



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS MIXTOS DE Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II} Y Bi^{III} CON EL LIGANTE 1,8-BIS-(2-PIRIDIL)-3,6-DITIAOCTANO (PDTO) Y LOS DERIVADOS CON QUELATOS BIDENTADOS DONADORES O-O

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Lic. DMNQ YENI KARELY SÁNCHEZ ROMERO

DRA. LENA RUIZ AZUARA
FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR

CIUDAD DE MÉXICO, MARZO DE 2023



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUIMICAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS MIXTOS DE Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II} Y Bi^{III} CON EL LIGANTE 1,8-BIS-(2-PIRIDIL)-3,6-DITIAOCTANO (PDTO) Y LOS DERIVADOS CON QUELATOS BIDENTADOS DONADORES O-O

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Lic. DMNQ YENI KARELY SÁNCHEZ ROMERO

**DRA. LENA RUIZ AZUARA
FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR**



Ciudad de México, marzo de 2023.

Miembros del jurado

Presidente: Dra. Silvia Elena Castilla Blum

Vocal: Dra. Martha Elena Sosa Torres

Vocal: Dr. Ronan Marie Le Lagadec

Vocal: Dr. Hugo Morales Rojas

Secretario: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Lugar donde se realizó el proyecto

Laboratorio 210, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM.

Estancias de investigación

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ).

Congresos

Nuevos compuestos de Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Bi(III) conteniendo el ligante (PDTO) y ligantes donadores O-O como prometedores antiparasitarios. XI Encuentro de Química Inorgánica, San Juan del Río, Querétaro, 2023.

Agradecimientos

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas.

A los proyectos PAIP 5000-9047 y PAPIIT IN230020.

A PAEP por el apoyo para realizar la estancia de investigación en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica.

A Conahcyt por la beca otorgada a nombre la alumna Yeni Karely Sánchez Romero, con CVU 915748.

A la Dra. Lena Ruiz Azuara, por darme la oportunidad de crecer académica y personalmente dentro de su grupo de investigación, por dirigir este trabajo, por creer en mí, por su apoyo en todo momento.

A los miembros del jurado por sus aportaciones a este trabajo.

Al M. C. Adrián Espinoza Guillén, por su apoyo técnico y discusión de resultados.

Al Dr. Luis Antonio Ortiz Frade, por permitirme realizar una estancia de investigación en su laboratorio y por su orientación en la obtención de los experimentos de electroquímica.

Al Dr. David Díaz, por el préstamo del equipo para la adquisición de los espectros de infrarrojo.

Al Dr. Luis Felipe Hernández Ayala, por sus recomendaciones y la síntesis del ligante.

A la M. C. Erika Lorena Cedillo Gutiérrez, por sus aportaciones en la discusión de resultados.

A la M. C. Karen Resendiz, por las pruebas preliminares.

A la Dra. Cynthia Sinai Novoa, por sus consejos.

A mis compañeros de los laboratorios 210 y 5 de la Facultad de química, por sus comentarios.

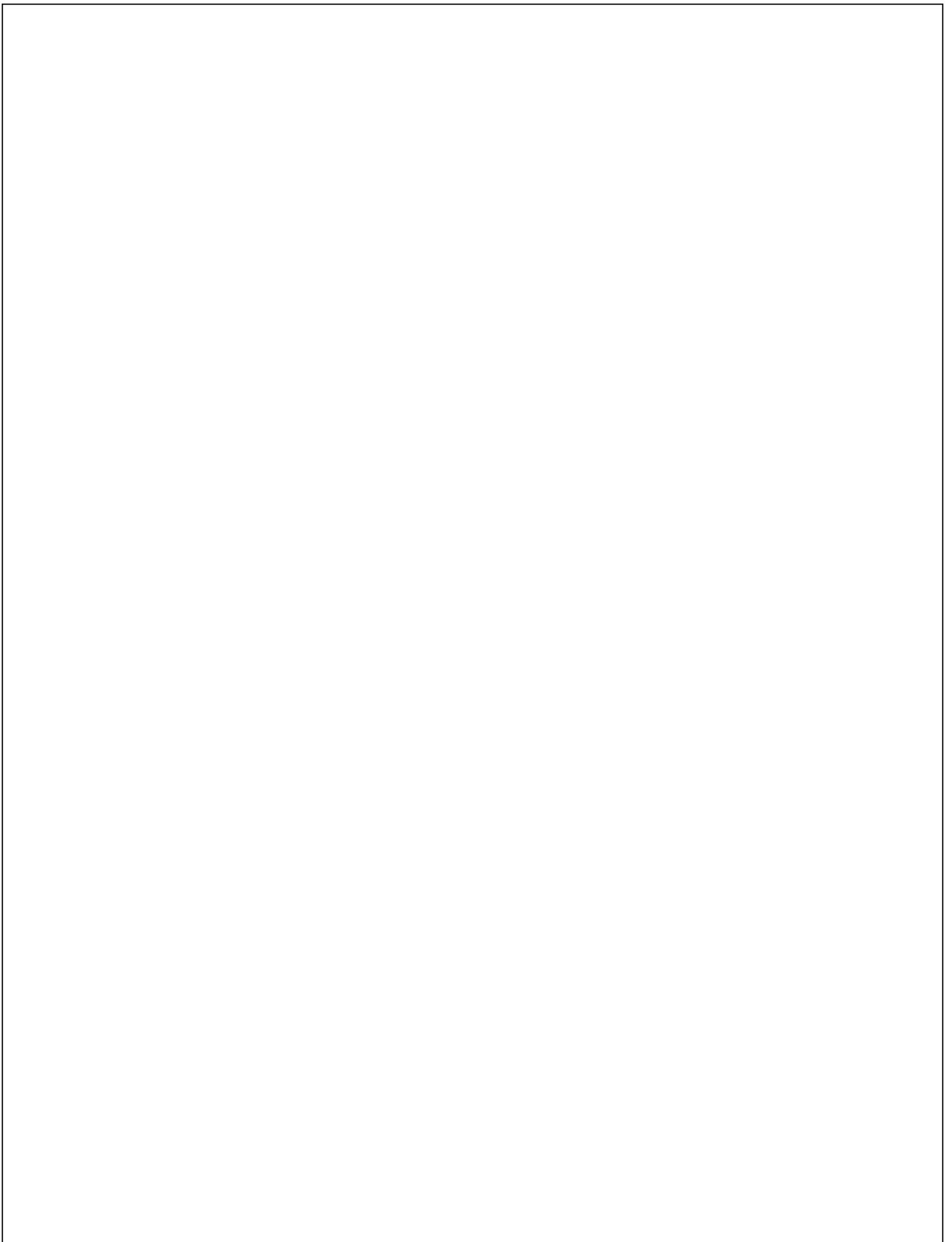
A mis padres, Rosario y Juan Carlos, por su apoyo incondicional en todo momento.

A mis hermanas, Carmen y Erika, por su motivación y por acompañarme siempre.

A mi sobrina Lucía, por ser la lucecita de mi vida.

A Mauricio Robles, por el impulso que me brinda todos los días.

A mi familia y amigos.



Índice

Introducción.....	1
Antecedentes.....	1
Justificación.....	2
Hipótesis.....	3
Objetivo general	3
Objetivos específicos.....	3
Metodología	3
Síntesis del ligante PDTTO.....	4
Síntesis de compuestos de coordinación tipo MPDTO.....	4
Síntesis de complejos mixtos	4
Resultados y discusión	5
Propiedades físicas de los compuestos obtenidos.....	5
Espectroscopía de Infrarrojo	6
Conductividad	8
Susceptibilidad magnética	9
Espectroscopía de UV-Visible.....	9
Resonancia Magnética Nuclear.....	10
Resonancia Paramagnética Electrónica.....	16
Difracción de Rayos X de Monocristal.....	17
Análisis Elemental.....	20
Espectrometría de masas	21
Voltamperometría Cíclica.....	21
Conclusiones	22
Perspectivas	23
Bibliografía	23

Introducción

El ligante 1,8- bis(2-piridil)-3,6-ditiaoctano (**PDTO**), se ha denominado como un ligante versátil, debido a que se adapta a la geometría preferencial del centro metálico; es un ligante tetradentado donador del tipo N₂S₂ de cadena abierta, lo cual le confiere la flexibilidad hacia diferentes modos de coordinación. Fue sintetizado y caracterizado por primera vez en 1960 por H.A. Goodwin y F. Lions¹, desde entonces se ha empleado en diversos compuestos con diferentes centros metálicos, dando origen a diferentes estructuras moleculares y se ha utilizado en diversos campos de investigación, como polímero conductor, en interacción con ADN y ciclodextrinas, en el posible diagnóstico clínico.²⁻⁶ En la **Figura 1** se muestran algunos ejemplos de las estructuras que exhibe el ligante **PDTO** con diferentes metales.

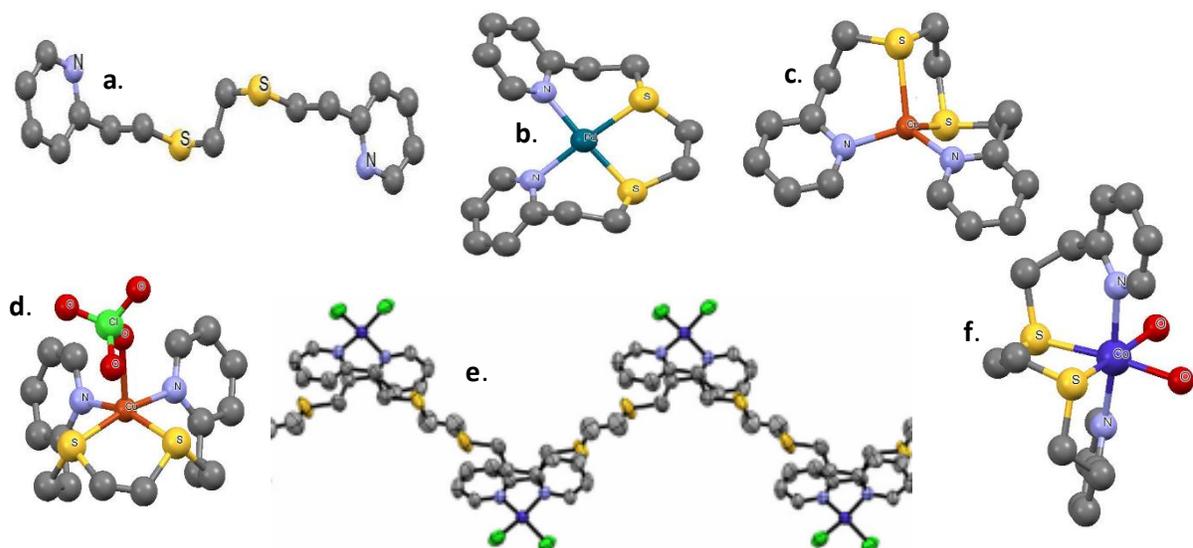


Figura 1. Estructuras moleculares de a. **PDTO**⁷, b. **[Pd(pdto)](ClO₄)₂ (D_{4h})**⁸, c. **[Cu(pdto)]PF₆ (T_d)**⁹, d. **[Cu(pdto)ClO₄]ClO₄ (pbc)**⁹, e. **[Co(κ-1N-pdto)Cl₂] (polímero)**¹⁰, f. **[Co(pdto)(H₂O)₂](ClO₄)₂ (O_h cis-α)**^{11,12}.

El uso de compuestos inorgánicos como agentes quimioterapéuticos, surge como una alternativa para la síntesis de nuevos compuestos activos, denominados metalofármacos¹³⁻¹⁶, lo que proporciona a los complejos la posibilidad de llegar a diferentes dianas moleculares con un diseño direccionado hacia las enfermedades a tratar. Al emplear metales esenciales se supone un menor riesgo en su uso, debido a la biocompatibilidad con el organismo humano; para níquel aún no se ha reportado alguna bioactividad requerida en células humanas, pero se consume por medio de diversos alimentos y se encuentra ampliamente distribuido en el cuerpo.¹⁷ El cobre es un metal esencial para la vida humana, ya que está relacionado con diversos procesos dentro del organismo, además de encontrarse en diversos alimentos.¹⁸ El zinc es el segundo ion metálico más abundante en el cuerpo humano, el cual se distribuye de forma no homogénea. Este metal mantiene una estrecha relación con el sistema inmune y en el proceso sináptico, es por esto que deficiencias, excesos o una desregulación en el metabolismo del zinc se asocia con múltiples enfermedades.¹⁹ Se cuenta con estudios acerca del bismuto con diferentes enfermedades gastrointestinales, así como infecciosas y su uso como bactericida es amplio en el campo medicinal, a pesar de carecer de funciones biológicas, este no se bioacumula y es inocuo para el cuerpo humano.^{20,21}

En este trabajo se presenta la síntesis de complejos de coordinación empleando el ligante primario **PDTO** y ligandos secundarios donadores de oxígeno, además de metales que influirán en las propiedades finales de los compuestos; una vez aislados, se caracterizaron mediante diferentes técnicas espectroscópicas, con la finalidad de elucidar su conectividad y sus propiedades químicas.

Antecedentes

El interés en la química de coordinación por ligandos que contienen una variedad de grupos donadores diferentes ha incrementado en los últimos años, los compuestos que contienen átomos de N y S han presentado actividad antimicrobiana, y suponen dicha actividad a la presencia de centros que pueden formar quelatos estables con iones metálicos esenciales.^{22,23} El metronidazol y

algunos de sus derivados (como el tinidazol y el nitroimidazol) son el principal tratamiento para las enfermedades parasitarias y algunas infecciones causadas por bacterias, algunas de las desventajas de emplear estos compuestos son los efectos secundarios que pueden surgir, entre ellos: dolor de cabeza, mareos, náuseas, diarrea y, entre los menos frecuentes, toxicidad en el sistema nervioso central.²⁴

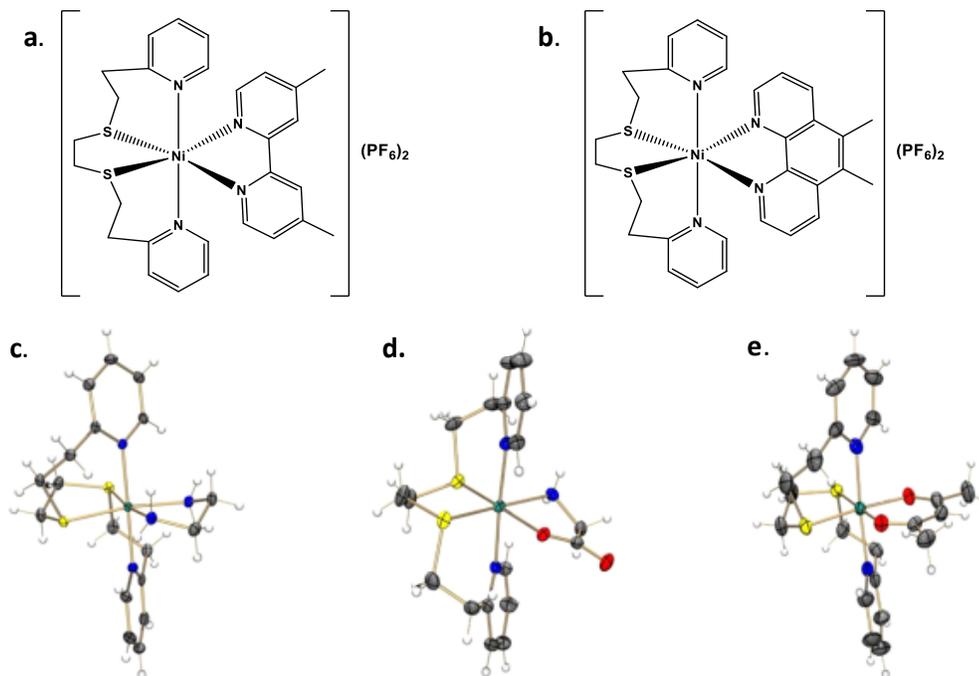


Figura 2. Estructuras moleculares de **a.** $[\text{Ni}(\text{PDTo})(44\text{dmbpy})](\text{PF}_6)_2$ ²⁵, **b.** $[\text{Ni}(\text{PDTo})(56\text{dmphen})](\text{PF}_6)_2$ ²⁵, **c.** $[\text{Ru}(\text{en})(\text{PDTo})]\text{Cl}_2$ ²⁶, **d.** $[\text{Ru}(\text{gly})(\text{PDTo})]\text{Cl}_2$ ²⁶, **e.** $[\text{Ru}(\text{acac})(\text{PDTo})]\text{Cl}_2$ ²⁶.

Debido a las recomendaciones terapéuticas prolongadas de los medicamentos comerciales, se buscan principios activos alternativos con dos objetivos particulares: 1. Que presenten mayor o igual efectividad, y 2. Menor toxicidad y efectos adversos dentro del cuerpo humano. Con tal visión se han desarrollado diferentes compuestos mixtos, los cuales son complejos de coordinación catiónicos que constan de un centro metálico, dos ligantes diferentes y un contra ion. Se ha empleado como ligante primario al ligante **PDTo** con diferentes metales debido a que ha mostrado actividad antiparasitaria, y como ligantes secundarios, diferentes moléculas que han ayudado a modificar las propiedades finales de los compuestos. Destacamos los complejos mixtos de níquel y rutenio, en la **Figura 2**, ya que presentaron una actividad mayor o igual al metronidazol frente a *Entamoeba Histolytica* en previos estudios.^{25,26} Mediante estudios de relación estructura-actividad, se encontró que el potencial redox está relacionado directamente con la actividad que presentan este tipo de compuestos, además de que se ha logrado observar mayor eficacia en los que contienen ligantes secundarios monocargados donadores de O-O y N-O.²⁷ Se reportaron análogos selenados de rutenio²⁸, donde se muestra la modulación en las propiedades electrónicas, estéricas y lipofílicas a través de la sustitución de átomos más electroattractores en el ligante secundario, utilizando derivados fluorados en una estrategia de bioisosterismo, ya que se ha observado que el intercambio de átomos de hidrógenos por flúor resulta en una mayor actividad.²⁹⁻³¹

Justificación

En las últimas décadas se han desarrollado compuestos de coordinación como una alternativa en el tratamiento de las enfermedades parasitarias. El uso de compuestos de coordinación proporciona ventajas en cuanto a versatilidad estructural y diferentes estados de oxidación para obtener diversos objetivos biológicos. Se han utilizado estos compuestos en el tratamiento de diferentes enfermedades provocadas por parásitos, como la enfermedad de chagas³², la enfermedad del sueño³³ y la malaria³⁴. El interés sobre el diseño del ligante secundario es crucial por los átomos donadores hacia el metal, por los modos de coordinación, por la geometría y el ambiente redox, ya que tendrá un impacto en las propiedades electrónicas del compuesto final^{27,35,36}.

Así mismo, la elección del metal es fundamental por la finalidad que se busca, en este caso, los metales de transición han demostrado una alta actividad amebicida³⁷; el bismuto es un metal pesado que ha presentado actividad antimicrobiana³⁸. Por lo anterior es de gran relevancia estudiar compuestos de coordinación con el ligante **PDTO**, con diferentes ligantes secundarios que modulen sus propiedades y metales que sean biocompatibles, por su potencial actividad amebicida.

Hipótesis

La versatilidad de los modos de coordinación del ligante **PDTO** dependerá del ión metálico y las condiciones de reacción de síntesis. La inclusión de un ligante secundario modulará la acidez del centro metálico, modificando los modos de coordinación del ligante primario; al emplear derivados fluorados cambiarán las propiedades físicas y químicas finales de los compuestos mixtos.

Objetivo general

Obtener compuestos mixtos de níquel, cobre, zinc y bismuto con el ligante 1,8-bis(2-piridil)-3,6- ditiaoctano (PDTO) y ligantes secundarios donadores de O-O derivados del acetilacetato.

Objetivos específicos

- Establecer una metodología y llevar a cabo la síntesis de los compuestos de coordinación con níquel, cobre, zinc y bismuto.
- Caracterizar los compuestos obtenidos mediante diferentes técnicas espectroscópicas y electroquímicas.

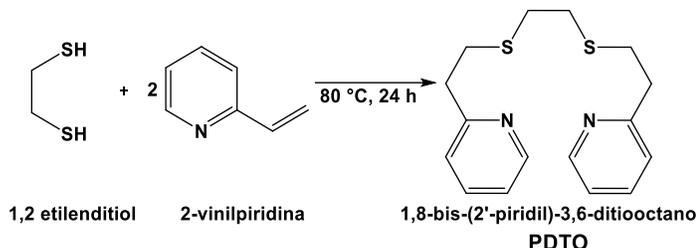
Metodología

Los reactivos y disolventes fueron adquiridos comercialmente y se utilizaron tal como se recibieron. Una vez realizada la síntesis de los complejos, fueron caracterizados por distintas técnicas espectroscópicas y electroquímicas. El punto de fusión de cada polvo se midió en un equipo EW-03011-49, utilizando tubos capilares sellados. Los espectros de ATR se adquirieron en el laboratorio 213 de la FQ, con un espectrofotómetro ATR iD5 FT-IR Nicolet de la marca Thermo Scientific, los espectros se reportan en cm^{-1} . Los estudios de resonancia magnética nuclear (RMN) para los diferentes núcleos (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, y ^{19}F) fueron obtenidos en un espectrómetro de 600 MHz marca Jeol, Modelo ECZ600R, se utilizó DMSO-*d*₆ como disolvente; se referencia en los espectros con los desplazamientos residuales de DMSO ($\delta = 2.5$ ppm para ^1H y $\delta = 39.5$ ppm para ^{13}C). Se reportan en ppm los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento ($J_{\text{H-H}}$) en Hz. Se determinó la composición elemental en un analizador elemental marca PerkinElmer, modelo 2400 serie II CHNS/O. En caso de haber obtenido cristales adecuados, se elucidan las estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X de mono cristal, las cuales fueron examinadas y obtenidas a partir de un difractor de rayos X de monocristal Oxford Gemini ($\lambda\text{MoK}\alpha = 0.71073$ o $\lambda\text{CuK}\alpha = 1.5418$ Å) con detector de área de 135 mm Atlas, equipado con un sistema criogénico Cryojet. Las mediciones de conductividad se realizaron con un conductímetro JENWAY 4350 conductivity and pHmeter, equilibrando el equipo con tres disoluciones de KCl en concentraciones 1.0, 0.1 y 0.01 M; las disoluciones de los compuestos se prepararon a 0.001 M en MeOH. La susceptibilidad magnética se midió en una balanza magnética MKI de Sherwood Scientific Cambridge UK, a 22 °C, con una constante de valor 1.00426, las correcciones magnéticas se obtuvieron de acuerdo a la literatura³⁹. Los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) se realizaron en el Instituto de Química, se obtuvieron en un espectrómetro Jeol, modelo JES-TE300 con un sistema criogénico ITC503 en banda X. Los espectros electrónicos de los compuestos se obtuvieron mediante un espectrofotómetro de UV-Vis de la marca Agilent Cary serie 100/300, en una celda de cuarzo de 3 mL, en un intervalo de 200 a 1000 nm; las soluciones se prepararon en MeOH a una concentración de 1mM. La espectrometría de masas se realizó en el Instituto de Química, mediante la técnica DART, en un equipo The AccuTOF JMS-T100LC. Los experimentos de electroquímica se realizaron en CIDETEQ, con la ayuda de un potencióstato de la marca BioLogic modelo SP-300, con un arreglo de tres electrodos, empleando como electrodo de pseudoreferencia un alambre de plata, como electrodo auxiliar un alambre de platino y como electrodo de trabajo un electrodo de carbón vítreo. Se referenció contra el par Fc-Fc⁺ y se compensó la caída óhmica por retroalimentación positiva. Utilizamos hexafluorofosfato de tetrabutilamonio como electrolito soporte en una concentración 0.1

M en MeCN secado previamente con malla molecular; empleamos una concentración de 0.001 M de los compuestos en condiciones inertes (burbujeo de N₂ en el sistema).

Síntesis del ligante PDTO

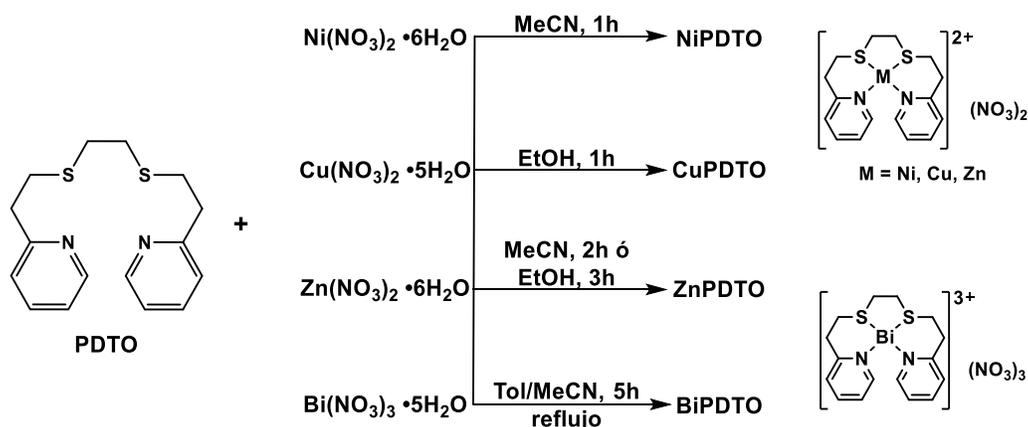
La síntesis del ligante 1-8-bis-(2-piridil)-3,6-ditiaoctano se realizó siguiendo la metodología descrita por H. A. Goodwin y F. Lions en 1960¹, se representa la síntesis en el **Esquema 1**.



Esquema 1. Síntesis del ligante PDTO.

Síntesis de compuestos de coordinación tipo MPDTO

Para obtener los complejos propuestos, se planteó sintetizar en un primer paso de reacción los compuestos de tipo **MPDTO** (definiendo **M** como el metal), el cual consiste en la coordinación del ligante **PDTO** hacia el metal. Se emplearon nitratos como sal de partida en todos los casos. Las condiciones de reacción que se encontraron para obtener los compuestos fueron diferentes para cada metal, estas se presentan en el **Esquema 2**:



Esquema 2. Reacciones de **PDTO** con diferentes nitratos para obtener los compuestos **MPDTO**; donde **M** = Ni, Cu, Zn y Bi.

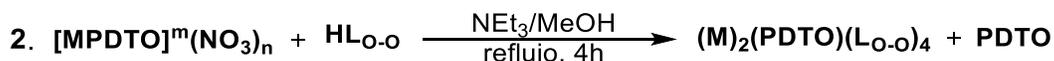
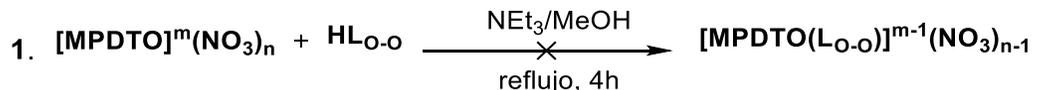
Se realizó una disolución de las sales metálicas en el disolvente indicado, a la cual se le adicionó una segunda con el ligante en agitación constante; se determinó este paso tomando en cuenta estudios preliminares.⁴⁰

Síntesis de complejos mixtos

Una vez aislados y purificados los compuestos **MPDTO**, se emplearon para el segundo paso de reacción en busca de los complejos mixtos con una sustitución del contra ion, en la cual se planteó coordinar el ligante donador de O-O (**L_{O-O}** = **acetilacetionato**, **trifluoroacetilacetionato**, **hexafluoroacetilacetionato**) sustituyendo un anión nitrato para obtener complejos iónicos con una estequiometría 1:1:1 (**Metal:PDTO:L_{O-O}**). Se realizaron dos disoluciones: en un matraz se agregó un equivalente del **HL_{O-O}** con un equivalente de NEt₃ en MeOH con agitación durante 10 min. para llevar a cabo la deprotonación del ligante donador de oxígeno; en un segundo matraz se disolvió el complejo **MPDTO** en el mismo disolvente. Adicionamos por goteo constante con una pipeta la disolución de **MPDTO** al matraz que contenía al ligante **L_{O-O}**, posteriormente se llevó a reflujo en

agitación. Determinamos el tiempo de reacción mediante cromatografía por capa fina y una vez concluido, se filtró la mezcla resultante y se concentró con vacío a un tercio del volumen. En el transcurso de unas horas comienza a observarse un precipitado el cual logramos aislar y purificar mediante filtración y lavados con hexano y éter de petróleo.

En el **Esquema 3** se muestra la reacción general utilizada para la síntesis de los complejos mixtos. Por simplicidad, abreviamos como **acac**, **acacF3** y **acacF6**, para asignar a los ligantes **acetilcetonato**, **trifluoroacetilcetonato** y **hexafluoroacetilcetonato**, respectivamente.

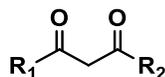


M = Ni, Cu, Zn, Bi

Cuando **M** = Ni, Cu, Zn:
m = 2
n = 2

Cuando **M** = Bi
m = 3
n = 3

HL_{O-O} :



acac = acetilcetonato, donde **R₁** y **R₂** = **CH₃**

acacF3 = trifluoroacetilcetonato, donde **R₁** = **CH₃** y **R₂** = **CF₃**

acacF6 = hexafluoroacetilcetonato, donde **R₁** y **R₂** = **CF₃**

Esquema 3. Síntesis de complejos mixtos con ligantes secundarios donadores de **O-O**, derivados del acetilcetonato.

Resultados y discusión

Como se muestra en el **Esquema 3**, planteamos obtener los productos de la ecuación 1, sin embargo, logramos asignar la fórmula **(M)₂(PDTO)(L_{O-O})₄**, por lo que observamos que la ecuación 2 corresponde a la reacción que procedió, formando complejos bimetalicos puenteados por un ligante **PDTO** y dos ligantes secundarios coordinados a cada centro metálico. Esto, debido a que al gotear el compuesto **MPDTO** a la solución del ligante donador de **O-O**, la concentración del ligante secundario es mayor por lo cual, ambos ligantes entran en una competencia por la coordinación al centro metálico; el ligante secundario logra desplazar al **PDTO** ya que, al ser moléculas monocargadas, se convierten en mejores bases de Lewis por lo que habrá una preferencia por los átomos de oxígeno sobre nitrógeno y azufre, por la acidez y dureza de los metales. En el caso particular de la reacción de **acac** con los complejos de Ni y Cu, se obtuvieron complejos con diferentes composiciones: en el caso de níquel se obtuvo **Ni(PDTO)(acac)₂**; para cobre obtuvimos el complejo **Cu(acac)₂** que se encuentra reportado⁴¹. La metodología planteada no procedió para la síntesis de los complejos mixtos bismuto.

Propiedades físicas de los compuestos obtenidos

En la **Tabla 1** se presentan las propiedades físicas de los productos aislados y el rendimiento obtenido en cada caso.

Tabla 1. Propiedades físicas y rendimientos de los compuestos obtenidos.

Compuesto	Punto de fusión (°C)	Color	Rendimiento (%)	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)
PDTO	51 – 52	Blanco	58	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ S ₂	304.47
NiPDTO	168 – 169	Morado	95	NiC ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₆ S ₂	487.17
Ni(PDTO)(acac)₂	252 – 253	Azul celeste	70	NiC ₂₆ H ₃₄ N ₂ O ₄ S ₂	561.38
(Ni)₂(PDTO)(acacF3)₄	201 – 202	Azul celeste	96	Ni ₂ C ₃₆ H ₃₆ N ₂ O ₈ S ₂ F ₁₂	1034.18
(Ni)₂(PDTO)(acacF6)₄	198 – 199	Verde	41	Ni ₂ C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₈ S ₂ F ₂₄	1247.93
CuPDTO	146 – 147	Azul marino	72	CuC ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₆ S ₂	556.11

Cu(acac)₂	292 – 293	Morado	94	CuC₁₀H₁₄O₄	261.76
(Cu)₂(PDTO)(acacF3)₄	132 – 133	Verde jade	98	Cu₂C₃₆H₃₆N₂O₈S₂F₁₂	1043.88
(Cu)₂(PDTO)(acacF6)₄	148 – 149	Verde limón	73	Cu₂C₃₆H₂₄N₂O₈S₂F₂₄	1257.77
ZnPDTO	120 – 122	Blanco	65	ZnC₁₆H₂₀N₄O₆S₂	492.01
(Zn)₂(PDTO)(acac)₄	198 – 200	Blanco	47	Zn₂C₃₆H₄₈N₂O₈S₂	831.67
(Zn)₂(PDTO)(acacF3)₄	181 – 182	Blanco	68	Zn₂C₃₆H₃₆N₂O₈S₂F₁₂	1044.03
(Zn)₂(PDTO)(acacF6)₄	165 – 166	Blanco	77	Zn₂C₃₆H₂₄N₂O₈S₂F₂₄	1263.44
BiPDTO	146 – 147	Amarillo	82	BiC₁₆H₂₀N₅O₉S₂	699.05

Espectroscopía de Infrarrojo

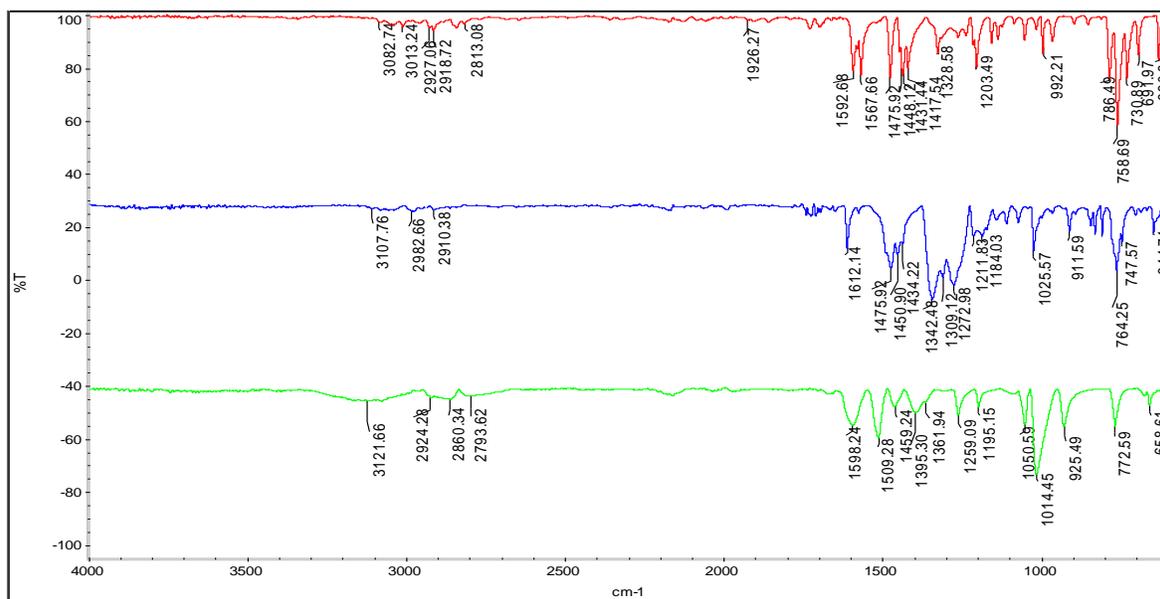


Figura 3. Espectro de ATR de los compuestos **PDTO** (rojo), **NiPDTO** (azul) y **Ni(PDTO)(acac)₂** (verde).

La caracterización de los compuestos se inició por espectroscopía de infrarrojo, en la cual comparamos los espectros de los compuestos obtenidos con el espectro de nuestras materias primas; en este caso, buscamos la presencia de las bandas representativas en el ligante **PDTO** principalmente. Las bandas esperadas y reportadas para el ligante primario son las siguientes: en 3082 y 3013 cm⁻¹ se encuentran las bandas asignadas al estiramiento C-H de los anillos aromáticos (Csp²), seguida de la banda de estiramiento C-H de los metilenos de las cadenas alquílicas (Csp³) en 2931 y 2849 cm⁻¹. En 1926 cm⁻¹ se pueden observar los sobretonos de los anillos aromáticos, en 1592 y 1567 cm⁻¹, se observan dos bandas debido a los estiramientos de C=N y C=C, seguidas de las bandas de flexiones C-H en 1475 a 1417 cm⁻¹. Se observa una banda en 1206 cm⁻¹ característica del estiramiento dentro del anillo de piridina, posteriormente dos bandas de flexión fuera del plano de los enlaces C-H de los ciclos aromáticos en 786 y 758 cm⁻¹. Finalmente, se presentan las bandas de estiramiento C-S en 730 cm⁻¹ y 691 cm⁻¹.

Tabla 2. Caracterización mediante ATR del ligante **PDTO** y los compuestos **MPDPTO**.

	PDTO Banda (cm ⁻¹)	NiPDTO Banda (cm ⁻¹)	CuPDTO Banda (cm ⁻¹)	ZnPDTO Banda (cm ⁻¹)	BiPDTO Banda (cm ⁻¹)
Aromáticos C-H (Csp²)	3082, 3013	3107	3121, 3038	3093, 3049	3054
Sobretonos	1926	---	---	---	---
C=N,C=C	1592, 1567	1612	1609	1637, 1626	1637, 1620
C-H oop	786, 758	764	787	775	772
Est. Semicírculo	1448, 1417	1450	1448	1439	1542
Est. C_{2,4,6}	992	1025	1026	1045	1042
Anillo piridina	1206	1272	1270	1278	1277
Csp³-H	2927, 2813	2982, 2910	2988, 2835	2988, 2943	2982, 2899
Flexiones CH₂	1475	1475	1487	1481	1478

C-S	730, 691	747, 644	769, 653	758, 628	758, 625
NO₃	---	1342	1342	1392, 1303	1395, 1298

Comparamos las bandas de los espectros de los compuestos de coordinación obtenidos, observamos ligeros desplazamientos en las bandas cuando el espectro corresponde a un complejo de tipo **MPDTO**, además de una banda adicional originada por los nitratos en 1384 – 1385 cm⁻¹, como se observa en la **Figura 3**, donde podemos observar el espectro del compuesto **NiPDTO** (azul). El desplazamiento de las bandas nos da un primer indicio de que la coordinación del ligante al metal se llevó a cabo. Es importante destacar que hay un cambio de desplazamiento en las bandas características para C-S en 747 y 644 cm⁻¹; al formarse el complejo de coordinación, se espera que cambie su desplazamiento debido a que los átomos de azufre se coordinan al centro metálico, por lo que el cambio de desplazamientos nos indica que el primer paso de la reacción se concretó. En la **Tabla 2** se resumen las bandas características para los compuestos obtenidos de tipo **MPDTO**, en los cuales se confirma la presencia de las bandas esperadas.

Tabla 3. Caracterización mediante ATR de los compuestos mixtos de níquel.

	PDTO Banda (cm ⁻¹)	Ni(PDTO)(acac)₂ Banda (cm ⁻¹)	(Ni)₂(PDTO)(acacF3)₄ Banda (cm ⁻¹)	(Ni)₂(PDTO)(acacF6)₄ Banda (cm ⁻¹)
Aromáticos				
C-H (Csp²)	3084, 3008	3121	3088, 3016	3041
Sobretonos	2018	---	---	---
C=N, C=C	1595, 1568	1509	1509, 1478	1553, 1525
C-H oop	788, 762	772	780	783
Est. Semicírculo	1439, 1418	1459	1437	1450, 1411
Est. C_{2,4,6}	997	925	1003	1008
Anillo piridina	1206	1259	1281	1259
Csp³-H	2931, 2849	2924, 2860	2896, 2799	2896
Flexiones CH₂	1471	1395	1445	1475
C-S	729, 694	658	728, 641	747, 672
C=O	---	1598, 1587	1620, 1606	1645, 1612
Flexiones CH₃	---	1361	1361	1348
O=C-CH (oop)	---	925	925	931

El origen de las nuevas bandas comprueba la existencia de nuevos grupos funcionales, en los espectros de los compuestos mixtos, las bandas características esperadas son para el estiramiento de los carbonilos entre 1500 y 1600 cm⁻¹ aproximadamente, donde encontramos dos bandas debido al estiramiento asimétrico y simétrico de la α,β-dicetona, respectivamente. Una banda correspondiente a las flexiones de los metilos alrededor de 1350 cm⁻¹ y una banda característica de la flexión fuera del plano del enlace C-H del metino. Observamos estas bandas para **Ni(PDTO)(acac)₂** en la **Figura 3** en color verde. Se muestran en las **Tabla 3 - Tabla 5** los valores de las bandas características para los complejos obtenidos de níquel, cobre y zinc, respectivamente.

Tabla 4. Caracterización mediante ATR de los compuestos mixtos de cobre.

	PDTO Banda (cm ⁻¹)	Cu(acac)₂ Banda (cm ⁻¹)	(Cu)₂(PDTO)(acacF3)₄ Banda (cm ⁻¹)	(Cu)₂(PDTO)(acacF6)₄ Banda (cm ⁻¹)
Aromáticos				
C-H (Csp²)	3084, 3008	3085, 3010	3041, 3010	3082, 3035
Sobretonos	2018	---	---	---
C=N, C=C	1595, 1568	---, 1523	1570, 1528	1587, 1559
C-H oop	788, 762	780	783	800
Est. Semicírculo	1439, 1418	1403	1450, 1417	1456, 1439
Est. C_{2,4,6}	997	936	1011	997
Anillo piridina	1206	1275	1298	1256
Csp³-H	2931, 2849	2918, 2796	2940, 2877	2924, 2854
Flexiones CH₂	1471	---	1481	1498
C-S	729, 694	---	739, 628	742, 647
C=O	---	1576, 1550	1639, 1617	1653, 1634
Flexiones CH₃	---	1350	1364	1336

O=C-CH _(oop)	---	936	950	917
-------------------------	-----	-----	-----	-----

Tabla 5. Caracterización mediante ATR de los compuestos mixtos de zinc.

	PDTO Banda (cm ⁻¹)	(Zn) ₂ (PDTO)(acac) ₄ Banda (cm ⁻¹)	(Zn) ₂ (PDTO)(acacF3) ₄ Banda (cm ⁻¹)	(Zn) ₂ (PDTO)(acacF6) ₄ Banda (cm ⁻¹)
Aromáticos				
C-H (Csp²)	3084, 3008	3075, 3002	3075, 3002	3135, 3013
Sobretonos	2018	---	---	---
C=N, C=C	1595, 1568	1571, 1524	1571, 1524	1609, 1559
C-H oop	788, 762	785	785	800
Est. Semicírculo	1439, 1418	1468, 1412	1468, 1412	1467, 1450
Est. C_{2,4,6}	997	1018	1018	1064
Anillo piridina	1206	1265	1265	1253
Csp³-H	2931, 2849	2960, 2922	2960, 2922	2949, 2877
Flexiones CH₂	1471	1495	1495	1484
C-S	729, 694	776, 682	776, 682	739, 666
NO₃	---	---	---	---
C=O	---	1609, 1589	1609, 1589	1659, 1642
Flexiones CH₃	---	1356	1356	1345
O=C-CH_(oop)	---	929	929	1025

Conductividad

Se estudiaron los compuestos de tipo **MPDTO** y los compuestos mixtos en disolución, utilizando MeOH como disolvente; para los complejos **NiPDTO**, **CuPDTO**, **ZnPDTO** y **BiPDTO** se encontró un comportamiento de electrolito tipo 1:2⁴² ya que se encuentran en el intervalo de 160 – 220 μS por lo cual, se espera que los dos aniones nitrato estén disociados de la esfera de coordinación del metal. Para el caso de **BiPDTO**, particularmente, el compuesto propuesto contiene tres aniones nitrato con los que se contrarrestarían las tres cargas positivas del metal (Bi^{3+}) por lo cual, al encontrar su comportamiento en disolución parecida a los demás compuestos con el ligante primario, podemos plantear que el compuesto tiene dos iones nitrato disociados y una adicional coordinada al bismuto. De tal manera sugerimos que los complejos formados en el primer paso de la síntesis tienen el ligante **PDTO** coordinado al centro metálico y los aniones se disocian cuando se encuentran en disolución, se muestran los resultados encontrados en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Conductividad de los compuestos tipo **MPDTO**, donde **M = Ni, Cu, Zn y Bi**.

Compuesto [1 mM]	Disolvente, 23 – 24 °C	μS
NiPDTO	MeOH	235
CuPDTO	MeOH	204
ZnPDTO	MeOH	212
BiPDTO	MeOH	223

Al analizar el resultado de los complejos mixtos podemos observar que la conductividad disminuye drásticamente de tal manera que no podemos asignarle comportamiento de electrolitos, debido a que la conductividad es menor al intervalo de electrolito tipo 1:1 (80 – 115 μS) como se muestra en la **Tabla 7** por lo cual, podemos plantear que los aniones se encuentran dentro de la esfera de coordinación del metal.

Tabla 7. Conductividad de los complejos mixtos.

Compuesto [1 mM]	Disolvente, 23 – 24 °C	μS
Ni(PDTO)(acac)₂	MeOH	10
(Ni)₂(PDTO)(acacF3)₄	MeOH	12
(Ni)₂(PDTO)(acacF6)₄	MeOH	58

$\text{Cu}(\text{acac})_2$	MeOH	2
$(\text{Cu})_2(\text{PDTO})(\text{acacF3})_4$	MeOH	4
$(\text{Cu})_2(\text{PDTO})(\text{acacF6})_4$	MeOH	44
$(\text{Zn})_2(\text{PDTO})(\text{acac})_4$	MeOH	23
$(\text{Zn})_2(\text{PDTO})(\text{acacF3})_4$	MeOH	26
$(\text{Zn})_2(\text{PDTO})(\text{acacF6})_4$	MeOH	57

Susceptibilidad magnética

La configuración electrónica para el Cu(II) en los complejos obtenidos es d^9 , por lo que se espera que el momento efectivo corresponda a un electrón desapareado; se muestran los resultados en la **Tabla 8**. Para el complejo bis acac de cobre se observa un momento magnético muy bajo debido a que existen interacciones antiferromagnéticas intramoleculares de acuerdo a lo reportado⁴³.

Tabla 8. Momento magnético efectivo para los compuestos de cobre.

Compuesto	Color	χ_m (cm^3/mol)	χ_{corr} (cm^3/mol)	μ_{eff} (MB)
CuPDTO	Azul marino	1.25×10^{-3}	1.51×10^{-3}	1.89
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	Morado	1.31×10^{-4}	2.46×10^{-4}	0.76
$(\text{Cu})_2(\text{PDTO})(\text{acacF3})_4$	Verde jade	2.63×10^{-4}	7.67×10^{-4}	1.35
$(\text{Cu})_2(\text{PDTO})(\text{acacF6})_4$	Verde limón	2.66×10^{-4}	7.74×10^{-4}	1.35

Espectroscopía de UV-Visible

En el espectro del ligante PDTO encontramos dos bandas en un intervalo de 200 – 300 nm, lo que se atribuye a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ originadas debido a los enlaces π de los anillos piridínicos.

Tabla 9. Máximos de absorción y coeficiente de absorptividad molar de las transiciones encontradas.

Compuesto	$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	$n \rightarrow \pi^*$ (nm)	$d \rightarrow d$ (nm)	ϵ (L/mol cm)
PDTO	213, 262	---	---	14392, 17703
NiPDTO	215, 259	---	---	13030, 15696
$\text{Ni}(\text{PDTO})(\text{acac})_2$	215, 264, 295	---	---	10750, 13200, 14750
$(\text{Ni})_2(\text{PDTO})(\text{acacF3})_4$	209, 269, 300	---	---	19000, 24454, 28181
$(\text{Ni})_2(\text{PDTO})(\text{acacF6})_4$	204, 269, 310	---	---	18545, 24454, 28181
CuPDTO	214, 260	354	600	8735, 10612, 14449, 1200
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	205, 239, 294	---	639	24118, 28118, 34588, 1278
$(\text{Cu})_2(\text{PDTO})(\text{acacF3})_4$	210, 235, 300	---	665	13548, 9592, 12245, 1330
$(\text{Cu})_2(\text{PDTO})(\text{acacF6})_4$	220, 264, 304	---	709	22000, 10776, 12408, 1418
ZnPDTO	215, 259	---	---	8431, 10157

$(\text{Zn})_2(\text{PDTO})(\text{acac})_2$	204, 284	---	---	29143, 40571
$(\text{Zn})_2(\text{PDTO})(\text{acacF3})_4$	204, 289	---	---	18545, 26273
$(\text{Zn})_2(\text{PDTO})(\text{acacF6})_4$	209, 304	---	---	24588, 35765
BiPDTO	215, 259	---	---	14333, 17267

Se observa el mismo comportamiento en los espectros para los complejos **NiPDTO**, **ZnPDTO** y **BiPDTO**, debido a que las transiciones esperadas son las correspondientes al ligante primario. A diferencia de los compuestos anteriores, **CuPDTO** muestra un espectro diferente al tener su orbital *d* semilleno (**Figura 4**), por lo cual surgen dos nuevas bandas de absorción: la primera se atribuye a una transferencia $n \rightarrow \pi^*$ en 354 nm y una transición $d \rightarrow d$ característica del cobre a entre 500 y 700 nm, debido a que es una banda de absorción muy grande, atribuimos que podría solaparse con una banda originada por una transferencia de carga del metal al ligante. De acuerdo a la literatura⁴⁴, el máximo de absorción en la transición $d \rightarrow d$ del cobre, nos ayudará a hacer una predicción aproximada de la geometría para el metal en disolución: para los compuestos **CuPDTO**, **Cu(acac)₂** y **(Cu)₂(PDTO)(acacF3)₄** sugerimos una geometría de pirámide de base cuadrada, debido a que el máximo de absorción se encuentra alrededor de 600 nm; para el compuesto **(Cu)₂(PDTO)(acacF6)₄** proponemos que el metal tiene una geometría octaédrica, debido a su máximo de absorción en 700 nm.

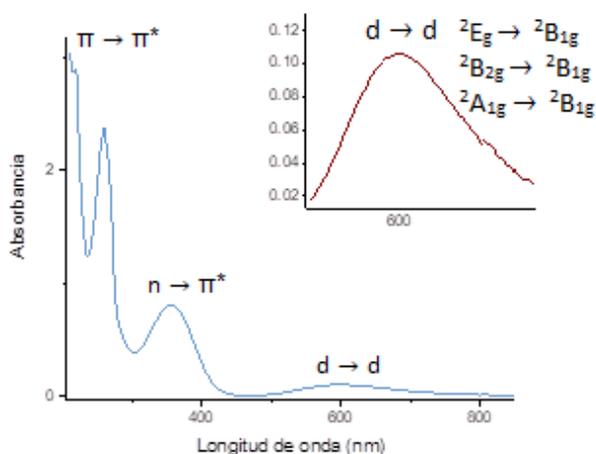


Figura 4. Espectro electrónico de **CuPDTO** (MeOH).

Los espectros de los complejos mixtos de los tres metales presentan una nueva banda, dando evidencia de la coordinación del ligante secundario y mostrando una especie diferente a las observadas anteriormente; el patrón observado para los complejos son tres bandas entre 200 y 300 nm aproximadamente, que atribuimos a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. Se muestran en la **Tabla 9** los máximos de absorción y los coeficientes de absorptividad molar para cada compuesto.

Resonancia Magnética Nuclear

Para confirmar la pureza del ligante **PDTO** (**Figura 5 – a**), se adquirieron los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, se confirmó con lo reportado. En el espectro de hidrógeno encontramos a mayores desplazamientos las señales correspondientes a los hidrógenos del anillo de piridina, en 7.6, 6.8, 6.4 y 6.3 ppm, cada una con una integral para 1H, la primera se desdobra en una señal doble doble de dobles que pertenece al H del C *orto* al N de la piridina, seguido de una señal doble doble de dobles asignada al H enlazado al C en posición *para* al N, seguidas de dos señales, la primera en una forma doble de doble de dobles y la siguiente en una señal doble de dobles, que se originan por el acoplamiento a los H de los C *meta* al N; a

continuación observamos dos señales múltiples en 2.1 y 2.0 ppm que integran para 2H y que corresponden a los H de la cadena alquílica que une al anillo de piridina con el S. Finalmente, se muestra una señal simple en 1.8 ppm que integra a 2H y que está asignada a los H de los metilenos del puente entre los azufres.

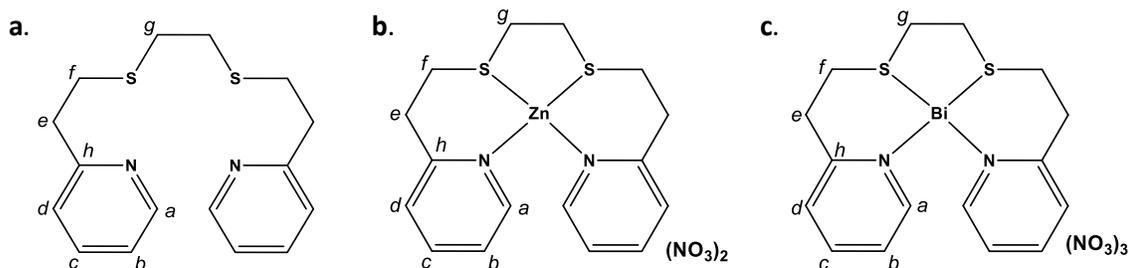


Figura 5. Asignación para el ligante **a. PDTO** y los complejos **b. ZnPDTO** y **c. BiPDTO**.

En las **Tabla 10** y **Tabla 11** se resumen los datos para ¹H y ¹³C{¹H} del ligante **PDTO** libre y los datos de los espectros adquiridos de los complejos **ZnPDTO** y **BiPDTO** (**Figura 5 – b y c**, respectivamente), para los cuales, se espera que las señales sean muy similares, debido a que esto justifica la presencia de una molécula del ligante **PDTO** en el compuesto. Encontramos en los datos obtenidos que las señales correspondientes a los hidrógenos de los anillos aromáticos tienen formas semejantes y, debido a la coordinación de la piridina al centro metálico, los desplazamientos de las señales se encuentran a campo más bajo. Para las señales originadas por los hidrógenos de los metilenos en las cadenas alquílicas se observa el mismo efecto sobre el desplazamiento, adicionalmente encontramos que, debido a la semejanza química y magnética entre estos hidrógenos, a diferencia de las 3 señales que observamos en el espectro del ligante libre, para los compuestos de coordinación resultan 2 grupos de señales múltiples que integran cada una para 3H, como se muestra en la **Figura 6** en el espectro de ¹H que corresponde al complejo **BiPDTO**. Al analizar el espectro de ¹³C{¹H} de **PDTO**, observamos ocho señales, las primeras cinco señales pertenecientes al anillo piridínico y a campo más alto tres señales que corresponden a los carbonos de las cadenas alquílicas.

Tabla 10. Desplazamientos, multiplicidad y constantes de acoplamiento de RMN para ¹H correspondientes a **PDTO**, **ZnPDTO** y **BiPDTO** (DMSO-*d*₆, 25 °C, 600 MHz).

Compuesto	δ (ppm), multiplicidad, integral y constantes de acoplamiento						
	a	b	c	d	e	f	g
PDTO	7.6	6.3	6.8	6.4	2.1	2.0	1.8
	(ddd, 1H, J = 0.90, 1.81, 4.82 Hz.)	(ddd, 1H, J = 0.90, 4.82, 7.50 Hz.)	(dd, 1H, J = 1.81, 7.50 Hz.)	(dd, 1H, J = 0.90, 7.50 Hz.)	(m, 2H)	(m, 2H)	(s, 2H)
ZnPDTO	8.5	7.7	8.1	7.6	2.9	2.7	
	(dd, 1H, J = 0.79, 5.21 Hz)	(m, 1H)	(dd, 1H, J = 1.40, 7.63 Hz)	(d, 1H, J = 7.63 Hz)	(m, 3H)	(m, 3H)	
BiPDTO	8.4	7.4	7.8	7.3	2.8	2.7	
	(dd, 1H, J = 0.90, 5.13 Hz)	(m, 1H)	(dd, 1H, J = 1.67, 7.63 Hz)	(d, 1H, J = 7.63 Hz)	(m, 3H)	(m, 3H)	

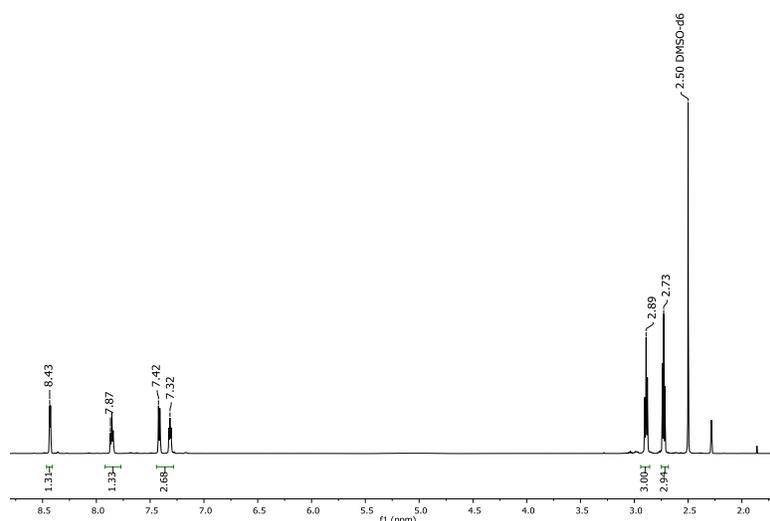


Figura 6. Espectro de RMN para ^1H correspondiente al complejo **BiPDTO** ($\text{DMSO-}d_6$, 25 °C, 600 MHz).

Logramos confirmar por $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ la presencia de los 8 carbonos esperados para **ZnPDTO**: en 155.7 ppm, la señal que encontramos en el mayor desplazamiento es del carbono **C_h**, seguido del **C_c** en 144.8 ppm, a continuación, en 142.6 ppm el **C_a**, en 126.8 y 124.6 ppm las señales correspondientes a los carbonos **C_b** y **C_d**. A menores desplazamientos encontramos tres señales que corresponden a los carbonos de los metilenos en las cadenas alquílicas, la primera señal en 33.7 ppm (**C_e**), seguida de dos señales cercanas en 30.9 y 29.7 ppm (**C_g** y **C_f**). En los espectros adquiridos para los compuestos de coordinación observamos ligeros cambios en los desplazamientos a diferencia de las señales mostradas en el espectro del ligante libre, lo que nos confirma la formación del complejo. Asignamos la conectividad de la molécula con ayuda de experimentos en 2D de RMN, comenzando por HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*) en el cual, relacionamos cada hidrógeno con el carbono al cual está enlazado, además se realizó un estudio de HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Connectivity*) para corroborar a través de las correlaciones a 2 y 3 enlaces la conectividad dentro de la molécula, tal como se muestra en la **Figura 7** para el compuesto de bismuto.

Tabla 11. Desplazamientos de RMN para $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ correspondientes a **PDTO**, **ZnPDTO** y **BiPDTO** ($\text{DMSO-}d_6$, 25 °C, 600 MHz).

Compuesto	δ (ppm)							
	a	b	c	d	e	f	g	h
PDTO	149.3	121.8	136.6	123.4	37.9	30.8	31.6	159.9
ZnPDTO	142.6	126.8	144.8	124.6	33.7	29.7	30.9	155.7
BiPDTO	145.8	125.0	140.6	123.1	35.7	30.1	31.1	157.7

En la **Tabla 12** se presentan los datos obtenidos de las correlaciones a 2 y 3 enlaces para **ZnPDTO** y **BiPDTO**, los cuales confirman la estructura propuesta. Los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los complejos de coordinación de Zn y Bi se muestran muy similares, por lo que proponemos que la coordinación del ligante es equivalente en disolución. Se realizó la misma metodología de estudio a través de RMN para los complejos mixtos de zinc que se muestran en la **Figura 8**, comenzamos por el análisis de los espectros de ^1H ; para el complejo formado con el ligante secundario **acac** esperamos obtener dos señales adicionales al complejo **ZnPDTO**, debido a la presencia de dos hidrógenos distintos en la molécula. La primera señal se origina por el metino en el carbono α entre la dicetona, se presenta como una señal singulete con una integral para 2H a 5.0 ppm. La segunda señal simple a 1.6 ppm que integra para 12H corresponde a los hidrógenos de los metilos en la molécula

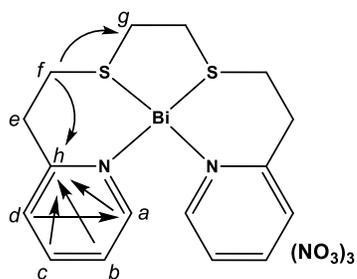


Figura 7. Correlaciones encontradas a través de HMBC para **BiPDTO**.

Tabla 12. Correlaciones a 2 y 3 enlaces de **ZnPDTO** y **BiPDTO**, obtenidas por HMBC (DMSO-*d*₆, 25 °C, 600 MHz).

Compuesto	Correlaciones	
	¹ H	¹³ C
ZnPDTO	8.5	155.7, 144.8, 124.6
	8.1	155.7, 142.6
	7.7	155.7, 124.6
	7.6	142.6, 126.8
	2.9	155.7, 126.8, 29.7
	2.7	155.7, 33.7, 30.9
BiPDTO	8.4	157.7, 140.6
	7.8	157.7, 145.8
	7.4	157.7, 123.1
	7.3	145.8, 125.0
	2.8	157.7, 125.0, 30.1
	2.7	157.7, 35.7, 31.1

En el espectro de ¹H del complejo **(Zn)₂(PDTO)(acacF3)₄** encontramos dos señales adicionales a las que encontramos en el espectro de **ZnPDTO**, a diferencia del compuesto **(Zn)₂(PDTO)(acac)₄**, se encuentran a mayores desplazamientos (5.3 y 1.8 ppm, respectivamente) y la integral de la señal originada por los metilos disminuye a la mitad debido a que en este caso se utilizó trifluoroacetilacetato, por lo cual, cada molécula de ligante secundario aporta 3H, resultando 6H. De la misma manera, en el espectro para **(Zn)₂(PDTO)(acacF6)₄** encontramos una señal simple a 5.4 ppm, correspondiente a los metilos de los dos ligantes secundarios coordinados al zinc; para la formación de este compuesto se utilizó hexafluoroacetilacetato, por lo que en el espectro no observamos la señal de los metilos en comparación a los complejos con **acac** y **acacF3**. Presentamos en la **Tabla 13** el resumen de los datos obtenidos a través de los espectros adquiridos de ¹H para los compuestos de zinc.

En los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ encontramos señales adicionales a las que presenta el complejo **ZnPDTO**, debido a la presencia del ligante secundario, se muestra un resumen de los datos obtenidos en la **Tabla 14**.

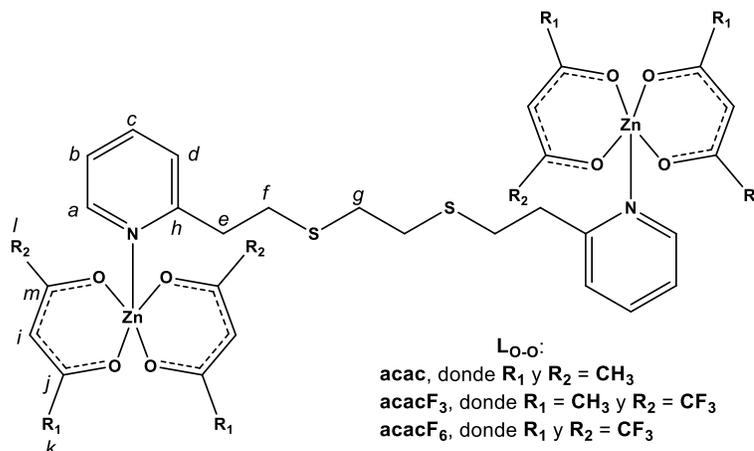


Figura 8. Asignación para los compuestos mixtos de **Zn** con ligantes secundarios L_{O-O}, donde: **ac** = acetilacetato; **F3** = trifluoroacetilacetato; **F6** = hexafluoroacetilacetato.

Tabla 13. Desplazamientos, multiplicidad y constantes de acoplamiento de RMN para ^1H correspondientes a **PDTO**, **ZnPDTO** y los complejos mixtos de zinc (DMSO-*d*₆, 25 °C, 600 MHz).

Compuesto	δ (ppm), multiplicidad, integral y constantes de acoplamiento								
	a	b	c	d	e	f	g	i	k
ZnPDTO	8.5 (dd, 1H, <i>J</i> = 0.79, 5.21 Hz)	7.7 (m, 1H)	8.1 (dd, 1H, <i>J</i> = 1.40, 7.63 Hz)	7.6 (d, 1H, <i>J</i> = 7.63 Hz)	2.9 (m, 3H)	2.7 (m, 3H)	---	---	---
(Zn)₂(PDTO) (acac)₄	8.2 (m, 1H)	7.1 (m, 1H)	7.5 (m, 1H)	7.0 (m, 1H)	2.8 (m, 2H)	2.7 (m, 2H)	3.1 (s, 1H) 2.3 (s, 1H)	5.0 (s, 2H)	1.6 (s, 12H)
(Zn)₂(PDTO) (acacF₃)₄	8.3 (m, 1H)	7.1 (m, 1H)	7.5 (m, 1H)	7.0 (m, 1H)	2.8 (m, 2H)	2.7 (m, 2H)	3.1 (s, 1) 2.3 (s, 1H)	5.3 (s, 2H)	1.8 (s, 6H)
(Zn)₂(PDTO) (acacF₆)₄	8.2 (m, 1H)	7.1 (m, 1H)	7.5 (m, 1H)	7.0 (m, 1H)	2.8 (m, 2H)	2.7 (m, 2H)	3.2 (s, 1H) 2.3 (s, 1H)	5.4 (s, 2H)	---

El espectro para **(Zn)₂(PDTO)(acac)₄** muestra tres señales adicionales en 191.5, 98.8 y 27.7 ppm, correspondientes a los carbonos *i*, *j* y *k*. Para el complejo **(Zn)₂(PDTO)(acacF₃)₄** observamos las tres señales que encontramos para el complejo que contiene **acac**, desplazados ligeramente en 197.9, 93.0 y 29.0, este desplazamiento se debe a la presencia del trifluorometilo en el ligante secundario; por la asimetría del ligante secundario, además, se encuentran dos grupos de señales nuevos, que son originadas por el grupo funcional antes mencionado, la primer señal (169.0, 168.8, 168.6 y 168.4 ppm) pertenece al carbono *m*, se observa una señal cuadruplete ya que existe un acoplamiento entre el átomo de carbono y el flúor; observamos el mismo efecto para el carbono *l* del trifluorometilo, una señal cuadruplete que se desdobra en 121.6, 119.7, 117.8 y 115.9 ppm.

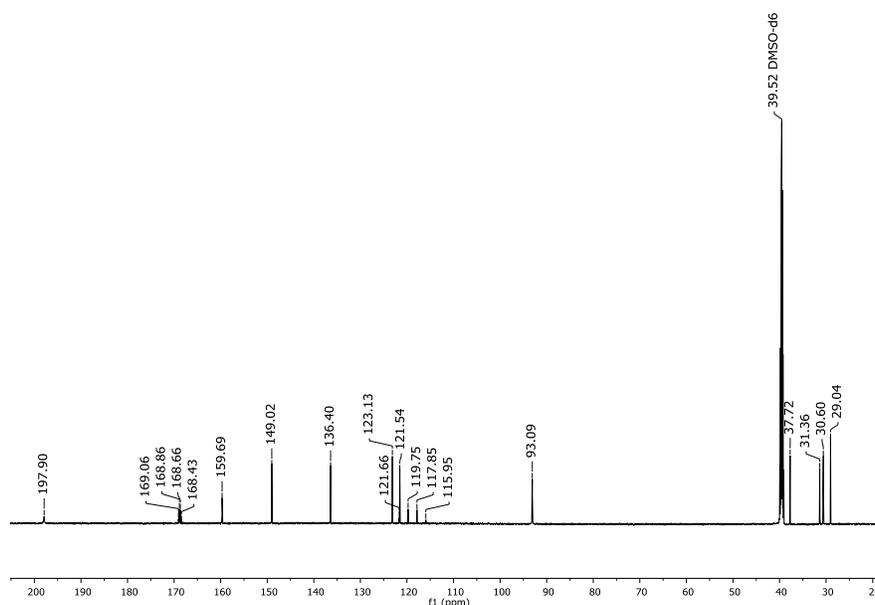


Figura 9. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ correspondiente al complejo $(\text{Zn})_2(\text{PDTo})(\text{acacF3})_4$ ($\text{DMSO-}d_6$, 25 °C, 600 MHz).

Se presenta el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto mixto de **Zn** con el ligante secundario **acacF3** en la **Figura 9**. En el compuesto que contiene como ligante secundario **acacF6** se presenta el mismo acoplamiento sobre las señales del carbono *l* y *m*. Se realizó la asignación de la conectividad en la estructura con experimentos en 2D de RMN, de igual manera que para los complejos de coordinación **ZnPDTo** y **BiPDTo**, confirmamos por HSQC y HMBC las correlaciones entre hidrógenos y carbonos. Confirmamos la presencia del flúor a través de RMN de ^{19}F en los compuestos $(\text{Zn})_2(\text{PDTo})(\text{acacF3})_4$ y $(\text{Zn})_2(\text{PDTo})(\text{acacF6})_4$. El espectro para el complejo con el ligante secundario, $(\text{Zn})_2(\text{PDTo})(\text{acacF3})_4$, muestra una señal fina correspondiente al flúor, en un desplazamiento de -74.5 ppm; de la misma manera se observó una señal fina para el compuesto mixto análogo, derivado del ligante secundario **acacF6**, en -75.7 ppm, lo que confirma la presencia del flúor en ambos complejos.

Tabla 14. Desplazamientos de RMN para $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ correspondientes a **PDTo**, **ZnPDTo** y complejos mixtos de zinc ($\text{DMSO-}d_6$, 25 °C, 600 MHz).

Compuesto	Δ (ppm)												
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m
ZnPDTo	142.4	123.7	144.4	125.8	34.8	29.9	31.0	156.8	---	---	---	---	---
$(\text{Zn})_2(\text{PDTo})(\text{acac})_4$	148.8	123.1	136.5	121.7	37.6	30.6	31.3	159.9	98.8	191.5	27.7	---	---
$(\text{Zn})_2(\text{PDTo})(\text{acacF3})_4$	149.0	123.1	136.4	121.5	37.7	30.6	31.3	159.6	93.0	197.9	29.0	121.6	169.0
												119.7	168.8
												117.8	168.6
												115.9	168.4
$(\text{Zn})_2(\text{PDTo})(\text{acacF6})_4$	149.0	123.1	136.4	121.5	37.7	30.6	31.3	159.7	85.2	---	---	120.4	174.6
												118.5	174.4
												116.6	174.2
												114.7	174.1

Resonancia Paramagnética Electrónica

Estudiamos mediante esta técnica el comportamiento electrónico de los compuestos que esperamos que tengan uno o más electrones desapareados en su configuración electrónica; Cu(II) tiene una estructura electrónica de $3d^9$, con un electrón desapareado, además de que se encuentran dos isótopos abundantes que pueden ser monitoreados: ^{63}Cu (69.15 %) y ^{65}Cu (30.85 %), ambos con un espín nuclear de $3/2$. Realizamos los experimentos en disolución, empleando MeOH como disolvente a una concentración de 10 mM. Para el compuesto **CuPDTO** obtuvimos un espectro que presenta anisotropía axial prolata, correspondiente al electrón desapareado y debido al acoplamiento del espín electrónico con el espín nuclear del cobre, resulta un desdoblamiento en cuatro señales, cumpliendo la regla para las señales esperadas:

$$\text{Número de señales} = [2 (n) (l) + 1]$$

Donde: n = número de núcleos; l = espín nuclear.

$$\text{Número de señales para CuPDTO} = [2 (1) (3/2) + 1] = 4 \text{ señales.}$$

En la **Figura 10** podemos observar el espectro correspondiente al compuesto **CuPDTO**, la cuarta señal esperada en el desdoblamiento paralelo se traslapa con la parte perpendicular, por lo cual únicamente logramos observar tres señales. Al obtener valores de g_{\parallel} mayores que g_{\perp} nos indica que tenemos un espectro axial en el cual, el electrón se encuentra en el orbital $d_{x^2-y^2}$, para complejos correspondientes a geometrías de plano cuadrado, pirámide de base cuadrada y octaédrico elongado.⁴⁵⁻⁴⁷

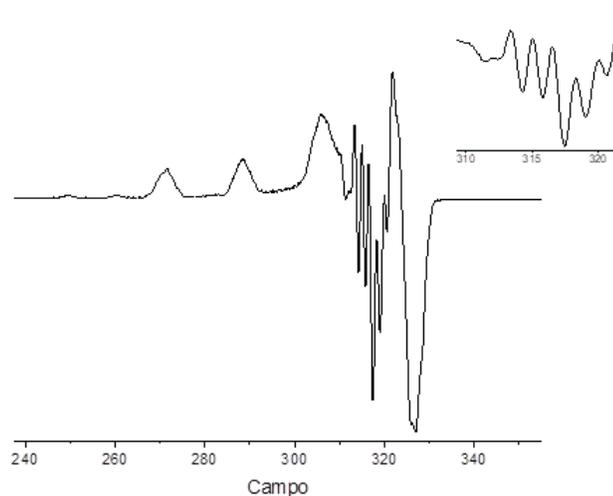


Figura 10. Espectro de RPE de banda X de **CuPDTO**, (MeOH, 77 K).

Adicionalmente, se presenta una señal de acoplamiento superhiperfino en la región perpendicular, originada a partir del acoplamiento del espín electrónico con dos átomos de nitrógeno que están coordinados al centro metálico; el nitrógeno tiene un $l = 1$ se espera:

$$\text{Número de señales} = [2 (1) (2) + 1] = 5 \text{ señales.}$$

Esperaríamos observar adicionalmente el acoplamiento superhiperfino en las señales de la parte paralela, por lo cual las señales muestran una forma ancha debido a que la resolución es muy baja o el tiempo de relajación es muy corto. De igual manera, adquirimos los espectros correspondientes a los complejos obtenidos con los ligantes secundarios. En el espectro perteneciente al bisquelato de **acac** con Cu, observamos el mismo patrón de desdoblamiento axial prolata, en el cual se presentan las cuatro señales para ambos isótopos; el espectro corresponde a lo reportado^{48,49} en donde, se indica que el acoplamiento superhiperfino de la parte perpendicular se origina por una especie en menor cantidad generada debido a una isomería estructural que se forma por las moléculas de agua del disolvente al coordinarse al cobre, por lo cual surgen cuatro picos en la señal central, lo que coincide para la geometría propuesta, ya que **Cu(acac)₂** está reportado como un cuadrado plano en estado sólido. Los complejos **(Cu)₂(PDTO)(acacF3)₄** y **(Cu)₂(PDTO)(acacF6)₄**, respectivamente, exhiben una anisotropía axial prolata, como en los casos anteriores, pero a

diferencia de estos, se puede observar que el acoplamiento superhiperfino que se muestra en la parte perpendicular del espectro ha reducido a dos señales, lo que podemos explicar analizando la estructura de los compuestos finales: el centro metálico está coordinado a dos derivados de **acac** fluorados en el plano y adicionalmente, en la posición apical se coordina al N de la piridina, por lo cual surge un acoplamiento con el N. Al calcular el número de señales esperado con el espín nuclear de $^{14}\text{N} = 1$ (isótopo más abundante):

$$\text{Número de señales} = [2 (1) (1) + 1] = 3 \text{ señales.}$$

Tabla 15. Parámetros obtenidos mediante RPE de los compuestos de Cobre.

Compuesto	Parámetro					Geometría
	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel} ($1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	A_{\perp} ($1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	$[g_{\parallel}/A_{\parallel}]$ ($1 \times 10^{-4} \text{ cm}$)	
CuPDTO	2.1704	1.9901	175.872	47.493	123	Pirámide de base cuadrada
Cu(acac)₂	2.2978	2.0302	164.982	15.942	139	Pirámide de base cuadrada
(Cu)₂(PDTO)(acacF3)₄	2.3191	2.0396	152.376	18.908	152	Pirámide de base cuadrada
(Cu)₂(PDTO)(acacF6)₄	2.3508	2.0549	133.469	15.201	176	Octaedro

En la tabla **Tabla 15** se resumen los valores de g_{\parallel} , g_{\perp} , A_{\parallel} y A_{\perp} para los compuestos estudiados mediante esta técnica. Se calculó el cociente f de $[g_{\parallel}/A_{\parallel}]$, el cual es un índice empírico que nos indicará la geometría aproximada para los complejos de cobre (II), de acuerdo con la literatura.^{46,47,50,51} Para los complejos **CuPDTO**, **Cu(acac)₂** y **(Cu)₂(PDTO)(acacF3)₄**, proponemos que presentan una geometría de pirámide de base cuadrada, debido al valor del f entre 100 – 150; en disolución, una molécula de disolvente o agua podría estar coordinada en la posición apical para los dos primeros casos. Para el compuesto **(Cu)₂(PDTO)(acacF6)₄** se propone una geometría octaédrica (elongada), debido a los valores $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$, lo cual coincide con los resultados obtenidos mediante UV-Visible.

Difracción de Rayos X de Monocristal

De la disolución filtrada y concentrada para la cristalización del compuesto **CuPDTO** en EtOH/éter a temperatura ambiente, se obtuvieron cristales adecuados para realizar la difracción y así confirmar la formación del compuesto reportado.⁵²

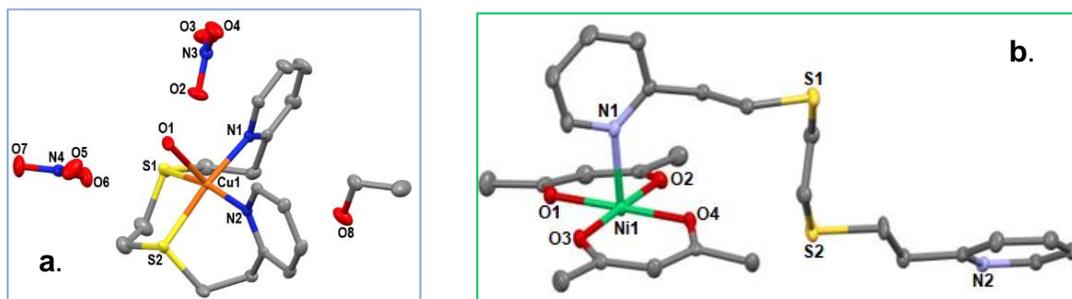


Figura 11. Estructura molecular de los complejos **CuPDTO** (a) y **Ni(PDTO)(acac)₂** (b). Elipsoides al 50%, los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad.

Empleamos una ruta sintética diferente a la reportada ya que el compuesto resultó muy soluble en MeOH, por lo cual la purificación y obtención de un precipitado resulta más complicado, debido a esto utilizamos EtOH para llevar a cabo la reacción, disminuyendo la polaridad del

disolvente. Al realizar la medición del monocristal por difracción de rayos X, encontramos que la ruta empleada nos lleva al mismo complejo, a diferencia de la estructura cristalina reportada en la que encuentran una molécula de MeOH en la red cristalina, observamos que en este caso el compuesto cristaliza con una molécula de EtOH, como se muestra en la **Figura 11 (a)**. Observamos en la estructura obtenida que el ligante **PDTO** se coordina al centro de cobre como un ligante tetradentado, con sus cuatro átomos donadores en el mismo plano, adicionalmente se coordina al Cu(II) una molécula de agua a través del oxígeno, en la posición apical, lo que resulta en una geometría de pirámide de base cuadrada. Se logró obtener cristales adecuados del complejo **Ni(PDTO)(acac)₂** para su medición a través de difracción de rayos X, los cuales muestran un color azul celeste, se formaron a temperatura ambiente de la solución filtrada y concentrada. La **Figura 11 (b)** nos muestra la estructura molecular obtenida para el compuesto mixto obtenido con el ligante secundario **acac** en el cual, una molécula del ligante primario se une al centro metálico a través del nitrógeno de la piridina, observamos que, en este caso, el **PDTO** se coordina como ligante monodentado, adicionalmente se coordinan dos moléculas de **acac** al níquel, formando así una geometría de pirámide de base cuadrada para el metal.

La **Figura 12 (a)** muestra la estructura molecular obtenida del complejo **(Cu)₂(PDTO)(acacF3)₄** la cual, logró obtenerse de la cristalización por evaporación lenta de la solución concentrada del complejo a temperatura ambiente. Se obtuvieron cristales de color verde jade, para los cuales encontramos que corresponde una estructura binuclear de Cu(II) en la que, el cobre se encuentra pentacoordinado y que un equivalente de **PDTO** se coordina como un bidentado puente debido a que los nitrógenos de las piridinas se unen a dos átomos de cobre. Además, dos moléculas del ligante secundario quelatan al metal, formando así una geometría para el metal de pirámide de base cuadrada. En este caso es interesante observar que los ligantes secundarios se coordinan al metal de tal manera que los grupos metilos y trifluorometilos quedan en posición *cis*, por lo que, los grupos metilo y trifluorometilo quedan ordenados en un arreglo *trans* entre ellos; proponemos que se ordenan de esta manera debido a que el carbono de la cetona alfa al trifluorometilo (del primer equivalente) se encuentra deficiente electrónicamente, por lo cual, el carbono de la cetona alfa al metilo (del segundo equivalente) le donará densidad electrónica en este arreglo *trans*, por lo que la configuración de estos grupos de este modo le dará una mayor estabilidad al compuesto.

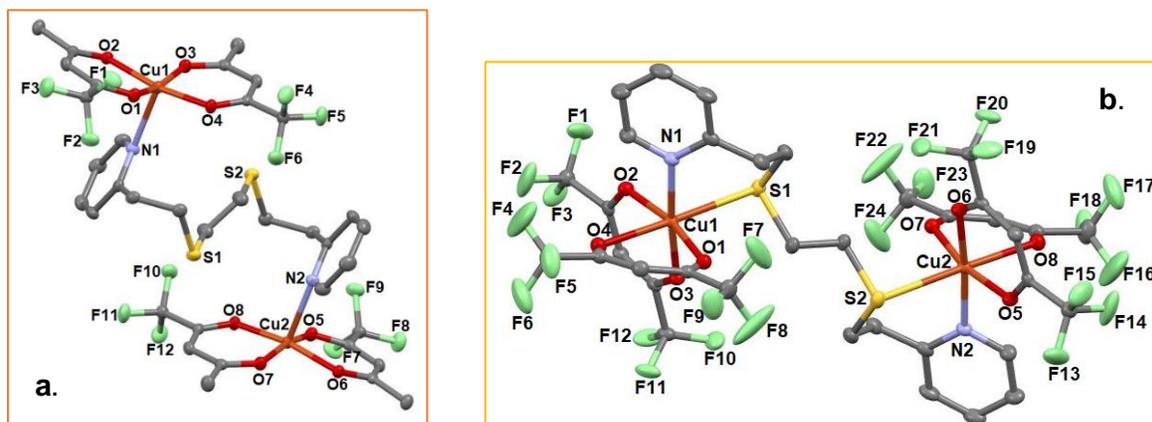


Figura 12. Estructura molecular de los complejos **(Cu)₂(PDTO)(acacF3)₄** (a) y **(Cu)₂(PDTO)(acacF6)₄** (b). Elipsoides al 50%, los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad.

Logramos obtener cristales verdes adecuados del compuesto **(Cu)₂(PDTO)(acacF6)₄** (**Figura 12, b**) para su medición, en una disolución de MeOH/éter y por evaporación lenta a temperatura ambiente. Observamos que la estructura molecular del complejo con el ligante secundario **acacF6** es muy similar al complejo con **acacF3**, a diferencia del complejo **(Cu)₂(PDTO)(acacF3)₄**, logramos observar que para **(Cu)₂(PDTO)(acacF6)₄** el ligante **PDTO** se coordina de manera tetradentada puente, ya que los azufres se coordinan a un centro metálico, por lo que el cobre está hexacoordinado con una geometría final octaédrica. Adicionalmente, observamos que los modos de coordinación de los ligantes secundarios **acacF6** son diferentes al complejo con **acacF3**, ya que para **(Cu)₂(PDTO)(acacF3)₄** los ligantes se encuentran en el plano, mientras que en el compuesto **(Cu)₂(PDTO)(acacF6)₄**, los ligantes hexafluoroacetilacetato no se encuentran en el mismo plano; esto debido al arreglo del ligante **PDTO**, que se coordina a través de

todos sus átomos donadores y al quelatar al cobre, modifica el arreglo de los ligantes secundarios. Las geometrías encontradas mediante esta técnica coinciden con lo encontrado en RPE y UV-Visible. Se resumen los datos cristalográficos y de refinamiento de los cristales obtenidos en la **Tabla 16**.

Tabla 16. Datos cristalográficos y de refinamiento de las estructuras obtenidas mediante difracción de rayos X de **CuPDTO**, **Ni(PDTO)(acac)₂**, **(Cu)₂(PDTO)(acacF3)₄** y **(Cu)₂(PDTO)(acacF6)₄**.

Compuesto	CuPDTO	Ni(PDTO)(acac) ₂	(Cu) ₂ (PDTO)(acacF3) ₄	(Cu) ₂ (PDTO)(acacF6) ₄
Fórmula empírica	CuC ₁₈ H ₂₈ N ₄ O ₈ S ₂	NiC ₂₆ H ₃₄ N ₂ O ₄ S ₂	CuC ₁₈ H ₁₈ NO ₄ SF ₆	Cu ₂ C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₈ S ₂ F ₂₄
Peso molecular (g/mol)	556.10	561.38	521.93	1259.77
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
GOF (F ²)	1.044	1.070	1.113	1.031
R ₁ final: wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0431, 0.0933	0.0445, 0.0938	0.0458, 0.1105	0.0458, 0.1060
R ₁ : wR ₂ (todos los datos)	0.0541, 0.1018	0.0682, 0.1090	0.0599, 0.1216	0.0601, 0.1160
Geometría del metal	Pirámide de base cuadrada	Pirámide de base cuadrada	Pirámide de base cuadrada	Octaedro

En la **Tabla 17** se muestran las distancias de enlace para los átomos de los ligantes coordinados al metal en cada caso. Observamos el caso de **(Cu)₂(PDTO)(acacF6)₄**, en el cual, se ha coordinado nuevamente el S formando un octaedro, a diferencia de los átomos de N y O, este se encuentra más lejano. Esto nos lleva a proponer que al sustituir el ligante secundario con átomos más electroattractores (**acacF3** por **acacF6**) el centro de cobre tendrá una deficiencia electrónica que compensa al coordinarse con el átomo de azufre. Realizamos la misma analogía para el compuesto **Cu(acac)₂**, el cual está estabilizado por los ligantes **acac**, debido a esto no se forma el complejo con el ligante **PDTO**; al sustituir los grupos metilos por trifluorometilos en la síntesis de **(Cu)₂(PDTO)(acacF3)₄**, la densidad electrónica del cobre disminuye y se compensa al coordinarse con la piridina del ligante primario, formando así una pirámide de base cuadrada. La distancia de Cu-N se alarga ligeramente en el caso del complejo con **acacF3**, sugiriendo que la piridina está más alejada del metal que en los otros casos, por lo que los ligantes monocargados están más cerca al cobre. Comparamos los ángulos de mordida de los ligantes secundarios de los complejos **(Cu)₂(PDTO)(acacF3)₄** y **(Cu)₂(PDTO)(acacF6)₄**, logramos observar que en el caso del compuesto octaédrico el ángulo O-Cu-O es menor, lo que confirma mayor cercanía del ligante **acacF6** al centro metálico; además podemos observar una elongación en los ángulos formados con los átomos correspondientes al ligante **PDTO**.

Tabla 17. Distancias de enlace y ángulos de obtenidos para los complejos de cobre mediante difracción de rayos X de monocristal.

Compuesto	Distancias de enlace (°)	Ángulos (Å)
CuPDTO	Cu(1)-N(1) = 2.01 Cu(1)-S(2) = 2.32	N(2)-Cu(1)-S(2) = 85.21 S(1)-Cu(1)-S(2) = 87.26 N(1)-Cu(1)-S(2) = 168.31
(Cu)₂(PDTO)(acacF3)₄	Cu(1)-N(1) = 2.34 Cu(1)-O(3) = 1.93	O(1)-Cu(1)-O(2) = 92.19 O(1)-Cu(1)-N(1) = 93.54 O(1)-Cu(1)-O(3) = 166.11
(Cu)₂(PDTO)(acacF6)₄	Cu(1)-N(1) = 2.01 Cu(1)-O(3) = 1.96	O(1)-Cu(1)-O(4) = 84.43 N(1)-Cu(1)-S(1) = 87.19

	Cu(1)-S(1) = 2.76	O(1)-Cu(1)-O(2) = 167.56
		O(3)-Cu(1)-N(1) = 173.70
		O(4)-Cu(1)-S(1) = 176.76

Análisis Elemental

Se realizó el análisis elemental de los productos obtenidos una vez que se aislaron y purificaron. El resultado del estudio para los compuestos de coordinación tipo **MPDTO** coincidió con el calculado para el complejo de níquel; en el caso del complejo de cobre el resultado es adecuado a la estructura calculada con una molécula de agua y adicionalmente una molécula de EtOH, con las que cristaliza el compuesto y, que se elucidó por difracción de rayos X de monocristal. Se calculó la composición de **ZnPDTO** y el error resultó arriba del 5 % para H, sin embargo, es la estructura propuesta más cercana a lo encontrado experimentalmente. Para el compuesto de coordinación formado con Bi, encontramos que existen 2 moléculas de agua; el compuesto cristaliza como maclas por lo cual, no se logró elucidar la estructura cristalina mediante difracción de rayos X. Los resultados encontrados se resumen en la **Tabla 18**.

Tabla 18. Análisis elemental de los compuestos tipo **MPDTO**, donde **M = Ni, Cu, Zn y Bi**.

Compuesto	Calculado				Experimental				% Error			
	C	H	N	S	C	H	N	S	C	H	N	S
NiPDTO [Ni(PDTo)](NO ₃) ₂	39.4	4.1	11.5	13.1	39.0	4.2	11.6	12.7	1.0	2.6	1.3	3.2
CuPDTO [Cu(PDTo)](NO ₃) ₂ •H ₂ O EtOH	37.7	4.3	10.9	12.5	37.3	4.4	11.0	12.2	0.8	2.3	0.9	2.7
ZnPDTO [Zn(PDTo)](NO ₃) ₂	38.9	4.0	11.3	12.9	38.3	4.8	11.9	12.5	1.5	19.3	4.9	3.2
BiPDTO [Bi(PDTo)](NO ₃) ₃ •2(H ₂ O)	26.1	3.2	9.5	8.7	26.7	3.4	9.7	8.6	2.2	4.2	1.8	0.4

Tabla 19. Análisis elemental de complejos mixtos de **Ni, Cu y Zn**.

Compuesto	Calculado				Experimental				% Error			
	C	H	N	S	C	H	N	S	C	H	N	S
Ni(PDTo)(acac)₂	55.6	6.1	4.9	11.4	55.4	6.0	5.2	11.2	0.2	0.3	5.4	1.9
(Ni)₂(PDTo)(acacF3)₄	41.8	3.5	2.7	6.2	41.9	3.5	2.9	5.7	0.2	0.2	8.5	7.2
(Ni)₂(PDTo)(acacF6)₄	34.5	1.9	2.2	5.1	34.8	2.6	2.8	4.8	0.6	37.8	25.4	5.0
Cu(acac)₂	45.8	5.3	0	0	45.8	5.4	0	0	0.02	1.6	0	0
(Cu)₂(PDTo)(acacF3)₄	41.4	3.4	2.6	6.1	41.3	3.9	2.9	5.9	0.2	12.3	10.4	2.7
(Cu)₂(PDTo)(acacF6)₄	34.3	1.9	2.2	5.0	34.5	2.0	2.2	4.8	0.7	7.2	2.2	4.5
(Zn)₂(PDTo)(acac)₄	51.9	5.8	3.3	7.7	50.9	5.8	4.2	7.5	1.9	1.2	25.8	2.5

$(Zn)_2(PDTo)(acacF3)_4$	41.2	3.4	2.6	6.1	41.1	3.7	2.7	5.9	0.2	9.5	4.4	3.1
$(Zn)_2(PDTo)(acacF6)_4$	34.2	1.9	2.2	5.0	34.2	2.2	2.7	4.8	0.1	18.8	23.5	4.1

En la **Tabla 19** se muestran los resultados obtenidos del análisis elemental para los complejos mixtos de Ni(II), Cu(II) y Zn(II). En el caso del compuesto $Ni(PDTo)(acac)_2$, el resultado experimental coincide con el reportado; podemos observar que el compuesto formado de cobre con acetilacetato se trata de un bisquelato y confirmamos con este resultado la ausencia del ligante **PDTo**. Adicionalmente, podemos observar que en todos los casos los complejos mixtos con el ligante secundario fluorado (tri- o hexafluorado) deja de coincidir el resultado experimental con lo calculado previamente. A pesar de realizar una recristalización y purificación extra a los compuestos no fue posible disminuir el porcentaje de error.

Espectrometría de masas

Debido a la baja disponibilidad de instrumentación para realizar los estudios por espectrometría de masas, se empleó el método DART+ para llevar a cabo el análisis de los compuestos con pesos moleculares menores a 1000 g/mol, ya que la técnica empleada es utilizada para moléculas con pesos moleculares bajos. En el espectro correspondiente al complejo $NiPDTo$, encontramos que el ion molecular no corresponde a la especie esperada (486 m/z), la señal del ion molecular corresponde al ligante libre **PDTo** (en 304 m/z). Se observó el mismo comportamiento con los compuestos $CuPDTo$ y $ZnPDTo$. En el caso de $BiPDTo$, logramos observar la señal para el ligante libre como la especie predominante y, adicionalmente, encontramos una señal correspondiente a la especie ionizada del complejo en 409 m/z, la cual se conforma por el centro metálico a la que está coordinado un nitrato y la mitad del equivalente del ligante protonado, que se forma en el proceso de fragmentación. Para los complejos $Ni(PDTo)(acac)_2$ y $(Zn)_2(PDTo)(acac)_4$ se observa en sus espectros la señal perteneciente a la especie que se conforma por un centro metálico y un equivalente de ambos ligantes; para el compuesto de zinc este es el ion molecular en 467 m/z, a diferencia del complejo de níquel, en el que predomina el ligante libre. Se presenta el ion molecular en 261 m/z esperado para el compuesto $Cu(acac)_2$. En la **Tabla 20** se resumen los resultados obtenidos.

Tabla 20. Resultados obtenidos mediante espectroscopía de masas por DART+ de los complejos de coordinación obtenidos.

Compuesto	Masa exacta	Ion molecular teórico (m/z)	Ion molecular obtenido (m/z)
$NiPDTo$	486	486	304
$Ni(PDTo)(acac)_2$	560	560	461
$CuPDTo$	491	491	304
$Cu(acac)_2$	261	261	261
$ZnPDTo$	492	492	304
$(Zn)_2(PDTo)(acac)_2$	831	832	467
$BiPDTo$	699	699	409

Voltamperometría Cíclica

Se realizó un estudio preliminar del comportamiento electroquímico de los compuestos sintetizados para determinar sus potenciales redox, debido a la correlación reportada entre el

potencial de media onda con la actividad biológica²⁷, los voltamperogramas fueron adquiridos en potencial de circuito abierto en ambos sentidos (catódico y anódico) a una velocidad determinada (100 mV/s). Logramos replicar los voltamperogramas reportados para el complejo de **NiPDTO**⁵³ y **CuPDTO**⁵² (**Figura 13**), los cuales presentan un comportamiento reversible, el primer complejo presenta dos señales de reducción (-0.68 y -1.24 V) y tres señales de oxidación (-0.52, 0.13 y 1.62 V) en una ventana de -2.0 a 2.5 V, que son asignadas al par Ni^{II}/Ni^I, Ni^I/Ni⁰ y una oxidación de los azufres, respectivamente. Para el complejo de cobre encontramos dos señales de reducción (0.26 y -0.48 V) y dos señales de oxidación (-0.002 y 0.40 V) atribuidas a los pares Cu^{II}/Cu^I y Cu^I/Cu⁰.

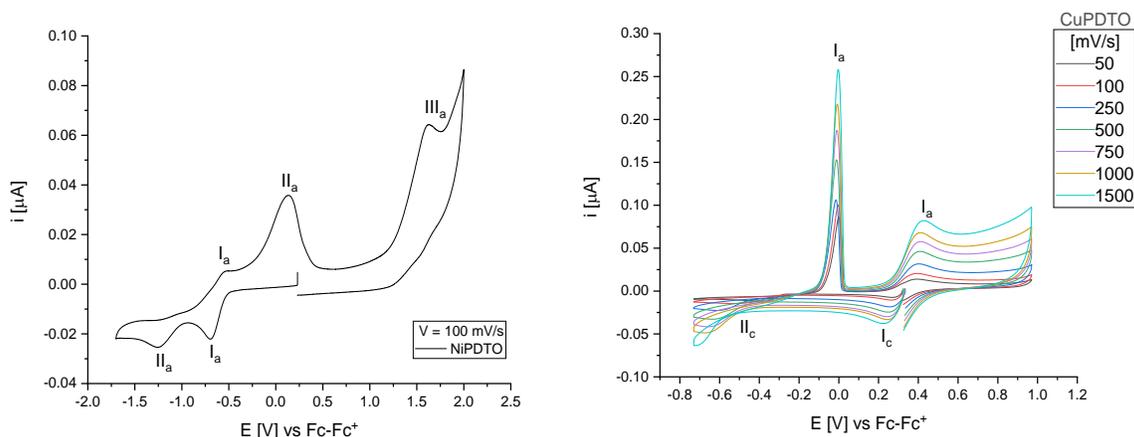


Figura 13. Voltamperogramas de **NiPDTO** (izquierda) y **CuPDTO** (derecha) en dirección catódica.

Al examinar el comportamiento de los compuestos mixtos, encontramos que los voltamperogramas son sistemas más complejos (**Figura 14**), por lo cual se deben estudiar seleccionando las ventanas de potencial adecuadas y a diferentes velocidades para determinar las dependencias de cada señal y así poder determinar adecuadamente los procesos que ocurren.

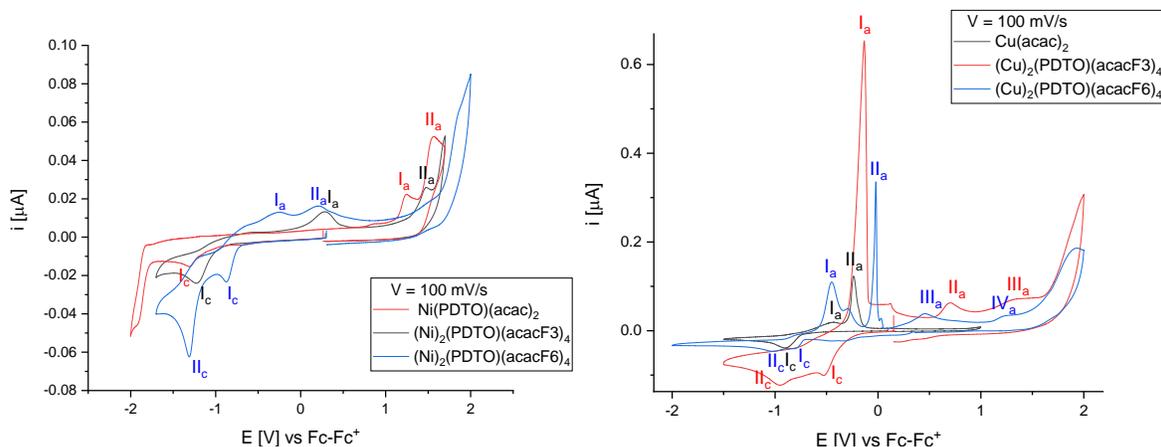


Figura 14. Voltamperogramas de los complejos obtenidos de níquel (izquierda) y cobre (derecha) en dirección catódica.

Conclusiones

Se obtuvieron 10 nuevos compuestos conteniendo el ligante **PDPTO**: 2 del tipo **MDPTO** (con Zn y Bi) además de 8 derivados con ligantes secundarios donadores de O-O:

- De los compuestos obtenidos, los del tipo **MPDPTO** presentan una coordinación del ligante **PDPTO** tetradentada, con **M = Zn y Bi**; **Ni(PDPTO)(acac)₂** tiene al ligante primario como monodentado; el ligante primario se coordina al complejo **(Cu)₂(PDPTO)(acacF6)₄** como ligante tetradentado puente, bidentado a cada metal con un átomo de N y un átomo de S; los compuestos con la fórmula **(M)₂(PDPTO)(L_{o-o})₄** restantes, contienen el ligante **PDPTO** como bidentado puente entre

dos centros metálicos, enlazado a través de los nitrógenos al metal correspondiente, con **M = Ni, Cu y Zn**.

- La conductividad de los complejos **MPDTO** mostró un comportamiento de electrolito 1:2, lo cual indica que en solución los nitratos están fuera de la esfera de coordinación; en el caso de **BiPDTO**, se encuentra un nitrato coordinado a la esfera de coordinación. Esto se confirma con los estudios de RMN multinuclear y RPE, donde podemos observar la quelatación del ligante primario como tetradentado en los complejos tipo **MPDTO**.
- Mediante experimentos de RMN multinuclear se analizó la conectividad y composición de los compuestos mixtos de Zn, lo cual extrapolamos a los complejos obtenidos con Ni y que coincide con las estructuras encontradas por difracción de rayos X de monocristal para los compuestos de Cu; los compuestos mixtos presentan una composición bimetálica donde, un ligante primario puentea ambos centros metálicos y, estos a su vez, están quelatados por dos equivalentes del ligante secundario, a excepción de **Ni(PDTO)(acac)₂**, que resulta ser un complejo mononuclear.
- Las geometrías propuestas para los compuestos de cobre a partir de los datos obtenidos de RPE se confirmaron por difracción de rayos X de monocristal; se obtuvieron 4 compuestos con diferentes geometrías esto debido a la coordinación y descoordinación del ligante **PDTO**. Podemos observar la versatilidad de coordinación del ligante **PDTO** en la obtención de diferentes geometrías con un mismo metal, debido a la acidez del centro metálico y los sitios disponibles en la esfera de coordinación. Para el complejo **Cu(acac)₂** se muestra una descoordinación del ligante primario, confirmando la preferencia del metal por los ligantes monocargados. Al realizar la síntesis de los complejos con ligantes más electroattractores (**acacF3** y **acacF6**) el centro metálico tendrá una deficiencia electrónica que compensa al coordinarse al **PDTO** a través de los N de la piridina, para formar una pirámide de base cuadrada en el caso de **(Cu)₂(PDTO)(acacF3)₄** y, una geometría octaédrica, al coordinarse a través de los átomos de N y S en la obtención de **(Cu)₂(PDTO)(acacF6)₄**.
- El modo de adición en la síntesis afecta a los productos esperados, esto debido a la competencia entre ambos ligantes, ya que existen diferencias entre los átomos donadores y la carga de los ligantes secundarios, lo cual se ve reflejado en una mayor afinidad del metal por los ligantes donadores de O-O debido a su basicidad y dureza. El **PDTO** al ser un ligante flexible de cadena abierta, se ordena de la manera preferencial de los metales y los ligantes secundarios, lo cual se demuestra en sus diferentes modos de coordinación: tetradentado, monodentado, bidentado puente y tetradentado puente.
- Se realizó un estudio preliminar por voltamperometría cíclica, en el cual se pudo observar que el comportamiento electroquímico de los compuestos mixtos es más complejo que los sistemas de **MPDTO**, ya que surgen nuevas señales, lo que sugiere que se involucran diferentes procesos para los que se requiere de más experimentos para identificarlos correctamente.

Perspectivas

- Realizar estudios de voltamperometría cíclica para asignar adecuadamente las señales y los procesos redox que se llevan a cabo, a diferentes velocidades y seleccionando adecuadas ventanas de potencial para determinar la dependencia de las señales que se presentan en los voltamperogramas y determinar los potenciales redox de barrido.
- Examinar la actividad antiparasitaria de los complejos obtenidos.
- Llevar a cabo la síntesis de los complejos en diferente modo de adición para lograr obtener los complejos mixtos propuestos y comparar su actividad biológica.

Bibliografía

1. Goodwin, H. A. & Lions, F. Quadridentate Chelate Compounds. II. *J Am Chem Soc* **82**, (1960).
2. Humphrey, D. G., Fallon, G. D. & Murray, K. S. Electrically conducting TCNQ derivatives of copper sulphur/nitrogen chelates; structure of a novel semiconducting complex [Cu(pdto)(TCNQ)]₂ which contains N-bonded TCNQ(pdto)

- = 1,8-di-2-pyridyl-3,6- dithiaoctane; TCNQ = 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane). *J Chem Soc Chem Commun* (1988) doi:10.1039/C39880001356.
3. Mahadevan, S., Indira, S. & Palaniandavar, M. Spectroscopic and voltammetric studies of certain copper complexes bound to calf thymus DNA. *Proceedings / Indian Academy of Sciences* **106**, (1994).
 4. Usha, S. & Palaniandavar, M. Novel, selective and co-operative assembly of cyclodextrins around [1,8-bis(pyridin-2-yl)-3,6-dithiaoctane]copper(II). *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions* (1996) doi:10.1039/dt9960002609.
 5. Ortiz-Frade, L. A. *et al.* Synthesis and spectroelectrochemical studies of mixed heteroleptic chelate complexes of ruthenium(II) with 1,8-bis(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctane (pdto) and substituted 1,10-phenanthrolines. *Inorg Chem* **42**, (2003).
 6. Ortiz-Frade, L., Manríquez, J., González, I., Ruiz-Azura, L. & Moreno-Esparza, R. Chronoamperometric study and X-ray analysis of Ru(II)-pdto (1,8-bis-(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctane) complexes with substituted 1,10-phenanthrolines. *Polyhedron* **29**, (2010).
 7. Castineiras, A., Paredes, M. V. & Hiller, W. Struktur von 1,8-Di-2-pyridyl-3,6-dithiaoctan, C₁₆H₂₀N₂S₂. *Acta Crystallogr C* **40**, 2078–2079 (1984).
 8. Kolotilov, S. V., Goreshnik, E. A., Pavlishchuk, V. V. & Yatsimirskii, K. B. Palladium(II) Complexes with Polydentate Sulfur-and Nitrogen-Containing Ligands. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **45**, (2000).
 9. Brubaker, G. R. *et al.* Crystal and molecular structures of (1,8-bis(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctane)copper(I) hexafluorophosphate and perchlorato(1,8-bis(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctane)copper(II) perchlorate: stereodynamics of the copper(II)-copper(I) couple. *Inorg Chem* **18**, 299–302 (1979).
 10. Ramírez-Delgado, V. *et al.* First example of bridge mono-coordination mode for the ligand 1,8-bis-(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctane (pdto) in a Co(II) tetrahedral complex. *Polyhedron* **74**, (2014).
 11. Castineiras, A., Hiller, W., Paredes, M. V., Sordo, J. & Strähle, J. The crystal structure of S-cis-diaqua[bis(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctane]cobalt(II) diperchlorate. *Acta Crystallogr A* **40**, C302–C302 (1984).
 12. Castineiras, A., Hiller, W., Strähle, J., Paredes, M. V. & Sordo, J. Diaqua(1,8-di-2-pyridyl-3,6-dithiaoctan-N,S,S',N')cobalt(II)-diperchlorat, [Co(C₁₆H₂₀N₂S₂)(H₂O)₂](ClO₄)₂. *Acta Crystallogr C* **41**, 41–43 (1985).
 13. Carver, P. L. Metals in Medicine: The Therapeutic Use of Metal Ions in the Clinic. *Metal ions in life sciences* vol. 19 Preprint at <https://doi.org/10.1515/9783110527872-007> (2019).
 14. Franz, K. J. & Metzler-Nolte, N. Introduction: Metals in Medicine. *Chemical Reviews* vol. 119 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00685> (2019).
 15. Medici, S. *et al.* Noble metals in medicine: Latest advances. *Coordination Chemistry Reviews* vol. 284 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.08.002> (2015).
 16. Karges, J. Combining Inorganic Chemistry and Biology: The Underestimated Potential of Metal Complexes in Medicine. *ChemBioChem* vol. 21 Preprint at <https://doi.org/10.1002/cbic.202000397> (2020).
 17. Zamble, D. Introduction to the Biological Chemistry of Nickel. in *RSC Metallobiology* vols 2017-January (2017).
 18. Kaim, W., Rall, J. & Rall, J. Copper A ‘Modern’ Bioelement. *Angewandte Chemie (International Edition in English)* **35**, (1996).
 19. Berreau, L. M. Zinc in Biology. in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications* vol. 3 (2013).
 20. Mahony, D. E. *et al.* Antimicrobial activities of synthetic bismuth compounds against *Clostridium difficile*. *Antimicrob Agents Chemother* **43**, (1999).
 21. Briand, G. G. & Burford, N. Bismuth Compounds and Preparations with Biological or Medicinal Relevance. *Chem Rev* **99**, (1999).
 22. Dawara, L., Joshi, S. C. & Singh, R. V. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial and Antispermatic Activity of Bismuth(III) and Arsenic(III) Derivatives of Biologically Potent Nitrogen and Sulfur Donor Ligands. *Int J Inorg Chem* **2012**, (2012).
 23. Moosun, S., Lallouo, S. J. & Bhowon, M. G. Metal complexes of diaryl and 2,2'-dipyridyl disulfides. *Journal of Sulfur Chemistry* vol. 33 Preprint at <https://doi.org/10.1080/17415993.2012.719897> (2012).
 24. Johnson, P. J. Metronidazole and drug resistance. *Parasitology Today* vol. 9 Preprint at [https://doi.org/10.1016/0169-4758\(93\)90143-4](https://doi.org/10.1016/0169-4758(93)90143-4) (1993).
 25. Hernández-Ayala, L. F. *et al.* Heteroleptic Ni^{II} complexes: Synthesis, structural characterization, computational studies and amoebicidal activity evaluation. *J Inorg Biochem* **206**, (2020).
 26. Toledano-Magaña, Y. *et al.* Water-Soluble Ruthenium (II) Chiral Heteroleptic Complexes with Amoebicidal in Vitro and in Vivo Activity. *J Med Chem* **60**, (2017).
 27. Cedillo-Gutiérrez, E. L. *et al.* Identification of descriptors for structure-activity relationship in ruthenium (II) mixed compounds with antiparasitic activity. *Eur J Med Chem* **189**, (2020).

28. Hernández-Ayala, L. F., Novoa-Ramírez, C. S., Reina, M. & Ruiz-Azuara, L. Mixed Ru (II) Complexes Containing Diseleno-Ligand and α,β -Diketones Donors with Anticancer Activity. Synthesis, Characterization, Electrochemical and DFT Studies. *Eur J Inorg Chem* **2021**, 4856–4867 (2021).
29. Jayashree, B. S., Nikhil, P. S. & Paul, S. Bioisosterism in Drug Discovery and Development - An Overview. *Med Chem (Los Angeles)* **18**, 915–925 (2022).
30. George A. Patani & Edmond J. LaVoie. Bioisosterism: A Rational Approach in Drug Design. *Chem. Rev.* **96**, 3147–3176 (1996).
31. Lúdia Moreira Lima & Eliezer J. Barreiro. Bioisosterism: A Useful Strategy for Molecular Modification and Drug Design. *Curr Med Chem* **12**, 23–49 (2005).
32. Sarniguet, C. *et al.* Water-soluble ruthenium complexes bearing activity against protozoan parasites. *Biol Trace Elem Res* **159**, (2014).
33. Miserachs, H. G. *et al.* Antitumor and antiparasitic activity of novel ruthenium compounds with polycyclic aromatic ligands. *J Inorg Biochem* **150**, (2015).
34. Abu Ali, H. *et al.* Synthesis, characterization and biological activity of new mixed ligand complexes of Zn(II) naproxen with nitrogen based ligands. *Eur J Med Chem* **89**, (2015).
35. Demoro, B. *et al.* Potential mechanism of the anti-trypanosomal activity of organoruthenium complexes with bioactive thiosemicarbazones. *Biol Trace Elem Res* **153**, (2013).
36. Fricker, S. P. *et al.* Metal compounds for the treatment of parasitic diseases. *J Inorg Biochem* **102**, (2008).
37. García-Ramos, J. C. *et al.* Potential cytotoxic and amoebicide activity of first row transition metal compounds with 2,9-bis-(2',5'-diazahexanyl)-1,1-phenanthroline (L1). *Dalton Transactions* **41**, (2012).
38. Ge, R. & Sun, H. Bioinorganic chemistry of bismuth and antimony: Target sites of metallodrugs. *Acc Chem Res* **40**, (2007).
39. A. Bain, G. & F. Berry, J. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *J Chem Educ* **85**, (2008).
40. Alexis Eduardo Guerra. Tesina de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. (2021).
41. Lebrun, P. C., Lyon, W. D. & Kuska, H. A. Crystal structure of bis(2,4-pentanedionato)copper(II). *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research* **16**, 889–893 (1986).
42. Geary, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coord Chem Rev* **7**, (1971).
43. Moreno, y. *Et al.* Magnetic and structural study of unsolvated [Cu(acac)₂], (acac= acetylacetonate). *Journal of the chilean chemical society* **58**, 2122–2124 (2013).
44. Hathaway, B. J. The correlation of the electronic properties and stereochemistry of mononuclear {CuN₄₋₆} chromophores. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 1196–1199 (1972) doi:10.1039/DT9720001196.
45. Basu, P. Use of EPR spectroscopy in elucidating electronic structures of paramagnetic transition metal complexes. *J Chem Educ* **78**, (2001).
46. Hathaway, B. J. & Billing, D. E. The electronic properties and stereochemistry of mono-nuclear complexes of the copper(II) ion. *Coord Chem Rev* **5**, 143–207 (1970).
47. Garribba, E. & Micera, G. The determination of the geometry of Cu(II) complexes. An EPR spectroscopy experiment. *J Chem Educ* **83**, 1229–1232 (2006).
48. Antholine, W. E. Low Frequency EPR of Cu²⁺ in Proteins. in *Biomedical EPR, Part A: Free Radicals, Metals, Medicine, and Physiology* (2006). doi:10.1007/0-387-26741-7_14.
49. Sharples, K. M. *et al.* An ENDOR and DFT analysis of hindered methyl group rotations in frozen solutions of bis(acetylacetonato)-copper(II). *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 15214 (2013).
50. Sakaguchi, U. & Addison, A. W. Spectroscopic and redox studies of some copper(II) complexes with biomimetic donor atoms: implications for protein copper centres. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 600–608 (1979) doi:10.1039/DT9790000600.
51. Nikles, D. E., Powers, M. J. & Urbach, F. L. *Copper(II) Complexes with Tetradentate Bis(Pyridyl)-Dithioether and Bis(Pyridyl)-Diamine Ligands. Effect of Thioether Donors on the Electronic Absorption, Redox Behavior, and EPR Parameters of Copper(II) Complexes.* *Inorg. Chem* vol. 22 <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (1983).
52. Rodríguez-Torres, D. *et al.* Biological study and electrochemical characterization of Cu(II) and 1,8-bis-(2-pyridyl)-3,6-dithiooctane (pdto) complex. *Polyhedron* **28**, (2009).
53. Ramírez-Delgado, V. *et al.* A range of nitrate coordination modes in Ni^{II} complexes with the versatile ligand 1,8-bis(2-pyridyl)-3,6-dithiooctane: Structural, spectroscopic, electrochemical, and theoretical studies. *Eur J Inorg Chem* **2015**, (2015).