCHT-ULA (Proy C-1108-01-08-A) and FONACIT for financial support, Dra Olga P. de Márquez and Dr Ricardo Hernández, Laboratorio de Electroquímica-ULA for helpful discussions.

## References

- I. Bertini, H. Gray, S. Lippard and J. Valentine, *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, 1994.
- J.A. Ibers and R.H. Holm, *Science*, **209**, 223 (1980).
- (a) Y. Kim, S. Kim and S. Choi, *Inorg. Chem.*, **40**, 4481 (2001). (b) D.W. Randal, S.D. George, B. Hedman, K.O. Hodgson, K. Fujisawa and E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11620 (2000). (c) O.P. Anderson, A. La Cour, M. Findeisen, L. Heing, O. Simonsen, L. Taylor and H. Toftlund, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 111 (1997). (d) A. La Cour, M. Findeisen, A. Hazell and G. Zdobinsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 121 (1997). (e) N. Mondal, S. Mitra, V. Gramlich, S.O. Ghodsi and K.M.A. Malik, *Polyhedron*, **20**, 135, (2001). (f) M. Vaidyanathan, R. Balamurugan, U. Sivagnanam and M. Palaniandavar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3498 (2001).
- (a) H.B. Gray and E.I. Solomon, in T.G. Spiro (Ed.), *Copper Proteins*, Wiley, New York, 1981. (b) H.B. Gray, B.G. Malmstrom and R.J.P. Williams, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **5**, 551 (2000).
- G. Diekert, in J.R. Lancaster Jr. (Ed.), *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*, Verlag Chemie, New York, 1988.
- W.N. Lipscomb and N. Sträter, *Chem. Rev.*, **96**, 2375 (1996).
- (a) K. Nag and D.S. Joardar, *Can. J. Chem.*, **54**, 2827 (1976). (b) S. Mondal, D. Joardar and K. Nag, *Inorg. Chem.*, **17**, 191 (1978).
- (a) E. Martin and R.D. Bereman, *Inorg. Chim. Acta*, **188**, 221 (1991). (b) E. Martin and R.D. Bereman, *Inorg. Chim. Acta*, **188**, 233 (1991). (c) E. Martin, R.D. Bereman and P. Singh, *Inorg. Chem.*, **30**, 957 (1991).
- R.R. Contreras, B. Fontal, A. Bahsas, M. Reyes, T. Suárez and F. Bellandi, *J. Heterocycles Chem.*, **38**, 1223 (2001).
- R.R. Contreras, B. Fontal, A. Bahsas, M. Reyes, F. Nava, T. Suárez, F. Bellandi and P. Cancines, Abstr. 5th Venezuelan Chemistry Congress, 2001, p. 535.
- J.C. Moreno, Licentiate Thesis, Los Andes University, Mérida, Venezuela, 2002.
- B. Bordás, P. Solhár, G. Matolcsy and P. Berencsi, *J. Org. Chem.*, **37**, 1727 (1972).
- (a) P. Comba, *Coord. Chem. Rev.*, **200**, 217 (2000). (b) P. Williams, *J. Mol. Catal.*, **30**, 1 (1985).
- E.I. Solomon, M.D. Lowery, J.A. Guckert and L.B. LaCroix, in S. Isied (Ed.), *Electron Transfer Reactions: Inorganic, Organometallic, and Biological Applications*, American Chemical Society, Washington DC, 1997.
- (a) R.G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, New York, 1997. (b) R.G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.*, **100**, 403 (1990).
- A. Gordon and R. Ford, *The Chemist's Companion*, Wiley, New York, 1972.
- R.R. Contreras, Licentiate Thesis, Los Andes University, Mérida, Venezuela, 1999.
- (a) E.S. Raper, *Coord. Chem. Rev.*, **129**, 91 (1994). (b) E.S. Raper, *Coord. Chem. Rev.*, **165**, 475 (1997). (c) S. Mandal, G. Das, R. Singh, R. Shukla and P. Bahradwaj, *Coord. Chem. Rev.*, **160**, 191 (1997).
- (a) R.D. Bereman, G.D. Shields, J. Bordner and J.R. Dorfman, *Inorg. Chem.*, **20**, 2165 (1981). (b) R.D. Bereman, M.W. Churchill and G.D. Shields, *Inorg. Chem.*, **18**, 3117 (1979).
- R.D. Bereman, J.R. Dorfman and S. Choi, *Inorg. Chim. Acta*, **202**, 127 (1992).
- R. Drago, *Physical Methods in Inorganic Chemistry*, Reinhold Chemistry Textbook Series, USA, 1966.
- K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds*, Part B, 5th edit., Wiley-Interscience, New York, 1997.
- K. Nag and D.S. Joardar, *Inorg. Chim. Acta*, **14**, 133 (1975).
- J.R. Ferraro, *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, New York, 1971.
- R.H. Holm, in L.M. Jackman and F.A. Cotton (Eds.), *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1975.
- (a) D. Pletcher, *A First Course in Electrode Process*, Electrochemical Consultancy, Hants, England, 1991. (b) D.K. Gosser, *Cyclic Voltammetry*, VCH, New York, 1993.
- (a) A.W. Addison, *Inorg. Chim. Acta*, **162**, 217 (1989). (b) E. Ambundo, M. Deydier, A. Gras, N. Agüera-Vera, L. Dressel, T. Cooper, M. Heeg, L. Ochrymowycz and D. Rorabacher, *Inorg. Chem.*, **38**, 4233 (1999).
- E.I. Solomon, D.W. Randall and T. Glaser, *Coord. Chem. Rev.*, **200**, 595 (2000).
- J. Kruger and R. Holm, *Inorg. Chem.*, **28**, 1148 (1989).
- R. Holm, P. Kennepohl and E. Solomon, *Chem. Rev.*, **96**, 2239 (1996).

TMCH 5651

# Electronic Structures and Reduction Potentials of Cu(II) Complexes of [N,N'-Alkyl-bis(ethyl-2-amino-1-cyclopentenecarbothioate)] (Alkyl=Ethyl, Propyl, and Butyl)

Ricardo R. Contreras<sup>1</sup> · Trino Suárez<sup>1</sup> · Marisela Reyes<sup>1</sup> · Fernando Bellandi<sup>1</sup> · Pedro Cancines<sup>1</sup> · Jenny Moreno<sup>1</sup> · Mona Shahgholi<sup>2</sup> · Angel J. Di Bilio<sup>2</sup> · Harry B. Gray<sup>2</sup> · Bernardo Fontal<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad de Los Andes, Laboratorio de Organometálicos, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, La Hechicera, 5101 Mérida, 9 Venezuela

<sup>2</sup> Beckman Institute, Pasadena CA 91125 USA

E-mail: hbgray@caltech.edu

**Abstract** Copper(II) complexes of *N,N'*-alkyl-bis(ethyl-2-amino-1-cyclopentenecarbothioate) [alkyl=ethyl (L2), propyl (L3), and butyl(L4)] ligands have been synthesized and characterized. Analytical data for all three complexes show 1:1 copper-ligand stoichiometry. Well-resolved EPR spectra were recorded in toluene, benzene, and methylene chloride solutions at room temperature and in glassy toluene or toluene-methylene chloride mixtures in the range 20–150 K. The superhyperfine pattern unambiguously demonstrates coordination of two nitrogen atoms to copper; and the spin-Hamiltonian parameters [CuL2,  $g_{\parallel}=2.115$ ,  $A_{\parallel}=187\{10^{-4}\text{ cm}^{-1}\}$ ; CuL3,  $g_{\parallel}=2.128$ ,  $A_{\parallel}=165\{10^{-4}\text{ cm}^{-1}\}$ ; CuL4,  $g_{\parallel}=2.138$ ,  $A_{\parallel}=147\{10^{-4}\text{ cm}^{-1}\}$ ] are as expected for a  $\text{CuN}_2\text{S}_2$  coordination core. Quasi-reversible electrochemical behavior was observed in methylene chloride: the Cu(II)/Cu(I) reduction potentials increase from  $-1.17\text{ V}$  ( $E^\circ$  vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ ) for CuL2 to  $-0.74\text{ V}$  for CuL4, indicating greater stabilization of Cu(I) in CuL4. Taken together, these data demonstrate that lengthening the *N,N'*-alkyl chain distorts the planar  $\text{CuN}_2\text{S}_2$  core (CuL2) toward a flattened tetrahedral geometry (CuL4).

**Keywords** Copper complexes · Reduction potentials · Electronic structures · EPR spectra

|     |                                                                 |    |
|-----|-----------------------------------------------------------------|----|
| 1   | Introduction . . . . .                                          | 72 |
| 2   | Experimental . . . . .                                          | 72 |
| 2.1 | Physical Measurements . . . . .                                 | 72 |
| 2.2 | Synthesis of Carboxydithioic Acid from Cyclopentanone . . . . . | 73 |
| 2.3 | Synthesis of the Ethyl Ester . . . . .                          | 73 |
| 2.4 | Synthesis of the Ligands (L2, L3, L4) . . . . .                 | 73 |
| 2.5 | Synthesis of Copper(II) Complexes . . . . .                     | 74 |
| 3   | Results and Discussion . . . . .                                | 74 |
| 3.1 | Mass Spectra . . . . .                                          | 74 |
| 3.2 | Infrared Spectra . . . . .                                      | 74 |
| 3.3 | EPR Spectra . . . . .                                           | 75 |
| 3.4 | Electronic Absorption Spectra . . . . .                         | 76 |
| 3.5 | Reduction Potentials . . . . .                                  | 77 |
| 4   | References . . . . .                                            | 79 |

## 1

### Introduction

In a seminal paper published in 1961, James and Williams reported the dependence of Cu(II)/Cu(I) reduction potentials on ligand type and coordination geometry [1]. These authors showed that nitrogen  $\sigma$ -acceptors and sulfur donors generally raise the potential, thereby stabilizing Cu(I), whereas anionic ligands act in the opposite direction. Importantly, bulky ligands that lead to a distortion of the coordination sphere often increase the potential, especially in cases where the geometry is forced toward tetrahedral. Indeed, several workers have shown that there is a correlation between the positions of the lowest d-d states and the reduction potentials of Cu(II) complexes [2].

The connection of such correlations with C. K. Jørgensen's many interests in coordination chemistry is that he was among the first to discuss the *d-d* band positions in the electronic spectra of Cu(II) complexes in terms of their solution structures [3]. In this tribute to him, we report an extension of research on certain Cu(II)N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> complexes [4–7] to include those with *N,N'*-alkyl-bis(ethyl-2-amino-1-cyclopentenecarbodithioate) [alkyl=ethyl (L2), propyl (L3), and butyl (L4)] ligands. We believe that Cu(II) complexes in the series L2–L4 would have been of interest to Jørgensen, as their *d-d* spectra and reduction potentials can be interpreted readily in terms of systematic variations in coordination geometry.

## 2

### Experimental

Reagents and solvents (Aldrich, Merck, Baker and Eastman) were used directly. Carbon disulfide was purified as described previously [8]. Ligands ethyl-*N,N'*-alkyl-bis(2-amino-1-cyclopentenecarbodithioate) [alkyl=ethyl (L2); propyl (L3); butyl (L4)] and their copper(II) complexes were prepared by literature procedures [9, 10].

**Precaution:** all synthetic procedures should be carried out in a fume hood.

### 2.1

#### Physical Measurements

UV-visible absorption spectra were obtained with a LAMBDA 3 Perkin-Elmer spectrophotometer. Vibrational spectra (5000–400 cm<sup>-1</sup>, KBr pellets) were recorded with a Fourier Transform Perkin-Elmer 1725X spectrophotometer. Room temperature <sup>1</sup>H NMR spectra (DMSO, TMS internal standard) were obtained with a Bruker Avance DRX 400-MHz spectrometer. Electron spin resonance spectra were measured with a Bruker EMX EPR spectrometer equipped with an Oxford (ESR 900) helium cryostat. Mass spectra were obtained with a Hewlett-Packard gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS Model 5988A, using chemical ionization. Electrochemical experiments were carried out with a BAS100B/W system. Measurements were conducted employing an H cell, a vitreous carbon working electrode, and an Ag/AgNO<sub>3</sub> reference electrode;

methylene chloride was used as solvent and tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBAFB) as supporting electrolyte. Conductivity measurements were made with a Schott Gerate C6857 conductance bridge.

## 2.2

### Synthesis of Carboxydithioic Acid from Cyclopentanone

To 25 ml (0.3 mol) of cyclopentanone dissolved in 100 ml of ammonium hydroxide (29%) were added 28 ml (0.5 mol) of carbon disulfide and the mixture stirred for 6 h at 0 °C. The orange ammonium salt of the carboxydithioic acid was filtered and redissolved in water. Yellow carboxydithioic acid precipitates on acidification to pH 4 with 2 mol/l HCl. Yield: 30.8 g (65%); m.p.: 97–98 °C. IR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{a}}(\text{S-H})$ , 2487w;  $\nu_{\text{a}}(\text{C=O})$ , 1614s;  $\nu_{\text{a}}(\text{C=S})$ , 1354m;  $\nu_{\text{a}}(\text{CSSH})$ , 917s. MS (EI):  $M^+$  m/z (%),  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NS}_2$  160.2(7).

## 2.3

### Synthesis of the Ethyl Ester

To 6.8 g (0.04 mol) of the carboxydithioic acid dissolved in 50 ml of 1 mol/l sodium hydroxide were added 2.6 ml (0.02 mol) of dimethylsulfate with stirring for 20 min at 5 °C. A golden yellow solid ester was filtered and recrystallized from dioxane. Yield: 6.6 g (96%); m.p.: 35–36 °C. IR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{a}}(\text{C=O})$ , 1660s;  $\nu_{\text{a}}(\text{C=S})$ , 1343m;  $\nu_{\text{a}}(\text{S-CH}_2^-)$ , 1292m;  $\nu_{\text{a}}(\text{CSS-})$ , 921w;  $\nu_{\text{a}}(\text{S-CH}_2^-)$ , 481w. MS (EI):  $M^+$  m/z (%),  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NS}_2$  174.02(11).

## 2.4

### Synthesis of the Ligands (L2, L3, L4)

Condensation of the methyl ester (0.02 mol) dissolved in 15 ml of methanol was carried out with the appropriate diamine (0.01 mol; 1,2 diaminoethane for L2; 1,3 diaminopropane for L3 and 1,4 diaminobutane for L4) with stirring for 72 h at room temperature. The compounds (yellow solids) were dried under vacuum and re-crystallized from methanol. L2, yield: 1.44 g (36%); m.p.: 152–153 °C; L3, yield: 0.75 g (18%); m.p.: 96–99 °C; L4, yield: 2.06 g (48%); m.p.: 128–130 °C.  $^1\text{H}$  NMR, 400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$  (s=singlet, d=doublet, t=triplet, c=quartet, q=quintet, m=multiplet, br=broad): L2:  $\delta$  8.20 (br s, 2H), 3.59 (m, 4H), 3.07 (c, 4H,  $J=7.54$  Hz), 2.72 (t, 4H,  $J=7.50$  Hz), 2.60 (t, 4H,  $J=7.1$ ), 1.71 (q, 4H,  $J=7.46$  Hz), 1.17 (t, 6H,  $J=7.16$ ). L3:  $\delta$  12.40 (br s, 2H), 3.50 (c, 4H,  $J=6.38$  Hz), 3.20 (c, 4H,  $J=7.41$  Hz), 2.77 (t, 4H,  $J=7.31$  Hz), 2.69 (t, 4H,  $J=7.65$  Hz), 2.00 (q, 2H,  $J=6.49$  Hz), 1.84 (q, 4H,  $J=7.46$  Hz), 1.30 (t, 6H,  $J=7.39$  Hz). L4:  $\delta$  8.30 (br s, 2H), 3.80 (c, 4H,  $J=7.09$  Hz), 3.06 (c, 4H,  $J=7.65$  Hz), 2.74 (t, 4H,  $J=7.5$  Hz), 2.62 (t, 4H,  $J=7.07$  Hz), 1.75 (q, 4H,  $J=7.56$  Hz), 1.16 (t, 4H,  $J=7.1$  Hz), 1.09 (t, 6H,  $J=7.06$  Hz). MS (EI):  $M^+$  m/z (%), L2,  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_4$  400(6.0); L3,  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_4$  414(17.0); L4,  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_4$  428(8.0).

## 2.5

### Synthesis of Copper(II) Complexes

A suspension of 0.22 g (0.001 mol) of copper acetate in 15 ml of methanol was added dropwise with stirring to a solution of the appropriate ligand (0.001 mol) in 20 ml of methanol. Colored solids formed after 1 h reflux were dissolved in dichloromethane, filtered in a glass fiber filter and vacuum dried. The complexes were precipitated from solution with a minimum amount of methanol and suction collected using a millipore (0.8  $\mu\text{m}$ ) filter, vacuum dried and recrystallized from methanol. The complexes are not thermally stable above 150 °C. CuL2, green, yield 0.37 g (79%); CuL3, brown, yield 0.31 g (65%); CuL4, dark brown, yield 0.44 g (89%). MS (CI):  $M^+$   $m/z$  (%), CuL2:  $\text{CuC}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_4$  461.2(3); CuL3:  $\text{CuC}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_4$  475.2(4) and CuL4:  $\text{CuC}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_4$  489.3(3).

## 3

### Results and Discussion

#### 3.1

##### Mass Spectra

The Cu(II) complexes are neutral, as evidenced by their low  $\hat{O}_M$  ( $\text{E}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) [CuL2, 1.2; CuL3, 0.8; CuL4, 1.3] values in nitrobenzene solution. Chemical ionization mass spectra show typical fragmentation patterns, indicating neutral losses of  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{S}]$  and  $2[\text{C}_3\text{H}_5\text{S}]$  from the molecular species [11]. Mass scans up to 2000  $m/z$  were carried out to check for cluster impurities. The masses of the copper complexes and their respective prominent fragment ions are set out in Table 1.

Table 1 Mass spectral data

| Complexes | $M^+$ ( $m/z$ ) | $M^+ - [\text{C}_3\text{H}_5\text{S}]$ ( $m/z$ ) | $M^+ - 2[\text{C}_3\text{H}_5\text{S}]$ ( $m/z$ ) |
|-----------|-----------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| CuL2      | 461.2           | 400.5                                            | 339.4                                             |
| CuL3      | 475.2           | 414.2                                            | 353.7                                             |
| CuL4      | 489.3           | 428.5                                            | 367.3                                             |

#### 3.2

##### Infrared Spectra

The bands in the IR spectra of the ligands and metal complexes are listed in Table 2. Compounds L2 and L3 show a strong broad band around  $1588 \text{ cm}^{-1}$  that is assigned to  ${}^2_a(\text{C}=\text{C}) + {}^2_a(\text{C}=\text{N})$  stretching and a weak broad band centered at  $3500 \text{ cm}^{-1}$  that corresponds to  ${}^2(\text{N-H})$  in secondary amines [12]; the positions of these bands indicate extensive electron delocalization from the cyclopentene to the amino and *S-cis* thiocarboxylate groups. Metal imine complexation with L2 and L3 is supported by the disappearance of  ${}^2(\text{N-H})$  and the red shift of the

Table 2 FTIR spectral data

| Vibration                                                           | L2           | CuL2     | L3           | CuL3     | L4           | CuL4     |
|---------------------------------------------------------------------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|
| $^2\text{N-H}$                                                      | 3452 (m, br) | —        | 3502 (m, br) | —        | 3532 (m, br) | —        |
| $^2_{\text{g}}(\text{C}=\text{C})+^2_{\text{g}}(\text{C}=\text{N})$ | 1586 (s)     | 1581 (s) | 1589 (s)     | 1584 (s) | 1589 (s)     | 1573 (s) |
| $^2_{\text{g}}(\text{C}=\text{C})$                                  | 1479 (m)     | 1462 (s) | 1484 (m)     | 1453 (s) | 1480 (s)     | 1451 (s) |
| $^2_{\text{g}}(\text{C}=\text{N})+^2_{\text{g}}(\text{C}=\text{S})$ | 1313 (w)     | 1310 (s) | 1322 (m)     | 1309 (w) | 1336 (s)     | 1339 (m) |
| $^2_{\text{g}}(\text{S}-\text{CH}_2^-)$                             | 1270 (s)     | 1274 (s) | 1274 (m)     | 1279 (m) | 1271 (s)     | 1256 (m) |
| $\text{Y}-\text{CH}_2$                                              | 948 (m)      | 949 (w)  | 949 (m)      | 947 (m)  | 951 (m)      | 947 (w)  |
| $^2_{\text{g}}(\text{CSS}-)$                                        | 919 (m)      | 911 (m)  | 915 (m)      | 906 (m)  | 911 (m)      | 908 (s)  |
| $^2_{\text{g}}(\text{CSS}-)$                                        | 757 (m)      | 788 (w)  | 774 (w)      | 765 (w)  | 761 (w)      | 767 (w)  |
| $^2_{\text{g}}(\text{M}-\text{N}), \text{B}_2$                      | —            | 507 (w)  | —            | 525 (w)  | —            | 538 (w)  |
| $^2_{\text{g}}(\text{M}-\text{N}), \text{A}_1$                      | —            | 420 (w)  | —            | 424 (w)  | —            | 436 (w)  |

1588  $\text{cm}^{-1}$  band, due to the reduction in  $\text{C}=\text{N}$  character, but maintaining the  $\text{C}=\text{C}$  bond. The  $^2_{\text{g}}(\text{C}-\text{S})$  band splitting and the blue shift of the  $^2_{\text{g}}(\text{CS}-\text{S})$  band in the  $\text{CSS-R}$  moiety, compared with the free ligand, indicate a monodentate dithio group, similar to dithiocarbamate complexes reported by Nag [4]. Assuming  $\text{C}_{2v}$  core coordination, the three  $\text{Cu(II)N}_2$  bands are:  $\text{B}_2, ^2_{\text{g}}(\text{M(II)N})$  stretching near 520  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{A}_1, ^2_{\text{g}}(\text{Cu(II)N})$  stretching near 490  $\text{cm}^{-1}$ , similar to values reported for  $\text{Cu(II)N}$  [4, 5]; and  $\text{A}_1, ^2_{\text{g}}(\text{Cu(II)N})$  bending, appearing in the far infrared, along with three  $\text{Cu(II)S}_2$  bands [12].

### 3.3 EPR Spectra

Well-resolved EPR spectra were recorded at room temperature in toluene, benzene, and methylene chloride solution. The isotropic EPR spectrum of CuL2 in methylene chloride is shown in Fig. 1 (inset). Note that each of the four  $^{63}\text{Cu}$  ( $I=3/2$ , 69.2% abundance)/ $^{65}\text{Cu}$  ( $I=3/2$ , 30.8% abundance) hyperfine lines is split into five components (this splitting, however, is not obvious for the broad lowest-field hyperfine line). This superhyperfine structure in the EPR spectrum is ascribable to interaction of the  $\text{Cu(II)}$  unpaired electron with two nearly equivalent  $^{14}\text{N}$  ( $I=1$ , 98% abundance) donors. The EPR spectrum unambiguously demonstrates coordination of two nitrogen atoms to copper. Well-resolved EPR spectra in glassy toluene and toluene-methylene chloride mixtures were recorded in the range 20–150 K (Fig. 1).

The spin-Hamiltonian parameters (Table 3) are within the range expected for a  $\text{CuN}_2\text{S}_2$  coordination core [13]. The increase in  $g_{\parallel}$  and concomitant decrease in  $A_{\parallel}$  on going from CuL2 to CuL4 suggests increasing distortion from  $\text{CuN}_2\text{S}_2$  planarity in the order  $\text{CuL3} < \text{CuL4}$  [14].

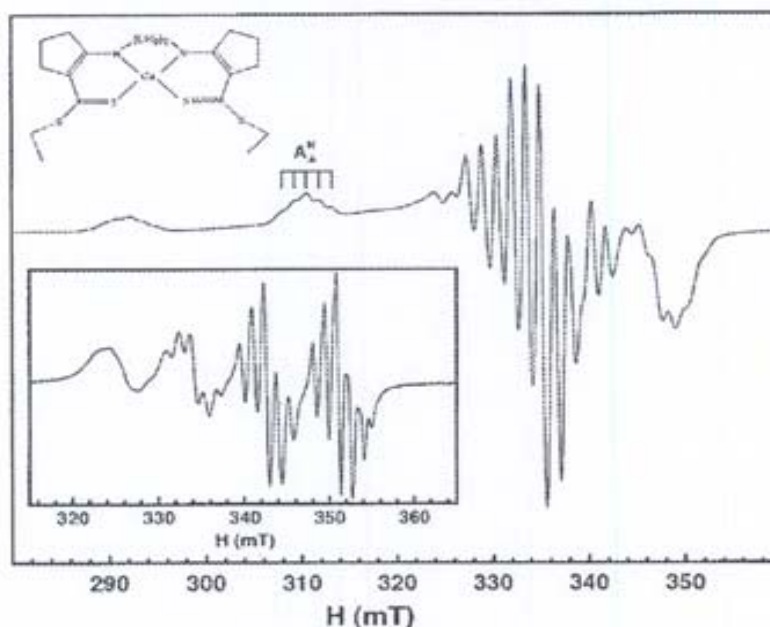


**Fig. 1** EPR spectrum of CuL2 in glassy toluene at 20 K (*inset*, isotropic spectrum in toluene at room temperature)

**Table 3** Spin-Hamiltonian parameters

| Complex | $g_{iso}$ | $A_{iso}(^{63}\text{Cu})$ | $A_{iso}(^{65}\text{Cu})$ | $A_{iso}(\text{N})$ | $g_{\parallel}$ | $A_{\parallel}(^{63}\text{Cu})$ |
|---------|-----------|---------------------------|---------------------------|---------------------|-----------------|---------------------------------|
| CuL2    | 2.060     | 81.0                      | 86.0                      | 13.0                | 2.115           | 187                             |
| CuL3    | 2.064     | 66.5                      | 72.0                      | 11.5                | 2.128           | 165                             |
| CuL4    | 2.068     | 59.0                      | 64.0                      | 10.0                | 2.138           | 147                             |

Isotropic EPR spectra were measured at 22 °C.

EPR spectra in glassy toluene solutions were measured at 20 K.

The hyperfine coupling constants (in  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  units) and  $g$  values were estimated by simulations using WINEPR *Simfonia* (Version 1.25, Bruker Analytische Messtechnik GmbH).

### 3.4

#### Electronic Absorption Spectra

Values of absorption maxima in the UV-visible spectra of the ligands and their copper complexes are set out in Table 4. Electronic absorptions of the ligands were assigned by reference to energies of molecular orbitals obtained from a calculation using the PC SPARTAN Plus program [15]. Ligand localized electronic transitions are as follows:  $\text{C}=\text{C} \rightarrow \pi^*$  (37 kK);  $\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \pi^*$  (31 kK);  $\text{C}=\text{N} \rightarrow \pi^*$  (26 kK); and  $\text{C}=\text{S} \rightarrow \pi^*$  (24 kK). Bands attributable to these transitions are red shifted from their normal positions [16], due to strong charge delocalization among the cyclopentene double bond, the nitrogen group, and the carbodithioate group. In addition to charge-transfer absorptions, broad bands attributable to  $d-d$  transitions

**Table 4** Electronic spectra

| Ligands <sup>a</sup>   | E, kK ( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ )                                          |
|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| L2                     | 37.87 (9,100), 31.35 (7,300), 26.32 (9,900), 24.63 (12,200)                      |
| L3                     | 31.35 (13,800), 26.32 (19,900), 24.69 (18,000)                                   |
| L4                     | 31.66 (15,700), 26.32 (24,400), 24.45 (18,400)                                   |
| Complexes <sup>b</sup> |                                                                                  |
| CuL2                   | 45.45(13,500), 31.84(15,600), 26.47(11,700), 24.87(4,030), 14.50(300), 12.41(76) |
| CuL3                   | 44.83(10,100), 34.71(12,600), 31.20(13,700) 24.57(2,980), 21.19(1,660), 10.7(50) |
| CuL4                   | 45.82(18,800), 31.85(11,600), 26.74(12,100), 24.39(1,990), 10.5(89)              |

<sup>a</sup>  $1 \times 10^{-3}$  mol/l  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions.<sup>b</sup>  $1 \times 10^{-3}$  to  $1 \times 10^{-4}$  mol/l 1:1 DMSO- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions.**Table 5** Calculated bond angles (degrees)

| L | CuSS <sup>-</sup> | CuNN <sup>-</sup> | CuSN   | CuSN <sup>-</sup> | CuN <sup>-</sup> S | CuNS <sup>-</sup> |
|---|-------------------|-------------------|--------|-------------------|--------------------|-------------------|
| 2 | 84.17             | 88.30             | 145.27 | 137.96            | 86.34              | 76.80             |
| 3 | 86.98             | 91.09             | 173.30 | 165.83            | 91.56              | 88.73             |
| 4 | 94.69             | 94.80             | 140.48 | 141.40            | 95.05              | 100.95            |

are observed in the near IR region: CuL2, 12.41 kK; CuL3, 10.7 kK; and CuL4, 10.5 kK (the corresponding *d-d* bands in the spectra of planar [*N,N'*-ethylenebis(methyl-2-amino-1-cyclopentenedithiocarboxylate)] Cu(II) complexes are above 12 kK [7]). The red-shifted absorptions in the CuL3 and CuL4 spectra strongly suggest that the core  $\text{CuN}_2\text{S}_2$  structures of these complexes are distorted toward a flattened tetrahedral geometry [17–20], consistent with the copper-ligand angles obtained from computations (Table 5, Fig. 2) [15].

### 3.5

#### Reduction Potentials

Cyclic voltammetry of the Cu(II) complexes shows that the  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^{+}$  reduction potential is in the -1.17 to -0.74 V range (Table 6). Peak current ratios

**Table 6** Reduction potentials

| Complex | $E_{\text{ox}}$ , V | $E_{\text{red}}$ , V | $E_{1/2}$ , V |
|---------|---------------------|----------------------|---------------|
| CuL2    | –                   | -1.17                | –             |
| CuL3    | -0.75               | -0.86                | -0.81         |
| CuL4    | -0.61               | -0.74                | -0.68         |

Potentials are vs Ag/AgNO<sub>3</sub> (range +1.3 to -1.2 V; scan rate of 100 mV s<sup>-1</sup>).Measurements were made in 0.1 mol/l TBAFB/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions ( $1 \times 10^{-4}$  mol/l complex).

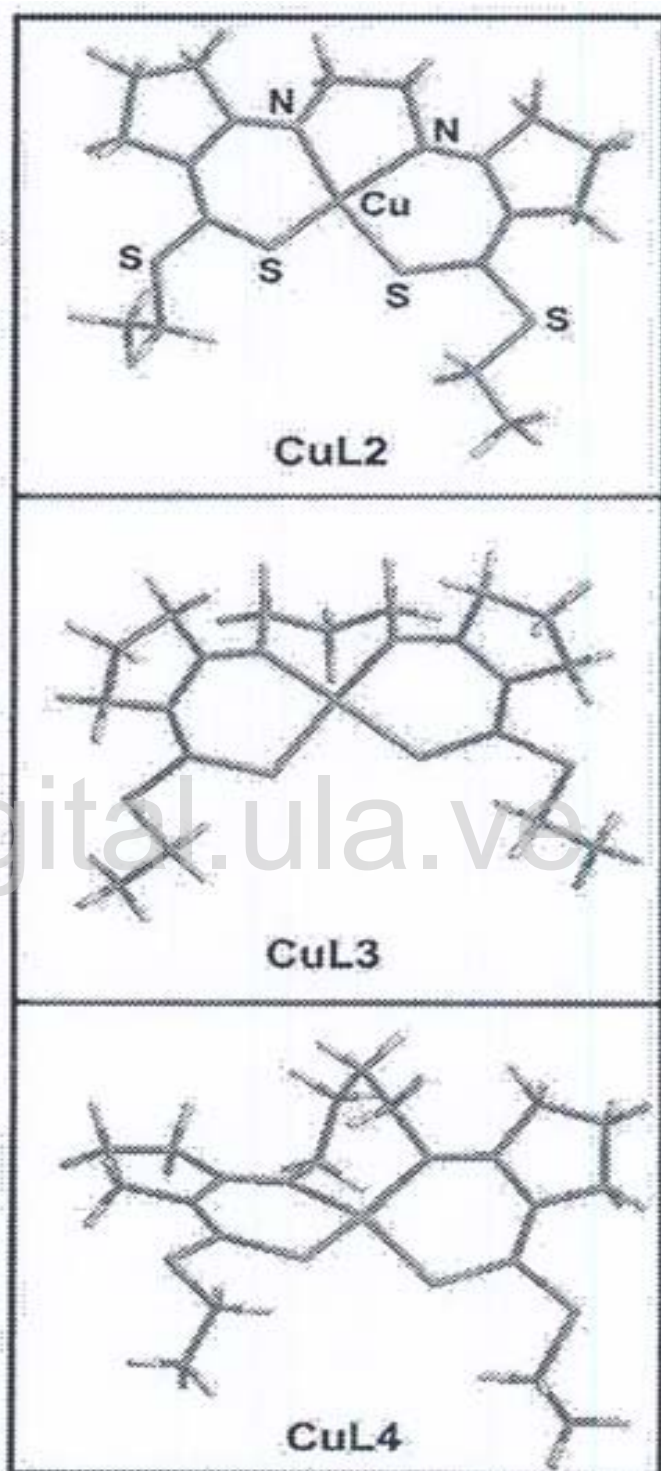


**Fig.2** Structures of the copper(II) complexes

( $i_{pc}/i_{pa}$ ) for 500 to 50 mV s<sup>-1</sup> scan rates and peak to peak separations indicate a quasi-reversible electrochemical process [21]. The reduction potential increases with addition of methylene groups in the *N,N'*-alkyl chain (-1.17 V for CuL2 to -0.74 V for CuL4). In the planar core coordination of CuL2, Cu(II) is stabilized, while in a flattened tetrahedral geometry (L3 and L4), Cu(II) is destabilized. Cu(II)/Cu(I) potentials also are affected by the electronic nature of the donor atoms: nitrogen donor interactions stabilize Cu(II), whereas sulfur ligation stabilizes Cu(I) [22]. In the blue copper proteins, which contain distorted trigonal CuN<sub>2</sub>S complexes, Cu(II)/Cu(I) potentials are all positive (>0.2 V vs NHE) [2].

**Acknowledgements** This work was supported by CDCHT-ULA (C-1108-01-A), the NSF, NIH, and the Arnold and Mabel Beckman Foundation.

#### 4

#### References

1. James BR, Williams RJP (1961) *J Chem Soc* 2007
2. Gray HB, Malmström BG, Williams RJP (2000) *JBIC* 5:551
3. Jørgensen CK (1971) *Modern aspects of ligand field theory*. North-Holland Publishing, Amsterdam
4. Nag K, Joardar DS (1975) *Inorg Chim Acta* 14:133
5. Nag K, Joardar DS (1976) *Can J Chem* 54:2827
6. Martin EM, Bereman RD (1991) *Inorg Chim Acta* 188:221
7. Martin EM, Bereman RD (1991) *Inorg Chim Acta* 188:233
8. Gordon A, Ford R (1972) *The chemist companion*. Wiley, New York
9. Bordás B, Sohár P, Matolcsy G, Berencsi P (1972) *J Org Chem* 37:1727
10. Mondal N, Mitra S, Gramlich V, Ozra Ghodsi S, Abdul Malik KM (2001) *Polyhedron* 20:135
11. Mondal SK, Joardar DS, Nag K (1978) *Inorg Chem* 17:191
12. Nakamoto K (1997) *Infrared and Raman spectra of inorganic coordination compounds*. Wiley-Interscience Publication, New York
13. Bencini A, Gatteschi D (1982) *Transition Met Chem* 8:97
14. Yokoi H, Addison AW (1977) *J Am Chem Soc* 16:1341
15. SPARTAN (2000) *Wavefunction*, Irvine, California
16. Silverstein RM, Bassler GC, Morrill TC (1998) *Spectrophotometric identification of organic compounds*. Wiley, New York
17. Raper ES (1994) *Coord Chem Rev* 129:91
18. Raper ES (1997) *Coord Chem Rev* 165:475
19. Mandal S, Das G, Singh R, Shukla R, Bharadwaj PK (1997) *Coord Chem Rev* 160:191
20. Drago RS (1965) *Reinhold*, New York
21. Gossner DK (1993) *Cyclic voltammetry*. VCH Publishers, New York
22. Ambundo EA, Deydier MV, Grall AJ, Agüera-Vega N, Dressel LT, Cooper TH, Heeg MJ, Ochrymowycz LA, Rorabacher DB (1999) *Inorg Chem* 38:4233

## Biphasic catalysis with $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})(\text{TPPMS})_3$

Trino Suárez\*, Bernardo Fontal, Marisela Reyes, Fernando Bellandi, Ricardo R. Contreras, Enrique Millán, Pedro Cancines and Danny Paredes

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, La Hechicera, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

Received 26 March 2002; accepted 22 May 2002

### Abstract

A mononuclear  $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})(\text{TPPMS})_3$  complex (*1*) (TPPMS = triphenylphosphine monosulfonate) has been synthesized. Spectroscopic analysis by i.r., u.v.-vis.,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -n.m.r., cyclic voltammetry, m.s. analysis and MO calculations were in agreement with a possible octahedral structure. Biphasic ( $\text{H}_2\text{O}/\text{PhMe}$ ) catalytic studies have shown good olefin hydrogenation activity by the complex at moderate temperature and pressure.

### Introduction

One homogeneous catalysis limitation is catalyst reuse. Thus two-phase systems are an alternative to this problem. There is great interest in using water-soluble complexes in biphasic catalysis [1–3]. In our laboratory we have prepared the water-soluble  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{TPPMS})_2$  [4] and  $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$  [5] complexes with good catalytic activity in reactions of olefin, aldehyde and ketone hydrogenation. We now report the synthesis, characterization and catalytic activity in  $\text{H}_2\text{O}/\text{PhMe}$  of the water-soluble  $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})(\text{TPPMS})_3$  (*1*) (TPPMS = triphenylphosphine monosulfonate) complex.

### Experimental

#### Materials and methods

$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Strem Chem. Co),  $\text{Ph}_3\text{P}$  (Aldrich Chem. Co.),  $\text{H}_2$  and Ar (Gases Industriales de Venezuela) were obtained commercially and used directly. The substrates used in catalysis are all liquid and were distilled before use; EtOH, PhMe and  $\text{H}_2\text{O}$  were purified as described in the literature [6]. TPPMS was synthesized by Ahrland *et al.*'s method [7].  $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$  was prepared according to Wilkinson and co-workers [8a] as modified by Suárez *et al.* [8b].

#### $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})(\text{TPPMS})_3$ (*1*)

A TPPMS suspension (2.6 g, 6.63 mmol) in PhMe (50  $\text{cm}^3$ ) was refluxed under Ar with  $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$  (1.0 g, 2.21 mmol) for 4 h. The orange solid produced was suction-filtered. Yield: 70%. m.p.: 150 °C (dec.).

\* Author for correspondence

### Physical measurements

The u.v.-vis. electronic absorption spectrum of (*1*) in  $\text{H}_2\text{O}$  was recorded on a LAMBDA 3 Perkin-Elmer spectrophotometer. The vibrational spectrum (5000–400  $\text{cm}^{-1}$ , KBr pellet) was recorded on a FT-IR Perkin-Elmer 1725X spectrophotometer. Room temperature  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - and  $^{31}\text{P}$ -n.m.r. spectra in water- $d_2$  solutions were taken on a Bruker Advance DRX 400-MHz spectrometer with TMS as internal standard;  $^{31}\text{P}$  n.m.r. chemical shifts relative to 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Electrochemical experiments were performed using a BAS 100 B/W potentiostat. A one compartment cell with a three electrode configuration was employed, consisting of a working electrode (Pt, area = 0.40  $\text{cm}^2$ ), counter electrode (Pt gauze) and reference electrode. The potentials for aqueous solutions are quoted with respect to a home-made saturated calomel electrode (SCE). Cyclic voltammetric experiments were carried out at room temperature in  $5.0 \times 10^{-6}$  mol  $\text{cm}^{-3}$  aqueous solution ( $\text{H}_2\text{O}$  Millipore 18  $\text{M}\Omega\text{-cm}^{-1}$ ) containing  $1.0 \times 10^{-2}$  mol  $\text{cm}^{-3}$  of  $\text{LiClO}_4$ . Mass spectra were recorded on a Hewlett-Packard System 5988A g.c.-m.s. spectrometer using chemical ionization with isobutene.

### Catalytic trials

Catalytic trials were done in a 125  $\text{cm}^3$  Parr reactor with an internal glass holder, heating unit, temperature and stirring control and sampling valve. The conditions used in a typical trial were: PhMe (30  $\text{cm}^3$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  (30  $\text{cm}^3$ ), 1-hexene or olefin (3  $\text{cm}^3$ ), complex (*1*) (15 mg, substrate/catalyst molar ratio, S/C = ca. 500:1),  $\text{H}_2$  pressure (250, 500 or 1000 psi) and temperature (100 or 70–180 °C range). A 1600 rpm stirring rate was used to insure thorough mixing and emulsion formation. Reaction products were analyzed in a PE, Autosystem GC, using a 3 m column (0.6 cm diameter) of 10% tricresyl

phosphate on Chromosorb P (80–100 mesh), with H<sub>2</sub> carrying gas and TC detector.

## Results and discussion

### $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})(\text{TPPMS})_3$

The u.v.-vis. electronic spectrum of (1) showed bands at:  $\lambda_{\text{max}}$  (nm;  $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ): 199 (34,740), 252 (21,110), 427 (286). The two u.v. absorptions are assigned to  $\pi \rightarrow \pi^*$  (internal ligand) and  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{d}\pi \rightarrow \text{L}$  charge-transfer transitions respectively. The visible absorption is a  $d \rightarrow d$  transition typical of ruthenium(II) phosphine complexes [9]. The FT-IR spectrum shows bands characteristic of phenyl sulfonate groups and DMSO:  $\nu(\text{O}-\text{H})$  3447  $\text{cm}^{-1}$  (broad hydration band),  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1632  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{C})$  1432  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{SO}_3^-)$  1396  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{SO}_3^-)$  1198  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{C})$  1096  $\text{cm}^{-1}$ . The  $^1\text{H}$ -n.m.r. spectrum in water- $d_2$  shows the following peaks:  $\delta$  (p.p.m.) 7.8–6.8 (multiplet, 42H), corresponding to the phenyl group aromatic protons. The S-coordinated DMSO methyl protons [10] appear as a lower field (3.36–3.46 p.p.m. range) multiplet (6H). The DMSO methyl protons multiplet could be due to bound DMSO rotational restriction produced by steric interaction with phosphine groups, as confirmed by a nonbonded interatomic distance calculation between the DMSO methyl groups and the phosphine ligands [11]. Ligand exchange with DMSO- $d_6$  at room temperature shows a gradual intensity decrease of the 3.36–3.46 p.p.m. multiplet and a corresponding intensity increase of the free DMSO signal, the exchange being practically complete after 30 min. The ligand exchange rate was calculated using the free DMSO singlet time change (corrected for the DMSO impurity in DMSO- $d_6$ ) giving  $6.45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $R^2 = 0.97$ , for first order adjustment).  $^{13}\text{C}$ -n.m.r. shows the following peaks:  $\delta$  (p.p.m.) for the sulfonated ring: 143.1 (P–C); 129.7; 129.4; 128.9; 133.7; 133.5 (C–SO<sub>3</sub><sup>−</sup>); for the non-sulfonated rings: 135.9 (P–C); 133.9; 133.8; 129.4; for DMSO: 39.1.  $^{31}\text{P}$ -n.m.r. for free TPPMS showed a peak at −3.5 p.p.m.; for complex (1) the observed signals are at 38.4 p.p.m. (axial P) and 56.7 p.p.m. (equatorial P) indicating two types of phosphorus environments. The  $E_{1/2}$  for the  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  couple in aqueous solutions for complex (1) was observed at −424.5 mV versus SCE (100 mV s<sup>−1</sup>). The diagnostic test of electrochemical reversibility seems to indicate a quasi-reversible system. Analysis of the current (*i.e.*  $i_{\text{p,a}}/i_{\text{p,c}}$  ratios) and potential behavior with scan rate (10–500 mV s<sup>−1</sup>) suggest one electron slow processes. The mass spectrum shows peaks at:  $[\text{M}^+](^{101}\text{Ru})-[\text{CH}_3\text{ClNa}_3]$ ,  $m/e = 1220.4$  ( $I = 100\%$ ); and the ruthenium isotope  $[\text{M}+4](^{104}\text{Ru})-[\text{CH}_3\text{ClNa}_3]$ , 1224.1 (59), the ratio confirming a monometallic complex. The following fragmentation pattern was observed:  $\text{C}_5\text{H}_6^+$ , 66.05 (23.7);  $\text{C}_6\text{H}_4^+$ , 76.6 (25.4);  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}^+$ , 183.32 (37.4);  $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$ , 186.35 (28.7);  $\text{PC}_{12}\text{H}_7\text{SO}_3^+$ , 263.43 (29.6). The spectroscopic and mass spectrometric evi-

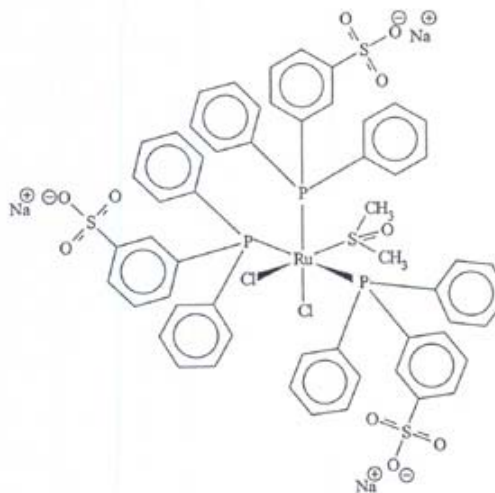


Fig. 1.  $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})(\text{TPPMS})_3$ , calculated minimum energy structure [11 (footnote 1)].

dence supports the proposed structure shown in Figure 1, which corresponds to a minimum energy computational structure (I).

### Catalytic results

$\text{RuCl}_2(\text{DMSO})(\text{TPPMS})_3$  exhibits catalytic activity for hydrogenation of unsaturated organic substrates (1-hexene, cyclohexene, butyraldehyde, crotonaldehyde, cinnamaldehyde and myrcene). 1-Hexene hydrogenation shows a high total conversion percentage within 1 h mainly to *n*-hexane with small *cis*- and *trans*-2-hexene isomerization products; isomer hydrogenation is much slower and after 3 h there is an equilibrium trend as shown in Figure 2. The hydrogenation results for other unsaturated organic substrates are given in Table 1, under higher H<sub>2</sub> pressure (1000 psi) and 5 h reaction time. Cyclohexene (a cyclic olefin) gives a high cyclohexane yield; carbonyl group hydrogenation, as in butyraldehyde, gives 67% 1-butanol. For crotonaldehyde and cinnamaldehyde ( $\alpha,\beta$ -unsaturated substrates) the three expected reaction products are obtained, with some selectivity toward terminal olefin hydrogenation. For crotonaldehyde, carbonyl group hydrogenation is the main product (1-butenol), and internal double bond hydrogenation is the secondary product (1-butanal); on the other hand, for cinnamaldehyde, internal double bond hydrogenation is the main product (phenylpropanal) probably due to an aromatic ring effect, and carbonyl group hydrogenation is the secondary product (phenylpropenol). For both  $\alpha,\beta$ -unsaturated substrates,

<sup>1</sup> Calculated results for (1) using PM3 semi-empirical MO model in units as given by the program: heat of formation, −1333.432 kJ mol<sup>−1</sup>; HOMO energy, −4.88741122 eV; LUMO energy, −4.65634118 eV; dipole,  $2.030 \times 10^{-29}$  Cm (6.087 D), area, 752.74 Å<sup>2</sup>; vol., 824.96 Å<sup>3</sup>.

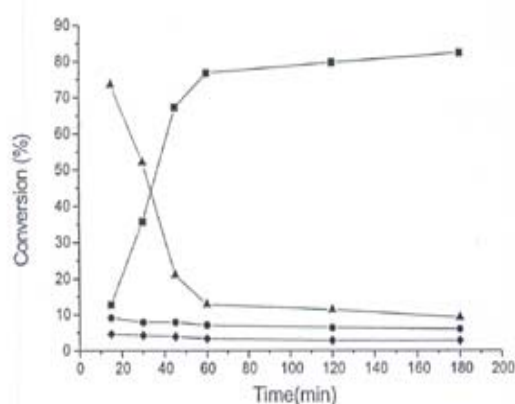


Fig. 2. Percent conversion of 1-hexene versus reaction time,  $P = 500$  psi,  $T = 100$  °C, substrate catalyst ratio = 500:1, stirring rate: 1600 rpm. (■) *n*-hexane, (▲) 1-hexene, (●) *cis*-2-hexene, (◆) *trans*-2-hexene.

Table 1. Unsaturated organic substrates hydrogenation

| Substrate      | Products                           | Conversion (%) |
|----------------|------------------------------------|----------------|
| Cyclohexene    | Cyclohexane                        | 73.2           |
| Butyraldehyde  | 1-Butanol                          | 67.0           |
| Crotonaldehyde | 1-Butanal                          | 25.0           |
|                | 1-Butanol                          | 30.0           |
|                | Butanol                            | 5.0            |
| Cinnamaldehyde | Phenylpropanal                     | 41.1           |
|                | Phenylpropenol                     | 21.5           |
|                | Phenylpropanol                     | 4.9            |
| Myrcene        | 2-Ethyl-6,6-dimethyl-1,5-hexadiene | 98.0           |

Reaction conditions:  $H_2$  pressure: 1000 psi, temp.: 100 °C, stirring rate: 1600 rpm, S/C: 500:1, total reaction time: 5 h.

the complete hydrogenation product is observed in smaller quantities, which indicates a more difficult reaction that requires more severe conditions or longer reaction times. In myrcene, only hydrogenation of the less substituted C=C double bond (2-ethyl, 6-dimethyl, 1,5-hexadiene) occurs. Biphasic catalysis with  $RuCl(\eta^5-C_5H_5)(TPPMS)_2$  [4] reveals terminal double bond hydrogenation selectivity. More detailed catalytic and

kinetic studies with complex (1) are currently under way in our laboratories.

## Acknowledgements

We thank the CDCHT-ULA (Proy C-1115-02-08-AA) for financial support, the Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear-Nodo-ULA, Prof Ali Bahsas for NMR studies and Lic Gustavo Leon for helpful discussions.

## References

1. C. Boy and A.W. Herrmann, *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, Germany, 1998.
2. O. Wachsen, K. Himmier and B. Cornils, *Catal. Today*, **42**, 373 (1998).
3. D.E. Paez, *Vision Tecnol.*, **4**, 147 (1997).
4. (a) T. Suarez, B. Fontal, M. Reyes, F. Bellandi, R. Contreras, G. Leon and P. Cancines, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **76**, 161 (2002). (b) G. Leon, T. Suarez, M. Reyes, F. Bellandi, R. Contreras and P. Cancines, Synthesis, characterization and biphasic catalysis with  $RuCl(\eta^5-C_5H_5)(TPPMS)_2$ , *Abstr. 5th Venezuelan Chemistry Congress*, Maracaibo, Venezuela, 2001, p. 1026.
5. B. Fontal, A. Anzellotti, M. Reyes, F. Bellandi and T. Suarez, *Catal. Lett.*, **59**, 187 (1999).
6. A.J. Gordon and R.A. Ford, *The Chemist's Companion (A Handbook of Practical Data, Techniques and References)*, Wiley, New York, 1972.
7. S. Ahlrand, J. Chatt, N. Davis and A. Williams, *J. Chem. Soc.*, 276 (1958).
8. (a) I.P. Evans, A. Spencer and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 204 (1973). (b) T. Suarez, B. Fontal and H. Medina, *J. Mol. Catal.*, **50**, 355 (1989).
9. B. Fontal, *Acta Cient. Venezol.*, **33**, 202 (1982).
10. (a) M. Taqui Khan and R. Mohiuddin, *Polyhedron*, **12**, 1247 (1982). (b) R.S. McMillan, A. Mercer and B.R. James, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1006 (1975). (c) L.F. Rhodes, C. Sorato, L.M. Venanzi and F. Bachechi, *Inorg. Chem.*, **27**, 604 (1988).
11. PC SPARTAN Plus, Calculation of nonbonded distances between the DMSO methyl protons and the phosphine ligands for the lowest energy structure for (1) indicates close contact, Wafunction Inc., Irvine, CA, 2000.

TMCH 5330

# SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND BIPHASIC CATALYSIS WITH $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{TPPMS})_2$

Trino Suárez\*, Bernardo Fontal, Marisela Reyes, Fernando Bellandi,  
Ricardo Contreras, Gustavo León and Pedro Cancines

Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de  
Organometálicos, Mérida, 5101, Venezuela. E-mail: [suarez@ciens.ula.ve](mailto:suarez@ciens.ula.ve)

Received July 23, 2001

In revised form February 4, 2002

Accepted March 4, 2002

---

## Abstract

A synthetic route is reported for the water soluble complex  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{TPPMS})_2$  (**1**), ( $\text{TPPMS} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})$ ) and characterized by UV-Vis, FTIR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR and GC-MS. Complex **1** is a good catalytic precursor in biphasic media (toluene/ water) for 1-hexene hydrogenation under moderate reaction conditions (*e.g.* 500 psi  $\text{H}_2$ , 100°C) giving good yields of *n*-hexane, and smaller amounts of *cis*-2-hexene and *trans*-2-hexene. Other organic substrates (cinnamaldehyde, crotonaldehyde, cyclohexene, acetone and butylaldehyde) are hydrogenated.

**Keywords:** Ruthenium, biphasic catalysis, hydrogenation

---

## INTRODUCTION

There has been a great deal of interest in the use of water soluble transition metal complexes in biphasic catalytic systems, to improve the separation of catalyst and products in potential industrial applications [1-7]. Different triphenylphosphine ruthenium complexes have been studied in homogeneous catalysis [8-11] and some with triphenylphosphine sulfonate in biphasic catalytic systems have been reported [12-17]. In our laboratory we have been studying the catalytic activity of soluble ruthenium complexes [1, 18]; likewise the catalytic activity of the  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  **2** complex in homogeneous phase has been reported [19]. We were interested in exploring the catalytic behavior of the analogous  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{TPPMS})_2$  systems in toluene / water and the results are presented here.

## EXPERIMENTAL

### Materials and methods

**Reagents:** Ruthenium trichloride, triphenylphosphine,  $\beta$ -cyclodextrin (Strem Chem. Co. and Aldrich Chem. Co.), Hydrogen and Argon (Gases Industriales de Venezuela) were obtained commercially and used directly. All liquid substrates (Aldrich Chem. Co.) were distilled before use. Ethanol, toluene and water were purified as described in the literature [20].

**Synthesis:** Triphenylphosphine monosulfonate (TPPMS) was synthesized by the method of S. Ahrland *et al.* [21].

**$RuCl(\eta^5-C_5H_5)(TPPMS)_2$  synthesis:** To a refluxing ethanol (100 mL) TPPMS (8 g, 22 mmol) solution under Ar,  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  (1 g, 4.8 mmol) in ethanol (70 mL) was slowly added and reflux continued for 30 min with strong stirring; afterwards, freshly distilled cyclopentadiene (3 mL, 36.4 mmol) dissolved in ethanol (25 mL) was slowly added and the reflux continued for two hours. After cooling to room temperature, enough diethyl ether was added to precipitate a creamy solid, which was filtered, washed with ethanol and *n*-hexane and dried under vacuum. Total yield 56%.

**Physical measurements:** UV-visible electronic absorption spectrum of **1** in water solution was recorded in a LAMBDA 3 Perkin-Elmer spectrophotometer. Vibrational spectrum (5000 – 400  $cm^{-1}$ , KBr pellet) was taken in a Fourier Transform Perkin-Elmer 1725X spectrophotometer. Room temperature  $^1H$  and  $^{13}C$  nuclear magnetic resonance spectra (DMSO- $d_6$  solutions, TMS internal standard) were taken in a Bruker Avance DRX 400-MHz spectrometer. Mass spectra were taken in a Hewlett-Packard System 5988A GC-MS spectrometer using chemical ionization with isobutane in order to see the parent molecular ions.

**Catalytic trials:** The catalytic trials were done in a Parr reactor (125 mL, with internal glass holder), with heating unit, temperature and stirring control and sampling valve. The conditions used in a typical trial were: toluene (30 mL), water (30 mL), 1-hexene (3 mL), complex **1** (15 mg., substrate/catalyst molar ratio, S/C= 500:1),  $H_2$  pressure (250, 500 or 1000 psi) and temperature (100°C or 70°C to 180°C temperature range). A 1600-rpm stirring rate was used to insure a thorough mixing of the two phases favoring emulsion formation. The reaction products were analyzed in a PE, Autosystem GC, using a column (3 m. long x 0.6 cm diameter) of 10% tricresyl phosphate on Chromosorb P (80-100 mesh), with  $H_2$  carrying gas and TC detector.

## RESULTS AND DISCUSSION

*RuCl( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(TPPMS)<sub>2</sub> Characterization:* The electronic spectra of **1** showed the following characteristic bands:  $\lambda_{\text{max}}$  (nm;  $\epsilon$ , M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 206 (18512), 262 (2168.5), 638 (889.5). The FTIR spectrum shows characteristic bands due to the sulfonated phenyl group and the cyclopentadienyl ring:  $\nu(\text{O-H})$  3452 cm<sup>-1</sup> (broad hydroxy band),  $\nu(\text{C=C})$  1633 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{a}}(\text{P-C})$  1433 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{a}}(\text{C-SO}_3^-)$  1399 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{s}}(\text{C-SO}_3^-)$  1194 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{s}}(\text{P-C})$  1096 cm<sup>-1</sup>. The <sup>1</sup>H NMR spectrum has the following peaks:  $\delta(\text{ppm})$  7.1-7.4 (multiplet, 29 H), 7.5 (doublet, 2H) y 7.7 (singlet, 2H). The <sup>13</sup>C NMR shows the following peaks:  $\delta(\text{ppm})$  for the sulfonated ring: 147.59 (P-C), 129.87, 129.52, 126.67, 131.94, 132.62 (C-SO<sub>3</sub>); for the non-sulfonated rings: 134.67 (P-C), 133.74, 133.54, 129.20; for the cyclopentadienyl ring: 127.92 and 127.59. Mass spectrum: molecular ion: [M<sup>+</sup>](<sup>101</sup>Ru)+2H<sub>2</sub>O,  $m/e$  = 966.7 ( $I$  = 100%); ruthenium isotope [M+4](<sup>104</sup>Ru)+2H<sub>2</sub>O, 970.4(61). The following fragmentation pattern was observed: C<sub>5</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>, 66.15(25.8); C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, 76.8(36.6); RuC<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 166.9(28.4); C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>P<sup>+</sup>, 183.35(47.8); HP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 186.5 (26.0); PC<sub>12</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub><sup>+</sup>, 263.1(33.8). The spectroscopic and mass spectroscopic evidence favors the structure shown in Fig. 1 [22].

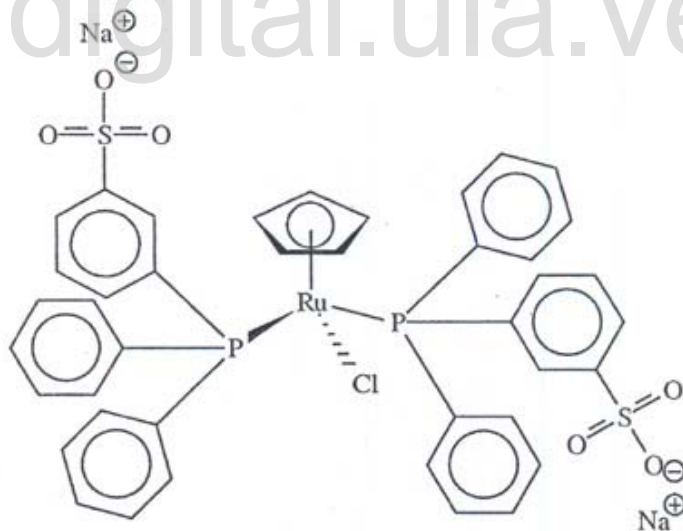


Fig. 1. Structure proposed for RuCl( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(TFFMS)<sub>2</sub>

*Temperature effect:* on product conversion for 1-hexene hydrogenation is shown in Fig. 2 (500 psi H<sub>2</sub>, S/C= 500/1, 1600 rpm stirring, 5 hours reaction time). Below 70°C the hydrogenation is slow; from 70°C to 100°C there is a gradual increase in *n*-hexane product conversion (to 85% conversion at 100°C), while isomer production, favoring *cis*-2-hexene, starts at about 35% total isomer production at 70°C, and decreases to 10% total isomer production at 100°C. Above 100°C, the hydrogenation reaction decreases drastically, but the isomerization reaction remains between 10% and 15% total conversion. This decrease in activity could be due to catalyst decomposition as the temperature increases. However, the analogous RuCl(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **2** complex favors complete hydrogenation of 1-hexene and the 2-hexene isomers above 140°C in homogeneous toluene solution (580 psi H<sub>2</sub>, S/C= 708/1, 150 minutes reaction time), indicative of catalyst precursor and possible hydride intermediates stability in this temperature range [19]. The difference in behavior between complexes **1** and **2** at higher temperatures could be due then to the different reaction medium, especially the presence of superheated water in the biphasic system. Since the optimum behavior occurred at 100°C, this temperature was used for the other studies.

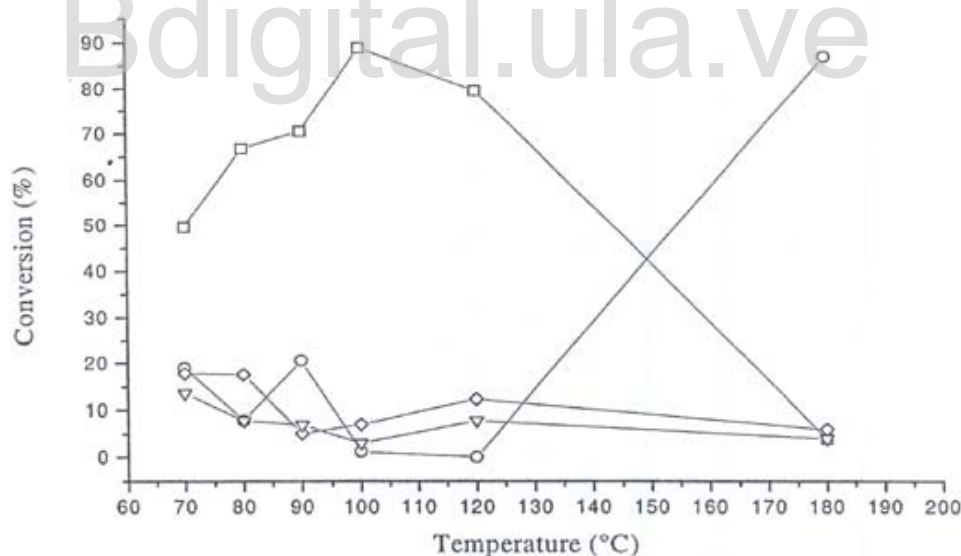


**Fig. 2.** Temperature effect on 1-hexene hydrogenation. 500 psi H<sub>2</sub> pressure, S/C: 500/1, 1600 rpm stirring rate, 5 h reaction time. □ *n*-hexane, ○ 1-hexene, ◇ *cis*-2-hexene, ▽ *trans*-2-hexene

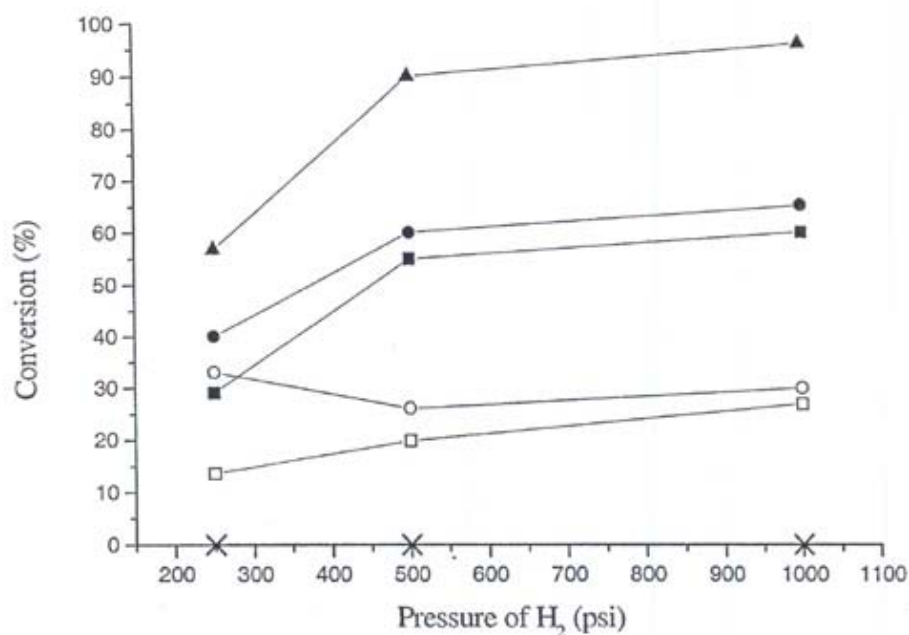


Fig. 3. H<sub>2</sub> pressure effect on 1-hexene hydrogenation, T= 100 °C, S/C: 500/1, 1600 rpm stirring rate, 5 h total reaction time. ■ *n*-hexane at 60 min, ● *n*-hexane at 120 min, ▲ *n*-hexane at 300 min, □ 1-hexene at 60 min, ○ 1-hexene for 120 min, × 1-hexene at 300 min

**H<sub>2</sub> pressure effect:** The H<sub>2</sub> pressure effect on product conversion is shown in Fig. 3 (1-hexene hydrogenation) and Fig. 4 (1-hexene isomerization). (T= 100°C, S/C= 500/1, 1600 rpm stirring rate, reaction time: 60 min., 120 min, and 300 min). The hydrogenation of 1-hexene is favored at higher H<sub>2</sub> pressures, and increases with time, being 92% *n*-hexane at 1000 psi H<sub>2</sub> and 300 min. The isomerization reaction is favored at lower H<sub>2</sub> pressures and produces mainly the *cis*-2-hexene isomer, reaching 35% at 250 psi H<sub>2</sub> and 300 min. The isomerization reaction decreases with higher H<sub>2</sub> pressures, and the isomers get hydrogenated with time, the *trans*-2-hexene more rapidly than the *cis* isomer, thus, at 1000 psi H<sub>2</sub> and 300 min. there is 8% *cis*-2-hexene, no *trans*-2-hexene, and complete conversion of 1-hexene. Complex 1 (T = 100°C, 500 psi H<sub>2</sub>, S/C= 500/1 and 150 min reaction time) has 82% total conversion with product distribution: 60% *n*-hexane, 13% *cis*-2-hexene, 8% *trans*-2-hexene and 18 % 1-

hexene; the analogous complex **2** ( $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 580 psi  $\text{H}_2$ , 150 min. reaction time, S/C = 708/1, toluene, homogeneous, [19]) has a 92% total conversion with product distribution: 34% *n*-hexane, 42.3% *cis*-2-hexene, 15.6 % *trans*-2-hexene, 8% 1-hexene. Under similar conditions, except the solvent mixture, complex **1** favors the hydrogenation reaction, while complex **2** clearly favors the isomerization reaction. It is interesting to note that the main isomerization product in both cases is the *cis*-2-hexene, rather than the thermodynamically more stable *trans*-2-hexene. The larger percentage of the kinetic product, *cis*-2-hexene, seems to indicate some steric requirements at the active metal center during the isomerization process. The  $\text{H}_2$  pressure dependence for complete hydrogenation and the greater isomerization observed at lower pressures, indicates the possible presence of hydrido intermediates produced from the catalytic precursor complex **1**. A rate constant calculation for 1-hexene hydrogenation at 250 psi  $\text{H}_2$  pressure, gives an approximate value of  $2.9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0.95$ , for first order adjustment). More detailed kinetic studies are under way.

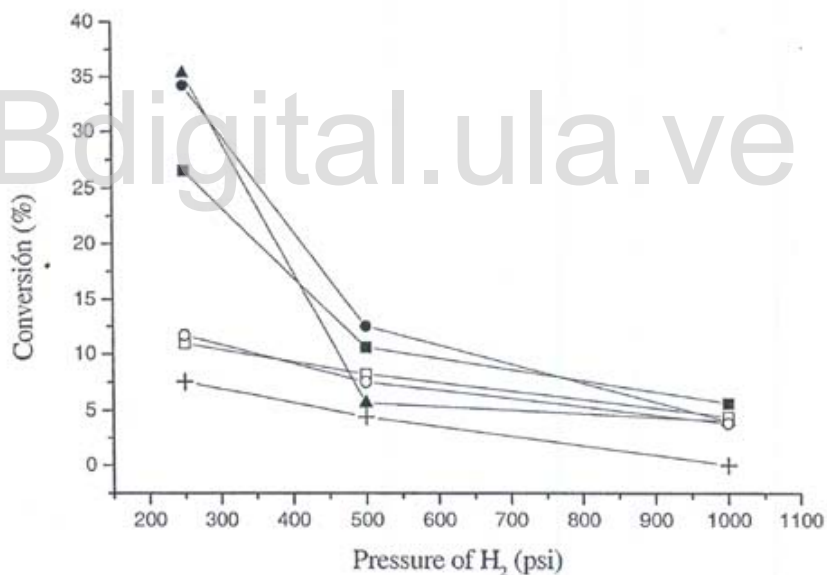


**Fig. 4.**  $\text{H}_2$  pressure effect on 1-hexene isomerization.  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , S/C: 500/1, 1600 rpm stirring rate, 5 h total reaction time. ● *cis*-2-hexene at 60 min, ▲ *cis*-2-hexene at 120 min, ■ *cis*-2-hexene at 300 min, □ *trans*-2-hexene at 60 min, ○ *trans*-2-hexene at 120 min, + *trans*-2-hexene at 300 min

*Additive effect (electrolytes, acid and bases, and  $\beta$ -cyclodextrin):* The effect of added 1:1 electrolytes (NaCl, KX, X=Cl, Br, I; 0.2 mol L<sup>-1</sup>) on 1-hexene hydrogenation. Ionic strength increases would result in changes in micellar stability, leading to probable decreases in catalytic activity. A slight percent conversion decrease is observed with NaCl addition and somewhat larger initial decrease with KCl, probably due to larger solubility in the organic phase, but leading to a similar percent conversion after 300 minutes. A noticeable percent conversion decrease is observed with KBr and KI as additives. A reasonable explanation for this behavior is the competition for the open coordination sites on the soft Ru(II) active center, introduced by the excess of halide ligand which is expected to increase in the order of increasing softness: Cl < Br < I. The changes introduced on the hydrogenation and isomerization of 1-hexene with changes in pH of the aqueous phase (pH range 1-14, HCl addition in the acid range and NaOH addition in the basic range). A pH change is expected to produce micellar stability changes and hydrophilicity changes of the phosphine sulfonate groups by protonation [23]. The optimum hydrogenation is observed in neutral solution (pH=7). The hydrogenation decrease at lower pH (higher HCl concentration) is probably due in part to the chloride ion effect. Most of the catalytic change observed at lower pH must result from sulfonate group protonation. At pH higher than neutral (higher NaOH concentration), there is an important decrease in 1-hexene hydrogenation, most likely due to inactive Ru hydroxide complex formation by OH<sup>-</sup> competition for the active metallic species. The isomerization reaction remains fairly insensitive to the pH changes, with a percent conversion between 5% and 10%, but with greater selectivity for the *cis*-2-hexene isomer. This behavior could indicate that the isomerization process follows a different reaction path reaching a possible equilibrium mixture during an earlier reaction. Complex **2** also shows some reaction inhibition with NaOH (30% total conversion) and HOAc addition (17 % total conversion), with hydrogenation and isomerization products (Reaction conditions: 580 psi H<sub>2</sub> pressure, 100 °C, S/C= 708/1, 150 minutes reaction time, homogeneous in toluene).

A test reaction was run with 1% mol percent of  $\beta$ -cyclodextrin added to the organic phase (reaction conditions: 250 psi H<sub>2</sub>, 100°C, S/C= 500/1, 1600 rpm stirring rate, 5 h total reaction time). There is a marked increase in product conversion favoring the hydrogenation reaction with  $\beta$ -cyclodextrin present, compared with the same reaction without the additive. This indicates reaction acceleration, probably due to micellar stabilization in the presence of  $\beta$ -cyclodextrin. It is postulated that the sulfonated phosphine Ru complex can also act as a surfactant [24], and the 1-hexene substrate can be incorporated in the micellar structure through lipophilic interaction of its long hydrocarbon chain.

*Catalyst reuses:* The catalyst changes after several consecutive uses was monitored using UV/Vis spectroscopy [25]. The spectra of the aqueous phase

were taken after each catalytic run showing only slight changes in the spectrum after the fourth run. The aqueous phase is recovered after each catalytic run, more substrate in toluene is added and run again under similar reaction conditions. The catalyst still shows important activity after four consecutive runs, with some expected decrease, probably due to slight precursor decomposition with air exposure during phase separation. This result indicates the possibility of facile separation of catalyst and reaction products.

*Hydrogenation of other organic substrates:* The system showed activity toward the hydrogenation of other unsaturated organic substrates as cyclohexene, ketones, and  $\alpha,\beta$  unsaturated aldehydes [26].

## CONCLUSIONS

The  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{TPPMS})_2$  complex is a good catalytic precursor in water-toluene biphasic medium for unsaturated group hydrogenations under moderate reaction conditions. For 1-hexene, the hydrogenation reaction is favored at higher temperature and  $\text{H}_2$  pressures, and some isomerization products, favoring the *cis*-2-hexene isomer, are observed, with greater percent yield observed at lower temperatures and pressures. The biphasic reaction is sensitive to electrolyte addition and pH, showing greater reaction inhibition ( $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ ) with softer halide addition, and alkaline pH. Good improvement in hydrogenation product conversion is obtained with  $\beta$ -cyclodextrin addition. The Ru complex is fairly stable in aqueous phase, can be recovered and reused several times without losing its catalytic activity.

**Acknowledgement.** We thank CDCHT-ULA (Proy C-987-99-08-B) for financial support, and Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear-Nodo-ULA and Prof. Alf Bahsas for the NMR studies.

## REFERENCES

1. B. Fontal, A. Anzelotti, M. Reyes, F. Bellandi, T. Suarez: *Catalysis Letters*, **59**, 187 (1999).
2. O. Wachsen, K. Himmeler, B. Cornils: *Catal. Today*, **42**, 373 (1998).
3. D.E. Paez: *Vision Tecnologica*, **4**, 147 (1997).
4. B.E. Hanson, J.R. Zoeller: *Catal. Today*, **42**, 371 (1998).
5. B. Cornils, E. Wiebus: *Chemtech*, **25**, 33 (1995).
6. J. Haggling: *Chem. Eng. News*, **72**, 28 (1994).
7. Z. Tóth, F. Joó, M.T. Beck: *Inorg. Chim. Act.*, **42**, 153 (1980).
8. T.A. Stephenson, G. Wilkinson: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 945 (1966).
9. P.S. Hallman, B.R. Mc Garvey, G. Wilkinson: *J. Chem. Soc., A*, 3143 (1968).

10. D. Rose, J.D. Gilbert, R.P. Richardson, G. Wilkinson: *J. Chem. Soc., A*, 2610 (1969).
11. L. Vaska, W.J. Di Luzio: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1262 (1961).
12. Z. Tóth, F. Joó, M.T. Beck: *Inorg. Chim. Act.*, **42**, 153 (1980).
13. S. Kolaric, V. Sunjic: *J. Mol. Catal. A, Chemical*: **110**, 189(1996).
14. A.C. Benyei, S. Lehel, F. Joó: *J. Mol. Catal. A, Chemical*: **116**, 349(1997).
15. A.W. Heinen, G. Papadogianakis, R.A. Sheldon, J.A. Peters, H. van Bekkun: *J. Mol. Catal. A, Chemical*: **142**, 17(1999).
16. J. Heinen, M. Sandoval, B. Driessen-Holscher, *Catal. Today*, **48**, 273(199).
17. F. López-Linares, M.G. Gonzáles, D.E. Páez: *J. Mol. Catal. A, Chemical*: **143**, 41(1999).
18. A. Anzelotti, B. Fontal M. Reyes, F. Bellandi: *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Cartagena de Indias, Colombia, August 1998, p. 1667.
19. T. Suarez, B. Fontal, M. Reyes, F. Bellandi: *XVII Iberoamerican Catalysis Congress*, Porto, Portugal, July 2000, p. 757.
20. A.J. Gordon, R.A. Ford: *The Chemist's Companion (A Handbook of Practical Data, Techniques and References)*, p. 429. John Wiley & Son, Inc., New York 1972.
21. S. Ahrland, J. Chatt, N. Davis, A. Williams: *J. Chem. Soc.*, 276 (1958).
22. Structure modeled with PC SPARTAN Plus, 2000. Wavefunction Inc. 18401 Von Karman Ave., Suite 370 Irvine California 92612
23. D. Mayer: *Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications*, p.323. VCH Publisher, Inc., New York 1991
24. B.E. Hanson: *Coord. Chem. Rev.*, **185-186**, 795 (1999).
25. Andriollo, A. Bolivar, D.E. Paez: *Inorg. Chim. Act.*, **238**, 187 (1995).
26. T. Suárez, *et al.*: unpublished work.

Bdigital.ula.ve

Synthesis of Methyl-2,4-bis(cyclohexane)dispiro-  
1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydro-(1*H*,3*H*)quinazoline-  
8-carbodithioate Derived from Cyclohexanone in One Step

Ricardo R. Contreras [a], Bernardo Fontal\* [a], Alí Bahsas [b],  
Marisela Reyes [a], Trino Suárez [a] and Fernando Bellandi [a]

Laboratorio de Organometálicos[a], Laboratorio Nacional de Resonancia Magnética Nuclear [b],  
Departamento de Química, Facultad de Ciencias, La Hechicera,  
Universidad de Los Andes, Mérida, 5101, Venezuela  
Received October 10, 2001

The new compound Methyl-2,4-bis(cyclohexane)dispiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydro-(1*H*,3*H*)-quinazoline-8-carbodithioate has been synthesized from cyclohexanone and carbon disulfide. It has been characterized by uv-visible, FTIR, mass spectra and a complete structure proposed based on  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy.

*J. Heterocyclic Chem.*, 38, 1223 (2001).

#### Introduction.

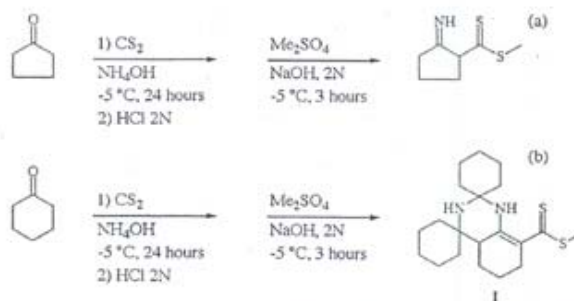
Due to the complexity of the problems to be studied in bioinorganic chemistry [1] frequently it is necessary to develop models that allow us to better understand the metal's role in biological processes. Thus bioinorganic has developed an area called biomimetics, focused on the synthesis of low molecular weight molecules that mimic the properties of metallic sites in metallobiomolecules of significant interest [2]. There have been numerous efforts in this area and a variety of models have been developed. Particularly, several works [3] have tried to simulate the pseudotetrahedral coordination sphere of two nitrogens and two sulfurs that nature uses as the metal's coordination site [4] in a variety of cases such as: Cu(II) in blue copper proteins like the plastocyanines, Ni(II) in nickel hydrogenases, Zn(II) in "Zn fingers" proteins involved in DNA activation and transcript regulation. The first model was proposed using methyl-*N,N'*-alkylbis(2-amino-1-cyclopentencarbodithioate) type ligands derived from cyclopentanone [5]. In order to introduce a ligand structural

modification that favors a greater site distortion and approach the entatic state characteristic of the metal systems mentioned above, in this work was developed a bidentate ligand, dispirotetracyclo nitrogen-sulfur, by changing cyclopentanone to cyclohexanone, modifying the reaction conditions described by Bordás (Scheme 1a) [6]. Metal complexes with ligands that have  $\beta$ -dithio-carboxy methyl enamine chelation sites, like the one synthesized, has been previously reported [7]. These complexes, in which a pseudotetrahedral coordination sphere was attained, represents an important advance in the biomimetic studies of metallobiomolecules.

#### Results and Discussion.

In the synthesis process of Methyl-2,4-bis(cyclohexane)dispiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydro-(1*H*,3*H*)-quinazoline-8-carbodithioate (Scheme 1b), to a solution of ammonium hydroxide with cyclohexanone at  $-5^\circ\text{C}$  carbon disulfide was slowly added, the resulting solution was stirred for 24 hours. The crude acid was methylated with dimethyl sulfate. The methyl ester was obtained as a yellow

Scheme 1



(a) Product found by Bordás [14] synthesized from cyclopentanone. (b) Synthesized ligand from cyclohexanone: Methyl-2,4-bis(cyclohexane)dispiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydro-(1*H*,3*H*)-quinazoline-8-carbodithioate.

Table 1  
<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C Spectra Data. HMQC Correlation

|                                 | δ- <sup>13</sup> C (ppm) | δ- <sup>1</sup> H- (ppm) | Conf | m  | J <sub>1</sub> -(Hz) | J <sub>2</sub> -(Hz) | <sup>1</sup> H | Conf | m  | J <sub>1</sub> -(Hz) | J <sub>2</sub> -(Hz) |
|---------------------------------|--------------------------|--------------------------|------|----|----------------------|----------------------|----------------|------|----|----------------------|----------------------|
| -CS <sub>2</sub> Me             | 196.3                    | -                        | -    | -  | -                    | -                    | -              | -    | -  | -                    | -                    |
| C <sub>8</sub>                  | 160.3                    | -                        | -    | -  | -                    | -                    | -              | -    | -  | -                    | -                    |
| C <sub>8</sub>                  | 114.3                    | -                        | -    | -  | -                    | -                    | -              | -    | -  | -                    | -                    |
| C <sub>2</sub>                  | 68.4                     | -                        | -    | -  | -                    | -                    | -              | -    | -  | -                    | -                    |
| C <sub>4</sub>                  | 53.6                     | -                        | -    | -  | -                    | -                    | -              | -    | -  | -                    | -                    |
| C <sub>4'</sub>                 | 48.5                     | 2.18                     | ax   | dd | 11.8                 | 5.0                  | -              | -    | -  | -                    | -                    |
| C <sub>1</sub> -Sp <sub>2</sub> | 42.4                     | 1.65                     | -    | m  | -                    | -                    | 1.65           | -    | m  | -                    | -                    |
| C <sub>5</sub> -Sp <sub>2</sub> | 40.6                     | 1.85                     | -    | m  | -                    | -                    | 1.70           | -    | m  | -                    | -                    |
| C <sub>1</sub> -Sp <sub>4</sub> | 38.1                     | 1.75                     | -    | m  | -                    | -                    | 1.25           | -    | m  | -                    | -                    |
| C <sub>5</sub> -Sp <sub>4</sub> | 29.1                     | 1.50                     | eq   | m  | -                    | -                    | 1.25           | -    | m  | -                    | -                    |
| C <sub>7</sub>                  | 28.6                     | 2.91                     | eq   | dd | 14.6                 | 4.2                  | 2.48           | ax   | td | 14.6                 | 2.6                  |
| C <sub>3</sub> -Sp <sub>4</sub> | 26.2                     | 1.70                     | eq   | m  | -                    | -                    | 1.10           | ax   | ct | -                    | -                    |
| C <sub>3</sub> -Sp <sub>2</sub> | 24.9                     | 1.55                     | -    | m  | -                    | -                    | 1.35           | -    | m  | -                    | -                    |
| C <sub>6</sub>                  | 22.9                     | 1.95                     | -    | m  | -                    | -                    | 1.25           | -    | m  | -                    | -                    |
| C <sub>7</sub> -Sp <sub>2</sub> | 22.4                     | 1.85                     | eq   | m  | -                    | -                    | 1.50           | ax   | m  | -                    | -                    |
| C <sub>4</sub> -Sp <sub>2</sub> | 22.2                     | 1.85                     | eq   | m  | -                    | -                    | 1.37           | ax   | m  | -                    | -                    |
| C <sub>5</sub>                  | 22.0                     | 1.80                     | eq   | m  | -                    | -                    | 1.45           | ax   | m  | -                    | -                    |
| C <sub>3</sub> -Sp <sub>4</sub> | 21.1                     | 1.85                     | eq   | m  | -                    | -                    | 1.50           | ax   | m  | -                    | -                    |
| C <sub>4</sub> -Sp <sub>4</sub> | 20.9                     | 1.70                     | eq   | m  | -                    | -                    | 1.37           | ax   | m  | -                    | -                    |
| -SCH <sub>3</sub>               | 17.5                     | 2.54                     | -    | s  | -                    | -                    | -              | -    | -  | -                    | -                    |

dd = doublet of doublets, td = triplet of doublets, m = multiplet, eq = equatorial, ax = axial, Sp<sub>2</sub> and Sp<sub>4</sub> = spiro at C<sub>2</sub> and C<sub>4</sub> of the quinazoline system respectively.

solid, in 20% overall yield after recrystallization in dioxane. The structure of this compound was established using uv, ir, nmr and ms. Figure 1a shows the numbering system for the reported compound, and Table 1 gives the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C nmr broad band spectral data. The <sup>1</sup>H nmr spectrum shows the presence of a proton at very low field, 14.84 ppm, indicating hydrogen bonding between the N<sub>1</sub>-H and the thiocarbonyl moiety. It is also important to mention here the presence of three significant signals which were the basis for determining the structure; these signals correlated to several carbons through two or more bonds. The first signal appears at 2.91 ppm as a doublet of doublets associated with the equatorial proton at C<sub>7</sub>, while its geminal proton gives signal at 2.54 ppm as a triplet of doublets. (See Figure 1b) The last signal is the allylic proton C<sub>4</sub>-H which resonates at 2.18 ppm as a doublet of doublets. The carbon-13 spectrum shows 20 well differentiated signals, three of them at low field: 196.3 ppm, -(C=S)SCH<sub>3</sub>, at 160.3 ppm, HN-C=C, and at 114.3

ppm due to the β-carbon of the enamine system, HN-C=C-. The DEPT-135 [8], spectrum helps to identify the unique C-H, 48.5 and -CH<sub>3</sub>, 17.5, and the two quaternary carbons C<sub>2</sub>, 68.4 and C<sub>4</sub>, 53.6 ppm. The remaining -CH<sub>2</sub> signals were identified with aid of HMQC and HMBC spectra.

#### Conclusions.

A simple one-step synthesis of the bidentate nitrogen-sulfur ligand Methyl-2,4-bis(cyclohexane)dispiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydro-(1*H*,3*H*)-quinazoline-8-carbodithioate was developed. The versatility of this kind of ligands enables them to coordinate a wide scope of metals, that opens up new possibilities in catalytic, electrochemical and medical properties for these new compounds, presently being explored in our research group.

#### EXPERIMENTAL

Spectra uv-visible were taken in a LAMBDA 3 Perkin-Elmer spectrophotometer, in chloroform solutions. Vibrational spectra (5000 - 400 cm<sup>-1</sup>) were taken in a FTIR Perkin-Elmer 1725X spectrophotometer, in KBr pellets. The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were taken in a Bruker Advance DRX 400 spectrometer, in CDCl<sub>3</sub> solutions; Mass spectra were taken in a Hewlett-Packard System 5988A spectrometer.

Synthesis of the Methyl-2,4-bis(cyclohexane)dispiro-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydro-(1*H*,3*H*)-quinazoline-8-carbodithioate (I).

To 100 mL of ammonium hydroxide (29% by volume) in a 250 mL beaker, 25 mL (0.24 mole) of cyclohexanone and 28 mL (0.49 mole) of carbon disulfide were added; stirring for 24 hour at -5 °C. After this time a reddish solid was recovered by suction

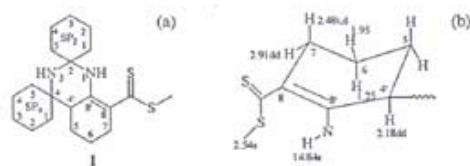


Figure 1. (a) Numbering system for the reported compound. (b) Proposed stereochemistry of the substituted cyclohexene ring.

filtration. The solid was transferred to a beaker, distilled water was added and stirred to obtain a suspension; sufficient 2 M HCl was added to reach pH = 4. The solid was separated by suction filtration, washed with abundant water and with a minimum amount of diethyl ether. The crude acid was placed in a beaker containing a 100 mL solution of 2 N NaOH, and allowed to stir for 24 hours to get a suspension. Dimethyl sulfate, 4.2 mL (0.044 mole), was added dropwise, and the mixture stirred for 3 hour at -5 °C. A brown-yellow solid was collected by suction. 5.6 g (0.015 mole) of the ester product was placed in a beaker with 100 mL of methanol, and stirred for 24 hour. A yellow solid is collected by suction, washed with methanol and vacuum dried. The product was recrystallized in dioxane, giving a 20 % overall yield, mp 177 - 180 °C [9]; ir:  $\nu$  3448 (N-H), 3288 (N-H-free), 1589 (C=C +  $\nu$ C=N)  $\text{cm}^{-1}$ ; uv:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 239 (15590), 315 (40382), 408 (26403); ms:  $m/z$   $\text{M}^+$ , 364.4(6);  $\text{M}^+\text{-CH}_3$ , 349.3(10);  $\text{M}^+\text{-CH}_3\text{S}_2$ , 273.1(8).

Anal. Calcd. For  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{S}_2$ : C, 65.88; H, 8.85; N, 7.68; S, 17.59. Found: C, 65.53; H, 8.68; N, 7.81; S, 17.48 [10].

#### Acknowledgement.

To CDCHT-ULA for financial assistance. To Tc. Pompilio Moreno and Lic. Pedro Cancines for technical assistance.

#### REFERENCES AND NOTES

- [\*] E-mail: fontal@ciens.ula.ve FAX : 58-74-401286,401380.
- [1] I. Bertini, H. Gray, S. Lippard, J. Valentine, *Bioinorganic Chemistry*; University Science Books: Mill Valley, California, 1994.
- [2] J. Ibers, R. Holm, *Science*, **209**, 223 (1980).
- [3] S. Mandal, G. Das, R. Shukla, P.K. Bhargadwaj, *Coord. Chem. Rev.*, **160**, 191 (1997).
- [4] R. Holm, P. Kenneponhl, E. Solomon, *Chem. Rev.*, **96**, 2239 (1996).
- [5] M. Halcrow, G. Christou, *Chem. Rev.*, **94**, 2421 (1994).
- [6] B. Bordás, P. Sohár, G. Matolcsy, P. Berencsi, *J. Org. Chem.*, **37**, 1727 (1972).
- [7] E. Raper, *Coord. Chem. Rev.*, **129**, 91(1994).
- [8] DEPT-135: Distortionless Enhancement by Polarization Transfer. HMQC: Heteronuclear Multiple Quantum Correlation. HMBC: Heteronuclear Multiple Bond Correlation.
- [9] All reactions must be carried out under the hood in closed vessels. All reaction residues must be stored for proper disposal.
- [10] Microanalysis Laboratory, Department of Chemistry, Bristol University, U.K.

Bdigital.ula.ve