



## Nueva estrategia de síntesis del 2-amino-1-ciclopentencarboditioato de propilo y de los prolígandos derivados tipo $[N_2S_2]^{2-}$ .

R. R. Contreras<sup>1</sup>, B. Fontal<sup>1</sup>, A. Bahsas<sup>2</sup>, M. Reyes<sup>1</sup>, F. Bellandi<sup>1</sup>, T. Suárez<sup>1</sup>, I. Romero<sup>1</sup>, A. Contreras<sup>1</sup> y P. Cancines<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Laboratorio de Organometálicos, <sup>2</sup>Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear,  
Departamento de Química. Facultad de Ciencias, La Hechicera,  
Universidad de Los Andes, Mérida, 5101, Venezuela.  
E-mail: [ricardo@ula.ve](mailto:ricardo@ula.ve)

Recibido: 18/04/2006 Revisado: 26/06/2006 Aceptado: 29/09/2006  
DOI: <https://doi.org/10.53766/AVANQUIM/2006.01.02.02>

### RESUMEN

Se reporta la síntesis del compuesto 2-amino-1-ciclopentencarboditioato de propilo ( $L_1$ ) desde el ácido 2-amino-1-ciclopentenditiocarboxílico y vía base de Schiff de los prolígandos tetradentados:  $N,N'$ -alquil-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de propilo) ( $L_2$ = etil,  $L_3$ = propil y  $L_4$ = butil) utilizando  $L_1$  y la diamina apropiada. Los prolígandos fueron caracterizados utilizando EM y evidencia espectroscópica (UV/Vis, FTIR y RMN). Se reporta la primera evidencia de formación de complejos entre los ligandos con varios metales de transición. **Palabras clave:** Prolígandos, química de coordinación, agentes quelatantes, compuestos nitrógeno-sulfurados.

### ABSTRACT

The compound 2-amino-1-propyl-cyclopentencarbodithioate ( $L_1$ ) from the 2-amino-1 cyclopenten dithiocarboxylic acid and, using a Schiff base reaction, the tetradentate prolígands  $N,N'$ -alkyl- bis(2-amino-1-propyl-cyclopentencarbodithioate) ( $L_2$ = ethyl,  $L_3$ = propyl y  $L_4$ = butyl) were prepared between  $L_1$  and the appropriate diamines. The prolígands were characterized by MS and spectroscopic methods (UV-Vis, FTIR and NMR). The first evidence for several metal complexes with the ligands are reported. **Keywords:** Prolígands, coordination chemistry, quelating agents, nitrogen-sulfur compounds.

### Introducción

La química de coordinación<sup>1</sup> como área de la química inorgánica persigue la síntesis y caracterización de complejos de metales de transición, aprovechando la capacidad coordinante de los heteroátomos (N, P, As, Sb, O, S, etc.) presentes en las estructuras orgánicas de los prolígandos, o en el caso de los compuestos organometálicos, la riqueza electrónica de los alquenos, alquinos y los anillos aromáticos. Hoy la química de coordinación tiene una gran vigencia, debido a las posibilidades que los complejos de metales de transición tienen en campos como la catálisis<sup>2</sup> (homogénea, heterogénea asimétrica y bifásica), la electroquímica<sup>3</sup> y la química medicinal<sup>4</sup>, entre otras. Esa

versatilidad que poseen los compuestos de coordinación en lo que respecta a sus propiedades químicas y biológicas se encuentran fuertemente conectadas a las propiedades de los ligandos y de allí que en las últimas décadas se estén utilizando las herramientas de síntesis orgánicas para diseñar y sintetizar nuevos prolígandos tomando en consideración efectos estéricos y electrónicos. Esto último permite modular las propiedades fisicoquímicas del centro metálico, al imponer determinadas geometrías. Las estrategias de síntesis utilizadas se resumen en la figura 1, de las cuales se desprende la necesidad de utilizar reacciones de tioesterificación, en este caso particular, reacciones de propilación sobre el azufre del ácido 2-amino-1-ciclopentenditiocarboxílico. Se utilizaron los métodos clásicos

usando yodopropano, bajo diversas condiciones, sin obtener resultados positivos. Otra alternativa planteada se basó en la utilización del sulfato de propilo, preparado a través de varias reacciones adicionales a partir del cloruro de tionilo, pero fue descartada ya que añade al proceso un gran número de pasos previos, complicando la síntesis de los complejos metálicos. Por esta razón se decidió probar la síntesis utilizando un método que parte de la preparación *in situ* del agente alquilante en medio acuoso, el cual fue utilizado previamente en la exitosa síntesis del carboditioato de bencilo<sup>5</sup>. A continuación se expondrá el método desarrollado para la preparación del carboditioato de propilo en una reacción de una etapa, que sirvió de punto de partida para la síntesis y caracterización de una nueva familia de prolifandos tetradentados del tipo *N,N'*-alquil-2-amino-1-ciclopentencarboditioato de propilo, con alquil = etilo, propilo y butilo.

## Parte experimental

### Materiales y métodos:

Todos los reactivos y solventes fueron obtenidos de Aldrich Chemical, Merck, Baker Analyzed, Eastman, y Riedel de Haën, y éstos fueron usados sin purificación previa. El metanol y el disulfuro de carbono fueron purificados por el método descrito en la literatura<sup>6</sup>. Los espectros de absorción electrónica (190 – 1100 nm) fueron realizados en un

espectrofotómetro Uvmini-1240 Shimadzu, utilizando soluciones de  $10^{-3}$  –  $10^{-4}$  M en cloroformo y diclorometano. Los espectros vibracionales ( $4000$  –  $400$   $\text{cm}^{-1}$ ) se realizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier 1725X Perkin-Elmer, en pastillas de KBr 1% p/p. Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{-13}\text{C}$  (Laboratorio de resonancia magnética nuclear NODO-ULA) fueron realizados en un espectrómetro Bruker Avance DRX 400-MHz. Todos los espectros de  $^1\text{H}$  fueron obtenidos usando soluciones de  $\text{CDCl}_3$  y  $\text{DMSO-d}_6$ . Los espectros de  $^{13}\text{C}$  se estandarizaron con el triplete de 77 ppm del  $\text{CDCl}_3$ . Los espectros de masas (EM) se realizaron en un espectrómetro de masas acoplado a cromatógrafo de gases Hewlett-Packard System 5988A; utilizando como técnicas de ionización: impacto electrónico (IE). Los puntos de fusión se obtuvieron utilizando un fusiómetro Fisher-Johns.

### Síntesis del ácido 2-amino-1-ciclopentenditio carboxílico:

De acuerdo al método de Bordas<sup>7</sup> *et. al*: 25 mL (densidad = 0,95) (0,28 mol) de ciclopentanona disuelta en 100 mL de hidróxido de amonio (29% v/v) se agregaron a 28 mL (densidad = 1,293) (0,5 mol) de disulfuro de carbono. La mezcla se agitó por 12 horas a 0 °C. La sal de amonio del ácido ciclopentenditio carboxílico de color anaranjado se

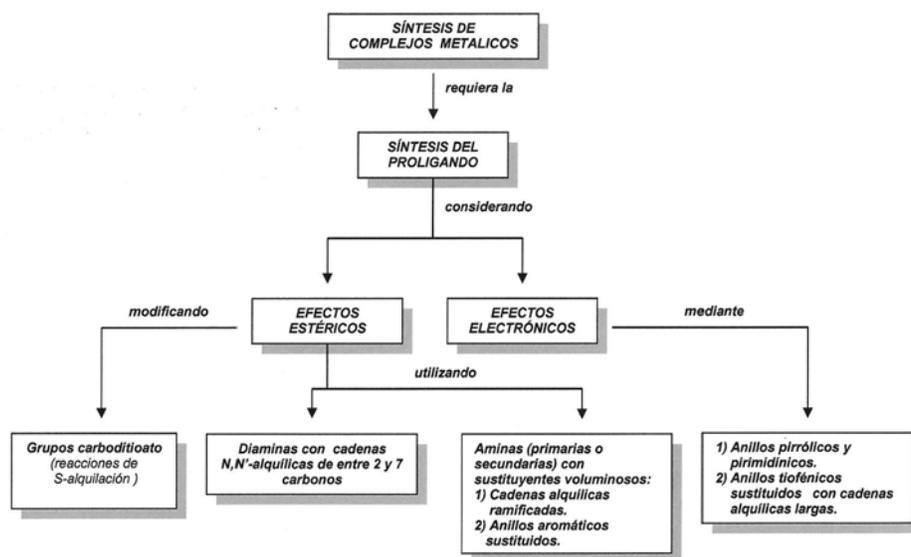


Figura 1. Esquema con las estrategias utilizadas en la síntesis de prolifandos nitrógeno-sulfurados.

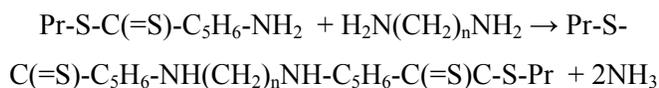
colectó por succión y se disolvió en agua. El ácido precipitó como un sólido amarillo cuando se acidificó esta solución con HCl 2 M hasta pH = 4. Punto de fusión: 97-98°C. Rendimiento: 31,2 g (65%).  $R_f$  (tolueno/tetrahidrofurano, 1:1 v/v): 0,57. Espectrometría de masas (**EM**) con impacto electrónico (IE): ión molecular  $P^+$  m/z (I%),  $C_6H_9NS_2$ , 160 (7).

*Síntesis del 2-amino-1-ciclopentencarboditioato de propilo (L<sub>1</sub>):*

6,8 g (43 mmol) de ácido 2-amino-1-ciclopentenditiocarboxílico fueron disueltos en 25 mL de una solución 1 N de hidróxido de sodio, con agitación por 0,5 horas a 0 °C. Entonces se añadieron 4,1 mL (42 mmol) de yoduro de propilo disueltos en una solución 1 N de sulfato de potasio; la mezcla se mantuvo con agitación por 1 hora a -10 °C. El producto, un sólido amarillo, se filtró por succión, se lavó con agua y se recristalizó con una mezcla de acetato de etilo/hexano (1:1 v/v). Punto de fusión 82-84 °C. Rendimiento: 4,21 g (62%). **EM**:  $P^+$  (I%) m/z,  $C_9H_{15}NS_2$ , 201(10). Datos de resonancia magnética nuclear y asignación (ver Figura 2): **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C, s = singulete, t = triplete, q = quinteto, ss = sextete):  $\delta$  5,91 (N-H, s, 2H); 3,23j (t, 2H,  $J = 7,0$  Hz); 2,84e (t, 2H,  $J = 7,8$  Hz); 2,63g (t, 2H,  $J = 7,1$  Hz); 1,90f (q, 2H,  $J = 7,4$  Hz); 1,71k (ss, 2H,  $J = 7,1$  Hz); 1,03l (t, 3H,  $J = 7,0$  Hz). Datos de absorción electrónica (**UV/Vis**),  $\lambda$  (cm<sup>-1</sup>) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 41.667(14.721); 32.573(36.185); 24.631(23.340). Espectroscopia vibracional (**FTIR**), bandas y asignación  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) ( $f$  = fuerte,  $m$  = medio,  $d$  = débil,  $aa$  = ancho):  $\nu_{N-H}$ , 3400 $m,aa$ ;  $\nu_a(C=C)+\nu_a(C=N)$ , 1614 $f$ ;  $\nu_s(C=C)$ , 1469 $m$ ;  $\nu_s(C=N)+\nu_a(C=S)$ , 1319 $m$ ;  $\nu_a(S-CH_3)$ , 1267 $f$ ;  $\rho-CH_2$ , 985 $d$ ;  $\nu_a(CS_2CH_3)$ , 902 $d$ ;  $\nu_s(CS_2CH_3)$ , 836 $d$ .

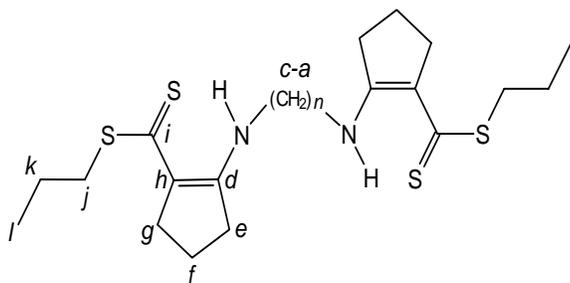
*Síntesis de los ligandos N,N'-alquil-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de propilo) (alquilo = etilo, L<sub>2</sub>; propilo, L<sub>3</sub>; butilo, L<sub>4</sub>):*

Reacción general (n= 2,3 y 4; Pr = n-Propil):



4,4 g (22 mmol) del 2-amino-ciclopentencarboditioato de propilo fueron disueltos en 30 mL de metanol con agitación a temperatura ambiente; se añadieron 10 mmol (relación molar 2:1) de la diamina adecuada: 1,2-diaminoetano, para L<sub>2</sub>; 1,3-diaminopropano, para L<sub>3</sub> y 1,4-diaminobutano, para L<sub>4</sub>. La reacción se mantuvo con agitación por un periodo de entre 24 horas a temperatura ambiente. Los ligandos, sólidos amarillos, fueron precipitados con agua fría, colectados por succión, lavados con éter etílico y secados al vacío. Punto de fusión y rendimiento para L<sub>2</sub>: 150 °C (descompone), 52 %; L<sub>3</sub>: 95°C – 97 °C, 65% y L<sub>4</sub>: 132°C – 134 °C, 60 %. **EM** (CI),  $P^+$ , m/z (I%): L<sub>2</sub>,  $C_{20}H_{32}N_2S_4$ , 428(7,0); L<sub>3</sub>,  $C_{21}H_{30}N_2S_4$ , 442(10,0); L<sub>4</sub>,  $C_{22}H_{32}N_2S_4$ , 456(9,0). Datos de resonancia magnética nuclear y asignación (ver Figura 2): **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C, s = singulete, d = doblete, t = triplete, c = cuarteto, q = quinteto, ss = sextete): L<sub>2</sub>:  $\delta$  12,05 (N-H, s, 2H); 3,47a,b (c, 4H); 3,03j (t, 4H,  $J = 7,6$  Hz); 2,83e (t, 4H,  $J = 7,9$  Hz); 2,64g (t, 4H,  $J = 7,3$  Hz); 1,84f (q, 4H,  $J = 7,5$  Hz); 1,57k (ss, 4H,  $J = 7,3$  Hz); 0,92l (t, 6H,  $J = 6,9$  Hz). L<sub>3</sub>:  $\delta$  12,43 (N-H, s, 2H); 3,56a,c (c, 4H,  $J = 6,4$  Hz); 3,24j (t, 4H,  $J = 7,7$  Hz); 2,78e (t, 4H,  $J = 8,0$  Hz); 2,67g (t, 4H,  $J = 7,2$  Hz); 1,98b (q, 2H,  $J = 6,9$  Hz); 1,87f (q, 4H,  $J = 7,7$  Hz); 1,59k (ss, 6H,  $J = 7,4$  Hz); 1,29l (t, 6H,  $J = 6,7$  Hz). L<sub>4</sub>:  $\delta$  12,43 (N-H, s, 2H); 3,48a (c, 4H,  $J = 6,7$  Hz); 3,24j (t, 4H,  $J = 7,6$  Hz); 2,81e (t, 4H,  $J = 7,8$  Hz); 2,67g (t, 4H,  $J = 7,4$  Hz); 1,78f (q, 4H,  $J = 7,6$  Hz); 2,02b (q, 4H,  $J = 6,8$  Hz); 1,54k (ss, 4H,  $J = 7,2$  Hz); 1,08l (t, 6H,  $J = 6,9$  Hz). **RMN-<sup>13</sup>C** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25°C): L<sub>2</sub>:  $\delta$  193i; 166d; 118h; 42a,b; 34g; 29e; 27j; 21f; 24k; 10l. L<sub>3</sub>:  $\delta$  197i; 169d; 119h; 44a,c; 33g; 31e; 29j; 27b; 21f; 23k; 13l. Datos de absorción electrónico (**UV/Vis**),  $\lambda$  (cm<sup>-1</sup>) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): L<sub>2</sub>: 41.667 (15.590); 31.347 (35.153); 23.980(26.403). L<sub>3</sub>: 41.667 (16.712); 31.347 (35.160); 24.213(26.096). L<sub>4</sub>: 41.667 (16.427); 31.746 (34.546); 24.331 (25.834). Espectroscopia vibracional (**FTIR**), bandas y asignación  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) ( $f$  = fuerte,  $m$  = medio,  $d$  = débil,  $aa$  = ancho): L<sub>2</sub>:  $\nu_{N-H}$ , 3446 $m,aa$ ;  $\nu_a(C=C)+\nu_a(C=N)$ , 1591 $f$ ;  $\nu_s(C=C)$ , 1483 $m$ ;  $\nu_s(C=N)+\nu_a(C=S)$ , 1325 $d$ ;  $\nu_a(S-CH_3)$ , 1271 $f$ ;  $\rho-CH_2$ , 975 $d$ ;  $\nu_a(CS_2CH_3)$ , 913 $d$ ;  $\nu_s(CS_2CH_3)$ , 758 $d$ . L<sub>3</sub>: 3498 $m,aa$ ; 1596 $f$ ; 1474 $m$ ; 1334 $d$ ; 1274 $m$ ; 978 $m$ ;

908d; 764d. **L**<sub>4</sub>: 3506m,aa; 1592s, 1469f; 1338f; 1271m; 982d; 902d; 758d.



**Figura 2.** Estructura propuesta y esquema de asignación de los datos de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del 2-amino-1-ciclopentencarboditioato de propilo (**L**<sub>1</sub>, cuando  $n = 0$ ) y los respectivos proligandos dependiendo del número de carbonos “ $n$ ” en la cadena  $N,N'$ -alquílica. **L**<sub>2</sub>:  $N,N'$ -etil-bis(2-amino-1-ciclopenten-carboditioato de propilo), cuando  $n = 2$ ; **L**<sub>3</sub>:  $N,N'$ -propil-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de propilo), con  $n = 3$  y **L**<sub>4</sub>:  $N,N'$ -butil-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de propilo), cuando  $n = 4$ .

## Discusión de resultados

### *Espectrometría de masas*

A través de la espectrometría de masas se realizó la determinación de los iones moleculares de todos los compuestos (ver sección experimental) y el patrón de isótopos tomando en consideración especialmente la contribución del isótopo <sup>13</sup>C (1,12). El estudio comparativo entre los patrones de isótopos calculados de acuerdo a la literatura<sup>8</sup> y los espectros de masas obtenidos de los compuestos sintetizados, encontró un alto grado de aproximación entre la abundancia relativa calculada y la observada, en referencia al pico correspondiente al ión molecular. Se estudió el patrón de fragmentación a partir de los picos observados y se encontró que la primera fragmentación ocurre en la periferia de la molécula, especialmente sobre los grupos carboditioato de propilo, lo cual se manifiesta por la aparición de los picos  $P^+ - CH_3$ ,  $P^+ - CH_2CH_3$  y  $P^+ - (CH_2)_2CH_3$ . Con menor abundancia relativa se observó la pérdida completa del grupo carboditioato de alquilo,  $P^+ - C(=S)SC_3H_7$ . También se observó la aparición de fragmentos tipo imina,  $[C_6H_{12}N]^+$  (98 m/z) y enamina,  $[C_{12}H_{19}N]^+$  (177 m/z), como fragmentos

con alta abundancia relativa, propuestos previamente<sup>8</sup> como resultado de un rearrreglo.

### *Espectroscopia de absorción electrónica*

Los datos de los espectros de absorción electrónica de los complejos metálicos fueron listados en la sección experimental. Los espectros de los proligandos presentaron tres bandas en la región de 230 – 410 nm, causadas por transiciones del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  ó  $n \rightarrow \sigma^*$  de los grupos cromofóricos presentes en la estructura:  $-C=C-$ ,  $-C=N-$  y  $-C=S$ . En general, estas bandas presentan un desplazamiento batocrómico respecto de las reportadas normalmente para estos grupos<sup>8</sup>, producto de un fuerte mecanismo de deslocalización entre el grupo nitrogenado, el doble enlace olefínico y el grupo tiocarbonilo, así como también a la presencia del grupo  $-S-CH_2-$  que actúa como auxocromo.

### *Espectroscopia Infrarroja*

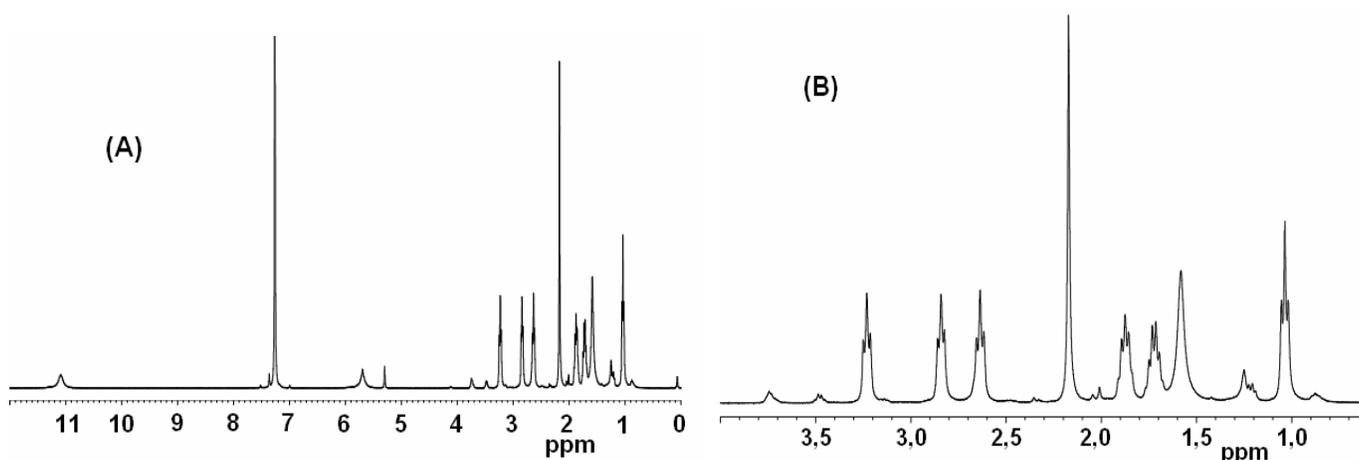
Las bandas de infrarrojo de los proligandos se encuentran listadas en la sección experimental. La asignación de las bandas se llevó a cabo por comparación con compuestos análogos tipo ditioamidas, ditiocarbamatos y ditioésteres<sup>9</sup> y con la ayuda del programa de cálculo computacional *PC Spartan Plus*<sup>10</sup>. Los proligandos generalmente presentaron una fuerte banda de estiramiento en la región de  $1590\text{ cm}^{-1}$ , asignada a  $\nu_a(C=C) + \nu_a(C=N)$ , y una banda ancha y débil centrada en  $3440\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a  $\nu(N-H)$ , con las características del estiramiento de aminas secundarias con interacción puente de hidrógeno. Estas bandas nos indican una importante deslocalización electrónica del doble enlace sobre el anillo ciclopenteno, el grupo nitrogenado y el grupo carboditioato.

### *Resonancia Magnética Nuclear*

Las posiciones de las señales de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C para los proligandos (**L**<sub>1-4</sub>) se ubican en la sección experimental, el esquema de asignación corresponde a la Figura 2 y en la Figura 3 se aprecia el espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto **L**<sub>1</sub>. Los ligandos, presentaron la señal del protón N-H alrededor de 12 ppm con la excepción de **L**<sub>1</sub> en el cual la señal se ubicó en 5,91 ppm. En todos los casos la señal observada fue un singulete ancho, típico de un protón altamente intercambiable que se

encuentra comprometido con interacciones con el grupo carboditioato en una conformación *s-cis*. En todos los casos la región de aparición de la señal es a campo bajo, consecuencia de un fuerte efecto anisotrópico. La señal de los protones *a*-CH<sub>2</sub>- directamente unidos al grupo amino fue observada en promedio alrededor de 3,5 ppm para en los ligandos **L**<sub>2-4</sub>, aproximadamente 1 ppm desplazada a campo bajo respecto de lo normalmente reportado<sup>8,11</sup>. Esto es consecuencia de la  $\pi$ -deslocalización que se presenta entre el grupo amino, el doble enlace del anillo ciclopenteno y el grupo nitrogenado, en consistencia con lo observado en la evidencia de FTIR y UV/Vis. A pesar del grado de intercambio del protón N-H, los protones *a*-CH<sub>2</sub>- experimentan una interacción espín-espín, que contribuye con la multiplicidad de las señales observadas. El promedio de las constantes de acoplamiento estimadas:  $J_{a,b} = 6,6$  Hz, se acerca al valor reportado<sup>8,11</sup> para protones vecinales de cadenas alquílicas ( $J_{típica} = 7$  Hz). En los protones vecinales *b*-CH<sub>2</sub>- no se apreció la influencia del efecto del grupo nitrogenado y las señales se ubican en promedio alrededor de 1,9 ppm, en todos los casos la multiplicidad de la señal es consistente y el promedio de las constantes de acoplamiento estimadas:  $J_{b,a} = 6,95$  Hz, se acerca al valor reportado<sup>8,11</sup> para protones vecinales de cadenas alquílicas ( $J_{típica} = 7$  Hz). La señal de protones *e*-CH<sub>2</sub>- y *g*-CH<sub>2</sub>- de la serie se observaron como tripletes entorno a los 2,7 ppm, desapantallada respecto de lo comúnmente

reportado<sup>8,11</sup>. En este caso, también la  $\pi$ -deslocalización entre los grupos nitrogenado, el doble enlace y el grupo carboditioato en conformación *s-cis*, afecta probablemente vía sigma el ambiente magnético de estos hidrógenos. El efecto es ligeramente mayor sobre los protones *e*-CH<sub>2</sub>-, probablemente por contribución del efecto inductivo del grupo nitrogenado. El valor promedio de las constantes de acoplamiento observadas:  $J_{e,f} = 7,6$  Hz y  $J_{g,f} = 7,5$  Hz, se encuentra en el rango de las reportadas<sup>11</sup> para protones vecinales de un anillo alifático de cinco miembros ( $J = 5-10$  Hz). En el anillo ciclopenteno, los protones *f*-CH<sub>2</sub>-, fueron los menos afectados por los efectos previamente mencionados, las señales fueron observadas como quintetos alrededor de 1,80 ppm. Los protones *j*-CH<sub>2</sub>-, directamente unidos al grupo tioéter, se vieron afectados por un efecto inductivo que los desapantalla y fueron observados como triplete entorno a 3,2 ppm. Por su parte los protones *k*-CH<sub>2</sub>- de los prolíngandos se observaron como sextetes en el rango de los 1,6 ppm, mientras que los protones *l*-CH<sub>3</sub> aparecieron en todos los casos como un triplete alrededor de 0,9 ppm, con una típica constante de acoplamiento  $J_{l,k} = 6,9$ . En todos los casos se pudo establecer una correspondencia entre las integrales, el número de protones y las estructuras propuestas. Adicionalmente, se verificaron los acoplamientos entre los hidrógenos a través del experimento RMN-Bidimensionales COSY (Correlation Spectroscopy).



**Figura 3.** (A) Espectro de RMN-<sup>1</sup>H y (B) Ampliación de la región 0-4 ppm, del compuesto 2-amino-1-ciclopentencarboditioato de propilo (**L**<sub>1</sub>).

Los espectros de RMN-<sup>13</sup>C presentaron en todos los casos señales consistentes con las estructuras propuestas. Destacaron las siguientes señales: (1) - (C=S)S-: entorno a 195 ppm; (b) HN-C=C: alrededor de 168 ppm y (c) HN-C=C: 118 ppm. Todas las señales de los carbonos fueron asignadas utilizando los experimentos RMN-bidimensionales HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation) y HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation).

#### Actividad Quelatante

Se probaron todos los proligandos sintetizados, L<sub>1-4</sub>, en reacción de acomplejamiento de acuerdo al método de Nag<sup>12</sup>: reacción de los proligandos con el acetato de M(II) en solución metanólica. Se obtuvieron excelentes resultados preliminares frente a metales de la primera serie de transición tales como: cobre(II), níquel(II) y cobalto(II) que serán reportados pronto<sup>13</sup>.

#### Conclusiones

El procedimiento de tio-propilación del ácido 2-amino-1-ciclopentenditiocarboxílico con un agente alquilante preparado *in situ* en solución acuosa fue exitoso, pudiéndose sintetizar y caracterizar suficientemente el tioéster 2-amino-1-ciclopentencarboditioato de propilo (L<sub>1</sub>). Este compuesto sirvió de punto de partida para la síntesis, vía base de Schiff, de los proligandos tetradentados: N,N'-etil-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de propilo) (L<sub>2</sub>), N,N'-propil-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de propilo) (L<sub>3</sub>) y N,N'-butil-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de propilo) (L<sub>4</sub>). La evidencia espectroscópica (UV/Vis, FTIR y RMN) sugiere la existencia de una prototropía, esto es, una tautomería o equilibrio enamina/imina R(H-)N-C=C- ↔ R-N=C-C(H)-. Los compuestos sintetizados, especialmente L<sub>2-4</sub>, han producido complejos con metales de la primera serie de transición, probablemente actuando como ligandos tetradentados.

#### Agradecimientos

Al CDCHT-ULA por el financiamientos de esta investigación a través de la subvención C-1228-04-08-A

#### Referencias

1. L. E. Orgel; *An Introduction to Transition Metal Chemistry*. Wiley, London, 1966.
2. a) P. A. Chaloner, M. A. Estruelas, F. Joó, L. A. Oro; *Homogeneous Hydrogenation*. Kluwer, Dordrecht, 1994. b) J. C. Bayón; *Carbonilación*, en: *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, L. A. Oro y E. Sola (Eds.). CYTED, Zaragoza, 2000. c) M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner; *J. Mol. Catal.* **104**(1995), 17. d) E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto (Eds.); *Comprehensive Asymmetric Catalysis*. Springer Verlag, Berlín, 1999.
3. A. J. Bard; *J. Chem. Educ.*, **60**(1983), 302.
4. a) R. A. Bulman; *Struct. Bonding*, **67**(1987), 91. b) N. Farrell; *Transition Metal Complexes as Drugs and Chemotherapeutic Agents*. Kluwer, Dordrecht, 1989. c) J. S. Hanker y B. L. Giammara; *Science*, **242**(1988), 885.
5. R. R. Contreras, B. Fontal, A. Bahsas, M. Reyes, T. Suárez, F. Bellandi, F. Nava and P. Cancines. *Rev.Latinoamer. Quím.*, **33**(2005),1,7-11.
6. A. J. Gordon, R.A. Ford; *The Chemist's Companion* (A Handbook of Practical Data, Techniques and References). John Wiley & Son, Inc., New York 1972.
7. B. Bordás, P. Sohár, G. Matolcsy, P. Berencsi; *J. Org. Chem.* **37**(1972), 1727.
8. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle; *Spectrophotometric Identification of Organic Compounds*, Seventh Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2005.
9. K. Nakamoto; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Fifth Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.
10. SPARTAN (2000). Wavefunction, Irvine, California. Cálculos realizados con el programa PM3.
11. P. Joseph-Natha, E. Díaz Torres; *Elementos de Resonancia Magnética Nuclear*, Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1993.
12. K. Nag, D. S. Joardar; *Inorg. Chim. Act.* **14** (1975), 133.
13. R.R. Contreras, B. Fontal y A. Bahsas, manuscrito en preparación.