



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE COBRE CON
LIGANTES BIS(BENCIMIDAZOLIL) AMINA.**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

**PRESENTA
LAURA ANDREA RODRÍGUEZ SOLANO**



MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesora: Silvia Bello Garcés
VOCAL: Profesor: Rafael Moreno Esparza
SECRETARIO: Profesor: Ivan Castillo Pérez
1° SUPLENTE: Profesor: Baldomero Gómez Reyes
2° SUPLENTE: Profesora: Claudia Paola Gómez Tagle Chávez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 4-C, INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA: DR. IVAN CASTILLO PÉREZ

SUPERVISOR TÉCNICO: DR. VÍCTOR MANUEL UGALDE SALDÍVAR

SUSTENTANTE: LAURA ANDREA RODRÍGUEZ SOLANO

A mis padres, Pieri y Huesito.

AGRADECIMIENTOS

- A la UNAM.
- A el proyecto PAPPIT IN211509 por la beca otorgada.
- Al Dr. Ivan Castillo Pérez y los integrantes del laboratorio 4-C, por su apoyo y asesoría durante la realización del proyecto.
- Al Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar y los integrantes del cubículo 5, por su apoyo y asesoría en el área de electroquímica.
- Al equipo técnico y académico del instituto de química
 - Dr. Rubén A. Toscano y M. en C. Simón Hernández Ortega por la difracción de rayos X.
 - M. en C. María del Carmen Márquez por la espectrometría de masas por la técnica de electrospray.
 - Q. Eréndira García Ríos por la espectrometría de masas por la técnica de electrospray, análisis elemental y espectroscopía UV-visible.
 - Q.F.B. Rocío Patiño Maya obtención de espectros de infrarrojo y UV-visible.
 - M. en C. Virginia Gómez Vidales por la obtención y asesoramiento en resonancia paramagnética electrónica.
- A mis profesores, compañeros, amigos y familia que me han brindado su apoyo incondicional a lo largo de la carrera y de la vida.
- A mis padres y hermano que me brindaron su apoyo, económico, académico y emocional, muchas gracias por estar ahí siempre.

ÍNDICE

RESUMEN	6
INTRODUCCIÓN.....	8
ANTECEDENTES	10
METALOENZIMAS DE COBRE	11
<i>El azufre en las proteínas de cobre.....</i>	<i>12</i>
<i>Monooxigenasas de cobre</i>	<i>14</i>
<i>Generalidades de Dopamina β-monooxigenasa y Monooxigenasa α-hidroxilante de peptidilglicina</i>	<i>15</i>
MODELOS SINTÉTICOS	17
<i>Complejos de cobre con β-dicetoiminatos</i>	<i>18</i>
<i>Complejos de cobre con ligantes tipo N_4 y N_3.....</i>	<i>19</i>
<i>Complejo de cobre con ligantes tipo N_3S y N_2S.....</i>	<i>22</i>
OBJETIVOS	26
OBJETIVO GENERAL.....	27
OBJETIVOS PARTICULARES.....	27
HIPÓTESIS	28
PARTE EXPERIMENTAL.....	30
SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE Cu^{II}	33
SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE Cu^I	36
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
COMPLEJOS DE Cu^{II} CON ANIÓN PERCLORATO	40
COMPLEJOS DE Cu^{II} CON ANIÓN CLORURO	48
COMPLEJOS DE Cu^I	53
<i>Voltamperometría cíclica de los complejos de Cu^I.....</i>	<i>55</i>
<i>Oxidación de complejos de Cu^I.....</i>	<i>57</i>
CONCLUSIONES.....	58
BIBLIOGRAFÍA	60
ANEXOS	63
ANEXO I: DATOS CRISTALOGRAFÍCOS	64
ANEXO II: ESPECTROS DE INFRARROJO.....	66
ANEXO III: ESPECTROS DE RMN 1H	73
ANEXO IV: ESPECTROS DE RMN ^{13}C	76
ANEXO V: ESPECTROS UV-VISIBLE.....	78
ANEXO VI: ESPECTROS DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA	81
ANEXO VII: VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA DE LOS LIGANTES.....	83

RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis y caracterización de nueve complejos de cobre con tres ligantes diferentes; todos los ligantes tienen la estructura de la bis(bencimidazolil)amina con un tercer sustituyente sobre la amina central, en el cual se cambia el grupo funcional de tiofeno a bencilo y tioéter. Los ligantes proveen un ambiente de coordinación e impedimento estérico semejante; en el caso de los ligantes con azufre, estos se encuentran a dos átomos de carbono de distancia de la amina central.

Seis de los complejos sintetizados son de Cu^{II} , con perclorato y cloruro como contraaniones. Estos fueron caracterizados empleando técnicas espectroscópicas (infrarrojo, ultravioleta-visible, resonancia paramagnética electrónica y espectrometría de masas) y además se obtuvieron monocristales adecuados para la determinación estructural por medio de difracción de rayos X para cinco de los complejos.

Los complejos de Cu^{I} fueron caracterizados por espectroscopía infrarrojo, resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , se determinaron los potenciales de media onda para el par $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ por medio de volamperometría cíclica.

INTRODUCCIÓN

La química es una ciencia natural muy extensa, que continúa su desarrollo a medida que se sintetizan nuevos compuestos y se formulan nuevos principios. Su objeto de estudio es la transformación de la materia y una de las metas pretende explicar cómo se llevan a cabo las transformaciones en la naturaleza.

Las moléculas que llevan a cabo las transformaciones químicas en los seres vivos son las enzimas, las cuales funcionan como catalizadores modificando la energía de activación de una reacción; además de presentar una gran selectividad hacia el sustrato que transforman y una especificidad excepcional en las reacciones que llevan a cabo, realizándolas en condiciones ambientales y con rendimientos significativos.

Entre las enzimas, existen numerosos ejemplos que utilizan metales de transición para llevar a cabo sus funciones, las cuales se conocen como metaloenzimas. Su estudio corresponde a la rama de la química conocida como bioinorgánica, que es relativamente reciente dada la complejidad de los sistemas de estudio; su desarrollo requiere un estudio interdisciplinario donde se involucran la química, la física y la biología.

Específicamente, la química de coordinación estudia compuestos de los metales (particularmente aquellos que se encuentran en el bloque *d* de la tabla periódica). En este contexto, se han desarrollado complejos metálicos que pueden actuar como sistemas modelo, con átomos donadores y grupos funcionales semejantes a los encontrados en los aminoácidos de las metaloenzimas de interés. Estos modelos proveen al metal de un ambiente químico semejante al de la enzima, pudiendo obtener una serie de datos espectroscópicos, propiedades físicas y reactividad que son de suma importancia para la comprensión de sistemas biológicos.

Dentro de los metales de transición presentes en las proteínas está el cobre, el cual presenta una combinación favorable de propiedades redox y de coordinación^[1] que le permite llevar a cabo reacciones de oxidación, transporte de electrones y activación de oxígeno, entre otras funciones dentro de los seres vivos.

ANTECEDENTES

Hace 200 millones de años la producción de oxígeno transformó la atmósfera de la Tierra, de un medio reductor a uno altamente oxidante.^[2] El O₂ tiene una química de óxido reducción muy variada debido a que se puede reducir empleando 4e⁻ hasta llegar a agua, lo cual es muy favorable desde un punto de vista termodinámico y de producción de energía; la reducción del oxígeno también puede ocurrir espontáneamente por combustión de la materia orgánica,^[3] pero cinéticamente existen grandes barreras de activación que impiden que esta reacción, termodinámicamente favorable, se lleve a cabo.^[4]

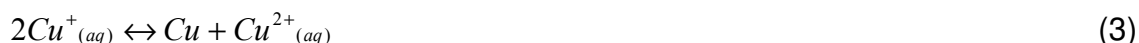
Estas propiedades del oxígeno son las que le confieren una ventaja extraordinaria para la vida, ya que las enzimas pueden utilizarlo de manera selectiva, aprovechando su potencial de reducción para la obtención de energía en un proceso llamado “fosforilación oxidativa” (en el cual se utiliza el 90% de O₂ consumido por organismos aeróbicos), o en reacciones metabólicas que generan sustratos esenciales para la vida.^[5] Estas enzimas utilizan iones metálicos (metaloenzimas), en particular Fe y Cu, para llevar a cabo de manera controlada tanto la activación como la reducción del oxígeno.

Metaloenzimas de cobre

Conforme el oxígeno fue incorporándose a la atmósfera ocurrieron importantes cambios químicos en esta: los iones inorgánicos con bajos estados de oxidación pasaron a estados de oxidación mayores, estables en el nuevo ambiente. El cobre, que en un ambiente reductor estaba como el ion cuproso (Cu⁺), pasó al ion cúprico (Cu²⁺), el cual es soluble en agua. Estas modificaciones hicieron que los organismos poco a poco fueran incorporando cobre, con funciones semejantes a las del hierro pero en ambientes más oxidantes.^[6]

La especie de importancia biológica del cobre es el par Cu^I/Cu^{II}, el cual tiene un potencial de reducción de $E^{\circ} = 0.153 \text{ V}$, ecuación 2. El ion Cu^I es inestable en solución acuosa ya que dismuta (reacciona consigo mismo para dar Cu²⁺ y Cu⁰), ver la ecuación 3. En los organismos el Cu⁺ es estable debido al cuerpo

proteico, los cuales se consideran ligantes sumamente complejos con características estéricas y electrónicas capaces de de modificar las propiedades del metal respecto a su estado basal.



El ion cuproso es considerado un ácido de Lewis blando, según la clasificación de ácidos y bases de Pearson, por lo que se enlaza preferentemente a bases blandas como el azufre; su configuración electrónica de subcapa llena $3d^{10}$ lo hace diamagnético y sus números de coordinación preferentes son 3 y 4. Por otro lado, el ion cúprico es considerado un ácido duro, tiene una configuración electrónica $3d^9$, siendo paramagnético con números de coordinación favorecidos 4, 5 y 6.^[7, 8]

El cobre en las proteínas se encuentra enlazado principalmente a N y S, provenientes de los aminoácidos histidina (nitrógeno de imidazol), cisteína (azufre de tiol) y metionina (azufre de tioéter), de diferentes formas que varían tanto en el número de iones cobre, como su entorno de coordinación. De esta forma, las metaloproteínas de cobre se clasifican en función de las propiedades fisicoquímicas de su centro activo.^[9]

El azufre en las proteínas de cobre

El azufre es un ligante blando, según la teoría de ácidos y bases duros y blandos de Pearson, por lo cual actúa como donador principalmente hacia metales blandos. Su capacidad de coordinación está guiada por su aptitud como donador- σ . Como ya se mencionó, en las proteínas los donadores azufrados provienen de los aminoácidos cisteína (tiol) y metionina (tioéter); los átomos de azufre de cisteínas también se pueden encontrar formando puentes disulfuro que estabilizan la estructura terciaria de las proteínas.

El azufre confiere propiedades especiales a las metaloproteínas de cobre, ilustración 1, tales como un potencial de reducción alto, debido a que el estado de oxidación menor del cobre es blando y por tanto lo estabiliza, facilitando su reducción. Además puede actuar como ligante monodentado o puente entre dos centros metálicos.

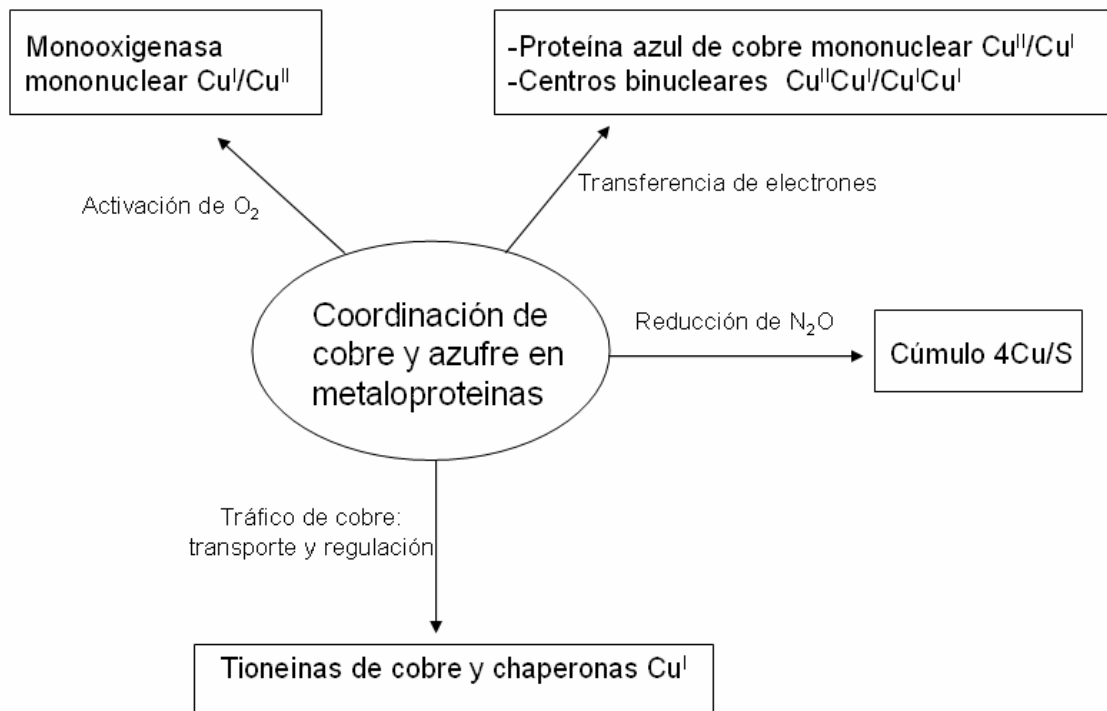


Ilustración 1. Ejemplos de proteínas con unión Cu-S y sus funciones.^[10]

Ejemplos de metaloenzimas de Cu con azufre en el centro activo:^[10]

- Proteínas azules de cobre o cupredoxinas, son metaloproteínas pequeñas implicadas en la transferencia de electrones. Tienen un sitio activo mononuclear de cobre, el cual está enlazado a dos histidinas, una metionina (Cu-S 2.9 Å) y una cisteína (Cu-S 2.1 Å), en una geometría tetraédrica; el ion cúprico en este ambiente de coordinación es un ejemplo clásico del llamado estado entático, en el cual el ambiente proteico impone una geometría de coordinación inusual al centro metálico, ilustración 2a.
- Centros binucleares de cobre, se encuentran en la enzima citocromo C oxidasa, la cual participan en la fosforilación oxidativa; el sitio presenta

un cúmulo con unidades [2Cu-2S], los azufres se encuentra como puente y proviene de la cisteína, adicionalmente tiene dos ligantes: un S proveniente de metionina (Cu-S 2.7 Å) y un O carbonílico proveniente de glutamato; los cobres se encuentran a una distancia de 2.5 Å, ambos en geometría de tetraedro distorsionado, ilustración 2b.

- Proteínas de cobre tipo II, son centros binucleares no acoplados, en el cual cada cobre tiene un ambiente químico distinto, uno se encuentra enlazado a tres histidinas (Cu_H) y el otro se encuentra enlazado a dos histidinas y una metionina (Cu_M); la distancia entre ambos iones es 11 Å, este sitio activo se encuentra en dos monooxigenasas de cobre las cuales serán descritas con mayor detalle más adelante, ilustración 2c.

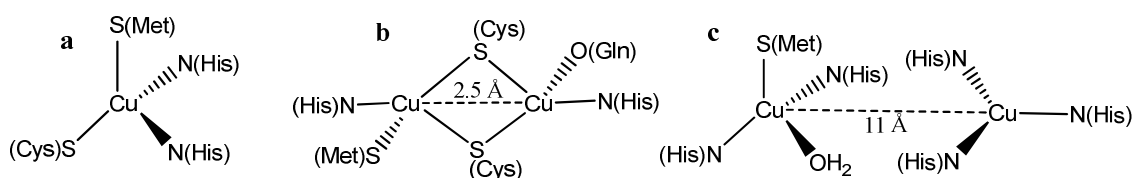


Ilustración 2. Dibujos esquemáticos de sitios activos de (a) plastocianina, una enzima azul de cobre, (b) citocromo c oxidasa, centro binuclear de Cu_A y (c) proteína de cobre tipo II.

Monooxigenasas de cobre

Las monooxigenasas son enzimas que utilizan el O₂ del medio ambiente para hidroxilar sustratos mediante la transferencia de uno de los átomos de oxígeno, por lo que también se conocen con el nombre de hidroxilasas; el otro átomo de oxígeno es reducido a agua, como se muestra en la ecuación 4. La monooxigenasa de cobre más estudiada es la tirosinasa, la cual participa en la síntesis de los neurotransmisores denominados catecolaminas (dopamina, noradrenalina y adrenalina); esta enzima presenta un sitio activo binuclear de cobre en el cual cada cobre se encuentra enlazada a tres histidinas, la distancia entre cobres es de 3.6 Å por lo que se conoce como acoplado.^[11] El mecanismo de oxidación propuesto para los sitios binucleares de cobre ha sido

la reducción directa de la molécula de oxígeno por 2 electrones, en el cual cada cobre proporciona un electrón, para formar un intermediario peróxido que es la especie reactiva. ^[12]



Dos ejemplos de sistemas no acoplados son las enzimas dopamina β -monooxigenasa (D β M) y monooxigenasa α -hidroxilante de peptidilglicina (PHM), las cuales presentan un sitio activo de cobre tipo II; dada la distancia de 11 Å entre los cobres, no debería existir una interacción directa entre ellos, de manera que el mecanismo de transferencia de electrones no ha sido claramente identificado.

Generalidades de Dopamina β -monooxigenasa y Monooxigenasa α -hidroxilante de peptidilglicina

Las enzimas dopamina β -monooxigenasa (D β M) y monooxigenasa α -hidroxilante de peptidilglicina (PHM) pertenecen a una familia pequeña de proteínas de cobre que se encuentra exclusivamente en organismos eucariontes. ^[13] Estas catalizan la transformación de dopamina en norepinefrina (D β M) y la α -hidroxilación de péptidos con glicina C-terminal (PHM) a su producto α -hidroxilado, ilustración 3.

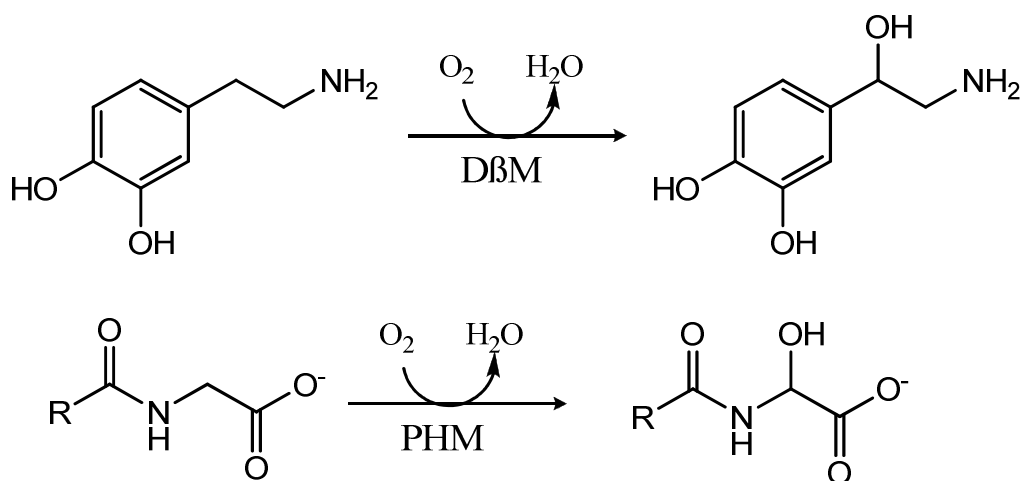


Ilustración 3. Reacciones catalizadas por DβM y PHM

La comparación de la secuencia primaria de ambas enzimas indica que tienen un núcleo central de aproximadamente 300 aminoácidos, de los cuales 27 % son idénticos y 40 % son homólogos^[13]. Ambas enzimas catalizan la hidroxilación de un enlace C-H en el sustrato, utilizando oxígeno molecular tanto estereo como regioselectivamente;^[11, 12] se ha demostrado mediante estudios cinéticos que el mecanismo de hidroxilación del sustrato que siguen ambas enzimas es idéntico a pesar de emplear sustratos muy diferentes.^[14]

El ciclo enzimático comienza con ambos cobres en el estado de oxidación I. Cuando el sustrato está presente el O₂ reacciona con la proteína reducida, formando un intermediario reactivo Cu/O₂, el cual rompe un enlace C-H en el sustrato vía abstracción de un átomo de hidrógeno.^[15]

Los cobres presentes en el sitio activo de estas enzimas presentan funciones diferentes: en uno se lleva a cabo la hidroxilación del sustrato (Cu_M), y el otro almacena y transfiere electrones (Cu_H).^[13] La estructura de rayos X del complejo Cu-O₂ en la enzima PHM reveló que el O₂ se enlaza al Cu_M de forma terminal, es decir a través de un solo átomo de oxígeno (Ilustración 4).^[16]

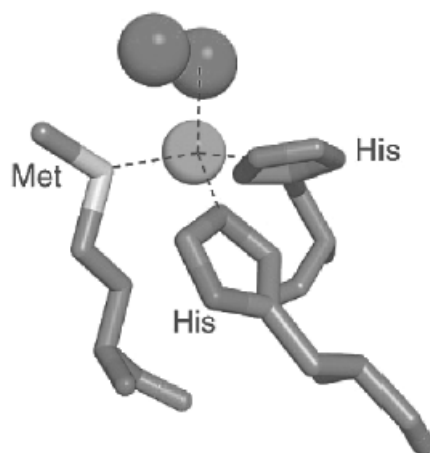


Ilustración 4. Compuesto precatalítico de la enzima PHM, adaptado de referencia [15].

Se han sugerido varios intermediarios Cu/O₂ como especies reactiva, entre ellos Cu^{II}-OOH (hidroperoxo), Cu^{II}-OO[•] (superoxo) y Cu^{II}-OO²⁻ (peroxo). A la fecha, el intermediario más aceptado por la mayoría de los autores es Cu^{II}-OO[•] (Cu^{II}-superoxo), que se forma de la reducción en un electrón del dióxígeno por Cu_M^I, basándose en datos experimentales^[13] y cálculos teóricos;^[11, 15] sin embargo no hay concordancia en los mecanismos propuestos para la transferencia de electrones de Cu_H a Cu_M y en la formación del sustrato hidroxilado.

Modelos sintéticos

Para poder entender el funcionamiento de las metaloenzimas, cuya producción y aislamiento puede ser extremadamente complicado, se han diseñado y sintetizado sistemas inorgánicos más simples que pretenden parecerse a los centros activos de las proteínas. Estos sistemas proporcionan una serie de datos espectroscópicos, estructurales y de reactividad, los cuales se pueden correlacionar con sistemas complejos para determinar el efecto del cuerpo proteico sobre el centro metálico y desarrollar compuestos sintéticos que realicen las mismas funciones; en algunos casos, también se han identificado las propiedades electrónicas de los modelos con el respaldo de estudios teóricos.^[17]

En este contexto, existe gran cantidad de información de modelos inorgánicos que mimetizan parcial o totalmente el comportamiento de diferentes enzimas de cobre, estos compuestos tiene ligantes con donadores N y S principalmente. En el caso particular de los modelos de las monooxigenasas D β M y PHM el estudio se centra en la síntesis de complejos de Cu^I y su interacción con oxígeno molecular;^[18, 19] sin embargo la información correspondiente a estas monooxigenasas es particularmente escasa.

Complejos de cobre con β -dicetoiminatos

Los β -dicetoiminatos son ligantes formados por un esqueleto básico de tres átomos de carbono y dos de nitrógeno N,N'-disustituidos, con carga formal deslocalizada de -1, lo que le confiere rigidez al sistema. Estos compuestos pueden tener varios tipos de N-sustituciones, incrementando el número de átomos donadores y/o impedimento estérico sobre el centro metálico.^[20]

Los complejos de Cu^{II} que se han sintetizado con este tipo de ligantes son forzados a tener una geometría y número de coordinación inusual para este catión, similar al estado entático de las enzimas azules de cobre.^[21] Los complejos formados con una sal de Cu^I al ser oxidados forman aductos 1:1 Cu-O₂ coordinados de forma lateral (a través de ambos átomos de oxígeno) y el cobre en estado de oxidación Cu^{III}, los cuales se han aislado e incluso caracterizado cristalográficamente; la distancia observada O-O es de 1.39 Å, lo cual es congruente con una formulación de tipo peróxido (ilustración 5).^[1]

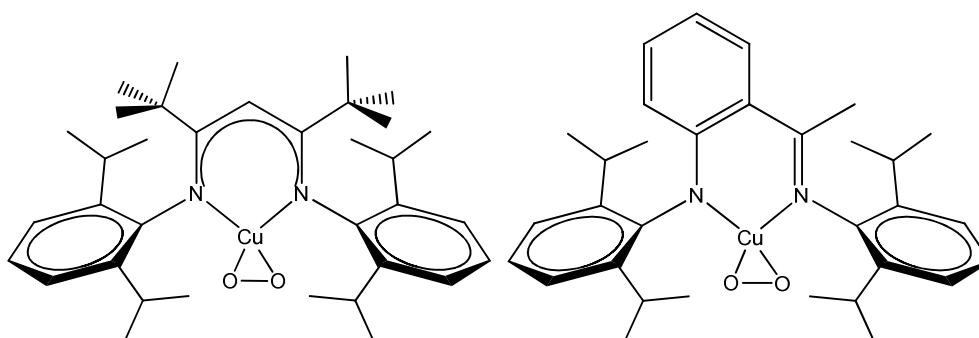


Ilustración 5. Cu-O₂ (1:1), con ligantes β -dicetoiminatos.^[1]

Aprovechando las sustituciones que se pueden llevar a cabo en este tipo de ligantes se han incluido sustituyentes tioéter (ilustración 6), los cuales se coordinan en complejos con Cu^{II} con distancias de enlace 2.379 Å cuando X = metilo (Me) y 2.594 Å cuando X = fenilo (Fen). Los complejos sintetizados con Cu^{I} dan origen a tetrámeros en estado sólido con distancias Cu-S ~2.16 Å, que al exponerse a O_2 presentan propiedades espectroscópicas semejantes a los ligantes sin el tioéter; sin embargo cálculos teóricos muestran que la estructura más probable es $[(\text{L}^{\text{iPr,SX}}\text{Cu})_2(\mu\text{-O})_2]$, con el oxígeno coordinado de forma lateral, a dos centros metálicos.^[22]

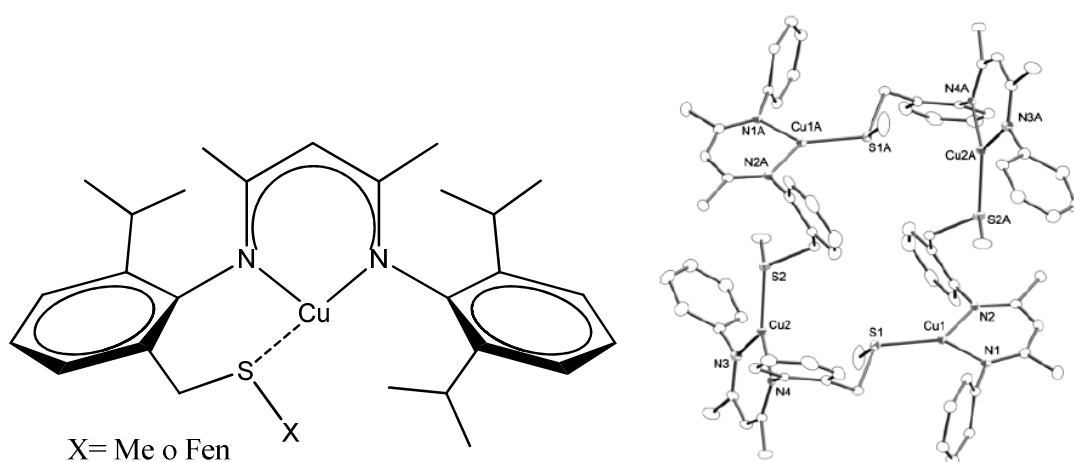


Ilustración 6. Izquierda: estructura de complejos $\text{L}^{\text{iPr,SX}}$ con Cu^{II} . Derecha: tetrámero en estado sólido

Complejos de cobre con ligantes tipo N_4 y N_3

Este tipo de ligantes presenta una amina terciaria central, la cual puede ser sustituida por gran cantidad de grupos funcionales. Los primeros modelos inorgánicos de enzimas de cobre fueron sintetizados con ligantes tipo N_4 , dado que en muchas enzimas el cobre se encuentra únicamente coordinado a histidinas. Uno de los ligantes más estudiados ha sido TMPA (tris(2-metilpiridil)amina): el complejo de Cu^{I} al reaccionar con oxígeno forma un compuesto $[\{\text{TMPACu}^{\text{II}}\}_2(\mu\text{-1,2-O}_2^{2-})]^{2+}$ tipo terminal, en el cual el oxígeno se enlaza de forma reversible,^[19, 23] como se muestra en la ilustración 7.

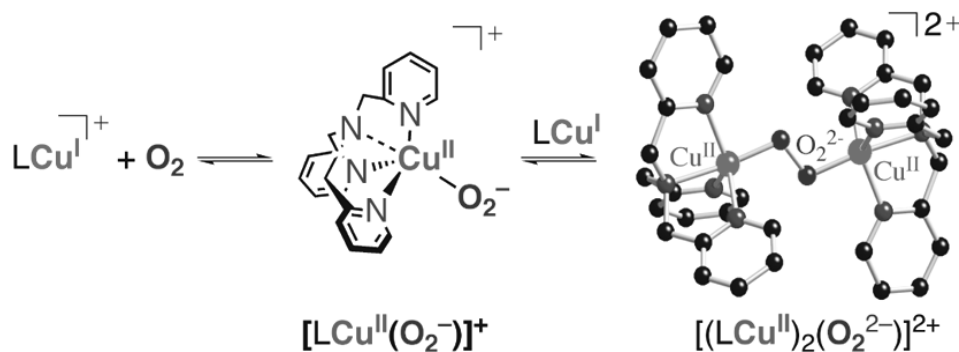


Ilustración 7. Esquema que muestra la interacción con oxígeno del complejo Cu^I-TMPA.^[24]

Recientemente se han desarrollado modelos de ligantes tipo N₄, dando origen entre otros al complejo [(TMG₃tren)CuO₂]⁺ (TMG₃tren = tris[2-[N-N-(1,1,3,3-tetrametilguanidino)]etil]amina) el cual forma un complejo superoxo (O-O 1.28 Å) terminal,^[25] al igual que el detectado en el complejo precatalítico de la enzima PHM (O-O 1.23 Å). El compuesto es paramagnético y los cálculos teóricos indican que esta especie es capaz de sustraer un átomo de hidrógeno.^[26] La reactividad del complejo se ha estudiado con un donador H•, con lo cual se lleva a cabo la activación del enlace C-H y se inserta un átomo de oxígeno en el grupo N-metil del ligante, formando un producto Cu^{II}-alcóxido.^[27] Los mismos resultados se han observado de la reacción del [Cu(TM₃tren)]²⁺ con peróxido de hidrógeno y de [Cu(TM₃tren)]⁺ con el agente de transferencia de oxígeno PhIO (iodosilbenceno), ilustración 8. Esta observación demuestra que la hidroxilación del enlace C-H en la enzima involucra la abstracción de un átomo de hidrógeno; la formación del intermediario hidroperoxo como reactivo para llevar a cabo la oxidación del ligante se sustentó mediante cálculos teóricos.^[28]

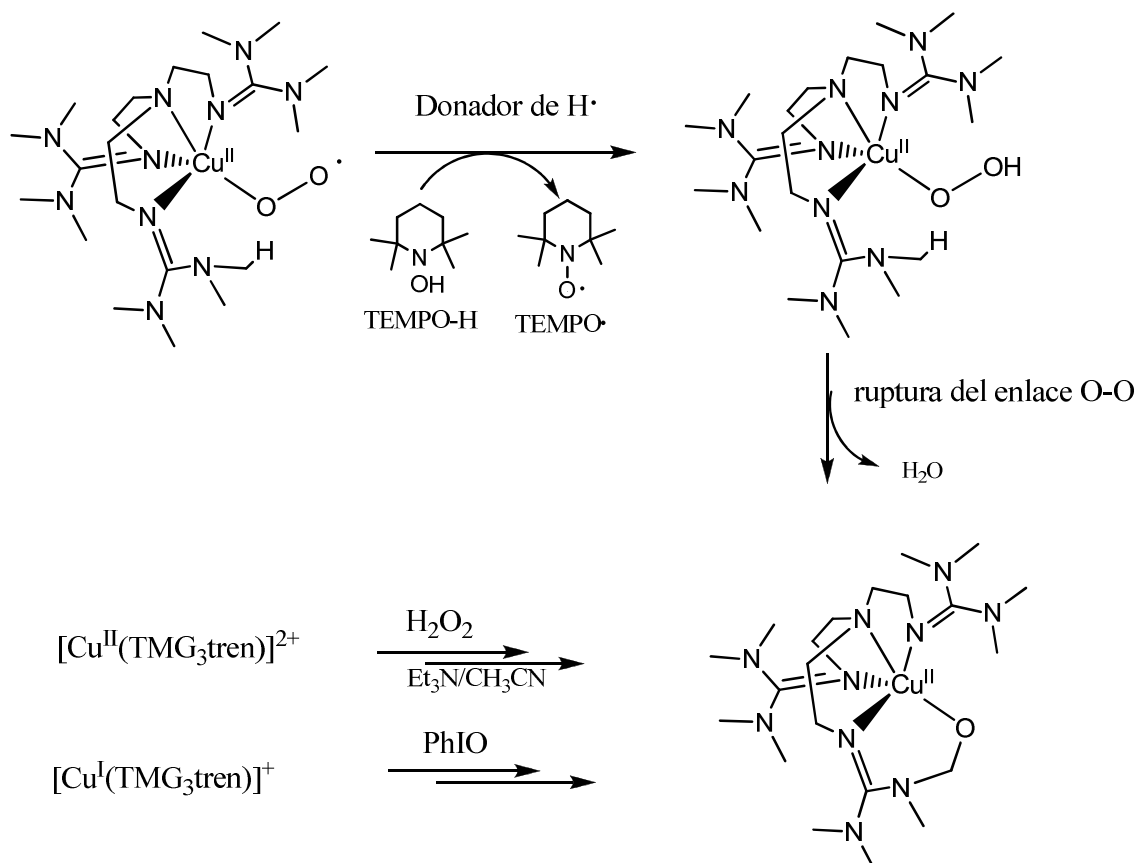


Ilustración 8. Vías mediante las cuales se genera el intermediario alcóxido con complejos Cu-TMG₃tren.^[27]

Otro ejemplo de complejo Cu^{II}-superoxo es el que se forma con el ligante L^X, ligante tipo N₃, cuyos complejos de Cu^I son tricoordinados con geometría tipo T, mientras que los complejos de Cu^{II} presentan una geometría de tetraedro distorsionado, ilustración 9. Al exponer los complejos de Cu^I a dióxígeno a bajas temperaturas (-85 °C) se observa la formación de un complejo Cu^{II}-superoxo con el oxígeno coordinado de forma terminal, el cual se caracterizó por espectroscopía UV-visible y Raman.^[29]

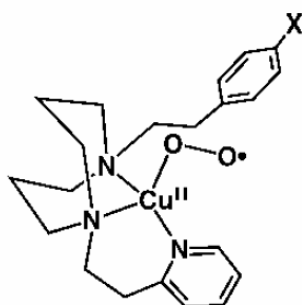


Ilustración 9. Cu^{II}-superoxo con L^X.^[29]

La mayoría de centros de cobre en las enzimas están enlazados a N, sin embargo existen otros centros que se encuentran enlazados a N y S (ilustración 2), por lo que resulta fundamental entender cual es el papel del azufre en estas enzimas.

Complejo de cobre con ligantes tipo N₃S y N₂S

Los modelos basados en las enzimas PHM y DβM intentan emular el ambiente de coordinación de Cu_M, para lo cual se han sintetizado complejos N₃S y N₂S con Cu^{II} y Cu^I, con los cuales se pretende aportar información sobre el efecto de la metionina sobre el ion cobre en estos sitios activos, ilustración 10.

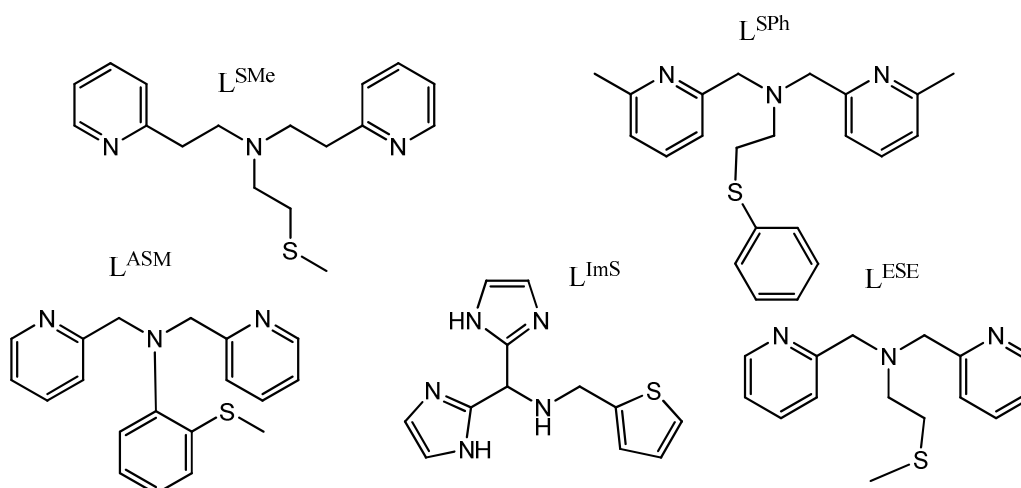


Ilustración 10. Ligantes tipo N₃S.

Se sabe que los ligantes del tipo N₃S con metiltioéter estabilizan complejos de Cu^I por la coordinación del azufre, lo que desfavorece la interacción con oxígeno; los complejos de Cu^{II} con ligantes N₃S reaccionan con peróxido de hidrógeno, dando como resultado la sulfonación del ligante.^[10, 30] Se cree que el compuesto Cu^{II}-hidroperoxo es el precursor de las sulfonaciones,^[10] ya que se logró caracterizar un compuesto Cu^{II}-hidroperoxo, con un ligante análogo tipo N₃S-fenilo.^[31]

En general los complejos con ligantes N_3S y Cu^I al reaccionar con oxígeno molecular forman complejos del tipo $[(N_3S)Cu^I]_2(\mu-1,2-O_2^{2-})^{2+}$ como se muestra en la ilustración 11, cuya formación es reversible a $-125\text{ }^\circ\text{C}$, además de ser estables a dicha temperatura.^[24] Las geometrías de los complejos mencionados se resumen en la tabla 1.

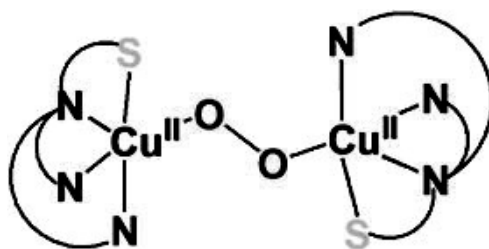


Ilustración 11. Complejos terminales $\mu-1,2$ -peroxodicobre .^[24]

Tabla 1. Resumen propiedades de ligantes tipo N_3S . Geometría, distancia Cu-S y potenciales de media onda referenciados al sistema ferricinio/ferroceno (Fc^+/Fc).

Ligante	Geometría del complejo con Cu^{II}	Cu-S (Å)	$E_{1/2}$ (mV)/ Fc^+-Fc
L^{SMe} [30]	Pirámide base cuadrada con S en posición ecuatorial.	2.335	
L^{SPh} [31]	Pirámide base cuadrada con S en posición axial.	2.604	
L^{ESE} [24, 32]	Octaédro distorsionado con S en posición axial.	2.528	-280
L^{ASM} [24]	Octaédro distorsionado con S en posición axial.	2.655	-50
L^{ImS} [33]	Complejo tipo $3Cu-2$ Ligantes, Cu central unido a S con geometría octaédrica, dos Cu terminales con geometría de pirámide base cuadrada.	3.136	

Dado que el ambiente de coordinación en el sitio Cu_M de las enzimas monooxigenasas es de tipo N_2S , se han reportado también complejos que tienen ese ambiente de coordinación. Para los complejos del ligante L^{ANS} (ilustración 12) se obtuvieron las estructuras cristalinas con la técnica de difracción de rayos X: el complejo de Cu^{II} tiene una geometría de bipirámide trigonal con el azufre en posición axial y una distancia de enlace Cu-S de 2.387 Å; en el caso del complejo con Cu^I la geometría es tetraédrica con distancia de enlace Cu-S 2.292 Å y una molécula de disolvente (CH_3CN) para completar la geometría.

La reacción del complejo $[(L^{ANS})Cu^I(CH_3CN)]^+$ con O_2 da como resultado el compuesto $[(L^{ANS})Cu^{II}]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-O_2^{2-})^{2+}$, con el oxígeno coordinado de forma lateral, de manera similar a lo que ocurre con su análogo tipo N_3 . La misma prueba de oxidación se realizó para $[(L^{ANSPH})Cu^I(CH_3CN)]^+$, obteniendo un compuesto bis- μ -oxo-dicobre(III), con el cobre en el mismo estado de oxidación que se observa en los compuestos β -dicetiminatos;^[34] en el complejo bis- μ -oxo-dicobre(III) no hay evidencia de que el azufre se coordine al ion metálico, lo cual se atribuye al impedimento estérico del grupo fenilo.

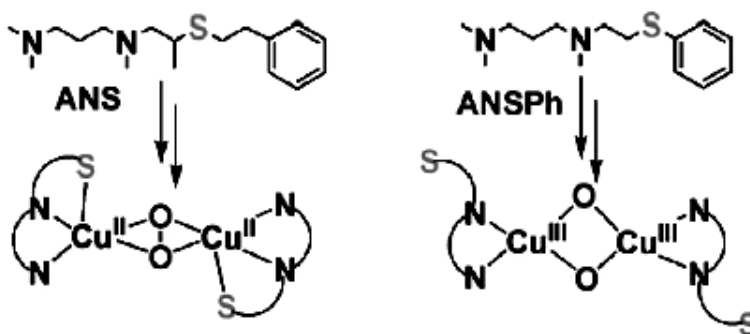


Ilustración 12. Ligantes tipo N_2S y su interacción con oxígeno molecular.^[34]

Dentro del grupo de investigación se ha sintetizado una familia de ligantes con diferentes átomos donadores N y S, los cuales han permitido estudiar diversas propiedades espectroscópicas, de reactividad y propiedades de oxidoreducción, en complejos de cobre en diferentes estados de oxidación. El ligante politioéter L^R (ilustración 13), es un ejemplo de ligante capaz de estabilizar al ion Cu^I , el cual no es oxidado en presencia de oxígeno; los complejos de Cu^{II} de L^R no son estables y se obtiene como producto mayoritario una sal de Cu^I por oxidación del ligante.^[35]

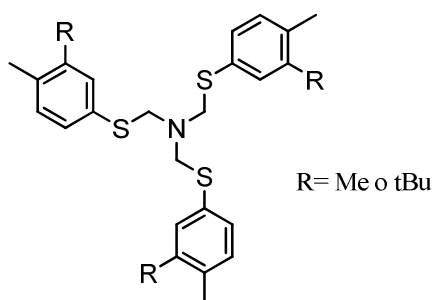


Ilustración 13. Ligante L^R .^[35]

En particular los ligantes propuestos en este trabajo (ilustración 14) pretenden emular el ambiente de coordinación del Cu_M en las enzimas monooxigenasas de cobre. En el sitio activo de dichas metaloenzimas el cobre se coordina a dos imidazoles provenientes de histidinas y un tioéter proveniente de metionina.

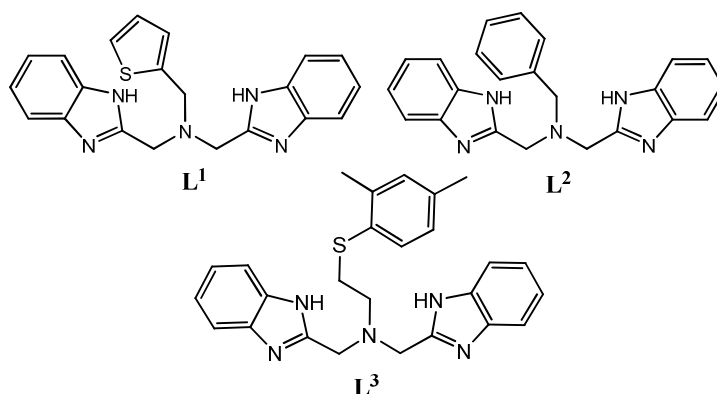


Ilustración 14. Ligantes bis(2-metilbencimidazolil)amina sintetizados.^[36]

Los ligantes presentan dos grupos bencimidazol que proporcionan mayor protección estérica que los imidazoles; además, la sustitución del bencimidazol en la posición 2 (entre ambos átomos de nitrógeno) con un grupo metileno le proporciona una capacidad donadora similar a la del imidazol en el aminoácido histidina, como se puede verificar en los valores de pKa: 6.00 para el par conjugado imidazolio/imidazol de la histidina, y 6.15 para 2-metilbencimidazolio/2-metilbencimidazol. Con respecto a la amina central, el sustituyente R es diferente para cada compuesto, dos de los cuales contienen azufre a tres enlaces de distancia del nitrógeno central: tiofeno para el caso de **L**¹, y tioéter para el caso de **L**³. Por otra parte **L**² es considerado el blanco ya que no contiene azufre; todos los ligantes presentan un ambiente aromático para contar con un grado de impedimento estérico similar.

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar ligantes con nitrógeno y azufre como átomos donadores, para formar los compuestos de coordinación con Cu en sus distintos estados de oxidación (I y II), que permita determinar la influencia del azufre sobre las propiedades espectroscópicas y estructurales de los complejos metálicos.

Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar ligantes bis(bencimidazolil)amina con diferentes sustituyentes en la amina central, incluyendo los grupos funcionales azufrados tiofeno y tioéter.
- Estudiar la reactividad de los ligantes con sales de Cu^I y Cu^{II} que permitan la formación de compuestos cristalinos estables, para llevar a cabo la caracterización espectroscópica y estructural de los complejos.
- Determinar mediante voltamperometría cíclica los potenciales de media onda para los sistemas Cu^I/Cu^{II} de los complejos obtenidos.

HIPÓTESIS

Los ligantes tipo N_3 podrán formar complejos estables con Cu^I y Cu^{II} . De estos ligantes, los que contienen azufre como donador podrán generar ligantes tipo N_3S , dependiendo si se lleva a cabo la coordinación del azufre al metal.

El azufre coordinado cambiará la geometría de coordinación del cobre, lo cual se verá reflejado en las propiedades espectroscópicas de los complejos.

La coordinación del azufre ayudará a estabilizar complejos con Cu^I , lo que se manifestará en el potencial de reducción del sistema Cu^I/Cu^{II} de los compuestos, favoreciendo una disminución en los valores de $E_{1/2}$.

PARTE EXPERIMENTAL

Procedimientos generales. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Electrothermal Mel-Temp y no fueron corregidos. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 entre 4000 y 400 cm^{-1} por el método de pastilla con KBr. Los espectros de RMN se obtuvieron a 300 (^1H) y 75 (^{13}C) MHz con un espectrómetro JEOL Eclipse 300 en disolventes deuterados con tetrametilsilano como referencia interna o empleando los protones residuales del disolvente. Los espectros de masas (FAB-Fast Atom Bombardment) se obtuvieron en un espectrómetro de masas JEOL JMS-SX-102A con un voltaje de aceleración de 10 keV, con una matriz de alcohol nitrobenílico y átomos de Xenon a 6 keV, o en un espectrómetro Bruker Daltonics Esquire 6000 con trampa de iones (electrospray). Los análisis elementales fueron obtenidos con aparato Exeter Analytical CE-440. La susceptibilidad magnética se midió en una balanza Sherwood Scientific. Los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) se adquirieron en tubos de cuarzo a temperatura ambiente o 77 K con un espectrómetro JEOL JES-TE300 operando en la frecuencia de banda X (9.4 GHz) con un campo de modulación de 100 KHz y una cavidad cilíndrica (modo TE_{011}). La medida externa del campo magnético estático se hizo con un gaussómetro de precisión JEOL ES-FC5. Para las medidas a baja temperatura se utilizó un controlador de temperatura variable ITC⁵⁰³ (Oxford). Para la adquisición y manipulación de los espectros se usó el programa ESPRIT-382, v.1-916.

Cristalografía de rayos X. Monocristales adecuados se montaron en un difractor Bruker SMART equipado con un detector de área Apex CCD. Los datos fueron corregidos con barrido tipo omega e integrados utilizando un celda unitaria adecuada con el programa de paquetería Bruker SAINT. Las estructuras se resolvieron utilizando el programa SHELXS-97.

Voltamperometría cíclica. Se llevó a cabo con un potencióstato/galvanostato modelo 263 A, marca Princeton Applied Research. Los electrodos utilizados fueron: carbono vítreo, electrodo de trabajo; alambre de platino, electrodo auxiliar; plata/cloruro de plata, electrodo de referencia; todos los voltamperogramas se obtuvieron a una velocidad de barrido de 200 mV/s. Se

utilizó acetonitrilo grado biotecnológico como disolvente y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio como electrolito soporte.

Obtención de ligantes^[36]

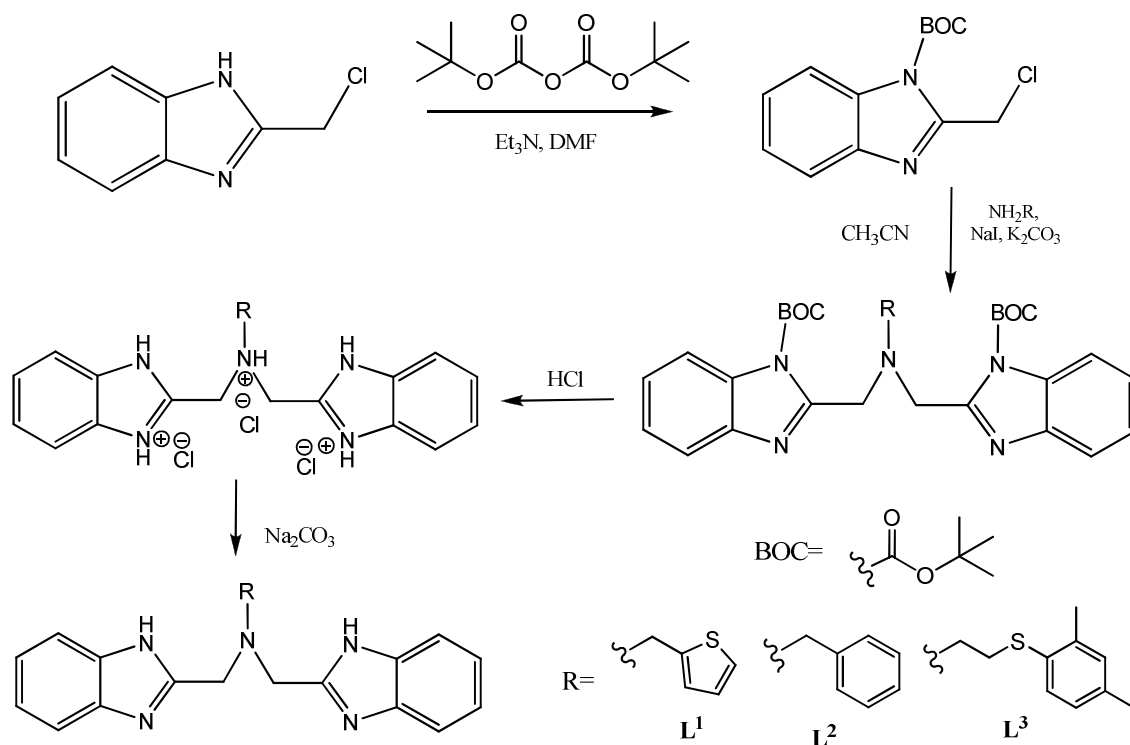


Ilustración 15. Síntesis general de los ligantes.^[36]

La síntesis de los ligantes mostrada en la ilustración 15, se llevó a cabo según lo reportado en la referencia 35, con ligeras modificaciones para la eliminación del grupo protector de aminas BOC (terbutoxicarbonilo): los compuestos **BOC₂Lⁿ** (1 mmol) se disolvieron en acetona, se agregaron 4 mL de HCl 3 M (12 mmol), la mezcla se agitó por 12 horas a temperatura ambiente. El sólido resultante cristaliza por evaporación lenta de acetona. El sólido fue filtrado y redisoluto en agua, se agregó Na₂CO₃ hasta llegar a pH 11, y el precipitado (**Lⁿ·xHCl**, $x < 1$) se filtró y se secó a alto vacío.

Los ligantes fueron caracterizados por espectroscopía infrarrojo, resonancia magnética nuclear de protón y resonancia magnética nuclear de carbono 13; su pureza fue determinada mediante el punto de fusión.

bis(2-metilbencimidazol)-2-metilaminotiofeno (L¹)

Rendimiento 80 %, pf 185 °C. IR (KBr) ν_{\max} : 3094 (intensa), 2919, 2828, 2618 (débil), 1892, 1621, 1534, 1434 (intensa), 1344, 1272, 1221, 1105, 1022, 833, 749 (intensa), 706, 436 cm^{-1} . ¹H RMN (300 MHz, DMSO): δ = 3.3 (s, 2 H), 3,981 (s, 4 H), 7 (m, 1 H), 7.09 (m, 1H), 7.15 (m, 4 H), 7.44 (s, 1H), 7.55 (m, 4H) ppm. ¹³C RMN (75 MHz, DMSO): δ = 50.71, 51.27, 114.82, 121.43, 125.7, 126.76, 121.18, 139.91, 152.06 ppm.

bis(2-metilbencimidazol)-bencilamina (L²)

Rendimiento 65 %, pf 163-164°C. IR (KBr) ν_{\max} : 3093, 3057, 3009 2918, 1622, 1537, 1433 (intensa), 1345, 1272, 1220, 1119, 1025, 845, 743 (intensa), 701, 614, 435 cm^{-1} . ¹H RMN (300 MHz, DMSO): δ = 3.71(s, 2 H), 3.92(s, 4 H), 7.15 (m, 4 H), 7.17 (m, 1H), 7.34 (m, 2 H), 7.55 (s, 2H), 7.48 (m, 4H) ppm. ¹³C RMN (75 MHz, DMSO): δ = 51.75, 57.57, 122.07, 127.73, 128.78, 129.64, 138.09, 152.82 ppm.

bis(2-metilbencimidazol)- 2-etilamino-1-(2,4-dimetilfenil)tioéter (L³)

Rendimiento 82 %. IR (KBr) ν_{\max} : 3090, 3056, 2921, 2856, 1621, 1534, 1434 (intensa), 1350, 1272, 1218, 1118, 1022, 810, 745 (intensa), 666 cm^{-1} . ¹H RMN (300 MHz, CD₃CN) δ = 2.08(s, 6H), 2.73 (m, 2H), 2.96 (m, 2H), 3.98(s, 4H), 6.5 (m, 1H), 6.84(m, 2H), 7.16 (m, 4H), 7.53 (m, 4H) ppm.

Síntesis de complejos de Cu^{II}

Procedimiento general: los disolventes y reactivos se utilizaron como se recibieron de los proveedores comerciales. Se utilizaron cantidades equimolares de la sal de cobre y Lⁿ•xHCl las cuales se disolvieron en metanol y se dejaron en agitación por 12 horas a temperatura ambiente; posteriormente se evaporó el metanol a presión reducida, se agregó dietiléter para favorecer la precipitación de los complejos, estos se filtraron, y los sólidos obtenidos fueron secados en alto vacío.

[CuL¹(ClO₄)(H₂O)](ClO₄)·H₂O (C¹)

L¹·xHCl (0.10 g, 0.24 mmol), Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.10 g, 0.27 mmol), metanol (5 mL), sólido azul (0.12 g, 0.18 mmol, 71 %). Punto de fusión 176-178 °C. Análisis elemental obtenido C, 37.69; H, 3.50; N, 9.84; calculado para: C₂₁H₂₃Cl₂CuN₅O₁₀S: C, 37.54; H, 3.45; N, 9.46. IR (KBr) ν_{\max} : 3530 (intensa), 3282 (intensa), 3165-3072 (débil), 1623, 1598, 1541, 1478, 1451, 1384, 1332, 1287 (débil), 1091 (muy intensa), 923, 852, 814, 750, 719, 625, 468 (débil) cm⁻¹. Absorción UV-Visible en metanol, λ_{\max} : 695 nm, ϵ : 121 M⁻¹cm⁻¹. Susceptibilidad magnética 1.70 MB equivalente a 0.98 electrones desapareados, recristalización en metanol/agua a 4 °C.

[CuL²(ClO₄)(H₂O)](ClO₄)(H₂O) (C²)

L²·xHCl (0.20 g, 0.50 mmol), Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.20 g, 0.55 mmol), metanol (10 mL), sólido verde (0.15 g, 0.35 mmol, 70 %). Punto de fusión 272-278 °C. Análisis elemental obtenido C, 40.20; H, 3.72; N, 9.88; calculado para C₂₃H₂₇Cl₂CuN₅O₁₁: C, 40.39; H, 3.98; N, 10.24. Espectrometría de masas, electrospray m/z = 529 [L²CuClO₄]⁺, m/z = 429 [L²Cu]⁺. IR (KBr) ν_{\max} : 3541 (intensa), 3272 (intensa), 3164, 3069, 2953 (débil), 2000-1600, 1598, 1540, 1479, 1453, 1384, 1323, 1287, 1211 (débil), 1090 (muy intensa), 920, 842, 752, 703, 622, 454, 429 (débil) cm⁻¹. Absorción UV-Visible en metanol, λ_{\max} : 709 nm, ϵ : 138 M⁻¹cm⁻¹. Susceptibilidad magnética 1.82 MB equivalente a 1.08 electrones desapareados. Recristalización en metanol/agua a 4 °C.

[CuL³(ClO₄)(H₂O)](ClO₄)(H₂O) (C^{3a})

BOC₂L³ (0.38 g, 0.56 mmol), Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.21 g, 0.56 mmol), metanol (15 mL), sólido verde (0.33 g, 0.47 mmol, 84 %). Punto de fusión 175-183 °C (descompone). Análisis elemental obtenido: C, 44.06; H, 4.41; N, 9.42; calculado para C₂₇H₃₁Cl₂CuN₅O₁₉S: C, 44.06; H, 4.24; N, 9.51. IR (KBr) ν_{\max} : 3328 (intensa), 3072, 2978, 2926 (débil), 1763, 1624, 1543, 1478, 1452, 1381, 1323, 1278 (débil), 1101 (muy intensa), 923, 811, 750, 624, 435 cm⁻¹. Absorción UV-Visible en metanol λ_{\max} : 681 nm, ϵ : 129 M⁻¹cm⁻¹. Susceptibilidad magnética 1.77 MB equivalente a 1.03 electrones desapareados.

[CuL³Cl(H₂O)](ClO₄)(H₂O) (C^{3b})

L³·xHCl (0.26 g, 0.50 mmol), Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.20 g, 0.54 mmol), metanol (10 mL), sólido verde (0.38 g, 0.47 mmol, 87 %). Punto de fusión 138-150 °C (descompone). IR (KBr) ν_{\max} : 3300 (intensa), 3074, 2986, 2932 (débil), 1624, 1600, 1544, 1478, 1452, 1382, 1324, 1280 (débil), 1102 (muy intensa), 925, 809, 752, 622, 433 cm⁻¹. Absorción UV-Visible en metanol λ_{\max} : 696 nm, ϵ : 90 M⁻¹cm⁻¹. Recristalización en acetato de etilo/acetonitrilo a -20 °C.

[CuL¹Cl₂] (C⁴)

L¹·xHCl (0.06 g, 0.15 mmol), CuCl₂·2H₂O (26 mg, 0.15 mmol), metanol (5 mL), sólido color verde agua (0.07 g, 0.14 mmol, 94 %). Punto de fusión 214-216 °C. Análisis elemental obtenido: C, 49.84; H, 4.04; N, 13.87, calculado para C₂₁H₁₉Cl₂CuN₅S: C, 49.69; H, 3.77; N, 13.96. Espectrometría de masas, electrospray m/z = 471 [L¹CuCl]⁺. IR (KBr) ν_{\max} : 3429 (débil), 3078, 3028, 2976, 2901 (intensa), 2852, 2769, 2628, 2482 (débil), 2000-1600 (sobretonos), 1615, 1534 (débil), 1467, 1450 (intensa), 1373, 1318, 1273 (débil), 1112, 1046, 994, 953, 866, 826 (débil), 763, 705 (intensa), 495, 427 (débil) cm⁻¹. Absorción UV-Visible en metanol, λ_{\max} : 716 nm, ϵ : 134 M⁻¹cm⁻¹. Susceptibilidad magnética 1.88 MB, equivalente a 1.13 electrones desapareados. Recristalización en metanol a 4 °C.

[CuL²Cl₂] (C⁵)

L²·xHCl (0.20 g, 0.55 mmol), CuCl₂·2H₂O (0.94 g, 0.55 mmol), metanol (10 mL), sólido azul (0.21 g, 0.41 mmol, 75 %). Punto de fusión 244-247°C, (descompone). Análisis elemental obtenido C, 52.99; H, 4.03; N, 13.53; calculado para C₂₃H₂₃Cl₂CuN₅O: C, 53.13; H, 4.46; N, 13.47. Espectrometría de masas, electrospray m/z = 465.5 [L²CuCl]⁺. IR (KBr) ν_{\max} : 3379 (débil), 3243, 3068, 3032 (intensa), 2907, 2856, 2769, 2629, 2483 (débil), 2000-1600 (sobretonos), 1617, 1592, 1535 (débil), 1451 (intensa), 1381, 1320, 1276 (media), 1235, 1118, 1047, 996, 954, 865 (débil), 745, 700 (intensa), 626, 496, 426 (débil) cm⁻¹. Absorción UV-Visible en metanol, λ_{\max} : 716 nm, ϵ : 145 M⁻¹cm⁻¹. Susceptibilidad magnética 1.92 MB, equivalente a 1.17 electrones desapareados. Recristalización en metanol a temperatura ambiente.

[CuL³Cl₂] (C⁶)

L²·xHCl (0.05 g, 0.12 mmol), **CuCl₂·2H₂O** (0.02 g, 0.12 mmol), metanol (5 mL), sólido verde (0.05 g, 0.08 mmol, 67 %). Punto de fusión 160-164 °C. Análisis elemental obtenido C, 51.48; H, 5.32; N, 10.77; calculado para **C₂₈H₃₇Cl₂CuN₅SO₃**: C, 51.10; H, 5.67; N, 10.64. Espectrometría de masas, electrospray $m/z = 539.6$ [**L³CuCl**]⁺. IR (KBr) ν_{\max} : 3403 (intensa), 3102, 3037, 2971, 2913 (intensa), 2765, 2639, 1622, 1597, 1544 (débil), 1475, 1450 (intensa), 1384, 1324, 1276 (media), 1224, 1090 (débil), 1048 (media), 1000, 921, 810 (débil), 748 (intensa), 550, 494, 436 (débil) cm^{-1} . Absorción UV-Visible en metanol, λ_{\max} : 694 nm, ϵ : 89 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Susceptibilidad magnética 2.00 MB, equivalente a 1.23 electrones desapareados, recristalización en metanol/agua a 4 °C.

Síntesis de complejos de Cu^I

Procedimiento general: los compuestos fueron manipulados en atmósfera inerte de N₂ en una caja de guantes o línea de vacío con técnicas de Schlenk. Los disolventes fueron secados utilizando métodos estándar y destilados bajo N₂ antes de utilizarse. La sal de cobre se disolvió en acetonitrilo y posteriormente se agregó el ligante disuelto en el mismo disolvente; el matraz Schlenk debidamente cerrado se pone en agitación y calentamiento por 3 horas a 60 °C. Posteriormente se reduce el volumen original a la mitad y se agrega éter para precipitar los compuestos, se filtran y secan en alto vacío.

[CuL¹(ClO₄)] (C⁷)

L¹ (0.15 g, 0.40 mmol), **[Cu(CH₃CN)₄]ClO₄** (0.13 g, 0.40 mmol), sólido blanco, (0.10 g, 0.18 mmol, 45 %). Punto de fusión 225-234 °C (descompone). Análisis elemental obtenido: C, 45.96; H, 3.54; N, 12.46; calculado para **C₂₁H₂₁ClCuN₅O₅S**: C, 45.49; H, 3.82; N, 12.63. Espectrometría de masas, electrospray $m/z = 436$ [**L¹Cu**]⁺. IR (KBr) ν_{\max} : 3233 (intensa), 3067, 2926, 2826 (débil), 1621, 1599, 1535 (débil), 1496, 1461 (intensa), 1340, 1284, 1208 (media), 1121 (muy intensa), 1038 (intensa), 965, 923, 851, 823 (débil), 746 (intensa), 709, 622 (intensa), 497, 434 (débil) cm^{-1} . RMN ¹H (CD₃CN, 300

MHz): δ /ppm 10.97 (s, 2 H, *NHBz*), 7.78 (s, 2H, *Bz*), 7.50 (s, 2 H, *Bz*), 7.28 (s, 5H, *Bz*, *Tiof*), 7.00 (s, 1 H, *Tiof*), 6.91 (s, 1 H, *Tiof*), 3.99 (s, 2H, *NCH₂Tiof*), 3.90 (s, 4H, *NCH₂Bz*). RMN ¹³C (*CD₃CN*, 75 MHz): δ /ppm 153.88 (*Bz*), 142.28 (*Bz*), 141.80 (*Bz*), 134.56 (*Tiof*), 128.89 (*Tiof*), 128.15 (*Tiof*), 127.45 (*Tiof*), 125.04 (*Bz*), 124.41 (*Bz*), 119.00 (*Bz*), 113.90 (*Bz*), 54.82 (*NCH₂Tiof*), 50.84 (*NCH₂Bz*).

[CuL²(ClO₄)] (C⁸)

L² (0.20 g, 0.55 mmol), [Cu(CH₃CN)₄]ClO₄ (0.18 g, 0.55 mmol), sólido blanco (0.16 g, 0.29 mmol, 53 %). Punto de fusión 196-200°C (descompone). Análisis elemental obtenido: C, 49.54; H, 4.54; N, 12.82; calculado para C₄₆H₄₈Cl₂Cu₂N₁₀O₁₁: C, 49.55; H, 4.34; N, 12.56. Espectrometría de masas, electrospray *m/z* = 430.1 [**L²Cu**]⁺. IR (KBr) ν_{max} : 3243 (intensa), 3065, 2970, 2926, 2847 (débil), 1621, 1599, 1535 (débil), 1492, 1453 (intensa), 1389, 1344, 1275 (media), 1124 (muy intensa), 1034 (intensa), 968, 917, 848 (débil), 749 (intensa), 701, 622 (intensa), 494, 439 (débil) cm⁻¹. RMN ¹H (*CD₃CN*, 300 MHz): δ /ppm 10.85 (s, 2 H, *NHBz*), 7.89 (m, 2H, *Bz*), 7.61 (m, 2 H, *Bz*), 7.52 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H, *Ar*), 7.38 (m, 7 H, *Bz*, *Ar*), 3.97 (s, 4H, *NCH₂Bz*), 3.88 (s, 2H, *NCH₂Ar*). RMN ¹³C (*CD₃CN*, 75 MHz): δ /ppm 152.23 (*Bz*), 140.58 (*Bz*), 137.00 (*Bz*), 132.79 (*Ar*), 129.03 (*Ar*), 128.10 (*Ar*), 127.35 (*Ar*), 123.4 (*Bz*), 122.62 (*Bz*), 117.68 (*Bz*), 111.63 (*Bz*), 58.88 (*NCH₂Ar*), 49.33 (*NCH₂Bz*).

[CuL³(ClO₄)] (C⁹)

L³ (0.10 g, 0.23 mmol), [Cu(CH₃CN)₄]ClO₄ (0.08 g, 0.23 mmol), sólido blanco (0.05 g, 0.08 mmol, 35 %). Punto de fusión 153-156 °C (descompone). Análisis elemental obtenido: C, 45.96; H, 4.64; N, 10.23; calculado para C₅₃H₆₆Cl₂Cu₂N₁₀O₁₃S₂: C, 48.47; H, 5.07; N, 10.67. Espectrometría de masas, electrospray *m/z* = 504.1 [**L³Cu**]⁺. IR (KBr) ν_{max} : 3261 (intensa), 3061, 2964, 2922, 2863 (débil), 1621, 1601, 1535 (débil), 1451 (intensa), 1384, 1318, 1275 (media), 1226, 1101 (muy intensa), 925, 851, 806 (débil), 745 (intensa), 620 (intensa), 546, 495, 434 (débil) cm⁻¹. RMN ¹H (*CD₃CN*, 300 MHz): δ /ppm 10.93 (s, 2 H, *NHBz*), 7.8 (s, 2H, *Bz*), 7.50 (s, 2 H, *Bz*), 7.26 (s, 4H, *Bz*), 7.00 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H, *Ar*), 6.91 (s, 1 H, *Ar*), 6.59 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H, *Ar*) 3.98 (s, 4H, *NCH₂Bz*), 2.95 (m, 4H, *NCH₂CH₂S*), 2.1 (s, 6H, *Ar-CH₃*).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ligantes^[36]

Los ligantes se sintetizan mediante una alquilación de aminas, la cual es una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2).^[37] Se obtiene la amina trisustituida en buen rendimiento ya que el impedimento estérico del grupo bencimidazol impide que se lleva a cabo la tetrasustitución.

En la tabla 2 se muestran las señales de infrarrojo más importantes correspondiente a cada ligante y en negrita se hacen notar las señales más intensas; las señales de 1220-1020 cm^{-1} se asignan al grupo bencimidazol, dado de la comparación con el espectro de 2-metilbencimidazol, en el cual se observan tres bandas de intensidad semejante y separación de 100 unidades a diferente desplazamiento.^[38]

Tabla 2. Bandas principales de los espectros de IR para ligantes.

	L¹ (cm^{-1})	L² (cm^{-1})	L³ (cm^{-1})
Aromáticos C-H	3094 , 3057	3092, 3057	3090, 3056
Metilenos C-H	2919, 2828,	2918	2921, 2856
Aromáticos C-C	1431	1433	1434
Ar-NH, Bencimidazol	1341, 1272	1345, 1272	1272 ,
Bencimidazol	1221, 1105, 1022	1220, 1119, 1025	1218, 1119, 1022
Aromáticos C-C	749 , 706	743 , 701	744

En el caso del espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón para **L¹**, ilustración 16, se observan los metilenos como singuletes con un desplazamiento alrededor de 3.5 ppm; en la región aromática se observan únicamente dos protones correspondientes al bencimidazol ya que son equivalentes y presentan interacciones con los dos protones vecinos formando en ambos casos multipletes. Para el tiofeno se observa un desplazamiento a campo bajo de protón vecinal al S el cual es un doblete, los otros dos protones aparecen con menor desplazamiento, siendo ambos multipletes.

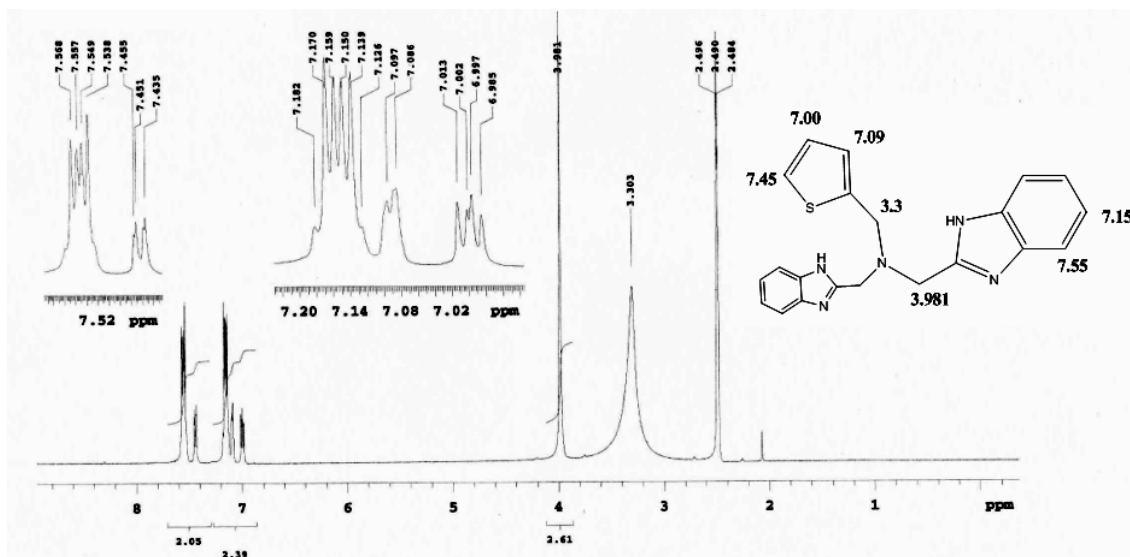


Ilustración 16. Espectro de RMN- ¹H para L¹, disolvente DMSO(D6) a 300 MHz.

La neutralización de los ligantes no se llevó a cabo cuantitativamente, por ello en la parte experimental se identifica a los ligantes como Lⁿ·xHCl, donde “x” es una cantidad subestequiométrica; en el caso del complejo C^{3a} se utiliza el ligante L³ protegido con BOC, la desprotección se lleva a cabo *in situ* ya que el ion Cu^{II} es un ácido de Lewis.

Complejos de Cu^{II} con anión perclorato

Con el objetivo de obtener complejos catiónicos de cobre que tengan contraiones lábiles, se sintetizaron complejos con Cu(ClO₄)₂·6H₂O como materia prima; todos los compuestos presentan características comunes como ser escasamente solubles en disolventes poco polares y muy solubles en disolventes polares, principalmente alcoholes.

El análisis por combustión muestra complejos con una proporción 1:1 metal-ligante, con moléculas de disolvente presente en todos los casos (tabla 3).

Tabla 3. Composición teórica y análisis elemental de los complejos C¹ a C^{3a}.

Elemento	C ¹		C ²		C ^{3a}	
%	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
C	37.54	37.69	40.20	41.39	44.06	44.06
H	3.45	3.50	3.72	3.98	4.24	4.41
N	9.46	9.84	9.88	10.24	9.51	9.42
Fórmula mínima	C ₂₁ H ₁₉ Cl ₂ CuN ₅ O ₈ S•2H ₂ O		C ₂₃ H ₂₁ Cl ₂ CuN ₅ O ₈ •3H ₂ O		C ₂₆ H ₂₇ Cl ₂ CuN ₅ O ₈ S•CH ₃ OH	

En los espectros de infrarrojo se observa un desplazamiento de las bandas C-C aromáticas con respecto a las del ligante por efecto de coordinación del cobre, además de una banda muy intensa correspondiente a la elongación Cl-O característica del perclorato. Las bandas más intensas se destacan en negrita en la tabla 4.

Tabla 4. Señales de IR para los complejos C¹ a C^{3a}.

	C ¹ (cm ⁻¹)	C ² (cm ⁻¹)	C ^{3a} (cm ⁻¹)
H ₂ O	3530, 3282	3541, 3272	3328
Aromáticos C-H	3165, 3072	3070	3072
Metileno C-H		2954	2978, 2926
Aromáticos C-C	1462	1480, 1454	1478, 1452
Ar-NH, Bencimidazol	1384, 1331, 1287	1384, 1323, 1285	1381, 1323, 1278
Cl-O	1091	1090	1101
Aromáticos C-H	720, 625	752, 703, 623	750, 624

Los complejos fueron también caracterizados empleando espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis). En todos los casos la absorción en la región del UV en 247 nm corresponde a los bencimidazoles; la frecuencia de las bandas correspondientes a las transiciones *d-d* propias de los iones Cu²⁺ se muestra en la tabla 5; dichas transiciones están prohibidas por la regla de selección de Laporte y permitidas por la de spin. Debido al cambio de geometría que se atribuye al efecto Jahn-Teller en los complejos con iones Cu²⁺, los niveles de energía degenerados para un octaedro pierden la degeneración, aumentando el número de transiciones permitidas en espectroscopía óptica y por tanto el

número de bandas espectrales que pueden ser observadas. Para los complejos sintetizados se espera más de una transición en el espectro UV-vis, sin embargo sólo se observa una banda de absorción muy ancha, la cual se debe probablemente a la superposición de las bandas componentes. La absorptividad molar observada en los complejos corresponde a la de una geometría de octaedro distorsionado, que es la más favorecida para Cu^{II} con número de coordinación 6.^[7, 8]

Tabla 5. Máximos de absorción y absorptividad molar en el intervalo de luz visible de los complejos C¹ a C^{3a}.

Visible	C ¹	C ²	C ^{3a}
λ_{\max} (nm)	695	709	681
ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	121	128	129

Se obtuvieron los espectros de masa empleando la técnica de electrospray (EM ES) y la de FAB⁺, encontrándose que la técnica más sensible para este tipo de complejos es la de ES. El pico base se observa en todos los casos [(Lⁿ-H)Cu]⁺ con patrón isotópico esperado para el cobre, y para el complejo C² (técnica ES) se observa la especie [LⁿCu(ClO₄)]⁺ (tabla 6, ilustración 17), todos estos espectros fueron obtenidos en disolución de MeOH.

Tabla 6. Relaciones m/z principales de los espectros de masas para los complejos C¹ a C^{3a}.

	C ¹	C ²	C ^{3a}
[(L ⁿ -H)Cu] ⁺	436 m/z	429.3 m/z	504 m/z
[L ⁿ Cu(ClO ₄)] ⁺		529.3 m/z	

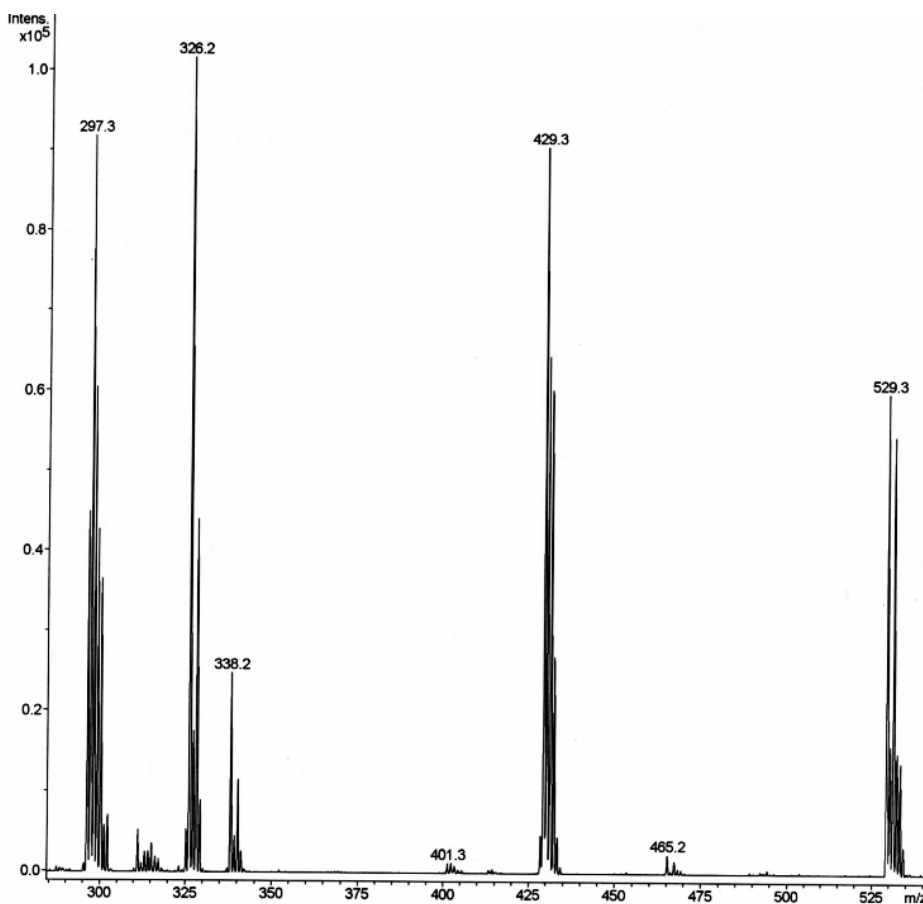


Ilustración 17. Espectrometría de masas empleando técnica de ES en disolución de MeOH para el complejo C².

Dado que el ion Cu^{2+} tiene una configuración $3d^9$, tiene un electrón desapareado en cualquier geometría que adopte, lo que permitió medir la susceptibilidad magnética como obtener el espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) de los complejos. La susceptibilidad magnética (tabla 7) muestra que el número de electrones desapareados es cercano a uno en todos los casos.

Tabla 7. Propiedades magnéticas para los complejos C¹ a C^{3a}.

	C ¹	C ²	C ^{3a}
Susceptibilidad magnética (MB)	1.70	1.82	1.77
Electrones desapareados	0.98	1.08	1.03

En los espectros de RPE se observa el acoplamiento hiperfino debido a la interacción del electrón desapareado con los núcleos de cobre, el cual tiene un spin de 3/2; todos los complejos presentan simetría axial, como se puede ver en el espectro de **C¹** en la ilustración 18. Los valores de g y A son virtualmente idénticos para los complejos **C¹-C^{3a}**, provenientes de la simulación anisotrópica axial, $g_{\parallel} = 2.286$, $g_{\perp} = 2.069$ y $A_{\parallel} = 140.9$ Gauss.

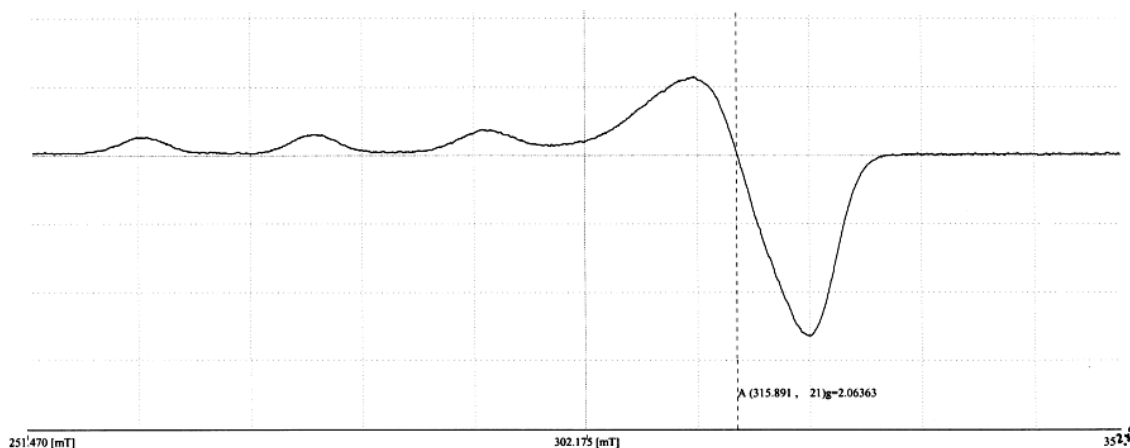


Ilustración 18. Espectro de RPE para el complejo C¹, banda X (9.4 GHz), disolución de acetona a 77K, concentración 0.001M.

Para los compuestos **C¹** y **C²** se obtuvieron monocristales adecuados para difracción de rayos X y de esta manera se pudo determinar la estructura en estado sólido. La geometría alrededor de los iones cobre es de octaedro distorsionado, con uno de los aniones perclorato actuando como puente entre diferentes unidades dicatiónicas {CuLⁿ(H₂O)}. En todos los casos se observa una distorsión de la geometría octaédrica alrededor de Cu²⁺ por el efecto Jahn-Teller; los ángulos de enlace comprueban la geometría de octaedro distorsionado. Los ligantes **L¹** y **L²** actúan como ligantes tridentados ocupando 3 de las posiciones ecuatoriales; la cuarta posición ecuatorial es ocupada por una molécula de agua y dos percloratos se encuentran en posición axial como se muestra en la tabla 8 e ilustraciones 19 y 20. En ambos casos los complejos forman polímeros de coordinación mediante los percloratos puente (ilustración 21), generando cadenas con fórmula $[[\text{CuL}^n(\text{ClO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

Tabla 8. Distancias y ángulos de enlace selectos para los complejos C^1 y C^2 .

	C^1	C^2
Distancias	(Å)	(Å)
Cu-N1	1.939(3)	1.946(1)
Cu-N2	2.113(3)	2.101(3)
Cu-N3	1.940(3)	1.941(4)
Cu-O1	2.621(3)	2.629(2)
Cu-O2	2.443(3)	2.466(2)
Cu-O3	1.975(3)	1.983(2)
Ángulos	($^{\circ}$)	($^{\circ}$)
N1-Cu-N2	82.2(1)	82.6(1)
N2-Cu-N3	82.2(1)	81.7(1)
N1-Cu-O3	96.3(1)	98.6(1)
N3-Cu-O3	98.8(1)	96.7(1)
N2-Cu-O1	84.4(1)	83.1(1)
N2-Cu-O2	106.9	105.5(9)

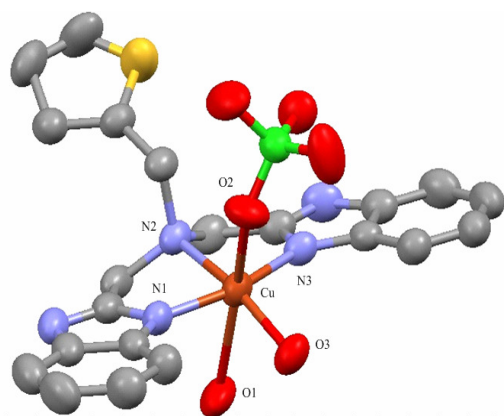


Ilustración 19. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el complejo C^1 . (O1 es una representación incompleta del anión perclorato)

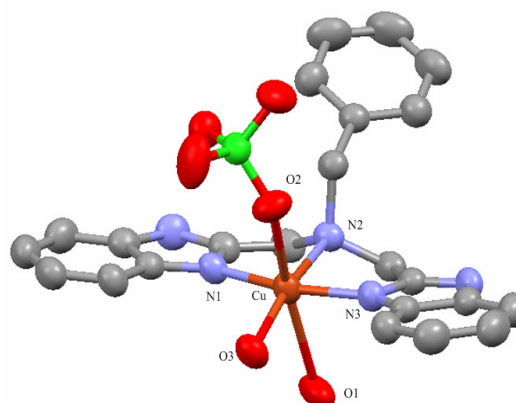


Ilustración 20. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el complejo C^2 . (O1 es una representación incompleta del anión perclorato)

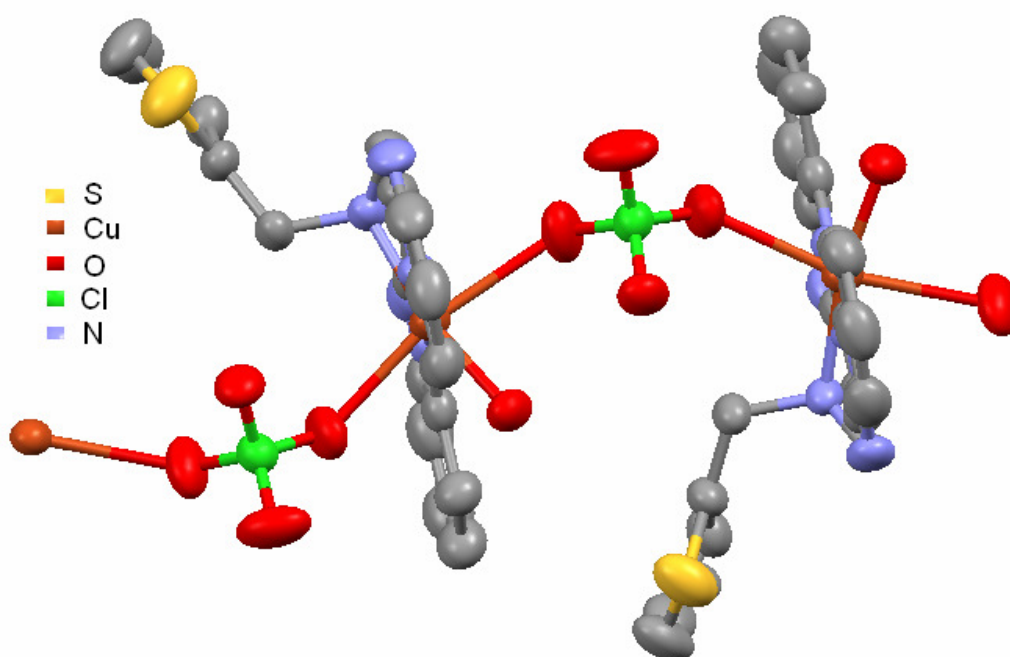


Ilustración 21. Diagrama ORTEP 50% de probabilidad para el polímero del complejo C^1 .

El complejo C^3a , con dos percloratos como contraaniones, no se pudo caracterizar empleando la difracción de rayos X. Sin embargo en una síntesis previa del complejo con $L^3 \cdot xHCl$ se obtuvo el complejo C^3b (el cual cuenta con un perclorato y un cloruro como contraaniones), del cual se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos X en solución de acetato de etilo/acetonitrilo a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Debido a que en el ligante hay solamente una cantidad subestequiométrica de HCl, no se pudo obtener una cantidad suficiente de C^3b para caracterizar por análisis elemental.

El complejo C^3b presenta una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada, comúnmente observada para iones con configuración d^9 , así como una distorsión de Jahn-Teller con elongación axial. El grupo tioéter se encuentra coordinado al cobre en posición axial, los tres nitrógenos provenientes del ligante y el cloruro en las posiciones ecuatoriales (tabla 9 e ilustración 22).

Tabla 9. Distancias y ángulos de enlace para el complejo **C^{3b}**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Cu-N1	1.953(6)	N1-Cu-N2	82.5(2)
Cu-N2	2.132(4)	N2-Cu-N3	80.9(2)
Cu-N3	1.951(4)	N3-Cu-Cl	97.2(1)
Cu-Cl	2.277(1)	N1-Cu-Cl	98.3(1)
Cu-S	2.749(2)	N2-Cu-Cl	83.0(1)

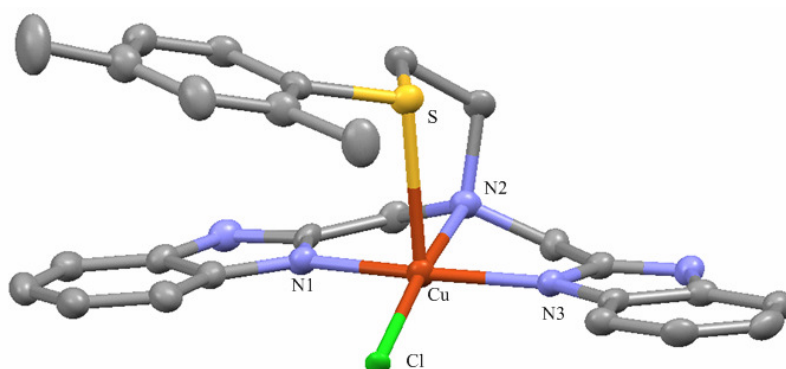


Ilustración 22. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del catión complejo **C^{3b}**.

En este caso la presencia del grupo funcional tioéter favorece la coordinación al cobre ya que tiene dos pares de electrones libres disponibles para la coordinación, con una distancia de enlace Cu-S 2.749 (2) Å; en contraste, el azufre del tiofeno de **C¹** tiene uno de los pares de electrones comprometido en el sistema aromático y por tanto no existe interacción con el ion cúprico [distancia Cu...S 5.527(7) Å]. Al estar ocupada por el azufre proveniente del tioéter una de las posiciones axiales del complejo, así como la carga de Cu²⁺ parcialmente compensada por el cloruro en posición ecuatorial, no se observa la coordinación de perclorato; al actuar este último como puente en los complejos anteriormente descritos **C¹** y **C²**, no se obtiene en el caso de **C^{3b}** un polímero de coordinación.

Complejos de Cu^{II} con anión cloruro

Con la finalidad de determinar si hay algún efecto del contraión de las sales de cobre en las propiedades de los complejos obtenidos, también se sintetizaron los complejos empleando CuCl₂•2H₂O, con el cloruro que es un anión con mayor capacidad coordinante que el perclorato. En general tanto los cloruros como los percloratos presentan características físicas muy parecidas; por ejemplo los cloruros también son solubles en alcoholes de bajo peso molecular, aunque en menor grado que aquellos con perclorato como contraión.

El análisis por combustión muestra que estos compuestos tienen una proporción 1:1 ligante/metal, con moléculas de disolvente para algunos casos (tabla 10).

Tabla 10. Composición teórica y análisis elemental de los complejos de C⁴ a C⁶.

Elemento	C ⁴		C ⁵		C ⁶	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
%						
C	49.69	49.72	53.13	52.99	51.10	51.48
H	3.77	4.04	4.46	4.03	5.67	5.32
N	13.96	13.87	13.47	13.53	10.64	10.77
Fórmula mínima	C ₂₁ H ₁₉ Cl ₂ CuN ₅ S		C ₂₁ H ₂₁ Cl ₂ CuN ₅ •H ₂ O		C ₂₆ H ₂₇ Cl ₂ CuN ₅ O ₈ S• H ₂ O,EtOH	

En la tabla 11 se muestran las asignaciones de las bandas observadas en los espectros de IR; en general se observa un desplazamiento de las bandas de los ligantes. En todos los complejos se acentúa una banda con desplazamiento mayor de 3000 cm⁻¹, correspondiente al agua presente en los compuestos, sin embargo es menos intensa que la observada en los complejos con perclorato lo que permite que se definan mejor las banda de C-H correspondientes a grupos aromáticos y metilenos.

Tabla 11. Bandas principales de los espectros de IR para los complejos C⁴ a C⁶.

	C⁴ (cm ⁻¹)	C⁵ (cm ⁻¹)	C⁶ (cm ⁻¹)
H ₂ O	3429	3379, 3243	3403
Aromáticos C-H	3028	3032	3037
Metileno C-H	2902, 2769	2908, 2770	2971, 2914, 2765
Aromáticos C-C	1450	1451	1475, 1450
Ar-NH, Bencimidazol	1374, 1319, 1274	1381, 1320, 1276	1384, 1324, 1276
C-N	1047	1048	1048
Aromáticos C-H	763, 705	745, 701	748

Los espectros electrónicos presentan transiciones *d-d*, cuyas asignaciones corresponden a las mismas descritas para los complejos con perclorato. En el caso de los complejos con ligantes cloruro se observa un desplazamiento de las señales a mayores longitudes de onda, por lo que la energía requerida para la transición es menor con respecto a los complejos con perclorato; esto se puede atribuir a que los compuestos **C¹**, **C²** y **C^{3a}** tienen moléculas de agua dentro de la esfera de coordinación, la cual es de campo más fuerte que el cloruro en la serie espectroquímica. Esto significa que habrá mayor desdoblamiento Δ para los complejos **C¹**, **C²** y **C^{3a}**, según la teoría de campo cristalino.^[7] La tabla 12 muestra las absorciones en la zona del visible correspondientes a las transiciones de los complejos **C⁴** a **C⁶**.

Es importante destacar que para ambos complejos con el ligante **L³**, es decir **C^{3a}** y **C⁶**, se observa una banda adicional en 461 nm ($\epsilon = 302 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y 451 nm ($\epsilon \sim 316 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) respectivamente, las cuales han sido asignadas a la transferencia de carga $S \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ en complejos análogos en disolución ($\lambda = 410 \text{ nm}$, $\epsilon = 430 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);^[31] esta banda también está presente en muestras sólidas de **C^{3b}**.

Tabla 12. Máximos de absorción y absorptividad molar de los complejos C⁴ a C⁶ en la región del visible.

Visible	C ⁴	C ⁵	C ⁶
λ_{\max} (nm)	716	716	694
ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	134	145	89

Los espectros de masas se obtuvieron empleando la técnica electrospray en todos los casos, y los análisis obtenidos muestran un solo pico correspondiente a las especies [LⁿCuCl]⁺ en m/z = 471 (L¹), 465.5 (L²) y 539.6 (L³), congruentes con las masas de los cationes (ilustración 23).

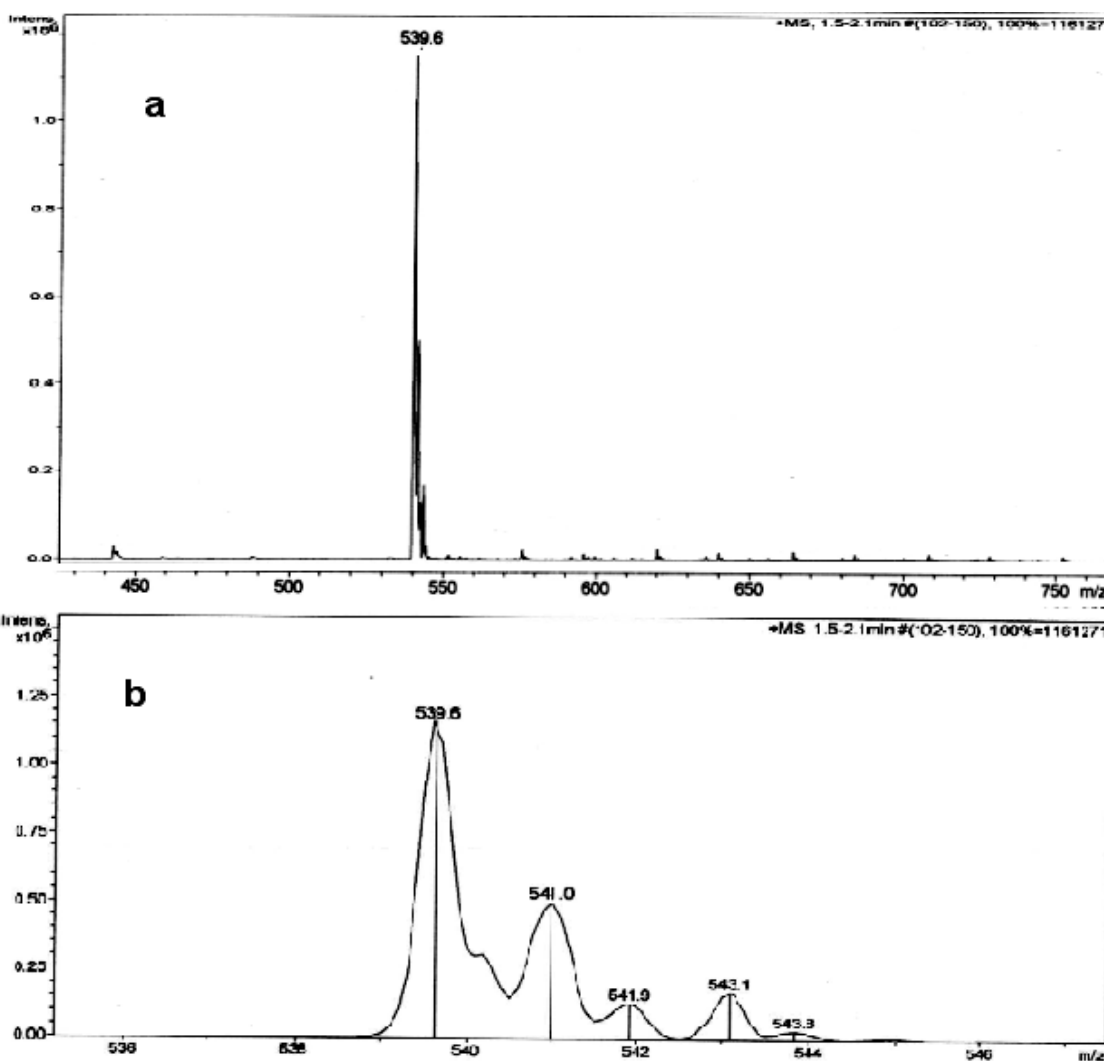


Ilustración 23. Espectro de masas empleando la técnica de ES en disolución de MeOH para el complejo C⁶. a) espectro completo. b) ampliación del patrón isotópico de Cu.

La susceptibilidad magnética medida para estos compuestos se muestra en la tabla 13, hay un ligero aumento en el número de electrones desapareados con respecto a los complejos de perclorato, este aumento puede atribuir a la diferencia entre complejos monoméricos y poliméricos. En las especies poliméricas puede existir acoplamiento antiferromagnético entre los iones cobre mediante los puentes perclorato, lo cual resultaría en un valor numérico de susceptibilidad magnética ligeramente menor.

Tabla 13. Propiedades magnéticas para los complejos C⁴ a C⁶.

	C ⁴	C ⁵	C ⁶
Susceptibilidad magnética (MB)	1.88	1.92	2.00
Electrones desapareados	1.13	1.17	1.23

La caracterización de los complejos por la técnica de RPE muestra el acoplamiento hiperfino esperado con el núcleo de cobre, así como el acoplamiento superhiperfino con el nitrógeno el cual tiene un spin nuclear $I = 1$; para este acoplamiento se espera ver 7 señales correspondientes a los tres nitrógenos en coordinados al cobre, sin embargo la señal no se alcanza a definir y se observan solo 5 señales claras, con $A = 13.57$ G (ilustración 24); la mejor resolución de los espectros se obtiene a 77 K. Los valores de la simulación anisotrópica axial de g y A son muy semejantes para los tres complejos, $g_{||} = 2.249$, $g_{\perp} = 2.047$ y $A_{||} = 162.3$ G.

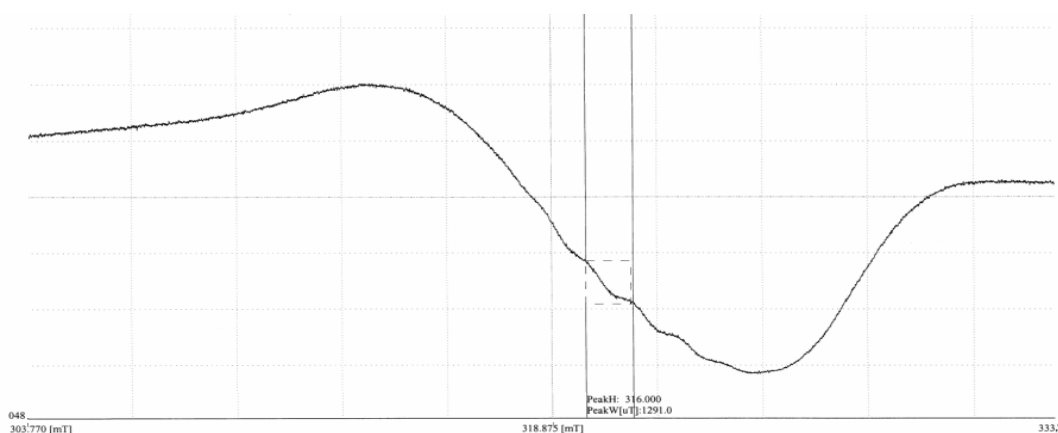


Ilustración 24. Espectro de RPE con acoplamiento superhiperfino del complejo C⁴, banda X (9.4 GHz), disolución de acetona-etanol a 77K, concentración 0.001 M.

En los casos de **C⁴** y **C⁵** se obtuvieron monocristales adecuados para determinar la estructura con la técnica de difracción de rayos X, encontrándose que la estructura de complejos monoméricos tiene una fórmula mínima [**Lⁿ**CuCl₂] con geometría de pirámide de base cuadrada, con distorsión Jahn-Teller axial, ver tabla 14 e ilustraciones 25 y 26. Para el caso del complejo **C⁶** no se obtuvieron monocristales adecuados para difracción pero debe de tener una geometría de coordinación análoga al complejo **C^{3b}**, salvo por el cloruro adicional. En **C⁴** es claro que no existe una interacción entre el azufre del tiofeno y el ión cúprico, dado que la distancia Cu...S es de 4.974 Å. En general los complejos **C¹** y **C²** presentan enlaces Cu-N ligeramente más cortos que los de los complejos **C⁴** y **C⁵**, debido a que el perclorato es un donador más débil que el cloruro, por lo tanto en los complejos **C¹** y **C²** los átomos de N están más cercanos, para compensar la densidad electrónica, que en los complejos **C⁴** y **C⁵**. Las distancias de enlace axiales no son comparables ya que los enlaces correspondientes se forman hacia diferentes elementos (O, Cl, S).

Tabla 14. Distancias y ángulos de los complejos C⁴ y C⁵.

	C⁴	C⁵
Distancias	(Å)	(Å)
Cu-N1	1.985(2)	1.974(2)
Cu-N2	2.149(2)	2.144(2)
Cu-N3	1.971(2)	1.974(2)
Cu-Cl1	2.680(8)	2.658(8)
Cu-Cl2	2.211(1)	2.213(1)
Ángulos	(°)	(°)
N1-Cu-N2	80.23(8)	81.55(8)
N2-Cu-N3	81.8(8)	80.47(8)
N1-Cu-Cl2	99.02(7)	90.32(6)
N3-Cu-Cl2	98.90(7)	98.94(7)
N2-Cu-Cl1	91.44(6)	92.91(6)

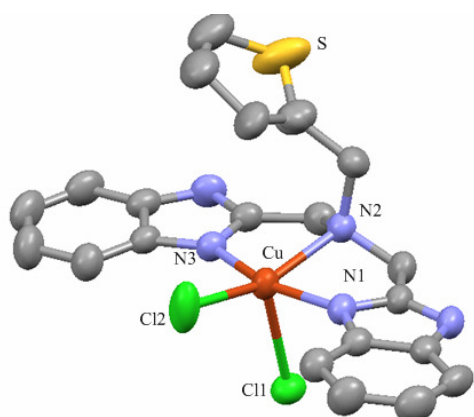


Ilustración 25. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del complejo C⁴.

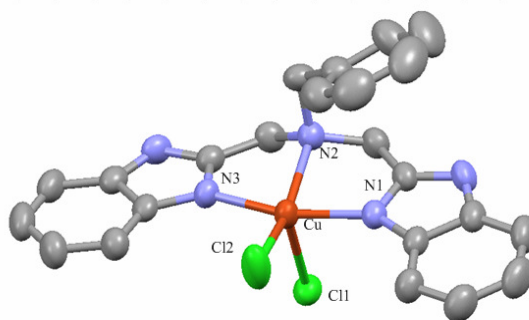


Ilustración 26. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del complejo C⁵.

Complejos de Cu^I

El análisis por combustión muestra que los complejos tienen una estequiometría 1:1 metal/ligante (tabla 15), con moléculas de agua presentes en todos los casos, la cual probablemente se absorbe del ambiente al momento que se lleva a cabo el análisis; en el caso del complejo C⁸ se encuentra presente una molécula de disolvente metanol.

Tabla 15. Composición teórica y análisis elemental de los complejos C⁷ a C⁹.

Elemento	C ⁷		C ⁸		C ⁹	
%	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
C	45.96	45.49	49.54	49.55	48.97	48.47
H	3.54	3.82	4.54	4.34	4.64	5.07
N	12.46	12.63	12.82	12.56	10.23	10.67
Fórmula mínima	C ₂₁ H ₁₉ ClCuN ₅ O ₄ S•H ₂ O		C ₂₃ H ₂₁ ClCuN ₅ O ₄ •1 1/2 H ₂ O		C ₂₆ H ₂₇ ClCuN ₅ O ₄ S•2H ₂ O, 1/2 CH ₃ OH	

Las bandas presentes en los espectros de IR (tabla 16) son prácticamente las mismas que muestran los compuestos de Cu^{II} con perclorato como contraanión, con desplazamiento con respecto al ligante correspondiente. En estos espectros se definen mejor las bandas de elongación C-H de grupos

aromáticos y metilenos, posiblemente por que hay menor cantidad de agua presente; las bandas más intensas se destacan en negritas.

Tabla 16. Principales señales de infrarrojo para los complejos C⁷ C⁸ y C⁹.

	C⁷ (cm ⁻¹)	C⁸ (cm ⁻¹)	C⁹ (cm ⁻¹)
H ₂ O	3233	3243	3261
Aromáticos	3067	3065	3061
Metilenos	2926, 2826	2970, 2926, 2847	2964, 2922
Aromáticos	1461	1492, 1453	1452
Ar-NH, Bencimidazol	1340, 1284, 1208	1389, 1344, 1275	1384, 1318, 1275
Cl-O	1121	1124	1101
Aromáticos	746, 622	749, 701, 622	745, 620

Los espectros de masas se obtuvieron empleando la técnica electrospray, en todos los casos se observa únicamente el pico base correspondiente a las especies [LⁿCu]⁺ en m/z = 436, 430.1 y 504.1, congruentes con las masas de los cationes en orden según los ligantes. Esta técnica confirma que los complejos son monoméricos en disolución en todos los casos.

En los espectros de RMN ¹H se observan diferencias notables con respecto a los ligantes ya que las señales correspondientes a los bencimidazoles se diferencian por la coordinación de cobre, se observan bandas anchas poco definidas debido a la presencia de trazas de Cu^{II}, el cual se forma de la oxidación de Cu^I al momento de tomar el espectro. Se observa el protón N-H del bencimidazol en δ ~11 ppm. En la ilustración 27 se muestra el espectro del RMN ¹H del complejo C⁹, los protones de los metilenos aparecen en un desplazamiento semejante que en el ligante al rededor de δ 3.5 ppm; en la región aromática observamos 5 bandas anchas, las dos que se encuentran a campo bajo integran para 2 protones cada una y corresponden los bencimidazoles, la banda de en medio la cual integra para 5 H es una sobre posición de dos protones provenientes del bencimidazol (4 protones por ser equivalentes) y uno del grupo tiofeno, mientras que el protón unido al N del bencimidazol aparece en δ 10.97 ppm. Los otros complejos muestran

espectros semejantes, con las señales correspondientes de los sustituyentes arilos de la amina central.

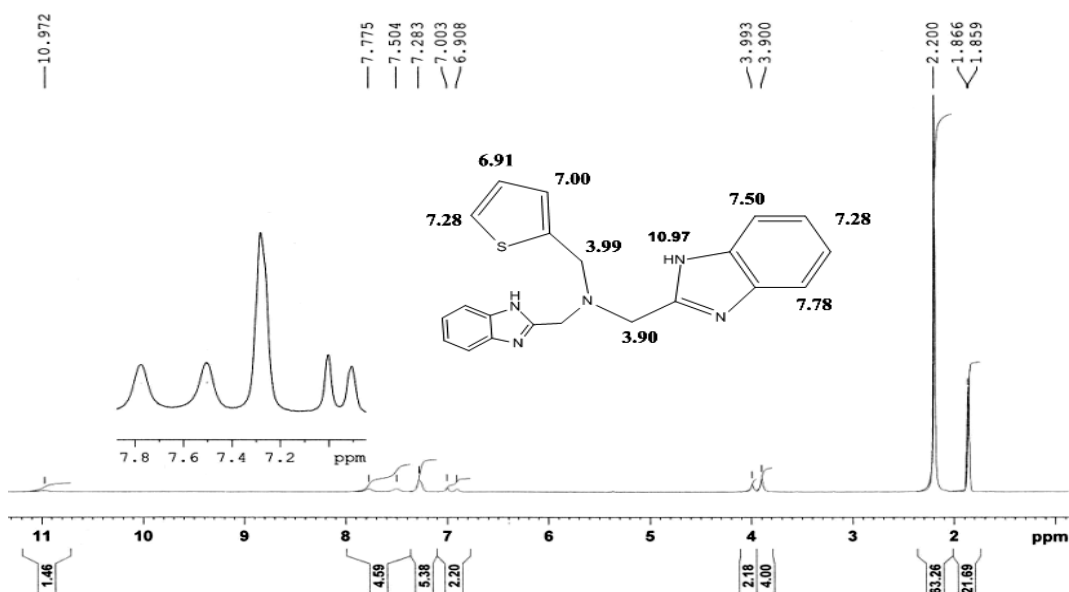


Ilustración 27. Espectro de RMN ^1H en CD_3CN a 300 MHz para el complejo C^7 .

En general en los espectros de RMN ^{13}C los carbonos correspondientes al bencimidazol dejan de ser equivalentes por lo tanto se observan más señales en comparación a los ligantes; los carbonos cercanos al cobre se desplazan a campo bajo, mientras que los demás presentan un desplazamiento semejante al de los ligantes.

Voltamperometría cíclica de los complejos de Cu^{I} .

La determinación del potencial de reducción del par $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ de los complejos metálicos se llevó a cabo mediante la técnica de voltamperometría cíclica. Para ello fue necesaria la caracterización previa de los ligantes en las mismas condiciones, observándose varios procesos de oxidación claramente distintos del que corresponde al del par $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ del centro metálico.

Inicialmente se determinó que en todos los casos se trata de procesos monoelectrónicos reversibles, permitiendo la determinación de los potenciales anódico, catódico y de media onda [$E_{1/2}$ referenciados a ferrocenio-ferroceno

(Fc⁺/Fc), ilustración 28]; los potenciales de media onda para los complejos se reportan en la tabla 17. El potencial de media onda del complejo **C⁹** es -12 V, lo que indica que es complejo es el más resistente a la reducción de Cu²⁺ a Cu⁺. Los complejos **C⁷** y **C⁸** tienen los potenciales más altos, con valores de $E^{1/2}$ de -8 y -77 mV respectivamente, lo cual indica que pueden ser reducidos de Cu²⁺ a Cu⁺ más fácilmente que en el complejo **C⁹**.

El potencial de reducción bajo del **C⁹** indica una mayor estabilidad del complejo en estado de oxidación Cu⁺, la cual se le atribuye a la coordinación del S, ya que es el que presenta mayor diferencia con respecto al potencial de reducción del perclorato de cobre (tabla 17).

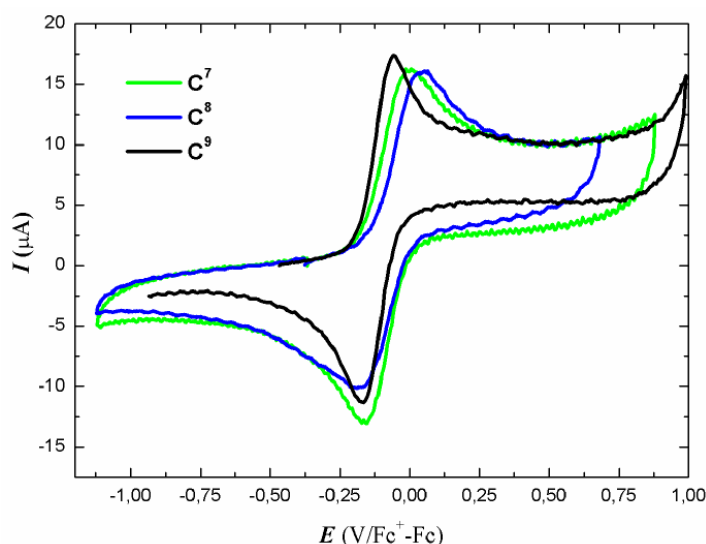


Ilustración 28. Voltamperogramas anódicos de los complejos **C⁷ a **C⁹** (vs Fc⁺/Fc); a una concentración de 0.001 M, electrodo de trabajo carbono vítreo y electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio, concentración 0.1 M.**

Tabla 17. Potenciales de media onda para los complejos **C⁷, **C⁸**, y **C⁹** (vs Fc/Fc⁺).**

	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE ([Cu(CH ₃ CN) ₄]ClO ₄ -C ⁿ)
[Cu(CH ₃ CN) ₄]ClO ₄	0.76	0.55	0.65	-
C⁷	-0.01	-0.16	-0.09	0.74
C⁸	0.04	-0.19	-0.08	0.73
C⁹	-0.06	-0.17	-0.12	0.77

Oxidación de complejos de Cu^I

Los complejos de Cu^I al exponerse al aire en un baño refrigerante (acetona-hielo seco) a -78 °C, en una disolución de CH₃CN/acetona; presentan cambios donde las disoluciones se transforman de incoloras a un color azul ligero, indicando la presencia del ión Cu^{II}; una vez observado el cambio de color, las disoluciones se analizaron inmediatamente empleando espectrometría de masas por la técnica de electrospray. El pico base para los tres complejos corresponde a [(Lⁿ-H)Cu]⁺, además de un pico de menor intensidad correspondiente a la especie [LⁿCuCl]⁺, donde el ión cloruro proviene posiblemente de los ligantes Lⁿ·xHCl; ambas especies presentan el patrón isotópico característico del cobre. En el caso de C⁹ (ilustración 29) se observa un tercer pico cuya relación m/z corresponde a [L³CuO]⁺, lo que interpretamos como la presencia de oxígeno en el complejo oxidado, ya sea en el ligante o coordinado a cobre, para lo cual se propone realizar estudios de reactividad Cu-O₂.

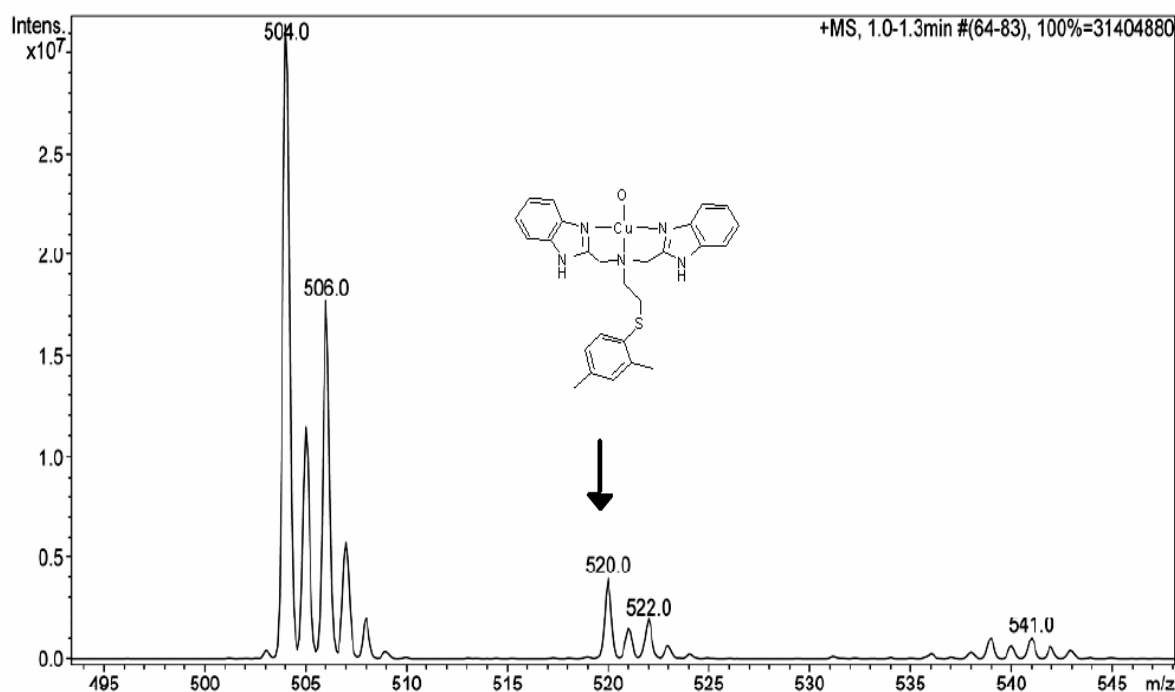


Ilustración 29. Espectro de masas por técnica de ES en disolución de CH₃CN-acetona correspondiente a C⁹ oxidado.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron y caracterizaron tres ligantes bis(bencimidazolil)amina con sustituyentes: tiofeno (L^1), bencilo (L^2) y tioéter (L^3). Se sintetizaron y caracterizaron los complejos correspondientes con Cu^{II} y Cu^I , de cada uno de los ligantes.

Los complejos sintetizados con L^1 y L^2 de Cu^{II} con perclorato como contraanión presentan geometría de octaedro distorsionado que en estado sólido forman polímeros de coordinación. Los complejos para estos mismos ligantes de Cu^{II} con cloruro como contraanión, presentan una geometría de pirámide base cuadrada distorsionada, siendo monómeros en estado sólido.

Los complejos sintetizados con L^3 tienen propiedades diferentes a las de sus análogos, debido a la coordinación del azufre al cobre, para los complejos de Cu^{II} se observa en una banda de UV en ~ 455 nm en disolución correspondiente a la transferencia de carga de S a Cu; en estado sólido se confirma la presencia de un enlace Cu-S.

Para los complejos con estado de oxidación de Cu^I , C^9 tiene un potencial redox del par Cu^I/Cu^{II} más reductor que el de sus complejos análogos. Esta mayor estabilidad del el ión cuproso se atribuye a la presencia al enlace Cu-S.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. J. Cramer and W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 601-608.
- [2] P. G. Falkowski and Y. Isozaki, *Science* **2008**, *322*, 540-542.
- [3] W. B. Tolman and E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3555-3556.
- [4] I. Vertini, H. B. Gray, S. J. Lippard and J. S. Valentine, *Bioinorganic Chemistry*, California, **1994**.
- [5] C. K. Mathews, K. E. Van Holde and K. G. Ahern, *Bioquímica*, Pearson - Addison Wesley, Madrid, **2002**.
- [6] R. R. Crichton and J.-L. Pierre, *BioMetals* **2001**, *14*, 99-112.
- [7] J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter, *QUÍMICA INORGÁNICA. Principios de estructura y reactividad*, Oxford, México, DF, **1997**.
- [8] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo and M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, **1999**.
- [9] J. S. Casas Fernández, *Química Bioinorgánica*, Editorial Sintesis, Madrid, España.
- [10] C. Belle, W. Rammal and J.-L. Pierre, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1929-1936.
- [11] P. Chen and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4991-5000.
- [12] E. I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S.-K. Lee and A. E. Palmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4570-4590.
- [13] J. P. Klinman, *J. Biol. Chem.* **2006**, *281*, 3013-3016.
- [14] W. A. Francisco, N. J. Blackburn and J. P. Klinman, *Biochemistry* **2003**, *42*, 1813-1819.
- [15] A. Crespo, M. A. Martí, A. E. Roitberg, L. M. Amzel and D. A. Estrin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12817-12828.
- [16] S. T. Prigge, B. A. Eipper, R. E. Mains and L. M. Amzel, *Science* **2004**, *304*, 864-865.
- [17] P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 217-245.
- [18] L. M. Mirica, X. Ottenwaelder and D. P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013-1045.
- [19] E. A. Lewis and W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2004**, *104*.
- [20] R. Huerta Lavoire in *síntesis y caracterización de complejos de cobre con ligantes tripodales aminotioéter*, tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., **2007**.
- [21] P. L. Holland and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6331-6332.
- [22] N. W. Aboeella, B. F. Gherman, L. M. R. Hill, J. T. York, N. Holm, V. G. Young, C. J. Cramer and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3445-3458.
- [23] Z. Tyeklár, R. R. Jacobson, N. Wei, N. Narasimha Murthy, J. Zubieta and K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2677-2689.
- [24] Y. Lee, D.-H. Lee, G. Y. Park, H. R. Lucas, A. A. N. Sarjeant, M. T. Kieber-Emmons, M. A. Vance, A. E. Milligan, E. I. Solomon and K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8873-8885.
- [25] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer and S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867-3869.
- [26] J. S. Woertink, L. Tian, D. Maiti, H. R. Lucas, R. A. Himes, K. D. Karlin, F. Neese, C. Würtele, M. C. Holthausen, E. Bill, J. Sundermeyer, S. Schindler and E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9450-9459.
- [27] D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. N. Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler and K. D. Karlin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 82-85.
- [28] A. Poater and L. Cavallo, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4062-4066.
- [29] A. Kunishita, M. Kubo, H. Sugimoto, T. Ogura, K. Sato, T. Takui and S. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2788-2789.

- [30] F. Champloy, N. Benali-Chérif, P. Bruno, I. Blain, M. Pierrot and M. Réglie, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3910-3918.
- [31] M. Koda, T. Kita, I. Miura, N. Nakayama, T. Kawata, K. Kano and S. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7715-7716.
- [32] L. Q. Hatcher, D.-H. Lee, M. A. Vance, A. E. Milligan, R. Sarangi, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon and K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10055-10057.
- [33] Y. F. Song, C. Massera, M. Quesada, I. A. Koval, P. Gamez, A. M. Manotti L. and J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4566-4571.
- [34] G. Y. Park, Y. Lee, D.-H. Lee, J. S. Woertink, A. A. N. Sarjeant, E. I. Solomon and K. D. Karlin, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 91-93.
- [35] R. Huerta Lavoire, A. Flores-Figueroa, V. M. Ugalde-Saldivar and I. Castillo, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9510-9512.
- [36] P. R. Martínez-Alanis, M. López Ortiz, I. Regla and I. Castillo, *Synlett* **2010**, *3*, 423-426.
- [37] L. G. Wade, *Química Orgánica*, Pearson Prentice Hall, Madrid, **2004**, p.
- [38] in *Spectral Database for Organic Compounds*, SDBS., http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng.

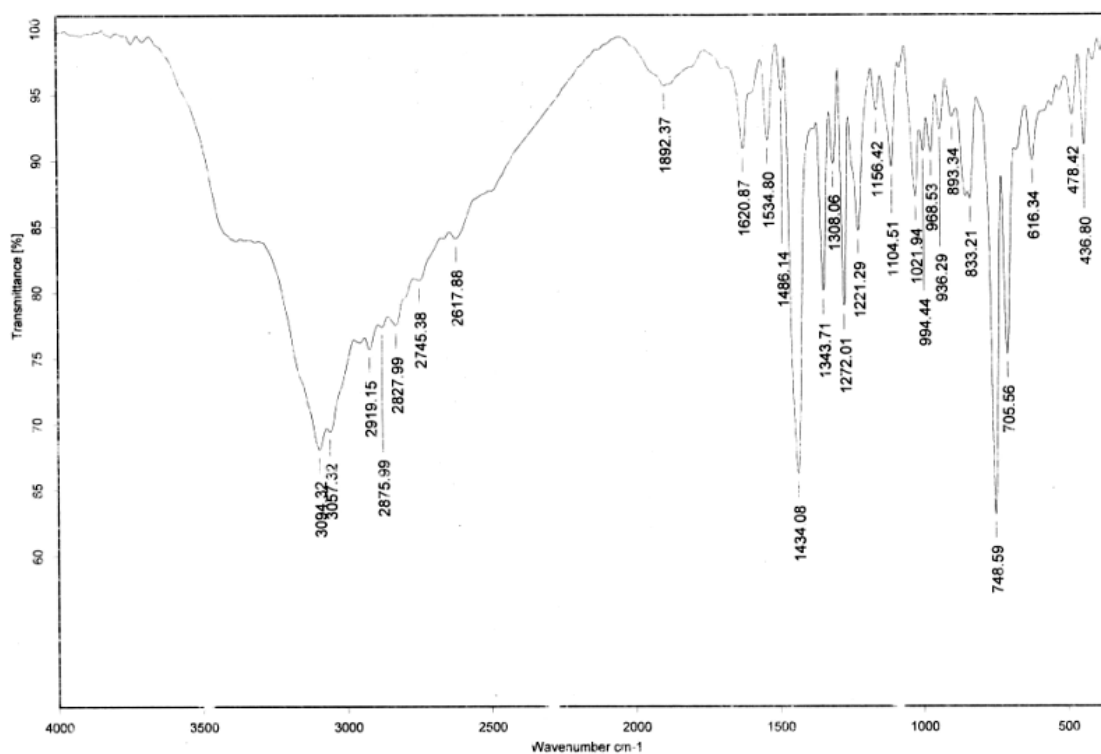
ANEXOS

Anexo I: Datos Cristalográficos

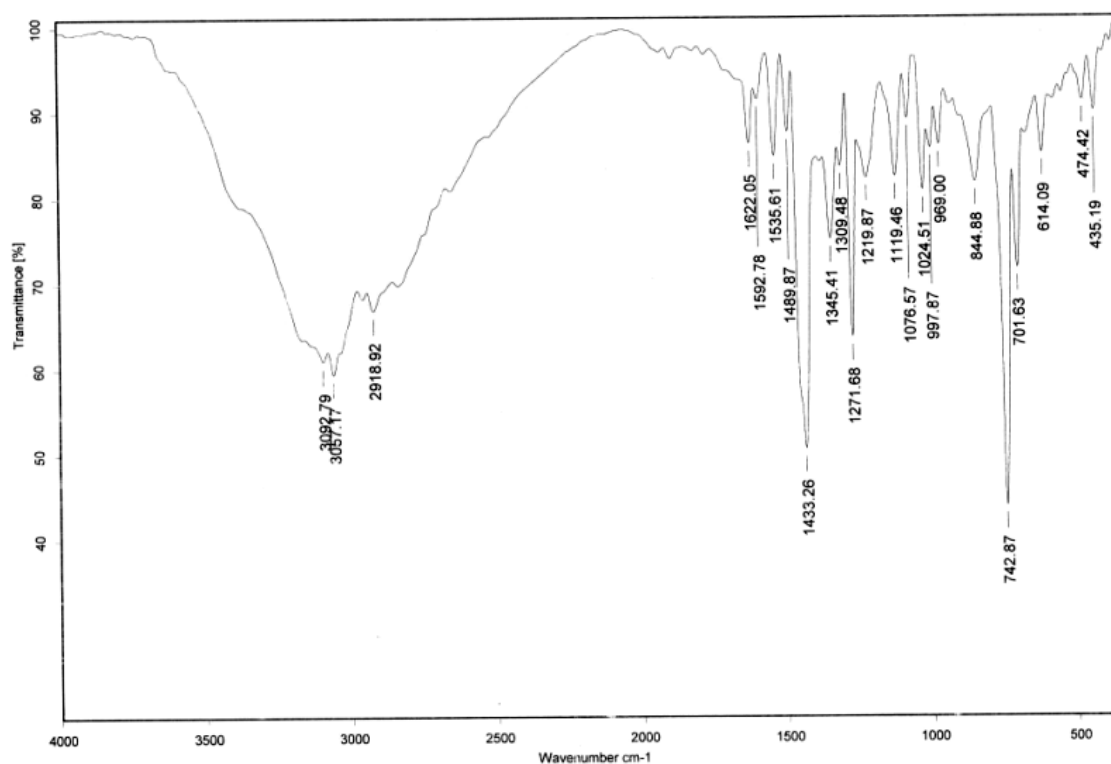
	C¹	C²	C^{3b}
Fórmula empírica	C ₂₁ H ₂₃ Cl ₂ CuN ₅ O ₁₀ S	C ₂₃ H ₂₅ Cl ₂ CuNO ₁₀	C _{28.5} H ₃₅ Cl ₂ CuN ₅ O _{6.5} S
Masa atómica	671.94	665.92	718.11
Temperatura K	298(2)	298(2)	
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo especial	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c	
a (Å)	10.5263(12)	10.7090(8)	10.903(2)
b (Å)	20.659(2)	20.8148(15)	12.689(3)
c (Å)	13.3535(15)	13.3615(10)	13.101(3)
α (°)	90	90	118.776(3)
β (°)	112.113(2)	112.9150(10)	95.781(3)
γ (°)	90	90	103.916 (3)
Volumen (Å ³)	2690.29	2743.31	1491.3(5)
Z	4	4.07	2
Densidad (Mg/m ³)	1.659	1.612	1.599
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.152	1.056	1.036
F(000)	1372	1364	744
Tamaño de cristal/color/forma	0.12x0.13x0.26/azul/ prisma	0.22x0.26x0.29/azul/ prisma	0.20x0.10x0.08/azul/ prisma
Intervalo de θ para la colección de datos (°)	1.92 a 25.41	2.28 a 25.35	2.27 a 25.32
Intervalo de los índices	-12<h<12, -24<k<24, -16<l<16	-12<h<12, -25<k<25, -16<l<16	-13<h<13, -15<k<15, -15<l<15
Reflexiones colectadas	22005	22384	14471
Reflexiones independientes	4949 [R(int)=0.0654]	5018 [R(int)=0.052]	5429 [R(int)=0.0519]
Total a θ	(θ=25.41°) 99.7%	(θ=25.35°) 99.9%	(θ=25.32°) 99.2%
Dispositivo de medición	Difractómetro Buker Smart Apex CCD		
Corrección por absorción	Semi-empírico para equivalentes		
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²		
Datos/restricciones/parámetros	4949/469/320	5018/418/168	5429/509/575
Bondad en el ajuste de F ²	0.838	0.911	1.039
Índices finales [I>2σ(I)]	R1=0.421, wR2=0.0828	R1=0.0407, wR2=0.0904	R1=0.0626, wR2=0.1550
Índices de R (todos los datos)	R1=0.0789, wR2=0.0913	R1=0.0621, wR2= 0.964	R1=0.0845, wR2=0.16668
Diferencia mayor entre pico máx. y mín.	0.358 a 0.235	0.526 a 0.428	0.861 a 0.934

	C⁴	C⁵
Fórmula empírica	C ₂₁ H ₁₉ ClCuN ₅ S	C ₂₃ H ₂₁ Cl ₂ CuN ₅
Masa atómica	507.91	501.89
Temperatura K	298(2)	298(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Ortorómbico	Ortorómbico
Grupo especial	<i>P b c a</i>	<i>P b c a</i>
a (Å)	18.332(2)	18.583(2)
b (Å)	9.281 (1)	9.501(1)
c (Å)	25.476 (2)	25.292(3)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	4333.4(7)	4465.6(9)
Z	8	8
Densidad (Mg/m ³)	1.557	1.493
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.369	1.238
F(000)	2072	2056
Tamaño de cristal / color / forma	0.432x0.292x0.098/azul/ prisma	0.296x0.288x0.086/azul/prisma
Intervalo de θ para la colección de datos (°)	1.95 a 25.33	1.95 a 25.37
Intervalo de los índices	-22<h<22, -11<k<11, -30<l<30	-22<h<22, -11<k<11, -30<l<30
Reflexiones colectadas	33684	45078
Reflexiones independientes	3956 [<i>R</i> (int)=0.0463]	4084 [<i>R</i> (int)=0.0468]
Total a θ	(θ=25.33°) 99.9%	(θ=25.37°) 99.6%
Dispositivo de medición	Difractómetro Buker Smart Apex CCD	
Corrección por absorción	Semi-empírico para equivalentes	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²	
Datos/ restricciones /parámetros	3956 / 172 / 323	4084 / 1 / 286
Bondad en el ajuste de F ²	1.049	1.051
Índices finales [<i>l</i> >2σ(<i>l</i>)]	R1= 0.0372, wR2= 0.0883	R1= 0.0371, wR2= 0.0910
Índices de R (todos los datos)	R1= 0.0504, wR2= 0.0959	R1=0.0491, wR2= 0.0976
Diferencia mayor entre pico máx. y mín.	0.493 y -0.298 e Å ⁻³	0.590 y -0.290 e Å ⁻³

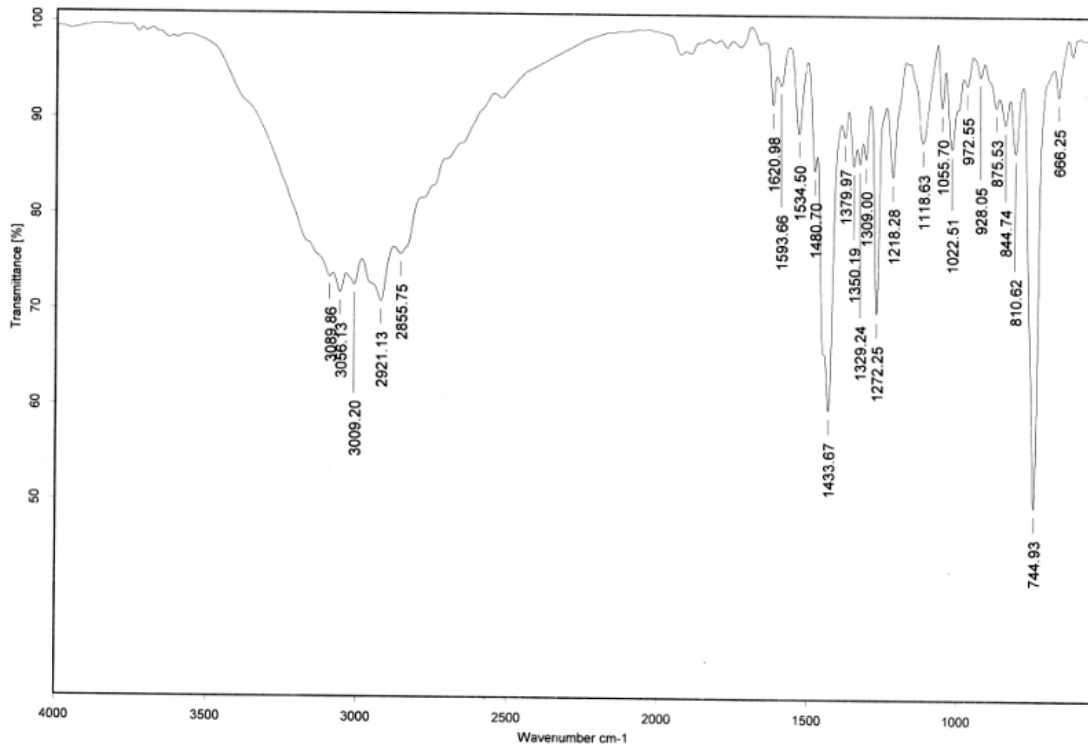
Anexo II: Espectros de infrarrojo



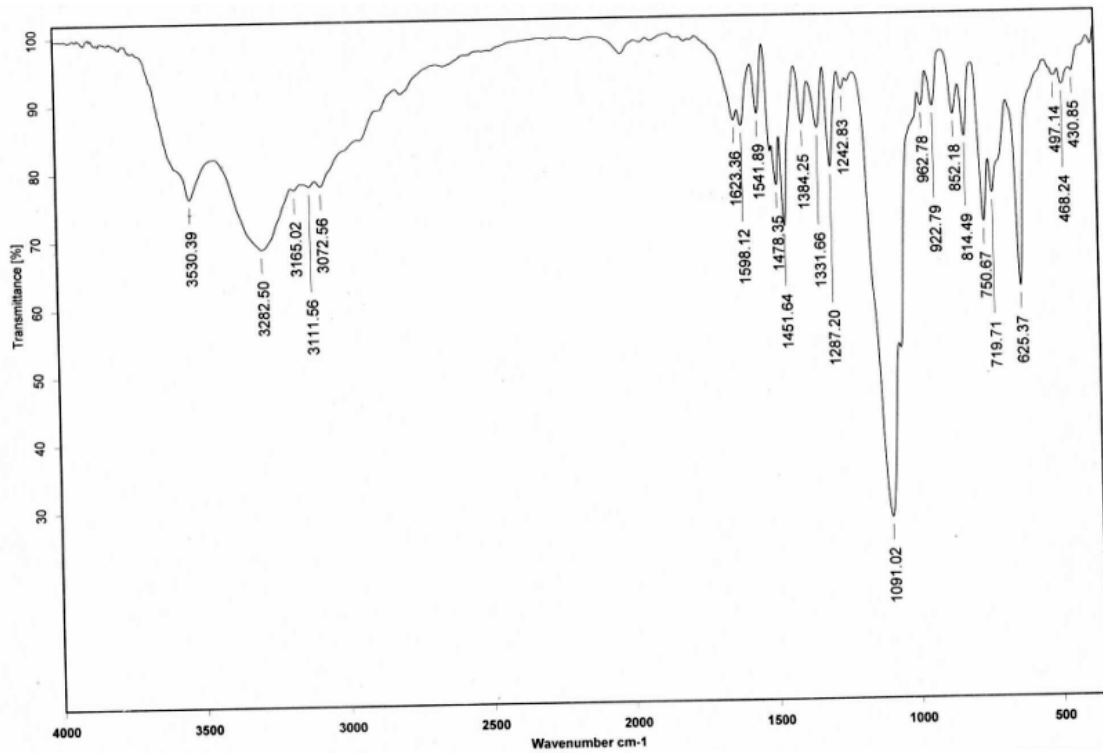
Espectro de infrarrojo por el método de pastilla de KBr para L¹ de 400 a 4000 cm⁻¹.



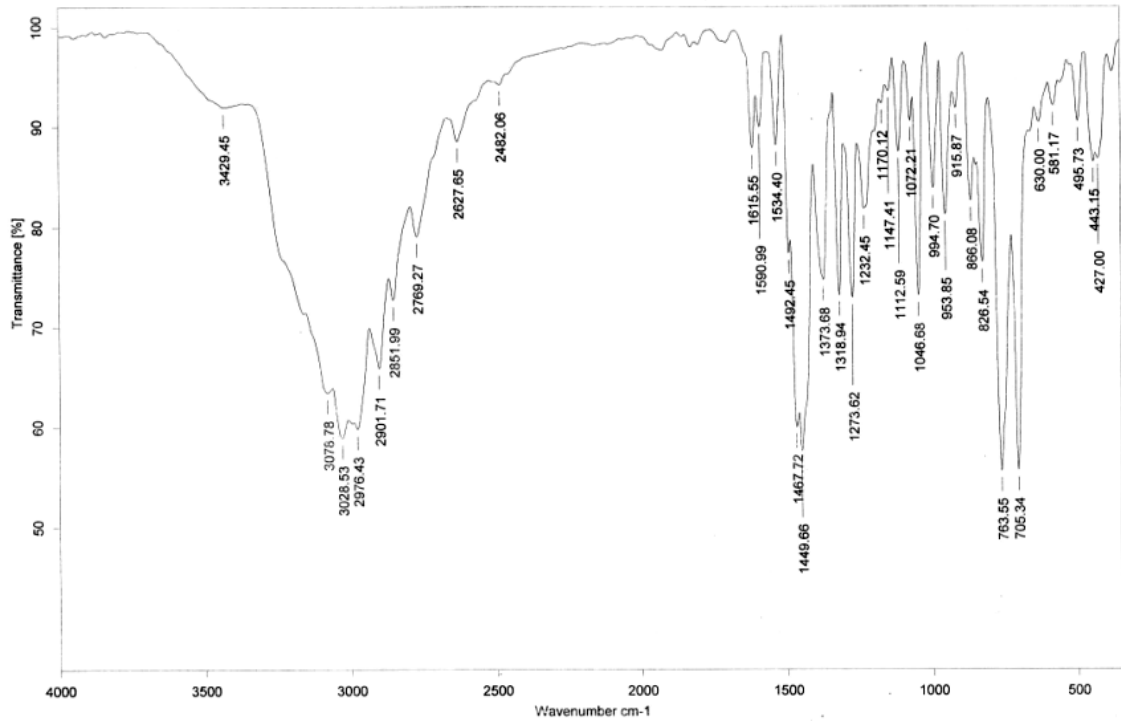
Espectro de infrarrojo por el método de pastilla de KBr para L² de 400 a 4000 cm⁻¹.



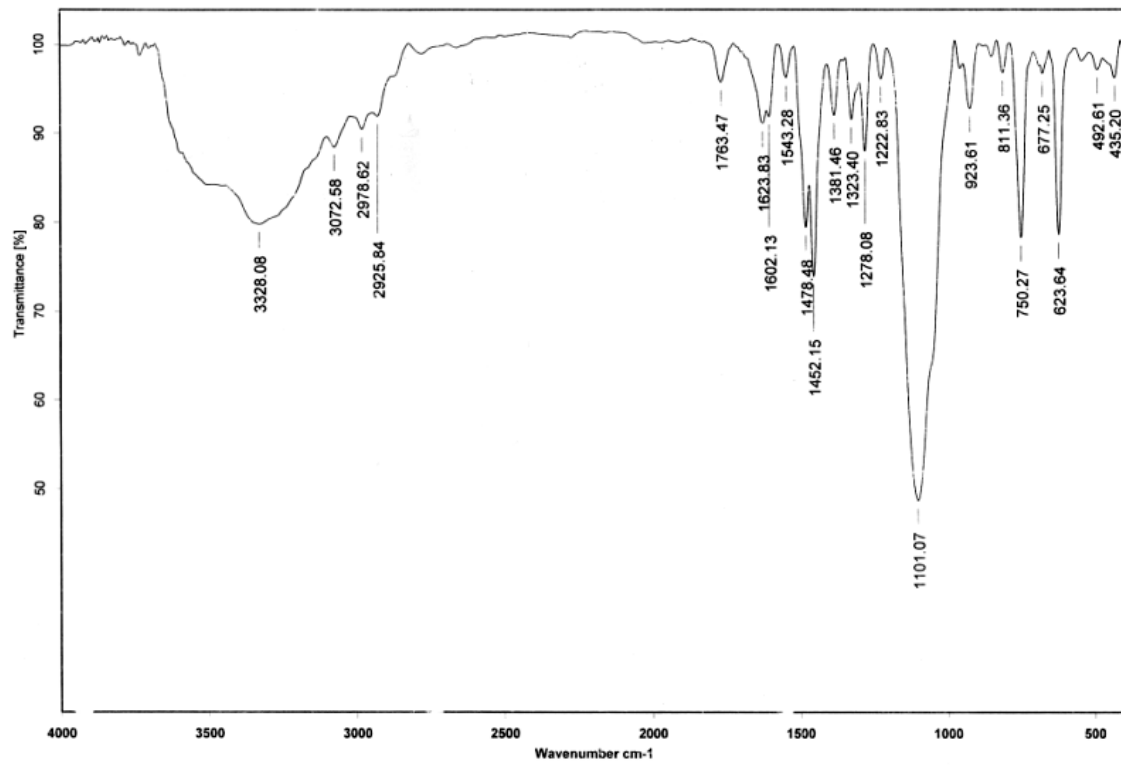
Espectro de infrarrojo por el método de pastilla de KBr para L³ de 400 a 4000 cm⁻¹.



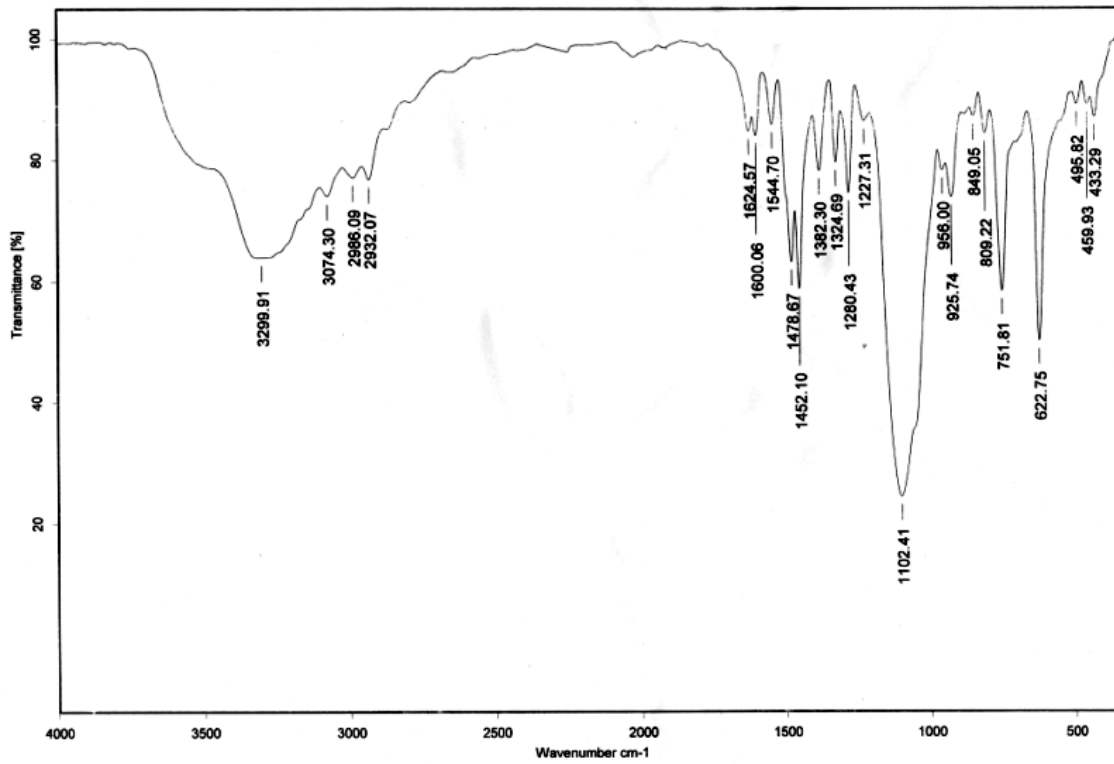
Espectro de infrarrojo por el método de pastilla de KBr para C¹ de 400 a 4000 cm⁻¹.



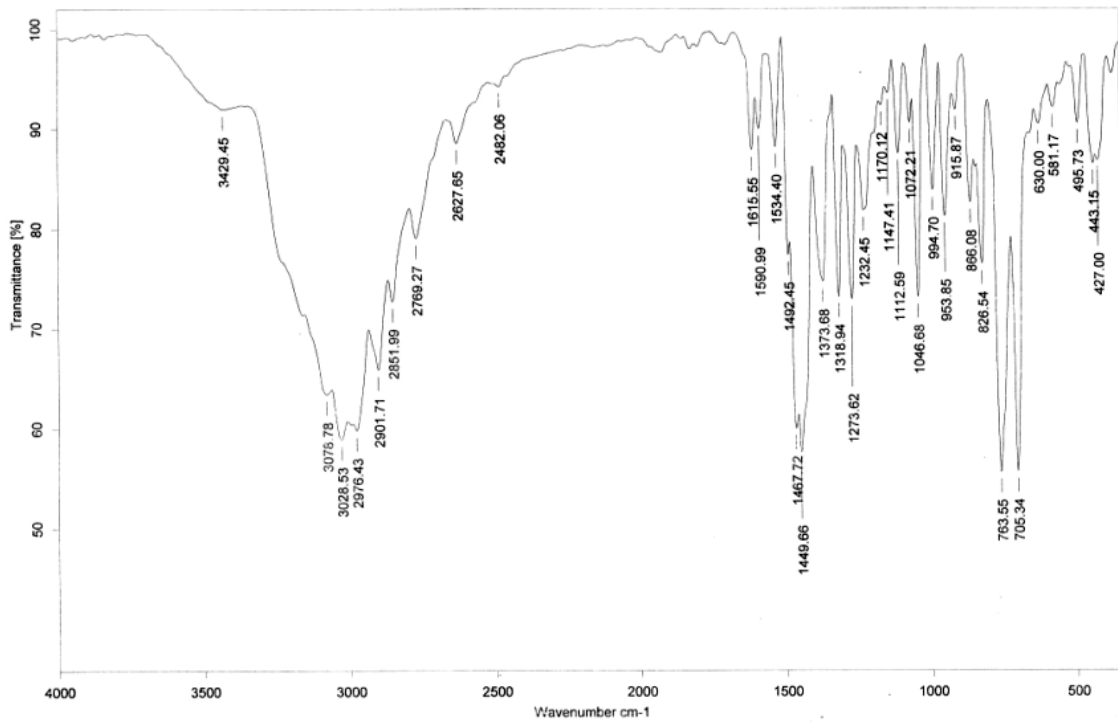
Espectro de infrarrojo por el método de pastilla de KBr para C² de 400 a 4000 cm⁻¹.



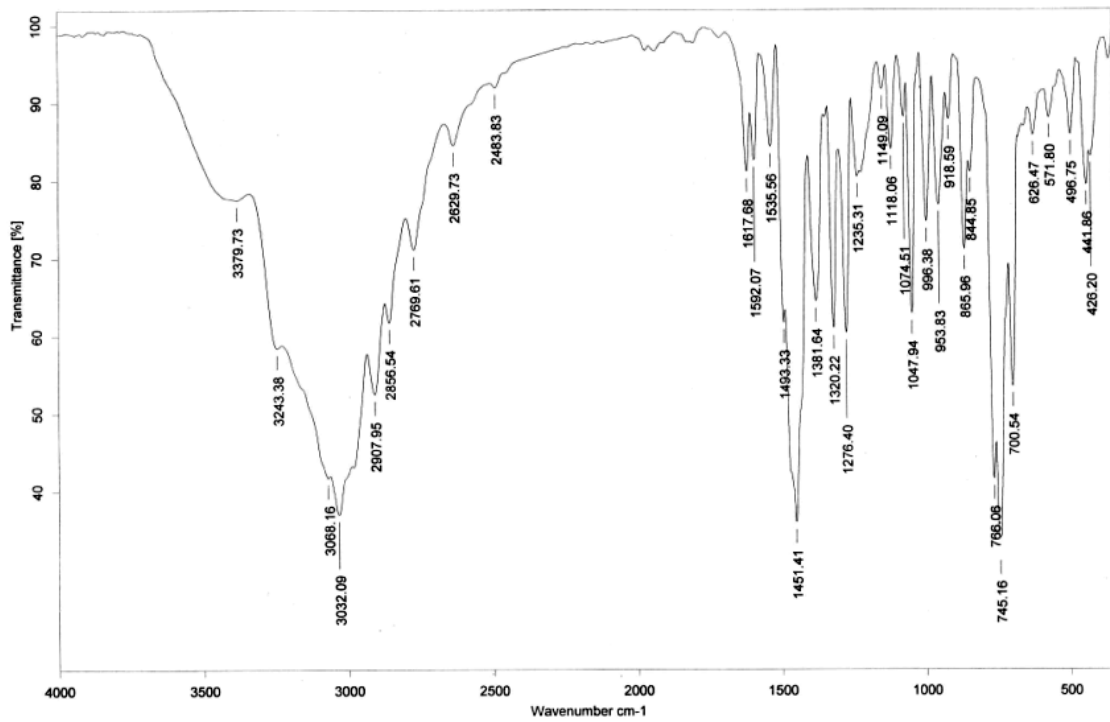
Espectro de infrarrojo por el método de pastilla de KBr para C³ de 400 a 4000 cm⁻¹.



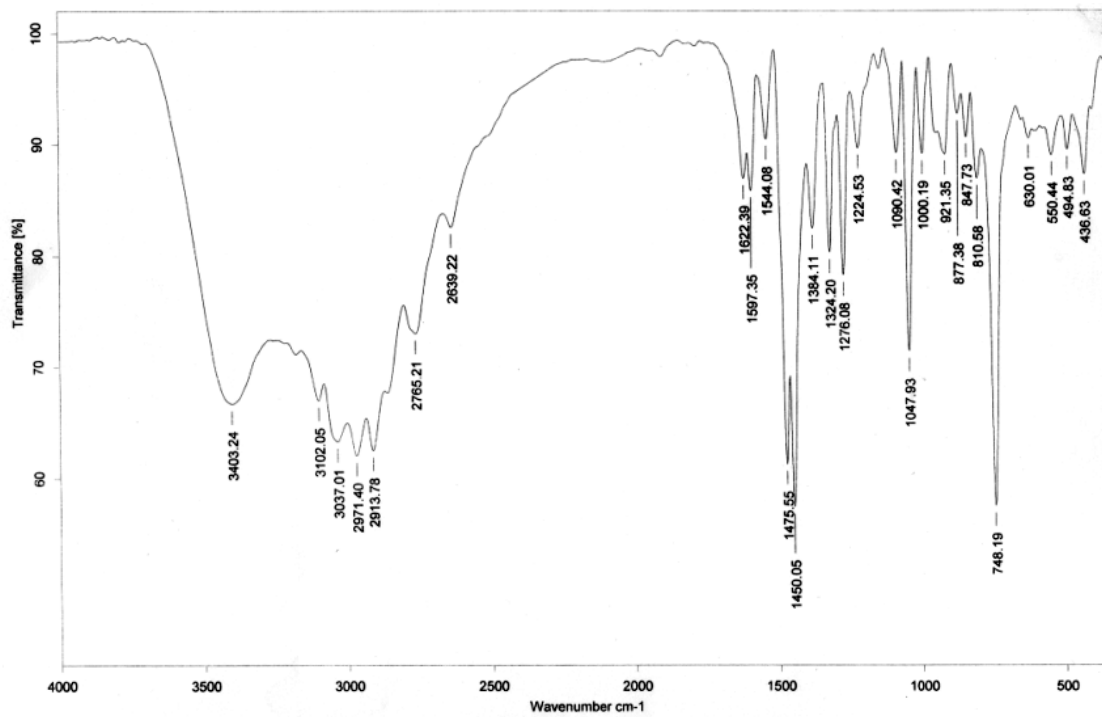
Espectro de infrarrojo por el método de pastilla de KBr para C³b de 400 a 4000 cm⁻¹.



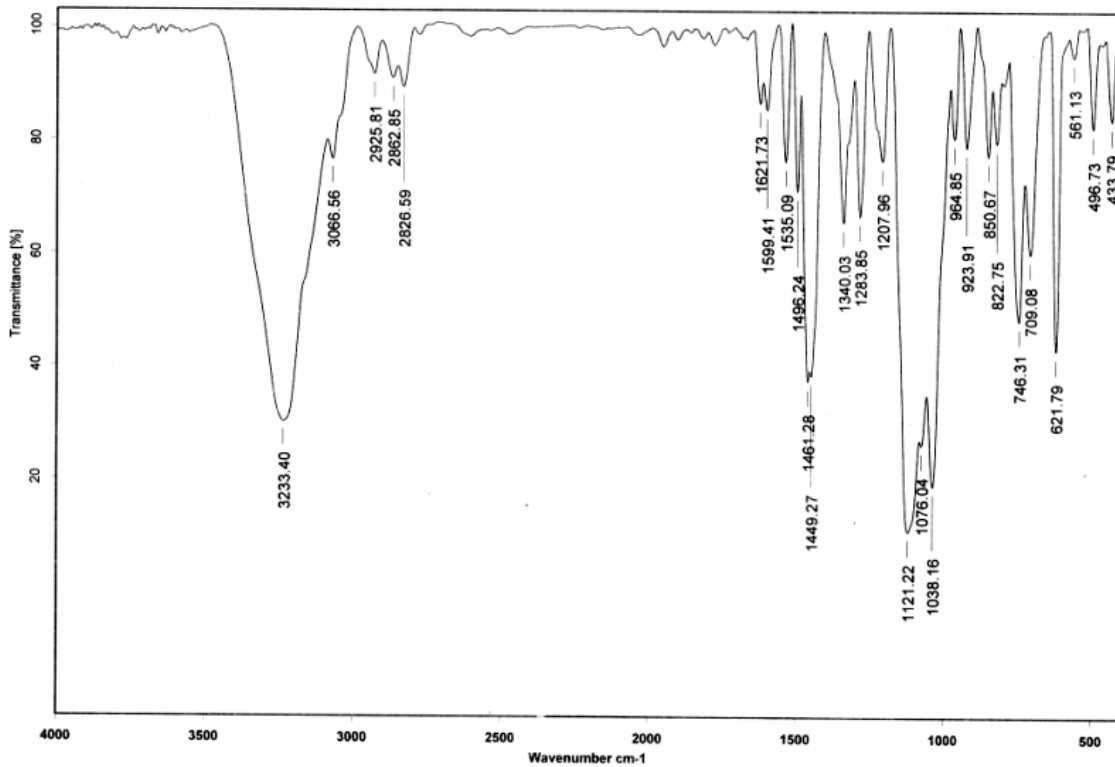
Espectro de infrarrojo por el método de pastilla de KBr para C⁴ de 400 a 4000 cm⁻¹.



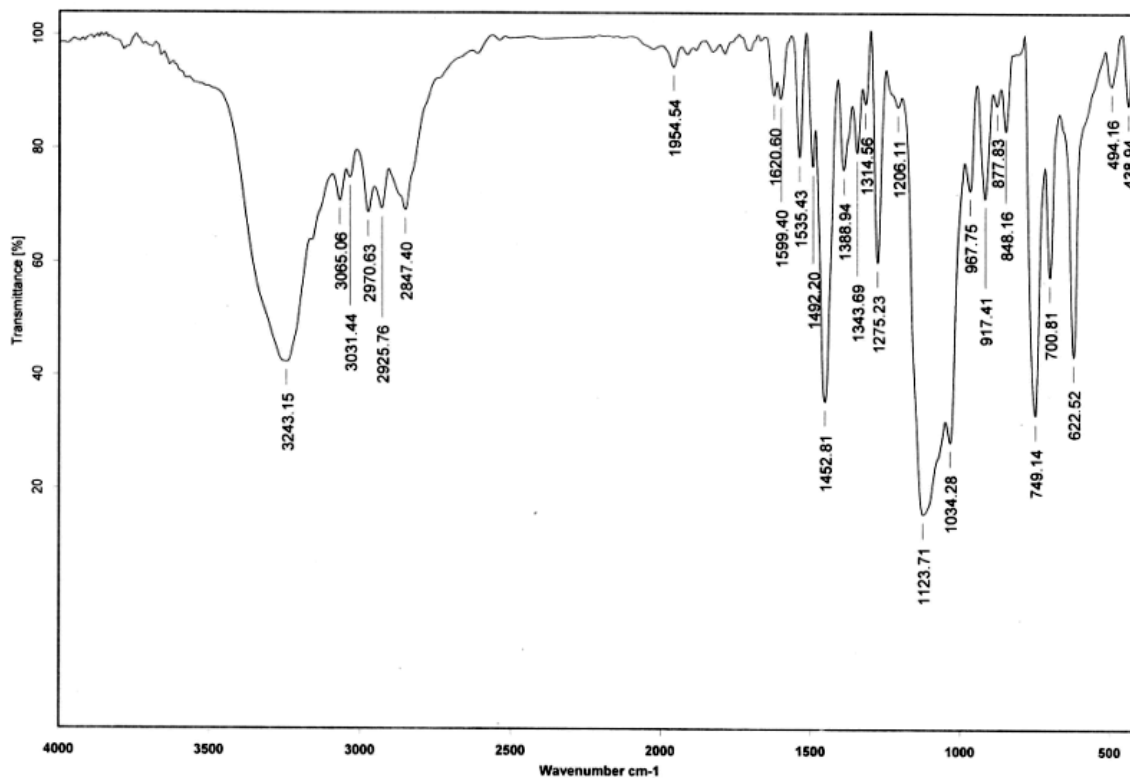
Espectro de infrarrojo por el método de pastilla de KBr para C⁵ de 400 a 4000 cm⁻¹.



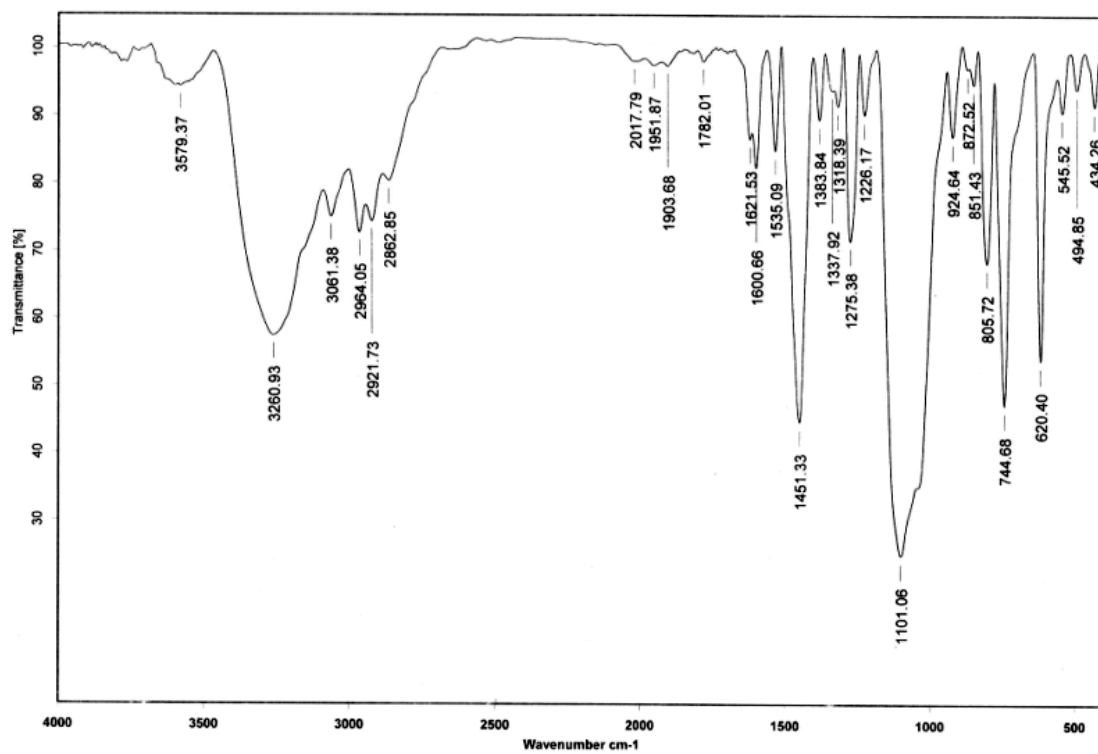
Espectro de infrarrojo por el método de pastilla de KBr para C⁶ de 400 a 4000 cm⁻¹.



Espectro de infrarrojo por el método de pastilla de KBr para C⁷ de 400 a 4000 cm⁻¹.

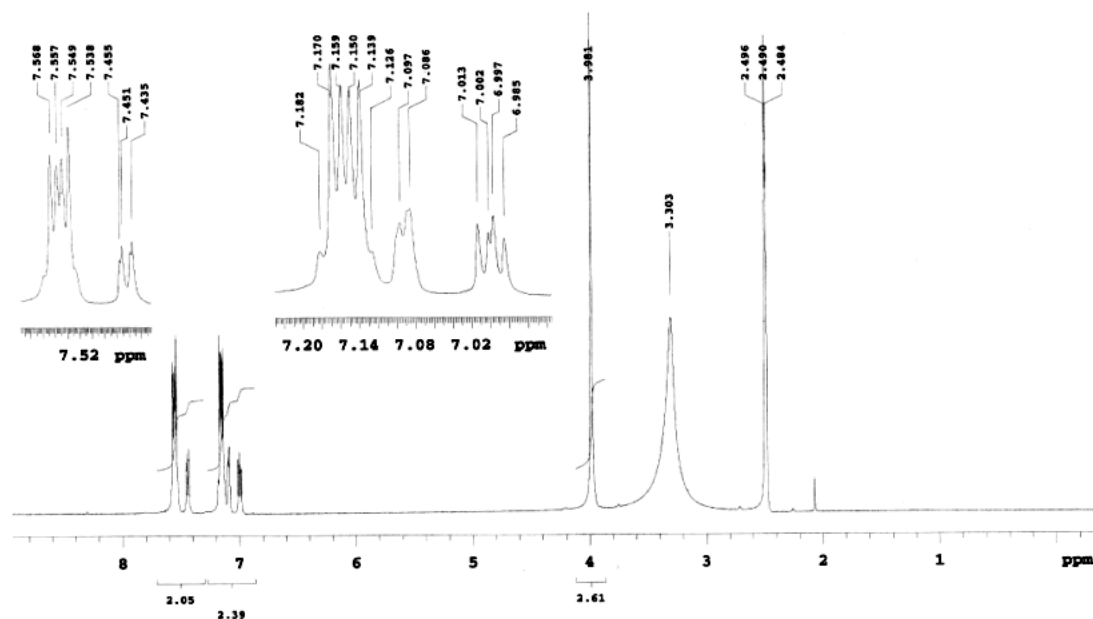


Espectro de infrarrojo tomado por el método de pastilla de KBr para C⁸.

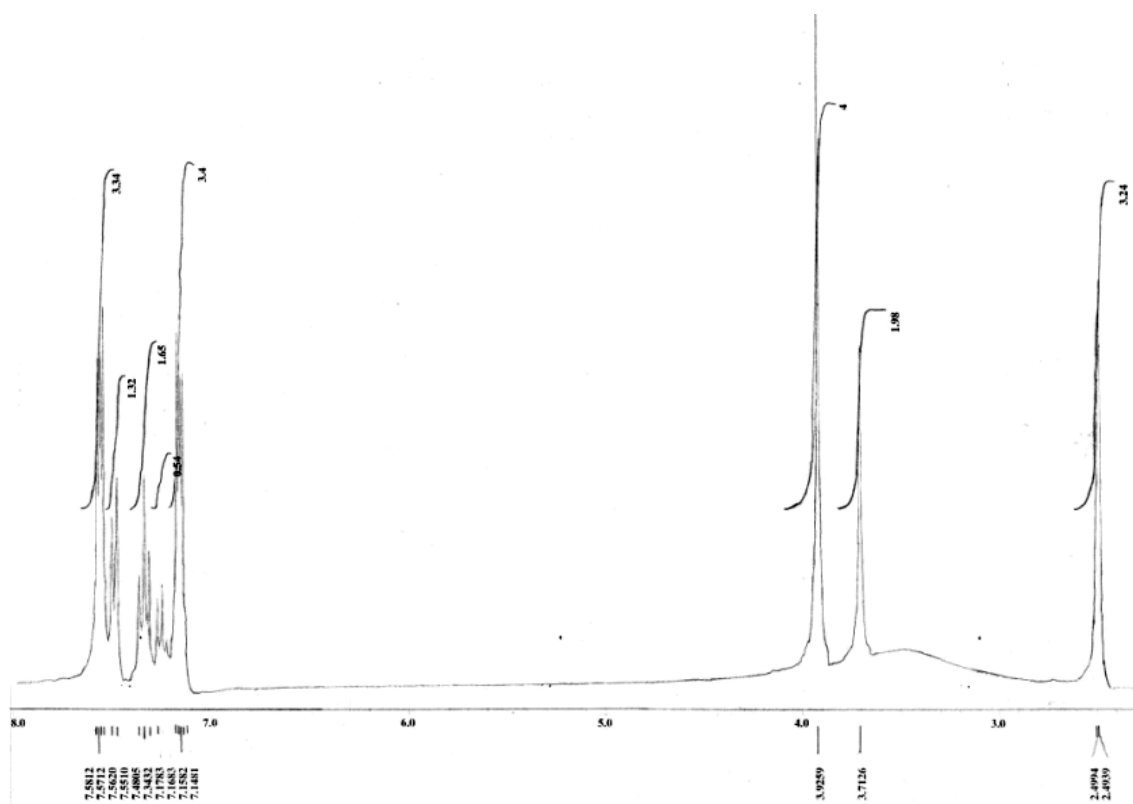


Espectro de infrarrojo tomado por el método de pastilla de KBr para C⁹.

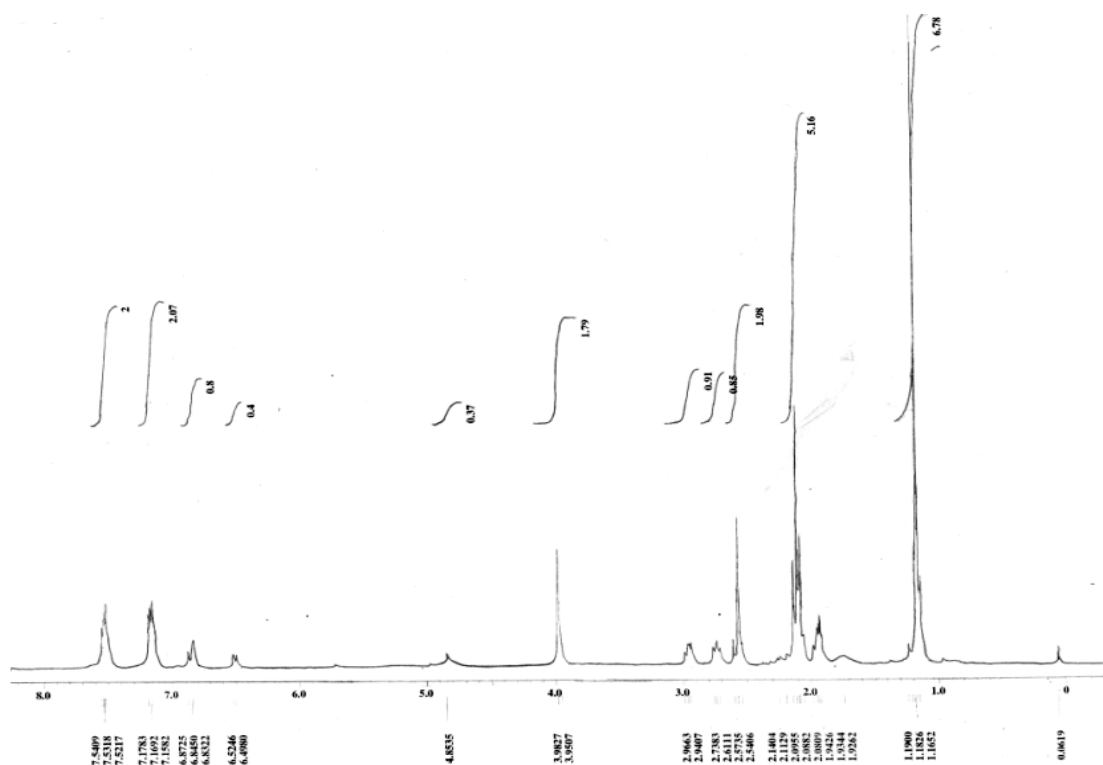
Anexo III: Espectros de RMN ¹H



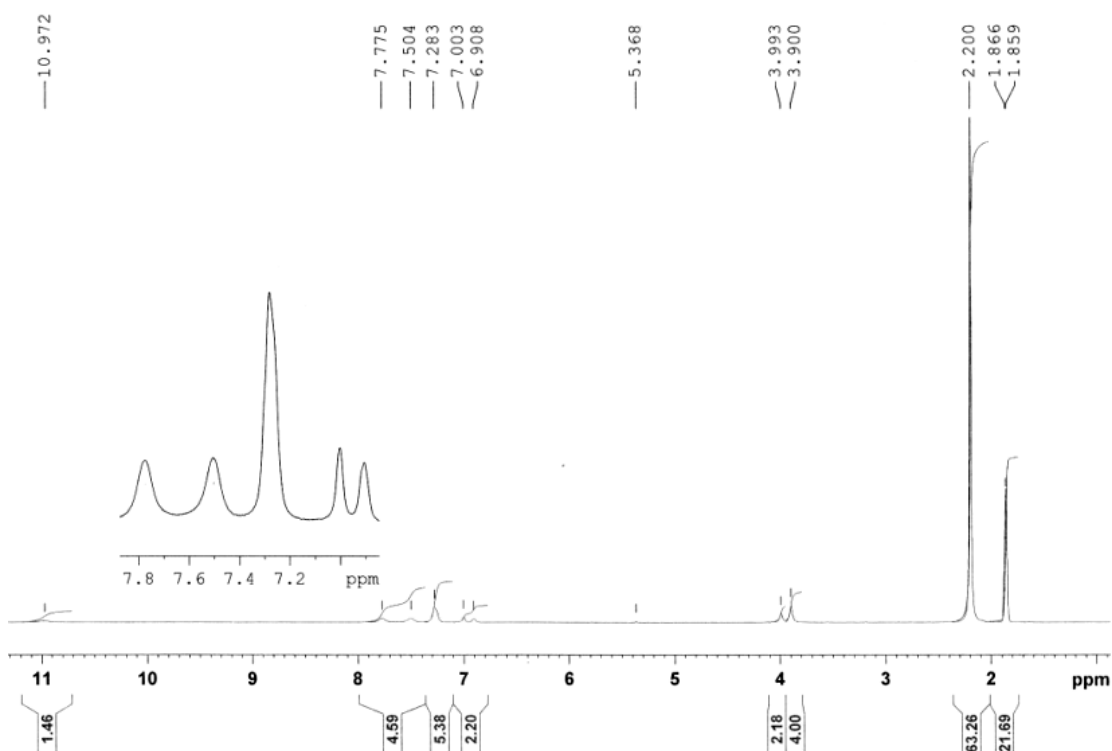
Espectro de resonancia magnética electrónica de protón para L¹. En disolvente DMSO(D6) a una frecuencia de 300 MHz.



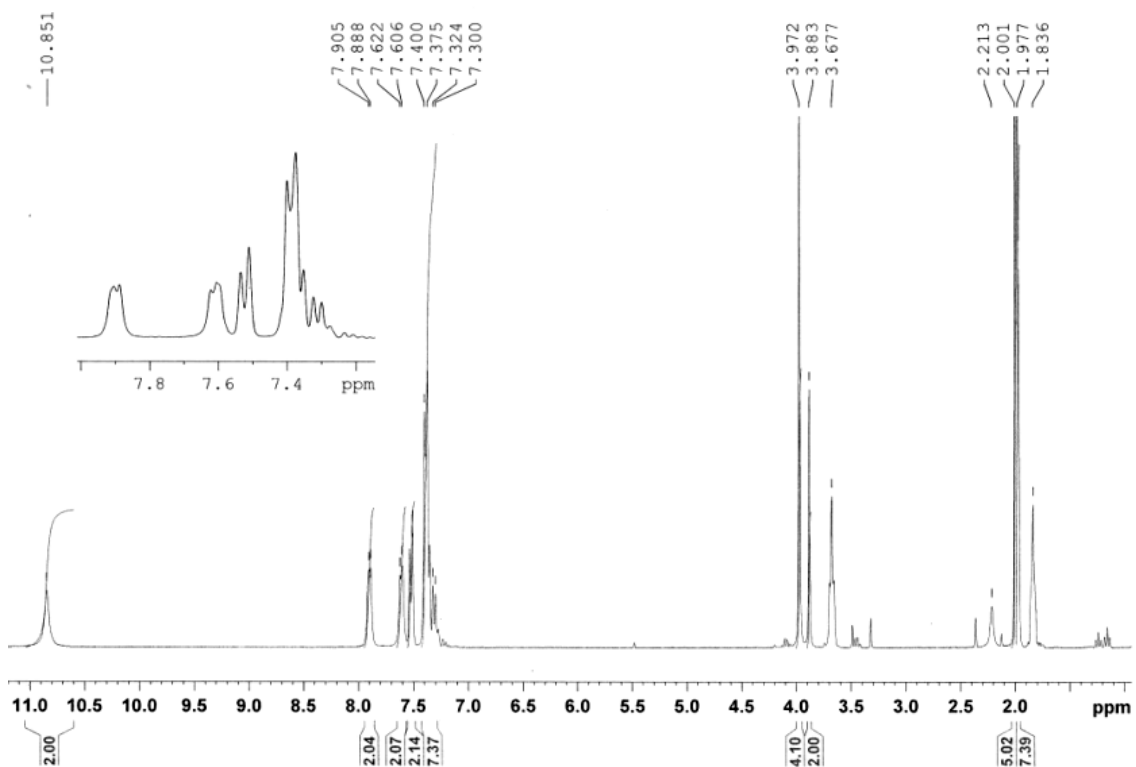
Espectro de resonancia magnética electrónica de protón para L². En disolvente DMSO(D6) a una frecuencia de 300 MHz.



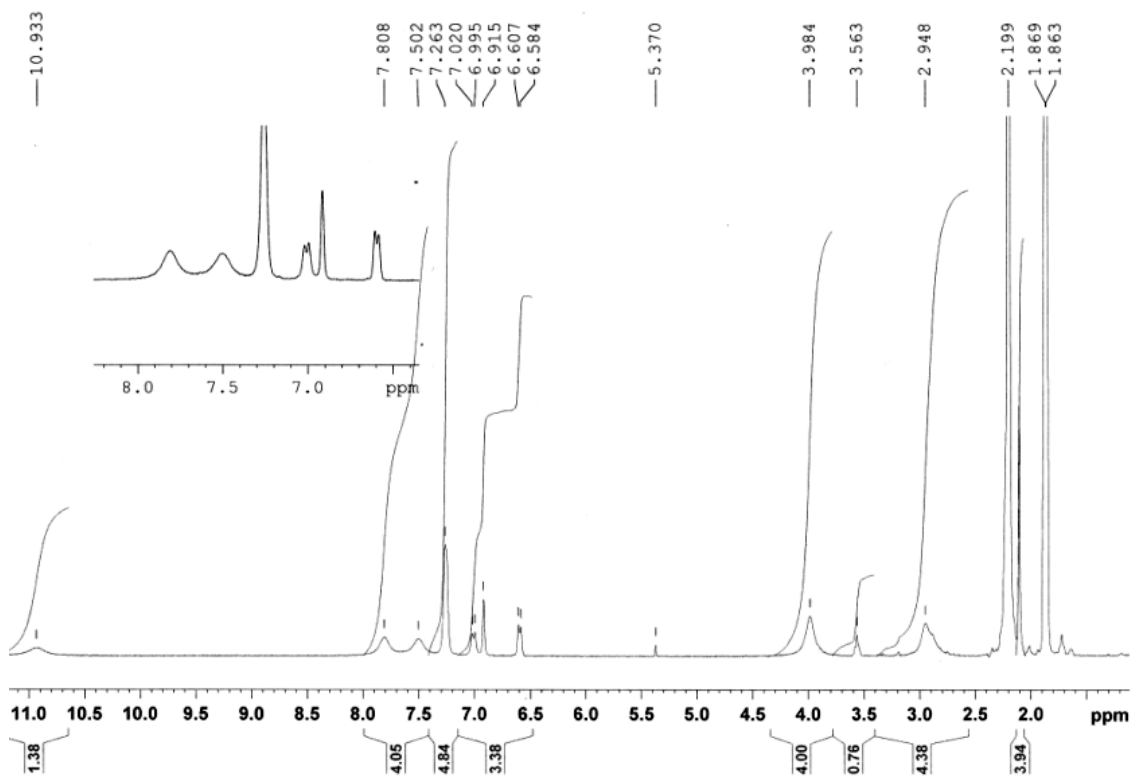
Espectro de resonancia magnética electrónica de protón para L³. En disolvente CD₃CN a una frecuencia de 300 MHz.



Espectro de resonancia magnética electrónica de protón para C⁷. En disolvente CD₃CN a una frecuencia de 300 MHz.

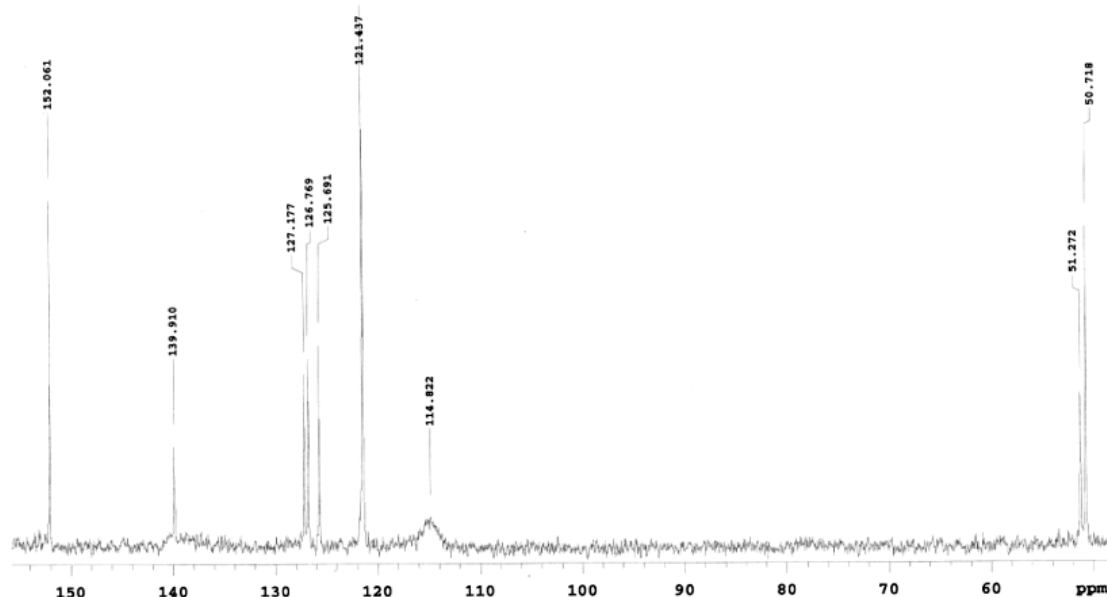


Espectro de resonancia magnética electrónica de protón para C⁸. En disolvente CD₃CN a una frecuencia de 300 MHz.

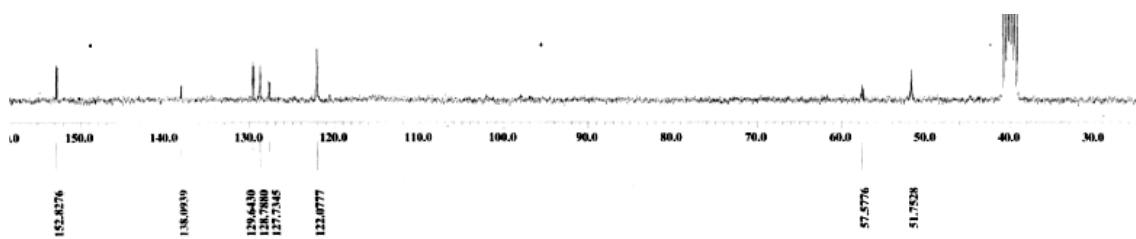


Espectro de resonancia magnética electrónica de protón para C⁹. En disolvente CD₃CN a una frecuencia de 300 MHz.

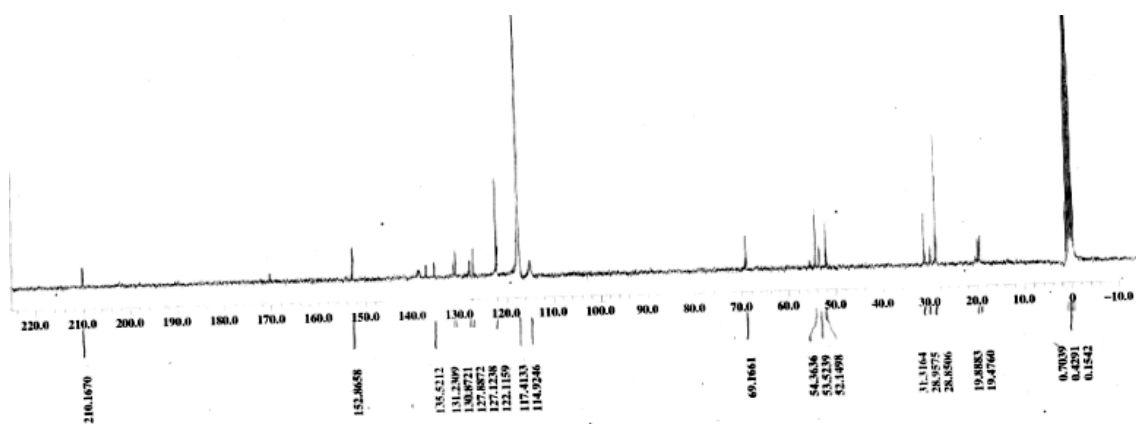
Anexo IV: Espectros de RMN ¹³C



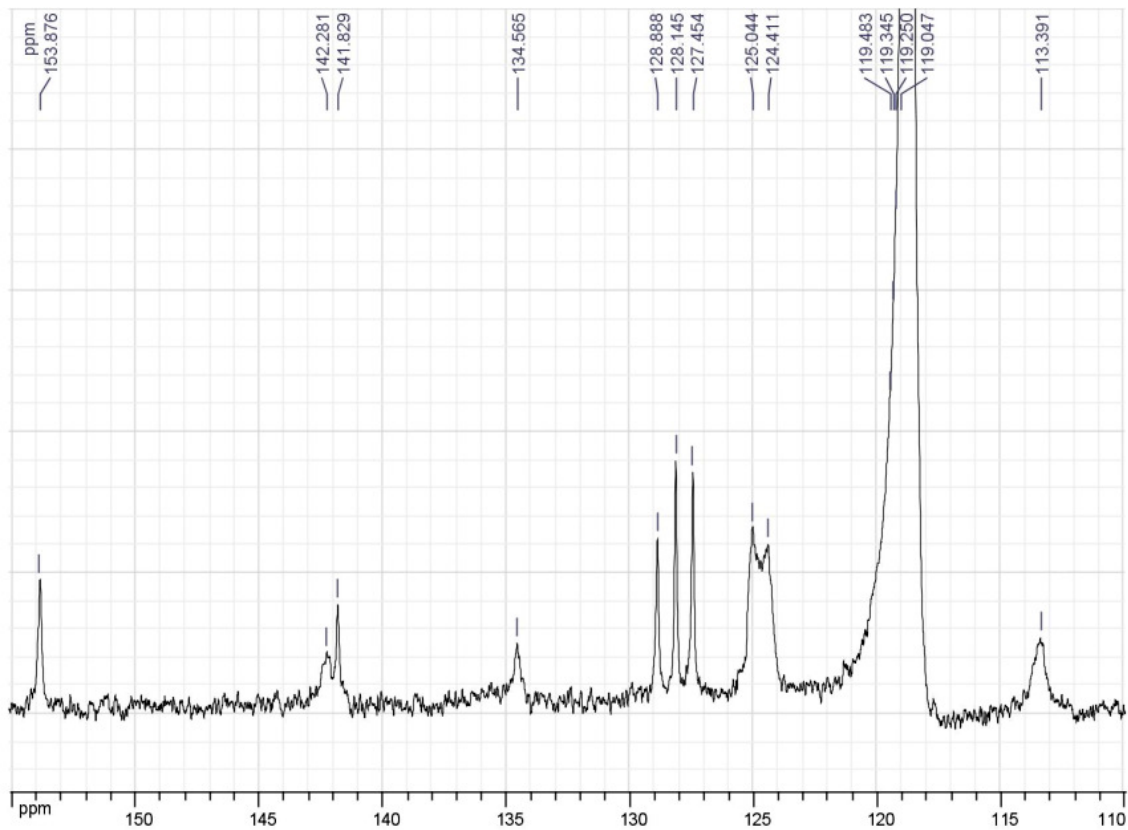
Espectro de Resonancia magnética electrónica de carbono 13 para L¹. En disolvente DMSO(D6) a una frecuencia de 75 MHz.



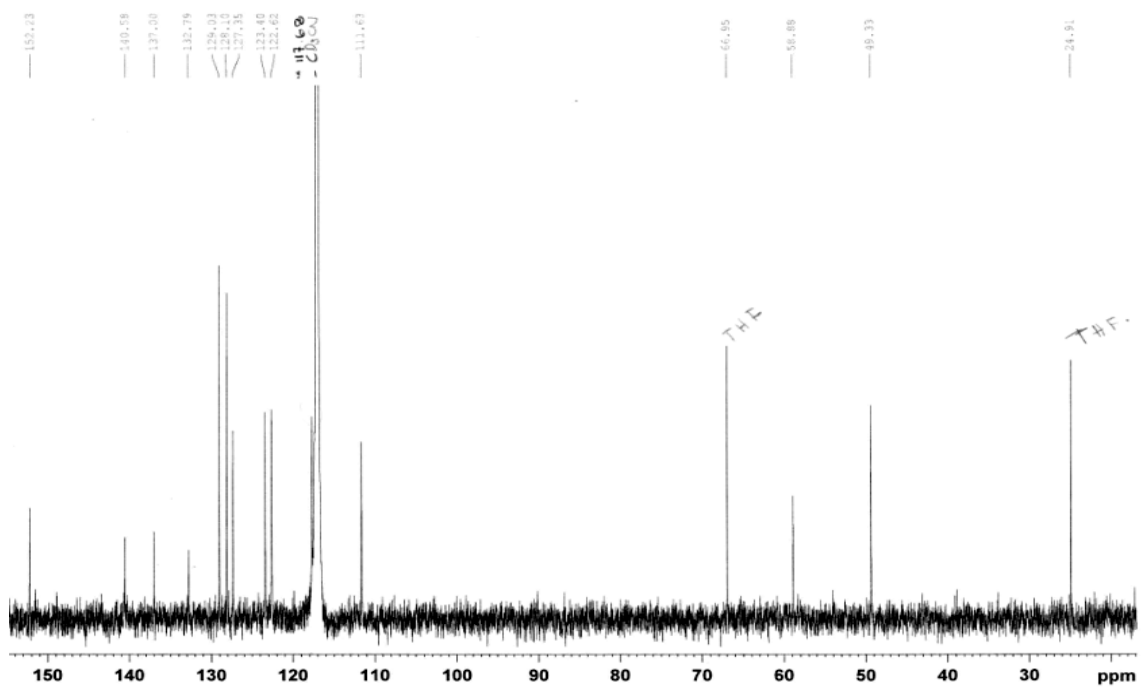
Espectro de Resonancia magnética electrónica de carbono 13 para L². En disolvente DMSO(D6) a una frecuencia de 75 MHz.



Espectro de Resonancia magnética electrónica de carbono 13 para L³. En disolvente CD₃CN a una frecuencia de 75 MHz.

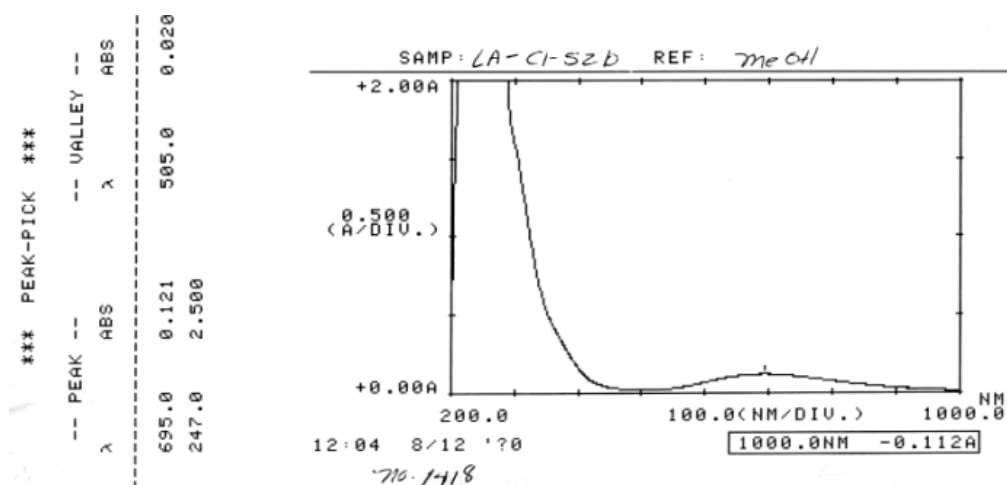


Espectro de Resonancia magnética electrónica de carbono 13 para C⁷. En disolvente CD₃CN a una frecuencia de 75 MHz.

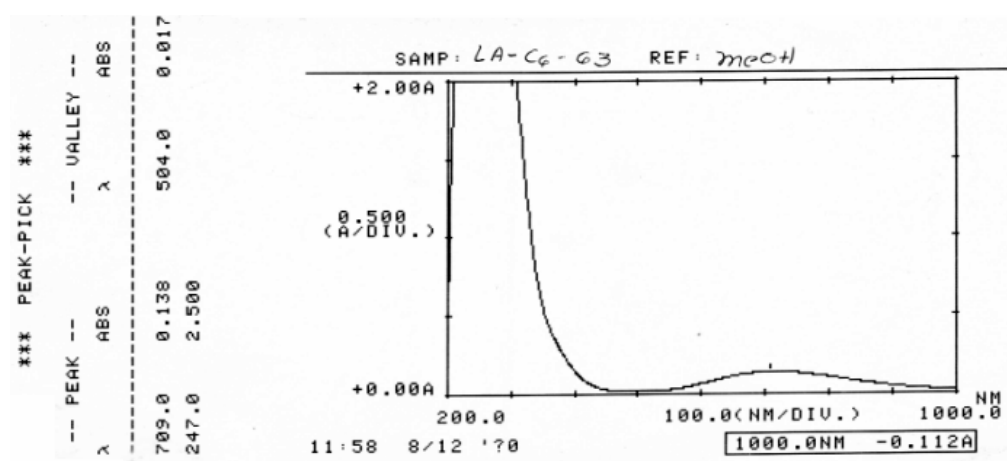


Espectro de Resonancia magnética electrónica de carbono 13 para C⁸. En disolvente CD₃CN a una frecuencia de 75 MHz.

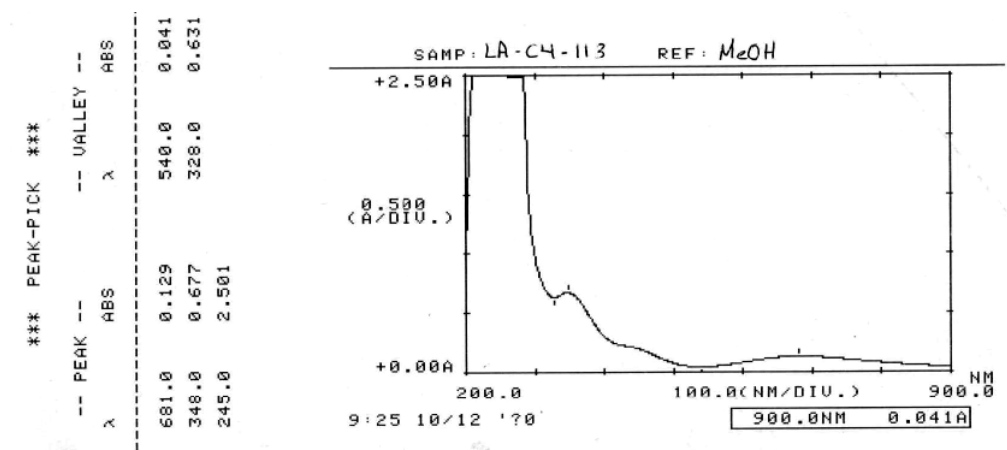
Anexo V: Espectros UV-visible



Espectro UV-visible para C¹, tomado en MeOH a una concentración 0.001 M, ($\ell=1$ cm).



Espectro UV-visible para C², tomado en MeOH a una concentración 0.001 M, ($\ell=1$ cm).

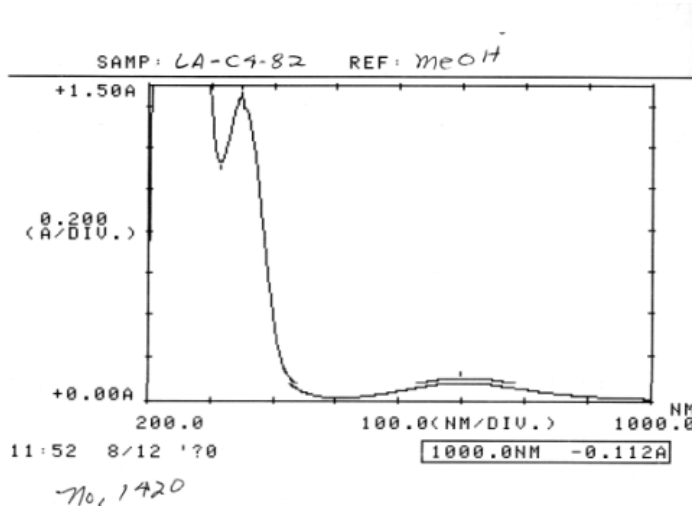


Espectro UV-visible para C^{3a}, tomado en MeOH a una concentración 0.001 M, ($\ell=1$ cm).

```

*** PEAK-PICK ***
-- PEAK --      -- VALLEY --
  λ      ABS      λ      ABS
696.0  0.090  506.0  0.015
348.0  1.463  314.0  1.129
247.0  2.500

```

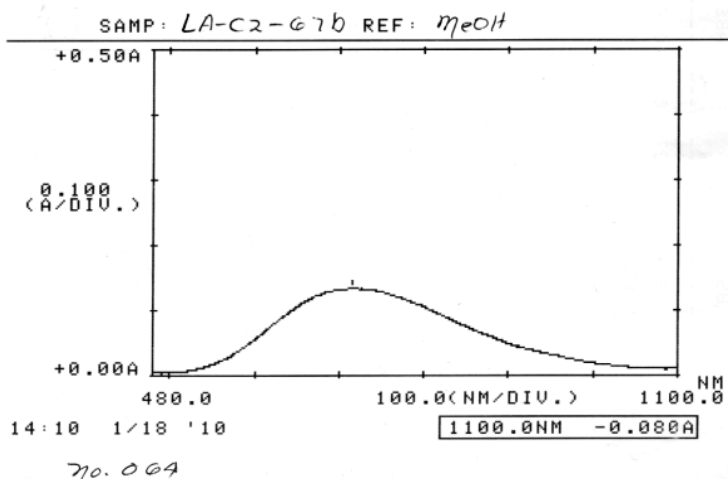


Espectro UV-visible para C³b, tomado en MeOH a una concentración 0.001 M, (ℓ=1 cm).

```

*** PEAK-PICK ***
-- PEAK --      -- VALLEY --
  λ      ABS      λ      ABS
716.0  0.134

```

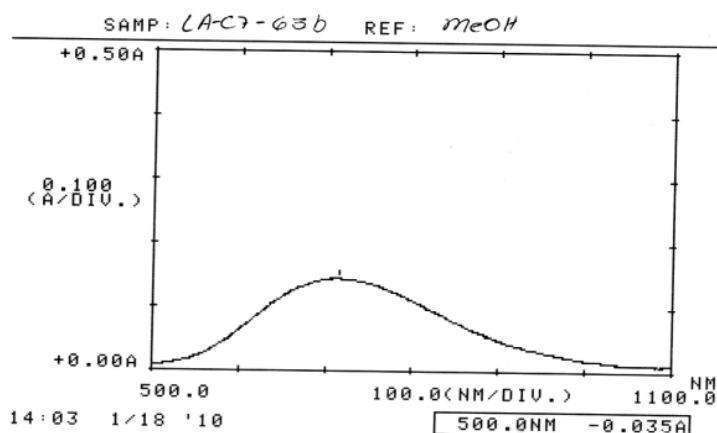


Espectro UV-visible para C⁴, tomado en MeOH a una concentración 0.001 M, (ℓ=1 cm).

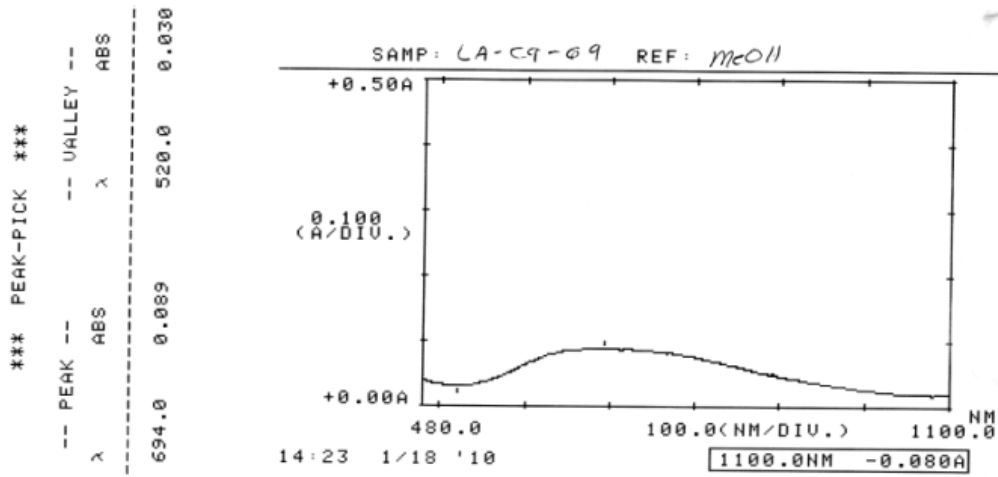
```

*** PEAK-PICK ***
-- PEAK --      -- VALLEY --
  λ      ABS      λ      ABS
716.0  0.145

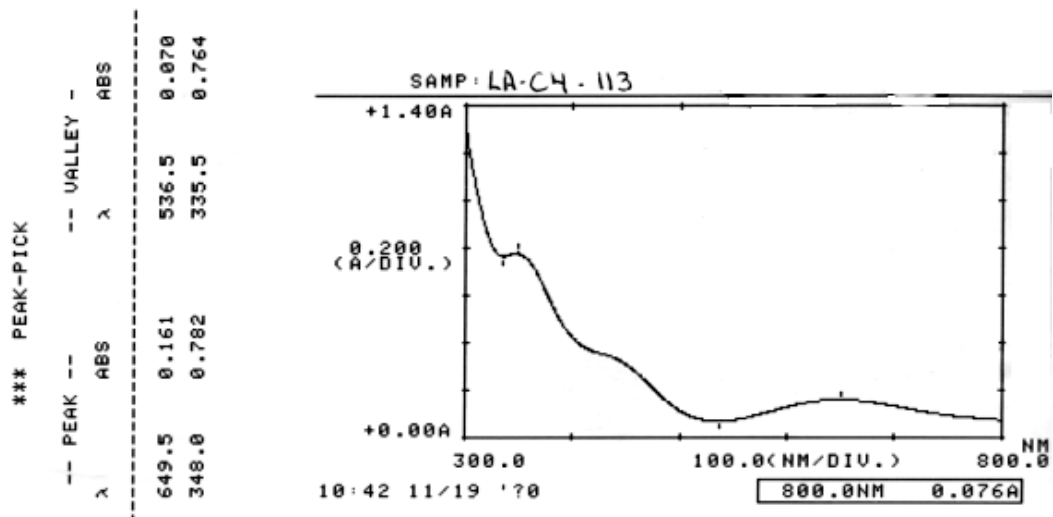
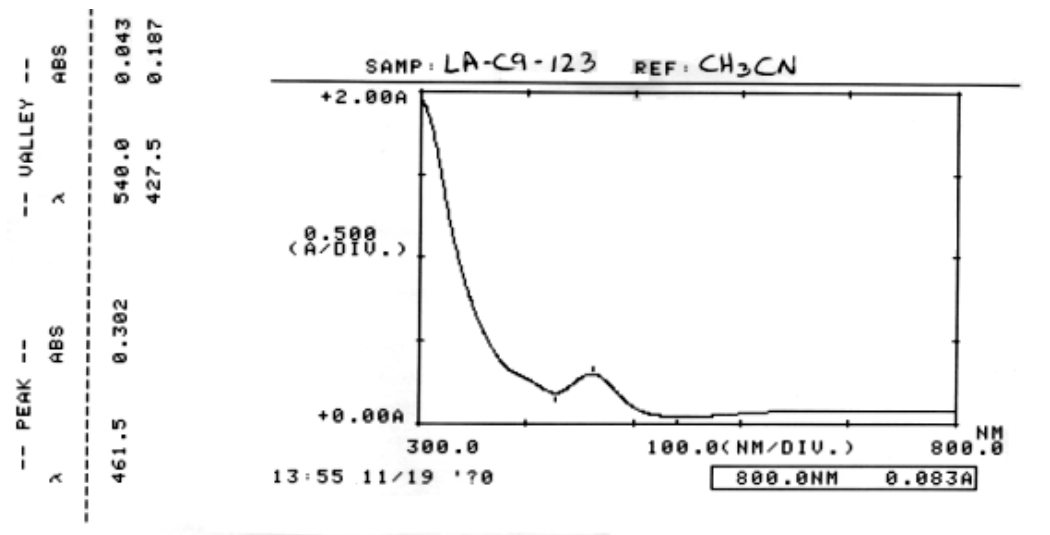
```



Espectro UV-visible para C⁵, tomado en MeOH a una concentración 0.001 M, (ℓ=1 cm).

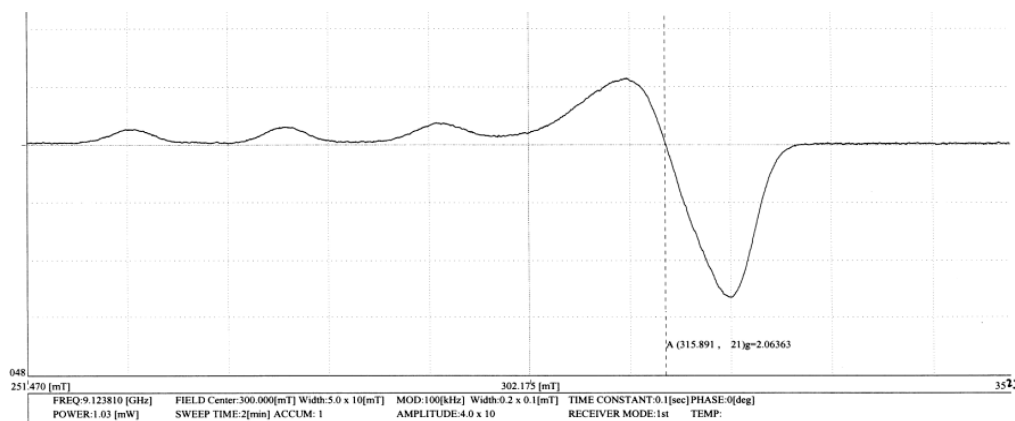


Espectro UV-visible para C⁶, tomado en MeOH a una concentración 0.001 M, (ℓ=1 cm).

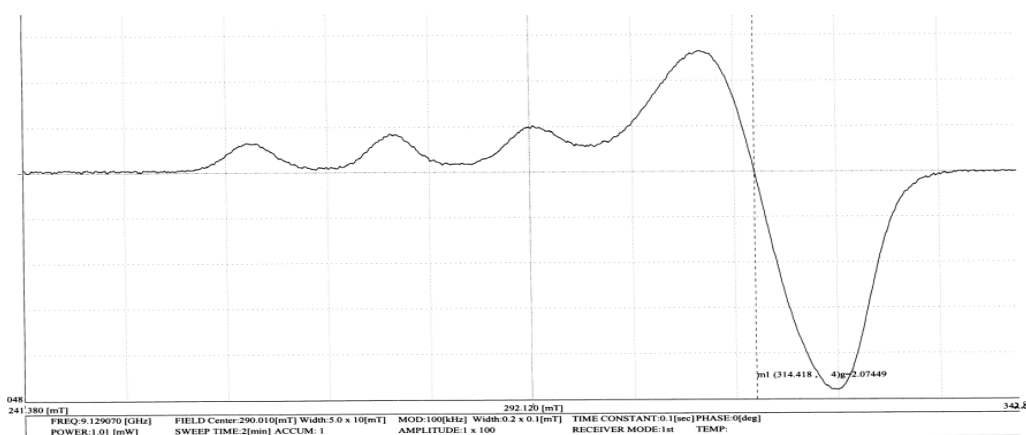


Espectro UV-visible para C³ y C⁶, tomado en CH₃CN en concentración 0.001 M, (ℓ=1 cm).

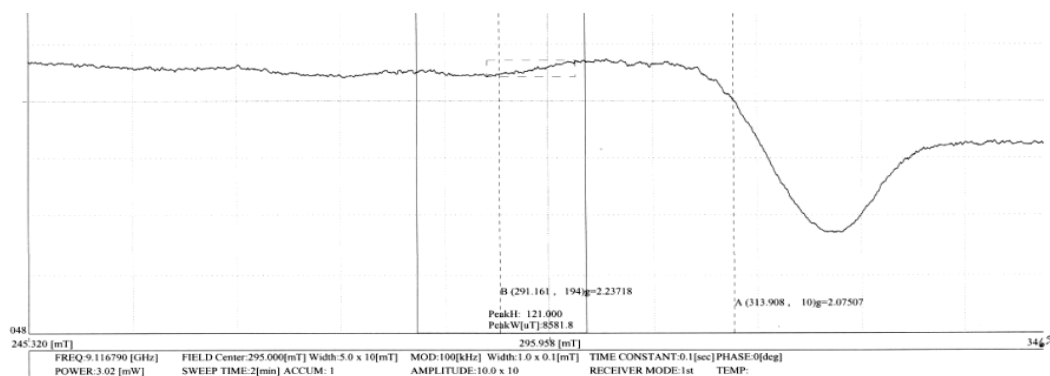
Anexo VI: Espectros de Resonancia paramagnética electrónica



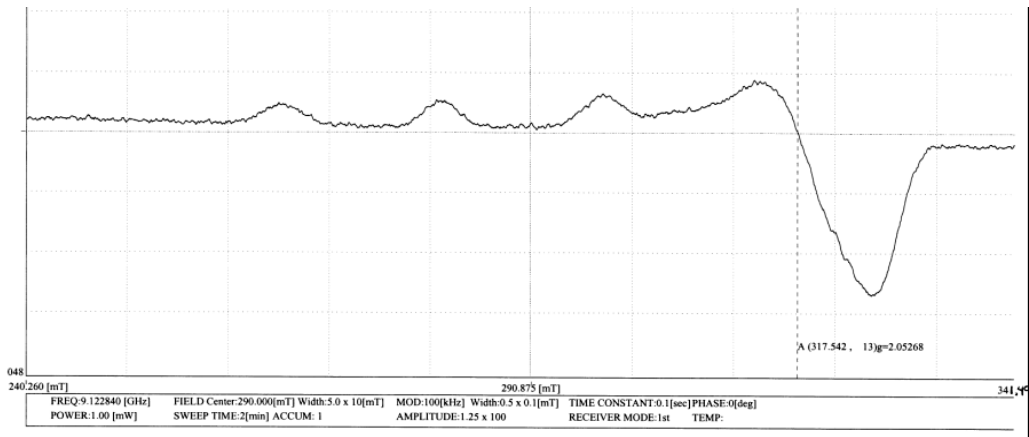
Espectro de resonancia paramagnética electrónica para C¹, banda X (9.4 GHz), tomado en disolución de acetona a 77 K, concentración de 0,001 M.



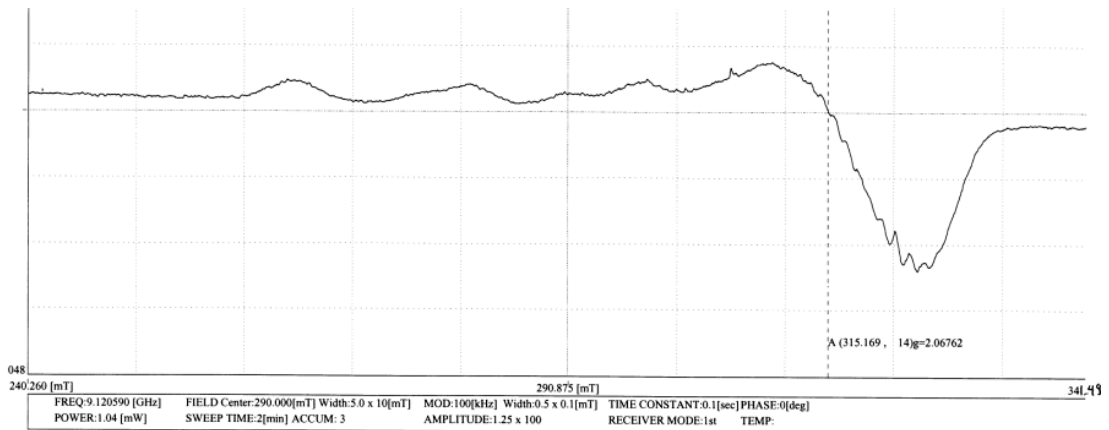
Espectro de resonancia paramagnética electrónica para C², banda X (9.4 GHz), tomado en disolución de acetona a 77 K, concentración de 0,001 M.



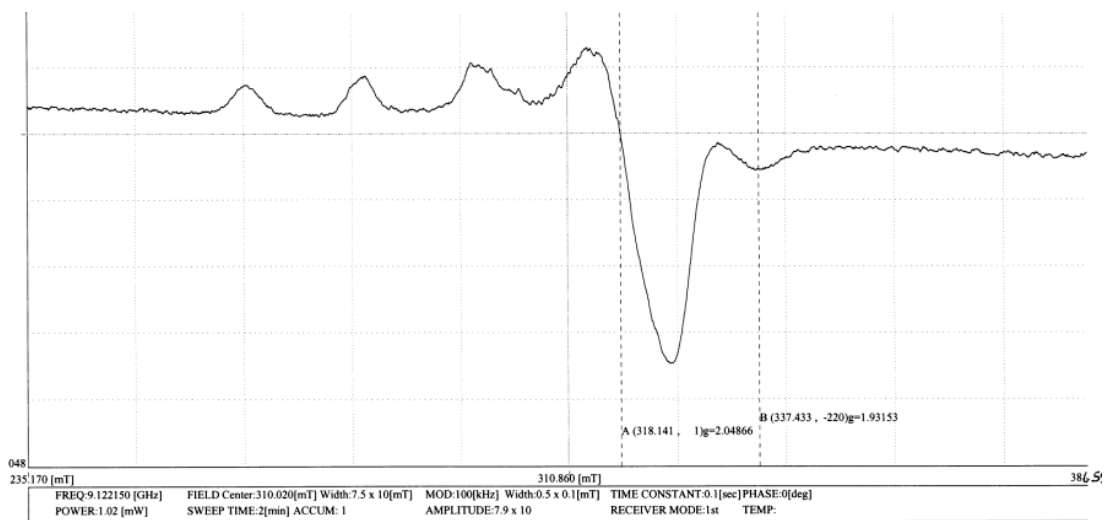
Espectro de resonancia paramagnética electrónica para C³a, banda X (9.4 GHz), tomado en disolución de CH₃CN a 77 K, concentración de 0,001 M.



Espectro de resonancia paramagnética electrónica para C⁴, banda X (9.4 GHz), tomado en disolución de acetona a 77 K, concentración de 0,001 M.

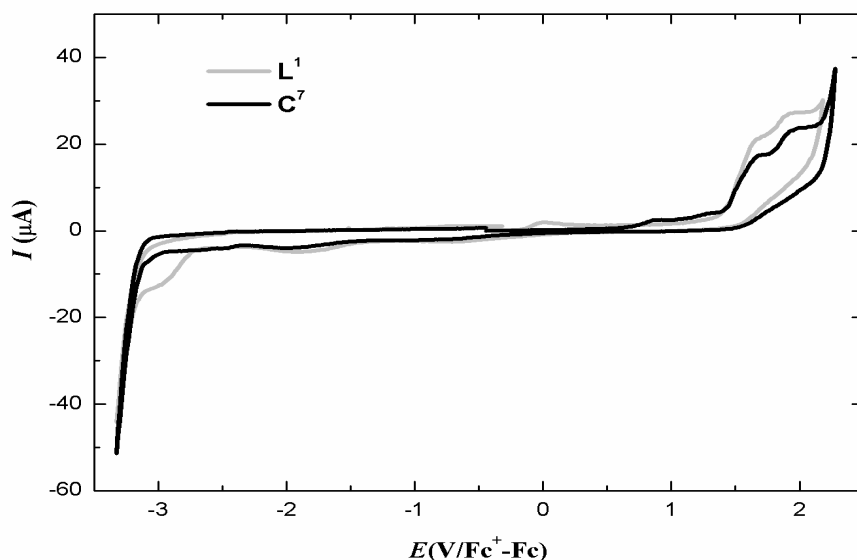


Espectro de resonancia paramagnética electrónica para C⁵, banda X (9.4 GHz), tomado en disolución de acetona-etanol a 77 K, concentración de 0,001 M.

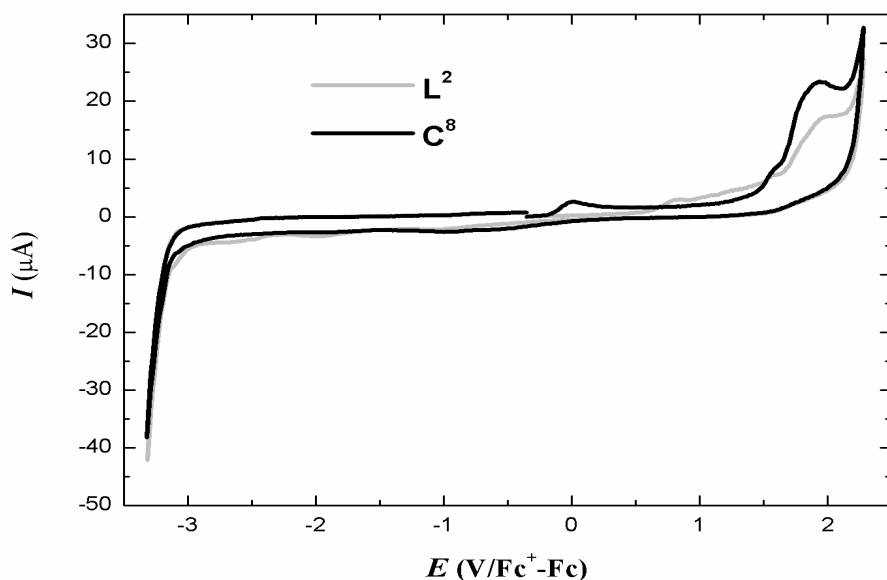


Espectro de resonancia paramagnética electrónica para C⁶, banda X (9.4 GHz), tomado en disolución de acetona-etanol a 77 K, concentración de 0,001 M.

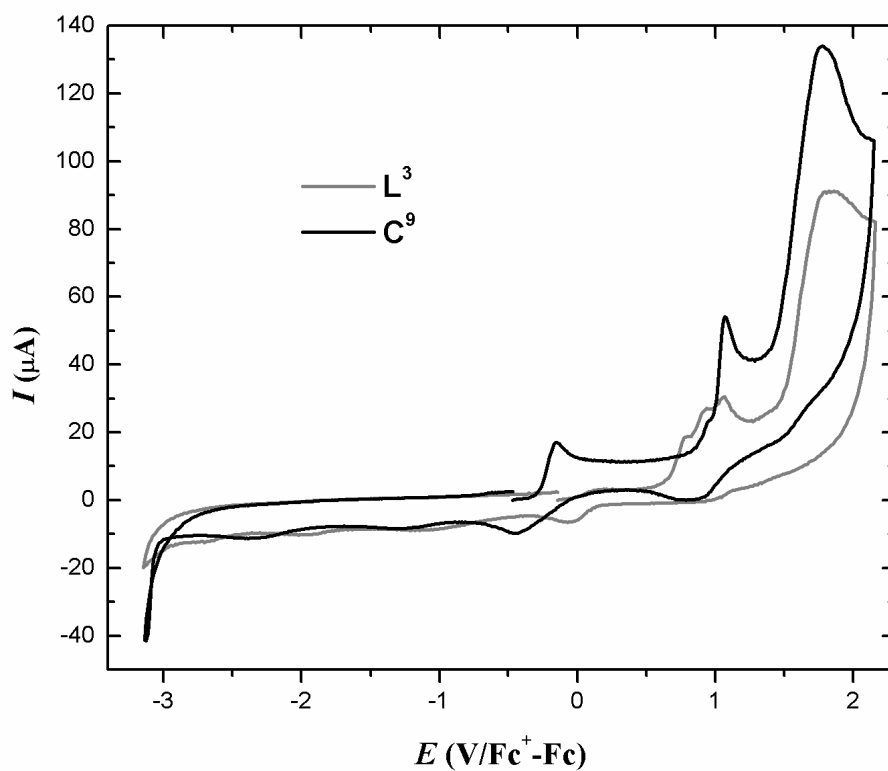
Anexo VII: Voltamperometría cíclica de los ligantes.



Voltamperogramas anódicos de L^1 y C^7 (vs Fc^+/Fc); a una concentración de 0.001 M, en CH_3CN electrodo de trabajo carbono vítreo y electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio, concentración 0.1 M.



Voltamperogramas anódicos de L^2 y C^8 (vs Fc^+/Fc); a una concentración de 0.001 M, en CH_3CN electrodo de trabajo carbono vítreo y electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio, concentración 0.1 M.



Voltamperogramas anódicos de L^3 y C^9 (vs Fc^+/Fc); a una concentración de 0.001 M, en CH_3CN electrodo de trabajo carbono vítreo y electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio, concentración 0.1 M.