



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE COBALTO(II) Y NÍQUEL(II)
CON 1,8-BIS(2-PIRIDIL)-3,6-DITIOOCTANO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Químico

PRESENTA

LUIS FELIPE HERNÁNDEZ AYALA



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Lena Ruiz Azuara

VOCAL: Profesor: Baldomero Gómez Reyes

SECRETARIO: Profesor: Claudia Paola Gómez Tagle

1er. SUPLENTE: Profesor: Jorge Luis López Cepeda

2° SUPLENTE: Profesor: Juan Carlos García Ramos

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO 210. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR.
POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.**

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Lena Ruiz Azuara

SUPERVISOR TÉCNICO:

M.C. Juan Carlos García Ramos

SUSTENTANTE:

Luis Felipe Hernández Ayala

ÍNDICE

CAPÍTULO	PÁGINA
RESUMEN	3
1. CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN, JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS E HIPÓTESIS	
1.1. INTRODUCCIÓN	5
1.1.1.El ligante 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano	5
1.1.2.Compuestos de Coordinación de pdto	6
1.1.2.1. Compuestos de Coordinación de Cu(II) y Cu(I)	6
1.1.2.2. Compuestos de Coordinación de Ru(II)	10
1.1.2.3. Compuestos de Coordinación de Pd(II) y Pt(II)	13
1.1.2.4. Compuestos de Coordinación de Hg(II), Cd(II) y Zn(II)	14
1.1.2.5. Compuestos de Coordinación de Rh(III)	15
1.1.2.6. Compuestos de Coordinación de Co(II)	16
1.1.2.7. Compuestos de Coordinación de Ni(II), Ni(I) y Ni ⁰	17
1.1.3.Compuestos de Coordinación de Ni(II) con Diiminas	18
1.2. JUSTIFICACIÓN	21
1.4. HIPÓTESIS	22
1.3. OBJETIVOS	23
1.3.1 Objetivo General	23
1.3.2 Objetivos Particulares	23
CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 Reactivos	24
2.2 Técnicas de Caracterización y Estudios Electroquímicos	24
2.3 Síntesis del Ligante 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano (pdto)	25
2.4 Síntesis del Complejo [Co{μ-(κ- ¹ N-pdto)Cl ₂ }] _n	26
2.5 Síntesis del Complejo [Ni(pdto)(κ-O,O'-NO ₃)]PF ₆ •2H ₂ O	27
2.6 Síntesis de la Serie de Complejos [Ni(pdto)(L _x)](PF ₆) ₂	28
2.7 Estudios Electroquímicos	30
2.7.1 Preparación de la muestra	30
2.7.2 Voltamperometría cíclica	31
2.7.3 Cronoamperometría	32
2.7.4 Pulido del electrodo	34
2.7.5 Referencia Ferroceno/Ferrocinio	35
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1 El Ligante 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano pdto	36

3.1.1 Espectro de Infrarrojo del 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano	37
3.2 Compuesto $[\text{Co}\{\mu-(\kappa-1\text{N-pdto})\text{Cl}_2\}]$	39
3.2.1 Espectro de Infrarrojo de $[\text{Co}\{\mu-(\kappa-1\text{N-pdto})\}\text{Cl}_2]$	40
3.2.2 Momento Magnético	41
3.2.3 Conductividad	42
3.2.4 Espectroscopia UV-Visible	43
3.2.5 Difracción de Rayos X	47
3.3 Compuesto $[\text{Ni}(\text{pdto})(\kappa-\text{O},\text{O}'-\text{NO}_3)]\text{PF}_6$	52
3.3.1 Espectro de Infrarrojo de $[\text{Ni}(\text{pdto})(\kappa-\text{O},\text{O}'-\text{NO}_3)]\text{PF}_6$	53
3.3.2 Momento Magnético	54
3.3.3 Conductividad	55
3.3.4 Espectroscopia UV-Visible	56
3.3.5 Difracción de Rayos X	57
3.4 Serie de Compuestos $[\text{Ni}(\text{pdto})\text{L}_x](\text{PF}_6)_2$	62
3.4.1 Espectroscopia Infrarroja	62
3.4.2 Análisis Elemental, Conductividad y Momento Magnético	64
3.4.3 Espectroscopia UV-Visible	66
3.5 Electroquímica	68
3.5.1 Voltamperometría Cíclica	68
3.5.2 Cronoamperometría	77
3.6 Efecto de los sustituyentes de los ligandos diimínicos en las propiedades de los compuestos mixtos $[\text{Ni}(\text{pdto})\text{L}_x](\text{PF}_6)_2$	81
CONCLUSIONES	89
PERSPECTIVAS	90
REFERENCIAS	91
ANEXOS	
I. Espectros de Infrarrojo	I
II. Espectros UV-Visible	IX
III. Voltamperogramas	XIV
IV. Cronoamperogramas	XIX

LISTA DE ABREVIATURAS

pdto: 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano

Fc⁺: Ferrocenio

Fc: Ferroceno

HeLa: Células de cultivo celular provenientes del linaje obtenido de una muestra de la paciente Henrietta Lacks

IC₅₀: Concentración inhibitoria media

ADN: Ácido desoxirribonucleico

N-N: Diiminas aromáticas

fen: 1,10-fenantrolina

5,6dmfen: 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina

4,7dmfen: 4,7-dimetil,1-10-fenantrolina

bipi: 2,2'-bipiridina

4,4'dmbipi: 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina

E_{1/2}: Potencial de media onda

E_i: Potencial inicial

E_{oc}: Potencial de circuito abierto

E₁: Potencial de inversión

E₂: Segundo potencial de inversión

E_f : Potencial final

E_{ref} : Potencial de referencia

t_i : Tiempo de inicio

I_{max} : Corriente máxima

I_{min} : Corriente mínima

dt_a : Intervalos de tiempo

ΔE_p : Diferencia de potenciales de pico

i_a : Corriente de pico anódico

i_c : Corriente de pico catódico

$10Dq$: Energía de desdoblamiento de campo cristalino

EECC: Energía de estabilización de campo cristalino

RESUMEN

Se ha informado que el ligante 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditioctano **pdto** presenta alta flexibilidad lo que le permite adaptarse a la geometría preferencial del centro metálico en los compuestos de coordinación que forma, se sabe también que éste ligante se enlaza de distintas formas a los centros metálicos con que se combina.

En el estudio de los complejos metal-pdto existen informes sobre distintas propiedades y aplicaciones interesantes entre las que destacan:

- Interacción con ADN y ciclodextrinas
- Polímeros conductores
- Miméticos de la enzima superóxido dismutasa
- Posible empleo en diagnóstico clínico.

Por otro lado, los compuestos de Co(II) son de gran interés debido a su potencial utilización como modelos en el estudio de proteínas de cobalto. En la literatura sólo se ha informado de un compuesto de cobalto con pdto y este fue preparado con la finalidad de estudiar el modo de coordinación del ligante.

Un caso diferente son los complejos de níquel con pdto, los cuales han sido ampliamente estudiados. Se han sintetizado compuestos de Ni(II), Ni(I) e incluso Ni(0). En estos reportes se han evidenciado propiedades electroquímicas y espectroscópicas interesantes, así como el reporte de algunas de sus propiedades termodinámicas.

Los compuestos de coordinación de Ni(II) con ligantes diimínicos han sido ampliamente utilizados en química bioinorgánica, electroquímica, catálisis y transferencias redox. Particularmente las propiedades redox de estos complejos

han hecho que estas sustancias se utilicen como miméticos de proteínas de níquel además de servir como modelos en el estudio de los sitios activos de estas proteínas. Adicionalmente, se ha estudiado ampliamente el hecho de que la sustitución en las diiminas permite modular el potencial redox de los complejos que forman.

En este trabajo se realiza la síntesis del ligante pdto de acuerdo con lo reportado en la literatura, haciéndolo reaccionar después con una sal de Co(II) para obtener el complejo $[\text{Co}(\text{pdto})\text{Cl}_2]$, del cual se presenta la caracterización completa.

En los complejos de Ni(II) se utiliza el complejo $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{NO}_3)]\text{PF}_6$ (proveniente de la reacción de una sal Ni(II) con pdto) y se hace reaccionar con diferentes diiminas aromáticas sustituidas.

De igual forma se presentan los estudios electroquímicos y de espectroscopia electrónica de los complejos mixtos de Ni(II)-pdto-diimina con el objeto de investigar la relación de las propiedades redox y espectroscópicas con el carácter donador-aceptor de los ligantes diiminicos. Adicionalmente se obtendrán algunos parámetros como el potencial de media onda, la energía del desdoblamiento de campo cristalino y el coeficiente de difusión, con el fin de estudiar dicha relación.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 El ligante 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano (pdto)

Es un compuesto formado por dos átomos de azufre unidos por una cadena etilénica y dos anillos piridínicos enlazados a los átomos azufre por medio de otras dos cadenas etilénicas. Tiene como fórmula condensada $C_{16}H_{20}N_2S_2$. Actúa como un quelato tetradentado de cadena abierta. Debido a su estructura el pdto se considera como un donador N_2S_2 .

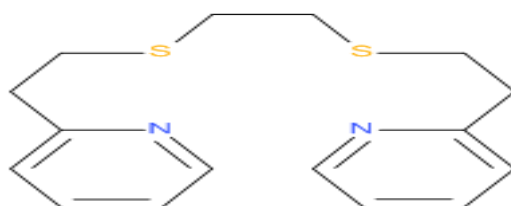


Figura 1.1. Ligante 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano

En 1960 Harold A. Goodwin y Francis Lions estudian la forma de coordinación de diferentes ligantes tetradentados de cadena abierta con distintos metales de transición.¹ En este trabajo se reporta por primera vez al pdto y sus primeros compuestos de coordinación.

La caracterización del pdto se complementó con la determinación de su estructura cristalina por difracción de rayos X en 1984.²

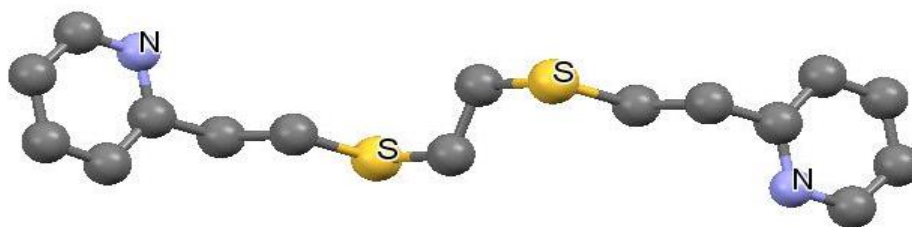


Figura 1.2. Estructura molecular del 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano

1.2 Compuestos de coordinación del pdto

Goodwin y Lions denominaron al pdto como un ligante facultativo, es decir, presenta una flexibilidad frente a la geometría preferencial del centro metálico. En sus compuestos con metales, presenta diferentes modos de coordinación, puede ser tetradentado o bidentado, en el caso de metales con números de coordinación mayores a cuatro el resto de la esfera de coordinación es ocupado por otros ligantes.

A continuación se muestra un resumen de los compuestos de coordinación de pdto organizada por centro metálico, se desea resaltar los diferentes modos de coordinación de pdto, así como algunas propiedades interesantes de los compuestos metálicos. También, donde es pertinente, se mencionan estudios electroquímicos y espectroscópicos de los compuestos, estos experimentos son impulsados por su gran potencialidad como modelos en química bioinorgánica.

1.2.1 Compuestos de Coordinación de Cu(I) y Cu(II)

Goodwin y Lions informaron los primeros compuestos de coordinación de Cu(I) y Cu(II) con pdto, $[\text{Cu}(\text{pdto})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{pdto})]\text{ClO}_4$ proponiendo una estructura octaédrica para el primero y tetraédrica para el segundo.¹ Posteriormente se reporta la estructura molecular de los complejos $[\text{Cu}(\text{pdto})\text{ClO}_4]\text{ClO}_4$ y $[\text{Cu}(\text{pdto})]\text{PF}_6$, en el trabajo de Brubaker y colaboradores, con una geometría piramidal cuadrada para el primero y tetraédrica para el segundo.³

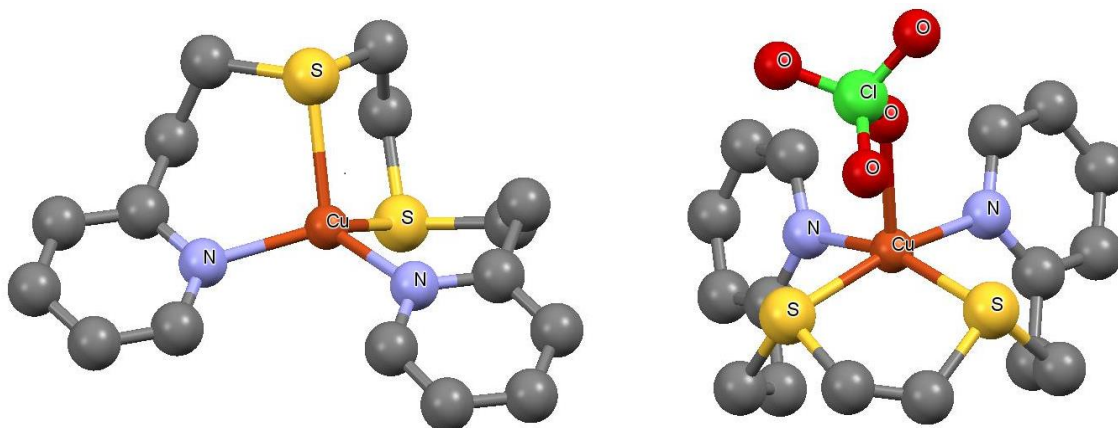


Figura 1.3. Estructura molecular de los complejos $[\text{Cu}(\text{pdto})]^+$ (izquierda) y $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{ClO}_4)]^+$ (derecha)

La determinación de la estructura de los sitios activos de proteínas de cobre llevó a diferentes autores a estudiar mediante métodos espectroscópicos y electroquímicos diversos complejos de $\text{Cu}(\text{II})$ con ligantes donadores de azufre y nitrógeno, dentro de los cuales estaba $[\text{Cu}(\text{pdto})]^{2+}$.⁴⁻⁷

En uno de estos trabajos se presenta un estudio electroquímico del catión $[\text{Cu}(\text{pdto})]^{2+}$ con un electrodo de trabajo de platino en acetonitrilo con $[\text{Et}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ 0.1 M como electrolito soporte. Las señales de oxidación y reducción se muestran en la tabla 1, la tercera señal fue atribuida a una posible oxidación del ligante pdto.

Tabla 1.1 Señales para el catión $[\text{Cu}(\text{pdto})]^{2+}$. Los valores están referidos al electrodo de calomel saturado (ECS)

Señal	$E_{1/2}$ (V) vs ECS
$\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$	0.38
$\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}^0$	-0.78
$n > 2$	1.50

Brubaker y colaboradores reportan un estudio electroquímico con los complejos $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)(\text{pdto})]\text{ClO}_4$ y $[\text{Cu}(\text{pdto})]\text{PF}_6$ en disolución acuosa de KNO_3 0.1M como electrolito soporte y electrodo de pasta de carbón. Se informó el E^0 del par $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ coordinado y obtuvieron un valor de 0.577 V (vs Ag-AgCl), y una diferencia de potenciales de pico (ΔE_p) de 0.177 V. Esta irreversibilidad se atribuye al cambio de geometría que acompaña al proceso de transferencia electrónica.

Por su parte Torres y colaboradores reportan el estudio electroquímico del complejo $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ en disolución de acetonitrilo con 0.1 M de tetrafluoroborato de tetrabutyl-N-amonio de electrolito soporte y un electrodo de platino. Los potenciales obtenidos son 0.156 V (vs Fc-Fc^+) para el par $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ y -1.110 V para el par $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{0})$.⁷

Dentro del campo de modelos sintéticos de proteínas, Torres y colaboradores sostienen que es posible utilizar el complejo $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$ como mimético de la enzima superóxido dismutasa debido al potencial que muestra el par $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$, este potencial de reducción se encuentra dentro del intervalo de acción de los compuestos que pueden funcionar como la enzima. En este estudio también se muestran estudios antiproliferativos en tumor de Cérnix en HeLa obteniendo los valores de concentración inhibitoria media IC_{50} ,⁷ los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 1.2. Concentraciones Inhibitorias medias y desviaciones en el estudio contra tumor de cérvix en líneas HeLa

Compuesto	IC_{50} (μM)
Cis-platino	5.1 ± 0.4
$[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$	41.8 ± 1.2

Con el propósito de estudiar la facilidad de transferencia electrónica en las proteínas de cobre, se ha informado la cinética de transferencia electrónica entre el $[\text{Cu}(\text{pdto})]^{2+}$ y diversos reductores, en distintos disolventes con diferentes sales.⁸⁻¹⁰

Nuevamente dentro de los modelos sintéticos de proteínas de cobre Sivagnanam y Palaniandiavar emplearon métodos espectroscópicos y electroquímicos para estudiar la interacción con ciclodextrinas, creando así un ambiente hidrofóbico similar al ambiente enzimático, el complejo $[\text{Cu}(\text{pdto})]^{2+}$ fue uno de los sistemas modelo empleado.¹¹

Posteriormente, las interacciones del catión con la ciclodextrinas, llevaron a Mahadevan y Palaniandavar a estudiar su interacción con ADN, empleando métodos electroquímicos y espectroscópicos.¹²

Por último, en el ámbito de investigación en polímeros conductores de TCQN (7,7,8,8-tetracianoquinodimetano) con complejos de cobre mono y dinucleares con diferentes tipos de ligantes, Humphery y colaboradores informaron materiales cristalinos con fórmula $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{TCQN})_x]$, en donde $x=1, 2, 2.5$ y 3 , los cuales poseían una elevada conductividad.¹³ La estructura molecular del compuesto $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{TCQN})]$ obtenida por difracción de rayos X se informó en este mismo estudio, cabe resaltar la geometría tetraédrica del compuesto y que el pdto funciona como un ligante tridentado en donde uno de los nitrógenos piridínicos no está enlazado.

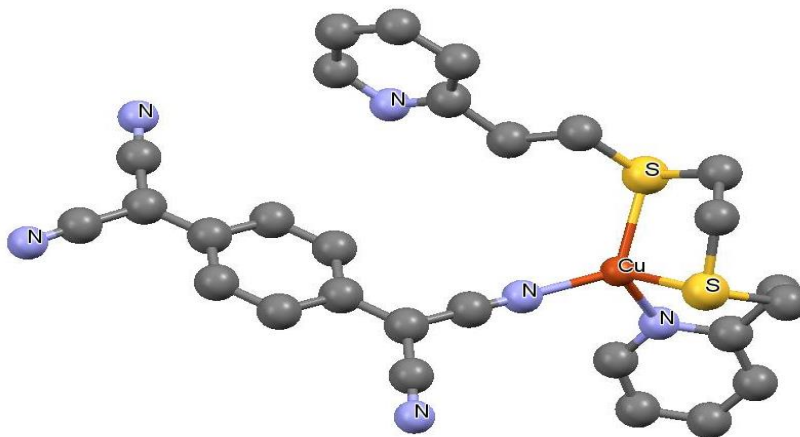


Figura 1.4. Estructura molecular del compuesto [Cu(pdto)(TCQNX)]

1.2.2 Compuestos de coordinación de Ru(II)

Goodwin y Lions reportan el complejo [Ru(2,2'-bipiridina)(pdto)](ClO₄)₂. Se obtuvo a partir de una mezcla de [Ru(2,2'-bipiridina)Cl₄](NH₄)₂ y pdto en etanol, la caracterización solo consistió en el análisis elemental.¹

Ortiz-Frade y colaboradores hacen un extenso estudio del comportamiento electroquímico y espectroscópico de distintos complejos de rutenio como el [Ru(pdto)(PPh₃)Cl]Cl₂, [Ru(pdto)(CH₃CN)₂]Cl₂ y una serie con fórmula general [Ru(pdto)(phen)]Cl₂, donde phen son diferentes 1,10-fenantrolinas sustituidas.^{14,15} En este trabajo se obtienen los potenciales de media onda ($E_{1/2}$) para el par Ru(II)/Ru(III) y la reducción de las fenantrolinas (phen/phen⁻) en una disolución 1x10⁻⁴ M del compuesto en acetonitrilo con 0.1 M de tetrafluoroborato de tetra-N-butilamonio como electrolito soporte y un alambre de platino como electrodo de trabajo.

En la figura 1.5 se presentan algunas estructuras obtenidas en dicho reporte.

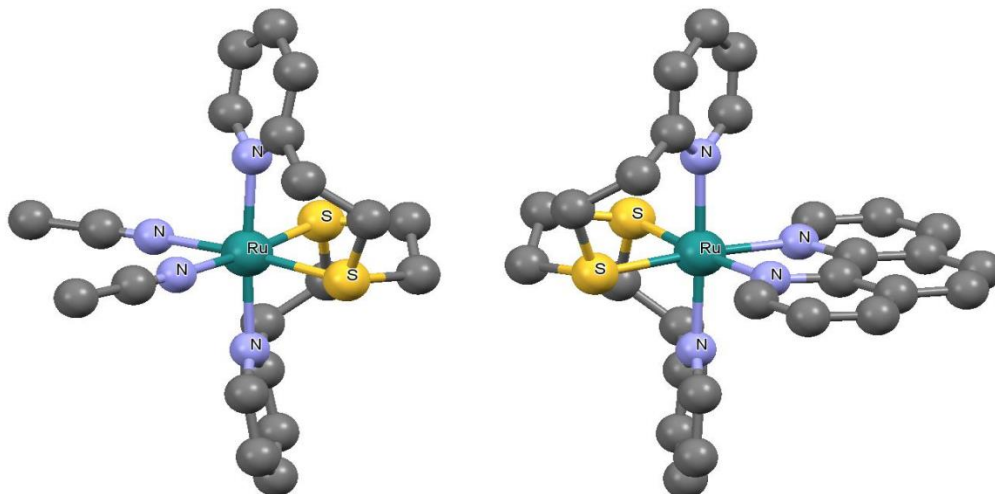


Figura 1.5. Estructuras moleculares de los complejos $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (izquierda) y $[\text{Ru}(\text{pdto})(1,10\text{-fenantrolina})]^{2+}$ (derecha)

Estos potenciales se correlacionan con los valores de pK_a de las fenantrolinas, las bandas de transferencia de carga en los complejos y el desplazamiento químico del hidrógeno *orto* al nitrógeno fenantrolínico, observando una dependencia lineal entre estas propiedades. En la tabla 1.3 se presentan los valores de pK_a y $E_{1/2}$.

Tabla 1.3. Valores de pK_a , y $E_{1/2}$ de los complejos mixtos de rutenio

Compuesto	pK_a	$E_{1/2}$ V vs Fc-Fc ⁺	
		Ru(II)/Ru(III)	phen/phen ⁻
$[\text{Ru}(\text{pdto})(4,7\text{-difenil-}1,10\text{-fenantrolina})]\text{Cl}_2$	4.80	1.042	-1.644
$[\text{Ru}(\text{pdto})(1,10\text{-fenantrolina})]\text{Cl}_2$	4.86	1.037	-1.689
$[\text{Ru}(\text{pdto})(5,6\text{-dimetil-}1,10\text{-fenantrolina})]\text{Cl}_2$	5.60	1.050	-1.720
$[\text{Ru}(\text{pdto})(4,7\text{-dimetil-}1,10\text{-fenantrolina})]\text{Cl}_2$	5.95	1.020	-1.805
$[\text{Ru}(\text{pdto})(3,4,7,8\text{-tetrametil-}1,10\text{-fenantrolina})]\text{Cl}_2$	6.31	0.997	-1.911

El estudio concluye afirmando que la capacidad como donador σ -aceptor π de los ligantes diimínicos permite entender la modulación las propiedades redox del

complejo y, a la vez, cómo se modulan sus propiedades espectroscópicas, las cuales son determinantes en diversas aplicaciones, por ejemplo, como marcadores en diagnóstico clínico y bioquímico.

Otro trabajo interesante es el que realizaron Murali y Palaniandiavar, en éste sintetizan complejos quelatos mixtos de rutenio(II) con pdto y diferentes ligantes bidentados como la terpiridina(tpy) y la 2,2'-bipiridina(bpy) entre otros.^{16,17} A estos compuestos se les practican pruebas de resonancia magnética, espectroscopia electrónica y electroquímica. Las estructuras obtenidas revelan que los distintos complejos tienen una misma conformación llamada *cis-α* donde los azufres del pdto ocupan las posiciones *cis*, los nitrógenos en posición *trans* y los ligantes diimínicos ocupan las posiciones restantes (también en conformación *cis*). Un detalle adicional es la obtención de un complejo dinuclear de rutenio con pdto en donde los átomos metálicos se encuentran enlazados a cloros que funcionan como puentes.

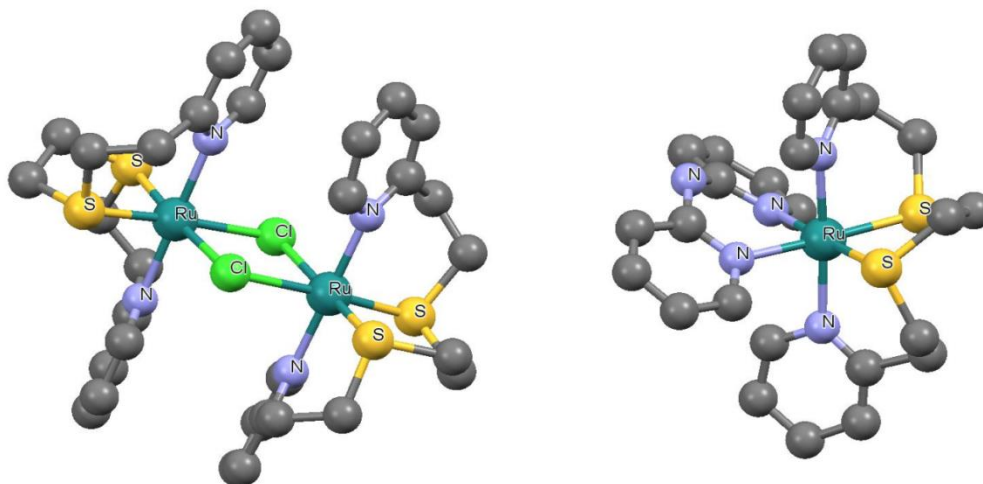


Figura 1.6. Estructura molecular de $[\text{Ru}(\text{pdto})(\mu\text{-Cl})]_2^{2+}$ (izquierda) y $[\text{Ru}(\text{pdto})(\text{dpa})]^{2+}$

En este estudio se obtienen algunas relaciones, lineales todas ellas, entre las propiedades de los compuestos como el potencial de media onda y las bandas de transferencia de carga metal-ligante.

1.2.3 Compuestos de coordinación de Pd(II) y Pt(II)

Otro ejemplo en donde se pone de manifiesto la flexibilidad del pdto, son los compuestos de paladio(II) y platino(II), $[\text{Pd}(\text{pdto})](\text{ClO}_4)_2$, y $[\text{Pt}(\text{pdto})](\text{ClO}_4)_2$ respectivamente. Ambos compuestos presentan un comportamiento diamagnético, ocasionado por la geometría cuadrada.¹ La estructura molecular del compuesto de paladio determinada por difracción de rayos X, confirma esta geometría.¹⁸

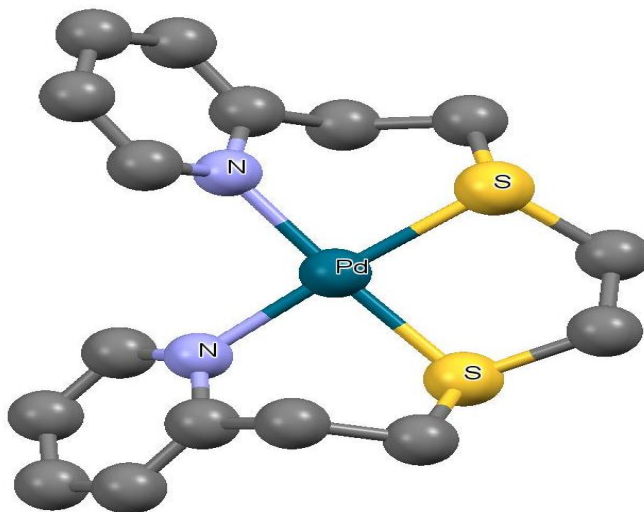


Figura 1.7. Estructura molecular del catión $[\text{Pd}(\text{pdto})]^{2+}$

1.2.4 Compuestos de Coordinación de Hg(II), Cd(II) y Zn(II)

En 1988 Castiñeiras y colaboradores sintetizan los complejos de pdto con cadmio, zinc y mercurio. En estos compuestos se pone una vez más de manifiesto la flexibilidad del pdto al formar compuestos de coordinación. En este trabajo se sintetizan y caracterizan los complejos $[M(\text{pdto})X_2]$ ($M=\text{Zn}$ y $X=\text{Cl}$, Br e I) y $[M_2(\text{pdto})X_4]$ ($M=\text{Cd}$ y $X=\text{I}$; $M=\text{Hg}$ y $X=\text{Br}$, Cl e I). Se obtiene, por difracción de rayos X, del compuesto $[\text{Hg}_2(\text{pdto})\text{Br}_4]$.¹⁹ Más tarde se obtiene la estructura molecular del compuesto $[\text{Hg}_2(\text{pdto})\text{I}_4]$ por difracción de rayos X.²⁰

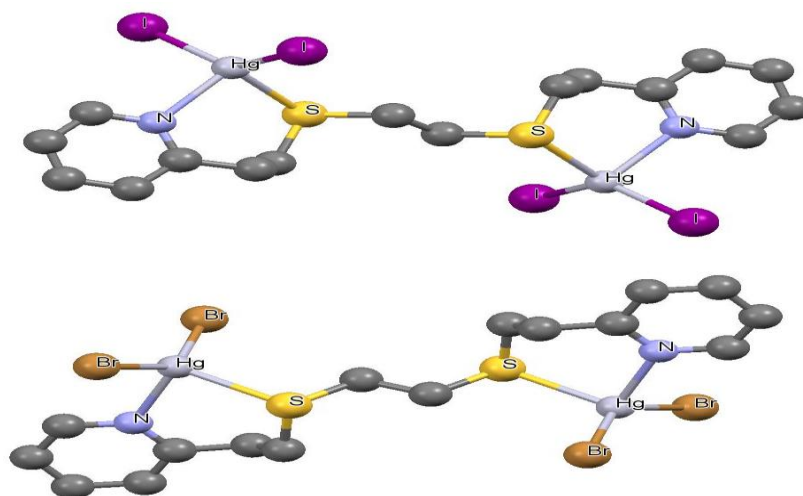


Figura 1.8. Estructura molecular de los compuestos $[\text{Hg}_2(\text{pdto})\text{I}_4]$ (arriba) y $[\text{Hg}_2(\text{pdto})\text{Br}_4]$ (abajo)

1.2.5 Compuesto de Coordinación de Rh(III)

En 2012 se publica la primera síntesis de un complejo de pdto de un metal con un estado de oxidación 3+. Popovitch y colaboradores reportan el complejo $[\text{Rh}(\text{pdto})\text{Cl}_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$. La estructura obtenida es común entre los complejos octaédricos que forma el pdto con los dos azufres en posición *cis*, los dos

nitrógenos piridínicos en posición *trans* y los ligantes cloruro en las posiciones *cis* sobrantes (isómero *cis-α*), pero los enlaces Rh-S son más cortos de lo esperado lo que provoca una ligera desviación a la geometría octaédrica. La caracterización se da por rayos X, resonancia magnética, espectroscopia electrónica y espectrometría de masas.²¹

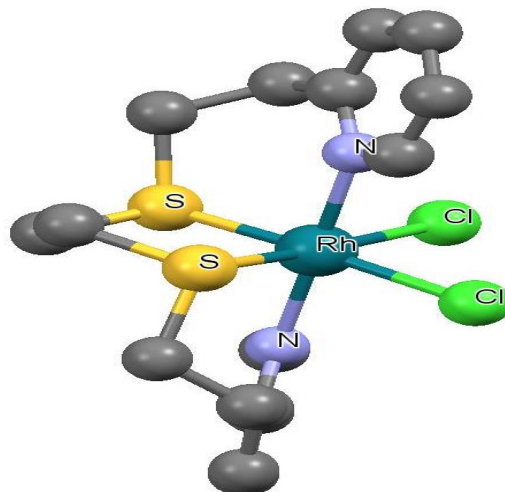


Figura 1.9. Estructura molecular del catión $[\text{Rh}(\text{pdto})\text{Cl}_2]^+$

1.2.6 Compuestos de Coordinación de Co(II)

Dentro de la investigación de los posibles modos de coordinación del pdto frente a diversos metales se informó un compuesto de coordinación de cobalto(II), $[\text{Co}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$.^{22,23} Se observa que el arreglo en el centro metálico es octaédrico con la forma *cis-α*. La figura 1.10 describe el arreglo molecular de este compuesto

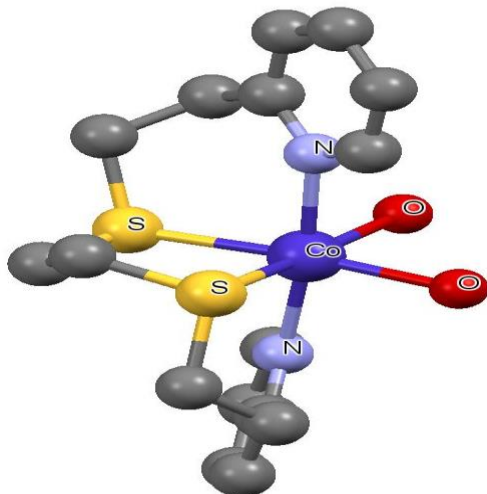


Figura 1.10. Estructura del catión $[\text{Co}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

Cabe resaltar que, hasta el momento en que se escribe esta tesis es la única estructura reportada de un complejo de cobalto con pdto.

1.2.7 Compuestos de Coordinación de Ni(II), Ni(I) y Ni (0)

Los compuestos de coordinación del pdto con Ni(II) pueden presentar geometría cuadrada, piramidal cuadrada y octaédrica alrededor del centro metálico, siendo esta última la que más se presenta. El compuesto $[\text{Ni}(\text{pdto})\text{Cl}_2]$ fue reportado por Goodwin y Lions, el cual por su caracterización insuficiente quedaba en duda si la geometría era octaédrica o tetraédrica¹. No es sino hasta 1977 cuando, mediante una caracterización más exhaustiva se demostró que los complejos $[\text{Ni}(\text{pdto})\text{X}_2]$ (X=Cl, Br, SCN e I) presentan geometría octaédrica y distintos compuestos de fórmula general $\text{Ni}(\text{pdto})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_x$, donde $x=0$ y 2, presentan distintas geometrías y colores (tabla 1.4) . La caracterización se realizó mediante mediciones de análisis elemental, conductividad, momento magnético y espectroscopias IR y UV-Vis.²⁴

Tabla 1.4. Características de los Compuestos Ni(pdto)(ClO₄)₂(H₂O)_x

Compuesto	Geometría	Color
[Ni(pdto)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	Octaédrica	Azul pálido
[Ni(pdto)](ClO ₄) ₂	Cuadrada	Amarillo-anaranjado
[Ni(pdto)ClO ₄ ClO ₄]	Piramidal cuadrada	Rojo

Las estructuras moleculares de los compuestos de coordinación [Ni(pdto)(H₂O)₂](ClO₄)₂^{25,26,27} y [Ni(pdto)(NO₃)(H₂O)]NO₃²⁸ (figura 1.11) fueron determinadas por la técnica de difracción de rayos X, confirmando así para el primer complejo, la geometría establecida por otras técnicas.²⁴ En ambos compuestos el níquel presenta una geometría octaédrica tipo *cis-α*.

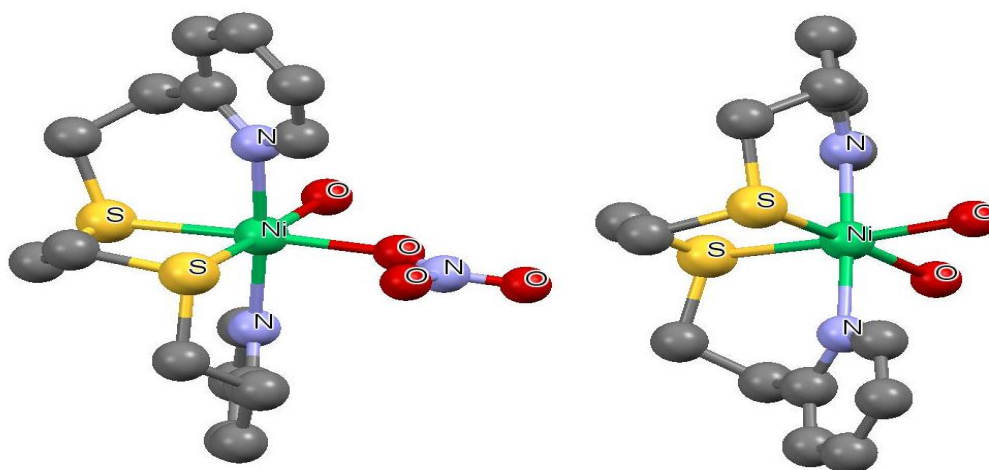


Figura 1.11. Estructura molecular de los cationes [Ni(pdto)(NO₃)(H₂O)]⁺ y [Ni(pdto)(H₂O)₂]²⁺

Las interacciones magnéticas entre complejos dinucleares es un tema común en química de coordinación, este fue el propósito que llevo a Castiñeiras y colaboradores a estudiar las interacciones magnéticas de distintos compuestos entre los cuales se encuentra $[\{Ni(pdto)\}_2(\mu\text{-oxalato})](NO_3)_2$. Las mediciones de susceptibilidad magnética a diferentes temperaturas muestran interacciones antiferromagnéticas entre los dos núcleos paramagnéticos.²⁹

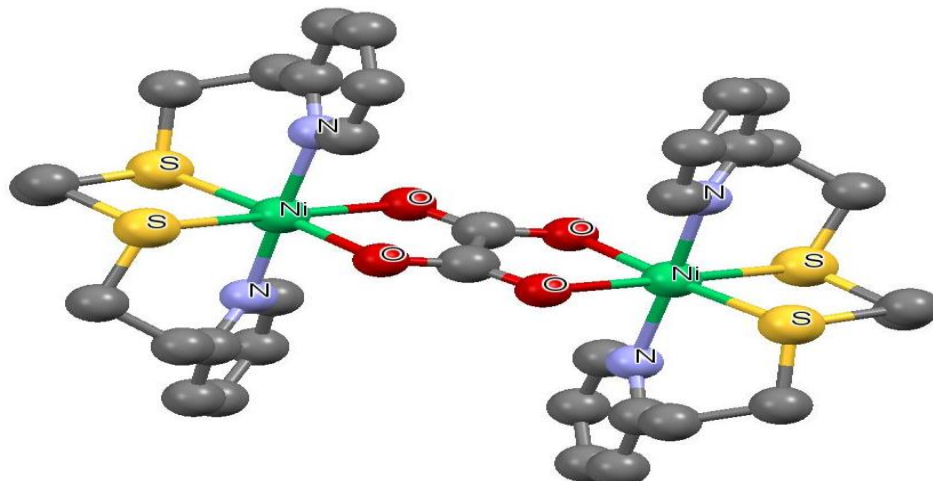


Figura 1.12. Estructura molecular del catión $[\{\text{Ni}(\text{pdto})\}_2(\mu\text{-oxalato})]^{2+}$

En el estudio de la identificación de los posibles sitios activos de proteínas redox que contienen Ni(II) y de los posibles intermediarios biológicos de Ni(I) empleando los compuestos de $[\text{Ni}(\text{pdto})]^{2+}$, se demostró la existencia en disolución de las especies de Ni(I) y Ni(0) $[\text{Ni}(\text{pdto})]^+$ y $[\text{Ni}(\text{pdto})]$ en acetonitrilo y butironitrilo. La especie de Ni(I) fue propuesta mediante resonancia paramagnética electrónica (RPE). Estas especies fueron preparadas en disolución mediante la reducción de $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ con uno y dos equivalente de amalgama de sodio Na(Hg). En este mismo informe, mediante espectroscopia UV-visible, se reporta la presencia de complejo $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{CH}_3\text{CN})\text{BH}_4]^+$ en disolución de acetonitrilo, así como su constante de equilibrio.²⁶

1.3 Compuestos de Coordinación de Ni(II) con diiminas

En 1999 Arounagiri y colaboradores estudian por métodos electroquímicos y espectroscópicos las interacciones de diferentes complejos con ADN, entre estos complejos están diferentes complejos quelatos de Ni(II) con diiminas. Mediante

estudios de UV-visible y fluorescencia consiguen calcular constantes de unión, K_b complejo-ADN, para el complejo $[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{dppz})]$ es de $1.51 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$.³⁰

También se reportan diferentes potenciales $E_{1/2}$ de complejos de Ni(II) con diiminas aromáticas, en solución de acetonitrilo con 0.1M de tetrafluoroborato de tetrabutil-N-amonio como electrolito soporte y electrodo de platino, los cuales se reflejan en la tabla 1.5.

Tabla 1.5. Potenciales de media onda para diferentes complejos de Ni(II) con diiminas aromáticas

Complejo	$E_{1/2}V$ (vs ECS)	
	Ni(II)/Ni(I)	(phen/phen ⁻)
$[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$	0.35	2.02
$[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{phen-dione})]^{2+}$	0.34	0.89
$[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{dppz})]^{2+}$	0.37	1.32

En la figura 1.13 se presentan las estructuras de los complejos estudiados

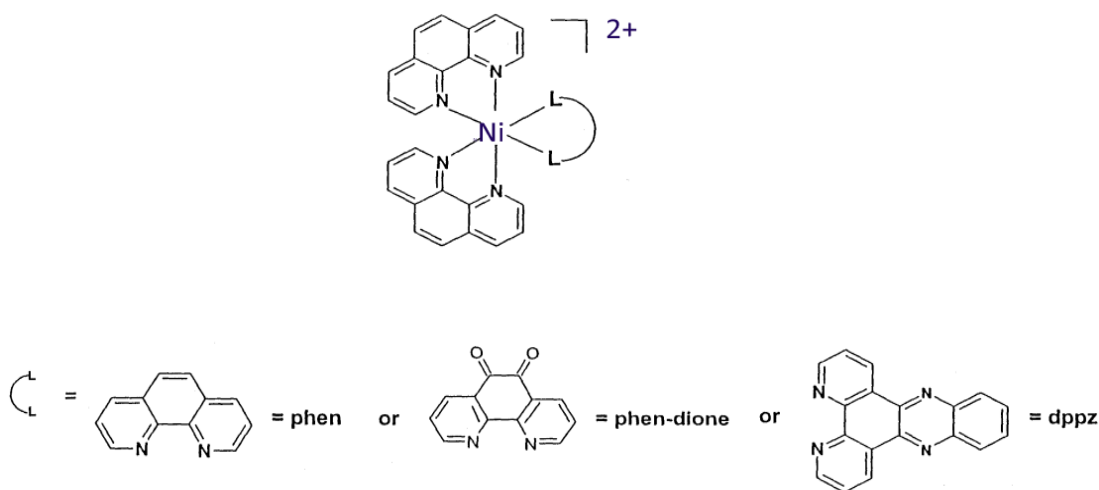
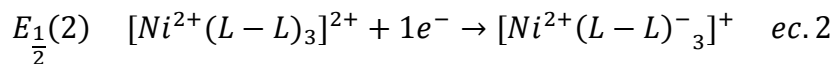
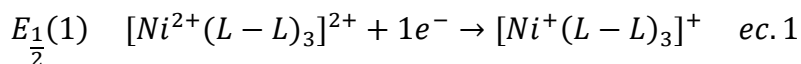


Figura 1.13. Estructura de los complejos de Ni(II) con diiminas aromáticas.

La influencia de los ligantes L-L o L en los potenciales redox ha sido cuantificada mediante un parámetro electroquímico denominado $E_L(L)$, el cual tiene un valor específico para cada ligante. Esta cuantificación, asume que en el potencial de un par redox $M^{(n)}/M^{(n-1)}$ las contribuciones de los valores $E_L(L)$ son aditivas. Esto queda definido por la ecuación $E_{calculada} = S_M[\sum E_L(L)] + I_M$, los valores de S_M e I_M dependen del centro metálico, el par redox, el estado de espín, la estereoquímica y el disolvente.³¹

Dos procesos conocidos para los complejos de níquel con diiminas, corresponden a la reducción del níquel y a la reducción de las diiminas (L-L) (ecuaciones 1 y 2). Estos dos potenciales se ven afectados por el carácter donador σ y aceptor π de los ligantes (L-L)



La diferencia de los potenciales redox de la ecuaciones 1 y 2 es proporcional a la energía de transiciones de emisión y absorción. La importancia del ligante diiminico, tanto en los procesos redox como en los de absorción y emisión radica en el involucramiento de un orbital π^* vacío. Esto se confirma mediante la correlación del potencial de media onda y la energía del LUMO de los ligantes libres.³¹

Como puede inferirse, pueden modularse los procesos electroquímicos redox modificando el carácter donador σ - π aceptor y esto se logra modificando la naturaleza y posición de los diferentes sustituyentes en la diiminas aromáticas.

JUSTIFICACIÓN

Se ha mostrado que el pdto presenta flexibilidad frente a la geometría preferencial del centro metálico en los complejos que forma, así como la amplia gama de posibles aplicaciones de dichos complejos.

Los complejos de pdto con geometría octaédrica presentan el arreglo preferencial cis- α , este hecho que favorece la formación de compuestos mixtos con la coordinación de ligantes bidentados como las diiminas.

Por otro lado se ha mostrado que los ligantes diimínicos pueden otorgar, a los compuestos que forman, propiedades interesantes que pueden influir en las aplicaciones de éstos, por ejemplo, se pueden modular las propiedades redox y espectroscópicas de los complejos.

Lo antes expuesto explica el interés por sintetizar compuestos de coordinación de Ni(II) con pdto y ligantes bidentados de naturaleza diimínica, estos compuestos contarían con aplicaciones en diagnóstico, debido a las probables interacciones con biomoléculas, como el ADN, estas aplicaciones se estudiarían en trabajos posteriores.

De igual importancia es el interés de llevar a cabo estudios electroquímicos de los compuestos de coordinación Ni(II)-pdto-diiminas con el fin de estudiar la relación entre el carácter donador σ - π aceptor en la respuesta electroquímica y posteriormente en sus propiedades espectroscópicas, las cuales son determinantes para establecer posibles aplicaciones de estas sustancias.

Por otro lado, la poca investigación en complejos de cobalto con pdto otorga importancia a continuar con el estudio de estos compuestos.

HIPOTESIS

La versatilidad del ligante facultativo *pdto* generará compuestos de distintas propiedades cuando se empleé Co(II) y Ni(II) como centros metálicos para formar los compuestos de coordinación correspondientes. Este hecho dependerá de las condiciones de síntesis

Las características estructurales de los ligantes diimínicos, en los compuestos Ni(II)-diimina-*pdto*, permitirán modular sus propiedades electroquímicas y espectroscópicas.

OBJETIVOS

Objetivo General

Sintetizar, caracterizar compuestos de coordinación de Co(II) y Ni(II) con 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano (pdto) además de los complejos quelatos mixtos de Ni(II) con pdto y diiminas aromáticas sustituidas en diferentes posiciones. Así mismo se evaluará el efecto de la sustitución en el potencial redox y desdoblamiento de campo cristalino de éstos últimos.

Objetivos Específicos

1. Sintetizar el ligante 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano, sus compuestos con Níquel(II) y Cobalto(II) y caracterizarlos mediante diferentes técnicas analíticas.
2. Sintetizar y caracterizar los complejos $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{N-N})](\text{PF}_6)_2$ con ligantes bidentados, donde N-N son distintas diiminas aromáticas, y caracterizarlos mediante diferentes técnicas analíticas.
3. Estudiar el comportamiento electroquímico de los sistemas $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{N-N})](\text{PF}_6)_2$ mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos

Los reactivos para la síntesis del pdto, el KBr, las diiminas y el hexafluorofosfato de tetrabutilamonio fueron adquiridos de Aldrich Co, el éter de petróleo y las sales de níquel y cobalto provienen de J.T. Baker, el acetonitrilo y el éter etílico son de las compañías Reactivos y Productos Químicos Finos y Tecnología Industrial Química, respectivamente.

A excepción del KBr grado espectroscópico, el acetonitrilo anhidro secado con malla molecular utilizado en la electroquímica y acetonitrilo HPLC usado en la espectroscopia electrónica, la pureza de las sustancias son grado reactivo y fueron utilizados sin previa purificación.

2.2 Técnicas de Caracterización y Estudios Electroquímicos

El análisis elemental se realizó con un equipo Fisons Instruments Analyzer Model EA1108 usando un estándar de sulfanilamida.

La espectroscopia IR se efectuó con un espectrofotómetro Nicolet Avatar 320-FTIR en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , las muestras fueron preparadas en pastillas de KBr de grado espectroscópico y tratados con el programa EZ OMNIC para Windows.

Los espectros de UV-visible se obtuvieron con un espectrofotómetro AGILENT 8453 de arreglo de diodos, en el intervalo de 190-1100 nm, las muestras se prepararon en concentración $1 \times 10^{-3} \text{M}$ en acetonitrilo grado HPLC.

Los datos cristalográficos fueron obtenidos con un difractómetro Brucker 6000 CCD con detector de área, con fuente de radiación K_{α} ($\lambda=0.71073\text{\AA}$). Las estructuras fueron resueltas y refinadas con el programa SHELXS 97-2.³² Los gráficos de la estructuras fueron generados utilizando los programas ORTEP 3v2³³ y Mercury 3.1 para Windows.

Las mediciones de conductividad fueron realizadas con un Conductímetro-pHmetro Jenway 4330 en soluciones $1 \times 10^{-3}\text{M}$ del complejo en acetonitrilo a 25°C .

Los experimentos de electroquímica se llevaron a cabo con la ayuda de un potencióstato Biologic modelo SP-50 y el programa EC-Lab para Windows. Los detalles se muestran posteriormente en este capítulo.

2.3 Síntesis del Ligante 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano pdto

La síntesis del ligante se realiza mediante la interacción de un equivalente de etilenditiool con dos equivalentes de 2-vinilpiridina recién destilada. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente y con agitación constante por 12 horas. Se obtiene un sólido de color blanco que se recristaliza con éter de petróleo.

El compuesto es soluble en la mayoría de los solventes orgánicos comunes e insoluble en agua. El rendimiento de la reacción fue de 75%. El análisis elemental calculado es %C 63.12, %H 6.62, %N 9.20, %S 21.06 y el encontrado %C 62.33, %H 6.72, %N 9.17, %S 21.25 y es congruente con una fórmula mínima $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$.

En el esquema siguiente (figura 2.1) se presenta la reacción de obtención del pdto

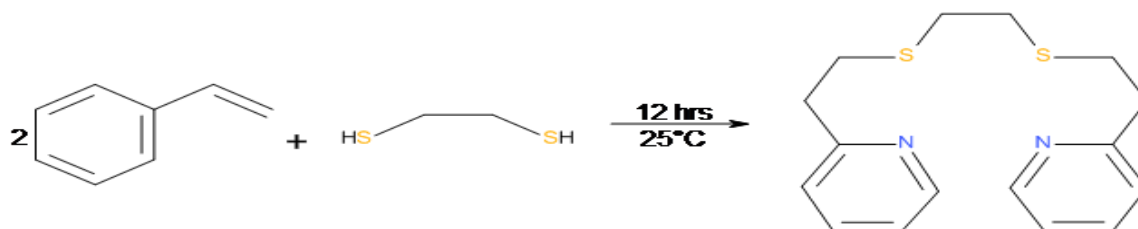


Figura 2.1. Reacción de obtención del pdto

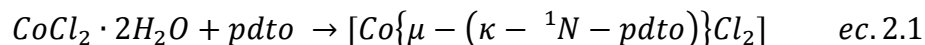
2.4 Síntesis del complejo [Co{μ-(κ⁻¹N-pdto)}Cl₂]

Se mezcla 1mmol de cloruro de cobalto(II) con un 1mmol de pdto ambos previamente disueltos en acetonitrilo. La mezcla se mantiene con agitación constante y a temperatura ambiente por 10 minutos, tiempo en el cual comienza a aparecer un precipitado azul turquesa. El precipitado se separa por filtración y se lava al vacío con porciones de 3mL de acetonitrilo frío.

El complejo de cobalto es soluble en alcoholes, las disoluciones en estos disolventes son de color rosa pálido, también es soluble en acetonitrilo, dimetilsulfóxido y dimetilformamida siendo estas disoluciones de color azul, en agua se descompone en un polvo blanco. Se consiguen cristales por evaporación lenta del acetonitrilo.

El rendimiento de la reacción es de 85%. El análisis elemental calculado es de 44.24%C, 4.64%H, 6.45%N y 12.25%S, el encontrado es de 43.78%C, 4.31%N, 6.36%N y 12.06% y corresponde con un fórmula mínima CoC₁₆H₂₀N₂S₂Cl₂.

La ecuación siguiente muestra la reacción de síntesis para el compuesto



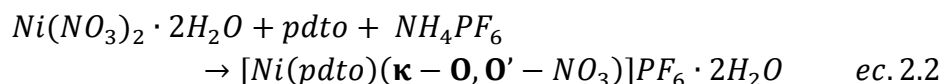
2.5 Síntesis del complejo [Ni(pdto)(κ-O,O'-NO₃)]PF₆•2H₂O

Se disuelve 1mmol de nitrato de níquel(II) en 10 mL de acetonitrilo y se mezcla con pdto disuelto también en acetonitrilo. Se mantiene la mezcla en agitación constante y temperatura ambiente por 1 hora. Finalizando el tiempo de reacción se agrega 1 mmol de hexafluorofosfato de amonio para inducir la precipitación del compuesto. Se obtiene un sólido de color violeta que se recristaliza por par de disolventes con una mezcla acetonitrilo-éter.

El compuesto es soluble en metanol, etanol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida y poco soluble en acetona y diclorometano. En agua se descompone en un sólido blanco y una solución verde. Se obtienen cristales por difusión lenta de acetonitrilo en éter etílico.

El análisis elemental, C: 31.70 (31.81), H: 3.99 (4.03), N: 6.93 (6.99) y S: 10.57 (10.70)%, concuerdan con la fórmula NiC₁₆H₂₄O₅N₃S₂PF₆.

A continuación se presenta la reacción de síntesis del complejo



2.6 Síntesis de los complejos [Ni(pdto)(N-N)](PF₆)₂

Se disuelve 1 mmol de [Ni(pdto)(NO₃)]PF₆ en 20 mL de acetonitrilo, se añade una disolución de 1mmol de la diimina aromática en 20 mL del mismo disolvente. Esta mezcla se pone a reflujo durante tres horas con agitación constante. Se observa un cambio en el tono de la disolución, dependiendo de la diimina empleada se obtienen diferentes tonalidades para los compuestos entre rosa y violeta.

Se agrega 1 mmol de NH₄PF₆ disuelto en 10mL de acetonitrilo y se agita a temperatura ambiente por 30 minutos más. Al agregar gota a gota éter etílico, precipita un sólido blanco que fue identificado como NH₄NO₃, se elimina por filtración. Se continúa agregando éter, gota a gota, con esto se logra la precipitación de un sólido de diferentes tonalidades de rosa-violeta.

Estos productos se recrystalizan por par de disolventes con acetonitrilo-éter. Los compuestos obtenidos son solubles en metanol, acetonitrilo, dimetilformamida y dimetilsulfóxido, poco solubles en etanol, acetona y diclorometano.

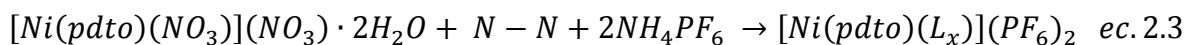
Los rendimientos de las reacciones varían entre el 60-70% y los análisis elementales de presentan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Análisis elemental de la serie de compuestos [Ni(pdto)(N-N)](PF₆)₂

Compuesto	Calculado	Encontrado
[Ni(pdto)(fen)](PF ₆) ₂ •H ₂ O NiC ₂₈ H ₃₂ N ₄ S ₂ OP ₂ F ₁₂	39.50%C, 3.55%H, 6.58%N y 7.53%S	39.10%C, 3.28%H, 6.39%N y 7.39%S
[Ni(pdto)(4,7dmfen)](PF ₆) ₂ •H ₂ O NiC ₃₀ H ₃₆ N ₄ S ₂ OP ₂ F ₁₂	40.97%C, 3.89%H, 6.37%N y 7.29%S	40.73%C, 3.52%H, 6.77%N y 7.39%S
[Ni(pdto)(5,6dmfen)](PF ₆) ₂ •H ₂ O NiC ₃₀ H ₃₆ N ₄ S ₂ OP ₂ F ₆	40.97%C, 3.89%H, 6.37%N y 7.29%S	41.26%C, 3.70%H, 6.67%N y 7.26%S

$[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{bipi})](\text{PF}_6)_2$ $\text{NiC}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$	38.58%C, 3.48%H, 6.92%N y 7.92%S	38.73%C, 3.52%H, 6.87%N y 7.61%S
$[\text{Ni}(\text{pdto})(4,4\text{dmbipi})](\text{PF}_6)_2$ $\text{NiC}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$	40.16%C, 3.85%H, 6.69%N y 7.65%S	40.05%C, 3.50%H, 6.79%N y 7.45%H

La reacción general es:



Donde L_x son las siguientes diiminas aromáticas, la estructura de los compuestos mixtos se presenta a continuación (figura 2.2)

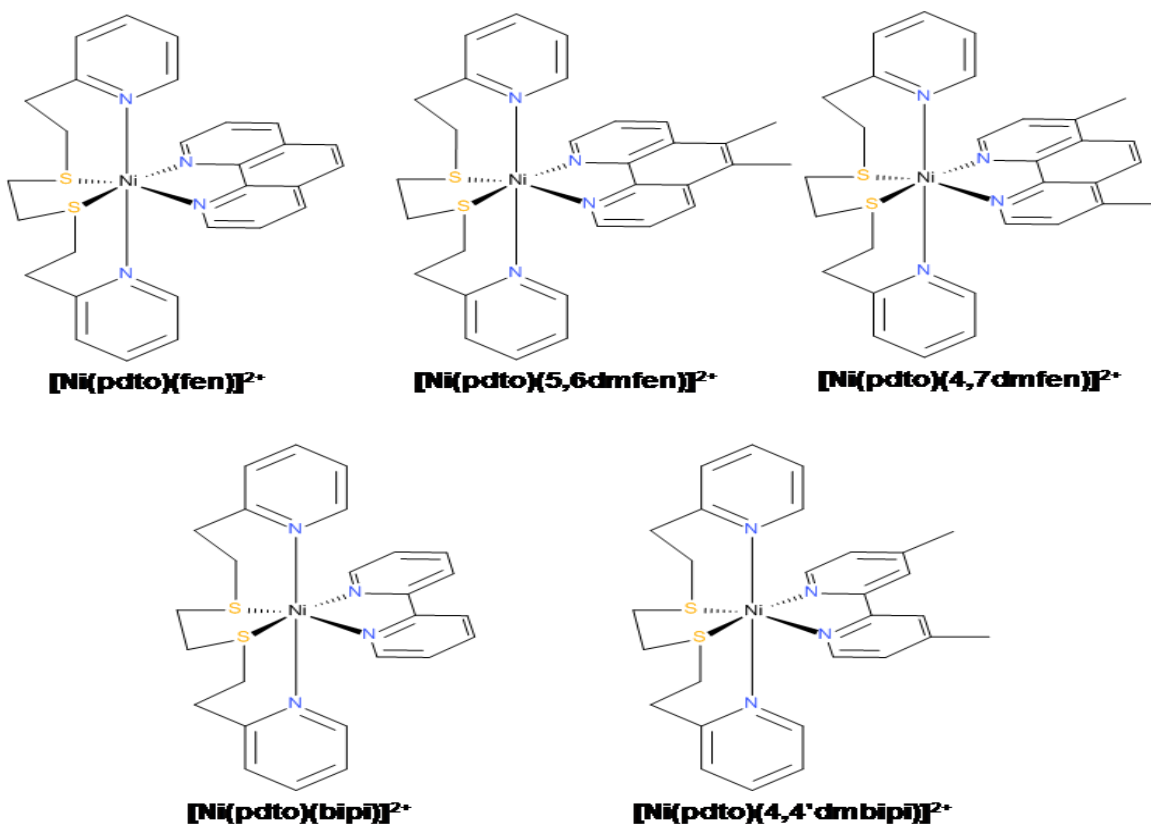


Figura 2.2. Estructura de los compuestos $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{N-N})]^{2+}$

2.7 Estudios Electroquímicos

2.7.1 Preparación de la muestra

Lo primero por hacer es una disolución 0.1 M de electrolito soporte en acetonitrilo anhidro, en este caso el electrolito es el hexafluorofosfato de tetrabutilamonio, con esta misma disolución se crea otra 0.001 M del analito. Con las disoluciones correspondientes de cada analito se realizan los estudios de voltamperometría cíclica y cronoamperometría con una celda de tres electrodos. En el siguiente esquema se presenta un diagrama de dicha celda.

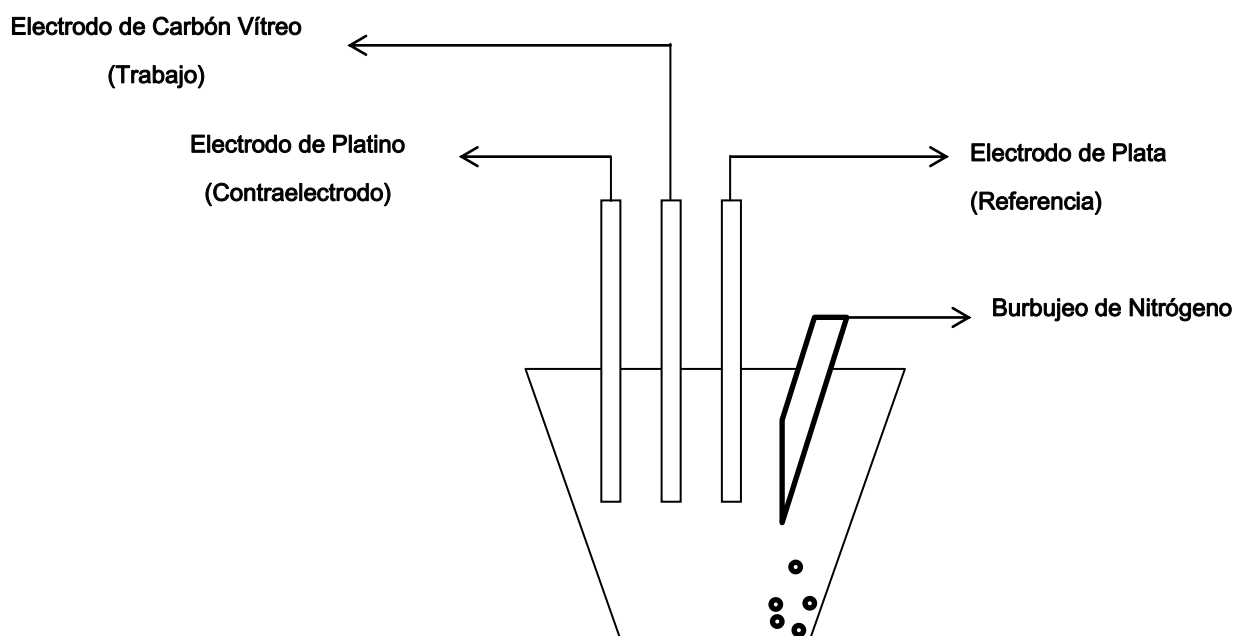


Figura 2.3. Esquema de la Celda Electroquímica

2.7.2 Voltamperometría Cíclica

La determinación del potencial de media onda ($E_{1/2}$) se realiza exactamente de la misma forma para los diferentes compuestos mediante la técnica de voltamperometría cíclica.

En el sistema electroquímico se aplica una señal de onda triangular potencial a en un tiempo determinado (E vs t). La aplicación de este potencial trae consigo una modificación en la corriente que se registra el mismo, y la respuesta es una señal propia del sistema de corriente contra potencial (i vs E).

El primer experimento trata de la determinación y compensación de la caída óhmica por interrupción de corriente. Para este fin, en el programa se introducen los siguientes parámetros:

Corriente: 10 μA	Tiempo: 0.05 s	Grabar en intervalos de: 1.0 mV	Por intervalos de tiempo de: 0.0002 s
Rango de potencial: 2.5 a 2.5 V	Rango de Corriente: 0 a 100 μA	Compensar al: 80%	

Los demás parámetros de la interfaz del programa no se modifican. Estos parámetros fueron los mismos para cada una de las voltamperometrias realizadas, fueron optimizados tras varias pruebas de compensación.

Adicionalmente el programa permite encadenar experimentos, entonces, al hacer la interrupción de corriente podemos continuar con la voltamperometría cíclica, para este experimento también es necesario insertar las siguientes instrucciones.

E_i : 0.0V vs. E_{oc} :	E_1 : -2.0V vs. E_{ref}	E_2 : 0.5V vs. E_{ref}	Ventana de potencial: -2.5 a 2.5V
Rango de Corriente: 100 μ A	Ciclos: 0	E_f : 0.0V vs. E_{oc}	dE/dt (mV/s): 10, 50, 100, 250, 500, 750 y 1000

* E_{oc} =Potencial de circuito abierto E_{ref} =Potencial de referencia E_i =Potencial inicial
 E_f =Potencial final

Este mismo sistema de comandos se introdujo para cada una de las muestras analizadas y al igual que la interrupción de corriente se optimizó después de varias pruebas.

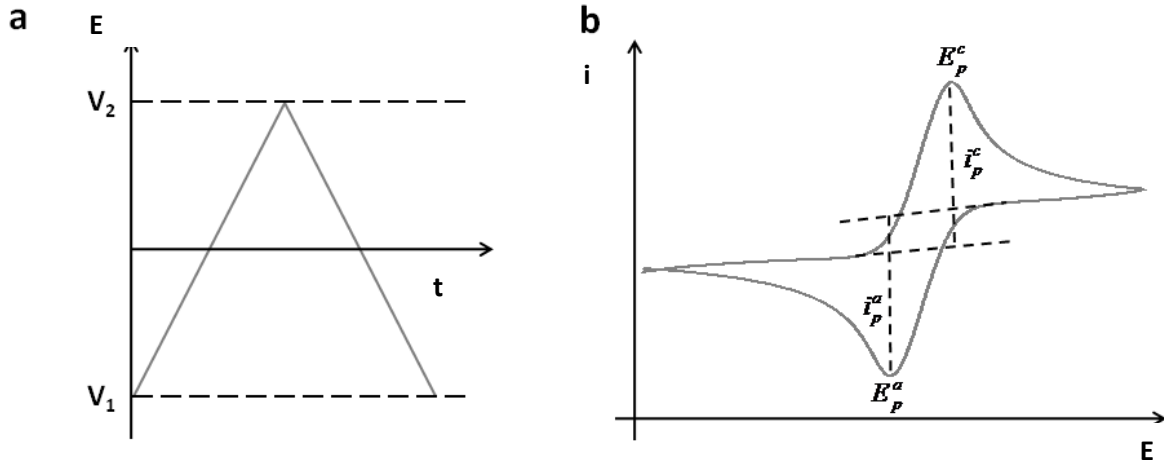


Figura 2.4 Señales de la voltamperetría a) inducida b) respuesta.

2.7.3 Cronoamperetría

t

Para este experimento los parámetros generales son los que siguen:

$t_i = 1.5$ s	$I_{max} = 1.0$ A	$I_{min} = -1.0$ A	$dt_a = 0.01$ s
Ventana de potencial: -2.5 a 2.5 V	Área del electrodo: 0.07 cm ²		

Y algunos parámetros varían según la muestra estudiada, estos parámetros son los potenciales de la secuencia de pulsos (figura 2.5). Para cada cronoamperometría es necesario tres secuencias con un pulso, cada una con un potencial asignado.

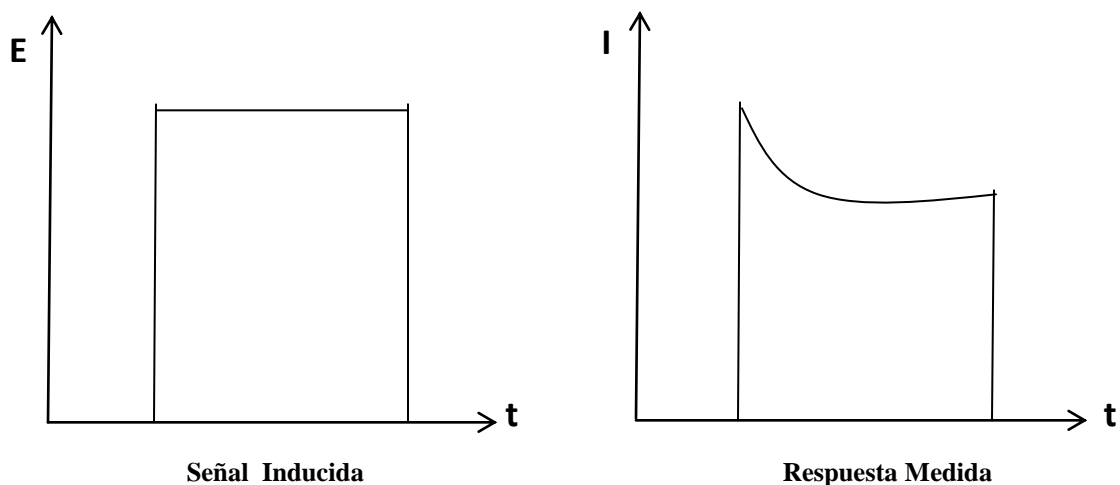


Figura 2.5. Señales en Cronoamperometría

Para cada muestra se hacen tres cronoamperometrias con tres secuencias de pulsos, en la tabla 2.2 se detalla esta información.

Tabla 2.2. Secuencias de pulsos utilizadas en las cronoamperometrias

Muestra	Crono 1			Crono 2			Crono 3		
[Ni(pdto)fen]	-0.2V	-0.8V	0.8V	-1.0V	-0.4V	0.4V	-1.5V	-0.5V	0.5V
[Ni(pdto)4,7dmfen]	-0.1V	-1.0V	1.0V	-1.1V	-0.4V	0.4V	-1.5V	-0.7V	0.7V
[Ni(pdto)5,6dmfen]	-0.15V	-0.85V	0.85V	-0.95V	-0.45V	0.45V	-1.5V	-0.5V	0.5V
[Ni(pdto)bipi]	-0.1V	-0.9V	0.9V	-1.0V	-0.43V	0.43V	-1.45V	-0.5V	0.5V
[Ni(pdto)4,4'dmbipi]	0.0V	-0.9V	0.9V	0.9V	-0.55V	0.55V	-1.45V	-0.55V	0.55V

2.7.4 Pulido del electrodo

La limpieza de electrodo es de gran importancia ya que las mediciones electroquímicas son muy sensibles a los cambios en las condiciones del sistema de estudio. Entre cada medición es necesario mantener limpio el electrodo de trabajo para lo cual se sigue el siguiente proceso de manera estricta:

- Extraer el electrodo de la celda
- Secar la superficie del mismo
- Pulir con una suspensión de silica por 60 veces haciendo figuras de ochos
- Enjuagar con agua destilada, retirando la silica utilizada en el pulido
- Sonicar
- Eliminar la mayor cantidad de agua
- Enjuagar con acetonitrilo
- Eliminar el exceso de disolvente

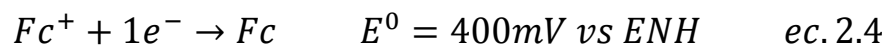
Mientras se hace todo este procedimiento es necesario mantener el burbujeo de nitrógeno en la celda para evitar las interferencias ocasionadas por el oxígeno ambiental. Al medir, el burbujeo se detiene.

Para mantener la reproducibilidad del sistema es necesario mantener en la misma posición los electrodos en la celda y ser rápido en las mediciones para evitar la evaporación del acetonitrilo, que con el burbujeo de nitrógeno se acelera, y por ende hay un cambio en la concentración del analito.

2.7.5 Referencia con Ferroceno/Ferrocinio

Al terminar los experimentos de cronoamperometría y voltamperometría se agrega una pequeña cantidad de ferroceno y se corre un nuevo experimento con la finalidad de poder referenciar los valores con respecto a este sistema. Es por ello que todos los valores presentados en este informe son en volts contra el sistema ferroceno(Fc)/ferrocinio(Fc⁺).

Si se quieren tener los resultados referenciados al electrodo normal de hidrógeno “ENH” (recomendado por la IUPAC), lo que hay que hacer es restar 400mV a los potenciales obtenidos, el valor de 400mV es el potencial estándar del siguiente proceso.³⁴



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se describe la caracterización del ligante *pdto* por espectroscopia de IR y análisis elemental. La caracterización completa se encuentra ampliamente reportada en otros informes.^{1,2,35}

Después, se describe la caracterización de los compuestos $[\text{Co}\{\mu-(\kappa^{-1}\text{N-pdto})\text{Cl}_2\}]$, $[\text{Ni}(\text{pdto})(\kappa\text{-O,O}'\text{-NO}_3)]\text{PF}_6$ y la serie $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{N-N})]$, donde N-N son diferentes diiminas aromáticas con y sin sustitución, por espectroscopia IR, espectroscopia UV-Vis, susceptibilidad magnética, conductimetría y para los dos primeros difracción de rayos X de monocristal.

Por último se informan los estudios de electroquímica de los complejos mixtos, de aquí se obtienen algunas propiedades como el potencial de media onda y el coeficiente de difusión. Analizando los datos de la pruebas, recabaremos información sobre los procesos electroquímicos y podremos saber si existe influencia de los sustituyentes en las propiedades redox de los sistemas de estudio.

3.1 El ligante 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano *pdto*

La caracterización consistió en análisis elemental y espectroscopia de infrarrojo. El análisis elemental calculado y encontrado concuerda para una fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$ con un peso molecular de 304.47 g/mol es C: 63.12 (62.33), H: 6.62 (6.72), N: 9.20 (9.17) y S: 21.06 (21.25)%.

3.1.1 Espectro de Infrarrojo del 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano

En la figura 3.1 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido para el ligante pdto y se resaltan algunas de las señales significativas que proporcionan información sobre las características estructurales del ligante.

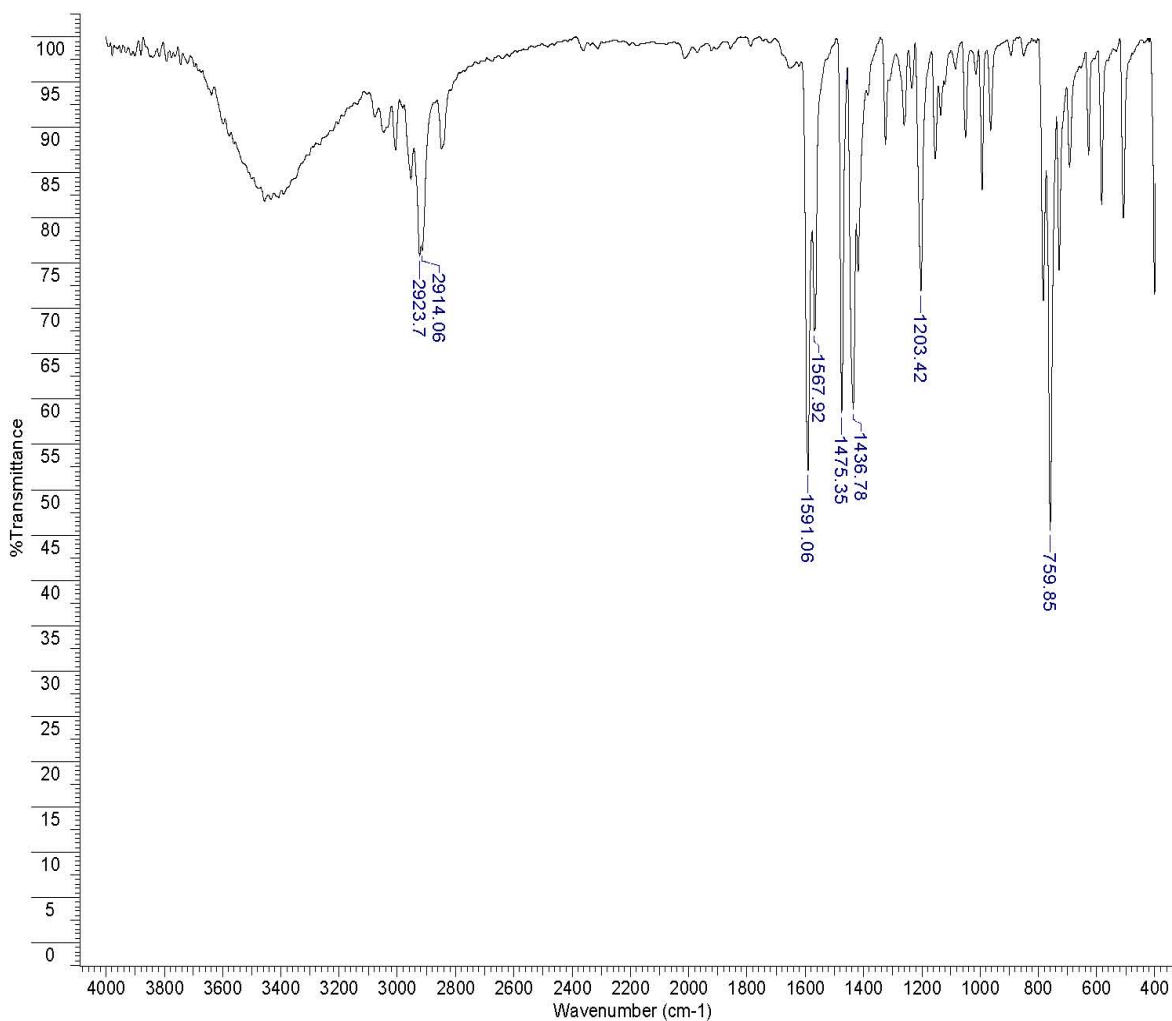


Figura 3.1. Espectro IR del pdto

Comparando el espectro obtenido con el de las base de datos³⁶ se obtienen una relación bastante buena en el número y la posición de las señales entre los espectros.

La espectroscopia de infrarrojo nos ayuda a identificar las vibraciones de los enlaces en las moléculas y nos da información acerca de los grupos funcionales presentes. La asignación de bandas se da de acuerdo a lo reportado en la literatura.^{37,38}

Vibraciones C-H

Entre las más importantes tenemos a las vibraciones C-H aromáticas debidas a la existencia de estos enlaces en la piridina por encima de 3000 cm^{-1} , las señales entre $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ se deben a los estiramientos C-H alifáticos. También tenemos la banda en 1474 cm^{-1} que se debe a las vibraciones de deformación angular de los grupos CH_2 .

Existen bandas entre $1050\text{-}1200$, 992 y 628 cm^{-1} que se deben a los enlaces C-H de anillos piridínicos.

Enlaces Dobles

Las bandas de enlaces $\text{C}=\text{N}$ y $\text{C}=\text{C}$ de la piridina se encuentran en la parte de $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. En el caso de nuestro espectro podemos encontrar señales en 1435 , 1566 y 1590 cm^{-1} . Una banda adicional está cerca de 1200 cm^{-1} se debe a la vibración asimétrica del enlace C-N.

Enlace C-S

Los estiramientos carbón-azufre se localizan en 728 y 693 cm^{-1} , son de intensidad media y pequeña respectivamente.

La tabla 3.1 enlista las señales y la respectiva asignación de grupo funcional a la que pertenece.

Tabla 3.1. Asignación de señales en la espectroscopia infrarroja

Vibración	Señales (cm ⁻¹)
C-H aromáticos	3006 y 1051, 1153
C-H alifáticos	2848, 2923, 1474 (v _{as} CH ₂)
C=N y C=C	1590, 1566, 1435 y 1274(v _{as} C-N)
C-S	728 y 693

Esta técnica nos dará evidencia de la formación del enlace de coordinación. Al unirse un heteroátomo donador a un centro metálico, la señal en el infrarrojo se verá desplazada respecto al ligante libre.

Al ser el pdto un donador N₂S₂ las bandas C-N y C-S aportaran datos que nos ayudarán a definir si es que el complejo se ha formado y si es así, cuales son los átomos que participan en la interacción metal-ligante.

3.2 Compuesto [Co{μ-(κ⁻¹N-pdto)Cl₂}

En esta sección se describen los resultados de las pruebas de caracterización del complejo [Co{μ-(κ⁻¹N-pdto)Cl₂} y se discuten algunos detalles interesantes sobre la estructura del mismo.

El análisis elemental calculado para CoC₁₆H₂₀N₂S₂Cl₂ con un peso de 434.31 g/mol es C: 44.24 (43.78), H: 4.64 (4.31), N: 6.45 (6.36) y S: 12.25 (12.06)%.

La fórmula molecular se compone de un átomo de cobalto, una molécula de pdto y dos iones cloruro.

3.2.1 Espectro de Infrarrojo de $[\text{Co}\{\mu-(\kappa-1\text{N-pdto})\text{Cl}_2\}]$

En esta parte, la espectroscopia infrarroja nos dará información sobre la coordinación del ligante al metal. Si es utilizada correctamente, nos ayudará a observar cuáles son los átomos que intervienen en la coordinación. En la figura 3.2 se muestra el espectro infrarrojo obtenido para el complejo $[\text{Co}(\text{pdto})\text{Cl}_2]$.

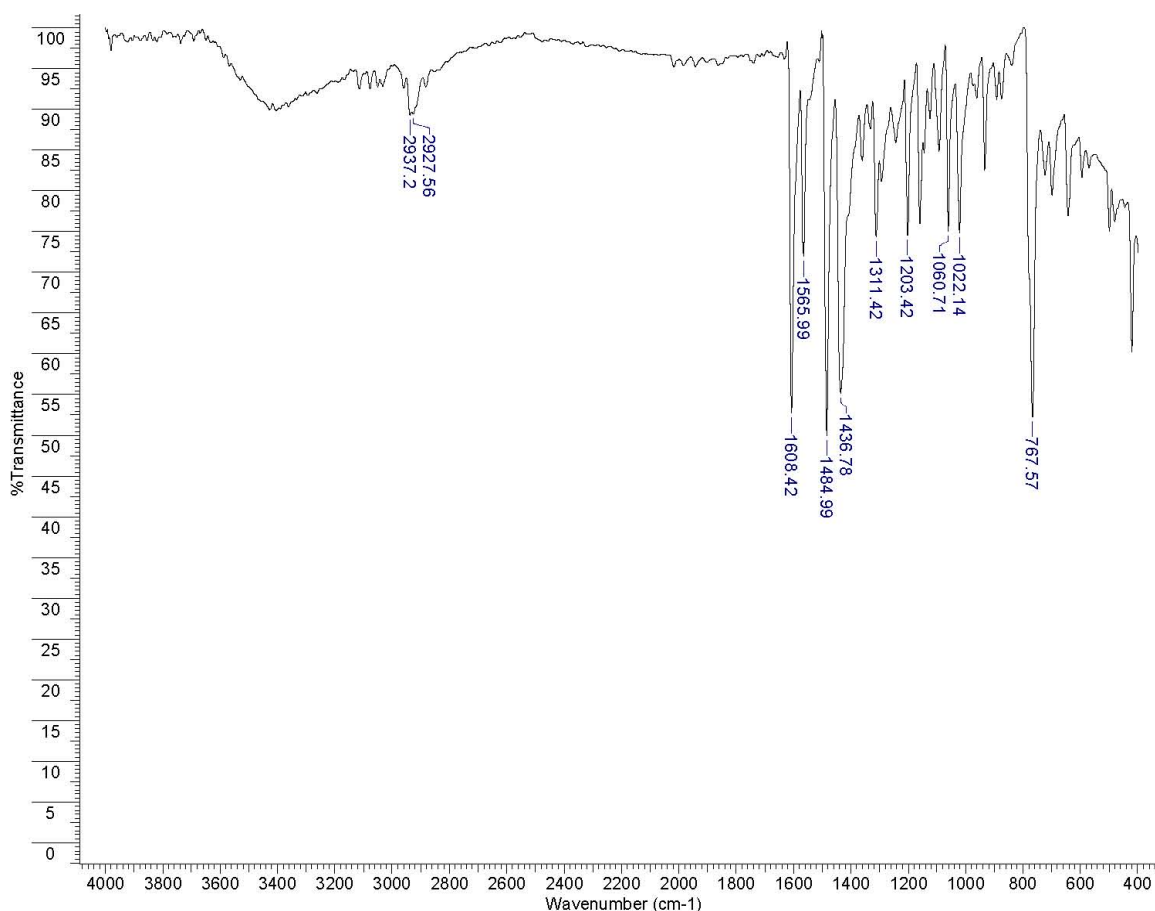


Figura 3.2. Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Co}\{\mu-(\kappa-1\text{N-pdto})\text{Cl}_2\}]$

La designación de las señales en infrarrojo se describen en la tabla 3.2. Las bandas entre 1400 y 1600 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones simétricas y asimétricas de los enlaces C=C y C=N.

La electrodonación del nitrógeno al centro metálico en la coordinación aumenta el carácter de enlace doble y consecuentemente las bandas se encuentran a más altas frecuencias que en el ligante libre. También las bandas de C-N de anillo pirídínico se encuentran a más altas frecuencias lo que sugiere una coordinación del cobalto al nitrógeno piridínico. La banda en 693 cm^{-1} se encuentra en la misma posición que la del ligante libre, esta observación nos da evidencia de que no existe coordinación por el átomo de azufre.

Tabla 3.2. Señales en infrarrojo del complejo $[\text{Co}\{\mu-(\kappa^{-1}\text{N-pdto})\text{Cl}_2\}]$

Vibración	$[\text{Co}\{\mu-(\kappa^{-1}\text{N-pdto})\text{Cl}_2\}] (\text{cm}^{-1})$	Pdto (cm^{-1})
C-H aromático	3025 y 1060, 1160, 1203	3006, 1051, 1153, 1203
C-Hidrógeno alifático	2883, 2927, 1486 ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$)	2848, 2923, 1474 ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$)
C=C y C=N	1610, 1567, 1438	1590, 1566, 1435 y 1274 ($\nu_{\text{as}} \text{C-N}$)
C-S	698	728 y 693

3.2.2 Momento Magnético

El momento magnético del complejo nos ofrece información sobre la configuración electrónica del metal, así como la geometría del complejo. Huheey y colaboradores nos ofrecen datos de valores experimentales y teóricos de diferentes metales, en diferentes estados de oxidación, de estos valores se toman los correspondientes para Co(II) .³⁹

Metal	Configuración	Electrones desapareados	$\mu(\text{exp}) \text{ MB}$	$\mu(\text{teo}) \text{ MB}$
Co^{2+}	d^7	3	4.30-5.20	3.88
Co^{2+}	d^7	1	1.8	1.73

La relación que nos ayudará a resolver esta cuestión es la ecuación llamada “solo de espín para el momento magnético” (ec. 4.1) ya que solo toma en cuenta la interacción entre los espines y no la contribución del orbital al momento magnético.

$$\mu_{eff} = \sqrt{n(n + 2)} \quad \text{donde } n = \text{es el numero desapareados} \quad \text{ec. 4.1}$$

El momento magnético efectivo de este complejo fue de 4.38 MB lo que implica que el valor de n que cumple la relación es de 3 por lo que existen éste mismo de electrones desapareados. De acuerdo a esta información podemos inferir que tenemos al cobalto en estado de oxidación +2 con una configuración de alto espín.

Esta información nos da evidencia de la geometría del complejo, según la teoría del campo cristalino (CC) para este número de electrones desapareados en Co^{2+} puede ser octaédrica de campo débil o la tetraédrica, lo cual se ve reflejado en la figura 3.3.



Figura 3.3. Diagramas de CC para un complejo d⁷ en geometría octaédrica de campo débil (izquierda) y una geometría tetraédrica (derecha)

3.2.3 Conductividad

La conductividad también aporta información sobre la estructura del complejo, en este caso al hacer una medición de este tipo y compararla con los resultados

reportados en tablas⁴⁰ se puede inferir qué tipo de electrolito es el compuesto en cuestión.

La conductividad medida para este compuesto en acetonitrilo es de 44.7 μS . El intervalo de valores reportados en la literatura para un electrolito 1:1 en éste disolvente es 120-160 μS . El valor de la conductividad demuestra que se trata de un compuesto neutro, aunque con una pequeña fracción del compuesto presenta disociación, que es la causante de la baja conductividad electrolítica observada.

Para tener un complejo neutro es necesario que los iones cloruro se encuentren dentro de la esfera de coordinación y cancelar la carga 2+ del cobalto. Debido a esto se propone la fórmula molecular $[\text{Co}\{\mu-(\kappa-1\text{N-pdto})\text{Cl}_2]$

3.2.4 Espectroscopia UV-Visible

De la espectroscopia UV-visible o electrónica podemos obtener información sobre la geometría del complejo dependiendo del número de bandas obtenidas: La posición de las señales nos ofrece la capacidad de obtener la energía Δ propuesta de acuerdo con la teoría de desdoblamiento de campo cristalino.

En complejos tetraédricos de Co(II) el estado basal es $^4\text{A}_2$ mientras que para complejos octaédricos el estado basal es $^4\text{T}_{1g}(\text{F})$, de ligeramente mayor energía. Es por esta razón que los complejos tetraédricos son, generalmente de color azul, mientras que los complejos octaédricos de un tono violeta.

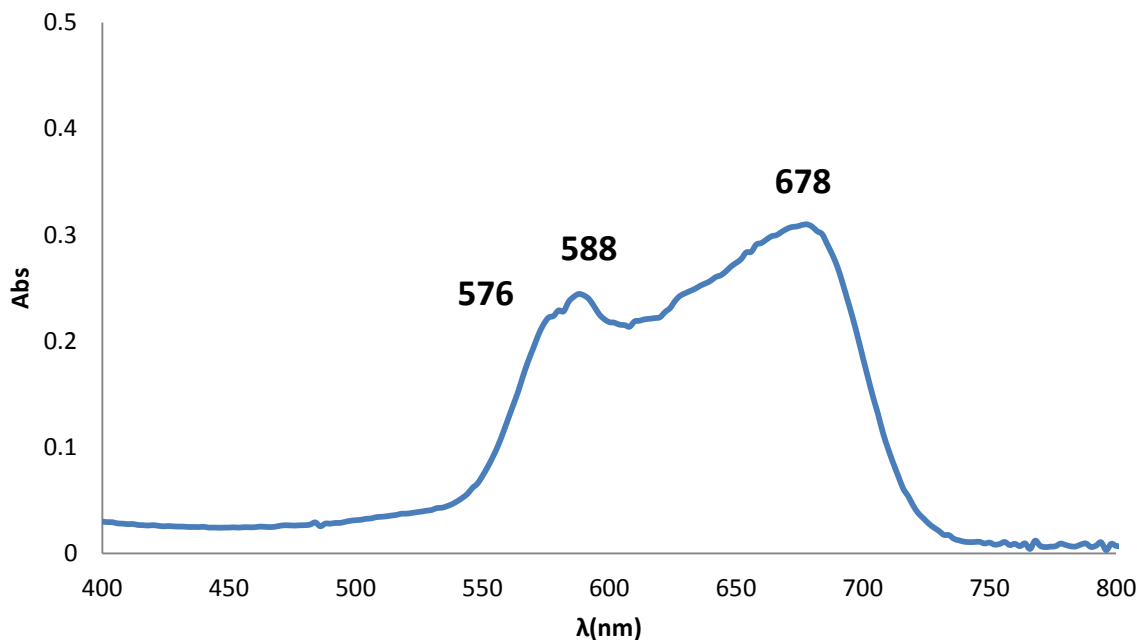


Figura 3.4. Espectro de UV-visible del complejo [Co(pdto)Cl₂]

En la tabla 3.3 se muestran las señales de la espectroscopia en disolución observadas junto con su coeficiente de extinción molar.

Tabla 3.3. Datos de espectroscopia UV-vis

λ (nm)	ϵ (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹)
688	310
588	240
576	220

Para los propósitos de este estudio solo se considera la parte de 400 a 800 nm del espectro UV-Vis. Debido a que en la primera señal no se podía distinguir se utilizó el programa ACD Labs con la herramienta UVIR-Manager⁴¹ obteniendo un valor de 576 nm. Al analizar el espectro de la figura 3.4 observamos un grupo de bandas en 678, 558 y un pequeño hombro en 576 nm, estas señales se pueden asociar a

la transición ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$. Esta transición es típica de un compuesto tetraédrico de un metal de transición con configuración electrónica d^7 .³⁹

Adicionalmente se tiene evidencia del efecto del disolvente en la geometría preferencial del Co^{2+} . En la siguiente figura se muestra la obtención de espectros electrónicos de la sal $CoCl_2$ en diferentes disolventes.^{42,43}

Espectros UV-Vis $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ en distintos disolventes

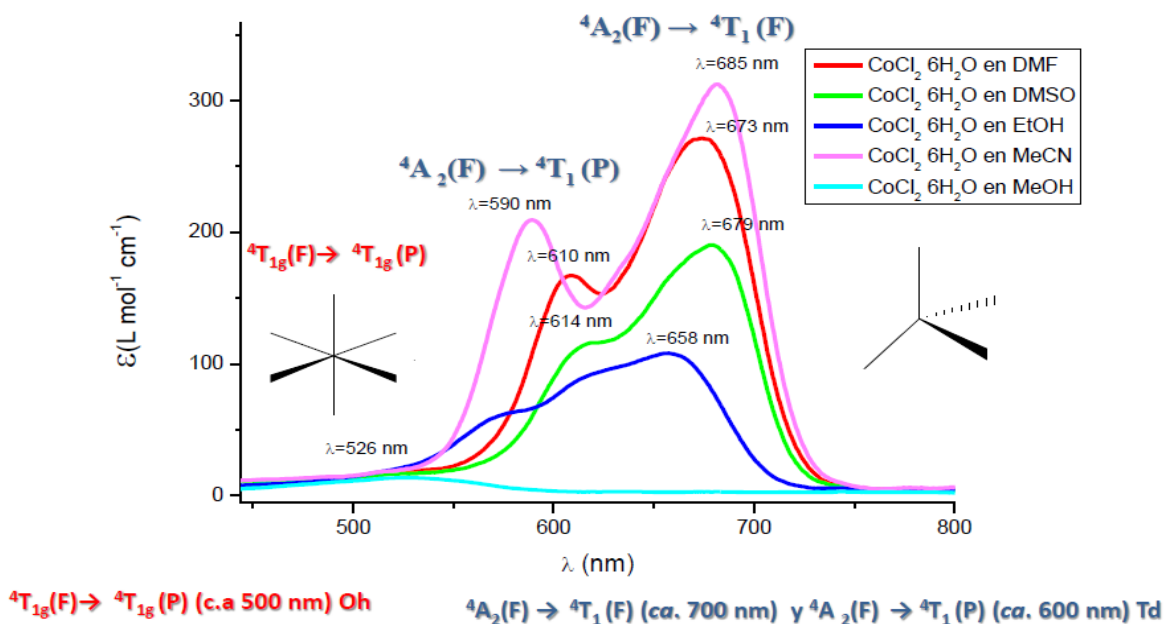


Figura 3.5. Efecto del disolvente en geometría del $CoCl_2$

En la imagen se puede ver la influencia del disolvente en la geometría de los complejos de cobalto. En disolventes como acetonitrilo (MeCN), dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilformamida (DMF), existen bandas que pertenecen a un compuesto con geometría tetraédrica. Por otro lado, en disolventes como metanol (MeOH), la aparición de sólo una banda en 500 nm indica la transición ${}^4T_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, característica de un complejo octaédrico. En etanol (EtOH) se puede apreciar la presencia de una mezcla de geometrías. Asumiendo que la sal

de cobalto es inicialmente tetraédrica, podemos observar que en disolventes polares se estabiliza la geometría octaédrica mientras que disolventes de menor polaridad, los cuales no son capaces de disociar efectivamente la sal, se mantiene la geometría tetraédrica.

En otro experimento se disuelve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en acetonitrilo y se obtiene una disolución rosa lo cual indica una geometría octaédrica. Lo que podemos asumir es que el contraión también influye en la geometría adoptada en solución de las sales de cobalto.⁴³

En la siguiente figura se muestra el espectro de reflectancia difusa para el complejo $[\text{Co}(\text{pdto})\text{Cl}_2]$, como un dato adicional en su caracterización.

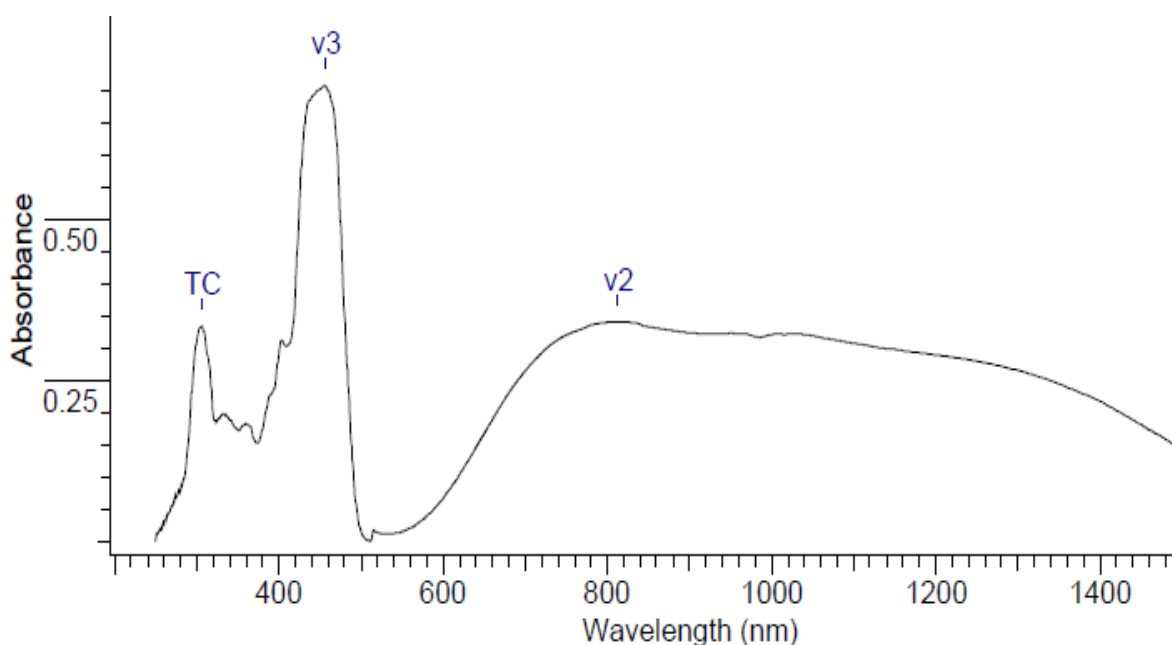


Figura 3.6 Espectro de reflectancia difusa del complejo $[\text{Co}\{\mu\text{-}(\kappa\text{-}1\text{N}\text{-pdto})\text{Cl}_2\}]$

Las transiciones electrónicas $v_2 = {}^4A_2(\text{F}) \rightarrow {}^4T_1(\text{F})$ y $v_3 = {}^4A_2(\text{F}) \rightarrow {}^4T_1(\text{P})$ se localizan a 811, 455 nm respectivamente y la banda de transferencia de carga (TC) a 306nm aunque se encuentran desplazadas confirman la geometría tetraédrica predicha

por la espectroscopia electrónica en disolución. El valor de $10Dq$ es de 11036 cm^{-1} nos habla de un compuesto de spin bajo, este valor es de magnitud similar a otros complejos de tetraédricos de Co(II) y pequeño en comparación con compuestos octaédricos del mismo metal.^{44,45}

3.2.5 Difracción de Rayos X

De los resultados del experimento de difracción de rayos X se mostró que el compuesto $[\text{Co}\{\mu-(\kappa^1\text{N-pdto})\text{Cl}_2\}]$ tiene una estructura polimérica. En las siguientes figuras se muestra la unidad asimétrica (figura 3.7), la cadena polimérica (figura 3.8) y la celda unitaria (figura 3.9) del compuesto. Después se muestran los parámetros de colección de datos de difracción así como las distancias de enlace y ángulos seleccionados de este compuesto (tablas 3.4 y 3.5).

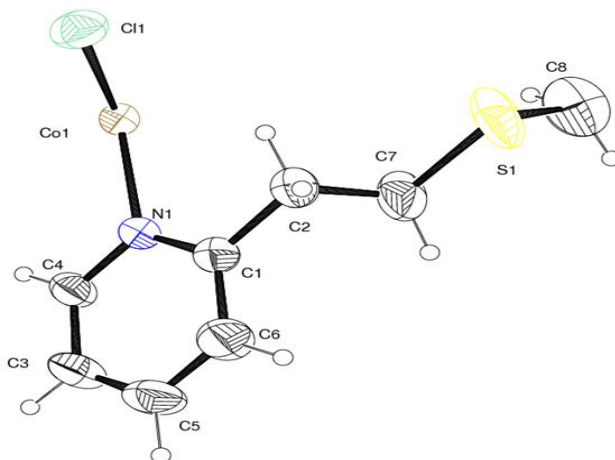


Figura 3.7. Unidad asimétrica del compuesto $[\text{Co}\{\mu-(\kappa^1\text{N-pdto})\text{Cl}_2\}]$

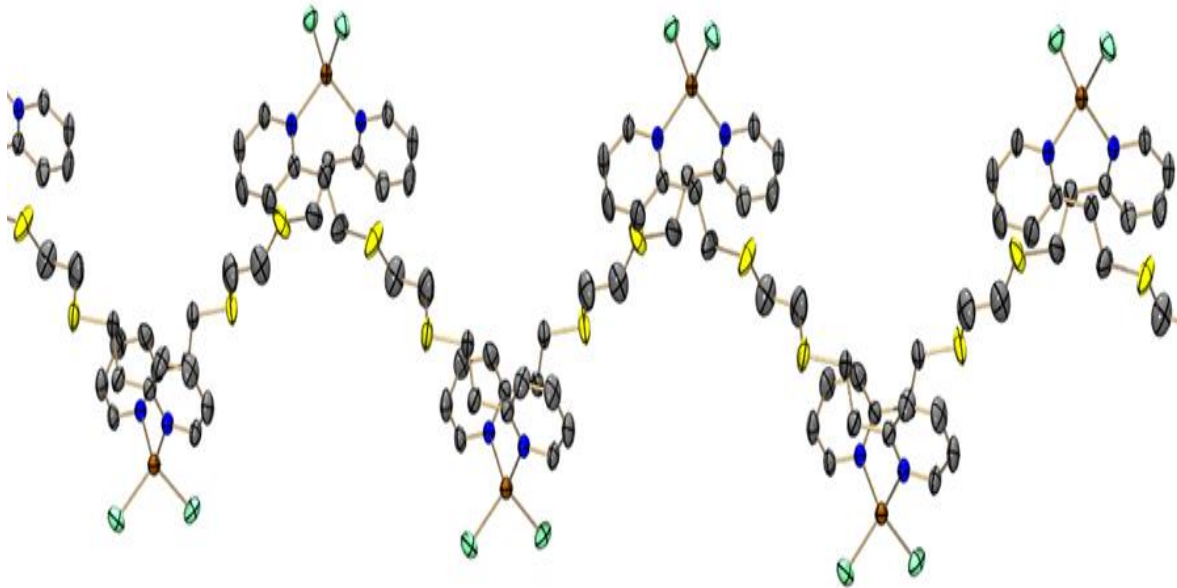


Figura 3.8. Cadena polimérica del compuesto $[\text{Co}\{\mu\text{-(}\kappa^1\text{N-pdto)Cl}_2\}]$

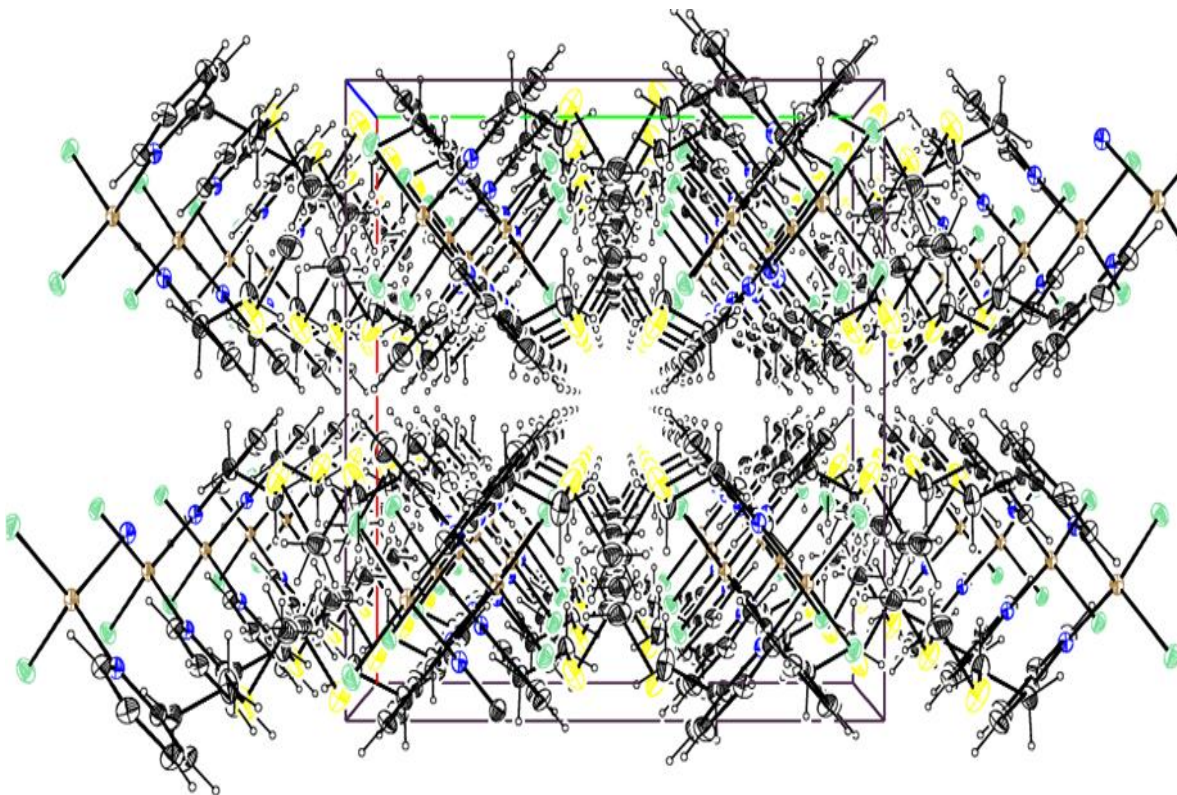


Figura 3.9. Celda unitaria del compuesto $[\text{Co}\{\mu\text{-(}\kappa^1\text{N-pdto)Cl}_2\}]$

Tabla 3.4. Datos de difracción de Rayos X para el Compuesto [Co{ μ -(κ -1N-pdto)Cl₂]

Formula Empírica	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₂ CoN ₂ S ₂
Peso molecular	434.29
Temperatura	293(2)K
Longitud de onda	0.71073Å
Sistema Cristalino	0.71073
Grupo Espacial	I bca
Dimensiones de la celda unitaria	a = 14.667 Å b = 15.606 Å c =16.894 Å α= 90° β= 90° γ= 90°
Volumen	3866.9 Å ³
Z	8
Densidad (calculada)	1.492 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	1.379 mm ⁻¹
Método de Refinamiento	Mínimos cuadrados en matriz completa F ²
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0788, wR2 = 0.2024
Índices R	R1 = 0.1038, wR2 = 0.3324

Tabla 3.5. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el compuesto [Co{ μ -(κ -1N-pdto)Cl₂]

Co(1)-N(1)	2.060(4)
Co(1)-Cl(1)	2.2404(19)
Co(1)-N(1)[2]	2.060(4)
Co(1)-Cl(1)[2]	2.2404(19)
N(1)-Co(1)-N(1)[2]	110.8(3)
N(1)-Co(1)-Cl(1)	106.58(14)
N(1)[2]-Co(1)-Cl(1)	109.87(13)
N(1)-Co(1)-Cl(1)[2]	109.87(13)
N(1)[2]-Co(1)-Cl(1)[2]	106.58(14)
Cl(1)-Co(1)-Cl(1)[2]	113.15(12)

Los datos obtenidos del experimento de difracción de rayos X muestran que el cobalto está enlazado a dos cloruros y dos átomos de nitrógeno provenientes de dos diferentes moléculas de pdto, dando como resultado una geometría tetraédrica un poco distorsionada como se encontró en el espectro de reflectancia del compuesto (figura 3.6). La figura 3.7 muestra que el pdto es un ligante monodentado y funciona como puente entre dos átomos de cobalto(II) enlazados por los nitrógenos piridínicos, construyendo una cadena polimérica en forma de *zigzag* a lo largo del eje b de la celda unitaria creando huecos en el arreglo polimérico (figura 3.9). La obtención de este compuesto pone de manifiesto la versatilidad del pdto al coordinarse con metales de diferentes formas, siendo esta la primera vez que se encuentra al pdto como un ligante puente monodentado entre 2 átomos metálicos. Con esta idea en mente es necesario formular correctamente al compuesto como $[\text{Co}\{\mu\text{-(}\kappa\text{-}^1\text{N-pdto)}\}\text{Cl}_2]$.

La estructura molecular obtenida muestra que nuestro ligante facultativo tiene una forma de coordinación monodentada, el efecto quelato pasa desapercibido, esto no sucede en ninguno de los otros complejos metálicos de pdto, incluso el mismo $[\text{Co}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$, el cual también es un complejo derivado de Co(II). Este hecho se puede explicar con la estabilización que proveen tanto el ion cloruro como el acetonitrilo. Creemos que el acetonitrilo es un disolvente poco disociante de los cloruros por lo que estos quedan enlazados al centro metálico, por otro lado este mismo disolvente estabiliza los compuestos tetraédricos de Co(II) y al estar unidos ya dos cloruros al pdto no le queda más que enlazarse en la forma que lo hace, monodentado y con un nitrógeno del átomo piridínico, la esfera de coordinación se completa con otro nitrógeno de otra molécula de pdto.

Hasta este punto se sabe que el acetonitrilo y el ion cloruro estabilizan al Co^{2+} en una geometría tetraédrica en disolución. Pero ¿cómo es que se estabiliza la

estructura tetraédrica en zig-zag? Para responder esta pregunta nos apoyamos en la figura que a continuación se muestra.

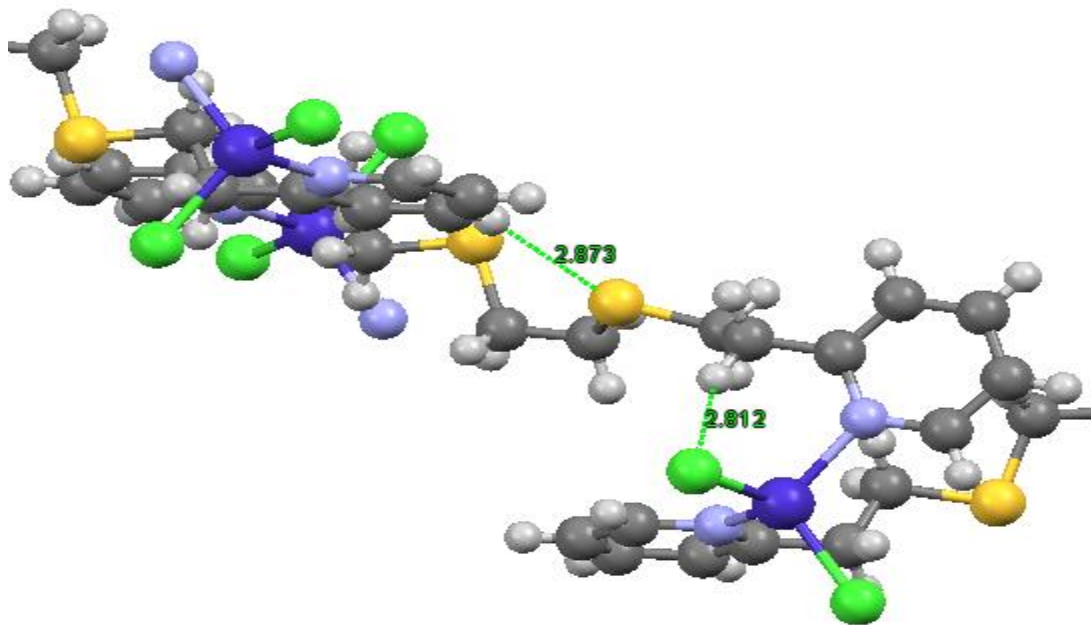


Figura 3.10. Corte de la cadena polimérica del complejo $[\text{Co}(\kappa\text{-}1\text{N-pdto})\text{Cl}_2]$

La razón para tomar una fracción de la cadena es mostrar las interacciones que estabilizan la cadena polimérica con una geometría de tipo tetraédrico. Uno de los iones cloruro se encuentra a una distancia de 2.812 Å del hidrógeno del metileno adyacente al anillo piridínico, que a su vez está unido al cobalto. Otra interacción que posiblemente estabiliza esta estructura se da entre uno de los azufres del pdto con un hidrógeno aromático del anillo piridínico con una distancia de 2.873 Å. De acuerdo a las distancias encontradas entre los átomos mencionados previamente, es posible considerar estas interacciones como un enlace de hidrógeno, debido a que un puente de hidrógeno promedio se encuentra con un intervalo de distancias de 2.5 a 3.0 Å.³⁹ Estas interacciones se dan a lo largo de toda la cadena polimérica estabilizando esta estructura.

Como última parte de esta sección se hace un comparativo de la distancia de enlace Co-N de los compuestos $[\text{Co}\{\mu-(\kappa^{-1}\text{N-pdto})\}\text{Cl}_2]$ y $[\text{Co}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)$. El objetivo es analizar la fuerza de enlace metal-nitrógeno existente en estos dos complejos, entre menor la distancia de enlace, mayor la fuerza de interacción. La distancia de enlace Co-N son 2.060(4) para el compuesto tetraédrico y 2.114(5), 2.149(5) Å para el compuesto octaédrico respectivamente, lo que refleja una fuerza de enlace mayor en el complejo tetraédrico respecto al octaédrico, claro, sin tener en cuenta el efecto quelato en el complejo octaédrico.

Sin duda la característica de mayor importancia es la estructura polimérica del complejo, que podría darle algunas propiedades físicas importantes respecto a los compuestos monoméricos por ejemplo, conducción eléctrica, estas propiedades tendrán que evaluarse posteriormente en otros trabajos.

Con el análisis de la estructura obtenida por difracción de rayos X termina la caracterización del complejo $[\text{Co}(\kappa^{-1}\text{N-pdto})\text{Cl}_2]$ y podemos decir que ésta se llevó a cabo de forma adecuada a los propósitos de esta tesis.

3.3 Compuesto $[\text{Ni}(\text{pdto})(\kappa\text{-O.O}'\text{-NO}_3)\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A continuación presento el análisis de los estudios de caracterización del complejo $[\text{Ni}(\text{pdto})(\kappa\text{-O.O}'\text{-NO}_3)\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Así como, pormenores atractivos de su estructura obtenida con experimentos difracción de rayos X de monocristal.

El análisis elemental, C: 31.70 (31.81), H: 3.99 (4.03), N: 6.93 (6.99) y S: 10.57 (10.70)%, concuerdan con la fórmula $\text{NiC}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}_2\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que corresponde a un peso molecular de 606.16 g/mol.

Tenemos un átomo de níquel, una molécula de pdto, un nitrato y un hexafluorofosfato que, a este punto, no se sabe la forma en que están unidos, además de 2 moléculas de agua que se presumen son moléculas de hidratación.

3.3.1 Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Ni}(\text{pdto})(\kappa\text{-O.O}'\text{-NO}_3)]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En el espectro de infrarrojo podemos observar bandas en 3095 y 3124 cm^{-1} son atribuibles a vibraciones del enlace C-H de un sistema aromático, en este caso pertenecen a las uniones C-H del anillo piridínico del pdto. Al igual que en el complejo anterior, las señales pertenecientes a C=C y C=N, así como las señales entre 1200-1050 y la de 992 cm^{-1} se ven desplazadas a más altas frecuencias lo que sugiere una coordinación del nitrógeno piridínico al níquel. En la figura 3.11 se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto.

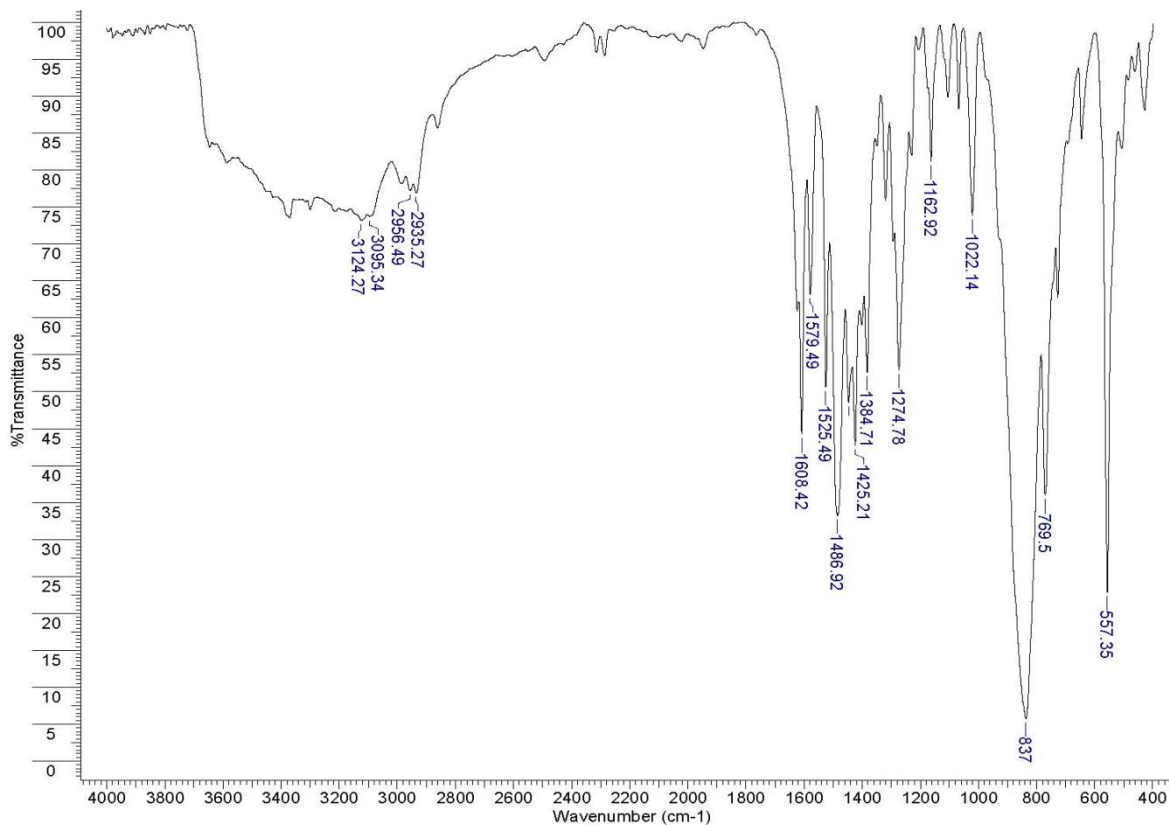


Figura 3.11. Espectro IR del complejo $[\text{Ni}(\text{pdto})(\kappa\text{-O.O}'\text{-NO}_3)]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Las bandas atribuidas al enlace C-S se ven opacadas por la presencia de otras bandas, entre ellas una muy intensa que aparece en 837 cm⁻¹ que se debe al enlace P-F del PF₆. Una señal que aparece en el complejo es la que se localiza en 1384cm⁻¹ que se atribuye a la vibración de N-O del NO₃⁻ coordinado.³⁸

Las demás técnicas de caracterización nos proveerán de más información para detallar el modo de coordinación del pdto al níquel. Enseguida se resume la información que arrojó la espectroscopia infrarroja.

Tabla 3.6. Señales de alguna vibraciones del complejo [Ni(pdto)(κ-O.O'-NO₃]PF₆• 2H₂O

Vibración	Señales (cm ⁻¹)	Pdto
C-H aromático	3095 y 3124, 1162, 1080-1200	3006, 1051, 1153, 1203
C-Hidrógeno alifático	2880, 2956, 1484 (vas CH ₂)	2848, 2923, 1474 (vas CH ₂)
C=C y C=N	1608, 1523, 1434 y 1274 (vas C-N)	1590, 1566, 1435 y 1274(vas C-N)
C-S	Se traslapan con otras bandas	728 y 693
N-O (NO ₃ coordinado)	1384	---
P-F	839	---

3.3.2 Momento Magnético

De acuerdo a la relación de solo espín para dos electrones desapareados:

$$\mu_{eff} = \sqrt{2(2 + 2)} = \sqrt{8} = 2.83 MB$$

El momento magnético obtenido para este complejo es de 3.09 MB. Según Huheey y colaboradores los valores experimentales del momento magnético para

diferentes complejos de Ni(II) octaédricos de espín alto se encuentran en el intervalo de 2.89-3.50 MB.³⁹

El valor del momento magnético corresponde para complejos de geometría octaédrica de campo fuerte y también para campo débil cuyo diagrama de desdoblamiento de orbitales en campo cristalino es el presentado en la figura 3.12

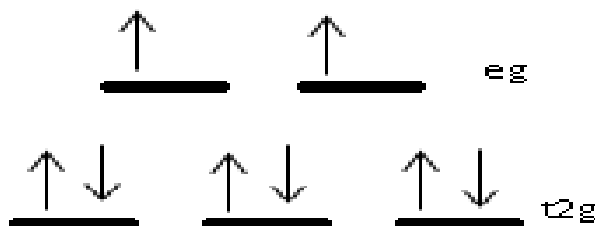


Figura 3.12. Desdoblamiento de orbitales de CC para un complejo octaédrico (fuerte y débil) para un ion metálico d^8

3.3.3 Conductividad

La conductividad de este compuesto determinada en acetonitrilo resultó ser de 154.2 μS , lo que nos sugiere que nuestro compuesto está formado por un anión y un catión, es decir es un electrolito 1:1, ya que el intervalo medido para compuestos de este tipo es de 120-160 μS .⁴⁰ Como el número de oxidación del níquel es +2, podemos proponer que el nitrato se encuentre dentro de la esfera de coordinación del complejo, ya que el ion nitrato es más coordinante que el PF_6^- y la frecuencia vibracional de éste último no presenta cambios respecto al contra ión libre, como se observa en la espectroscopia de infrarrojo. Así la carga del catión es 1+ y conseguimos un electrolito 1:1. Así proponemos la fórmula del complejo como $[\text{Ni}(\text{pdto})(\kappa\text{-O.O}'\text{-NO}_3)]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3.3.4 Espectroscopia UV-Visible

Para este complejo se obtiene el espectro electrónico en la región del visible, obteniendo el siguiente gráfico:

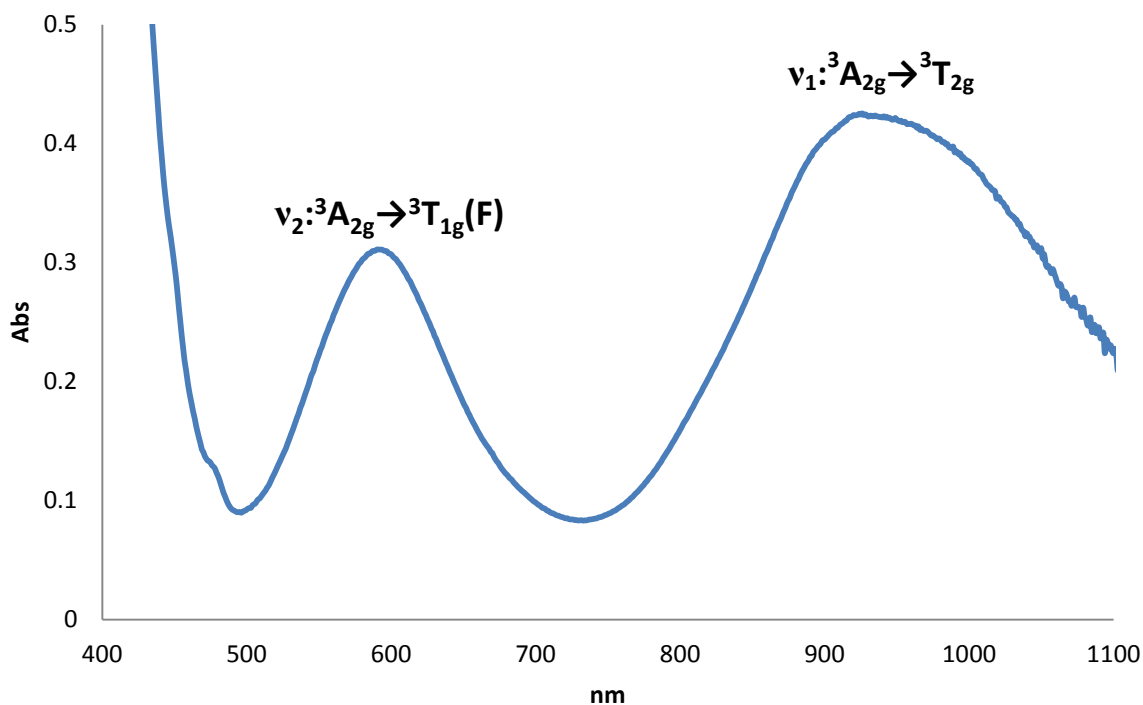


Figura 3.13 Espectro UV-visible del complejo $[\text{Ni}(\text{pdto})(\kappa\text{-O,O}'\text{-NO}_3)]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Para complejos octaédricos de Ni(II) se esperan tres transiciones. En este espectro se pueden distinguir dos transiciones, una en 584 nm, denominada v_2 atribuida a la transición ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ y otra localizada en por encima de 910 nm designada como v_1 debida a la transición ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$, la transición más energética ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ no se observa debido a que esta banda se encuentra normalmente en el rango de 250-400 nm, lugar donde normalmente estaría oculta por las transferencias de carga. Las dos transiciones anteriores son típicas de complejos octaédricos de iones metálicos d^8 , como lo es el centro metálico de este complejo.

El coeficiente de absorción molar calculado es de $389 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ de la transición ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ y de ésta misma transición se calcula el valor de la energía del campo $10Dq$.^{26,46} La energía en cm^{-1} se obtiene mediante la siguiente relación:

$$10Dq = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{920\text{nm}\left(\frac{1 \times 10^{-7} \text{cm}}{1\text{nm}}\right)} = 10869 \text{cm}^{-1}$$

3.3.5 Difracción de Rayos X

En la figura 3.14 se presenta la estructura cristalina obtenida por rayos X y en las tablas 3.7 y 3.8 se detallan los datos de la difracción.

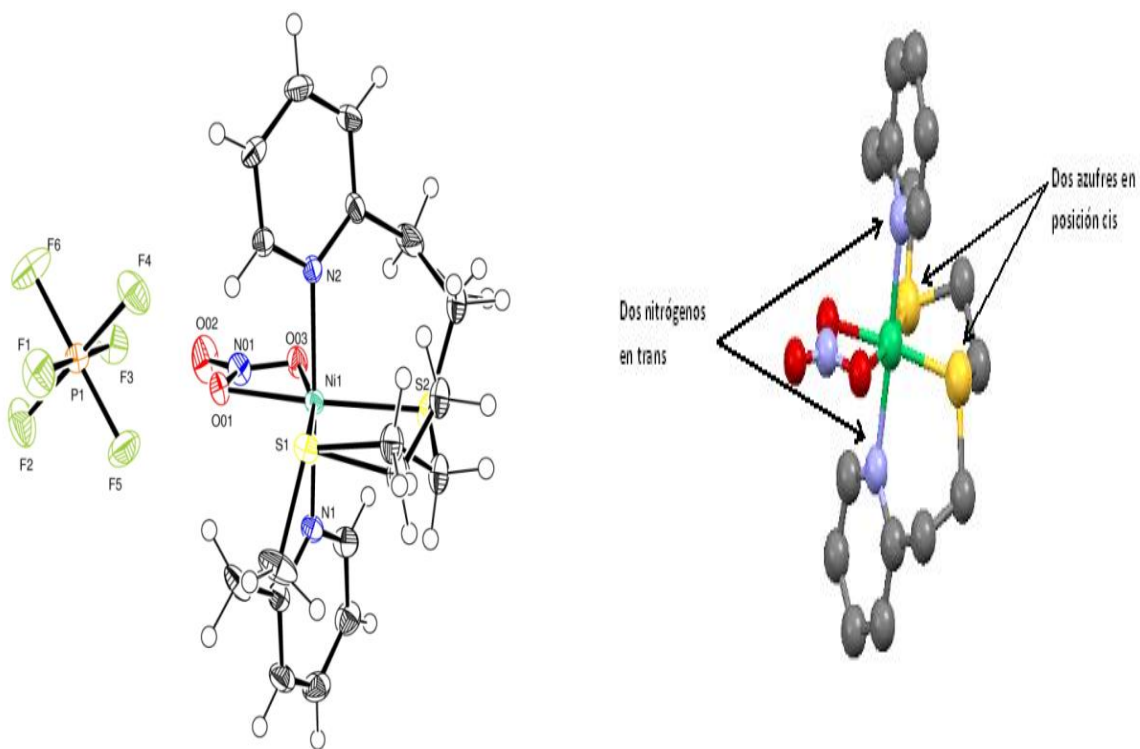


Figura 3.14. Estructura Cristalina del Complejo (cis- α) $[\text{Ni}(\text{pdto})(\kappa\text{-O,O}'\text{-NO}_3)]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabla 3.7. Datos de difracción de Rayos X para el Complejo [Ni(pdto)(κ-O.O'-NO₃)PF₆• 2H₂O

Fórmula empírica	C ₁₆ H ₂₀ F ₆ N ₃ NiO ₃ PS ₂
Peso molecular	570.15
Temperatura	130(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unitaria	a = 7.7450(6) Å b = 10.3050(12) Å c = 14.1880(11) Å α = 71.804(8)° β = 86.654(7)° γ = 83.260(8)°
Volumen	1068.03(17) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1.773 Mg/cm ³
Coefficiente de absorción	1.256 mm ⁻¹
Método de Refinamiento	Mínimos cuadrados de matriz completa F ²
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0725
Índices R	R1 = 0.0460, wR2 = 0.0794

Tabla 3.8. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el compuesto [Ni(pdto)(κ-O.O'-NO₃)PF₆• 2H₂O

Ni(1)-N(1)	2.084(2)	O(01)-Ni(1)-O(03)	61.03(7)	S(2)-Ni(1)-N(2)	92.99(7)
Ni(1)-N(2)	2.072(2)	O(01)-Ni(1)-S1	105.12(5)	N(2)-Ni(1)-O(01)	89.22(8)
Ni(1)-S(1)	2.3829(7)	S(1)-Ni(1)-S(2)	89.75(3)	O(03)-Ni(1)-N(1)	86.85(7)
Ni(1)-S(2)	2.3841(9)	S(2)-Ni(1)-O(03)	104.12(6)	N(1)-Ni(1)-S(1)	93.84(6)
Ni(1)-O(01)	2.1258(19)	O(01)-Ni(1)-N(1)	87.73(8)	S(1)-Ni(1)-N(2)	88.90(6)
Ni(1)-O(03)	2.1268(18)	N(1)-Ni(1)-S(2)	89.44(7)	N(2)-Ni(1)-O(03)	89.91(7)

De acuerdo a la figura 3.14 podemos observar que el ligante pdto funciona como un quelato tetradentado con una configuración *cis-α*, es decir, los dos azufren en posición *cis* y los nitrógenos piridínicos en posición *trans* al átomo de níquel.

Esta configuración estructural deja dos posiciones vacantes en posición *cis* que fueron ocupadas por un nitrato que se coordina como un ligante bidentado. Este resultado confirma las suposiciones hechas en el estudio del espectro de infrarrojo y la conductividad.

Como se puede observar, el complejo presenta una estructura octaédrica distorsionada por el enlace del nitrato bidentado al centro metálico. Cuando el nitrato se enlaza de esta forma provoca que el ángulo O-Ni-O sea de 61° y por tanto, el ángulo O-Ni-S es de 105°, mientras que en un octaedro regular estos ángulos serían de 90°, el cual sólo se presenta en el anillo formado por la coordinación S-Ni-S. La tensión en el anillo de cuatro miembros generado por el nitrato coordinado de forma bidentada provoca la distorsión de este plano del octaedro.

La presencia del grupo nitrato afecta los ángulos de enlace, ahora una pregunta interesante es saber si afecta también las distancias de enlace, para ello haremos una comparación con otras distancias reportadas para complejos de níquel con pdto y que también contengan coordinación por oxígeno. En la siguiente tabla seleccionamos algunas distancias de enlace para poder evaluar este tópico. [Ni(pdto)(NO₃)]⁺ (I) [{Ni(pdto)}₂(μ-ox)] (II) y [Ni(pdto)(H₂O)₂]²⁺ (III).

Tabla 3.9. Distancias de enlace promedio (Å) para algunos complejos Ni-pdto

Enlace	[Ni(pdto)(κ-O.O'-NO ₃) ⁺	[[Ni(pdto)] ₂ (μ-ox)]	[Ni(pdto)(H ₂ O) ₂] ⁺
Ni-O	2.1258(2) y 2.1268(2)	2.061(2) y 2.054(2)	2.105(3) y 2.129(2)
Ni-S	2.3829(3) y 2.3841(2)	2.378(1) y 2.4003(9)	2.407(1) y 2.404(1)
Ni-N	2.0840(2) y 2.0721(2)	2.125(2) y 2.144(2)	2.103(4) y 2.103(7)

Algunas de las tendencias que se pueden ver en esta tabla son las siguientes:

- i. La distancia de enlace Ni-O tiene el siguiente orden II<I<III
- ii. La distancia Ni-S tiene la siguiente tendencia: III≅I≅II
- iii. La distancia Ni-N la tendencia es II>I>II

Estas tendencias indican que al disminuir la distancia Ni-O, la distancia Ni-N se hace mayor, esto puede explicarse por la alta electronegatividad del átomo de oxígeno y se vuelve aún mayor en moléculas como el oxalato, cumpliendo con la regla de Gutmann, donde se indica que si un enlace se acorta, el enlace del átomo central con aquel que se encuentre en posición trans al que sufrió el acortamiento tendrá que alargarse.⁴⁷

Un dato interesante es que las distancias nitrógeno con oxígeno coordinado son mayores cuando el nitrato actúa como quelato bidentado (1.2756(1) y 1.2737(2) Å) que como quelato monodentado (1.257(5) Å) y a su vez del nitrato libre(1.249(6), 1.237(6) y 1.231(5) Å). Al mismo tiempo, las distancias nitrógeno-oxígeno no coordinado se acortan más en el quelato bidentado (1.2230(1) Å) que en el monodentado (1.246(6) y 1.236(6) Å).²⁸ Lo que cumple también con la regla de Gutmann.⁴⁷

Por último la posición del oxígeno no coordinado da pie a interacciones intermoleculares, que bien podrían ser puentes de hidrógeno, una con un hidrógeno ubicado en el carbono β al nitrógeno piridínico a 2.626 Å y otra con un hidrogeno de la cadena etilénica que se encuentra entre los átomos de S del pdto a 2.436 Å. La imagen que sigue describe estas interacciones, se omitieron los aniones para mayor claridad.

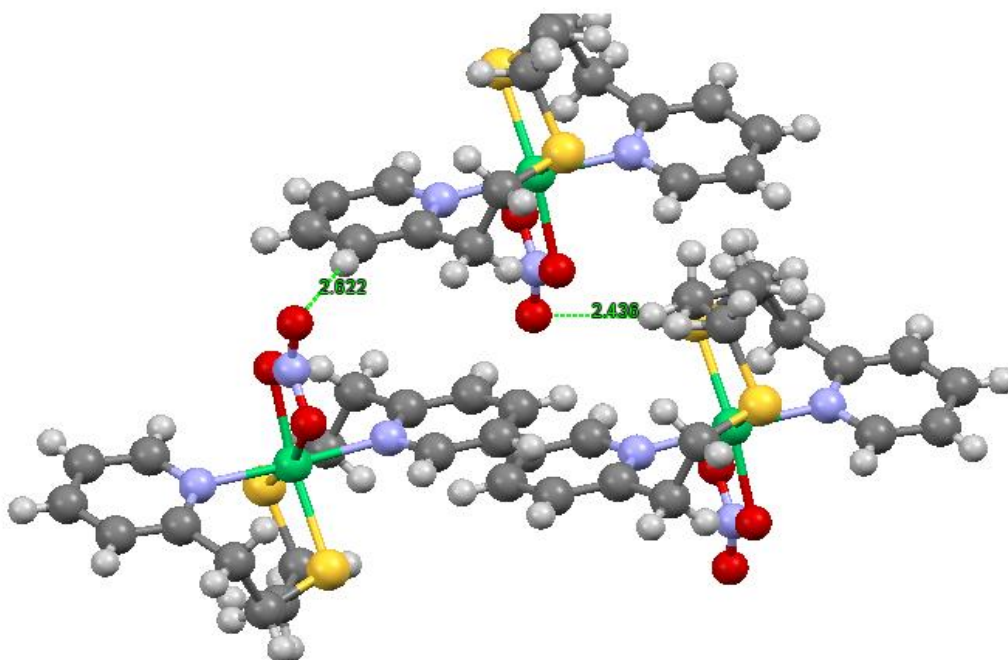


Figura 3.15. Interacciones intermoleculares del complejo $[\text{Ni}(\text{pdto})(\kappa\text{-O.O}'\text{-NO}_3)]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Otro tipo de interacciones que estabilizan al compuesto son entre hidrógenos de la cadena etilénica central del pdto con los C_5 al nitrógeno aromático a 2.753 Å.

3.4 Serie de Compuestos $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{N-N})](\text{PF}_6)_2$

Para la serie de complejos $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{N-N})](\text{PF}_6)_2$, donde N-N = 1,10-fenantrolina (fen), 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina (4,7dmfen), 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina (5,6dmfen), 2,2'-bipiridina (bipi) y 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (4,4'dmbipi), la secuencia del análisis será como sigue: la primera parte se describe la espectroscopia de infrarrojo, luego se detalla el análisis elemental, la conductividad y las mediciones de momento magnético y por último la espectroscopia UV-Vis.

3.4.1. Espectroscopia Infrarroja

En relación con los espectros donde sólo aparece el pdto, aparecen nuevas bandas cerca de 1500 cm^{-1} que se atribuyen a la vibración de los enlaces C=N de las diiminas. Para los compuestos que contienen fenantrolinas (fen, 4,7dmfen y 5,6dmfen), aparece una señal cerca de 1620 cm^{-1} atribuible a los enlaces C=C de estos ligantes.

Se puede observar que las bandas C-S y C=N del pdto aparecen a diferentes frecuencias que en el ligante libre (tabla 4.1), este hecho sugiere la coordinación del pdto al centro metálico. También aparecen señales entre $830\text{-}840 \text{ cm}^{-1}$ que se deben a la vibración P-F del anión PF_6^- .

En el caso de las diiminas las señales provenientes de los enlaces C=N, se encuentran desplazadas a mayores frecuencias. Como ejemplo se toma la 1,10-fenantrolina (fen), donde la frecuencia de vibración es de 1510 cm^{-1} para el ligante libre y 1520 cm^{-1} para el complejo metálico.

En la tabla 3.10 se presentan la asignación de señales para los complejos [Ni(pdto)(N-N)](PF₆)₂, la energía absorción se da en cm⁻¹.

Tabla 3.10. Vibraciones en el infrarrojo de los compuestos [Ni(pdto)(N-N)](PF₆)₂

Vibración	fen	47dmfen	56dmfen	bipi	44'dmbipi
C-H aromático	3099 y 3114	3085 y 3128	3114	3085 y 3120	3089, 3114
C-H alifático	2939, 2953, 1486	2935, 2958 y 1485	2935, 2948, 1485	2954, 1488	2935, 1477
C=C y C=N	1427, 1520, 1608, 1627, 1274	1425, 1525, 1579, 1608, 1624, 1274	1431, 1521, 1572, 1608, 1620, 1275	1411, 1446, 1562, 1618, 1265	1444, 1491, 1572, 1606, 1275
C-S	725	727	732, 698	---	736
P-F	839	837	837	843	835

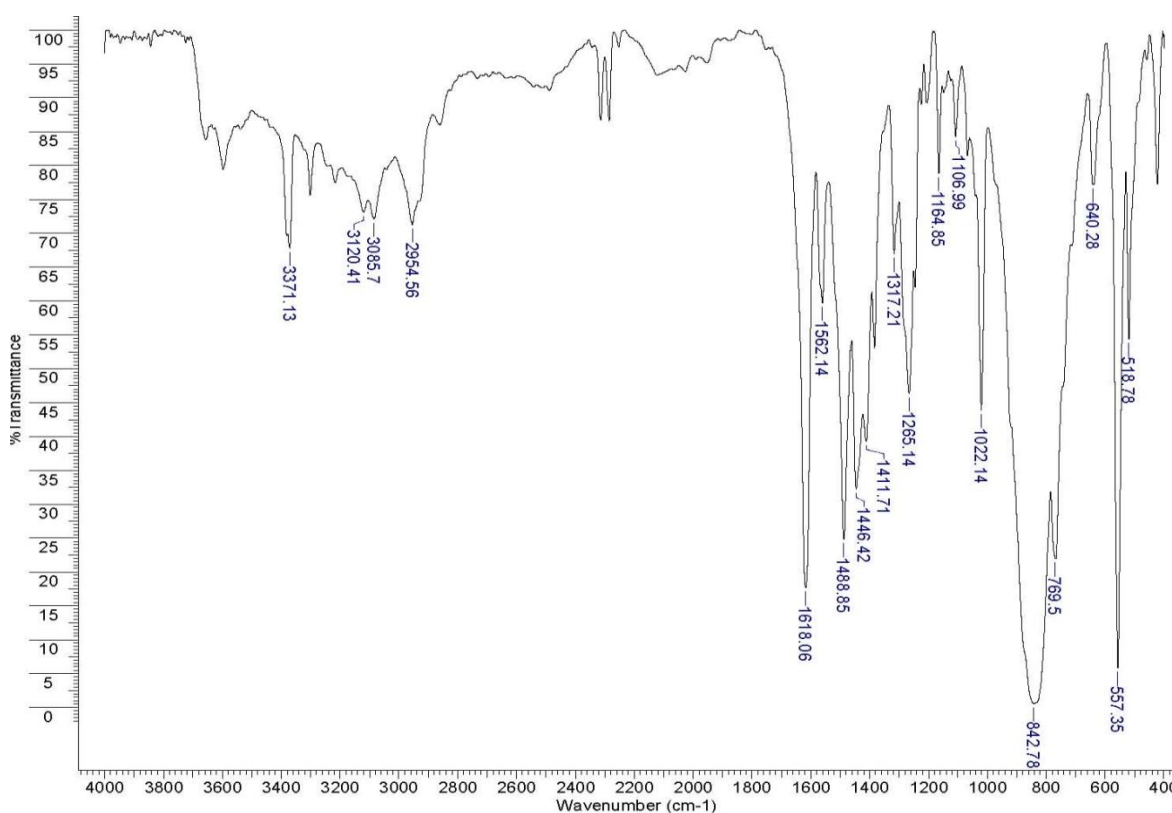


Figura 3.16. Espectro IR del complejo [Ni(pdto)(2,2'-bipiridina)](PF₆)₂

Para revisar los espectros de IR de todos los compuestos obtenidos en esta tesis se puede consultar el anexo I.

3.4.2. Análisis Elemental, Conductividad y Momento Magnético

En la siguiente tabla se presenta el análisis elemental, la conductividad y el momento magnético de los complejos mixtos $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{N-N})](\text{PF}_6)_2$.

Tabla 3.11 Análisis elemental, conductimetría y momento magnético de la serie de compuestos $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{N-N})](\text{PF}_6)_2$

Compuesto	% Elemento		PM (g/mol)	Λ_m (μS)	Electrolito	μ_{eff} (MB)	Fórmula propuesta
Ni-pdto-fen	C	30.95 (39.10)	833.30	261	1:2	2.90	$[\text{Ni}(\text{pdto})(1,10\text{-fenantrolina})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	N	6.58 (6.89)					
	H	3.55 (3.28)					
	S	7.53 (7.39)					
Ni-pdto-4,7dmfen	C	40.97 (40.73)	861.35	240	1:2	3.10	$[\text{Ni}(\text{pdto})(4,7\text{-dimetil-1,10-fenantrolina})](\text{PF}_6)_2 [\text{Ni}(\text{pdto})(1,10\text{-fenantrolina})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	N	6.37 (6.77)					
	H	3.89 (3.52)					
	S	7.29 (7.39)					
Ni-pdto-5,6dmfen	C	40.97 (41.26)	861.35	239	1:2	2.85	$[\text{Ni}(\text{pdto})(5,6\text{-dimetil-1,10-fenantrolina})](\text{PF}_6)_2 [\text{Ni}(\text{pdto})(1,10\text{-fenantrolina})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	N	6.37 (6.67)					
	H	3.89 (3.70)					
	S	7.29 (7.26)					
Ni-pdto-bipi	C	38.58 (38.73)	809.28	267	1:2	3.07	$[\text{Ni}(\text{pdto})(2,2'\text{-bipiridina})](\text{PF}_6)_2$
	N	6.92 (6.87)					
	H	3.48 (3.52)					
	S	7.92 (7.61)					
Ni-pdto-4,4'dmbipi	C	40.16 (40.05)	837.33	290	1:2	3.16	$[\text{Ni}(\text{pdto})(4,4'\text{-dimetil-2,2'\text{-bipiridina})](\text{PF}_6)_2$
	N	6.69 (6.79)					
	H	3.85 (3.50)					
	S	7.65 (7.45)					

El análisis elemental revela que cada molécula posee los mismos componentes, un átomo de níquel, una molécula de pdto, una molécula de diimina y dos aniones hexafluorofosfato. Además los compuestos que poseen fenantrolinas presentan hidratación.

Los momentos magnéticos de estos complejos se sitúan dentro del intervalo 2.85 a 3.16 MB. Aplicando la ecuación de solo espín para momento magnéticos podemos afirmar que existen 2 electrones desapareados y tenemos Ni(II).

Tabla 3.12 Datos de susceptibilidad para diferentes complejos de Ni(II)

# electrones desapareados	μ_{eff} calculado (MB)	μ_{eff} [Ni(pdto)(N-N)] ²⁺ (MB)	μ_{eff} experimental Ni ²⁺ (MB)
2	2.83	2.85-3.16	2.80-3.50

Este número de electrones desapareados corresponde a un metal con configuración d⁸ en una geometría octaédrica tanto en campo fuerte como débil. El diagrama del desdoblamiento de orbitales es idéntico al presentado en la figura 3.12. Para tener una idea mejor sobre de la fuerza del campo y la geometría, los estudios de espectroscopia electrónica ayudarán a revelar estas cuestiones.

Los datos de conductividad muestran valores desde 239-260 μS . Estos valores son congruentes con electrolitos 1:2 de acuerdo al intervalo registrado para este tipo de electrolitos en acetonitrilo que es de 220-300 μS .⁴⁰

Estos valores nos proporcionan una prueba más de la coordinación de las diiminas que son ligantes neutros al níquel que se encuentra en estado de oxidación 2+. La neutralización del complejo se completa con dos aniones hexafluorofosfato de carga -1, cada uno.

Observando estos resultados podemos decir que las fórmulas propuestas $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{N-N})](\text{PF}_6)_2$ para los complejos son adecuadas de acuerdo a las observaciones de conductividad.

3.4.3 Espectroscopia UV-Visible

Los espectros electrónicos de los complejos mixtos se presentan en la figura 3.17. El término fen, 4,7dmfen, etc., se refiere al compuesto que tiene esa diimina aromática como ligante bidentado.

El espectro electrónico es similar al presentado para $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{NO}_3)]\text{PF}_6$. Los máximos entre 500-550 nm se atribuyen a la transición ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ y la señal por encima de 850 nm proviene de la transición ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$, ambas señales, propias de compuestos con metales de configuración d^8 en geometría octaédrica.

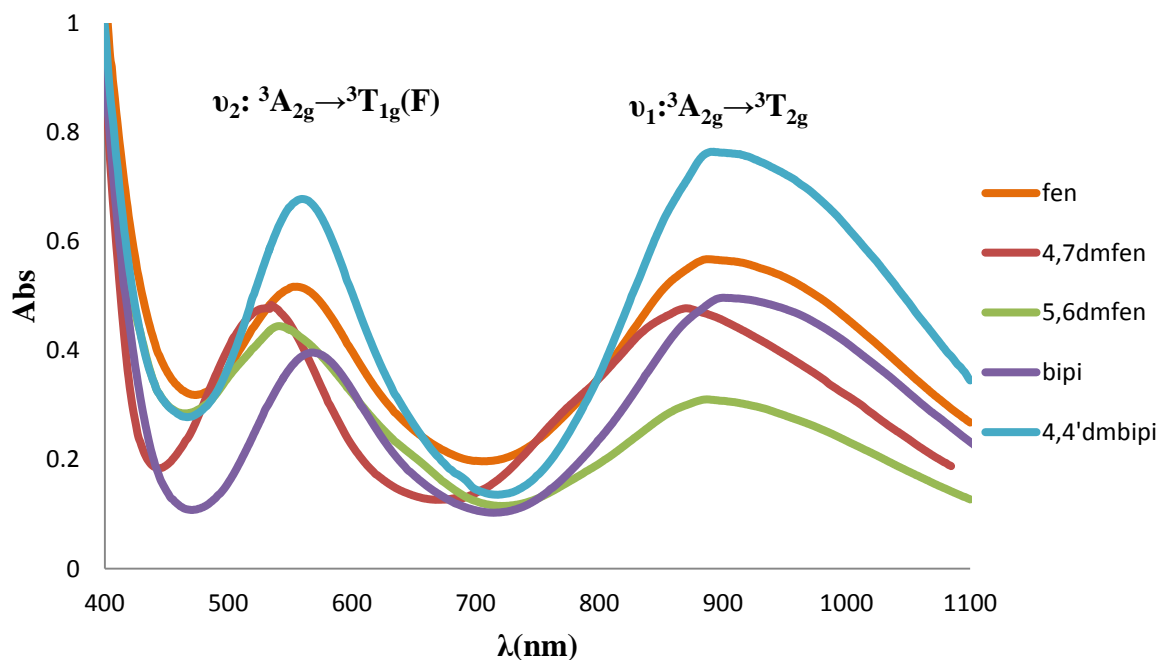


Figura 3.17. Espectro UV-visible de la serie $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{N-N})](\text{PF}_6)_2$

Para revisar los espectros ultravioleta-visible por separado hay que acudir al anexo II de este trabajo.

De la transición ν_1 podemos calcular el 10Dq de los compuestos y así tener una idea de la fuerza del campo de los complejos. En la tabla que sigue se expresan los datos de espectroscopia UV-Vis para los complejos mixtos.

Tabla 3.13. Datos de espectroscopia electrónica para los complejos mixtos

Complejo	ν_1 (nm)	ϵ (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹)	10Dq (cm ⁻¹)
[Ni(pdto)(fen)](PF ₆) ₂	887	18.90	11274
[Ni(pdto)(4,7dmfen)](PF ₆) ₂	870	15.90	11494
[Ni(pdto)(5,6dmfen)](PF ₆) ₂	878	10.33	11389
[Ni(pdto)(bipi)](PF ₆) ₂	900	16.57	11111
[Ni(pdto)(4,4'dmbipi)](PF ₆) ₂	893	25.46	11198

En general podemos decir que el desdoblamiento de campo cristalino es mayor en los compuestos con fenantrolina que en aquellos con biperidinas, esto puede deberse a la mejor deslocalización de densidad electrónica que proveen tres anillos aromáticos fusionados a dos independientes. Es también mayor el desdoblamiento en las diiminas que tienen metilos como sustituyentes en posiciones *-para-* al nitrógeno, ya que es bien conocido el efecto inductivo de esta clase de moléculas.

Sabemos que los ligantes diimínicos pueden realizar interacciones tipo π con el metal. Esta donación de electrones de orbitales d llenos del metal a orbitales π^* vacíos del ligante provoca un efecto sinérgico que puede hacer que tanto el sistema σ como el sistema π se ayuden entre sí. Así cada sistema puede aumentar las posibilidades enlazantes del otro.

Se hace necesario mencionar que este *reforzamiento* solo sucede en sistemas que aceptan densidad electrónica d del metal en orbitales π^* del ligante. Caso contrario en las moléculas como las fosfinas o tiolatos en donde la donación se da en orbitales d vacíos del ligante, aquí entre más fuertes sea el sistema σ el sistema π se vuelve más débil y viceversa. Este efecto hace que el valor del $10Dq$ se incremente en aceptores π más eficientes. Simplificando nuestro sistema y asumiendo que el enlace tipo π hace que los orbitales e_g asciendan en energía provocan que el $10Dq$ aumente en una cantidad igual.³⁹

Para no perder de vista la influencia de los ligantes en las propiedades de los compuestos, en la figura 2.2 (página 30) se presenta su estructura molecular.

3.5 Electroquímica

Los experimentos electroquímicos realizados en este trabajo fueron la voltamperometría cíclica de onda triangular y la cronoamperometría, con la ayuda de estas dos técnicas planeamos estudiar algunas características de los procesos redox en los que pueden participar nuestros compuestos y obtener algunos parámetros que ayuden en su caracterización.

3.5.1 Voltamperometría cíclica

Los siguientes gráficos (figura 3.18) muestran los voltamperogramas obtenidos para los compuestos estudiados, se muestran todas las velocidades de barrido (0.1, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5 y 2 V/s).

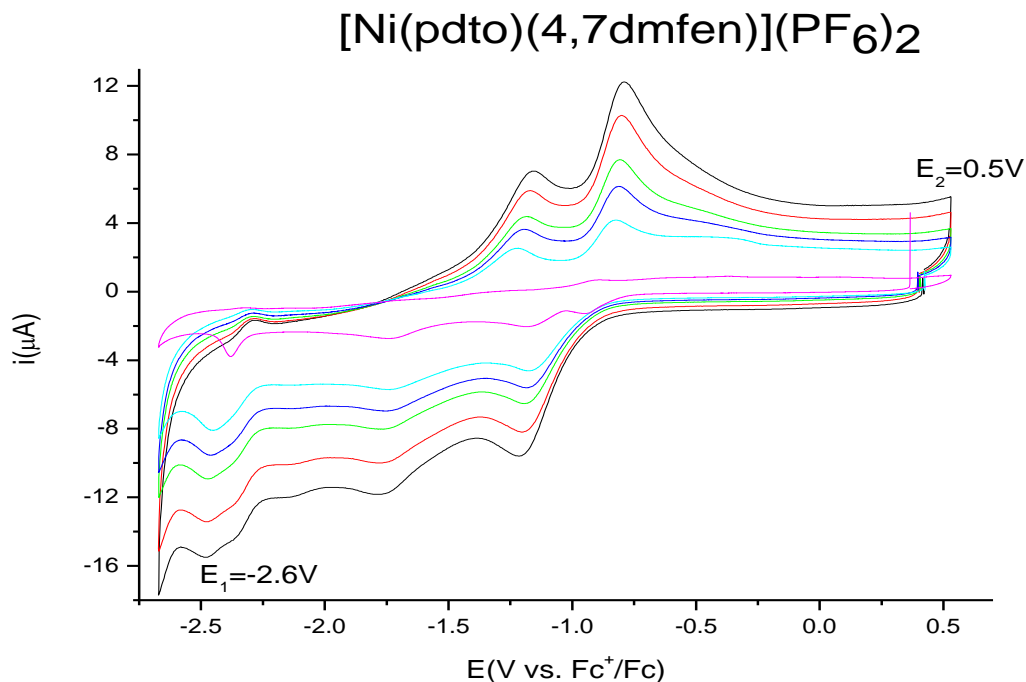


Figura 3.18. Voltamperograma del compuesto [Ni(pdto)(4,7dmfen)](PF₆)₂

Los voltamperogramas correspondientes a los cortes de potencial para asignar la dependencia de las señales de cada uno de los compuestos están incluidos en el Anexo III de este trabajo.

En el voltamperograma se pueden observar tres procesos de reducción y tres procesos de oxidación. A velocidades bajas los procesos de oxidación tienen corrientes de pico menores respecto a las corrientes registradas para los picos de reducción. Al incrementar la velocidad de barrido, la corriente de dos de los procesos de oxidación incrementa considerablemente, mientras que la corriente que aparece en la señal a valores de potencial más negativo no se observa un cambio apreciable para estos valores. Se pueden notar algunos picos que podían confundirse con señales de reducción, estos picos se encuentran alrededor de -2.5 V se deben a adsorciones de las diiminas en el electrodo. La última señal en -2.6 V es la barrera electroactiva del sistema.

Al dividir la corriente de pico, tanto anódico como catódico, entre la raíz cuadrada de la velocidad de barrido es posible conocer el tipo de régimen que controla el proceso electroquímico, si existe una dependencia lineal de estos dos parámetros, los procesos están controlados por difusión. Si existen grandes variaciones, puede existir otro tipo de régimen controlando el proceso electroquímico o que existan reacciones acopladas. Se toma como ejemplo el complejo $[\text{Ni}(\text{pdto})(4,7\text{dmfen})](\text{PF}_6)_2$ para ilustrar el punto anterior.

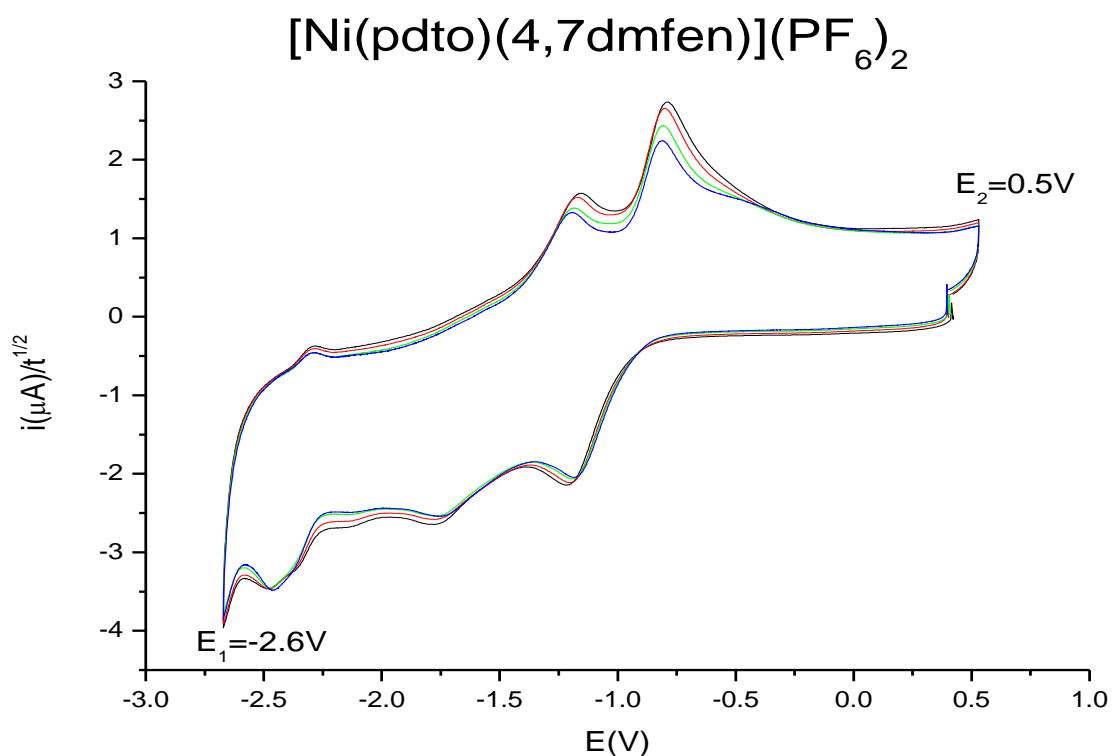


Figura 3.19. Normalización del voltamperograma para el complejo $[\text{Ni}(\text{pdto})(4,7\text{dmfen})](\text{PF}_6)_2$

Ahora, sabiendo que los procesos están controlados por difusión, hacemos diversos cortes en el barrido de potencial para asignar la dependencia de señales.

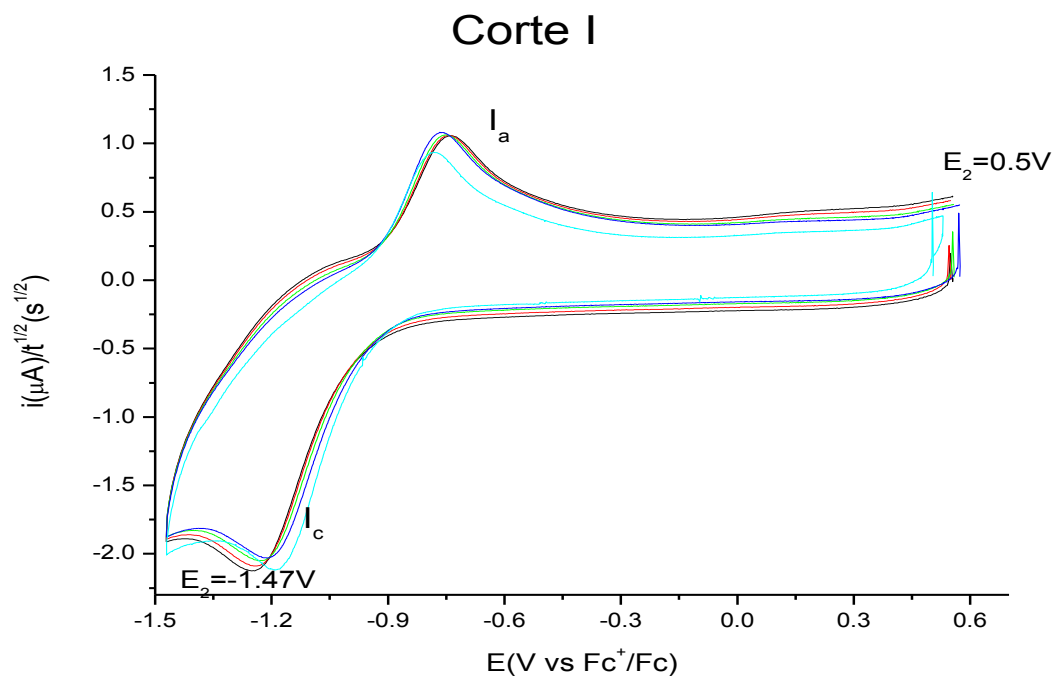


Figura 3.20. Voltamperograma normalizado. Corte I

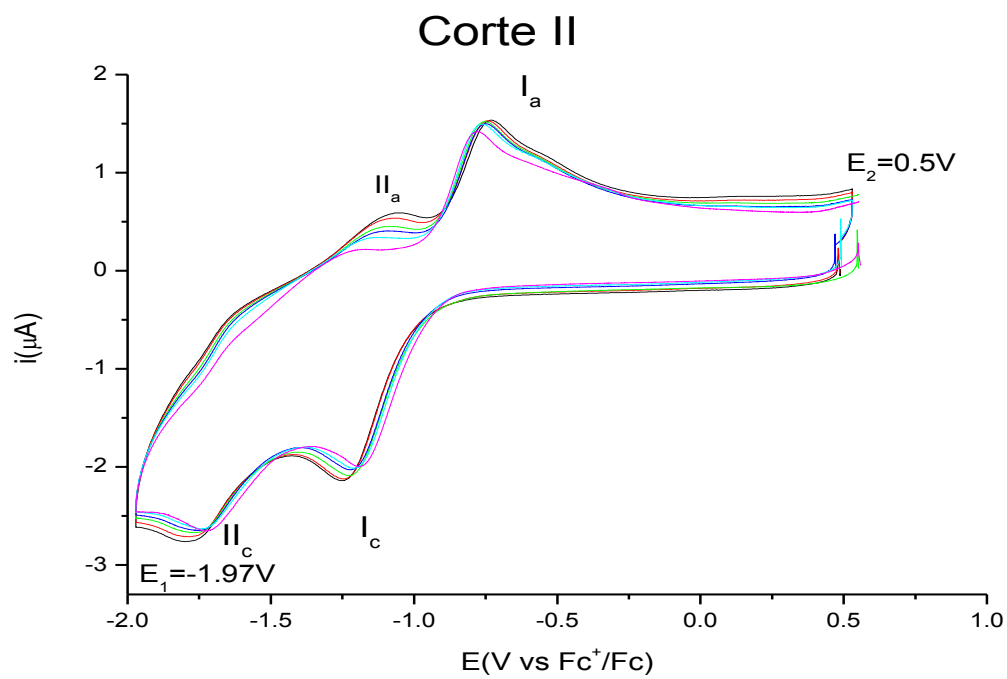


Figura 3.21. Voltamperograma Normalizado Corte II.

Teniendo la dependencia de las señales se puede observar que suceden tres procesos definidos, todos los compuestos estudiados presentan un comportamiento similar. Los subíndices representan el proceso que se está llevando a cabo a: anódico (oxidación) o c: catódico (reducción)

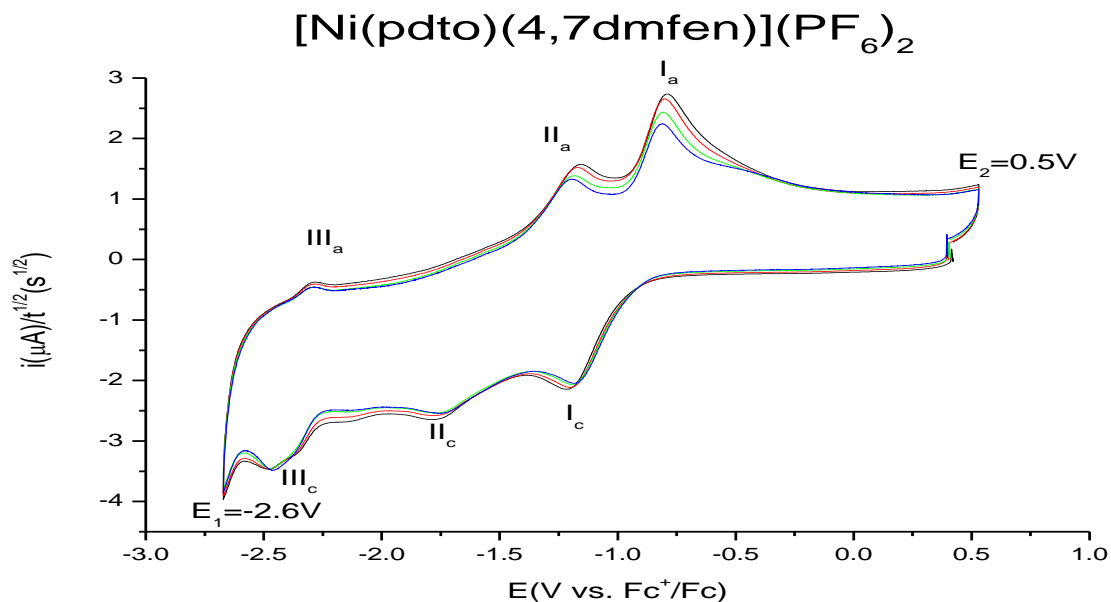


Figura 3.22. Asignación se señales. Dependencia de los procesos

La asignación de los procesos es la siguiente:

- Proceso I_c: Reducción del Ni²⁺(pdto)(N-N) a Ni⁺(pdto)(N-N)
- Proceso II_c: Reducción del Ni⁺(pdto)(N-N) a Ni⁰(pdto)(N-N)
- Proceso III_c: Reducción Ni⁰(pdto)(N-N) a Ni⁰(pdto)(N-N)

El proceso III_c se asigna de acuerdo a los potenciales de reducción de las diiminas reportados por Arounaguiri y colaboradores³⁰ para complejos tris(diimina)-níquel(II). Estos potenciales se encuentran a un valor cercano a los obtenidos en este estudio. Cabe aclarar que la diimina libre no es electroactiva ventana de potencial elegida del sistema utilizado.

Se puede notar que los picos I y II tienen una ligera diferencia esto se puede deber a que no todo el material que se reduce se recupera, esto se explica con una pequeña cantidad de Ni⁰ depositada sobre el electrodo, cantidad que ya no regresa a ser Ni⁺ ni Ni²⁺. Existe otra explicación, como los procesos son claramente no reversibles, es decir, lentos, es posible que tarde más tiempo en llegar el material al electrodo y no se puedan ver a las distintas velocidades. El propósito de este estudio es meramente la caracterización electroquímica, la determinación de los potenciales de media onda; cómo podemos apreciar los mecanismos que ocurren no son triviales de explicar, esto quedará en duda y se tratarán de dilucidar en trabajos posteriores.

Con la ayuda de los voltamperogramas se calcula el potencial de media onda o en su defecto el potencial a la mitad del pico, las corrientes de pico tanto anódica como catódica, estos parámetros nos ofrecen información útil sobre nuestros sistemas.

En la tabla 3.14 se muestran los valores de potenciales de media (E_{1/2}) onda calculados.

Tabla 3.14. Potenciales de media onda E_{1/2} de los complejos mixtos

Compuesto	I (V vs Fc/Fc ⁺)	II (V vs Fc/Fc ⁺)	III (V vs Fc/Fc ⁺)
[Ni(pdto)(fen)](PF ₆) ₂	-0.929	-1.244	-2.229
[Ni(pdto)(4,7dmfen)](PF ₆) ₂	-1.038	-1.684*	-2.353
[Ni(pdto)(5,6dmfen)](PF ₆) ₂	-0.971	-1.389	-2.304*
[Ni(pdto)(bipi)](PF ₆) ₂	-0.869	-1.435*	-1.993
[Ni(pdto)(4,4'dmbipi)](PF ₆) ₂	-0.998	-1.647	-2.175

*Son potenciales calculados a la velocidad de 2V/s

De la tabla anterior podemos ver diferentes tendencias:

- la energía necesaria para reducir el sistema con fenantrolina es mayor que para aquel con bipyridina
- la energía necesaria para reducir el sistema con sustituyentes metálicos es mayor que para los que no los presentan
- la energía necesaria para reducir el sistema con metilos en posición *-para* al nitrógeno es mayor que para aquellos compuestos con sustituyentes en otras posiciones.

Una explicación para esto puede ser que en las fenantrolinas la aromaticidad es mayor que para las bipyridinas, es decir, son aceptoras π más efectivas que las bipyridinas. Por otro lado, la capacidad electrodonadora de los metilos hacia los nitrógenos del sistema aromático es mayor para los sustituyentes que están en posición *-para* al nitrógeno (posiciones 4 y 7) que aquellos que están en otra posición (posición 5 y 6) de la fenantrolina proporcionando mayor densidad electrónica a los átomos donadores que participan en la coordinación al metal.

Ahora se presentan las diferencias de potencial de pico ($\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$). Este dato proporciona información sobre la reversibilidad de los procesos electroquímicos. Para un proceso reversible donde se da el intercambio de un solo electrón, $\Delta E_p \approx 59\text{mV}$.^{48,49}

En la tabla 3.15 se presentan las diferencias de potencial para los tres procesos descritos con anterioridad.

Tabla 3.15. Diferencias de potencial ΔE_p (mV) para los diferentes procesos de reducción

Compuesto	I (mV)	II (mV)	III (mV)
[Ni(pdto)(fen)](PF ₆) ₂	174	149	73
[Ni(pdto)(4,7dmfen)](PF ₆) ₂	267	545	54

[Ni(pdto)(5,6dmfen)](PF₆)₂	284	113	103
[Ni(pdto)(bipi)](PF₆)₂	256	211	92
[Ni(pdto)(4,4'dmbipi)](PF₆)₂	194	123	73

Con los valores de esta tabla no se nota tendencia alguna con respecto a la facilidad o dificultad de reducción, lo que podemos ver es una tendencia de los procesos a ser, I y II: quasi-reversibles y III: reversible.

En el proceso III, los valores de diferencias de potenciales de pico nos dicen que existe una ligera tendencia del proceso a ser reversible. Otro parámetro que nos ayuda dilucidar si existe reversibilidad es la relación de corrientes de pico (i_a/i_c) que para un proceso reversible debe ser igual o cercano a uno esto es $i_a/i_c=1$.

Tabla 3.16. Relación de corrientes i_a/i_c

Compuesto	i_a/i_c
[Ni(pdto)(fen)](PF₆)₂	0.86
[Ni(pdto)(4,7dmfen)](PF₆)₂	0.88
[Ni(pdto)(5,6dmfen)](PF₆)₂	0.96
[Ni(pdto)(bipi)](PF₆)₂	1.14
[Ni(pdto)(4,4'dmbipi)](PF₆)₂	1.12

En la tabla 3.16 se puede observar que los valores obtenidos de la relación de picos son cercanos a 1, es decir, los procesos son de naturaleza reversible. Otras evidencias de un proceso reversible es que las corrientes de pico son proporcionales a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y los potenciales de pico son independientes de la misma⁴⁸, estos comportamientos se observan en las figuras 3.19 y 3.20.

Una vez más se ponen de manifiesto los efectos del ligante diimínico, esta vez en la modulación del potencial redox, como ya se habían puesto de manifiesto en las propiedades espectroscópicas (λ y $10Dq$).

Esta misma tendencia se puede observar en la figura 3.23 donde se nota que los procesos de oxidación I_a y II_a (que dependen de la concentración) no pasan por el mismo lugar, es decir, la cantidad de sustancia que se reduce no es la misma que se oxida haciendo que estos procesos se muestren quasi-reversibles, otra explicación a este comportamiento sería la existencia de reacciones acopladas, este tipo de reacciones se pueden determinar pero no es el objetivo de este análisis.

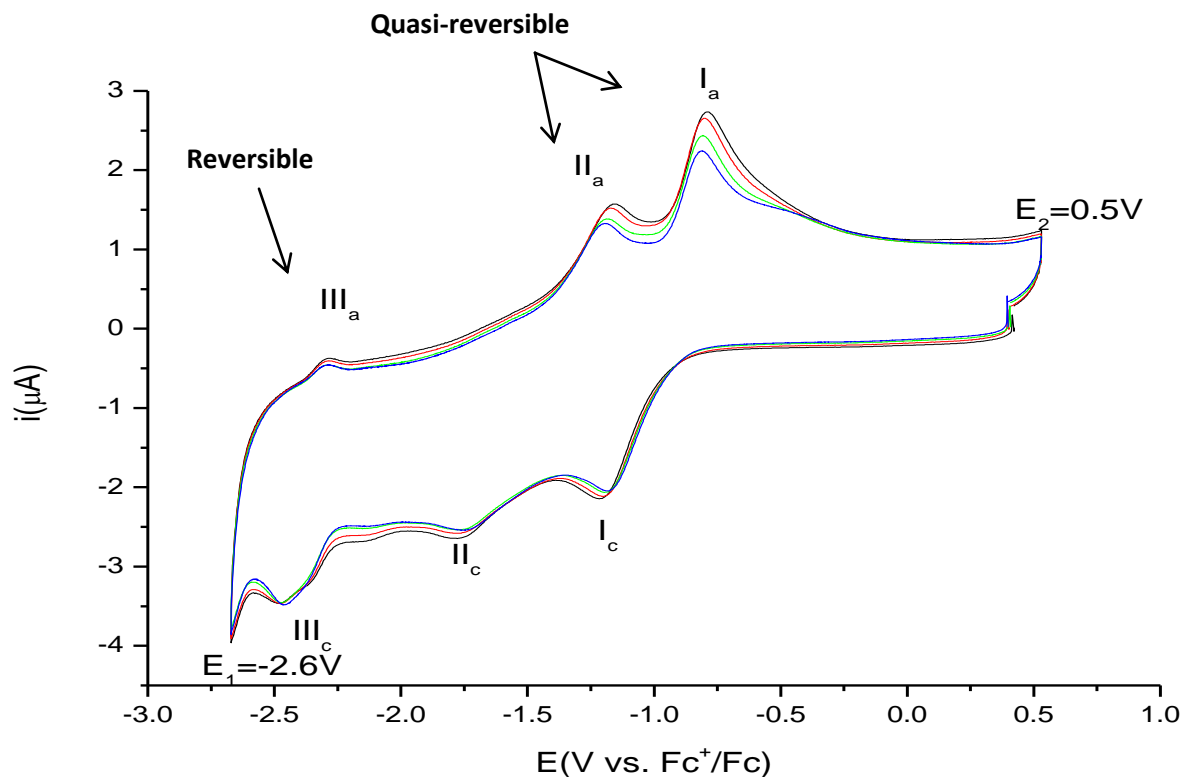


Figura 3.23. Reversibilidad de los procesos electroquímicos

3.5.2 Cronoamperometría

Esta técnica nos ayudará a dilucidar el número de electrones asociado a cada proceso redox y a calcular el coeficiente de difusión de las especies en el disolvente de trabajo. Para esta parte solo se estudiarán los procesos de reducción, será suficiente para los fines de este trabajo.

En cada compuestos hay tres procesos, a cada proceso se le realiza una cronoamperometría, es decir, en cada compuesto hay tres intercambios electrónicos n_I , n_{II} y n_{III} , asociados con los procesos I, II y III respectivamente y un coeficiente de difusión D_0 .

Para esta parte el tratamiento ejemplo se hará con el complejo $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{bipi})](\text{PF}_6)_2$. El estudio de la cronoamperometría se basa en la ecuación de Cottrell:⁴⁸

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_0^{1/2} C_0^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}}$$

Donde A es el área del electrodo, n el número de electrones intercambiados, F la constante de Faraday, D_0 es el coeficiente de difusión, C_0 , es la concentración al seno de la disolución y t , el tiempo de la respuesta de corriente.

Si se grafica la corriente de una sección del cronoamperograma contra el inverso de la raíz cuadrada del tiempo se podrá obtener una línea recta de cuya pendiente es posible obtener el número de electrones intercambiados, el área del electrodo o el coeficiente de difusión. Así, es posible conocer alguno de los parámetros si se conocen los demás.

En este experimento conocemos el área del electrodo (0.07cm^2) y desconocemos el valor de n y D_0 , pero se sabe que:

para n señales sucesivas, el numero $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n$.

Si tenemos tres señales sucesivas, transformamos las señales de reducción en rectas con pendientes conocidas (m_1 , m_2 y m_3), la relación de estas pendientes entonces será:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad \text{y} \quad \frac{m_1}{m_3} = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3}$$

Con estas 2 ecuaciones es posible determinar n_1 , n_2 , y n_3 , con esta información también será posible determinar los coeficientes de difusión, asumiendo que entre cada proceso el coeficiente de difusión sufrirá cambios despreciables.

Ahora se muestran el cronoamperograma y su recta asociada, en la elipse roja se muestra los puntos tomados para realizarla. En el anexo V se muestran estos mismos gráficos con mayor detalle. Otro detalle a observar es que las líneas de los procesos II y III, no son perfectamente rectas sino que son curvas, esto se debe a que los procesos son independientes y suceden en un intervalo de potencial cercano, entonces los pulsos de potencial deben ser más sensibles, es decir, se deben acotar aún más. Aun con el detalle anterior, las rectas generadas matemáticamente sirven para calcular la carga intercambiada y posteriormente el coeficiente de difusión.

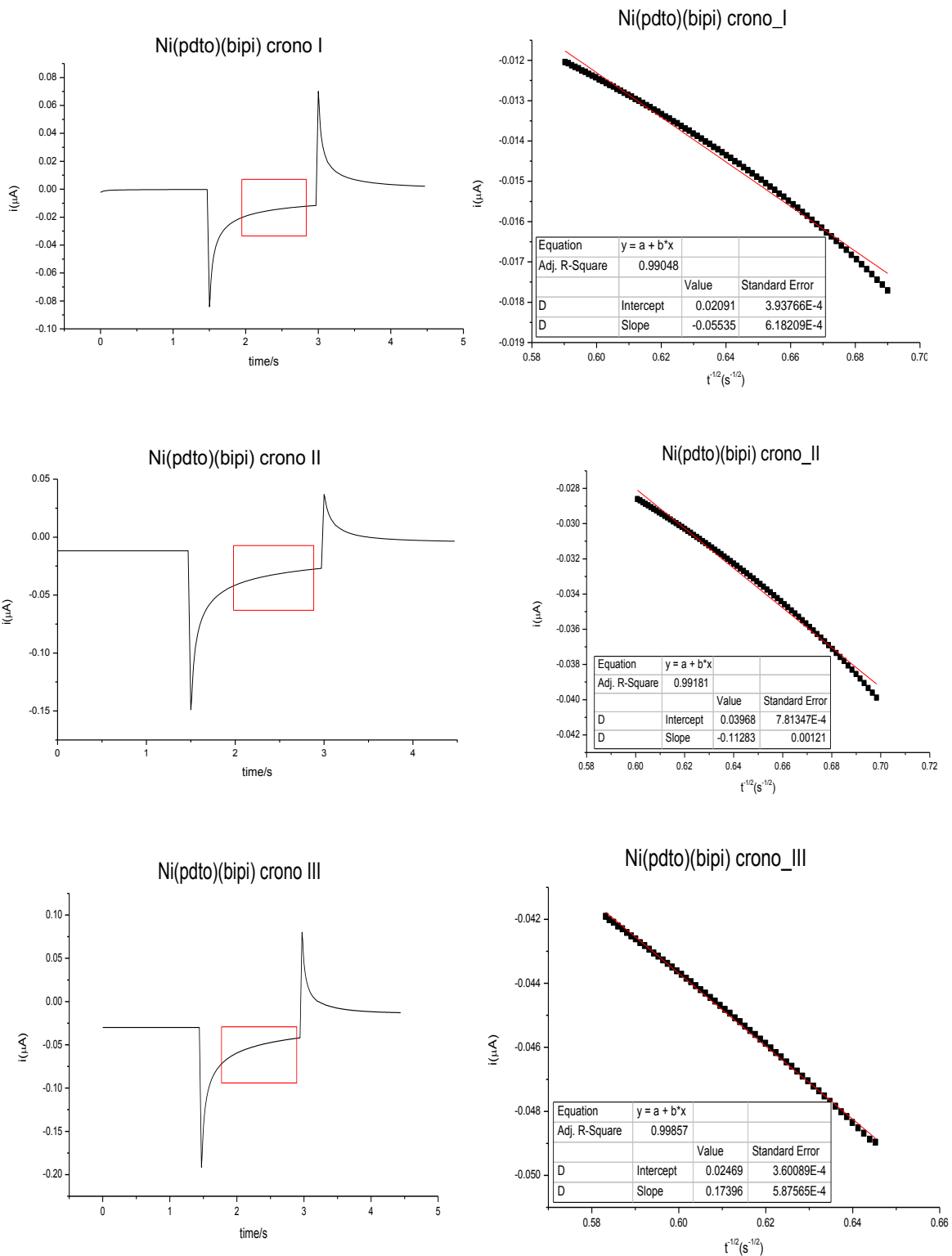


Figura 3.24. Cronoamperometrias y obtención del coeficiente de difusión D_0 del complejo $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{bipi})](\text{PF}_6)_2$

Los valores de las pendientes de las rectas son:

$$m_1 = -0.05536 \quad m_2 = -0.11283 \quad m_3 = -0.17396$$

Y sus relaciones:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = 0.49$$

$$\frac{m_1}{m_3} = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3} = 0.32$$

Los valores que satisfacen a esta ecuación son $n_1 = n_2 = n_3 = 1$. El número de electrones implicados en los procesos de reducción de los complejos es el mismo, hay un electrón involucrado en cada paso de reducción.

Así;

$$m_1 = \frac{FAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}}$$

Entonces:

$$D_0 = \left(\frac{\pi^{1/2}m_1}{FAC_0^*} \right)^2 = 8.29 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$$

Esa es la forma de calcular el coeficiente de difusión de la sustancia, entonces podemos calcular el coeficiente de difusión de los otros compuestos los cuales se presentan a continuación.

Tabla 3.17. Coeficientes de difusión

Compuesto	D_0 (10^{-6} cm/s)
$[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{fen})](\text{PF}_6)_2$	38.5
$[\text{Ni}(\text{pdto})(47\text{dmfen})](\text{PF}_6)_2$	28.8
$[\text{Ni}(\text{pdto})(56\text{dmfen})](\text{PF}_6)_2$	20.1
$[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{bipi})](\text{PF}_6)_2$	8.29
$[\text{Ni}(\text{pdto})(44'\text{dmbipi})](\text{PF}_6)_2$	2.27

Lo que se puede notar de estos datos es que mientras menos sustituyentes tenga la diimina, mayor será el coeficiente de difusión, es decir, la especie se mueve más rápido en el medio, esto puede deberse a que la molécula sin sustituyentes puede interactuar con más moléculas de disolvente lo que aumentaría el volumen efectivo de la molécula. Las moléculas con sustituyentes metílicos tendrían un mayor efecto estérico la interacción con moléculas de disolvente, lo que hace que su volumen efectivo sea menor y se muevan más rápido en el sistema.

También se muestra que para los complejos que tienen fenantrolinas los coeficientes son mayores, que para los que tienen bipyridinas. Esto se explica por el tamaño de las moléculas involucradas.

3.6 Efecto de los sustituyentes de los ligantes diimínicos en las propiedades de los compuestos mixtos $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{N-N})](\text{PF}_6)_2$

El efecto de los sustituyentes de los ligantes diimínicos se da principalmente en las propiedades espectroscópicas ($10Dq$) y electroquímicas ($E_{1/2}$). Para poder

comprender esta influencia es necesario tener en cuenta algunas consideraciones sobre la naturaleza del enlace metal-ligante en éstos complejos.

Como sabemos en algunos complejos se da un proceso de *back-bonding* o retrodonación, los complejos mixtos de Ni(II) con pdto y diminas son un ejemplo de este efecto que tiene un carácter sinérgico. El metal recibe densidad electrónica de los ligantes por un enlace tipo sigma y efectúa una donación de regreso al ligante mediante un enlace tipo π .

Este proceso refuerza el enlace M-L y dependiendo de quién sea L, los orbitales involucrados en el enlace π serán diferentes. En una primera instancia el metal dona densidad electrónica de los orbitales d a los orbitales π^* de las diminas y a la piridina del pdto. Por otra parte, también es capaz de transferir densidad desde los orbitales d a orbitales vacíos del mismo tipo del azufre, pero esto se da en menor medida.

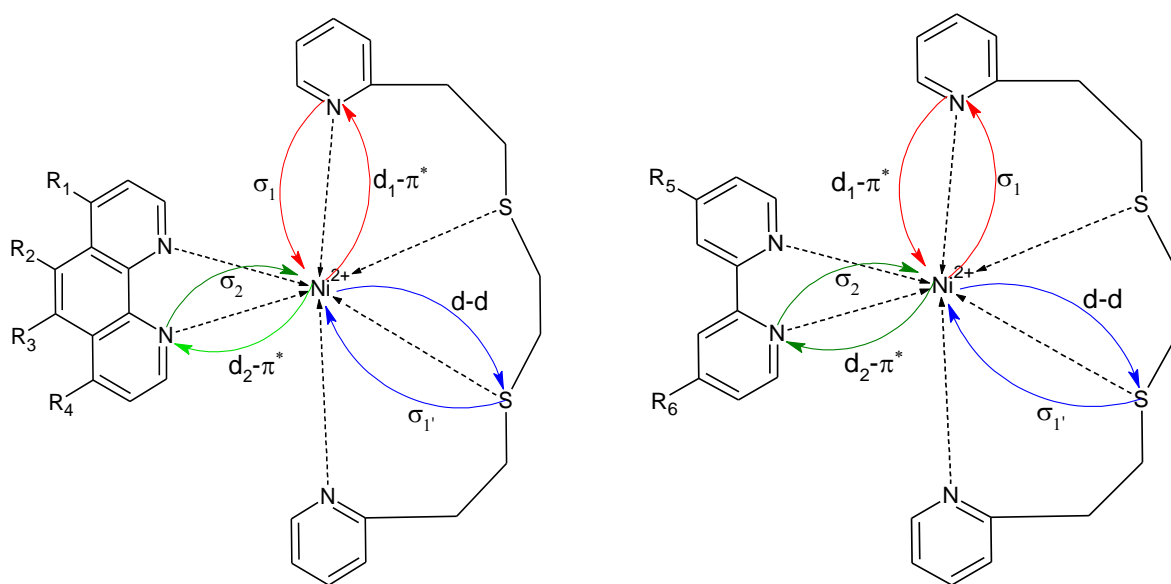
Entonces, podemos decir que el metal puede conferir una buena cantidad de densidad electrónica a las diiminas, medianamente a las piridinas y escasamente al azufre, esto sólo tomando en cuenta la capacidad de estos sistemas de soportar densidad electrónica adicional. Ahora bien, sin tener en cuenta el efecto quelato del pdto, se puede afirmar que la fuerza de los enlaces presente es la siguiente:



En la figura 3.25 se representan las interacciones entre el metal y los ligantes en los complejos mixtos de níquel.

Por otro lado comprobamos que la energía de los orbitales del campo octaédrico de acuerdo al modelo de campo cristalino (10Dq) es mayor en el caso de las

fenantrolinas que para las bipyridinas, para las diiminas que tienen sustituyentes metílicos y también cuando estos sustituyentes se encuentran en una posición donde pueden ejercer un mayor efecto inductivo hacia el nitrógeno que participa en el enlace de coordinación, es decir *para* al átomo de nitrógeno.



fen: R_1, R_2, R_3 y $R_4=H$

4,7dmfen: R_1 y $R_4=CH_3$, R_2 y $R_3=H$

5,6dmfen: R_1 y $R_4=H$, R_2 y $R_3=CH_3$

bipi: R_5 y $R_6=H$

4,4'bipi: R_5 y $R_6=CH_3$

Figura 3.25. Retrodonación en los compuestos mixtos

El Ni(II) es un ion d^8 con una energía de estabilización de campo cristalino (EECC) igual a $1.2(10Dq)$, al momento de agregar un electrón (reducción), el metal adopta una configuración d^9 con una EECC igual a $0.8(10Dq)$, esta es una situación poco favorable energéticamente hablando. Para fines prácticos, supongamos que dicha

situación se da en el complejo con el ligante fenantrolina (fen). Tomando éste compuesto como referencia, los ligantes 4,7dmfen y 5,6dmfen aumentan la fuerza del campo, esto es, incrementan la separación entre los niveles energéticos y agregar un electrón costará mayor energía (la EECC del Ni⁺ será menor que $0.8(10Dq)$), por ende la reducción se llevará a cabo a potenciales más negativos. De manera similar sucede con los ligantes bipyridínicos (bipi y 4,4'dmbipi).

La descripción anterior nos da una buena explicación de los potenciales observados para el proceso I. El proceso II se explica de la misma forma solo que los valores de las energías de estabilización serán ligeramente diferentes para Ni(I) y Ni(0) $0.8(10Dq)$ y $0.4(10Dq)$ respectivamente.

Una vez llevado a cabo el proceso de reducción de Ni(II) a Ni(I) y posteriormente a Ni(0), no se tiene claridad respecto a lo que sucede con los enlaces, si es que se rompen algunos y cuáles de ellos, pero es fundamental notar que no se registra una señal de redisolución de un depósito metálico en el estudio electroquímico, lo que nos hace descartar la formación de níquel metálico y proponer que aún se cuenta con la coordinación de los ligantes al centro metálico. Algunos autores proponen que los complejos de Ni(0) son tetraédricos y se estabilizan con ligantes nitrogenados o fosforados,⁵⁰⁻⁵² por esto creemos que las responsables de la estabilización de estos complejos son la diiminas aromáticas.

Lo que si podemos decir, es que al reducirse, el metal adquiere una mayor densidad electrónica, que probablemente aumente el grado de donación π y por ende aumente la densidad electrónica en los ligantes, el electrón entrante tendrá que ubicarse en un orbital π^* que estará a mayor energía, es por ello que la reducción de estos se da a potenciales más negativos y en el caso de las diiminas más aún si es que tienen sustituyentes electrodonadores como en el caso de los

metilos. También se ve reflejado cuando los sustituyentes metílicos están en una posición que favorezca el efecto inductivo, la energía para reducirlos es todavía mayor (potenciales más negativos).

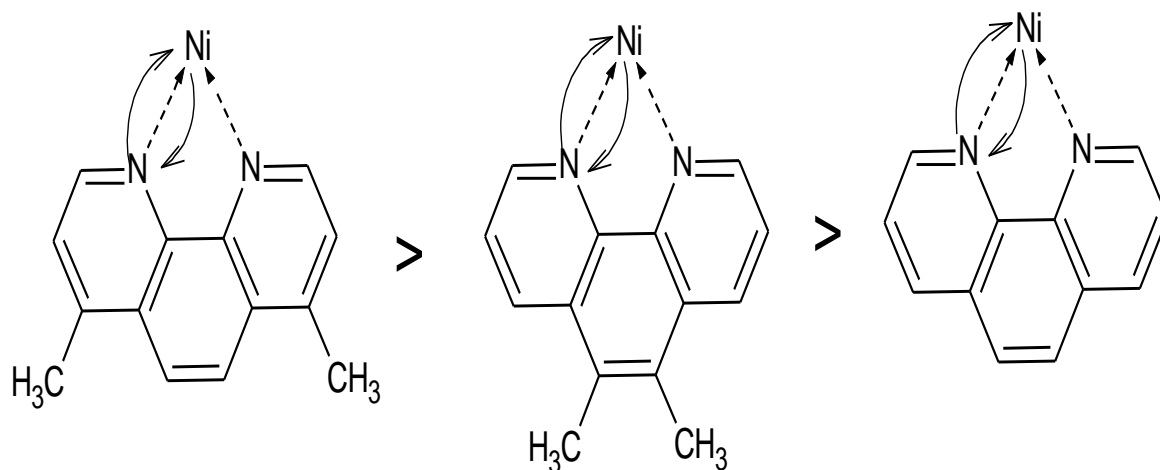


Figura 3.26. Retrodonación de las fenantrolinas sustituidas con el átomo de níquel

El mismo argumento funcionaría para el caso de las bipyridinas, aunque como las fenantrolinas poseen mayor densidad electrónica su reducción se volverá aún más difícil.

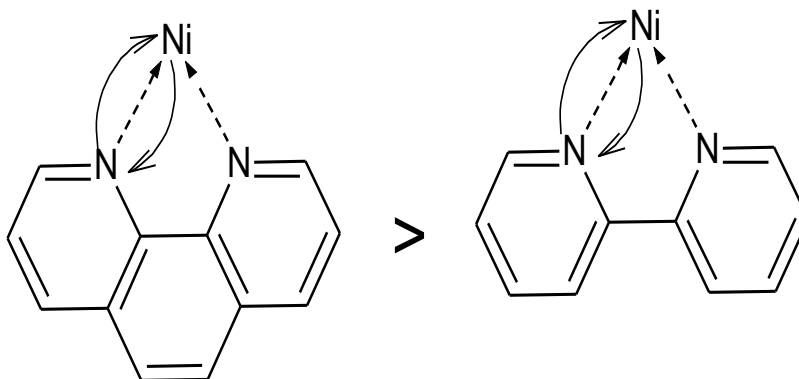


Figura 3.27 Retrodonación de las diiminas con el átomo de níquel

Los resultados anteriores se ven reflejados en la tabla 3.18 y se anexa el pK_a de la diimina para un análisis más completo.

Tabla 3.18. pK_a del ligante libre, 10Dq y $E_{1/2}$ de los complejos mixtos

Compuesto	pK_a^{53}	$E_{1/2}$ (V vs Fc^+/Fc)	10Dq (cm^{-1})
$[Ni(pdto)(fen)](PF_6)_2$	4.93	-0.929	11274
$[Ni(pdto)(4,7dmfen)](PF_6)_2$	5.95	-1.038	11494
$[Ni(pdto)(5,6dmfen)](PF_6)_2$	5.60	-0.971	11389
$[Ni(pdto)(bipi)](PF_6)_2$	4.42	-0.869	11111
$[Ni(pdto)(4,4'bipi)](PF_6)_2$	5.34	-0.998	11198

Ahora, el pK_a de las diiminas nos habla del poder de donación σ de los ligantes y deberían tener una relación con el potencial y el desdoblamiento del campo cristalino, expondremos la relación que existe entre las tres propiedades mediante los siguientes gráficos. Como se puede apreciar en la figura 3.29 a mayor pK_a (mejor donador σ - π aceptor) el desdoblamiento del campo cristalino es mayor.

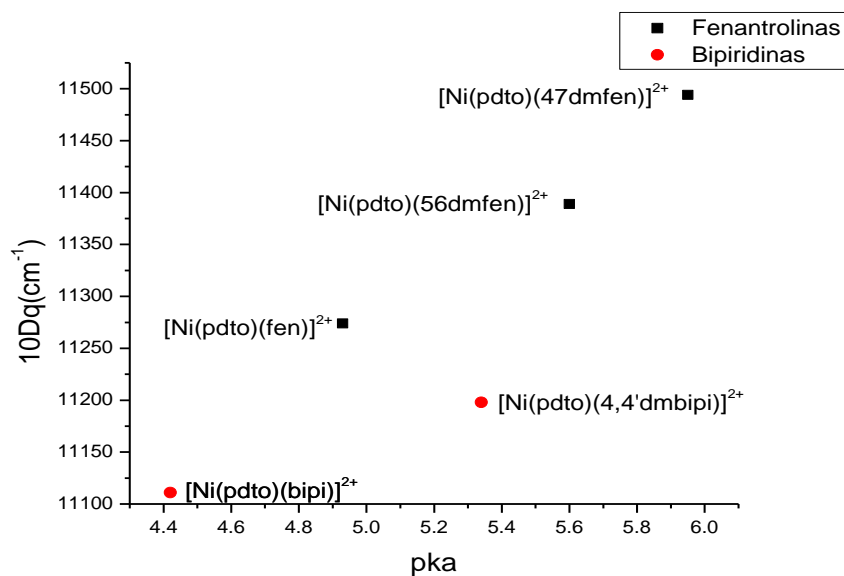


Figura 3.28 Relación entre pK_a y 10Dq

A la vez, la figura 3.30 nos dice que la energía necesaria para conseguir la reducción es mayor (potenciales más negativos) cuanto más grande es el campo cristalino soportando la discusión realizada en esta tesis

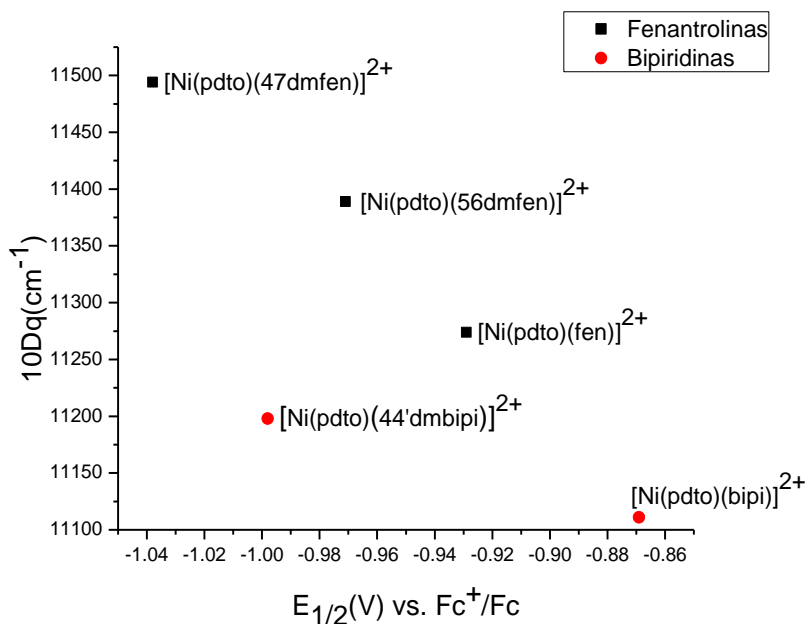
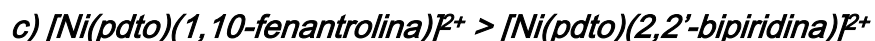


Figura 3.29. Relación entre $E_{1/2}$ y $10Dq$

Cabe resaltar también que la misma tendencia la tienen los dos tipos de diiminas aunque en diferente proporción, siendo más pronunciada en las fenantrolinas que en las bpiridinas. Por todo lo anterior se propone que el orden de la energía necesaria para llevar a cabo la reducción (potenciales más negativos) es:



Y el mismo orden sigue la energía del campo octaédrico.

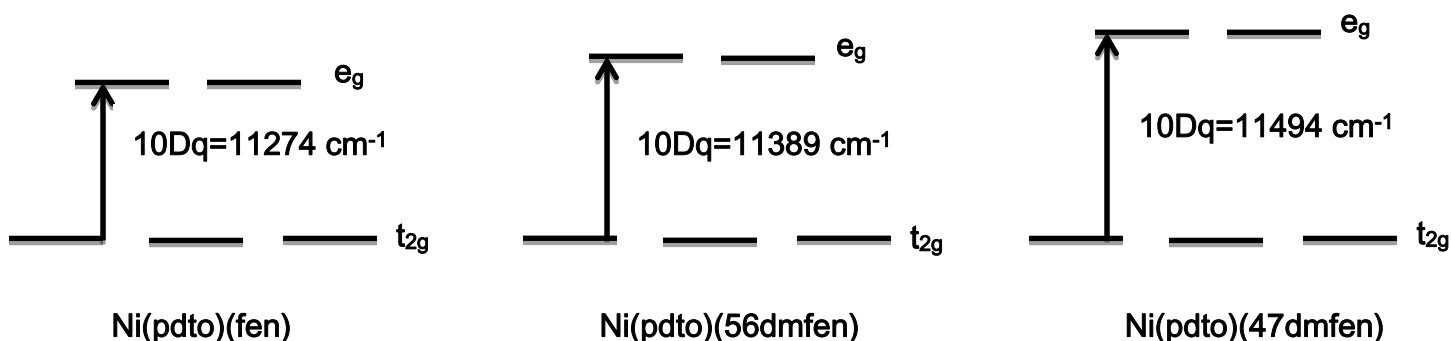


Figura 3.30. Comparación de la energía del campo para los complejos con fenantrolinas sustituidas

En resumen, se puede notar que la retrodonación es el factor más relevante, se puede modular esta retrodonación variando la naturaleza de los sustituyentes y la posición de los mismos en los ligantes diimínicos, esto a su vez permite modular ciertas propiedades como el $10Dq$ y $E_{\frac{1}{2}}$ de estos complejos.

Como punto final a este tratamiento me gustaría citar a Huheey y colaboradores⁴⁰

“... en cualquier caso la fem ($E_{\frac{1}{2}}$ o E^0) de cualquier par, puede “afinarse” haciendo variar la naturaleza de los ligantes, fenómeno que adquiere un importancia exquisita en los sistemas biológicos”

Este párrafo contiene de manera abreviada lo que se trató de mostrar en esta última sección. La investigación de la influencia de los ligantes no es nueva, lo que recientemente se está comenzando a estudiar es la influencia de los sustituyentes de los ligantes en las propiedades de los complejos.⁵⁴

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar y caracterizar, mediante análisis elemental y espectroscopia IR el ligante 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano. Se obtuvieron sus compuestos de coordinación con níquel y cobalto, estos complejos se caracterizaron por diferentes técnicas analíticas.

Los complejos mixtos de níquel con pdto y diiminas aromáticas se sintetizaron y caracterizaron por diferentes técnicas, además se evaluó el su comportamiento mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

Se puso de manifiesto, una vez más, la flexibilidad del pdto al formar complejos con diferente modo de coordinación, con un polímero tetraédrico de cobalto, en tanto que se confirma la preferencia en la configuración *cis-α* del pdto en los compuestos octaédricos.

Por último se logró observar el efecto de la sustitución de las diiminas aromáticas en sus propiedades redox y espectroscópicas. El grado de aceptor π influye en dichas propiedades, este grado se puede modular agregando diferentes sustituyentes. Además de que la posición de estos sustituyentes respecto a los nitrógenos que participan en el enlace de coordinación también es importante. Cabe destacar que dichas relaciones sólo se lograron dilucidar de una forma cualitativa y no se pudo encontrar alguna ecuación que relacionara estas propiedades.

PERSPECTIVAS

Encontrar las ecuaciones que rigen la relación entre las propiedades electroquímicas y espectroscópicas con el grado de aceptor π de las diiminas aromáticas.

Estudiar las posibles aplicaciones de éstos compuestos. En el caso del complejo de cobalto parecen plausibles algunas propiedades en el ámbito de materiales, como conducción eléctrica o magnética y en el caso de los complejos de níquel alguna aplicación en bioquímica o química medicinal como un mediador redox.

REFERENCIAS

1. Goodwin, H.A.; Lions, F. *Journal of American Chemical Society*. 1960, 82, 5013-5023
2. Castiñerías, A.; Paredes, M.V.; Hiller, W. *Acta Crystallographica, Section C*. (Cr. Str. Comm.), 1984, C40, 2078-2079
3. Brubaker, G.R.; Brown, J.N.; Yoo, M.K.; Kinsey, R.A.; Kutchan, T.M.; Mottel, E.A. *Inorganic Chemistry*. 1979, 18, 299-302
4. Amundsen, A.R.; Whelan, J.; Zemon, D.J.; Bosnic, B. *Journal of American Chemical Society*. 1977, 99, 6730-6739
5. Thompson, M. Whelan, J. Zemon, D.J.; Bosnich, B.; Solomon, E.I.; Gray, H.B.; *Journal of American Chemical Society*. 1979, 101, 2482-2483
6. Sakaguchi, U.; Addison, A.W.; *Journal of Chemical Society. Dalton Transactions*. 1979, 600-608
7. Rodríguez-Torres, D.; García-Ramos, J.C.; Manríquez, J.; Moreno-Esparza, R.; Altamirano Lozano, M.; González, I.; Gracia-Mora, I.; Ruiz-Azuara, L.; Antaño Lopez, R.; Ortiz-Frade, L.; *Polyhedron*. 2009, 28, 1186-1190
8. Davies, K.M.; Guilani, B. *Inorganica Chimica Acta*, 1987, 127, 223-227
9. Davies, K.M.; Whyte, K.D.; Liebermann, J.; Mahr, J.A.; *Polyhedron*. 1991, 10, 1647-1651
10. Davies, K.M.; Whyte, K.D.; Guliani B.; Liebermann, J.; Mahr, J.A.; *Journal of Chemical Society. Dalton Transactions*. 1989, 504-512
11. Sivagnanam, U.; Palanandiavar, M. *Journal of Chemical Society. Dalton Transactions*. 1996, 2609-2615
12. Mahadevan, S.; Palanandiavar, M. *Inorganica Chimica Acta*. 1997, 254, 291-302

13. Humphery, D.G.; Fallon, G.D.; Murray, K.S. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1988, 1356-1361
14. Ortiz-Frade, L.A.; Ruiz-Ramírez, L.; González, I.; Marín-Becerra, A.; Alcarazo, M.; Alvarado-Rodríguez.; Moreno-Ezparza, R.; *Inorganic Chemistry*. 2003, 421825-1834.
15. Ortiz-Frade L.A.; Manríquez, J.; González, I.; Ruiz-Azuara, L.; Moreno – Esparza, R.; *Polyhedron*. 2010, 29, 328-332
16. Murali, M.; Palanandiavar, M.; *Journal of Chemical Society. Dalton Transactions*. 2006, 730-743
17. Murali, M.; Palanandiavar, M.; *Polyhedron*. 2007, 26, 3980-3992
18. Kolotilov, S.V.; Goresnik, E.A.; Pavlishchuk, V.V.; Yatsimirskii, K.B.; *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 2000, 45, 615
19. Castiñeiras, A.; Diaz, G.; Florencio, F.; García-Blanco, S.; Martínez-Carrera, S.Z. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 1988, 18, 395-401
20. Castiñeiras, A.; Diaz, G.; Florencio, F.; García-Blanco, S.; Martínez-Carrera, S.Z. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1988, 101, 567.
21. Popovitch, J.M.; Addison, A.W.; Butcher, R.J.; Prushan, M.J.; *Journal of Chemical Crystallographic*. 2012, 42, 295-298
22. Castiñeiras, A.; Hiller, W.; Paredes, M.V.; Sordo, J.; Strähle, J.; *Acta Crystallographica. Section A (Fnd. Cryst.)*. 1984, 40, C302
23. Castiñeiras, A.; Hiller, W.; Paredes, M.V.; Sordo, J.; Strähle, J. *Acta Crystallographica. Section C (Cr. Str. Comm.)*. 1985, 41, 41.
24. Worrel, J.H. Genova, J.J.; Dubois, T.D. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 1978, 40, 441-446
25. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Domínguez, A.R.; Strähle, J.; Hiller, W. *Acta Crystallographica. Section C*. 1993, C49, 324

26. Pavlishchuk, V.V.; Kolitilov, S.V.; Addison, A.W.; Sinn, E.; Prushan, M.J. *Inorganica Chimica Acta*. 1998, 278, 217-222
27. Pavlishchuk, V.V.; Kolitilov, S.V.; Addison, A.W.; Sinn, E.; Prushan, M.J. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 2000, 45, 615
28. Bermejo, E.; Castineiras, A.; Domínguez, A.R.; Strähle, J.; Hiller, W.; *Acta Crystallographica. Section C*. 1993, C49, 1918-1920
29. Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Gómez-Rodríguez, L.; Borrás, J. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2003, 629, 1096-1103
30. Arounagiri, S.; Easwaramoorthy, D.; Ashokkumar, A.; Dattagupta, A.; Maiya, B.G.; *Proceedings of Indian Academy of Science (Chem. Sci.)*. 2000, 112, 1-17
31. Lever, A.B.P. *Inorganic Chemistry*. 1990, 29, 1271.
32. Sheldrick, G.M. SHELXS-97-2. *Program for Crystal Structure Refinement*. University of Göttingen. Göttingen, Germany. 1997
33. Farrugia, L. ORTEP3v2 for Windows. *Journal of Applied Crystallography*. 1997, 30, 565
34. Harris, D.C. *Análisis Químico Cuantitativo*. Tercera Edición. Reverte, Barcelona. 2007.
35. Vázquez-Gasser, A.C. Tesis para obtener el título de química. *Síntesis y Caracterización de compuestos hexacoordinados de Ru(II) y el ligante 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano (mpdto) y ligantes bidentados de tipo (N-N), (N-O) y (O-O)*. Facultad de Química, UNAM. México, D.F., 2004.
36. Kinugasa, S.; Tanabe, K.; Tamura, T. *Spectral Database for Organic Compounds*. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Japan http://sdbs.riodb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng
Fecha de consulta: 20/jul/2012. Última actualización: 1/abr/2013

37. Wade Jr., L.G. *Química Orgánica*. Quinta Edición. Pearson Educación, S.A., Madrid, 2004.
38. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds*. Quinta Edición. John Wiley and Sons. Michigan, 1997.
39. Huheey, J.E.; Keiter, E.A.; Keiter, R.L. *Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad*. Cuarta Edición. Oxford University Press. México, D.F.; 1997.
40. Geary, W.J. *Coordination Chemistry Reviews*. 1971, 7, 81
41. ACD_LABS 6.00 *Advanced Chemistry Development, Inc.* Ontario, Canada, 2000
42. Morales-Léon, R.E., Tesis para obtener el título de química. *Síntesis y Caracterización Química y Electroquímica de Compuestos de Coordinación de Co(II) con Potencial Actividad como Mediador Redox*. En proceso. Universidad de Guanajuato. Guanajuato, México, 2013.
43. Ramírez-Delgado, V. Morales-León, R.E., Hernández-Ayala, L.F., García Ramos, J.C., Flores-Alamo, M., Ruiz-Azuara, L., Ortiz-Frade, *Polyhedron*. En preparación 2013
44. Cotton, F.A., Goodgame, D.M.L., Goodgame, M. *Journal of American Chemical Society*. 1961, 83, 4960
45. Simo, C, Holt, S. *Inorganic Chemistry*. 1968, 7, 2655.
46. González E., Rodrigue-Witchel, A., Reber, C. *Coordination Chemistry Reviews*. 2007, 251, 351
47. V. Gutman. *Coordination Chemistry Reviews*. 1976, 18, 225-255
48. Bard, J.A., Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2da Edición. John Wiley and Sons, Inc. New, York. 2001.
49. Kissinger, P.T.; Heineman, W.R.; *Journal of Chemical Education*. 1983, 60, 702-706

50. Zanello, P. *Inorganic Electrochemistry*. Royal Society of Chemistry. T J International. Cornwall, U.K. 2003
51. Lovecchio, E., Gore, S., Busch, D.H. *Journal of American Chemical Society*. 1974, 96, 3109.
52. Busch, D.H. *Accounts of Chemical Research*. 1978, 11, 392.
53. Emsley, *Journal of Chemical Society Reviews* 1980 9: pp. 91–124
54. Shee, N.K., Drew, M.G.B., Datta, D. *Spectrochimica Acta Part. A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012, 97, 1111.

ANEXO I. ESPECTROS DE INFRARROJO

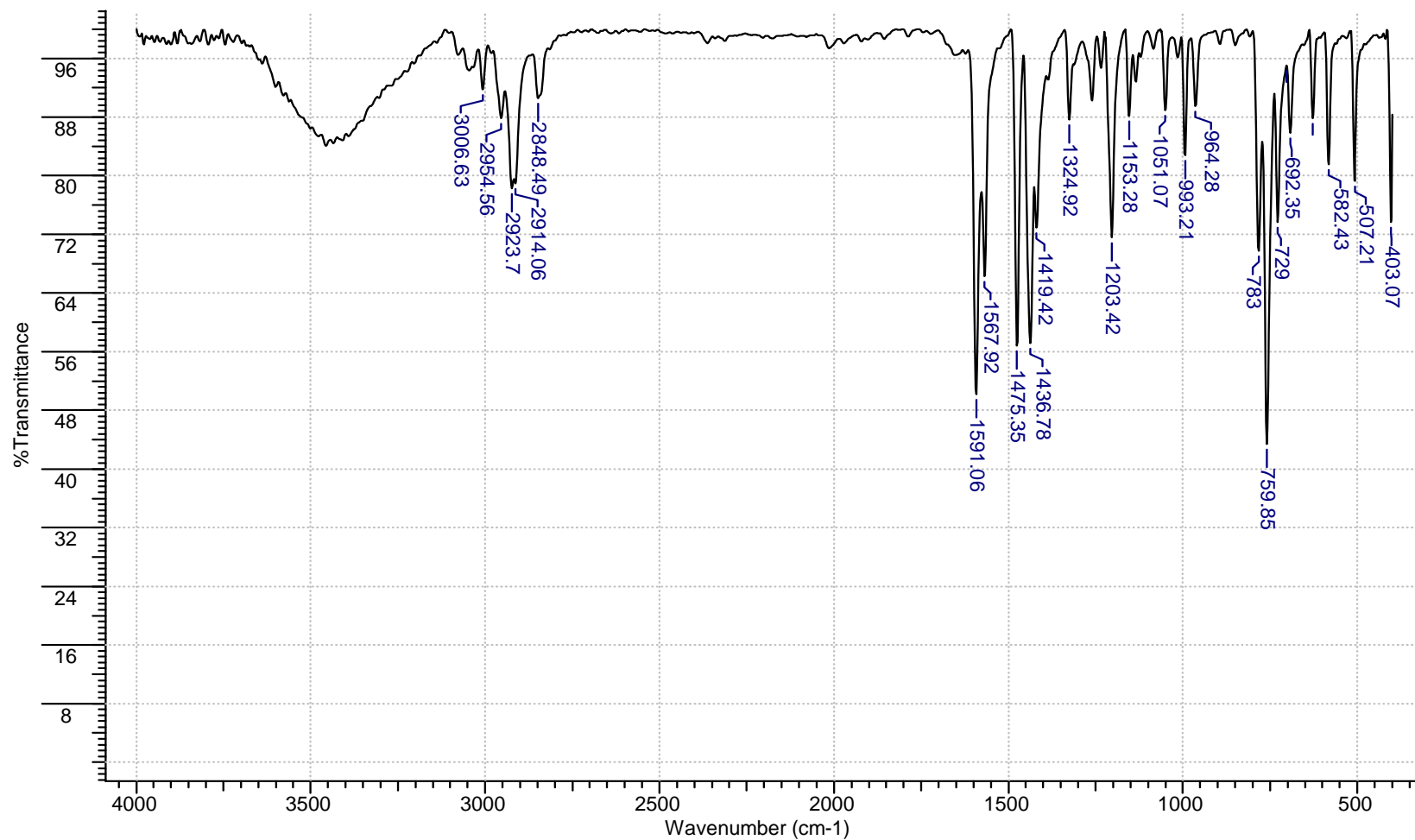


Figura I.A. Espectro de Infrarrojo del compuesto 1,8-(2-piridil)-3,6-ditiooctano "pdto"

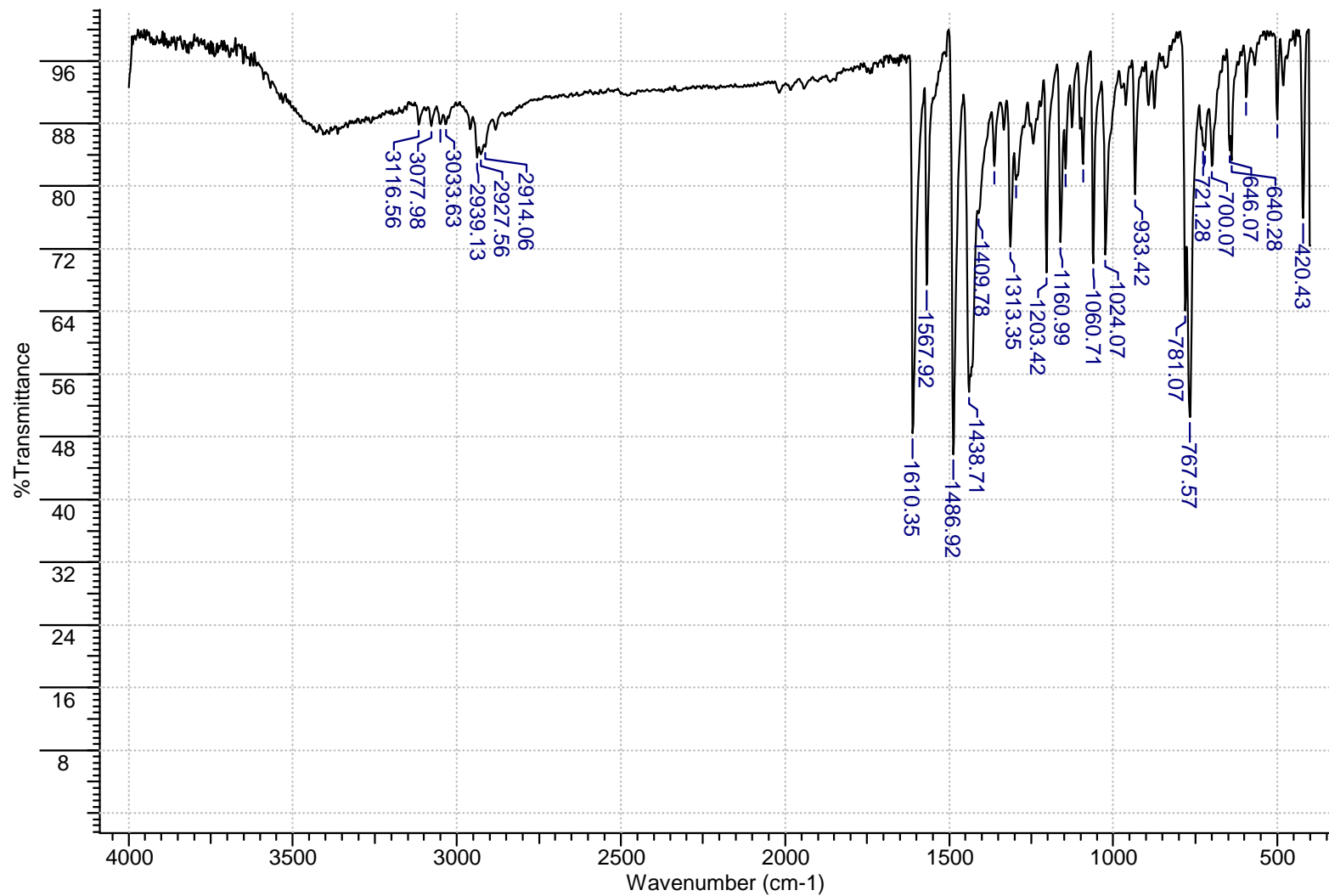


Figura I.B Espectro de infrarrojo para el complejo de [Co(pdto)Cl₂]

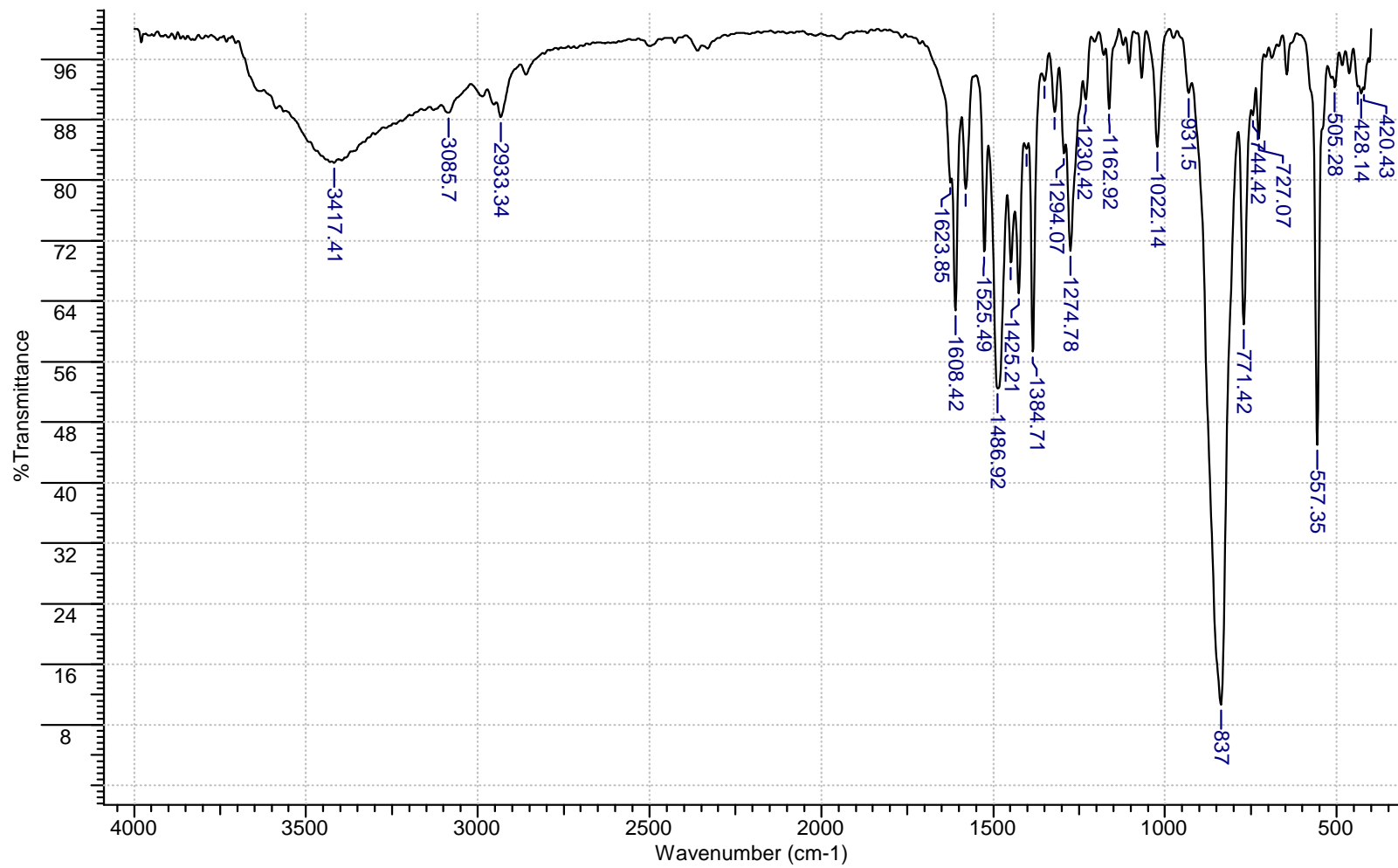


Figura I.C. Espectro infrarrojo del complejo [Ni(pdto)(NO₃)]PF₆

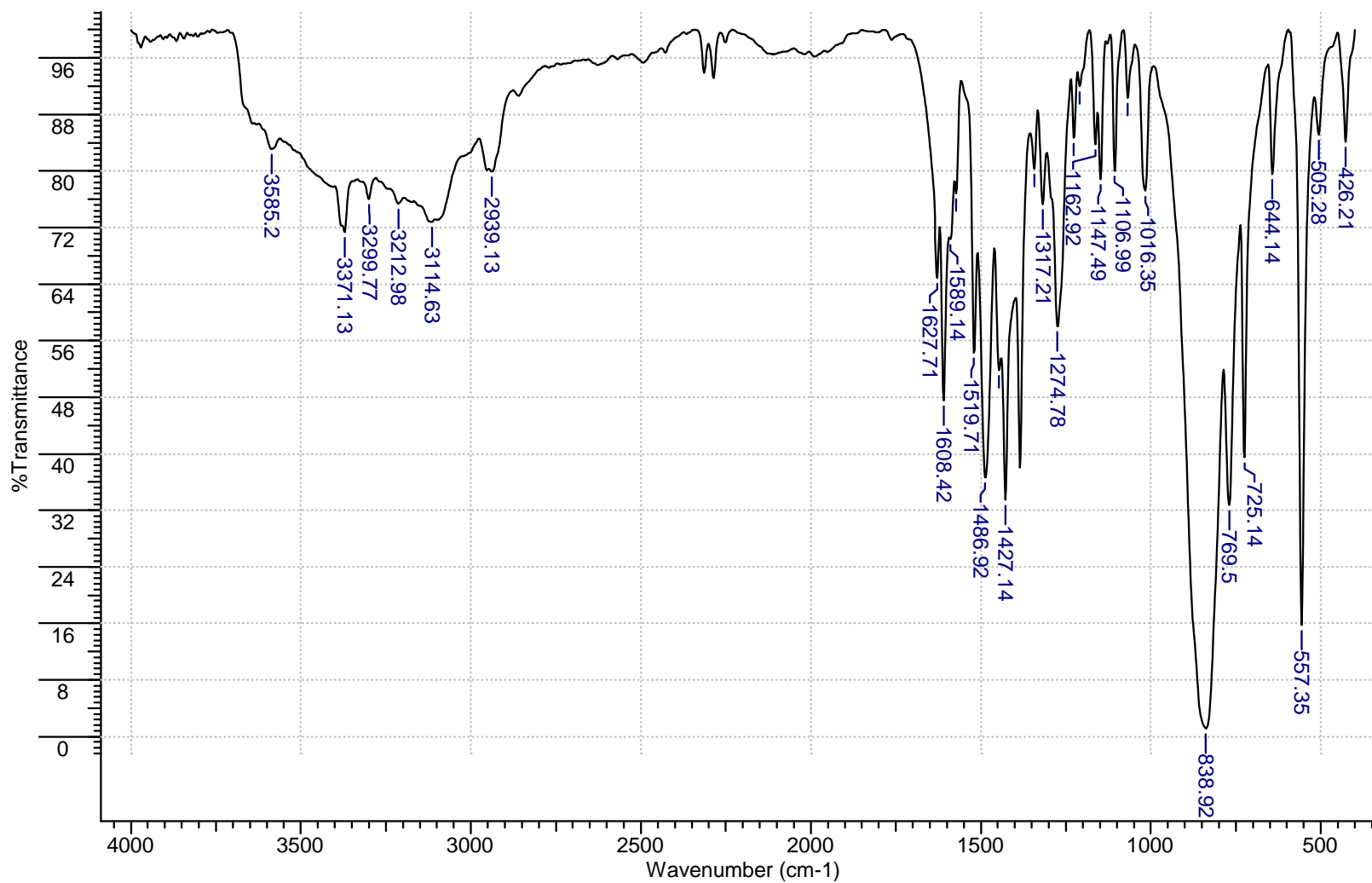


Figura I.D Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{pdto})(1,10\text{-fenantrolina})](\text{PF}_6)_2$

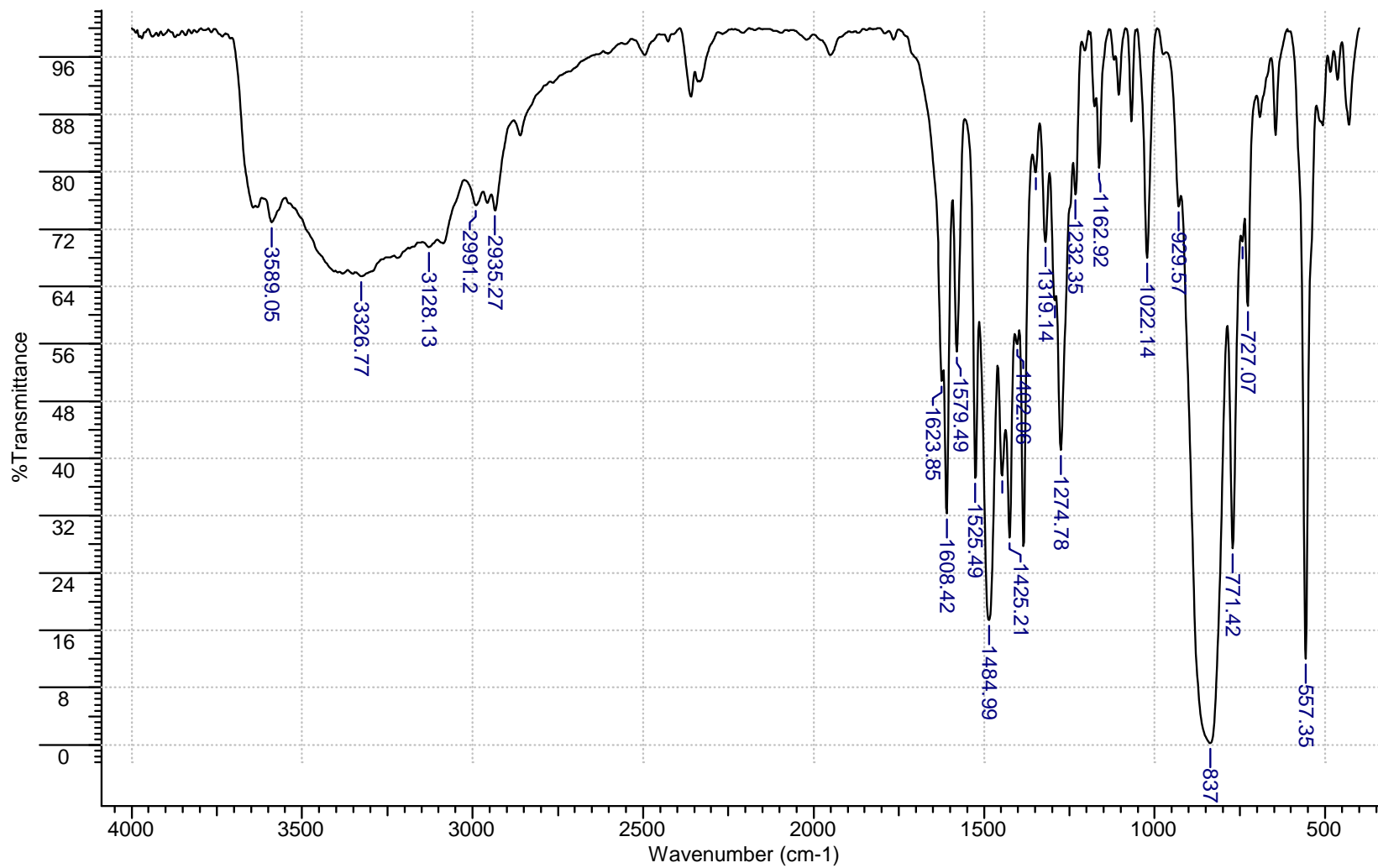


Figura I.E. Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{pdto})(4,7\text{-dimetil-1,10-fenantrolina})](\text{PF}_6)_2$

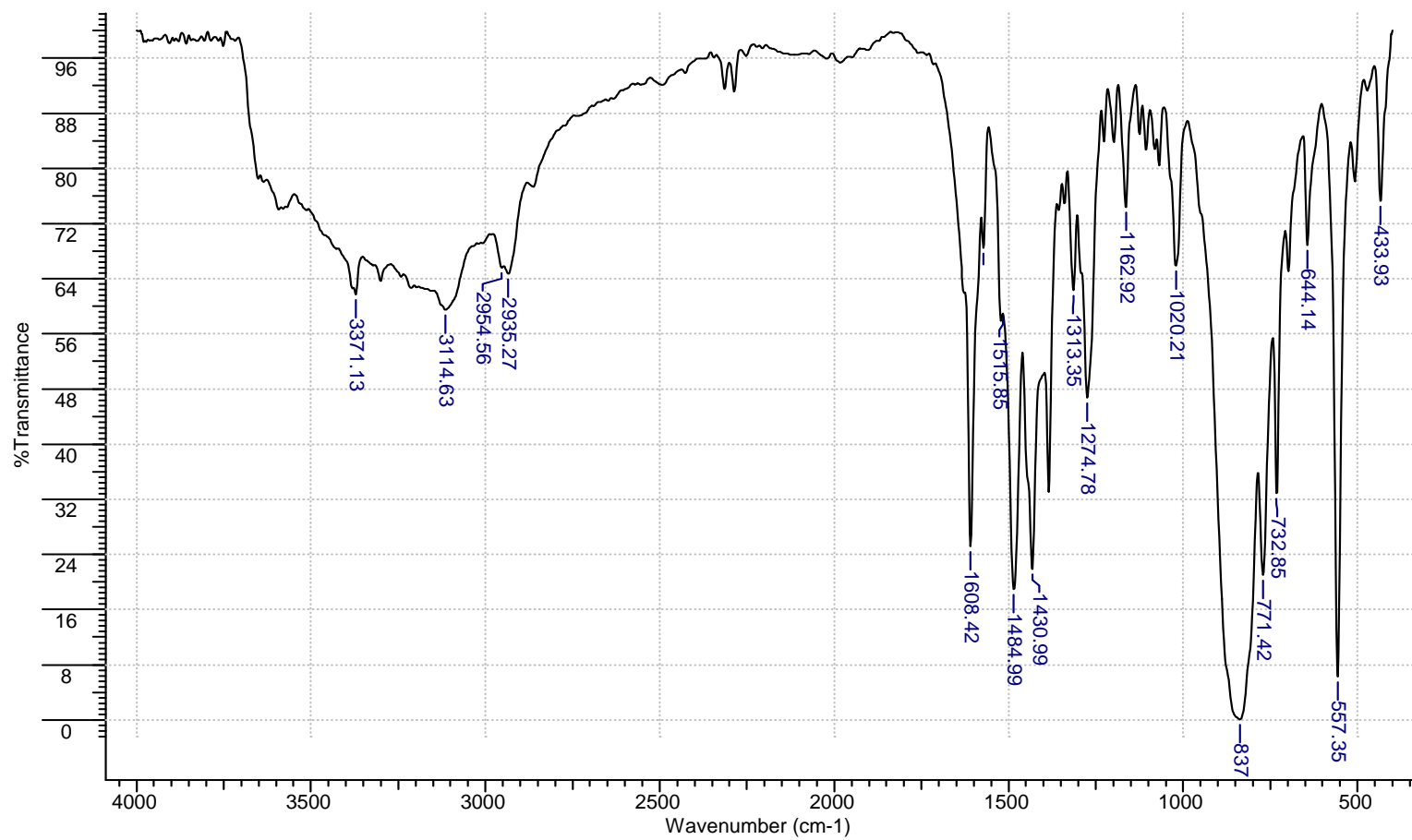


Figura I.F. Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{pdto})(5,6\text{-dimetil-1,10-fenantrolina})](\text{PF}_6)_2$

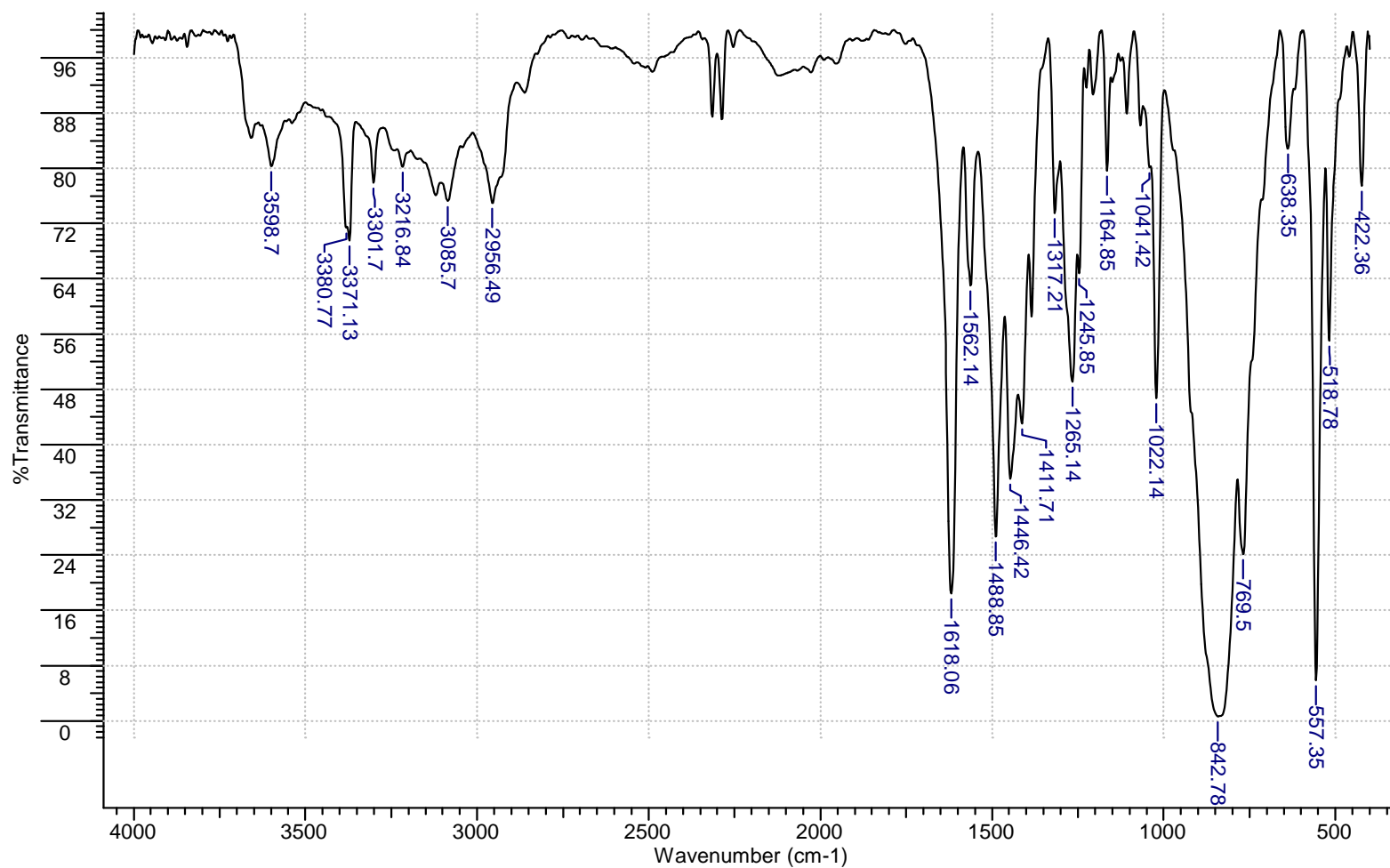


Figura I.G. Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{pdto})(2,2'\text{-bipiridina})](\text{PF}_6)_2$

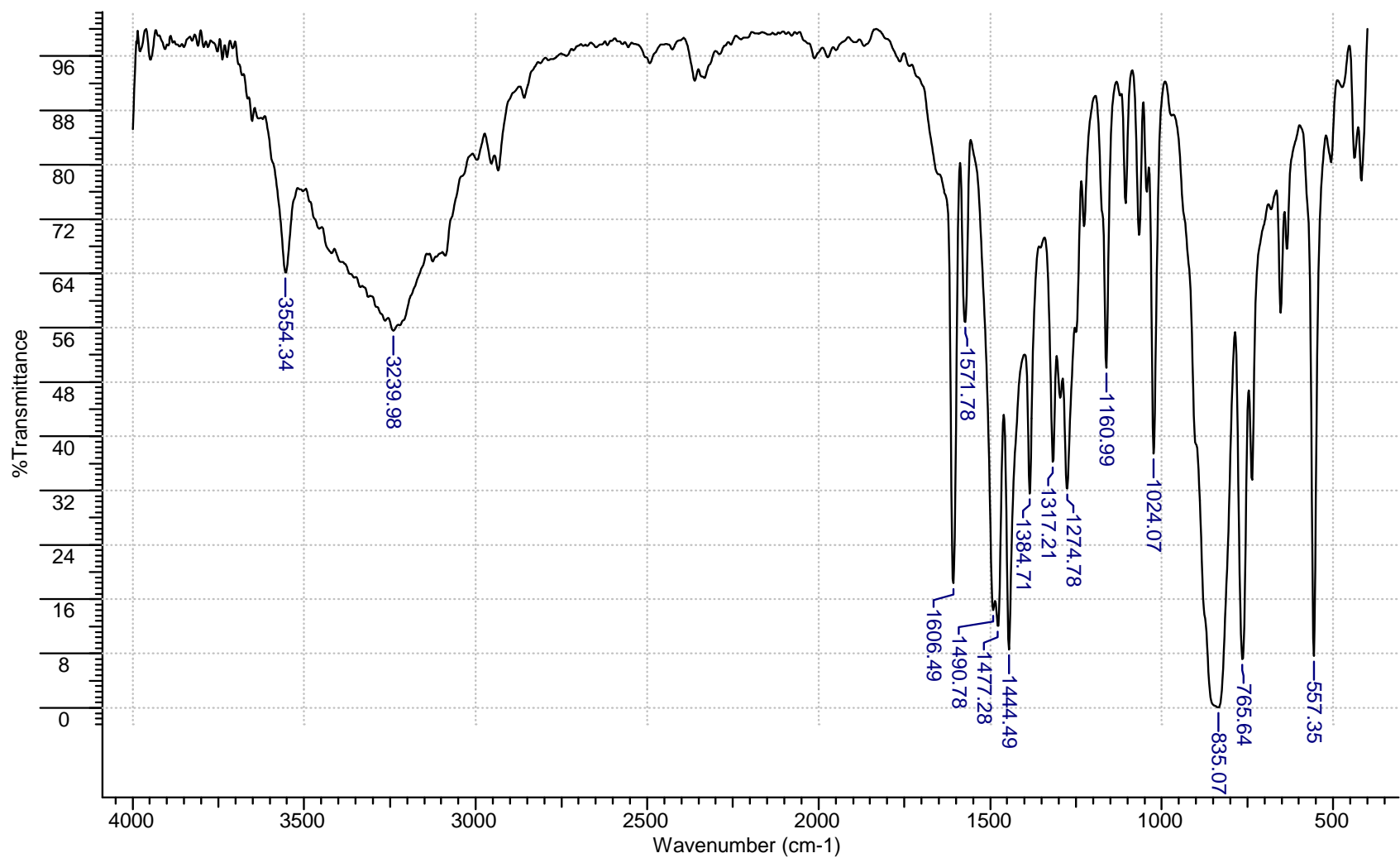


Figura I.H. Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{pdto})(4,4'\text{-dimetil-2,2'\text{-bipiridina)}}](\text{PF}_6)_2$

ANEXO IV. ESPECTROS ELECTRÓNICOS (UV-VISIBLE)

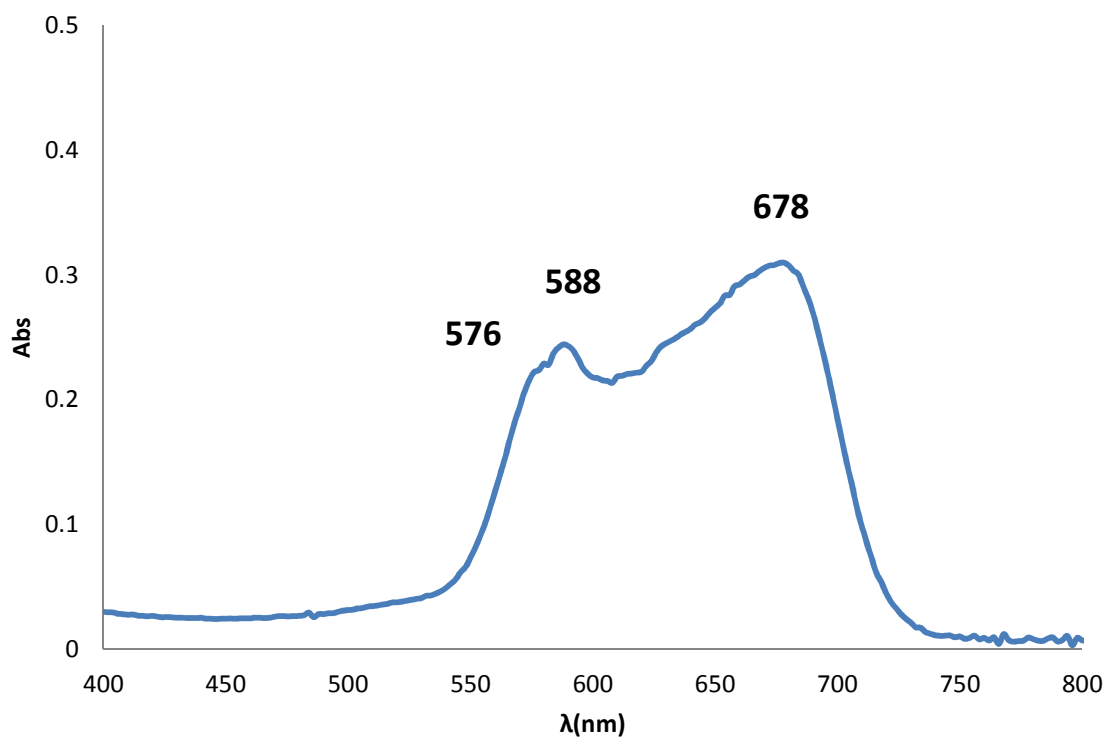


Figura II.A Espectro de UV-visible del complejo $[\text{Co}(\text{pdto})\text{Cl}_2]$

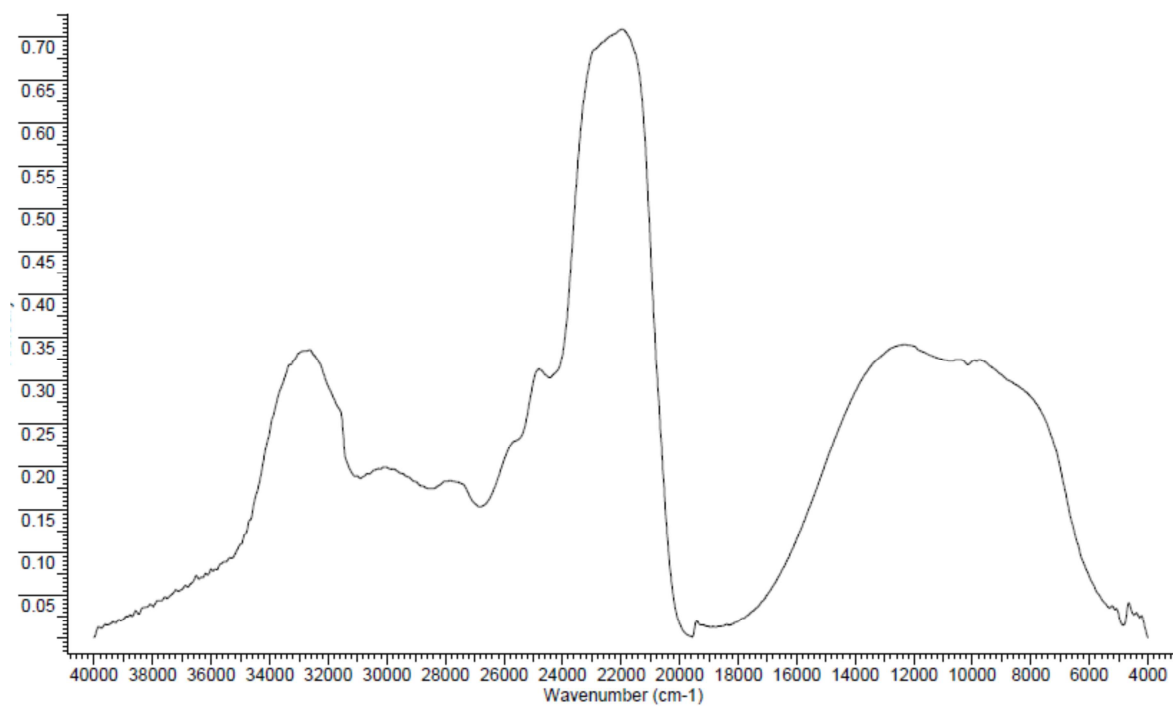


Figura II.B. Espectro de reflectancia difusa del complejo $[\text{Co}(\text{pdto})\text{Cl}_2]$

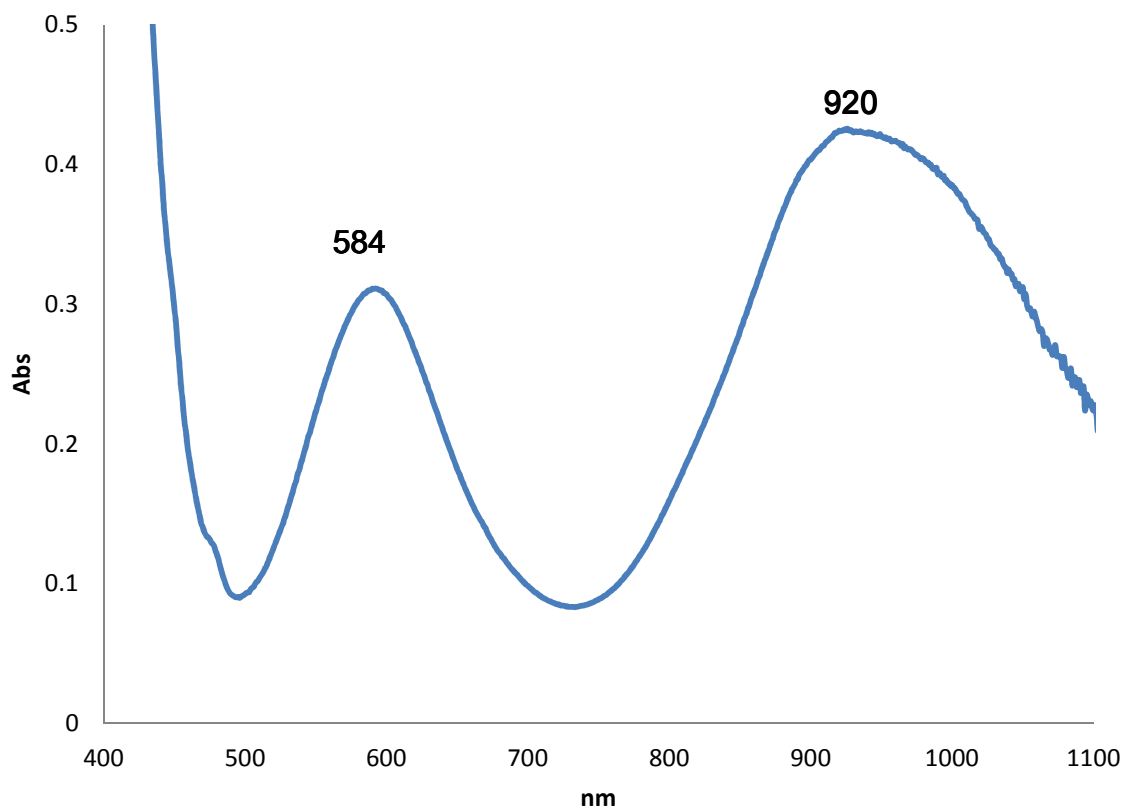


Figura II.C. Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{NO}_3)]\text{PF}_6$

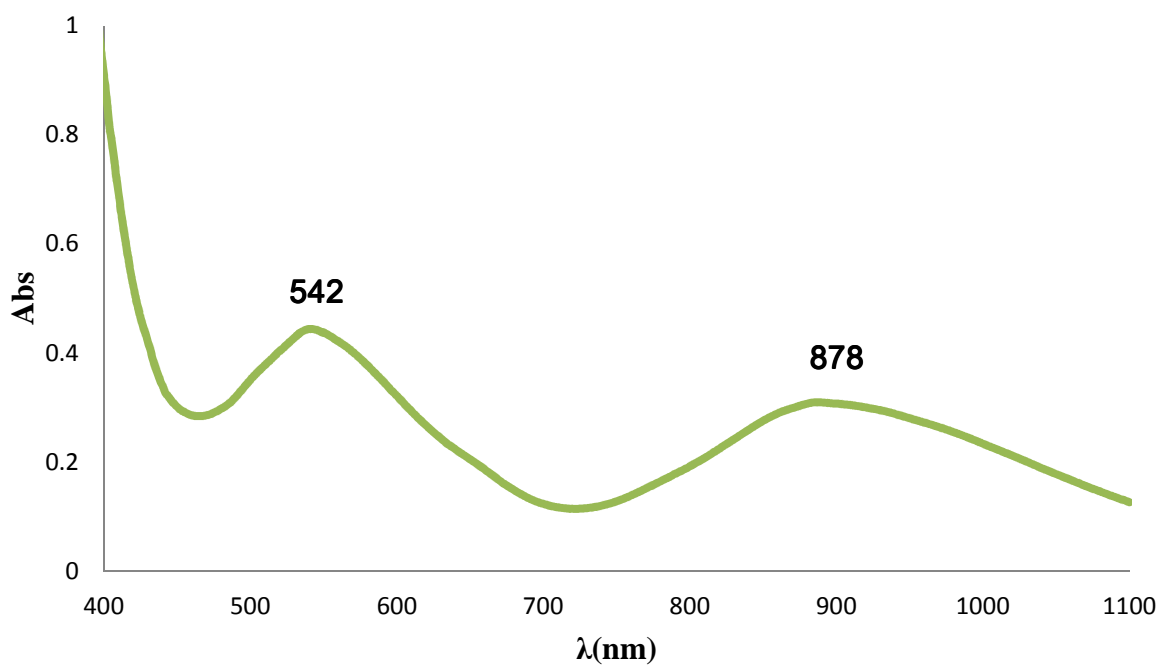


Figura II.D. Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{pdto})(5,6\text{-dimetil-1,10-fenantrolina})](\text{PF}_6)_2$

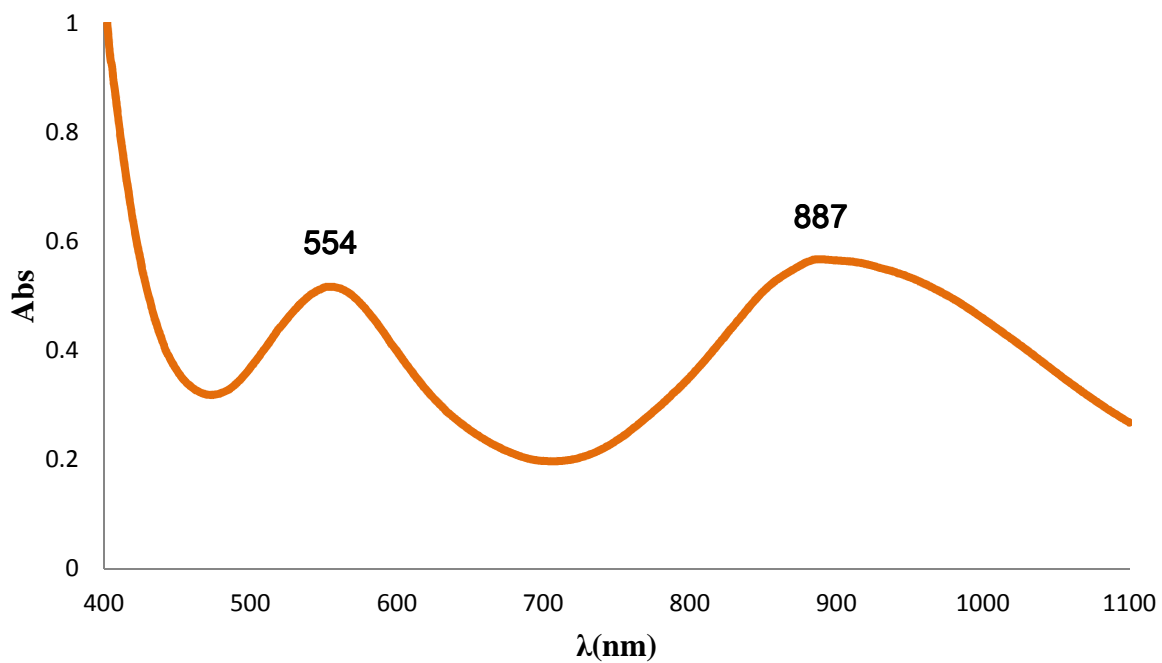


Figura II.E. Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{pdto})(1,10\text{-fenantrolina})](\text{PF}_6)_2$

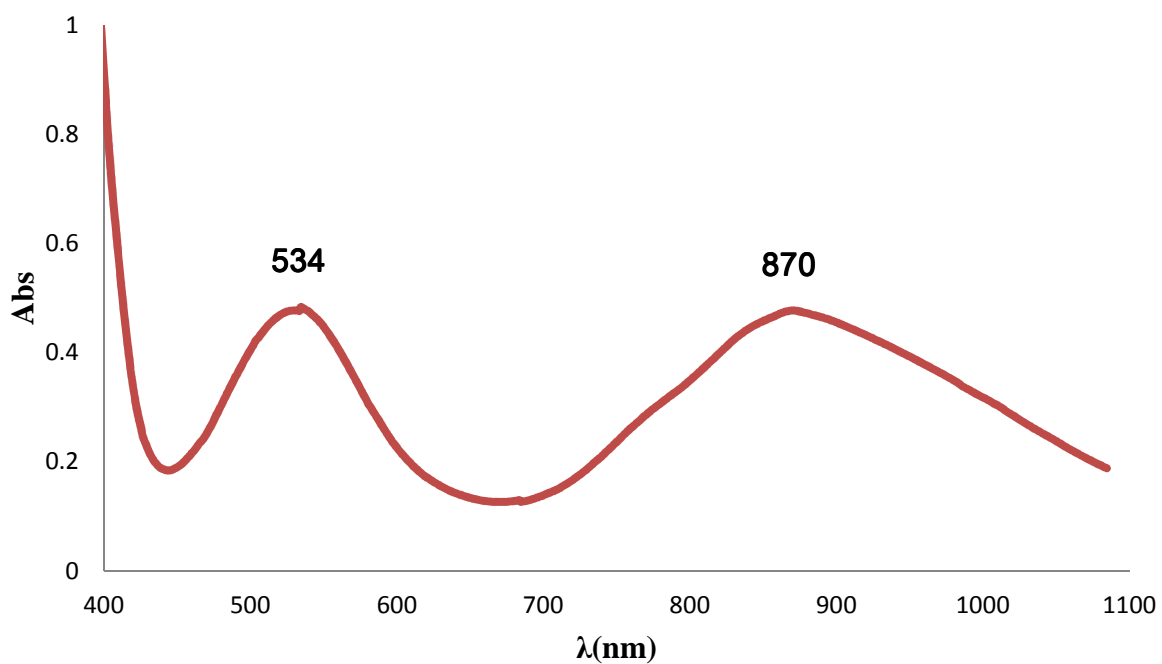


Figura II.F. Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{pdto})(4,7\text{-dimetil-1,10-fenantrolina})](\text{PF}_6)_2$

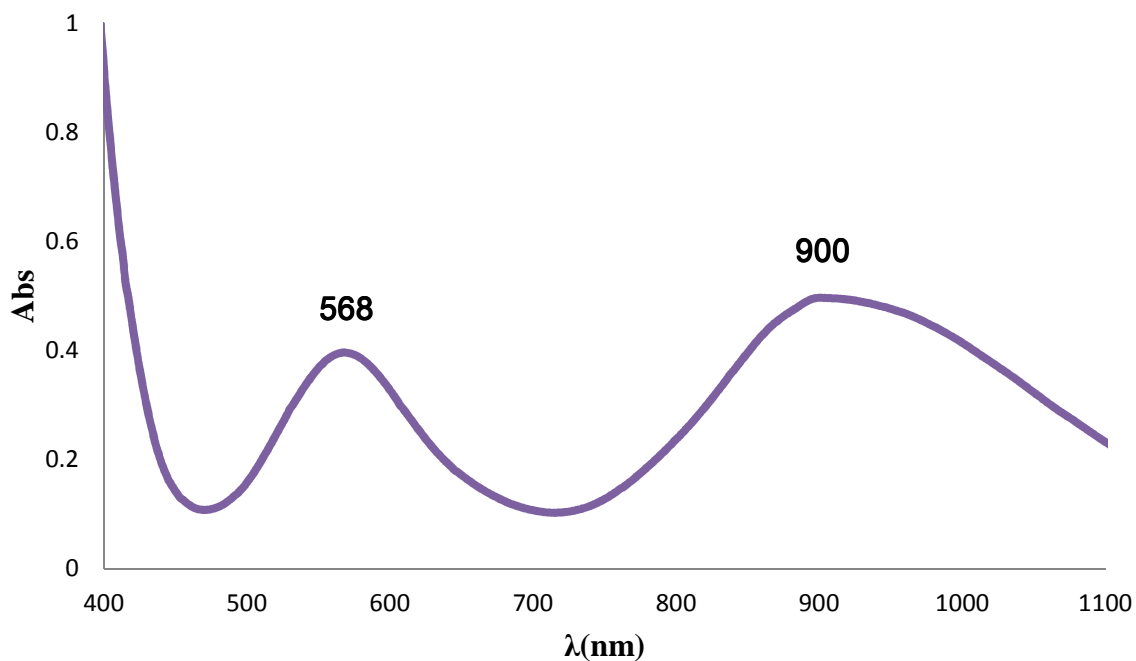


Figura II.G. Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{pdto})(2,2'\text{-bipiridina})](\text{PF}_6)_2$

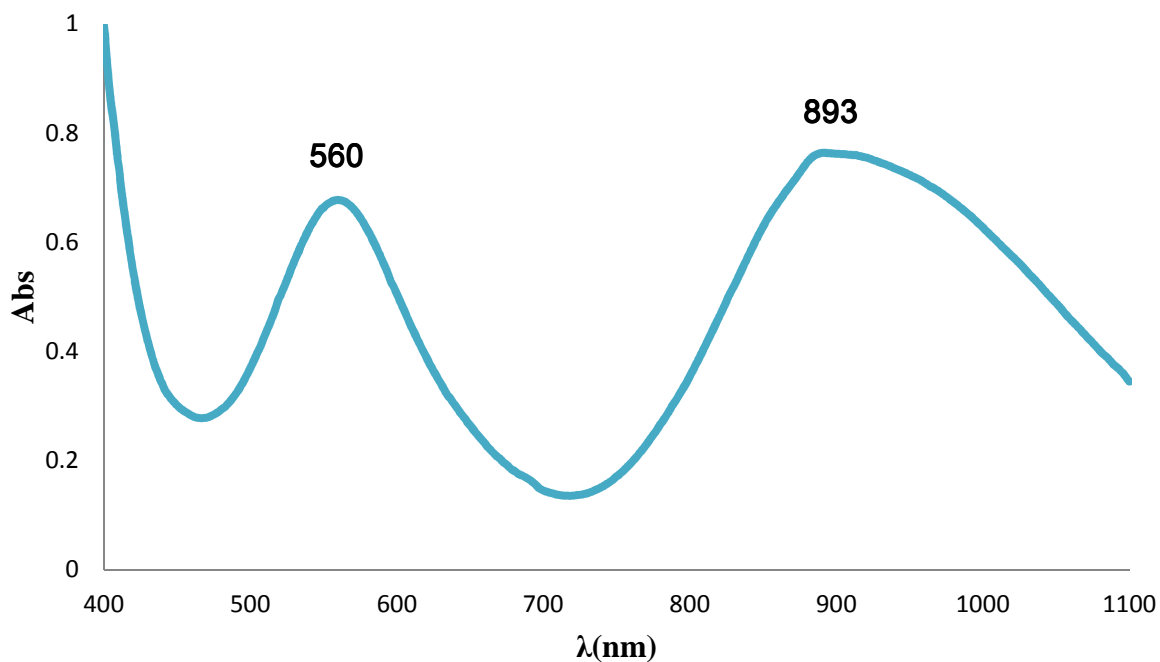


Figura II.H. Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{pdto})(4,4'\text{-dimetil-2,2'\text{-bipiridina}})](\text{PF}_6)_2$

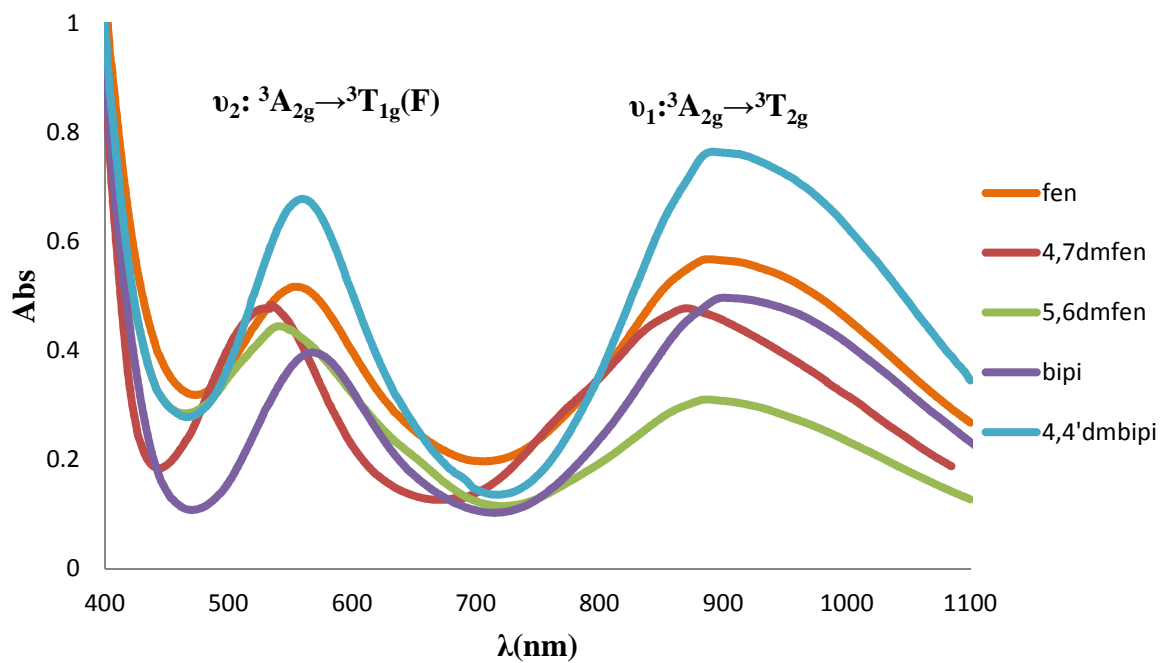


Figura II.I. Espectros electrónicos de la serie $[\text{Ni}(\text{pdto})(\text{N-N})](\text{PF}_6)_2$

ANEXO III. VOLTAMPEROGRAMAS

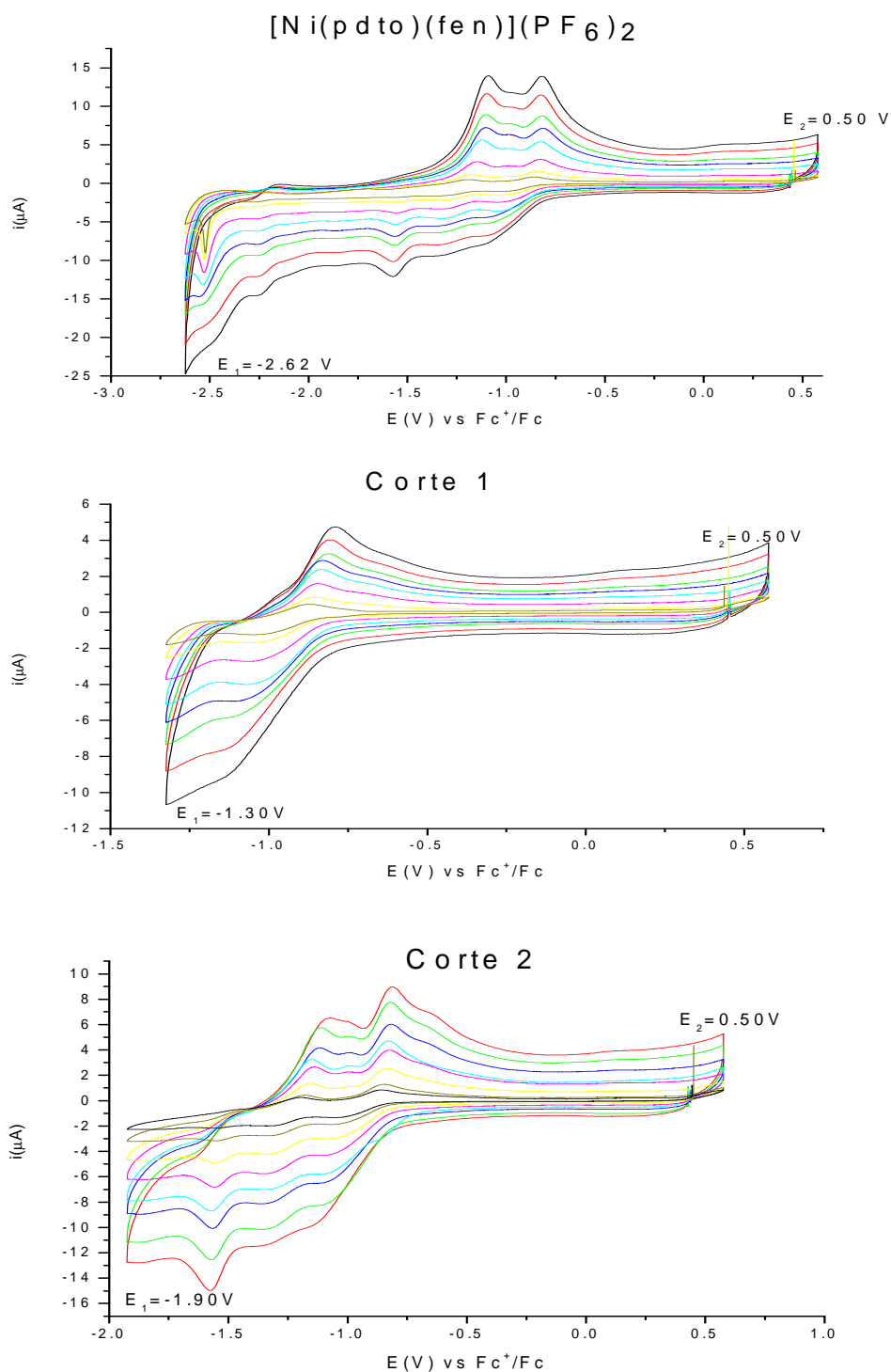


Figura III.A. Voltamperogramas completo y cortes para el compuesto



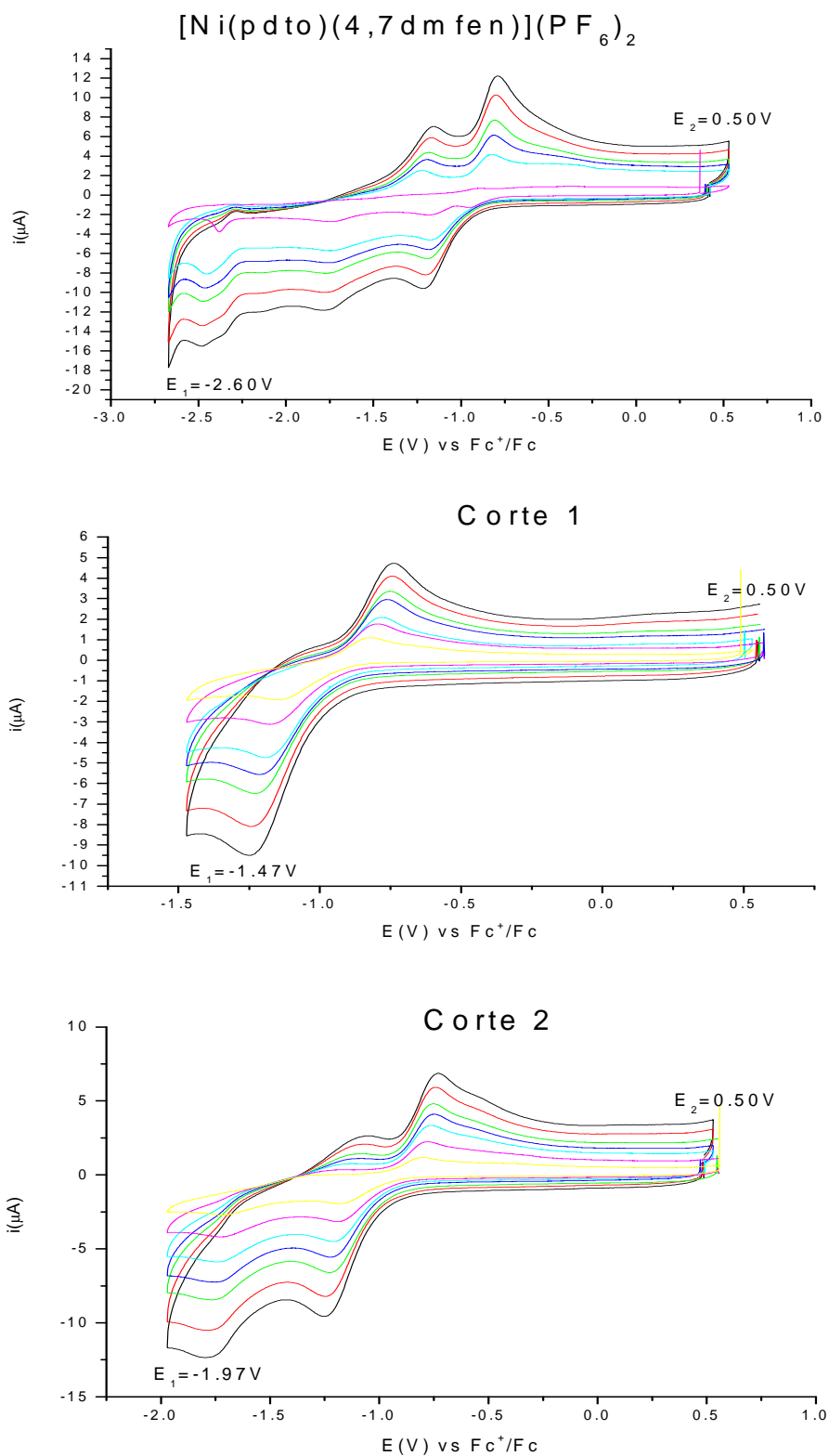
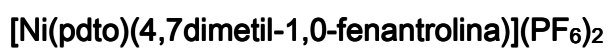


Figura III.B. Voltamperogramas completo y cortes para el compuesto



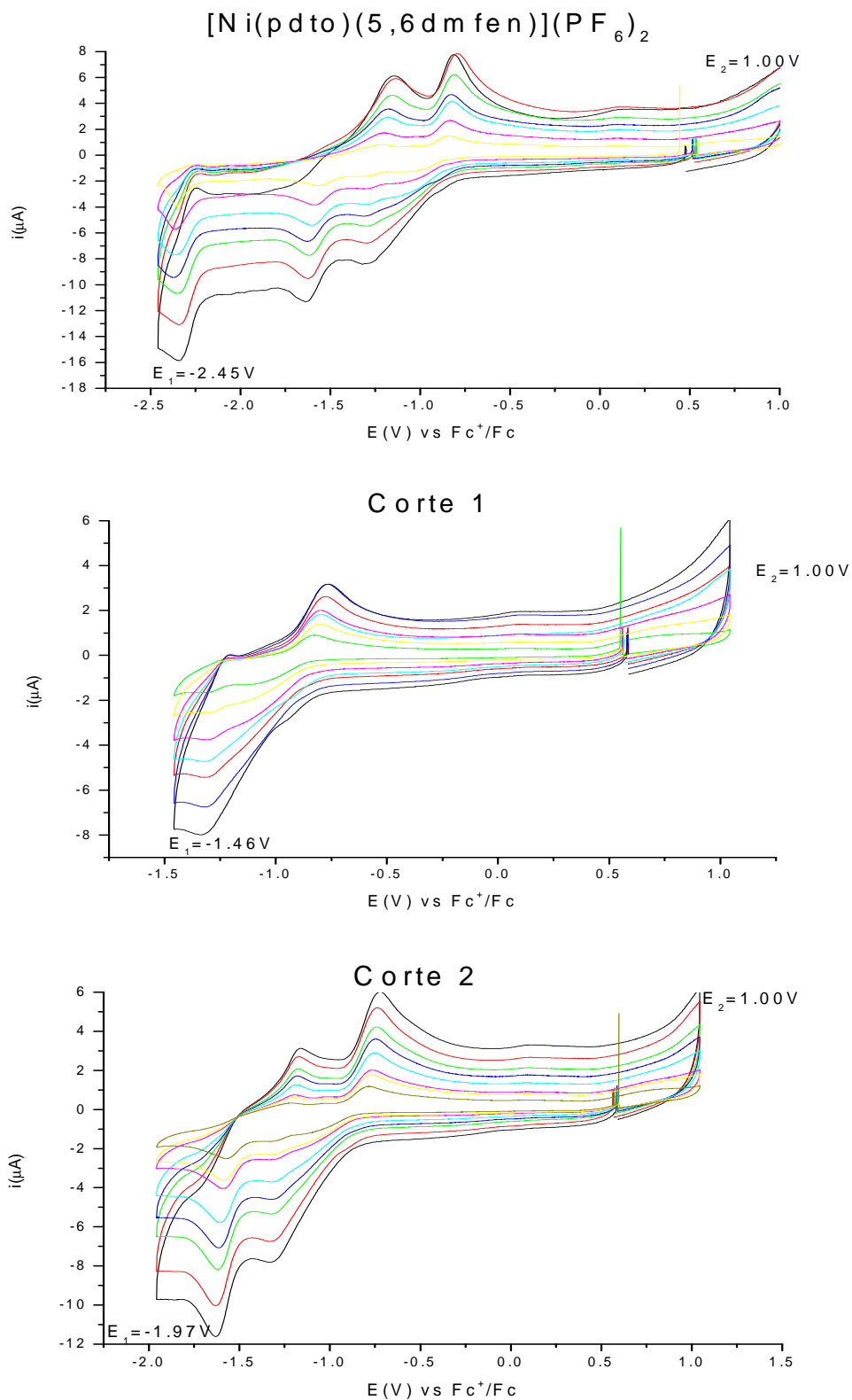
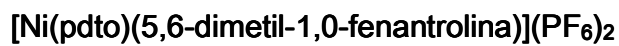


Figura III.C. Voltamperogramas completo y cortes para el compuesto



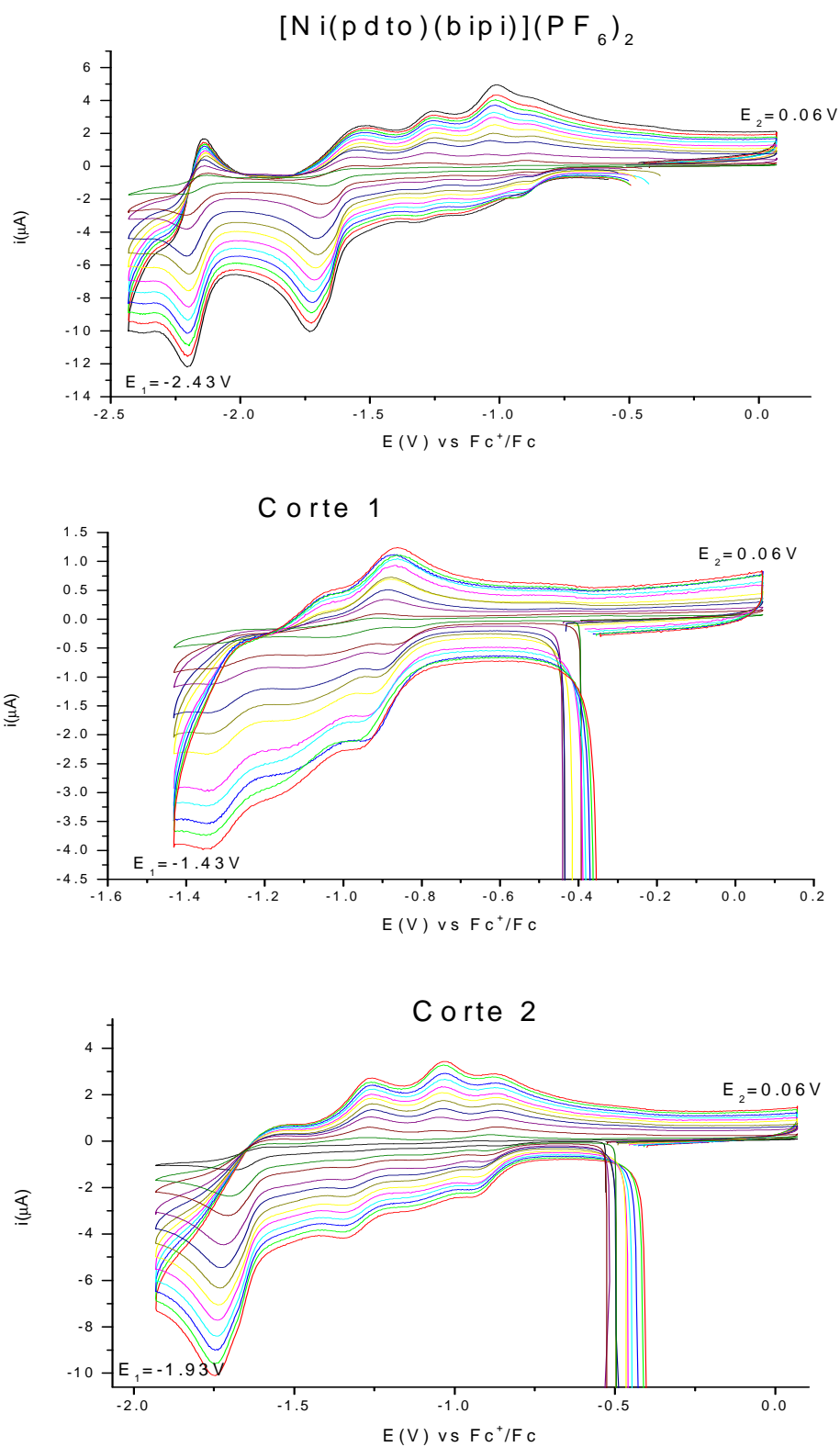


Figura III.D. Voltamperogramas completo y cortes para el compuesto



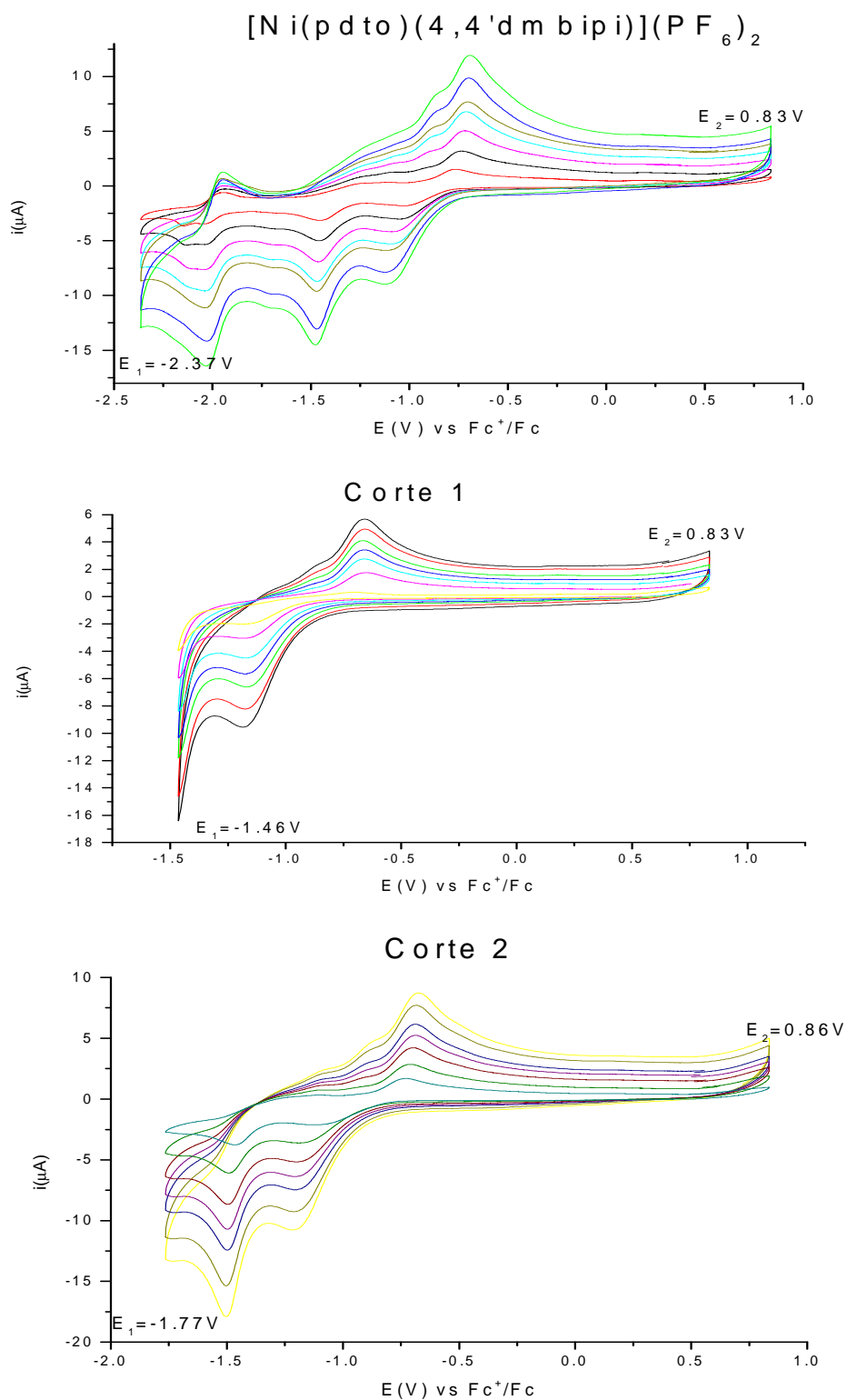
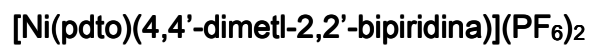


Figura III.E. Voltamperogramas completo y cortes para el compuesto



ANEXO IV. CRONOAMPEROGRAMAS

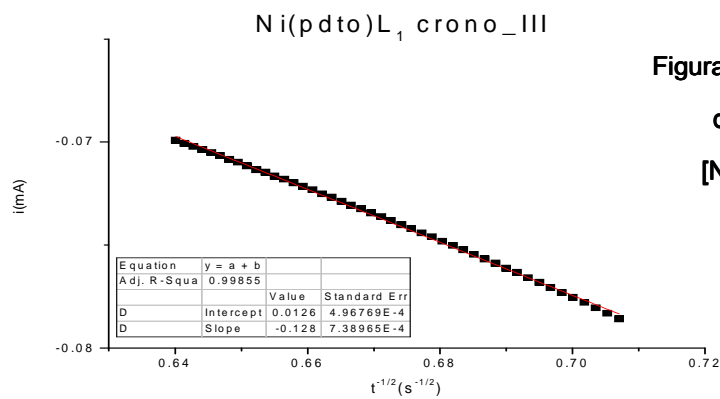
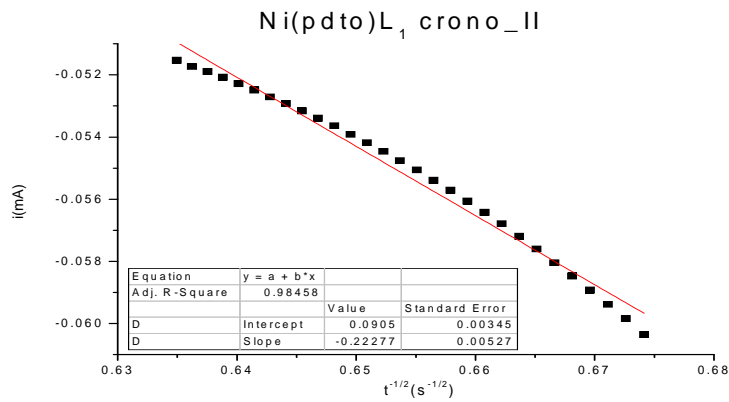
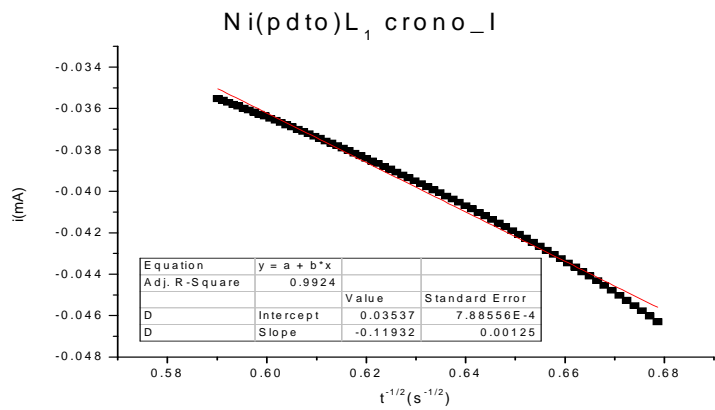
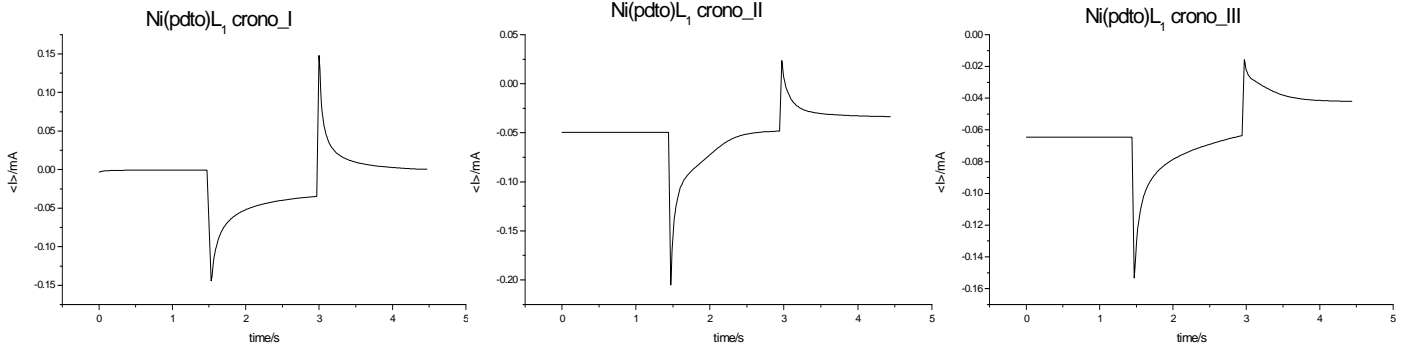


Figura IV.A. Cronoamperogramas y líneas de regresión para el compuesto $[\text{Ni}(\text{pdto})(1,10\text{-fenantrolina})](\text{PF}_6)_2$

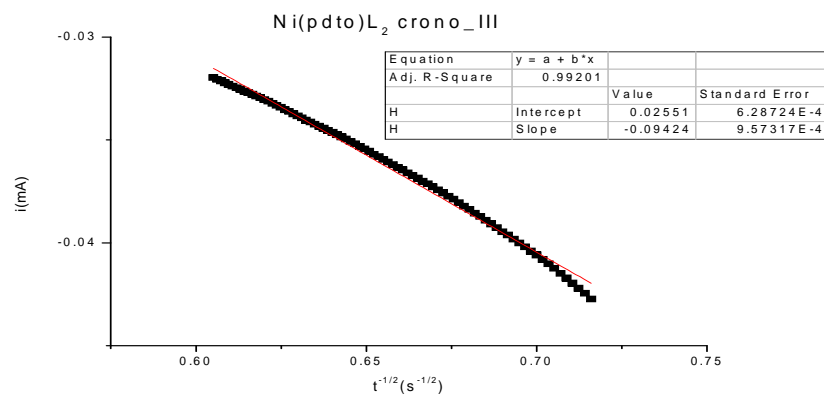
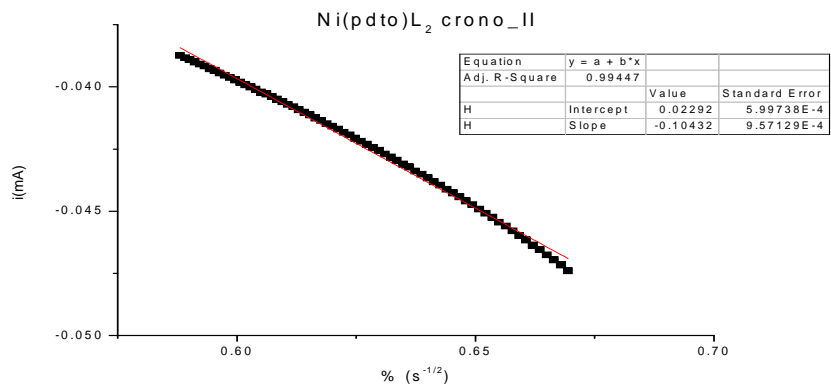
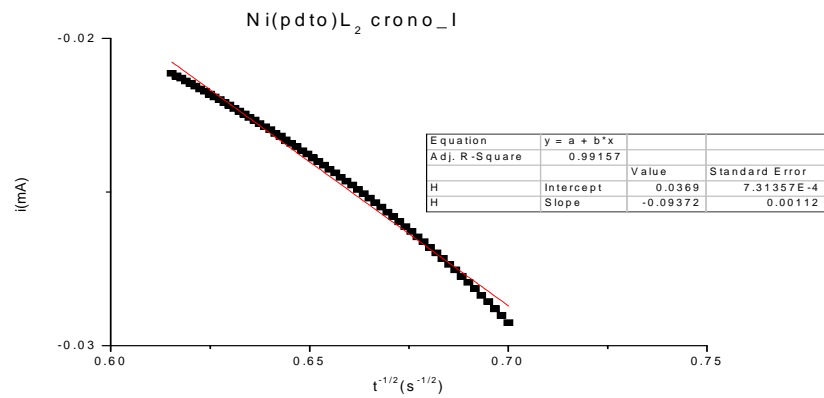
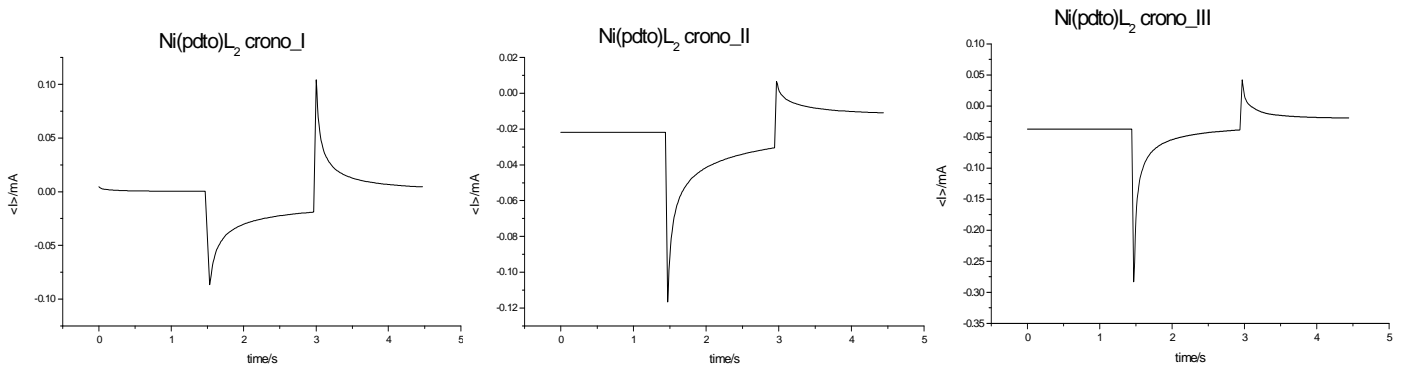


Figura IV.B. Cronoamperogramas y líneas de regresión para el compuesto $[\text{Ni}(\text{pdto})(4,7\text{-dimetil-1,10\text{-fenantrolina)}](\text{PF}_6)_2$

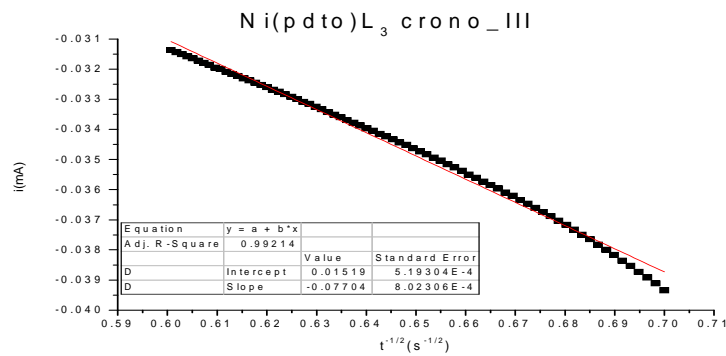
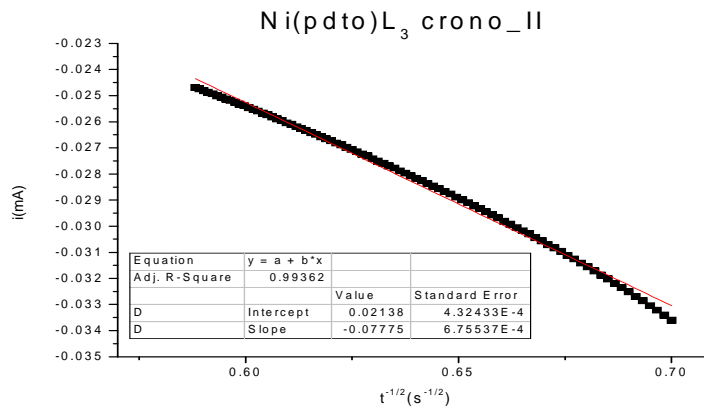
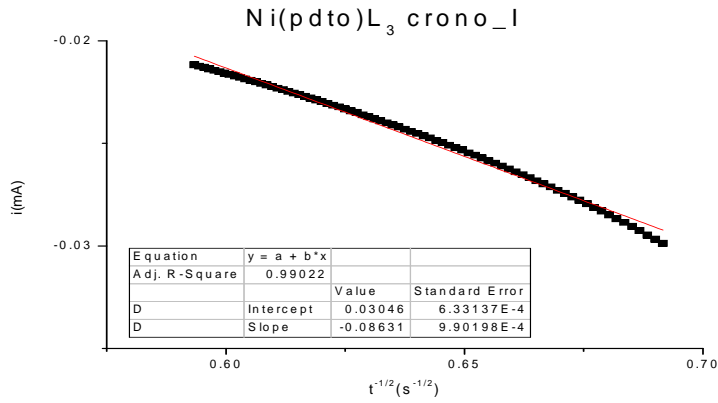
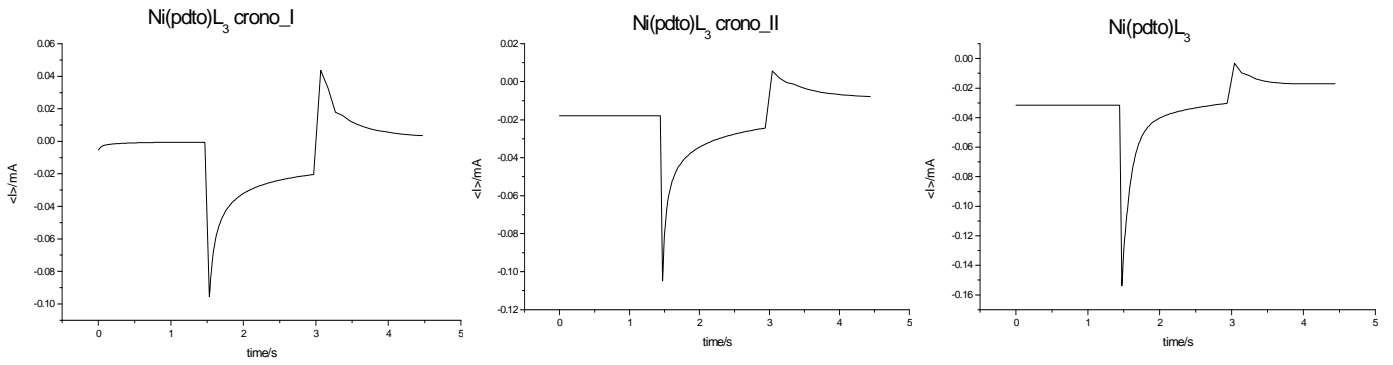


Figura IV.C. Cronoamperogramas y líneas de regresión para el compuesto $[\text{Ni}(\text{pdto})(5,6\text{-dimetil-1,10-fenantrolina})](\text{PF}_6)_2$

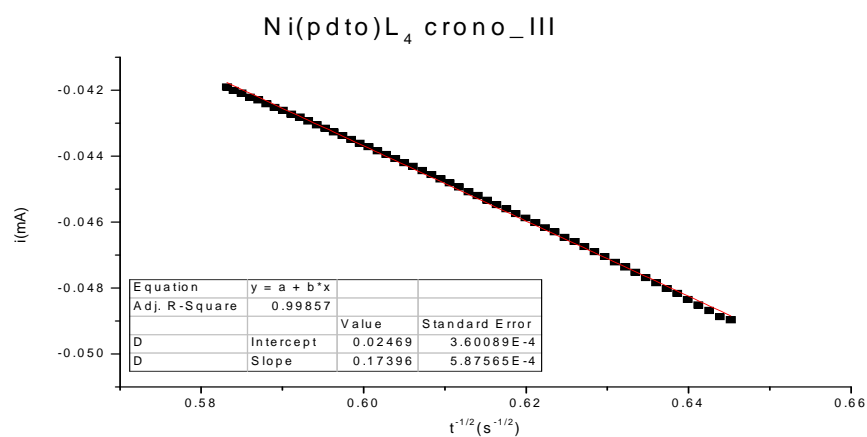
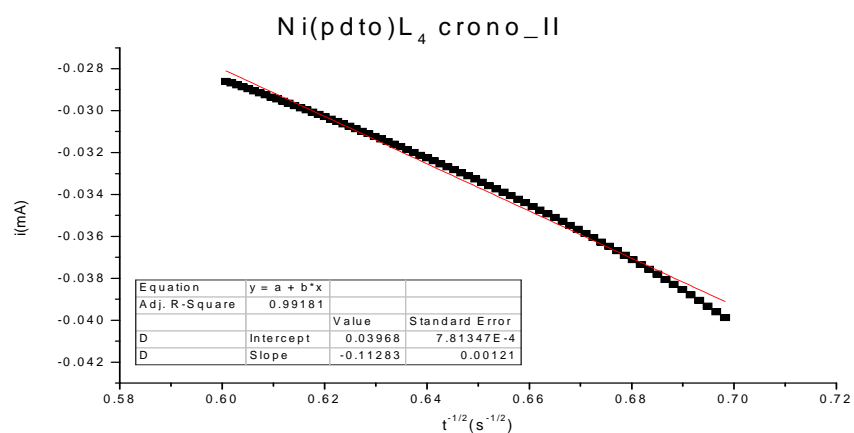
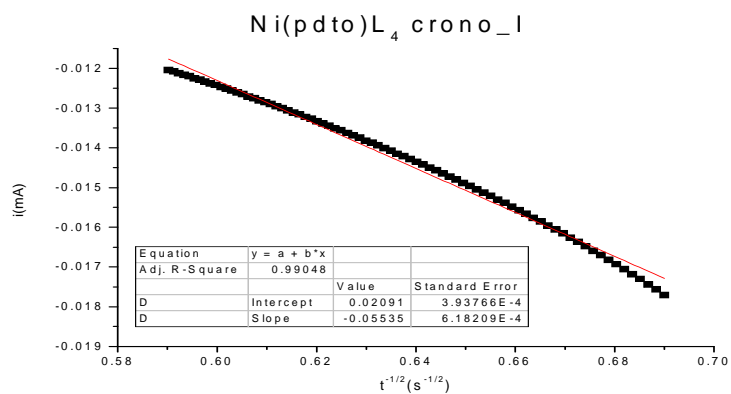
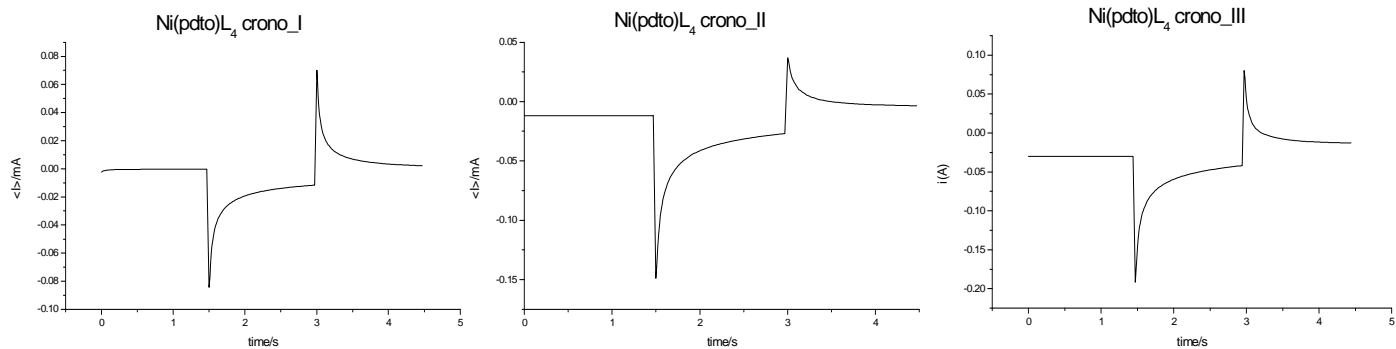


Figura IV.D. Cronoamperogramas y líneas de regresión para el compuesto $[\text{Ni}(\text{pdto})(2,2'\text{-bipiridina})](\text{PF}_6)_2$

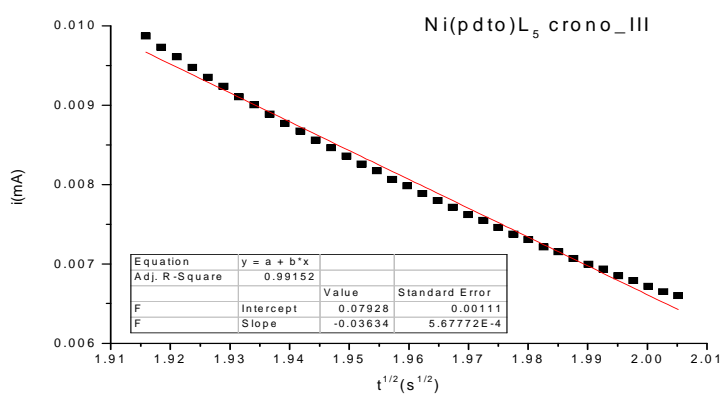
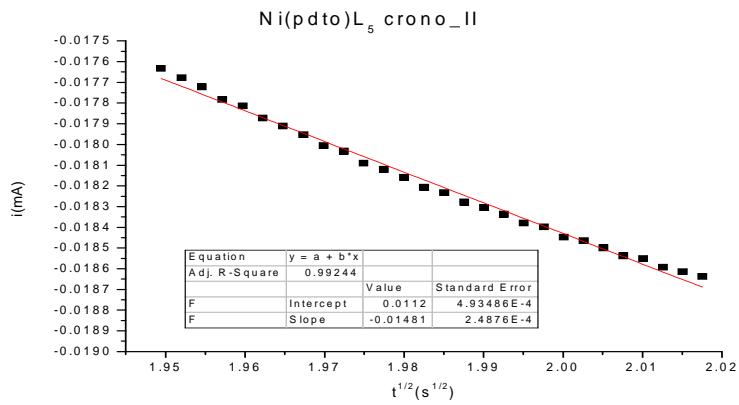
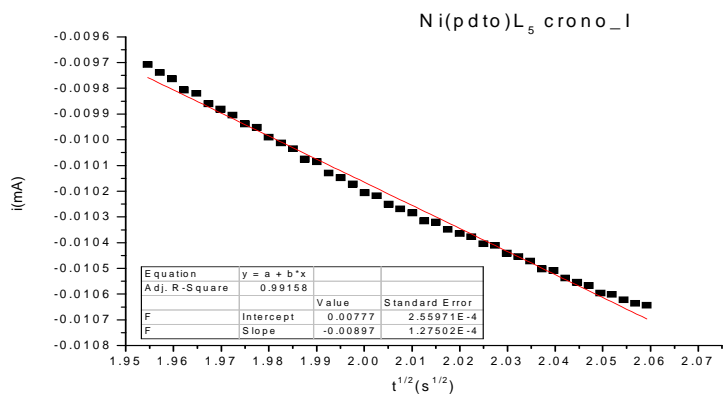
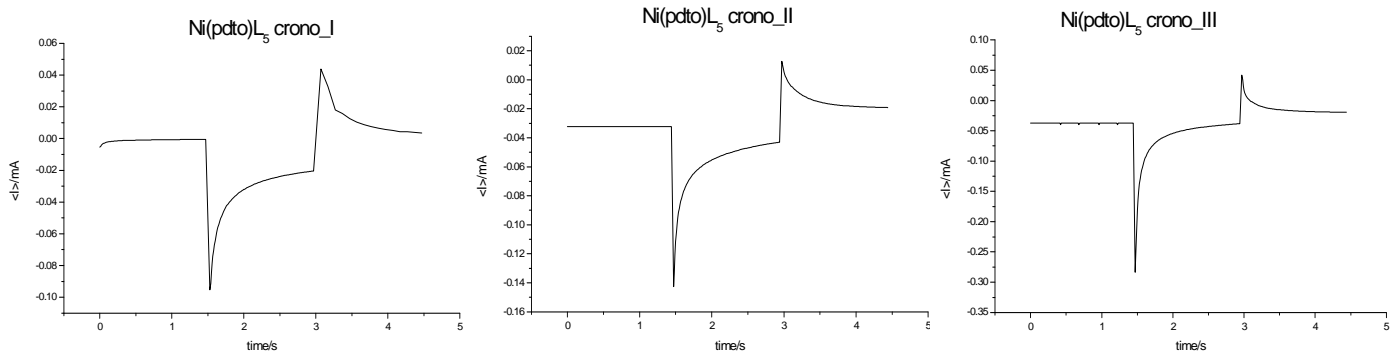


Figura IV.E. Cronoamperogramas y líneas de regresión para el compuesto [Ni(pdto)(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)](PF₆)₂