

00550



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

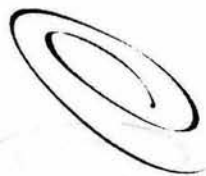
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

**SÍNTESIS, ESTRUCTURA, ESPECTROS Y POTENCIALES
REDOX DE COMPUESTOS DE NÍQUEL (II) PARA
ANALIZAR LA METANOGENÉNESIS**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

IQ. J. GUADALUPE HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ



Posgrado
**Ciencias
Químicas**

TUTOR: DR. THANGARASU PANDIYAN

AÑO: 2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**



BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado
Presente

Me es grato informarle que el alumno **J. GUADALUPE HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ**, con número de cuenta 88614467, presentará su examen para optar por el grado de Maestro en Ciencias, quien defenderá el proyecto de investigación titulado: **"ESTRUCTURAS, SÍNTESIS, ESPECTROS Y POTENCIALES REDOX DE COMPUESTOS MODELOS DE NIQUEL (II) PARA BACTERIAS METANOGENICAS"**, ante el siguiente jurado:

Presidente	Dra. Martha Aguilar Martínez	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Hugo Torrens Miquel	Facultad de Química, UNAM
Secretario	Dr. Rafael Moreno Esparza	Facultad de Química, UNAM
Primer suplente	Dr. Sylvain Bernés Flouriort	Benemérita Univ. Aut. de Puebla
Segundo suplente	Dr. Iván Castillo Pérez	Instituto de Química, UNAM

Nota: Se recuerda a los miembros del jurado que el plazo máximo para revisión de la tesis es de 30 días naturales a partir de la recepción de la misma.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cd. Universitaria, D.F. a 03 de octubre de 2003.
A t e n t a m e n t e.

DR. MIGUEL COSTAS BASÍN
Coordinador del Programa

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: J. Guadalupe Hernández
FECHA: 21 Diciembre / 2004
FIRMA: [Firma]

c.c.p. Integrantes del Jurado
Interesado
Expediente
Sección Escolar de la Coordinación de Posgrados, Facultad de Química.

SUMMARY

Nickel (II) complexes of N,N'-dimethyl N, N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,3-propandiamine (L^1) and N, N'-dimethyl-N, N'-bis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine (L^2) were prepared and characterized by spectral methods. The crystal structure of $Ni^{II}L^1$ is solved by X-rays diffraction technique; in the structure, nickel (II) ion is placed in the distorted octahedral geometry. The electronic spectra data of nickel compounds at different pH shows that at high pH, for both compounds, the ligand field bands, around 970 and 582 nm are blue shifted to around 850 and 540 nm respectively; however, at low pH, these bands (around 970 and 582) are red shifted to around 1050 and 620 nm. Furthermore, the spectral studies of 2-mercaptoethanesulfonic acid with nickel(II) complexes was analyzed, showing that a considerable changes in the intensity of the bands was noticed. The nephelauxetic value which represent the covalent character of the compounds were calculated for the complexes and its adducts CoM, and it indicates that a significant variation in the value for the complexes and with its CoM adducts was observed; suggesting that there is a strong possibility of CoM interaction with nickel complexes. The electrochemical data of Ni(II) complexes show that $Ni^{II}L^2$ presents more negative redox potential than that of $Ni^{II}L^1$. When 2-mercaptoethanesulfonic acid was added to nickel (II) compounds its the redox peaks were moved to more negative values, indicating that mercapto group of CoM interact strongly with nickel (II) compounds.

RESUMEN

Fueron preparados y caracterizados por métodos espectroscópicos los compuestos de níquel(II); N, N'-dimetil N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propandiamina de níquel(II) ($Ni^{II}L^1$) y N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina de níquel(II) ($Ni^{II}L^2$). La estructura cristal de $Ni^{II}L^1$ fue determinada por la técnica de difracción de rayos X, en la estructura, el ion níquel(II) presentó una geometría octaédrica distorsionada. Los datos del espectro electrónico de los compuestos de níquel (II) a diferentes valores de pH, muestran que a valores de pH alto, para ambos compuestos las bandas de campo ligante cambiaron a azul alrededor de 850 y 540 nm respectivamente; sin embargo, a valores de pH bajo estas

bandas (alrededor de 970 y 582) cambiaron a rojo alrededor de 1050 y 620 nm. Además, se analizaron los estudios espectroscópicos del ácido 2-mercaptoetano sulfónico con los complejos de níquel (II), observando un cambio considerable en la intensidad de la banda. Se calculó el carácter covalente de los complejos con la adición de la CoM mediante el cálculo de los valores del efecto nefelauxético (β), los valores obtenidos observados, mostraron una variación significativa, sugiriendo que existe una fuerte posibilidad de interacción de la CoM con los complejos de níquel (II). Los resultados electroquímicos de los compuestos de níquel (II), muestran un comportamiento redox irreversible. Los compuestos $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ y $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ sufren dos procesos de oxidación $\text{Ni}(0)/\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(\text{III})$ y un proceso de reducción $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(0)$ a potenciales $E_{\text{pa}} = 0.08, 1.65 \text{ V}$ y $E_{\text{pc}} = -1.23 \text{ V}$ para $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ y $E_{\text{pa}} = 0.26, 1.97$ y $E_{\text{pc}} = -1.22 \text{ V}$ para $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$. Los desplazamientos de potencial a valores más negativos o diferencia de potencial observados del níquel (II) coordinado con respecto al níquel en disolución confirman la formación y estabilidad de los compuestos de níquel (II), así como la interacción entre el grupo mercapto con el ion $\text{Ni}(\text{II})$ de los compuestos. Este experimento sugiere que cuando se adicione la Metil CoM ($\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3^-$) a los compuestos de coordinación, exista la posibilidad de que la coordinación del grupo tioéter con el ion $\text{Ni}(\text{II})$ sea más alto, indicando que será posible simular la función del factor F_{430} con este tipo de compuestos.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Thangarasu Pandiyan, por su valioso apoyo y su asesoría en la realización de este trabajo tan meritorio para mí.

Al Dr. Enrique Daltabuit Godaz, por su aliento y entusiasmo, por siempre creer en mí. Mi más sincero agradecimiento, respeto y admiración.

Al Dr. Gianfranco Bissiaci coordinador del Centro Tecnológico Aragón (CTA) por haberme brindado el apoyo y permitido realizar mis estudios de posgrado.

Al Dr. Ignacio González y el Dr. Víctor Manuel Ugalde por su gran apoyo, asesoramiento y revisión de la parte electroquímica de este trabajo.

A Norma Trejo Medina por compartir juntos nuestros estudios de maestría, participar en el proyecto de investigación y por la ayuda mutua del mismo.

Al CONACYT, por la beca de apoyo económico, que me permitió seguir estudiando y realizar este proyecto de investigación.

Al personal del Laboratorio de Estudios Ambientales del CTA, por procurar ser un laboratorio de servicio e investigación de especialidad ante la sociedad en su conjunto, ante la comunidad científica y ante la comunidad tecnológica.

Al personal de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, por su ayuda en la realización de los estudios de espectrofotometría.

Al personal del Laboratorio de Tecnologías Limpias del Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental de la Facultad de Química, UNAM, donde inicié y terminé satisfactoriamente este trabajo de investigación.

DEDICATORIAS

A mis padres

Donato Hernández Ramírez
Ma. Fidel Hernández Altamirano

Con cariño les dedico este trabajo

A todas mis hermanas y hermanos, recuerden que lo más satisfactorio que hay en la vida, es lograr y cumplir los objetivos con humildad, por encima de todas las adversidades cuando uno se lo propone y con ayuda mutua.

A toda mi familia y amigos en general, porque siempre se preocuparon sobre los avances y terminación de este trabajo y por creer en mí.

INDICE	Páginas
RESUMEN	
1.0 INTRODUCCIÓN	2
1.1 Importancia de los elementos metálicos en los sistemas biológicos	2
1.2 El níquel y sus estados de oxidación	3
1.3 Estructuras del níquel (II)	4
1.3.1 Geometría con número de coordinación 6	5
1.3.2 Geometrías con número de coordinación 5	5
1.3.3 Geometrías con número de coordinación 4	5
1.4 El papel biológico del níquel	7
1.5 Sistema de tratamiento biológico anaerobio	8
1.6 Importancia de los microorganismos	10
1.6.1 Bacterias hidrolíticas	10
1.6.2 Las bacterias degradadoras acidogénicas	10
1.6.3 Las bacterias acetogénicas	10
1.6.4 Bacterias metanogénicas	11
1.6.5 Bacterias sulfato reductoras	11
1.7 Metaloenzimas	12
1.7.1 Metil Coenzima M (CH ₃ -S-CoM)	12
1.8 Ligante macrocíclico	15
1.9 Importancia de los modelos	15
1.9.1 Compuestos modelo	16
1.10 Hipótesis	19
1.11 Objetivos	19
1.11.1 Objetivo general	19
1.11.2 Objetivos particulares	20
2.0 METODOLOGÍA	22
2.1 Materiales y métodos	22
2.1.1 Reactivos	22
2.1.2 Disolventes	22

INDICE		Páginas
2.2	Instrumentos	22
2.3	Desarrollo experimental	24
	2.3.1 Síntesis de ligantes	24
	2.3.2 Estudio de RNM a diferentes valores de pH	27
	2.3.3 Formación de los complejos de níquel (II)	28
3.0	RESULTADOS Y DISCUSION	31
3.1	Caracterización de los ligantes	31
	3.1.1 Espectroscopía infrarroja	31
	3.1.2 Espectroscopía de masas de ionización por impacto electrónico	32
	3.1.3 Estudios de resonancia magnética nuclear (RMN)	35
	3.1.3.1 Estudios de RMN ^1H	36
	3.1.3.2 Estudios de RMN ^{13}C	36
	3.1.3.3 Estudios a diferentes valores de pH	36
3.2	Caracterización de los compuestos de coordinación de Ni(II)	43
	3.2.1 Análisis elemental	43
	3.2.2 Espectroscopía infrarroja de los compuestos	46
	3.2.3 Cristalografía	47
	3.2.3.1 Descripción de la estructura cristalina de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$	49
	3.2.4 Espectroscopía electrónica	52
	3.2.4.1 Estudios de la espectroscopía electrónica de (UV/Visible) a diferentes condiciones de pH	56
3.3	Reacción del $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ con el ácido 2-mercaptoetano sulfónico	58
3.4	Estudio electroquímico	62
	3.4.1 Electroquímica del ligante (L^2)	63
	N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina	
	3.4.2 Electroquímica de los compuestos de coordinación: $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ y $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$	67
	3.4.2.1 Electroquímica de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$	68
	3.4.2.1.1 Comparación de L^2 -Ni(II)- $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$	74

INDICE	Páginas
3.4.2.2 Electroquímica de Ni ^{II} L ^I	76
3.4.2.2.1 Comparación de L ^I -Ni(II)-Ni ^{II} L ^I	83
3.4.3 Electroquímica del ácido 2-mercaptoetano sulfónico (CoM)	85
3.4.4 Electroquímica de una mezcla estequiométrica del compuesto de coordinación de níquel(II) y el ácido 2-mercaptoetano sulfónico (CoM)	90
3.4.4.1 Comparación de Ni ^{II} L ^I -CoM y CoM	95
4.0 CONCLUSIONES	98
BIBLIOGRAFÍA	101
ANEXO A1 Instrumentación	107
A1.1 Sistema de voltamperometría cíclica	107
A1.2 Celda electroquímica	108
A1.3 Juego de electrodos	109
ANEXO A2 Espectros	111
A2.1 Espectros i.r. de los ligantes	111
A2.2 Espectros de RMN ¹³ C	112
A2.3 Espectros i.r. de los compuestos de Ni(II)	113
A2.4 Espectros electrónicos	114
ANEXO A3 Electroquímica de la sal de Ni(II)	118
Figura A3.1	119
Figura A3.2	120
Figura A3.3	121

3.1	Iones producidos observados en el espectro de masas de N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propandiamina (L ¹) y sus abundancias relativas	33
3.2	Formas de fragmentación del ion molecular N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propandiamina (L ¹)	33
3.3	Iones producidos observados en el espectro de masas de N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L ²) y sus abundancias relativas	35
3.4	Formas de fragmentación del ion molecular N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L ²)	35
A1-1	Montaje experimental para medidas a potencial controlado	107
A1-2	Celda electroquímica. Muestra el sistema electroquímico utilizado, destaca la forma cónica de la celda, el juego de electrodos y la posibilidad de ajustar las condiciones de trabajo deseadas	108

Indice de tablas		Páginas
3.1	Valores experimentales del desplazamiento químico de los carbonos de N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propandiamina (L ¹), obtenido del espectro RMN ¹³ C en función del pH	40
3.2	Valores experimentales del desplazamiento químico de los carbonos de N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L ²), obtenido del espectro RMN ¹³ C como función del pH	43
3.3	Análisis elemental de los compuestos de níquel (II), valores calculados entre paréntesis	46
3.4	Resultados de la espectroscopía IR de los ligantes L ¹ y L ² y sus compuestos de Ni(II)	47
3.5	Datos del cristal y refinamiento de la estructura para Ni ^{II} L ¹	48
3.6	Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados de Ni ^{II} L ¹	51
3.7	Longitudes de enlace M-N, M-O, M-Cl, M-S de diferentes compuestos de coordinación que contienen grupos piridínicos y amínicos	52
3.8	Datos de espectroscopía electrónica en metanol	54
3.9	Datos de espectroscopía electrónica en nm, de diferentes compuestos de Ni(II) tetradentados	55
3.10	Datos de espectroscopía electrónica de la reacción biológica de los compuestos de Ni(II) con la CoM	59
3.11	Sistema redox del ligante (L ²) y la sal de níquel (II) en disolución	68
3.12	Comportamiento redox de Ni(II)L ²	72
3.13	Comparación del sistema redox de Ni(II)L ² y el ligante (L ²)	73
3.14	Reacciones electroquímicas del ion Ni(II) presente en el complejo Ni(II)L ²	76
3.15	Comportamiento redox de Ni(II)L ¹	80
3.16	Comparación del sistema redox de Ni(II)L ¹ y el ligante (L ¹)	81
3.17	Reacciones electroquímicas del ion Ni(II) presente en el complejo Ni(II)L ¹	83

No.	Indice de figuras	Páginas
1.1(a,b)	Diagrama de Orgel	6
1.2	Formas de la biodegradación anaerobia	9
1.3	Cofactor F ₄₃₀	13
1.4	Mecanismo catalítico de la metil-coenzima M reductasa	14
1.5	Ni(II) (dioxo(16)anoN ₅), empleado para tratar de elucidar el mecanismo de reacción del desprendimiento del metano en las bacterias metanogénicas	17
2.1	Reacción del N, N'-dimetil-1,3-propandiamina y clorhidrato de 2-clorometil piridina	25
2.2	Reacción del N, N'-dimetil etilendiamina y clorhidrato de 2-clorometil piridina	27
3.1	Espectroscopía de masas de N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propandiamina (L ¹), en metanol a 25°C	32
3.2	Espectro de masas de N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L ²) en metanol a 25°C	34
3.3	Espectroscopía de RMN ¹ H de N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propandiamina (L ¹) en CD ₃ OD a 25°C	37
3.4	Espectroscopía de RMN ¹ H de N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L ²), en CD ₃ OD a 25°C	38
3.5	Cambios en el desplazamiento químico del espectro RMN ¹³ C de N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propandiamina (L ¹) como función de la acidez en disoluciones acuosas (1/2).	41
3.6	Cambios en el desplazamiento químico del espectro RMN ¹³ C de N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L ²) como función de la acidez en disoluciones acuosas (1/2)	44
3.7	Estructura cristalina de Ni ^{II} L ¹ con elipsoides térmicos a 30% de probabilidad	49
3.8	Gráfica de longitudes de enlace (M-N) vs metales divalentes	53

No.	Indice de figuras	Páginas
3.9	Gráfica de los valores de β vs el número de átomos de azufre en la esfera de coordinación del níquel (II)	56
3.10	Espectroscopía electrónica de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ (1×10^{-2} M), en metanol a 25 °C, a diferentes valores de pH (medio básico, disolución de NaOH 1M)	57
3.11	Espectroscopía electrónica de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ (1×10^{-2} M), en metanol a 25 °C, a diferentes valores de pH (medio ácido, disolución de HCl 4M)	58
3.12	Mecanismo de reacción del compuesto $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ con el ácido 2-mercaptoetano sulfónico como CoM y agua	59
3.13	Espectroscopía electrónica de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ (1×10^{-2} M) (...) y ácido 2-mercaptoetano sulfónico como un simulador de la CoM (1×10^{-2} M) (—)	61
3.14	Ligantes empleados en la reacción de síntesis	62
3.15	Voltamperometrías cíclicas típicas para 4.76×10^{-3} M de (L^2) obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm ²) a 0.1 Vs ⁻¹ . El barrido se inició en el valor de potencial con intensidad de corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) --- electrolito soporte, (b) — L^2 sentido negativo, (c) — L^2 negativo	64
3.16	Voltamperometrías cíclicas típicas para 4.76×10^{-3} M de (L^2) obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm ²) a 0.1 Vs ⁻¹ . El barrido se inició en el valor de potencial con intensidad de corriente nula ($E_{i=0}$) a diferentes valores de potencial de inversión catódico ($E_{-\lambda}$): (a) --- electrolito soporte, (b) — -2.55; (c) --- -2.26; (d) --- -1.96 V/AgBr-Ag ⁰	65
3.17	Voltamperometrías cíclicas típicas para 4.76×10^{-3} M de (L^2), obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm ²) a 0.1 Vs ⁻¹ . El barrido de potencial se inició en el valor de ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión anódico ($E_{+\lambda}$): (a) --- electrolito soporte, (b) — 2.37; (c) --- 1.98; (d) -. 1.58; (e) - - 1.29; (f) — 1.09 V/AgBr-Ag ⁰	66
3.18	Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de ($\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$) obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo,	69

No.	Indice de figuras	Páginas
	sobre electrodo de carbón vítreo ($3.14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) --- electrolito soporte y (b) — sentido positivo (c) — negativo	
3.19	Voltamperometrías cíclicas típicas para $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $(\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2)$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo ($3.14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión catódico ($E_{-\lambda}$): (a) --- electrolito soporte, (b) — -2.17 , (c) - - - -1.78 , (d) --- -1.48 , (e) --- -1.38 , (f) -.-.- -1.18 , (g) -0.99 y (h) — $-0.79 \text{ V/AgBr-Ag}^0$	71
3.20	Voltamperometrías cíclicas típicas para $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $(\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2)$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M , en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo ($3.14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial a corriente nula ($E_{i=0}$), con diferentes valores de potencial de inversión anódico ($E_{+\lambda}$): (a) ---- electrolito soporte, (b) -1.97 , (c) --- 1.88 , (d) - - - 1.79 , (e) -- 1.59 , (f) ... 1.29 , (g) — 1.09 V/AgBr-Ag^0	72
3.21	Comparación de los voltamperogramas para $4.76 \times 10^{-3} \text{ M}$ de L^2 y $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo ($3.14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) sentido positivo y (b) negativo	74
3.22	Comparación de los voltamperogramas para $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{Ni}(\text{II})$ y $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo ($3.14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) sentido positivo y (b) negativo	75
3.23	Voltamperometrías cíclicas típicas para $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $(\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1)$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo ($3.14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) ---- electrolito soporte, (b) — sentido positivo y (c) — negativo	78
2.24	Voltamperometrías cíclicas típicas para $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo ($3.14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) a 0.1 Vs^{-1} . Los	79

No.	Indice de figuras	Páginas
	voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión anódico ($E_{+\lambda}$): (a) --- electrolito soporte, (b) — 3.28, (c) — 2.87, (d) — 2.49, (e) — 2.30, (f) — 2.09, (g) — 1.89 V/AgBr-Ag ⁰	
3.25	Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de (Ni ^{II} L ¹) obtenidas en una disolución de Bu ₄ NPF ₆ 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm ²) a 0.1 Vs ⁻¹ . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión catódico ($E_{-\lambda}$): (a) ---- electrolito soporte, (b) --- -2.17, (c) -.-.- -1.98, (d) --.- -1.77, (e) -1.39 (f) --- -0.99, (g) — -0.58 V/AgBr-Ag ⁰	80
3.26	Comparación de los voltamperogramas para 4.76×10^{-3} de (L ²) y 1×10^{-3} M de (Ni ^{II} L ¹) obtenidas en una disolución de Bu ₄ NPF ₆ 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm ²) a 0.1 Vs ⁻¹ . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) corte en sentido positivo y (b) negativo	82
3.27	Comparación de los voltamperogramas para 1×10^{-3} M de Ni(II) de la sal y (Ni ^{II} L ¹) obtenidas en una disolución de Bu ₄ NPF ₆ 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm ²) a 0.1 Vs ⁻¹ . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), (a) ---- corte en sentido positivo y (b) — negativo	84
3.28	Voltamperometrías cíclicas típicas para 90 μL de CoM 6.0×10^{-2} M obtenidas en una disolución de Bu ₄ NPF ₆ 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm ²) a 0.1 Vs ⁻¹ . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) ---- electrolito soporte, (b) — sentido positivo y (c) --- negativo	86
3.29	Voltamperometrías cíclicas típicas para 90 μmol de CoM obtenidas en una disolución de Bu ₄ NPF ₆ 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm ²) a 0.1 Vs ⁻¹ . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión anódico ($E_{+\lambda}$): (a) ---- electrolito soporte (b) — 2.44, (c) --- 2.07, (d) -.-.- -1.77, (e) --.-.- 1.48 y (f) 1.28 V/AgBr-Ag ⁰	87
3.30	Voltamperometrías cíclicas típicas para 90 μmol de CoM obtenidas en una disolución de Bu ₄ NPF ₆ 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm ²) a 0.1 Vs ⁻¹ . Los	89

No.	Indice de figuras	Páginas
	voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión catódico ($E_{-\lambda}$): (a) ---- electrolito soporte (b) — -2.50, (c) --- -1.98, (d) -.- -1.58 y (e) — -1.18 V/AgBr-Ag ⁰	
3.31	Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de CoM-Ni ^{II} L ¹ obtenidas en una disolución de Bu ₄ NPF ₆ 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm ²) a 0.1 Vs ⁻¹ . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) ---- electrolito soporte, (b) — sentido positivo y (c) — negativo	91
3.32	Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de CoM-Ni ^{II} L ¹ obtenidas en una disolución de Bu ₄ NPF ₆ 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm ²) a 0.1 Vs ⁻¹ . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión catódico ($E_{-\lambda}$): (a) ----- electrolito soporte, (b) — -1.78, (c) --- -1.58, (d) -.- -1.29, (e) -.-.- -0.99 y (f) -0.67 V/AgBr-Ag ⁰	92
3.33	Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de CoM y Ni ^{II} L ¹ obtenidas en una disolución de Bu ₄ NPF ₆ 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm ²) a 0.1 Vs ⁻¹ . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión catódico ($E_{+\lambda}$): (a) ---- electrolito soporte, (b) — 2.46, (c) --- 2.06, (d) -.- -1.88, (e) -.-.- 1.68, (f) — 1.50 y (g) 1.10 V/AgBr-Ag ⁰	94
3.34	Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de CoM y Ni ^{II} L ¹ obtenidas en una disolución de Bu ₄ NPF ₆ 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm ²) a 0.1 Vs ⁻¹ . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) --- CoM, (b) — CoM-Ni ^{II} L ¹	95
A2-1	Espectroscopía i.r. de N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propandiamina (L ¹), en metanol a 25°C	116
A2-2	Espectroscopía i.r. de N, N'-dimetil -N, N'-bis(2-piridilmetil) etilendiamina (L ²), en metanol a 25°C	116
A2-3	Espectroscopía del desplazamiento químico del RMN ¹³ C, del N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propandiamina (L ¹), en metanol a 25 °C	117

No.	Indice de figuras	Páginas
A2-4	Espectroscopia del desplazamiento químico del RMN ^{13}C , del N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L^2), en metanol a 25 °C	117
A2-5	Espectroscopía i.r. de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$, en metanol a 25 °C	118
A2-6	Espectroscopía i.r. de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$, en metanol a 25 °C	118
A2-7	Espectroscopía electrónica de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ (1×10^{-2} M), en metanol a 25 °C	119
A2-8	Espectroscopía electrónica de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ (1×10^{-2} M) en metanol a 25 °C	119
A2-9	Espectroscopía electrónica de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ (1×10^{-2} M) en metanol a 25 °C, a diferentes valores de pH (medio básico, disolución de NaOH 1M)	120
A2-10	Espectroscopía electrónica de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ (0.15M) en metanol a 25 °C, a diferentes valores de pH (medio ácido, disolución de HCl 4M)	120
A2-11	Espectroscopía electrónica de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ (1×10^{-2} M) (-) y ácido 2-mercaptoetil sulfónico como un simulador de la CoM (1×10^{-2} M), en metanol a 25 °C (---)	121
A3.1	Figura A3.1 Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) ---- electrolito soporte, (b) — sentido positivo y (b) — negativo	120
A3.2	Figura A3.2 Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión catódico (a) ---- electrolito soporte, (b) --- -1.98, (c) -1.29 y (d) -.-. -0.50 V/AgBr-Ag 0	121
A3.37	Figura A3.3 Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión anódico ($E_{+,\lambda}$): (a) --- electrolito soporte, (b) -2.39, (c) —1.99 y (d) - 1.39 V/AgBr-Ag 0	122

Símbolos**Descripción**

L^1	<i>N, N'</i> -dimetil- <i>N, N'</i> -bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina
L^2	<i>N, N'</i> -dimetil- <i>N, N'</i> -bis(2-piridilmetil) etilendiamina
M^+	Ion molecular
TMS	Tetrametilsilano
s	Singulete
m	Multiplete
q	Quintete
δ	Desplazamiento químico (ppm)
μ_{eff}	Momento magnético efectivo (MB)
β	Parámetro nefelauxético
ε	Absorbatividad molar
d	Orbital d
π	Orbital pi
σ	Orbital sigma
o	Energía de estabilización del campo cristalino
Dq	Desdoblamiento del campo cristalino
ν	Frecuencia de vibración (cm^{-1})
λ	Longitud de onda (nm)
Td	Tetraédrica
Oh	Octaédrica
CoM	Ácido 2-mercaptoetano sulfónico
E	Potencial (V)
I	Corriente (A, uA)
$E_{-\lambda}$	Barrido de potencial en sentido catódico
$E_{+\lambda}$	Barrido de potencial en sentido anódico
$E_{i=0}$	Potencial con corriente nula ó potencial a circuito abierto
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
ΔE	Diferencia de potencial
K_f	Constante de formación de productos redox

CAPÍTULO I

Introducción

1.0 INTRODUCCIÓN

1.1 Importancia de los elementos metálicos en los sistemas biológicos

La mayoría de los metales de transición se requieren para la vida en los sistemas biológicos como elementos traza, al igual que lo hacen los elementos químicos que se encuentran en forma de iones y a muy bajas concentraciones. Los procesos bioquímicos, en particular, las metaloenzimas, las metaloproteínas y la catálisis requieren de ellos. Algunos metales son biológicamente esenciales para la vida, formando complejos y múltiples enlaces con las proteínas y enzimas como cofactores. Incluyen particularmente al hierro (hemoglobina, citocromos, peroxidasa), al cobre (tirosinasa, citocromo-oxidasa, laccasas), al vanadio (fosfohidrolasas, fosfatasas ácidas y alcalinas), al cobalto (vitamina B₁₂, cobalamina y dioldehidrasas), al zinc (anhidrasa-carbónica, carboxipeptidasas, alcohol-deshidrogenasas) y al níquel (metil coenzima M reductasa, monóxido de carbono deshidrogenasa (CODH)) etc., entre otros¹. En tales enzimas el ion metálico actúa como grupo puente para unir el sustrato a la enzima, formando un compuesto de coordinación, y por otro lado sirviendo de grupo catalítico. El hierro, por ejemplo, juega un papel muy importante en los sistemas biológicos formando parte de metaloenzimas y metaloproteínas (en la hemoglobina, la citocromo C peroxidasa y el citocromo P-450), etc. En la hemoglobina el hierro está coordinado con cuatro nitrógenos de pirrol de las porfirinas, funcionando como transportador de oxígeno. En el caso del cobre, en los organismos vivos, tanto plantas, como animales, este metal funciona como catalizador en las reacciones de transferencia de electrones. En la oxidasa ácido ascórbico, laccasa tirosinasa, monoamina oxidasa, citocromo oxidasa y la galactosa oxidasa, el cobre presenta mayor funcionalidad en los sistemas vivos. Estas oxidasas son proteínas de altos pesos moleculares y contienen de 0.05-0.35% de cobre. Existen como proteínas de cobre azul tipo I, (laccasa, Cu²⁺; azurina, Cu²⁺; plastocianina, etc.), proteínas de cobre azul tipo II, (bovina superóxido dismutasa) y proteína de cobre tipo III, (cobre oxidasa tales como la laccasa). El vanadio juega un papel en los sistemas biológicos, como metaloenzima y como metaloproteína, que es vital, al estar presente en varios órganos y fluidos del cuerpo humano, (hígado, huesos, dientes, bazo, riñón, corazón, etc.). Existe en la fosfohidrolasas, fosfatasa ácida y alcalina,

ribonucleasa, ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) ATPasa y amavadina. En la amavadina el vanadio funciona como inhibidor de enzimas en presencia de cationes divalentes. La función biológica más conocida del cobalto, es su participación íntima en las coenzimas relacionadas con la vitamina B_{12} y la metil cobalamina, que está implicada en el metabolismo de las bacterias productoras de metano. En cambio, el zinc actúa como catalizador en las reacciones ácido/base a valores de pH neutros de los iones metálicos. Además, varias anhidrasas carbónicas, carboxipeptidasa A, DNA polimerasa, proteasas e isomerasas requieren del zinc. Con base en lo anterior, los metales de transición juegan un papel importante en los procesos proteínicos y enzimáticos que ayudan a comprender el funcionamiento específico de los sistemas biológicos. Por otro lado, el níquel es, también, uno de los metales esenciales para las proteínas y enzimas, pero se han dedicado pocos estudios a obtener y formar estructuras ligantes y complejos con geometrías diferentes, así como grupos sustituyentes con diferentes ángulos y distancias de enlace, potenciales redox y polaridad, que permitan solucionar el mecanismo de reacción del desprendimiento de metano en las bacterias metanogénicas. Aunque el níquel es esencial en los sistemas proteínicos y enzimáticos, sus estudios no han sido tan amplios y profundos como los del hierro, el cobre y el cobalto. Por lo tanto, se requiere de estudios especializados para establecer su aplicación en varios campos de investigación. El níquel existe en varias enzimas, tales como la metil-coenzima M reductasa cofactor F_{430} , la monóxido de carbono deshidrogenasa (CODH) y la síntesis de la acetil coenzima A, encontradas en el centro de las bacterias metanogénicas, acetogénicas y sulfato reductoras^{2,3}.

1.2 El níquel y sus estados de oxidación

El níquel puede presentar diferentes estados de oxidación como 0, +1, +2, +3 y +4. Biológicamente, los compuestos de níquel con números de oxidación 0 y +1 son muy escasos; es decir, se encuentran principalmente en condiciones donde dichos valores tienen poco significado físico⁴. Los estados trivalentes y tetravalentes se presentan únicamente en condiciones especiales, ya sea por oxidaciones extremas o por la interacción de ligantes electronegativos. Por ejemplo, el trióxido de níquel dihidratado ($\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o el trióxido de níquel y bario (BaNiO_3). La estabilidad del níquel disminuye conforme aumenta el

estado de oxidación, pues los iones van siendo progresivamente inestables. En los sistemas naturales, el níquel se encuentra en el estado de oxidación más estable⁴ como níquel +2. Por esto, en los sistemas sintéticos se prefiere trabajar con este estado. Desde el punto de vista termodinámico, se comporta como oxidante⁵: $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni} \quad \varepsilon = -0.24\text{V}$.

La química de coordinación del níquel caracteriza a una amplia variedad de ligantes mono y polidentados con estados de oxidación metálicos de 0 a +4. Por ejemplo, el estado de oxidación cero, forma al complejo $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_3]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, el estado de oxidación +1 forma al $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_3\text{Br}]$ y $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$, el +2 al $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, el +3 al $[\text{NiCl}_2([\text{14}]\text{aneN}_4)]^+$ y $[\text{NiX}_3(\text{PR}_3)_2]$ y el +4 de $[\text{NiF}_6]^{2-}$. Los metales de transición al tener un conjunto de orbitales no ocupados, crean una alta variabilidad de estados de oxidación posibles. Ello permite a las metaloenzimas tener una buena vía de adaptación a los estados de oxidación para cambiar los ligantes de las formas biológicas, como el O, el N o el S que contienen grupos electro-donadores⁶.

El estado divalente del níquel forma parte de una gran diversidad de compuestos de coordinación, además de ser el estado de oxidación más importante en la química de las disoluciones acuosas⁴, es el estado de oxidación más común y tiene una configuración electrónica d^8 .

1.3 Estructura del níquel (II)

El níquel (II) se presenta en distintas geometrías, dependiendo del número de coordinación del compuesto formado (4, 5 y 6). Todos ellos adoptan los tipos estructurales principales: planar cuadrada, tetraédrico, bipiramidal trigonal, pirámide cuadrada y octaédrico. Es conveniente mencionar el hecho característico de que entre estos tipos de estructuras existan con frecuencia equilibrios complicados que, en general, dependen de la temperatura, la concentración y el ligante presente⁷.

1.3.1 Geometría con número de coordinación 6

La geometría con número de coordinación seis, es la geometría más común para el Ni(II) y se observa en una multitud de compuestos de coordinación para un intervalo extremadamente amplio de ligantes mono y polidentados. Las tres transiciones d-d que se esperan son las siguientes: ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ (ν_1), ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ (ν_2) y ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (ν_3). Ver Figura 1.1 (a, b). En la geometría octaédrica (Oh), el valor de $10Dq$, representa la separación de la energía total del sistema. Son ejemplos de estructuras con geometrías octaédricas de níquel (II) los siguientes complejos: $[Ni(DMSO)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(en)_3]^{2+}$, $[Ni(NCS)_6]^{4-}$, $[Ni(bipi)_3]^{2+}$, $[K_2NiF_6]^{2-}$, donde (en) significa etilendiamina y (bipi) bipyridina. Por lo general, el octaedro es la configuración electrónica más estable para seis cargas mutuamente repelentes del mismo signo, es también la geometría de varias configuraciones importantes que permite la ocupación máxima de orbitales de enlace y antienlace.

1.3.2 Geometrías con número de coordinación 5

En las geometrías con número de coordinación cinco, existen dos ordenamientos geométricos simétricos, la bipiramidal trigonal (bpt) y la piramidal cuadrada (pc), usualmente incorporan ligantes donadores poliquelatos o tripodal N-P y As, pero se observan también en sistemas más simples, tales como $[Ni(CN)_5]^{3-}$ y $[Ni(PPh-Me_2)_3(CN)_2]$. Los complejos con número de coordinación cinco pueden ser paramagnéticos (alto espín y momento magnético efectivo (μ_{eff}) de 3.2–3.5 MB ó diamagnético (bajo espín).

1.3.3 Geometrías con número de coordinación 4

Las geometrías con número de coordinación cuatro, son los primeros en ser aislados, se descomponen lentamente en el aire y son estables durante largos periodos en una atmósfera de nitrógeno⁷. Las dos posibilidades extremas de representación son la geometría tetraédrica y la planar cuadrada. Se producen por las simples repulsiones electrostáticas de

los ligantes cargados o por las repulsiones de van der Waals de los ligantes voluminosos, que presentan hibridación sp^3 . Los buenos ligantes donadores de enlaces π - tales como los halógenos, tienden a estabilizar las geometrías tetraédricas. Algunos ejemplos son: $Li(H_2O)_4$, BeF_4 , $AlCl_4$ y $FeCl_4$, mientras que los ligantes aceptores de enlaces π -, tales como las PR_3 y CN^- ofrecen geometrías planar cuadrada $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Los complejos tetraédricos son generalmente de colores intensos con tendencias a ser azules o verdes, con tres transiciones d-d esperadas, ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2(F)(\nu_1)$, ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3A_2(F) (\nu_2)$, y ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P) (\nu_3)$, aunque el espectro observado tiende a ser complicado por el efecto de acoplamiento orbital-spin.

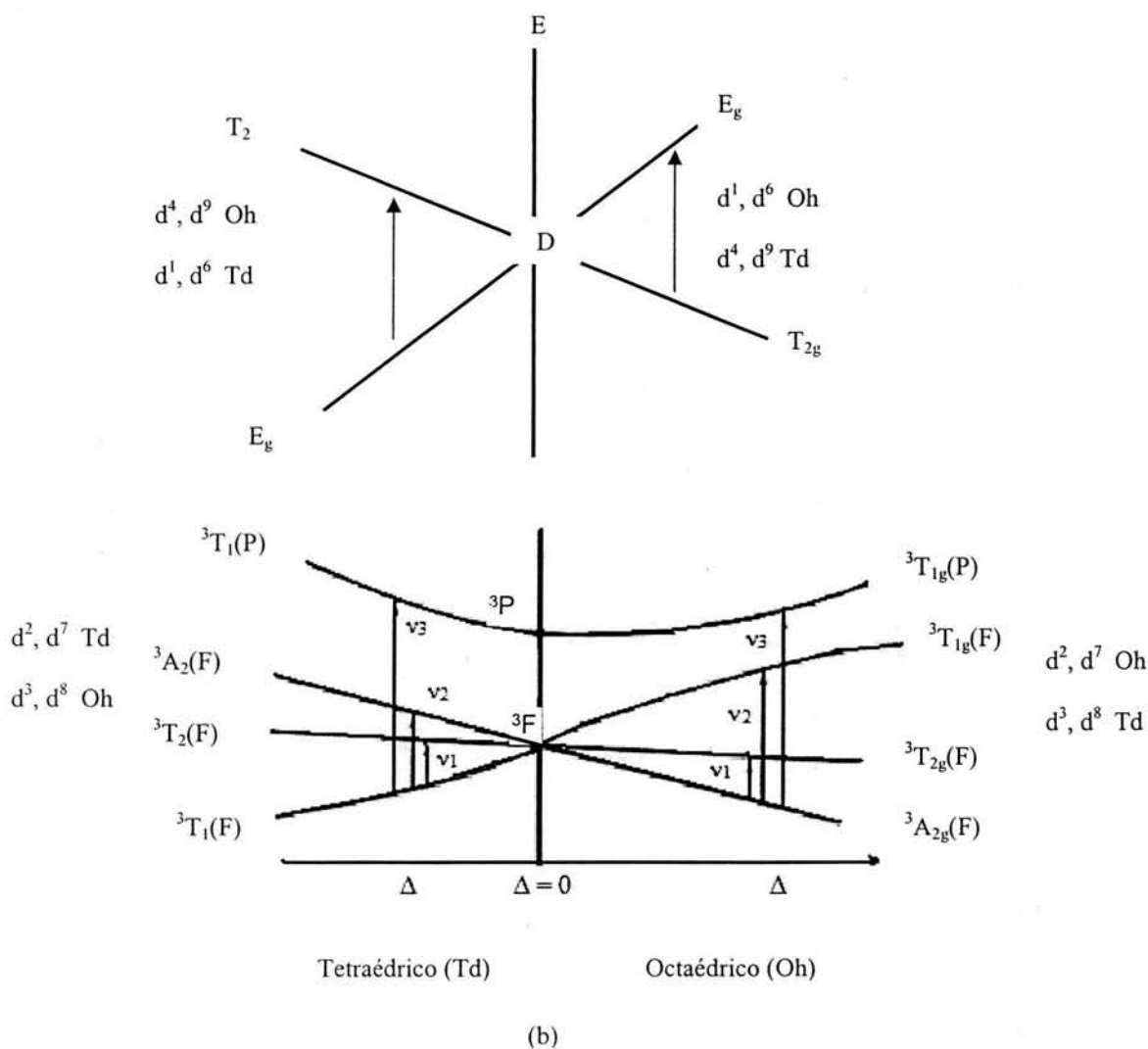


Figura 1.1 (a, b) Diagrama de Orgel

En la simetría tetraédrica (Td), la configuración d^8 origina un estado fundamental $^3T_1(F)$, que tiene lugar en la región visible ($\sim 15,000\text{ cm}^{-1}$), relativamente intensa ($\epsilon \cong 10^2$), comparada con la transición $A_{2g}(F) \rightarrow T_{1g}(F)$ en los complejos octaédricos. Posee un alto grado de momento angular orbital. El momento magnético del Ni(II) verdaderamente tetraédrico debe estar alrededor de 3.2–4.2 MB, consistente con un estado fundamental del campo tetraédrico para la configuración $e^4 t_2^4$ a temperatura ambiente⁷. La Figura 1.1a, b muestra el diagrama de Orgel simplificado, una representación gráfica o tipo de transición del desdoblamiento de los términos del cuarteto que incluye el efecto de la fuerza del campo variable o considera sólo el caso del campo débil, alto espín.

La configuración planar cuadrada se estabiliza cuando se presentan interacciones covalentes de los ligantes con el níquel (II).

1.4 El papel biológico del níquel

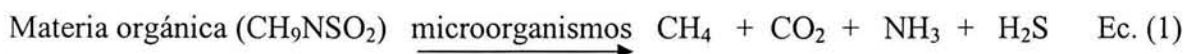
En trabajos anteriores algunos investigadores publicaron información sobre el papel del níquel en los sistemas biológicos⁸. El níquel es un elemento esencial por participar en los procesos biocatalíticos^{9,10}. Además, los estados de oxidación del níquel +2, +3 y +4 están involucrados en el metabolismo de los microorganismos; por ejemplo, en la producción de ureasa activa que se presenta en las algas y plantas superiores, en la síntesis de monóxido-de-carbono-deshidrogenasa de las bacterias acetogénicas o en la producción de metano en bacterias metanogénicas^{8,11}. Además, la presencia de níquel en las enzimas tales como las ureasas, las hidrogenasas, la metil-Coenzima M reductasa cofactor F_{430} y las monóxido deshidrogenasas, está implicada en la coordinación N_2S_2 con el centro metálico, en el sitio activo¹². El níquel funciona como un excelente catalizador en la hidrogenación de compuestos orgánicos, pues en esta forma, tiene la capacidad de absorber grandes cantidades de hidrógeno gaseoso¹³. Además, tiene la habilidad de estabilizar una gran diversidad de ligantes a través de la coordinación con olefinas y acetileno, entre otros. La existencia estable y altamente reactiva de los complejos con Ni(II) permite crear intermediarios reactivos como compuestos penta o tetracoordinados, así como una

diversidad de estados de oxidación y números de coordinación que presentan, en general, los metales de transición.

1.5 Sistema de tratamiento biológico anaerobio

El tratamiento biológico anaerobio que fracciona las moléculas orgánicas presentes en los residuos, ha adquirido importancia en los últimos años para tratar residuos biodegradables¹⁵⁻¹⁸. Durante este tratamiento se genera una mezcla de biogases, metano (CH₄) y bióxido de carbono (CO₂) principalmente. La producción de metano en este proceso depende de la cantidad y tipo de compuestos contaminantes presentes en el residuo. Además, esta digestión es altamente sensible a la calidad del residuo porque las reacciones que tienen lugar, incluyen una serie de interacciones metabólicas complejas^{18,19} y ocurren con la participación de muchos grupos bacterianos: bacterias hidrolíticas y degradadoras tales como *bacteroides*, *bifidobacterium*, *clostridium*, *lactobacillus*, *streptococcus*, bacterias acetogénicas (*Syntrobacter wolinii* y *Syntrophomonas wolfei*), bacterias metanogénicas (*acetoclásticas e hidrogenófilas*) y bacterias sulfatorreductoras.

La reacción total del material orgánico biodegradable puede conceptualizarse como sigue¹⁹:



La Figura 1.2, describe las reacciones metabólicas del tratamiento biológico anaerobio, en donde tres grupos de reacciones (1) hidrólisis y degradación, (2) acetogénesis y (3) metanogénesis, se involucran para convertir las moléculas insolubles (proteínas, carbohidratos y lípidos) a biogases con un alto contenido de metano.

En el proceso de hidrólisis, las bacterias hidrolíticas producen las enzimas que se encargan de degradar los polímeros (proteínas, carbohidratos y lípidos) a compuestos de bajo peso molecular (azúcares, aminoácidos, alcoholes, ácidos grasos). Por su parte las bacterias fermentadoras acidogénicas convierten los azúcares, aminoácidos y ácidos grasos en ácidos orgánicos (acético, propiónico, butírico, valérico y succínico), alcoholes y cetonas (etanol,

metanol, glicerol). Mientras que los lípidos son convertidos en ácidos grasos volátiles, CO_2 e H_2 a través de un mecanismo de β -oxidación. Las bacterias acetogénicas tales como la *syntrobacter wolinii* y *syntrophomonas wolfei*, convierten los compuestos anteriores en anión acetato, CO_2 e H_2 , para finalmente utilizarse en la etapa final por las bacterias metanogénicas productoras de metano^{19,20}.

La formación de metano a partir del acetato es el paso limitante en la fase metanogénica. Cuando se acumula gran cantidad de propionato como intermediario, disminuye la producción de biogases. Sin embargo, los mecanismos de las bacterias metanogénicas en estos procesos anaerobios no se conocen completamente.

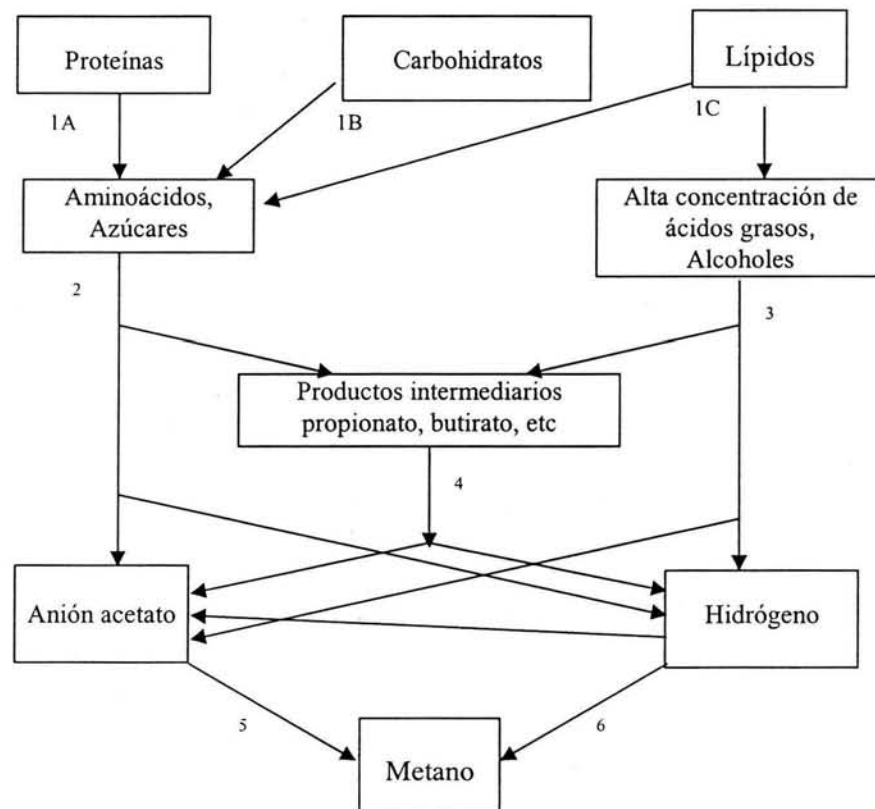


Figura 1.2 Formas de la biodegradación anaerobia²¹.

Hidrólisis (A, proteínas; B, carbohidratos y C, lípidos), (2) acetogénesis, (3) oxidación anaerobia (β), (4) oxidación anaerobia, (5) descarboxilación del anión acetato $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$, (6) oxidación del hidrógeno $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

1.6 Importancia de los microorganismos

Los microorganismos (bacterias, hongos, algas y protozoarios), tienen un enorme potencial para degradar los contaminantes y juegan un papel importante en todos los ecosistemas²². Los microorganismos anaerobios, generalmente bacterias, pueden transformar una amplia variedad de contaminantes orgánicos complejos de alto peso molecular a biogases²³⁻²⁶. Los cinco principales grupos de bacterias que comúnmente se utilizan para la degradación de la materia orgánica biodegradable, como se mencionó en la Figura 1.2, se describen a continuación.

1.6.1 Bacterias hidrolíticas

Las bacterias hidrolíticas producen las enzimas (celulasas, hemicelulasas, xilanasas, pectinasas, amilasas, proteasas, lipasas y fosfolipasas), que se encargan de degradar los polímeros (proteínas, carbohidratos y lípidos) a compuestos de bajo peso molecular, tales como azúcares, aminoácidos, alcoholes y ácidos grasos.

1.6.2 Bacterias fermentadoras acidogénicas

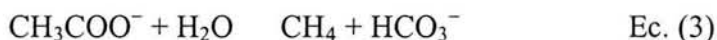
Las bacterias degradadoras acidogénicas convierten los azúcares, aminoácidos y ácidos grasos en ácidos orgánicos (acético, propiónico, butírico, valérico y succínico), alcoholes y cetonas (etanol, metanol, glicerol, acetona), anión acetato, CO₂ e H₂.

1.6.3 Bacterias acetogénicas

Las bacterias acetogénicas tales como la *Syntrobacter wolinii* y *Syntrophomonas wolfei*, convierten a los ácidos acético, propiónico, butírico, valérico, succínico, al etanol, metanol, glicerol y la acetona en anión acetato, CO₂ y H₂.

1.6.4 Bacterias metanogénicas

Las bacterias metanogénicas son microorganismos que tiene gran importancia desde el punto de vista científico y tecnológico⁶. Por ejemplo, estas bacterias anaeróbiamente forman metano a través de la reducción del CO₂. Son anaerobias, mesofílicas (27–42°C), quimioheterotróficas, involucran la oxidación y reducción de los compuestos orgánicos para alimentarse. Además, a las bacterias metanogénicas se les ha colocado en un nuevo reino denominado *Archeobacteria*, el cual se compone de tres órdenes: *metanobacterales*, *metanococales* y *metanomicrobiales* y contienen la coenzima M (HS–CoM), la metanopterina, el metanofurano o factor F₄₃₂, el componente B o fosfato de 7–mercaptoetanonoiltreonina (HS–HTP), entre otras²⁷. Estas bacterias requieren de elementos específicos en forma de trazas (oligoelementos) tales como el hierro, níquel, cobalto, molibdeno, azufre, tungsteno y selenio²⁸. Se dividen en dos categorías: bacterias metanogénicas hidrogenófilas que convierten el hidrógeno y dióxido de carbono en metano, (Ec. 2) y bacterias acetogénicas acetotróficas que convierten al ion acetato en metano y ion bicarbonato (Ec. 3):



1.6.5 Bacterias sulfatorreductoras

La importancia de este grupo depende de la presencia de sulfatos en el residuo a tratar. Se caracterizan esencialmente por su capacidad para reducir los sulfatos a sulfuro de hidrógeno. Son ejemplos de este tipo de bacterias las desulfomonas, desulfovibrio, desulfobacter, desulfococcus y desulfosarcina^{29,30}.

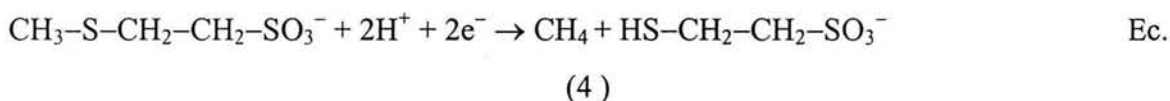
1.7 Metaloenzimas

Las metaloenzimas se dividen en dos subclases:

- Aquellas que forman un enlace tan fuerte entre la proteína y el metal, que no puede romperse de forma reversible, es decir, si se intenta desplazar al metal del sitio que se encuentra en la proteína, ésta se desnaturizará antes de perder el metal⁹.
- Otras que tienen la particularidad de que la proteína presenta mucha menor afinidad por el ión metálico y relativa facilidad de romper el enlace y formarlo de nuevo; es decir, el proceso de la proteína y el metal es reversible.

1.7.1 Metil Coenzima M reductasa (CH₃-S-CoM-reductasa)

En 1975 se descubrió la presencia del níquel en las enzimas ureasa, hidrogenasa, monóxido de carbono deshidrogenasa y la metil coenzima M³¹. La metil coenzima M reductasa (PM, 300kDa), que posee el cofactor F₄₃₀, es la enzima clave en el metabolismo energético estrictamente anaerobio de las bacterias metanogénicas, porque estimula la reducción directa de la metil coenzima M a metano y coenzima M (Ec. 4)³¹.



Por otro lado, el cofactor F₄₃₀ que es un cromóforo del grupo prostético, que absorbe luz visible a 430 nm y la coenzima B (mercaptoheptanoiltreonina fosfato), contienen níquel tetrapirrol^{1,8,22,32-34}. La metil-Coenzima M reductasa, que contiene al complejo de níquel hidrocórfinoide F₄₃₀, es de suma importancia en la catálisis de la reducción de la metil-CoM (CH₃-S-CoM) junto con el fosfato de 7-mercaptoetanoiltreonina (cofactor tiol (H-S-HTP)) para producir metano (CH₄) y el heterodisulfuro de la CoM-S-S-HTP^{33,35} (Ec. 5), que muestra la etapa de la formación de metano en el metabolismo energético de toda bacteria metanogénica^{8,33}.



El cofactor F_{430} es el grupo prostético de la metil coenzima M reductasa y es el que cataliza la reacción en el paso final del desprendimiento del metano. Estudios recientes encontraron que a este cofactor se le incorporan 8 moléculas de ácido- α -aminolevulínico y/o succinato, los cuales son los que van a formar el tetrapirrol¹¹. Además de contener un esqueleto de ligadura uroporfirinoide con un grupo adicional carboxílico³⁶, como lo muestra la Figura 1.3. Se ha indicado que en las bacterias metanogénicas, F_{430} está tentativamente asociado con la CoMSH en un compuesto llamado coenzima M F_{430} y que la CoM F_{430} juega un papel central en la metanogénesis.

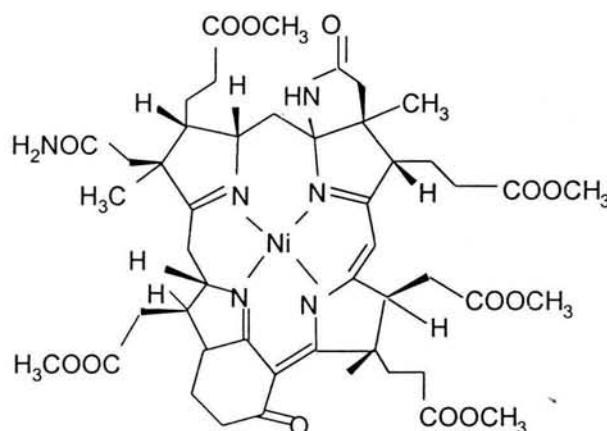
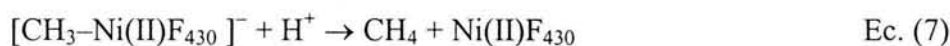
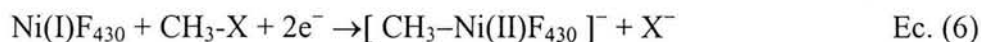


Figura 1.3 Cofactor F_{430}

El mecanismo catalítico que presenta³⁷ es la forma reductora del Ni(I) pues lo metila para producir metil-Ni(II) F_{430} . Este compuesto organometálico^{37,38}, se somete a una rápida protonólisis donde se forma metano y Ni(II) F_{430} como lo muestran las ecuaciones (6) y (7):



Recientemente se estableció que la reducción catalizada de la coenzima metil-CoM reductasa con HS-HTP continúa vía inversión de la estereoconfiguración³⁹. Este resultado es consistente con una metil-Ni(II)F₄₃₀ con un enlace enzimático intermedio. La metilación del Ni(II)F₄₃₀ con CH₃-S-CoM se realiza por medio del procedimiento de inversión y por la protonólisis subsecuente de la estereoconfiguración. El potencial redox de [Ni(II)F₄₃₀/Ni(I)F₄₃₀] es negativo (-500 mV)^{38,40}, lo cual explica que es difícil activar la coenzima una vez que el cofactor se encuentra oxidado, resultando que el HS-HTP se reduzca en el enlace de la coenzima F₄₃₀, en una reacción redox involucrada en el intercambio de un electrón. Basado en esta propuesta, se sugiere un mecanismo catalítico de la metil-CoM reductasa como se muestra en la Figura 1.4⁴⁰⁻⁴². El fosfato de 7-mercaptoetanoiltreonina (HS-HTP) puede reducir la ligadura de la coenzima con la del cofactor debido a la reducción de un electrón⁶.

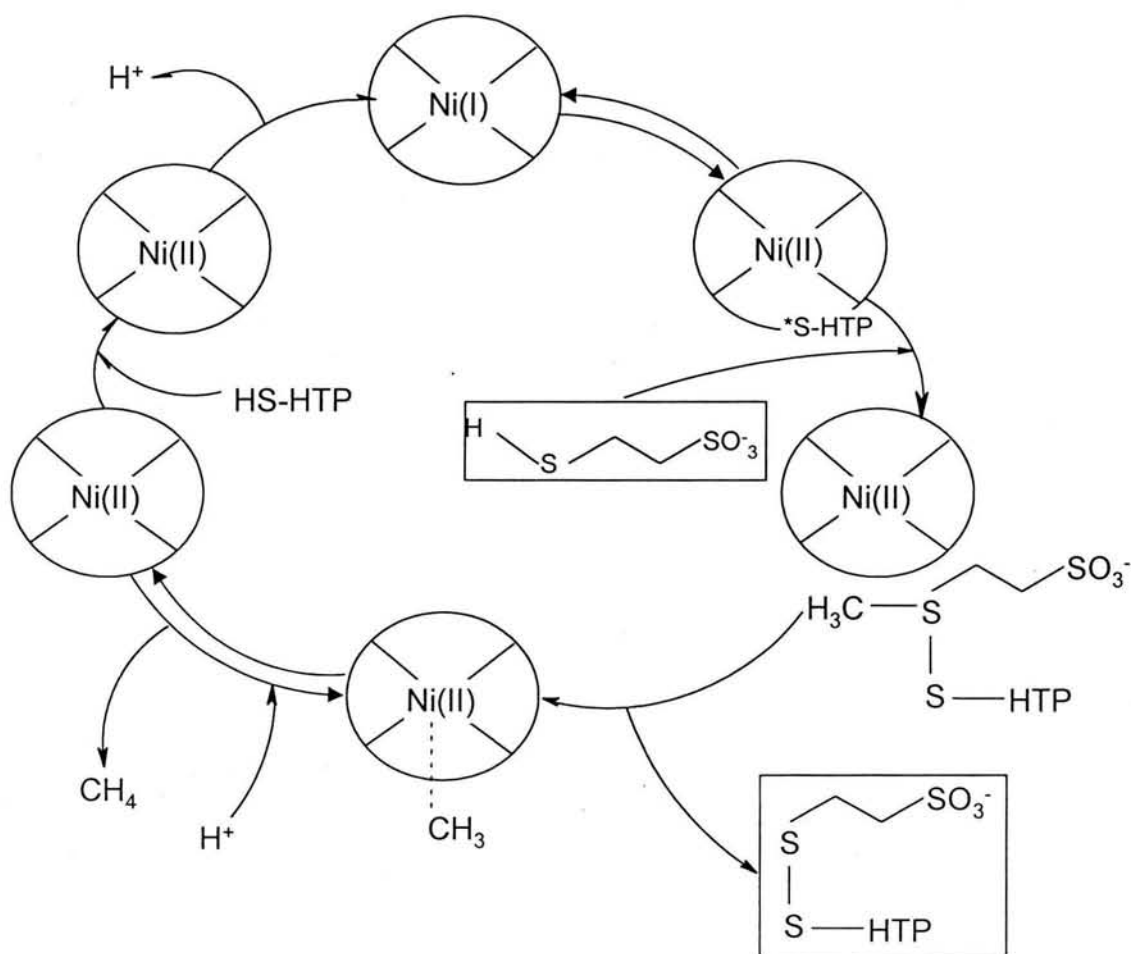


Figura 1.4 Mecanismo catalítico de la metil-coenzima M reductasa

Esto permite que el cofactor F_{430} se una a la metil-HS-CoM reductasa en una relación 2:1 del cofactor F_{430} por coenzima⁸. Es importante notar que para los procesos que requieren de un ión metálico como el níquel, estos metales deben estar en un estado de oxidación específico ya que éste es el único que puede cumplir con los requisitos que se presentan en los procesos biológicos, ya sean estructurales o catalíticos⁹.

1.8 Ligante macrocíclico

Un ligante macrocíclico es un ligante multidentado en donde los átomos donadores (nitrógeno, azufre, fósforo y arsénico) de pares de electrones, se coordinan con los metales^{7,43}. Adicionalmente, los complejos con ligantes macrocíclicos tienen una estabilidad termodinámica muy alta, debido a que el compuesto de coordinación es de cadena cerrada y tiene estabilidad cinética, puesto que estando el metal firmemente unido en el macrociclo activo, sus funciones biológicas no se ven influidas por reacciones de competencia. Los sistemas constituidos por compuestos macrocíclicos son especialmente atractivos para ser estudiados electrónicamente, puesto que son menos susceptibles de experimentar equilibrios de competencia interferentes, como la disociación del ligante; por ello, es ampliamente reconocida la capacidad de los ligantes macrocíclicos para estabilizar estados de oxidación poco comunes de sus iones coordinados, tales como el Ni(III), Ni(I), Cu(I), Fe(I) y Co(I)⁴⁴.

Las bases de Schiff, son útiles para sintetizar diferentes tipos de ligantes macrocíclicos que requieren de un ión metálico. Por ejemplo, ligantes que contienen un grupo amino- NH_2^- , los cuales se obtienen a partir de la condensación de diaminas primarias con dialdehídos o dicetonas. Los compuestos de níquel (II), son los ideales para enlazar Ni-N y obtener ligantes de forma planar cuadrada⁴⁴.

1.9 Importancia de los modelos

Generalmente, los compuestos de coordinación se usan como modelos para las metaloproteínas. Los objetivos de estos compuestos modelo es analizar la geometría y la

actividad biológica de las metaloproteínas. Además de conocer la geometría, se intenta reproducir la estructura y las propiedades de los enlaces de los sitios activos de las metaloproteínas. Por lo tanto, el desarrollo de modelos sintéticos es importante para definir la estructura del sitio activo, las propiedades espectroscópicas, la exploración de la química redox y la reactividad de los complejos metálicos^{45,46}. Sin embargo, uno de los problemas con mayor impacto e implicación es la comprensión de la relación entre la estructura y la función de las macromoléculas biológicas debido a que se pretende que los modelos imiten a las proteínas, pero no necesariamente lo hacen^{47,48}.

Los modelos sintéticos se diseñan por varios motivos, los cuales se enlistan a continuación:

“Modelos sintéticos” que se utilizan para tratar de elucidar el sitio activo de alguna proteína, cuando éste se desconoce. Estos modelos, en general se conocen como “modelos especulativos”.

“Modelos corroborativos” que se emplean para tener una mayor comprensión de la correlación entre la estructura y la actividad de las proteínas. Cuando se conoce la estructura de la proteína, su sitio activo también queda definido. Particularmente, los compuestos de bajo peso molecular pueden dar información valiosa acerca de los efectos de la radiación sobre los espectros y sobre las propiedades catalíticas del ión metálico⁴⁹.

“Modelos explicativos” que se utilizan cuando ya se tuvo un conocimiento suficiente de la estructura y propiedades de los sitios activos en las metaloproteínas.

1.9.1 Compuestos modelo

Fue reportado que el hierro (III) se encuentra en la hemoglobina, citocromos, peroxidasa, el vanadio(I) en las fosfohidrolasas, fosfatasas ácidas y alcalinas, el cobalto(III) en la vitamina B₁₂, cobalamina y dioldehidrasas; así como, el zinc(II) en la anhidrasa-carbónica, carboxipeptidasas y alcohol-deshidrogenasas. Algunos investigadores reportan que para tratar de elucidar el mecanismo de reacción del desprendimiento de metano por las bacterias metanogénicas, obtuvieron y probaron una reacción de un compuesto de

coordinación tipo $[\text{Ni(II)L}]$, como factor F_{430} donde L es el dioxo(16)ano N_5 , y para probar su posible actividad en la producción de metano se lleva a cabo una reacción modelo donde se utiliza, la metil coenzima M reductasa, como se muestra en la Figura 1.5. En ella comprueban que este factor sí está implicado en la formación de metano. El metano desprendido en el experimento fue identificado por cromatografía de gases⁵⁰.

La secuencia de reacciones del complejo Ni(II)L con la metil coenzima M fue el siguiente:

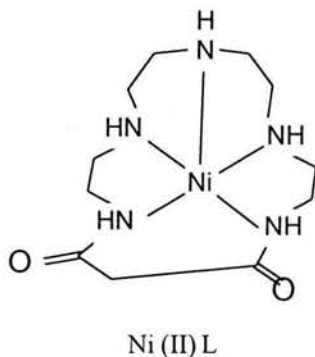
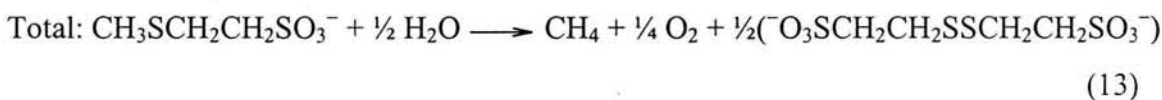
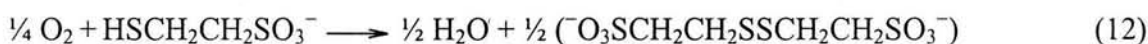
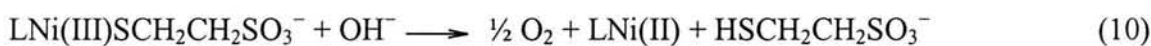
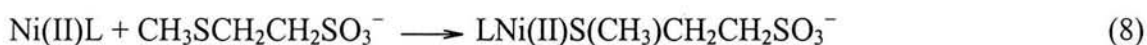


Figura 1.5 Ni(II) (dioxo(16)ano N_5), empleado para tratar de elucidar el mecanismo de reacción del desprendimiento del metano en las bacterias metanogénicas⁵⁰

De estas reacciones se comprueba la formación de metano. En la primera etapa se puso a reaccionar al compuesto de níquel (II) con la metil coenzima M reductasa, observando que la formación del enlace entre el Ni(II) y el átomo de azufre (S) del grupo mercapto de la Coenzima se lleva a cabo, favoreciendo así la unión. Esta unión, seguida de la protonación al absorber una molécula de agua, dio como resultado la producción de metano. Esta protonación logra además que el ion Ni(II) se oxide a Ni(III) donde, seguido de una hidrólisis, esta molécula hace que el compuesto de níquel (II) regrese a su estado original y la metil coenzima M reductasa como coenzima M (reacción 10). La protonación final de la CoM, se dimeriza a una reacción de desulfuración a través de intermediarios mercaptos como se ilustra en las demás reacciones, reportando que la producción de metano depende de la geometría del complejo de níquel. La formación de metano a partir del acetato es el paso limitante en la fase metanogénica. La acumulación de propionato en un proceso anaerobio conduce a una disminución en la velocidad de producción de biogases. Sin embargo, no hay otras razones firmes reportadas para la disminución de la velocidad de producción de biogases, ya que los mecanismos o funciones de las bacterias metanogénicas en estos procesos anaerobios aún no son totalmente comprendidos.

El níquel tetrapirrol que contiene al cofactor F_{430} y que está implicado en el paso final de la evolución del metano en las bacterias metanogénicas, ha atraído considerable atención. Se demostró el papel esencial del cofactor F_{430} en la formación de metano⁵¹. Dado que en la bacteria *Methanobacterium thermoautotrophicum* el cofactor F_{430} existe, tanto en el estado Ni(I) como en el Ni(II), es de interés examinar el papel del estado de oxidación del ion níquel en la catálisis de la metil-CoM. La metil-CoM, donde el Ni(II) F_{430} se reduce primero a Ni(I) F_{430} , se rompe homolíticamente para producir metil-Ni(I) F_{430} , paso que es seguido por la protonación del metil-Ni(I) F_{430} para producir metano y Ni(II) F_{430} . El paso final de la protonación es consistente con la hidrólisis de macrociclos de tetraaza alquil-Ni(I), altamente sensibles al oxígeno del aire.

La disolución acuosa de tetraetilpentamina de níquel (II), acetato de níquel (II), níquel (II) 1,4,8,11-tetraazacicotetradecano-5,7-diona no convierten la metil-CoM a metano en atmósfera de argón o de hidrógeno. Es claro que el ligante activa al Ni(II) hacia la

metil-CoM. El ligante en el F₄₃₀ podría también jugar un papel importante en la activación del níquel hacia la metil-CoM. La síntesis de modelos de sitios activos de varias metalo-proteínas se ha usado en la elucidación de la relación entre su estructura y sus funciones. Para superar las dificultades de síntesis de los anillos tipo pirrol de la metil-coenzima M reductasa, el grupo piridilo sintético se ha convertido recientemente en un ligante potencial para la construcción de modelos para las metalo-proteínas⁴⁹.

Con base en esta introducción, esta investigación tiene como propósito sintetizar ligantes con grupos amino y piridina para formar complejos de níquel (II) para ver el papel que juega el ligante en la activación del níquel (II) hacia la metil-coenzima y así en la formación de metano.

1.10. Hipótesis

La hipótesis en que se basa este trabajo es la siguiente:

Es posible simular la función del factor F₄₃₀ con compuestos de coordinación de níquel (II).

Para dar respuesta a esta pregunta, se planteó el siguiente objetivo general

1.11 Objetivos

1.11.1 Objetivo general

Sintetizar nuevos compuestos de coordinación de níquel (II) con grupos piridina y analizar su interacción con el ácido 2-mercaptoetano sulfónico (CoM) para simular el factor F₄₃₀, a través de estudios espectroscópicos y electroquímicos.

1.11.2 Objetivos particulares

1. Sintetizar y caracterizar los ligantes por técnicas espectroscópicas
2. Realizar estudios de RMN¹³C de los ligantes a diferentes valores de pH para identificar el sitio de protonación.
3. Formar compuestos de coordinación de Ni(II) con los ligantes sintetizados y caracterizarlos por medio de estudios espectroscópicos y electroquímicos.
4. Estudiar la interacción del ácido 2-mercaptoetano sulfónico (CoM), con los compuestos de Ni(II) formados a través de estudios espectroscópicos y electroquímicos.

CAPÍTULO II

Metodología

2.0 METODOLOGÍA

2.1 Materiales y métodos

2.1.1 Reactivos

Los siguientes reactivos se usaron como fueron recibidos (Aldrich): perclorato de níquel (II) hexahidratado (98%), perclorato de cobre (II) hexahidratado (98%), N, N'-dimetil-1,3-propilendiamina (97%), N, N'-dimetil etilendiamina, clorhidrato de 2-clorometil piridina (98%); (J. T. Baker): dimetilsulfóxido, metanol deuterado, dimetilsulfóxido deuterado, éter etílico anhidro, alcohol etílico absoluto, cloroformo, hidróxido de sodio, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, yodo granular sublimado; (Merck): yodo granular resublimado, gel de sílice número 60, carbón activado; (Mallinckrodt): acetonitrilo; (GFS Chemical): magnesio metálico, bromuro de tetrabutilamonio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBr}$, éste fue recristalizado tres veces en etanol purificado, filtrado y secado a vacío; (Fluka): ácido 2-mercaptoetano sulfónico (CoM) y otros: agua destilada; gases (Praxair): nitrógeno comprimido alta pureza.

2.1.2 Disolventes

Los disolventes fueron purificados y destilados para la realización de la síntesis química, estudios espectroscópicos y electroquímicos. El metanol absoluto fue purificado por reflujo con virutas de magnesio y yodo granular. Todos los compuestos de Ni(II) fueron preparados en metanol. El bromuro de tetrabutilamonio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBr}$ se usó como medio de disolución en el electrodo de referencia y el hexafluorofosfato de tetrabutilamonio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NPF}_6$ como electrolito soporte.

2.2 Instrumentos

Las técnicas analíticas que se emplearon para el análisis de los ligantes y de los compuestos de coordinación fueron: análisis elemental, espectroscopía infrarroja, masas, luz ultravioleta

y visible, cromatografía de gases, resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C), voltamperometría cíclica y difracción de rayos X.

Los análisis elementales (Fissons Instrument, EA 1108 CHNS–O) se realizaron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), Facultad de Química, de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Se usaron los espectros infrarrojos (Shimadzu IR–435), los espectros de masas se registraron en un sistema acoplado gases-masas (GC–MS) (Jeol JMS–Axsosha) y los espectros de resonancia magnética nuclear (^{13}C , ^1H) (Varian, 300 MHz), para caracterizar los compuestos. El tetrametilsilano (TMS) fue el estándar interno usado para la realización de los experimentos de RMN. Los valores del desplazamiento químico (δ) se reportan con respecto al estándar y éstos se expresan como valores δ en ppm. Los estudios electrónicos de los compuestos se realizaron en un espectrofotómetro de UV/VIS/NIR (Perkin Elmer, modelo 300).

El empleo de la voltamperometría cíclica en el presente trabajo, tiene como finalidad determinar las propiedades redox de los compuestos de coordinación de níquel(II) como los potenciales de media onda ($E_{1/2}$), con objeto de encontrar evidencias adicionales que justifiquen más claramente la estabilidad de los compuestos de coordinación formados, así como algunos indicios de la reactividad entre el ácido 2–mercaptoetano sulfónico (CoM) con estos compuestos.

El estudio electroquímico del comportamiento redox de los compuestos de coordinación se investigó usando voltamperometría cíclica (CV), con la finalidad determinar las propiedades redox de los compuestos de coordinación de níquel(II) como los potenciales de media onda ($E_{1/2}$), con objeto de encontrar evidencias adicionales que justifiquen más claramente la estabilidad de los compuestos de coordinación formados, así como algunos indicios de la reactividad entre el ácido 2–mercaptoetano sulfónico (CoM) con estos compuestos.

Se utilizó una celda electroquímica marca EG&G de 5 mL de capacidad con un sistema de trabajo clásico a tres electrodos: electrodo de referencia (AgBr–Ag^0), electrodo de trabajo

(carbón vítreo) de $3.14 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ de área, pulido con alúmina entre cada barrido, hasta obtener un acabado espejo y enjuagado en acetonitrilo descrita en el Anexo A1 y contra electrodo o electrodo auxiliar (Pt°), a temperatura ambiente (295 K. Todos ellos conectados a un potenciostato-galvanostato marca EG&G de Princeton Applied Research, modelo 263, operado a través del software M 270/250 versión 4.4, el cual se empleó para registrar los datos experimentales. También se utilizó un graficador HP(DMP 40) para obtener los voltamperogramas cíclicos. Las disoluciones se desoxigenaron con el burbujeo de nitrógeno grado analítico.

2.3 Desarrollo experimental

Los ligantes obtenidos en este trabajo son el *N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina* y el *N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina* (en adelante mencionado como L^1 y L^2). El ligante (L^1) fue sintetizado por primera vez por Wonk y col.,⁵². Mientras que el ligante (L^2) fue sintetizado por Li y col.⁵³. Desde entonces se han realizado diversos estudios acerca de los ligantes y sus compuestos de coordinación sobre todo con los metales de la primera serie de transición. Por ejemplo, $M(L^1)$, $[M=\text{Cr(I)}]^{52}$, $M(L^2)$, $[M=\text{Cr(II)}$, Cu(I, II) , Ru(II) , Mn(I, II) , $\text{Fe(I, II)}]^{53-62}$. Sin embargo, no se han reportado estudios de compuestos de coordinación de níquel (II) con estos ligantes L^1 y L^2 , que es el tema central de este trabajo.

2.3.1 Síntesis de ligantes

N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina (L^1): A la disolución del compuesto *N, N'-dimetil-1,3 propilendiamina* (3.0 mL, 0.024 mmol) disuelto en agua destilada (20.0 mL), se le adicionó lentamente y con agitación vigorosa, una disolución acuosa de NaOH (3.2 g, 8M). Posteriormente, a la mezcla se le adicionó lentamente y con agitación vigorosa una disolución acuosa de clorhidrato de 2-clorometil piridina (98%), (7.9 g, 0.048 mmol), en un periodo de dos horas. Terminada la adición la mezcla reaccionante permaneció en agitación durante 30 minutos y luego se sometió a reflujo dos

horas. Se refrigeró a temperatura controlada (4°C) por tres días. El ligante (N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina) se extrajo con cloroformo y se concentró en un rotoevaporador (evaporación rotatoria). Se purificó por medio de la adición de tres porciones de éter etílico (10.0 mL) y luego se disolvió en metanol (20.0 mL). El producto obtenido, un líquido aceitoso de color café-rojizo, con un rendimiento de 6.54 g, 96%, tiene la estructura que se muestra en la Figura 2.1. El análisis elemental para $C_{17}H_{24}N_4$, (284 g/mol) es de: C, 71.83; H, 8.45; N, 19.72, el encontrado fue: C, 71.32; H, 8.02; N, 19.25. Los fragmentos del ligante (L^1), en el espectro de masas (IE, m/e) son: 284 (M^+ , $C_{17}H_{24}N_4$), 285 (M^{+1} , $C_{17}H_{25}N_4$), 135 (100%, $C_8H_{11}N_2$), 92 (C_5H_6N). Las señales de los picos se atribuyen a la fragmentación del ligante vía la ruptura de los enlaces C-C y C-N del ligante que fueron observadas, tales como m/e = 121 para el $C_7H_9N^+$ y m/e = 149 para $C_9H_{13}N_2$. El espectro i.r., exhibe una intensa banda ancha en 3392 cm^{-1} que corresponde al grupo OH, indicando la presencia de disolventes en la molécula como contaminantes.

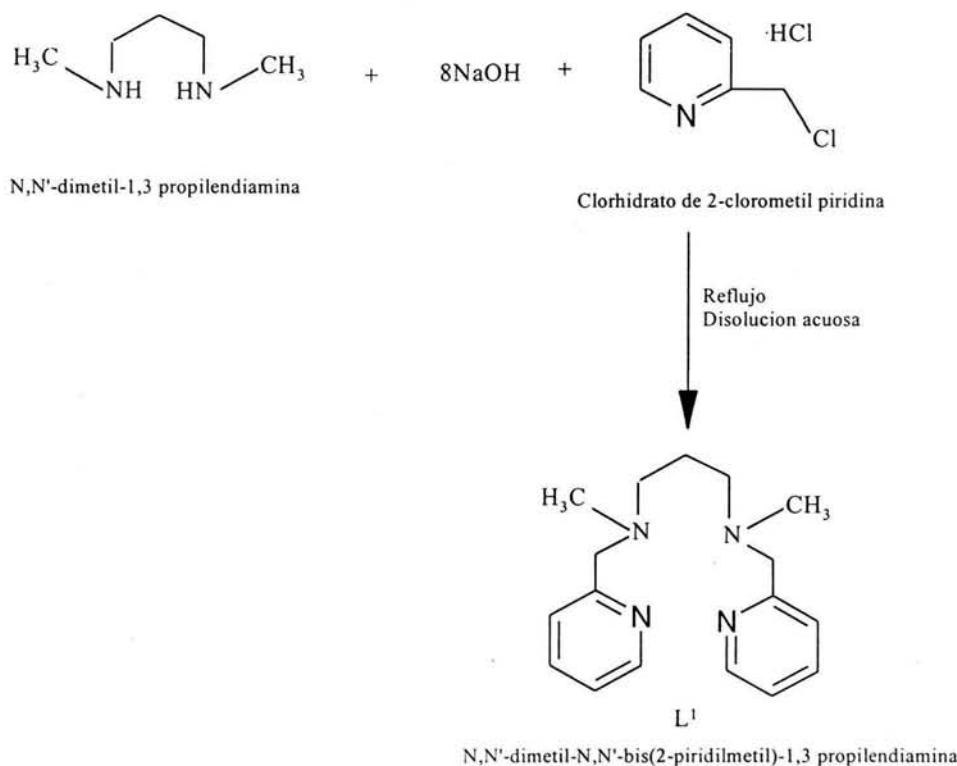


Figura 2.1 Reacción experimental del N, N'-dimetil-1,3-propilendiamina y clorhidrato de 2-clorometil piridina

El ligante muestra otra banda en el intervalo de 2945–2838 cm^{-1} apoyando la presencia de grupos metilos $\nu(-\text{CH}_3)$ y de 2794 cm^{-1} para los metilenos $\nu(-\text{CH}_2-)$ respectivamente; el enlace $\nu(\text{N}-\text{C})$ se observa a una frecuencia de vibración de 1245–1089 cm^{-1} , el $\nu(\text{N}=\text{C})$ a 1589–1569 cm^{-1} y el $\nu(=\text{C}-\text{H})$ a 3051–3008 cm^{-1} . Los desplazamientos químicos (δ) NMR ^1H en (CD_3OD) fueron: 7.85–7.25 (m, 8H, pi-aromático), 4.42 (s, 4H, pi- CH_2-N), 2.75 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 3.25 (s, 4H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 2.25 (q, 6H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$).

N, N'-dimetil-*N, N'*-bis(2-piridilmetil)etilendiamina: Se disolvió en agua destilada (25.0 mL), el compuesto *N, N'*-dimetiletilendiamina (2.6 mL, 0.024 mmol). Posteriormente, se le adicionó lentamente y con agitación vigorosa, una disolución acuosa de NaOH (3.2 g, 8M). Esta disolución se mezcló lentamente y con agitación vigorosa (temperatura ambiente), con una disolución acuosa de clorhidrato de 2-clorometil piridina (98%), (7.9 g, 0.048 mmol), durante dos horas. Terminada la adición, la mezcla reaccionante se agitó una hora y luego se puso a reflujo dos horas. Posteriormente, se refrigeró a temperatura controlada (4°C) por tres días. El ligante (*N, N'*-dimetil-*N, N'*-bis(2-piridilmetil)etilendiamina) se extrajo con cloroformo, se concentró en el rotaevaporador y se secó al vacío. El producto se examinó mediante la técnica de cromatografía en capa fina en una mezcla eluyente cloroformo-metanol en proporción (50:50), se purificó y separó por cromatografía en columna utilizando como material de empaque gel de sílice número 60. A continuación, se disolvió en metanol (20.0 mL). El ligante obtenido era un líquido aceitoso de color café-rojizo. El rendimiento fue de 6.08 g, 93.76% (ver Figura 2.2). El análisis elemental teórico para $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4$, (270 g/mol) es de: C, 71.11; H, 8.15; N, 20.74, y el encontrado es de: C, 69.65; H, 7.80; N, 19.61. Los fragmentos del ligante (L^2), en el espectro de masas (IE, m/e) son: 270 (M^+ , $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4$), 271 ($M+1$, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_4$), 135 (100%, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2$), 92 ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$). Las señales de los picos se atribuyen a la fragmentación del ligante vía la ruptura de los enlaces C–C y C–N del ligante que se observaron, tales como $m/e = 106$ para el $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2^+$ y $m/e = 148$ para $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2$. El espectro IR, exhibe una intensa banda ancha en 3383 cm^{-1} indicando la presencia de impurezas (agua y metanol) en el compuesto, el ligante también muestra un fuerte estiramiento a 2946 cm^{-1} apoyando la presencia del grupo metilo $\nu(-\text{CH}_3)$ y de 2840–2803

cm^{-1} para los metilenos $\nu(-\text{CH}_2-)$ respectivamente; el enlace $\nu(\text{N}-\text{C})$ muestra una banda con una frecuencia de vibración en el intervalo de $1361-1309 \text{ cm}^{-1}$, el $\nu(\text{N}=\text{C})$ en 1589 cm^{-1} , el $\nu(\text{C}=\text{C})$ en $1590-1569 \text{ cm}^{-1}$ y el $\nu(=\text{C}-\text{H})$ a $3061-3009 \text{ cm}^{-1}$. Los resultados del desplazamiento químico (δ) del protón ^1H NMR en (CD_3OD) fueron: 7.35–7.95 (m, 8H, pi-aromático), 3.766 (s, 4H, pi- CH_2-N), 2.317 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 2.733 (s, 4H, CH_2-N).

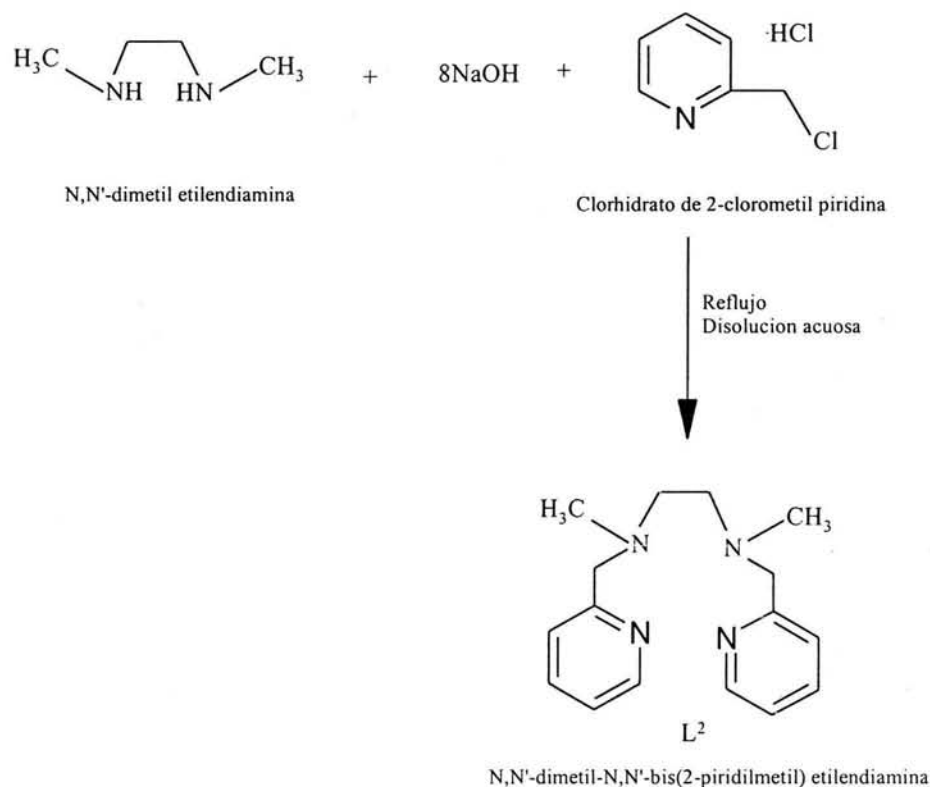


Figura 2.2 Reacción experimental del N, N'-dimetil etilendiamina y clorhidrato de 2-clorometil piridina

2.3.2 Estudio de RNM a diferentes valores de pH

El comportamiento de los ligandos fue estudiado a diferentes valores de pH por RMN. Para este experimento, los estudios espectroscópicos se obtuvieron en CD_3OD y el valor de pH requerido se fue ajustando con NaOD (30% W/W en D_2O) o DCl (37% w/w en D_2O). El desplazamiento químico citado para RMN^{13}C , son relativos al tetrametilsilano (TMS) disuelto en D_2O y sellado en un capilar. La concentración de los ligandos fue de aproximadamente $1 \times 10^{-3} \text{ M}$. Los espectros fueron registrados en un espectrofotómetro Gemini Varian 300 MHz

2.3.3 Formación de los compuestos de níquel (II)

$[Ni(L^1)ClCH_3OH]ClO_4$: Para el ligante L^1 (0.284 g, 1.0 mmol) disuelto en 10.0 mL de metanol, se le adicionó un gramo de carbón activado y se calentó en baño maría hasta ebullición del metanol para, posteriormente, filtrarlo. A esta disolución purificada se le adicionó lentamente y con agitación vigorosa, una disolución de $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.365 g, 1.0 mmol) disuelto en 5.0 mL de metanol. Los cristales verdes obtenidos, se formaron en un periodo de tres meses y éstos se colectaron y secaron con pentóxido de fósforo (P_4O_{10}) a vacío. Los finos cristales verdes obtenidos se colectaron para el estudio de difracción de rayos X. Se obtuvo un rendimiento de 85%. El análisis elemental obtenido para $C_{18}H_{28}Cl_2N_4NiO_5$ (510 g/mol) fue de: C, 42.35; H, 5.49; N, 10.48 y el encontrado fue de: C, 42.45; H, 5.65; N, 10.36.

$[Ni(L^1)]Cl_2 \cdot H_2O$: El compuesto L^1 (1.0 mmol) disuelto en metanol (10.0 mL) fue adicionado a una disolución de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.12 g, 1.0 mmol) en metanol (10.0 mL). El compuesto verde azulado obtenido se colectó y lavó con pequeñas cantidades de metanol y se secó en P_4O_{10} a vacío. Se obtuvo un rendimiento de 82%. El análisis elemental para $C_{17}H_{24}Cl_2N_4NiO$ (432 g/mol) fue de: C, 47.3; H, 6.02; N, 12.97 y el encontrado fue de: C, 47.4; H, 6.87; N, 13.47.

$[Ni(L^1)]Br_2 \cdot 2H_2O$: A L^1 (1.0 mmol) disuelto en metanol (10.0 mL) se adicionó a una disolución de $NiBr_2 \cdot H_2O$ (0.11 g, 1.0 mmol) en metanol (10 mL). El compuesto verde obtenido se colectó y lavó con pequeñas cantidades de metanol y se secó en P_4O_{10} a vacío. El rendimiento fue de 82%. El análisis elemental para $C_{17}H_{28}Br_2N_4NiO_2$ (538 g/mol) fue de: C, 37.88; H, 5.19; N, 10.39 y el encontrado fue de: C, 38.09; H, 5.98; N, 11.15.

$[Ni(L^1)](NO_3)_2 \cdot H_2O$: Al compuesto L^1 (1.0 mmol) disuelto en metanol (10.0 mL) se le adicionó una disolución de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.15 g, 1.0 mmol) en metanol (10.0 mL). El compuesto verde oscuro obtenido se colectó y lavó con pequeñas cantidades de metanol y se secó en P_4O_{10} a vacío. El rendimiento fue de 82%. El análisis elemental teórico para

$C_{17}H_{26}N_6NiO_7$ (485 g/mol) fue de: C, 42.09; H, 5.36; N, 17.33 y el encontrado fue de: C, 42.67; H, 6.09; N, 18.19.

$[Ni(L^2)](ClO_4)_2 \cdot MeOH \cdot H_2O$: Al ligante L^2 (0.27 g, 1.0 mmol) disuelto en 10.0 mL de metanol, se le adicionó un gramo de carbón activado y se calentó en baño maría, hasta ebullición del metanol para, posteriormente, filtrarlo. A esta disolución purificada se le adicionó lentamente y con agitación vigorosa una disolución de $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.365 g, 1.0 mmol) disuelto en 5 mL de metanol. El compuesto verde claro obtenido se colectó y secó en P_4O_{10} a vacío. El rendimiento fue de 82%. El análisis elemental para $C_{16}H_{22}Cl_2N_4NiO_8$ (528 g/mol) fue de: C, 36.37; H, 4.17; N, 10.60 y el encontrado fue de: C, 36.48; H, 4.29; N, 10.15.

$[Ni(L^2)]Cl_2 \cdot H_2O$: Una disolución de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.12 g, 1.0 mmol) en metanol (10.0 mL) se adicionó a L^2 (0.14 g, 1.0 mmol) disuelto en metanol (10.0 mL). El compuesto cristalino verde claro obtenido se colectó y secó en P_4O_{10} a vacío. El rendimiento fue de 80%. El análisis elemental para $C_{16}H_{24}Cl_2N_4NiO$ (418 g/mol) fue de: C, 45.96; H, 5.75; N, 13.46 y el encontrado fue de: C, 46.29; H, 6.24; N, 14.15.

$[Ni(L^2)]Br_2 \cdot 2H_2O$: A L^2 (0.14 g, 1.0 mmol) disuelto en metanol (10.0 mL) se le adicionó una disolución de $NiBr_2 \cdot H_2O$ (0.1093 g, 1.0 mmol) en metanol (10.0 mL). El compuesto verde claro obtenido se colectó y lavó con pequeñas cantidades de metanol y se secó en P_4O_{10} a vacío. Se alcanzó un rendimiento de 83%. El análisis elemental para $C_{16}H_{26}Br_2N_4NiO_2$ (525 g/mol) fue de: C, 36.6; H, 4.96; N, 10.68 y el encontrado fue de: C, 37.02; H, 5.36; N, 11.23.

$[Ni(L^2)](NO_3)_2 \cdot H_2O$: Al compuesto L^2 (0.14 g, 1.0 mmol) disuelto en metanol (10.0 mL) se le adicionó una disolución de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.1454 g, 1.0 mmol) en metanol (10.0 mL). El compuesto verde oscuro obtenido se colectó y lavó con pequeñas cantidades de metanol y se secó en P_4O_{10} a vacío. El rendimiento fue de 80%. El análisis elemental para $C_{16}H_{24}N_6NiO_7$ (471 g/mol) fue de: C, 40.79; H, 5.09; N, 11.89 y el encontrado fue de: C, 41.25; H, 5.94; N, 12.41.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los ligantes

3.1.1 Espectroscopía infrarroja

N, N'-dimetil-*N, N'*-bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina (L^1): En el espectro i.r. del ligante (L^1) (Figura A2.1, Anexo A2), se observó una fuerte banda ancha a 3392 cm^{-1} que se asigna a la vibración del enlace O-H, indicando la presencia de disolventes agua y metanol que están presentes como contaminantes. Para las vibraciones C-H de alifáticos y aromáticos se observan bandas de absorción en 2946 y 3051 cm^{-1} respectivamente. El ligante muestra una frecuencia característica de vibración en el intervalo de 2946 – 2838 cm^{-1} apoyando la presencia de grupos metilos $-\text{CH}_3$ y de 2794 cm^{-1} para los metilenos $-\text{CH}_2-$. La señal en el intervalo 1589 a 1569 cm^{-1} se asigna a la vibración del enlace $-\text{N}=\text{C}-$ de piridina, en 1472 , 1438 cm^{-1} se observan las absorciones de anillos piridínicos y en 1245 a 1089 cm^{-1} las vibraciones $-\text{N}-\text{C}-$ de las aminas. El patrón de mono sustitución para los anillos piridínicos se identifica en 849 y 758 cm^{-1} . En general, el espectro i.r. del compuesto muestra algunas señales que coinciden con las esperadas para (L^1).

N, N'-dimetil-*N, N'*-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L^2): Las bandas espectrales de infrarrojo para el ligante (L^2) al igual que el anterior presenta un pico en 3383 cm^{-1} resultado de una vibración de extensión del O-H atribuida a una intensa banda ancha de extensión del O-H de agua y/o metanol que están presentes como contaminantes. Las vibraciones C-H alifáticas y aromáticas se observan en bandas de absorción de 2945 y 3063 cm^{-1} respectivamente. La señal de 2945 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión asimétrica del grupo metilo $-\text{CH}_3$ y la vibración de 2840 a 2803 cm^{-1} a la vibración simétrica para los metilenos $-\text{CH}_2-$. Las frecuencias características de la vibración del enlace $-\text{N}=\text{C}-$ piridínico vibra de 1665 a 1559 cm^{-1} y en 1361 a 1309 cm^{-1} vibran los enlaces $-\text{N}-\text{C}-$ amínicos, en 1473 , 1433 cm^{-1} se observan las absorciones de los anillos

piridínicos. Por lo tanto el espectro i.r. del ligante muestra las vibraciones de los enlaces esperados para L^2 Figura A2.2 del Anexo A2.

3.1.2 Espectroscopía de masas de ionización por impacto electrónico

N, N'-dimetil-*N, N'*-bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina (L^1): El espectro de masas del *N, N'*-dimetil-*N, N'*-bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina (L^1) mostrado en la Figura 3.1 muestra la señal correspondiente al ion molecular que se observa a m/z 284 (M^+ , $C_{17}H_{24}N_4$) y del pico base m/z 135 (100%, $C_8H_{11}N_2$), el cual corresponde al fragmento más estable en el espectro de masas de la estructura química del ligante (L^1). Además, las fragmentaciones prominentes importantes del ion molecular son m/z 212 ($C_{12}H_8N_4$), 135 ($C_8H_{11}N_2$), 192 ($C_{11}H_{18}N_2$), 149 ($C_9H_{13}N_2$), 123 ($C_7H_{11}N_2$), 121 ($C_7H_9N_2$), 92 (C_6H_6N), 93 (C_6H_7N), 58 (C_3H_8N), 42 (C_3H_6).

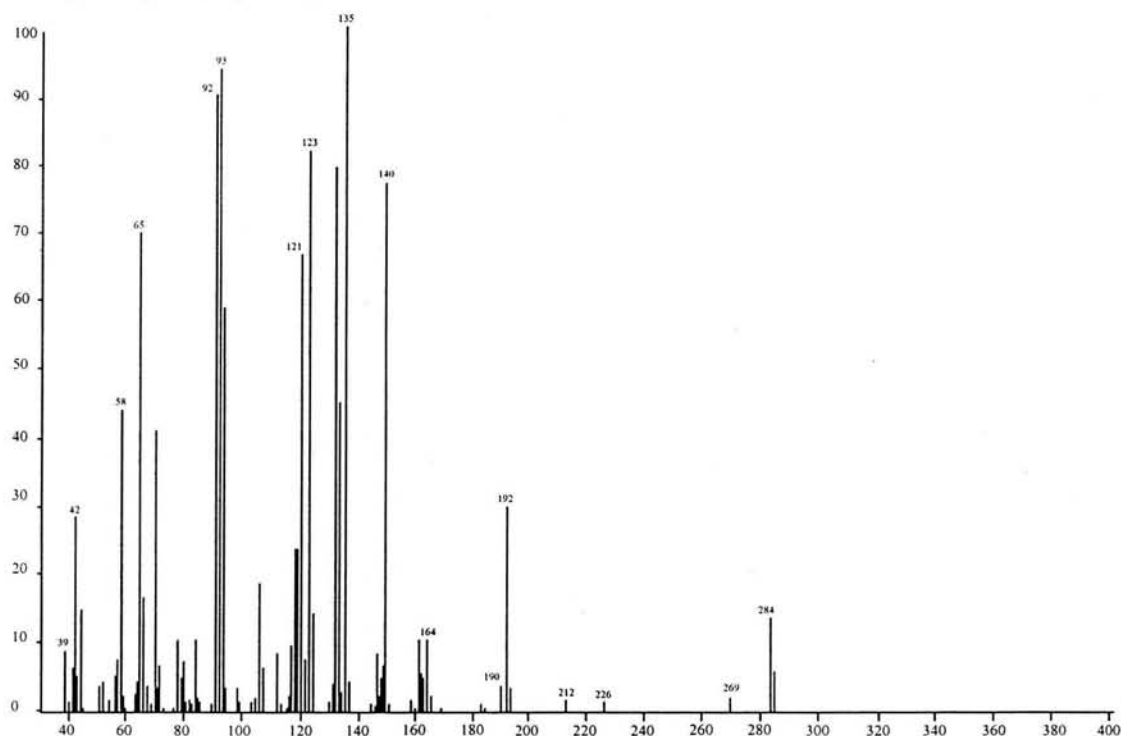
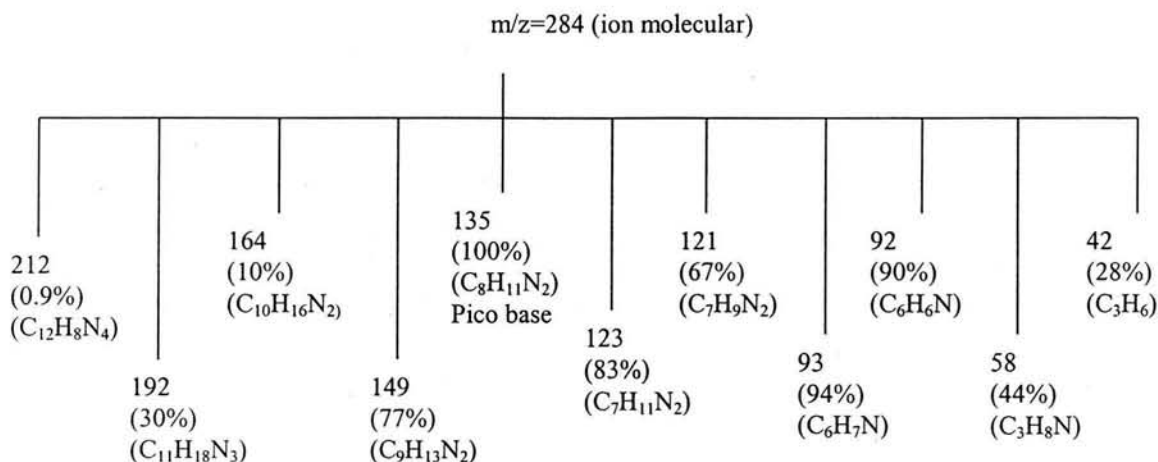


Figura 3.1 Espectroscopía de masas de *N, N'*-dimetil-*N, N'*-bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina (L^1), en metanol a 25°C

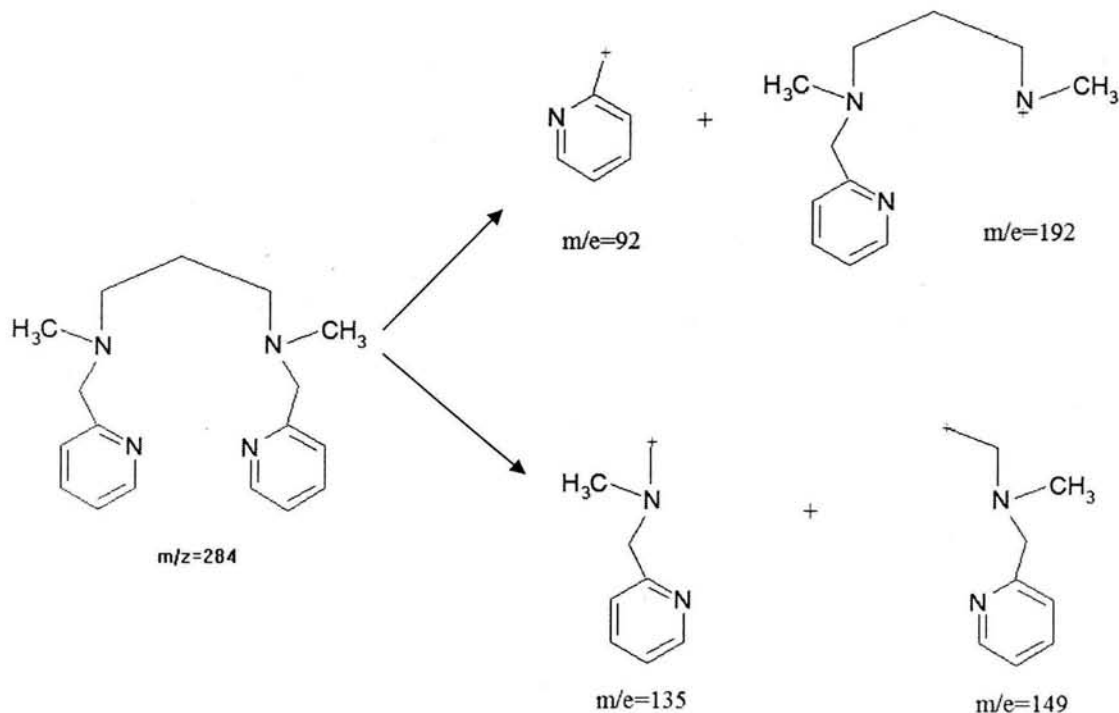
En el Esquema 3.1 se muestran los iones producidos observados y abundancias relativas de todos los valores de las fragmentaciones prominentes del ion molecular, en tanto que en el

Esquema 3.2 se presentan los fragmentos más prominentes y estables que pueden ocurrir. Los picos se atribuyen a la fragmentación del ligante vía la ruptura de los enlaces C–C y C–N del ligante que pudieron ser observados.



Esquema 3.1 Iones producidos observados en el espectro de masas de N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina (L^1) y sus abundancias relativas

Las principales formas de fragmentación del ion molecular se presentan en el Esquema 3.2.



Esquema 3.2 Formas de fragmentación del ion molecular N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina (L^1)

N, N'-dimetil-*N, N'*-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L^2): Los resultados obtenidos del espectro de masas del compuesto *N, N'*-dimetil-*N, N'*-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L^2), se exponen en la Figura 3.2, donde se muestra la señal del ion molecular deseado m/z 270 (M^+ , $C_{16}H_{22}N_4$) y el pico base correspondiente m/z 135 (100%, $C_8H_{11}N_2$), el cual es el fragmento más estable en el espectro de masas del ligante (L^2). Además, los fragmentos del ion molecular más prominentes que corresponden a la estructura química del ligante (L^2) son m/z 212 ($C_{12}H_8N_4$), 192 ($C_{11}H_{18}N_3$), 178 ($C_{10}H_{16}N_3$), 148 ($C_9H_{11}N_2$), 135 ($C_8H_{11}N_2$), 106 ($C_6H_6N_2$), 92 (C_6H_6N), 58 (C_3H_8N), 42 (C_3H_6). La señal más intensa del ion molecular que aparece a m/z 135, da lugar a la formación de los iones m/z 106 y 92 que corresponden a la pérdida neutral de CH_3N y C_2H_5N . En el Esquema 3.3 se muestran detalladamente los fragmentos producidos y las abundancias relativas de todos los valores de las fragmentaciones más prominentes del ion molecular, en tanto que en el Esquema 3.4 se presentan los fragmentos más prominentes y estables que pueden ocurrir.

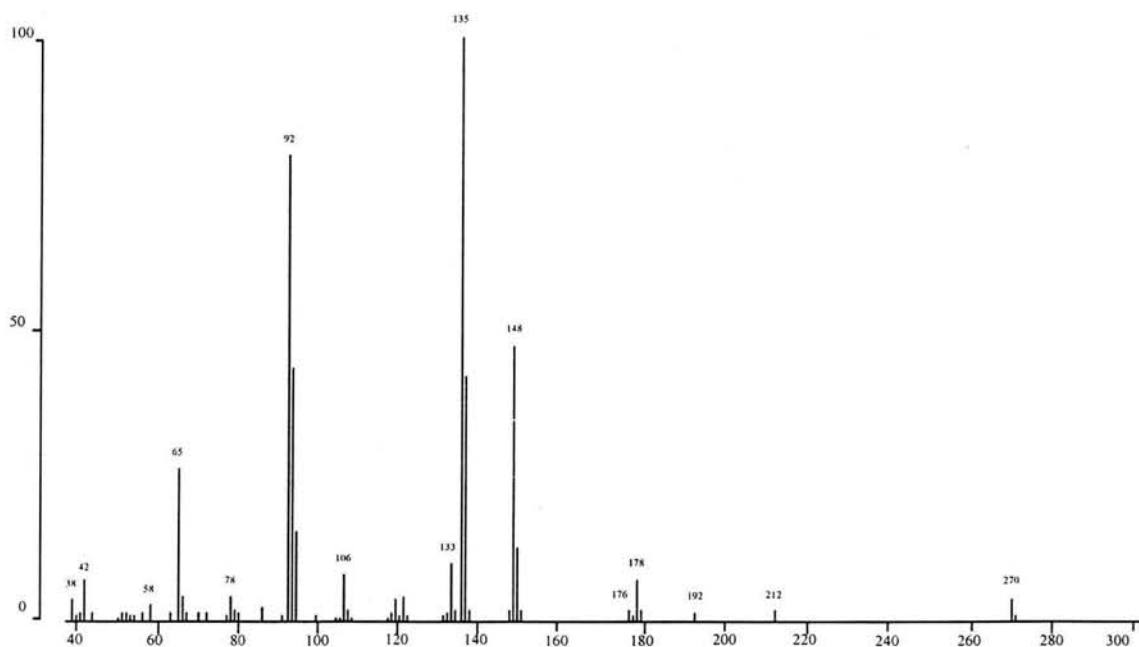
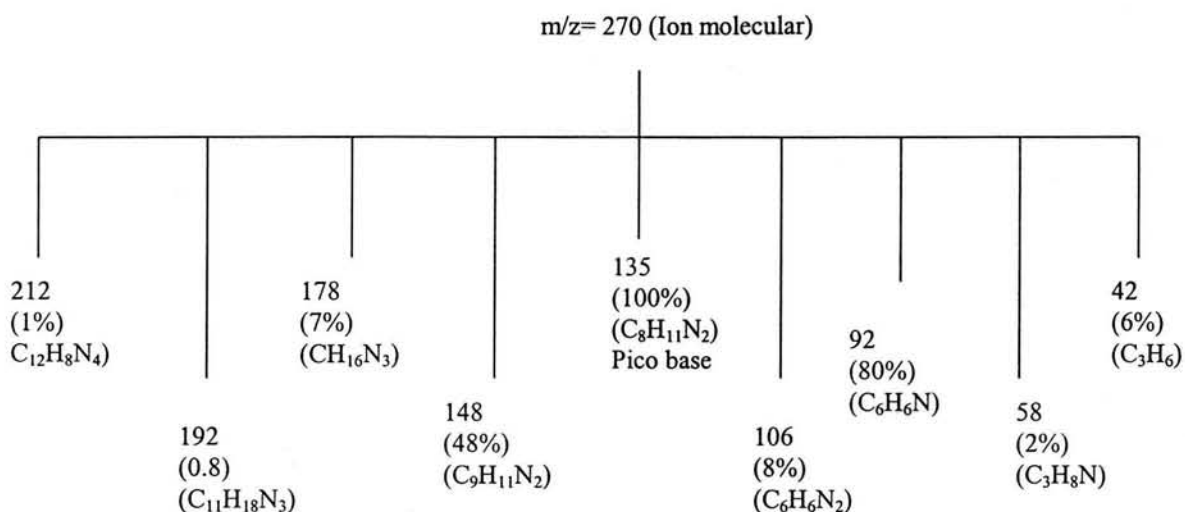
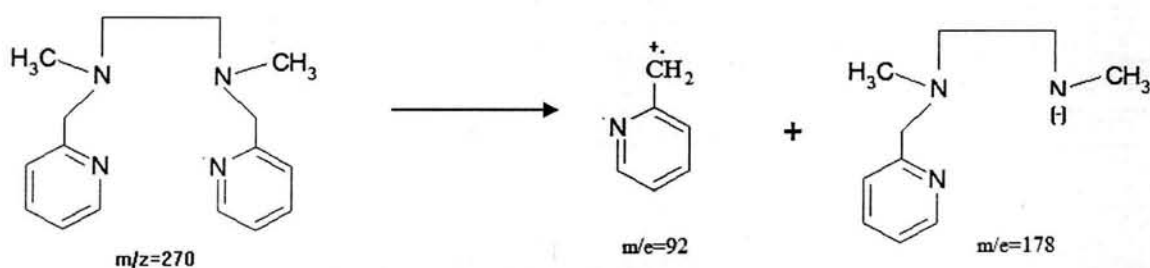


Figura 3.2 Espectro de masas de *N, N'*-dimetil-*N, N'*-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L^2) en metanol a 25°C



Esquema 3.3 Iones producidos observados en el espectro de masas de N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L^2) y sus abundancias relativas



Esquema 3.4 Formas de fragmentación del ion molecular N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L^2)

3.1.3 Estudios de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se usó como referencia en las determinaciones de RMN 1H y ^{13}C , al tetrametilsilano (TMS) debido a que en ambos tipos de espectros produce un sólo pico a un campo más alto que todas las absorciones normalmente observadas en los compuestos orgánicos.

3.1.3.1 Estudios de RMN ^1H

N, N'-dimetil-*N, N'*-bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina (L^1): Los estudios espectroscópicos se obtuvieron en metanol deuterado (CD_3OD). El desplazamiento químico citado para el ^1H RMN, es relativo al TMS disuelto en agua deuterada (D_2O) y sellado en un capilar. La concentración del ligante fue de aproximadamente 0.01M. Los espectros se grabaron (Figura 3.3) en un espectrómetro Varian Géminis (300 MHz). Los resultados obtenidos del RMN ^1H fueron: (I) 7.85–7.25 (m, 8H, pi-aromático), (II) 4.42 (s, 4H, pi- $\text{CH}_2\text{-N}$), (III) 2.75 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), (IV) 3.25 (s, 4H, $\text{N}'\text{CH}_2$), (V) 2.25 (q, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$).

N, N'-dimetil-*N, N'*-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L^2): Los resultados espectroscópicos del desplazamiento químico del protón ^1H RMN disuelto en CD_3OD se muestran en la Figura 3.4, los valores fueron: (I) 7.95–7.35 (m, 8H, pi-aromático), (II) 3.766 (s, 4H, pi- $\text{CH}_2\text{-N}$), (III) 2.733 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$), (IV) 2.317 (s, 6H, $-\text{CH}_3$).

3.1.3.2 Estudios de RMN ^{13}C

Los estudios espectroscópicos se obtuvieron en CD_3OD y el valor de pH requerido se fue ajustando con NaOD (30% W/W en D_2O o DCl (37% w/w en D_2O). El desplazamiento químico citado para RMN ^{13}C , son relativos al tetrametilsilano disuelto en D_2O , (Figura A2.3 y 4 del Anexo A2). La concentración de los ligantes fue de aproximadamente 1×10^{-2} M.

3.1.3.3 Estudios a diferentes valores de pH

Para entender el comportamiento de los carbonos y la basicidad de los nitrógenos de los grupos amínicos y piridínicos de estos ligantes, se corrieron espectros RMN ^{13}C a diferentes valores de pH. El sitio de protonación fue confirmado por la medición del desplazamiento químico de RMN ^{13}C sobre el intervalo de pH 3.0 a 10.

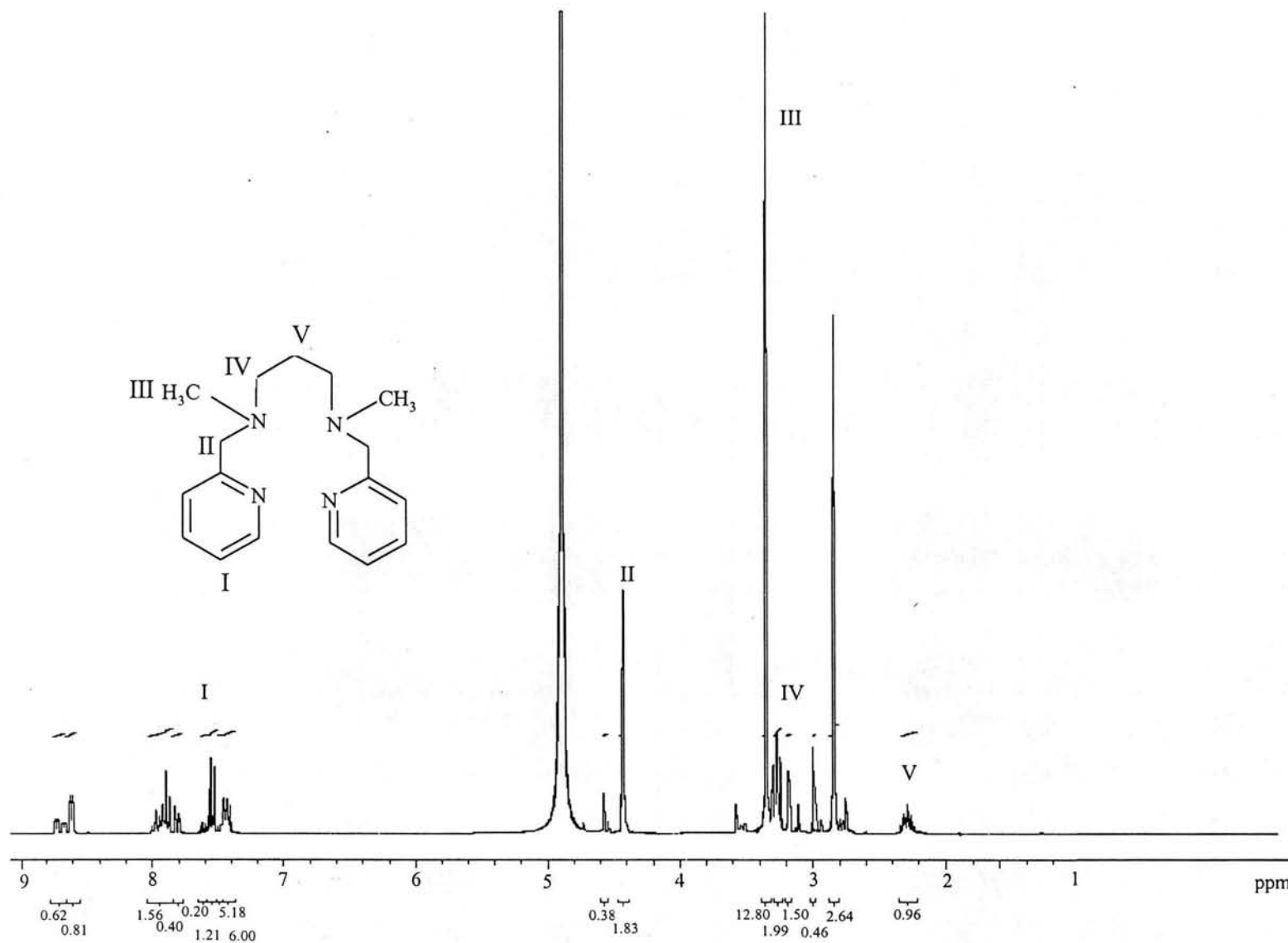


Figura 3.3 Espectroscopía de RMN ¹H de N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3- propilendiamina (L¹) en CD₃OD a 25°C

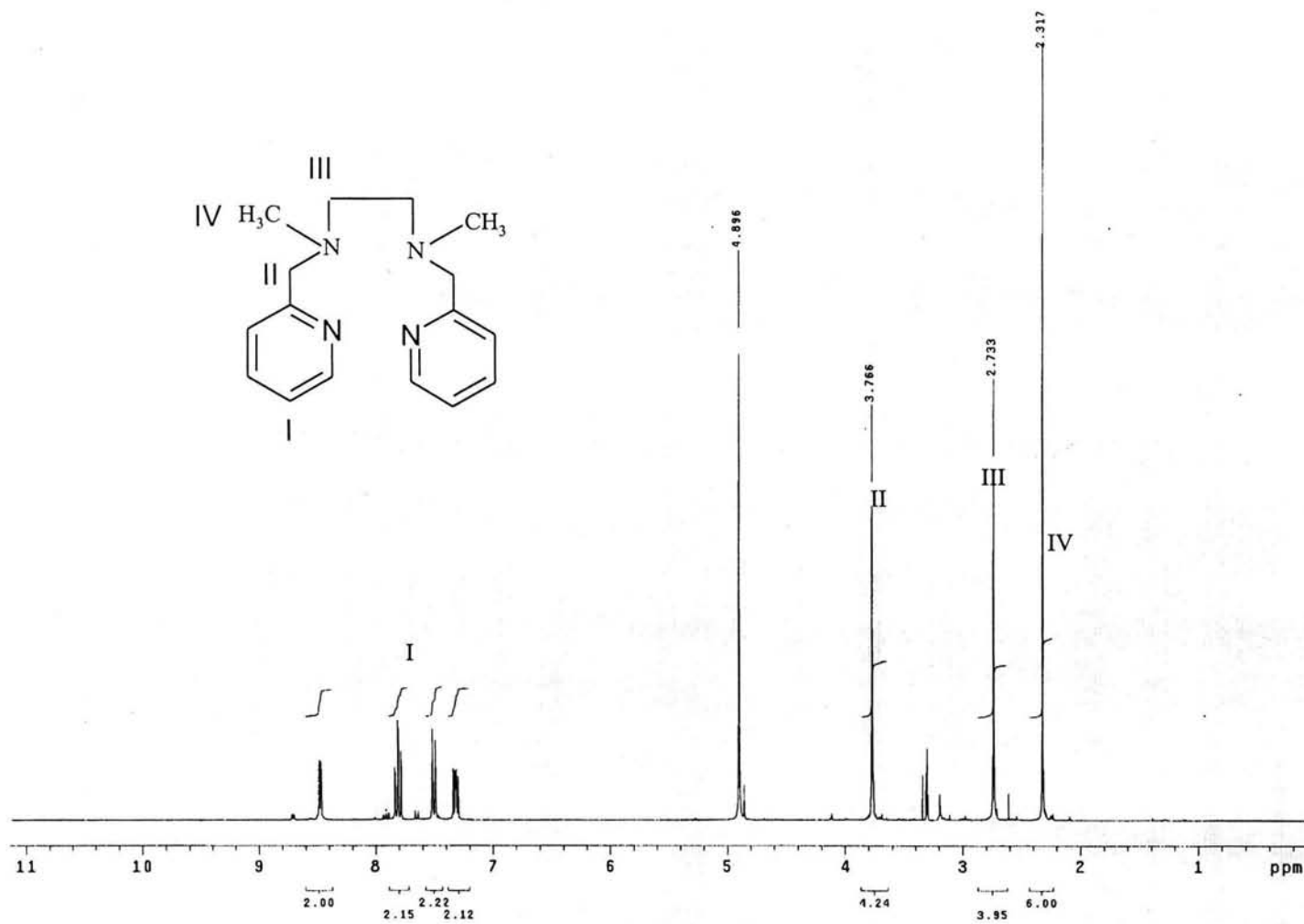


Figura 3.4 Espectroscopía de RMN ^1H de *N,N'*-dimetil-*N,N'*-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L^2), en CD_3OD a 25°C

Los valores del desplazamiento químico de cada carbono del ligante N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina (L^1), se muestran en la Tabla 3.1. Estos fueron graficados contra el valor de pH correspondiente y la Figura 3.5 da estos resultados. Generalmente, a valores de pH bajos (condiciones ácidas), los valores del desplazamiento químico de los carbonos C(c), C(e), C(f), C(g), C(h) y C(i) aumentaron ligeramente, excepto para los carbonos C(a), C(b) y C(d), donde el valor disminuye. Sin embargo, en la condición básica, (pH 8 a 10), los valores de los carbonos C(a), C(b), C(c), C(d) y C(h) son disminuidos ligeramente, mientras que en los carbonos C(e), C(f), C(g) y C(i) el aumento es pequeño. En contraste, la disminución gradual se observó en el valor del desplazamiento químico del C(a), C(b), C(c) y C(d).

El valor inicial de pH para el ligante neutro disuelto en CD_3OD fue de 7.0. A este valor de pH, el desplazamiento químico del espectro del carbono asignado en orden decreciente de valor protegido es como sigue C(a) (25.36) > C(b) (42.70) > C(c) (56.67) > C(d) (63.96) > C(e) (123.89) > C(f) (125.12) > C(g) (138.61) > C(h) (149.53) > C(i) (151.39). El valor del campo más alto del desplazamiento químico para pH neutro se asigna a C(a), indicando que el efecto desprotegido del campo bajo es muy alto en el carbono C(i) aromático, comparado con los otros carbonos del anillo. Puede verse que el carbono del metileno alifático del ligante tiene el valor de desplazamiento químico más bajo debido al efecto protegido más alto. Sin embargo, a pH de 3.0, este valor cambió de C(a) (25.36) a C(a) 21.14, indicando un efecto protegido por el efecto de disminución del pH, en tanto que a pH de 10.0, el valor del desplazamiento químico a pH neutro C(a) (25.36) se movió a 25.49, con un efecto ligeramente desprotegido por el aumento del pH. Este experimento ilustra que la protonación es más efectiva con el nitrógeno piridínico del ligante a valores de pH básicos causando el efecto desprotegido y así los valores del desplazamiento químico aumenten.

Comportamiento del N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L^2): Para el ligante (L^2), los resultados del desplazamiento químico citado por $RMN^{13}C$, se graficaron sobre el intervalo de pH de 3 a 11, como se muestra en la Figura 3.6 y los valores se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.1 Valores experimentales del desplazamiento químico de los carbonos de N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina (L^1), obtenido del espectro RMN¹³C como función del pH

pH	C(a)	C(b)	C(c)	C(d)	C(e)	C(f)	C(g)	C(h)	C(i)
3.00	21.14	41.94	55.61	61.26	125.24	125.53	139.07	150.74	152.69
4.50	21.22	42.22	56.96	61.92	124.86	125.38	138.87	150.58	151.48
6.00	21.83	42.34	57.54	62.22	124.69	125.32	138.78	150.20	151.42
7.00	25.36	42.70	56.67	63.96	123.89	125.12	138.61	149.53	151.39
8.00	25.58	42.69	56.49	64.03	123.89	125.20	138.67	149.40	151.40
9.00	25.50	42.67	56.46	63.98	123.91	125.23	138.69	149.38	151.38
10.00	25.49	42.67	56.45	63.97	123.90	125.21	138.67	149.38	151.36

Nota: Los valores de pH de los disolventes usados fueron: agua (D₂O) pH=6.0 y metanol (CD₃OD) pH=6.5

La asignación inequívoca de la resonancia del RMN¹³C como hecho posible, pone en correlación lo anteriormente citado. El valor inicial de pH asignado para el ligante neutro disuelto en CD₃OD fue de 7.0. A este valor de pH el orden creciente del desplazamiento químico es el siguiente: C(a) (43.06) < C(b) (55.96) < C(c) (64.26) < C(d) (123.90) < C(e) (125.15) < C(f) (138.62) < C(g) (149.54) < C(h) (159.59). El valor de campo alto del desplazamiento químico se asigna a C(a) (43.06 ppm), indicando que el efecto protegido es muy alto en el C(a) de la cadena alifática, comparada con los otros carbonos en el anillo aromático. Por lo tanto, a pH de 3.0, este valor se movió en cada uno de los carbonos de C(a) (43.06) a C(a) (42.19), C(b) (55.96) a C(b) (53.28), C(c) (64.26) a C(c) (61.08), observándose un efecto protegido por la disminución del pH. En cambio, a pH de 10.0, el valor del desplazamiento químico del pH neutro se cambio de C(a) (43.06) a C(a) (42.95), un efecto ligeramente protegido por el aumento del pH. Al igual que los carbonos del ligante (L^1), los carbonos metilo alifático del ligante (L^2) tiene el valor de desplazamiento químico más bajo debido al efecto protegido más alto. A condiciones de pH ácidas de 3.0–7.0 unidades, los valores del desplazamiento químico de los carbonos C(a), C(b), C(c) y C(h) disminuyen considerablemente, excepto el C(d), C(e), C(f) y C(g), en los que el valor aumenta. Sin embargo, a condiciones de pH básico, (pH 7 a 11), los valores del desplazamiento químico de los carbonos C(a), C(b), C(c), C(g) y C(h) se disminuyen gradualmente, mientras que en los carbonos C(d), C(e) y C(f), aumentan gradualmente.

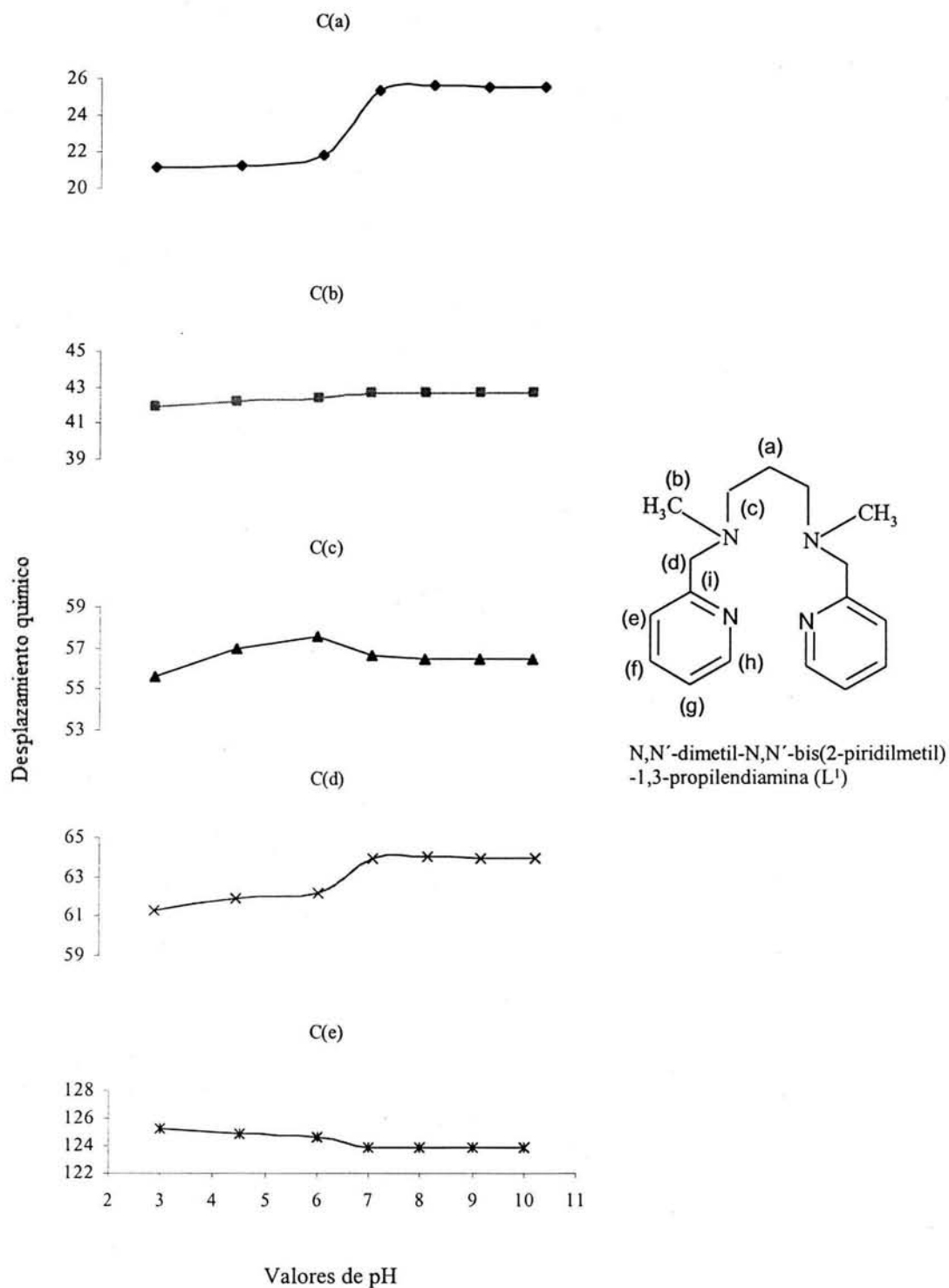


Figura 3.5 Cambios en el desplazamiento químico del espectro $RMN^{13}C$ de N,N' -dimetil- N,N' -bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina (L^1) como función de la acidez en disoluciones acuosas (1/2).

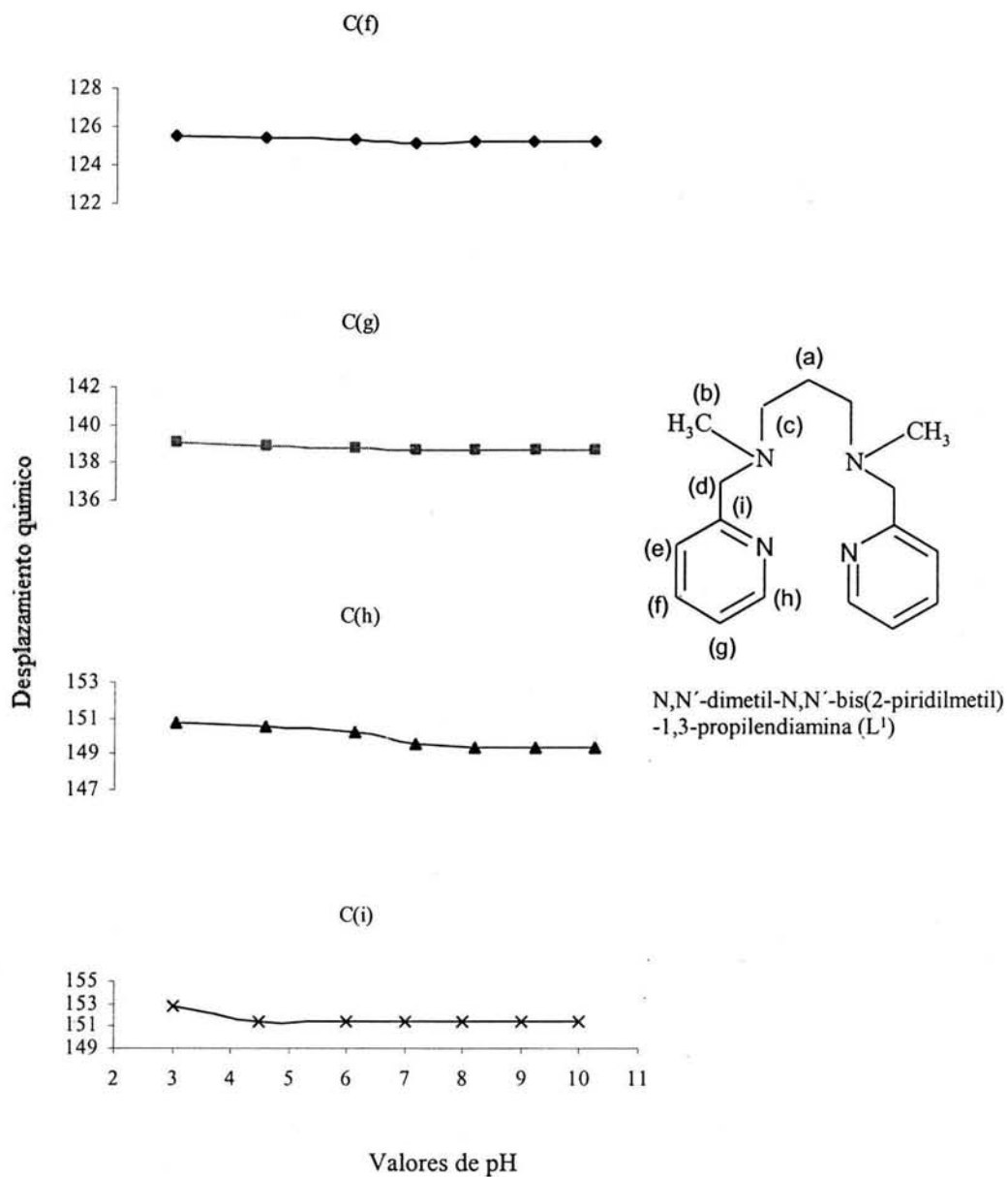


Figura 3.5 (Continuación) Cambios en el desplazamiento químico del espectro RMN^{13}C de N,N' -dimetil- N,N' -bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina (L^1) como función de la acidez en disoluciones acuosas (2/2).

Tabla 3.2 Valores experimentales del desplazamiento químico de los carbonos de N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L^2), obtenido del espectro RMN ^{13}C como función del pH

pH	C(a)	C(b)	C(c)	C(d)	C(e)	C(f)	C(g)	C(h)
3.00	42.19	53.28	61.08	125.48	126.04	140.57	149.23	154.03
4.00	42.14	53.47	61.46	125.07	125.70	139.65	149.95	154.89
5.00	42.12	53.64	61.73	124.80	125.47	139.04	150.41	155.51
6.00	42.24	54.02	62.15	124.64	125.41	138.96	150.28	156.19
7.00	43.06	55.96	64.26	123.90	125.15	138.62	149.54	159.59
8.00	43.04	55.87	64.34	123.91	125.22	138.67	149.46	159.52
9.00	43.01	55.78	64.30	123.94	125.26	138.69	149.46	159.39
10.00	42.98	55.70	64.25	123.96	125.28	138.71	149.44	159.25
11.00	42.95	55.62	64.19	123.98	125.31	138.73	149.42	159.13

Nota: Los valores de pH de los disolventes usados: agua (D_2O) pH=6.0 y metanol (CD_3OD) pH=6.5

Este ligante muestra que la protonación es más efectiva con el nitrógeno del ligante del grupo piridina, causando el efecto desprotegido debido a que los valores del desplazamiento químico de los carbonos aumentan de C(d) (123.90) a C(d) (125.48), C(e) (125.15) a C(e) (126.04) y C(f) (138.62) a C(f) (140.57), a valores de pH ácidos y de C(d) (123.90) a C(d) (123.98), C(e) (125.15) a C(e) (125.31) y C(f) (138.62) a C(f) (138.73), en condiciones de pH básicos.

3.2 Caracterización de los compuestos de coordinación de Ni(II)

3.2.1 Análisis elemental

Sobre las bases de los resultados del análisis elemental, los compuestos de coordinación se han formulado como $[Ni(L)]X_2 \cdot H_2O$ o $[Ni(L) \cdot X \cdot (MeOH)]X_2 \cdot H_2O$ donde $L=L^1$ y L^2 , $X=Cl^-$ o ClO_4^- , Br^- , NO_3^- , los cuales corresponden a las fórmulas que se presentan en la Tabla 3.3. La presencia de un ion ClO_4^- fuera de la esfera de coordinación está apoyado por el estudio espectroscópico i.r. de los compuestos de coordinación los cuales muestran una banda sin interacción alrededor de 1155 cm^{-1} . Los datos de conductividad eléctrica ($\Lambda_m = 239-260$

$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) revelan que todos los complejos presentes están en una relación 1:2 electrolito en la disolución de metanol. La formulación del compuesto de níquel (II) se verifica por el estudio cristalográfico de la estructura cristalina de $(\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1)[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{ClCH}_3\text{OH}]\text{ClO}_4$ que contiene iones perclorato.

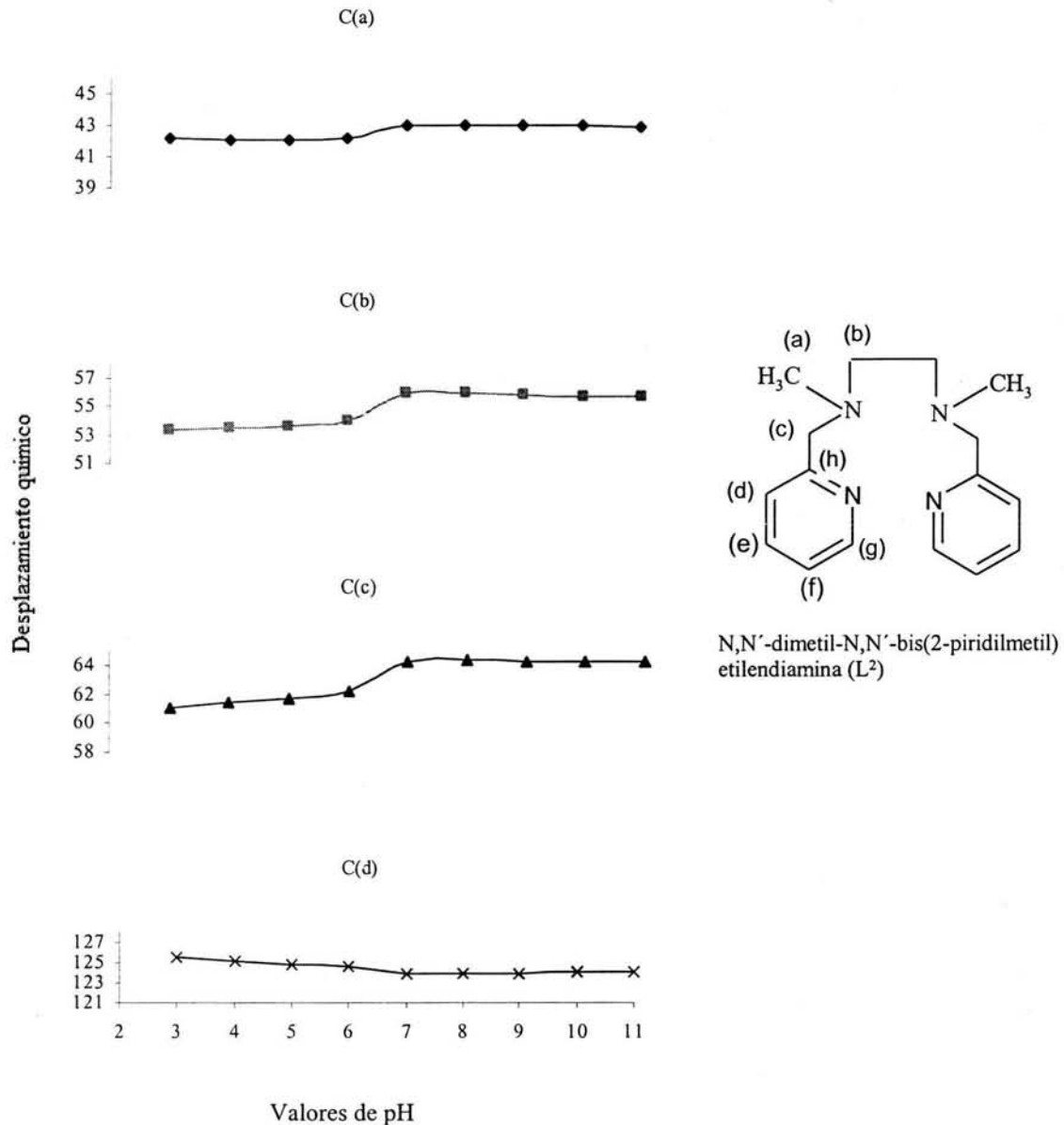


Figura 3.6 Cambios en el desplazamiento químico del espectro RMN^{13}C de $\text{N,N}'\text{-dimetil-N,N}'\text{-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L}^2\text{)}$ como función de la acidez en disoluciones acuosas (1/2)

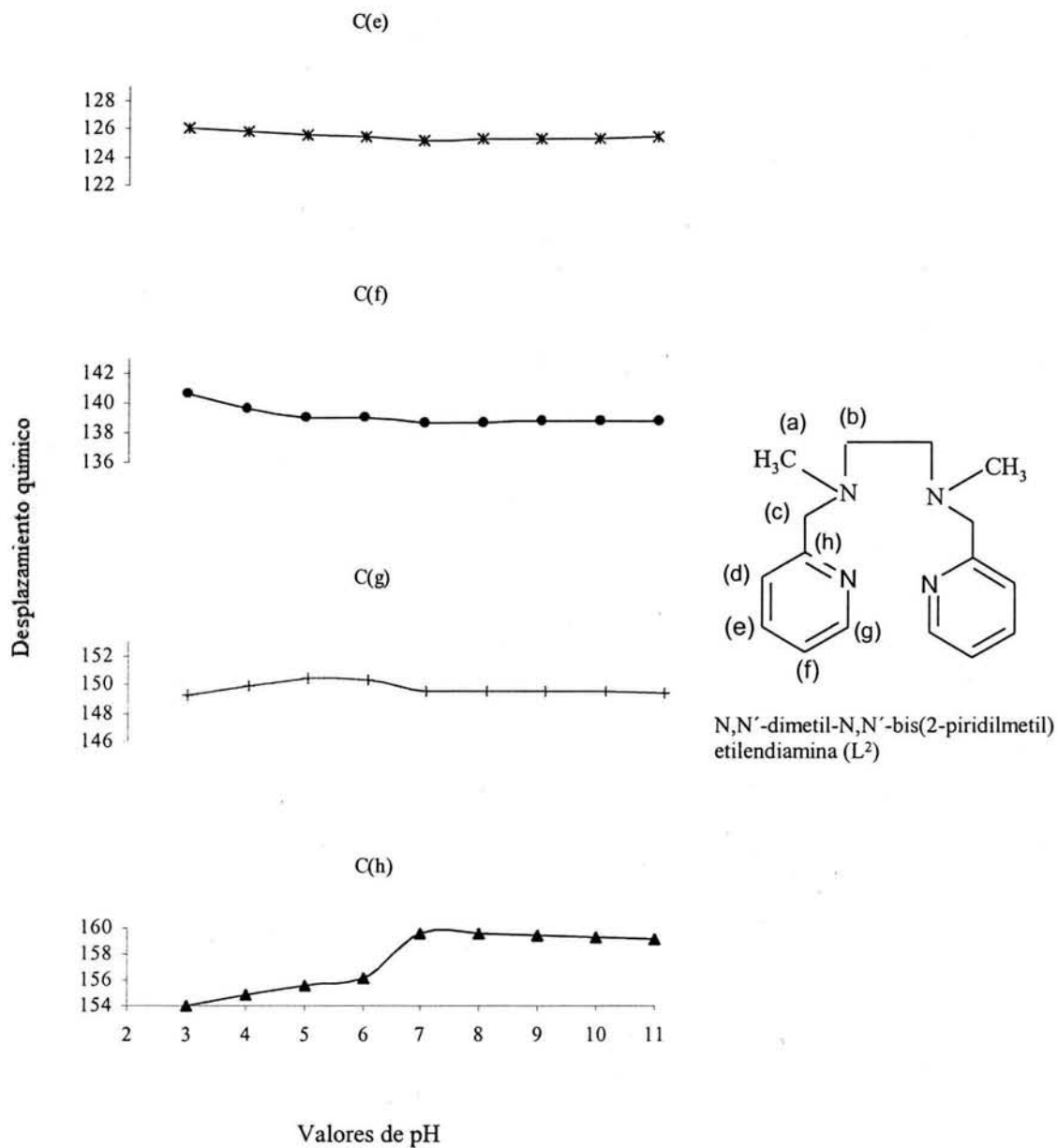


Figura 3.6 (continuación) Cambios en el desplazamiento químico del espectro $RMN^{13}C$ de N,N' -dimetil- N,N' -bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L^2) como función de la acidez en disoluciones acuosas (2/2)

Tabla 3.3 Análisis elemental de los compuestos de níquel (II), valores calculados entre paréntesis

Fórmula	C(%)	H(%)	N(%)	Ni(%)
$[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{ClCH}_3\text{OH}]\text{ClO}_4$	42.35	5.49	10.48	11.51
$(\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1)$	(42.45)	(5.65)	(10.36)	(11.72)
$[\text{Ni}(\text{L}^1)]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	47.3	6.02	12.97	13.59
	(47.4)	(6.87)	(13.47)	(13.85)
$[\text{Ni}(\text{L}^1)]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37.88	5.19	10.39	10.90
	(38.09)	(5.98)	(11.15)	(11.08)
$[\text{Ni}(\text{L}^1)](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	42.09	5.36	17.33	12.11
	(42.67)	(6.09)	(18.19)	(12.35)
$[\text{Ni}(\text{L}^2)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	35.37	4.85	9.71	10.18
$(\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2)$	(35.48)	(4.99)	(9.85)	(10.29)
$[\text{Ni}(\text{L}^2)]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	45.96	5.75	13.46	14.05
	(46.29)	(6.24)	(14.15)	(14.41)
$[\text{Ni}(\text{L}^2)]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.6	4.96	10.68	11.19
	(37.02)	(5.36)	(11.23)	(11.47)
$[\text{Ni}(\text{L}^2)](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	40.79	5.09	11.89	12.47
	(41.25)	(5.94)	(12.41)	(12.63)

3.2.2 Espectroscopía infrarroja de los compuestos

Los resultados de los espectros infrarrojos de los compuestos de coordinación, se resumen en la Tabla 3.4 (y las Figura A2-5 y A2-6 del Anexo A2). Esta tabla indica las frecuencias de los grupos amino y piridina de los diferentes ligantes que forman el compuesto de coordinación con el ion metálico níquel (II). En todos los compuestos de coordinación presentados, las bandas principales de i.r., exhiben intensas bandas anchas de 3364 cm^{-1} que corresponden a la vibración del enlace del grupo OH, indicando la presencia de disolventes (H_2O y MeOH), que están presentes como contaminantes. Además, las señales observadas en el ligante, correspondiente a la vibración $1589\text{--}1569 \text{ cm}^{-1}$ del grupo C=N cambiaron en los compuestos de coordinación a $1636\text{--}1607 \text{ cm}^{-1}$ indicando la coordinación del nitrógeno de la piridina con el níquel (II). Para los compuestos ligantes, la señal

localizada para la piridina en el intervalo de 849 a 758 cm^{-1} cambió a frecuencias más bajas de 848 a 424 cm^{-1} , después de formado el compuesto de coordinación. Esto confirma que el grupo piridina está involucrado en la coordinación con el metal.

Tabla 3.4 Resultados de la espectroscopía i.r. de los ligantes L^1 y L^2 y sus compuestos de Ni(II)

Compuesto	$\nu(-\text{OH})$	$\nu(=\text{C}-\text{H})$	$\nu(-\text{CH}_3)$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$
(L^1)	3392	3051	2946	1589	1245
		3008	2838	1569	1089
(L^2)	3383	3061	2946	1589	1361
		3009		1569	1309
$\text{Ni}^{\text{II}}L^1$	3364	-	2983	1636	1366
				1607	1329
$\text{Ni}^{\text{II}}L^2$	3468	-	-	1628	1372
					1329

(ν) Frecuencias de vibración en cm^{-1}

3.2.3 Cristalografía

Los detalles de la colección de datos y la refinación de la estructura para $\text{Ni}^{\text{II}}L^1$, se presentan en la Tabla 3.5. Los datos de difracción fueron colectados a 300 K, en un difractómetro Bruker P4, usando un procedimiento estándar⁶³. Una absorción semi-empírica fue aplicada para el compuesto de coordinación, usando un barrido ψ . La estructura fue resuelta y refinada usando el paquete SHELX⁶⁴, sin incluir ninguna restricción sobre los parámetros refinados. Los átomos de hidrógeno se introdujeron en una posición idealizada. Se observó un desorden de posición para un ion perclorato. Este desorden se modeló con dos posiciones para los átomos de oxígeno con factores de ocupación 0.646(16) y 0.354(16).

Tabla 3.5 Datos del cristal y refinamiento de la estructura para Ni^{II}L¹

Fórmula empírica	C ₁₈ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ Ni O ₅
Color, hábito	Prisma regular verde
Tamaño cristal	0.70 × 0.62 × 0.32 mm ³
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>
Parámetros de la celda unidad	
<i>a</i> (Å)	9.1186(6)
<i>b</i> (Å)	17.2337(10)
<i>c</i> (Å)	14.0343(10)
β (°)	94.300(5)
Volumen (Å ³)	2199.2(2)
<i>Z</i> , <i>Z'</i>	4, 1
Peso fórmula	510.05
Densidad (calc.) g.cm ⁻³	1.540
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.162
Difractómetro usado	Bruker P4
Radiación	Mo- <i>K</i> _α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Intervalo 2θ	3.74 – 60.00 °
Intervalos de índices	$-12 \leq h \leq 3, -1 \leq k \leq 24, -19 \leq l \leq 19$
Reflexiones colectadas	9143
Reflexiones independientes ^(a)	6415 ($R_{\text{int}} = 3.16$ %)
Reflexiones con $F_o > 4 \sigma(F_o)$	5466
Corrección de absorción	16 ψ - scans con χ cercano a 90°
Factores de transmisión	min = 0.492, max = 0.697
Índices <i>R</i> finales [$I > 2 \sigma(I)$] ^(a)	$R_1 = 3.50$ %, $wR_2 = 9.07$ %
Índices <i>R</i> finales [todos los datos] ^(a)	$R_1 = 4.30$ %, $wR_2 = 9.64$ %
Relación datos / parámetros	6415 / 309
Residuo final	0.455 e.Å ⁻³

3.2.3.1 Descripción de la estructura cristalina de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ ($[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{ClCH}_3\text{OH}]\text{ClO}_4$)

La vista ORTEP (Figura 3.7) del compuesto de coordinación $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$, muestra el esquema de la numeración atómica. La unidad asimétrica del cristal contiene un catión y un anión perclorato. El ion níquel (II) adopta una geometría octaédrica distorsionada (Tabla 3.5). La esfera de coordinación $[\text{NiN}_4\text{ClCH}_3\text{OH}]$ está constituida por dos nitrógenos piridina, dos nitrógenos amino alifáticos, un ión cloro y un oxígeno metanólico.

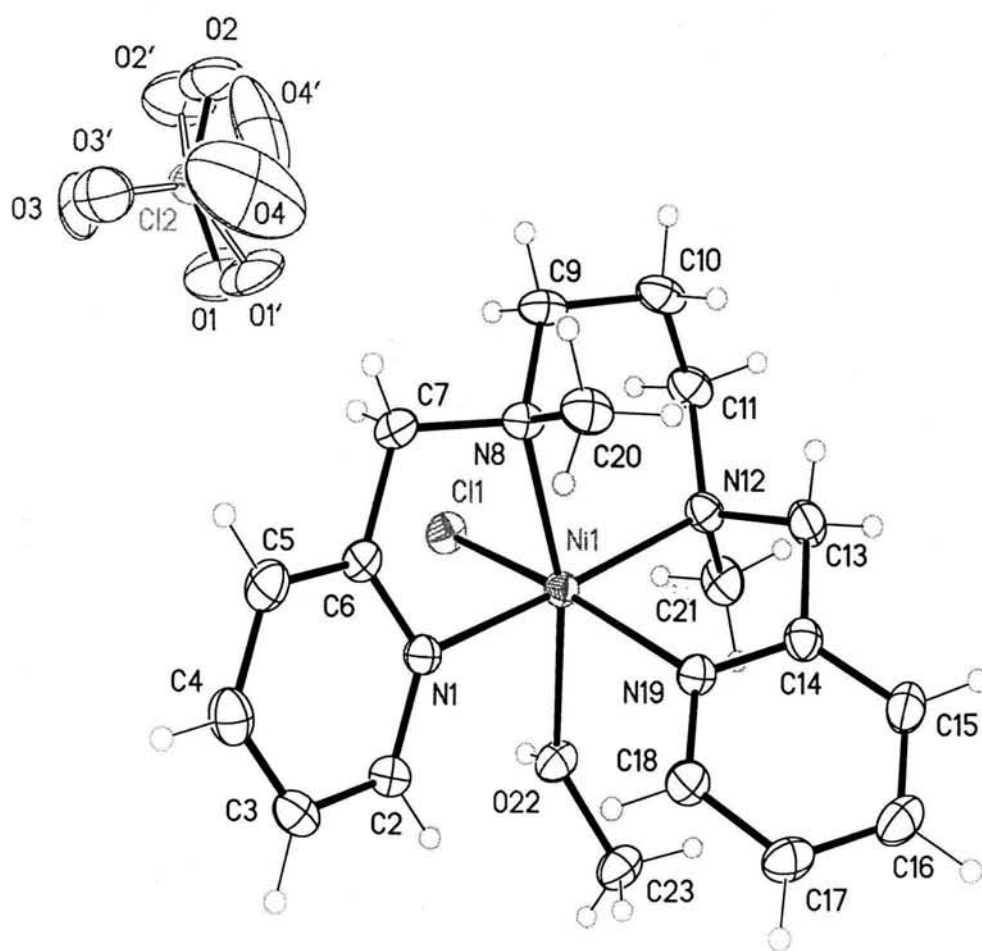


Figura 3.7 Estructura cristalina de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ con elipsoides térmicos a 30% de probabilidad

Las principales longitudes y ángulos de enlace se presentan en la Tabla 3.6 e indican las distancias de enlace de los nitrógenos piridina (N_{pi}) y amino (N_{aminas}) con el ion níquel (II), observándose que son consistentes con los valores reportados para compuestos similares⁶⁵⁻⁶⁸. La distancia de enlace Ni- N_{pi} para ambos grupos piridinas es de 2.1015–2.1263 y son más cortas que las distancias de enlace de Ni- N_{aminas} que corresponden a 2.1406–2.1469, obviamente debido a la diferencia en el estado de hibridación y al impedimento estérico de los nitrógenos piridina y amino⁶⁹. Por otro lado, se observó que el compuesto de Ni(II) presenta una geometría octaédrica semejante a lo reportado para los compuestos de níquel (II) siguientes, por ejemplo, dipyS= bis(2-picolil)-1,3-ditiopropano; Ni(LS₃N₂)=1,9-bis(2-amina)-2,5,8-tritianoano; L¹=1,6-bis(2-piridil)-2,5-ditiahexano; L³= 1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-tritianoano, cuyas longitudes de enlace Ni- N_{pi} son de 2.074–2.083, 2.072–2.081, 2.085–2.095 y de Ni- N_{amina} es de 2.077–2.097, respectivamente⁷⁰⁻⁷².

Sin embargo, para el compuesto de Ni(II) en estudio, el ángulo de enlace está sustentado por los nitrógenos piridina y amino en cada ion níquel de la siguiente manera, N(1)–Ni(1)–N(19) [96.10(6)], N(1)–Ni(1)–N(8) [80.12(5)], N(19)–Ni(1)–N(12) [79.56(6)] y N(8)–Ni(1)–N(12) [93.09(6)]. Estos resultados revelan que los ángulos se desviaron del ángulo ideal de 90°, indicando que el presente compuesto presenta una distorsión octaédrica. Similarmente, el ángulo formado por N(8)–Ni(1)–O(22), N(19)–Ni(1)–Cl(l) y N(1)–Ni(1)–N(12) [166.16(6), 163.38(4) y 170.95(6)], también confirman la existencia de la distorsión de la geometría octaédrica porque esos ángulos se desviaron considerablemente del ángulo ideal de 180°.

En la Tabla 3.7, se presentan las distancias de enlace M–N reportados para diferentes compuestos de coordinación que contienen grupos piridinas y aminos, tales como [Mn(II)⁵⁶, V(II)⁷¹, Fe(II)⁶², Co(II)⁵⁶, Cr(II)⁵², Ni(II)⁷² y Cu(II)⁵⁶]. Esto ilustra que la distancia M- N_{amina} disminuye constantemente del ion Mn(II) al Ni(II), indicando que el traslape del orbital (π) del nitrógeno del ligante con los orbitales (d) del metal es más efectivo, ya que la efectividad del traslape de orbitales del ligante nitrógeno-aminas con el orbital del metal aumenta desde el Mn(II) al Ni(II), excepto para el cobre porque presenta

efecto Jahn–Teller (Ver Figura 3.8). Esta figura ilustra gráficamente el aumento del traslapamiento de los orbitales del metal con el nitrógeno del ligante. En el caso del manganeso, el traslapamiento de orbitales es más ligero en comparación al del cobre. Para el caso de $M-N_{pi}$, también se comporta de la misma manera, ya que disminuye de Mn(II) al Cu(II).

Tabla 3.6 Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados de $Ni^{II}L^1$

Longitudes de enlace			
Ni(1)–N(1)	2.1015(14)	Ni(1)–N(19)	2.1263(14)
Ni(1)–N(8)	2.1406(14)	Ni(1)–N(12)	2.1469(14)
Ni(1)–O(22)	2.1976(12)	Ni(1)–Cl(1)	2.4087(5)
Ángulos de enlace			
N(1)–Ni(1)–N(19)	96.10(6)	N(1)–Ni(1)–N(8)	80.12(5)
N(19)–Ni(1)–N(8)	103.30(5)	N(1)–Ni(1)–N(12)	170.95(6)
N(19)–Ni(1)–N(12)	79.56(6)	N(8)–Ni(1)–N(12)	93.09(6)
N(1)–Ni(1)–O(22)	87.77(5)	N(19)–Ni(1)–O(22)	84.52(5)
N(8)–Ni(1)–O(22)	166.16(6)	N(12)–Ni(1)–O(22)	99.62(6)
N(1)–Ni(1)–Cl(1)	93.25(4)	N(19)–Ni(1)–Cl(1)	163.38(4)
N(8)–Ni(1)–Cl(1)	91.81(4)	N(12)–Ni(1)–Cl(1)	92.93(4)
O(22)–Ni(1)–Cl(1)	82.14(4)		

Tabla 3.7 Longitudes de enlace M–N, M–O, M–Cl, M–S de diferentes compuestos de coordinación que contienen grupos piridinas y aminos

Compuestos de coordinación	M–N _{pi}	M–N _{amina}	M–Oxígeno	M–S
Mn ₂ (bispicen) ₂	2.252	2.286	2.160	
VCl ₂ (nssn)	2.188	2.215	1.949	2.464
Fe ₂ (mep) ₂	2.156	2.205	2.018	-
Co ₂ (bispicen) ₂	2.132	2.145	2.093	-
Cr ₂ (dmpmp)	2.09	2.144	-	-
Ni(II)(tpmdp)	2.069	2.090		2.447
Cu ₂ (bispicen)	2.018	2.159	2.060	-
Ni ^{II} L ¹	2.101	2.140	2.197	-

Nota: Mn₂(bispicen)= (μ₂-Oxalato)-bis(N, N'-bis(2-piridilmetil)-N, N'-dimetil-1,2-etilendiamina)-di-manganeso(II)diperclorato; VCl₂(nssn)= Dicloro-{1,6-bis(2-piridil)-2,5-ditiahexano} vanadio(II) diclorometano Fe₂(mep)₂= (μ₂-Acetato)-N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina-di-hierro (III) triperclorato; Co₂(bispicen)= (μ₂-Oxalato)-bis(N, N'-bis(N,N'-bis(2-piridilmetil)-N, N'-dimetil-1,2-etilendiamina)-dicobalto(II)diperclorato; Cr₂(dmpm)= cis-Dicloro-(N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina hexafluorofosfato; Ni(II)(tpmdp)= N, N, N', N'-tetrakis(2-piridilmetil) 1,2-diaminopropano; Cu₂(bispicen)= (μ₂-Oxalato)-bis(N, N'-bis(N, N'-bis(2-piridilmetil)-N, N'-dimetil-1,2-etilendiamina)-dicobre(II)diperclorato; [Ni^{II}L¹= Cloro-metanol-N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina niquelato (II) perclorato.

3.2.4 Espectroscopía electrónica

Los espectros electrónicos de UV/Visible de todos los compuestos de coordinación de Ni(II) disueltos en metanol poseen bandas bien definidas. Los datos espectrales y la asignación de las bandas se presentan en la Tabla 3.8. Las dos primeras bandas de los compuestos de coordinación en las regiones 1033–978 nm y 600–584 nm corresponden a las transiciones permitidas por espín $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ (F) y $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (F), respectivamente. Mientras que la tercer banda de transición permitida por espín corresponde a la transición $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (P) (394–380 nm) la cual exhibe altos coeficientes de extinción, fue

considerablemente más intensa en comparación con las otras bandas porque la intensidad de esta banda absorbe u obscurece la intensidad de la transferencia de carga (TC).

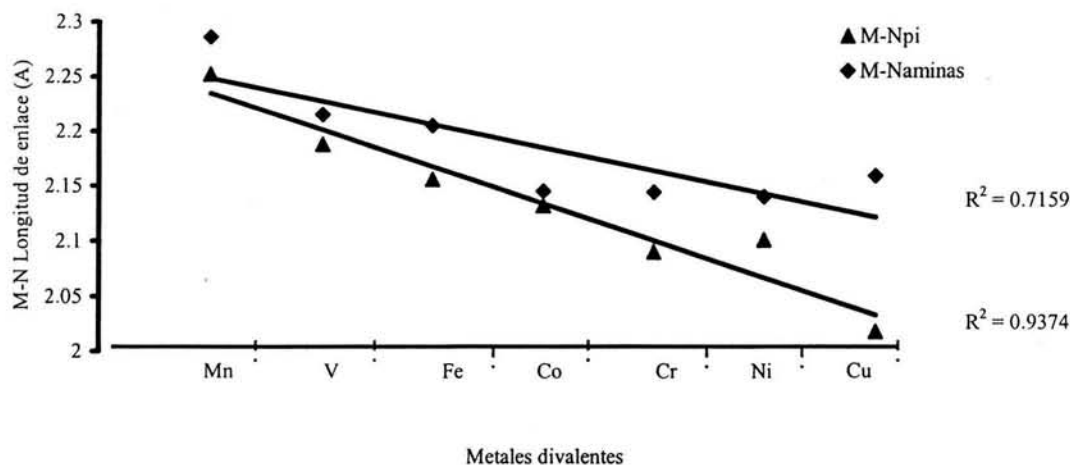


Figura 3.8 Gráfica de longitudes de enlace (M-N) vs metales divalentes

Por lo tanto, su coeficiente de extinción es más alto; además, en esa transición es donde existe la posibilidad que se lleve a cabo la donación de electrones del ligante al metal. Esto se observa en las Figuras A2.7 y A2.8 del Anexo A2, respectivamente. Sin embargo, para todos los compuestos, la banda de más alta energía se debe a la transición ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$.

La asignación de las bandas de transición presentes tiene una buena coincidencia con la asignación de los resultados reportados en investigaciones previas. Por ejemplo, se observó que los valores de Dq para los compuestos reportados de níquel (II) que contienen grupo tioéter, son mucho más bajos que los valores de los compuestos de coordinación presentes, porque la coordinación del azufre tioéter con el níquel (II) es más débil que la coordinación de los átomos de nitrógeno con el níquel (II). Esto se confirma con las distancias de enlace medidas para Ni-S, que son más largas que las distancias de los enlaces Ni-N en la estructura cristalina.

La relación nefelauxética (β) calculada de los parámetros del espectro electrónico (B) ($\beta = B_{\text{complejos}}/B_{\text{ion libre}}$) para los compuestos de coordinación de níquel (II)⁷³, revela la interesante tendencia de los compuestos de coordinación $Ni^{II}L^1$ y $Ni^{II}L^2$ que tienen

comparativamente valores característicos de covalencia iónica (0.97), como se muestra en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8 Datos de espectroscopía electrónica en metanol

Compuestos de coordinación	Campo ligante (nm)	Valores β	Transferencia de carga	ν_3/ν_1
[Ni(L ¹)ClCH ₃ OH]ClO ₄	970	0.97	376	1.66
(Ni ^{II} L ¹)	582			
[Ni(L ¹)]Cl ₂ ·H ₂ O	985 600	95	379	1.66
[Ni(L ¹)]Br ₂ ·2H ₂ O	1015 632	0.77	373	1.68
[Ni(L ¹)](NO ₃) ₂ ·H ₂ O	1010 632	0.76	398	1.63
[Ni(L ²)](ClO ₄) ₂ ·CH ₃ OH·H ₂ O	951	0.97	372	1.76
(Ni ^{II} L ²)	578			
[Ni(L ²)]Cl ₂ ·H ₂ O	980 597	0.95	382	1.57
[Ni(L ²)]Br ₂ ·2H ₂ O	1015 632	0.78	394	1.60
[Ni(L ²)](NO ₃) ₂ ·H ₂ O	1024 637	0.77	382	1.60
Ni ^{II} L ¹ + CoM	995 605	0.95	387	2.57
Ni ^{II} L ² + CoM	972 597	0.89	390	2.49

A Concentración 5×10^{-2} , B Calculado de $B=2\nu_1^2 + \nu_2^2 - 3\nu_1\nu_2/(15\nu_2 - 27\nu_1)$; para el ion libre $B=1038$; $\beta=B_{\text{complex}}/B_{\text{ion libre}}$ y ${}^3A_{2g}$ ${}^3T_{2g}(\nu_1)$ y ${}^3A_{2g}$ ${}^3T_{1g}(\nu_2)$

Por lo tanto, es interesante comparar la relación nefelauxética de los compuestos de coordinación NiN₄ con los compuestos de coordinación S₆, S₅O, N₂S₄, N₂S₃O, N₂S₂O₂ y N₄O₂. Cuando el número de átomos de azufre aumenta en la esfera de coordinación, se

prevee un correspondiente incremento en la covalencia del enlace metal-ligante. La Tabla 3.9 muestra diferentes compuestos de coordinación de níquel (II) con diferentes átomos de azufre en la esfera de coordinación. Una gráfica lineal (Figura 3.9), se obtiene cuando el número de átomos de azufre tioéter en la esfera de coordinación se gráfica contra los valores de β . Por lo tanto, el involucramiento del azufre tioéter en coordinación con el ion níquel tiene un gran impacto sobre la covalencia del enlace M-L, comprobando que valores bajos de β corresponden a covalencias más altas de los enlaces de los compuestos de coordinación Ni-L.

Tabla 3.9 Datos de espectroscopía electrónica en nm, de diferentes compuestos de Ni(II) tetradentados

Compuestos de coordinación	No. de átomos de N y S	Campo ligante	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Valores β	TC	Ref.
DtdtzH ₂	2 y 4	825 557	12,121	0.6095	-	74
bpdt	2 y 3	917 581	10,905	0.77	382	65
Dtdida	4 y 2	836 532	11,961	0.8231	-	74
Ni(α -diketo-TAD-Me ₄)	4 y 0	518 394	19,305	1.6301	310 282	75

A Concentración 5×10^{-3} , B Calculado de $B=2\nu_1^2 + \nu_2^2 - 3\nu_1\nu_2/(15\nu_2 - 27\nu_1)$; para el ion libre $B=1038$; $\beta=B_{\text{complex}}/B_{\text{ion libre}}$ y ${}^3A_{2g}$ ${}^3T_{2g}(\nu_1)$ y ${}^3A_{2g}$ ${}^3T_{1g}(\nu_2)$

Donde: DtdtzH₂= 4,7 dithiadecano-2,9-diona bis(thiosemicarbazona); bpdt= 1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-tritiano-nano; Dtdida= 1,14-diamino-4,1-dimetil-6,9-ditia-3,12-diazatetra deca-3,11-dieno; Ni(α -diketo-TAD-Me₄)= 2,3-dioxo-5,6:13,14-dibenzo-7,12-dimetil-9,10-(4',5'-dimetilbenzo)-1,4,8,11-tetraazaciclo-tetradeca-7,11-dieno.

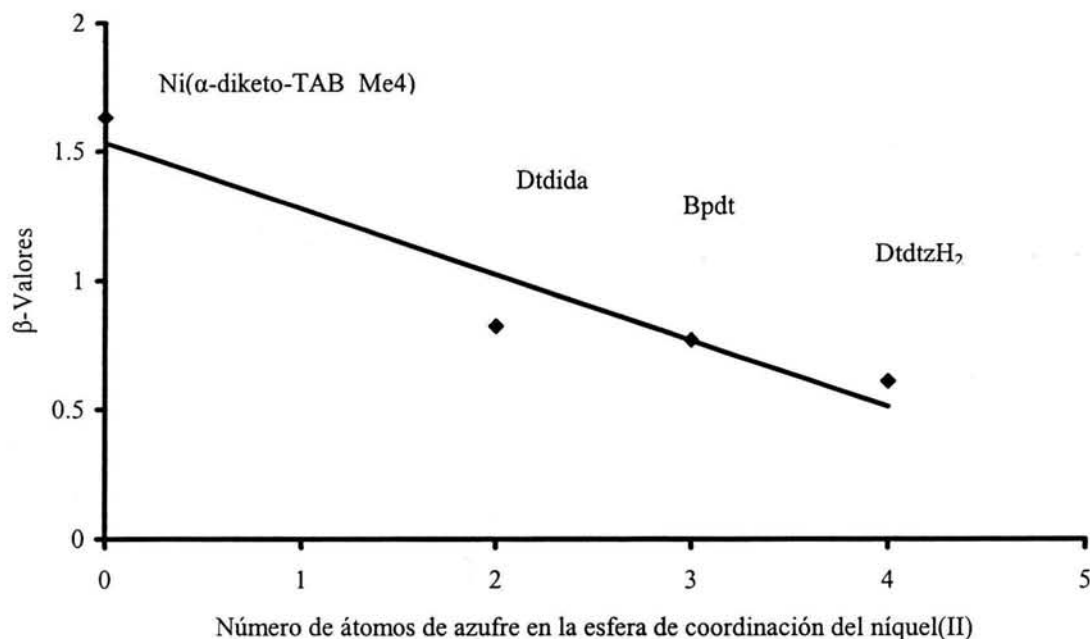


Figura 3.9 Gráfica de los valores de β vs el número de átomos de azufre en la esfera de coordinación del níquel (II)

3.2.4.1 Estudios de espectroscopía electrónica de UV/Visible a diferentes condiciones de pH

Los compuestos de coordinación de níquel (II) formados se han estudiado a diferentes valores de pH (2–10); por ejemplo, el compuesto de coordinación $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ (1.0 mmol) se ha estudiado en medio ácido (HCl, 1.0 mmol) y medio básico (NaOH, 1.0 mmol), los resultados observados se presentan en las Figuras 3.10 y 3.11, respectivamente. Cuando se incrementó el valor de pH; la banda correspondiente a la transición (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$) 970 nm se desplazó ligeramente a 950 nm y la banda 582 nm (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$) se movió a 540 nm. También la banda 376 nm (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$) cambió a 350 nm. Asimismo, la Figura 3.11, muestra que cuando se disminuyó el valor del pH, las bandas 970 nm (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$) y 582 nm (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$) se desplazaron a 1050 y 620, respectivamente. Sin embargo, una banda nueva aparece cuando disminuye el valor de pH; esta nueva banda crece a raíz de la disminución de la banda de transición 582 nm (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$) o viceversa.

Para el compuesto $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ a pH (7-9), cuando se aumentó el valor de pH disminuyó la longitud de onda de las bandas de transición 951 nm (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$), 578 nm (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$) y 372 nm (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$) a 888, 535 y 350 nm respectivamente, como se observa en la Figura A2.9 del Anexo A2. Además, la banda de la región 951 (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$), se dividió en dos bandas. Asimismo en medio ácido pH (1-7) se observó la existencia de un ligero aumento en la longitud de onda en las bandas 951, 578 nm (Ver Figura A2.10 del mismo Anexo). La intensidad de absorción para los compuestos de coordinación $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ y $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ aumentó en medio básico; sin embargo, en el caso del medio ácido, para el $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ la intensidad disminuyó, el aumento de la intensidad de absorción para $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$, evidenció la posible protonación del compuesto de níquel (II) con la posibilidad del aumento de la intensidad.

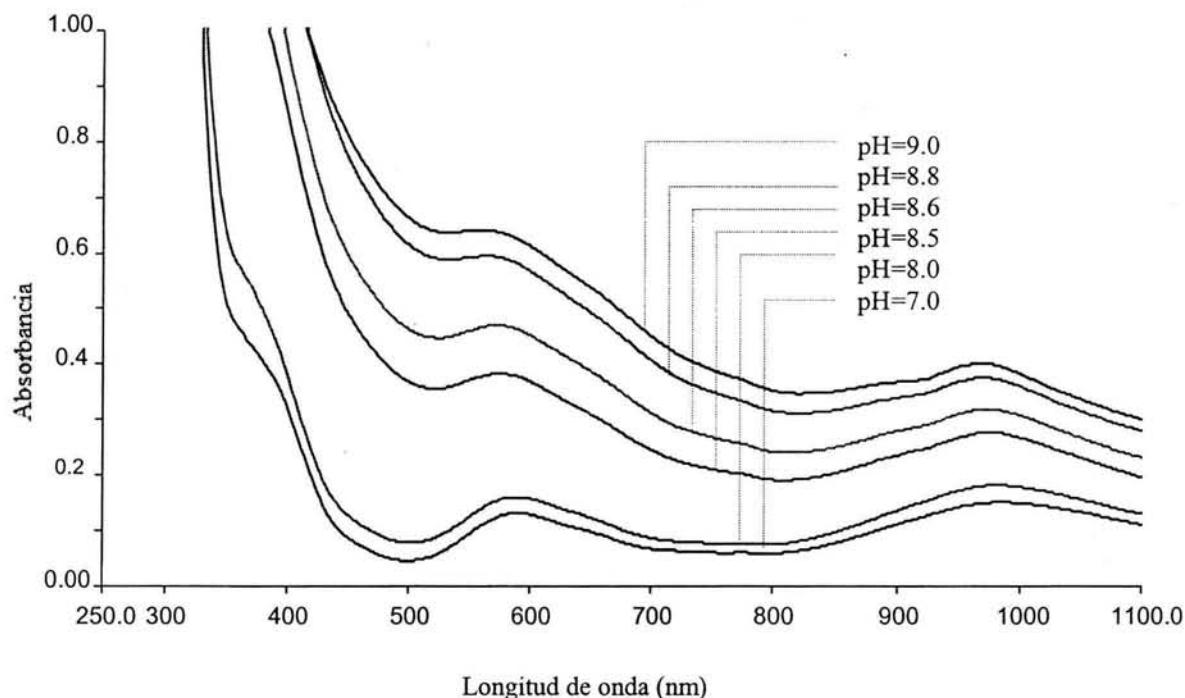


Figura 3.10 Espectroscopía electrónica de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ (1×10^{-3} M), en metanol a 25 °C, a diferentes valores de pH (medio básico, disolución de NaOH 1M)

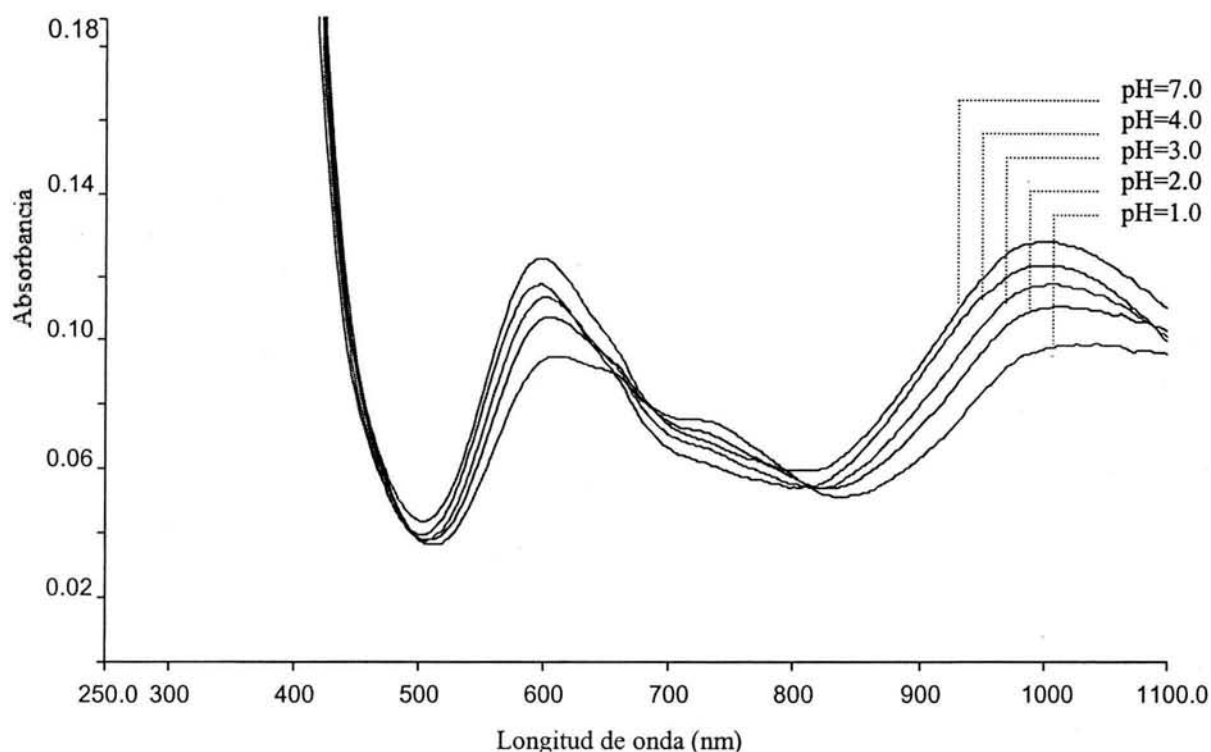


Figura 3.11 Espectroscopía electrónica de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ (1×10^{-3} M), en metanol a 25 °C, a diferentes valores de pH (medio ácido, disolución de HCl 4M)

3.3 Reacción del $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ con el ácido 2–mercaptoetano sulfónico (CoM)

Para buscar evidencias de coordinación con otros grupos diferentes, se corrieron los experimentos para la reacción del ácido 2–mercaptoetano sulfónico como CoM (1×10^{-3} M) con los compuestos de coordinación de níquel (II) (1×10^{-3} M). La Figura 3.12 muestra el posible comportamiento de la reacción que ocurre con cada uno de ellos, buscando estudiar el mecanismo de la reacción biológica con respecto a la rigidez y los posibles cambios en la geometría.

Estudios electrónicos de la CoM con los compuestos de coordinación: La adición de la CoM a los compuestos $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ y $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ se examinó por espectroscopía electrónica en intervalos de tiempo de 5 minutos y alícuotas de 100 μL (1×10^{-3} M). Los resultados demuestran que se observó un cambio considerable en la absorción de la longitud de onda de los compuestos de coordinación cuando a estos se les adicionó la CoM. Por ejemplo,

para $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$, la longitud de onda 970 nm (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$) se desplazó a 995 nm, el valor de Dq (1030 cm^{-1}) cambió a 1005 cm^{-1} , pero en el caso de β (relación nefelauxética), el valor original (1.10) disminuyó a (0.95). Todos estos cambios observados en cada uno de los parámetros mencionados anteriormente, indicaron que el átomo de azufre de la CoM se coordinó al ion níquel, dado que se observó una variación del valor β . Como se muestra en la tabla 3.10

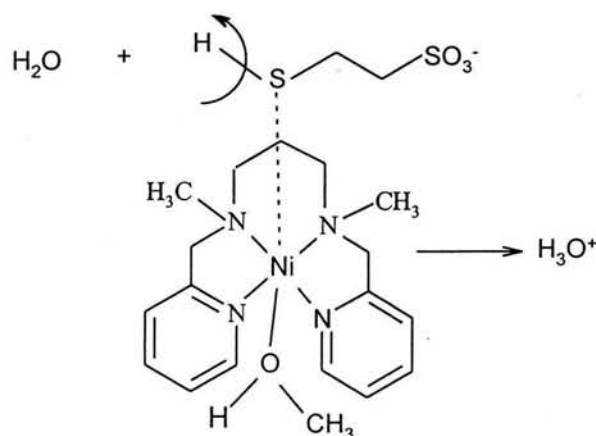


Figura 3.12 Mecanismo de reacción del compuesto $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ con el ácido 2-mercaptoetano sulfónico como CoM y agua

Tabla 3.10 Datos de espectroscopía electrónica de la reacción biológica de los compuestos de Ni(II) con la CoM

Parámetro	$\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$	$\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$	$\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1\text{CoM}$	$\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2\text{CoM}$
λ (nm)	970	951	995	972
	582	578	605	597
	376	372	387	390
Dq (cm^{-1})	1030	1051	1005	1028
β	1.10	0.99	0.95	0.90

A Concentración 1×10^{-3} M, B Calculado de $B=2v_1^2 + v_2^2 - 3v_1v_2/(15v_2 - 27v_1)$; para el ion libre $B=1038$; $\beta=B_{\text{complex}}/B_{\text{ion libre}}$ y ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(v_1)$ y ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(v_2)$

Además, las bandas de transición de la región visible de los cromóforos NiN_4 fueron ampliándose cuando la CoM se fue adicionando a los compuestos de coordinación (Figura A2.11 del Anexo A2), hasta desaparecer por completo. Acompañado a lo anterior, se

presentó un cambio de color en el compuesto original de verde a azul claro con la formación de un precipitado gris claro, indicando la reducción del ion Ni^{2+} a ion Ni^+ Figura 3.13. Esto es consistente con los resultados reportados de compuestos de coordinación de níquel (II), $[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$ (tmc=1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano), donde la desaparición gradual de la banda fue reportada cuando la CoM se adicionó a $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$. Por lo tanto, el ion níquel, que está situado en el plano NiN_4 como lo establece la estructura cristalina, interactúa efectivamente con el átomo de azufre que entra axialmente de la CoM; esto dió como consecuencia la disminución del valor β .

Este trabajo manifiesta una coordinación favorable de la CoM con el ion $\text{Ni}(\text{II})$, ya que el ancho del pico del complejo con la adición de la CoM aumenta, haciendo la estructura del compuesto menos rígida y más estable.

La desaparición de las bandas de transición d-d, el desplazamiento y disminución del pico de la banda de transferencia de carga (Figura 3.13) con la adición de la CoM a $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$, justifica la reducción de $\text{Ni}(\text{II})$ a $\text{Ni}(\text{I})$, debido a las fuertes oxidaciones de los intermediarios del grupo mercapto y a las oxidaciones del ion $\text{Ni}(\text{II})$ en $\text{Ni}^{2+}\text{-S-S}$ o $\text{Ni}^+\text{-S-S}$ o bien en $\text{Ni}^{2+}\text{-SH}$, $\text{Ni}^+\text{-SH}$ que están presentes en la mezcla, los cuales coinciden adecuadamente con los resultados obtenidos en los estudios electroquímicos observados a Epc de -0.94 V para la reducción de $\text{Ni}(\text{II})\text{L}^1\text{CoM}$ a $\text{Ni}(\text{I})\text{L}^1\text{CoM}$ y de 0.19 V para la oxidación de $\text{Ni}(\text{I})\text{L}^1\text{CoM}$ a $\text{Ni}(\text{II})\text{L}^1\text{CoM}$ respectivamente.

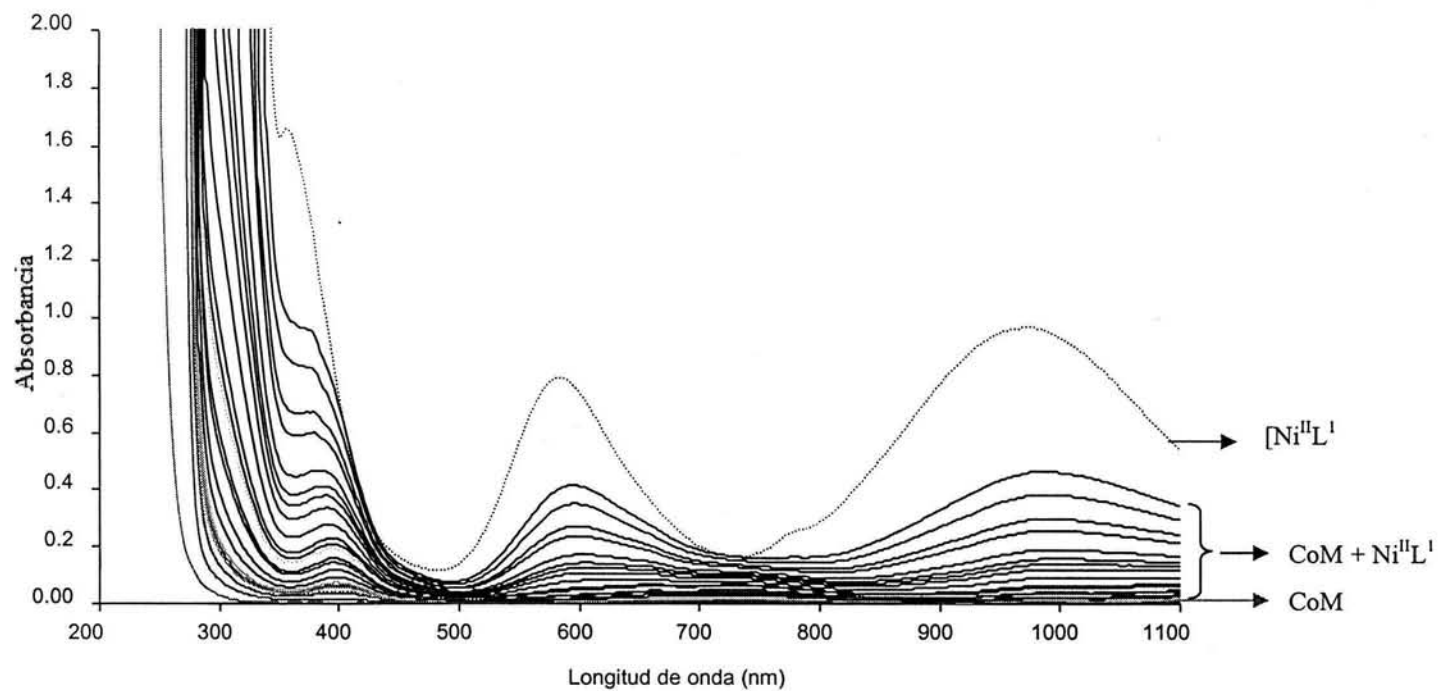
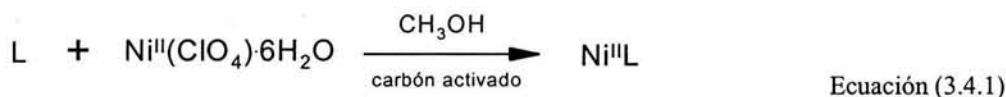


Figura 3.13 Espectroscopía electrónica de $[Ni^{II}L^1]$ (1×10^{-3} M) (...) y ácido 2-mercaptoetano sulfónico como un simulador de la CoM (1×10^{-3} M) (—)

3.4 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

El empleo de la voltamperometría cíclica en el presente trabajo, tiene como finalidad determinar las propiedades redox de los compuestos de coordinación de níquel(II) como los potenciales de media onda ($E_{1/2}$), con objeto de encontrar evidencias adicionales que justifiquen más claramente la estabilidad de los compuestos de coordinación formados, así como algunos indicios de la reactividad entre el ácido 2-mercaptoetano sulfónico (CoM) con estos compuestos. El estudio se efectuó en una celda electroquímica compuesta de tres electrodos: electrodo de referencia (AgBr-Ag^0), electrodo de trabajo (carbón vítreo) y electrodo auxiliar (Pt^0) descrita en el Anexo A1; empleando como disolvente acetonitrilo y $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NPF}_6$, (Bu_4NPF_6) 0.10 M como electrolito soporte.

La reacción de formación propuesta para los compuestos de coordinación Ni-L, se describe a continuación.



L= Ligante

NiL= Compuesto de coordinación de níquel(II)

Las estructuras para L en la reacción de síntesis propuesta, se indican en la Figura 3.14

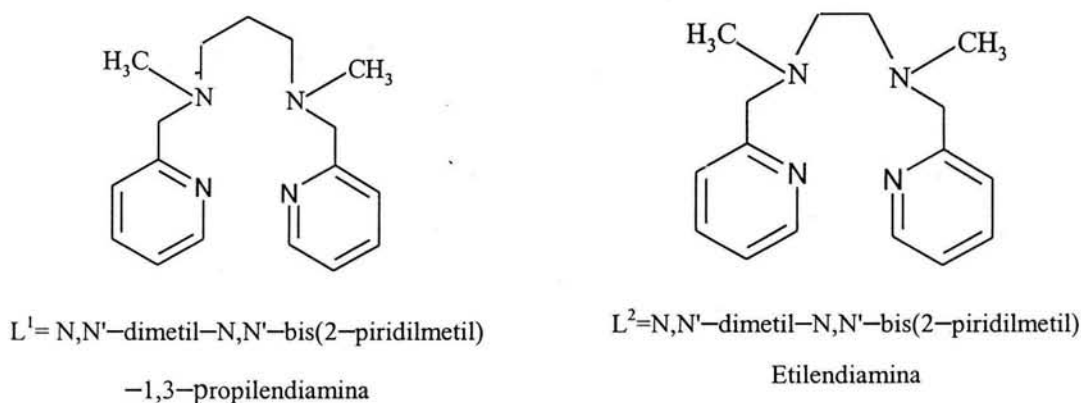


Figura 3.14 Ligantes empleados en la reacción de síntesis

Con la finalidad de corroborar los resultados de la caracterización de los compuestos presentados previamente, se realizó el estudio sistemático empleando la técnica de voltamperometría cíclica, para confirmar la formación de los compuestos e inferir sobre su estabilidad en disolución. Para determinar las propiedades electroquímicas de los compuestos de coordinación, fue necesario realizar estudios electroquímicos de un ligante libre (L^2) y de la sal de níquel(II) empleada en la síntesis. Esto permitió identificar los procesos redox asociados a cada una de las materias primas empleadas, para compararlas con los procesos redox en los compuestos de coordinación y poder concluir así sobre la formación y estabilidad de los mismos.

3.4.1. Electroquímica del ligante (L^2) N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina

Se colocaron 6.43×10^{-3} g (2.40×10^{-2} mmol), de N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina en 5.0 mL de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo. Se obtuvieron los voltamperogramas a 0.1 Vs^{-1} en el intervalo de potenciales establecido por el dominio de electroactividad. En la Figura 3.15 se muestran los voltamperogramas típicos del ligante obtenidos sobre el electrodo de carbón vítreo. Cuando el barrido de potencial se inició en el sentido positivo (Figura 3.15a), se observaron cuatro señales de oxidación irreversibles para L^2 , (I_A , II_A , III_A y IV_A) a potenciales de pico anódico (E_{pa}) de 0.87, 1.17, 1.52 y 2.12 V respectivamente. Cuando se alcanzó el valor de potencial de inversión anódico ($E_{+λ}$) y el sentido del potencial fue negativo, se observaron cuatro señales de reducción irreversibles (I_c , III_c , IV_c y V_c) a potenciales de pico catódico (E_{pc}) de 1.74, -0.39, -1.48 y -2.17 V respectivamente. En la inversión de potencial catódico ($E_{-λ}$) y hasta $E_{i=0}$, se observaron dos señales de oxidación adicionales (V_A y VI_A) a $E_{pa} = -1.99$ y -1.08 V respectivamente.

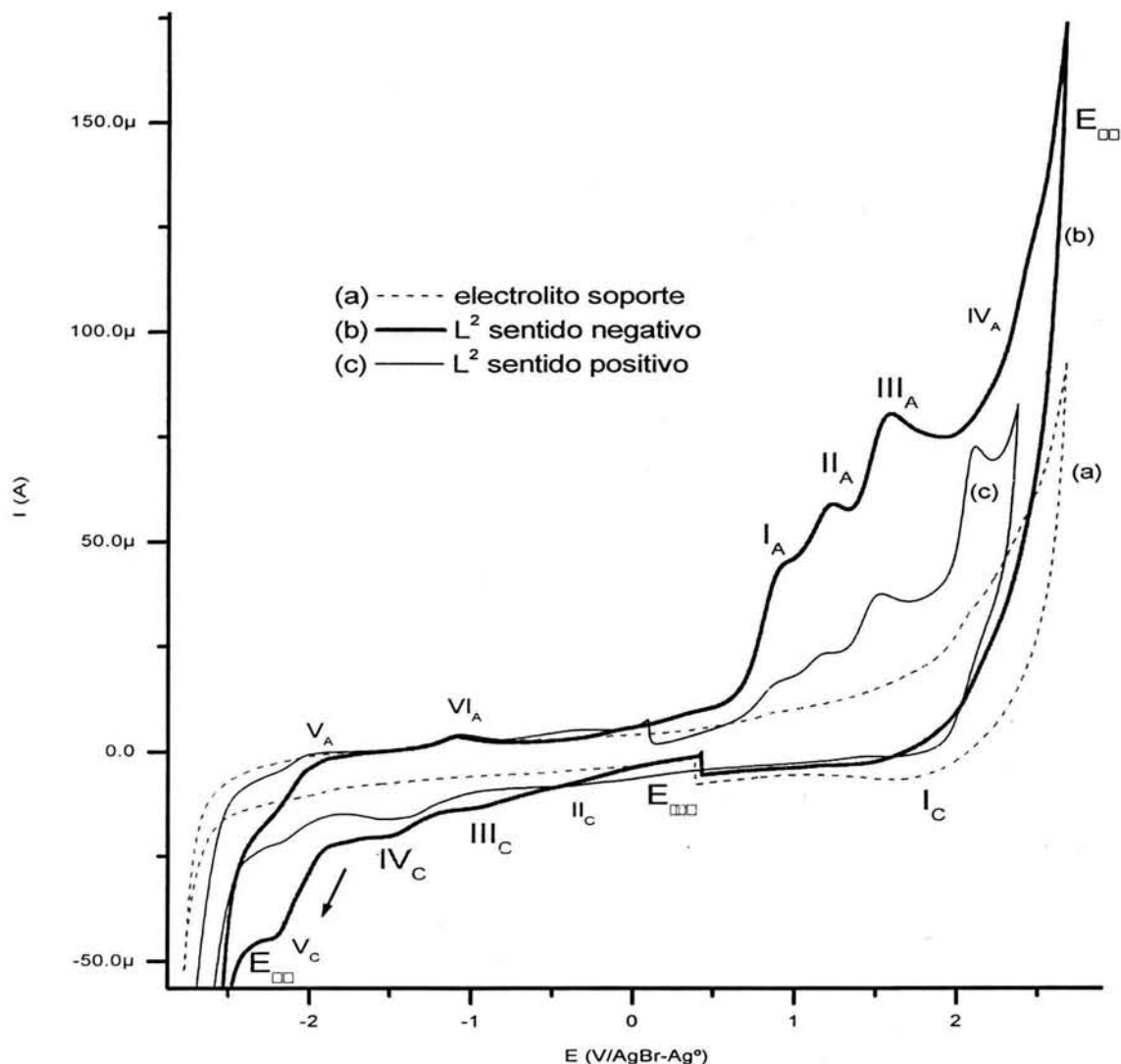


Figura 3.15 Voltamperometrías cíclicas típicas para 4.76×10^{-3} M de (L^2) obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 Vs^{-1} . El barrido se inició en el valor de potencial con intensidad de corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) --- electrolito soporte, (b) — L^2 sentido negativo, (c) — L^2 positivo

Cuando el barrido de potencial se inició en sentido negativo (Figura 3.15b), se observaron tres señales de reducción irreversibles (III_C , IV_C y V_C) en el intervalo de $E_{i=0}$ a $E_{-\lambda}$, a $E_{pc} = -0.94$, -1.48 y -2.17 V respectivamente. La primera inversión de potencial se realizó en $E_{-\lambda}$ y el barrido de potencial fue en sentido positivo (de $E_{-\lambda}$ a $E_{+\lambda}$), en esta etapa se presentaron seis señales de oxidación irreversibles V_A , VI_A , I_A , II_A , III_A y IV_A a $E_{pa} = -1.99$, -1.08 , 0.87 , 1.17 , 1.52 y 2.12 V respectivamente. La etapa final (de $E_{+\lambda}$ a $E_{i=0}$) no presentó señales de reducción.

Ambos voltamperogramas presentaron numerosos procesos redox, en su mayoría irreversibles, en el caso del voltamperograma en sentido positivo se observaron dos señales de reducción (I_c y II_c) que no aparecieron en el de sentido negativo. Del mismo modo, el voltamperograma en sentido negativo, presentó un incremento en las intensidades de pico anódico en algunas señales (I_A , II_A , III_A , IV_A y V_A), especialmente en la señal III_A . En ambos voltamperogramas se observó que las señales I_c y IV_A se atribuyen al medio electrolítico empleado.

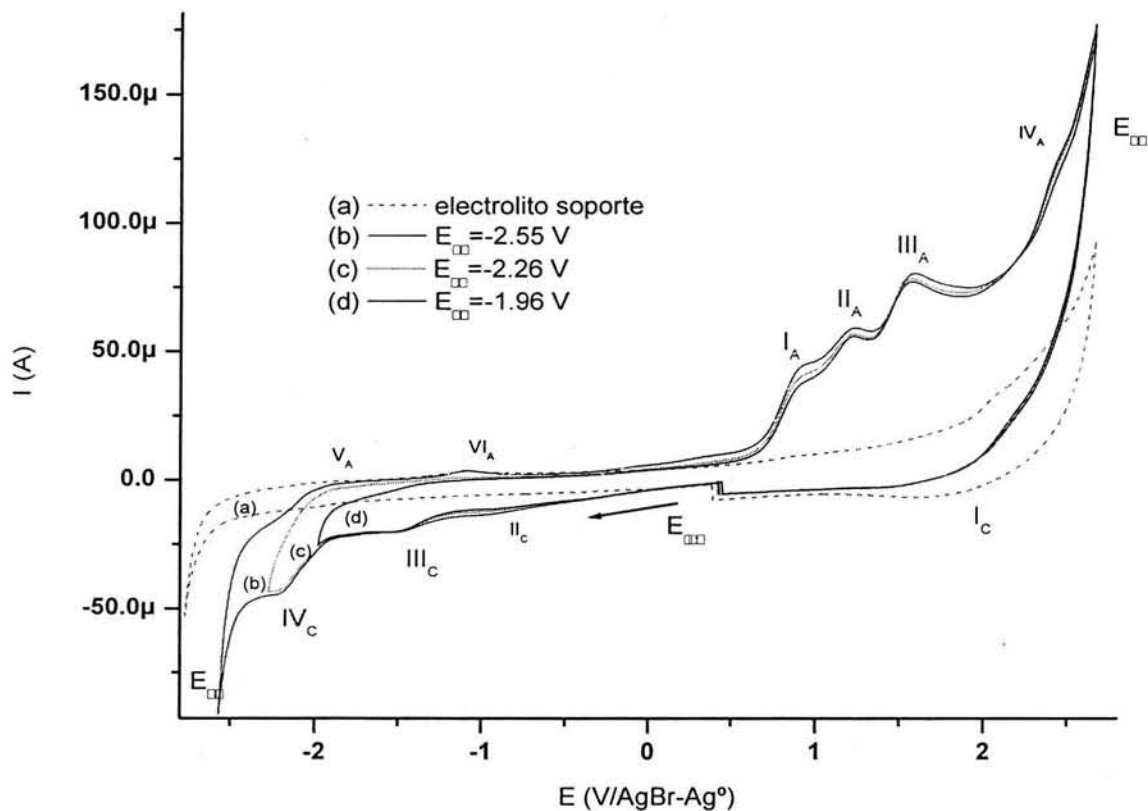


Figura 3.16 Voltamperometrías cíclicas típicas para 4.76×10^{-3} M de (L^2) obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm²) a 0.1 Vs⁻¹. El barrido se inició en el valor de potencial con intensidad de corriente nula ($E_{i=0}$) a diferentes valores de potencial de inversión catódico ($E_{-λ}$): (a) --- electrolito soporte, (b) - -2.55; (c) --- -2.26; (d) - - - -1.96 V/AgBr-Ag⁰

Dada la complejidad de este sistema se procedió a realizar un estudio de potenciales de inversión variable, para asignar las señales mencionadas a alguno de los productos de oxidación o reducción que se generaron en el electrodo y determinar cuales, del total de las señales observadas, correspondían exclusivamente a L^2 libre.

Para abordar este estudio, se muestran los voltamperogramas en sentido negativo con $E_{-\lambda}$ variable (Figura 3.16). Se puede observar que cuando $E_{-\lambda} = -1.96$ V (Figura 3.16c) las señales de oxidación V_A y VI_A desaparecieron. Estas observaciones permitieron asegurar que los procesos de oxidación V_A y VI_A están asociados a la reducción IV_C . Adicionalmente, se encontró que la señal de reducción IV_C era la responsable de los cambios de corriente en la región anódica observados en las señales I_A , II_A , III_A y IV_A .

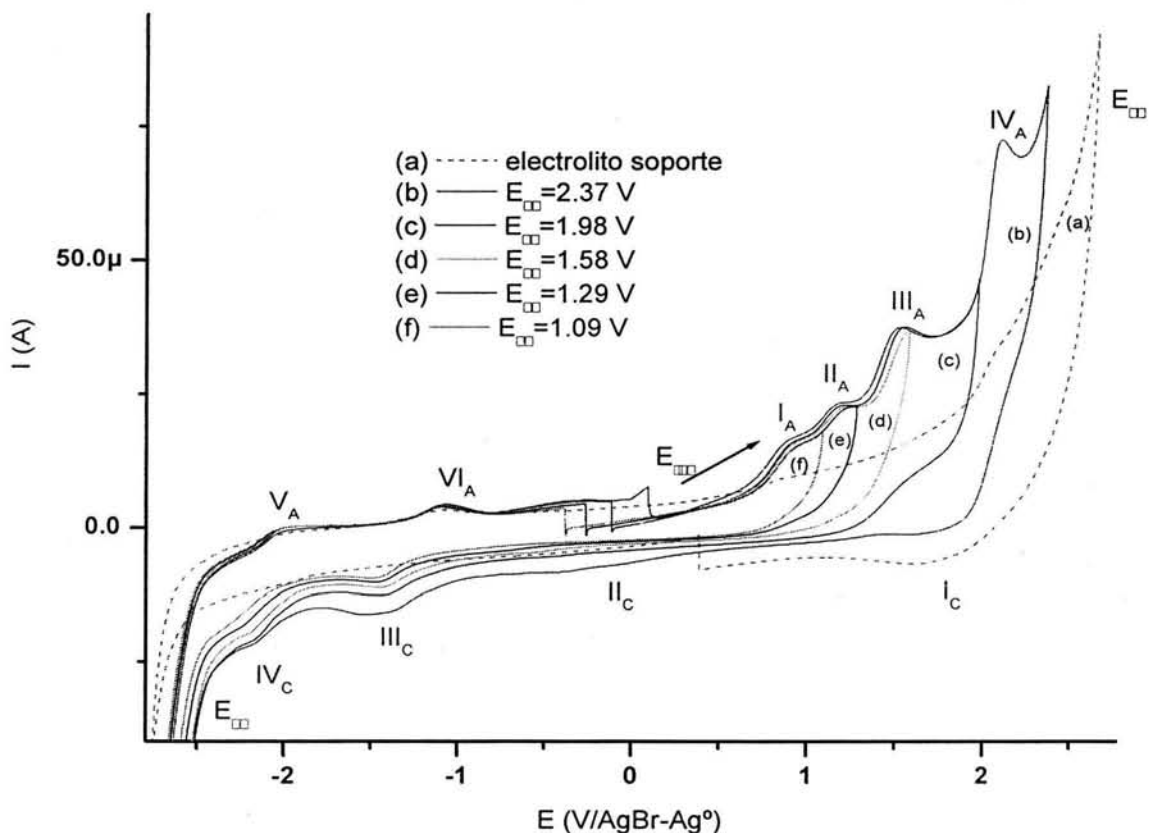
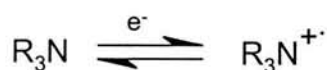


Figura 3.17 Voltamperometrías cíclicas típicas para 4.76×10^{-3} M de (L^2) , obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 Vs^{-1} . El barrido de potencial se inició en el valor de $(E_{i=0})$, a diferentes valores de potencial de inversión anódico ($E_{+\lambda}$): (a) --- electrolito soporte, (b) - 2.37; (c) --- 1.98; (d) - - 1.58; (e) - - 1.29; (f) - 1.09 V/AgBr-Ag 0

En la figura 3.17 se muestran los voltamperogramas en sentido positivo y $E_{+\lambda}$ variable. En el voltamperograma con $E_{+\lambda} = 1.58$ V (Figura 3.17d) se observó que la señal I_C y II_C desaparecieron, por lo que ambas reducciones se asociaron a IV_A . Cuando $E_{+\lambda} = 1.09$ V (Figura 3.17e), la señal IV_C prácticamente desapareció, de este modo pudo asignarse al producto de la oxidación II_A . También en este caso, es notable la modificación de los

procesos de reducción en la región catódica con el cambio en $E_{+\lambda}$, lo cual sugiere una fuerte influencia de los productos de las oxidaciones (I_A , II_A , III_A y IV_A), en los procesos de reducción al electrodo III_C y IV_C .

Con los resultados obtenidos en ésta parte fue posible determinar que las señales I_A , II_A y III_A son los procesos de oxidación que presentó L^2 libre y que I_C , III_C y IV_C son los procesos de reducción. El resto de las señales (IV_A , V_A , VI_A y II_C) se atribuyeron a los productos de oxidación y reducción que se formaron al electrodo. De acuerdo con la literatura^{78,79} las aminas terciarias presentan reacciones de oxidación descritas por la siguiente ecuación:



Ecuación de oxidación (3.4.2)

Donde la amina terciaria es oxidada a un catión radical.

Con base a la estructura de los ligantes propuestos, se espera que probablemente alguna parte de la molécula se este oxidando y muy probablemente en los anillos ocurra alguna reducción que expliquen las señales encontradas. Debo mencionar que en este trabajo no es el objetivo hacer la asignación específica de las señales observadas, sino simplemente conocer el proceso redox que presenta el ligante libre para compararlos posteriormente con el sistema redox del complejo.

3.4.2 Electroquímica de los compuestos de coordinación: $Ni^{II}L^2$ y $Ni^{II}L^1$

Con base a la asignación de las señales de oxidación y reducción que presentaron el ligante (L^2) y la sal de níquel (II) Anexo A3, se observó que el sistema redox de estos compuestos es complicado como se observa en la tabla 3.11. Sin embargo, una vez que se conocieron los potenciales de los procesos anódicos y catódicos del níquel (II), se abordó el estudio electroquímico de ($Ni^{II}L^2$) y ($Ni^{II}L^1$).

Tabla 3.11 Sistema redox del ligante (L^2) y la sal de níquel (II) en disolución

Materia prima	Señales de oxidación	Señales de reducción Epa
	Epc (V)	(V)
Sistema redox de L^2	$I_A = 0.87$	$III_C = -1.38$
	$II_A = 1.17$	$IV_C = -2.17$
	$III_A = 1.52$	
Sistema redox de Ni(II)	$VI_A = 0.36$	$III_C = -0.83$
	$I_A = 1.99$	

3.4.2.1 Electroquímica de ($Ni^{II}L^2$)

Para conocer el comportamiento redox del complejo ($Ni^{II}L^2$) formado, se realizó el estudio electroquímico. Se pesaron 2.64×10^{-3} g (5×10^{-3} mmol) de acuometanolperclorato N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-piridilmetil) etilendiamina de níquel (II) ($Ni^{II}L^2$) en 5.0 mL de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo. Para realizar el estudio electroquímico y determinar la procedencia de cada una de las señales de oxidación y reducción del compuesto de coordinación se obtuvieron los voltamperogramas cíclicos en el dominio de la electroactividad a 0.1 Vs^{-1} , iniciando el barrido de potencial en $E_{i=0}$, primero en sentido positivo y después en sentido negativo, procurando mantener las condiciones experimentales usadas en los casos anteriores. En la Figura 3.18, se muestran los voltamperogramas típicos de ($Ni^{II}L^2$) obtenidos sobre el electrodo de carbón vítreo.

Cuando el barrido de potencial se inició en sentido positivo, se observaron cuatro señales de oxidación irreversibles (I''_A , II''_A , III''_A y IV''_A) en el intervalo de $E_{i=0}$ a $E_{+\lambda}$ a potenciales de pico anódico (Epa) de 0.84, 1.22, 1.49 y 1.69 V respectivamente. Cuando se alcanzó el potencial $E_{+\lambda}$ y el sentido fue negativo, se observaron cuatro señales de reducción irreversibles (I''_C , II''_C , III''_C y IV''_C) en el intervalo de $E_{+\lambda}$ a $E_{-\lambda}$, a potenciales de pico catódico (Epc) de 1.30, -1.23, -1.69, -1.97 V respectivamente. En la última inversión de potencial se observaron cuatro señales de oxidación adicionales (V''_A , VI''_A , VII''_A y $VIII''_A$) en el intervalo de $E_{-\lambda}$ a $E_{i=0}$, a potenciales de pico anódico (Epa) de -1.84, -1.11, 0.08 y 0.67 V respectivamente.

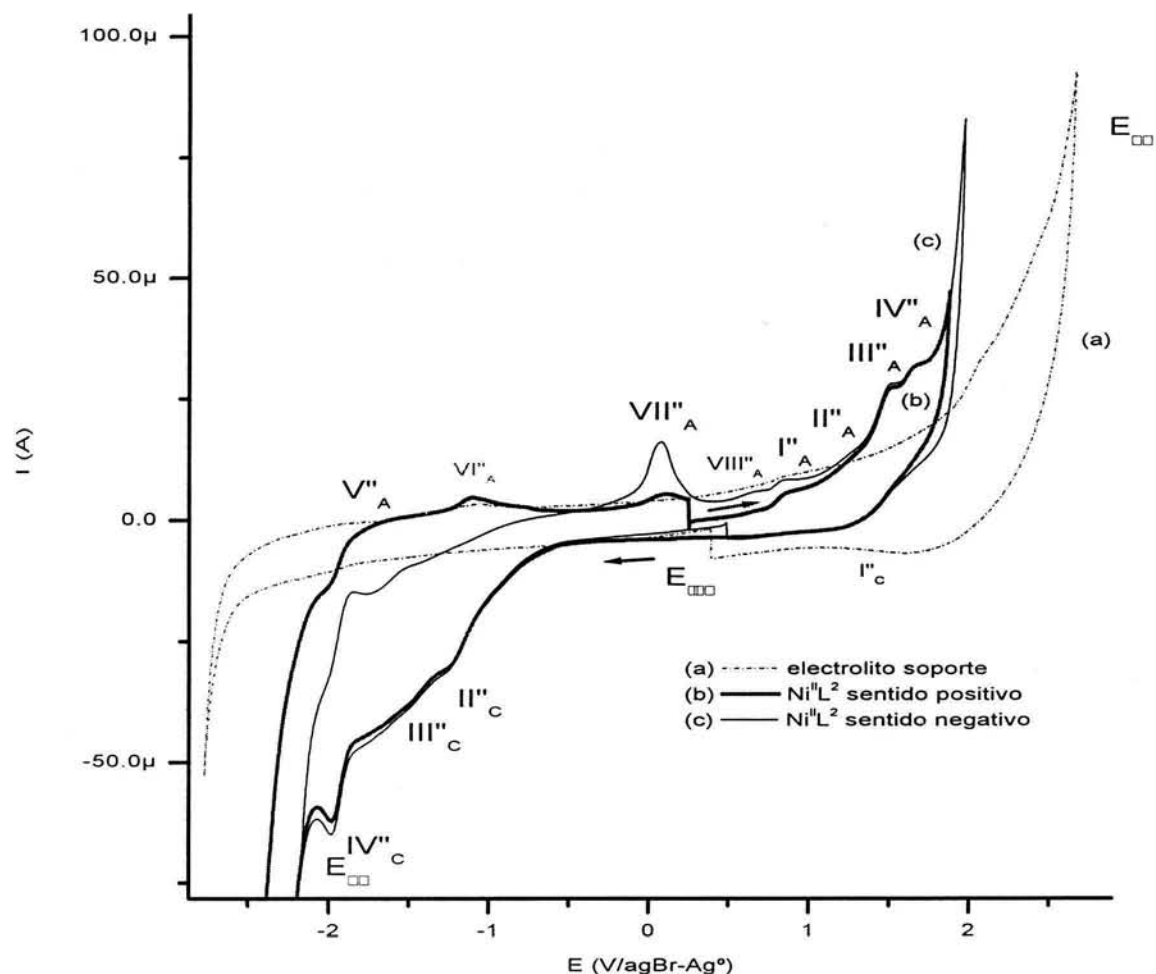


Figura 3.18 Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de $(\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2)$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 V s^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) --- electrolito soporte y (b) — sentido positivo (c) — negativo

Cuando el barrido de potencial se inició en sentido negativo, se observaron tres señales de reducción (II''_{C} , III''_{C} y IV''_{C}) en el intervalo de $E_{i=0}$ a $E_{-\lambda}$, a (E_{pa}) de -1.23 , -1.69 y -1.97 V respectivamente. La primera inversión de potencial se realizó en $E_{-\lambda}$, en ésta inversión de potencial se presentaron ocho señales de oxidación irreversibles (V''_{A} , VI''_{A} , VII''_{A} , VIII''_{A} , I''_{A} , II''_{A} , III''_{A} y IV''_{A}) en el intervalo de $E_{-\lambda}$ a $E_{+\lambda}$, a valores de (E_{pa}) de -1.84 , -1.11 , 0.08 , 0.67 , 0.84 , 1.22 , 1.49 y 1.69 V respectivamente. En la segunda inversión de potencial se identificó una señal de reducción (I''_{C}) en el intervalo de $E_{+\lambda}$ a $E_{i=0}$, a un valor de (E_{pc}) de 1.30 V.

Para abordar este estudio se presentan los voltamperogramas en sentido negativo, con $E_{-\lambda}$ variable (Figura 3.19). Cuando $E_{-\lambda} = -1.78$ V Figura 3.19c, se observó que las señales de

oxidación (IV''_A y V''_A) desaparecen, al mismo tiempo que la señal VI''_A incrementó más su valor de intensidad de corriente. Este resultado permitió asegurar que los procesos de oxidación (IV''_A y V''_A) están asociados a la reducción (IV''_C), la cual modifica notablemente el proceso involucrado en la señal de oxidación (VI''_A).

Cuando $E_{-\lambda} = -1.48$ V Figura 3.19d, se observó que la señal VI''_A a demás de modificar su valor de E_{pa} de 0.08 a -0.03 V, disminuye la intensidad de corriente a la mitad de la original (Figura 3.19b y 3.19d). Sin embargo, a partir de este valor de potencial $E_{-\lambda} = -1.18$ V y hasta $E_{-\lambda} = -0.79$ V, esta señal de oxidación, tiende a disminuir hasta desaparecer (Figuras 3.19d a 3.19h). Con estos resultados se propuso que la señal II''_C se debe a la reducción de Ni(II) a Ni(0). Con lo que es posible sugerir que la señal VI''_A se debe a la oxidación del depósito metálico Ni(0) a Ni(II).

En la Figura 3.20 se muestran los voltamperogramas en sentido positivo con $E_{+\lambda}$ variable. En este estudio, no se realizaron experimentos a $E_{+\lambda}$ mayores de 2.1 V, debido a que en el estudio previo del ligante (L^2) libre, se encontró que las señales de oxidación por arriba de un valor de $E_{+\lambda} = 2.1$ modifican de manera importante las reducciones de las señales II''_C , III''_C y IV''_C .

En general los potenciales E_{pc} y E_{pa} coinciden adecuadamente con los descritos previamente y de acuerdo con lo observado en los voltamperogramas de las Figuras 3.20a a la 3.20e, este estudio no aporta más evidencias a la caracterización electroquímica del compuesto de $Ni^{II}L^2$.

En la tabla 3.12, se muestran los resultados obtenidos del sistema redox de este compuesto ($Ni^{II}L^2$) respectivamente.

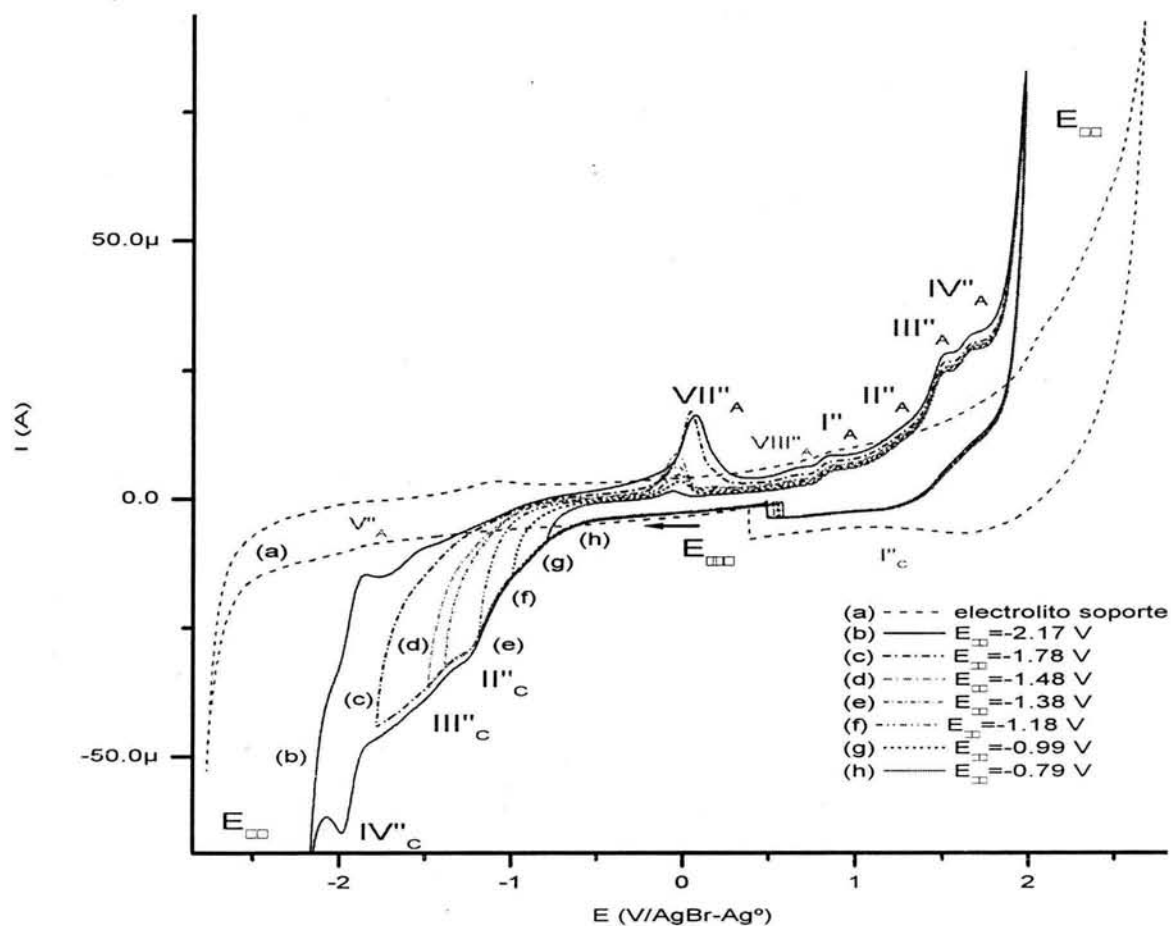


Figura 3.19 Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de $(\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2)$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión catódico ($E_{i,c}$): (a) --- electrolito soporte, (b) — -2.17, (c) - - - -1.78, (d) - - - -1.48, (e) - - - -1.38, (f) - - - -1.18, (g) -0.99 y (h) — -0.79 V/AgBr-Ag 0

Tabla 3.12 Comportamiento redox de $\text{Ni}(\text{II})\text{L}^2$

Señales de reducción (V)	Señales de oxidación (V)
$\text{III}_C = -1.69$	$\text{I}_A = 0.84$
$\text{IV}_C = -1.97$	$\text{II}_A = 1.22$
	$\text{III}_A = 1.49$
$\text{II}_C = -1.23$	$\text{IV}_A = 1.69$
	$\text{VII}_A = 0.08$

Con objeto de determinar cuales de estas señales son las debidas al ligante coordinado, se realizó la comparación del voltamperograma del ligante (L^2) libre con el voltamperograma de ($Ni^{II}L^2$). En la Figura 3.21, se muestran las comparaciones de ambos compuestos para el barrido de potencial en sentido anódico (Figura 3.21a) como para el sentido catódico (Figura 3.21b).

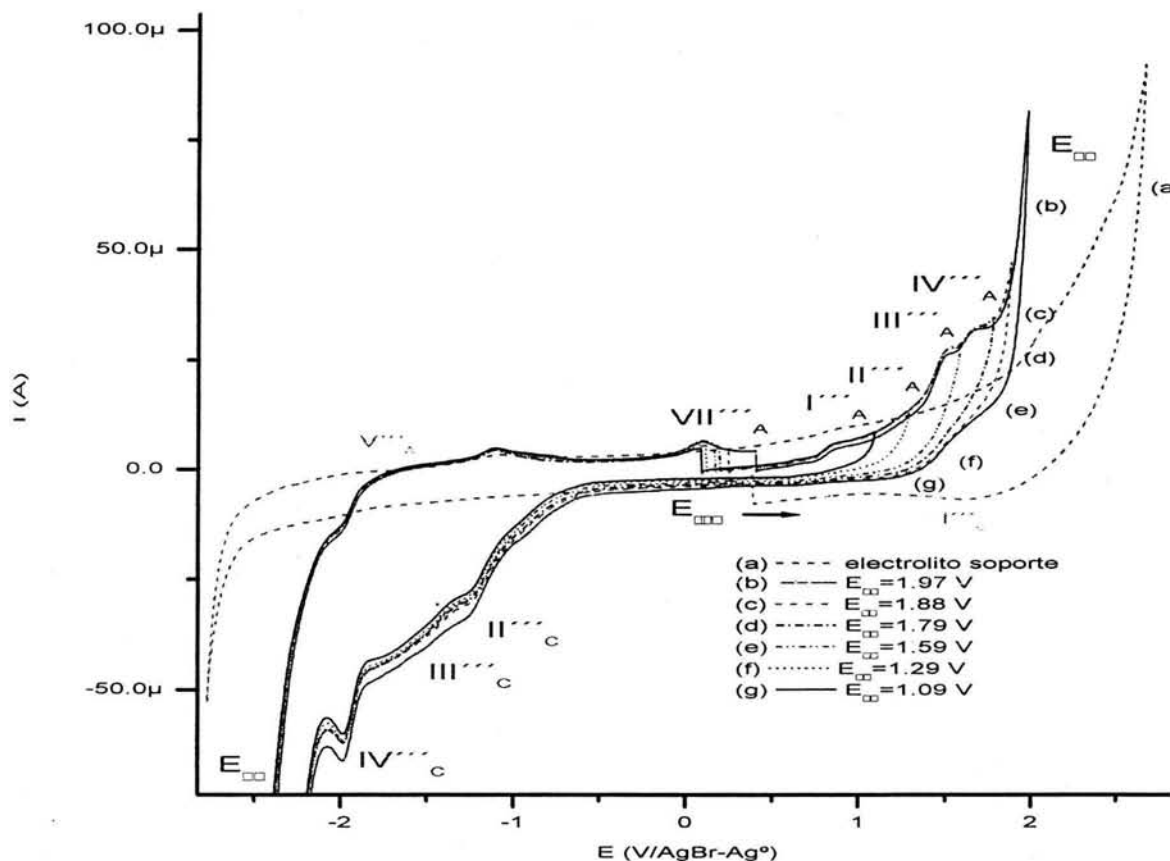


Figura 3.20 Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de ($Ni^{II}L^2$) obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M, en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial a corriente nula ($E_{i,0}$), con diferentes valores de potencial de inversión anódico ($E_{i,x}$): (a) ---- electrolito soporte, (b) - - - $E_{i,x} = 1.97$ V, (c) - - - $E_{i,x} = 1.88$ V, (d) - - - $E_{i,x} = 1.79$ V, (e) - - - $E_{i,x} = 1.59$ V, (f) ... $E_{i,x} = 1.29$ V, (g) - $E_{i,x} = 1.09$ V/AgBr- Ag^0

De esta comparación se pudo asegurar que las señales II''_C , IV''_C , I''_A , II''_A y III''_A son las reducciones y oxidaciones debidas al ligante coordinado y los desplazamientos ó diferencias de potencial con respecto a L^2 libre se pueden atribuir al efecto de la coordinación con $Ni(II)$ o bien a que las reducciones del ligante sobre un electrodo con $Ni(0)$ depositado, se llevan a cabo a diferentes potenciales. Como se muestra en la tabla 3.13.

Tabla 3.13 Comparación del sistema redox de Ni(II)L² y el ligante L²

Señales de reducción (V)	Señales de oxidación (V)	Compuestos
III _C = -1.69	I _A = 0.84	Ligante coordinado
IV _C = -1.97	II _A = 1.22	
	III _A = 1.49	
II _C = -1.23	IV _A = 1.69	Ni(II) coordinado
	VII _A = 0.08	

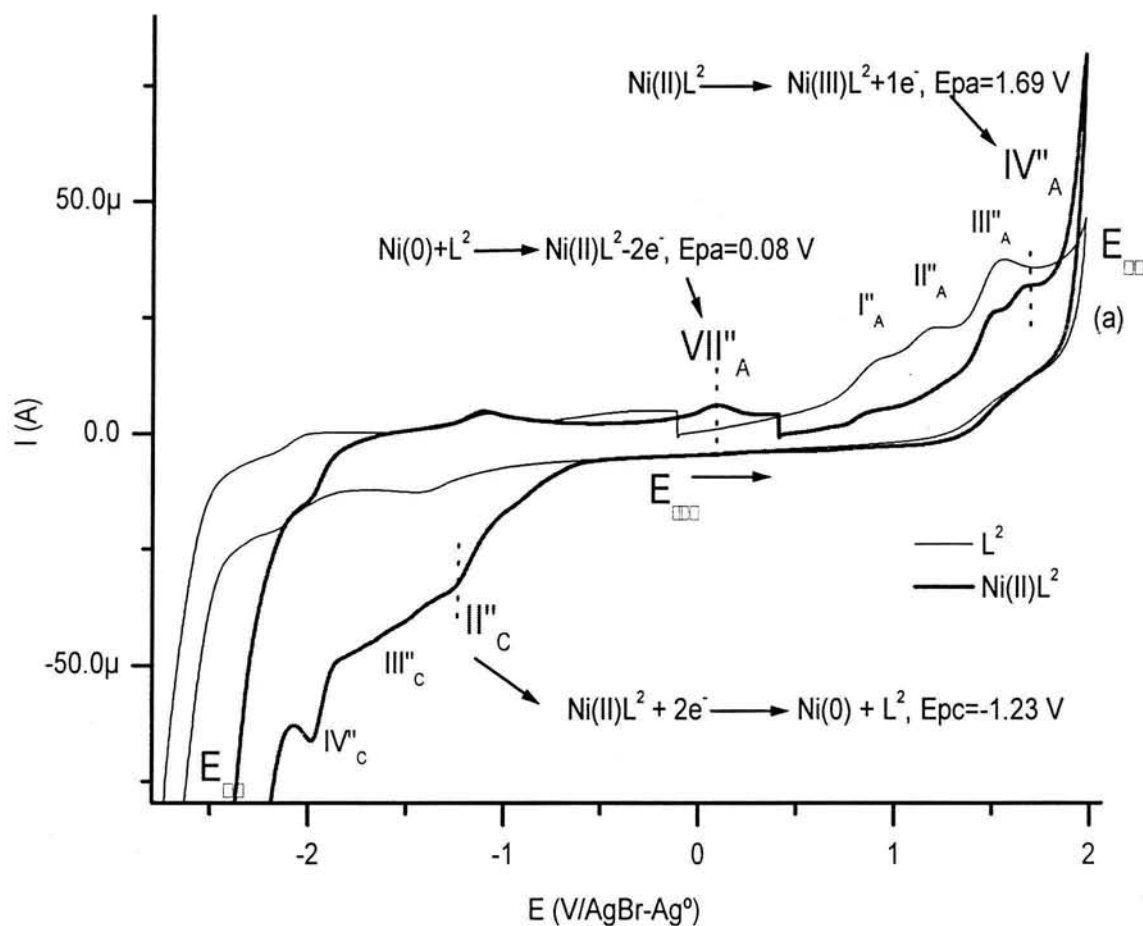


Figura 3.21 Comparación de los voltamperogramas para 4.76×10^{-3} M de L² y 1×10^{-3} M Ni^{II}L² obtenidas en una disolución de Bu₄NPF₆ 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm²) a 0.1 Vs⁻¹. Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula (E_{i=0}) en: (a) sentido positivo y (b) negativo (1/2)

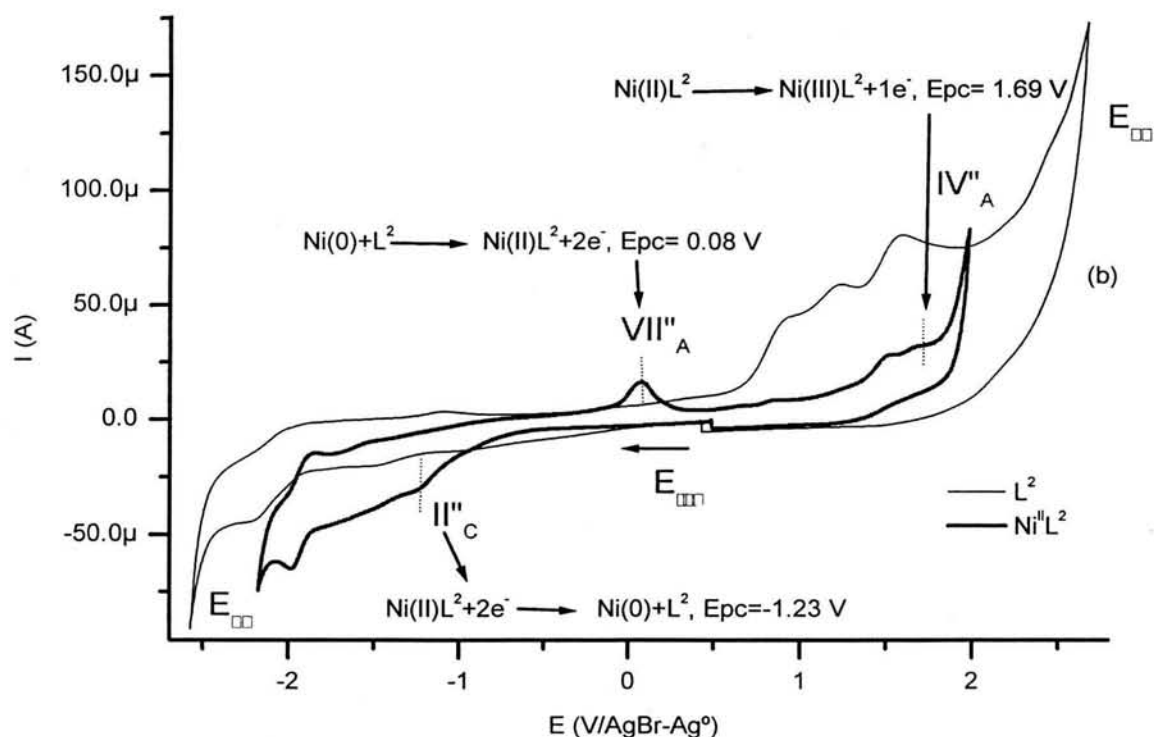


Figura 3.21 Comparación de los voltamperogramas para 4.76×10^{-3} M de L^2 y 1×10^{-3} M $Ni^{II}L^2$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbono vítreo (3.14×10^{-2} cm²) a 0.1 Vs⁻¹. Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) sentido positivo y (b) negativo (2/2)

3.4.2.1.1 Comparación L^2 -Ni(II)- $Ni^{II}L^2$

Para complementar lo propuesto en la comparación realizada entre L^2 y $Ni^{II}L^2$, se llevó a cabo la comparación, ahora, entre el ligante L^2 , la sal de Ni(II) del anexo A3 y $Ni^{II}L^2$. En la Figura 3.22 se muestran los voltamperogramas de estos compuestos para el barrido de potencial en sentido anódico (Figura 3.22a) así como para el sentido catódico (Figura 3.22b). La información obtenida para Ni(II) en presencia y ausencia del ligante (L^2) permitió establecer el comportamiento redox de $Ni^{II}L^2$.

Se observó que el níquel presentó la oxidación del depósito metálico Ni(0) a E_{pa} 0.36 V en la señal VI''_A (Figura 3.22b) y que este valor, en el compuesto de coordinación, se desplazó a E_{pa} 0.08 V, señal VI''_A (Figura 3.22a), con una diferencia de potencial (ΔE_A) de 0.28 V. Así mismo, la señal III''_C se observó a E_{pc} de -0.83 V, propuesta como la reducción de Ni(II) a Ni(0), cambió a un valor más negativo en el compuesto de coordinación a E_{pc} de

-1.23 V con una diferencia de potencial (ΔE_C) de 0.40 V. Finalmente, la señal de oxidación III''_A con un E_{pa} de 1.99 V (Figura 3.22b), se desplazó a un valor de E_{pa} de 1.69 V en $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ (Figura 3.22a) con una diferencia de potencial de oxidación de 0.30 V. Como se muestra en la tabla 3.14.

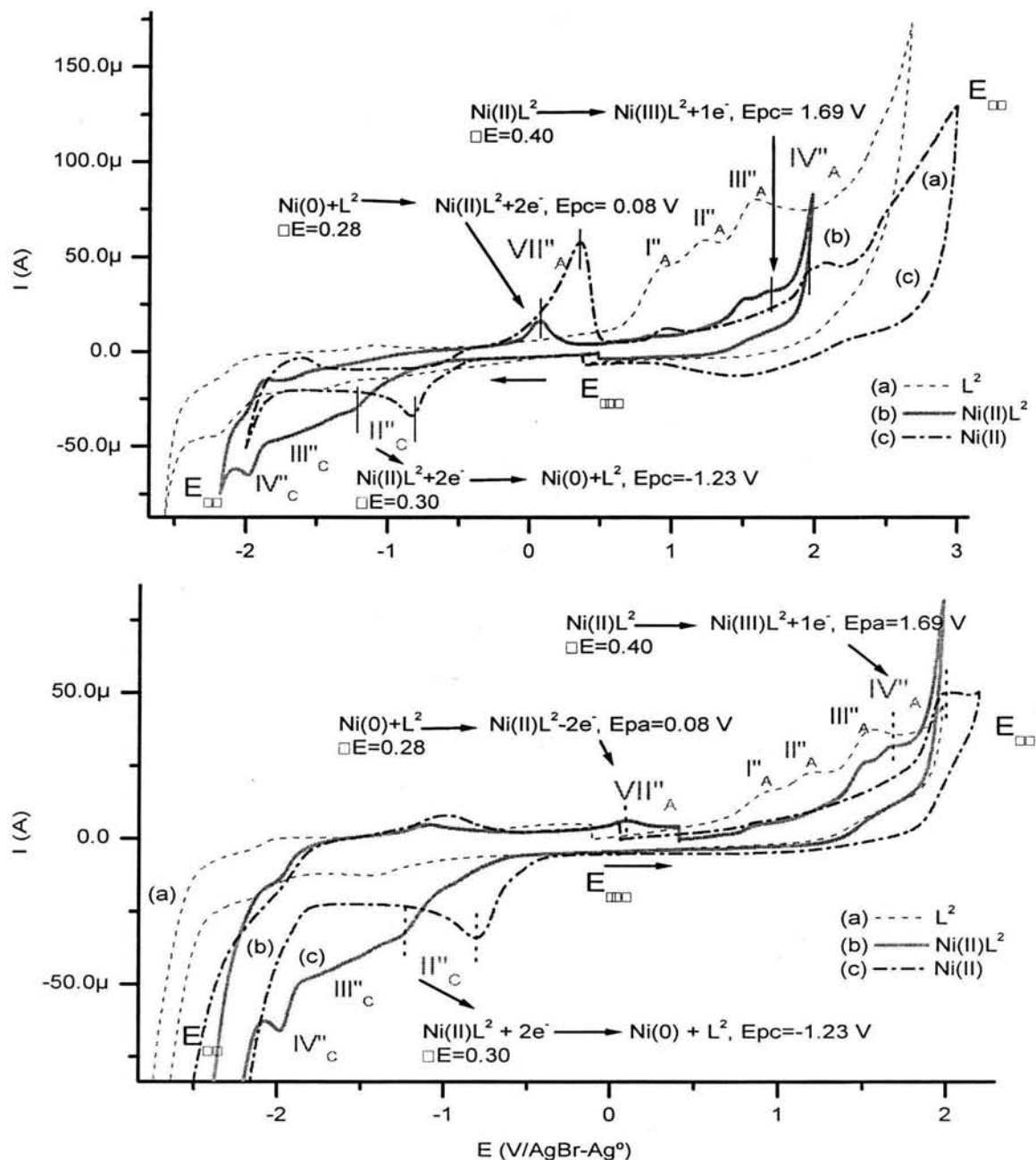


Figura 3.22 Comparación de los voltamperogramas para 4.76×10^{-3} M de L^2 , 1×10^{-3} M para $\text{Ni}(\text{II})$ y $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbono vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 V s^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$): (a) — L^2 , (b) — $\text{Ni}(\text{II})\text{L}^2$ y (c) — $\text{Ni}(\text{II})$, en sentido positivo y negativo

Tabla 3.14 Reacciones electroquímicas del ión Ni(II) presente en el complejo Ni(II)L²

Reacciones del ion Ni(II) en el complejo		Ni(II) V/AgBr-Ag ⁰	Ni(II)L ² V/AgBr-Ag ⁰	ΔE	Kf
Ni(II) + 2e ⁻	Ni(0), (Epc)	-0.83	-1.23	0.40	10 ^{13.6}
Ni(0)	Ni(II) + 2e ⁻ , (Epa)	0.36	0.08	0.28	x
Ni(II)	Ni(III) + 1e ⁻ , (Epa)	1.99	1.69	0.30	x

Con los cambios observados en las señales de potencial de pico catódico y anódico en los compuesto de coordinación con respecto a las señales mostradas en los voltamperogramas de la sal de Ni(II), fue posible corroborar la coordinación del Ni(II) con los grupos amino y piridina presentes en el ligante y asignar sin duda, las señales de oxidación y reducción debidas al ligante coordinado (I''_A, II''_A, V''_A, II''_C y IV''_C).

3.4.2.2 Electroquímica de Ni^{II}L¹

Para realizar el estudio electroquímico y determinar la procedencia de cada una de las señales de oxidación y reducción del compuesto de coordinación Ni^{II}L¹, se obtuvieron los voltamperogramas cíclicos en condiciones idénticas a los anteriores estudios. Se colocaron 2.55x10⁻³ g (5.00x10⁻³ mmol) de perclorato de cloro metanol N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina de níquel(II), (Ni^{II}L¹) en 5.0 mL de Bu₄NPF₆ 0.10 M en acetonitrilo. Se obtuvieron los voltamperogramas a 0.1 Vs⁻¹ en el intervalo de potenciales establecido por el dominio de electroactividad, iniciando el barrido de potencial primero en sentido positivo y después en sentido negativo, cuidando conservar las mismas condiciones experimentales que en el caso del complejo Ni^{II}L². En la Figura 3.23, se muestran los voltamperogramas característicos de Ni^{II}L¹. Cuando el barrido de potencial se inició en sentido positivo (Figura 3.23b), se observaron seis señales de oxidación irreversibles (I'''_A, II'''_A, III'''_A, IV'''_A, V'''_A y VI'''_A) en el intervalo de E_{i=0} a E_{+λ} a Epa=0.83, 1.52, 1.97, 2.10, 2.29 y 3.0 V respectivamente. Cuando se alcanzó el potencial de inversión E_{+λ} y el barrido se realizó en sentido negativo, se observaron cuatro señales de

reducción irreversibles (I'''_C , II'''_C , III'''_C y IV'''_C) en el intervalo de $E_{+\lambda}$ a $E_{-\lambda}$, a $E_{pc} = -0.28$, -1.22 , -1.99 y -2.43 V respectivamente. En la segunda inversión de potencial se observó una señal de oxidación adicional (VII'''_A) en el intervalo de $E_{-\lambda}$ hasta $E_{i=0}$, a $E_{pa} = 0.26$ V.

Cuando el barrido de potencial se inició en sentido negativo (Figura 3.23d), se observaron cinco señales de reducción (II'''_C , III'''_C y IV'''_C) en el intervalo de $E_{i=0}$ a $E_{-\lambda}$, a $E_{pc} = -1.22$, -1.99 y -2.43 V respectivamente. En la primera inversión de potencial que se realizó en $E_{-\lambda}$ con barrido de potencial en sentido positivo, se observaron siete señales de oxidación (VII'''_A , I'''_A , II'''_A , III'''_A , IV'''_A , V'''_A y VI'''_A) en el intervalo de $E_{-\lambda}$ a $E_{+\lambda}$, a $E_{pa} = 0.26$, 0.83 , 1.52 , 1.97 , 2.10 , 2.29 y 3.00 V respectivamente. En la segunda inversión de potencial, no se observaron señales de reducción en el intervalo de $E_{-\lambda}$ a $E_{i=0}$.

Con base en estos resultados, se observó que el complejo $Ni^{II}L^1$ presentó un sistema redox muy complicado y en la mayoría de las señales un comportamiento también irreversible. El voltamperograma en sentido negativo presentó una señal de oxidación (VII'''_A) que no apareció en sentido positivo.

Dada la gran cantidad de señales observadas, se realizó un estudio de potenciales de inversión variable, para evaluar el origen de las señales mencionadas y asignarlas a alguno de los productos de oxidación o reducción que se generan en el electrodo, para finalmente determinar cuáles de ellas corresponden al complejo.

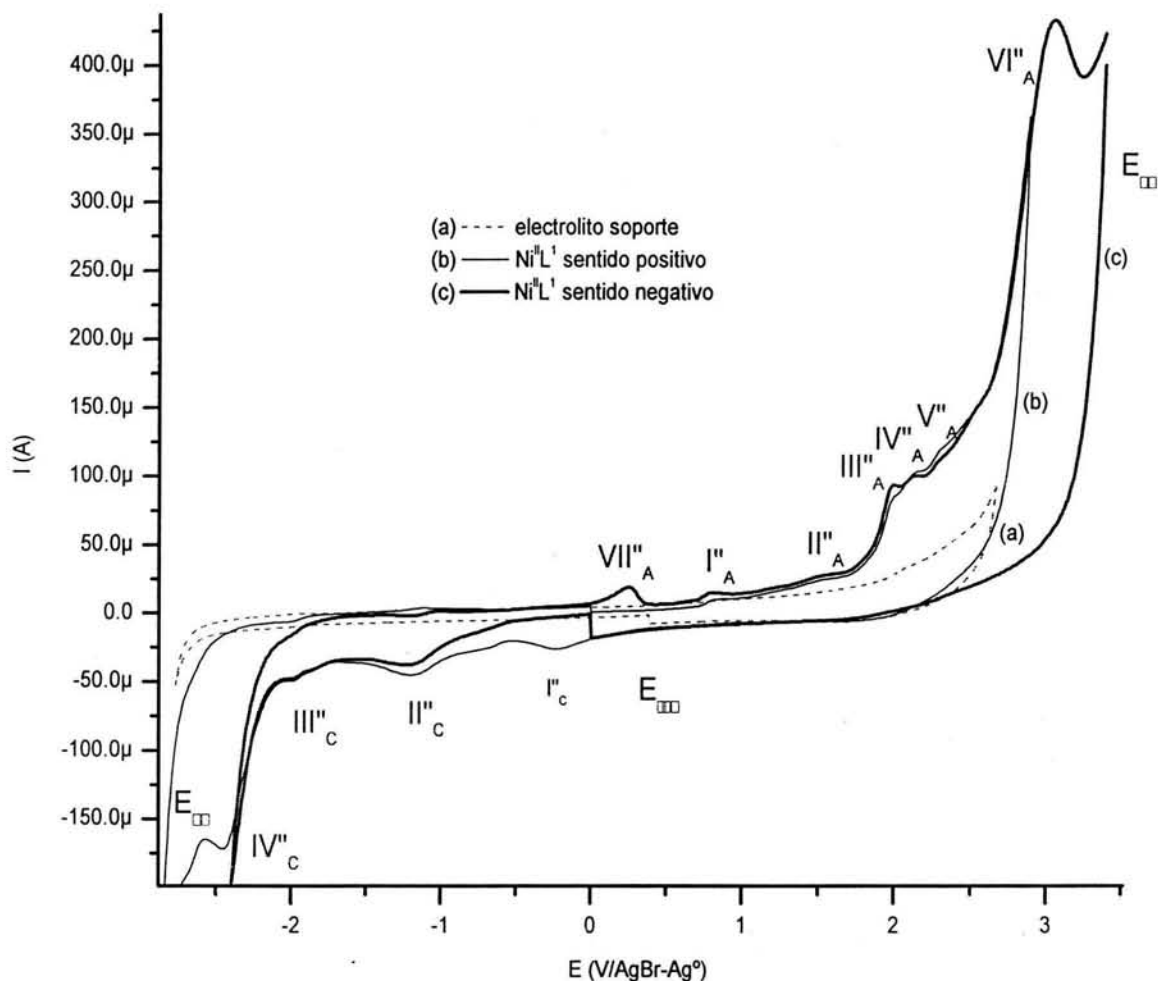


Figura 3.23 Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de $(\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^{\text{I}})$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) ---- electrolito soporte, (b) — sentido positivo y (c) — negativo

Para iniciar este estudio se presentaron los voltamperogramas en sentido positivo con $E_{+\lambda}$ variable (Figura 3.24). Cuando $E_{+\lambda} = 2.49 \text{ V}$, se observó que la señal de reducción $\text{I}^{\text{III}''}_{\text{C}}$ desaparece. Esta observación permitió asegurar que el proceso de reducción $\text{I}^{\text{III}''}_{\text{C}}$ está asociado a la señal de oxidación $\text{VI}^{\text{VI}''}_{\text{A}}$, que en estudios previos ésta señal fue asignada al efecto del medio electrolítico y el ligante (L^2) libre. Se observa además que las señales de oxidación por arriba de un valor de $E_{+\lambda} = 1.89$ modifican de manera importante la forma y valor de la intensidad de corriente en la señal ($\text{IV}^{\text{IV}''}_{\text{C}}$) en la región catódica.

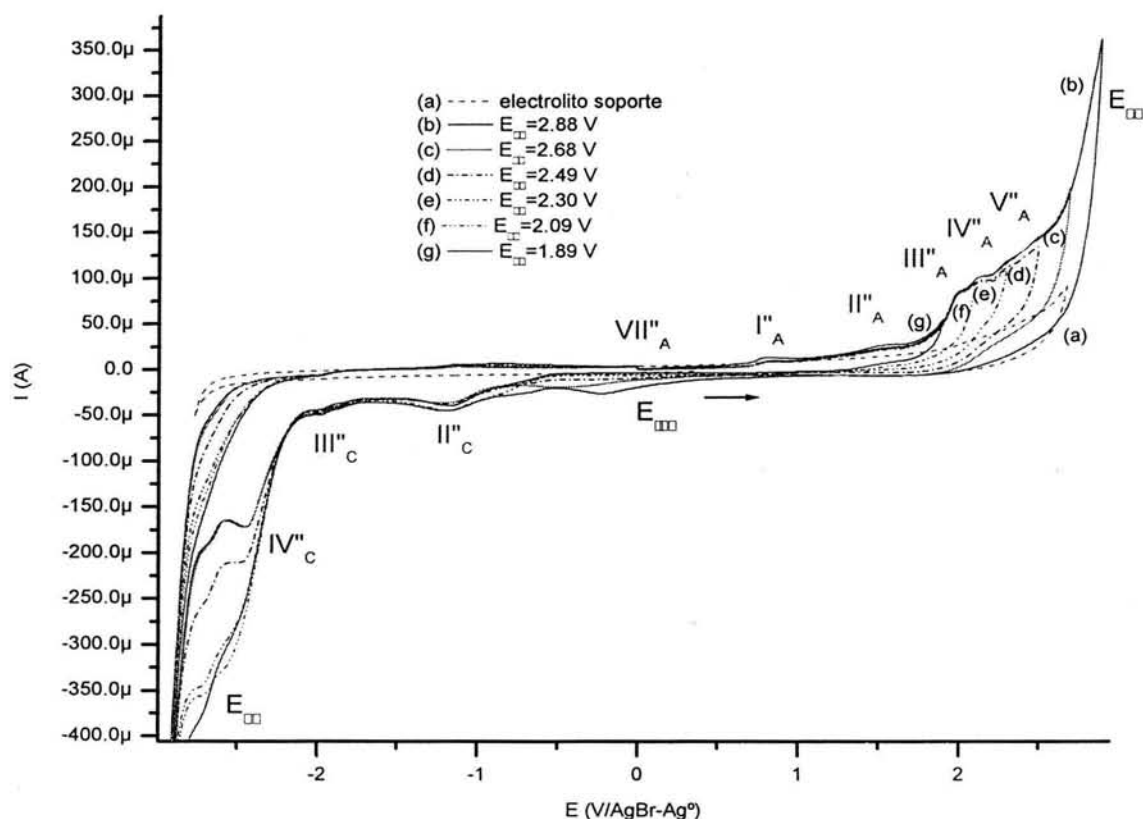


Figura 3.24 Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 V s^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión anódico ($E_{+\lambda}$): (a) --- electrolito soporte, (b) — 2.88, (c) — 2.68, (d) — 2.49, (e) — 2.30, (f) — 2.09, (g) — 1.89 V/AgBr-Ag $^\circ$

Posteriormente, se realizó el estudio de $E_{-\lambda}$ variable, iniciando el barrido de potencial en sentido negativo (Figura 3.25). Se observó que a $E_{-\lambda} = -1.77$ V, la señal de oxidación VII''_A disminuye el valor de la intensidad de pico. Sin embargo, a partir de $E_{-\lambda} = -1.77$ V y hasta $E_{-\lambda} = -0.58$ V esta señal de oxidación (VII''_A), tiende a disminuir hasta desaparecer completamente. Estos resultados permiten sugerir que las señales de reducción II''_C , III''_C y IV''_C están asociadas a la oxidación VII''_A . Dada la similitud con los voltamperogramas obtenidos para $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ y $\text{Ni}(\text{II})$ se asigna a II''_C como la reducción de $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(0)$ y VII''_A la oxidación $\text{Ni}(0)/\text{Ni}(\text{II})$.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

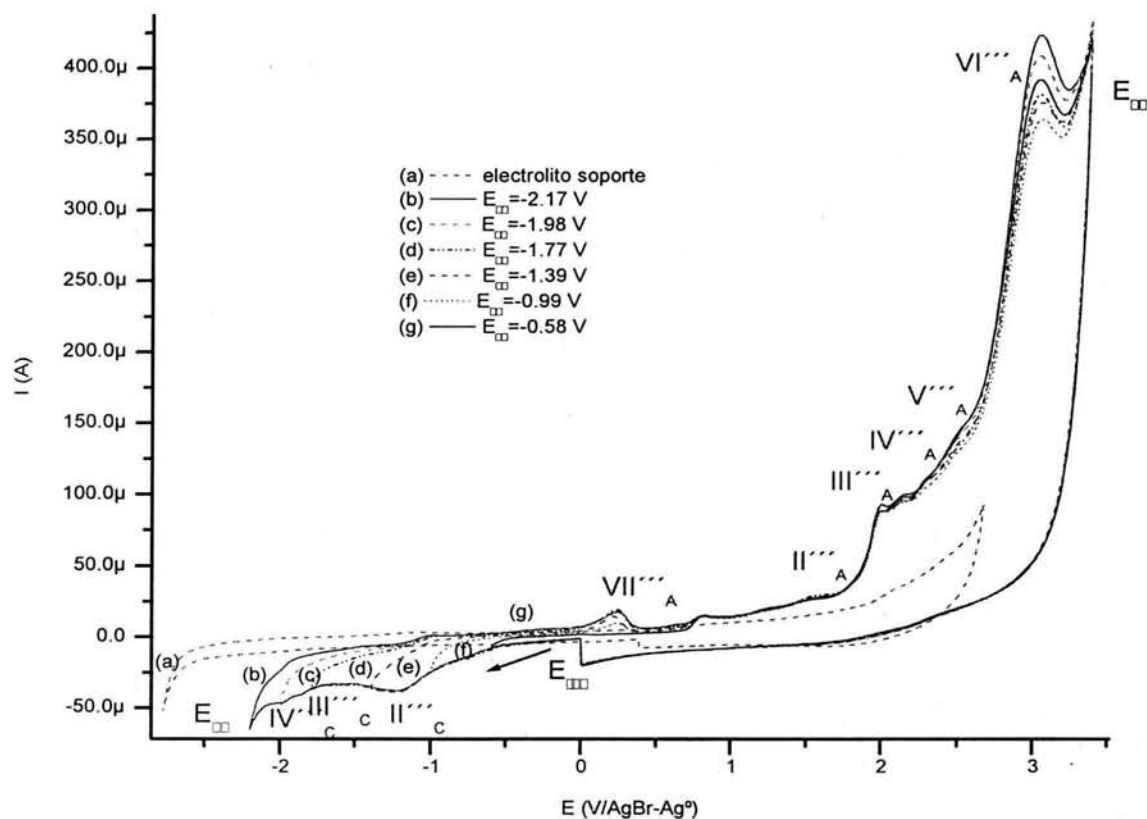


Figura 3.25 Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de $(\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^{\text{I}})$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión catódico (E_{-}): (a) ---- electrolito soporte, (b) --- -2.17, (c) - - - -1.98, (d) - - - -1.77, (e) -1.39 (f) --- -0.99, (g) - - -0.58 V/AgBr-Ag 0

En la tabla 3.15, se muestran los resultados obtenidos del comportamiento redox que presenta el compuesto $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^{\text{I}}$.

Tabla 3.15 Comportamiento redox $\text{Ni}(\text{II})\text{L}^{\text{I}}$

Señales de reducción (V)	Señales de oxidación (V)
$\text{III}_C = -1.99$	$\text{I}_A = 0.83$
$\text{IV}_C = -2.43$	$\text{II}_A = 1.52$
	$\text{III}_A = 1.99$
$\text{II}_C = -1.22$	$\text{IV}_A = 1.97$
	$\text{VII}_A = 0.26$

Sin embargo, es importante determinar cuales de estos procesos se deben al ligante coordinado y cuales al centro metálico, para un mejor entendimiento de estudios posteriores, por esta razón se llevó a cabo la comparación de las señales del ligante libre con las señales observadas para el complejo. Se tomó como referencia el voltamperograma obtenido del ligante (L^2) libre, ya que este presenta características similares al ligante (L^1) libre utilizado para la formación del complejo $Ni^{II}L^1$, que en el momento del estudio no se tenía.

En la Figura 3.26 se muestra la comparación de los voltamperogramas de ambos compuestos cuando el barrido de potencial se inicia en sentido anódico (Figura 3.26a) y en sentido catódico (Figura 3.26b).

En resumen se puede asegurar que de esta comparación las señales $III^{\prime\prime\prime}_C$, $IV^{\prime\prime\prime}_C$, $I^{\prime\prime\prime}_A$, $II^{\prime\prime\prime}_A$, $IV^{\prime\prime\prime}_A$, son las reducciones y oxidaciones debidas al ligante (L^1) coordinado. Los desplazamientos de potencial con respecto a (L^1) libre, corresponden al efecto de coordinación del nitrógeno amino y piridina con el ion $Ni(II)$ en el complejo. Como se muestra en la tabla 3.16.

Tabla 3.16 Comparación del sistema redox de $Ni(II)L^1$ y el ligante (L^1)

Señales de reducción (V)	Señales de oxidación (V)	Compuestos
$III_C = -1.99$	$I_A = 0.83$	L^2 coordinado
$IV_C = -2.43$	$II_A = 1.52$	
	$III_A = 1.99$	
$II_C = -1.22$	$IV_A = 1.97$	$Ni(II)$ coordinado
	$VII_A = 0.26$	

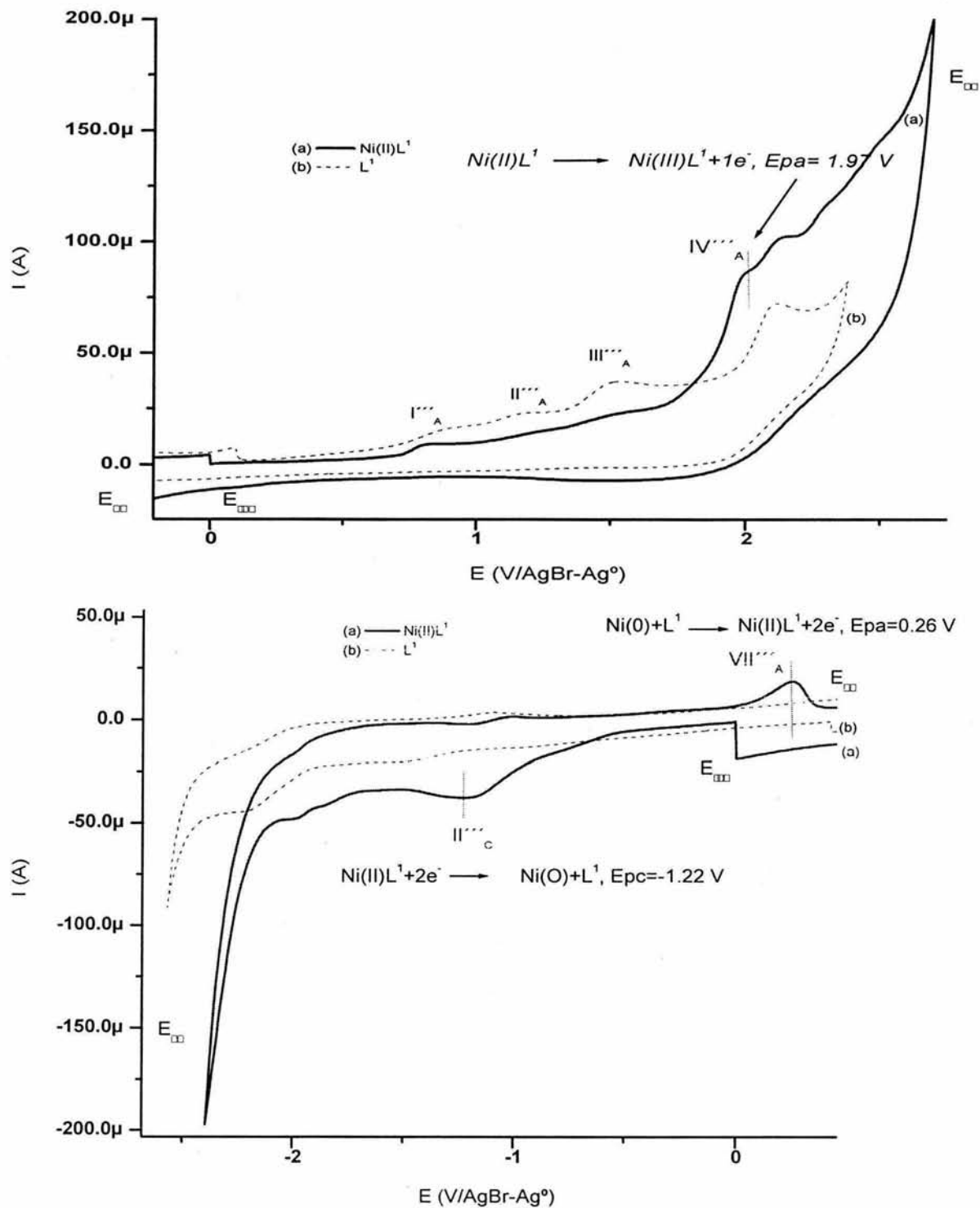


Figura 3.26 Comparación de los voltamperogramas para 4.76×10^{-3} de (L^2) y 1×10^{-3} M de ($Ni^{II}L^1$) obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a $0.1 V s^{-1}$. Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) $Ni(II)L^1$ y (b) L^1

3.4.2.2.1 Comparación de $L^1-Ni(II)L^1-Ni(II)$

Para complementar la asignación propuesta en la comparación entre el ligante (L^1) y $Ni(II)L^1$, se compararon los voltamperogramas del ligante (L^1), la sal de níquel(II) anexo A3 y $Ni^{II}L^1$ para el barrido en sentido anódico (Figura 3.27a) y en sentido catódico (Figura 3.27b).

En la Figura 3.27a, se observa que la señal IV'''_A para el $Ni(II)$ de la sal a $E_{pa} = 1.99$ V propuesta como la oxidación de $Ni(II)$ a $Ni(III)$, se desplazó a $E_{pa} = 1.97$ V en el complejo $Ni^{II}L^1$, este cambio, presentó una diferencia de potencial de pico anódico (ΔE_A) de 0.02 V. Del mismo modo, se observa que en la Figura 3.27b la señal II'''_C propuesta como la reducción de $Ni(II)$ a $Ni(0)$ para la sal de $Ni(II)$ a $E_{pc} = -0.83$ V se movió a potenciales más negativos en el complejo a $E_{pc} = -1.22$ V observándose una $\Delta E_A = 0.39$ V. Para la señal VII'''_A asignada como la oxidación de $Ni(0)$ a $Ni(II)$ para $Ni(II)$ de la sal a $E_{pa} = 0.36$ V se desplazó a potenciales más negativos $E_{pa} = 0.26$ V en el complejo, mostrando una diferencia de potencial $\Delta E_A = 0.10$ V. Los valores obtenidos de la diferencia de potencial (ΔE) en este complejo, explican el efecto de coordinación del ligante al ion $Ni(II)$. Además, con esta información fue posible corroborar la formación de los compuestos de coordinación de $Ni(II)$ con los grupos amino y piridina presentes en el ligante. A partir de la ecuación de Nerst para la reducción de $Ni(II)$ a $Ni(0)$ se calculó que la constante de formación para este complejo de acuerdo con la expresión: $K_f = 10^{2\Delta E/0.06}$ fue de $K_f = 10^{13.22}$, indicando un complejo estable. Como se muestra en la tabla 3.17.

Tabla 3.17 Reacciones electroquímicas del ión $Ni(II)$ presente en el complejo $Ni(II)L^1$

Reacciones del ion $Ni(II)$ en el complejo		$Ni(II)$ V/AgBr-Ag ⁰	$Ni(II)L^2$ V/AgBr-Ag ⁰	ΔE	Kf
$Ni(II) + 2e^-$	$Ni(0)$, (E_{pc})	-0.83	-1.22	0.39	$10^{13.2}$
$Ni(0)$	$Ni(II) + 2e^-$, (E_{pa})	0.36	0.26	0.10	x
$Ni(II)$	$Ni(III) + 1e^-$, (E_{pa})	1.99	1.97	0.02	x

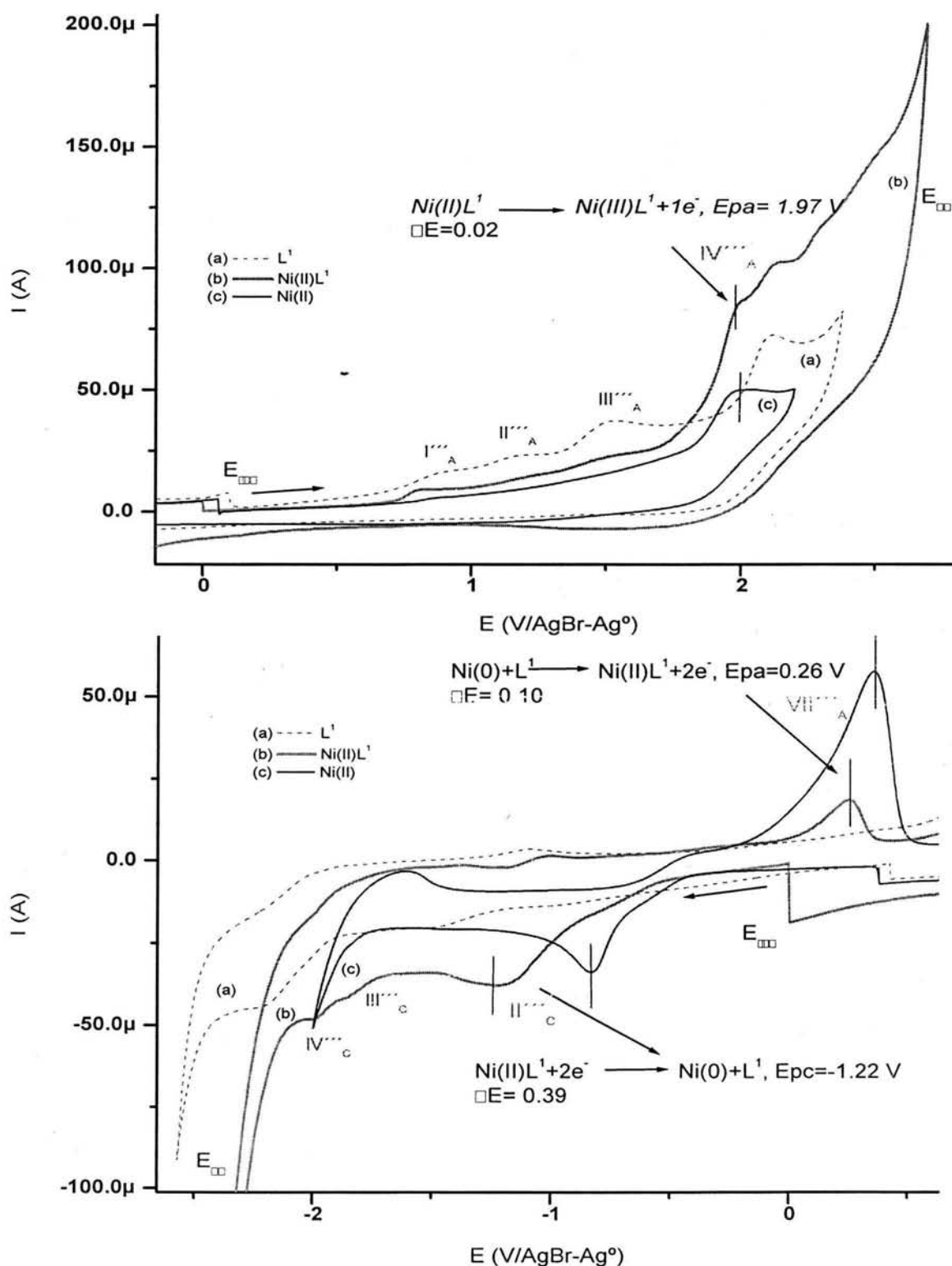


Figura 3.27 Comparación de los voltamperogramas para $4.76 \times 10^{-3} \text{ M}$ de L^2 , $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ $Ni(II)$ de la sal y $(Ni^{II}L^1)$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo ($3.14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial a corriente nula ($E_{i=0}$), (a) — L^2 , (b) — $Ni(II)L^1$ y (c) — $Ni(II)$, todos en sentido negativo

Una vez determinadas y conocidas las propiedades redox de cada uno de los compuestos formados, se procede a realizar el estudio de los compuestos de coordinación Ni(II) caracterizados, con el ácido 2-mercaptoetano sulfónico como (CoM) con objeto de buscar algunos indicios de reactividad y coordinación entre el grupo mercapto de la CoM que es un simulador de la metil coenzima M reductasa que contiene el cofactor F_{430} , el cual, cataliza la reacción en el paso final de la formación del metano.

3.4.3 Electroquímica del ácido 2-mercaptoetano sulfónico (CoM)

Se preparó a partir de una solución 3 M de ácido 2-mercaptoetano sulfónico (CoM) al 99%, 25 mL de una disolución acuosa 6×10^{-2} M. La caracterización electroquímica del CoM, se realizó empleando el estudio de voltamperometría cíclica, para lo cual se mezclaron 90 μ L de la CoM 6×10^{-2} M en 5.0 mL de electrolito soporte. Se obtuvieron los voltamperogramas iniciando el barrido de potencial en sentido positivo y negativo, procurando mantener las mismas condiciones experimentales empleadas en el estudio electroquímico de los complejos. En la Figura 3.28 se muestra el voltamperograma típico de CoM. Cuando se inició el barrido de potencial en sentido positivo (Figura 3.28a) se observaron cuatro señales de oxidación irreversibles (I'''_A , II'''_A , III'''_A y IV'''_A) en el intervalo de $E_{i=0}$ a $E_{+\lambda}$, a $E_{pa}=1.39, 1.67, 1.94$ y 2.30 V respectivamente. Cuando se alcanzó el potencial de inversión ($E_{+\lambda}$) y el barrido fue en sentido negativo, se observaron seis señales de reducción (I'''_C , II'''_C , III'''_C , IV'''_C , V'''_C y VI'''_C) en el intervalo de $E_{+\lambda}$ a $E_{-\lambda}$, a $E_{pc}=1.45, -0.16, -0.70, -1.27, -1.63$ y -1.87 V respectivamente. Después de la segunda inversión de potencial, se observaron dos señales de oxidación adicionales (V'''_A y VI'''_A) en el intervalo de $E_{-\lambda}$ hasta $E_{i=0}$ a $E_{pa}=-1.04$ y -0.56 V respectivamente.

Cuando el barrido de potencial se inició en sentido negativo (Figura 3.28b), se observaron tres señales de reducción irreversibles (IV'''_C , V'''_C y VI'''_C) en el intervalo de $E_{i=0}$ a $E_{-\lambda}$, a $E_{pc}=-1.61, -1.85$ y -2.05 V respectivamente. En la primera inversión de potencial que se realizó en $E_{-\lambda}$ y cuando el barrido de potencial fue en sentido positivo, se observaron siete señales de oxidación (V'''_A , VI'''_A , VII'''_A , I'''_A , II'''_A , III'''_A , IV'''_A) en el intervalo de $E_{-\lambda}$ a $E_{+\lambda}$ a $E_{pa}=-1.07, -0.05, 0.17, 1.39, 1.67, 1.94$ y 2.30 V respectivamente. En la segunda

inversión de potencial, se observó una señal de reducción (I'''_c) en el intervalo de $E_{-\lambda}$ a $E_{i=0}$ a $E_{pc}=1.45$ V.

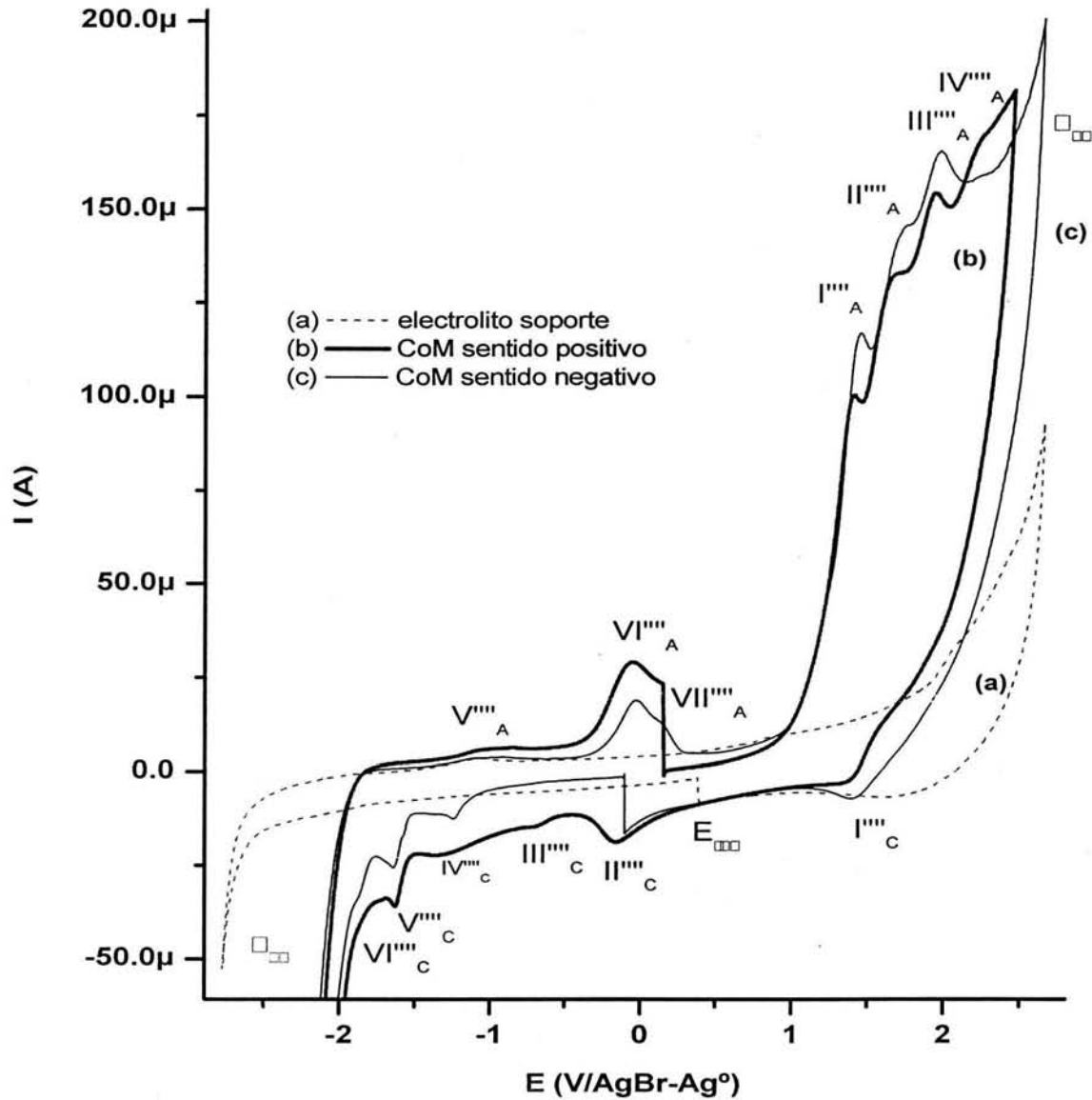


Figura 3.28 Voltamperometrías cíclicas típicas para $90 \mu\text{L}$ de CoM 6.0×10^{-2} M obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) ---- electrolito soporte, (b) — sentido positivo y (c) — negativo

Con base a los resultados obtenidos de estos voltamperogramas, se observó que el estudio de la CoM presentó señales anódicas y catódicas en general irreversibles. El voltamperograma en sentido negativo presentó una señal de reducción IV'''_c que no apareció en sentido positivo y presentó una mejor definición de las señales IV'''_c y V'''_c .

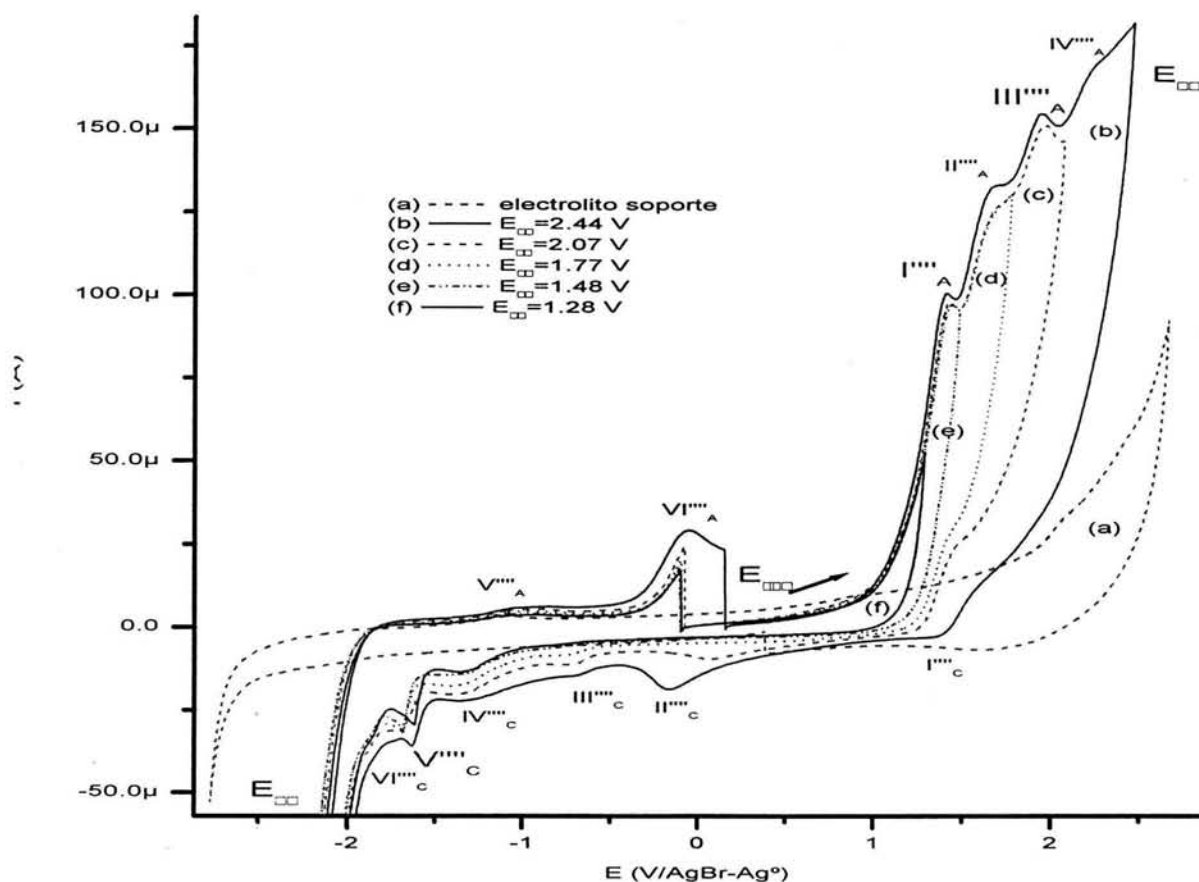


Figura 3.29 Voltamperometrías cíclicas típicas para 90 μmol de CoM obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo ($3.14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión anódico ($E_{+\lambda}$): (a) ---- electrolito soporte (b) — $E_{+\lambda} = 2.44 \text{ V}$, (c) --- $E_{+\lambda} = 2.07 \text{ V}$, (d) -.-.- $E_{+\lambda} = 1.77 \text{ V}$, (e) -.-.- $E_{+\lambda} = 1.48 \text{ V}$ y (f) $E_{+\lambda} = 1.28 \text{ V/AgBr-Ag}^\circ$

Dada la gran cantidad de señales observadas, se realizó un estudio de potenciales de inversión variable, para evaluar el origen de las señales mencionadas y asignarlas a alguno de los productos de oxidación o reducción que se generan en el electrodo y determinar cuales de ellas corresponden exclusivamente al CoM.

Para iniciar este estudio se muestran los voltamperogramas en sentido positivo con potencial de inversión anódico ($E_{+\lambda}$) variable (Figura 3.29). Se observó que cuando $E_{+\lambda} = 2.07 \text{ V}$, la señal de reducción II'''_C desaparece. Estas observaciones permitieron afirmar que el proceso de reducción II'''_C está asociado a la oxidación IV'''_A , el cual además, modifica a las señales III'''_C y IV'''_C . Se sugirió que dicha señal de oxidación se debía al

electrolito soporte, debido a que presentó una señal de oxidación con potenciales de pico similares al de IV^{III}_A , sin embargo, es importante mencionar que el producto de oxidación formado en este valor de potencial, modifica la superficie del electrodo y en consecuencia los procesos catódicos que se verifican a E_{pc} de -2.07 V. El resto de las señales de oxidación y reducción son irreversibles.

Cuando se realizó el estudio de potencial de inversión catódico ($E_{-λ}$) variable y se obtuvieron los voltamperogramas iniciando el barrido de potencial en sentido negativo, (Figura 3.30), se observó que a $E_{-λ}=-1.98$ V, las señales de oxidación y reducción II^{III}_A , IV^{III}_A , V^{III}_A , VI^{III}_A , III^{III}_C y IV^{III}_C desaparecieron. También, se observó que las señales I^{III}_A y III^{III}_A disminuyeron la intensidad de corriente del pico, este cambio se atribuyó a la señal de reducción VI^{III}_C que ocurrió al llevarse a cabo la variación del potencial en sentido catódico. Finalmente, se observó que la señal de reducción V^{III}_C se desplazó a potenciales E_{pc} menos negativos de -1.61 a -1.43 V. A partir de $E_{-λ}=-1.58$ y hasta $E_{-λ}=-1.18$ V no se observaron cambios significativos en las señales de oxidación.

Con los resultados obtenidos en esta parte fue posible determinar que las señales I^{III}_A y III^{III}_A a (E_{pa}) de 1.39 y 1.94 V, son procesos de oxidación que presenta el CoM y que V^{III}_C a (E_{pc}) de -1.61 V es el proceso de reducción.

Las reacciones de oxidación y reducción que se proponen para CoM ($HSCH_2CH_2SO_3^-$) se asocian al grupo tiol presente en la molécula. De acuerdo con la literatura⁸⁰, el grupo tiol puede ser oxidado por reactivos suaves como Br ó I para formar inicialmente un radical RS^{\cdot} ecuación 3.4.9 seguido por la dimerización a disulfuros $RSSR$ ecuación 3.4.10.



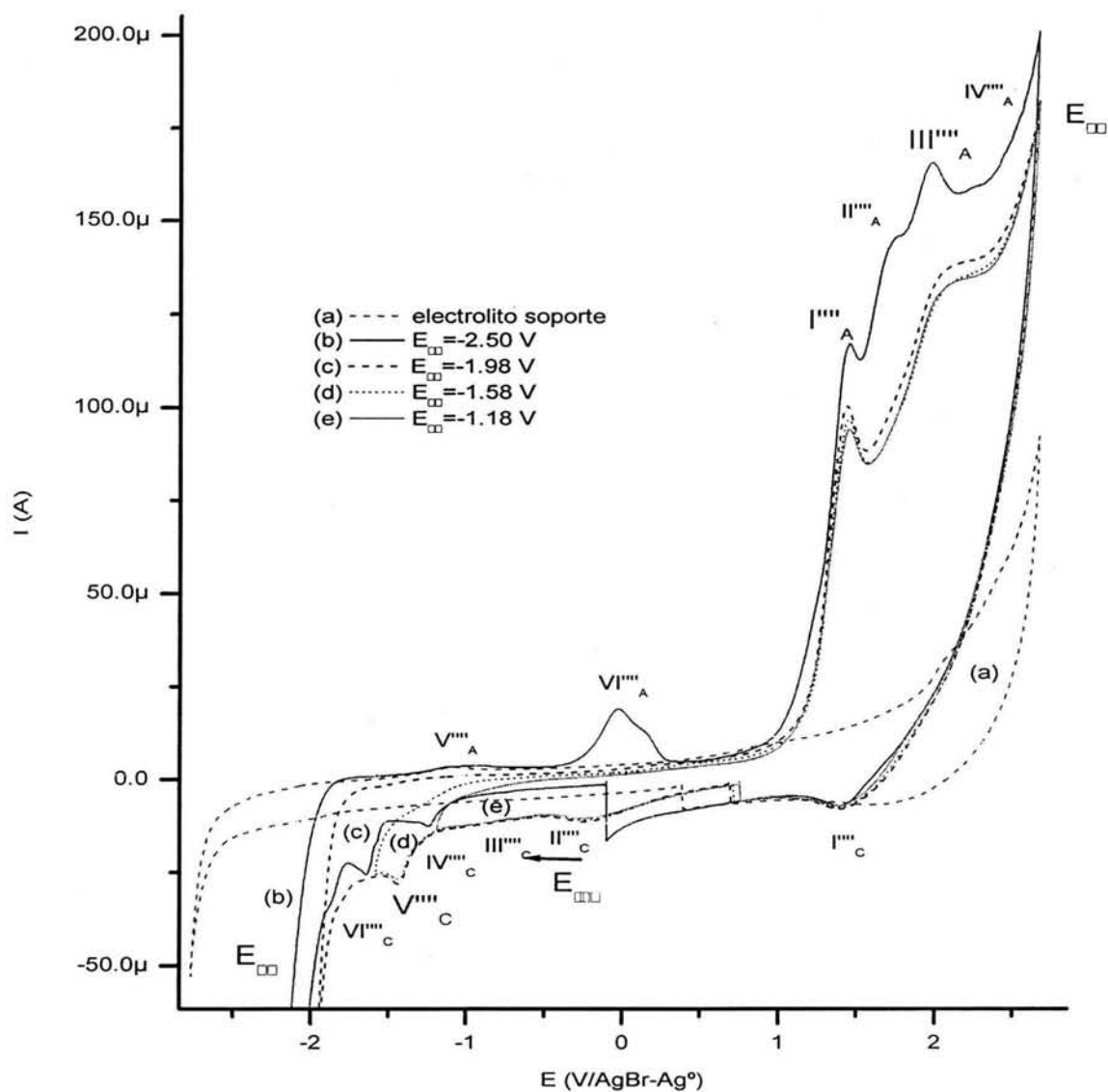
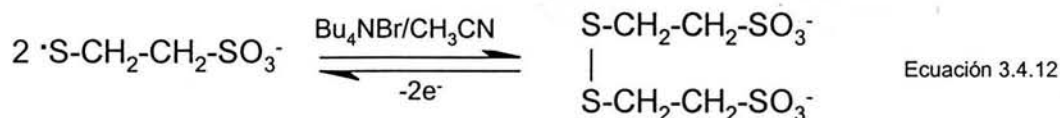
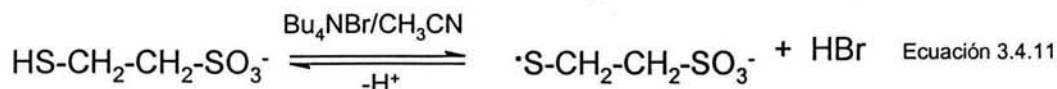


Figura 3.30 Voltamperometrías cíclicas típicas para 90 μmol de CoM obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo ($3.14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión catódico (E_{-}): (a) ---- electrolito soporte (b) — -2.50 , (c) --- -1.98 , (d) -.- - -1.58 y (e) — $-1.18 \text{ V/AgBr-Ag}^0$

Las reacciones en solución son fácilmente reversibles, los disulfuros se pueden reducir a tioles por tratamiento con Zn y ácido.

Las reacciones posibles que se proponen para el ácido 2-mercaptoetano sulfónico se describen a continuación:



3.4.4 Electroquímica de una mezcla estequiométrica del compuesto de coordinación de níquel (II) y el ácido 2–mercaptoetano sulfónico (CoM)

Para corroborar la coordinación y reactividad del complejo $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ con el grupo mercapto del ácido 2–mercaptoetano sulfónico se realizó el estudio electroquímico. Se mezclaron 2.55×10^{-3} g (5.00×10^{-3} mmol) de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ y 90 μL (1mmol) de CoM en 5.0 mL de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo. Se obtuvieron los voltamperogramas a 0.1 Vs^{-1} en el intervalo de potenciales establecido por el dominio de electroactividad del electrolito soporte.

Cuando el barrido de potencial se inició en sentido positivo ($E_{+\lambda}$) (Figura 3.31), se observaron cuatro señales de oxidación irreversibles (I^{A} , II^{A} , III^{A} y IV^{A}) en el intervalo de $E_{i=0}$ a $E_{+\lambda}$ a E_{pa} de 0.76, 1.20, 1.45, 2.02 V respectivamente. Cuando se alcanzó el valor de $E_{+\lambda}$ y el barrido de potencial fue negativo, se observaron cinco señales de reducción irreversibles (I^{C} , II^{C} , III^{C} , IV^{C} y V^{C}) en el intervalo de $E_{+\lambda}$ a $E_{-\lambda}$ a E_{pc} de 1.40, -0.13 , -0.94 , -1.10 y -1.44 V respectivamente. En la última inversión de potencial de $E_{-\lambda}$ y hasta $E_{i=0}$, se observó una señal de oxidación adicional (V^{A}) a E_{pa} de -0.56 V.

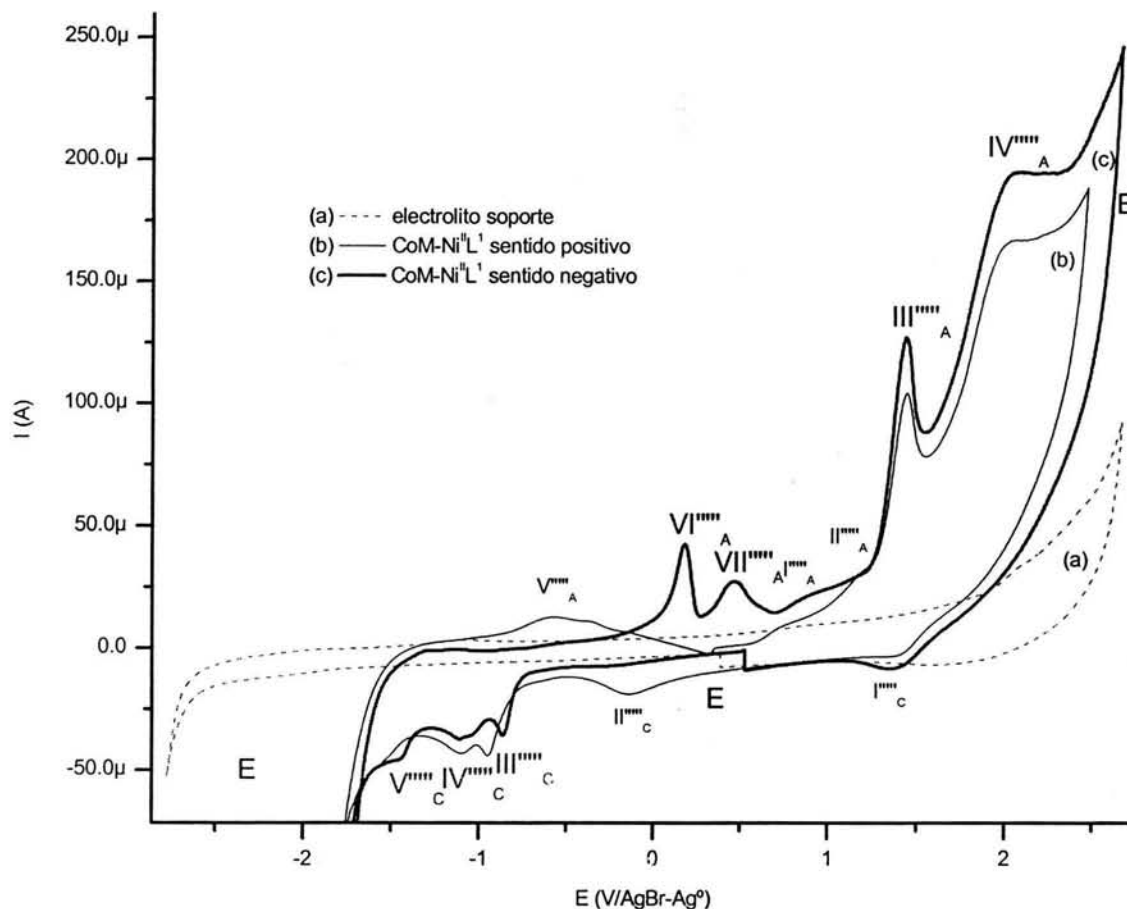


Figura 3.31 Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de $\text{CoM-Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) ---- electrolito soporte, (b) — sentido positivo y (c) — negativo

Cuando el barrido de potencial se comenzó en sentido negativo (Figura 3.31b) se observaron tres señales de reducción irreversibles ($\text{III}^{\text{III}}_{\text{C}}$, $\text{IV}^{\text{III}}_{\text{C}}$ y $\text{V}^{\text{III}}_{\text{C}}$) en el intervalo de potencial de $E_{i=0}$ a $E_{-\lambda}$, a E_{pc} de -0.94 , -1.10 y -1.44 V respectivamente. La primera inversión de potencial se realizó en $E_{-\lambda}$ cuando el barrido de potencial fue en sentido positivo, en esta etapa se observaron cinco señales de oxidación irreversibles $\text{VI}^{\text{III}}_{\text{A}}$, $\text{VII}^{\text{III}}_{\text{A}}$, $\text{I}^{\text{III}}_{\text{A}}$, $\text{III}^{\text{III}}_{\text{A}}$ y $\text{IV}^{\text{III}}_{\text{A}}$ en el intervalo de $E_{-\lambda}$ a $E_{+\lambda}$ a E_{pa} de 0.19 , 0.47 , 0.76 , 1.45 y 2.06 V respectivamente. La etapa final presentó una señal de reducción ($\text{I}^{\text{III}}_{\text{C}}$) en el intervalo de $E_{+\lambda}$ a $E_{i=0}$ a E_{pc} de 1.40 V.

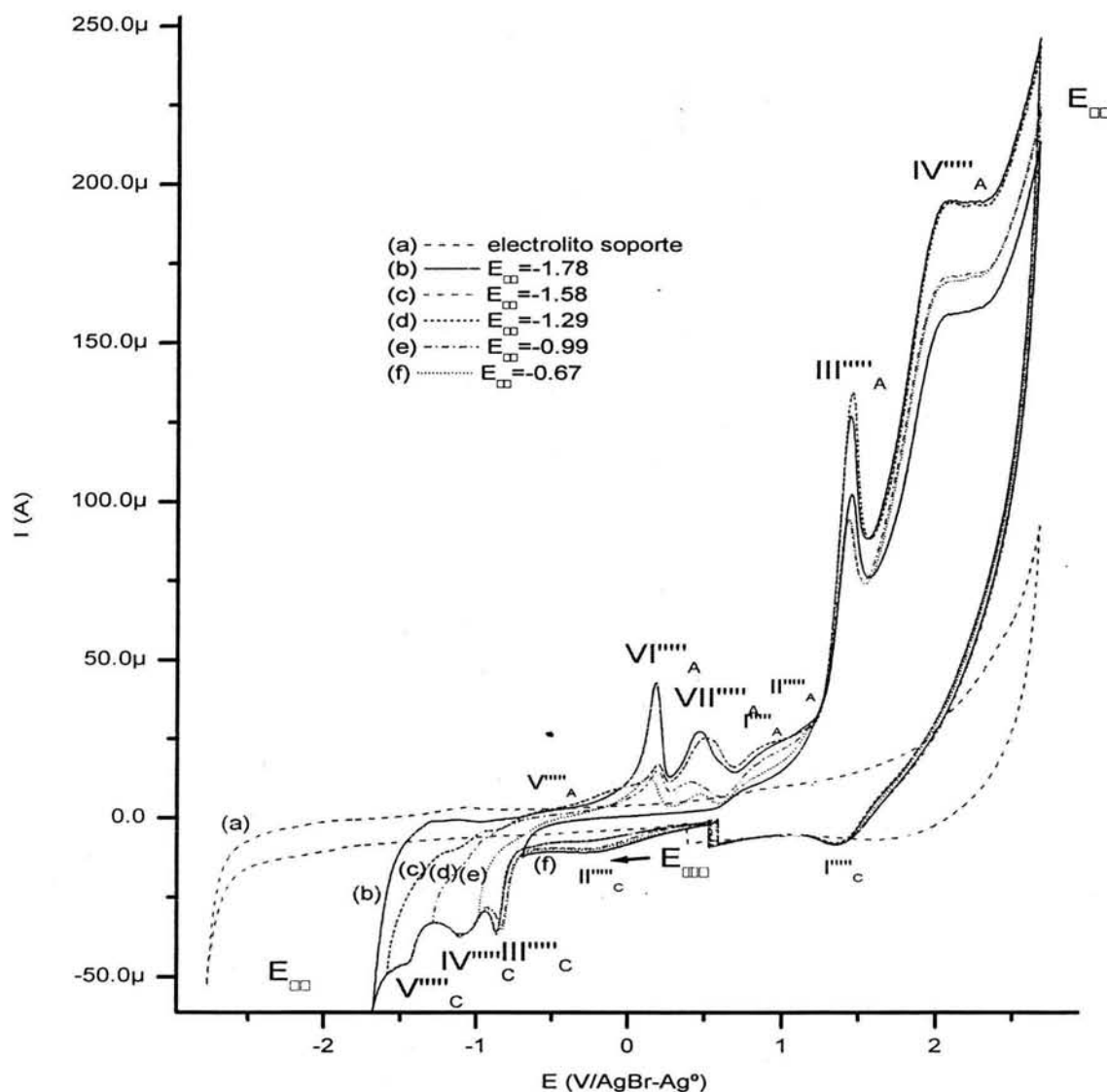


Figura 3.32 Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de $\text{CoM-Ni}^{\text{II}}\text{L}^{\text{I}}$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión catódico (E_{-i}): (a) ---- electrolito soporte, (b) --- -1.78, (c) --- -1.58, (d) -.-.- -1.29, (e) -.-.- -0.99 y (f) -0.67 V/AgBr-Ag 0

Con base a los resultados obtenidos de estos voltamperogramas, se observó que el estudio del complejo $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^{\text{I}}$ con la CoM presentó un sistema redox complicado e irreversible. El voltamperograma en sentido negativo presentó dos señales de oxidación (VI^{IV}_A y VII^{IV}_A) que no aparecieron en sentido positivo, al mismo tiempo que el voltamperograma realizado en sentido positivo presentó dos señales de oxidación (V^{IV}_A , II^{IV}_A) y una de reducción (II^{IV}_C) que no aparecieron en el barrido en sentido negativo. Dada la gran cantidad de señales observadas, se realizó un estudio de potenciales de inversión variable, para evaluar

el origen de las señales mencionadas y asignarlas a alguno de los productos de oxidación o reducción que se generan en el electrodo, para finalmente determinar cuales de ellas corresponden exclusivamente a la mezcla $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1\text{-CoM}$ que indiquen la coordinación del níquel del complejo con el grupo mercapto de la CoM.

Para iniciar este estudio se presentaron los voltamperogramas en sentido negativo con $E_{-\lambda}$ variable (Figura 3.32). Cuando $E_{-\lambda} = -1.58$ V, se observó que la señal de oxidación (V^{A} y II^{A}) desaparecieron, la señal de oxidación VI^{A} disminuyó cuatro veces el valor de intensidad de corriente, mientras que la señal III^{A} se incrementó una vez. Estas observaciones permitieron afirmar que los procesos de oxidación II^{A} , III^{A} , V^{A} y VI^{A} están asociados a la interacción catódica del electrolito soporte y disolvente. Cuando $E_{-\lambda} = -1.29$ V, se observó que las señales VII^{A} , III^{A} y IV^{A} disminuyeron dos veces el pico de la intensidad de corriente, estas observaciones permitieron asegurar que los procesos de oxidación VII^{A} , III^{A} y IV^{A} están asociados a la reducción V^{C} . Cuando $E_{-\lambda} = -0.99$ V, la señal I^{A} desaparece, este resultado permite asegurar que la señal de oxidación I^{A} está asociada a la señal de reducción IV^{C} . Por último, para $E_{-\lambda} = -0.67$ V, las señales VI^{A} y VII^{A} desaparecieron. Con estos resultados se propone que las señales VI^{A} y VII^{A} están asociadas a la reducción III^{C} .

Se puede proponer que las señales III^{C} , IV^{C} , VI^{A} y VII^{A} corresponden a la reducción y oxidación del Ni(II) coordinado del complejo $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ con el grupo mercapto, debidas a la interacción del enlace covalente coordinado ($\text{Ni}^{\text{II}}\text{-SH}$, $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-S-S}$ ó $\text{Ni}^{\text{III}}\text{-SH}$, $\text{Ni}^{\text{III}}\text{-S-S}$).

En la Figura 3.33, se muestran los voltamperogramas en sentido positivo ($E_{+\lambda}$ variable). De manera general, se observó que las señales coinciden con las descritas previamente. Los voltamperogramas confirman el planteamiento hecho sobre la influencia de los productos de oxidación formados en VI^{A} y VII^{A} sobre III^{C} y IV^{C} .

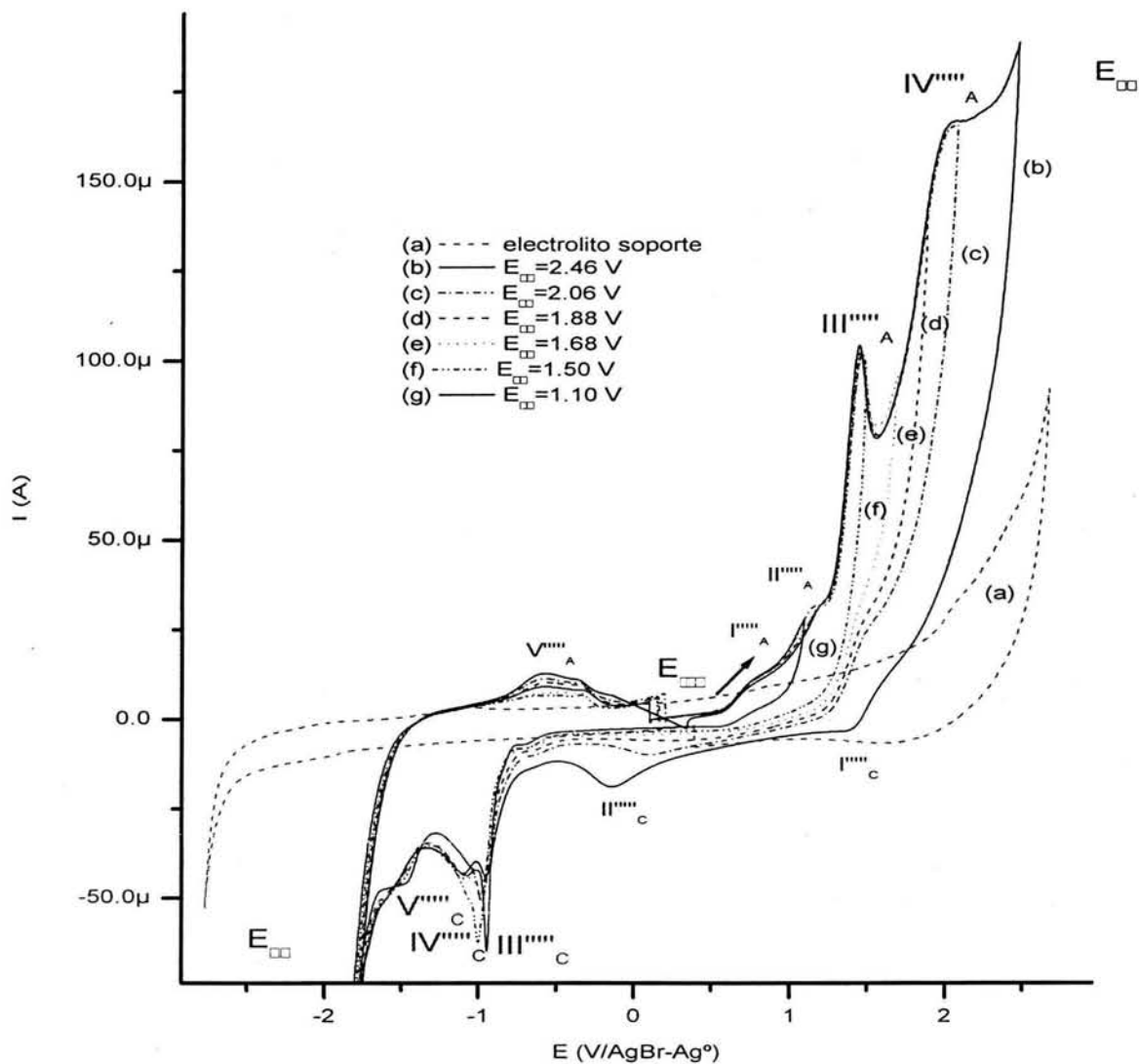


Figura 3.33 Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de CoM y $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión catódico ($E_{i,c}$): (a) ---- electrolito soporte, (b) — $E_{i,c} = 2.46$ V, (c) --- $E_{i,c} = 2.06$ V, (d) -.-.- $E_{i,c} = 1.88$ V, (e) --.-. $E_{i,c} = 1.68$ V, (f) - - - $E_{i,c} = 1.50$ V y (g) $E_{i,c} = 1.10$ V/AgBr-Ag $^{\circ}$

Con los resultados obtenidos en esta parte fue posible determinar que las señales $\text{III}^{\text{IV}}\text{A}$, $\text{IV}^{\text{IV}}\text{A}$, $\text{VI}^{\text{IV}}\text{A}$, y $\text{VII}^{\text{IV}}\text{A}$ a E_{pa} de 1.45, 2.06, 0.19 y 0.47 V, son procesos de oxidación que presenta la mezcla estequiométrica $\text{CoM-Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ y que $\text{III}^{\text{III}}\text{C}$, $\text{IV}^{\text{III}}\text{C}$ y $\text{V}^{\text{III}}\text{C}$ a E_{pc} de -0.94 , -1.09 y -1.44 V son los procesos de reducción.

3.4.4.1 Comparación de los voltamperogramas de $\text{CoM-Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ y CoM

Debido a la gran cantidad de señales de oxidación y reducción observadas para $(\text{CoM-Ni}^{\text{II}}\text{L}^1)$, se llevó a cabo la comparación de los voltamperogramas del CoM libre con los de la mezcla $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1\text{-CoM}$. En la Figura 3.34 se muestran las comparaciones de ambos compuestos para barrido de potencial en sentido catódico.

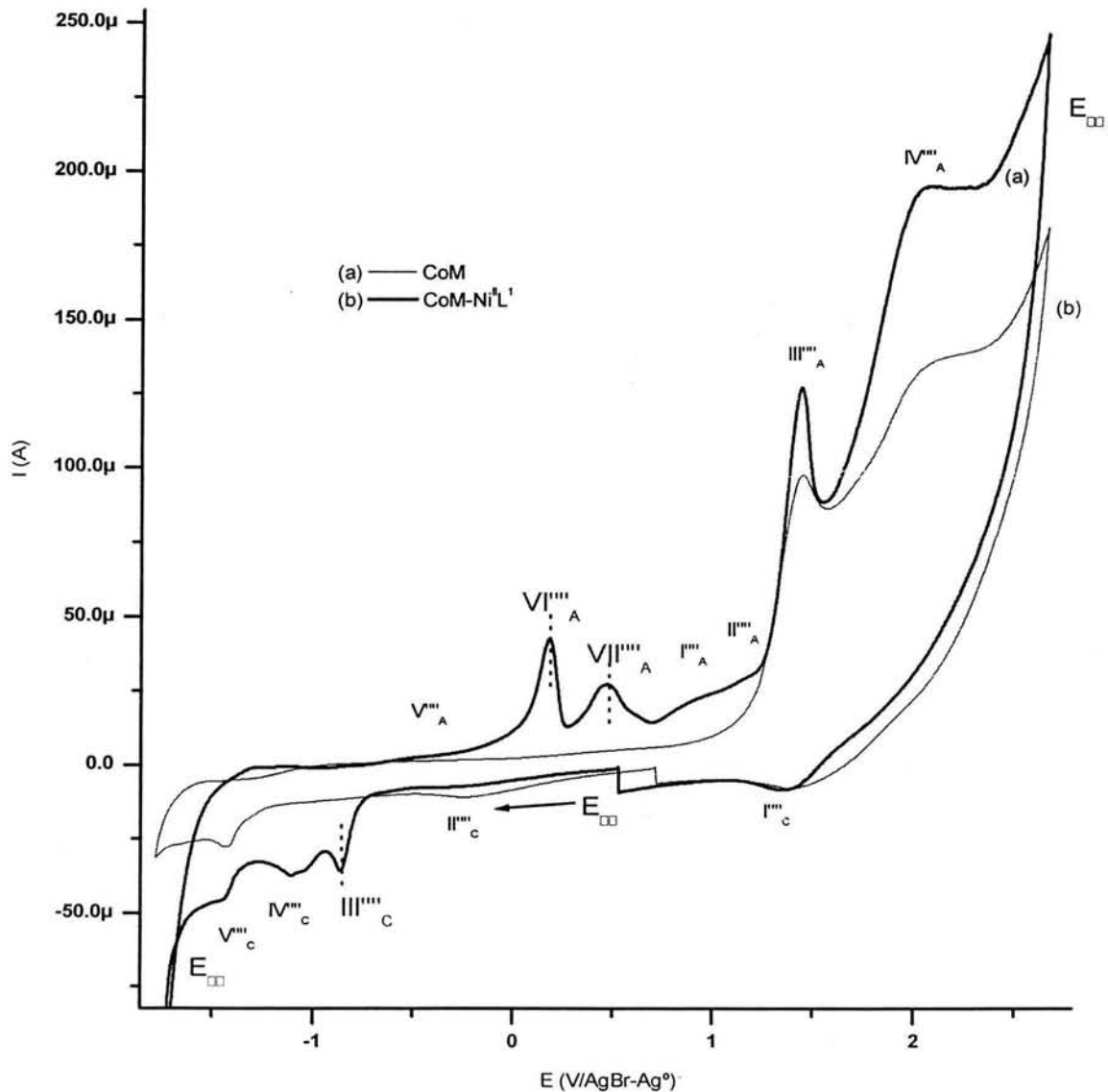


Figura 3.34 Comparación de los voltamperogramas para 1×10^{-3} M de CoM y $\text{CoM-Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) CoM , (b) $\text{CoM-Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$

De esta comparación se pudo asegurar que las señales V''''_C , II''''_C , I''''_C , I''''_A , II''''_A , III''''_A , IV''''_A y V''''_A son las señales de reducción y oxidación debidas a el CoM coordinada. El incremento en los picos de la intensidad de corriente con respecto a el CoM libre, corresponden al efecto de coordinación del grupo mercapto con el Ni(II) en el complejo.

Las señales VI''''_A , VII''''_A , III''''_C y IV''''_C son las señales de oxidación y reducción debidas a la coordinación del Ni(II) con el grupo mercapto debidas a la interacción del enlace covalente coordinado ($Ni^{II}-SH$, $Ni^{II}-S-S$ ó $Ni^{III}-SH$, $Ni^{III}-S-S$).

Los resultados obtenidos del estudio electroquímico a través de la técnica de voltamperometría cíclica confirman que es posible estabilizar los compuestos de coordinación de Ni(II) al formarse el enlace del grupo mercapto con el ion Ni(II) de los compuestos, debido a que los Epa para $Ni^{II}L^1$ son mayores a los Epa de $CoM-Ni^{II}L^1$, es decir; $E_{Ni^{II}L^1}/E_{Ni^{III}L^1} > E_{CoM-Ni^{II}L^1}/E_{CoM-Ni^{III}L^1}$, confirmando entonces que Ni^{III} es más estable cuando se encuentra coordinado al grupo mercapto del CoM ya que los potenciales son más negativos (Figura 3.34a y 3.34b). El desplazamiento de los potenciales con respecto a los complejos libres, corresponden al efecto de coordinación del grupo mercapto con el ion metálico Ni(II) en el complejo. Este experimento sugiere que cuando se adicione la Metil CoM reductasa ($CH_3-S-CH_2-CH_2-SO_3^-$) a los compuestos de coordinación, exista la posibilidad de que la coordinación del grupo tioéter con el ion Ni(II) sea más alto, indicando que será posible la producción del metano a través de la reacción.

CAPÍTULO IV

Conclusiones

4.0 CONCLUSIONES

1. En esta investigación se sintetizaron los ligantes N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina (L^1) y N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L^2) y fueron usados para formar complejos con níquel(II), los cuales, se hicieron reaccionar con el ácido 2-mercaptoetano sulfónico (CoM).
2. Los experimentos realizados de RMN ^{13}C para los ligantes a diferentes valores de pH, comprueban que el sitio de protonación y basicidad de los nitrógenos amino y piridina fue confirmado por la medición del desplazamiento químico.
3. Los estudios electrónicos, realizados a los compuestos de coordinación de níquel (II) a diferentes valores de pH, muestran una ligera disminución de la longitud de onda en cada banda de transición cuando se incrementó el valor del pH o viceversa. Además, una nueva banda apareció cuando se disminuyó el pH. Esta nueva banda crece a raíz de la disminución de la transición de $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (F).
4. El complejo $Ni^{II}L^1$ fue cristalizado como monocristal y su estructura molecular y cristalina obtenida mediante difracción de rayos X, mostró que el níquel (II) ocupó el centro de una geometría octaédrica distorsionada.
5. Las bandas de transición permitidas por espín $\{^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ (F), $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (F) y $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (P) $\}$ muestran que los complejos formados NiN_4 poseen bandas bien definidas.
6. La intensidad de absorción que corresponde a cada transición de los complejos $Ni^{II}L^1$ y $Ni^{II}L^2$ aumentaron en medio básico, en tanto que, en medio ácido, disminuyó para el compuesto $Ni^{II}L^1$ y aumentó en $Ni^{II}L^2$. El aumento de la intensidad de absorción, tanto en medio ácido como en medio básico, es también indicativo de la protonación del compuesto de níquel (II).

7. Los estudios electrónicos de la adición de la CoM a los $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ y $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$, mostraron un aumento considerable en la longitud de onda en cada banda de transición, una disminución de Dq y el efecto nefelauxético (β), manifestando coordinación favorable del grupo mercapto de la CoM con el ion $\text{Ni}(\text{II})$, ya que el ancho del pico de las bandas de absorción en la región visible fueron ampliándose.
8. Los resultados espectrales y los valores β indican el posible enlazamiento del compuesto de níquel(II) con la CoM en los predominios de la simetría, observándose un cambio de color en el compuesto original de verde a azul claro con la formación de un precipitado gris claro, indicando la reducción del ion $\text{Ni}(\text{II})$ a ion $\text{Ni}(\text{I})$.
9. El compuesto $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$, presenta un sistema de coordinación de anillo quelato (5-6-5) que permite una interacción efectiva del orbital del ligante con el orbital del metal. La formación del enlace σ con el $\text{Ni}(\text{II})$, ($\text{Ni} \text{ Npi}$), hace que el metal retrodone parte de esa densidad electrónica al Npi originándole una mayor carga negativa y una mayor carga positiva al $\text{Ni}(\text{II})$ y, a la vez, un aumento de polaridad, con la consiguiente consecuencia de un mayor desdoblamiento de los orbitales d del ion $\text{Ni}(\text{II})$ y, por lo tanto, que el orbital π aumente su potencial de oxidación.
10. El compuesto $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$, que presenta un sistema de coordinación (5-5-5), genera un obstáculo estérico alrededor del metal, provocando que éste se eleve sobre el plano que resulta de la interacción con el orbital del metal y que el orbital σ disminuya y por lo tanto, que el orbital π aumente su potencial de reducción. La estabilización del ion níquel (II) por los anillos quelatos es más flexible en el sistema de coordinación 5-6-5 que en el sistema 5-5-5. Los sistemas del anillo quelato 5-6-5 permiten una interacción σ en el plano más fuerte con el ion $\text{Ni}(\text{II})$, que el sistema de anillo quelato 5-5-5.
11. El estudio electroquímico de los compuestos de níquel (II), muestran un comportamiento redox irreversible. Los compuestos $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ y $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ sufren dos procesos de oxidación $\text{Ni}(0)/\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(\text{III})$ y un proceso de reducción $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(0)$ a

potenciales $E_{pa} = 0.08, 1.65 \text{ V}$ y $E_{pc} = -1.23 \text{ V}$ para $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ y $E_{pa} = 0.26, 1.97$ y $E_{pc} = -1.22 \text{ V}$ para $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$. Los desplazamientos o diferencia de potencial observados del níquel (II) coordinado con respecto al níquel en disolución confirman la formación y estabilidad de los compuestos de níquel (II).

12. La adición del compuesto de níquel (II) a la CoM, revelaron cambios notorios en el comportamiento redox, debido a la fuerte interacción entre el níquel (II) y el grupo mercapto presente. Se observó un cambio de potencial en la región anódica de 1.97 a 0.47 V y de 1.97 a 0.19 V en $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$, confirmando que el pico se desplaza a potenciales más negativos debido a que el grupo mercapto de la CoM considerado como un grupo duro interactúa fuertemente con los compuestos de níquel(II)

13. Los resultados obtenidos de los estudios electrónicos y redox confirman la formación y estabilidad de los compuestos de coordinación de Ni(II) así como la interacción entre el grupo mercapto con el ion Ni(II) de los compuestos. Este experimento sugiere que cuando se adicione la Metil CoM ($\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3^-$) a los compuestos de coordinación, exista la posibilidad de que la coordinación del grupo tioéter con el ion Ni(II) sea más alto, indicando que será posible simular la función del factor F_{430} con este tipo de compuestos.

Bibliografía

Bibliografía

1. U. Ermler, W. Grabarse, S. Shima, M. Goubeaud y R. K. Thauer. *Science*, **1998**, 8, 749-758.
2. G. C. Tucci y R. H. Holm. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6489-6497.
3. D. P. Barondeau y P. A. Lindahl. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3959-3966.
4. M. E. De la Parra y F. Arias. Síntesis, Caracterización y Determinación de la capacidad catalítica de los compuestos fosfínicos de níquel. Tesis profesional. Facultad de Química, UNAM, México, D. F. 1976.
5. B. M. Mahan y R. J. Myers, Química: Curso Universitario, 4ª Ed. Addison-Wesley, Iberoamericana, México, D. F. 1990. Pp. 716-739.
6. T. J. Beveridge. Metal ions and bacteria. John Wiley & Sons. EEUU, 1989. Pp 194.
7. F. A. Cotton y G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*, 2a Ed. Interscience. Nueva York, EEUUA. 1999. Pp. 182.
8. R. K. Thauer, G. Diekert y P. Schönheit. Biological role of nickel. *TIBS*, **1980**, 304-306.
9. E. R. Moreno. Estudios de la interacción ante la concavalina-A y iones metálicos. Tesis profesional. Facultad de Química, UNAM, México D. F., México. 1981.
10. R. P. Hausinger. *Microbiol. Rev.*, **1987**, 51, 22-42.
11. W. L. Ellefson, W. B. Whitman y R. K. Wolfe. *J. Biochem.*, **1982**, 192, 669-672.
12. E. M. Martin y R. D. Bereman. *Inorg. Chem. Acta*, **1988**, 188, 221-231.
13. S. E. Manahan. *Environmental Chemistry*, 7th Ed. PWS Publishers. Boston, Massachusetts, EEUU, 1999, Cap. 1-29.
14. B. J. Alloway y D. C. Ayres. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Ed. Blankie academic and profesional. New York, EEUU, 1993, Pp. 3-13.
15. M. S. Ram, C. G. Riordan, R. Ostrander y A.L. Rheingold. *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5884.
16. I. R. Leighton y C. F. Forster. *Bioresource Technology*, 1998, **63**, 131-137.
17. A. Converti, A. Del Borghi, M. Zilli, S. Arni y M. Del Borghi. *Bioprocess Engineering*, **1999**, 21, 371-376.
18. H. Bouallagui, R. B. Cheikh, L. Marouani y M. Hamdi. *Bioresource Technology*, **2003**, 86, 85-89.
19. S. Archana, B. Unni, G. Devendra y H. Singh. *J. BioSci. and Bioeng.*, **1999**, 87, 678-682.
20. A. Hiroshi, I. Tomoe, U. Katsuji y U. Atsuko, *FEMS Microb. Ecol.*, **2002**, 1436, 1-14.
21. W. Gujer y A.J.B. Zehnder. *Wat. Sci. Technol.*, **1983**, 15, 127-167.

22. A. J. B. Zehnder. *Biology of anaerobic microorganisms*, Ed. Wiley, New York, 1988. Pp 1-872.
23. B. Gabriel, *Wastewater Microbiology*, Edit. Wiley-Liss. USA, 1994, Pp 478.
24. R. T. Anderson y D. R. Lovely. *Adv. Microb. Ecol.*, **1997**, 15, 289-350.
25. D. Pardieck. *J. Contam. Hydrol.*, **1992**, 9, 221-242.
26. D. John, T. Coates y T. Robert. *Tibtech*, **2000**, 18, 408-412.
27. J. Ellermann, A. Kobelt, A. Pfaltz y R. K. Thauer. *Mikrobiologie*, **1987**, 220 (2), 358-362.
28. T. W. G. Speece. *Química Orgánica*. Ed. Limusa. México, D.F., México, 1988, Pp 531-534.
29. L. Celis. Papel de las bacterias metanogénicas y sulfatorreductoras en la competencia por acetato en un reactor de lecho de lodos de flujo ascendente (UASB). Tesis de maestría. Facultad de Química, UNAM. México, D. F. 2000.
30. A. C. González. Efecto de la temperatura en la actividad metanogénica y sulfatorreductora de consorcios microbianos en condiciones anaerobias. Tesis de doctorado. Facultad de Química, UNAM. México, D. F. 2004.
31. R. P. Hausinger. *J. Biol Inorg Chem*, **1997**, 2, 279-286.
32. G. Farber, W. Séller, C. Kratky, B. Juan, A. Pfaltz, C. Spinner, A. Kobelt y A. Eschenmoser, *Helv Chim Acta*, **1991**, 74, 697-716.
33. S. Rospert, R. Brocher, S. P. J. Albacht y R. K. Thauer. *FEBS Lett.*, **1991**, 291, 371-375.
34. J. Ferry. *Methanogenesis*. Capman & Hall. Cap. XI, Nueva York, EEUU, 1993. Pp 128.
35. Z. Zhong, L. P Jeffrey y M. S. Alan. *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4649-4655.
36. R. P. Hausinger, W. H. Orme-Johnson y R. S. Walch. *Biochemistry*, **1984**, 23, 7801-7804.
37. S. K. Lin y B. Jaun. *Helv. Chim. Acta*, **1991**, 74, 1725-1738.
38. B. Jaun y A. Pfaltz. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 293-294.
39. Y. Anh, J.A. Krzycki y H.G. Floss. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4700-4701.
40. B. Jaun. *Helv. Chim. Acta*, **1990**, 73, 2209-2217.
41. A. Berkessel. *Bioorg. Chem.*, **1991**, 19, 101-115.
42. B. Jaun, H. Siegel, A. Siegel y M. Dekker. *Biological Properties of Metal Alkyl Derivaties*. Nueva York, EEUU, **1993**, 29, 287-337.
43. G. B. Sabater, G. A. Nicolás y L. Fuentes, *Diccionario de Química*. Ed. General Anaya, S.A. Madrid, España, 1985. Pp 1-345.

44. S. O. Jiménez. Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación de rodio (III) con un ligante macrocíclico pentadentado. Tesis profesional. Facultad de Química, UNAM. México, D. F., México, 1992.
45. J. A. Kovac. In "Advances in Inorganic Biochemistry", Ed. Elsevier, New York, 1993, 9, Chap. 5.
46. R. Cammack. En "Bioinorganic Catalysis". Dekker, New York, 1992. Pp 189.
47. Y. D. Marcetta, J. E. Lyon y J. J. Smee. The bio-organometallic chemistry of active site iron in hydrogenases. *Coordination Chemistry Reviews*, **2000**, 206-207, 533-561.
48. G. M. Soriano. Bioestructura, perspectivas de investigación en México. Ciencia y Desarrollo, Conacyt. XX, 1994, **119**, 34-42.
49. T. Pandiyan, M. Palaniandavar, M. Lakshminarayannan y H. Manohar. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 3377-3383.
50. M. Drian, D. Sable y B. Corden. *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 2396-2398
51. D. Ankel-Fuchs, R. Huester, E. Moeschel, S. P. J. Albracht y P. K. Thauer. *Syst. Appl. Microbiol.*, **1986**, 7, 383-387.
52. W. T. Wonk y W. H. Leung. *Acta Cryst.*, **1995**, C51, 1494-1495.
53. Ch. K. Li, W. T. Tang, Ch. M. Che, K.Y. Wong, R. J. Wang y T. C. W. Mak. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 1909-1914.
54. P.A. Goodson, J. Glerup, D. J. Hodgson y K. Michelsen. *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 359-366.
55. Y. Kani, M. Kunita, Y. Nishida. *Acta Cryst., Sect. C*. **2000**, 56, 197-203.
56. J. Glerup, P.A. Goodson, D. J. Hodgson y K. Michelsen. *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 6255-6264.
57. J. Glerup, P.A. Goodson, A. Hazell, R. Hazell, D. J. Hodgson, C. J. McKenzie, K. Michelsen, U. Rychlewska y H. Toftlund. *Inorg. Chem.*, **1994**, 34, 4105-4111.
58. N. Arulsamy, J. Glerup, A. Hazell, D. J. Hodgson, C. J. McKenzie y H. Toftlund. *Inorg. Chem.*, **1994**, 33(14), 3023-3025.
59. N. Arulsamy, P.A. Goodson, D. J. Hodgson, J. Glerup y K. Michelsen. *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 216, 21-29.
60. R. Hazell, K. B. Jensen, C. J. McKenzie y H. Toftlund. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 707-717.
61. P. Mialane, L. Tchertanov, F. Banse, J. Sinton, J. J. Girerd. *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2440-2444.

62. T. Okuno, S. Ito, S. Ohba y Y. Nishida. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 3547-3551.
63. J. Fait. XSCANS Users manual, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, 1991.
64. G. M. Sheldrick. SHELX97-2, Program for the solution of cristal structure, University of Gottingen, Germany, 1997.
65. T. Pandiyan, M. A. Ríos-Enríquez, S. Bernes y C. Durán-de-Bazúa. *Polyhedron*, **1999**, 18, 3383-3390.
66. B. Adhikary, S. Liu y C. R. Lucas. *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5957-5969.
67. B. F. Hoskins y F. D. Whilliams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 657-663.
68. M. Velusamy, M. Palaniandavar y K. R. J. Thomas. *Polyhedron*, **1998**, 17, 2186-2193.
69. J. E. Barclay, S. C. Davies, D. J. Evans, S. A. Fairhurst, C. Fowler, R. A. Henderson, D. L. Hughes y K. E. Oglieve. *Trans. Met. Chem.*, **1998**, 23, 701-713.
70. Ch. Mikyung, L.G. Christine, C. C. Susan y A. K. Julie. *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5868-5877.
71. M. Farahbakhsh, H. Nekola, H. Schmidt y D. Rehder. *Chem. Ber.*, **1997**, 130, 1129-1133.
72. T. Pandiyan, V. M. Consuelo-Estrada, R. Moreno-Esparza y L. Ruiz-Ramirez. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 343, 79-89.
73. A. J. Blake, M. A. Halcrow y M. Schroder. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 2803-2801.
74. V. V. Pavlishchuk, S. V. Kolotilov, A. W. Addison, R. J. Butcher y E. Sinn. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 335-341.
75. D. Christodoulou, M. G. Kanatzidis y D. Coucouvanis. *Inorg. Chemistry*, **1990**, 29, 191-201.
76. A. J. Bard y L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 1990, Pp 218.
77. J. A. Elizondo, L. M. Blanco y B. I. Kharisov. *Ciencia UANL*, **2002**, 5(1), 52-58.
78. B.M. Choundary. Ch. Venkat Reddy, B. Veda Prakash, B. Bharathi, M. L. Kantam. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 217, 81-85.
79. A. Arnone, P. Metrangolo, B. Novo, G. Resnati. *Tetrahedron*, **1998**, 54, 7831-7842.
80. L. Heming y H. Ole. "Organic electrochemistry" Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 2001, Cap. 15 y 17.

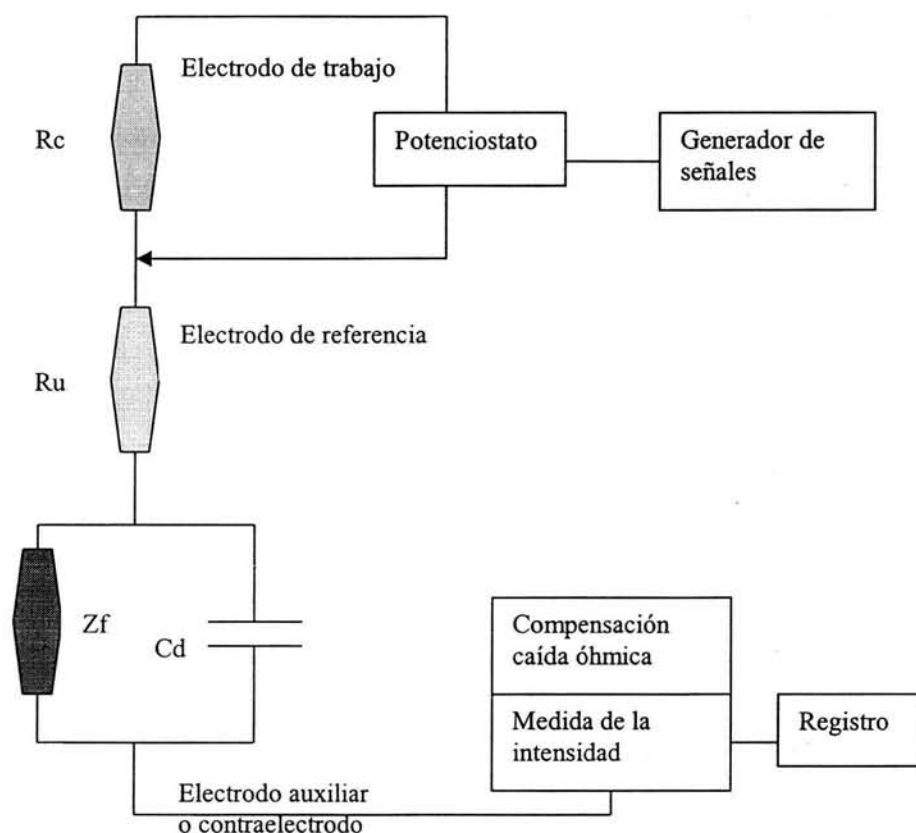
Anexo A1

Instrumentación

ANEXO A1 Instrumentación

A1.1 Sistema de voltamperometría cíclica

El sistema de trabajo es un sistema clásico a tres electrodos⁶⁵, como se muestra en el Esquema, A1-1.



Esquema A1-1 Montaje experimental para medidas a potencial controlado

El arreglo contiene un sistema acoplado al circuito que permite compensar la caída óhmica de la forma manual ($-IR_u$) por medio de una resistencia variable.

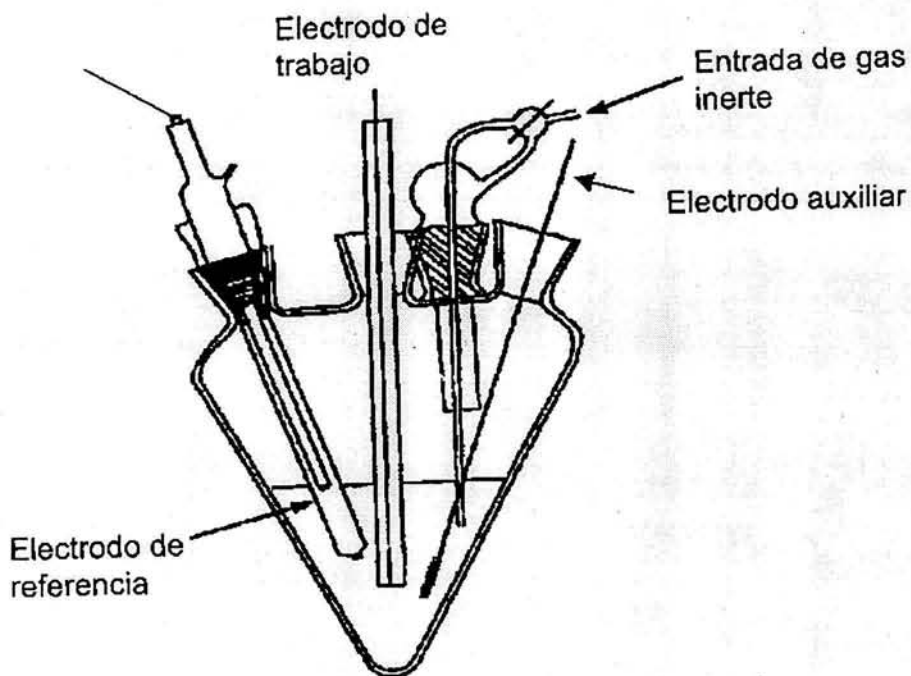
Generador de señales: Permite enviar la señal eléctrica al sistema electroquímico objeto de estudio.

Potenciostato: Permite imponer un potencial conocido en el electrodo de trabajo respecto al electrodo de referencia y variarlo linealmente con el tiempo (de acuerdo a lo dispuesto por el generador).

Registro: Permite recoger la respuesta del sistema electroquímico en forma de curva I/E.

A1.2 Celda electroquímica

La celda electroquímica utilizada es de formato cónico (Esquema A1-2). Posee cinco bocas y cada una de ellas será utilizada. Por una de ellas se coloca un burbujeador, para burbujear la solución con N_2 , para desplazar el oxígeno presente que puede interferir en las determinaciones posteriores. La entrada de este gas inerte se regula mediante una llave de tres pasos. Una de ellas permite el burbujeo de gas en la disolución, otra introduce el gas por encima de la disolución obteniéndose una camisa de gas inerte y la tercera cierra cualquier tipo de entrada de gas. En las otras tres bocas se coloca el sistema electrodico o juego de electrodos. La otra cavidad queda libre. Se trabaja con un volumen de 5 mL.



Esquema A1-2 Celda electroquímica. Muestra el sistema electroquímico utilizado, destaca la forma cónica de la celda, el juego de electrodos y la posibilidad de ajustar las condiciones de trabajo deseadas

A1.3 Juego de electrodos

A fin de realizar los estudios voltamperométricos se utiliza un sistema compuesto por tres electrodos. Un electrodo de referencia, un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar o contraelectrodo.

Electrodo de referencia

Este electrodo se caracteriza por poseer un valor de potencial constante y conocido. Permite conocer a que potencial ocurre el proceso de reducción u oxidación estudiado con respecto a él.

Electrodo de trabajo

Es el electrodo donde ocurre la reacción de interés, es decir, la reacción que va a ser objeto de estudio.

El electrodo de trabajo es un electrodo plano que posee un disco de naturaleza inerte y de diámetro perfectamente conocido. El electrodo que se utiliza en las investigaciones realizadas en la presente investigación, es un electrodo de platino de 0.07 cm^2 de área.

Electrodo auxiliar o contraelectrodo

Está acoplado al electrodo de trabajo. Juega el papel de colector. Generalmente, se utiliza un electrodo de platino de 1 mm de diámetro o uno de C de 3 mm de diámetro.

Anexo A2

Espectros

ANEXO A2 Espectros

A2.1 Espectros de i.r. de los ligantes

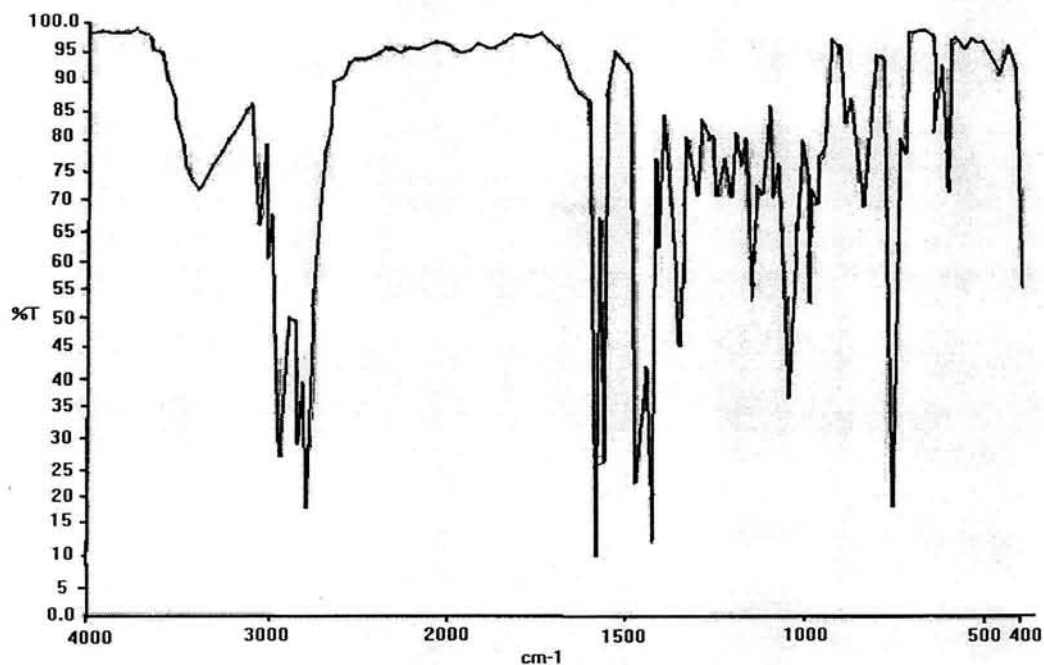


Figura A2.1 Espectroscopía i.r. de N, N'-dimetil, N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina (L^1), en metanol a 25°C

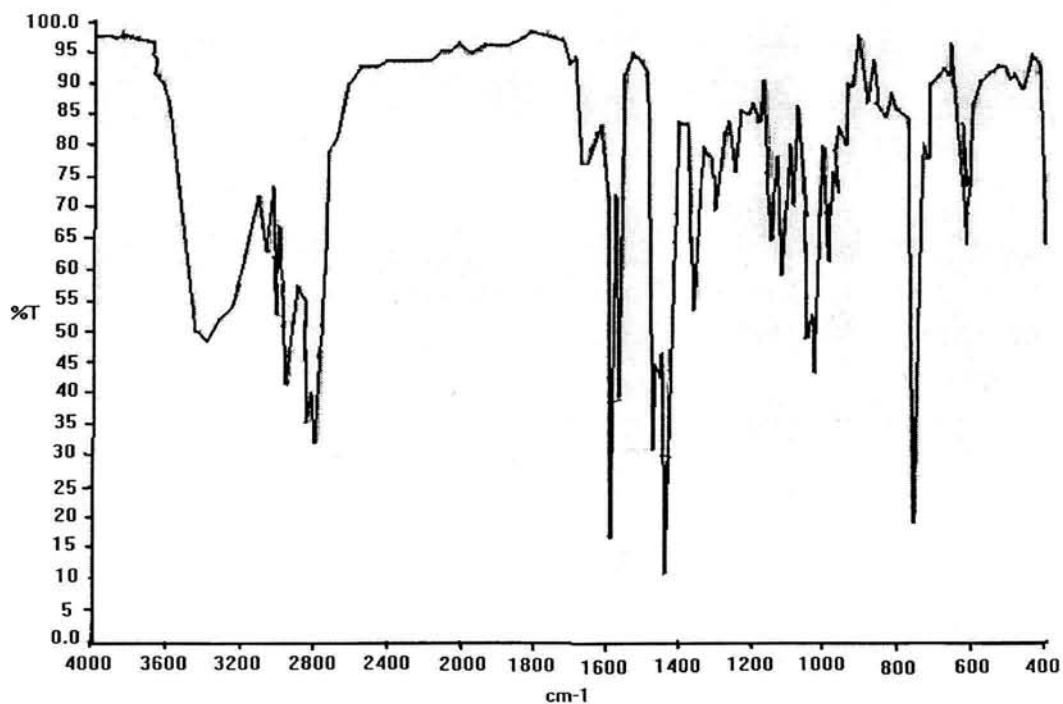


Figura A2.2 Espectroscopía i.r. de N, N'-dimetil-N, N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L^2), en metanol a 25°C

ANEXO A2 Espectros

A2.2 Espectros de RMN¹³C

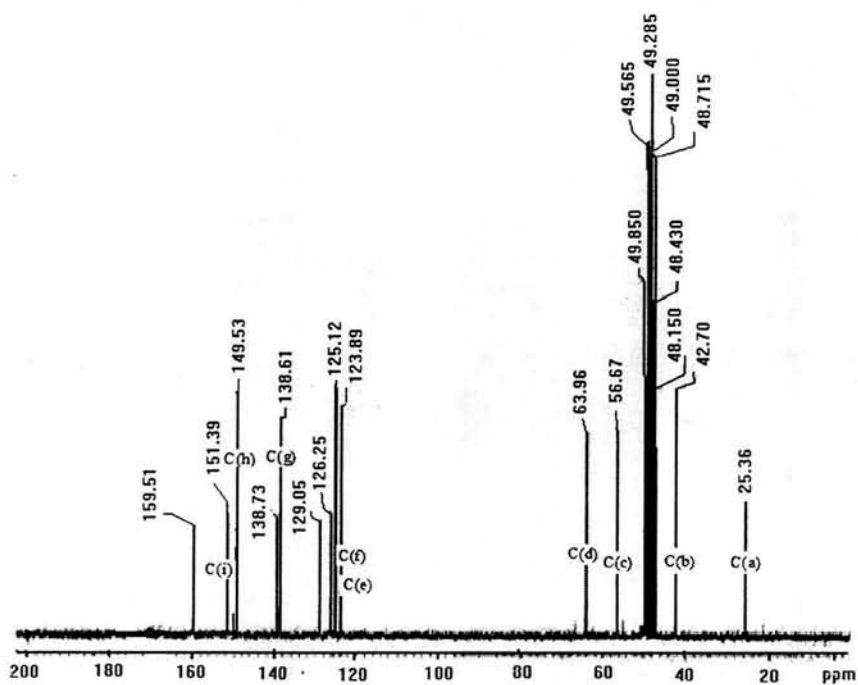


Figura A2.3 Espectroscopía del desplazamiento químico del RMN ¹³C, del N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-propilendiamina (L¹), en metanol a 25°C

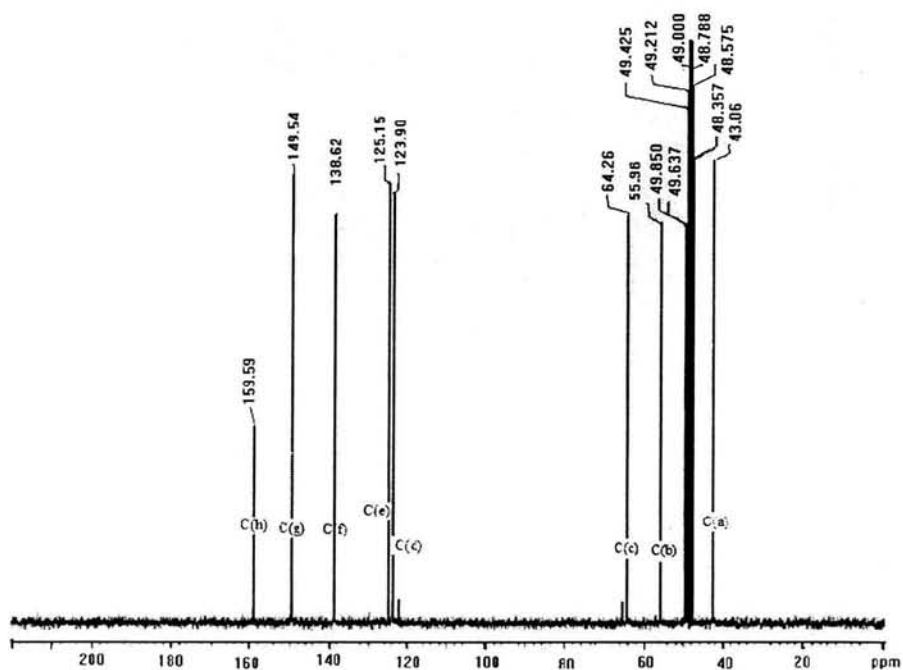


Figura A2.4 Espectroscopía del desplazamiento químico del RMN ¹³C, del N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-piridilmetil)etilendiamina (L²), en metanol a 25°C

ANEXO A2 Espectros

A2.3 Espectros de i.r. de los compuestos de Ni(II)

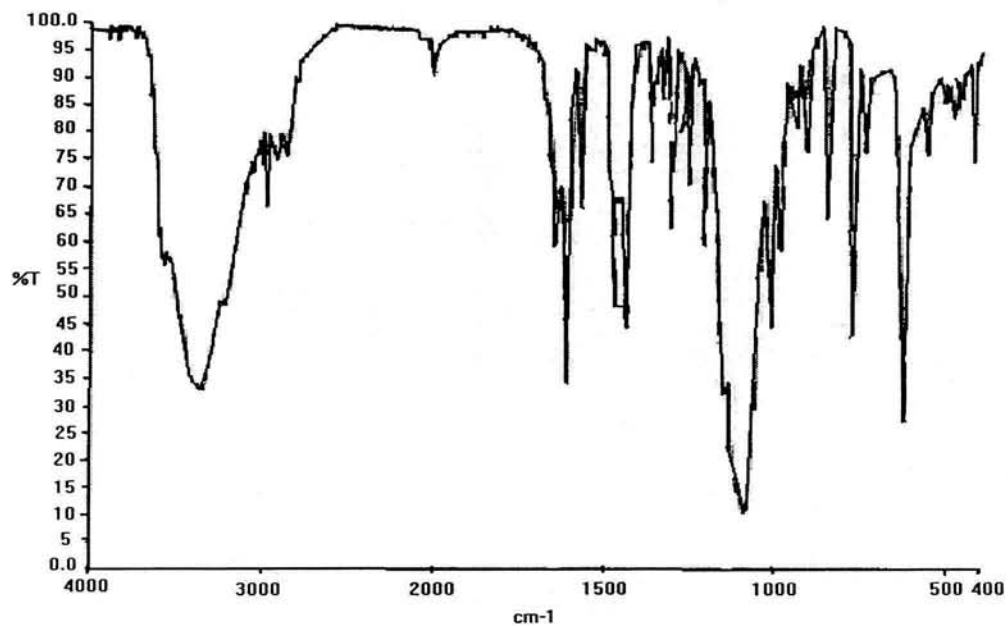


Figura A2.5 Espectroscopía i.r. de $Ni^{II}L^1$, en metanol a 25 °C

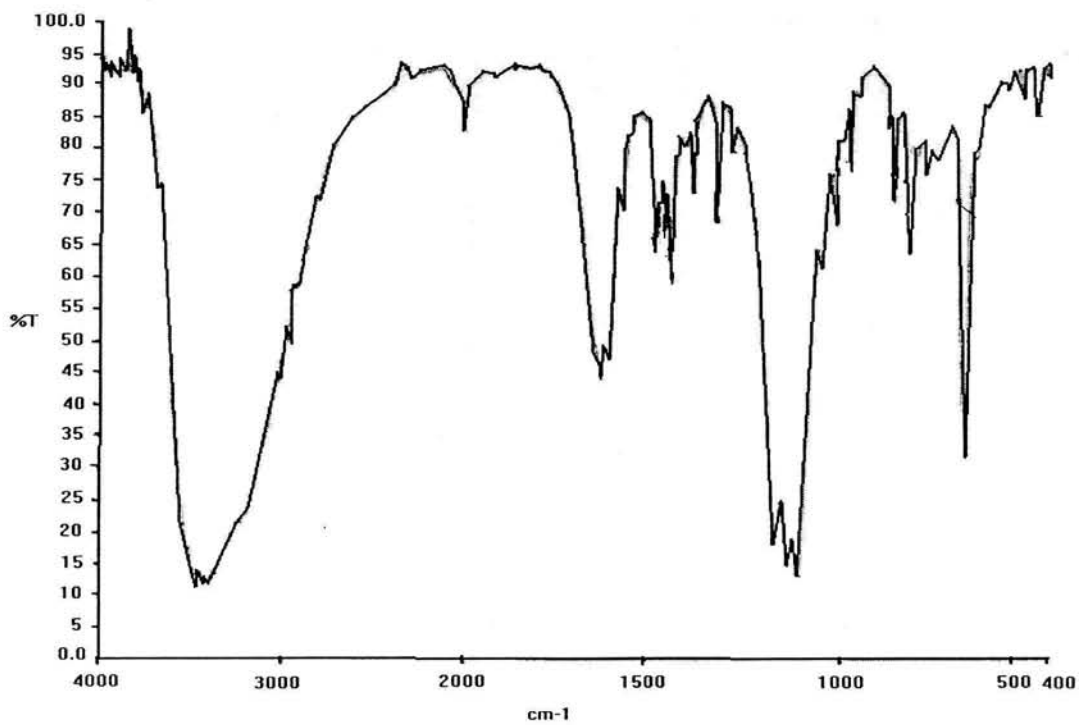


Figura A2.6 Espectroscopía i.r. de $Ni^{II}L^2$, en metanol a 25 °C

ANEXO A2 Espectros

A2.4 Espectros electrónicos

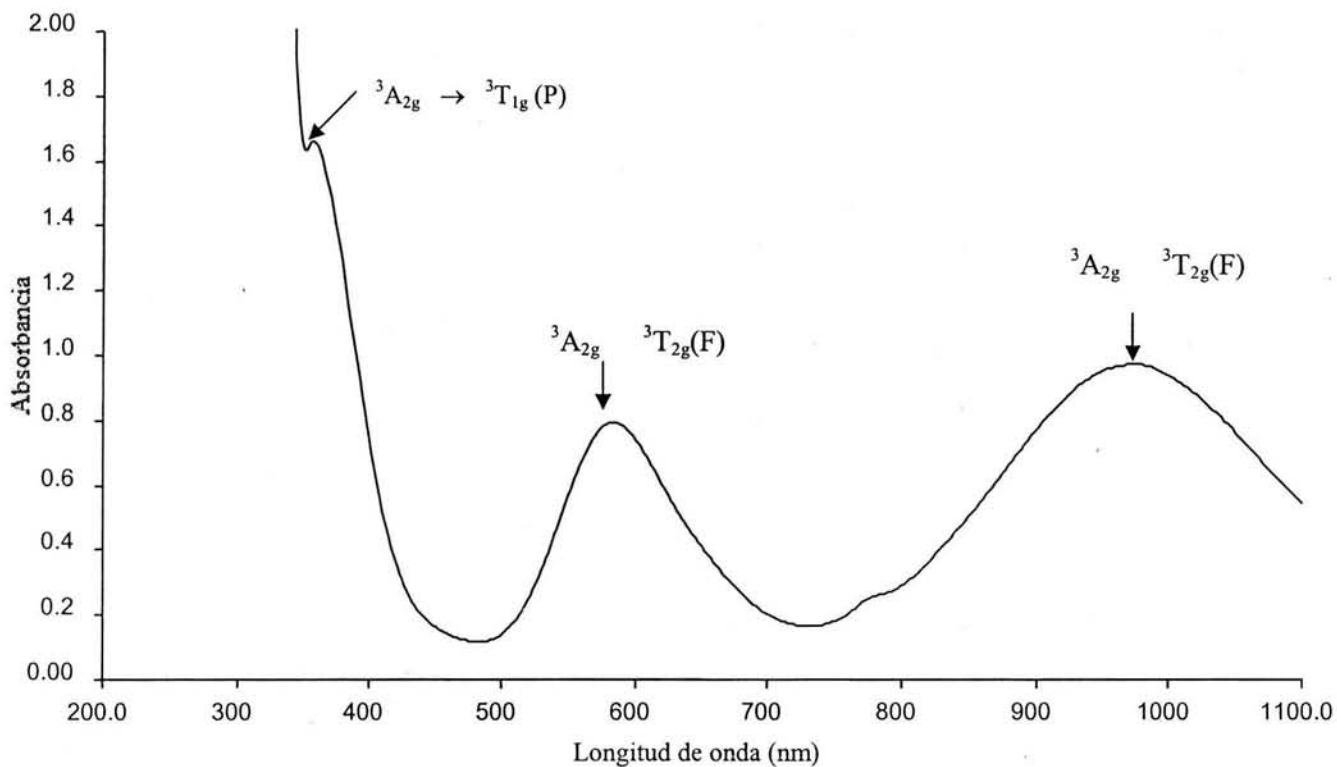


Figura A2.7 Espectroscopía electrónica de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ (1×10^{-3} M), en metanol a 25 °C

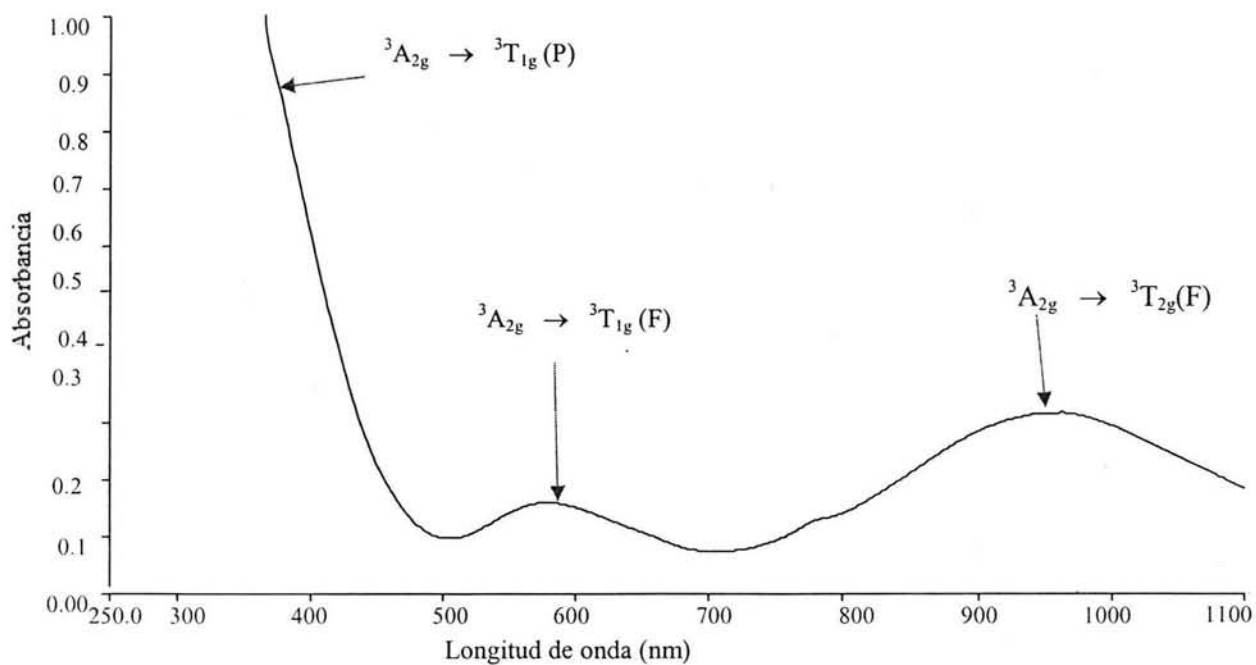


Figura A2.8 Espectroscopía electrónica de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ (1×10^{-3} M) en metanol a 25 °C

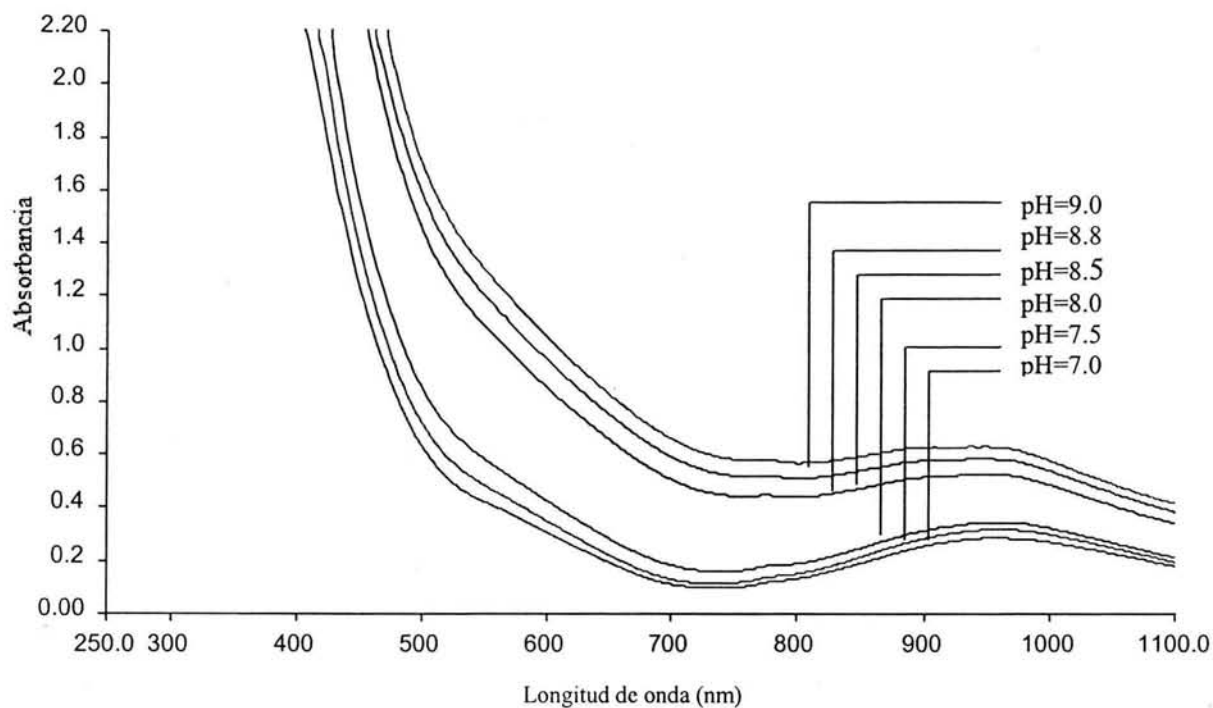


Figura A2.9 Espectroscopía electrónica de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ (1×10^{-3} M) en metanol a 25 °C, a diferentes valores de pH (medio básico, disolución de NaOH 1M)

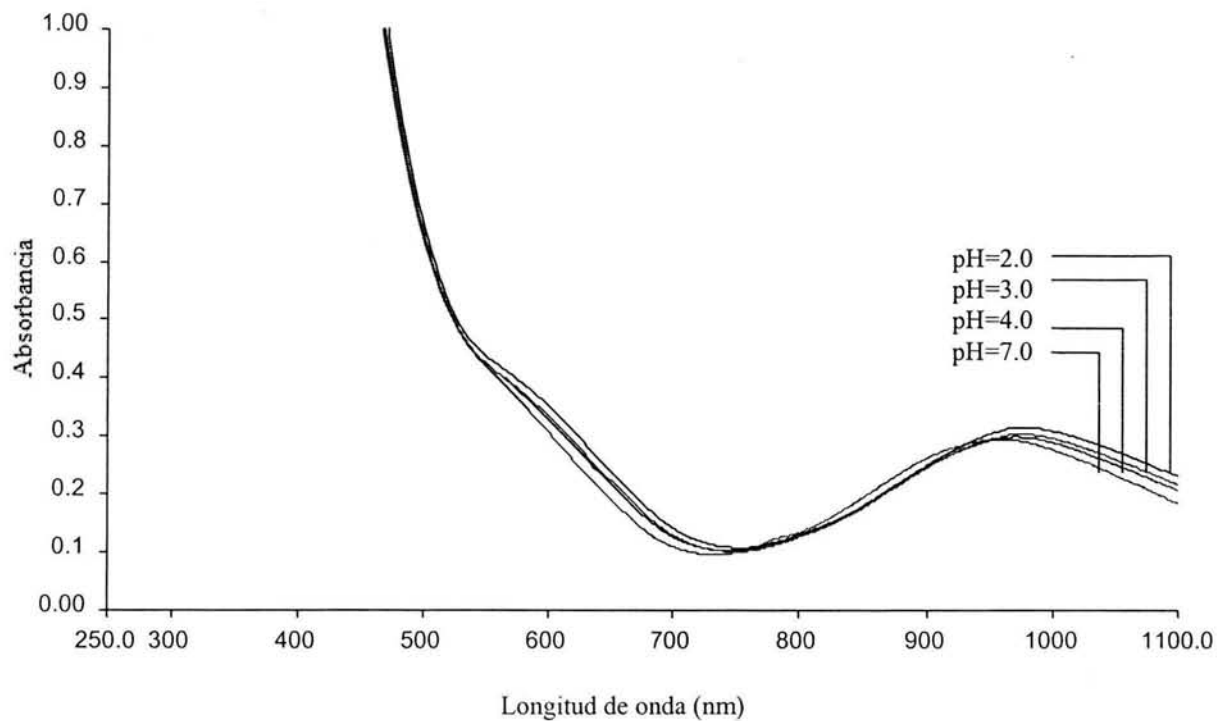


Figura A2.10 Espectroscopía electrónica de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ (1×10^{-3} M) en metanol a 25 °C, a diferentes valores de pH (medio ácido, disolución de HCl 4M)

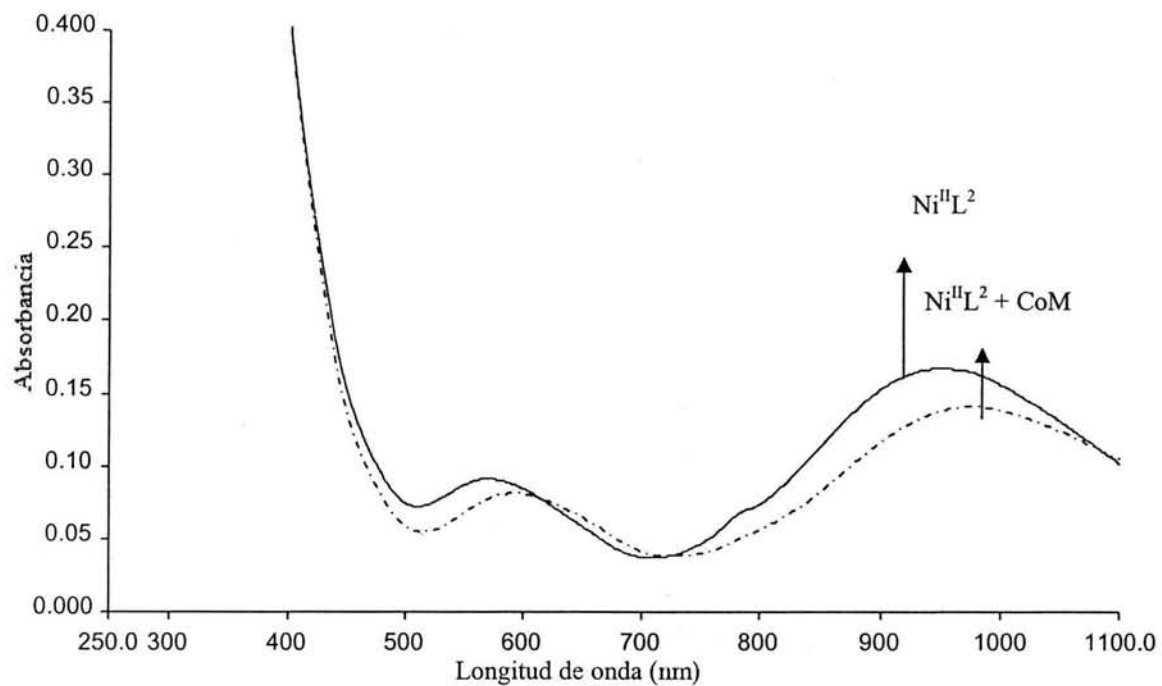


Figura A2.11 Espectroscopía electrónica de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^2$ (1×10^{-3} M) (—) y ácido 2-mercaptoetano sulfónico como un simulador de la CoM (1×10^{-3} M), en metanol a 25°C (---)

Anexo A3

Electroquímica del compuesto
Ni(ClO₄)₂·6H₂O

ANEXO A3 Electroquímica

A3. Electroquímica del compuesto $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Se procedió con el estudio electroquímico de la sal de níquel(II) (perclorato de níquel II hexahidratado) empleada en la síntesis de los compuestos de coordinación, para lo cual se disolvieron 1.56×10^{-3} g (4.30×10^{-3} mmol) de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 5.0 mL del electrolito soporte. Se obtuvieron los voltamperogramas partiendo del potencial a corriente nula ($E_{i=0}$) e iniciando el barrido de potencial primero en sentido positivo y después en sentido negativo, cuidando que las condiciones de análisis fueran las mismas que en los casos anteriores. En la Figura A3.1 se muestran los voltamperogramas típicos de la sal de níquel(II) y el dominio de electroactividad del electrolito soporte utilizado (Figura A3.1a y A3.1b). Cuando se inició el barrido en sentido positivo (Figura A3.1c), se observaron dos señales de oxidación totalmente irreversibles (I'_A y II'_A) en el intervalo de $E_{i=0}$ a $E_{+\lambda}$, a valores de $E_{pa} = 1.99$ y 2.07 V respectivamente. Luego de la primera inversión de potencial, se identificaron tres señales de reducción irreversibles (I'_C , II'_C y III'_C) en el intervalo de $E_{+\lambda}$ a $E_{-\lambda}$ a valores de $E_{pc} = 2.65$, 1.47 y -0.83 V respectivamente. En la segunda inversión de potencial, cuando el barrido fue ahora en sentido positivo (de $E_{-\lambda}$ a $E_{i=0}$), se observaron dos señales de oxidación adicionales (III'_A y IV'_A) a $E_{pa} = -1.62$ y -1.0 V respectivamente.

Cuando el barrido de potencial se inició en sentido negativo (Figura A3.1d), se observó una señal de reducción III'_C en el intervalo de $E_{i=0}$ a $E_{-\lambda}$, a $E_{pc} = -0.83$ V. La primera inversión de potencial se llevó a cabo en $E_{-\lambda}$ y en el intervalo de potencial de $E_{-\lambda}$ a $E_{+\lambda}$, se observaron seis señales de oxidación irreversibles (III'_A , V'_A , VI'_A , VII'_A , I'_A y II'_A), a $E_p = -1.62$, -0.39 , 0.36 , 0.96 , 1.99 y 2.07 V respectivamente. Luego de la segunda inversión de potencial (de $E_{+\lambda}$ a $E_{i=0}$) se observaron dos señales de reducción (I'_C y II'_C) a $E_{pc} = 2.65$ y $E_{pc} = 1.47$ V respectivamente. Los dos voltamperogramas presentaron diferentes procesos redox, en su mayoría irreversibles, en el caso del voltamperograma en sentido negativo, se observaron tres señales de oxidación (V'_A , VI'_A y VII'_A) que no aparecieron en el sentido positivo, mientras que el voltamperograma en sentido positivo

presentó una señal de oxidación que no apareció en el sentido negativo (IV'_A), además de las modificaciones en las intensidades de pico para las señales de oxidación VI'_A y VII'_A cuando el sentido del barrido fue negativo.

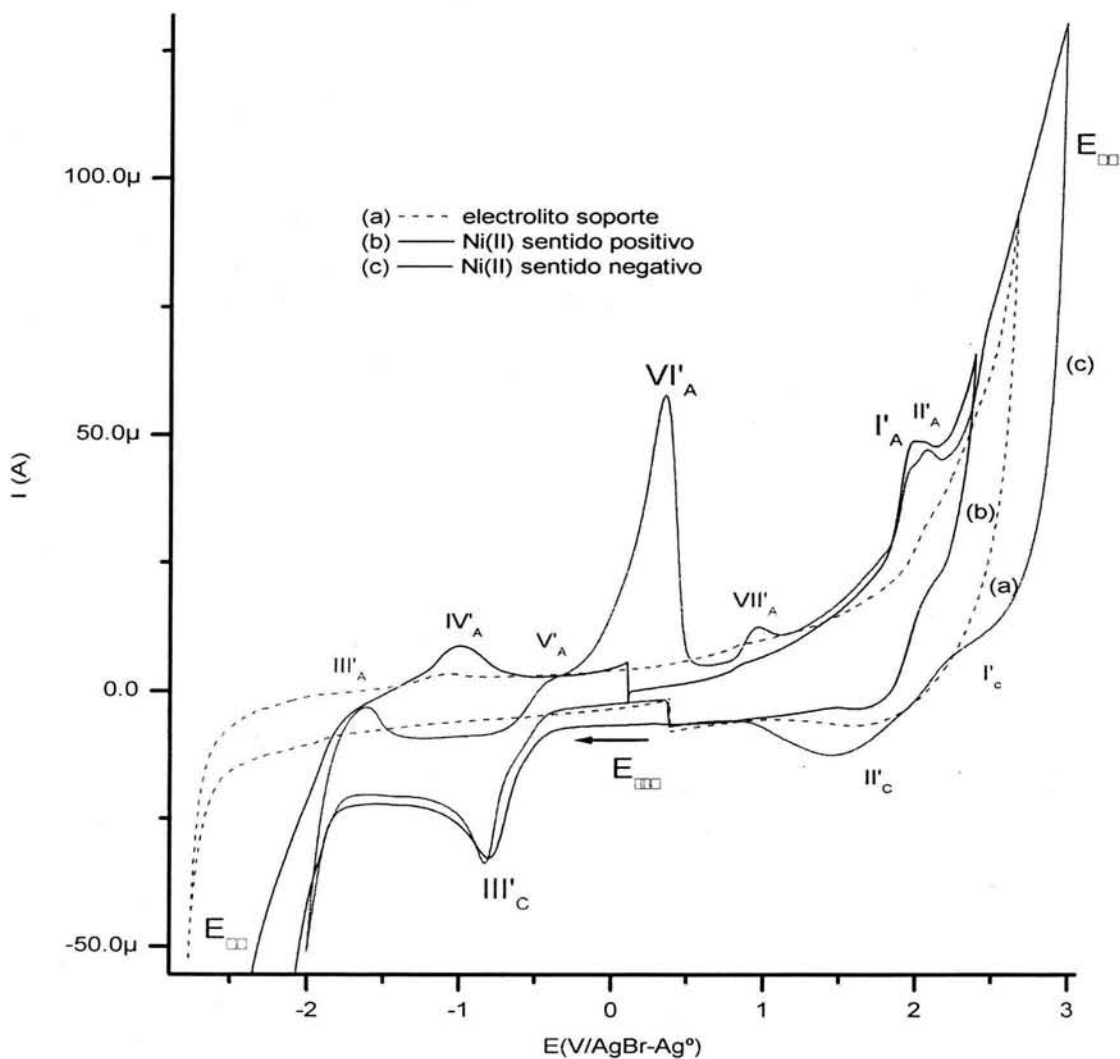


Figura A3.1 Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$) en: (a) ---- electrolito soporte, (b) — sentido positivo y (c) — negativo

Debido a la gran cantidad de señales observadas en este sistema, se procedió a realizar un estudio de potenciales de inversión variable, para determinar la procedencia de las señales mencionadas (VI'_A y VII'_A) y las debidas exclusivamente al Ni(II) en disolución.

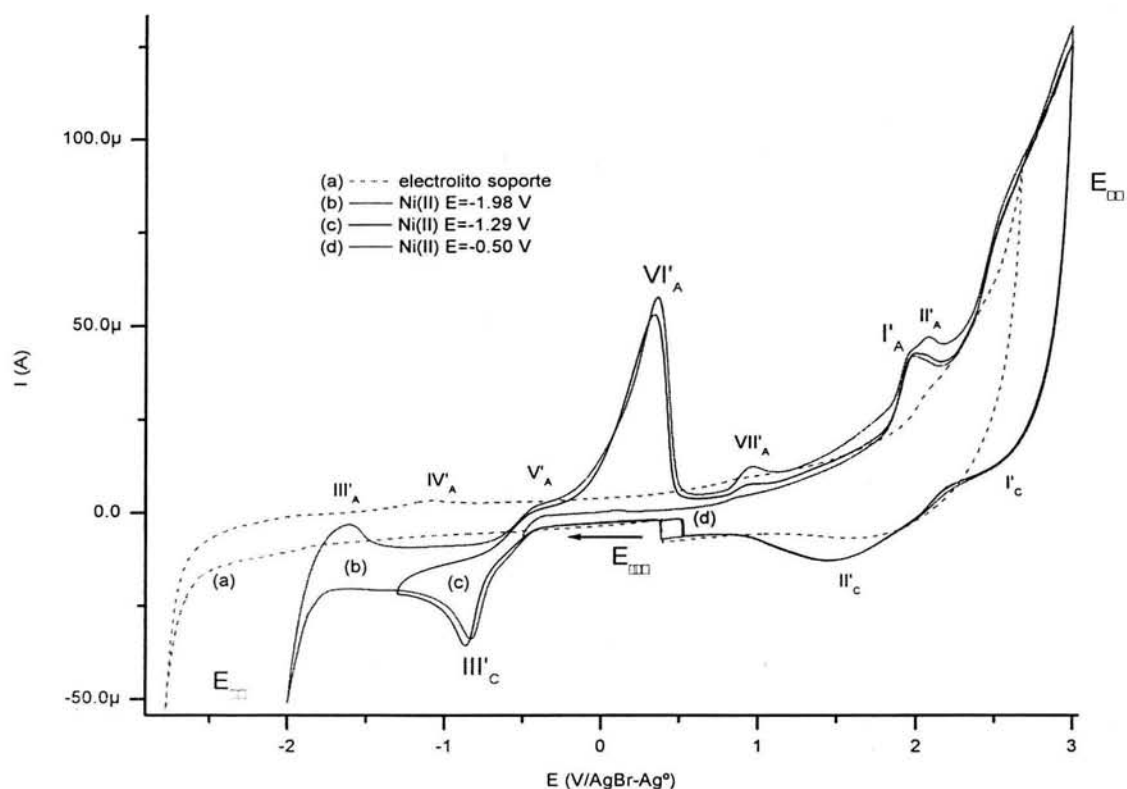


Figura A3.2 Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 Vs^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión catódico (a) ---- electrolito soporte, (b) --- -1.98, (c) -1.29 y (d) -.- -0.50 V/AgBr-Ag 0

Para iniciar este estudio se muestran los voltamperogramas cuando el barrido de potencial fue en sentido negativo con $E_{-\lambda}$ variable (Figura A3.2). Se observó que cuando $E_{-\lambda} = -1.29$ V, la señal de oxidación III'_A desapareció y cuando $E_{-\lambda} = -0.50$ V, sucedió lo mismo con V'_A , VII'_A y II'_A , al mismo tiempo que las señales VI'_A y VII'_A disminuyeron totalmente su valor de intensidad de corriente. Estas observaciones permitieron afirmar que los procesos de oxidación III'_A , V'_A , VI'_A y VII'_A están asociados a la reducción III'_C . Esta observación permitió proponer que la señal III'_C , se debe a la reducción de Ni(II) a Ni(0), por lo que la señal VI'_A se asigna a la oxidación del depósito metálico de Ni(II). Cuando se compararon los valores de intensidad de pico para la señal III'_C con I'_A se observó que la relación es 3:1 aproximadamente, por lo que se propone que I'_A sea la oxidación irreversible de Ni(II) a Ni(III).

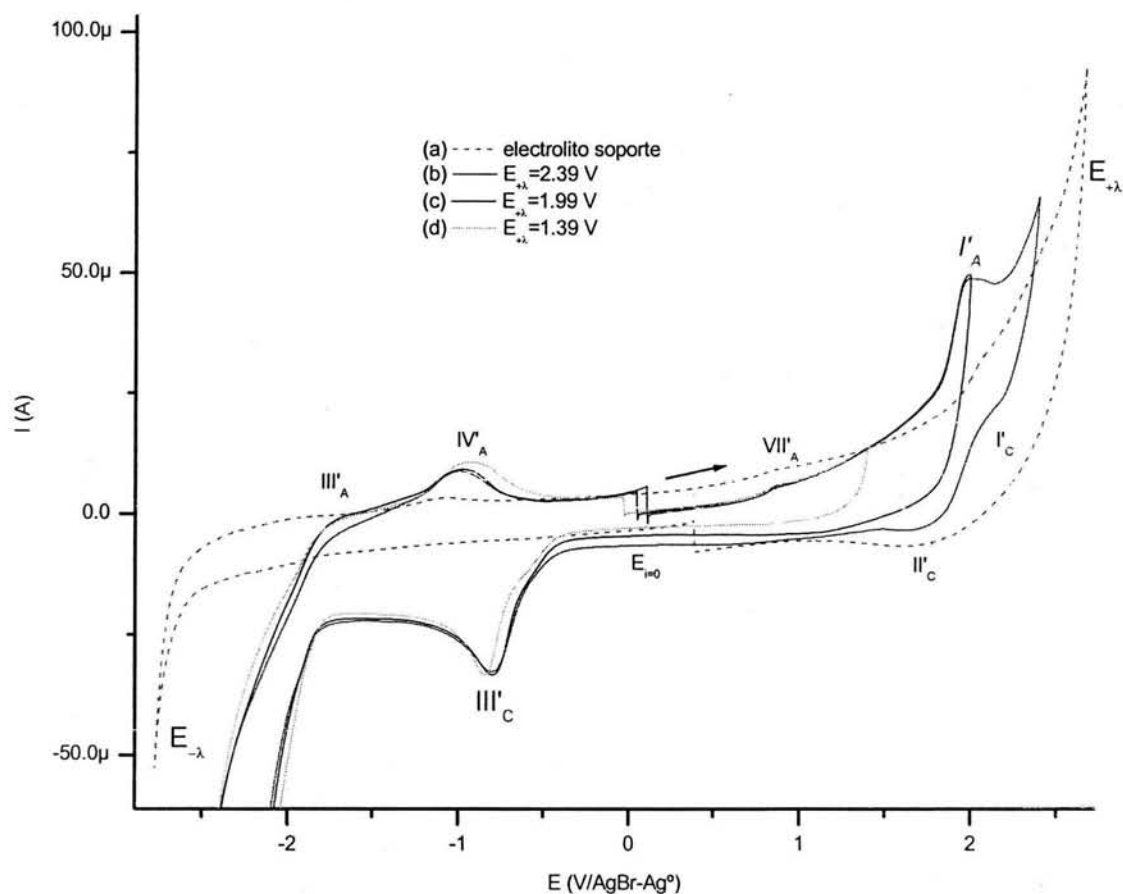


Figura A3.3 Voltamperometrías cíclicas típicas para 1×10^{-3} M de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtenidas en una disolución de Bu_4NPF_6 0.10 M en acetonitrilo, sobre electrodo de carbón vítreo (3.14×10^{-2} cm^2) a 0.1 V s^{-1} . Los voltamperogramas se iniciaron en el valor de potencial con corriente nula ($E_{i=0}$), a diferentes valores de potencial de inversión anódico ($E_{+\lambda}$): (a) --- electrolito soporte, (b) -2.39 , (c) -1.99 y (d) $-1.39 \text{ V/AgBr-Ag}^0$

Debido a que el electrolito soporte presenta una señal de oxidación a potenciales de pico similares al de II'_A , no se realizó una asignación detallada de esta señal, sin embargo es importante mencionar que el producto de oxidación formado en este valor de potencial, modifica de manera importante la superficie del electrodo y en consecuencia el proceso catódico que se verifica a $E_{pc} = -0.83 \text{ V}$ (III'_C).

En la Figura A3.3 se muestran los voltamperogramas en sentido positivo ($E_{+\lambda}$ variable). En general las señales observadas coinciden adecuadamente con las descritas previamente debido a que cuando $E_{+\lambda} = 1.39 \text{ V}$ las señales I'_C y II'_C desaparecieron. Los

voltamperogramas confirman el planteamiento hecho sobre la influencia de los productos de oxidación formados en II'_A sobre la señal de reducción III'_C .

Con los resultados obtenidos fue posible proponer que las señales de oxidación debidas a $Ni(II)$ son I'_A y VI'_A y solamente III'_C para su reducción de $Ni(II)$. La especie de $Ni(II)$ presente en la disolución sufrió las posibles reacciones electroquímicas que se presentan en las siguientes ecuaciones:



Con estos valores de las señales descritas anteriormente, será posible comparar las de los compuestos de coordinación de níquel (II) ($Ni^{II}L^2$) y ($Ni^{II}L^1$) obtenidas y determinar la formación e inferir en la estabilidad de los compuestos sintetizados.