

UCH-FC
MA6-Q
E773
C.1

ESTUDIO ELECTROQUIMICO Y ESPECTROSCOPICO DE COMPLEJOS
BINUCLEARES DE COBRE COMO MODELOS PARA SITIOS ACTIVOS
EN SISTEMAS BIOLÓGICOS TRANSPORTADORES DE ELECTRONES

TESIS
ENTREGADA A LA UNIVERSIDAD DE CHILE
EN CUMPLIMIENTO PARCIAL DE LOS REQUISITOS
PARA OPTAR AL GRADO DE
MAGISTER EN CIENCIAS QUIMICAS

FACULTAD DE CIENCIAS

POR
CARLOS ESPEJO ROJAS

01-0198320

Director de Tesis : Dra. Irma Gladis Crivelli P.



Diciembre 1987.

02284

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE
INFORME DE APROBACION
TESIS DE MAGISTER



Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magister presentada por el candidato

CARLOS LEONCIO ESPEJO ROJAS

ha sido aprobada por la comisión informante de Tesis como requisito para optar al grado de Magister en Ciencias Químicas

Patrocinante

Dr. Carlos Andrade

Handwritten signature of Carlos Andrade in blue ink, written over a horizontal line.

Director

Dra. Irma Crivelli

Handwritten signature of Irma Crivelli in blue ink, written over a horizontal line.

Comisión Informante de Tesis

Dr. Carlos Díaz

Handwritten signature of Carlos Díaz in blue ink, written over a horizontal line.

Dr. Juan A. Costamagna

Handwritten signature of Juan A. Costamagna in blue ink, written over a horizontal line.

Dr. Octavio Monasterio

Handwritten signature of Octavio Monasterio in blue ink, written over a horizontal line.

- A mis padres
- A mi esposa Ada por su comprensión y apoyo
- A mis hijos Pamela y Pablo por la felicidad de tenerlos

CARLOS

AGRADECIMIENTOS



Mis más sinceros agradecimientos al Dr. CARLOS ANDRADE y muy especialmente a mi tutor la Dra. IRMA CRIVELLI quienes sugirieron el estudio de la presente tesis, el cual está inserto en la línea de investigación básica del grupo de Biofisiocoquímica Inorgánica que ellos dirigen. Asimismo, mi reconocimiento por su gran labor académica, apoyo y orientación de esta tesis lo cual contribuyó notablemente en mi desarrollo y formación profesional.

Mi reconocimiento a todas las personas que con su disposición me ayudaron en la aplicación de una determinada técnica o en la discusión de sus resultados. En forma muy particular al Profesor Luis Araya y al Dr. Ernesto Clavijo.

En forma muy especial, agradezco a mi gran amigo el Profesor Iván Brito, quien con su compañerismo siempre me impulsó a seguir adelante.

Mis agradecimientos a la Facultad de Química de la Pontificia Universidad Católica de Chile y al Departamento de Química de la Universidad de Santiago, por las facilidades dadas en el uso de equipos de laboratorio.

Mis agradecimientos al Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile por permitir el uso de sus dependencias sin lo cual no habría podido realizarse este trabajo.

Finalmente, agradezco a todas las personas que de una u otra manera hicieron posible la realización de este trabajo.

INDICE GENERAL

Página

INDICE DE TABLAS

INDICE DE FIGURAS

RESUMEN

1	INTRODUCCION	1
1.1	LIGANDO Y PRODUCTOS DE SINTESIS	6
1.2	ASPECTOS ELECTROQUIMICOS	10
1.3	COMPUESTOS BINUCLEARES DE VALENCIA MIXTA	13
2	PARTE EXPERIMENTAL	20
2.1	INSTRUMENTACION Y TECNICAS	20
2.1.1	Espectros electrónicos	20
2.1.2	Espectros IR	20
2.1.3	Espectros NMR- ¹ H	20
2.1.4	Espectros EPR	20
2.1.5	Peso molecular	20
2.1.6	Conductividad molar	20
2.1.7	Absorción atómica de Cobre	21
2.1.8	Susceptibilidad magnética	21
2.1.9	Termogravimetría	21
2.1.10	Voltametría cíclica y EPC	21
2.2	SOLVENTES, REACTIVOS Y GASES	21
2.1.1	Solventes	21
2.1.2	Reactivos	22
2.1.3	Gases	22
2.3	SINTESIS DEL LIGANDO Y SUS PRODUCTOS	22
2.3.1	Tiofeno-2-aldoxima	22
2.3.2	Compuesto mononuclear de cobre (II)	23

	Página
2.3.3 Compuesto binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo	23
2.3.4 Compuesto binuclear de cobre (II) con puente acetato	23
2.3.5 Compuesto binuclear de valencia mixta generado por método químico	24
2.4 METODOLOGIAS Y TECNICAS ANALITICAS	24
2.4.1 Determinación del peso molecular	24
2.4.2 Determinación de Cobre	25
2.4.3 Análisis elemental y propiedades físicas	25
2.4.4 Determinación de la susceptibilidad magnética	25
2.4.5 Purificación de solventes	27
2.4.6 Mediciones electroquímicas	27
3 RESULTADOS	30
3.1 CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS	30
3.1.1 Tiofeno-2-aldoxima	30
3.1.2 Compuesto mononuclear de cobre (II)	34
3.1.3 Compuesto binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo	38
3.1.4 Compuesto binuclear de cobre (II) con puente acetato	40
3.1.5 Compuesto binuclear de valencia mixta generado por método químico	46
3.2 ESTUDIO ELECTROQUIMICO	53
3.2.1 Comportamiento electroquímico de tiofeno-2-aldoxima en solventes no acuosos	53
3.2.2 Comportamiento electroquímico del compuesto mononuclear de cobre (II) en solventes no acuosos	53
3.2.3 Comportamiento electroquímico del compuesto binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo en DMSO	56
3.2.4 Comportamiento electroquímico del compuesto binuclear de cobre (II) con puente acetato en MeOH	63
3.2.5 Comportamiento electroquímico del compuesto binuclear de valencia mixta generado por método químico en DMSO	71

3.3 ESTUDIO TEORICO DE LOS COMPUESTOS BINUCLEARES DE VALENCIA MIXTA	77
4 DISCUSION DE LOS RESULTADOS	82
4.1 COMPUESTO MONONUCLEAR DE COBRE (II)	82
4.2 COMPUESTO BINUCLEAR DE COBRE (II) CON PUENTE HIDROXILO	84
4.3 COMPUESTO BINUCLEAR DE COBRE (II) CON PUENTE ACETATO	88
4.4 COMPUESTO BINUCLEAR DE VALENCIA MIXTA GENERADO POR METODO QUIMICO	92
4.5 APLICACION DE LA TEORIA DE HUSH	95
5 CONCLUSIONES	98

BIBLIOGRAFIA

INDICE DE TABLAS

Tabla	Materia	Página
1	Rol biológico de elementos inorgánicos	2
2	Metaloproteínas que poseen cobre	3
3	Tipos de cobre en metaloproteínas	5
4	Esquema de la metodología de trabajo	9
5	Clasificación de los compuestos de <u>va</u> lencia mixta	15
6	Datos electroquímicos para el compuesto mononuclear de cobre (II) en solventes no acuosos	58
7	Datos electroquímicos para el compuesto binuclear de cobre (II) con puente <u>hi</u> droxilo en DMSO	62
8	Datos electroquímicos para el compuesto binuclear de cobre (II) con puente <u>ace</u> tato en MeOH	68
9	Datos electroquímicos para el compuesto binuclear de valencia mixta generado por método químico en DMSO	74
10	Parámetros calculados según la teoría de Hush en los compuestos binucleares de valencia mixta	78
11	Dependencia del máximo de absorción de la banda de intervalencia para el <u>com</u> plejo binuclear de valencia mixta <u>gene</u> rado por método químico	81

INDICE DE FIGURAS

Figura	Materia	Página
1	Estructura del tiofeno-2-aldoxima	7
2	Celda para voltametría cíclica	28
3	Celda para electrólisis y electroelectroquímica	29
4	Espectro IR de tiofeno-2-aldoxima en la zona de 4000 a 900 cm^{-1}	31
5	Espectro IR de tiofeno-2-aldoxima en la zona de 900 a 300 cm^{-1}	32
6	Espectro NMR- ^1H de tiofeno-2-aldoxima	33
7	Espectro IR del compuesto mononuclear de cobre (II) en la zona de 4000 a 900 cm^{-1}	35
8	Espectro IR del compuesto mononuclear de cobre (II) en la zona metal ligando	36
9	Espectro electrónico del compuesto mononuclear de cobre (II) en DMSO (A) y MeOH (B)	37
10	Espectro IR del compuesto binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo en la zona de 1800 a 900 cm^{-1}	39
11	Espectros IR de los compuestos binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo (---) y tiofeno-2-aldoxima (—) en la zona metal ligando	41
12	Espectro electrónico del compuesto binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo (A) sólido en Nujol, (B) solución en DMSO	42
13	Espectro IR del compuesto binuclear de cobre (II) con puente acetato en la zona de 1800 a 900 cm^{-1}	44

Figura	Materia	Página
14	Espectros IR de los compuestos: binuclear de cobre (II) con puente acetato (---) y tiofeno-2-aldoxima (—) en la zona metal ligando	45
15	Espectro electrónico del compuesto binuclear de cobre (II) con puente acetato (A) sólido en Nujol, (B) solución en MeOH	47
16	Espectro IR del compuesto binuclear de valencia mixta generado por método químico en la zona de 4000 a 900 cm^{-1}	48
17	Espectro IR del compuesto binuclear de valencia mixta generado por método químico en la zona metal ligando	49
18	Espectro electrónico del compuesto binuclear de valencia mixta generado por método químico en DMSO y su producto de oxidación	51
19	Espectro EPR del compuesto binuclear de valencia mixta generado por método químico	52
20	Voltamograma cíclico del ligando tiofeno-2-aldoxima en solventes no acuosos	54
21	Voltamograma cíclico del compuesto mononuclear de cobre (II) en DMSO	55
22	Gráfico i_p contra $v^{1/2}$ para el compuesto mononuclear de cobre (II) en DMSO y MeOH	57
23	Voltamograma cíclico del compuesto binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo en DMSO	59
24	Voltamograma cíclico del compuesto binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo a distintas velocidades de barrido	60
25	Criterios de Nicholson y Shain para las ondas de reducción del compuesto binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo en DMSO	64

Figura	Materia	Página
26	Espectro electrónico del producto de electrólisis catódica obtenido a partir del compuesto binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo en DMSO	65
27	Voltamograma cíclico del compuesto binuclear de cobre (II) con puente acetato en MeOH	66
28	Criterios de Nicholson y Shain para las ondas de reducción del compuesto binuclear de cobre (II) con puente acetato en MeOH	69
29	Espectro electrónico del producto de electrólisis catódica obtenido a partir del compuesto binuclear de cobre (II) con puente acetato en MeOH	70
30	Voltamograma cíclico del compuesto binuclear de valencia mixta generado por método químico en DMSO	72
31	Criterios de Nicholson y Shain para la onda de reducción del compuesto binuclear de valencia mixta generado por método químico	75
32	Efecto del solvente sobre la posición del máximo de la banda de intervalencia para el complejo binuclear de valencia mixta generado por método químico	80

RESUMEN

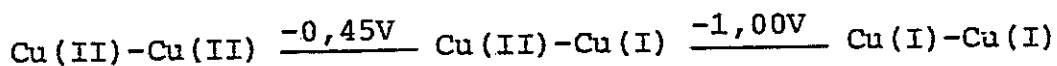
Los complejos binucleares de cobre son empleados como modelos inorgánicos para el cobre tipo III en metaloproteínas, ya que permiten simular algunas propiedades del sistema biológico en estudio. Para ello se plantean como modelos a complejos binucleares de Cu con tiofeno-2 aldoxima como ligante que coordina simultáneamente por el S y N y con puente variable (acetato e hidroxilo), con el objeto de establecer la importancia que tiene el puente entre los átomos de Cu en el comportamiento del sistema. La transferencia de electrones se estudia generando los respectivos complejos de valencia mixta (VM) a los que se aplica la teoría de Hush que permite obtener los parámetros cinéticos k_t y E_{th} constituyendo el acercamiento experimental más claro al estudio de la transferencia electrónica.

Los complejos fueron obtenidos por síntesis convencionales y por métodos electroquímicos. La caracterización se realizó haciendo uso del análisis elemental, de la espectroscopía IR, UV-visible y NIR, de la técnica de análisis térmico diferencial y de determinación de pesos moleculares. La espectroscopía EPR dio información del estado de oxidación del Cu en los complejos y la susceptibilidad magnética y la espectroscopía NMR (método de Evans), de la interacción entre los centros.

La caracterización de los procesos de óxido-reducción se realizó mediante voltametría cíclica complementada con electrólisis a potencial controlado (EPC) y coulombimetría, y haciendo uso de los criterios de Nicholson y Shain.

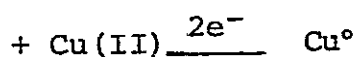
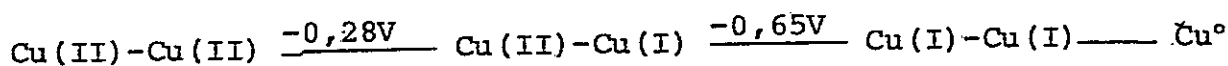
Compuestos binucleares de CU(II) con puente hidroxilo $[\text{Cu}(\text{TAOH})(\text{OH})\text{Cl}]_2 \times 4\text{CH}_3\text{OH}$: especie dimérica en sólido y solución (DMS) con fuerte interacción entre los centros ($a_{eff} = 1.07 \text{ MB}$, $J = -490 \text{ cm}^{-1}$) con un ángulo Cu-O-Cu cercano a 104° y una distancia Cu-Cu estimada en 3Å . Presenta 2 ondas de reducción (irrev.) en los rangos $+0,22$ a $+0,19$ y $-0,60$ a $-0,68 \text{ V}$ v/s ESC con $1 e^-$ involucrado en cada proceso y 2

ondas de oxidación. Los procesos pueden esquematizarse en:



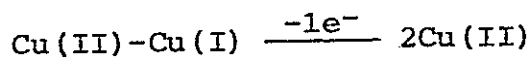
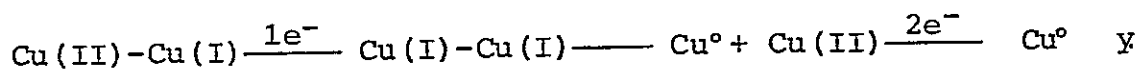
La EPC a $-0,45\text{V}$ permite generar el complejo de VM que presenta un $\lambda_m = 1025 \text{ nm}$. Se calcula un valor de $k_{t,e} = 1,29 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ y una $E_{th} = 6,9 \text{ kcal/mol}$.

Compuesto binuclear de Cu(II) con puente acetato | Cu(TAOH)(AC)₂ Cl₂ x 2CH₃OH: especie dimérica en sólido y solución con interacción mediana entre los centros ($u_{eff} = 1,37 \text{ MB}$). Presenta 2 ondas de reducción (irrev.) en $-0,17$ a $-0,23$ a $-0,35 \text{ V v/s ESC}$, involucrando $1 e^-$ la primera y $3 e^-$ la segunda y 2 ondas de oxidación.



La EPC a $-0,28\text{V}$ permite generar la especie VM que tiene $\lambda_m = 980 \text{ nm}$ a la que se asocia una $k_{t,e} = 7,56 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ y una $E_{th} = 7,3 \text{ kcal/mol}$.

Compuesto binuclear de valencia mixta generado químicamente | (TAOH) Cu(II)(OH)₂ Cu(I)(TAOH) | .ClO₄: especie dimérica en sólido y solución $u_{eff} = 2,2 \text{ MB}$. El espectro EPR muestra $1 e^-$ desapareado interactuando simultáneamente con los dos centros de Cu. El espectro NIR muestra un $\lambda_m = 970$ a la que se asocia una $k_{t,e} = 6,66 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ y $E_{th} = 7,4 \text{ kcal/mol}$. El voltamograma presenta una onda de reducción en $-0,50$ a $-0,58\text{V v/s ESC}$ y una oxidación a $+0,36$ a $+0,40 \text{ v/s ESC}$ si el barrido es catódico. Las EPC indican:



Los valores de la $k_{t,e}$ están en el orden de las medidas para el intercambio electrónico en las metaloproteínas de Cu. Los resultados obtenidos se discuten y son comparativamente analizados con otros sistemas estudiados en el laboratorio, teniendo en cuenta la identidad de los átomos y el puente y su influencia en relación a los objetivos del presente trabajo.

1 INTRODUCCION

El avance logrado en el conocimiento de los sistemas biológicos en el que participan iones metálicos, se debe en gran medida a que ha sido posible caracterizar en ellos estructuras e interpretar diversos procesos empleando algunas propiedades fisicoquímicas muy particulares de los metales comprometidos (1-4). La diversidad de roles que cumple un mismo metal en metaloproteínas y metaloenzimas, que estructuralmente son muy semejantes, como asimismo las características fisicoquímicas un tanto peculiares que suelen presentar, ha sido también un incentivo a penetrar en un área cuya comprensión y desarrollo tiene sus bases en dos disciplinas que tradicionalmente funcionan en forma separada y que se conocen como Química Inorgánica y Bioquímica. En la Tabla 1 se muestran los roles de diversos elementos inorgánicos en sistemas biológicos.

El enlace de la Química Inorgánica y de la Bioquímica ha dado nacimiento a la Química Bioinorgánica, la que se ha desarrollado considerablemente desde las primeras aplicaciones al final de la década del 60 o a comienzos de la del 70 (5). Tal desarrollo guarda relación directa con la evolución general de la ciencia y en gran medida por la atención prestada al centro metálico en las metaloproteínas, donde las interacciones entre los iones metálicos y biomoléculas son, en general, de la misma naturaleza que los existentes en complejos, por lo que pueden ser tratadas con las teorías dadas para los compuestos de coordinación.

Entre los elementos inorgánicos de transición relacionados con sistemas biológicos, se encuentra el cobre que realiza funciones de vital importancia como son: transporte de electrones, funciones oxidativas y transporte de oxígeno.

La Tabla 2 muestra algunas metaloproteínas de cobre, la función que cumplen y su distribución en la naturaleza (6).

El estado del cobre en estas metaloproteínas es muy particu

Tabla 1. Rol biológico de elementos inorgánicos

Elemento	Rol
Ca	Componente de huesos y caparazones; mensajero para la acción hormonal; propulsor de la <u>con</u> tracción muscular; función estructural (en proteínas).
Mg	Activador de ATP-asa, quinasa y otras enzimas.
Na, K	Transmisión del impulso eléctrico; <u>activado</u> res de ATP-asa-Na/K.
Fe, Cu	Centros activos de metaloenzimas para <u>proce</u> sos redox, oxigenación y proteínas <u>transporta</u> doras de O ₂ .
Mo	Enzimas redox y fijación de N ₂ .
Zn	Activador de las carboxipeptidasas A y B
Co	Componente de la vitamina B ₁₂ .

Tabla 2. Metaloproteínas de Cobre

Cuproproteína	Función	P.M. uma	Nº at Cobre	Tipos de Cobre	Distribución
Azurina	Transporte electrones	14.000	1	I	Bacterias
Plastocianina	Transporte electrones	21.000	2	I	Cloroplastos
Estelocianina	Transporte electrones	16.000	1	I	Arboles
Lacasa	Oxidación substratos orgánicos	120.000a 141.000	4-6	I,II,III	Arboles y plantas
Ascorbato oxidasa	Oxidación substratos orgánicos	140.000	8	III	Calabaza, pepino, etc.
Ceruloplasmina	Oxidación del Fe	151.000	8	I,II,III	Suero humano
Citocromo Oxidasa	Oxidación citocromo C	---	2	III	Mitocondrias
Hemocianina	Transporte de O ₂	7-8·10 ⁶	2	III	Artrópodos y moluscos

lar en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas, encontrándose en tres formas distintas. En la Tabla 3 se muestra un resumen de tales características, incluyendo su función y propiedades fisicoquímicas (7).

Por otra parte, la complejidad del entorno biológico y de la proteína misma han dificultado el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los parámetros que influyen en la función bioquímica del centro metálico. Es por tal razón que ha sido importante la contribución de los llamados "Modelos Inorgánicos" (8,9) que permiten simular las propiedades del sistema biológico en estudio.

La imitación de tales propiedades fisicoquímicas puede dar información sobre estados de oxidación del metal, configuración de los electrones "d", geometría alrededor del metal, átomos y tipos de ligandos enlazados a él, etc. Como consecuencia de tal información, es posible predecir la estructura del sitio del metal en el sistema biológico. La importancia y carácter predictivo en dichos modelos se pone de manifiesto si se considera que en el caso de la Plastocianina, que posee como centro activo al cobre tipo I, un modelo inorgánico permitió postular la estructura para dicho centro metálico (8), la que fue posteriormente confirmada por rayos X (10).

Los modelos inorgánicos no sólo entregan información estructural, sino que también proveen de datos relacionados a los aspectos funcionales de los procesos en los que participa el centro metálico, particularmente en relación a la transferencia de electrones, pudiéndose así encontrar fundamento fisicoquímico a las condiciones y estructuras con que la naturaleza realiza óptimamente tal proceso.

De los tres tipos de cobre descritos en la Tabla 3, el menos conocido y caracterizado es el centro binuclear tipo III, él que está involucrado en las funciones bioquímicas propias de las metaloproteínas mencionadas, y del que se desconocen datos

TABLA 3 : Tipos de cobre en proteínas

TIPO DE COBRE	CARACTERISTICAS
I	<ul style="list-style-type: none"> - Banda de absorción en el visible aproximadamente en 600 nm, de alto coeficiente de extinción ($\epsilon=5000$) - Espectro EPR con una constante de acoplamiento hiperfina ($A_{//}$) pequeña.
II	<ul style="list-style-type: none"> - Propiedades espectroscópicas y físicas de Cu^{2+} monomérico inorgánico.
III	<ul style="list-style-type: none"> - No exhibe señal en el EPR. - Banda UV aproximadamente en 330 nm - Aceptor de dos electrones simultáneamente con alto potencial redox ($\approx 0,5$ volt vs ENH; $\approx 0,26$ v vs ESC) - Probable especie dimérica: $\text{Cu(II)}-\text{Cu(II)}$.

cristalográficos y cuyo entorno y estructura en la naturaleza son aún desconocidos. Por tal razón la presente Tesis está en cuadrada en la problemática de los modelos inorgánicos y se pretende hacer una contribución al conocimiento de las propiedades físicas y químicas para el sitio activo de cobre tipo III en metaloproteínas y el proceso de transporte de electrones, planteándose complejos sintéticos binucleares de cobre (II) y los respectivos complejos de valencia mixta derivados de ellos.

1.1 LIGANDO Y PRODUCTOS DE SINTESIS

Debido a que el cobre tipo III es un probable centro binuclear, específicamente se sintetizaron tres complejos de este tipo estando cada uno de ellos unido simultáneamente a azufre, nitrógeno y oxígeno como átomos donores, considerando los resíduos aminoacídicos de la cadena protéica donde tales átomos son potencialmente coordinantes al cobre que está presente en una metaloproteína. Experimentalmente, en el laboratorio se han propuesto otros modelos sintéticos de cobre en los que la unión al centro metálico ha sido solamente a través de dos átomos donores (11,12). Uno de estos sistemas ha involucrado dos átomos de oxígeno unidos al ión metálico, y en otros casos ha significado la participación de azufre y nitrógeno. En los sistemas señalados los valores redox no son comparables con los valores determinados para proteínas y no ha sido posible electrogenerar hasta ahora complejos binucleares de valencia mixta. Por otra parte, otros aspectos han llevado también a escoger complejos en que la unión al centro metálico es a través de tres tipos de átomos donores, entre los que se cuentan:

- a) presencia de azufre y nitrógeno como coordinantes, en el cobre tipo I (Ej.: Plastocianina),
- b) la blandura o dureza, en el sentido de Pearson (13) de los átomos donores (S, N y O) que permitiría controlar la estabilización de Cu(II) v Cu(I).

c) la posibilidad de estudiar especies binucleares con el mismo ligando unido a cada cobre, pero con puentes diferentes, lo que permitirá analizar algunos aspectos estructurales tales como simetría, distancia Cu-Cu, etc.

Otro aspecto de interés es la influencia que puedan tener los puentes en la estabilidad relativa de las especies diméricas con distinto estado de oxidación y en el grado de interacción entre los centros metálicos, así como en la energía involucrada en los procesos redox y en la transferencia electrónica. Tales situaciones permitirán asimismo, analizar comparativamente los diversos complejos binucleares sintéticos generados como modelos inorgánicos para el cobre tipo III.

La figura 1 muestra el ligando tiofeno-2-aldoxima (TAOH) en una de sus formas tautómeras, empleado en la generación de complejos mononucleares de cobre (II), binucleares de cobre (II) y binucleares de valencia mixta.

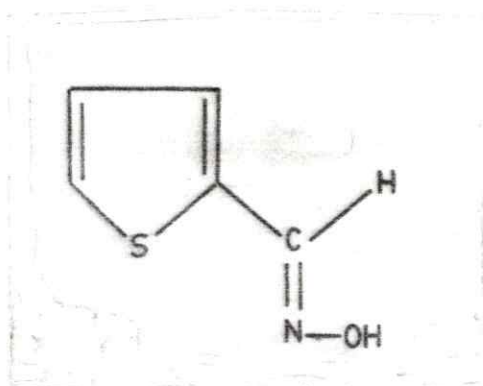


Fig. 1 : Tiofeno-2-aldoxima

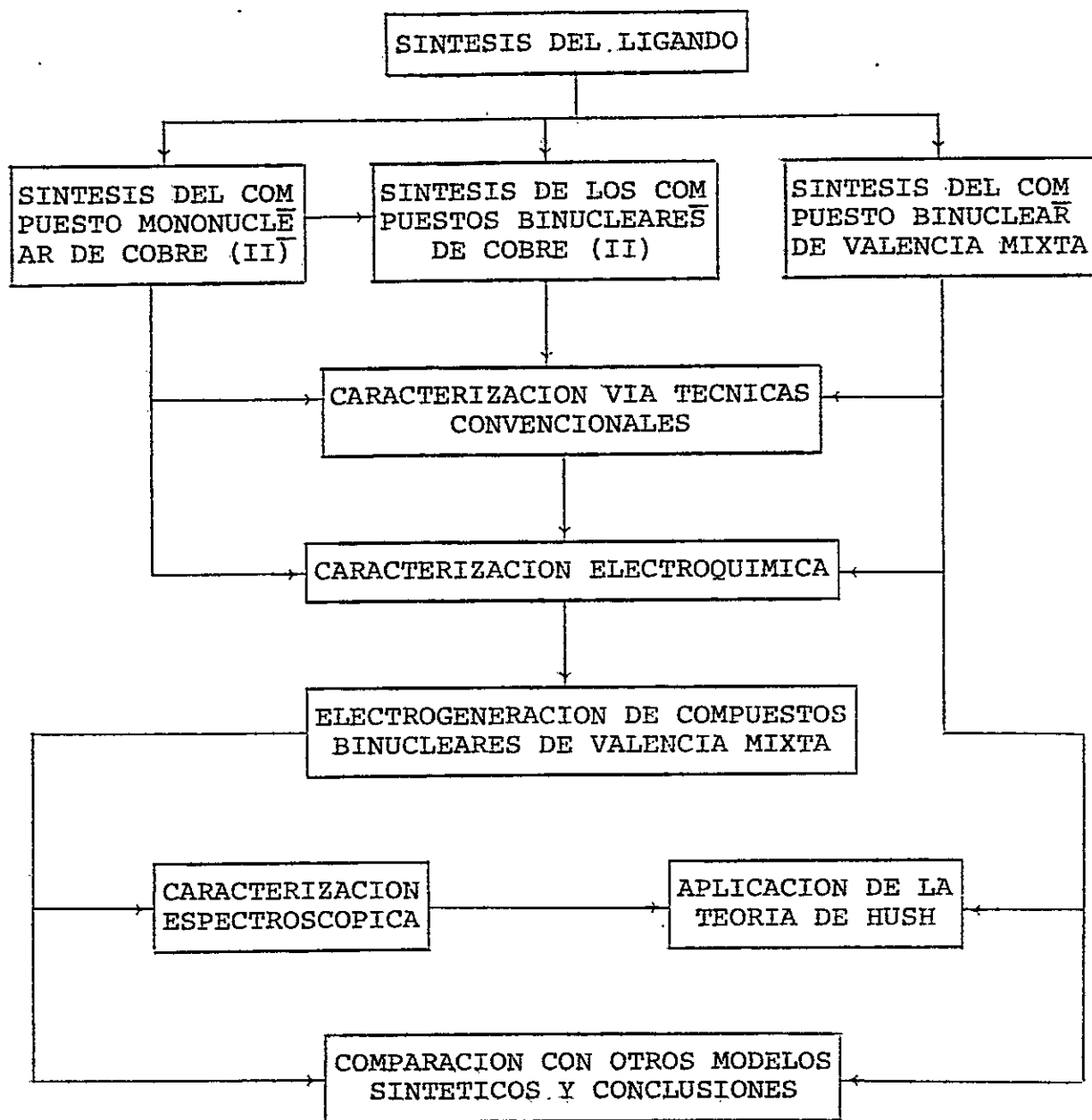
El ligando obtenido y los complejos de cobre, fueron caracterizados por técnicas convencionales, vale decir, análisis elemental, análisis termogravimétrico, espectroscopía de absorción e infrarroja, susceptibilidad magnética en sólido y en solución, NMR-¹H y EPR y peso molecular. Consecuentemente se realizó una caracterización electroquímica de todos los compuestos señalados, empleando para ello voltametría cíclica, la que nos per

mitió conocer todas las etapas relacionadas con el proceso redox. Los aspectos electroquímicos de interés son analizados en detalle en la sección 1.2.

Las técnicas convencionales y electroquímicas utilizadas para la caracterización de todos los compuestos, permiten conocer más detalladamente el comportamiento de los sistemas y dan la posibilidad de generar electroquímicamente complejos binucleares de valencia mixta, los cuales empleados como modelos inorgánicos proveen de adecuada información sobre la transferencia electrónica y comunicación que existe entre los centros metálicos ubicados en una misma metaloproteína. Los aspectos teóricos de tales compuestos son analizados en detalle en la sección 1.3.

El esquema del plan de trabajo que permitirá abordar la problemática de la presente Tesis, se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Esquema de la metodología del trabajo.



1.2 ASPECTOS ELECTROQUIMICOS

Estudios electroquímicos acabados de una serie de metales de transición importantes en sistemas biológicos, han permitido conocer más detalladamente los procesos redox involucrados. El Vanadio, por ejemplo, que es un metal traza esencialmente dietario en algunas formas de vida y en otros casos es acumulado selectivamente por algunos tunicados, ha sido investigado como modelo inorgánico empleando ligandos como la 8-quinolinol en acetónitrilo (14) y a la riboflavina en dimetil sulfóxido (15).

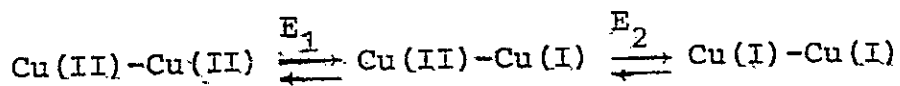
El Molibdeno también ha sido considerado dentro de estos estudios, debido a que juega un rol vital en el ciclo del nitrógeno, siendo investigado a través de modelos inorgánicos con la riboflavina en solventes apróticos (16).

Sin embargo, donde se ha abierto un gran campo, es en la electroquímica de Cobre, debido a sus perspectivas como modelo inorgánico en sistemas biológicos transportadores de electrones. Tales estudios permiten conocer más detalladamente los procesos de transferencia de electrones y las interacciones metal-metal que puedan existir, debido a la presencia de una molécula de dos centros metálicos que potencialmente son electroactivos, y relacionarlos con el comportamiento para Cobre tipo III, el cual funciona como agente de transferencia multielectrónica en varias metaloenzimas.

La comprensión y el esclarecimiento de todas las etapas insertas en el proceso redox, han sido estudiadas a través de la técnica de voltametría cíclica (VC) complementada con la electrólisis a potencial controlado (EPC) y la coulombimetría (17,18). Dicha técnica de electroanálisis permite conocer las nuevas especies que puedan generarse en solución durante el desarrollo de la electrólisis, o como producto de una combinación de reacciones químicas y electroquímicas.

Se ha puesto de manifiesto que una de las propiedades que nos interesa analizar del centro de Cobre tipo III en cupropro

teínas, es su participación en la transferencia electrónica, por lo que para los modelos inorgánicos considerados son relevantes los sistemas redox;

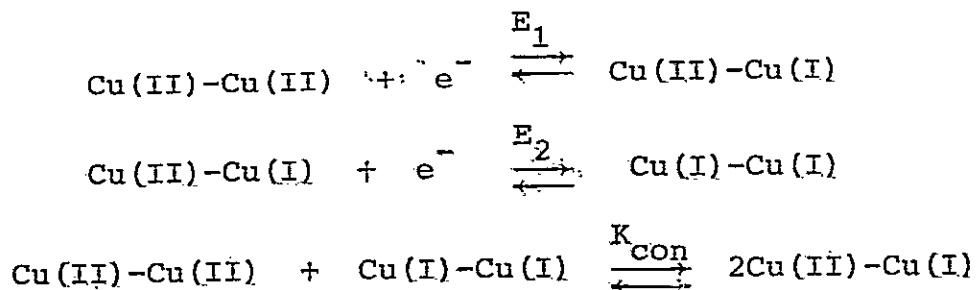


donde E_1 y E_2 representan a los respectivos potenciales de reducción.

En el estudio electroquímico de estos potenciales se pueden vislumbrar las siguientes posibilidades:

- A) $E_1 = E_2$. En este caso la transferencia de ambos electrones ocurre a un mismo potencial, ya sea en forma secuencial o simultánea.
- B) $E_1 \neq E_2$. Significa que la transferencia electrónica es secuencial y ocurre a distintos potenciales.
- C) Que E_2 posea un valor fuera de escala, lo que implica que no se alcanza a formar la especie Cu(I)-Cu(I).

Por otra parte, la presencia de dos procesos redox en los complejos binucleares de cobre permite cuantificar además algunas propiedades del sistema en solución. Una de estas propiedades es la estabilidad termodinámica que permite determinar el porcentaje de especie de valencia mixta en solución en relación a las otras especies presentes. La forma comúnmente utilizada en la obtención de información termodinámica, es a través de datos electroquímicos en función de la constante de conproporciónación (K_{con}), descrita por el siguiente sistema de ecuaciones:



La relación entre la constante de comproporcionación (proceso inverso a la dismutación) y los potenciales de cada semireacción, considerando ambos equilibrios, es la siguiente:

$$E_1 - E_2 = 0,059 \log K_{\text{con}} \quad (15,19)$$

De acuerdo con esta relación, la constante de comproporcionación puede adquirir diversos valores. Según Gagné y colaboradores (22), variadas situaciones pueden darse en los compuestos de valencia mixta. Si $K_{\text{con}} = 4,0$ y $E_1 - E_2 = 35,6$ mv, el estado de oxidación de un sitio no es afectado por el estado de oxidación del otro. A su vez, si $K_{\text{con}} < 4,0$ y $E_1 - E_2 < 35,6$ mv, entonces el estado de oxidación de un sitio influye en el potencial redox del otro o bien, el segundo electrón es más fácilmente añadido que el primero y el compuesto de valencia mixta es inestable respecto a la dismutación. Si por el contrario, $K_{\text{con}} > 4,0$ el segundo electrón es más difícil de ser añadido que el primero, en este caso $E_1 - E_2 > 35,6$ mv y la especie de valencia mixta es estable.

El estudio comparativo de los equilibrios considerados además nos proveerá de información sobre la tendencia espontánea hacia algunos de estos estados, lo cual indicaría el grado de reversibilidad de los distintos sistemas. Este aspecto es de suma importancia en la mimetización del transporte de electrones en las cuproproteínas, ya que nos permite conocer la mejor condición de reversibilidad en conjunto con el menor gasto energético del proceso.

1.3 COMPUESTOS BINUCLEARES DE VALENCIA MIXTA

La historia señala que los químicos ya conocían en el siglo XVIII los compuestos hoy llamados de valencia mixta (20), debido a su color. El azul de Prusia ($\text{KCNFe}(\text{CN})_2\text{Fe}(\text{CN})_3$), por ejemplo, descubierto a comienzos del siglo pasado, se utilizó como pigmento en la fabricación de tinta. En 1896 Alfred Werner, uno de los precursores de los compuestos de valencia mixta, estudió una familia de complejos de platino (oxalato de Pt(II) y Pt(IV)) y observó que los productos oxidados o reducidos son incoloros, mientras que los compuestos intermedios presentan un color rojo.

Los wolframatos de sodio (Na_xWO_3) formados por la combinación de óxidos de wolframio con los de sodio incoloros, presentan un brillo metálico característico. También poseen otra característica singular, que es la de conducir la electricidad mientras que los óxidos de que se han generado son aislantes. Esta propiedad sólo se da en los compuestos intermedios de la serie cuando los valores de la variable x están comprendidos entre 0,3 y 0,9.

Por otra parte, las ferredoxinas (proteínas no-hem de Fe-S) catalizan las reacciones de oxidación-reducción e intervienen en los procesos de fijación del nitrógeno por la nitrogenasa. Estas proteínas se distribuyen en una serie de organismos como bacterias, plantas y animales y constituyen otro ejemplo de compuestos de valencia mixta.

La diversidad de situaciones ayuda a ilustrar las principales propiedades de los compuestos de valencia mixta: coloración intensa y conductividad eléctrica. Además, se les encuentra en diversos campos de la ciencia, desde la química inorgánica (en que la tercera parte de los elementos de transición y tierras raras pueden conducir a compuestos de valencia mixta), geología e incluso biología.

Estos compuestos poseen dos centros metálicos en dos estados de oxidación distintos que en su mayor parte difieren en un electrón. Los centros metálicos, en cuanto a identidad, pueden ser



iguales o diferentes y estar juntos o distantes por un ligando puente, y pueden o no presentar interacción entre ellos. Si no existe interacción entre los centros metálicos, el electrón adicional presente se localiza en uno de los centros. Por otra parte, si existe enlace metal-metal el electrón puede estar completamente deslocalizado. El caso intermedio es el de mayor interés a los fines de la Tesis, dado que se observa interacción entre los centros metálicos. Se pone de manifiesto ahora que cabe clasificar los compuestos de valencia mixta en varios grupos. Robin y Day (21a) desarrollaron un esquema de clasificación de estos compuestos considerando sus características fisicoquímicas. En la Tabla N° 5 se muestra la clasificación de los compuestos de valencia mixta dado por Robin y Day.

De igual forma N.S.Hush (21b) desarrolló una teoría (teoría de Hush) para aquellos compuestos que tienen interacción débil y en la cual los centros metálicos no pierden totalmente su identidad (clase II de acuerdo a Robin y Day). Hush consideró que el comportamiento de un electrón interactuando con dos centros metálicos, M(I) y M(II), puede ser representado por la función:

$$1) \quad \Psi = \sqrt{1-\alpha^2} \Psi I + \alpha \Psi II$$

donde ΨI y ΨII son las funciones de onda asociadas a los centros M(I), M(II) respectivamente y α es el parámetro de delocalización que indica el grado de interacción entre los centros metálicos. Si $\alpha = 0$, el compuesto de valencia mixta pertenece a la clase I, si su valor fluctúa entre $0 < \alpha < 0,707$ el compuesto es del tipo II y por último si el valor es de $\alpha = 0,707$ pertenece a la clase III.

El modelo de Hush, en su límite de alta temperatura ($KT \gg hv$) supone que el electrón se encuentra acoplado con dos osciladores independientes y predice que la energía de la transición electrónica al ser excitada por energía radiante, E_{op} , está dada por:

TABLA 5 : Clasificación de los compuestos de valencia mixta.

CLASE I	<ul style="list-style-type: none"> - Complejos con valencia atrapada. No hay interacción entre los centros metálicos ($\alpha=0$). - Propiedades : Suma de las propiedades de los compuestos mononucleares.
CLASE II	<ul style="list-style-type: none"> - Complejos con interacción entre los centros, pero no lo bastante fuerte como para perder su identidad en el estado base ($0 < \alpha < 0,707$). - Propiedades : Nuevas propiedades características de valencia mixta se esperan debido a esta interacción. Por ejemplo, la transición de intervalencia (IT).
CLASE III	<ul style="list-style-type: none"> - Existe interacción fuerte ($\alpha=0,707$) - El electrón esta deslocalizado entre los centros metálicos. - Propiedades : Nuevas propiedades ópticas y electrónicas.

$$2) E_{op} = h \cdot \nu_{BI}$$

en que h representa a la constante de Planck y ν_{BI} es la frecuencia de la transición de intervalencia.

Asimismo, la energía de la transición óptica se puede relacionar a la energía de la transición térmica (E_{th}) que involucra los dos osciladores según la relación:

$$3) E_{th} = E_{op}^2/4(E_{op} - E_0)$$

donde E_0 es la diferencia de energía electrónica para casos no simétricos. Para un caso de un sistema homonuclear simétrico, en que $E_0 = 0$, la expresión anterior se reduce a:

$$4) E_{th} = E_{op}/4$$

Es posible relacionar también la expresión 3) con la teoría del complejo activado para velocidades de reacción, encontrándose se una nueva expresión en que se incluye la constante térmica de velocidad de transferencia del electrón, de la forma:

$$5) K_{th} = \frac{KT}{h} e^{-E_{th}/RT}$$

donde K es la constante de Boltzman, T es la temperatura termodinámica, h es la constante de Planck y R es la constante de los gases.

Según esta teoría, el grado de delocalización electrónica puede estimarse mediante la relación siguiente:

$$6) \alpha^2 = \frac{(4,2 \cdot 10^{-4}) E_{max} \cdot \Delta\nu_{1/2}}{\nu_{BI} \cdot d^2}$$

en que d es la distancia entre ambos centros metálicos y $\Delta\nu_{1/2}$ es el ancho medio de la banda de intervalencia.

Considerando la teoría de Hush, la banda de intervalencia debe asimismo cumplir la siguiente relación:

$$7) \quad \nu_{1/2} = (2.310 \cdot \nu_{BI})^{1/2}$$

donde la frecuencia de la banda de intervalencia debe ser expresada en cm^{-1} .

El modelo de Hush, conjuntamente con la teoría de Marcus (14 c), también permite obtener las contribuciones energéticas debidas a las modificaciones de las esferas internas y externas para la energía de transición. La expresión obtenida para tal caso es:

$$8) \quad E_{op} = \lambda_{int} + \lambda_{ext}$$

luego, esta expresión puede reescribirse de la siguiente forma:

$$9) \quad E_{op} = \lambda_{int} + \text{cte} \left(\frac{1}{D_{op}^2} - \frac{1}{D_s} \right)$$

en que la constante es independiente del solvente y es igual a:

$$10) \quad \text{cte} = e^2 \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{d} \right)$$

donde a_1 y a_2 corresponden a los radios de las esferas de coordinación de M(I) y M(II); d es la distancia entre M(I) y M(II); D_{op} es el índice de refracción del solvente; y D_s involucra a la constante dieléctrica del solvente.

Al analizar la variación de la energía de transición, E_{op} , en solventes puros de distintas constantes dieléctricas y graficando ν_{BI} contra $\left(\frac{1}{D_{op}^2} - \frac{1}{D_s} \right)$, debería obtenerse una relación lineal, cuya intercepción daría el valor de la energía de esfera interna λ_{int} .

Cuando la separación entre el estado fundamental y el estado

excitado es considerable, se introduce el parámetro β para corregir los valores obtenidos de la energía de transición térmica y la constante de velocidad de acuerdo a:

$$11) E_{th} = \frac{E_{op}}{.4} - \beta$$

donde el parámetro β es igual al producto de la frecuencia máxima de la banda de intervalencia, $\nu_{max} \beta I$, por el grado de delocalización, α .

Conocidos los parámetros involucrados en la teoría de Hush, es necesario fundamentar las razones que permiten dar cuenta de la importancia de este tipo de compuestos en el trabajo con modelos de cobre tipo III, en las metaloproteínas transportadoras de electrones. Las razones se enumeran a continuación:

1. Debido a que el cobre tipo III es un centro binuclear que transfiere dos electrones a un mismo potencial, necesariamente el proceso redox debe involucrar un paso intermedio Cu(II)-Cu(I) altamente inestable. Este aspecto es de suma importancia en la mimetización del transporte de electrones, ya que nos permite conocer la mejor condición de reversibilidad, conjuntamente con el menor gasto energético.
2. Los compuestos de valencia mixta han sido sugeridos por Hemmerich y colaboradores (24) como modelos inorgánicos para el cobre tipo III, debido fundamentalmente a una banda visible que posee un valor considerable del coeficiente de extinción molar, ϵ , que los caracteriza y que podría relacionarse a una banda similar en proteínas nativas.
3. Los compuestos de valencia mixta de igual forma, permiten estudiar el proceso de transferencia electrónica entre los centros metálicos. Cabe destacar que tales compuestos con in

teracción débil entre los centros metálicos, constituyen el acercamiento experimental más claro al estudio de la transferencia electrónica en solución, permitiendo obtener constantes de transferencia electrónica K_{th} vía técnicas espectroscópicas, que de otra manera son prácticamente imposibles de determinar.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. INSTRUMENTACION Y TECNICAS

2.1.1 Espectros Electrónicos

Los espectros en solución se registraron usando indistintamente los siguientes espectrofotómetros: Shimadzu modelo UV-240, Varian modelo Cary 17 y un Varian modelo DMS 90 acoplado a un registrador modelo 9176. Para las mediciones en fase sólida se empleó un espectrofotómetro Carl Zeiss modelo DMR 22 en suspensión de Nujol.

2.1.2 Espectros IR

Se registraron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 700 para la región comprendida entre 4000 a 650 cm^{-1} y en un espectrofotómetro Perkin Elmer 621 en la región de 900 a 300 cm^{-1} . En ambos casos se tomaron en pastillas de KBr.

2.1.3 Espectros RMN-¹H

Se registraron en un espectrofotómetro RMN Varian T-60 de 60 MHz en solución de CDCl_3 . Se empleó como referencia interna tetrametil silano (TMS).

2.1.4 Espectros RPE

Se obtuvieron en un espectrofotómetro Varian 4502 con unidad de resonancia de 100 kilociclos acoplado con un registrador X-Y Hewlett-Packard 7004 B.

2.1.5 Pesos Moleculares

Las mediciones de peso molecular se llevaron a cabo en un equipo Knauer, formado por una unidad electrónica de medición de temperatura y un osmómetro de presión de vapor.

2.1.6 Conductividad Molar

Las mediciones se llevaron a cabo en un Conductivímetro Ra

diometer CDM 83, en una celda Radiometer tipo CDC 304 a $25,0 \pm 0,1$ °C.

2.1.7 Absorción atómica de cobre

Tales mediciones se realizaron en un espectrofotómetro de Absorción atómica Perkin Elmer 360, utilizando una lámpara Perkin Elmer multielemento.

2.1.8 Susceptibilidad Magnética

Las medidas en fase sólida se realizaron usando el método de Faraday en una balanza Cahn Ventron con imán permanente de 6000 Gauss. El compuesto usado como referencia fué $\text{Ni(en)}_3\text{S}_2\text{O}_3$. Todas las mediciones fueron hechas a temperatura ambiente.

Las mediciones magnéticas en solución se realizaron a través del método de Evans, usando la espectroscopía de resonancia nuclear de protones.

2.1.9 Termogravimetría

Las mediciones se realizaron en una Termobalanza Perkin Elmer TGS1 con una unidad de control de temperatura Perkin Elmer UU1 en ambiente de nitrógeno.

2.1.10 Voltametría Cíclica y EPC

Las mediciones de voltametría cíclica se llevaron a cabo en un potenciostato Princeton Applied Research (PAR) modelo 173 con un programador universal modelo 175, registrando los voltogramas en un inscriptor X-Y Watanabe WX 4301. Las mediciones de electrólisis a potencial controlado fueron realizadas empleando el potenciostato PAR ya señalado.

2.2. SOLVENTES, REACTIVOS Y GASES

2.2.1 Solventes

La gran mayoría de los solventes utilizados fueron de proce

dencia Merck p.a y se utilizaron sin previa purificación, a excepción de DMSO, el que fué purificado y secado en una columna Vigroux adiabática de 100 cm de largo en rangos de temperatura de 55-60 °C/o Torr.

2.2.2 Reactivos

Los reactivos tiofeno-2-aldehído y clorhidrato de hidroxilamina fueron adquiridos a la firma comercial Aldrich Chemical Company. Por su parte, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el acetato de sodio y el cloruro de cobre dihidratado fueron adquiridos a la firma comercial Merck p.a. Los electrolitos soportes fueron comprados a la firma G.Frederick Smith Chemical Company.

2.2.3 Gases

El nitrógeno utilizado fué adquirido a la firma comercial Indura, al que se eliminó gran parte de su humedad haciéndolo pasar por sucesivas trampas, conteniendo granallas de hidróxido de sodio, pentóxido de fósforo y silicagel sólida.

2.3 SINTESIS DEL LIGANDO Y SUS PRODUCTOS

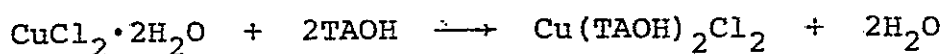
2.3.1 Tiofeno-2-aldoxima: TAOH

El compuesto se sintetizó siguiendo el método dado por Shriner y colaboradores (25), disolviendo 12 g de clorhidrato de hidroxilamina en 72 ml de agua tridestilada, agregando luego 48 ml de solución de hidróxido de sodio al 10% p/v y 4 ml de tiofeno-2-aldehído. Debido a que el compuesto carbonílico fué insoluble en agua, se agregaron 35 ml de etanol absoluto hasta obtener una solución clara. La mezcla se calentó luego sobre un baño de vapor por aproximadamente 10 minutos, agitando vigorosamente con una varilla de vidrio durante ese lapso de tiempo, a fin de apresurar la cristalización. Posteriormente se enfrió la mezcla en un baño helado de agua y hielo dejando en reposo

para que ocurriera la cristalización. El producto obtenido de color blanco lechoso, fué recristalizado tres veces en solución etanólica al 10% p/v.

2.3.2 Compuesto Mononuclear de Cobre (II)

El compuesto se preparó de acuerdo al método de Coakley y Casey (26) mediante la siguiente reacción:



donde cada reactante se hizo reaccionar en cantidad estequiométrica en medio metanólico, refluendo a aproximadamente 60 °C por 25 minutos. El producto obtenido de color café rojizo se dejó enfriar a temperatura ambiente, filtrando luego a vacío por succión y lavado con porciones de eter de petróleo. Finalmente se puso a secar en pistola de secado por aproximadamente 6 horas en rangos de temperatura de 100 a 110 °C.

2.3.3 Compuesto Binuclear de Cobre (II) con Puente Hidroxilo

La literatura señala que es posible generar complejos binucleares de cobre (II) a partir del respectivo compuesto mononuclear, por medio de hidrólisis básica (27). De acuerdo con lo señalado se ha sugerido la siguiente ruta de síntesis, donde a aproximadamente 26 mg del compuesto mononuclear de cobre (II), disueltos en 10 ml de metanol en caliente, se añadió lentamente 2 ml de solución metanólica de hidróxido de potasio al 1% p/v. La solución amarilla presentó inmediatamente variación de color y se apreció en ella precipitados de color verde oscuro. Se filtró por succión y se lavó sucesivamente con porciones de eter dietílico. El producto se secó al vacío por varias horas.

2.3.4 Compuesto Binuclear de Cobre (II) con Puente Acetato

El compuesto se preparó en forma análoga al señalado en el

punto 2.3.3, donde a aproximadamente 30 mg del compuesto mononuclear de cobre (II), disueltos en 10 ml de metanol en caliente, se añadió paulatinamente 10 ml de solución metanólica de acetato de sodio 0,1 M. La solución se tornó de color verde cambiando a los pocos minutos a una tonalidad café oscuro. Se dejó reaccionar por varios días en un recipiente cerrado y saturado ... con eter de petróleo, al cabo de lo cual recuperó su tonalidad inicial verde claro con presencia de precipitados finísimos del mismo color. Se filtró por succión y se lavó reiteradamente con eter dietílico. El producto obtenido se secó al vacío por varias horas.

2.3.5 Compuesto Binuclear de Valencia Mixta Generado por Método Químico

Considerando metodologías dadas en la literatura para la síntesis de otros compuestos de valencia mixta (24,19), se mezclaron en cantidades estequiométricas cloruro de cobre (II) hihidratato, perclorato de tetraacetronitrilo de cobre (I) y tiofeno-2-aldoxima en medio metanólico; bajo atmósfera rigurosa de nitrógeno. La solución se tornó de color amarillo opaco, la que al ser expuesta al aire cambia a color verde. Ante este inconveniente se procedió a concentrar la solución, eliminando el solvente muy suavemente bajo presión reducida por varias horas. Se obtuvo un precipitado de color café el que fué lavado con porciones de eter de petróleo. El producto final se secó al vacío por varias horas.

2.4. METODOLOGIAS Y TECNICAS ANALITICAS

2.4.1 Determinación del Peso Molecular

Las mediciones se realizaron por osmometría de presión de vapor, usando bencil. ($M = 210,23 \text{ g mol}^{-1}$) como sustancia patrón y solventes no acuosos a temperaturas de medida estándar.

Las soluciones estándar se prepararon en un rango de $6,0 \cdot 10^{-3}$

a $1,2 \cdot 10^{-2}$ M, y las soluciones de complejos disolviendo una cantidad pesada de muestra en 5 ml de solvente.

2.4.2 Determinación de cobre

Los análisis de cobre en todos los compuestos obtenidos se realizaron considerando una cantidad pesada de muestra, las cuales se atacaron con gotas de ácido clorhídrico concentrado y luego se diluyó con agua hasta completar 100 ml de solución. Las mediciones se efectuaron espectrofotométricamente por absorción atómica, la que requiere de soluciones patrones de concentración entre 0 a 5 ppm en cobre, las que se prepararon por dilución con agua tridestilada, a partir de una solución patrón Merck de 1000 ppm en cobre. Tanto los patrones como las muestras se midieron a una longitud de onda de 324,7 nm con llama de aire-acetileno.

2.4.3 Análisis Elemental y Propiedades Físicas

Las determinaciones de carbono e hidrógeno se hicieron en la Facultad de Química de la Pontificia Universidad Católica, según técnicas de rutina.

Las medidas del punto de fusión de los diversos compuestos, se efectuaron en un equipo Thomas Hoover, provisto de un termómetro de altas temperaturas. Las muestras sólidas fueron puestas en capilares de vidrio de aproximadamente 0,3 mm, introduciéndolos luego en un baño de glicerina al que paulatinamente se fué aumentando la temperatura. Las lecturas fueron directas desde un termómetro de 360 °C.

2.4.4 Determinación de la Susceptibilidad Magnética

Las medidas magnéticas en fase sólida se realizaron usando el método de Faraday. La susceptibilidad magnética se obtiene por medio de la siguiente expresión:

$$X = X_s \frac{\Delta W_m}{\Delta W_s} \cdot \frac{W_s}{W_m}$$

donde X_s es la susceptibilidad magnética del estandar; ΔW_m es la diferencia de masa de la muestra por acción del campo magnético; W_m es la masa de la muestra (entre 10 a 20 mg); ΔW_s es la diferencia de masa del estandar por acción del campo magnético; finalmente W_s es la masa del estandar en mg.

El momento magnético efectivo de la muestra puede obtenerse de la siguiente relación:

$$U_{ef} = 2,828 (X_M \cdot T)^{1/2}$$

donde X_M es la susceptibilidad magnética Molar y T es la temperatura a la cual fueron hechas las mediciones expresada en grados Kelvin.

Las mediciones en solución se llevaron a cabo de acuerdo con el método de Evans (28), en el cual se midió el desplazamiento de la línea de resonancia del solvente en una solución de complejo, con respecto a la del solvente puro, usado como referencia externa contenido en un capilar previamente sellado. En las mediciones se utilizaron soluciones diluidas conteniendo 1 mg de complejo por ml de solución, para no afectar el ancho de línea de la señal. La temperatura de medida fue de aproximadamente 35 °C.

La expresión que permite conocer la susceptibilidad de la muestra es la siguiente:

$$X_M = \frac{3\Delta f \cdot M}{2\pi m \cdot f_i}$$

donde $\Delta f = \text{TMS}(\text{ext}) - \text{TMS}(\text{int})$ expresado en Hz; M es la masa molar de la muestra; m es la masa de la muestra por cm^3 y f_i es la frecuencia del instrumento. El momento magnético efectivo puede ser calculado a través de la misma expresión dada para las medidas magnéticas en fase sólida.

2.4.5 Purificación de Solventes

La purificación y secado de DMSO se realizó destilando el solvente en vacío en rangos de temperatura de 55-60 °C. Se dejó varios días en tamices moleculares de 3Å, agitando parcialmente. Se trasvasijó y se procedió a destilar nuevamente el solvente recibiendo en atmósfera inerte. Por otra parte, metanol se secó con tamices moleculares de 4Å según el método estático, dejándolo reposar a lo menos 24 horas sobre el tamiz (aproximadamente 100 g de tamiz activado a 300 °C se requiere por 1l de MeOH). El porcentaje de agua en los solventes es determinado por el método de Karl-Fischer.

2.4.6 Mediciones Electroquímicas

La celda utilizada para las mediciones de voltametría cíclica se presenta en la figura 2 y consta de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se usó alambre de platino; como contra electrodo se empleó una lámina de platino y de referencia fue usado calomel saturado. Por otra parte, la electrólisis y espectroelectroquímica fue realizada en un sistema como se muestra en la figura 3, donde el electrodo de trabajo usado fue una malla de platino; como electrodo auxiliar se empleó un alambre de platino y como electrodo de referencia calomel saturado (ESC).

El electrolito soporte utilizado en solución de DMSO fue perclorato de tetraetilamonio $(\text{NEt}_4)\text{ClO}_4$, en cambio en medio metanólico fue usado tetrafluorborato de tetrabutilamonio $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$. Ambos electrolitos soportes fueron secados al vacío por varias horas antes de ser empleados.

Para realizar los experimentos de coulombimetría se utilizó el potencióstato PAR 173 acondicionado con un módulo detector de corriente PAR 176. El número de coulomb se determinó gráficamente del área bajo la curva corriente en función del tiempo

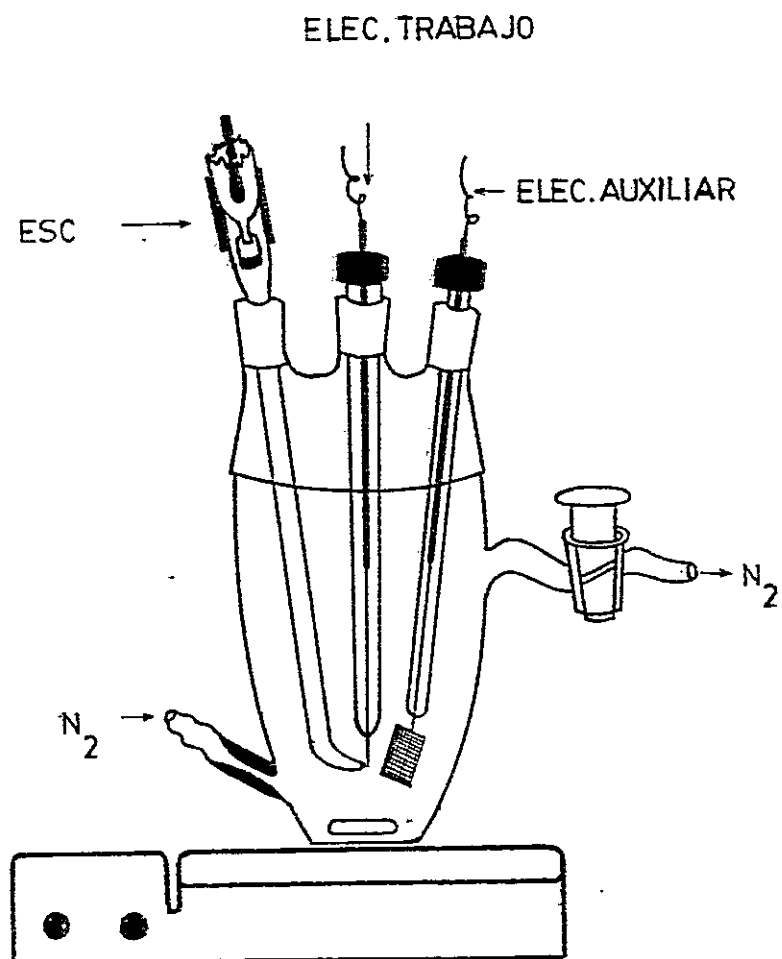


Fig. 2 ; Celda para Voltametría Cíclica

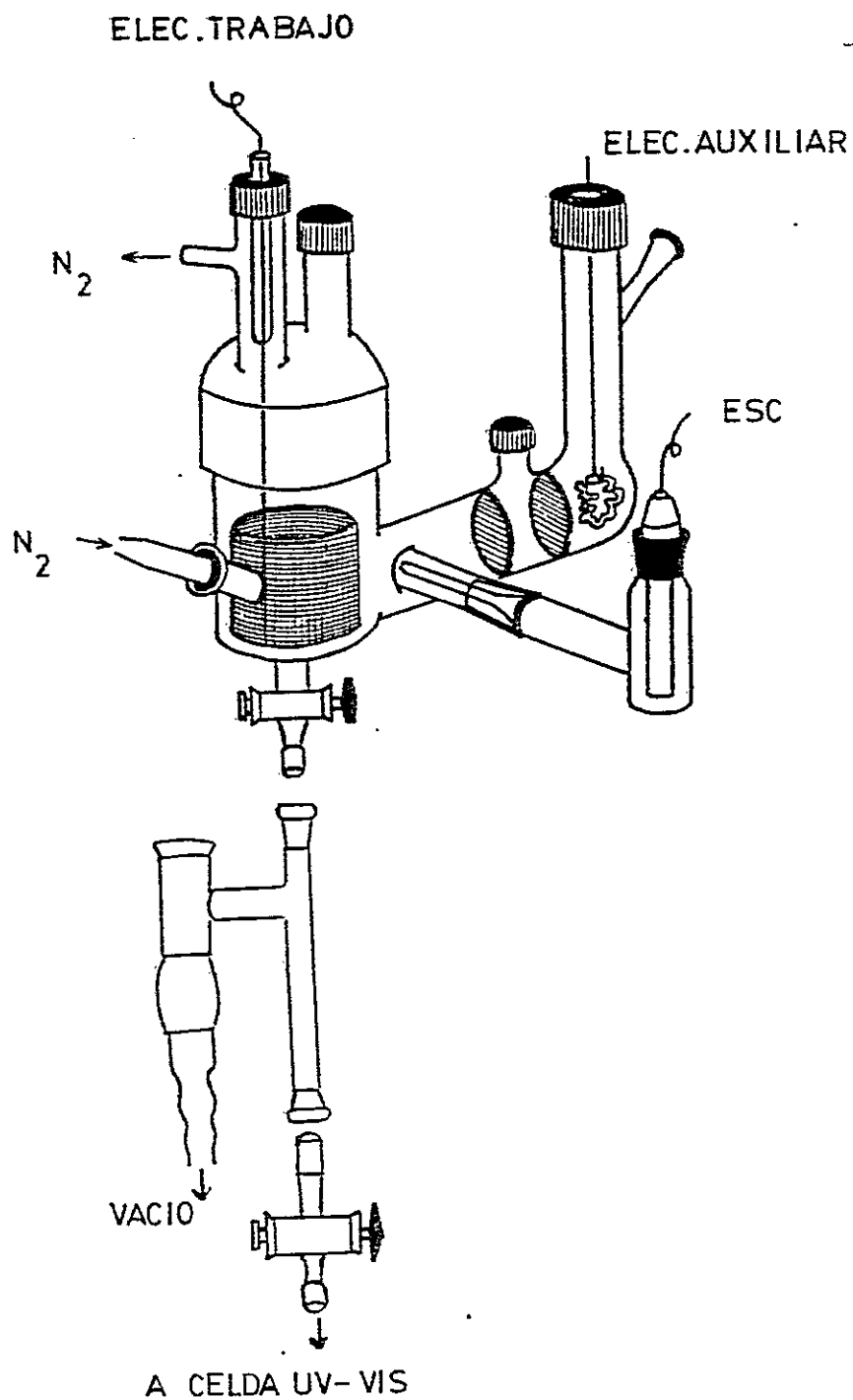


Fig. 3 : Celda para electrólisis y espectroelectroquímica

3. RESULTADOS

3.1. CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS

3.1.1 Tiofeno-2-aldoxima

El ligando precursor de los compuestos de cobre obtenidos según el método de síntesis 2:3:1, presenta un color blanco lechoso y un punto de fusión comprendido entre los 115-117 °C. Su identificación en sólido fué realizada a través de su espectro IR (ver figuras 4 y 5), donde las asignaciones para los modos normales de vibración han sido informadas por Peron, Saumagne y Lebas (29). Asimismo, otros investigadores (26,27) han asignado frecuencias de estiramiento y deformaciones de enlaces del compuesto. Es así, que en la zona entre los 3100 a 2800 cm^{-1} han sido asignadas dos bandas correspondientes al estiramiento del grupo oxhidrilo. A los 1620 cm^{-1} ha sido asignada también una banda aguda de mediana intensidad al estiramiento C=N. Las bandas a los 1425 y 1300 cm^{-1} han sido atribuidas a deformaciones del grupo oxhidrilo. En la zona comprendida entre los 1200 a 1230 cm^{-1} han sido asignadas al estiramiento N-Óxido, dos bandas agudas de mediana intensidad. La banda mediana localizada a los 1040 cm^{-1} ha sido atribuida al estiramiento C-N. La banda aguda situada a los 942 cm^{-1} ha sido asignada al estiramiento N-O. En la zona de menor energía existen controversias en la literatura respecto de la asignación C-S en el anillo de la oxima. Debido a que las frecuencias de estiramiento C-S son generalmente poco intensas en el IR, se presume que las vibraciones deberían estar en la zona entre los 880 a 830 cm^{-1} (29b). Por último, la banda aguda intensa a los 800 cm^{-1} ha sido asignada a una deformación N-OH.

El espectro de NMR^{-1}H se muestra en la figura 6, donde se observa una señal a 7,10 ppm dd ($J = 8,0$ Hz) asignable a Hb del anillo de la oxima. En 7,37 ppm se aprecia un doblete ($J = 3,8$ Hz) asignable a Hc, Asimismo, a 7,43 ppm se aprecia un doblete ($J = 5,2$ Hz) asignable a Ha. Finalmente, a 7,70 ppm se aprecia

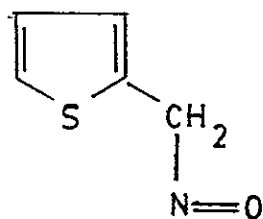
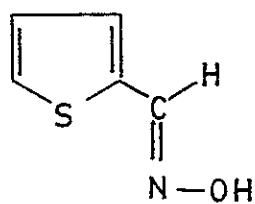
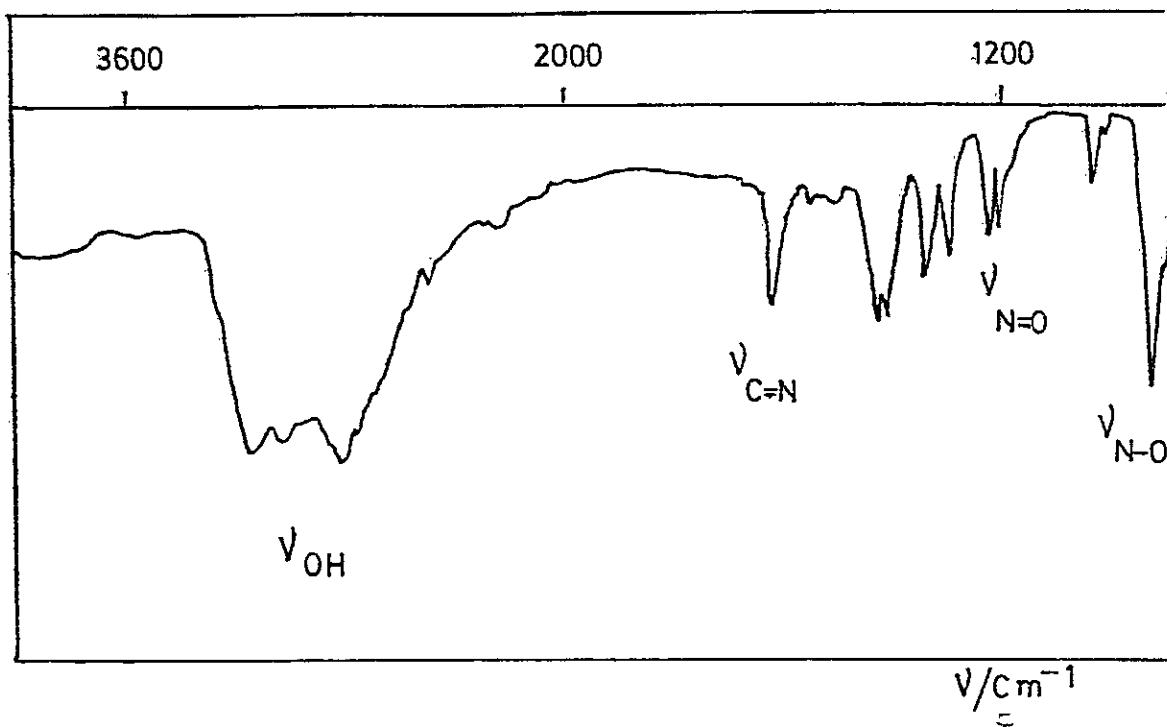


Fig. 4 : Espectro IR de tiofeno-2-aldoxima en la zona de 4000 a 900 cm^{-1}

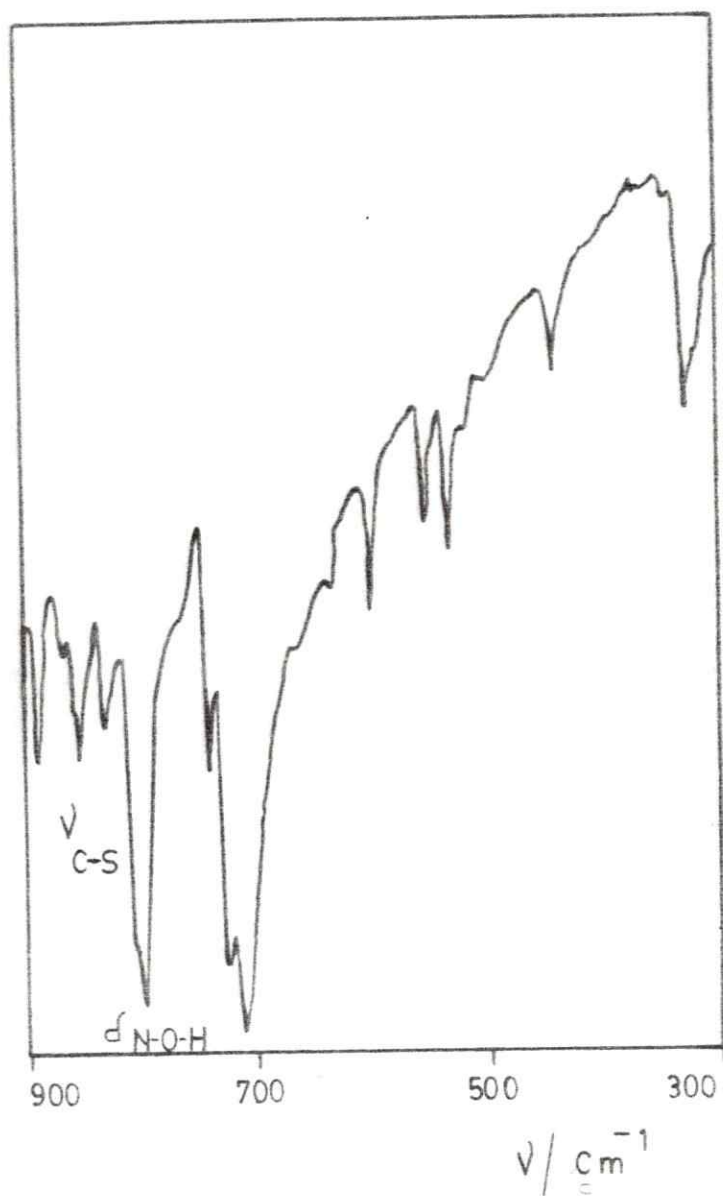


Fig. 5 : Espectro IR de tiofeno-2-aldoxima en la zona de 900 a 300 cm^{-1}

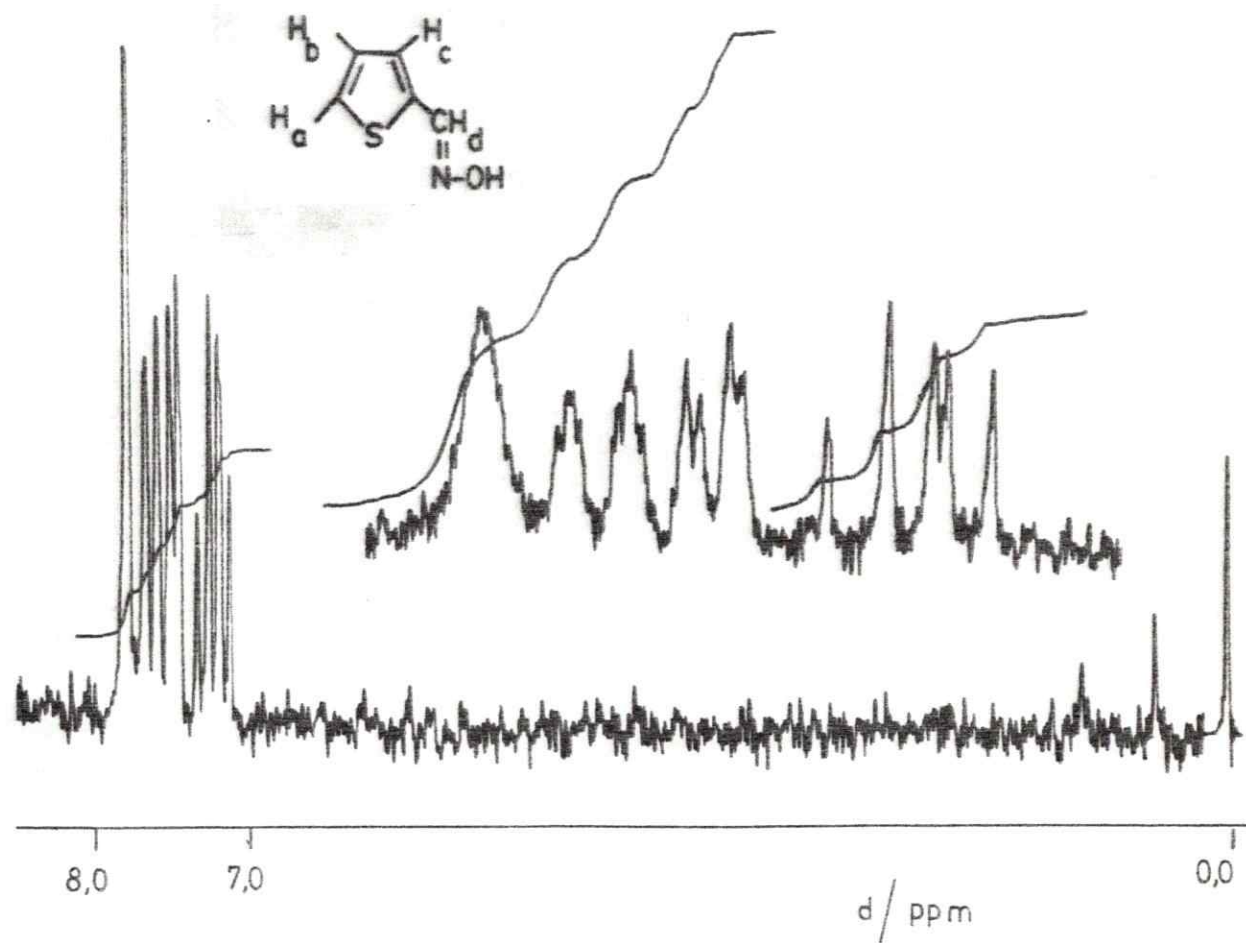


Fig. 6 : Espectro NMR- ^1H de tiofeno-2-aldoxima

un singlete asignable a Hd. Por otra parte, la integración del compuesto en solución muestra un número de protones ($N^{\circ} H = 4,15$) que indica la predominancia de la especie tautomérica con dobles enlaces conjugados.

3.1.2 Compuesto Mononuclear de Cobre (II)

El compuesto mononuclear de cobre (II) obtenido (ver sección 2.3.2) presenta un intenso color café rojizo y un punto de fusión en el rango 170-172 °C. El análisis metálico revela además un valor teórico (% Cu = 16,24) muy próximo al obtenido experimentalmente (% Cu = 16,66), para la fórmula molecular $CuC_{10}H_{12}N_2S_2Cl_2$.

La identificación del compuesto mononuclear en fase sólida fué efectuada a través de la espectroscopía IR en la zona comprendida entre los 4000 a 400 cm^{-1} . Al comparar los espectros con el ligando libre, se aprecian cambios de intensidad y corrimientos que pueden ser atribuidos a efectos de coordinación (26,27). La figura 7 muestra el espectro del compuesto de cobre en la zona comprendida entre los 4000 a 900 cm^{-1} , donde se destaca claramente a los 1640 cm^{-1} la frecuencia de estiramiento C=N. En la región de menor energía se aprecian a los 1240 y 1220 cm^{-1} las frecuencias de estiramiento N-óxido y la banda aguda mediana a los 1060 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C-N, además de la banda aguda a los 950 cm^{-1} atribuida al estiramiento N-O. En la figura 8 es destacable la presencia de una banda aguda intensa a los 805 cm^{-1} asignada a la deformación N-OH, y una banda ancha de mediana intensidad centrada aproximadamente a los 510 cm^{-1} , la que ha sido asignada al estiramiento Cu-S (26).

El compuesto mononuclear en solución metanólica y DMSO, presenta una coloración amarilla débil. Su espectro electrónico se muestra en la figura 9, el que se caracteriza por una banda ancha simétrica a los 840 y 875 nm respectivamente, la que es atribuida a una típica transición d-d de cobre (II) debida a campo ligante.

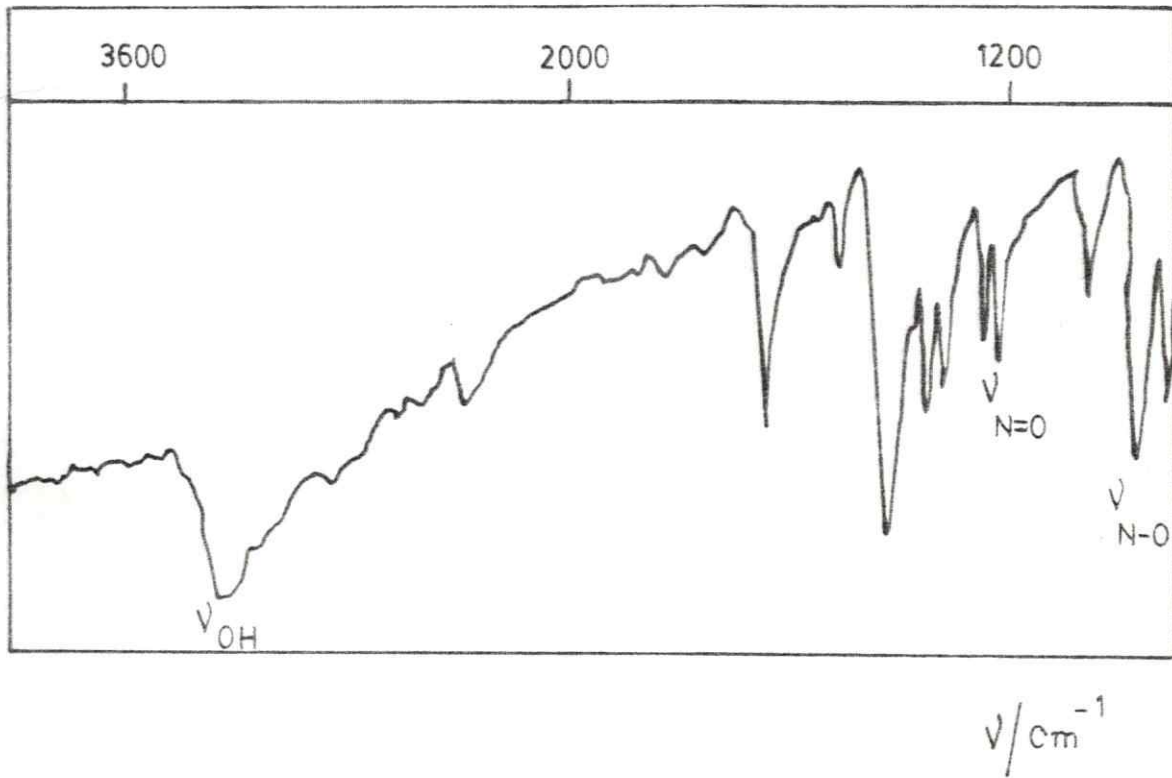


Fig. 7 : Espectro IR del compuesto mononuclear de cobre (II)
en la zona de 4000 a 900 cm^{-1}

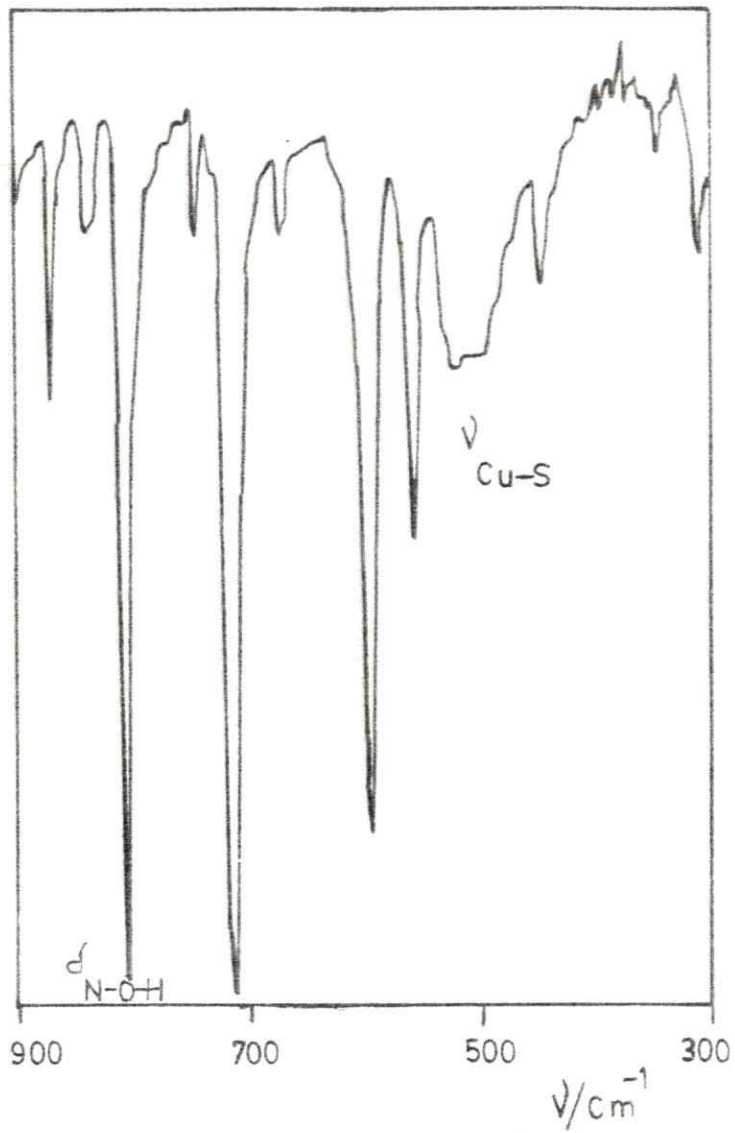


Fig. 8 : Espectro IR del compuesto mononuclear de cobre (II)
en la zona metal ligando

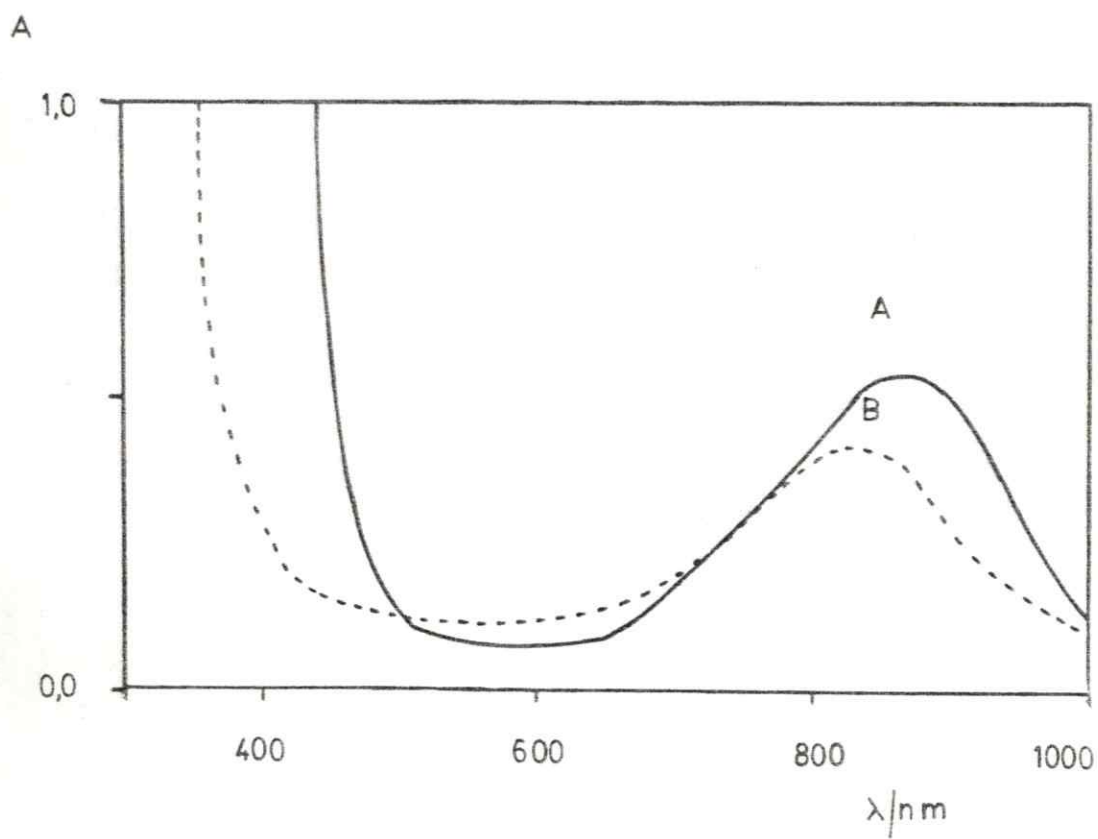


Fig. 9 : Espectro electrónico del compuesto mononuclear de cobre (II) en DMSO (A) y MeOH (B)

Estudios de magnetoquímica revelan que la susceptibilidad magnética en fase sólida ($\chi_M = 1,63 \cdot 10^{-3}$ cgs) concuerda con valores dados para especies monoméricas de cobre (II), es decir, posee un momento magnético ($U_{ef} = 1,96$ MB) esperado para este tipo de especies.

3.1.3 Compuesto Binuclear de Cobre (II) con Puente Hidroxilo

El compuesto binuclear de cobre (II) sintetizado (ver sección 2.3.3) presenta un intenso color verde y un punto de fusión en la zona de 203-205 °C. El análisis elemental de C, H y Cu (ver apéndice), revela valores teóricos muy próximos a los empíricos para la fórmula molecular $Cu_2C_{14}H_{28}N_2S_2O_8Cl_2$. Por otra parte, el análisis termogravimétrico revela que hay pérdida de la masa inicial ($m = 3,68$ mg) a medida que aumenta la temperatura (rango: 24-400 °C), haciéndose más notoria en los 286 °C debido probablemente a la descomposición del compuesto. En la zona de menor temperatura hay pérdida de masa en un valor cercano al 22%, el cual puede corresponder a moléculas de metanol en forma de "solvato" ($4MeOH = 21\%$ del PM dímero). En relación a la masa molar, es posible afirmar que se obtuvo el compuesto binuclear libre de contaminación, ya que el valor calculado ($M = 614,5$ g/mol) está dentro del error de la técnica y es bastante cercano al obtenido en solución de DMSO ($M = 598,8$ g/mol). Cabe señalar también que las mediciones de conductancia a dilución límite en DMSO ($\Lambda_M = 2,4 \cdot 10^{-6}$ $\mu s/cm$), indican que no ocurre disociación de cloruro en una solución del orden $5 \cdot 10^{-4}$ M.

Los espectros IR del compuesto binuclear permiten apreciar claramente los cambios de intensidad y corrimientos de las bandas con respecto al ligando libre, como producto de la coordinación existente. En la figura 10 es destacable la presencia de dos bandas de mediana intensidad a los 1240 y 1215 cm^{-1} , las que han sido atribuidas a estiramientos N-óxido, y el desaparecimiento de la banda aguda asignada al estiramiento N-O. Asimismo,

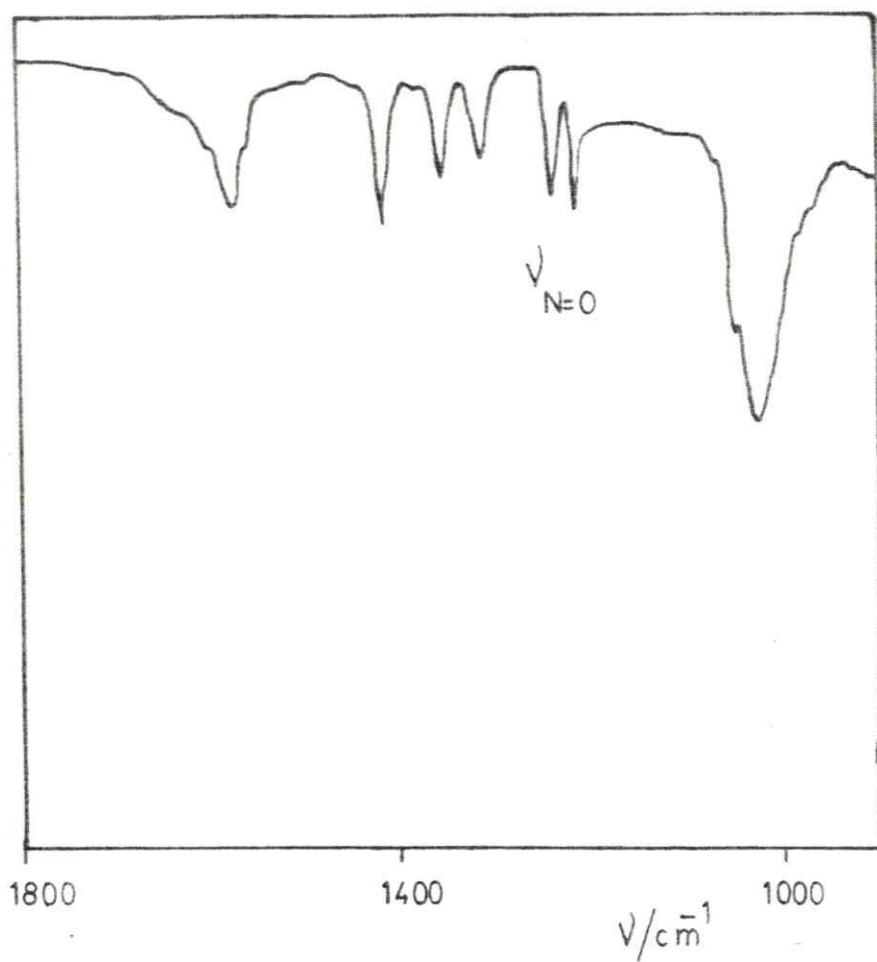


Fig. 10 : Espectro IR del compuesto binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo en la zona de 1800 a 900 cm^{-1}

en la zona de menor energía no está presente la banda aguda intensa a los 800 cm^{-1} correspondiente a la deformación N-OH, la que se aprecia en el ligando y en el compuesto mononuclear de cobre (II). En esta misma zona aparece una banda ancha intensa centrada a los 475 cm^{-1} , que cubre la frecuencia de estiramiento Cu-S. Varios autores (30-32) han asignado esta banda a un estiramiento M-O en compuestos binucleares que tienen como puente a un grupo hidroxilo. En la figura 11 se muestra la superposición entre el ligando libre y el compuesto binuclear en la zona metal-ligando, que permite apreciar con mayor claridad las diferencias existentes.

La figura 12 muestra el espectro electrónico en fase sólida y en solución de DMSO del compuesto binuclear, destacándose en ambos espectros una banda visible centrada a los 630 nm, la que ha sido atribuida a una transición d-d cobre (II) debida a campo ligante, y otra banda no resuelta que aparece como un hombro a los 410 nm, presente en diversos compuestos diméricos de cobre (II) (3,24,33).

En relación al estudio de magnetoquímica, el complejo presenta un comportamiento paramagnético con un valor del momento magnético, $\mu_{\text{ef}} \approx 1\text{ MB}$ en fase sólida y a temperatura ambiente (34). De igual forma, en solución el momento magnético no experimenta cambios relevantes con respecto al observado en fase sólida. El bajo valor del momento magnético muestra que la considerable interacción Cu-Cu es la esperada para especies diméricas, pues el valor del momento magnético disminuye notablemente de 1,73 MB, valor característico en especies monoméricas con un electrón desapareado.

3.1.4 Compuesto Binuclear de Cobre (II) con Puente Acetato

El compuesto binuclear de cobre (II) generado (ver sección 2.3.4) presenta un color verde claro y un punto de fusión entre los 208-209 °C. El análisis elemental de C, H y Cu (ver apéndice

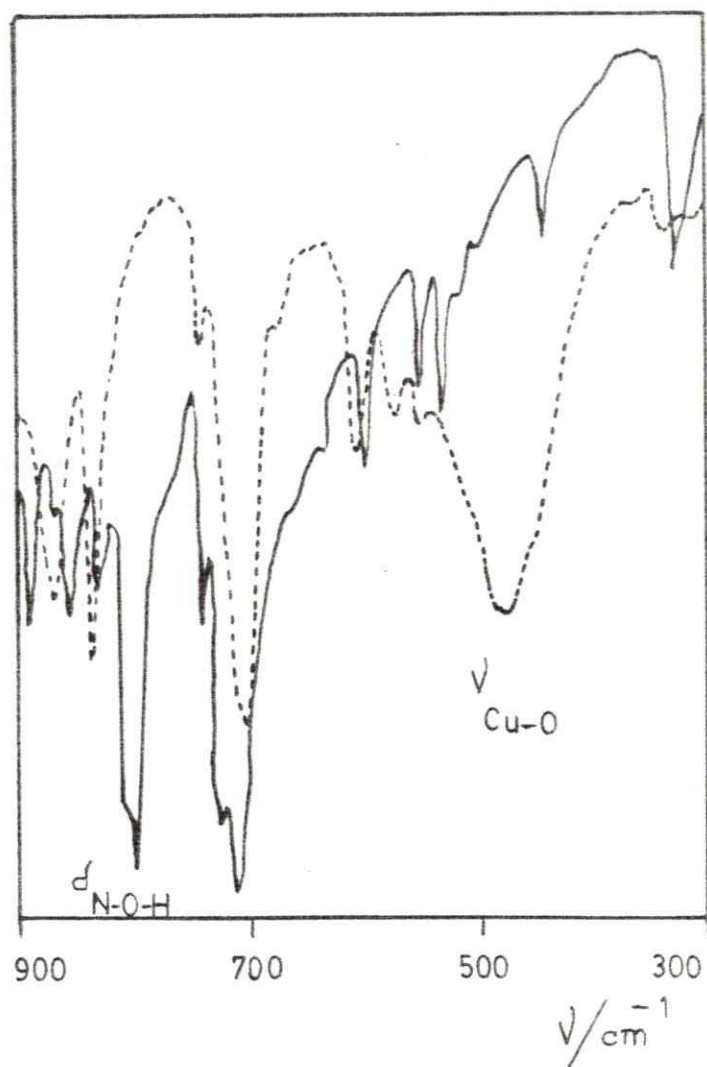


Fig. 11 : Espectros IR de los compuestos : binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo (---) y tiofeno-2-aldoxima (—), en la zona metal ligando

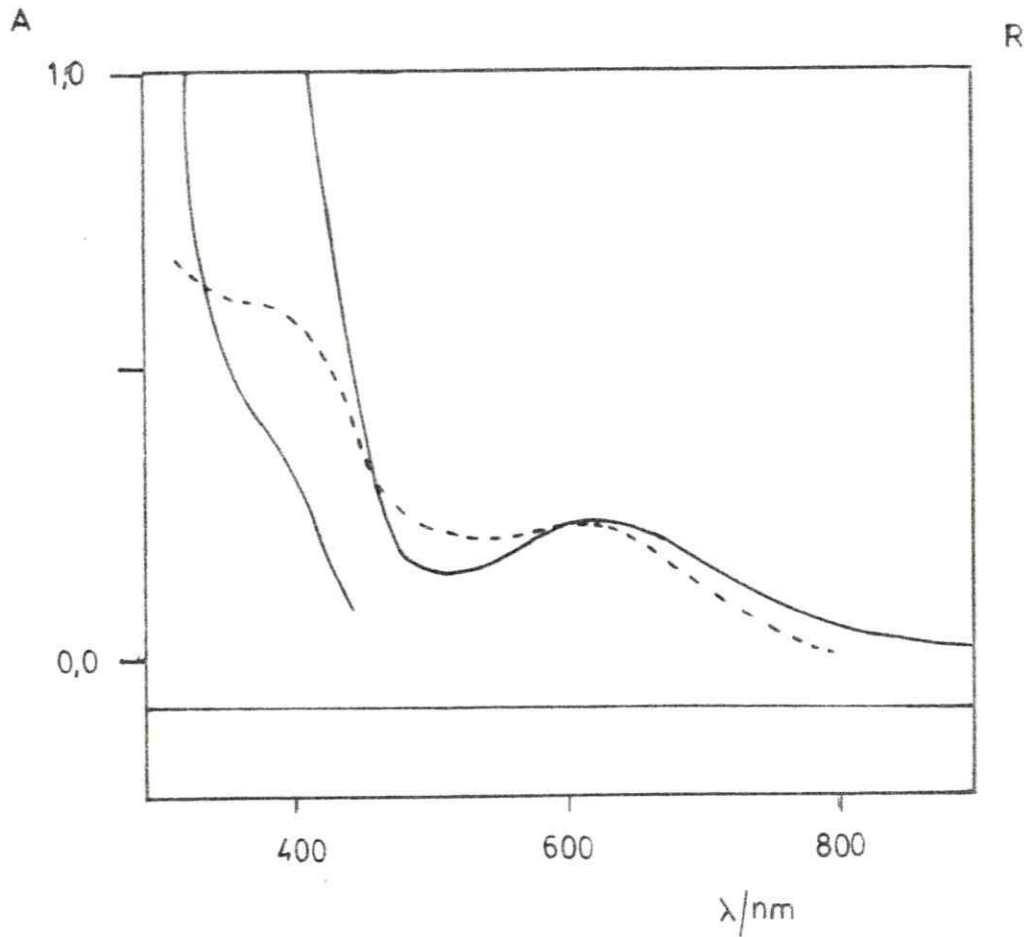


Fig. 12 : Espectro electrónico del compuesto binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo
(---) = sólido en Nujol;(-) = solución en DMSO

ce), señala que los valores calculados para la fórmula molecular $\text{Cu}_2\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6$, son muy cercanos a los experimentales. El análisis termogravimétrico muestra pérdida de la masa inicial (2,76 mg) al aumentar la temperatura a intervalos de 20 °C por minuto. Es destacable además la notable pérdida de masa a los 255 °C debido probablemente a la descomposición del compuesto. Cabe agregar que a temperaturas inferiores la variación de masa es prácticamente el valor que corresponde a dos moléculas de metanol en forma de "solvato" en el compuesto dimérico (10,1 %). Por otra parte, debido a que en medio metanólico se trabaja en un alto intervalo de concentración (0,01 - 0,2 m) fué imposible realizar mediciones de peso molecular, debido a problemas de solubilidad del complejo. Cabe señalar también que las mediciones de conductancia a dilución límite en MeOH ($\Lambda_M = 41 \cdot 10^{-6}$ us/cm) indican que hay disociación en solución, probablemente en una relación 1:2 con respecto a cloruro.

La figura 13 muestra el espectro IR para el compuesto binuclear en el rango $1800-900 \text{ cm}^{-1}$, donde las características espectrales son muy similares a las del compuesto binuclear con puente hidroxilo. En dicha zona son destacables las bandas intensas a los 1572 y 1415 cm^{-1} , las que han sido asignadas a frecuencias de estiramiento OCO asimétrica y simétrica respectivamente, debido a la coordinación del acetato al metal (35). Igualmente son relevantes las dos bandas agudas de mediana intensidad a los 1235 y 1215 cm^{-1} , las que han sido atribuidas a estiramientos N-Óxido. En la zona de menor energía (ver figura 14) se destaca la banda aguda intensa a los 680 cm^{-1} , la que ha sido asignada a una deformación OCO del grupo acetato y que está presente también en el acetato dimérico de cobre (II). Asimismo, se aprecian dos bandas de mediana intensidad a los 525 y 475 cm^{-1} asignadas a estiramientos Cu-S y Cu-O (26,30-32). La figura 14 muestra la superposición entre el ligando libre y el compuesto binuclear de cobre (II), lo que permite destacar las diferencias y

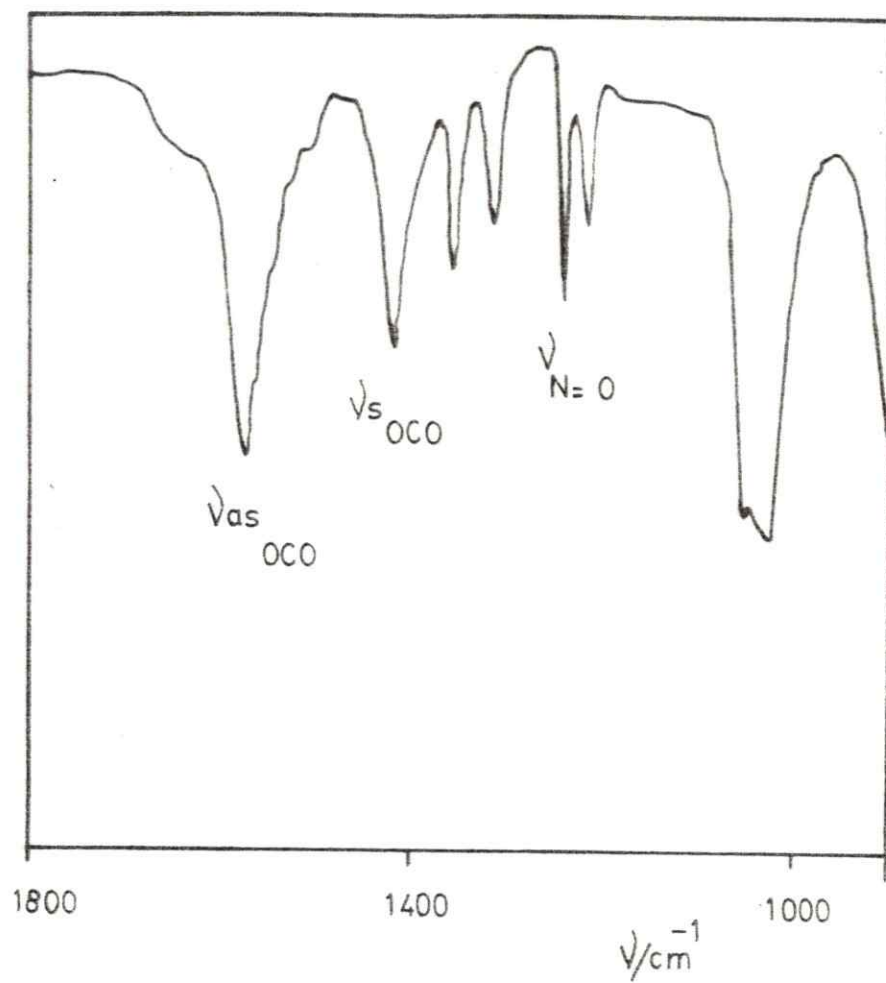


Fig. 13 : Espectro IR del compuesto binuclear de cobre (II) con puente acetato en la zona de 1800 a 900 cm^{-1}

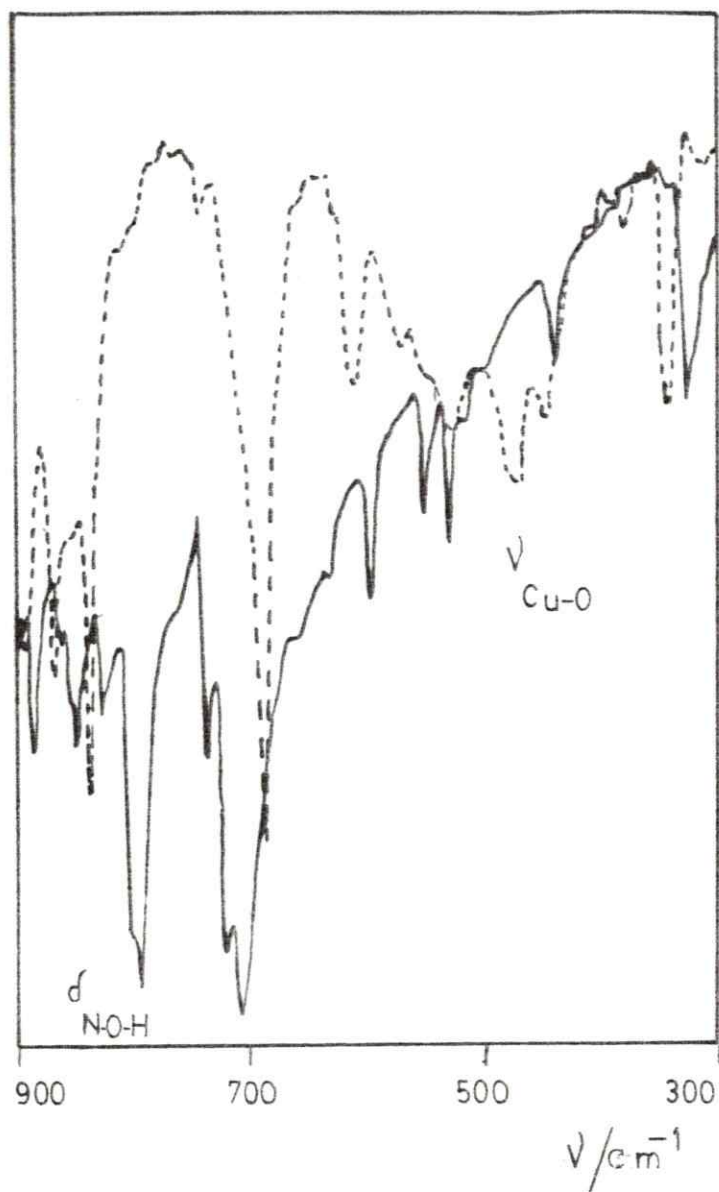


Fig. 14 ; Espectros IR de los compuestos ; binuclear de cobre (II) con puente acetato (---) y tiofeno-2-aldoxima (—), en la zona metal ligando

semejanzas entre ambos compuestos.

La figura 15 muestra el espectro electrónico en sólido y en solución metanólica del compuesto binuclear, observándose en ambos casos una banda en el rango visible centrada a los 670 nm, la que es atribuida a una transición d-d de cobre (II) debida a campo ligante, y una banda no resuelta que aparece como un hombro a los 410 nm presente en compuestos diméricos de cobre (II) (3,24,33,36).

El estudio de magnetoquímica llevado a cabo, presenta características análogas a las del compuesto binuclear con puente hidroxilo, destacándose de igual forma la existencia de paramagnetismo. Asimismo, la interacción magnética entre los centros metálicos es consistente con una unidad estructural dimérica ($U_{ef} = 1,37$ MB), pero cuyo valor refleja el efecto del cambio de puente.

3.1.5 Compuesto Binuclear de Cobre de Valencia Mixta

El compuesto binuclear de Cu(II)-Cu(I) sintetizado (ver sección 2.3.5) presenta un color café claro y un punto de fusión entre los 230-232 °C. El análisis elemental de C, H y Cu (ver apéndice), muestra concordancia entre los valores calculados y los experimentales, para la fórmula molecular $Cu_2C_{10}H_{12}N_2S_2O_8Cl$.

La figura 16 muestra el espectro IR para el complejo binuclear de valencia mixta en la zona de mayor energía (4000-900 cm^{-1}), donde son destacables a los 1245 y 1225 cm^{-1} las frecuencias de estiramiento N-Óxido, junto a la banda de mediana intensidad a los 980 cm^{-1} asignada al estiramiento N-O, además de la banda ancha intensa entre los 1090-1160 cm^{-1} que puede ser asignada a la frecuencia de estiramiento Cl-O, producto de la presencia de perclorato sin coordinar (37). En la zona de menor energía (figura 17) es relevante la aparición de la banda aguda intensa centrada aproximadamente a los 800 cm^{-1} asignada a la deformación N-OH, la que está presente en el ligando y en el complejo mono

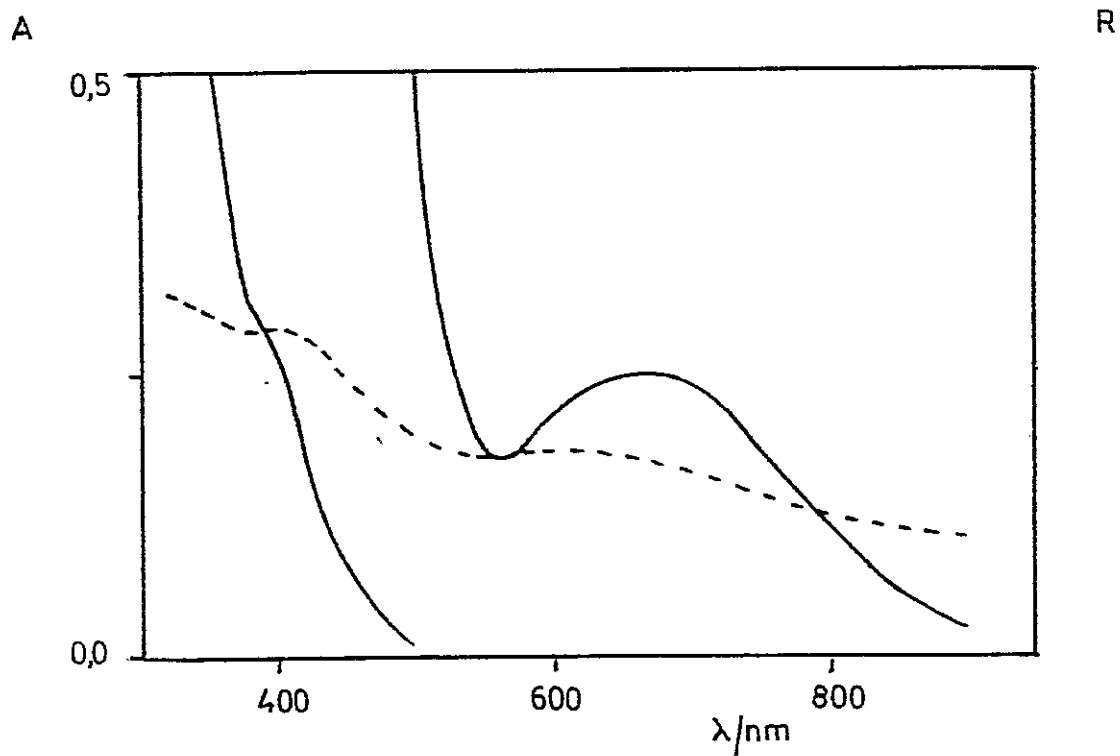


Fig. 15 : Espectro electrónico del compuesto binuclear de cobre (II) con puente acetato
(---) = sólido en Nujol; (—) = solución en MeOH

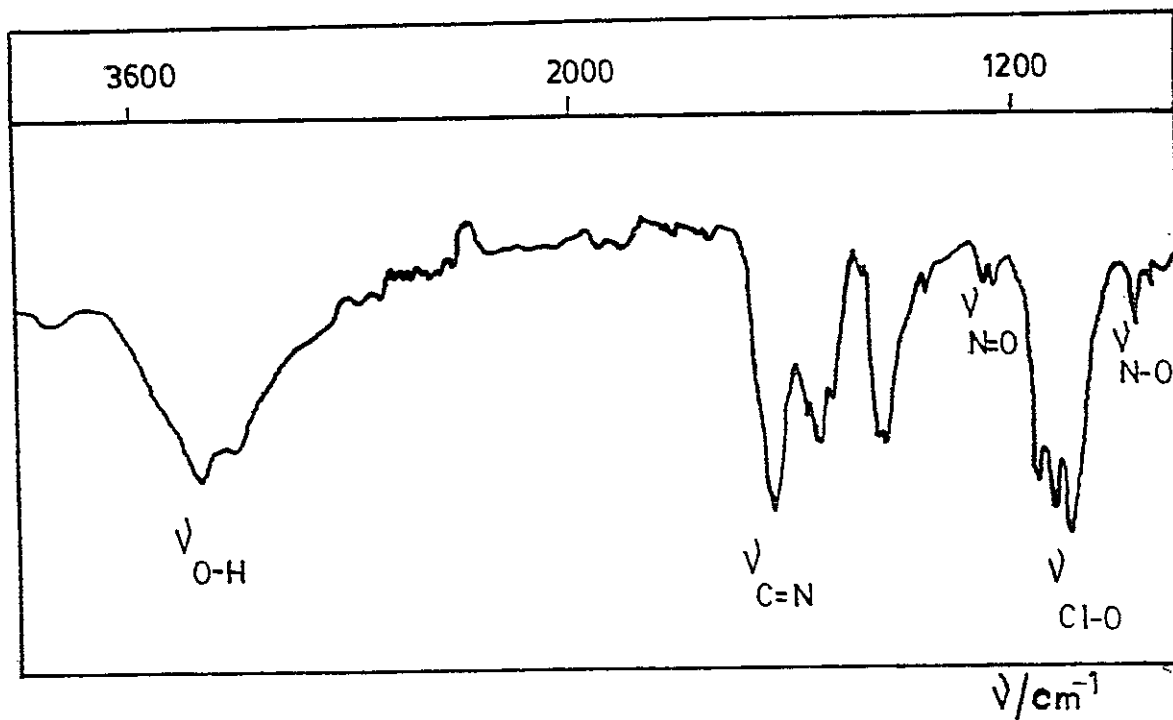


Fig. 16 : Espectro IR del compuesto binuclear de valencia mixta generado por método químico en la zona de 4000 a 900 cm^{-1}

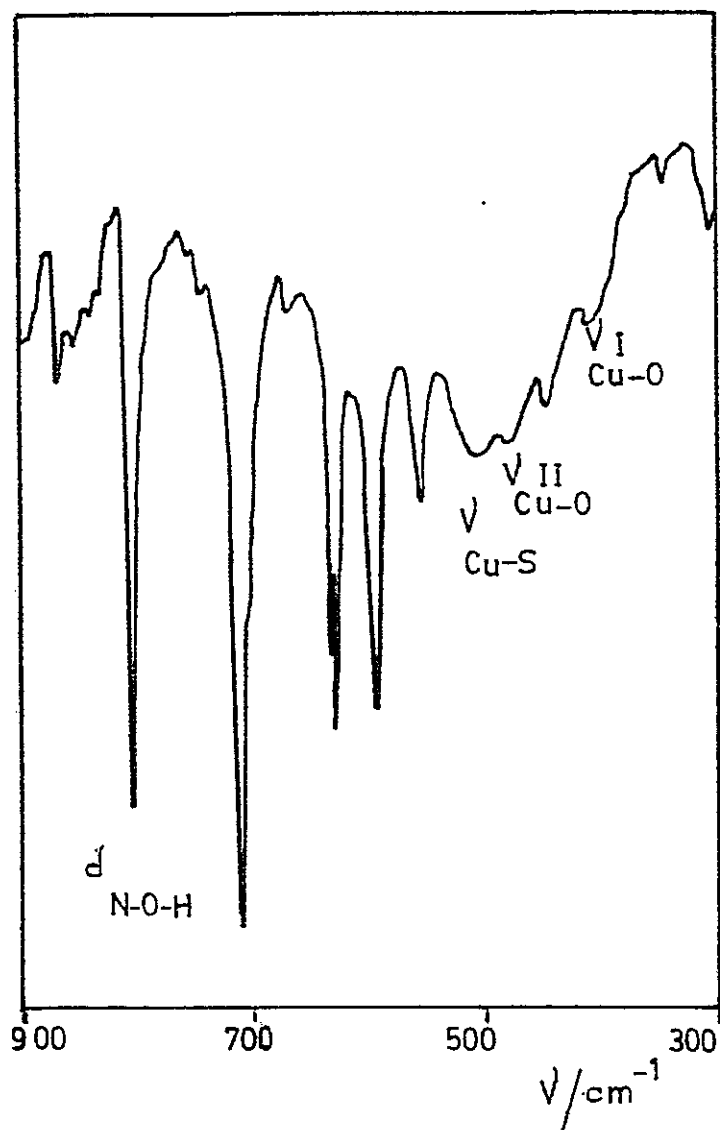


Fig. 17 : Espectro IR del compuesto binuclear de valencia mixta generado por método químico en la zona metal ligando

nuclear de cobre (II). De igual forma, en la zona metal-ligando se aprecian bandas que podrían ser asignadas tentativamente a las frecuencias de estiramiento Cu-S, Cu(II)-O y Cu(I)-O a los 510, 470 y 410 cm^{-1} respectivamente.

La espectroscopía electrónica en solución de DMSO, exhibe una banda bien definida a los 970 nm, la que no es observada en los compuestos precursores de su síntesis, y la que es atribuida a una banda de intervalencia (19,24,33). En la zona de mayor energía se aprecia una banda ancha localizada a los 780 nm asignada a una típica banda d-d de cobre (II) debida a campo ligante. Cabe agregar que este compuesto al ser expuesto al aire por algunas horas, no exhibe la banda de intervalencia, sino que únicamente la banda de los 780 nm. En la figura 18 se muestra el espectro electrónico del compuesto de valencia mixta y el producto de oxidación.

Estudios de magnetoquímica revelan presencia de paramagnetismo correspondiente a un electrón desapareado en fase sólida y a temperatura ambiente ($U_{\text{ef}} = 2,17 \text{ MB}$). Dicho valor es un poco alto comparado con el valor obtenido para el compuesto mononuclear de cobre (II), lo cual puede deberse a la mayor contribución orbital y presencia de dos centros metálicos simultáneamente. Asimismo, el espectro EPR (figura 19) en fase sólida, presenta siete líneas señalando que los dos centros metálicos son indistinguibles en el tiempo de resolución de la EPR y que el electrón se encuentra deslocalizado entre ambos.

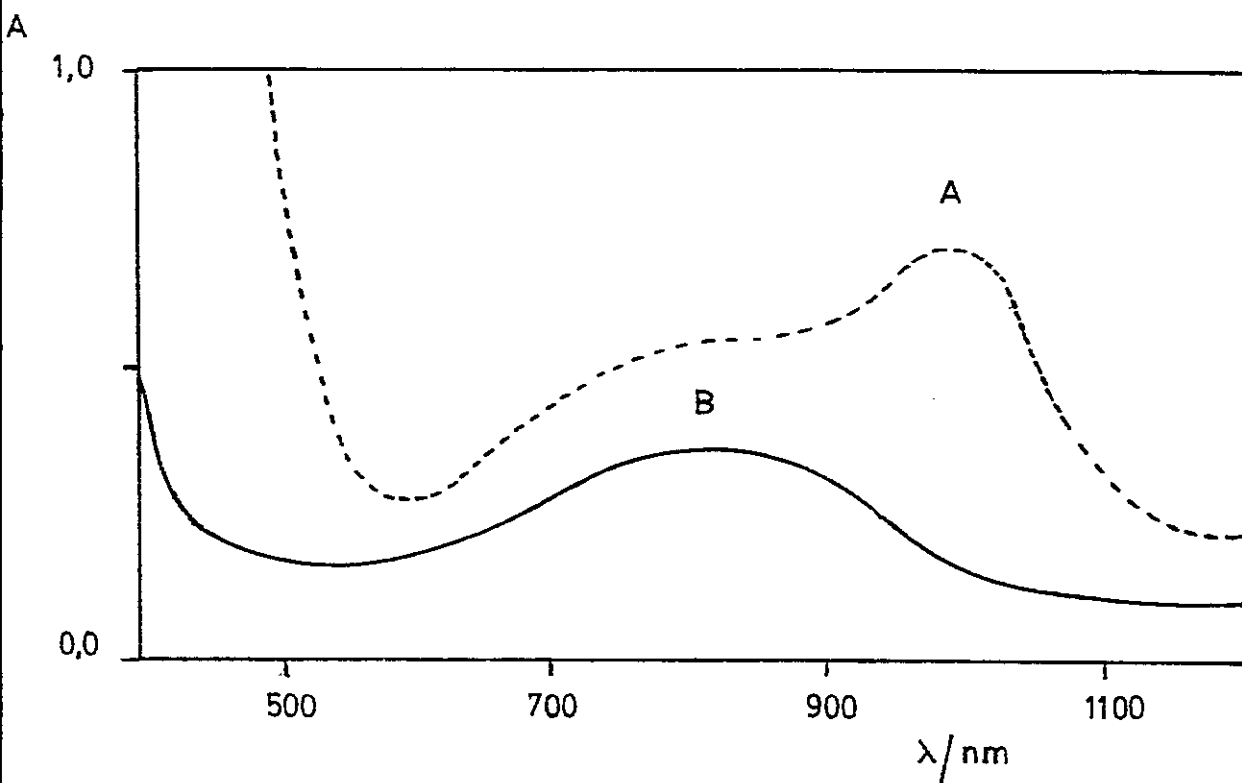


Fig. 18 : Espectro electrónico del compuesto de valencia mixta generado por método químico (A) y su producto de oxidación (B) en DMSO

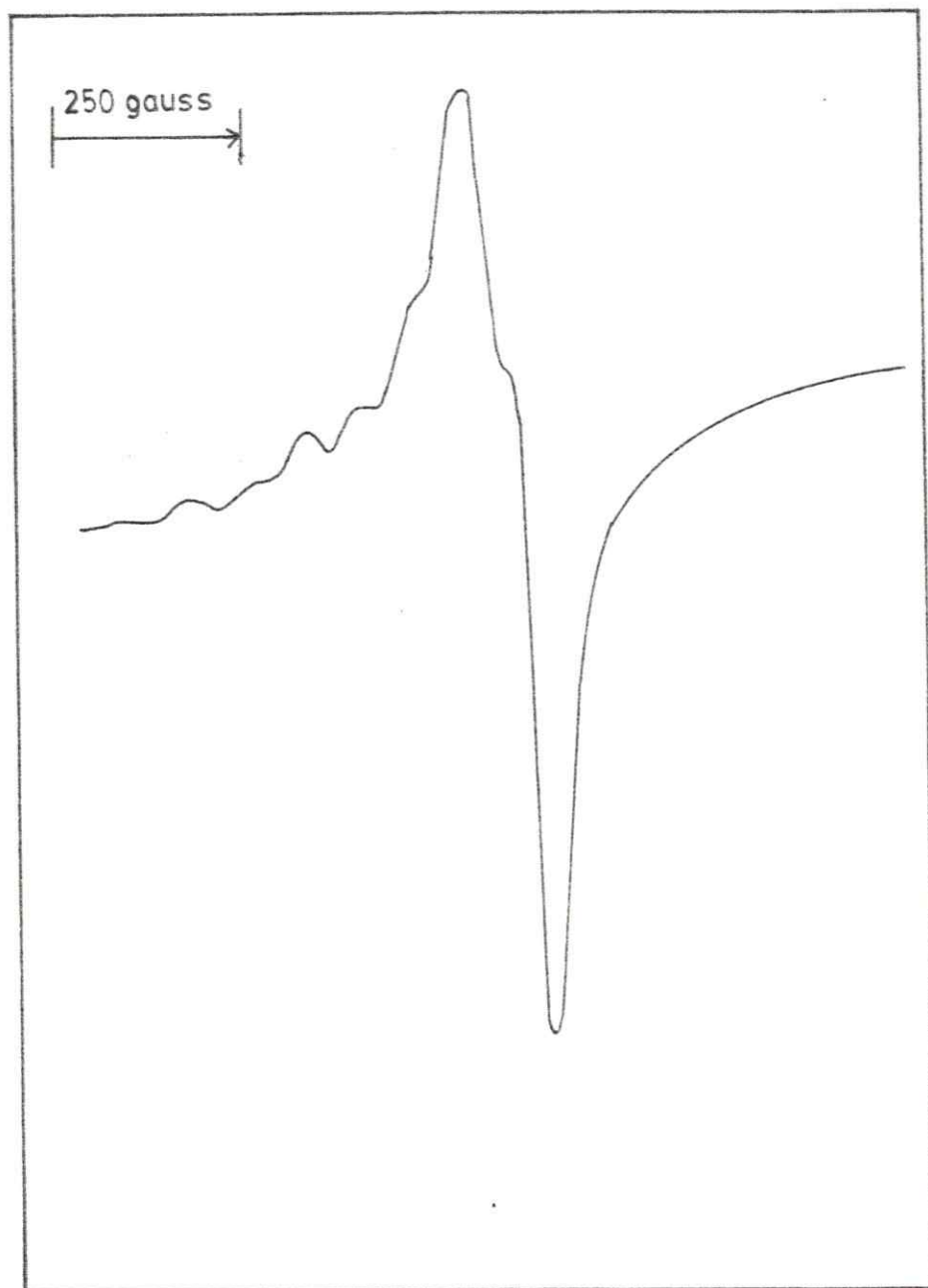


Fig. 19 : Espectro EPR del compuesto binuclear de valencia mixta generado por método químico

3.2 ESTUDIO ELECTROQUIMICO

Los resultados electroquímicos de los productos de síntesis con tiofeno-2-aldoxima (TAOH), se analizan teniendo como base estudios de voltametría cíclica apoyados por otras técnicas tales como espectroscopía UV-vis., electrólisis a potencial controlado y coulombimetría, para determinar el comportamiento del ligando, del compuesto mononuclear de cobre (II) y de los compuestos binucleares Cu(II)-Cu(II), Cu(II)-Cu(I), en la escala de potencial que lo permitan los solventes empleados.

3.2.1 Comportamiento electroquímico de tiofeno-2-aldoxima con solventes no acuosos

El voltamograma cíclico del ligando tiofeno-2-aldoxima en DMSO no presenta ondas de reducción en la zona +0,7 a -1,0 V contra ESC, al realizar un barrido hacia potenciales negativos. De igual forma, no se observan ondas de oxidación al efectuar el barrido hacia potenciales positivos. Asimismo, el voltamograma cíclico en MeOH, al igual que la situación anterior, no presenta ondas de reducción ni de oxidación en la zona de barrido determinada. De esta manera, es posible afirmar que los procesos redox corresponden sólo a procesos sufridos por el centro metálico de las especies complejas. En la figura 20 se destacan los voltamogramas del ligando libre en solventes no acuosos.

3.2.2 Comportamiento electroquímico del compuesto mononuclear de cobre (II) en solventes no acuosos

La figura 21 muestra el comportamiento electroquímico del compuesto mononuclear de cobre (II) en DMSO, en el rango de potencial ubicado entre +0,7 a -0,3 V contra calomel saturado, encontrándose en él una onda de oxidación en la región +0,41 a +0,45 V y una onda de reducción en la zona +0,10 a +0,06 V.

La electrólisis a potencial controlada a -0,15 V v/s ESC, indica que en el proceso se consume 1 mol de electrones por mol

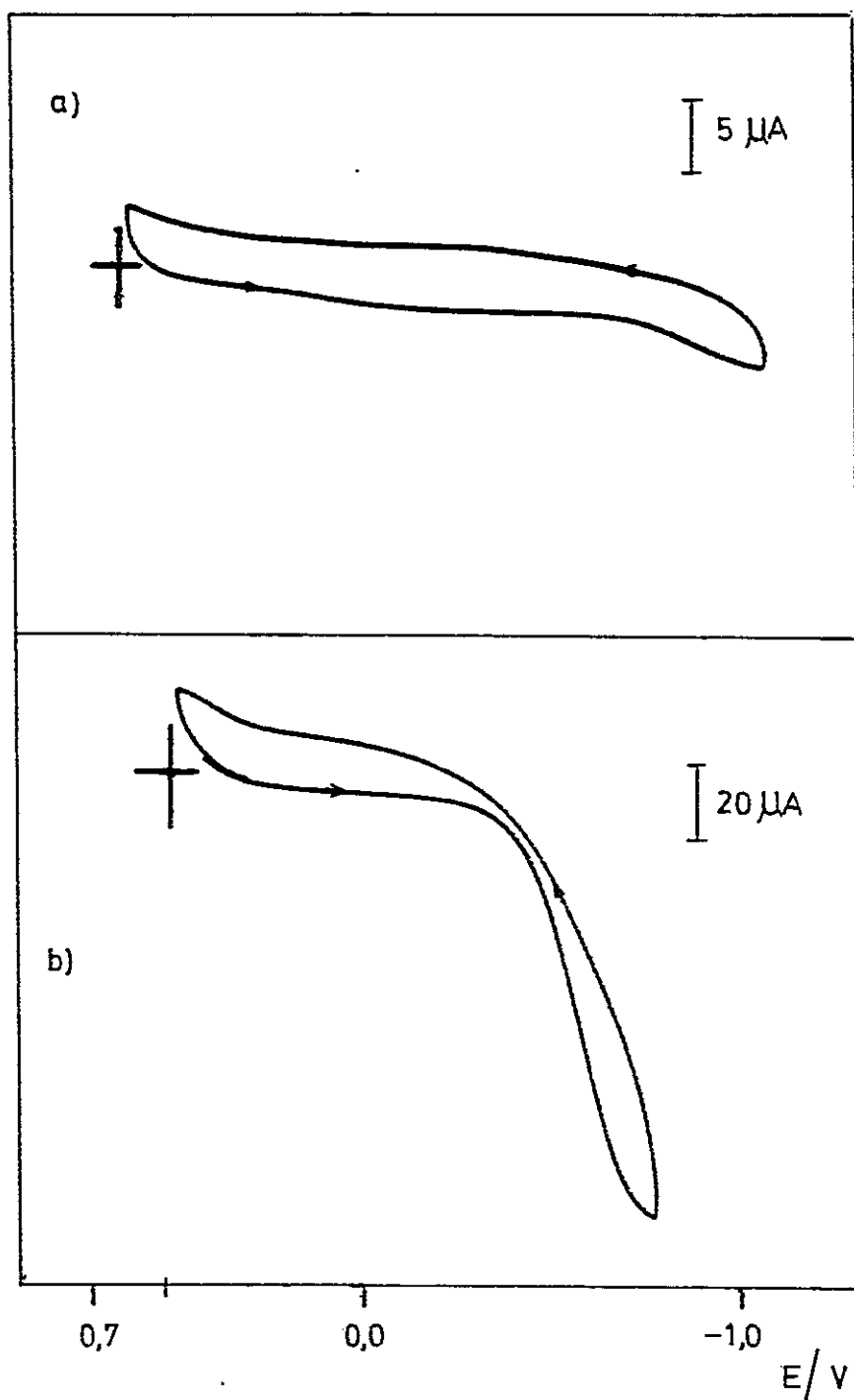


Fig. 20 : Voltamograma cíclico del ligando tiófen-2-aldoxima en solventes no acuosos

i

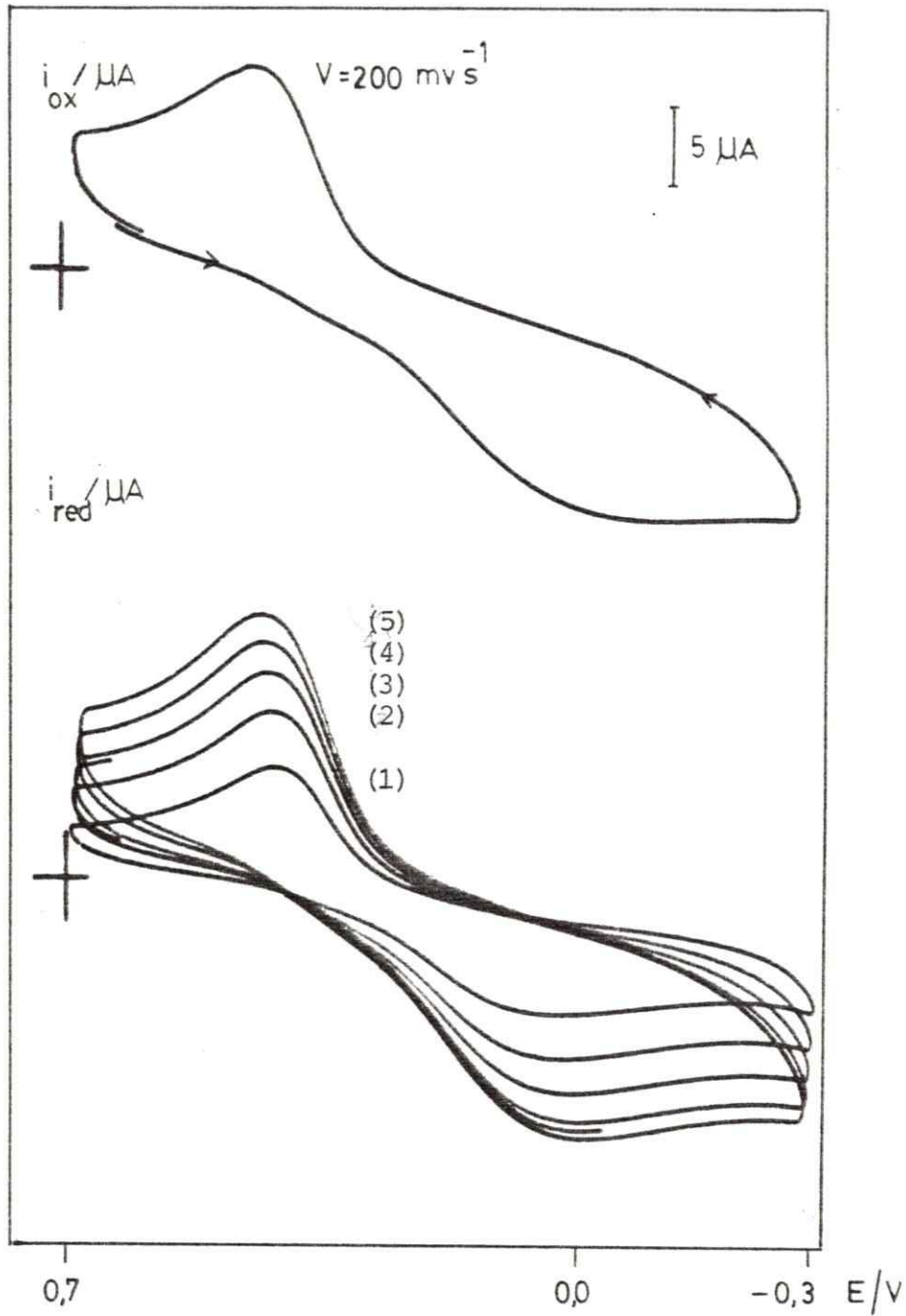


Fig. 21 ; Voltamograma cíclico del compuesto mononuclear de cobre (II) en DMSO

$C = 9,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $C(\text{TEAP}) = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$
 $V = (1) 50, (2) 100, (3) 150, (4) 200 \text{ y } (5) 250 \text{ mVs}^{-1}$

de complejo. La solución amarilla inicial presenta una decoloración apreciable y la variación de la intensidad de corriente con el tiempo es exponencial, para decaer lentamente al final de la medición.

El estudio electroquímico en solución metanólica muestra una onda de oxidación en la zona de potencial entre +0,40 a +0,43 V contra ESC, y una onda de reducción en la región comprendida entre +0,30 a +0,27 V en función de ESC.

De igual forma, la electrólisis a potencial controlado a +0,150 V v/s ESC presenta características análogas a las apreciadas en DMSO y en el proceso hay comprometido 1 mol de electrones por mol de complejo.

Asimismo, la linealidad observada en el gráfico i_{pc} v/s $v^{1/2}$ en ambas situaciones es consistente con un proceso de transferencia electrónica controlado difusionalmente (ver figura 22).

En la Tabla 6 se muestran los datos obtenidos por voltametría cíclica al aumentar la velocidad de barrido. La evaluación de tales datos permite destacar que:

- a) el potencial de pico catódico (E_{pc}) se desplaza a valores más negativos,
- b) la razón i_{pa}/i_{pc} tiene valores alejados de la unidad,
- c) la diferencia de potencial de pico (ΔE_p) es un valor mayor que 59 mv/n,
- d) la razón $i_{pc}/v^{1/2}$ muestra tendencias contrarias en los solventes utilizados, con leve dependencia de la velocidad de barrido.

Todos los criterios son consistentes con el comportamiento esperado para una transferencia electrónica irreversible acompañada de una reacción química acoplada (38,39).

3.2.3 Comportamiento electroquímico del compuesto binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo en DMSO

Las figuras 23 y 24 muestran el comportamiento electroquímico

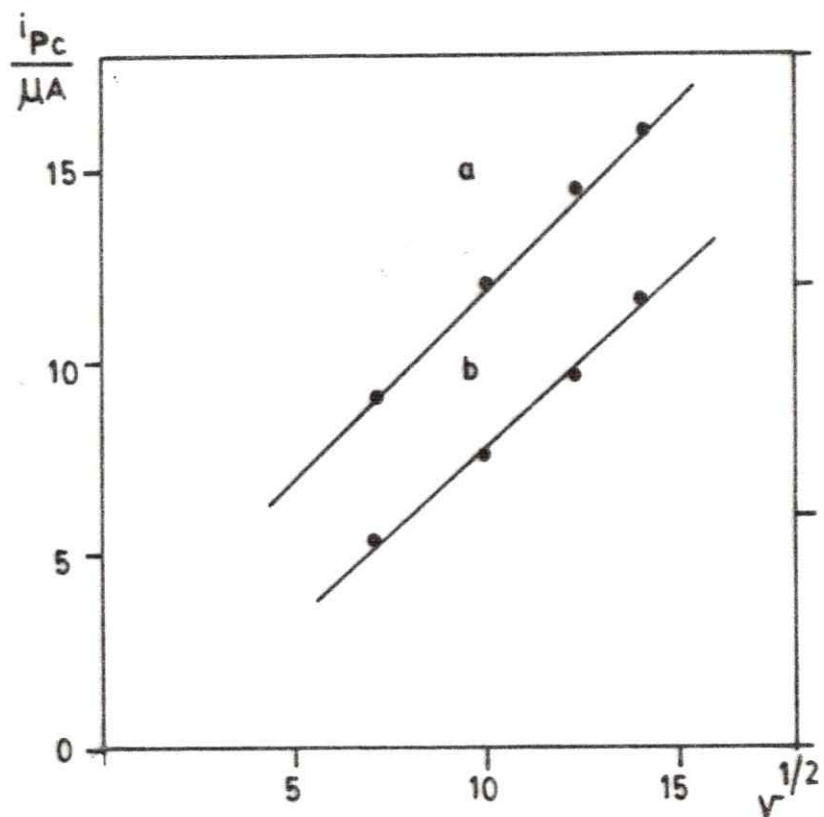


Fig. 22 : Gráfico i_{Pc} contra $v^{1/2}$ para el compuesto mononuclear de cobre (II) en DMSO (a) y MeOH (b).

Tabla 6. Datos electroquímicos para el compuesto mononuclear de Cobre (II) en solventes no acuosos

Solvente	v/Vs^{-1}	E_{PC}/V	E_{Pa}/V	$\Delta E_p/mv$	i_{Pa}/i_{Pc}	$i_{Pc}/v^{1/2}$
DMSO	50	0,10	0,41	310	0,83	1,27
	100	0,09	0,42	330	0,92	1,20
	150	0,08	0,43	350	0,93	1,18
	200	0,07	0,44	370	1,00	1,13
	250	0,06	0,45	390	1,03	1,10
MeOH	50	0,30	0,40	100	1,11	3,81
	100	0,29	0,41	120	1,32	3,80
	150	0,29	0,41	120	1,32	3,80
	150	0,28	0,42	140	1,38	3,92
	200	0,27	0,43	160	1,43	4,03

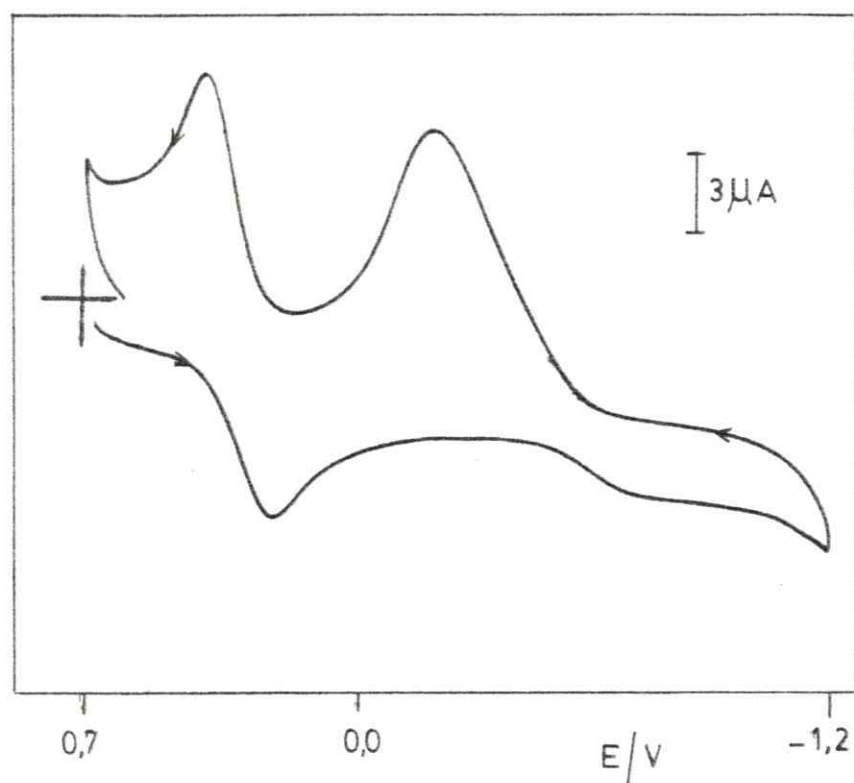


Fig. 23 : Voltametría cíclica del compuesto binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo en DMSO
 $C = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $C(\text{TEAP}) = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$;
 $V = 60 \text{ mvs}^{-1}$

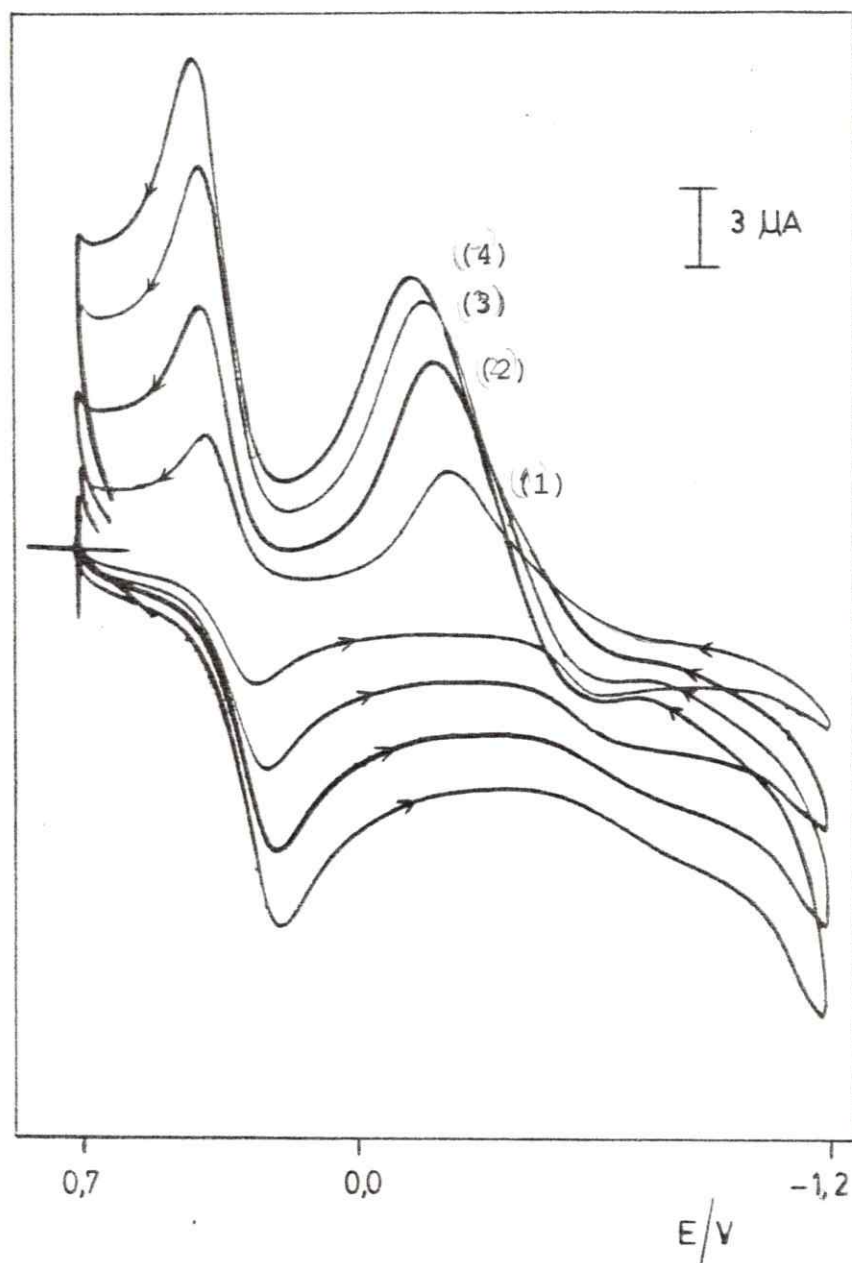


Fig. 24 : Voltamograma cíclico del compuesto binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo a distintas velocidades de barrido $v = (1) 50, (2) 100, (3) 150, (4) 200, \text{ mVs}^{-1}$.

co del compuesto binuclear de cobre (II) en DMSO, en el rango de potencial ubicado entre +0,7 a -1,2 V v/s ESC apreciándose en él dos ondas de reducción en los rangos: +0,22 a +0,19 V y -0,60 a -0,68 V. Al invertirse el barrido hacia potenciales positivos se observan dos ondas de oxidación en las regiones: +0,38 a +0,40 V y -0,20 a -0,28 V. Cabe agregar que si se restringe aún más la escala de potencial (+0,7 a -0,3 V) las ondas respectivas se corresponden con las ondas apreciadas para la primera cupla a potencial más amplio.

La electrólisis a potencial controlado a -0,450 V v/s ESC muestra que en la primera onda de reducción hay comprometido 1 mol de electrones por mol de complejo, además la solución inicial de color verde presenta un cambio considerable al amarillo. De igual forma, la electrólisis a potencial controlado en la segunda onda de reducción (-1,00 V v/s ESC), indica que en el proceso se consumen 2 moles de electrones por mol de complejo, apreciándose además decoloración sustancial de la solución inicial. En forma análoga al invertir la electrólisis a potencial controlado, es decir electrooxidar el producto obtenido, se llega al compuesto precursor e igualmente hay comprometido 1 o 2 moles de electrones por mol de complejo. En ambas situaciones la variación de la intensidad de corriente con el tiempo es exponencial para decaer muy lentamente al final del proceso.

Al analizar ambas ondas de reducción y al graficar i_{pc} v/s $v^{1/2}$, se observa una relación lineal que es consistente con un proceso de transferencia electrónica controlado difusionalmente.

En la Tabla 7 se muestran los datos obtenidos por voltametría cíclica. El análisis de tales datos muestra la variación experimentada al aumentar la velocidad de barrido, como por ej.:

- a) el potencial de pico catódico (E_{pc}) se desplaza a valores más negativos,
- b) la diferencia de potencial de pico (ΔE_p) es mucho mayor que 59 mv/n,

Tabla 7. Datos electroquímicos para el compuesto binuclear de Cobre (II) con puente hidroxilo en DMSO

V/VS^{-1}	E_{PC}/V	E_{Pa}/V	$\Delta E_p/mv$	i_{Pa}/i_{PC}	$i_{PC}/v^{1/2}$
50	0,24	0,36	120	0,88	0,72
100	0,22	0,37	150	1,11	0,84
150	0,20	0,38	180	1,29	0,93
200	0,18	0,39	210	1,31	1,02
50	-0,58	-0,22	360	0,61	0,76
100	-0,62	-0,20	420	1,00	0,75
150	-0,68	-0,18	500	1,10	0,73
200	-0,74	-0,16	580	1,10	0,74

- c) la razón i_{Pa}/i_{Pc} posee valores alejados de la unidad,
 d) la razón $i_{Pc}/v^{1/2}$ aumenta para la primera onda de reducción y es prácticamente independiente de la velocidad para la segunda onda de reducción.

De acuerdo con los criterios de Nicholson y Shain (38,39), la primera onda de reducción representa una reacción redox irreversible seguida de una reacción química acoplada, en cambio los datos de la segunda onda de reducción son consistentes con el comportamiento esperado para una transferencia electrónica irreversible antecedida por una reacción química (figura 25).

Por otra parte, el producto de electrólisis a $-0,450$ V v/s ESC muestra un espectro electrónico que se caracteriza por una banda ancha definida en el IR cercano ($\lambda = 1025$ nm), la que ha sido asignada a una transición de intervalencia (18,24,33). Asimismo, puede observarse en él un hombro a mayor energía ($\lambda = 640$ nm) atribuible a una típica transición d-d de cobre (II) debida a campo ligante. En la figura 26 se muestra el espectro electrónico del producto de electrólisis catódica del compuesto binuclear. Cabe agregar que la solución resultante de la electrólisis catódica en la segunda onda de reducción, es prácticamente incolora y se torna lentamente a un color verde claro al ser expuesta al aire, confirmando con ello la existencia de Cu(I) en solución, que sufre un proceso de oxidación.

3.2.4 Comportamiento electroquímico del compuesto binuclear de cobre (II) con puente acetato en Metanol

La figura 27 muestra el comportamiento electroquímico del compuesto binuclear de cobre (II) en MeOH, en la escala de potencial ubicada entre $+0,5$ a $-0,8$ V contra calomel saturado, encontrándose en él dos ondas de reducción en los rangos: $-0,17$ a $-0,23$ V y $-0,32$ a $-0,35$ V. Al invertirse el barrido hacia potenciales positivos, se aprecian dos ondas de oxidación ubi

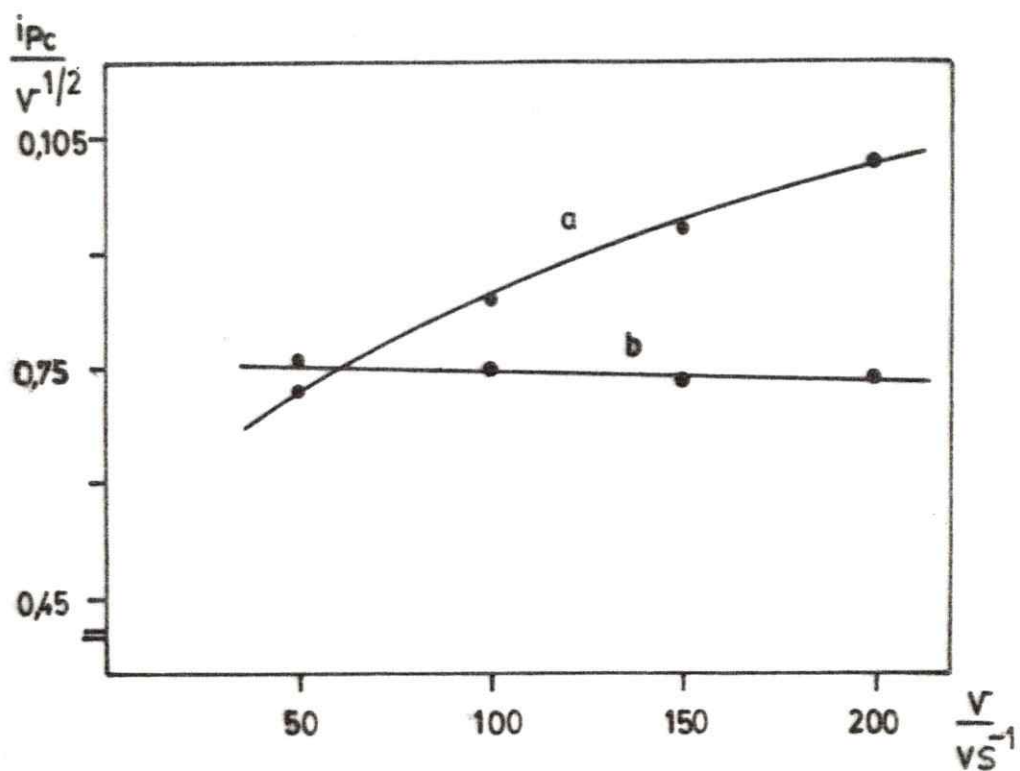


Fig. 25 : Criterios de Nicholson y Shain para las ondas de reducción del compuesto binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo en DMSO

a = 1era. onda; b = 2a. onda

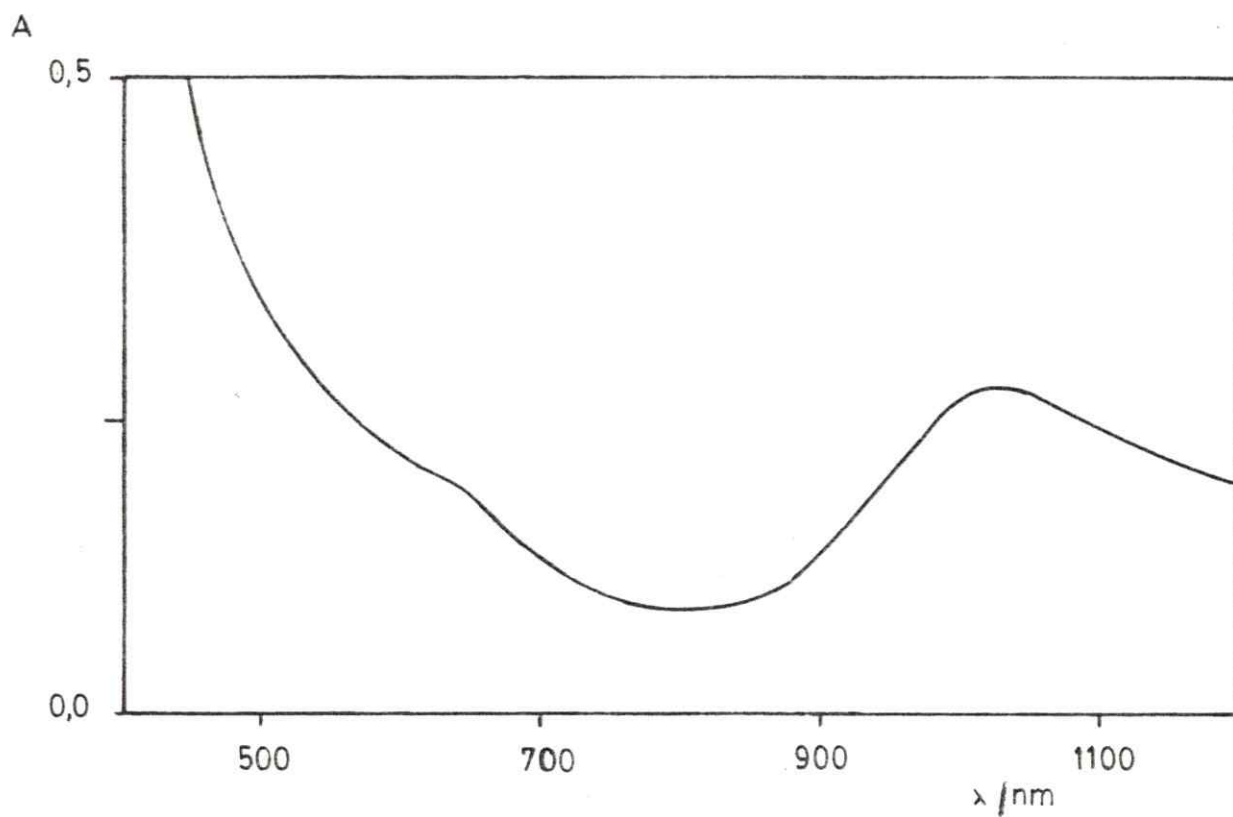


Fig. 26 : Espectro electrónico del producto de electrólisis catódica obtenido a partir del compuesto binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo en DMSO

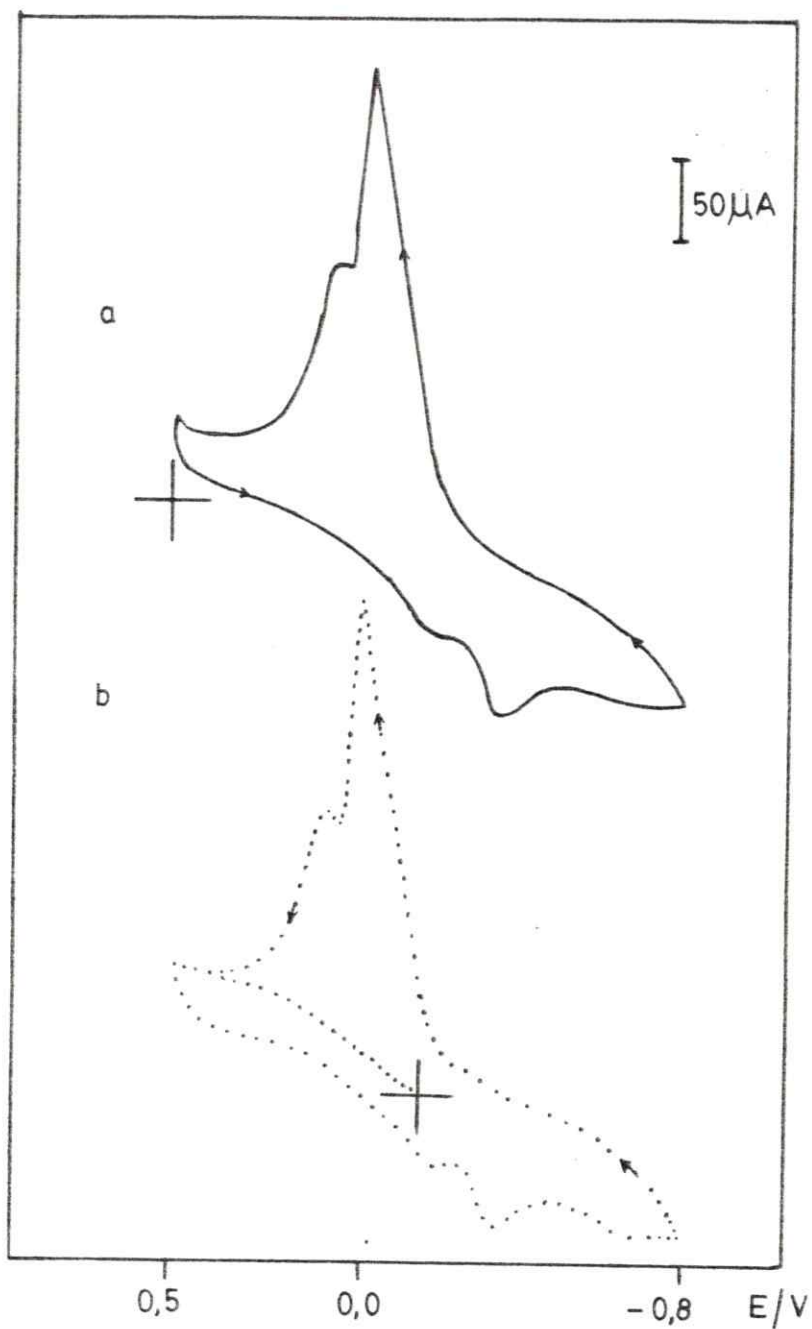


Fig. 27 : Voltamograma cíclico del com puesto binuclear de cobre (II) con puente acetato en MeOH. a) reducción; b) oxidación; $v = 100 \text{ mvs}^{-1}$

cadadas en las siguientes zonas: +0,10 a +0,13 V y -0,02 a -0,05 V. Puede señalarse también que al realizar barridos de potencial en rangos más restringidos, las ondas catódicas y anódicas se corresponden con las encontradas para la primera cupla a potencial más amplio.

La electrólisis a potencial controlado a -0,28 V v/s ESC indica que en el proceso hay involucrado 1 mol de electrones por mol de complejo. La solución cambia paulatinamente de color verde a amarillo y la variación de la intensidad de corriente con el tiempo es exponencial, para decaer muy lentamente al final del proceso. Al invertir la electrólisis a potencial controlado, vale decir electrooxidar la solución obtenida, se regenera el compuesto inicial al que se caracterizó por su espectro UV-vis. Asimismo, la electrólisis a potencial controlado a -0,650 V v/s ESC muestra que en el proceso se consumen 4 moles de electrones por mol de complejo. La solución cambia paulatinamente de color en el transcurso del proceso electroquímico de verde a incolora y se deposita cobre metálico en la superficie de la malla de platino.

El análisis de ambas ondas de reducción revela que existe una relación lineal entre i_{PC} v/s $v^{1/2}$, lo que es consistente con un proceso de transferencia electrónica controlado difusionalmente.

En la Tabla 8 se muestran los datos obtenidos por voltametría cíclica, donde puede apreciarse que el potencial de peak catódico (E_{PC}) se desplaza a potenciales más negativos al aumentar la velocidad de barrido. Igualmente, la diferencia de potencial de pico (ΔE_p) es mayor que 59 mv/n al incrementar dicha velocidad. La razón i_{pa}/i_{PC} posee valores mayores que la unidad bajo las mismas condiciones. De igual manera, la razón $i_{PC}/v^{1/2}$ es prácticamente independiente de la velocidad de barrido en la primera onda de reducción, en cambio decrece al aumentar la velocidad en la segunda onda de reducción. De acuer

Tabla 8. Datos electroquímicos para el compuesto binuclear de Cobre (II) con puente acetato en MeOH

V/VS^{-1}	E_{PC}/V	E_{Pa}/V	$\Delta E_p/mv$	i_{Pa}/i_{Pc}	$i_{Pc}/v^{1/2}$
50	-0,17	0,10	270	1,25	8,49
100	-0,19	0,11	300	1,35	8,50
150	-0,21	0,12	330	1,38	8,57
200	-0,23	0,13	360	1,38	8,49
50	-0,32	-0,02	300	1,77	12,70
100	-0,33	-0,03	300	1,78	11,50
150	-0,34	-0,04	300	1,75	11,00
200	-0,35	-0,05	300	1,73	10,60

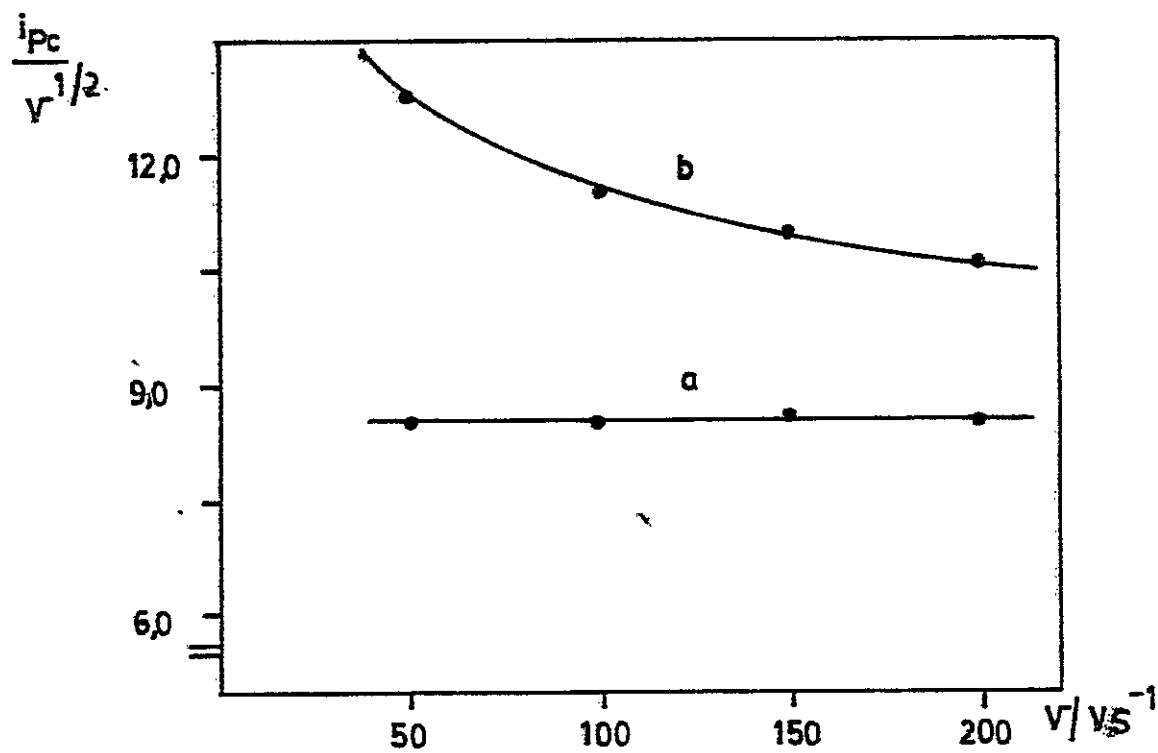


Fig. 28 : Criterios de Nicholson y Shain para las ondas de reducción del compuesto binuclear de cobre (II) con puente acetato en MeOH
 a = 1era. onda; , b = 2da. onda

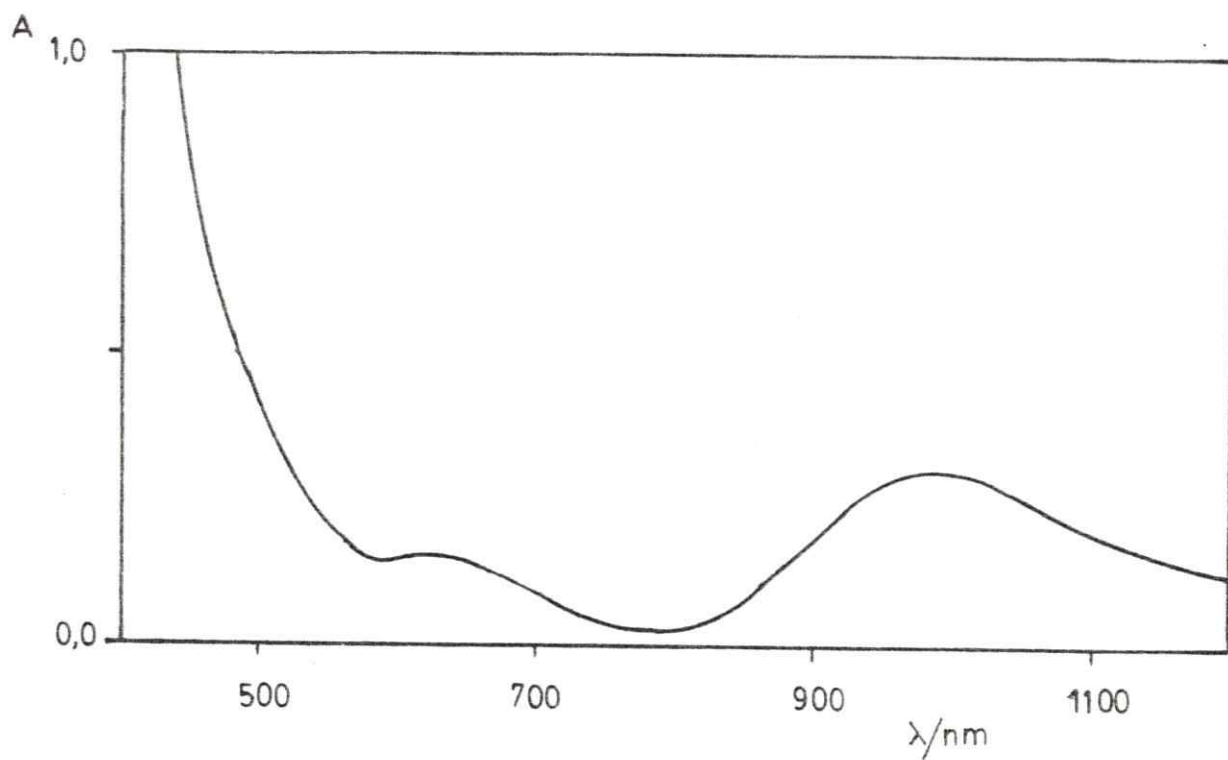


Fig. 29 : Espectro electrónico del producto de electrólisis catódica obtenido a partir del compuesto binuclear de cobre (II) con puente acetato en MeOH

do con los criterios de Nicholson y Shain (38,39), los datos de la primera onda de reducción son consecuentes con el comportamiento esperado para una transferencia electrónica irreversible. El análisis de la segunda onda de reducción indica que junto a la reacción redox irreversible hay involucrada una reacción química irreversible (figura 28).

Por otro lado, la solución resultante de la electrólisis catódica a $-0,280$ V v/s ESC, muestra un espectro electrónico (figura 29) que se caracteriza por una banda poco energética ubicada en el IR cercano ($\lambda = 980$ nm), la que no es apreciada en el ligando ni en el compuesto mononuclear de cobre (II) y que es atribuida a una banda de intervalencia (18,24,33). En la zona de mayor energía se observa también la típica banda d-d de cobre (II) ($\lambda = 640$ nm) debida a campo ligante. Cabe agregar que el espectro electrónico de la solución resultante de la electrólisis catódica en la segunda onda de reducción, presenta solamente un leve hombro a aproximadamente 360 nm, lo que es consistente con la presencia de ligando libre en solución. Tal hipótesis es confirmada por voltametría cíclica, donde no se observan ondas de reducción ni de oxidación, tal cual sucediera con el ligando en solución metanólica.

3.2.5 Comportamiento electroquímico del compuesto binuclear de valencia mixta generado por método químico

La figura 30 muestra el comportamiento electroquímico del compuesto binuclear de valencia mixta generado químicamente, en DMSO en el rango de potencial ubicado entre $+0,6$ a $-1,0$ V contra calomel saturado.

El voltamograma cíclico del complejo en solución presenta una onda de reducción en el rango $-0,50$ a $-0,58$ V al partir del potencial de reposo hacia valores negativos de potencial. Al invertirse el ciclo se aprecia una banda ancha de oxidación en la zona comprendida entre $-0,12$ a $-0,04$ V y otra onda mejor re

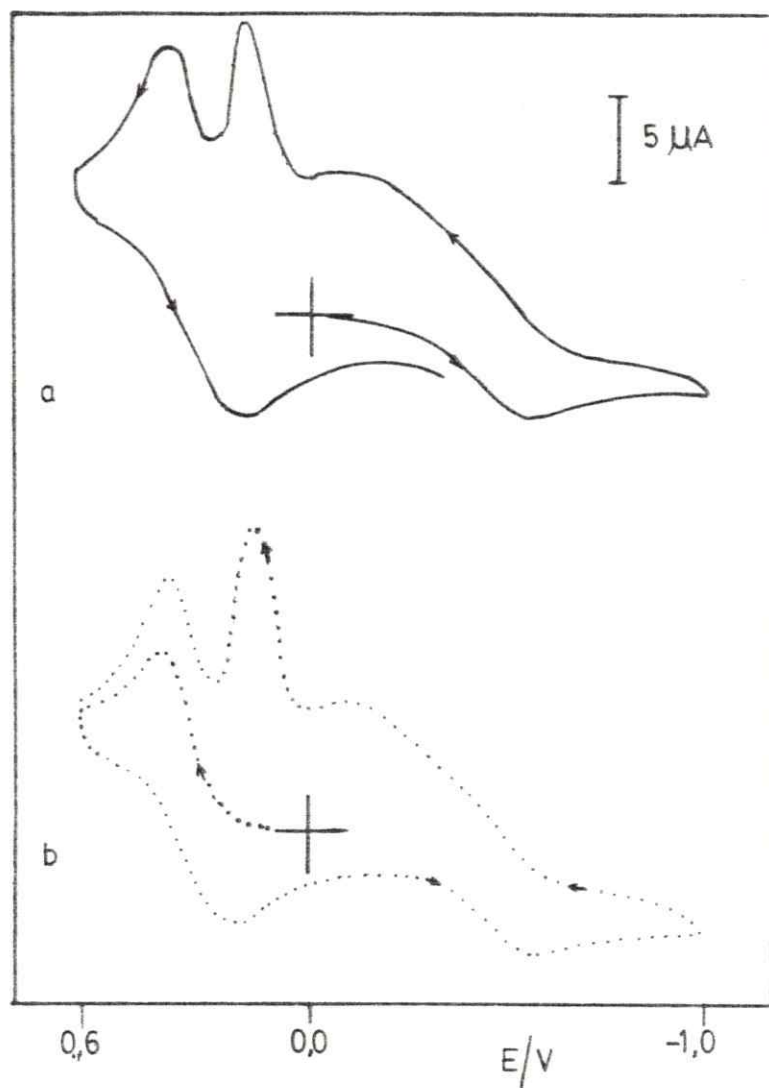


Fig. 30 : Voltamograma cíclico del compuesto binuclear de valencia mixta generado por método químico en DMSO
a) reducción; b) oxidación; $v = 100 \text{ mvs}^{-1}$

suelta entre +0,36 a +0,40 V. De la misma manera, al partir del potencial de reposo hacia valores positivos de potencial se aprecia una onda de oxidación entre +0,36 a +0,40 V y al invertirse el ciclo, dos ondas de reducción en las zonas: +0,18 a +0,14 V y -0,50 a -0,58 V. De igual forma, los barridos de potencial en rangos más restringidos (+0,6 a 0,0 V y 0,0 a -1,0 V) muestran ondas equivalentes con las ondas catódicas y anódicas observadas en la escala de potencial ubicada entre +0,6 a -1,0 V.

La electrólisis catódica a potencial controlado a -0,800 V contra ESC, indica que en el proceso de reducción están comprometidos tres mol de electrones por mol de complejo. La solución de color amarillo oscuro cambia paulatinamente de color en el transcurso del proceso a incolora, depositándose cobre metálico en la malla de platino. La variación de la intensidad de corriente con el tiempo es exponencial, para decaer lentamente al final del proceso electroanalítico.

Asimismo, la linealidad apreciada al graficar i_{PC} v/s $v^{1/2}$ es consecuente con el proceso en que las especies electroactivas difunden hacia la superficie del electrodo.

En la Tabla 9 se muestran los datos obtenidos por voltametría cíclica, donde puede apreciarse que el potencial de pico catódico (E_{PC}) se desplaza a potenciales más negativos al aumentar la velocidad de barrido. Asimismo, la diferencia de potencial de pico (ΔE_p) es mayor que 59 mv/n al aumentar dicha velocidad. La razón i_{Pa}/i_{PC} posee valores mayores que la unidad en las mismas condiciones. Por último, la razón $i_{PC}/v^{1/2}$ decrece al aumentar la velocidad de barrido. Todos los datos, junto con los criterios de Nicholson y Shain son consistentes con una reacción redox irreversible seguida de una reacción química irreversible (38,39) (fig.31).

El espectro electrónico de la solución resultante de la electrólisis catódica, presenta un leve hombro a aproximadamente 370 nm, lo que confirma la presencia de tiofeno-2-aldoxima libre.

Tabla 9. Datos electroquímicos para el compuesto binuclear de valencia mixta generado por método químico* en DMSO

V/VS^{-1}	E_{PC}/V	E_{Pa}/V	$\Delta E_P/mv$	i_{Pa}/i_{PC}	$i_{PC}/v^{1/2}$
50	-0,50	-0,12	380	0,91	0,78
100	-0,52	-0,10	420	1,14	0,74
200	-0,54	-0,08	460	1,25	0,62
300	-0,56	-0,06	500	1,39	0,54
400	-0,58	-0,04	540	1,46	0,50

* Onda de reducción

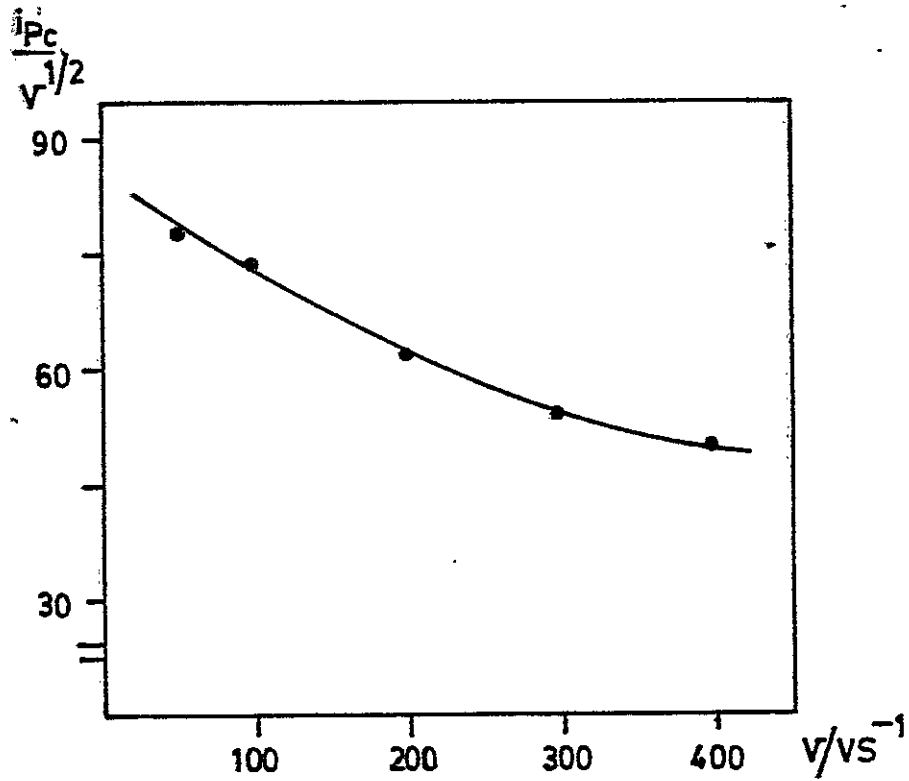


Fig. 31 : Criterios de Nicholson y Shain para la onda de reducción del compuesto binuclear de valencia mixta generado por método químico

La electrólisis anódica a potencial controlado a +0,500 V contra ESC señala que en la onda de oxidación hay comprometido un mol de electrones por mol de complejo. La solución cambia paulatinamente de color en el transcurso del proceso, de amarillo oscuro a verde claro. De igual forma, la variación de la intensidad de corriente con el tiempo es exponencial para decaer paulatinamente al final del método electroanalítico.

El espectro electrónico resultante de la electrólisis anódica, presenta características análogas a las del producto de oxidación del compuesto precursor expuesto al aire (ver fig.18), es decir, presenta la típica banda d-d de cobre (II) debida a campo ligante y al desaparecimiento de la banda de intervalencia.

Asimismo, el voltamograma del producto de la electrólisis anódica en el rango de potencial de trabajo, revela una onda de reducción aproximadamente a +0,10 V y una onda de oxidación cercana a los +0,17 V en función de ESC.

3.3 ESTUDIO TEORICO DE LOS COMPUESTOS BINUCLEARES DE VALENCIA MIXTA

Los espectros electrónicos de los compuestos binucleares de valencia mixta obtenidos por diversos métodos (ver figuras 18, 26 y 29), se caracterizan porque poseen una banda en el rango visible, la que ha sido atribuída a una transición d-d de cobre (II) debida a campo ligante, y otra banda de menor energía en el IR cercano que no ha sido observada anteriormente en los compuestos binucleares de cobre (II), la cual ha sido asignada a una transición de intervalencia (22,24,33).

La energía óptica obtenida experimentalmente del máximo de absorción a una frecuencia determinada, permite calcular la barrera térmica de la transición (E_{th}) no sólo en el compuesto obtenido por método químico, sino también en aquellos compuestos generados electroquímicamente por reducción catódica.

Por otra parte, si consideramos el valor de la energía térmica de la transición sin corregir, puede estimarse la magnitud de la constante específica térmica de velocidad del proceso redox (K_{th}), de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$K_{th} = \frac{k \cdot T}{h} \exp \left| \frac{-E_{op}}{4RT} + 1 \right|$$

En la Tabla 10 se resumen los valores obtenidos, según el modelo de Hush (ver sección 1.3), para las transiciones de los compuestos binucleares de valencia mixta.

El máximo de absorción en el IR cercano para el compuesto binuclear de valencia mixta generado por método químico, resultó ser dependiente del solvente utilizado por lo que se le aplicó el tratamiento teórico de Hush y Marcus (14b,14c). Esta teoría indica que la frecuencia del máximo de absorción de la banda de intervalencia en el IR cercano y las propiedades del solvente están relacionadas, según la expresión:

Tabla 10. Parámetros calculados según la teoría de Hush en los compuestos binucleares de valencia mixta

Parámetros	Especie binuclear de valencia mixta		
	A	B	C
$E_{op}/\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	27,89	29,17	29,47
$\lambda_{int}/\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	---	---	28,60
$\lambda_{ext}/\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	---	---	0,87
$E_{th}/\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	6,97	7,29	7,37
$\Delta G_{th,int}/\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	---	---	7,15
$\Delta G_{th,ext}/\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	---	---	0,22
$\nu_{1/2}$ (teórico)/ cm^{-1}	4747	4855	4843
$\nu_{1/2}$ (experim)/ cm^{-1}	4961	4356	4462
K_{th}/s^{-1} (sin corregir)	$1,29 \cdot 10^8$	$7,56 \cdot 10^7$	$6,66 \cdot 10^7$

- A : Generado electroquímicamente a partir de $[\text{Cu}(\text{TAOH})(\text{OH})\text{Cl}]_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ en DMSO
- B : Generado electroquímicamente a partir de $[\text{Cu}(\text{TAOH})(\text{Ac})]_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ en MeOH
- C : Obtenido por método químico en DMSO

$$E_{op} = \lambda_{int} + cte (1/D_{op}^2 - 1/D_s)$$

Si se considera la expresión anterior, al graficar ν_{max} (en cm^{-1}) contra $1/D_{op}^2 - 1/D_s$, el intercepto proporciona el valor de la energía de modificación de la esfera interna (λ_{int}). El valor calculado de dicha energía junto con la energía óptica (E_{op}) permite a la vez estimar el valor para la energía de modificación de la esfera externa (λ_{ext}) en el solvente empleado (Fig.32).

En la Tabla 11 se resumen los resultados obtenidos para el máximo de absorción de la banda de intervalencia y su dependencia con las propiedades del solvente.

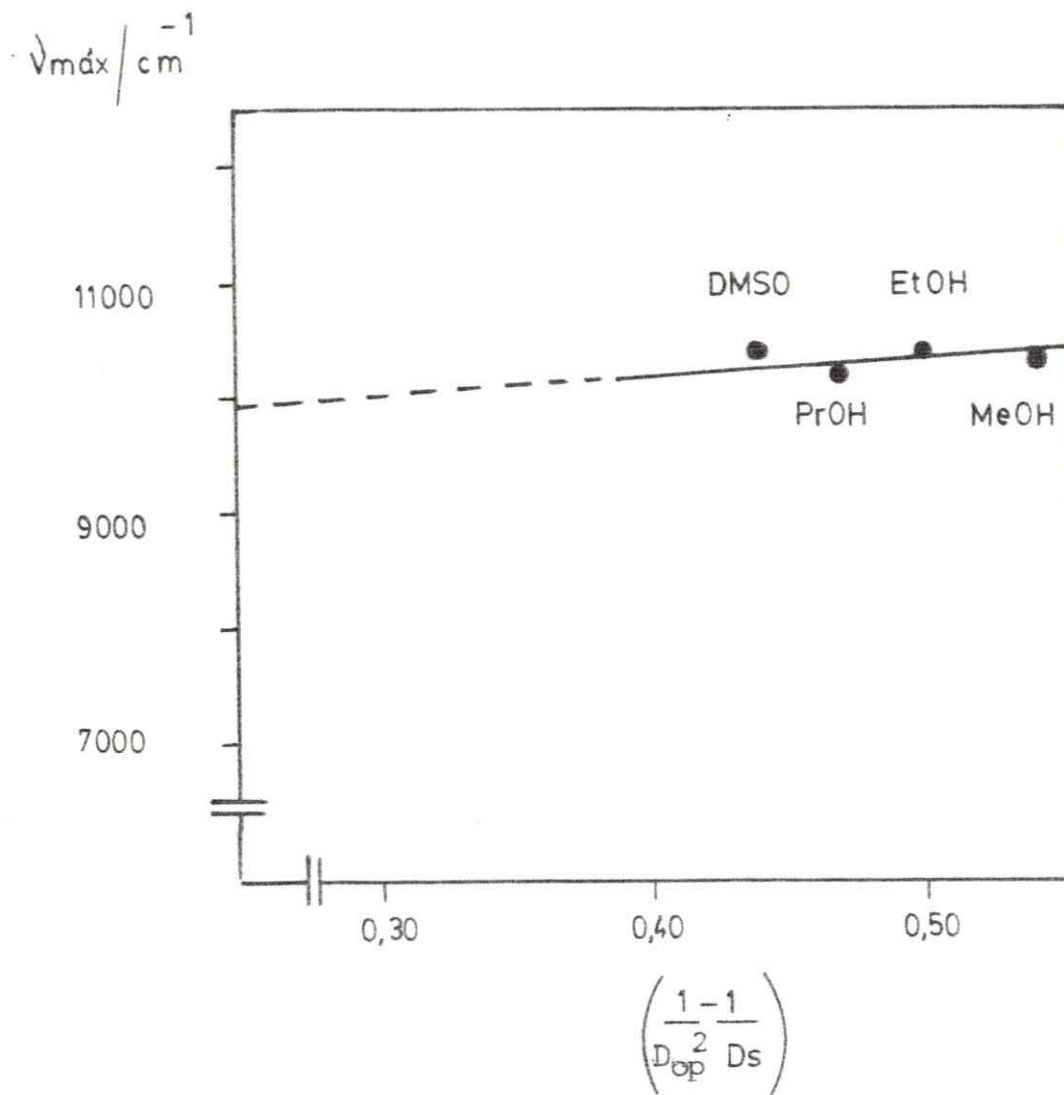


Fig. 32 ; Efecto del solvente sobre la posición del máximo de la banda de intervalencia para el complejo binuclear de valencia mixta generado por método químico

Tabla 11. Dependencia del máximo de absorción de la banda de intervalencia con el solvente, para el complejo binuclear de valencia mixta generado por método químico

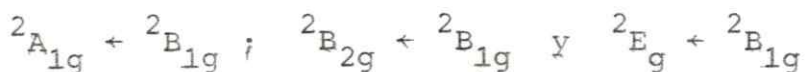
	Metanol	Etanol	Propanol	Dimetil sulfóxido
D_{op} (a 25 °C)	1,327	1,3594	1,3837	1,4773
D_s (a 25 °C)	32,63	24,30	20,10	46,60
$1/D_{op}^2$	0,5679	0,5411	0,5223	0,4582
$1/D_s$	0,03065	0,04115	0,04975	0,02146
$\frac{1}{D_{op}^2} - \frac{1}{D_s}$	0,5373	0,5000	0,4726	0,4367
λ/nm	985	965	990	970
ν/cm^{-1}	10152	10363	10101	10309

4 DISCUSION DE LOS RESULTADOS

4,1 COMPUESTO MONONUCLEAR DE COBRE (II)

Si se consideran los datos empíricos dados en la sección 3.1.2 y los resultados dados por Coakley y Casey (26), vemos que tales antecedentes son consistentes con una unidad estructural monomérica de cobre (II), en la que el ligando se coordina por los átomos donores nitrógeno y azufre. El análisis de sus espectros IR en la zona metal ligando, pone en evidencia una banda ancha de mediana intensidad a los 510 cm^{-1} , la que ha sido atribuída al estiramiento Cu-S. Asimismo, a través del desplazamiento del estiramiento C=N, es posible establecer la coordinación del nitrógeno de la oxima. Cabe señalar que en la zona intermedia aparecen dos estiramientos ($\nu_{\text{N-O}}$, $\nu_{\text{N=O}}$) que son indicativos de la presencia de dos tautómeros en fase sólida, lo que permite señalar que en el compuesto mononuclear de cobre (II) ambas especies coordinan sin preferencia del centro metálico hacia uno de estos estados.

El estudio de espectroscopía electrónica para el complejo con esfera de coordinación trans-N₂S₂ en solventes no acuosos, revela una banda ancha simétrica en la región de los 800 nm, la que ha sido asignada a una transición d-d de cobre (II) debida a campo ligante. Por otro lado, es sabido que la configuración d⁹, aplicando la terminología de Russell-Saunders, origina sólo un término ²D, el cual puede experimentar diferentes desdoblamientos dependiendo de la simetría del campo ligando. De esta forma, si el complejo presenta una estructura planar y simetría D_{2h}, el esquema de niveles de energía permite tres transiciones electrónicas:



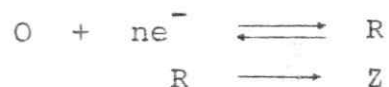
Sin embargo, en el espectro electrónico, sólo se observa una banda de absorción asignada a la transición electrónica d-d ${}^2A_{1g} \leftarrow {}^2B_{1g}$, la que puede deberse al resultado de la combinación de las tres

transiciones que provocaría el ensanchamiento de la banda señalada (40); Por otra parte, no se descarta la posibilidad de una distorsión tetragonal pequeña hacia el pseudotetraedro. Los resultados experimentales de magnetoquímica en fase sólida confirman la existencia de especies monoméricas, con un momento magnético U_{ef} a temperatura ambiente, de aproximadamente 1,96 MB.

El desarrollo del estudio electroquímico mediante voltametría cíclica entre +0,7 a -0,3 V permite destacar que el proceso redox global es irreversible vía un electrón. Además, es controlado por la difusión de las especies electroactivas a la superficie del electrodo y de acuerdo con Nicholson y Shain, es acompañado por reacciones químicas acopladas. El proceso global de reducción puede representarse como:

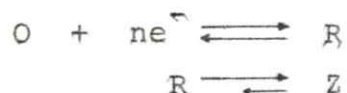


donde la irreversibilidad del proceso es apreciable al analizar la diferencia de peak (ΔE_p) en los solventes utilizados. Sin embargo, en MeOH esta diferencia es bastante menor en relación a DMSO y podría justificarse a bajas velocidades de barrido una casi reversibilidad. Los criterios electroquímicos (38,39) indican que en el caso de DMSO se encuentran asociados los siguientes procesos:



en que $\text{R} \rightarrow \text{Z}$ correspondería probablemente a una distorsión o cambio de simetría, de la unidad monomérica, debido a la alteración del estado de oxidación del cobre. En cambio en medio metanólico, dicha distorsión podría ser más leve y con cierta reversibilidad, ya que el solvente juega un rol importante en la desestabilización de cobre (II) y en su alto potencial de reducción (41), por lo que

se tiene;



donde $R \rightleftharpoons Z$ da cuenta del carácter electroquímico con cierta reversibilidad. Cabe agregar que la distorsión es un mecanismo empleado por la naturaleza para aumentar los potenciales redox (42). En forma complementaria podemos agregar que la electrólisis anódica a potencial controlado en el producto de reducción, permite obtener el compuesto precursor, el cual es corroborado espectrofotométricamente.

Finalmente, al comparar las propiedades redox con otras cuplas Cu^{II}/Cu^I (3), puede apreciarse que los ligandos básicos duros que coordinan por nitrógeno o por oxígeno, tales como la etilendiamina y el oxalato, tienen a dar potenciales más negativos, en cambio el ligando más polarizable eleva al valor del potencial de reducción. Otro aspecto de importancia es que en ambos solventes el ligando tiene la suficiente capacidad para estabilizar al cobre en estado de oxidación uno, en el rango de potencial empleado.

4.2 COMPUESTO BINUCLEAR DE COBRE (II) CON PUENTE HIDROXILO

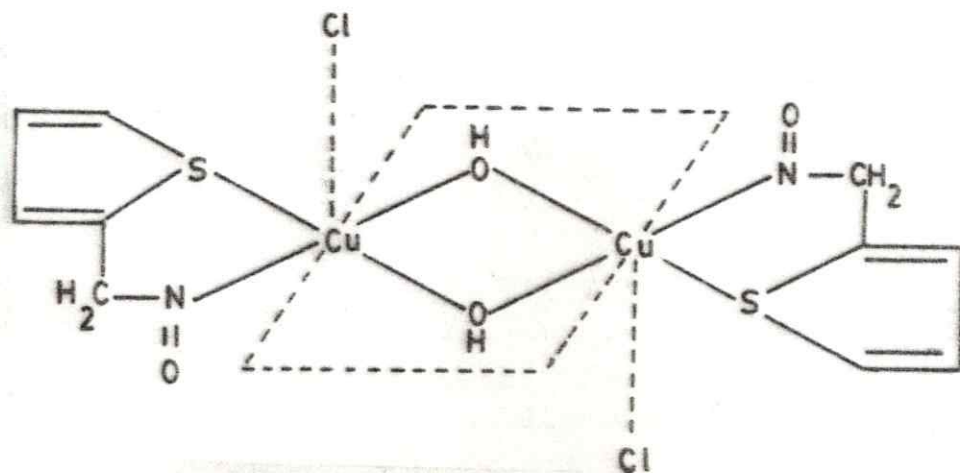
Los resultados experimentales presentados para el complejo binuclear de cobre (II) en la sección 3.1.3, justifican una unidad estructural dimérica del tipo $[Cu(C_5H_5NSO)(OH)Cl]_2 \cdot 4CH_3OH$. Asimismo, el peso molecular en solución de DMSO permite señalar que la unidad básica del compuesto se conserva al disolverla. La similitud espectral entre el sólido y la solución del complejo confirman lo anteriormente señalado.

Los espectros IR en la zona metal ligando, ponen de manifiesto la coordinación M-O, a través de una banda ancha intensa a los 475 cm^{-1} , la que está también presente en una diversidad de complejos binucleares con puente dihidroxo (30-32), los que en algunos casos han sido estudiados por cristalografía de rayos-X (37b,

43). Es destacable asimismo, la preferencia de los centros metálicos hacia uno de los estados tautoméricos del ligando, por la presencia de la frecuencia de estiramiento N-Óxido solamente, Cabe señalar que la similitud con el compuesto mononuclear en relación a la unión M-S y al desplazamiento del estiramiento C-N, indica una coordinación bidentada de la oxima a los centros metálicos.

Los datos de espectroscopía electrónica en fase sólida y en solución de DMSO, revelan la típica banda d-d de cobre (II) debida a campo ligante y un hombro a mayor energía. Trabajos realizados por Kida y colaboradores (44) en complejos binucleares penta coordinados de cobre (II), muestran las mismas características espectrales y señalan que el hombro de alta intensidad en el entorno de los 400 nm corresponde a una transición de transferencia de carga desde los orbitales 2p no enlazante del oxígeno a los orbitales vacíos de los iones cobre (II), es decir, $p\pi(O) \rightarrow d(Cu)$. Debido a la presencia de S en el ligante del sistema en estudio, bajo esa banda podría también encontrarse la transferencia de carga $S \rightarrow Cu(II)$ (44c).

Los antecedentes obtenidos son consistentes con una unidad dimerica de geometría piramidal de base cuadrada con distorsión hacia una bipirámide trigonal (30,43c,44), por lo que es probable que la geometría de entorno de los centros metálicos sea del siguiente tipo:



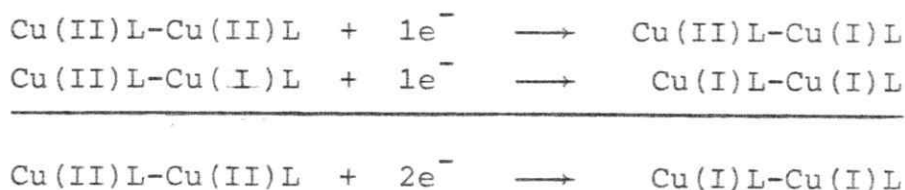
Estudios de magnetoquímica en fase sólida y en solución son consistentes con todo lo señalado y reafirman la existencia de especies dimericas, a través de un momento magnético cercano a 1 MB. Estos compuestos dimericos presentan habitualmente un ya lor menor que 1,73 MB debido a la interacción entre los centros metálicos. Trabajos recientes han demostrado que es posible ob tener estimaciones razonables de la constante de acoplamiento ($2J$), a partir de momentos magnéticos efectivos a temperatura am biente, para compuestos binucleares de cobre (II) con puente dihidroxo, a través de métodos gráficos o por sustitución de valo res conocidos de g , T y X_M en la ecuación de Van Vleck (34,37). De esta forma es posible estimar para el complejo obtenido la constante de acoplamiento cuyo valor es aproximadamente -490 cm^{-1} , el cual es indicativo del fuerte acoplamiento antiferromagnético entre los centros metálicos a temperatura ambiente. Asimismo, diversos investigadores (37a, 43) han realizado un intensivo es tudio de las propiedades magnéticas y estructurales de los complejos del tipo $[\text{CuL}(\text{OH})_2]^{+2}$, donde L es un ligando bidentado. En estos sistemas se ha encontrado una correlación entre el desd o blamiento de los estados singulete-triplete y el ángulo Cu-O-Cu, que puede ser explicado en términos de la teoría de orbitales mo leculares que propone una interacción σ como mecanismo para el superintercambio (43a,43b). Los valores de $2J$ se han encontrado en el rango de $+172$ a -509 cm^{-1} y el ángulo en el orden de $95,6$ a $104,1^\circ$, con distancias Cu-Cu que fluctúan entre $2,847$ a $3,000$ A. Estimaciones llevadas a cabo por métodos gráficos (37) para el complejo en consideración, dado que no se cuenta con datos estructurales, indican que el ángulo Cu-O-Cu debería ser del or den de los 104° con una distancia entre los cobre próxima a los 3 A.

Los voltamogramas cíclicos muestran en el compuesto binuclear de cobre (II), dos ondas de reducción en los rangos $+0,22$ a $+0,19$ V y $-0,60$ a $-0,68$ V v/v ESC. De la misma forma al invertirse el

barrido hacia potenciales positivos, se observan dos ondas de oxidación en las regiones +0,38 a +0,40 V y -0,20 a -0,28 V y/s ESC. La electrólisis a potencial controlado en la primera onda de reducción involucra 1 mol de electrones por mol de complejo, luego la reacción corresponde a:

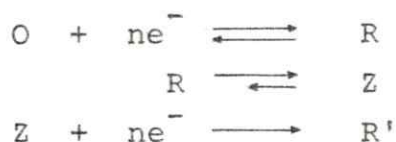


donde el producto de electrólisis muestra un espectro electrónico que se caracteriza por una banda en el IR cercano asignable a una transición de intervalencia. En cambio, la electrólisis a potencial controlado en la segunda onda de reducción, indica que en el proceso se consumen 2 mol de electrones por mol de complejo, luego el proceso puede representarse como:



El estudio electroanalítico para la cupla $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{I}}$, muestra la irreversibilidad del proceso, aún si se trabaja en una ventana de potencial más pequeña (+0,7 a -0,3 V), pero en este caso podría justificar una cuasi reversibilidad a velocidades de barrido lentas. La irreversibilidad apreciada en el rango de trabajo se debe en alguna medida al paso por la segunda onda de reducción o también puede ser consecuencia de una distorsión de la unidad básica que experimenta cambio en el estado de oxidación de uno de los centros metálicos. Asimismo, la cupla $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ es irreversible y el proceso es dependiente de la primera cupla. Cabe agregar que en el segundo caso la diferencia en tamaño de las ondas de reducción respecto a la de oxidación, puede ser indicio de la formación de especies polinucleares de cobre (I) y

una leve adsorción de dichas especies sobre la superficie del electrodo (45). De acuerdo con los criterios de Nicholson y Shain (38,39), ambas reacciones en conjunto son del siguiente tipo:



En forma complementaria se llevan a cabo electrólisis anódicas a potencial fijo para los productos de reducción, los que dan origen al compuesto de partida.

Por último, la presencia de dos procesos redox de reducción en el complejo binuclear y la separación de las ondas (fig. 23 y 24) parece indicar cierta estabilidad de la especie de valencia mixta. Lamentablemente la irreversibilidad de los procesos redox globales, no permite cuantificar la constante de comproporciónación, K_{con} , que sería bastante indicativa al respecto.

4.3 COMPUESTO BINUCLEAR DE COBRE (II) CON PUENTE ACETATO

Si se toman en consideración los antecedentes experimentales dados en la sección 3.1.4, y los resultados de una serie de compuestos diméricos (46), puede establecerse que tales datos justifican una unidad estructural dimérica del tipo:

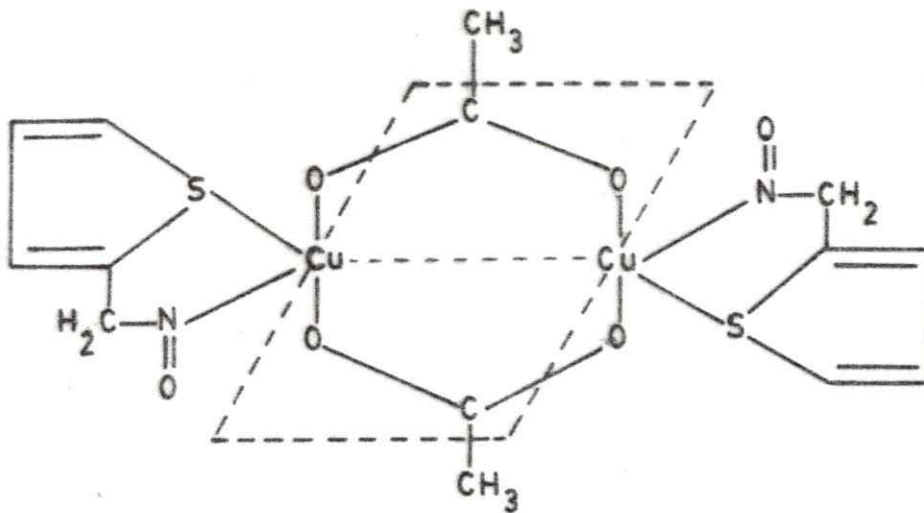
$[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NSO})(\text{CH}_3\text{COO})]_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. Asimismo, la similitud espectral entre el sólido y la solución del complejo es indicativa de que la unidad básica se mantiene en ambos estados. Cabe agregar que razones experimentales no permitieron determinar el peso molecular en medio metanólico. Sin embargo, se realizaron mediciones fuera de la escala de concentración requerida por la técnica, los que indicaron presencia de especies diméricas con valores cercanos al calculado, a pesar de lo cual sin considerarlo una verificación más, es sin embargo una indicación favorable.

El espectro IR en la zona situada entre los 4000 a 650 cm^{-1} presenta características que permiten destacar la presencia del ligando y del puente acetato. Este último se destaca sin lugar a dudas por su intensa banda a los 1572 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{OCO}$) y otra presente a los 1415 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{OCO}$), las que han sido recientemente asignadas en compuestos binucleares de Mn(III) (35a). Por otro lado, llama la atención la ausencia de la banda aguda intensa a los 950 cm^{-1} correspondiente al estiramiento N-O, y al desaparecimiento de la deformación N-OH a los 800 cm^{-1} . Tales antecedentes permiten señalar que hay preferencia de los centros metálicos hacia uno de los tautómeros del ligando, tal cual sucediera con el compuesto binuclear de cobre (II) con puente hidroxilo. En la zona de menor energía la banda mediana a los 525 cm^{-1} pone de manifiesto la unión M-S (26), en cambio la banda mediana a los 475 cm^{-1} es consistente con el enlace M-O (30-32,35a). Cabe agregar que el desplazamiento del estiramiento N-O es indicativo de la coordinación por el átomo de nitrógeno y a la vez confirma la coordinación bidentada de la oxima al metal.

Los datos de espectroscopía electrónica en fase sólida y en solución de MeOH muestran la típica banda en la región visible de cobre (II) debida a campo ligante, y una banda no resuelta en el UV cercano. El análisis comparativo de los resultados obtenidos para el compuesto en consideración y el compuesto binuclear con puente dihidroxo en MeOH y DMSO, revela que ambas especies presentan características espectrales similares. De esta forma, es posible señalar que la banda poco resuelta en el entorno de los 400 nm puede deberse a una transición de transferencia de carga desde los orbitales 2p del oxígeno a los orbitales "d" vacíos del ión cobre (II), vale decir: $p_{\pi}(O) \rightarrow d(\text{Cu})$ y $S \rightarrow \text{Cu(II)}$ (44).

Los antecedentes recopilados están de acuerdo con una unidad dimérica de cobre (II) que debe poseer probablemente una geometría cercana a una bipirámide trigonal (44), en la que la unión

de los átomos donores al centro metálico es del siguiente tipo:



Los antecedentes de magnetoquímica en fase sólida y en solución reafirman la presencia de la unidad dimérica, a través de su momento magnético cercano a 1,37 MB, el que es indicativo de la interacción de los centros metálicos. Si se compara este resultado con el obtenido para el complejo dihidroxo, se pone de manifiesto la importancia del puente a igualdad del ligando, en determinar la magnitud y características del acoplamiento entre los centros. Estudios llevados a cabo en compuestos diméricos del tipo $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ muestran momentos magnéticos más bajos que lo normal (3) y se encuentran en el entorno a 1,4 MB. Además presentan constantes de acoplamiento ($2J$) en el rango de -325 a -27 cm^{-1} (36,43a), indicando el fuerte acoplamiento anti ferromagnético entre los centros metálicos. En estos trabajos se ha comprobado también que el valor de $2J$ vía puente acetato es insensible a la distancia Cu-Cu, que no depende del ángulo Cu-O-C-O-Cu, y es dependiente del ligando apical, lo que define la preponderancia del acoplamiento de spin por superintercambio. De acuerdo con lo señalado y dado que el complejo sintetizado cuenta con un valor de U_{ef} dentro del rango previsto, es proba

ble que refleje un acoplamiento antiferromagnético entre los centros metálicos caracterizado por un valor de $2J$ en el orden de magnitud nombrado anteriormente.

Las propiedades redox, muestran para el complejo obtenido dos procesos irreversibles con ondas de reducción en la escala de $-0,17$ a $-0,23$ V y $-0,32$ a $-0,35$ V contra ESC. Al invertirse el barrido hacia potenciales positivos, se aprecian asimismo dos ondas de oxidación en las zonas $-0,02$ a $-0,05$ V y $+0,10$ a $+0,13$ V contra ESC. La electrólisis a potencial controlado en la primera onda de reducción proporcionó al sistema 1 mol de electrones por mol de complejo, lo que permite postular la siguiente reacción:



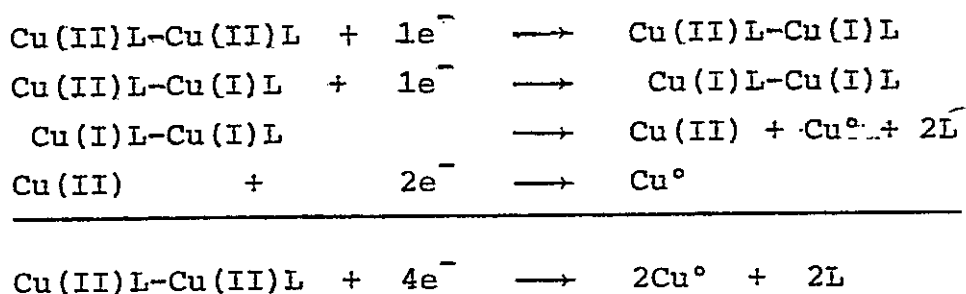
donde la identificación del producto de electrólisis mediante técnicas espectrales en solución, da cuenta de una transición de intervalencia en el IR cercano. De la misma manera, la electrólisis a potencial controlado en la segunda onda de reducción, indica que en el proceso se consumen 4 mol de electrones por mol de complejo con depósito de cobre en la malla de platino, es decir el proceso global es:



Los datos empíricos y los criterios de Nicholson y Shain (38, 39) muestran que la primera onda catódica es una transferencia electrónica irreversible aún en una ventana de potencial más pequeña. Sin embargo, la electrólisis a potencial fijo de la especie de valencia mixta regenera la especie Cu(II)-Cu(II) de partida, lo que indica que en el proceso juega un rol importante el cambio en el estado de oxidación de uno de los centros metálicos y la distorsión de la unidad básica.

Los datos de la segunda onda catódica justifican una reac

ción redox irreversible seguida de una reacción química irreversiblemente que correspondería a una dismutación de cobre, luego el proceso neto puede representarse a través de las siguientes ecuaciones:



En relación a lo anterior, debe señalarse que a pesar del depósito de cobre metálico en voltametría cíclica (fig. 27) las ondas anódicas muestran que la dismutación no es lo suficientemente rápida, por lo que permanece especie electroactiva Cu(I)-Cu(I) que se oxida a valencia mixta cercano a los -0,05 V, llegando posteriormente a Cu(II)-Cu(II) en valores cercanos a +0,15 V.

Por otra parte, los resultados de voltametría cíclica no permiten realizar cálculos de la constante de comproporcionación, K_{con} , para el complejo binuclear en consideración dada la irreversibilidad del proceso redox.

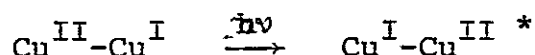
4.4 COMPUESTO BINUCLEAR DE VALENCIA MIXTA GENERADO QUIMICAMENTE

Los antecedentes experimentales detallados en la sección 3.1.5 son consecuentes con una unidad estructural dimérica de la forma $[(\text{TAOH})\text{Cu(II)}(\text{OH})_2\text{Cu(I)}(\text{TAOH})]\text{ClO}_4$.

El espectro IR muestra en la zona situada entre los 4000 y 650 cm^{-1} , características análogas a los complejos de cobre ya analizados, donde es detectable la presencia de los estiramientos N-O y N-óxido junto con la deformación N-OH, lo que es indicativo de la presencia de ambos estados tautoméricos del ligando. En la zona metal ligando destacan asimismo, las frecuencias de

estiramiento Cu-S, Cu(II)-O y Cu(I)-O a los 510, 470 y 415 cm^{-1} respectivamente, confirmando el puente hidroxilo y la coordinación bidentada de la oxima al metal.

El complejo de valencia mixta obtenido presenta en solución características semejantes a los complejos electrogenerados por reducción catódica, es decir está presente una banda bien definida en el IR cercano, la que es atribuida a una transición de intervalencia. En la zona de mayor energía se destaca también una banda asimétrica de cobre (II) debida a campo ligante. Estudios realizados por Gagné y colaboradores (19,20) con complejos binucleares del tipo Cu(II) Cu(I)L (ClO_4) exhiben similares características espectrales en varios solventes y atribuyen la banda del IR cercano a la siguiente transición:



donde el producto está en un estado vibracionalmente excitado, lo que implica un apreciable ensanchamiento de la banda en el rango visible. Asimismo, señalan que estos compuestos involucran una estructura intermedia entre un cuadrado plano para Cu(II) y un tetraedro distorsionado para Cu(I).

Los datos magnéticos en fase sólida confirman la existencia de 1 electrón desapareado con un momento magnético U_{ef} de aproximadamente 2,2 MB a temperatura ambiente, de igual forma, los datos de EPR son consistentes con la presencia de 1 electrón desapareado interactuando con los dos centros metálicos.

En relación a las propiedades redox, el voltamograma cíclico para el complejo de valencia mixta, presenta una onda de reducción en la zona de -0,50 a -0,58 V contra ESC al partir del potencial de reposo hacia valores negativos de potencial y al invertirse el ciclo una banda ancha entre -0,12 y -0,04 V y otra mejor resuelta entre +0,36 y +0,40 V. Inversamente al comenzar por la oxidación se observa una onda a +0,38 V contra ESC y al invertir el

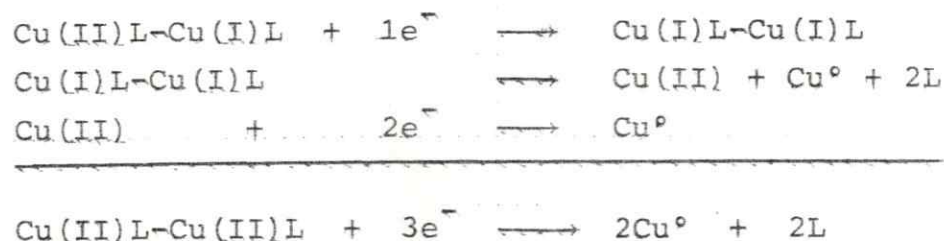
barrido, dos ondas de reducción en las zonas +0,18 a +0,14 V y -0,50 a -0,58 V. Al limitar la ventana de potencial al rango +0,6 a 0,0 V, se aprecian claramente las ondas anódicas y catódicas para la cupla $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ ya observadas en el rango de potencial más amplio (fig. 30). En el primer caso la electrólisis a potencial fijo indica que en el proceso están involucrados 3 mol de electrones por mol de complejo, en cambio en la segunda situación, señala que participa solamente 1 mol de electrones por mol de complejo. Considerando las características fisicoquímicas de los productos obtenidos, es posible asignar el proceso que ocurre en la onda de reducción a:



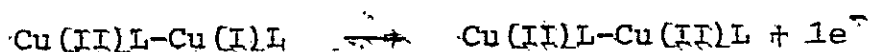
donde el complejo inestable dismuta a cobre metálico dejando ligando libre en solución de acuerdo con la siguiente ecuación:



Los datos experimentales obtenidos y los criterios de Nicholson y Shain (38,39) son consistentes con una reacción redox irreversible seguida de una reacción química irreversible que correspondería a una dismutación de cobre, tal como se apreciara en el compuesto binuclear de cobre (II) con puente acetato. El proceso total puede representarse a través de las siguientes ecuaciones:



En la segunda situación, las características del producto final permiten asignar el proceso de oxidación a:



ya que el espectro electrónico no presenta la banda en el IR cercano atribuible a una transición de intervalencia, sino que solamente presenta una banda ancha simétrica aproximadamente a los 780 nm, la que ha sido asignada a una transición d-d de cobre (II) debida a campo ligante en el complejo de valencia mixta, indicando con ello la formación de la especie Cu(II)-Cu(II) precursora. El análisis comparativo entre el espectro obtenido producto de la electrólisis anódica y el espectro electrónico del compuesto binuclear con puente dihidroxo en DMSO (fig. 12b), muestra características espectrales similares y algunas diferencias en la que juega un rol relevante la coordinación de cloruro en las posiciones axiales para el segundo caso y ausentes para el primero.

En forma complementaria se puede señalar que dada la situación análoga a la del compuesto binuclear con puente acetato, es probable que se mantengan en solución especies electroactivas de cobre (I), las que posteriormente se oxidan al revertir el potencial de barrido justificando la onda a +0,38 V en conjunto con la presencia de cobre metálico y la adsorción de la especie de cobre (I). La variación en intensidad de las dos ondas nombradas con la velocidad de barrido, confirman lo antes señalado.

4.5 APLICACION DE LA TEORIA DE HUSH

El estudio de los parámetros de la Teoría de Hush en los compuestos binucleares obtenidos, ya sea a través de electrólisis catódica o por método químico, con un entorno de 1 nitrógeno, 1 azufre y 2 oxígenos, revela que la energía óptica de la banda de intervalencia en el IR cercano, es un valor muy semejante en los tres casos y se encuentra en el rango de otros compuestos señala

dos con anterioridad y cuyas esferas de coordinación contienen como átomos donores a 4 oxígeno.. solamente (11), oxígeno y algún nitrógeno (3:1) (12b), 3 nitrógeno-1 azufre y finalmente 2 nitrógeno, 1 oxígeno y 1 azufre (12c). Asimismo, los valores de la energía de activación térmica E_{th} (6-8 kcal/mol) y de la correspondiente constante específica para la transferencia electrónica térmica k_{th} (10^7 - 10^8 seg^{-1}), tienen en todos los casos los mismos órdenes de magnitud y son los sugeridos para el intercambio electrónico entre algunas metaloproteínas de cobre como por ejemplo entre el citocromo 553 y la Azurina u otras cuproproteínas (7b,47).

La información del ancho medio experimental de la banda de intervalencia, es un valor que está dentro del error esperado en relación del ancho medio teórico. Tal situación es indicativa de que los complejos binucleares de valencia mixta son sistemas homonucleares simétricos, lo que es importante ya que la barrera térmica a la transferencia electrónica es menor comparada al caso asimétrico (12a).

Como fuera dicho en la sección 3.3, los compuestos de valencia mixta permiten obtener información de las barreras de reorganización interna (λ_{int}) y externa (λ_{ext}) involucradas en la transferencia electrónica óptica y térmica; esto es, nos proveen información de la contribución vibracional molecular de los centros metálicos y su entorno directo de ligantes (λ_{int}) y de las vibraciones del solvente (λ_{ext}) a la barrera de la transferencia electrónica.

Los datos en la Tabla 10 para el compuesto obtenido por el método químico, muestran que el entorno directo a los centros metálicos tiene, desde un punto de vista energético, la mayor influencia en determinar la velocidad de la transferencia electrónica.

Aquí es importante señalar que al margen de las consideraciones teóricas, el valor de λ_{int} determinado experimentalmente, in

cluye la suma de todas las contribuciones a la E_{op} (y en consecuencia a la E_{th}) que son insensibles al cambio de medio o solvente. En consecuencia, los valores obtenidos para λ_{int} ponen de manifiesto la importancia que tienen los cambios estructurales y de simetría de los centros en el sistema estudiado, importancia que ya fuera evidenciada por la voltametría cíclica.

Analizadas desde el punto de vista de que los complejos de valencia mixta son un modelo a la transferencia electrónica en los centros de cobre tipo III, la contribución energética λ_{ext} podría reflejar la modificación de la estructura proteica, conservando λ_{int} el significado ya señalado.

Resulta así razonable suponer que también en ese caso λ_{ext} debiera ser más pequeña, ya que estaría relacionada con la estructura terciaria y cuaternaria, de la proteína de mayor flexibilidad que la esfera de coordinación interna que es más rígida.

La comparación de los valores obtenidos de

$$\Delta G_{th\ int} = \frac{\lambda_{op\ int}}{4} \quad \text{y} \quad \Delta G_{th\ ext} = \frac{\lambda_{op\ ext}}{4}$$

para el sistema cobre-benzoato (12b) y del presente trabajo, muestran que contrariamente a lo esperado, la mayor diferencia porcentual corresponde a los valores ΔG_{ext} , esto es, a la reorganización del solvente. Este resultado pone de manifiesto la importancia que en relación a la reorganización externa tiene las características del ligante en el que está inserto el átomo donor, en los modelos, factor que por lo ya analizado, puede esperarse no sea tan importante en la metaloproteína.

En las conclusiones se volverá sobre este punto.

CONSIDERACIONES FINALES Y CONCLUSIONES

1. La síntesis de compuestos binucleares de Cobre (II) con ligante tiofeno-2-aldoxima (TAOH) y diferente puente, acetato e hidroxido, fue cumplida. Los compuestos fueron caracterizados determinándose la coordinación del ligante TAOH a través de N y S, lo que además permitió tener en torno a cada átomo de Cu, una esfera de coordinación que contuviera simultáneamente N, S y O.

Dentro del esquema de síntesis, también fue posible obtener químicamente un complejo de valencia mixta, con el ligante arriba mencionado y el puente hidroxido. El hecho de contar con un sólido permitió que pudiera hacerse una completa caracterización del sistema, lo que a su vez resultó de importancia en la caracterización de la especie de valencia mixta equivalente generada por electrólisis a potencial controlado y a partir del binuclear de Cu(II) con puente hidroxido.

Asimismo, permitió el estudio de la dependencia de la banda de intervalencia con el solvente y la obtención de las energías asociadas a la reorganización de la esfera interna y externa requeridas por la transferencia electrónica.

2. El estudio espectroscópico y electroquímico del complejo mononuclear en dos solventes, permitió adquirir un primer conocimiento del comportamiento del ligante al unirse a Cobre.

El ligante es en ambos solventes estudiados (MeOH, DMSO) capaz de estabilizar al Cu(I) y el sistema presenta una onda de reducción y una de oxidación con un electrón involucrado en cada una de ellas.

El proceso es cuasi reversible en MeOH a bajas velocidades e irreversible en DMSO, involucrando cambios en la simetría asociada al cambio en el estado de oxidación. El potencial de reducción es positivo en ambos solventes y más alto en MeOH por desestabilización de Cu(II).

3. En relación al comportamiento como sistemas químicos de los compuestos sintetizados y en forma paralela a su comportamiento como modelos, es posible señalar:

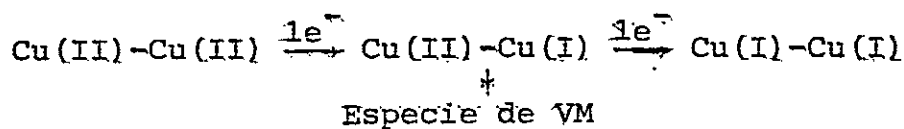
- a) Los compuestos binucleares de Cobre (II) con puentes hidroxilo y acetato, al igual que los sitios Cu tipo (III), no exhiben señal en el EPR a temperatura ambiente. Los valores obtenidos de la susceptibilidad magnética y del momento magnético efectivo μ_{eff} para ambos complejos son indicativos de la diferencia en la magnitud del acoplamiento antiferromagnético entre los centros metálicos, y pone de manifiesto el efecto y la importancia del puente como también del superintercambio como mecanismo para el acoplamiento. Este resultado abrió la perspectiva de poder ver cuál es la influencia de la interacción entre los centros metálicos sobre las propiedades redox (valor potencial, reversibilidad y estabilidad de especies) y en nuestro caso, también sobre las características de la transferencia electrónica entre dos Cu de diferentes estados de oxidación (VM) (E_{th} , k_{th} , ΔG_{int} , ΔG_{ext}).
- b) Los espectros electrónicos para los complejos diméricos de Cobre (II) presentan una banda aproximadamente a los 410 nm, con características similares a sistemas Cu-carboxilatos anteriormente estudiados y que podría relacionarse a una de las bandas observadas en el centro activo Cu tipo III, aunque a mayor energía.

4. El estudio electroquímico de los compuestos binucleares puede correlacionarse con los datos disponibles para metaloproteínas de Cobre. De acuerdo con ello, podemos señalar que;

Compuesto binuclear con puente hidroxilo (Compuesto I)

Presenta dos ondas de reducción via dos electrones; la primera de ellas a un valor positivo de potencial (comparable al medido para Cobre tipo III (0,26 V)).

Los procesos globales corresponden a:



siendo la especie Cu(I)-Cu(I) una especie binuclear estable (ausencia O₂) a partir de la cual es posible generar la especie Cu(II)-Cu(II) de partida.

La primera onda presenta cuasi reversibilidad; la segunda es irreversible y es dependiente de la primera.

Los resultados indican que en ambos procesos juegan un rol importante las distorsiones o cambios de simetría asociados a los cambios en el estado de oxidación en los centros metálicos, mecanismo éste usado por la naturaleza para elevar los potenciales de óxido-reducción. (42).

En el presente sistema, y debido a los hechos experimentales que indicaron que las especies binucleares Cu(II)-Cu(II) parecen coordinar preferentemente a uno de los isómeros de la oxima y el complejo de valencia mixta Cu(II)-Cu(I) a ambos isómeros, no se descarta que puedan producirse isomerizaciones al modificarse el estado de oxidación, poniéndose de manifiesto otro de los factores que pueden ser de importancia en los sistemas binucleares y que pueden ser mecanismos potenciales usados también por la naturaleza.

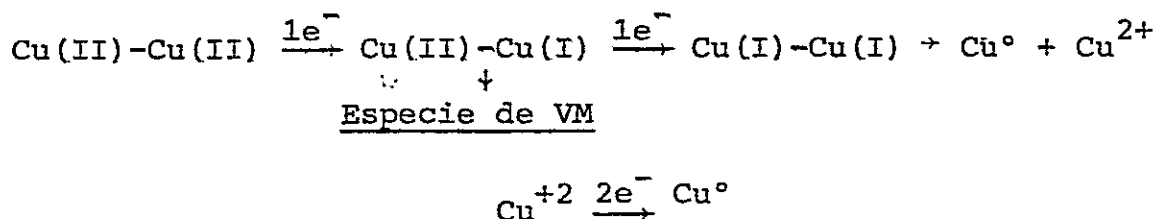
Por el comportamiento del sistema, se considera a éste como el mejor modelo de los presentados en este trabajo, y comparativamente el mejor de los sintetizados en nuestro laboratorio, ya informados (12a,12b).

El factor más discordante como modelo, es la falta de reversibilidad en el sentido electroquímico, que haría más favorable al sistema energéticamente.

Compuesto binuclear con puente acetato (Compuesto II)

Presenta dos ondas de reducción vía un total de cuatro electrones, siendo los potenciales más desfavorables en relación al sistema anterior y al cobre tipo (III);

Los procesos globales corresponden a:



A pesar de que la especie Cu(I)-Cu(I) es inestable y dismuta, es importante señalar que es cinéticamente más lenta que la dismutación en otros sistemas de Cu(I) y en particular, más lenta que el modelo binuclear Cu(II)-Cu(II) con puente también carboxilato (benzoato) (12b), pero con Oxígeno en el resto de la esfera de coordinación. Ello pone de manifiesto el efecto de la esfera mixta de coordinación con N, O y S en el sentido esperado (efecto duro-blando de Pearson).

La posibilidad de generar la especie de partida a partir de valencia mixta, pone nuevamente de manifiesto que los cambios de simetría o distorsiones y quizá procesos de isomerizaciones, juegan también en este sistema un rol de importancia.

El análisis global de los resultados del estudio electroquímico de los compuestos I, II y III y en comparación con el sistema con oxígeno solamente en la esfera de coordinación (y puente carboxilato (12b), nos indica que:

1. La calidad de los átomos es importante en determinar el potencial de reducción (y en ese aspecto, el ligante aldoxima-2-tiofeno (N,S) es un buen ligante a los objetivos planteados (potencial positivo y alto)).
2. Que el potencial de reducción depende de las características del puente. Lo muestra la comparación del E_{pc} para el sistema

ma con puente acetato (sólo MeOH) (-0,17 y -0,32 V) y para el sistema puente hidroxó (sólo DMSO) (0,24 y -0,58 V). La comparación de los potenciales para la especie mononuclear (Tabla 6) muestra que el efecto no es sólo efecto de solvente.

3. El efecto de puente y átomo donador al determinar los potenciales determina la estabilidad termodinámica relativa de las especies.
4. La comparación de la estabilidad de las especies Cu(I)-Cu(I) a la dismutación muestra que el efecto de puente y átomo donador involucra variables estructurales. Así lo señala la comparación del comportamiento de las especies Cu(I)-Cu(I) derivadas de los compuestos I y III que, a igualdad de puente y ligante, la primera no dismuta y la segunda sí, pudiéndose asociar la diferencia a la presencia de un átomo de cloro en la esfera de coordinación, pero a un efecto estructural más que electrónico.

Desde este punto de vista, sin embargo, no sólo el sistema compuesto I es bueno como modelo, sino que también lo son los compuestos II y III, ya que comparado a otros sistemas, la dismutación es en este caso más "lenta".

Por otro lado, no resulta correcto correlacionar μ_{eff} con el comportamiento electroquímico, ya que dado el número de variables involucradas, se hace necesario un mayor número de sistemas para obtener una relación valedera entre ambos aspectos del sistema.

Complejo valencia mixta con puente hidroxó sintetizado químicamente (Compuesto III).

El estudio electroquímico del compuesto muestra en un primer barrido en sentido de reducción, una onda que se corresponde con un corrimiento pequeño, a la segunda onda de reducción del compuesto I y en el sentido de oxidación, una onda que, con un corrimiento mayor hacia potenciales más positivos, se corresponde

a la segunda onda de oxidación del compuesto I.

En un segundo barrido y al haberse pasado por la especie Cu(II)-Cu(II), el voltamograma se corresponde, salvo los corrimientos ya indicados, con el del compuesto I. Los corrimientos indican que el compuesto III, en relación al compuesto I, se reduce más favorablemente al pasar de Cu(II)-Cu(I) a Cu(I)-Cu(I) pero cuesta más energía en el proceso de oxidación pasar de la especie Cu(I)-Cu(I) al valencia mixta y mientras el compuesto Cu(I)-Cu(I) derivado del compuesto III dismuta (aunque a una velocidad en competencia con la velocidad de barrido) el derivado del compuesto I no lo hace.

Estos resultados están indicando que en estos sistemas pareciera jugar un papel más importante el aspecto cinético que termodinámico.

La especie I y la Cu(II)-Cu(II), generada por oxidación de III, difieren en la presencia de Cl en la esfera de coordinación del primero y la ausencia en el segundo.

El análisis de todos los resultados (potenciales de óxido-reducción y estabilidad), parecen indicar que el efecto más que electrónico es de simetría y distorsión.

5. El estudio de la transferencia electrónica en los complejos de valencia mixta indica:

a) Las magnitudes de las k_{th} (no corregidas) siguen el siguiente orden:

$$k_{th}(\text{benzoato})^{(12b)} \approx k_{th}^I(\text{OH}) > k_{th}^{II}(\text{acetato}) > k_{th}^{III}(\text{OH}) > k_{th}(\text{acetato}) \quad (11)$$

donde $k_{th}(\text{benzoato})$ corresponde al sistema VM con puente benzoato y esfera de coordinación con oxígeno solamente, $k_{th}^I(\text{OH})$ al valencia mixta derivado del compuesto I con puente HO y N, S y O en la esfera de coordinación, $k_{th}^{III}(\text{acetato})$ al VM derivado del compuesto II con puente acetato y N, S y O en la esfera de coordina

ción, k_{th}^{III} (OH) al VM generado químicamente, esto es compuesto III y k_{th} (acetato) al VM con puente acetato y oxígeno solamente en la esfera de coordinación (11).

$\mu_{eff}^{benzoato} = \mu_{eff}^{acetato} < \mu_{eff}^{II} < \mu_{eff}^{I}$, indicando que las velocidades de la transferencia electrónica entre los centros no se correlacionan de una manera simple con la identidad de los átomos donores ni con las características del puente ni con la magnitud de la interacción antiferromagnética de los complejos Cu(II)-Cu(II), a partir de los cuales son generados.

b) Los valores de la energía de activación E_{th} (6-8 Kcal/mol) y de la correspondiente constante específica para la transferencia electrónica térmica k_{th} (10^7 - 10^8 seg^{-1}) tienen, para todos los compuestos del presente trabajo, los mismos ordenes de magnitud y son los sugeridos para el intercambio electrónico entre algunas proteínas de cobre (7b. 47). Los datos más confiables corresponden a la reacción de la azurina (Pseud.) (red) con citocromo C_{551} (oxid.) con un $k_{obs} = 8.1 \times 10^6$ $\text{M}^{-1} \text{seg}^{-1}$ y $\Delta H^\ddagger = 10$ Kcal/mol. A partir de ellos y haciendo uso del formalismo de Marcus se obtienen los valores de las constantes específicas de autointercambio e iguales a 9.9×10^6 $\text{M}^{-1} \text{seg}^{-1}$ para azurina y a 4.6×10^7 $\text{M}^{-1} \text{seg}^{-1}$ para citocromo C_{55} .

Si consideramos que una estructura binuclear da las condiciones de acercamiento más adecuadas a los fines de una transferencia electrónica de bajo costo energético, esta comparación permite :

I) corroborar la alta capacidad que poseen las proteínas para realizar eficientemente los procesos biológicos, capacidad que quizás guarda relación con sus cambios estructurales y con interacciones que se derivan ambas de su peculiar estructura (terciaria y cuaternaria).

II) establecer que teniendo en cuenta esas mismas características, podría esperarse que en una proteína, la transferencia electrónica entre los dos centros metálicos de una estructura binuclear (cobre tipo III) pueda tener asociada una $k_{t,e}$ mayor que las obtenidas para las moléculas modelo.

c) La comparación de los $\Delta G_{th\ int}$ y $\Delta G_{th\ ext}$ para el compuesto I y el sistema con benzoato como ligante (12b) nos lleva a una conclusión equivalente a la del punto anterior en relación a que tampoco existe una correlación simple de estos parámetros con la identidad de los grupos donores, ni con las características del puente ni con la magnitud de la interacción antiferromagnética de los centros. En relación a la consideración que contrariamente a lo esperado el mayor cambio porcentual, en la comparación mencionada, se produce en $\Delta G_{th\ ext}$ ello parece poner de manifiesto la posible importancia del solvente ó de las características hidrofóbicas del entorno al sitio activo en la transferencia de electrones, y que el aspecto estructural (átomos donores y simetría de los centros) guarde una mayor relación con la regulación de los potenciales de óxido reducción.

El análisis conjunto de los resultados presentados, indican que si pensamos en el centro activo cobre tipo III, la eficiencia de la naturaleza pasa por la selección de grupos donores y ligantes y puentes entre los átomos de Cu que, por sus características fisicoquímicas inherentes y/o por las características estructurales asociadas a ellas (simetrías, distorsiones, etc.) pueden realizar procesos de óxido-reducción a bajo costo energético y reversiblemente; esto es la bondad del sistema pasa por la energía involucrada en cada etapa y por la estabilidad química de las especies generadas en ellas. Si ello se logra, la velocidad de la transferencia electrónica parece resultar consecuentemente adecuada.

BIBLIOGRAFIA

- 1 R. Gunther, "Inorg, Biochem,", Ed. Elsevier, Sci, Publ. Co., India (1975), Vol, I y II
- 2 D.R. Williams, "An Introduction to Bioinorganic Chemistry", Ed. Charles C. Thomas, USA (1976)
- 3 Ochiai Ei-Ichiro, "Química Bioinorgánica: Una Introducción", Ed. Reverté S.A., España (1985)
- 4 Ciba Foundation Symposium 51 (New Series), Iron Metabolites, Ed. Elsevier, Excerpta Medica, North Holland, Holanda (1977)
- 5a F. Hammerich, Z. Naturwiss-Mediz., Grundlagenforsch, 2, 230 (1965)
b R. Malkin and B.G. Malmstrom, Adv. Enz., 33, 177 (1970)
- 6 R. Osterberg, Coord. Chem. Rev., 12, 309 (1974)
- 7a J.A. Fee, Struct. and Bonding, 23, 1 (1975)
b S. Wherland and H. Gray, "Biological Aspects of Inorganic Chemistry", Cap. 10, A.W. Addison et al., Ed. Wiley-Inter science, USA (1977)
- 8a A.R. Amudsen, J. Whelan and B. Bosnich, J. Am. Chem. Soc., 99, 6730 (1977)
b H. Yokoi and W. Addison, Inorg. Chem., 16, 1341 (1977)
- 9 Y.L. Agnus, "Copper Coordination Chemistry: Biochemical and Inorganic Perspectives", p. 371, Eds. Karlin and Zubieta, Adenine Press Inc., USA (1983)
- 10 P.M. Collman et al., Nature, 272, 319 (1978)
- 11 I. Crivelli y C. Andrade, Rev. Chil. Ed. Quím., 3 (4), 255 (1978)
- 12a B. Loeb, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile (1985)
b M. Francois, Tesis Magister, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile (1985)
c I. Brito, Tesis Magister (en redacción), Facultad de Ciencias, Universidad de Chile (1987)
- 13 R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85 (22), 3533 (1963)

- 14 T. Riechel and D. Sawyer, *Inorg. Chem.*, 14 (8), 1869 (1975)
- 15 B. Gallagher and T. Riechel, *Inorg. Chim. Acta*, 66, 73 (1982)
- 16 D. Sawyer, J. Gerber, L. Amos and L. de Hayes, *J. Less-Common Metals*, 36, 487 (1974)
- 17 a A. Bard and L. Faulkner, "Electrochemical Methods", Ed. Wiley and Sons, USA (1980)
b E. Gileadi, E. Kirova-Eisner and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry", Ed. Addison-Wesley Publ. Co., USA (1975)
- 18 a P. Kissinger and W. Heineman, *J. Chem. Ed.*, 60 (9), 702 (1983)
b G. Mabbott, *J. Chem. Ed.*, 60 (9), 697 (1983)
- 19 R. Gagné, C. Koval, T. Smith and M. Cimolino, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (16), 4571 (1979)
- 20 P. Day, *La Recherche, Mundo Científico*, Vol. I, 275 (1980)
- 21 a M. Robin and P. Day, *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.*, 10, 247 (1967)
b N.S. Hush, *Prog. in Inorg. Chem.*, 8, 391 (1967)
c R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 24, 979 (1956); 26, 367 (1957); 26, 872 (1957)
- 22 D. Brown, "Mixed Valence Compounds", Ed. Reidel Publishing Co., USA (1980)
- 23 W.L. Reynolds and R.W. Lumry, "Mechanism of Electron Transfer", Ed. Ronald Press Co., USA (1966)
- 24 A. Sigwart, P. Hemmerich and J. Spence, *Inorg. Chem.*, 7 (12), 2545 (1968)
- 25 R.L. Shriner, R.C. Fuson and D.Y. Curtin, "The Systematic Identification of Organic Compounds", 5th. Ed., p. 290, Ed. John Wiley, USA (1967)
- 26 M. Coakley and M. Casey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 1937 (1972)
- 27 H. Singh et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 1915 (1981)
- 28a D.F. Evans, *J. Chem. Soc.*, 2003 (1959)
b K. Frei and H.J. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 37 (8), 1891 (1962)
- 29a J. Peron, P. Saumagne et J. Lebas, *Spectrochim. Acta*, 26 (a), 1651 (1970)

- 29b M. Campos and R. Clavijo, *Spectroscopy Letters*, 18 (10), 759 (1985)
- 30 S. Beveridge and W. Walker, *Inorg. Chem.*, 33, 2331 (1980)
- 31 J. Ferraro and W. Walker, *Inorg. Chem.*, 4, 1382 (1965)
- 32 D. Hewkin and W. Griffith, *J. Chem. Soc.*, A, 472 (1966)
- 33 R. Gagné, C. Koval and T. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (25), 8367 (1977)
- 34a L. Thompson and B. Ramaswamy, *Inorg. Chem.*, 25, 2664 (1986)
b S. Mandal et al., *Inorg. Chem.*, 26, 1391 (1987)
- 35a J.E. Sheats et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1435 (1987)
b K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 2nd. Ed. Wiley-Intersciences, USA (1970)
- 36 Y. Muto et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 1008 (1984)
- 37a Van H. Crawford et al., *Inorg. Chem.*, 15 (9), 2107 (1976)
b D. Lewis, W. Hatfield and D. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 13 (1), 147 (1974)
- 38 R.S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, 36, 706 (1964)
- 39 R.S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 37, 178 (1965)
- 40 A.B. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", I Ed. Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1968)
- 41a J. Dorfman, R. Berman and Myung-Hwan Whangho en referencia 9
b S. Sundararajan and E.L. Wehry, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3699 (1972)
- 42 A.W. Addison, en referencia 9
- 43a M. Melnick, *Coord. Chem. Rev.*, 42, 259 (1982)
b W. Hatfield, *Comm. Inorg. Chem.*, 1 (2), 105 (1981)
c D.J. Hodgson, *Prog. Inorg. Chem.*, 19, 173 (1975)
- 44a M. Mikuriya, H. Okawa and S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 2871 (1980)
b M. Mikuriya, M. Nakamura, H. Okawa and S. Kida, *Chem. Letters*, 839 (1982)

c Idem referencia 9, páginas 169 y 203

- 45 Ref. 12a y comunicación privada de Francisco Uribe
- 46 J. Seaton, F. Sherif and L. Audrieth, J. Inorg. Nucl. Chem.,
9, 222 (1959)
- 47 G. Farver and I. Pecht in "Copper Proteins", Ed. by Thomas
Spiro, John Wiley & Sons. N. Y. (1981)
- 48 C. Andrade, 1er. Simposio Quím. Inorg. Bol. Soc. Chil. Quím.,
pp. 55 (1985)

APENDICE

Análisis Elemental

Compuesto	% C	% H	% Cu
$[\text{Cu}(\text{TAOH})(\text{OH})\text{Cl}]_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$	28,68 (27,36)	4,80 (4,61)	21,16 (20,68)
$[\text{Cu}(\text{TAOH})(\text{Ac})]_2 \text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	30,54 (30,28)	3,93 (3,82)	20,49 (20,03)
$[(\text{TAOH})\text{Cu}(\text{II})(\text{OH})_2\text{Cu}(\text{I})(\text{TAOH})]\text{ClO}_4$	22,46 (23,32)	2,36 (2,35)	25,36 (24,68)

() : Valores teóricos