

UCH-FC  
MAG-Q  
B 862  
C.1

MODELO INORGANICO PARA EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES  
FISICO-QUIMICAS Y DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES PARA  
CUPROPROTEINAS

Tesis entregada a la Universidad de Chile en  
cumplimiento parcial de los requisitos para  
optar al grado de  
Magister en Ciencias Químicas



Facultad de Ciencias

02281

por

IVAN LEANDRO BRITO BOBADILLA

Patrocinante

DR. CARLOS ANDRADE PLAZA

1987

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:

IVAN LEANDRO BRITO BOBADILLA

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito para optar al grado de Magister en Ciencias Químicas.

Patrocinante

Dr. Carlos Andrade P.



---

Director

Dr. Carlos Andrade P.



---

Comisión Informante de Tesis:

Dr. Carlos Díaz V.



---

Dr. Juan A. Costamagna M.



---

Dr. Octavio Monasterio O.



---

- A mi madre, por su apoyo sincero e incondicional.
- A Viviana por su comprensión y cariño.
- A mis hermanos por su estímulo y cariño.

Iván

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos al Dr. Carlos Andrade, quien ha contribuido notoriamente en mi formación profesional.

A la Dra. Irma Crivelli, por su apoyo académico y moral.

En forma muy especial al Dr. Víctor Manríquez, por su desinteresado apoyo a través de gran parte de esta tesis, valiosas sugerencias y su invaluable amistad.

Al Profesor Oscar Wittke, por su dedicación e interés en este trabajo.

Al Dr. Marcelo Campos, por su estímulo y apoyo en el análisis espectroscópico.

Deseo también expresar mis agradecimientos al Grupo de Termodinámica de Mezclas, en especial al Profesor Raúl Barraza por su apoyo y amistad.

A mi gran amigo, Profesor Carlos Espejo, por su amistad y compañerismo.

A la señora Loreto Contreras por su trabajo mecanográfico del manuscrito de esta tesis.

Al señor Hernán Campos por su gentileza y colaboración.

Por último, mis agradecimientos a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile por facilitarme su infraestructura y por mi formación profesional.



## INDICE DE MATERIAS

	Página
1.0 INTRODUCCION	1-8
2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS	9
2.1 COMPUESTOS BINUCLEARES DE VALENCIA MIXTA	9-15
2.2 ESTUDIO ELECTROQUIMICO	15-21
2.3 METODO DE DETERMINACION DE ESTRUCTURA	21-27
3.0 PARTE EXPERIMENTAL	28
3.1 INSTRUMENTACION Y TECNICAS	28
3.1.1 Espectros electrónicos UV-vis e IR cercano	28
3.1.2 Espectros IR	28
3.1.3 Espectros EPR	28
3.1.4 Espectros de reflectancia	28
3.1.5 Absorción atómica de Cobre	28
3.1.6 Susceptibilidad magnética	28
3.1.7 Determinación de peso molecular	29
3.1.8 Voltametría cíclica y electrólisis a potencial controlado	29
3.1.9 Mediciones de rayos X	29
3.2 SOLVENTES, REACTIVOS Y GASES	29
3.2.1 Solventes	29
3.2.2 Reactivos	30
3.2.3 Gases	30
3.3 SINTESIS DE COMPLEJOS DE COBRE	30
3.3.1 Bis-2,2'-bipiridil tiocianato Cu(II) nitrato monohidrato	30-31

	Página
3.3.2 ( $\mu$ -ditiooxalato bis-2,2'-bipiridilo dinitrato Cu(II) trihidrato)	31-32
3.4 METODOLOGIA Y TECNICAS ANALITICAS	32
3.4.1 Determinaciones del porcentaje de Cobre	32
3.4.2 Determinación del peso molecular	32
3.4.3 Determinación del punto de fusión	32-33
3.4.4 Análisis elemental	33
3.4.5 Determinación de la susceptibilidad magnética	33
3.4.6 Mediciones electroquímicas	33-34
3.4.7 Mediciones de rayos X	34
4.0 RESULTADOS	38
4.1 CARACTERIZACION DEL COMPUESTO	38
$\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	
4.1.1 Determinación de la estructura cristalina	38-45
4.1.2 Espectros IR	45-49
4.1.3 Características fisicoquímicas del compuesto (2,2'-bipiridilo) <sub>2</sub> tiocianato Cobre (II) nitrato monohidrato, $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ en dimetilsulfóxido (DMSO)	50-53
4.1.4 Estudio electroquímico	53-60
4.2 CARACTERIZACION DEL COMPUESTO	61
$\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
4.2.1 Resultados de los análisis de Cu, C, H, peso molecular y susceptibilidad magnética para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	61
4.2.2 Espectros IR	61-67
4.2.3 Estudio electroquímico	68-74
5.0 ESTUDIO TEORICO DE LAS TRANSICIONES DE INTERVALENCIA EN LOS COMPUESTOS DE VALENCIA MIXTA	75-78

	Página
6.0 DISCUSION DE LOS RESULTADOS	79
6.1 ANALISIS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS PARA EL COMPUESTO $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	79-86
6.2 ANALISIS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS PARA EL COMPUESTO $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{COS}]_2(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	87-89
6.3 ANALISIS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS PARA LOS COMPUESTOS DE VALENCIA MIXTA	89-92
7.0 CONCLUSIONES	93-95
8.0 BIBLIOGRAFIA	96-102
9.0 APENDICE 1: Coordenadas atómicas longitudes y ángulos de enlace para el com puesto $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ .	

## INDICE DE FIGURAS

Figura	Materia	Página
1	Estructura del centro tipo I en metaloproteínas de Cobre	4
2	Curvas de energía potencial para complejos de valencia mixta	13
3	Voltamograma cíclico reversible para $K_3Fe(CN)_6$ con especificación de parámetros	18
4	Diagrama de flujo para determinación de estructura cristalina	27
5	Celda para voltametría cíclica	35
6	Celda para electrólisis y espectro electroquímica	36
7	Fotografía de precesión del compuesto $Cu(bipy)_2 \cdot NCS \cdot NO_3 \cdot H_2O$	39
8	Diagrama de polvo y densitograma del compuesto $Cu(bipy)_2 \cdot NO_3 \cdot H_2O$	40
9	Esquema complejo $Cu(bipy)_2 NCS \cdot NO_3 \cdot H_2O$	42
10	Celda unitaria del complejo $Cu(bipy)_2 NCS \cdot NO_3 \cdot H_2O$ en el plano reticular a-b	43

Figura	Materia	Página
11	Celda unitaria del complejo $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ en el plano b-c	43
12	Espectro IR del ligante 2,2'-bipiridilo en el rango de $300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ en KBr	46
13	Espectro IR del ligante tiocianato de potasio en el rango de $300\text{-}4000$ $\text{cm}^{-1}$ en KBr	46
14	Espectro IR del compuesto $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ en el rango de $300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ en KBr	47
15	Espectros electrónicos del compues <u>to</u> $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ en soluci <u>ón</u> (DMSO) y en estado sólido	51
16	Espectro IR del complejo $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ medido en solu <u>ci</u> <u>ón</u> y en fase sólida en la zona de vibración C=S	52
17	Voltamograma cíclico del ligante 2,2'-bipiridilo en el rango de +0,6 a -1,5 V	54
18	Voltamograma cíclico del ligante tiocia <u>na</u> to de potasio en el rango de +0,6 a -1,5 V	55

Figura	Materia	Página
19	Voltamograma cíclico del complejo $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ en DMSO, en el rango de +0,6 a -1,5 V	56
20	Espectro electrónico de una solución del compuesto $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ electrolizada a -0,150 V	58
21	Espectro electrónico del complejo $ \text{CubipyCOS} _2(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en solución (DMSO) y en estado sólido	62
22	Espectro IR del complejo $ \text{CubipyCOS} _2(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en el rango de 300-4000 $\text{cm}^{-1}$ en KBr	66
23	Espectro IR del ligante ditiooxalato de potasio en el rango de 300-4000 $\text{cm}^{-1}$ en KBr	67
24	Voltamograma cíclico del ligante ditiooxalato de potasio en el rango de +0,6 a -0,8 V	69
25	Voltamograma cíclico del compuesto $ \text{CubipyCOS} _2^{+2}$ en el rango de +0,6 a -0,8 V	70
26	Espectro electrónico de una solución del complejo $ \text{CubipyCOS} _2^{+2}$ electrolizada a -0,140 V	72



Figura	Materia	Página
27	Espectro electrónico del compuesto de valencia mixta generado electroquímicamente a partir de una solución del complejo $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{COS}]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en DMSO (Abs v/s kK)	76
28	Espectro electrónico del compuesto de valencia mixta generado electroquímicamente a partir de una solución del complejo $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en DMSO (Abs v/s kK)	76
29	Ligante tiociano, actuando como puente asimétrico entre dos centros metálicos de Cobre	84
30	Probable estructura dimérica del complejo $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en DMSO	85
31	Estructura molecular tentativa para el complejo $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{COS}]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	88

## INDICE DE TABLAS

Tabla	Materia	Página
1	Ligantes seleccionados para la genera <u>ción</u> de los compuestos de Cobre	8
2	Clasificación de los compuestos de va <u>lencia</u> mixta	10
3	Posición de los rayos X en el espectro electromagnético	21
4	Condiciones experimentales para medi <u>ciones</u> electroquímicas	37
5	Distancias y ángulos de enlace más im <u>portantes</u> para el compuesto $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	44
6	Resúmen de las frecuencias infrarrojo y las asignaciones de banda del comple <u>jo</u> $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	49
7	Características principales del comple <u>jo</u> $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ en solución (DMSO) y en estado sólido	53



Tabla	Materia	Página
8	Parámetros electroquímicos importantes para el primer y segundo proceso redox del complejo $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	60
9	Análisis elemental, peso molecular y susceptibilidad magnética para el complejo $ \text{CubipyCOS} _2(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	61
10	Asignación de bandas IR para el compuesto $ \text{CubipyCOS} _2(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	65
11	Parámetros electroquímicos importantes para el compuesto $ \text{CubipyCOS} _2(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	74
12	Parámetros de la teoría de Hush para compuestos de valencia mixta	77
13	Análisis preliminares para el compuesto $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	79
14	Constantes de velocidad térmicas y energías de activación para la transferencia de electrones en compuestos de valencia mixta	92

## RESUMEN

El Cobre es uno de los elementos inorgánicos que constituyen centros metálicos de gran importancia en proteínas, lo que ha despertado un gran interés en cuanto a su estudio a través de modelos inorgánicos. Entre los tipos de cobre presentes en metaloproteínas, el llamado tipo III, es uno de los que revisten mayor interés, debido a su participación tanto en la transferencia de electrones, como en el transporte de oxígeno.

La presente tesis tiene por objeto sintetizar compuestos binucleares de cobre (II) y a partir de ellos generar compuestos de valencia mixta, con ligantes que contengan N, O y/o S, coordinado al cobre, trabajándose para ello con:

- Ditiooxamida (ácido Rubeánico)
- Ditiooxalato de Potasio
- 2,2' bipyridilo.

La síntesis con ligantes ditiooxamida y bipyridilo, permitió sintetizar un compuesto monomérico de Cu(II), a saber,  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , lo cual resultó muy interesante desde el punto de vista estructural y sintético ya que el ligante ditiooxamida entra en un probable proceso de óxido-reducción que lo transforma en otro ligante, a saber,  $\text{NCS}^-$ . Este hecho permitió coordinar estequiométricamente el grupo sulfocianuro al cobre, mediante una síntesis no reportada en literatura.

Este último aspecto resulta interesante destacar, ya que el grupo  $\text{NCS}^-$  sólo es posible coordinarlo al cobre, con soluciones bastante concentradas en este ligante.

Se logró caracterizar mediante difracción de Rayos-X un compuesto nuevo,  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , el cual se obtuvo a través de un método de síntesis no reportado en la literatura.

De acuerdo a los estudios realizados en una solución de dimetilsulfóxido del complejo monomérico antes mencionado, se pudo establecer que éste dimeriza en solución formando una especie binuclear que presenta todas las características correspondientes.

El compuesto con ligantes ditiooxalato y bipyridilo se obtuvo como unidad dimérica tanto en fase sólida como en solución.

Las caracterizaciones de los compuestos fueron complementadas con estudios electroquímicos, los cuales permitieron aplicar criterios de reversibilidad e irreversibilidad para la transferencia electrónica, y postular posibles mecanismos para dichas transferencias.

En ambos complejos fue posible generar especies de valencia mixta, lo que permitió aplicar la teoría de Hush, específica para ellos, extrayéndose a partir de ella información cinética y termodinámica para la transferencia de electrones en los centros metálicos en estudio.

Los resultados obtenidos se analizaron finalmente desde un punto de vista de modelos, para lograr así información referente al centro tipo III en metaloproteínas de cobre.

## INTRODUCCION

El éxito creciente en el estudio de los iones metálicos que se encuentran en sistemas biológicos, radica en que ha sido posible interpretar y definir una gran variedad de procesos bioquímicos inorgánicos, que emplean propiedades muy particulares de los iones metálicos involucrados (1-4).

El estudio del rol funcional y de las características fisicoquímicas que posee un ión metálico que constituye parte muy importante en una metaloproteína, es un estimulante ejemplo de una área cuya comprensión y desarrollo está conectada a la interacción entre disciplinas que tradicionalmente funcionaban en forma separada. Efectivamente, los resultados teóricos y prácticos de la llamada "Química de los compuestos de coordinación", un campo que generalmente se consideró como parte de la Química Inorgánica, se han utilizado en la investigación de un problema de gran interés en Bioquímica, como es la relación entre estructura y propiedades químicas de un centro metálico y la función que realiza en la metaloproteína que lo contiene.

Esta confluencia de intereses ha constituido una nueva área descrita como Química Bioinorgánica o Bioquímica Inorgánica. En general, todos los aspectos químicos asociados a los roles biológicos, fundamentalmente de los metales de transición, están incluidos dentro de la disciplina anteriormente mencionada (5). La Química Bioinorgánica empezó a tener realce cuando se consideró que el centro metálico en las metaloproteínas, aparte de ser biológicamente muy importante, podía considerarse como un complejo metálico o un compuesto de coordinación de propiedades muy particulares, pero susceptible de aplicarle los conocimientos acumulados para los compuestos de coordinación.



Entre los elementos de transición que constituyen centros metálicos de importancia relevante en proteínas y que realizan funciones fisiológicas vitales en diversas formas de vida, se encuentran el Fe, V, Zn, Co, Mn y Cu. Este último elemento, forma parte integral de ciertas proteínas específicas que se conocen como Metaloproteínas de Cobre (6). Entre ellas se encuentran las llamadas "proteínas azules de cobre", que realizan funciones como transportadores de electrones y como oxidasas.

En las oxidasas azules se han descrito tres tipos de cobre funcionales (7):

- a) Cu-Tipo I: Responsable del intenso color azul de algunas proteínas de Cobre, presenta absorción en la región del espectro centrada aproximadamente en 610 nm, de alto coeficiente de extinción (5000) y una señal E.P.R. característica de  $\text{Cu}^{+2}$  monomérico, pero con una constante hiperfina ( $A''$ ) inusualmente pequeña para Cobre en este estado de oxidación.
- b) Cu-Tipo II: Detectable por E.P.R., por lo que también se sugiere como  $\text{Cu}^{+2}$  monomérico, pero a diferencia del Tipo I, presenta propiedades espectroscópicas y físicas similares al  $\text{Cu}^{+2}$  inorgánico.
- c) Cu-Tipo III: No detectable por E.P.R. y caracterizado por una banda UV centrada a los 330 nm. Se ha sugerido que se trataría de una especie dimérica aceptora de dos electrones con un alto potencial redox (0,5 V).

Uno de los problemas más interesantes que han surgido en relación a las proteínas de Cobre, es la caracterización de los distintos centros metálicos en cuanto a sus parámetros físicos, a sus propiedades químicas generales y al rol biológico que cumplen en la proteína.

Es importante hacer notar que las cuproproteínas se en

cuentran involucradas en variadas funciones metabólicas, las cuales pueden agruparse en tres grandes categorías:

- a) Transporte de electrones (Ej. Azurina, Stelacianina, Plastocianina) y funciones oxidativas (Ej. Laccasa, Ascorbato oxidasa, Ceruloplasmina).
- b) Transporte de Oxígeno.
- c) Transporte y almacenamiento de Cobre.

Entre estas funciones metabólicas de las metaloproteínas de Cobre, interesa destacar el transporte de electrones, donde participan ya sea como eslabones en una cadena o como moléculas terminales que realizan la última etapa de una función química.

Para cumplir la función de transferir electrones, las sustancias que la realizan deben ser capaces de recibir un electrón en un determinado momento y entregarlo posteriormente, en ambos casos cuando el organismo en cuestión lo requiera. Por lo tanto estas sustancias deben reducirse y/o oxidarse en forma reversible, sin demasiado gasto energético.

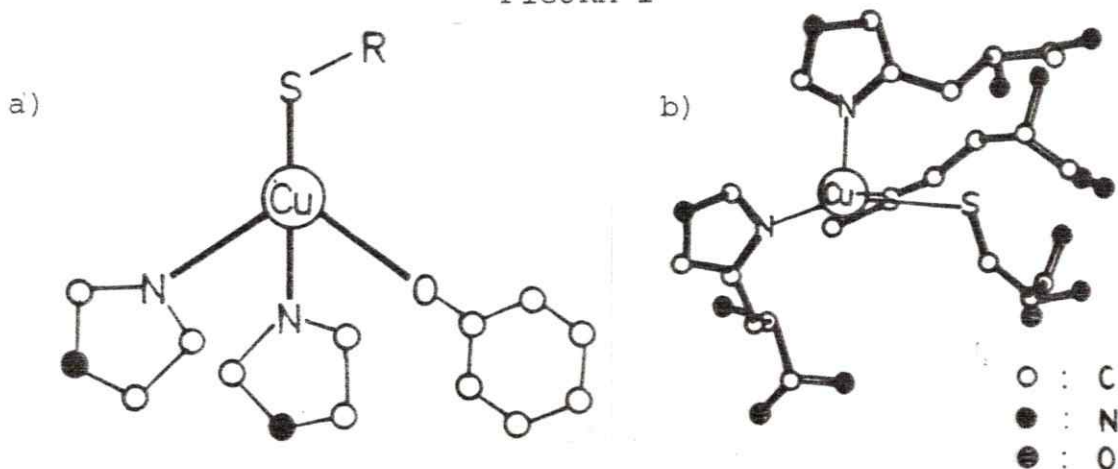
Se han podido medir ciertas propiedades fisicoquímicas inherentes a cada tipo de Cobre (I, II, III), pero dada la compleja estructura de la proteína, no se ha podido aislar el centro metálico, en cuanto a sus propiedades químicas generales, en la mayoría de los casos, con excepción de la Plastocianina (8). Por esta razón no se tienen por ejemplo, datos cristalográficos que permitan conocer la geometría del centro, los ligantes unidos al Cobre y toda la valiosa información estructural, termodinámica, espectroscópica, cinética, redox, etc., que posibilita una mejor comprensión del comportamiento de la metaloproteína.

Una manera de abordar el problema es mediante los llamados modelos inorgánicos (9,10) que son compuestos sintético.

cos, de baja masa molar que tratan de imitar el mayor número posible de propiedades del centro metálico activo de la proteína. A través de un adecuado diseño de los modelos, se puede llegar a reproducir el entorno del centro metálico, modificarlo, cambiar el tipo de elemento unido al metal, y así observar tendencias de comportamiento que nos permitan interpretar los valores de potencial redox de las proteínas nativas, sus características espectroscópicas, energía de activación del proceso cinético de transferencia de electrones, etc., con lo cual podemos acercarnos a predecir la naturaleza química del centro metálico, en cuanto a su estructura y propiedades fisicoquímicas generales.

Un éxito notable se logró con uno de estos modelos en el año 1978 (8), cuando se determinó por difracción de Rayos X la estructura del centro de Cobre Tipo I en Plastocianina, la cual se muestra en la Figura 1, comparativamente con el modelo propuesto. Podemos observar que la concordancia entre el modelo y la estructura real de la proteína es sorprendente, observándose básicamente diferencia sólo en uno de los ligantes (no existe un fenolato unido a Cobre, sino que un Azufre proveniente de un residuo metionínico).

FIGURA 1



- a) Estructura y ligantes para Cu tipo I deducida a partir de modelos.
- b) Estructura y ligantes para Cu tipo I en plastocianina, determinada por Rayos-X.



Con respecto a los otros tipos de Cobre, Tipo II y III, se ha avanzado menos en su caracterización, principalmente sobre el centro de Cobre Tipo III, por lo que el trabajo con modelos inorgánicos se torna en una opción de especial relevancia.

Se conoce que el Cobre Tipo III en proteínas no es detectable por EPR y se ha determinado experimentalmente (11, 12) que se trataría de un centro dimérico de Cobre. De acuerdo a estos antecedentes, puede pensarse que la ausencia de señal EPR puede deberse (13,14) a las siguientes posibilidades:

- a)  $\text{Cu(I)-Cu(I)}$ ,
- b)  $\text{Cu(III)-Cu(I)}$ , o
- c)  $\text{Cu(II)-Cu(II)}$ , acoplado antiferromagnéticamente.

Las dos primeras alternativas quedaron descartadas cuando se observó en Lacasa dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura, lo que no ocurre con centros absolutamente diamagnéticos como a) y b). Adicionalmente se pudo establecer (12,13,15) mediante reacciones con diversos tipos de reductores, que el potencial de reducción del centro de Cobre Tipo III es mayor que 0,5 V, o sea, considerablemente alto comparado por ejemplo, al potencial normal para la reducción de  $\text{Cu(+2)}$  a  $\text{Cu(+1)}$  en agua que es 0,15 V contra E.N.H. (16). Además, por medio de titulaciones se estableció que este centro es aceptor de dos electrones simultáneamente.

Como ya se señaló, una de las funciones relevantes de estas proteínas es el transporte de electrones y, en este aspecto, es importante estudiar la velocidad de transferencia electrónica entre los centros metálicos de dos moléculas proteicas diferentes o similares, como también conocer las barreras energéticas y los parámetros termodinámicos que

ENH = electrodo normal de hidrógeno.



controlan estos procesos. Sin embargo, esta velocidad de transferencia entre dos metaloproteínas no ha sido medida directamente por las dificultades experimentales que comprende, sino que calculada a través de las reacciones con una misma molécula pequeña del tipo inorgánico. En el siguiente cuadro se dan algunos valores a manera de ejemplo (17):

OXIDANTE	REDUCTOR	k(obs) ( $M^{-1} \text{seg}^{-1}$ )
Azurina (P.S.)	Citocromo C <sub>553</sub>	$1,43 \cdot 10^7$
Plastocianina (bean)	Citocromo C <sub>553</sub>	$4,00 \cdot 10^5$
Stellacyanina (Rhus)	Citocromo C <sub>551</sub>	$1,59 \cdot 10^5$
Citocromo C	Citocromo C <sub>551</sub>	$6,70 \cdot 10^4$

Otro aspecto importante de destacar es la transferencia de electrones entre los centros metálicos de una misma proteína, proceso que no ha sido medido experimentalmente por la extrema dificultad intrínseca que presenta, pero que aparece de importancia ya que la comunicación a distancia y la influencia mutua entre centros metálicos se ha evidenciado en metaloproteínas como los Citocromos (entre Fe y Cu) o las Ferredoxinas. Por otra parte, este proceso debe llevar asociado necesariamente la formación de especies de valencia mixta como intermediarios o transcientes tanto en el camino de reducción como en el de oxidación; las características de estabilidad y reversibilidad de estas especies intermedias es de mucha importancia en el mecanismo y en los requerimientos energéticos del proceso. Es en estos aspectos y similares, donde puede valorarse en toda su dimensión la utilidad y necesidad de los modelos inorgánicos.

El interés de la presente Tesis, radica en el Cobre Ti

po III, por las razones antes mencionadas, en la obtención de modelos inorgánicos, caracterizados por complejos binucleares de Cobre de características particulares y adecuadas, que hacen interesante su estudio, tendientes a acercarnos a una progresiva imitación de las propiedades del centro metálico en las proteínas de Cobre.

Se han obtenido modelos que mimetizan algunas de sus propiedades (18,19), pero aún quedan muchas incógnitas por resolver. Se ha sugerido que el Cobre Tipo III es una especie dimérica de Cobre y se han propuesto modelos con ligantes unidos por Oxígeno (18) y con puentes que tienen átomos de Azufre y/o Nitrógeno entre los átomos de Cobre (20-22).

En los trabajos que aparecen en la literatura (23-25), a los cuales se hizo mención anteriormente, se hace uso principalmente de ligantes con átomos de Oxígeno y Nitrógeno coordinados a Cobre, a excepción del trabajo de Agnus, (9) que utiliza también ligantes con átomos de azufre coordinados a este metal. Sin embargo, no utiliza Azufre como puente entre dos átomos de Cobre.

En el presente trabajo se han elegido ligantes y puentes que tengan átomos de Nitrógeno y Azufre unidos al Cobre debido a las siguientes razones:

- a) El Nitrógeno, y muy especialmente el Azufre, son más blandos (en el sentido de Pearson) (25,26) que el Oxígeno y, por lo tanto, favorecerían el intercambio de electrones entre ambos átomos de Cobre, ya que permitirían un re-arreglo de las esferas de coordinación de Cu(I) y Cu(II) con menor gasto de energía, de esta manera se pretende acercarnos a un mejor modelo para la transferencia de electrones.
- b) Se ha comprobado con modelos para otros centros metálicos, que al sustituir el Oxígeno por el Azufre, se pro

duce una tendencia del potencial redox a cambiar hacia valores más positivos, que son los observados en las metaloproteínas de Cobre.

Como se mencionara anteriormente, por mediciones de Rayos X se ha determinado (8) que el centro Tipo I en Plastocianina va unido a dos Nitrógenos (imidazólicos) y dos átomos de Azufre (uno cisteínico y uno metionínico), lo que sugiere la posibilidad de que este tipo de ligantes también esté unido al centro binuclear de Cobre Tipo III.

Dentro de los ligantes que cumplen con las características mencionadas o que poseen como átomos coordinantes N y/o S, se han escogido para esta Tesis dos de ellos que presentan ciertas similitudes y proceder a su ocupación en la generación de los modelos respectivos. Estos ligantes se presentan en la Tabla I junto a su fórmula y a la abreviatura que se usará para ellos en el presente trabajo.

TABLA I

LIGANTE	ABREVIATURA	FORMULA
Ditiooxamida	$(\text{SCNH}_2)_2$	
Ditiooxalato	$(\text{SCOK})_2$	



## 2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS

### 2.1 Compuestos binucleares de valencia mixta

Desde hace más de un siglo, los químicos han hecho hincapié en que determinados compuestos se caracterizan por intensa coloración y gran conductividad eléctrica. Estos compuestos que se hallan en campos tan diversos como la geología, la biología y la química inorgánica, han sido considerados desde hace mucho tiempo como casos especiales que no guardaban relación entre sí. Sólo recientemente se hizo evidente que constituyen una misma familia, la de los compuestos de valencia mixta. Sus peculiares propiedades no dependen únicamente de la naturaleza de los elementos que los componen, sino también de la aptitud de estos últimos de encontrarse en distintos estados de oxidación y de intercambiar sus electrones de valencia (27). Estos compuestos contienen dos centros metálicos o una agrupación molecular en dos estados de oxidación distintos que en la mayoría de ellos difieren en un electrón. Los centros metálicos pueden estar adyacentes o separados por un ligando puente y además pueden presentar interacción entre ambos. Si no existe comunicación entre ellos, el electrón adicional se localiza en un centro metálico, conservando cada centro metálico características propias e independientes entre sí. En el otro extremo, a través de un enlace metal-metal o de un puente apropiado el electrón puede estar completamente deslocalizado, formando los dos centros en una sola unidad, lo que presenta propiedades distintas a los centros que la originan y propias de la nueva molécula. El caso intermedio es muy interesante dado que se observa una discreta interacción o comunicación entre los centros metálicos, observando propiedades parecidas a los centros independientes, pero también aparecen nuevas propiedades.

Los complejos de valencia mixta muestran propiedades es

TABLA 2 : Clasificación de los compuestos de valencia mixta.

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

pectrales y físicas que no tienen los iones aislados, normalmente estos compuestos presentan en la región visible o en el IR cercano una banda (de intervalencia) que se asocia a la transición del electrón desde el elemento de estado de oxidación menor al de estado de oxidación mayor.

Robin y Day (28) desarrollaron un esquema de clasificación de estos compuestos basado en la magnitud de deslocalización del electrón en el estado base:

Si tenemos un sistema binuclear de valencia mixta de la forma



la función de onda del estado fundamental es:

$$\psi = \sqrt{1-\alpha^2} \cdot \psi_{A^{\text{red}}} + \alpha \psi_{A^{\text{oxid}}} \quad (1.1)$$

en que  $\alpha$  es el grado de deslocalización del electrón.

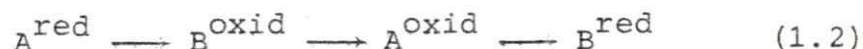
El cuadrado de  $\alpha$  es proporcional a la probabilidad de encontrar el electrón sobre  $A^{\text{oxid}}$  cuando está localizado sobre  $A^{\text{red}}$ .

Si analizamos la forma de la función de onda, vemos que: si  $\alpha = 0$ , no hay interacción y el electrón se encuentra completamente localizado en el átomo  $A^{\text{red}}$  y cuando  $\alpha$  se toma el valor máximo,  $\alpha = 0,707$  entonces  $\alpha = \sqrt{1-\alpha^2}$  y por lo tanto ambos coeficientes de las funciones de onda son iguales existiendo una completa deslocalización del electrón entre ambos centros.

Según lo anterior, para Robin y Day existen tres clases de compuestos de valencia mixta, los cuales se muestran en la Tabla 2.

Para sistemas con interacción débil, Hush (29) propuso un

modelo de oscilador armónico, representando un compuesto de valencia mixta como dos superficies cuadráticas interactuantes cuyo estado inicial y final se puede representar por:



Estas superficies contienen todas las distorsiones en la esfera de coordinación de los centros metálicos. Suponiendo entonces la aproximación de oscilador armónico. Las curvas de energía potencial que se obtienen se representan en la figura 2.

Este simple modelo predice una transición de intervalencia entre los centros en el cual el electrón está localizado primariamente en A y pasa por una deslocalización al átomo B. La energía de transición puede ser representada por:

$$E_{IT} = \lambda_i + \lambda_e + E_o \quad (1.3)$$

en que  $\lambda_i + \lambda_e$  representan las contribuciones energéticas de bidas a la modificación de las esferas internas y externas respectivamente,  $E_o$  representa la diferencia de energía entre los dos entornos.

Entre las transiciones posibles, interesa destacar dos tipos: una transición óptica ( $E_{op}$ ) y una transición térmica ( $E_{th}$ ) que se representan en las curvas en energía potencial (Figura 2).

De acuerdo a la teoría, se puede establecer una relación entre  $E_{th}$  y  $E_{op}$ , a saber:

$$E_{th} = E_{op}/4 \quad \text{caso homonuclear} \quad (1.4)$$

$$E_{th} = \frac{E_{op}^2}{4(E_{op} - E_o)} \quad \text{caso heteronuclear} \quad (1.5)$$



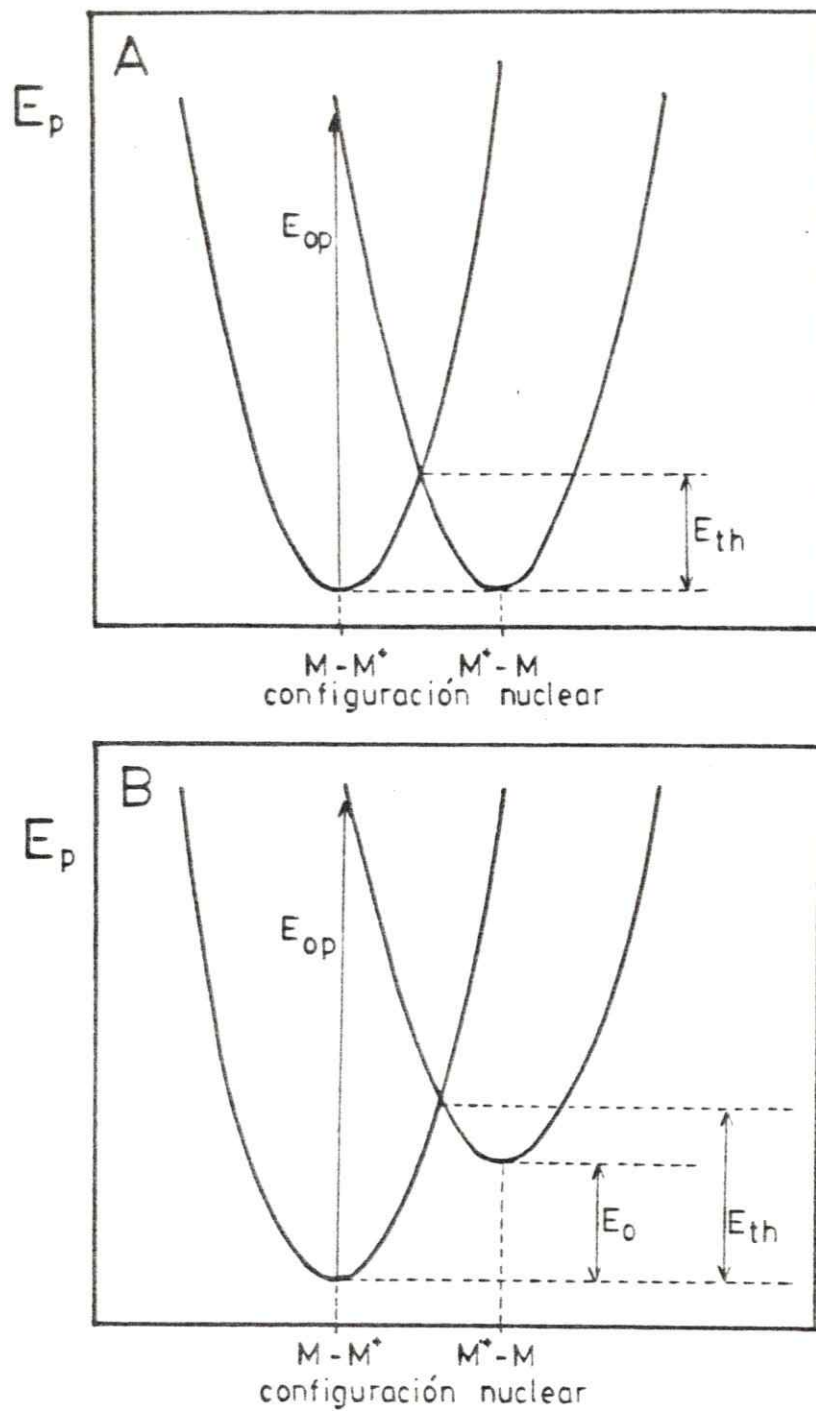


FIGURA 2 : Curvas de energía potencial para complejos de valencia mixta. (A) caso homonuclear ; (B) caso heteronuclear (ligantes distintos).



A partir de la teoría cinética y usando las ecuaciones  $K_{th} = KT/h \exp(-\Delta G/RT)$  y  $\Delta G = \Delta H = E_{th} - RT$  (suponiendo  $\Delta S \approx 0$ ) se puede obtener la constante de velocidad de transferencia del electrón ( $K_{th}$ )

$$K_{th} = \frac{KT}{h} \exp \left| - \frac{E_{op}}{4RT} + 1 \right| \quad (1.6)$$

El modelo de Hush predice también una relación entre la energía absorbida en la transferencia de intervalencia y su ancho medio de banda, en que para un caso homonuclear con un electrón, se obtiene:

$$\Delta \bar{\nu}_{1/2} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = |2,310 \bar{\nu}_{max}|^{1/2} \quad (1.7)$$

Para el caso no simétrico, la teoría permite evaluar  $E_o$  a partir de la energía y forma de la banda de intervalencia:

$$E_o = h\bar{\nu}_{max} - (16 \cdot KT \cdot \ln 2)^{-1} \cdot n^2 (\Delta \bar{\nu}_{1/2})^2 \quad (1.8)$$

La teoría de Hush permite además obtener las contribuciones a la energía de transición debidas a la modificación de las esferas externas e internas de coordinación expresada en la ecuación 13. Por otra parte, la energía de reorganización de la esfera externa, se puede expresar a partir de la teoría de transferencia de electrones de Marcus (30), por:

$$\lambda_e = e^2 \left( \frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{d} \right) \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{D_s} \right) \quad (1.9)$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $r$  el radio iónico del metal,  $d$  la distancia intermetálica,  $n$  el índice de refracción del solvente y  $D_s$  la constante dieléctrica del solvente.

Esta expresión indica una dependencia de la energía de

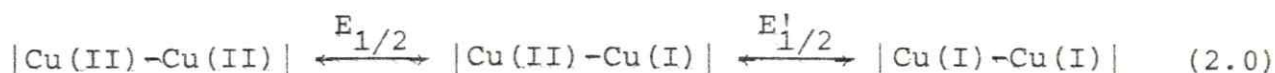
transición con el solvente para sistemas con acoplamiento débil, siendo  $v_{\max}$  proporcional a  $(1/n^2 + 1/D_s)$ . La dependencia con el solvente se espera para la absorción de la transferencia de intervalencia si la velocidad del electrón es bastante baja para permitir alguna reorganización del solvente entre cada salto ( $K_{th} < 10^{11} \text{ seg}^{-1}$ ).

La teoría de Hush permite la comparación de los factores más importantes en el proceso de transferencia de electrones desde un simple modelo semicuantitativo.

## 2.2 Estudio electroquímico

La técnica de voltametría cíclica (VC) (31) complementariamente con la electrólisis a potencial controlado (EPC) y la coulometría, están dentro de los métodos de electroanálisis más usados para la elucidación y comprensión de todas las etapas involucradas en el proceso de transferencia de electrones y de nuevas especies que puedan aparecer en solución durante la electrólisis o como producto de una combinación de reacciones químicas, dejando la posibilidad además de trabajar en un amplio rango de potencial y de extraer valiosa información cinética y mecanística de los procesos redox.

Una de las propiedades que nos interesa estudiar del centro de cobre Tipo III en proteínas, es su participación en la transferencia de electrones. Por lo tanto, para los modelos seleccionados debemos analizar el sistema de equilibrios redox:



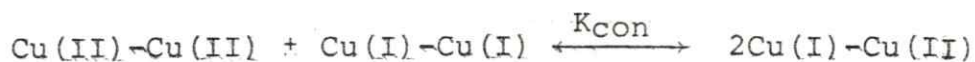
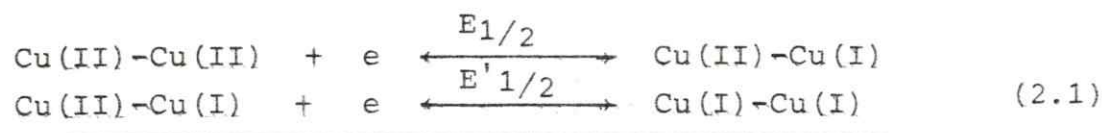
en que el paréntesis cuadrado representa al centro metálico y todo su entorno de ligantes, y  $E_{1/2}$  (o  $E'_{1/2}$ ) representa el correspondiente potencial redox. O sea, se desea conocer elec

troquímicamente los valores de estos potenciales, a la vez que analizar la relación que existe entre ellos, ya que se pueden vislumbrar las siguientes alternativas;

- $E_{1/2} = E'_{1/2}$  : La transferencia de los dos electrones ocurre al mismo potencial, ya sea en forma secuencial o simultánea.
- $E_{1/2} \neq E'_{1/2}$  : La transferencia de los electrones es secuencial y ocurre a potenciales distintos.
- $E'_{1/2}$  muy alto, fuera de escala : No se alcanza a formar la especie Cu(I)-Cu(I) (32).

Otro punto de interés a analizar mediante los resultados electroquímicos, es la estabilidad termodinámica de las especies en juego en la ecuación 20, lo que permite cuantificar el porcentaje de especie de valencia mixta en solución en relación a las otras especies presentes. Una forma de obtener esta información termodinámica a partir de datos electroquímicos, es en función de la constante de conproporciónación proceso fisicoquímico inverso de la dismutación (33),  $K_{con}$ , que está definida (34,35) a través del cociente entre las concentraciones de la especie de valencia mixta y las formas totalmente oxidadas y reducidas de los respectivos dímeros.

Para nuestro sistema, dicha constante queda representada por el siguiente sistema de ecuaciones;



y donde se cumple:



$$E_{1/2} - E'_{1/2} = 0,0591 \log K_{\text{con}} \quad (2.2)$$

Por lo tanto, al conocer los potenciales  $E_{1/2}$  y  $E'_{1/2}$ , se conocería la estabilidad termodinámica de la especie de valencia mixta frente a las formas totalmente oxidada y totalmente reducida.

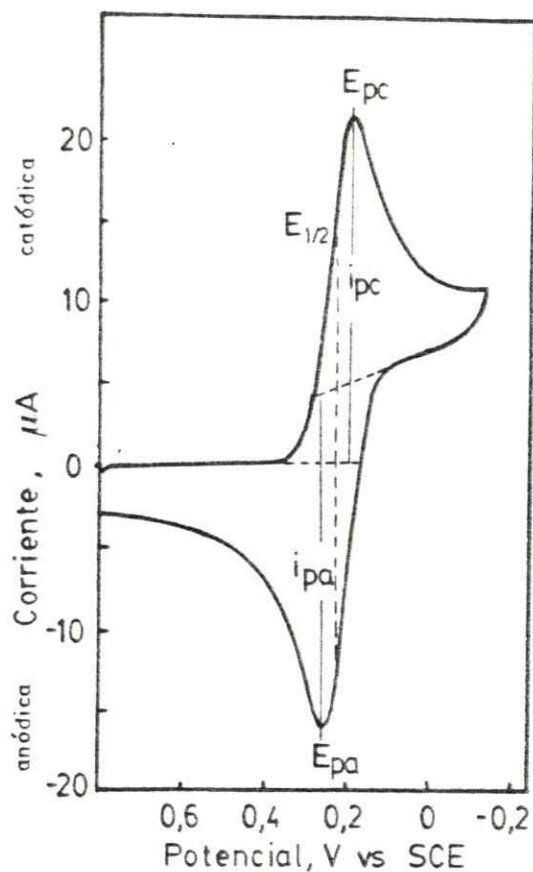
En esta técnica, para un sistema reversible, o sea, un sistema en el cual (36) tanto la especie oxidada como la reducida intercambian rápidamente electrones con el electrodo de trabajo conservando su identidad química, el potencial redox se puede calcular a partir de los correspondientes pico anódico,  $E_{pa}$ , (de oxidación) y catódico,  $E_{pc}$ , (de reducción), según la relación:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (2.3)$$

Estos términos están específicamente en la figura 3, en que se presenta el voltamograma cíclico del  $K_3Fe(CN)_6$ , que se comporta reversiblemente. Debe hacerse notar que el término  $E_{1/2}$  que aparece en la ecuación 2.3, para el caso reversible, coincide con el potencial de media onda polarográfica y, por consiguiente, con el potencial formal para el proceso redox,  $E'_0$ , siempre que (31) los coeficientes de difusión de las especies oxidadas y reducidas se consideren iguales.

Para el caso irreversible, o sea cuando el intercambio de electrones entre una o varias de las especies y el electrodo es lento con respecto a la difusión de la especie hacia el seno de la solución, la ecuación 2.3 ya no es válida. En este caso, tiene importancia el parámetro  $\alpha$ , o coeficiente de transferencia, verificándose (31,37) a los 25°C la ecuación

$$E_p - E_{p/2} = \frac{47,7}{\alpha n_\alpha} \text{ mV} \quad (2.4)$$



Condiciones : concentración : 6 mM ; Electrolito soporte :  $\text{KNO}_3$  1M ;  
 $\nu$  : 50 mV/s ; Electrodo de trabajo : Pt

FIGURA 13 : Voltamograma cíclico reversible [ $\Delta(E_{pc} - E_{pa}) = 59$  mV]  
 para  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  con especificación de parámetros  
 $E_{1/2}$ ;  $E_{pa}$  y  $E_{pc}$ .

en que:

- $E_p$  = Potencial de pico anódico o catódico,  
 $E_{p/2}$  = Potencial a la mitad de la altura del pico,  
 $\alpha$  = Coeficiente de transferencia,  
 $n_\alpha$  = Número de electrones involucrados en la etapa de terminante del proceso redox.

La relación entre el potencial de peak y el potencial formal en un proceso irreversible, es considerablemente más compleja que para el caso reversible, haciéndose principalmente dependiente de la velocidad de barrido, como se puede ver en la ecuación (31)

$$E_p = E'_o - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \left| 0,780 + \ln\left(\frac{D_o^{1/2}}{k^o}\right) + \ln\left(\frac{\alpha n_\alpha F, W}{RT}\right)^{1/2} \right| \quad (2.5)$$

con:

- $E'_o$  = Potencial formal,  
 $D_o$  = Coeficiente de difusión de la especie oxidada,  
 $k^o$  = Constante de velocidad heterogénea standard,  
 $F$  = Faraday,  
 $W$  = Velocidad de barrido.

Entre las dos situaciones extremas descritas anteriormente, existe un comportamiento intermedio o cuasirreversible, difícil de cuantificar.

Con lo mencionado anteriormente, se ve que es fundamental tener criterios para discernir si un proceso redox es reversible o no, siendo el aporte de Nicholson y Shain (38) muy importante en esta área.

Un criterio de reversibilidad es la separación entre los peaks anódico y catódico en un voltamograma cíclico, ya que en el caso reversible se pueden presentar las siguientes si

tuaciones (39)

$$\begin{aligned}\Delta(E_{PC} - E_{Pa}) &= 59 \text{ mv} && \text{(proceso monoelectrónico)} \\ \Delta(E_{PC} - E_{Pa}) &= 42 \text{ mv} && \text{(proceso bielectrónico secuencial)} \\ \Delta(E_{PC} - E_{Pa}) &= 30 \text{ mv} && \text{(proceso bielectrónico simultáneo)}\end{aligned}$$

Entre los dos últimos casos, debe cumplirse que  $E_{1/2} = E'_{1/2}$  en la ecuación 2.0. Un aumento en la magnitud de  $\Delta(E_P)$  reflejaría una irreversibilidad del sistema con respecto a la transferencia de electrones.

Por otra parte, para un proceso reversible, la intensidad de los pico anódico y catódico es la misma, o sea:

$$I_{Pa}/I_{Pc} = 1 \quad (2.6)$$

mientras que en un proceso totalmente irreversible no existe esta relación de intensidad de corriente al invertir el ciclo.

Otros de los criterios que se puede mencionar aquí, es que la razón entre la intensidad de corriente y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, es independiente de esta última, tanto para el proceso reversible como el irreversible cuando no existen otras reacciones químicas acopladas al proceso de oxidoreducción.

El aporte de Nicholson y Shain (38) va más allá de dar criterios de reversibilidad y más bien apunta a predecir mecanismos de reacción o detectar la presencia de reacciones químicas previas o posteriores al proceso redox mismo, estudiando el comportamiento de las variables descritas anteriormente (39). Por ejemplo, aunque la razón  $I_p/w^{1/2}$  es independiente de la velocidad de barrido, tanto para los procesos de transferencia de electrones reversibles como irreversibles, al existir un proceso químico adicional,  $I_p/w^{1/2}$  muestra una de



pendencia con  $W$ , que es característica para cada tipo de proceso. Esto, por lo tanto, permite sacar conclusiones con respecto del mecanismo de la reacción y entender con mayor profundidad, el proceso redox.

### 2.3 Método de determinación de estructura

Los rayos X son ondas electromagnéticas de longitud de onda más corta que la luz visible, del orden de las distancias atómicas que existen en los cristales (40,41,42)

La posición de los rayos X en el espectro electromagnético se muestra en la Tabla 3.

TABLA 3

$\lambda$ (Å)	RADIACION
7700 - 4000	luz visible
4000 - 2000	UV cercano
2000 - 100	UV lejano
100 - 0,02	rayos X
< 0,02	rayos $\gamma$

Para que exista la difracción de ondas en una red cristalina, se deben satisfacer determinadas condiciones geométricas, las que pueden describirse por las ecuaciones de Laue y por las ecuaciones de Bragg. Bragg postuló que al encontrarse los rayos X con un plano de un cristal, la difracción puede considerarse como reflexión. Las condiciones de reflexión de Bragg son formuladas de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.0)$$



A longitud de onda ( $\lambda$ ) constante, el ángulo  $\theta$  es el que condiciona la geometría de la difracción y así sólo depende de la distancia interplanar  $d_x$ . El ángulo de difracción  $\theta$  está determinado por las características propias de la red cristalina. De los ángulos de difracción medidos, es posible calcular la distancia interplanar  $d$ , utilizando la ecuación 3.0. De allí se pueden hacer predicciones acerca del tamaño y simetría de la celda elemental así como del estado de cristalización de la muestra.

Si además de la geometría observada en la difracción se miden las intensidades de los reflejos, es posible, bajo determinadas condiciones, determinar el orden exacto de los átomos en la celda elemental y con esto llevar a cabo un análisis completo de la estructura cristalina.

Las intensidades de los rayos difractados depende del tipo y ordenamiento de los átomos al interior del cristal, luego las medidas de intensidad son una condición importante para el análisis de estructura cristalina.

La intensidad medida es proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda difractada. La fase de la onda no puede obtenerse directamente de la medición. La intensidad de la radiación difractada se ve influida por una serie de factores que se deben tomar en cuenta en la determinación de intensidades. Ellos son:

- a) Factor atómico : La capacidad de difracción de un átomo aumenta con el número de electrones que posee. Este factor es responsable de un debilitamiento de la intensidad total. Este debilitamiento es dependiente del ángulo  $\theta$  y es tomado en cuenta con ayuda del factor atómico " $f_\theta$ ". Se considera el  $f_0$  para un ángulo de difracción de  $0^\circ$  igual al número atómico y se hace disminuir de acuerdo al aumento del ángulo de difracción.

- b) Factor de temperatura : El factor atómico  $f_0$  describe la capacidad de difracción de átomos, iones o moléculas "en reposo", pero en realidad los átomos se encuentran participando en vibraciones. A consecuencia de estas vibraciones térmicas, se originan diferencias de fase entre las ondas difractadas y la intensidad de la difracción disminuye. De acuerdo con la teoría desarrollada por Debye y Waller, el factor atómico se corrige con un factor B dependiente de la temperatura, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$f = f_0 \exp(-B \sin^2 \phi / \lambda^2) \quad (3.1)$$

- c) Factor de estructura : Las relaciones entre el ordenamiento de átomos en un cristal y la intensidad de la radiación difractada son consideradas a través del factor de estructura  $F_{hkl}$ . Ya que la intensidad de los reflejos es proporcional al cuadrado del factor de estructura, de las medidas de difracción sólo se obtiene el valor absoluto  $|F_{hkl}|$ , el que se designa como amplitud de estructura.

Si se designan las amplitudes de onda difractadas por los factores atómicos  $f_0, f_1, f_n$  y los desplazamientos de las fases por las magnitudes  $\phi_1, \phi_n$ , el factor de estructura  $F_{hkl}$  se obtiene de la suma de todas las ondas de los n átomos en la celda elemental,

$$F_{hkl} = f_1 \phi_1 + f_2 \phi_2 + f_n \phi_n \quad (3.2)$$

luego,

$$F_{hkl} = \Sigma(f_n, \phi_n)$$

La superposición de ondas es considerada a través de las sumas de las funciones exponenciales, de esta manera;

$$F_{hkl} = f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} + \dots + f_n e^{i\phi_n} = \sum_n f_n e^{i\phi_n} \quad (3.3)$$

$$e^{i\phi} = \cos \theta + i \operatorname{sen} \theta \quad (3.4)$$

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \cos \phi_n + i \sum_n f_n \sin \phi_n \quad (3.5)$$

El desplazamiento de fase  $\phi$  es, como se mencionó, una función de las coordenadas atómicas. Luego,  $\phi$  para un átomo de coordenadas  $(x,y,z)$  queda definido como:

$$\phi_{xyz} = 2\pi (hx + ky + lz) \quad (hkl), \text{ índices de Miller} \quad (3.6)$$

$$F_{hkl} = \sum_i f_n \exp |2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)| \quad (3.7)$$

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i \sum_n f_n \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) \quad (3.8)$$

Si se determina la estructura cristalina de un compuesto es necesario, posteriormente, refinar dicha estructura. Para esto se fijan las coordenadas atómicas y se intenta obtener una buena concordancia entre factores de estructuras observadas  $F_o$  y valores calculados  $F_c$ . Para definir el grado de acuerdo de una estructura, se utiliza el factor  $R$ , el que se define como:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (3.9)$$

Si el acuerdo entre los valores  $F_o$  de la estructura investigada y los valores  $F_c$  del modelo de estructura elegido es bueno, el valor  $R$  es bajo. Estructuras correctas tienen



valores en  $R < 0,20$ , en una estructura muy bien definida se obtienen valores de  $R$  cercanos a  $0,03$ .

En el transcurso de un ciclo de refinamiento se determinan valores de temperaturas óptimas para cada átomo. En esta etapa avanzada del refinamiento son utilizados factores de temperatura en las tres direcciones del espacio (factores de temperaturas anisotrópicas)

$$U_{ij} = \exp \left| -2\pi^2 (U_{11} a^2 h^2 + \dots + 2U_{12} a^* b^* h k + \dots) \right| \quad (4.0)$$

Finalmente es necesario destacar que los cristales presentan en su estructura interna elementos de simetría característicos. Efectivamente, existen siete sistemas cristalinos, 32 grupos puntuales y 230 grupos espaciales. En el transcurso de un análisis estructural, es necesario obtener información sobre los elementos de simetría de la estructura cristalina.

Las posibilidades de alcance de la técnica de difracción de rayos X dependen del tipo de material de que se dispone, así como también de la técnica de registro de interferencias o de reflexiones. Existen dos grandes enfoques dependiendo si disponemos de polvos cristalinos o monocristales:

- A) Técnica del polvo cristalino : Método Debye-Scherrer  
Método Guinier

Los aparatos son relativamente simples y la aplicación es muy amplia ya que los polvos cristalinos son fáciles de obtener. Los diagramas de polvo sirven para identificaciones de sustancias puras y mezclas de sustancias, además es de gran utilidad para la determinación del tipo de red, así como para obtener información del estado cristalino de la muestra. Sólo en estructuras relativamente simples es útil para



la determinación de la estructura cristalina.

El registro de los datos medidos es en película y en cintas magnéticas.

- B) Técnica del monocristal : Método del cristal rotatorio  
 Método de Weisenberg  
 Método de Precesión  
 Método de Difractómetro

En este grupo de técnicas de difracción de rayos X se utilizan monocristales. A través de condiciones adecuadas de registro, es posible obtener intensidades de muchas familias de planos, y de estos datos de medición es posible determinar de manera exacta la posición de los átomos en la celda elemental (actualmente se usa un difractómetro automático de cuatro círculos).

Los datos medidos pueden ser registrados en película o en cinta magnética.

#### Análisis de la estructura cristalina

A continuación se resumirá las etapas más importantes en la determinación de una estructura cristalina.

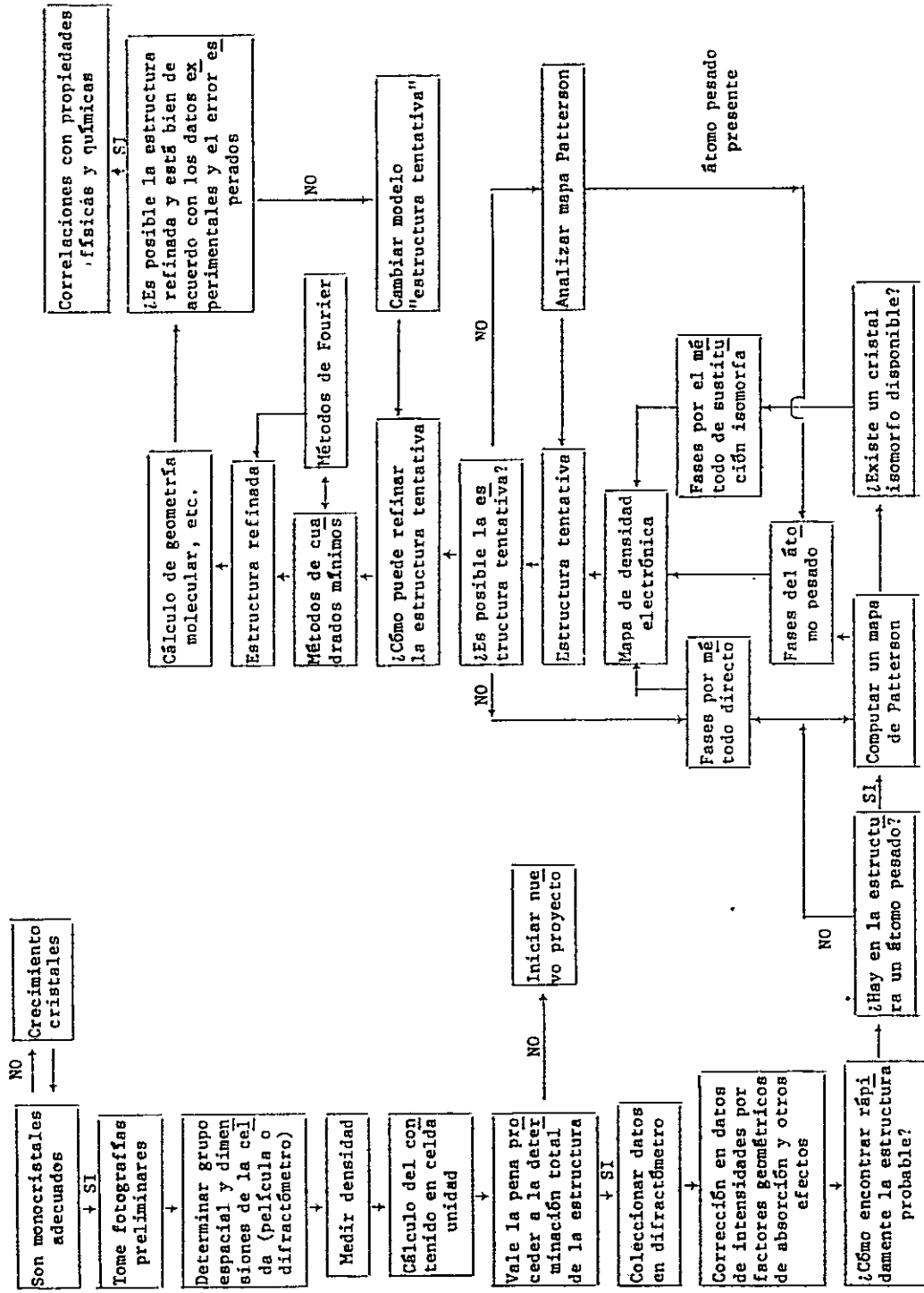


Figura 4: Diagrama de flujo para determinación de estructura cristalina

### 3.0 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Instrumentación y Técnicas

Para la aplicación de las técnicas electroquímicas, espectroscópicas y de Rayos X, se emplearon los siguientes equipos:

##### 3.1.1 Espectros electrónicos UV-vis e IR cercano

Se registraron usando indistintamente los siguientes espectrofotómetros Varian modelo DMS-90 acoplado a un registrador Varian modelo 9176; Varian modelo Cary 17 y el Shimadzu modelo UY-240.

##### 3.1.2 Espectros IR

Para los espectros IR se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer 621 en la región de  $300-4000\text{ cm}^{-1}$ , colocando la muestra en pastillas de KBr.

##### 3.1.3 Espectros EPR

Tanto en estado sólido como en solución se obtuvieron en un espectrómetro Varian 4502 con unidad de resonancia de 100 kilociclos acoplado con un registrador X-Y Hewlett-Packard 7004 B.

##### 3.1.4 Espectros de reflectancia

Estos se determinaron en suspensión de Nujol en un espectrofotómetro Carl Zeiss modelo DMR 22.

##### 3.1.5 Absorción atómica de Cobre

Tales mediciones se registraron en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 360, usando una lámpara Perkin Elmer multielemento.

##### 3.1.6 Susceptibilidad magnética

En estado sólido se determinó mediante el método de Faraday, usando una balanza Cahn con campo magnético permanente homogéneo de 6000 Gauss. En solución se utilizó un espectrofotómetro NMR Varian T-100 de 100 MHz,

haciendo uso del método de Evans(49)

### 3.1.7 Pesos moleculares

Las medidas de pesos moleculares se determinaron mediante un Osmómetro de presión de vapor Knauer conectado a una unidad de medida electrónica universal de temperatura Knauer.

### 3.1.8 Voltametría cíclica y electrólisis a potencial controlado

Los experimentos de voltametría cíclica se efectuaron usando un potenciostato Princeton Applied Research (PAR) modelo 173 con un programador universal modelo 175, registrando los voltamogramas en un inscriptor X-Y Watanabe WX 4301.

Las mediciones de electrólisis a potencial controlado se realizaron mediante un potenciostato PAR.

### 3.1.9 Mediciones de Rayos X

Las mediciones de rayos X se efectuaron en un difractor automático de cuatro círculos, SYNTEX P3, acoplado a un computador Eclipse S/250.

Los diagramas de polvo de rayos X se tomaron con una cámara Warhus de colimación puntual (condiciones de operación: 45 KV, 25 mA), con película plana, utilizando radiación  $Cu_{K\alpha}$  filtrada con Niquel.

## 3.2 Solventes, reactivos y gases

### 3.2.1 Solventes

Para registrar los espectros en algunos análisis químicos y en las mediciones electroquímicas, se usaron solventes MERCK p.a. y BRAND de alta pureza. Todos los solventes antes de ser usados se sometieron a métodos descritos en literatura (43,44) para purificación y/o secado, según necesidad y especificidad de cada uno.



### 3.2.2 Reactivos

Las sales de Cobre comerciales utilizadas fueron todas de procedencia MERCK p.a., al igual que los ligantes 2,2'-bipiridilo y ditiooxamida. El ligante ditiooxalato fue adquirido en la firma Estman Kodac Co. Estos ligantes fueron utilizados sin previa purificación.

### 3.2.3 Gases

Los gases ocupados fueron adquiridos en la firma INDURA. El Nitrógeno se hizo pasar a través de una columna de vidrio con desecantes para eliminar la posible humedad del gas. El  $O_2$  se eliminó por un horno a  $300^\circ C$  con Cu de 99% de pureza.

## 3.3 Síntesis de complejos de Cobre

### 3.3.1 Bis-2,2'-bipiridil tiocianato Cu(II) nitrato monohidrato

Los compuestos se sintetizaron basándose básicamente en la síntesis propuesta por Nonoyama et al. (45). Se disolvieron 2,42 g (2,7 mmol) de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$  en 150 ml de agua caliente ( $70^\circ C$ ) agregando luego ditiooxamida, 0,44 g (1 mmol) disuelto en una pequeña cantidad de agua. La solución cambió de azul a verde, precipitándose un sólido negro. Posteriormente se filtró esta solución por medio de una frita porosa (tipo G) con el fin de separar el sólido negro que se formó al agregar la ditiooxamida. A la solución filtrada se le agregó 2,2'-bipiriridilo, 1,17 g (2,7 mmol) disuelto en agua, formándose inmediatamente una solución verde azulada. A esta mezcla se le agregó 0,42 g (1 mmol) de  $LiOH \cdot H_2O$ , cambiando la acidez de la solución de 6 a 7,8 unidades de pH. Se mantiene esta mezcla bajo agitación y en ambiente de nitrógeno durante cuatro horas a  $70^\circ C$ . Se deja enfriar la solución a temperatura ambiente, precipitando cristales de color verde esmeralda estables a temperatura ambiente. Los cristales fueron lavados con agua, etanol

caliente y eter, secándolos al vacío durante dos días. Es importante hacer notar dos modificaciones que se hicieron a esta síntesis con el fin de evitar la descomposición de la ditiiooxamida y tratar de minimizar la reacción que ésta sufre con el Cu(II):

- a) Se realizó la reacción a 5 °C enfriando el solvente con un baño de hielo, observándose los mismo cambios que en la técnica original y obteniéndose el mismo producto, como lo indica el análisis elemental y el espectro IR.
- b) Se invirtió el orden de los reactantes agregando ditiiooxamida después del bipyridilo y realizando la síntesis a 5 y 70 °C, observándose básicamente lo anteriormente descrito y obteniéndose el mismo producto, como lo indica el espectro IR.

### 3.3.2 ( $\mu$ -ditiiooxalato bis-2,2'-bipyridilo dinitrato Cu(II) trihidrato)

Se disolvieron 2,42 g (2,7 mmol) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 150 ml de agua tridestilada enfriada a 5°C en un baño de hielo, agregando luego  $9,9 \cdot 10^{-1}$  g (4,9 mmol) de ditiiooxalato de potasio disuelto en agua. La solución cambió de color azul a verde oscuro, sin la presencia de sólido, a diferencia de la síntesis del compuesto anterior. A esta solución verde oscura se le agregó 1,17 g Bipy (2,7 mmol) disuelto en agua formándose una solución verde-azulada. A esta mezcla se le agregó  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (punta de espátula) alcanzando una acidez de 7,6 unidades de pH, observándose la precipitación de un sólido verde oscuro en forma de polvo. Se filtra y se separa el sólido, lavándolo repetidas veces con agua tridestilada, etanol caliente y eter. Se intentó sin éxito obtener cristales empleando la técnica de sublimación al vacío. Se realizó esta síntesis a 5°C, ya que a temperatura sobre 30°C

se observa un sólido oscuro al mezclar el ditiooxalato con el nitrato de Cobre.

El rendimiento de ambas síntesis fue aproximadamente de 30 y 85 %, respectivamente.

### 3.4 Metodologías y Técnicas analíticas

#### 3.4.1 Determinación del porcentaje de Cobre

Los análisis del contenido de Cobre en ambos complejos se realizaron por espectroscopía de absorción atómica usando una longitud de onda de 324,7 nm (46), empleando una mezcla aire-acetileno.

Los complejos sólidos se destruyeron por un ataque sucesivo con ácido sulfúrico y nítrico concentrados. Luego se diluyó la muestra con agua para obtener aproximadamente 2-4 mg de Cobre por cada 100 ml de solución.

Las soluciones patrones se prepararon entre 0-5 ppm en medio acuoso, a partir de una solución patrón (Tritiplex) de 1000 ppm de Cobre, obteniéndose una curva de calibración que se ajustó por el método de cuadrados mínimos. Cabe destacar que las titulaciones complexométricas con EDTA no permiten identificar adecuadamente el punto final de la titulación debido a la coloración de los complejos.

#### 3.4.2 Determinación del peso molecular (47,48)

Las mediciones se realizaron por osmometría de presión de vapor usando bencilo como sustancia patrón y DMSO como solvente a una temperatura de medición de 60 °C. Las soluciones patrones se prepararon en un rango de 0,006-0,012 molal y las soluciones de complejos disolviendo una cantidad pesada de muestra en 5 ml de solvente, de manera de caer en el mismo rango de molalidad.

#### 3.4.3 Determinación del punto de fusión

Se realizaron en un equipo Fisher-Johns, poniendo las

muestras en una placa metálica calentada a través de una corriente eléctrica.

#### 3.4.4 Análisis elemental

Las determinaciones de Carbono e Hidrógeno se hicieron en la Facultad de Química de la Pontificia Universidad Católica de Chile, según técnicas de rutina.

#### 3.4.5 Determinación de susceptibilidad magnética

Las mediciones de susceptibilidad magnética de los compuestos sólidos se hicieron de acuerdo con el método de Faraday; en solución, el comportamiento magnético se es tudió por el método de Evans (49), en el cual se midió el desplazamiento de la línea de resonancia del solven te en una solución del complejo, con respecto a la del solvente puro, usando como referencia externa contenido en un capilar previamente sellado. En las modificacio nes se utilizaron soluciones diluidas, conteniendo 1 mg de complejo por ml de solución, para no afectar el ancho en la línea de la señal. La temperatura de medida fue de 35 °C.

#### 3.4.6 Mediciones electroquímicas

En las mediciones de voltametría cíclica, electrólisis a potencial controlado y coulombimetría, se utilizó un potencióstato PAR 173 acondicionado con un módulo detec tor de corriente PAR 176. En las mediciones de voltame tría cíclica se usó además, un programador PAR 175. La variación de potencial v/s corriente o de corriente v/s tiempo, se registró en un inscriptor X-Y Watanabe 4301. Por otra parte, en la coulombimetría se determinó gráficamente el número de Coulombs del área bajo la cur va corriente

La celda empleada en las mediciones de voltametría cícli ca se presenta en la figura 5, mientras que la empleada



en la electrólisis y coulombimetría se muestra en la figura 6.

Las condiciones experimentales para llevar a cabo tales mediciones, se resumen en la Tabla 3

#### 3.4.7 Mediciones de Rayos X

Se realizaron en un difractómetro automático de cuatro círculos SYNTEX P3, para la determinación estructural del complejo, cuya síntesis se detalló en el punto 3.3.1. Esta determinación se llevó a cabo por el método directo, empleando el programa para resolución estructural SHELXTL (50).

Previo de las mediciones en difractómetro se realizaron mediciones en Cámaras de Weisseberg y Precesión con el fin de determinar el grupo espacial y las dimensiones de la celda unidad.

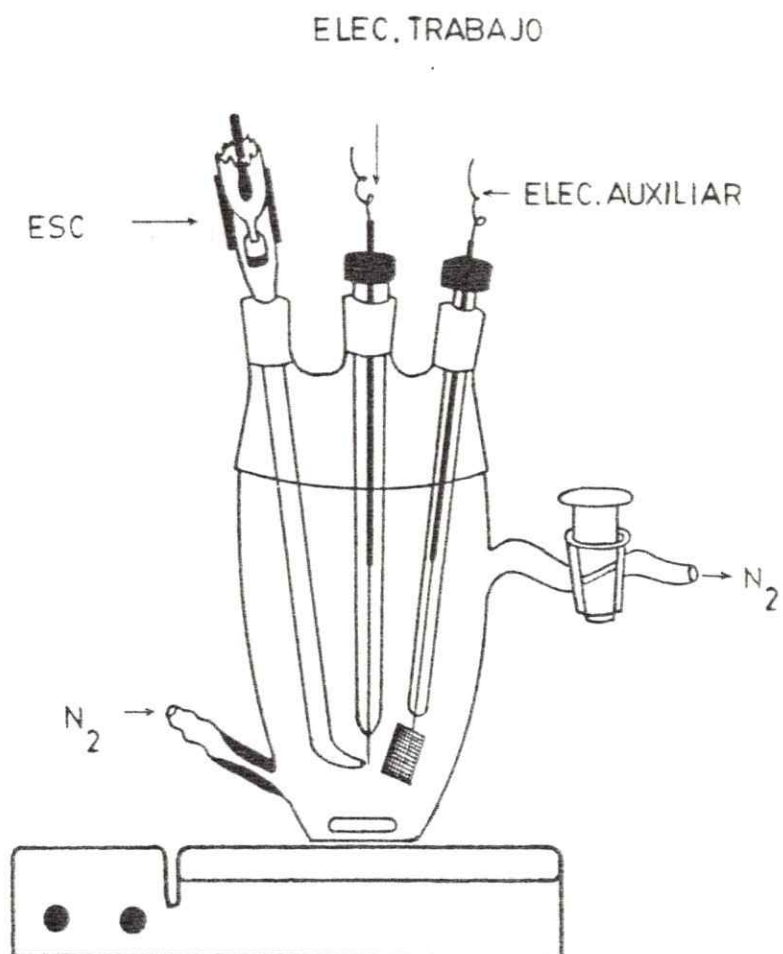


Fig. 5 : Celda para Voltametría Cíclica  
ESC: electródo saturado de calomelano.

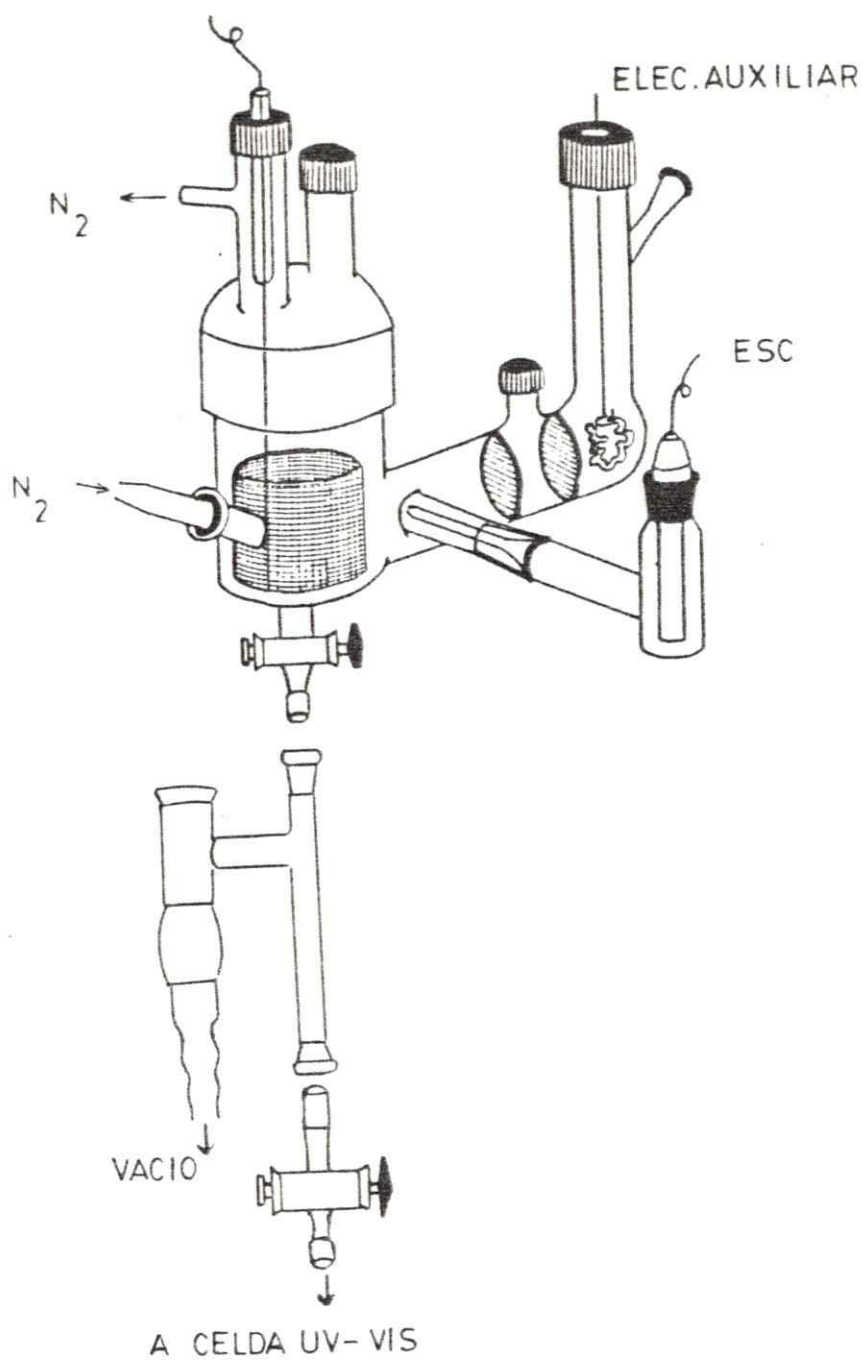


Fig. 6 : Celda para electrólisis y espectroelectroquímica

TABLA 4

Condiciones experimentales para mediciones electroquímicas

COMPLEJO	SOLVENTE	ELECTROLITO SOPORTE (M)	CONCENTRAC COMPLEJO (M)
$\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	DMSO	TEAP $5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Cu}(\text{bipy})\text{COS}]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	DMSO	TEAP $5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$



#### 4.0 RESULTADOS

#### 4.1 CARACTERIZACION DEL COMPUESTO $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCSNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

##### 4.1.1 Determinación de la estructura cristalina

El compuesto cuya síntesis fue detallada en el punto 3.1.1, se obtuvo en forma de polvo cristalino y monocristales. Estos últimos resultaron ser de buena calidad como se demuestra por las fotografías de rotación.

Los parámetros reticulares fueron determinados utilizando las cámaras de Weissenberg y Precesión, empleando una radiación de  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  filtrada con Niquel. La figura 7 muestra una fotografía de precesión del compuesto.

La densidad de los monocristales se determinó por el método de flotación empleando una mezcla  $\text{CHI}_3/\text{Acetona}$ .

Utilizando un complejo de Cobre supuestamente isoestructural (51), se intentó sin éxito indexar las intensidades de los diagramas de polvo obtenidos por microdensitometría de barrido en diagramas Debye-Sherrer de la muestra problema que se indica en la figura 8.

Posteriormente al comprobar que se trataba de un compuesto de estructura desconocida, se midieron las intensidades de las reflexiones en el Instituto Max Plank para la investigación del estado sólido en la República Federal Alemana. El diagrama de polvo fue posteriormente completamente indexado usando las posiciones atómicas obtenidas del análisis de estructura cristalina. Para dicho efecto se usó el programa Lazy-Pulverix (52).

##### Datos cristalinos

La matriz de orientación y los parámetros de la celda fueron determinados en cristales de las dimensiones  $0,25 \times 0,5 \times 0,05 \text{ mm}$  en difractor automático de cuatro círculos SYNTEX P3, con radiación  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$  y monocromador de grafito.

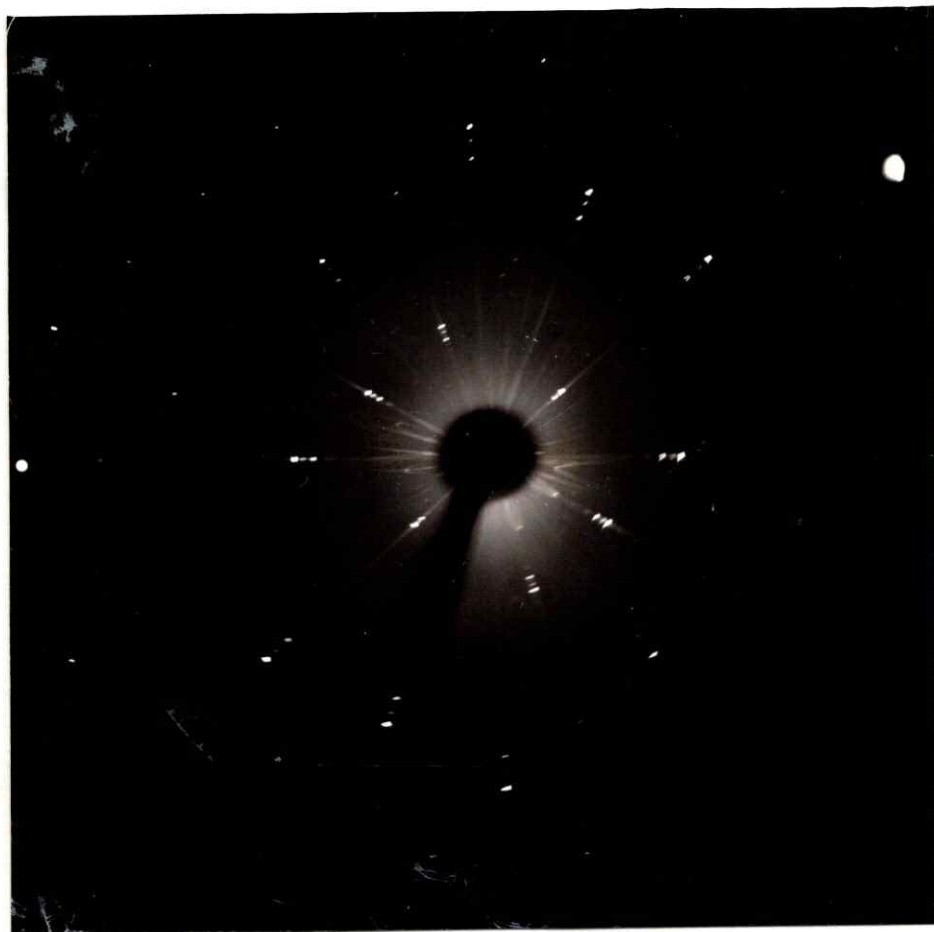


Figura 7: Fotografía de precesión del compuesto  
 $\text{Cu}(\text{bipy})_2 \cdot \text{NCS} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

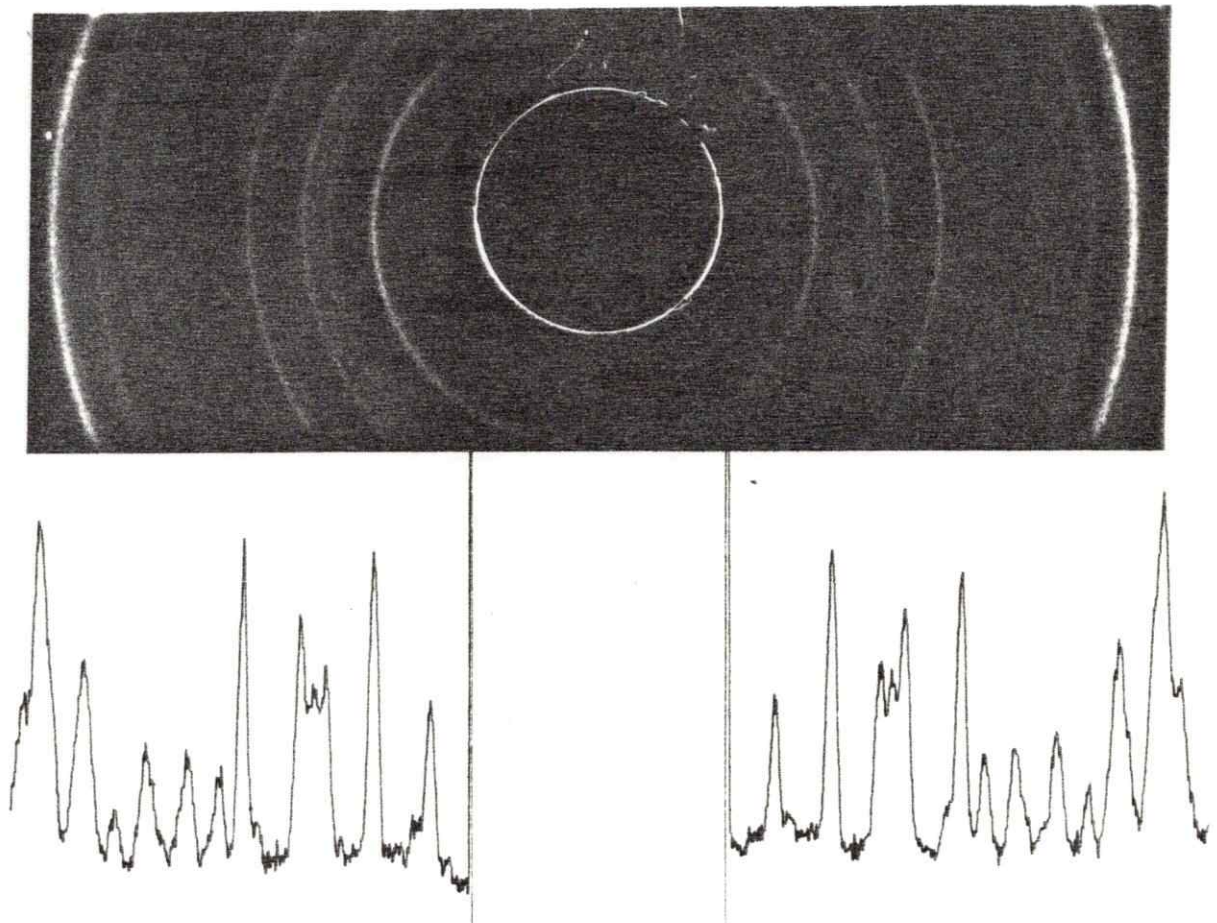


DIAGRAMA DE POLVO Y DENSITOGRAMA ESC. 1:5

Figura 8: Diagrama de polvo y densitograma del compuesto  
 $\text{Cu}(\text{bipy})_2 \cdot \text{NCS} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Se midieron 5043 reflexiones con la técnica  $\psi$ -Scan con  $2\theta < 55^\circ$  en los siguientes rangos de hkl:  $h = 0+15$ ;  $k = -16+16$  y  $l = -10+9$ ; con 5043 reflexiones únicas y correcciones de absorción en  $\psi$ -Scan; de ellos se observaron 4140 reflexiones con  $F > 3\sigma(F)$ . La estructura cristalina fue resuelta usando el método de determinación directa de fase. Los parámetros fueron refinados anisotrópicamente usando el método de cuadrados mínimos con una matriz Block diagonalizada con el programa SHELXTL. La posición de los átomos de hidrógeno fue calculada geométricamente y considerada isotrópicamente en todos los refinamientos, con excepción de aquellos correspondientes a la molécula de agua. 304 parámetros fueron refinados con una razón de sobredeterminación (m/n) de 13,5 y  $R = 0,041$ ,  $R_w = 0,040$ .

Las posiciones finales y los parámetros térmicos equivalentes están en el Apéndice 1. En la Tabla 5 están las distancias y ángulos de enlace más importantes.

En el Apéndice 1 se encuentra la lista completa de los parámetros térmicos y distancias y ángulos de enlace.

La figura 9 muestra el catión complejo con el esquema de numeración de átomos.

Las figuras 10 y 11 muestran la celda unitaria de complejo  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCSNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en los planos reticulares a-b y b-c, respectivamente.

$\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCSNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  cristaliza en geometría triclinica en el grupo espacial  $P_{\bar{1}}$  ( $N^\circ 2$ ) con las constantes de red:

$$\begin{array}{lll}
 a = 12,098 (4) \text{ \AA} & \alpha = 102,30 (3)^\circ & V = 1100,6 (6) \text{ \AA}^3 \\
 b = 12,810 (5) \text{ \AA} & \beta = 107,56 (2)^\circ & d = 1,551 \text{ mg/m}^3 \\
 c = 7,777 (2) \text{ \AA} & \gamma = 76,03 (3)^\circ &
 \end{array}$$

La celda elemental contiene  $Z = 2$  unidades. El empaque



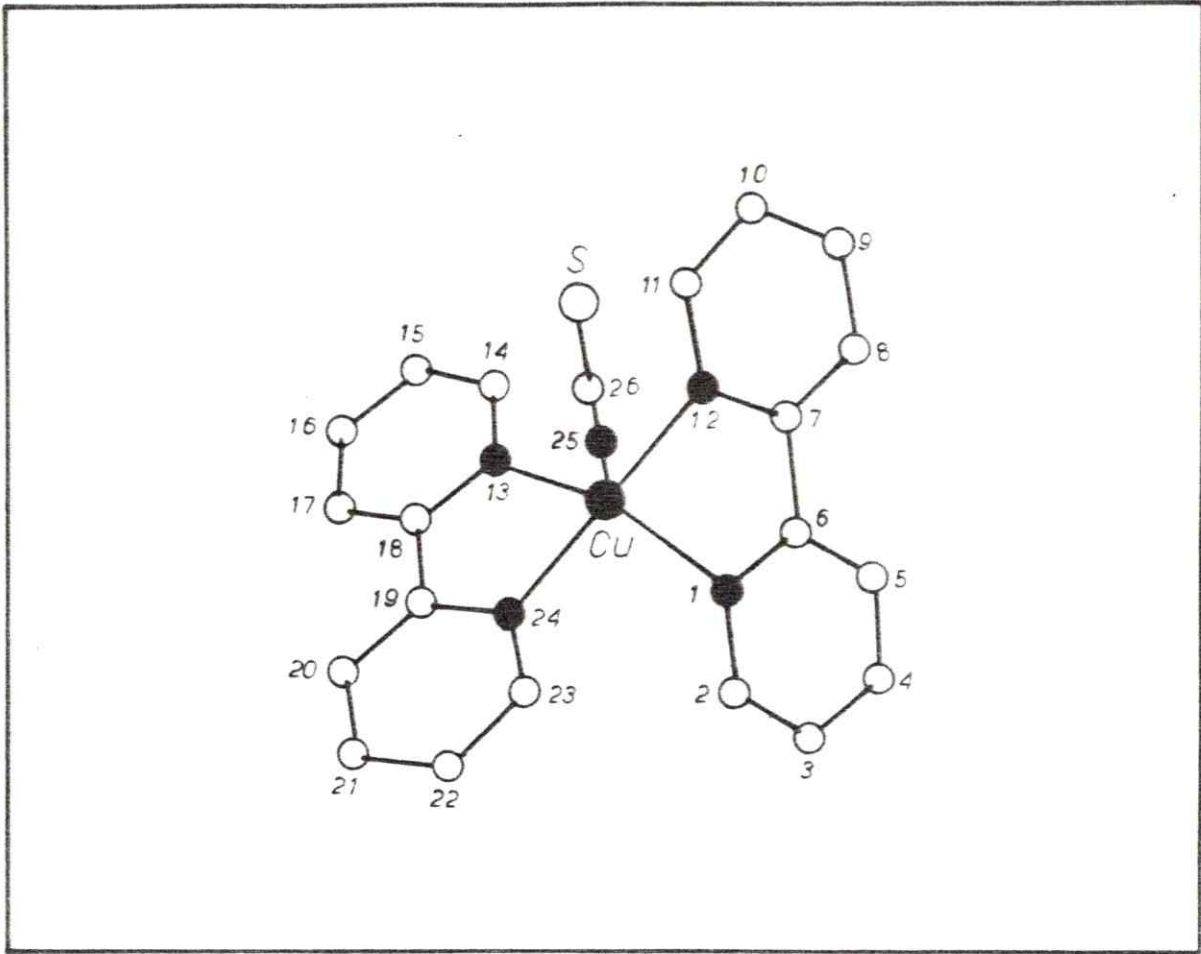


Figura 9: Cati3n complejo  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

(●) Nitr3geno

(○) Carbono

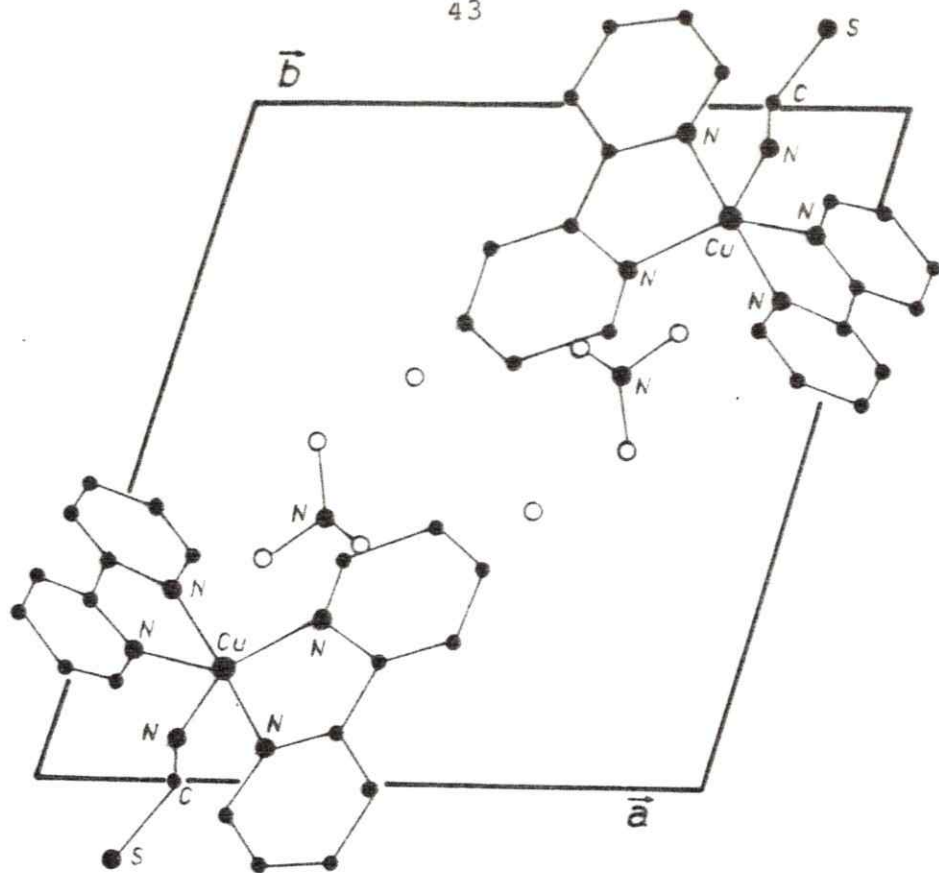


Figura 10: Celda unitaria del complejo  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  en el plano reticular  $a$ - $b$

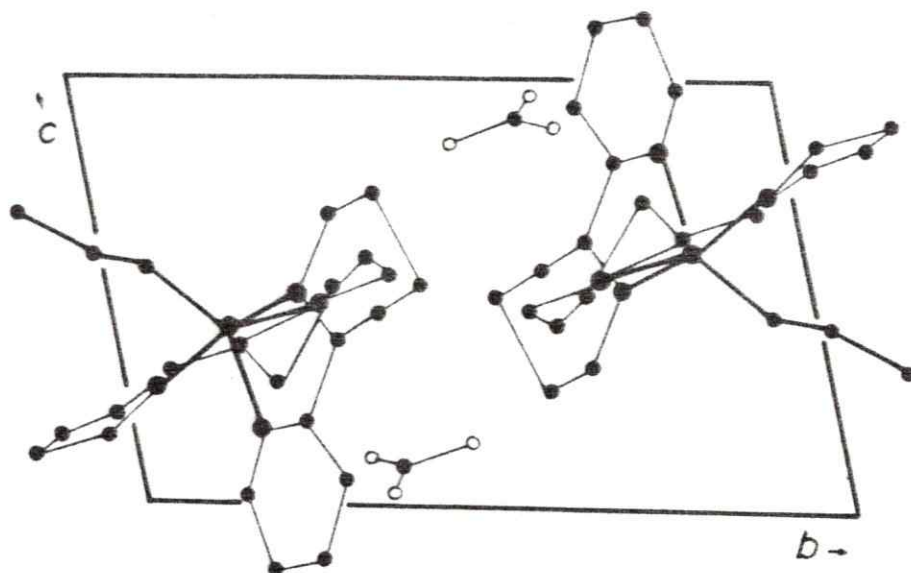


Figura 11: Celda unitaria del complejo  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  en el plano  $b$ - $c$

Tabla 5 : Distancias y ángulos de enlace más importantes para el compuesto  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Distancia de enlace Cu-N (Å)

<u>Enlace</u>	<u>Distancia (Å)</u>
Cu-N(12)	1,989 (2)
Cu-N(24)	1,994 (2)
Cu-N(25)	2,010 (3)
Cu-N(13)	2,080 (2)
Cu-N(1)	2,077 (3)

Ángulos de enlace ( )°

N(24)-Cu-N(12)	176,4 (1)
N(25)-Cu-N(1)	123,5 (1)
N(13)-Cu-N(25)	117,1 (1)
N(13)-Cu-N(1)	119,9 (1)
S-C(26)-N(25)	178,7 (2)

Entre paréntesis se muestran los números correspondientes a la ubicación de los átomos en la figura 9, y el error en las mediciones.

tamiento cristalino se completa con los aniones nitratos y la molécula de agua no coordinada.

La estructura cristalina del complejo de cobre consiste en un catión discreto  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}^+$  y aniones  $\text{NO}_3^-$ , donde la estructura molecular del catión consiste en un ión metálico central (Cu) rodeado por dos ligandos bipyridilos y un isotiocianato. La geometría resulta bien descrita como una bipirámide trigonal. Si observamos la bipirámide trigonal, N(1), N(13) y N(25), constituyen los ligandos ecuatoriales, mientras que N(12) y N(24) ocupan las posiciones axiales. La distancia  $\text{Cu}-\text{O}(\text{NO}_3^-)$  está lejos de una unión química ( $d_{\text{Cu}-\text{O}} \sim 3.85 \text{ \AA}$ ).

#### 4.1.2 Espectros IR

Las figuras 12 y 13, muestran el espectro IR de los ligantes bipyridilo y tiocianato hidratado en el rango de 300-4000  $\text{cm}^{-1}$  en KBr.

La figura 14 muestra el espectro IR del compuesto de cobre obtenido por el método de síntesis que se detalló en el punto 3.3.1.

En la zona de alta frecuencia del espectro, se observa una banda ancha centrada a los 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Lucchesi y Glasson (53) han demostrado que el agua reticular absorbe entre los 3550-3200  $\text{cm}^{-1}$  asignándolo a estiramientos OH simétricos y asimétricos, en donde la energía  $\text{OH}_{\text{as}}$  es mayor que  $\text{OH}_{\text{s}}$ . Muchos otros autores han realizado estudios vibracionales detallados en sales inorgánicas hidratadas, proponiendo las mismas asignaciones para esta zona del espectro (54-61).

A los 2050  $\text{cm}^{-1}$  se aprecia una banda intensa y aguda. Al revisar la bibliografía, muchos autores han asignado esta banda a una frecuencia de estiramiento C=N proveniente del grupo  $\text{NCS}^-$  (62-65).

En la zona media de espectro se observan dos bandas de poca intensidad; una a 1630  $\text{cm}^{-1}$ , la cual ha sido asignada a



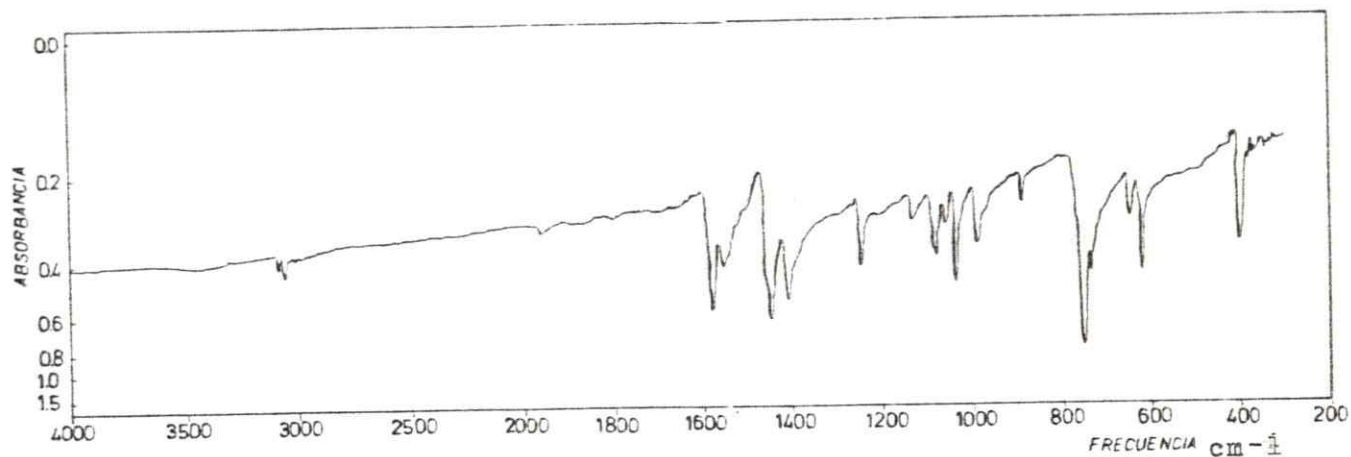


Figura 12: Espectro IR del ligante 2,2'-bipiridilo en el rango de 300-4000  $\text{cm}^{-1}$  en KBr

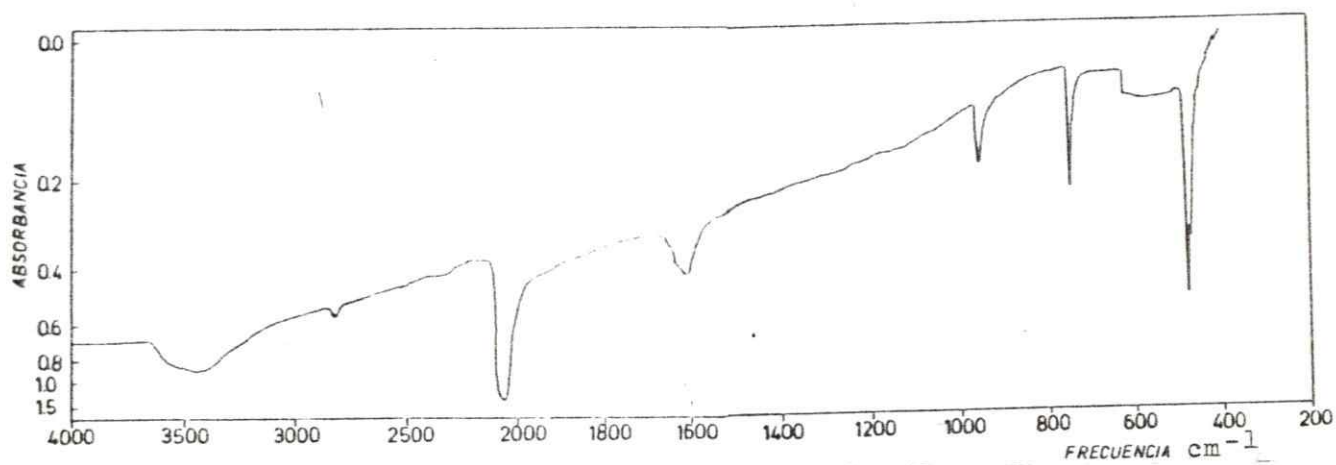


Figura 13: Espectro IR del ligante tiocianato de potasio en el rango de 300-4000  $\text{cm}^{-1}$  en KBr

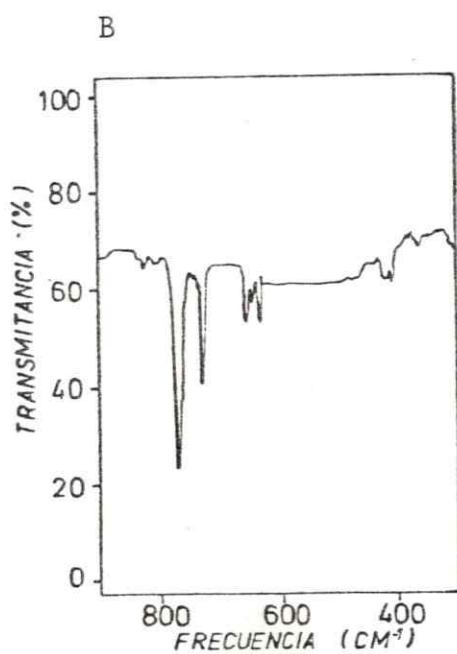
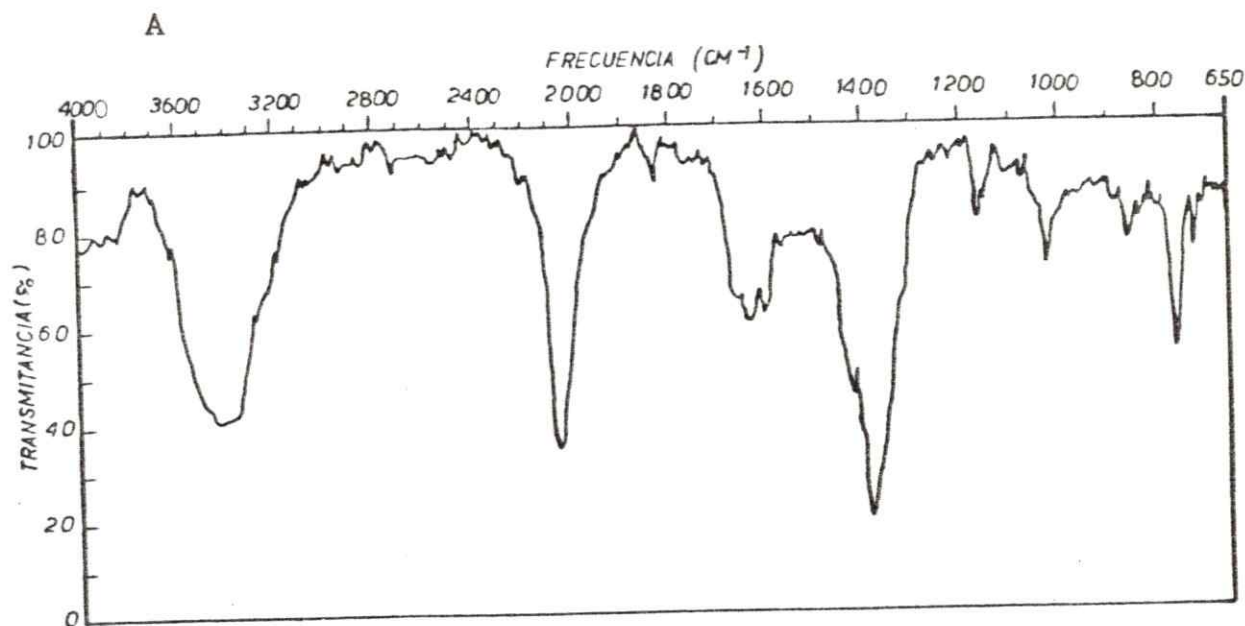


Figura 14: Espectro IR del compuesto  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  en el rango de  $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  en KBr (A) y  $300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  en KBr (B).

una deformación HOH del agua reticular (53) y la otra a los  $1600\text{ cm}^{-1}$  asignada a estiramientos C=N y C=C del ligante bipiridilo (66).

A los  $1380\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda ancha e intensa que ha sido asignada por muchos autores a una frecuencia de estiramiento del grupo  $\text{NO}_3^-$ , simétricas y asimétricas (67-70).

A los  $1160\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de poca intensidad la cual ha sido asignada a deformaciones en el plano del anillo-H (66).

A los  $1020\text{ cm}^{-1}$  se ve una banda poco intensa, la cual ha sido asignada por J.S.Strukl et al., a una deformación fuera del plano del anillo-H del bipyridilo (66).

A los  $770\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda relativamente intensa que ha sido asignada a un estiramiento C=S del grupo  $\text{SCN}^-$  (62-65).

A los  $730\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda menos intensa que la anterior, la cual se ha asignado a una deformación fuera del plano del anillo-H (68).

Inmediatamente bajo los  $700\text{ cm}^{-1}$  se observan tres bandas juntas de poca intensidad, situadas a los  $651$ ,  $645$  y  $630\text{ cm}^{-1}$ , las cuales han sido asignadas a deformaciones del anillo en el plano (66).

A los  $471\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de muy poca intensidad, la cual ha sido asignada a una deformación del grupo  $\text{SCN}^-$  (62).

A los  $430\text{ cm}^{-1}$  y  $410\text{ cm}^{-1}$ , se aprecian dos bandas de poca intensidad, las cuales se pueden asignar a  $\nu\text{Cu-N}$  (axial) y  $\nu\text{Cu-N}$  (ecuatorial), considerando las distancias de enlace Cu-N encontradas en la estructura cristalina del compuesto. Es importante hacer notar que existe mucha controversia en la bibliografía (71-78) con respecto a la asignación de esta banda, localizándola en un rango bastante amplio que va de los  $500$  a los  $300\text{ cm}^{-1}$ , dependiendo de la estructura molecul

lar del ligante aminado.

A los  $360\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de muy poca intensidad, la cual ha sido asignada a deformaciones fuera del plano de los biperidilos.

La absorción aguda y de débil intensidad relativa centrada a los  $310\text{ cm}^{-1}$ , es asignada a una deformación fuera del plano de los anillos biperidilos, causando una torsión entre ellos.

Todo lo anteriormente descrito es absolutamente concorde con la estructura cristalina determinada para este compuesto, mediante difracción de rayos-X.

En la Tabla 6 se resumen las frecuencias infrarrojo y las asignaciones de banda del complejo Bis (2,2-biperidilo)-Tiocianato Cobre (II) Nitrato Monohidrato,  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCSNO}_3\text{H}_2\text{O}$ .

TABLA 6

Complejo	Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación de la banda
$\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCSNO}_3\text{H}_2\text{O}$	3400 (ancha)	$\nu$ OH y $\nu_{as}$ OH
	2050 (aguda)	$\nu^{\text{S}}\text{C}=\text{N}$ ( $\text{SCN}^{\text{S}}$ )
	1630 (aguda)	$\delta$ HOH (hidratación)
	1600 (aguda)	$\nu$ C=N y C=C (bipy)
	1380 (ancha)	$\nu$ y $\nu_{as}$ $\text{NO}_3$ (s/coord)
	1160 (ancha)	$\delta^{\text{S}}\text{C}-\text{H}$
	1020 (aguda)	$\rho$ CH
	770 (aguda)	$\nu$ C=S
	730 (aguda)	$\rho$ CH
	651 (aguda)	
	645 (aguda)	$\delta$ (anillo)
	630 (aguda)	
	471 (ancha)	$\delta$ $\text{SCN}^-$
	430 (aguda)	$\nu$ Cu-N (ecuatorial)
	410 (aguda)	$\nu$ Cu-N (axial)
360 (aguda)	$\delta$ < H (bipy)	
310 (aguda)	$\rho$ (anillo)	

$\nu$  : estiramiento

$\delta$  : deformación

$\rho$  : torción



#### 4.1.3 Características fisicoquímicas del compuesto

Bis(2,2'-bipiridilo)<sub>2</sub>Tiocianato Cobre (II) Nitrato Monohidrato,  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , en dimetilsulfóxido (DMSO)

La figura 15 muestra los espectros electrónicos del complejo en solución de DMSO y en estado sólido. El complejo, tanto en solución como en estado sólido, presenta una banda ancha centrada en los 700 nm, la cual ha sido asignada a una interacción normal metal ligando o banda debida al campo ligante.

En la zona del UV cercano, a los 370 nm, aparece en solución un hombro sobre una banda más intensa; este hombro no está presente en el espectro del complejo en estado sólido y seguramente se trata de una banda parcialmente cubierta por la intensa banda de transferencia de carga del complejo. Muchos autores han demostrado que esta banda en la región de los 370 nm es característica de complejos binucleares de cobre (79,80).

Las mediciones de susceptibilidad magnéticas realizadas en solución, indican la existencia de paramagnetismo ( $\mu=1,45$  MB); por otra parte, la solución del complejo no exhibe líneas en el espectro de EPR, probablemente por efectos térmicos.

Estos resultados unidos a la determinación del peso molecular en solución, y a los estudios electroquímicos del complejo, que se analizarán a continuación, nos permiten postular la existencia de una especie dimérica en solución de DMSO.

Resulta interesante destacar el corrimiento de la banda C=S a menor energía, desplazándose aproximadamente  $10\text{ cm}^{-1}$  respecto a la misma banda en estado sólido (figura 16), lo que sería un corrimiento en la dirección correcta si se piensa que la dimerización se realiza por el extremo libre del

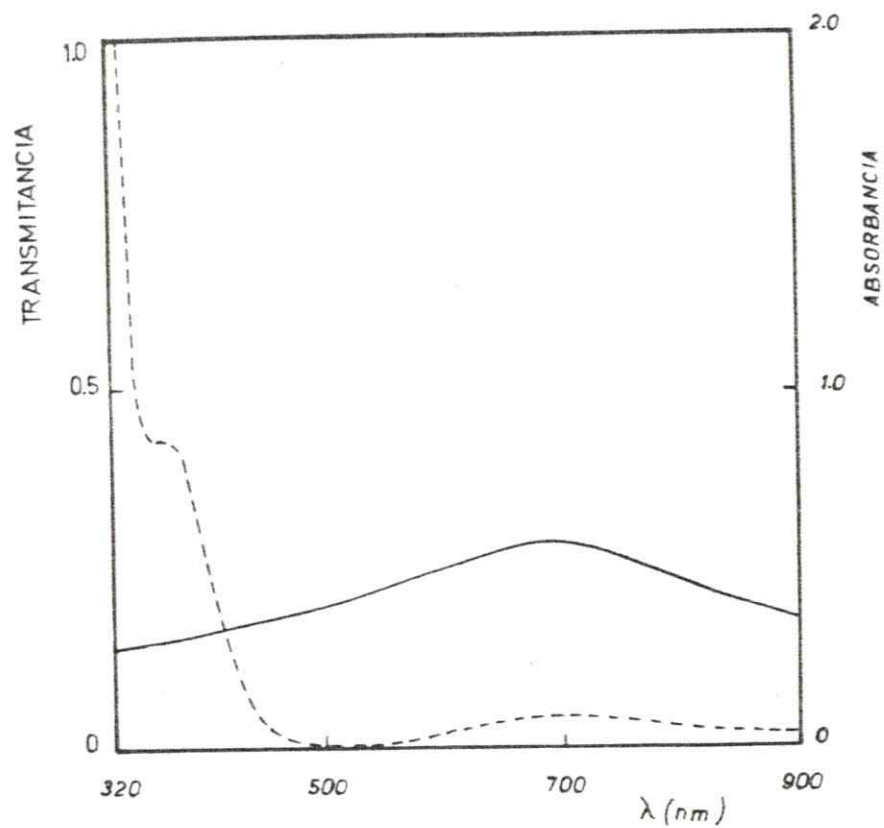


Figura 15: Espectros electrónicos del compuesto  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  en solución (DMSO) (---) y en estado sólido (—).

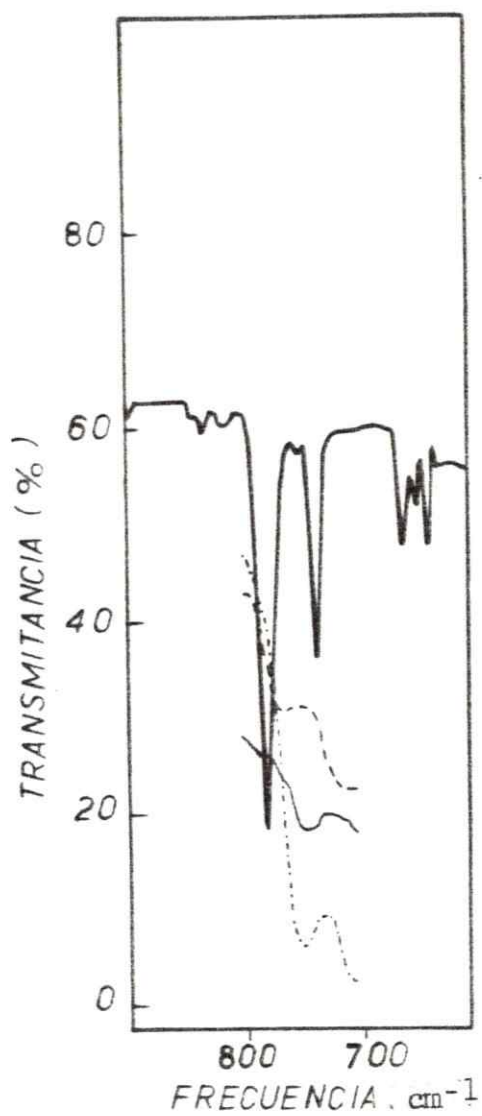


Figura 16: Espectro IR del complejo  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  medido en solución y en fase sólida en la zona de vibración C=S (— complejo sólido, --- complejo solución, -·-·- KSCN sólido, ···· KSCN solución).

grupo  $\text{NCS}^-$ , actuando los dos  $\text{NCS}^-$  como puentes entre los  $\text{Cu(II)}$  (figura 29).

En la Tabla 7 se resumen las características principales del complejo  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  en solución y en el estado sólido.

TABLA 7

Estado	PM ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Susceptibilidad magnética (MB)	Bandas UV	EPR
Sólido	541	1,82	700	4
Solución (DMSO)	1160	1,45	700-370	-

#### 4.1.4 Estudio electroquímico

Los resultados electroquímicos del compuesto  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , se analizarán en base a estudios voltamétricos apoyados por otras técnicas tales como espectroscopía UV-vis y electrólisis a potencial controlado, de esta manera, se conocerá el comportamiento redox del compuesto.

Las figuras 17 y 18 muestran los voltamogramas cíclicos de los ligantes 2,2'-bipiridilo y  $\text{SCN}^-$  en DMSO, en el rango de +0,6 a -1,5 V. En ellos pueden apreciarse ligeras inflexiones, casi imperceptibles, al realizar los barridos hacia potenciales catódicos como anódicos. De acuerdo a estos resultados, puede decirse que los ligantes no presentan ondas de óxido-reducción en este rango de potencial y que los procesos redox observados en la voltametría cíclica del complejo  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , que se examinan a continuación, corresponden a óxido-reducciones propias del complejo, probablemente a procesos centrados en los orbitales del metal.



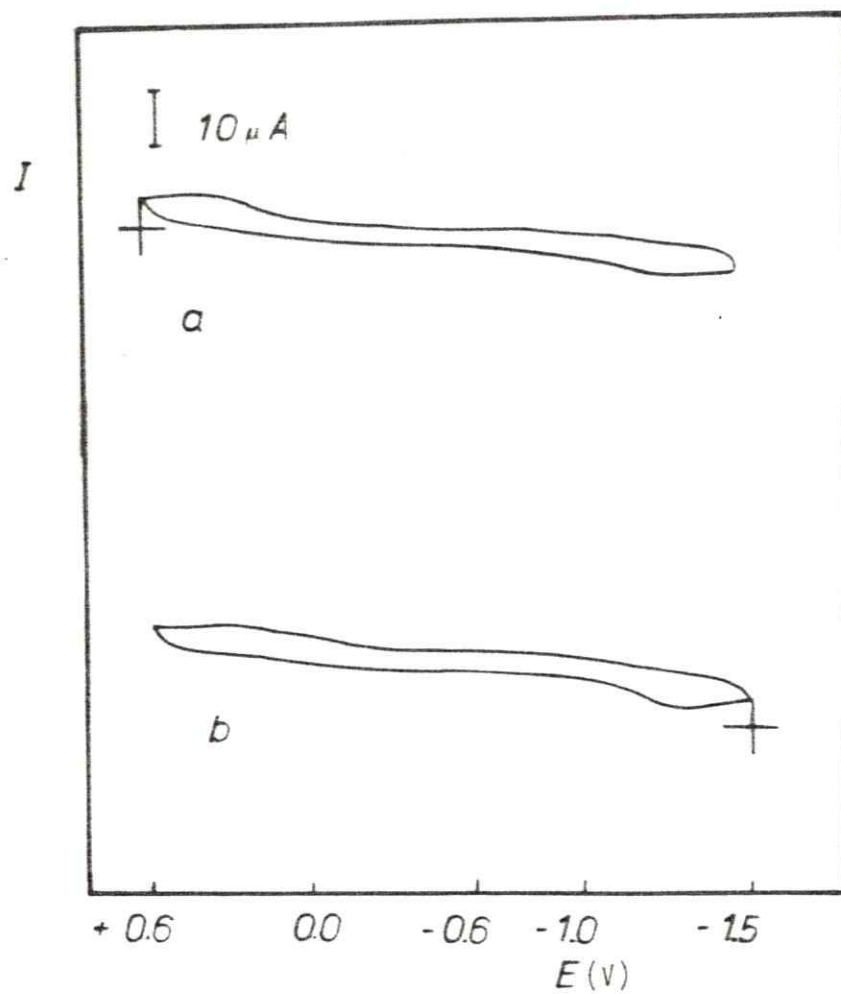


Figura 17: Voltamograma cíclico del ligante 2,2'-bipiridilo en el rango de +0,6 a -1,5 V

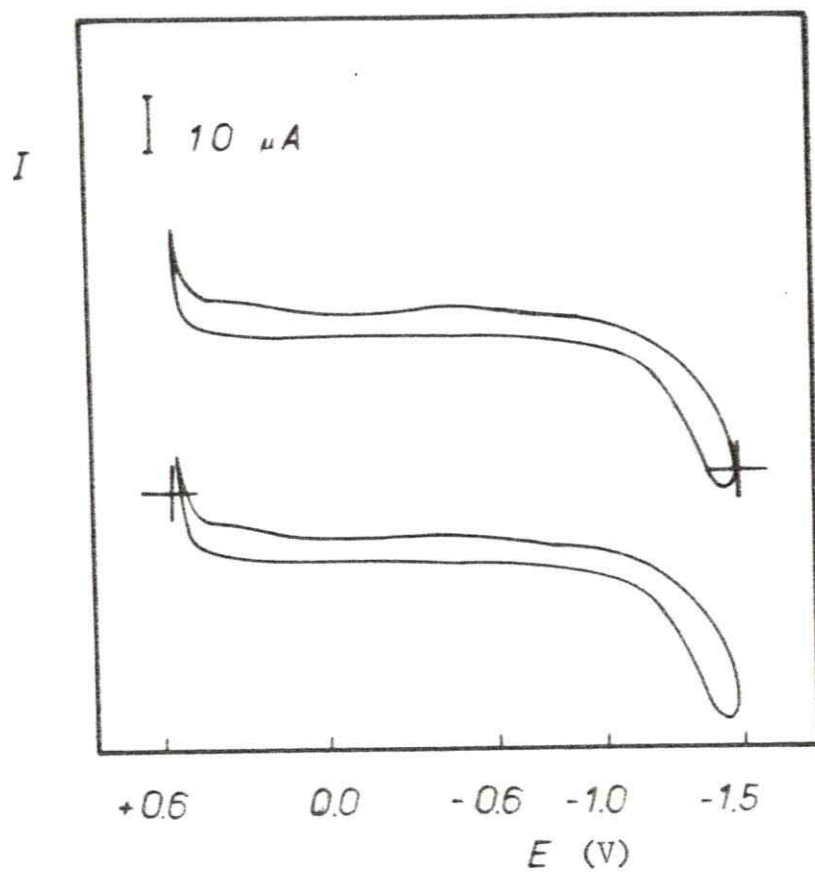


Figura 13: Voltamograma cíclico del ligante tiocianato de potasio en el rango de +0,6 a -1,5 V referido a ESC.

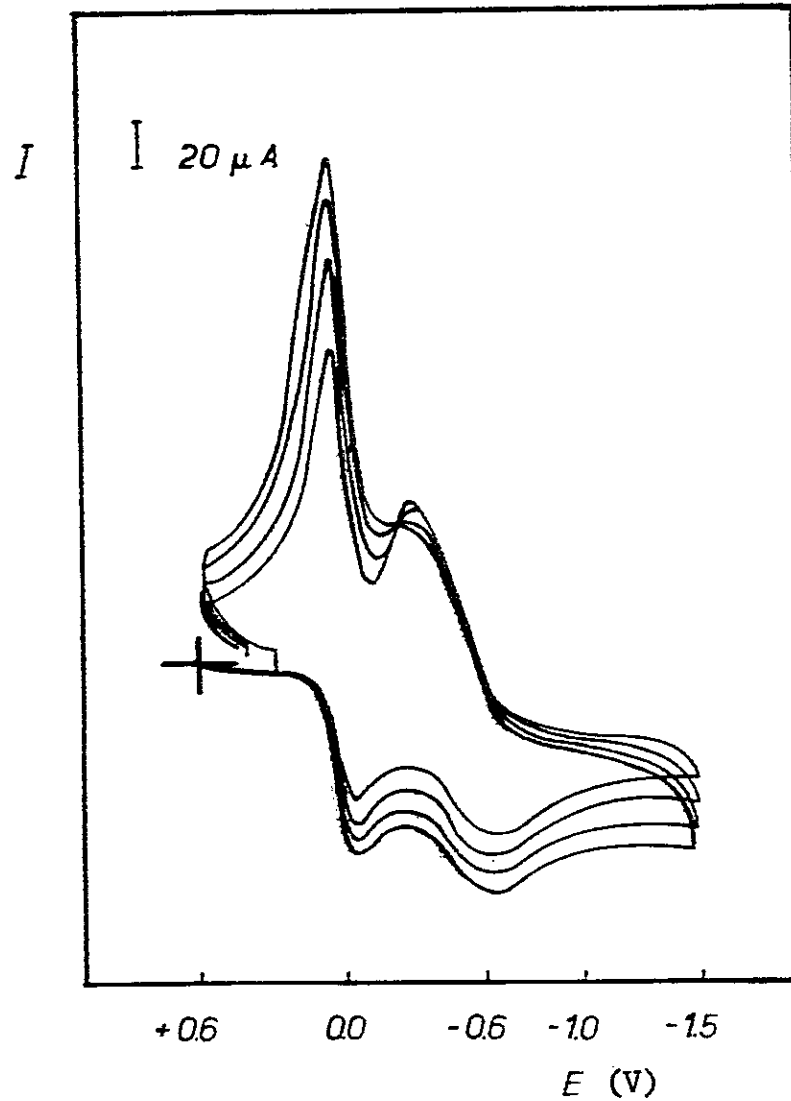


Figura 19: Voltamograma cíclico del complejo  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  en DMSO, en el rango de +0,6 a -1,5 V, medido a diferentes velocidades de barrido ( $v = 50, 100, 150, 200 \text{ mVs}^{-1}$ ).

La figura 19 muestra el V.C. del complejo  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}^+$  en DMSO. En él se puede observar que existen dos ondas de reducción ( $E_{pc}^1$ ) en  $-0,040$  y  $-0,61$  V al realizar el barrido hacia potenciales catódicos. De la misma manera, al realizar el barrido hacia potenciales positivos, se observan dos ondas de oxidación ( $E_{pa}^1$ ) en  $-0,30$  y  $+0,040$  V. La separación de ondas para el primer proceso redox  $|E_{pa}^1 - E_{pc}^1|$  es de  $80$  mv y de  $310$  mv para el segundo proceso redox. Analizando los parámetros electroquímicos para la primera onda de reducción, es posible determinar que la razón  $I_{pa}^1/\sqrt{v}$  es independiente de la velocidad de barrido. También se puede observar que  $|E_{pa}^1 - E_{pc}^1|$  es aproximadamente  $60$  mv a medida que la velocidad de barrido disminuye. Por otra parte, la linealidad que se observa de la gráfica  $I_{pc}^1 v/s \sqrt{v}$ , es consistente con un proceso de transferencia electrónica controlada difusionalmente. El proceso de transferencia electrónica se comporta esencialmente reversible a bajas velocidades, pero a medida que aumenta la velocidad de barrido, la onda se aparta progresivamente de la reversibilidad.

Todo lo anteriormente expuesto es consistente con el comportamiento esperado para una transferencia electrónica cuasireversible (81-83).

La electrólisis a potencial controlado a  $-0,150$  V, indica que en el primer proceso de reducción hay involucrado un mol de electrones por mol de complejo inicial, observándose al mismo tiempo, un cambio en la coloración de la solución de un verde esmeralda a un rojo violeta. El espectro electrónico de la solución electrolizada, que se muestra en la figura 20, presenta tres bandas a los  $1050$ ,  $570$  y  $450$  nm.

Es importante destacar la banda de absorción que aparece a los  $1050$  nm, ya que esta ha sido asignada a una banda de intervalencia en compuestos de valencia mixta (84).

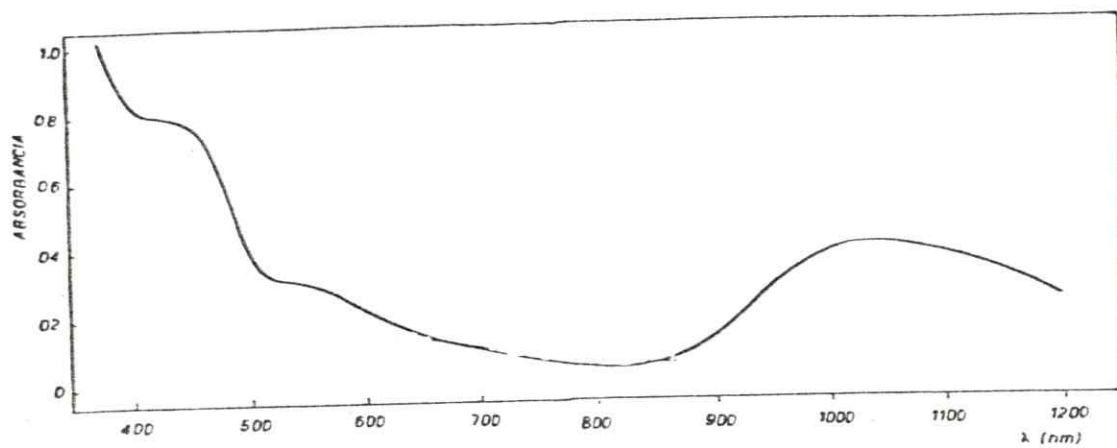


Figura 20: Espectro electrónico de una solución del compuesto  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  electrolizada a  $-0,150\text{ V}$



Considerando los antecedentes anteriormente expuestos, se puede postular que la primera onda de reducción estudiada corresponde a una reducción de una especie dimérica de cobre totalmente oxidada, a una especie de  $\text{Cu(II)-Cu(I)}$ .

Es importante destacar que el complejo de  $\text{Cu(II)-Cu(I)}$  formado en el barrido anódico al ser totalmente oxidado, presenta un espectro electrónico distinto de la solución antes de electrolizar.

La electrólisis a potencial controlado a  $-0,750$  V correspondiente al segundo pico de reducción indica que en el proceso de reducción hay involucrado 2 moles de electrones por mol de complejo inicial, produciéndose un cambio en la coloración de la solución de verde esmeralda a incoloro, sin depósito de cobre metálico, pasando por el rojo violeta, correspondiente a la especie de valencia mixta. El espectro electrónico de la solución electrolizada no presenta bandas en la zona entre los  $350-1100$  nm, presentando todas las características de  $\text{Cu}^+$ .

Considerando los antecedentes anteriormente expuestos, se puede postular que la segunda onda de reducción estudiada corresponde a una reducción de una especie dimérica de cobre totalmente oxidada a una especie de  $\text{Cu(I)-Cu(I)}$  o  $2\text{Cu(I)}$ .

Es importante destacar que la electrólisis a potencial regulado en barrido anódico a  $-0,150$  V regenera el complejo de valencia mixta.

Además es importante destacar que cuando se usa un potencial más negativo,  $-0,950$  V, permite observar el depósito de cobre metálico, requiriéndose cuatro electrones para este proceso.

En la Tabla 8 se resumen los parámetros electroquímicos más importantes para el primer y segundo proceso redox del complejo estudiado.

TABLA 8

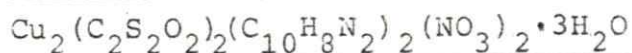
Parámetros electroquímicos para el compuesto  
 $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}][\text{NO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  en DMSO

	vel (mvs <sup>-1</sup> )	E <sub>pc</sub> /V	E <sub>pa</sub> /V	ΔE <sub>p</sub> (mV)	I <sub>pc</sub> (mA)	I <sub>pa</sub> (mA)
A*	50	-0,01	0,05	60	35	47
	100	-0,01	0,05	60	50	68
	150	-0,01	0,05	60	55	81
	200	-0,04	0,04	80	57	132
	300	-0,04	0,04	80	67	170
	400	-0,04	0,04	80	74	195
	500	-0,04	0,04	80	80	212
B*	50	-0,45	-0,26	190	35	44
	100	-0,46	-0,26	200	52	48
	150	-0,48	-0,26	220	70	52
	200	-0,61	-0,30	310	72	58
	300	-0,62	-0,30	320	82	60
	400	-0,65	-0,31	340	90	64
	500	-0,66	-0,31	350	98	69

A\* Parámetros electroquímicos para el primer proceso redox

B\* Parámetros electroquímicos para el segundo proceso redox

## 4.2 CARACTERIZACION DEL COMPUESTO

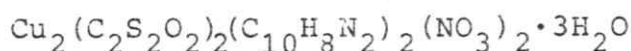


4.2.1 La siguiente tabla muestra los resultados del análisis elemental para el complejo de cobre cuya síntesis se detalló en el punto 3.3.2.

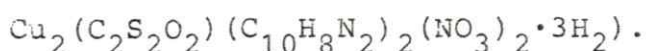
TABLA 9

% Cu	% C	% H	PM(gmol <sup>-1</sup> )	μ MB
17,65	37,0	2,95	750	1,41
(17,23)*	(36,0)*	(3,00)*	(737,6)*	< 1,73

( )\* Valores teóricos suponiendo la fórmula



De ella se desprende que los resultados experimentales son consistentes con la fórmula teórica mínima



La susceptibilidad magnética medida en estado sólido y a temperatura ambiente, es característica de especies binucleares con alguna interacción magnética.

La figura 21 muestra el espectro electrónico del complejo medido en solución y en fase sólida, donde se observa en ambos espectros dos bandas centradas alrededor de 700 y 680 nm. Estos antecedentes más el resultado del peso molecular, indican que la unidad básica se mantiene en solución.

## 4.2.2 Espectros IR

La figura 22 muestra el espectro IR del compuesto de cobre sólido obtenido por el método de síntesis que se detalló en el punto 3.3.2.

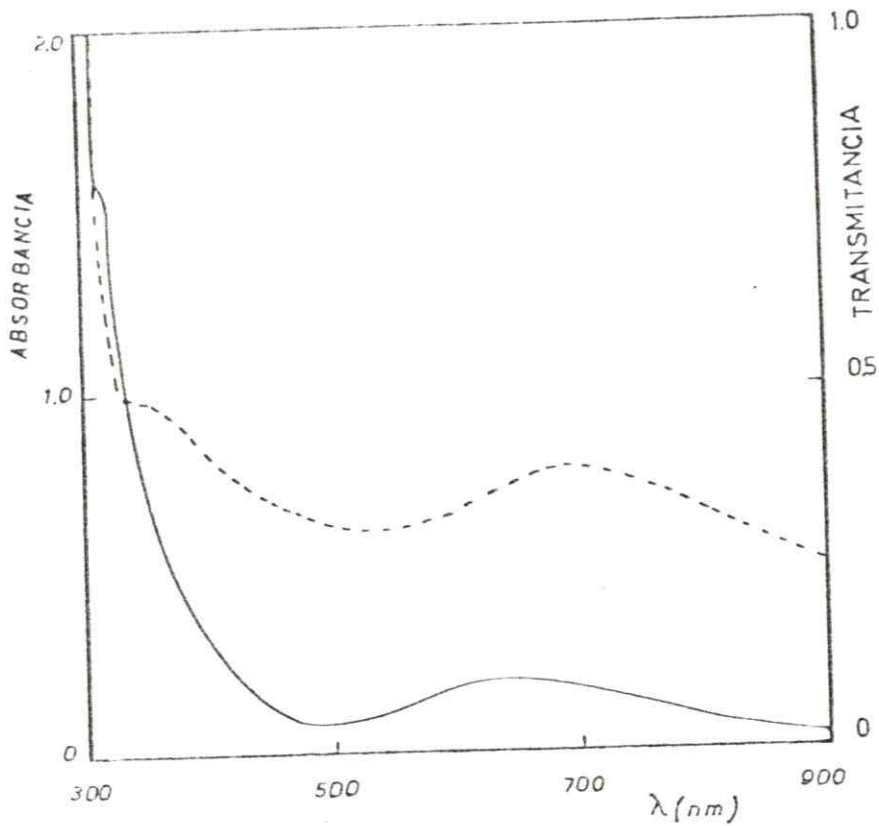


Figura 21: Espectro electrónico del complejo  $[\text{CubipyCOS}]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en solución (DMSO) y en estado sólido (— sólido, --- solución)

En la zona de alta frecuencia del espectro se observa una banda ancha alrededor de los  $3445\text{ cm}^{-1}$ , la cual ha sido asignada a estiramientos OH simétricos y asimétricos de agua reticular sin coordinar (53).

Entre los  $3110$  y los  $3040\text{ cm}^{-1}$  se observan tres bandas de poca intensidad, las cuales han sido asignadas a estiramientos anillo-Hidrógeno concordando con datos de biperidilo (66).

En la zona media del espectro se observan tres bandas de mediana intensidad, en la región de los  $1650\text{ cm}^{-1}$ . La primera de ellas ha sido asignada a una deformación HOH de agua reticular (53). Para la segunda, Busch y Sievers (85-88), han demostrado que el grupo CO coordinado en el oxalato presenta una banda de estiramiento CO que, dependiendo del metal, se desplaza entre  $1650-1590\text{ cm}^{-1}$ . Para metales como Cu(II) y Zn(II), la banda CO del oxalato se presenta entre los  $1610-1590\text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, Sawyer y Fujita (89-90), han establecido que el enlace metal-Oxígeno es covalente si la banda de estiramiento CO está entre  $1660-1630\text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo a estos antecedentes, podemos asignar la banda centrada a los  $1620\text{ cm}^{-1}$  en ditiooxalato a un estiramiento del grupo CO. La tercera banda, específicamente a los  $1600\text{ cm}^{-1}$ , ha sido asignada a estiramientos C=C del ligante biperidilo (66).

A  $1500\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de poca intensidad, la cual sólo está presente en el ligante ditiooxalato (fig.23). De acuerdo a datos de bibliografía, es posible asignar a una banda de estiramiento C-C (90).

A los  $1475\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda medianamente débil, la cual es posible asignar a un estiramiento C-N (66).

A los  $1450\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda débil, la cual es posible asignar a una deformación anillo-Hidrógeno (66).



A los  $1380\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda intensa, la cual ha sido asignada por muchos autores a una frecuencia de estiramiento del grupo  $\text{NO}_3^-$  sin coordinar, simétricas y asimétricas (67-70).

A los  $1315\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda intensa, la cual sólo está presente en el ditiooxalato ( $1305\text{ cm}^{-1}$ ) y de acuerdo a datos de literatura, es posible asignar a una deformación CCO (90).

A los  $1250\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de poca intensidad la cual ha sido asignada a un estiramiento del anillo (66).

Entre los  $1160$  y  $1110\text{ cm}^{-1}$  se observan dos bandas, una centrada a los  $1155\text{ cm}^{-1}$ , la cual ha sido asignada a una deformación C-H del anillo (66) y la otra a los  $1110\text{ cm}^{-1}$ , la cual sólo está presente en el ligando ditiooxalato, las cuales son posibles de asignar a estiramientos de vibración acoplados entre C-C y C-S (90).

Entre los  $1050$  y los  $1000\text{ cm}^{-1}$  se observan tres bandas de poca intensidad, las cuales han sido asignadas a deformaciones del anillo CCC planas, CNC, CCN (66).

A los  $770\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda intensa, la cual, de acuerdo a datos de bibliografía en compuestos azufrados, es posible de asignar a una frecuencia de estiramiento C-S (62-65).

A los  $730\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de mediana intensidad, la cual ha sido asignada a una deformación fuera del plano anillo-Hidrógeno. (66).

A los  $625\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de mediana intensidad, la cual ha sido asignada a una deformación del anillo fuera del plano (66).

A los  $415\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de poca intensidad la cual es posible de asignar a una frecuencia de estiramiento Cu-N. Es importante destacar que esta banda se presenta

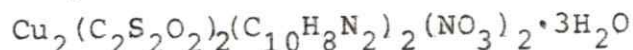
a la misma frecuencia que en compuesto anterior, a saber,  $[\text{CubipyNCS}|\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . Aunque son bandas de asignación dudosa, los antecedentes bibliográficos (71-78) y los experimentales observados en este trabajo, permiten sugerir que podría tratarse de bandas de interacción con el metal central.

A los  $315 \text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de poca intensidad la cual de acuerdo a datos de vibraciones M-S en compuestos metálicos con ditiooxalato es posible asignar a una frecuencia de estiramiento Cu-S (90-92).

Es importante destacar que las bandas de estiramiento Cu-O para algunas estructuras similares al ditiooxalato (93) aparecen bajo los  $300 \text{ cm}^{-1}$ , siendo la energía de estas bandas, dependientes del ión metálico.

TABLA 10

Asignación de bandas IR para el compuesto



Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación de la banda
3345 (ancha)	$\nu$ OH y $\nu_{\text{as}}$ OH ( $\text{H}_2\text{O}$ )
3110 - 3040 (debil)	$\nu^{\text{S}}$ (anillo-H)
1650 (aguda)	$\delta$ HOH (agua reticular)
1620 (aguda)	$\nu$ CO (ditiooxalato coordinado)
1600 (aguda)	$\nu$ C=C (bipiridilo)
1500 (aguda)	$\nu$ C-C (ditiooxalato)
1475 (aguda)	$\nu$ C-N
1450 (debil)	$\delta$ (anillo-H)
1380 (aguda)	$\nu$ $\text{NO}_3^-$ (sin coordinar)
1315 (aguda)	$\delta^{\text{S}}$ $\text{CCO}$ (ditiooxalato)
1250 (debil)	$\nu$ (anillo)
1155 (aguda)	$\delta$ CH (anillo)
1110 (aguda)	$\nu$ C-C, C-S del ditiooxalato
1050 - 1000 (debil)	$\delta$ anillo CC planas CNC, CCN
770 (aguda)	$\nu$ C-S
730 (debil)	$\delta$ anillo-H (fuera del plano)
625 (debil)	
415 (aguda)	$\nu$ Cu-N (posiblemente)
315 (aguda)	$\nu$ Cu-S (posiblemente)

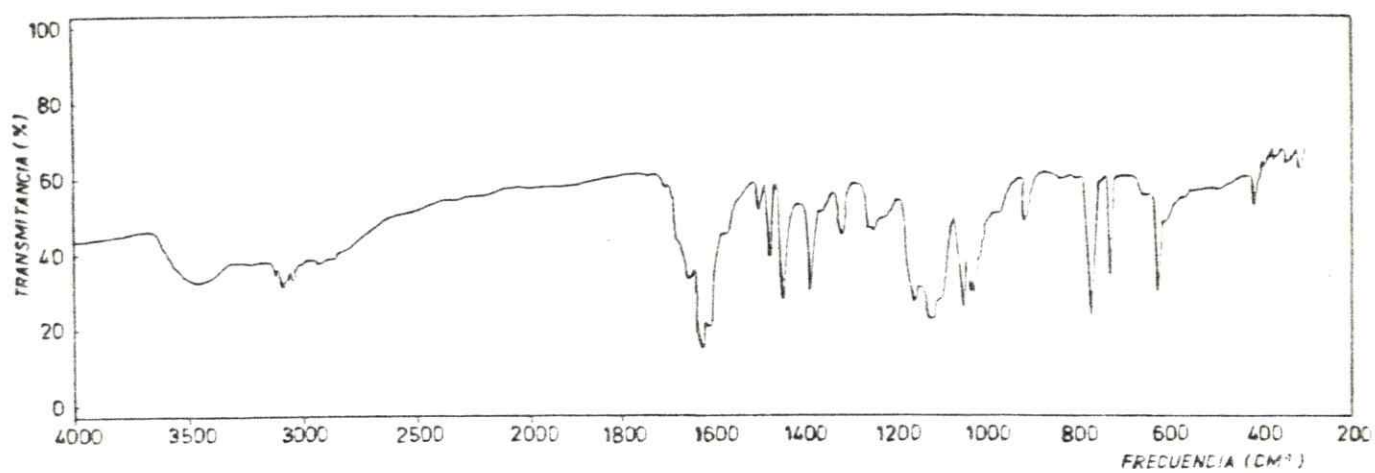


Figura 22: Espectro IR del complejo  $[\text{CubipyCOS}]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en el rango de  $300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  en KBr

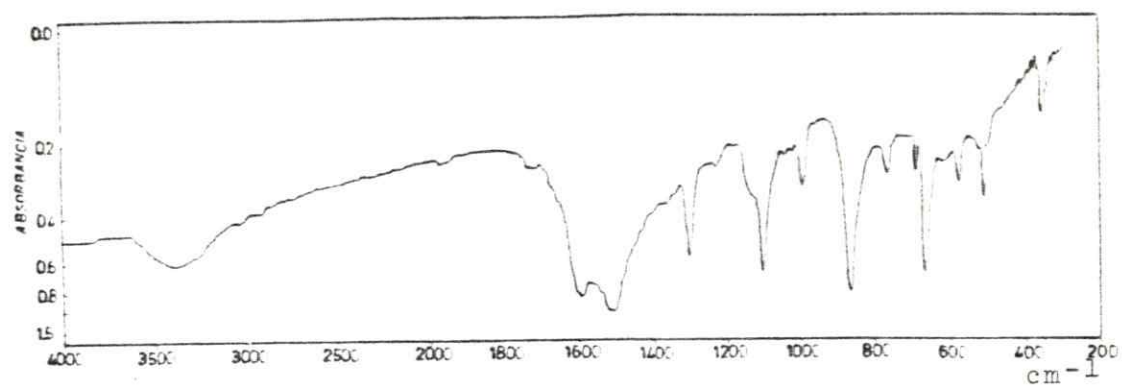


Figura 23: Espectro IR del ligante ditionoxalato de potasio en el rango de 300-4000  $\text{cm}^{-1}$  en KBr

#### 4.2.3 Estudio electroquímico

Al igual que el compuesto anterior, los resultados electroquímicos del compuesto (Cu-ditioxalato-bis-2,2'-bipiridil dinitrato) de Cobre (II),  $[\text{CubipyCOS}]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , se analizarán en base a estudios voltamétricos apoyados por otras técnicas, tales como espectroscopía UV-vis y electrólisis a potencial controlado, para estudiar el comportamiento redox del compuesto.

La figura 17 muestra el voltamograma cíclico del 2,2'-bipiridilo, el cual se analizó anteriormente, (ver pág.53).

Comportamiento electroquímico del ligante ditioxalato de potasio en DMSO.

La figura 24 muestra el voltamograma cíclico del  $\text{K}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2$ , en el rango de +0,6 a -0,8 V. Se observa una pequeña onda de reducción de muy baja intensidad en  $E_{pc} = -0,66$  V al realizar el barrido hacia potenciales negativos y una pequeña onda de oxidación, también casi imperceptible, en  $E_{pc} = +0,22$  V al realizar el barrido hacia potenciales positivos.

De acuerdo a estos resultados y a los resultados obtenidos para el 2,2'-bipiridilo, es posible afirmar que los voltamogramas de los ligantes no interfieren en los procesos redox del complejo  $(\text{CubipyCOS})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , como se verá a continuación y que las ondas observadas en los voltamogramas cíclicos del complejo corresponden sólo a oxidaciones y reducciones centradas en orbitales del metal.

En la figura 25 correspondiente al compuesto  $[\text{CubipyCOS}]_2^{+2}$ , se puede observar que existen dos ondas de reducción ( $E_{pc}$ ) en -0,04 y -0,38 V respectivamente, al realizar el barrido hacia potenciales negativos.

De la misma manera, al realizar el barrido hacia potenciales positivos, se observan dos ondas de oxidación ( $E_{pa}$ )



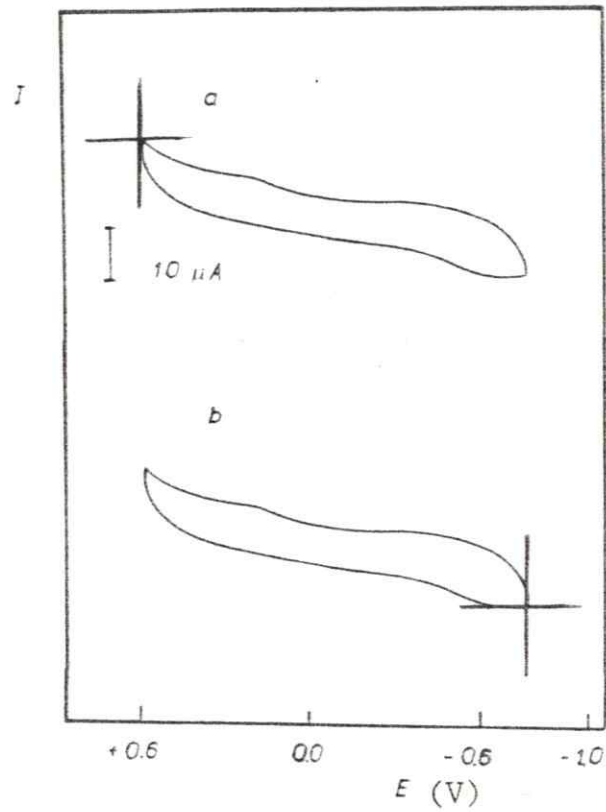


Figura 24: Voltamograma cíclico del ligante ditiooxalato de potasio en el rango de +0,6 a -0,8 V  
a: Vc de + 0,6 V a - 0,8V  
b: Vc de - 0,8 V a + 0,6 V.

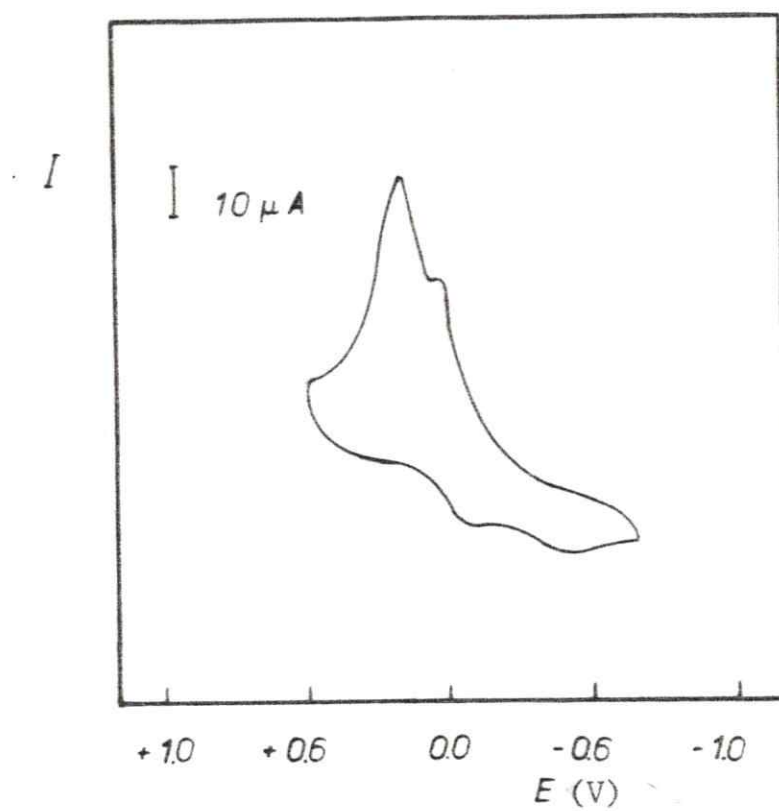


Figura 25: Voltamograma cíclico del compuesto  $[\text{CubipyCOS}]_2^{+2}$  en el rango de +0,6 a -0,8 V

en +0,02 y +0,16 V con una separación de 200 mv para la primera onda y 400 mv para la segunda onda.

Analizando los parámetros electroquímicos para la primera onda de reducción, es posible determinar que la razón  $I_{pa}/\sqrt{v}$  es independiente de la velocidad de barrido. También se puede observar que  $|E_{pa} - E_{pc}|$  es aproximadamente 160 mv; pero esta diferencia va creciendo a medida que aumenta la velocidad de barrido.

Por otra parte, la linealidad que se observa en la gráfica  $I_{pc}$  v/s  $\sqrt{v}$  es consistente con proceso de transferencia electrónica controlada difusionalmente.

El proceso de transferencia electrónica se comporta esencialmente irreversible, aumenta su irreversibilidad a medida que aumenta la velocidad de barrido. Todo lo anteriormente expuesto es consistente con el comportamiento esperado para una transferencia electrónica irreversible (81-83).

La electrólisis a potencial controlado a -0,140 V indica que en el proceso de reducción hay involucrado un mol de electrones por mol de complejo inicial, con cambio en la coloración de la solución de verde oscuro a un verde amarillento. El espectro electrónico de la solución electrolizada que se muestra en la figura 26 muestra dos bandas, a los 950 y a los 650 nm respectivamente. Es importante destacar la banda de absorción que aparece a los 950 nm, la que, como se mencionara anteriormente, ha sido asignada a una banda intervalencia en compuestos de valencia mixta (84).

Considerando los antecedentes anteriormente expuestos, se puede postular que la primera onda de reducción estudiada corresponde a una reducción de una especie dimérica de Cobre totalmente oxidada, a una especie de Cobre Cu(II)-Cu(I).

Es importante destacar que el complejo Cu(II)-Cu(I) formado en la reducción al realizarse el barrido anódico, es to

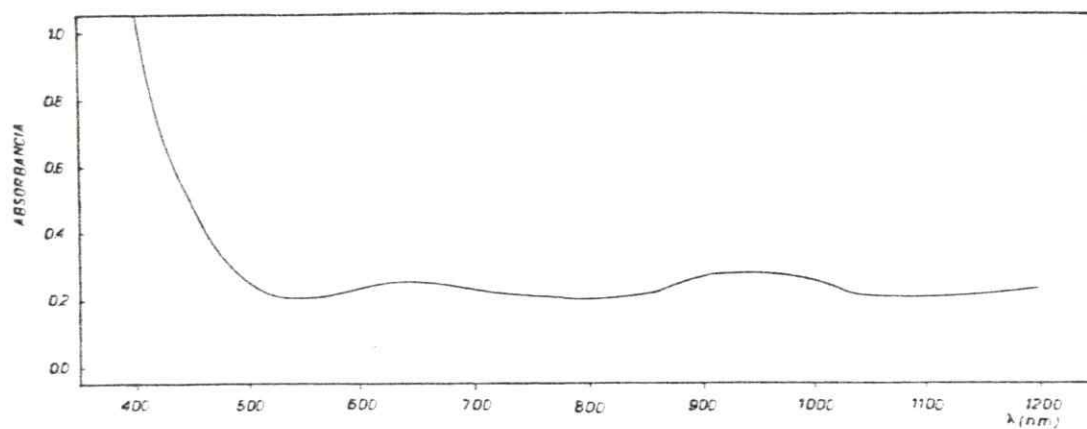


Figura 26: Espectro electrónico de una solución del complejo  $[\text{CubipyCOS}]_2^{+2}$  electroquizada a  $-0,140 \text{ V}$

talmente oxidado, dando el mismo espectro electrónico de la solución antes de electrolizar.

La electrólisis a potencial controlado a  $-0,580$  V correspondiente a la segunda onda de reducción, indica que en el proceso de reducción hay involucrado dos mol de electrones por mol de complejo inicial, con cambio en la coloración de la solución, de verde esmeralda a incoloro, sin depósito de Cobre metálico.

El espectro electrónico de la solución electrolizada no presenta bandas en la zona comprendida entre  $350-1100$  nm, lo cual es característico de una especie de Cu(I).

Considerando los antecedentes anteriormente expuestos, se puede postular que la segunda onda de reducción estudiada corresponde a una reducción de una especie dimérica de Cobre totalmente oxidada a una especie de Cu(I)-Cu(I). Es importante destacar que cuando se aplica un potencial más negativo, específicamente  $-0,800$  V, se puede observar el depósito de Cobre metálico y ligante ditioxalato libre caracterizado por su espectro de absorción, requiriendo este proceso cuatro electrones.

En la Tabla 11 se resumen los parámetros electroquímicos más importantes para el primer y segundo proceso redox del compuesto estudiado.



TABLA 11

Parámetros electroquímicos para el compuesto  
 $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{CO}_3]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

	vel (mvs <sup>-1</sup> )	E <sub>pc</sub> /V	E <sub>pa</sub> /V	E <sub>p</sub> (mv)	I <sub>pc</sub> (μA)	I <sub>pa</sub> (μA)
A*	20	-0,04	0,16	200	6,5	17
	50	-0,06	0,18	240	11,0	31
	100	-0,07	0,20	270	15,0	43
	200	-0,08	0,22	300	21,0	55
	500	-0,12	0,24	360	31,0	75
B*	20	-0,38	0,02	400	11,5	10,5
	50	-0,46	0,04	500	17,0	18,0
	100	-0,52	0,04	560	23,0	26,0
	200	-0,57	0,06	630	31,0	35,0
	500	-0,63	0,08	710	46,0	42,0

A\* Parámetros electroquímicos para el primer proceso de óxi  
do-reducción

B\* Parámetros electroquímicos para el segundo proceso de  
óxido-reducción

## 5.0 ESTUDIO DE LAS TRANSICIONES DE INTERVALENCIA EN LOS COMPUESTOS DE VALENCIA MIXTA

En las figuras 27 y 28 se muestran nuevamente los espectros electrónicos de ambos compuestos binucleares de valencia mixta, pero esta vez graficados en  $kK$  contra absorbancia.

En la figura 27 correspondiente al compuesto con puente ditiooxalato, se observan dos absorciones, una centrada a los  $15,714 \text{ cm}^{-1}$  la cual es posible asignar a una transición de  $\text{Cu(II)}$  debido a campo ligante, y la otra en el IR cercano a los  $10,570 \text{ cm}^{-1}$  con un ancho medio de banda de  $1800 \text{ cm}^{-1}$  atribuidas a una transición intervalencia. Por otro lado, en la figura 28 se muestra el espectro para el compuesto de valencia mixta con puente  $(\text{SCN})_2$  del cual se pueden observar tres bandas, una a los  $9785 \text{ cm}^{-1}$  con un ancho medio de banda de  $2600 \text{ cm}^{-1}$  atribuida a una transición de intervalencia, otra centrada a los  $18000 \text{ cm}^{-1}$  atribuida a una transición de  $\text{Cu(II)}$  en campo ligante y un hombro a los  $23570 \text{ cm}^{-1}$  que se observa sobre la pendiente de la banda de transferencia de carga que podría tratarse de la banda que presentan los dímeros de Cobre (79,80).

La posición del máximo de las correspondientes bandas de intervalencia permite aplicar la ecuación  $E_{\text{op}} = h\nu_{\text{IT}}$ , donde  $\nu_{\text{IT}}$  es la banda de intervalencia y calcular la energía óptica para esta transición. Para determinar la barrera térmica correspondiente, se puede aplicar la ecuación  $1.4 E_{\text{th}}' = E_{\text{th}}^{-\beta}$ , dependiendo si se tienen o no datos para calcular el parámetro de interacción  $\beta$ . Para conocer la magnitud de este último se debe calcular el grado de deslocalización  $\alpha$ , el cual se puede determinar de la expresión:

$$\alpha^2 = \frac{(4,2 \cdot 10^4) \epsilon_{\text{IT}} \Delta\nu_{1/2}}{\nu_{\text{IT}}^2 d}$$

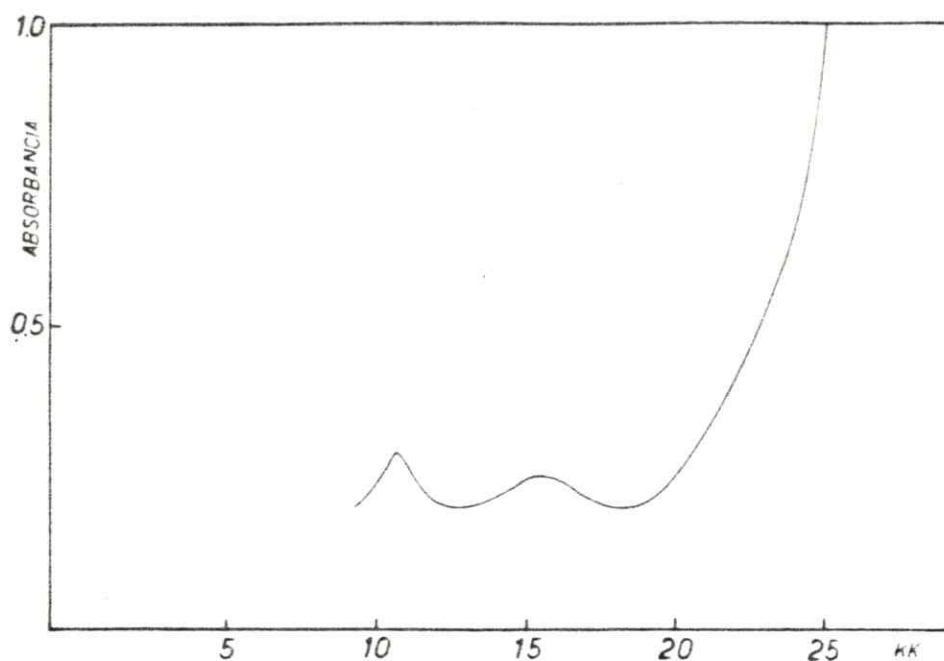


Figura 27: Espectro electrónico del compuesto de valencia mixta generado electroquímicamente a partir de una solución del complejo  $|\text{CubipyCOS}|_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

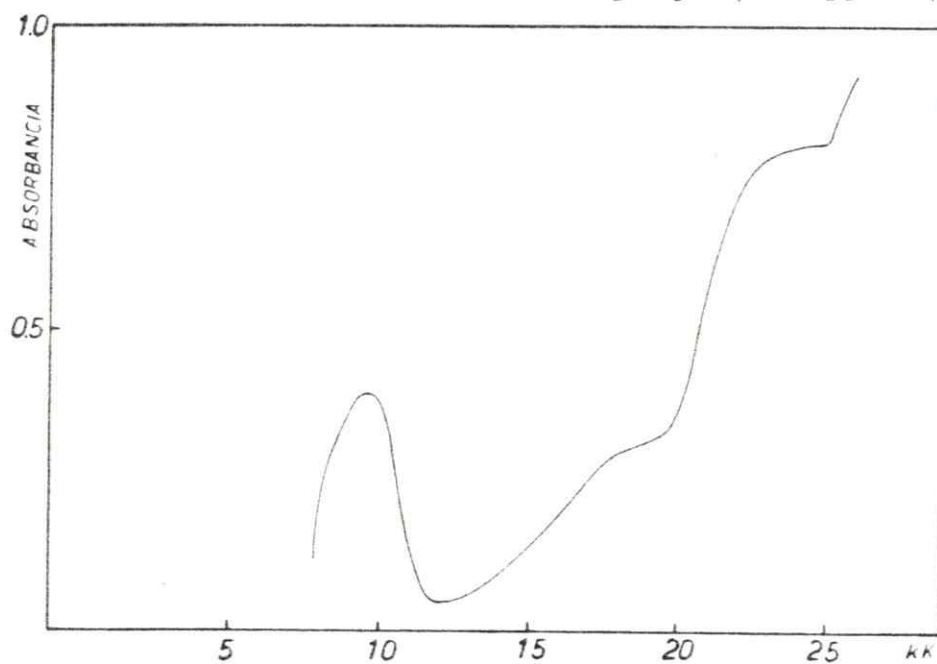


Figura 28: Espectro electrónico del compuesto de valencia mixta generado electroquímicamente a partir de una solución del complejo  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

y, por lo tanto, conocer el valor de la distancia entre los centros metálicos  $d$ , y el coeficiente de extinción  $\epsilon$ . Para ambos complejos no se conocen datos en la literatura o experimentales que permitan estimar la magnitud de  $d$ , por lo que se calculó  $E_{th}$  en base a la ecuación 1.4; utilizando este valor se estimó el valor de  $k_{th}$ , la constante de velocidad térmica para la transferencia del electrón, los cuales se presentan en la Tabla 12.

TABLA 12

Parámetros de la teoría de Hush para los complejos de valencia mixta generados electroquímicamente

Parámetro	COMPUESTOS	
	$ \text{CubipyCOS} _2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$ \text{CubipyNCS} _2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$\nu_{IT}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	10570	9785
$\Delta\nu_{1/2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1800 (4941)*	2600 (4754)*
$E_{op}$ (Kcal/mol)	30,22	27,98
$E_{th}$ (Kcal/mol)	7,55	6,99
$k_{th}$ ( $\text{seg}^{-1}$ )	$4,9 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^8$

\*  $\Delta\nu_{1/2}$  teórico calculado de acuerdo a ecuación 1.7.

Dada la escasa solubilidad de los complejos no se pudo estudiar el efecto del solvente sobre la posición del máximo

de la banda de intervalencia, por lo que fué imposible determinar la magnitud de la energía de modificación de la esfera de coordinación interna ( $\lambda_i$ ) y externa ( $\lambda_s$ ) a la barrera óptica para la transferencia del electrón.



## 6.0 DISCUSION DE LOS RESULTADOS

6.1 Los resultados preliminares que se muestran en la Tabla 13 para el compuesto cuya síntesis fué detallada en el punto 3.3.1, permitieron pronto sospechar que se obtenía un producto distinto del compuesto esperado de fórmula

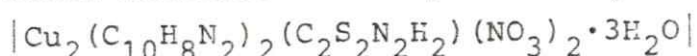


TABLA 13

Análisis preliminares para el compuesto  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

% Cu	% C	% H	$\mu_{\text{eff}}$ (MB)	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )
23,8 <sup>a)</sup>	49,96 <sup>a)</sup>	3,96 <sup>a)</sup>	2,01 <sup>a)</sup>	ausencias de bandas N-H
16,5 <sup>b)</sup>	36,0 <sup>b)</sup>	3,3 <sup>b)</sup>	<1,73	3200-3100 bandas de N-H

a) Valores experimentales

b) Valores calculados para  $\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

El análisis elemental revela que los porcentajes de Cu, C y H están bastantes alejados para los valores teóricos esperados. El valor de susceptibilidad magnética (a temperatura ambiente y en fase sólida) es característica de especies monoméricas de Cu(II).

El espectro IR demostró la ausencia de bandas importantes que deberían aparecer en el compuesto deseado, como lo son las bandas de estiramientos N-H, las cuales aparecen entre los  $3200\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$  (94). No obstante, aparece una banda intensa e inesperada a los  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , que no está presente en los compuestos precursores, correspondiendo a una banda

de estiramiento C=N del grupo tiocianato (94). Difícil fue buscar una justificación para esta banda, antes de conocer la estructura molecular del compuesto, ya que no se ha informado en la literatura qué ácido rubeánico, o ditiooxamida sufra reacciones de descomposición al coordinarse a elementos de transición, incluyendo al cobre. Es más, se han descrito compuestos binucleares puenteados con este ligante, a los cuales se les ha determinado la estructura cristalina, existiendo además una gran cantidad de polímeros de rubeanatos de cobre de estructura desconocida (95-99).

Resulta interesante mencionar, que el producto secundario de la reacción de síntesis que se detalló en el punto 3.3.1, resultó ser un sólido, oscuro, muy poco soluble en la mayoría de los solventes no coordinantes. El difractograma de este compuesto permitió determinar que se trata de un compuesto policristalino y, además, al comparar las intensidades relativas del diagrama con las cartas A.S.T.M. permitió demostrar la presencia de trazas de tiocianato cuproso y cúprico, no lográndose comparar las intensidades más fuertes. Evidentemente este producto secundario de la reacción de síntesis es una mezcla de componentes, dentro de la cual existe tiocianato cuproso y cúprico y, probablemente, polímeros de rubeanatos de Cobre de estructura desconocida.

El hecho de contar con monocristales de buena calidad, lo que quedó demostrado con las fotografías de rotación y los análisis frente a luz polarizada, se aprovechó para seleccionar un monocristal al cual se le midieron las intensidades de las reflexiones en un difractómetro automático de cuatro círculos,

La estructura cristalina fué resuelta empleando el método directo y el programa para soluciones estructurales SHELXTL (50).

El átomo de Cobre está pentacoordinado a los cuatro átomos de Nitrógeno de los ligantes bipyridilos (bipy) y al átomo de Nitrógeno del grupo tiocianato en un ordenamiento muy cercano a una bipirámide regular, donde sólo tres distancias difieren significativamente de la estructura totalmente simétrica, a saber: 1,982 (2) Å (promedio, se da también la desviación probable de la última cifra) para los enlaces axiales; 2,079 (3) Å (promedio para dos de las distancias ecuatoriales) y 2,010 (3) Å para el tercer enlace ecuatorial.

El ión central  $\text{Cu}^{+2}$  se enlaza al ión  $\text{NCS}^-$  y a los dos ligantes bipy via átomos de Nitrógeno de tal modo que N(1), N(13) y N(25) (vease figura 9.), están localizados en el plano ecuatorial de la pirámide trigonal con el ión  $\text{Cu}^{+2}$  casi en este plano (máxima desviación 0,023 (1) Å); los átomos N(12) y N(24) ocupan los sitios axiales con  $\text{N}(12)\text{-Cu-N}(24) = 176,4 (1)^\circ$ .

Los tres ángulos de enlace ecuatoriales N-Cu-N son cercanos a los  $120^\circ$ , de tal modo que la distorsión de una bipirámide trigonal regular es muy pequeña comparada con la distorsión encontrada en el complejo monocíclico  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}]\text{BF}_4$  (100), en este complejo las dos distancias ecuatoriales Cu-N(bipy) son significativamente diferentes, lo cual no es así en el presente caso (Tabla 5). No hay distorsión y ángulos de enlace inusuales en los ligantes bipy. Los anillos piridínicos individuales son planares (máxima desviación 0,011 (4) Å) y los ángulos dihedros pertinentes para cada bipy ligante son  $5,4$  y  $7,1^\circ$  (correspondientes a  $0,6^\circ$  y  $3,2^\circ$  en el complejo monocíclico análogo). Los ángulos diedros entre los planos medios del bipy ligante es  $64,0^\circ$ , lo cual es significativamente menor que el valor de  $100,1^\circ$  en el complejo análogo.

No hay nada de inusual en el ligante  $\text{NCS}^-$ , pero el ángulo



lo Cu-N-(25)-C(26) tiene el valor de  $166,2^\circ(2)$  comparado con  $174,2(5)^\circ$  en el complejo análogo. El empaquetamiento cristallino se logra por interacciones coulombicas y Van der Waals con los aniones nitratos no coordinados y las moléculas de agua ocupando las cavidades entre los cationes del complejo.

El análisis vibracional del compuesto concuerda bien con la estructura cristalina y con los datos reportados en literatura. Es importante destacar en este punto que el grupo  $\text{NCS}^-$  puede coordinarse a un metal a través del Nitrógeno o del Azufre, o ambos (M-NCS-M). En general los metales de la primera serie de transición, tales como Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, forman los enlaces M-N, mientras que con metales de la segunda y tercera serie de transición tales como Ph, Pd, Ag, Cd, Ir, Pt, Au y Hg forma los enlaces M-S (101). Sin embargo otros factores tales como el estado de oxidación del metal, la naturaleza de otros ligandos en el complejo y efectos estéricos, también influyen en el modo de coordinación. Mitchell y Williams (102) han demostrado que las frecuencias del estiramiento CN son generalmente menores en los complejos M-NCS, que en los complejos M-SCN. Las frecuencias del estiramiento C-S es muy usada para distinguir estos dos isómeros: M-NCS presenta bandas de  $780-860\text{ cm}^{-1}$ ; M-SCN presenta bandas en  $690-720\text{ cm}^{-1}$  (103-105). Las frecuencias del bending es también diferente entre los dos isómeros:  $450-490\text{ cm}^{-1}$  para el M-NCS y  $400-440\text{ cm}^{-1}$  para el grupo M-SCN (104,105). El grupo M-NCS es lineal o curvado, mientras que el grupo M-SCN es siempre curvado. El IR es consistente con estos análisis (p.49).

Considerando los resultados experimentales obtenidos en una solución del compuesto  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}]^+$ , los cuales se detallaron en el capítulo anterior, es posible postular una dimerización de este compuesto al disolverlo en DMSO.

El espectro electrónico, medido en solución y en fase sólida, figura 15, permite concluir en una primera aproxima

ción, que la especie molecular disuelta es distinta de la que se tiene en el estado sólido. Solamente en solución aparece un hombro de una banda más intensa centrada alrededor de los 370 nm, siendo ésta una propiedad que no la tienen los ligantes libres. Muchos autores han demostrado que este hombro que aparece generalmente entre los 330-380 nm, es característico de complejos binucleares de cobre, en los cuales existe alguna interacción magnética (79,80). Lo que no está claro es la asignación de esta banda, ya que algunos autores la han asignado a una transferencia de carga  $M \rightarrow S$  (en especial para  $Cu \rightarrow S$  y  $Fe \rightarrow S$ ) (106), mientras que otros suponen que es debida a un enlace Cu-Cu, puesto que no aparece en todos los complejos de Cobre (107).

Las mediciones de susceptibilidad magnética realizadas en una solución del compuesto indicaron la existencia de paramagnetismo en el EPR, lo cual estaría ratificando una fuerte interacción magnética entre los centros metálicos. El peso molecular determinado en solución confirmó lo anteriormente expuesto (véase Tabla 7).

Jennings y Wojcicki (108) han informado que complejos monoméricos derivados de tiocianato de Rodio (I) al disolverlos en solventes no acuosos, dimerizan formando complejos binucleares puenteados a través del grupo tiocianato. Por otra parte, B.J. Hathaway y colaboradores (109) trabajando con una serie de compuestos del tipo  $[Cu(bipy)_2X]$  y entre los cuales se encuentran los compuestos en que  $X=SCN$ ,  $Y=ClO_4^-$ ,  $SCN^-$ , han postulado en base a las características electrónicas de los complejos en el estado sólido (dos bandas a los  $970-917\text{ cm}^{-1}$  y  $787-699\text{ cm}^{-1}$ ), una posible estructura dimérica de los complejos, en que el ligante isotiociano estaría actuando como un puente asimétrico del tipo que se muestra en la figura 29, alcanzando una estereoquímica octaédrica



cis-distorsionada.

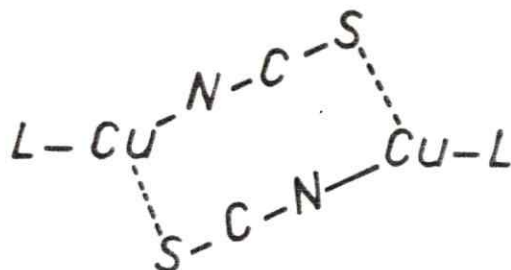


Figura 29: Ligante tiociano, actuando como puente asimétrico entre dos centros metálicos de Cobre

Interesante resulta destacar que la estructura cristalina de estos complejos no ha sido determinada experimentalmente. Los autores (109) han sugerido una probable isoestructuralidad, basándose en la similitud de las propiedades electrónicas con complejos del tipo  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{I}]\text{I}$  y  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{ONO})]\text{NO}_3$  los cuales presentan esteroquímicas de bipirámide trigonal y octaédrica cis distorsionada respectivamente.

Ellos han postulado que en solución sus compuestos forman especies monoméricas de cobre pentacoordinadas en solventes no acuosos, estableciéndose en base a estas afirmaciones que tanto en el estado sólido como en solución los compuestos estudiados por este autor, y el complejo  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , presentan propiedades totalmente diferentes a pesar de la aparente isoestructuralidad.

La probable estructura dimérica generada en una solución del complejo  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}^+$  podría ser el resultado de una asociación de dos especies monoméricas puenteadas a través del grupo  $\text{NCS}^-$ . Una evidencia de esta coordinación la aporta el espectro IR medido en una solución del complejo en la zona de vibración C=S notándose un debilitamiento ( $10 \text{ cm}^{-1}$ )

en la frecuencia con respecto al estado sólido, figura 16.

Considerando los antecedentes expuestos, la probable estructura dimérica podría ser del tipo que se muestra en la figura 30.

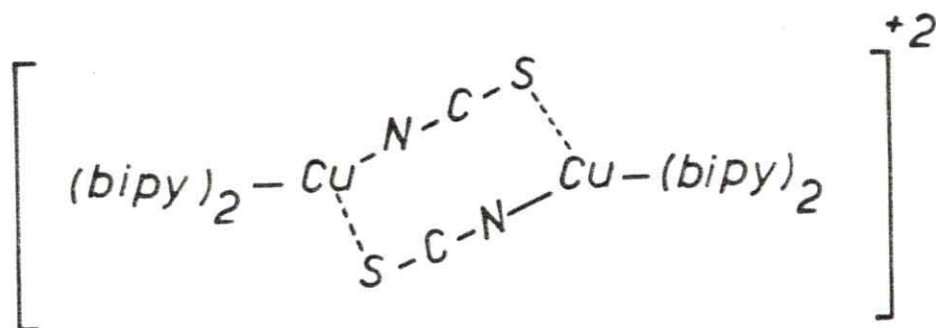
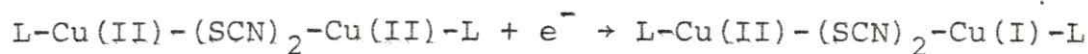


Figura 30: Probable estructura dimérica del complejo  $Cu(bipy)_2NCS \cdot NO_3 \cdot H_2O$  en DMSO

En relación a las propiedades redox del complejo binuclear generado en solución, los voltamogramas cíclicos muestran dos ondas de reducción en -0,040 y -0,61 V v/s ESC en el rango de +0,6 a -0,8 V. De la misma manera, al realizar el barrido hacia potenciales positivos, se observan dos ondas de oxidación en -0,30 y +0,40 V.

La electrólisis a potencial controlado en la primera onda de reducción, indica que en el proceso de reducción hay involucrado 1 mol de electrones, lo que permite postular la siguiente reacción electroquímica:

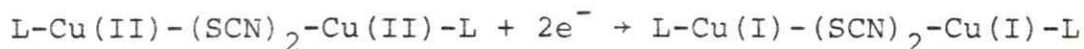


en donde el producto de la electrólisis muestra un espectro electrónico que se caracteriza por una banda en el IR cercano, la cual ha sido asignada a una transición de intervalencia.

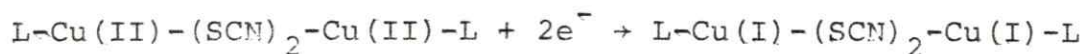
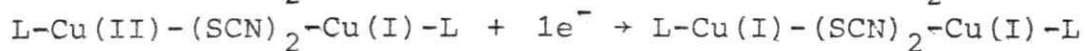
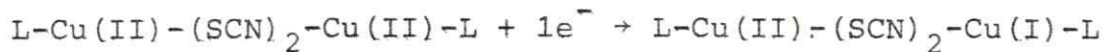
De acuerdo a los criterios de Nicholson y Shain (38), el

proceso de transferencia electrónica corresponde a un proceso reversible seguido de una reacción química, la cual podría ser una distorsión del complejo inicial al cambiar el estado de oxidación o un cambio en la coordinación de una de las moléculas de  $\text{SCN}^-$  puente, al cambiar el estado de oxidación de  $\text{Cu(II)}$  a  $\text{Cu(I)}$ . El criterio de Nicholson en este aspecto está de acuerdo con los resultados experimentales, ya que el espectro de la solución original, es algo distinta de la solución empleada en los experimentos de electrólisis observando corrimiento de las bandas hacia mayores energías y desaparacimiento del hombro a 380 nm, sugiriendo incluso un probable rompimiento del dímero. Concordante con lo anterior, los voltamogramas cíclicos de las soluciones reoxidadas (por oxidación o electroquímicamente) presentan características redox bastante diferentes a los del complejo original.

Por otra parte, la electrólisis controlada en la segunda onda de reducción indica que en el proceso se consumen 2 mol de electrones por mol de complejo inicial, por lo que este proceso puede representarse como:



Por lo tanto, el proceso redox en las dos etapas involucra los siguientes pasos:



## 6.2 Compuesto binuclear de Cobre (II) con puente ditiooxalato

Los resultados experimentales presentados en la sección 3.3.3 para este compuesto, dan cuenta de una unidad estructural dimérica de fórmula  $\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . El peso molecular medido en solución de DMSO permite señalar que la unidad básica de la molécula se conserva al disolverla en este solvente, lo cual también se confirma mediante sus espectros electrónicos medidos en fase sólida y en solución (figura 21).

El espectro IR que se mostró en la figura 22 permite establecer que el ligante puente utilizado está coordinado a los centros metálicos del complejo.

Fujita y Nakamoto (90) realizando un estudio de análisis de coordenadas normales en complejos metálicos utilizando ditiooxalato como ligante, han asignado la banda que aparece a los  $1600\text{ cm}^{-1}$  a una frecuencia de estiramiento C=O en el ligante libre. En complejos de Pt, Ni y Co, esta banda aparece cercana a los  $1594\text{ cm}^{-1}$ . En el complejo binuclear estudiado, esta banda aparece a los  $1600\text{ cm}^{-1}$ , lo cual deja en evidencia la coordinación del ditiooxalato.

En la zona IR de baja energía, se pone de manifiesto la coordinación M-S, a través de una banda de poca intensidad que aparece a los  $315\text{ cm}^{-1}$ , la cual también está presente ( $320\text{ cm}^{-1}$ ) en complejos de metales de transición con ditiooxalato (90).

De acuerdo a los antecedentes espectroscópicos y a la información estructural con que se cuenta para compuestos relativamente similares (51), es posible postular una unidad dimérica de una geometría muy cercana a una pirámide cuadrada.



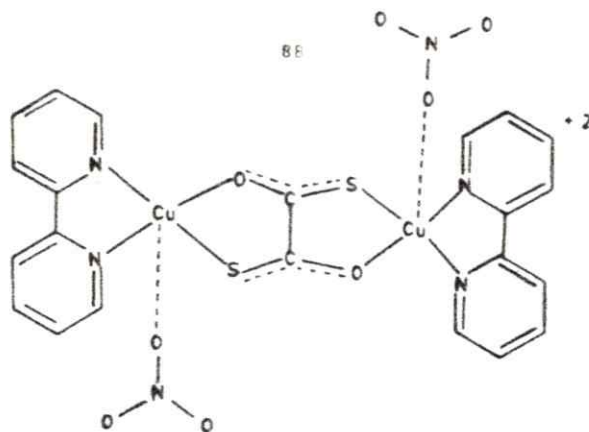


Figura 31: Estructura molecular tentativa para el complejo  
 $[\text{CubipyCOS}]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

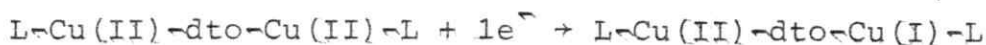
Los estudios de magnetoquímica, tanto en fase sólida como en solución, son consistentes con lo anteriormente discutido y dan cuenta una vez más, la existencia de una especie dimerica.

Es importante señalar que cuando se trató de indexar el diagrama de polvo del compuesto con un compuesto supuestamente isoestructural (51) no se tuvo éxito, lo cual podría deberse a que el compuesto en estudio no presenta la misma estructura cristalina y probablemente cristalice en otro tipo de celda unitaria, o bien que el grupo espacial sea diferente al compuesto supuesto isoestructural. No obstante, las distancias Cu-Cu en compuestos similares con puente oxamida, están en el orden de los 5,2 Å.

Los voltamogramas cíclicos en el compuesto binuclear de Cobre (II) con puente ditiiooxalato, muestran dos ondas de reducción en -0,04 y -0,38 V v/s ESC en el rango de +0,6 a -0,8 V. De la misma manera, al realizar el barrido hacia potenciales positivos se observan dos ondas de oxidación en +0,22 y +0,16 V. La electrólisis a potencial controlado en la primera onda de reducción indica que en el proceso hay involucrado



un mol de electrones por mol de complejo; luego la reacción electroquímica corresponde a:



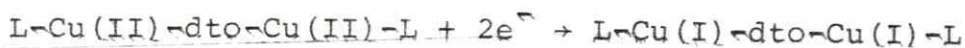
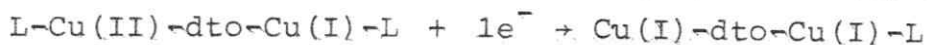
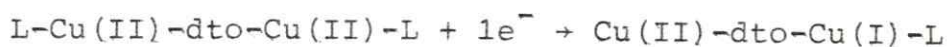
donde el producto de electrólisis muestra un espectro electrónico que se caracteriza por una banda en el IR cercano, la cual ha sido asignada a una transición de intervalencia.

De acuerdo a los criterios de Nicholson y Shain (38) el proceso de transferencia electrónica corresponde a un proceso irreversible seguido por una reacción catalítica que oxida a la especie de valencia mixta, a un compuesto distinto de la especie original, la cual no es electroactiva en el rango de potencial empleado en el estudio voltamétrico.

Por otra parte, la electrólisis a potencial controlado en la segunda onda de reducción indica que en el proceso se consumen 2 moles. de electrones por mol de complejo, por lo que este proceso puede representarse como:



de esta manera, el proceso redox en las dos etapas involucra los siguientes pasos:



### 6.3 Análisis y Discusión de los Resultados para los compuestos de Valencia Mixta.

En relación a los compuestos de valencia mixta, la posición del máximo de la banda de intervalencia permitió aplicar la teoría de Hush (110) calculándose una constante térmica es

pecífica para la transferencia de electrones de  $4,9 \cdot 10^7$  y  $1,2 \cdot 10^8 \text{ seg}^{-1}$  con energías de activación de 7,6 y 7,8 kcal/mol para los compuestos de valencia mixta con los puentes ditio oxalato e isotiocianato respectivamente. Asimismo, los valores de la energía térmica del electrón,  $E_{th}$ , son del mismo orden que los sugeridos para el intercambio electrónico entre metaloproteínas de Cobre (111). Efectivamente como se señaló en la introducción de este trabajo, página 6, los valores re portados para transferencias electrónicas entre dos metaloproteínas, están en el orden de los valores encontrados para los compuestos de V.M. estudiados en la presente Tesis. Es importante destacar en este punto, que los valores reportados (pág. 6) son calculados a través de la teoría de Marcus (30) dado la extrema dificultad intrínseca de medir dicho parámetro en tre dos metaloproteínas directamente.

La información del ancho medio experimental de la banda de intervalencia (ver Tabla 12) no está dentro del error espe rado para el ancho medio teórico, lo cual permite postular que los complejos binucleares de valencia mixta no son siste mas homonucleares o simétricos.

Analizando los valores reportados en la Tabla 14, no es posible hacer una relación entre la constante térmica especí fica para la transferencia de electrones y la simetría de las esferas de coordinación interna del centro metálico. Los car boxilatos examinados son perfectamente simétricos en sus en tornos a ambos centros metálicos, en cambio los otros comple jos analizados en la Tabla, incluyendo los estudiados en la presente Tesis, son todos asimétricos en relación a la esfera de coordinación interna. Tanto los compuestos simétricos co mo asimétricos, muestran parámetros cinéticos del mismo orden que los encontrados en cuproproteínas, excepto los complejos con mercapto etil amina y mercapto metil imidazol (MEA y MMin).



Probablemente lo que está determinando el buen acuerdo de los parámetros cinéticos encontrados en los modelos sintéticos y las metaloproteínas sea la geometría de los centros metálicos en unión con los átomos coordinantes de éstos.

Si comparamos el complejo con puente ditiooxalato, figura 30, con el complejo con puente isotiocianato, figura 31, y suponiendo que ambos complejos no cambian al generar un estado de valencia mixta en cada uno de ellos, podemos inferir que los sistemas con átomos coordinantes blandos (NCS) tienen una mayor proyección como modelo inorgánico que el complejo con puente ditiooxalato y con todos los compuestos señalados en la Tabla 14, ya que el compuesto binuclear de valencia mixta con puente isotiocianato es el único que presenta un alto grado de reversibilidad termodinámica, respecto de la transferencia de electrones (60 mV de diferencia entre la cupla Cu(II)-Cu(II), Cu(II)-Cu(I), a bajas velocidades de barrido).

En la Introducción (pag. 6) del presente trabajo se hicieron notar las Velocidades de reacción de algunas proteínas de cobre, cuya función es transferir electrones en la cadena respiratoria o en los sistemas fotosintéticos, actuando como oxidantes frente a los citocromos C<sub>553</sub> y C<sub>551</sub>. Las constantes de Velocidad calculadas fluctúan entre  $6,7 \times 10^4$  y  $1,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , haciéndose notar que estos valores se obtuvieron mediante reacciones con una molécula Inorgánica pequeña. Las Velocidades de autointercambio para estas mismas proteínas fueron calculados de acuerdo a la teoría y ecuación de Marcus (113) las cuales se detallan a continuación: Citocromo C<sub>553</sub>,  $2,8 \times 10^8$ ; citocromo C<sub>551</sub>,  $4,6 \times 10^7$ ; azurina  $9,9 \times 10^5$ ; plastocianina,  $6,6 \times 10^2$  y citocromo C,  $15 \times 10^2$ . Para reacciones de transferencia de electrones de esfera externa, la teoría de Marcus, da valores fluctuantes que dependen de la molécula usada, en donde parece importante la capacidad de superposición de orbitales que participan en el proceso redox entre los reaccionantes. Es así que complejos con ligantes hidrofílicos y que posean buenos orbitales  $\pi$  como 1,10-fenantrolina o piridina generalmente dan mejores constantes de Velocidad de auto intercambio, obteniéndose valores del orden de  $5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$  (Ref. 17, Tabla 2, pág. 158). Por otra parte, al usar moléculas realmente pequeñas como  $\text{O}_2^-$  o electrones hidratados, por ejemplo Laccasa, que es una típica oxidaza azul con Cu tipo III, se obtienen valores de  $3 \times 10^7$  y  $8,5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$  respectivamente.

Todo esto indicaría que si se considera los procesos bioquímicos en los cuales toman parte estas proteínas y el acoplamiento estructural probablemente muy eficiente que ocurre entre las moléculas participantes, se esperarían constantes de Velocidad para la transferencia de electrones que incluso pueden ser superiores a las velocidades de  $4,9 \times 10^7$  y  $1,2 \times 10^8 \text{seg}^{-1}$  que se entregan en la Tabla 14 para los compuestos sintetizados de este trabajo. Las energías de activación para la transferencia de electrones (Tabla 14) también muestran valores pequeños y con tendencia a disminuir al realizarse la coordinación por S al centro metálico. La concurrencia simultánea de O, N, y S a la coordinación formando grupos  $\text{N}_3\text{S}$  y  $\text{N}_2\text{OS}$  en la esfera interna del centro metálico parece estar indicando un camino adecuado a conseguir el mínimo de energía en la transferencia de electrones, manteniendo las características de estabilidad y reversibilidad del sistema.

TABLA 14

Constantes de velocidad térmica y energías de activación para la transferencia de electrones en algunos compuestos de valencia mixta.

$k_{th}$ ( $\text{seg}^{-1}$ )	$\Delta E_a^\ddagger$ (Kcal/mol)	Compuesto	Referencia
$7,3 \cdot 10^8$	14,1	Cu(II) (acetato) Cu(I)	20
$5,7 \cdot 10^7$	7,4	Cu(II) (Benzoato) Cu(I)	20
$2,6 \cdot 10^2$	14,3	Cu(II) (MEA) <sub>2</sub> Cu(I)	19
$6,5 \cdot 10^5$	10,0	Cu(II) (MMIn) <sub>2</sub> Cu(I)	19
$1,3 \cdot 10^8$	6,97	Cu(TAOH) (OH) Cl   <sub>2</sub> · 4CH <sub>3</sub> OH	112
$7,6 \cdot 10^7$	7,29	Cu(TAOH) (Ac)   <sub>2</sub> Cl · CH <sub>3</sub> OH	112
$6,7 \cdot 10^7$	7,37	(TAOH) Cu(II) (OH) <sub>2</sub> Cu(I) TAOH   ClO <sub>4</sub>	112
$4,9 \cdot 10^7$	7,55	CubipyCOS   <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	*
$1,2 \cdot 10^8$	6,99	CubipyNCS   <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	*

MEA : Mercapto etil amina

Ac : Acetato

MMIN : Mercapto metil imidazol

bipy : Bipyridilo.

TAOH : Tiofeno-2-Aldoxima

\* : Este trabajo



## 7.0 CONCLUSIONES

Con respecto a la síntesis de los complejos podemos concluir:

- Se logró sintetizar y caracterizar dos complejos binucleares, obtenidos en sólido y en solución.
- El compuesto con ligantes ditiooxalato y bipyridilo se obtuvo como unidad dimérica tanto en sólido como en solución.
- El compuesto con ligantes ditiooxamida y bipyridilo, no se pudo sintetizar, ya que el ligante que supuestamente actuaría como puente, entra en un probable proceso de óxido-reducción que lo transforma en otro ligante.
- Se logró sintetizar y caracterizar un compuesto monomérico de Cobre, con ligantes bipyridilos e isotiocianato, obtenido a través de un método de síntesis no reportado en literatura.
- La caracterización del complejo  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{SCN}^+$  incluyó un estudio completo de su estructura cristalina mediante Rayos X realizado sobre un monocristal y además, sus frecuencias características en el IR.
- De acuerdo a los estudios realizados en una solución de dimetilsulfóxido del compuesto  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS}^+$  se pudo establecer que éste dimeriza en solución formando una especie binuclear que presenta todas las características correspondientes,
- Se logró mediante técnicas de Rayos X medidos en polvos cristalinos, identificar claramente dos compuestos, a saber; tiocianato cuproso y tiocianato cúprico, dentro de una mezcla de componentes obtenidos como resultado de posibles reacciones paralelas en la síntesis del  $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{NCS} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



Con respecto a las semejanzas de los compuestos estudiados con las metaloproteínas de Cobre tipo III, podemos concluir:

- La banda observada aproximadamente a los 318 y 370 nm, presentes en los compuestos estudiados en la Tesis, permiten dar una evidencia más de la probable estructura dimérica del centro activo de las metaloproteínas de Cobre tipo III(7).
- Al correlacionar los comportamientos electroquímicos de los complejos con los datos disponibles para metaloproteínas de cobre tipo III, podemos afirmar que:  
Ambos compuestos binucleares presentan dos ondas de reducción secuenciales vía un electrón, lográndose en ambos complejos electrogenerar especies binucleares de valencia mixta y especies binucleares de Cobre totalmente reducidas, sin que se observe alguna reacción de dismutación, lo cual permite postular que los ligantes que actúan como puente entre los centros metálicos por el hecho de poseer Azufre, permiten acomodar y estabilizar tanto a Cu(II) como a Cu(I) (25,26).
- Con respecto a lo anterior los modelos estudiados son adecuados en relación a que probablemente las metaloproteínas tampoco sufran reacciones de dismutación cuando alcanzan bajos estados de oxidación.
- El potencial de la primera onda de reducción en ambos compuestos binucleares es cercana a +0,2 V contra ENH aún así este valor de potencial no es comparable con los valores determinados para cuproproteínas (+0,5 V contra ENH
- Importante resulta destacar el complejo binuclear puenteado con tiocianato. Su primera onda de reducción correspondiente a la cupla Cu(II)-Cu(II)/Cu(II)-Cu(I), se comporta como un sistema altamente reversible a bajas velocidades de barrido y a un potencial cercano a 0 V. Este hecho permite postular que este complejo es un mejor modelo para la transferencia electrónica en cuproproteínas tipo III, que el complejo puenteado con ditiooxalato.

Es importante además, destacar que esta característica de la reversibilidad no ha sido observada en los complejos estudiados hasta el momento en nuestro laboratorio (19,20,112).

- Se logró generar electroquímicamente dos complejos binucleares de valencia mixta y caracterizarlos mediante técnicas espectrales.
- La aplicación de la teoría de Hush, nos permitió establecer otras correlaciones entre los complejos de valencia mixta estudiados y las cuproproteínas que transfieren electrones, encontrándose un buen acuerdo entre los parámetros cinéticos, tales como constantes térmicas específicas para la transferencia de electrones y energías de activación para dichos procesos.

En resumen, los resultados sugieren que probablemente se logra un mejor modelo sintético para la transferencia de electrones en metaloproteínas con cromóforos con una mayor cantidad de átomos de Azufre en la esfera de coordinación interna, siendo al parecer, importante la regularidad de la geometría de coordinación en torno a los centros metálicos.

BIBLIOGRAFIA

1. E. Gunther, "Inorganic Biochemistry", Ed. Elsevier, Sci. Publ. Co. India (1975)
2. D.R. Williams, "An Introduction to Bioinorganic Chemistry" Ed. Charles C. Thomas, U.S.A. (1976)
3. Ochiai, Ei-Ichiro, "Bioinorganic Chemistry and Introduction" Ed. Allyn and Bacon Inc. U.S.A. (1977), Vol. I y II
4. Ciba Foundation Symposium 51 (New serie), "Iron Metabolism", Ed. Elsevier, Excerpta Medica, North Holland, Holanda (1977)
5. P. Hammerich, Z. Naturwiss-Mediz. Grundiagenforsch. 2, 230 (1965)
6. R. Molkin y B.C. Molstrons, Advance Enzymol. 33, 117 (1970)
7. R. Osterberg, Cood. Chem. Revs. 12, 309 (1974)
8. H. Bunert, Cood. Chem. Revs. 33, 55 (1980)
9. R. Molkin y B.G. Malmstrom, Adv. Enzimol. 39, 177 (1970)
10. J.A. Pee, Struct. and Bonding 23, 1 (1975)
11. P.M. Collman, H.C. Freeman et al., Nature 272, 319 (1978)
12. A.W. Addison, "Copper Coordination Chemistry Biochem and Inorg. Perspectives" (K. Karlin and J. Zubieta eds.) Adenine Press, New York, pág. 109 (1983)
13. Y.L. Agnus, "Copper Coord. Chem. Biochem. and Inorg. Perspectives" (K. Karlin and J. Zubieta eds.), Adenine Press, New York, pág. 371 (1983)
14. R. Molkin y B.G. Malmstrom, Adv. Enzymol. 39, 177 (1970)
15. R. Molkin, B.G. Malmstrom y T. Vangard, Eur. S. of Biochem. 10, 324 (1969)
16. R. Molkin, "Inorg. Biochem.", Vol. 2, cap. 21, pág. 689, Elsevier (1973)
17. E.I. Solomon, H.B. Gray et al., J. Amer. Chem. Soc. 98, 1029 (1976)

15. J.A. Fee, R. Molkin et al., J. Biol. Chem. 244 , 4200 (1969)
16. H.H. Willard, N.H. Furman y C.K. Bricker, "Análisis Químico Cuantitativo", pág. 522, Ed. Marín, México (1965)
17. T.G. Spiro, "Copper Proteins", Cap. 4, pág. 174, A. Wiley Interscience Publ. (1979)
18. N. Nakamura, M. Maukiriya, H. Okawa y S. Kida, Bull. Chem. Soc., Japan 54, 1825 (1981)
19. B. Loeb, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile (1985)
20. M.A. Francois, Tesis Magister, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile (1985)
21. D.E. Fenton, R.R. Schroeder y R.L. Lintvedt, J. Amer. Chem. Soc. 100 , 1931 (1978)
22. D.E. Fenton y R.L. Lintvedt, J. Amer. Chem. Soc. 100 , 6367 (1978)
23. R.R. Gagné, J.L. Allison, R.S. Gall y C.A. Koval, J. Amer. Chem. Soc. 99 , 7170 (1977)
24. R.R. Gagné, C.A. Koval y T.J. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 99 , 8367 (1977)
25. R.R. Gagné, C.A. Koval, T.J. Smith y M.C. Cimolino, J. Am. Chem. Soc. 101 , 4571 (1979)
26. R.G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 85 , 3533 (1963)
27. P. Day, "Mundo Científico N° 3", La Recherche, Versión en Castellano, Vol. I (1970)
28. M. Robin y P. Day, Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 10, 247 (1967)
29. N.S. Hush, Prog. Inorg. Chem. 8, 391 (1967)
30. W.H. Reynolds y R.W. Lunry, "Mechanisms of Electron Transfer", Ronald Press Co., U.S.A. (1966)
31. A. Bard y L. Faulkner, "Electrochemical Methods", J. Wiley Sons (1980)



32. A.W. Addison, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 12, 899 (1976)
33. R.R. Gagné, C.A. Koval, T.J. Smith y M.C. Cinolino 101 (16), 4571, (1979)
34. D.M. Brown (ed.), "Mixed Valence Compounds", D. Reidel, Dordrecht Holland (1980)
35. H. Krentzein, Ph.D. Dissertation, Stanford University (1976)
36. P.T. Kissinger y V.R. Heineman, *J. Chem. Educ.* 60, 702 (1983)
37. D.T. Sawyer y J.L. Roberts, "Experimental Electrochemistry for Chemist", John Wiley and Sons, New York (1974)
38. R.S. Nicholson y I. Shain, *Anal. Chem.* 30, 722 (1974)
39. D.E. Fenton y R.L. Lintvedt, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (20), 6367 (1978)
40. M.J. Buerger, *Kristallographie*, W. de Gruyter, Berlin (1977)
41. P. Luger, "Modern X-Ray Analysis on Single Crystal", W. de Gruyter, Berlin (1980)
42. H. Krischner, "Einführung in Die Rontgenfein Strukturanalyse" Vieweg, Braunschweig (1980)
43. J.A. Riddick y W.B. Bunger, "Techniques of Chemistry" Vol. II, Wiley Interscience (1970)
44. C.R. Mann, "Electroanalytical Chemistry", A.J. Bard Ed., M. Dekker M.C. 3, 57 (1969)
45. K. Nonoyama, H. Ojima, K. Ohki y M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta* 41, 155 (1980)
46. Catálogo Espectrofotómetro de Absorción Atómica
47. O. Katime, "Química Física y Macromoléculas", Eds. del Castillo, Madrid, pág. 63 (1979)
48. Catálogo "Vapour Pressure Osmometer", Knauer
49. D.F. Evans, *J. Chem. Soc.*, 2003 (1959)



50. G.M. Sheldrick, Shelxtl, Universitat Gotingen. (1985)  
Unpublished
51. J. Slettern Acta Chem. Scand. A36 (1982)
52. Lazy-Pulverix, Método Computacional para Determinación Estructural (gentileza Prof. O. Wittke).
53. P.J. Luchessi y W.A. Glasson, J. Am. Chem. Soc. 78, 1347 (1956)
54. C. Vassos-Dubuisson, Comp. Rend. 233, 374 (1951)  
J. Chim. Phys. 50, 98 (1953)
55. A. Weil-Marchand, Comp. Rend. 242, 93 (1956)  
. 236, 2147 (1953)
56. L.C. Mathieu y J.P. Mathieu, Acta Cryst. 5, 571 (1952)
57. J. Chapelle y A. Goly, Compt. Rend. 236, 1653 (1953)  
. 233, 1181 (1951)
58. A. Weil-Marchand, Compt. Rend. 242, 1791 (1956)  
. 241, 1456 (1955)  
. 240, 509 (1955)
59. R. Lafont, Ann. Phys. 4, 905 (1959)  
. J. Chim. Phys. 50, C91 (1953)  
. Compt. Rend. 244, 1489 (1957)
60. E. Schwarzmann y O. Glemser, Z. Anorg. Allg. Chem. 312, 45 (1961)
61. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York, pág. 166 (1963)
62. A. Sabatini y I. Bertini, Inorg. Chem. 4, 959 (1965)
63. F. Basolo, J.L. Burmeister y A.J. Poe, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1700 (1963)
64. J.L. Burmeister y F. Basolo, Inorg. Chem. 3, 1587 (1964)
65. A. Sabatini y I. Bertini, Inorg. Chem. 4, 1665 (1965)

66. J.S. Struki y J.L. Walker, *Spectrochimica Acta*, Vol. 27A, Pág. 209 (1971)
67. A. Arkell, R.R. Reinhardt y L.P. Larson, *J. Amer. Chem. Soc.* 97, 1016 (1965)
68. D.E. Mann, N. Acquesta y D. White, *J. Chem. Phys.* 44, 4353 (1966)
69. L.F. Keyser y G.W. Robinson, *J. Chem. Phys.* 44, 3225 and 45, 1694 (1966)
70. D.F. Smith, *J. Chem. Phys.* 28, 1040 (1958)
71. R.G. Inskeep, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 763 (1962)
72. I. Nakaganta y T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta* 22, 759 (1966)
73. W.P. Griffith, *J. Chem. Soc.* 4, 899 (1966)
74. L. Sacconi, A. Sabatini y F. Gans, *Inorg. Chem.* 3, 1772 (1964)
75. A.D. Aelen y C.V. Senoff, *Can. J. Chem.* 45, 1337 (1967)
76. N. Tanaka, M. Kamada, J. Fujita y G. Kyuno, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37, 222 (1964)
77. I. Nakagawa, T. Shimanouchi y K. Yamasaki, *Inorg. Chem.* 3, 772 (1964)
78. H. Elliot, B.J. Hathaway y R.C. Slade, *Inorg. Chem.* 5, 669 (1966)
79. B. Bleaney y K.D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. (London)* A214, 451 (1952)
80. B. Reinhammar y T. Vaungard, *Bur. I. Biochem.* 18, 463 (1971)
81. R.S. Nicholson y I. Shain, *Anal. Chem.* 36, 706 (1964)
82. R.S. Nicholson, *Anal. Chem.* 37, 178 (1965)
83. A.J. Fry, "Sintetic Organic Electrochemistry", Ed. Harper and Row Pub., N.Y., (1972), Cap. 3

84. C. Sigwart, P. Hammerich y J.T. Spence, *Inorg. Chem.* 7 (12) (1968)
85. D.H. Bush y J.C. Bailor, *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 4574 (1953)
86. M.L. Morris y D.H. Busch, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 5178 (1956)
87. K. Swaminathan y D.H. Busch, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 20, 159 (1961)
88. R.E. Sievers y J.C. Bailor, *Inorg. Chem.* 1, 174 (1962)
89. D. Sawyer y P. Paulsen, *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 1597 (1958)
  - . 81, 816 (1959)
  - . 82, 4191 (1960)
90. J. Fujita y K. Nakamoto, *Bull. Chem. Soc., Japan* 37, 528 (1964)
91. S.H.H. Chaston y S.E. Livingston, *Aust. J. Chem.* 20, 1065 (1967)
92. S.H.H. Chaston y S.E. Livingston et al., *Aust. J. Chem.* 18, 673 (1965)
93. M. Mikami, I. Nakagawa y T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta* 23A, 1037 (1967)
94. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley Intersciences Ltda. Ed. (1963)
95. C. Chauvel, J.J. Gired, Y. Jeannin, O. Kahn y G. Lavigne, *Inorg. Chem.* 18 (11) (1979)
96. P. Ray, *J. Indian Chem. Soc.* 38, 535 (1961)
97. H.O. Desseyn, W.A. Jacob y M.A. Herman, *Spectrochim. Acta, Part A.* 25A, 1635 (1969)
98. A.E. Stewart Jr., Thesis, University of Nebraska (1972)
99. A. Suzuki, K. Ohkawa, S. Kanda, M. Enoto y S. Watari, *Bull. Chem. Soc. Japan* 48, 2634 (1975)

100. Tyagi, S. y Hathaway, B.J. (1981), J. Chem.Soc.Dalton 2029.
101. S. Ahrland, J. Chatt y N.R. Davies, Anart, Rev, 12, 265 (1958)
102. P.C.H. Mitchell y R.J.P. Williams, J. Chem. Soc. 1912 (1960)
103. A. Turco y C. Pecile, Nature 66, 191 (1961)
104. J. Lewis, R.S. Nyholm y P.W. Smith, J. Chem. Soc. 4590 (1961)
105. A. Sabatini y I. Bertini, Inorg. Chem. 4, 959 (1965)
106. O. Yamauchi, H. Seki y T. Shoda, Bull. Chem. Soc. 56, 3258 (1983)
107. J. Dubicki y R. Martin, Inorg. Chem. 5, 2203 (1966)
108. M.A. Jenning y A. Wojcicki, Inorg. Chem. 6 (10), (1967)
109. B.J. Hathaway, I.M. Procter, R.C. Slade y A.A.G. Tomlinson, J. Chem. Soc. (A), 2219 (1969)
110. N.S. Hush, Progr. Inorg. Chem. 8, 341 (1967)
111. T.G. Spiro, "Copper Proteins", Cap. 4, pág. 174, A. Wiley Interscience Publ. (1970)
112. C.L. Espejo, Tesis Magister, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile (1987)
113. R.A. Marcus, Ann. Rev. Phys.Chem., 15 155, (1964).

A P E N D I C E 1

Longitudes de enlace (pm)

Cu-N(1)	207.7(3)	Cu-N(12)	198.9(2)
Cu-N(13)	208.0(2)	Cu-N(24)	199.4(2)
Cu-N(25)	201.0(3)	S-C(26)	161.5(3)
N(1)-C(2)	133.2(4)	N(1)-C(6)	135.6(4)
C(2)-C(3)	137.6(5)	C(3)-C(4)	136.8(5)
C(4)-C(5)	137.6(5)	C(5)-C(6)	138.4(5)
C(6)-C(7)	147.1(4)	C(7)-C(8)	138.6(4)
C(7)-N(12)	134.2(4)	C(8)-C(9)	137.7(5)
C(9)-C(10)	136.8(6)	C(10)-C(11)	137.9(4)
C(11)-N(12)	134.1(4)	N(13)-C(14)	134.0(3)
N(13)-C(18)	135.0(3)	C(14)-C(15)	137.3(4)
C(15)-C(16)	137.6(4)	C(16)-C(17)	138.5(4)
C(17)-C(18)	138.4(3)	C(18)-C(19)	147.8(4)
C(19)-C(20)	139.6(4)	C(19)-N(24)	134.3(3)
C(20)-C(21)	137.4(5)	C(21)-C(22)	137.1(4)
C(22)-C(23)	137.9(4)	C(23)-N(24)	134.3(4)
N(25)-C(26)	115.2(4)	N(27)-O(28)	122.0(5)
N(27)-O(29)	121.9(5)	N(27)-O(30)	121.5(6)
O(31)-H(31)	74.0(43)	O(31)-H(32)	93.2(45)



Angulos de enlace ( ° )

N(1)-Cu-N(12)	80.0(1)	N(1)-Cu-N(13)	119.3(1)
N(12)-Cu-N(13)	97.2(1)	N(1)-Cu-N(24)	99.4(1)
N(12)-Cu-N(24)	176.4(1)	N(13)-Cu-N(24)	80.0(1)
N(1)-Cu-N(25)	123.5(1)	N(12)-Cu-N(25)	91.4(1)
N(13)-Cu-N(25)	117.1(1)	N(24)-Cu-N(25)	91.9(1)
Cu-N(1)-C(2)	128.2(2)	Cu-N(1)-C(6)	113.0(2)
C(2)-N(1)-C(6)	118.4(3)	N(1)-C(2)-C(3)	122.7(3)
C(2)-C(3)-C(4)	119.0(3)	C(3)-C(4)-C(5)	119.4(4)
C(4)-C(5)-C(6)	119.0(3)	N(1)-C(6)-C(5)	121.4(3)
N(1)-C(6)-C(7)	114.8(3)	C(5)-C(6)-C(7)	123.7(3)
C(6)-C(7)-C(8)	124.2(3)	C(6)-C(7)-N(12)	115.2(2)
C(8)-C(7)-N(12)	120.6(3)	C(7)-C(8)-C(9)	120.0(3)
C(8)-C(9)-C(10)	119.3(3)	C(9)-C(10)-C(11)	118.4(3)
C(10)-C(11)-N(12)	122.8(3)	Cu-N(12)-C(7)	116.5(2)
Cu-N(12)-C(11)	124.4(2)	C(7)-N(12)-C(11)	119.0(2)
Cu-N(13)-C(14)	128.1(2)	Cu-N(13)-C(18)	113.4(2)
C(14)-N(13)-C(18)	118.4(2)	N(13)-C(14)-C(15)	122.9(2)
C(14)-C(15)-C(16)	118.6(3)	C(15)-C(16)-C(17)	119.5(2)
C(16)-C(17)-C(18)	118.8(2)	N(13)-C(18)-C(17)	121.7(2)
N(13)-C(18)-C(19)	114.7(2)	C(17)-C(18)-C(19)	123.6(2)
C(18)-C(19)-C(20)	123.6(2)	C(18)-C(19)-N(24)	115.4(2)
C(20)-C(19)-N(24)	121.0(2)	C(19)-C(20)-C(21)	119.0(2)
C(20)-C(21)-C(22)	119.6(3)	C(21)-C(22)-C(23)	119.2(3)
C(22)-C(23)-N(24)	121.8(2)	Cu-N(24)-C(19)	116.0(2)
Cu-N(24)-C(23)	124.1(2)	C(19)-N(24)-C(23)	119.4(2)
Cu-N(25)-C(26)	166.2(2)	S-C(26)-N(25)	178.7(2)
O(28)-N(27)-O(29)	119.2(4)	O(28)-N(27)-O(30)	119.6(4)
O(29)-N(27)-O(30)	121.3(4)	H(31)-O(31)-H(32)	113.9(39)

Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros térmicos isotrópicos ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ )

	x	y	z	U
Cu	-2120(1)	-1642(1)	-4010(1)	51(1)*
S	-1589(1)	1110(1)	-6726(1)	72(1)*
N(1)	-3575(2)	-2388(2)	-4697(4)	48(1)*
C(2)	-3691(3)	-3381(2)	-5619(4)	59(1)*
C(3)	-4659(3)	-3827(3)	-5827(5)	72(1)*
C(4)	-5530(3)	-3241(3)	-5023(5)	78(2)*
C(5)	-5428(3)	-2215(3)	-4054(5)	69(1)*
C(6)	-4448(2)	-1797(2)	-3928(4)	50(1)*
C(7)	-4262(2)	-701(2)	-2972(4)	50(1)*
C(8)	-5101(3)	81(3)	-2281(4)	64(1)*
C(9)	-4855(3)	1097(3)	-1451(4)	71(1)*
C(10)	-3780(3)	1321(3)	-1320(5)	72(1)*
C(11)	-2983(3)	518(2)	-2049(4)	68(1)*
N(12)	-3211(2)	-475(2)	-2853(3)	53(1)*
N(13)	-797(2)	-1908(2)	-1632(3)	49(1)*
C(14)	-772(2)	-1412(2)	85(4)	60(1)*
C(15)	159(3)	-1658(3)	1556(4)	67(1)*
C(16)	1100(2)	-2459(3)	1260(4)	68(1)*
C(17)	1094(2)	-2983(2)	-502(4)	62(1)*
C(18)	132(2)	-2687(2)	-1923(4)	48(1)*
C(19)	32(2)	-3184(2)	-3857(4)	50(1)*
C(20)	939(2)	-3932(2)	-4465(4)	61(1)*
C(21)	749(3)	-4360(2)	-6290(5)	70(1)*
C(22)	-315(3)	-4035(3)	-7479(4)	69(1)*
C(23)	-1172(2)	-3272(2)	-6819(4)	61(1)*
N(24)	-1003(2)	-2859(2)	-5034(3)	51(1)*
N(25)	-1935(2)	-617(2)	-5478(4)	68(1)*
C(26)	-1779(2)	102(2)	-5983(4)	52(1)*
N(27)	6875(3)	-4018(3)	-10973(4)	67(1)*
O(28)	6929(3)	-4984(3)	-11607(6)	115(2)*
O(29)	6153(2)	-3570(3)	-10109(4)	121(2)*
O(30)	7541(3)	-3522(3)	-11211(4)	117(2)*
O(31)	6205(3)	4035(4)	1011(6)	102(2)*

\* Equivalente isotrópico U definido como un tercio del trazo de el tensor ortogonalizado  $U_{ij}$