



Universidad de los Andes
Facultad de Ciencias
Departamento de Química
Laboratorio de Organometálicos

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**SÍNTESIS POR MÉTODOS LIBRES DE DISOLVENTES Y CARACTERIZACIÓN
ESPECTROSCÓPICA DE LOS COMPLEJOS DIMETILGLIOXIMATOS DE Cr(II),
Mn(II) y Fe(II).**

Br. Luis Miguel Barrientos Contreras.

Tutor: Dr. Ricardo R. Contreras.

Co-tutor: MSc. Fernando Bellandi.

Mérida, 2019

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por permitirme cumplir esta meta.

A la ilustre Universidad de Los Andes, institución responsable de mi formación académica y científica.

A mi tutor el Dr. Ricardo R. Contreras, por su constante apoyo en el desarrollo del proyecto de trabajo especial de grado y por todas sus enseñanzas.

A mi cotutor el M.Sc. Fernando Bellandi, por su apoyo en el desarrollo de este proyecto de investigación.

A los profesores José Nelson Aranguren y Pedro Rodríguez por su apoyo a la revisión de este trabajo especial de grado.

Al laboratorio de Docencia de Química Inorgánica: Técnicos: Javier Herrera y Carolina Zabala, y al Laboratorio de cinética y Catálisis por su ayuda en la caracterización de los compuestos evaluados.

Al laboratorio de Electroquímica: Profesores: Enrique Millán, Luigi Manfredy, Pedro Rodríguez, Yris Martínez. Técnico: Alexander Laguna.

A mi familia por su apoyo incondicional. Mamá, papá, hermanos, los amo. A mi abuela Rosario que con su espíritu educador me ha guiado en cada etapa de mis estudios. A mis tíos: Dilia, Dubraska, Leonardo, Marta, Reinaldo, Yaniuska, gracias por su apoyo y ayuda.

A quienes me presentaron esta hermosa carrera a través de las olimpiadas de química, y me enseñaron valores y principios que hicieron de mí un mejor estudiante y una mejor persona, Lic. Pedro Contreras, M.Sc. Aura Sarmiento, M.Sc. Amalia Torrealba, y demás miembros de AVOQUIM.

A mi amigo Rominger, con quien he aprendido, compartido, y me ha acompañado durante 20 años, eres un hermano para mí.

A mis amigos: Eibber, Heiter, Jerica, Leidy, María Gabriela, María Teresa, Marielin, Michaelle, Ruben, Valeria, siempre recordaré los momentos compartidos, y a todas aquellas personas que durante la carrera me topé su linda amistad, muchas gracias.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	1
INDTRODUCCIÓN.....	2
MARCO TEÓRICO.....	5
LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN	5
Historia de la química de coordinación	6
Teorías de enlace en la química de coordinación	9
METALES DE TRANSICIÓN.....	16
LIGANDOS.....	17
REACCIONES LIBRES DE DISOLVENTE.....	18
Mecanoquímica	20
Alta temperatura	30
Microondas	34
Síntesis en alta presión	41
ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN.....	44
HIPÓTESIS.....	45
OBJETIVOS.....	46
OBJETIVO GENERAL.....	46
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	46
METODOLOGÍA	47
REACTIVOS.....	48
MATERIALES Y EQUIPOS	49
SÍNTESIS	49
MÉTODOS DE SÍNTESIS LIBRES DE DISOLVENTES	51
MECANOQUÍMICA.....	51
Síntesis del diacuo[bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')]manganeso(II).....	51
Síntesis del bis(piridina- κN)[bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')]hierro(II).	52
Síntesis del [bis(dimetilglioxima- κ^2N,N')oxocromo(II)].....	53

SÍNTESIS CON TEMPERATURA EN AUSENCIA DE DISOLVENTE	54
Síntesis del diacuo[bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')]manganeso(II).....	55
Síntesis del bis(piridina- κN)[bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')]hierro(II).	56
Síntesis del [bis(dimetilglioxima- κ^2N,N')oxocromo(II)].....	57
MICROONDAS.....	57
Síntesis del diacuo[bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')]manganeso(II).....	57
Síntesis del bis(piridina- κN)[bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')]hierro(II).	58
Síntesis del [bis(dimetilglioxima- κ^2N,N')oxocromo(II)].....	60
ALTA PRESIÓN	62
Síntesis del [bis(dimetilglioxima- κ^2N,N')oxocromo(II)].....	62
ANÁLISIS DE RESULTADOS	63
CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	65
Espectroscopia de absorción electrónica (UV-vis).....	65
Estudio de la relación metal:ligando (Método de Jobs).....	70
Método de la relación molar.	72
Cálculo de la constante de formación	75
Espectroscopía vibracional (FT-IR)	79
CÁLCULO COMPUTACIONAL.....	89
ESTUDIO ELECTROQUÍMICO	105
Medidas de conductividad.....	105
Cálculo de la constante de formación	106
CONCLUSIONES.....	110
RECOMENDACIONES	111
BIBLIOGRAFÍA	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Compuestos sintetizados por BM. Tassaert en 1798. (a) Compuesto amarillo: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ y (b) Compuesto violeta: $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	6
Figura 2. Imagen de Alfred Werner (1866-1919), premio Nobel de Química 1913 (adaptada de la referencia 25).	7
Figura 3. Disociación de los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ y $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	8
Figura 4. Isómeros estructurales del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ sintetizados por Werner y sus colaboradores.	9
Figura 5. Diagrama de orbitales híbridos para un complejo d^8 plano-cuadrado diamagnético.	12
Figura 6. Principio general de la teoría de campo cristalino para un complejo octaédrico: El ion metálico central Mn^+ se encuentra rodeado, en los ejes de un octaedro, por los ligandos que son considerados como cargas negativas puntuales.	14
Figura 7. Representación de las funciones de distribución angular de los cinco orbitales d de un metal de transición.....	14
Figura 8. Representación del desdoblamiento de los cinco orbitales d degenerados de un metal de transición (Mn^+) por efecto de los seis ligandos que lo rodean en una simetría octaédrica.....	15
Figura 9. Serie espectroquímica de algunos ligandos monodentados.....	15
Figura 10. Cambio de color en los complejos isómeros $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_4^{2-}$ rosado pálido y $[\text{CoCl}_4](\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ azul oscuro.....	17
Figura 11. Reacción de metátesis entre el BaSO_4 y el Na_2CO_3	22
Figura 12. Imagen de Mathew Carey Lea (1823-1897) (adaptada de la referencia 48).	23
Figura 13. Descomposición mecanoquímica de los bromatos alcalinos estudiada por Boldyrew et al.....	24
Figura 14. Diagrama de molinos motorizados. a) Molino mezclador y b) molino planetario.....	26
Figura 15. Pulsos de intensidad contra el tiempo de pausa y de molienda en la mecanoquímica (adaptación de la referencia 7).	26
Figura 16. Aplicaciones de la mecanoquímica.	27

Figura 17. Diferentes formas en que puede se puede arreglar una mezcla de sólidos de componentes A y B.....	28
Figura 18. Diferentes tipos de segregación de una mezcla de componentes A y B....	29
Figura 19. Esquema del proceso de síntesis autopropagable a altas temperaturas (adaptada de la referencia 64).	33
Figura 20. Espectro electromagnético (adaptación de la referencia 75).	35
Figura 21. Influencia del campo eléctrico con moléculas dipolares (adaptación de la referencia 85).....	36
Figura 22. Esquemas de (a) calentamiento convencional donde la temperatura en la superficie exterior superior a la temperatura interna y (b) por microondas (adaptación de la referencia 75).....	36
Figura 23. Tipos de interacción de las microondas con los materiales (adaptación de la referencia 76).....	37
Figura 24. Gradiente de temperatura en un sólido sometido a: (a) calentamiento convencional y (b) exposición a microondas (adaptación de la referencia 34).	39
Figura 25. Modos de funcionamiento en un microondas: (a). Monomodo (horno doméstico). (b). Horno de microondas para laboratorio (adaptación de la referencia 34).	40
Figura 26. Reactor Parr de alta presión con sistema de agitación y calentamiento. ..	42
Figura 27. Reacción para la formación del complejo $[\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2]$	50
Figura 28. Reacción para la formación del complejo $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	50
Figura 29. Reacción para la formación del complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$	50
Figura 30. Materiales empleados en la síntesis mecanoquímica. (a) Mortero y mazo de cerámica. (b) Bolsa seca.	51
Figura 31. (a) Horno de reacción tubular Thermo Scientific, modelo Lindberg Blue M. (b) Tubo de reacción schlenk. (c) Sistema de reacción para la síntesis con temperatura en ausencia de disolvente.....	54
Figura 32. Sistema empleado en las síntesis microondas.	57
Figura 33. Pulsos de irradiación y relajación empleados en las síntesis microondas.60	
Figura 34. Rendimientos de las síntesis microondas de los complejos $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ y $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$ a diferentes potencias.	60

Figura 35. Sistema empleado para la síntesis del complejo $\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2$ a alta presión.....	62
Figura 36. Espectro de absorción electrónica del ligando dmgH_2 a $1,5 \times 10^{-5}$ M en CH_3OH	66
Figura 37. Espectro de absorción electrónica del ligando piridina a $2,5 \times 10^{-5}$ M en CH_3OH	66
Figura 38. Espectro de absorción electrónica del complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$ sintetizado por vía tradicional; $1,8 \times 10^{-5}$ M en CH_3OH	66
Figura 39. Espectro de absorción electrónica del complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$ sintetizado por mecanoquímica; $1,8 \times 10^{-5}$ M en CH_3OH	66
Figura 40. Espectro de absorción electrónica del complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$ sintetizado con temperatura; $1,6 \times 10^{-5}$ M en CH_3OH	67
Figura 41. Espectro de absorción electrónica del complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$ sintetizado por microondas; $1,8 \times 10^{-5}$ M en CH_3OH	67
Figura 42. Espectros UV-visible superpuestos.....	67
Figura 43. Variación de los espectros de absorción de las soluciones 1 a la 11.	71
Figura 44. Gráfica de Job obtenido para el complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$	72
Figura 45. Espectros UV-vis de las soluciones preparadas.....	74
Figura 46. Gráfico de la relación molar.....	74
Figura 47. Variación de la diferencia de absorptividad contra el cuadrado de la concentración de ligando y gráfica calculada empleando los valores de K_f y $\Delta\epsilon$ calculados.	77
Figura 48. Mínimo ajustado para la derivada de $g(K_f, \Delta\epsilon)$	78
Figura 49. Espectro infrarrojo del ligando dmgH_2	80
Figura 50. Espectro infrarrojo del complejo $[\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2]$	82
Figura 51. Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	84
Figura 52. Espectro infrarrojo del ligando piridina.....	86
Figura 53. Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$	88
Figura 54. Geometrías de mínima energía determinadas para los ligandos dmgH_2 y piridina. (a) dmgH_2 geometría de entrada. (b) dmgH_2 , PM6. (c) dmgH_2 , PM7. (d) piridina, PM6. (e) piridina, PM7.	94

Figura 55. Geometrías de mínima energía determinadas para los complejos. (a) $[\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2]$, PM6. (b) $[\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2]$, PM7. (c) $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ PM6., (d) $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, PM7. (e) $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$, PM6. (f) $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$, PM7.....	95
Figura 56. Diagrama de energía para la estructura de la dmgH_2	96
Figura 57. Estructura de mínimo local de energía para la dmgH_2	96
Figura 58. Variación de la conductividad molar contra el cuadrado de la concentración de ligando y gráfica calculada empleando los valores de K_f y Λ_{ML2} calculados.	107
Figura 59. Mínimo ajustado para la derivada de $g(K_f, \Lambda_{ML2})$	109

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de ácidos y bases según la teoría HSAB de Pearson.	11
Tabla 2. Propiedades físicas y marcas comerciales de los reactivos empleados.	48
Tabla 3. Tiempos de molienda y relajación empleados en la activación de los ligandos y las síntesis mecanoquímicas.....	53
Tabla 4. Cantidades de reactivos empleadas en las síntesis con temperatura en ausencia de disolvente.....	56
Tabla 5. Pulsos de irradiación y relajación y tiempos de reacción empleados en las síntesis microondas.	59
Tabla 6. Rendimientos de las reacciones vía microondas empleando diferentes potencias.....	61
Tabla 7. Resultados obtenidos en la síntesis de los complejos.....	64
Tabla 8. Asignación de las bandas obtenidas en los espectros UV-Vis para los ligandos y el complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$ obtenido por los distintos métodos de síntesis libres de disolvente.	68
Tabla 9. Soluciones preparadas para el método de Jobs.....	71
Tabla 10. Soluciones preparadas para el método de relación molar.	73
Tabla 11. Concentraciones empleadas y absorbancia para los cálculos realizados por métodos computacionales.....	76

Tabla 12. Asignación de las bandas de infrarrojo en el ligando dmgH ₂	80
Tabla 13. Asignación de las bandas de infrarrojo para el complejo [CrO(dmgH ₂) ₂]....	83
Tabla 14. Asignación de las bandas de infrarrojo del complejo [Mn(dmgH) ₂ (H ₂ O) ₂].	85
Tabla 15. Asignación de las bandas del espectro IR de la piridina.	87
Tabla 16. Asignación de las bandas del IR para el complejo [Fe(dmgH) ₂ (py) ₂] sintetizado por los distintos métodos de síntesis.	89
Tabla 17. Datos obtenidos para los cálculos computacionales de los ligandos dmgH ₂ y piridina.	91
Tabla 18. Datos obtenidos para los cálculos computacionales de los complejos [CrO(dmgH ₂) ₂] [Mn(dmgH) ₂ (H ₂ O) ₂] y [Fe(dmgH) ₂ (py) ₂].	92
Tabla 19. Distancias de enlace (Å) reportadas y calculadas para la dmgH ₂	97
Tabla 20. Ángulos de enlace reportados y calculados para la dmgH ₂	97
Tabla 21. Distancias de enlace (en Å) reportadas y calculadas para la piridina.	98
Tabla 22. Ángulos de enlace (en °) reportados y calculados para la piridina.	99
Tabla 23. Distancias de enlace (Å) calculadas para los complejos [CrO(dmgH ₂) ₂], [Mn(dmgH) ₂ (H ₂ O) ₂] y [Fe(dmgH) ₂ (py) ₂].	100
Tabla 24. Ángulos de enlace calculados para los complejos [CrO(dmgH ₂) ₂], [Mn(dmgH) ₂ (H ₂ O) ₂] y [Fe(dmgH) ₂ (py) ₂].	101
Tabla 25. Frecuencias de infrarrojo calculadas para la dmgH ₂	102
Tabla 26. Frecuencias de infrarrojo calculadas para el complejo [CrO(dmgH ₂) ₂].	102
Tabla 27. Frecuencias calculadas para el complejo [Mn(dmgH) ₂ (H ₂ O) ₂].	103
Tabla 28. Frecuencias calculadas para la piridina.	103
Tabla 29. Frecuencias calculadas para el complejo [Fe(dmgH) ₂ (py) ₂].	104
Tabla 30. Medidas de conductividad de los compuestos en metanol.	105
Tabla 31. Intervalos de conductancias molares (Λ _M) que son de esperar para electrolitos de 2, 3, 4 y 5 iones (~10 ⁻³ M) en algunos disolventes comunes a 25°C.	106

Tabla 32. Concentraciones empleadas y absorbancia para los cálculos realizados por métodos computacionales.....	108
---	-----

ÍNDICE DE ECUACIONES.

Ecuación 1. Cálculo de la absorbancia corregida.....	70
Ecuación 2. Ecuación química y constante de equilibrio del sistema en estudio.....	75
Ecuación 3. Ecuación de Lamber-Beer para el sistema en estudio	75
Ecuación 4. Ecuación para la determinación de la constante de formación K_f	75
Ecuación 5. Función de la sumatoria del cuadrado de la diferencia entre los valores calculados y, los valores medidos experimentalmente	77
Ecuación 6. Ecuación para la conductividad molar.....	105
Ecuación 7. Relación entre la conductividad medida y la concentración del ligando.	106
Ecuación 8. Función de la sumatoria del cuadrado de la diferencia entre los valores calculados y, los valores medidos experimentalmente	108

RESUMEN

Se desarrolló la caracterización del proligando dimetilglioxima (dmgH_2) y, empleando métodos de síntesis libre de disolvente, en este caso, síntesis mecanoquímica, vía microondas (metodologías de la química verde) o síntesis con temperatura en ausencia de disolvente y, por otro lado, síntesis en alta presión, todas metodologías de la química verde, se sintetizaron los complejos dimetilglioximatos de cromo(II), manganeso(II) y hierro(II): ($[\text{bis}(\text{dimetilglioxima-}\kappa^2\text{N,N})\text{oxocromo(II)}]$), $[\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2]$; $\{\text{diacuo}[\text{bis}(\text{dimetilglioximato-}\kappa^2\text{N,N})]\text{manganeso(II)}\}$, $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$; y $\{\text{bis}(\text{piridina-}\kappa\text{N})[\text{bis}(\text{dimetilglioximato-}\kappa^2\text{N,N})]\text{hierro(II)}\}$, $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$. Los complejos fueron purificados y caracterizados mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR), espectroscopia de absorción electrónica (UV-Vis) y conductividad. Adicionalmente, para determinar la relación metal:ligando y la constante de formación (K_f), se utilizaron los métodos espectrofotométricos como el método de Job, el método de la relación molar y, por otro lado, el método conductimétrico. También se realizaron cálculos de química computacional, utilizando el programa MOPAC2016, con las bases de cálculo PM6 y PM7, tanto para la dimetilglioxima como de los complejos tipo $\text{M}(\text{dmgH})_2$, a fin de obtener parámetros termodinámicos y estructurales de interés, y comparar las propiedades espectroscópicas observadas, con las obtenidas a partir del cálculo computacional.

PALABRAS CLAVE: Química de coordinación, síntesis libre de disolvente, química verde, dimetilglioxima, metales de transición.

INDTRODUCCIÓN

Con el objetivo de disminuir el impacto de las actividades (de investigación e industriales) que la química tiene sobre el medioambiente, se han desarrollado métodos y técnicas dentro de lo que se conoce como “química verde”. Una de las estrategias, enmarcadas dentro de los doce principios de la química verde [1], plantea optimizar la energía y el tiempo empleado en las reacciones químicas tradicionales, incorporando nuevas tecnologías como el uso del microondas, la síntesis mecanoquímica, la síntesis mediante alta temperatura y síntesis en alta presión [2].

En el caso de la síntesis microondas, la energía se transmite directamente a los reactantes sin tener que esperar que se transmita al recipiente de reacción y luego del recipiente a los reactivos, como sería el caso de una síntesis por métodos convencionales [3]. El uso de este tipo de método gana cada vez más importancia, y la síntesis asistida por microondas generalmente es más rápida, eficiente [4], limpia, y económica que los métodos de síntesis desarrollados por métodos convencionales, especialmente en el caso de la síntesis de compuestos de coordinación, organometálicos y nuevos materiales con importancia industrial y tecnológica [5].

Adicionalmente, la síntesis mecanoquímica (también llamada “mecanosíntesis”), hace referencia a las reacciones inducidas por la transferencia de energía mediante molienda; normalmente los reactivos son sólidos y es más probable que puedan reaccionar de manera cuantitativa con o sin disolventes añadidos [6]. Esta técnica se ha popularizado en las últimas décadas, debido a las ventajas que tiene frente a procedimientos tradicionales, especialmente tomando en cuenta que se omite la adición de disolventes, lo que se traduce en una disminución del gasto y del impacto sobre el medioambiente, en función de la disminución de los desechos [7-9]. Es importante mencionar que las tasas de recuperación de disolventes son sólo de entre

el 50 y el 80 %, lo que significa una pérdida económica importante para los procedimientos de interés industrial.

Por otro lado, los compuestos de coordinación se han desarrollado y han entrado a formar parte en casi todos los aspectos de la vida cotidiana, a causa de las diversas propiedades que se obtienen al contar en su estructura química con metales de transición, los cuales tienen una gran variedad de estados de oxidación, que le confieren a estos materiales importantes propiedades catalíticas [10], electroquímicas [11], farmacológicas [12], industriales y otras [13].

Los compuestos de coordinación tienen una notable versatilidad en lo que respecta a las posibles aplicaciones, entre ellas, aplicaciones en el área de la biomedicina [14] o la bioinorgánica [15]. Debido a que la mayoría de los fenómenos biológicos se llevan a cabo a escala nanométrica y con la presencia de metales de transición, se han desarrollado y diseñado compuestos modelo que tratan de reproducir las propiedades de los sistemas inorgánicos en las metalobiomoléculas. En tal sentido, se ha venido adelantando una nueva área conocida como “biomimética inorgánica”, la cual desarrolla moléculas de bajo molecular que hacen mímica de las propiedades de los metales de los sistemas biológicos, y que nos permiten comprender mejor las relaciones estructura/reactividad en las reacciones de interés bioquímico [16].

En el presente trabajo de investigación, se busca caracterizar el proligando dimetilglioxima (2,3-butanodionadioxima; dmgH_2) y, empleando métodos de síntesis libre de disolvente, en este caso, síntesis mecanoquímica, vía microondas o síntesis con temperatura en ausencia de disolvente y, por otro lado, síntesis en alta presión, todas metodologías de la química verde, sintetizar los complejos dimetilglioximatos de cromo(II), manganeso(II) y hierro(II): ([bis(dimetilglioxima- κ^2N,N')oxocromo(II)], $[\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2]$; {diacuo[bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')]manganeso(II)}, $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$; y {bis(piridina- κN)[bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')]hierro(II)}, $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$), respectivamente, que serán purificados y caracterizados mediante

espectroscopia infrarroja (FT-IR), espectroscopia de absorción electrónica (UV-Vis) y conductividad. Adicionalmente, para determinar la relación metal:ligando y la determinación de la constante de formación (K_f), se utilizaron los métodos espectrofotométricos como el método de Job, el método de la relación molar y, por otro lado, el método conductimétrico. También se realizaron cálculos de química computacional, utilizando el programa MOPAC2016, con las bases de cálculo PM6 y PM7, tanto para la dimetilglioxima como de los complejos tipo $M(\text{dmgH})_2$, a fin de comparar las propiedades espectroscópicas observadas, y calcular otras propiedades de interés significativo.

MARCO TEÓRICO

LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN

La química de coordinación, es una rama de la química inorgánica que estudia el comportamiento de los metales de transición (generalmente cationes) con sus ligandos [17]. En el contexto de la química de coordinación, el término “compuesto complejo” hace referencia a un átomo o ion metálico central que se encuentra enlazado a un conjunto de ligandos, mediante un enlace covalente coordinado, en el que el ligando cede un par de electrones de no enlace ($M \leftarrow :L$). Un ligando es un ion o molécula que puede tener una existencia independiente y, cuando se hace referencia al ion o molécula, sin que se encuentre enlazada al átomo metálico, es correcto decir que se trata de un “proligando”, ya que aún no se ha establecido el enlace. La IUPAC recomienda usar el término “entidad de coordinación” en vez de “complejo” [18] empero, este término es actualmente poco utilizado.

Los compuestos de coordinación pueden ser neutros o iónicos. El nombre de compuestos de coordinación deriva del “enlace covalente coordinado” que, históricamente, se consideraba el enlace formado por la donación de un par de electrones de un átomo a otro. Debido a que estos compuestos se forman generalmente por la donación de pares de electrones, de los ligandos al centro metálico, entonces la denominación: “enlace covalente coordinado”, es la más apropiada [19].

Historia de la química de coordinación

En las primeras etapas de la historia de la química, se prepararon sustancias que consistían en una mezcla estequiométrica de dos o más compuestos, donde cada una capaz de existir independientemente, y a las cuales se les llamó sales dobles ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$, $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CsCl}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) [20]. Iniciando el siglo XVIII, accidentalmente fue descubierto el “azul de Prusia”, uno de los primeros compuestos de coordinación conocidos [21]. En 1798 BM. Tassaert, a partir de una mezcla de CoCl_3 y NH_3 , obtuvo unos cristales amarillos del compuesto de fórmula reducida $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (Fig. 1a). En 1851 fue sintetizado otro compuesto de coordinación utilizando CoCl_3 y NH_3 , el cual tenía un color violeta y fórmula $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ (Fig. 1b) [22].

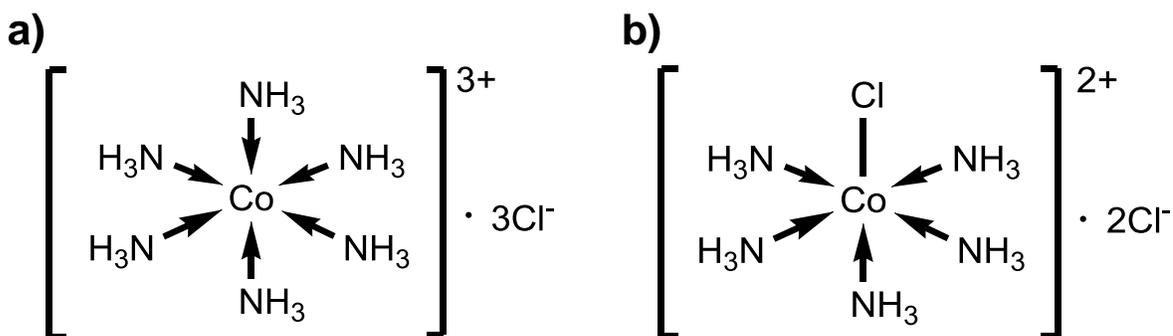


Figura 1. Compuestos sintetizados por BM. Tassaert en 1798. (a) Compuesto amarillo: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ y (b) Compuesto violeta: $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$.

Para explicar el enlace de los compuestos de coordinación, los químicos inorgánicos trataron de aprovechar los avances en las teorías de enlace orgánicas y las ideas de las cargas iónicas, pero se dieron cuenta que esto resultaba inadecuado. En compuestos como el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (Fig. 1a) las teorías de enlace que se consideraban, no podían explicar cómo el cobalto tenía más de tres átomos enlazados (considerando su “valencia” 3). Por ello, C.W. Blomstrand (1826-1894) propuso la primera teoría, “la teoría de la concatenación”, que luego desarrollaría el

químico danés Sophus Mad Jørgensen (1837-1914), en la que planteaban que el nitrógeno podía formar cadenas de enlace como las del carbono, y que los iones cloruro que se unían directamente al cobalto, lo hacían con un enlace más fuerte que aquellos que se unían al nitrógeno.

El químico suizo Alfred Werner (1866-1919) en cambio, propuso que las seis moléculas de amonio se podían enlazar directamente al ion de cobalto. Un siglo después, podemos decir que Werner estaba en lo cierto y Jørgensen equivocado cuando interpretaron sus resultados. Werner (Fig. 2) fue el primer químico inorgánico al que se le otorgó el premio Nobel de Química en 1913 [23].



Figura 2. Imagen de Alfred Werner (1866-1919), premio Nobel de Química 1913 (adaptada de la referencia 25).

La teoría de los compuestos de coordinación de Werner explicó las reacciones de los compuestos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ y $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ con el AgNO_3 , considerando que en solución acuosa los compuestos se ionizaban de la siguiente manera:

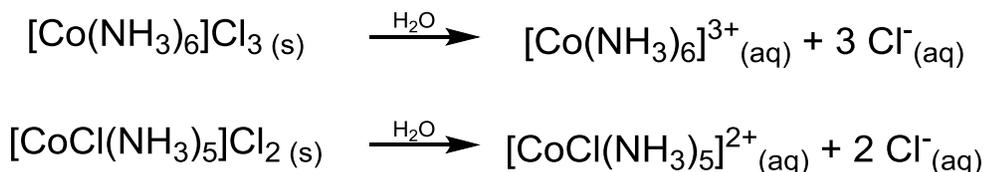


Figura 3. Disociación de los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ y $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$.

Siguiendo esta hipótesis se podía explicar por qué con el compuesto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ precipitaban tres moles de iones Cl^- y con el compuesto $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ sólo precipitaba dos moles. La teoría de Werner, propuesta en 1893, señalaba que algunos átomos metálicos, fundamentalmente los metales de transición, poseían dos tipos de valencia, la “valencia primaria”, basada en el número de electrones que el átomo pierde para formar el ion metálico (número de oxidación) y, la “valencia secundaria” (número de coordinación), que era la responsable de los enlaces del ion metálico central con otros compuestos (ligandos). El conjunto de ligandos unidos directamente al centro metálico constituyen la “esfera de coordinación interna” y, se incluyen junto con el metal dentro de los corchetes cuando se escribe la fórmula molecular. Los contraiones, que se encuentran fuera de esta primera esfera de coordinación y consiguen la electro-neutralidad del complejo, constituyen la esfera de coordinación “externa” [24].

Werner y sus colaboradores, entre ellos Edith E. Humphrey (1875-1978), lograron determinar la estructura de varios isómeros de compuestos de coordinación de cobalto, lo que les permitió postular los principios de la química estructural para los compuestos complejos, postulando que los enlaces a los ligandos tenían posiciones fijas en el espacio. El ejemplo emblemático son los dos isómeros del ion complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, sobre los cuales propusieron que los seis ligandos se encontraban de manera simétrica con respecto al centro metálico, por lo que las posibles disposiciones evidentes eran el octaedro, el prisma trigonal y la hexagonal. Como sólo la forma octaédrica tiene dos posibles isómeros (las otras presentan tres

isómeros), Werner postuló que la estructura del ion complejo era definitivamente octaédrica (Fig. 4) [19,22].

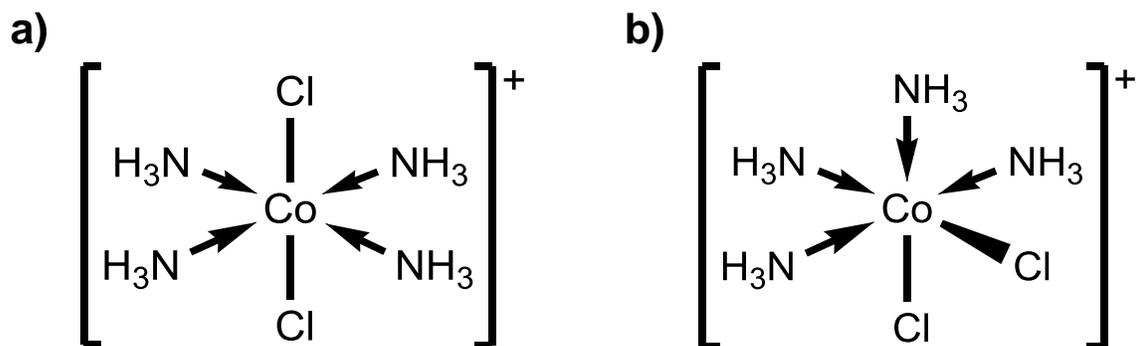


Figura 4. Isómeros estructurales del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ sintetizados por Werner y sus colaboradores.

Teorías de enlace en la química de coordinación

En la búsqueda de comprender la naturaleza del enlace metal–ligando ($\text{M} \leftarrow \text{L}$), se han desarrollado una serie de teorías que ayudan a explicar la estabilidad de los complejos de los metales de transición, sus características electrónicas, magnéticas y la variedad de colores que pueden presentar. Ninguna de las teorías explica por si sola estas propiedades, por lo que es necesario estudiar los distintos enfoques para describir las propiedades de los compuestos de coordinación [24].

Teoría ácido/base de Lewis

En la década de 1920, Gilbert N. Lewis (1875-1946) propuso los diagramas de puntos y la regla del octeto para describir los enlaces químicos en compuestos simples. La teoría permite clasificar un mayor número de reacciones ácido/base que las teorías propuestas anteriormente por Arrhenius o por Brønsted-Lowry, debido a que no depende de la presencia de iones hidronio (H^+) o hidroxilos (OH^-). Esto se consiguió definiendo un ácido de Lewis como una sustancia que es capaz de aceptar un par de electrones y una base como una sustancia que puede donar un par de

electrones. Más tarde, Nevil Sidgwick (1873-1952) aplicó estas reglas a compuestos de coordinación, proponiendo la idea del “enlace covalente coordinado” [26].

Al igual que la regla del octeto, Sidgwick propone una “regla de los dieciocho electrones”, que puede ser vista como una extensión de la regla de Lewis, y en la cual la estabilidad del compuesto complejo depende de la configuración del gas noble que corresponde al período donde se encuentre ubicado el metal de transición [13].

Ácidos y bases duros y blandos de Pearson (HSAB)

La teoría de ácidos y bases duros y blandos propuesta por Ralph Pearson (1919-), trata de predecir la estabilidad de los compuestos que se pueden formar cuando se tienen distintos ácidos y bases de Lewis. Pearson realizó una importante contribución al desarrollar el principio de ácidos y bases duros y blandos (HSAB por sus siglas en inglés), observando la estabilidad que presentaban distintos metales (que actúan como ácidos de Lewis) con distintos ligandos (que se comportan como bases de Lewis). Pearson clasificó a los cationes y a los ligandos como ácidos y bases “duros”, “intermedios” o “blandos”, según la polarizabilidad de la especie, es decir, con el grado en que el ion o la molécula, es fácilmente distorsionado al interactuar con otro ion o molécula.

Los ácidos y las bases duras son especies pequeñas, compactas y no polarizables, mientras que los ácidos y las bases blandas son grandes y polarizables. Esta clasificación de duros o blandos para los ácidos y las bases es relativa, debido a que no se tiene una línea clara que divida ambos términos, generando así una frontera en la que encuentran los ácidos y las bases “intermedios” (tabla 1) [27].

Tabla 1. Clasificación de ácidos y bases según la teoría HSAB de Pearson.

Tipo	Ácidos	Bases
Duros	H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Sc ³⁺ , La ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Be(CH ₃) ₂ , BF ₃ , HCl, AlCl ₃ , SO ₃ , B(OR) ₃ , CO ₂ , RCO ⁺ , R ₂ O, RO ⁻ .	OH ⁻ , H ₂ O, F ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , RO ⁻ , ROH, R ₂ O, NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄ .
Intermedios	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Sn ³⁺ , Rh ³⁺ , (BCH ₃) ₃ , Sb ³⁺ , SO ₂ , NO ⁺ .	N ₃ ⁻ , N ₂ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , py, SO ₃ ²⁻ .
Blandos	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Ru ⁺ , Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ , GaCl ₃ , RS ⁺ , metales sin carga.	RS ⁻ , RSH, R ₂ S, I ⁻ , SCN ⁻ , CN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CO, H ⁻ , R ⁻ , R ₃ P, R ₃ As, C ₂ H ₄ .

De la misma manera que el principio de HSAB nos ayuda a predecir las reacciones que se pueden llevar a cabo entre los ácidos y las bases, nos ayuda también a entender las preferencias que tienen los ligandos al coordinarse con los metales de transición en diferentes estados de oxidación. En tal sentido, se comprende como los iones metálicos de alto estado de oxidación (ácidos duros) son estabilizados por ligandos como fluoruro y óxido (bases duras) y, metales de bajo estado de oxidación (ácidos blandos) estabilizados por ligandos como el carbonilo unido por el carbono (base blanda).

En las reacciones de los complejos de metales de transición, los iones complejos, generalmente tienden a preferir los ligandos del mismo tipo, es decir, un complejo con varios ligandos que sean bases duras preferirá incorporar otro ligando que sea una base dura. De igual manera, un complejo cuyos ligandos sean bases blandas, preferirá incorporar otro ligando que sea una base blanda. Esta preferencia por ligandos del mismo tipo se conoce como simbiosis [28].

Teoría de enlace de valencia

La teoría de enlace de valencia (TEV), propuesta originalmente por Linus Pauling (1901-1994) en la década de 1930, fue la primera teoría mecánico cuántica de los enlaces que se desarrolló. Desde el punto de vista de esta teoría, para la formación de un complejo es necesaria la interacción de los orbitales atómicos o híbridos vacíos de un ácido de Lewis (metal o ion metálico), que acepta un par de electrones de las bases de Lewis (ligandos) para la creación del enlace covalente coordinado (enlace sigma, σ) [11, 23]. Este modelo puede explicar las propiedades estereoquímicas y magnéticas, mediante el uso de los orbitales de valencia metálicos s , p , y d a un nivel básico [27]. Para un complejo plano-cuadrado diamagnético (por ejemplo de Ni(II), d^8), el enlace se puede representar (Fig. 5) contabilizando los ocho electrones de valencia del níquel (Fig. 5, flechas en negro), y los ocho electrones cedidos por los cuatro ligandos (Fig. 5, flechas en gris).

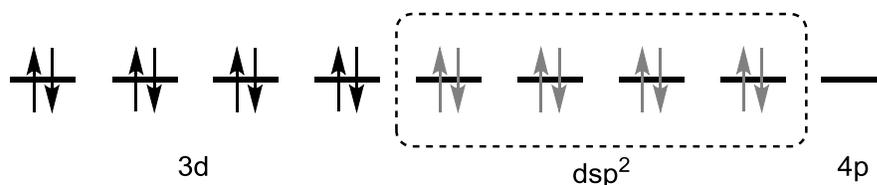


Figura 5. Diagrama de orbitales híbridos para un complejo d^8 plano-cuadrado diamagnético.

La teoría de enlace de valencia tuvo una gran importancia en el desarrollo de las teorías de enlace para los compuestos de coordinación; sin embargo, en la actualidad se usa casi exclusivamente para determinar los orbitales híbridos que se emplean en los enlaces.

Teoría del Campo Cristalino

Como consecuencia de las características de los compuestos de coordinación que no se pudieron explicar de manera satisfactoria mediante la teoría de enlace de valencia, (color, propiedades magnéticas y la estabilidad termodinámica), en la década de 1930, Hans A. Bethe (1906-2005) y John H. Van Vleck (1899-1980) propusieron la teoría del campo cristalino (TCC), el cual es un modelo electrostático que considera los pares de electrones no compartidos de los ligandos como cargas puntuales negativas, que interactúan de manera repulsiva con los electrones de los orbitales d del ion metálico central. La teoría estudia el desdoblamiento resultante en los orbitales d , y relaciona esta energía para explicar los espectros de absorción óptica, la estabilidad termodinámica y las propiedades magnéticas de los complejos [29].

Si se considera un ion metálico Mn^{+} , ubicado en el centro de un conjunto de cargas puntuales negativas, dispuestas en una simetría octaédrica (Fig. 6), la interacción electrostática entre estas cargas y el metal producen una estabilización de las cargas; sin embargo, la interacción de las cargas negativas con los electrones de los orbitales d del metal (Fig. 7), producen un desdoblamiento que resulta, en un conjunto de orbitales de baja energía triplemente degenerados (t_{2g}) y un conjunto de orbitales de alta energía doblemente degenerados (e_g), energéticamente separados por el parámetro de desdoblamiento del campo cristalino (Δ_o) (Fig. 8) [30].

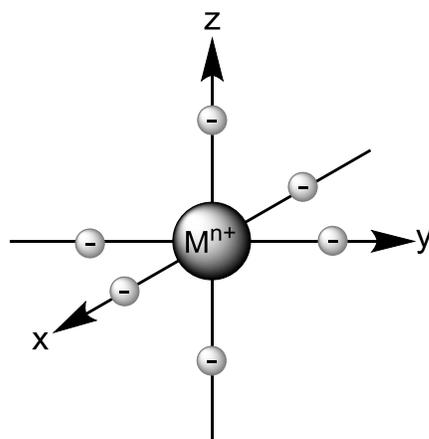


Figura 6. Principio general de la teoría de campo cristalino para un complejo octaédrico: El ion metálico central M^{n+} se encuentra rodeado, en los ejes de un octaedro, por los ligandos que son considerados como cargas negativas puntuales.

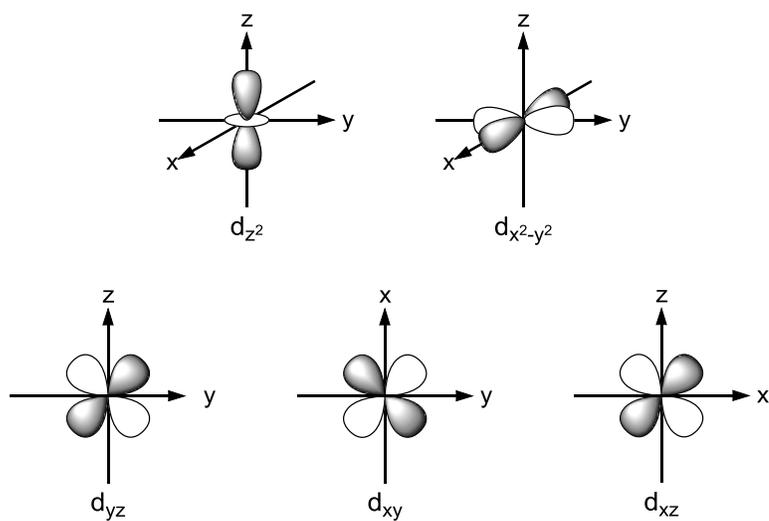


Figura 7. Representación de las funciones de distribución angular de los cinco orbitales d de un metal de transición.

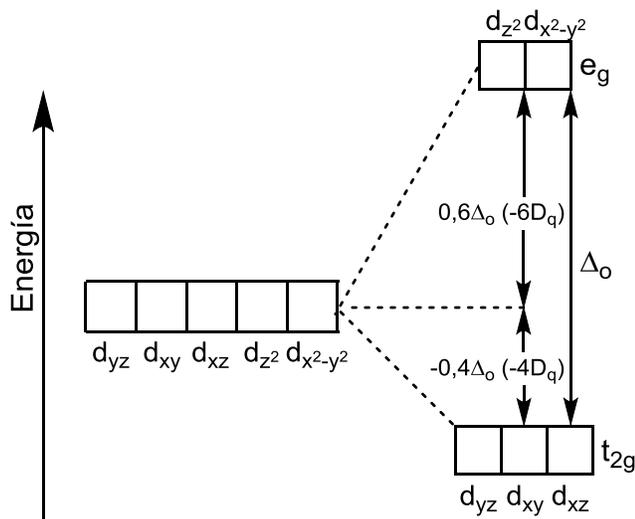


Figura 8. Representación del desdoblamiento de los cinco orbitales d degenerados de un metal de transición (Mn^+) por efecto de los seis ligandos que lo rodean en una simetría octaédrica.

Los parámetros que determinan la magnitud de Δ_o se relacionan con la identidad y el estado de oxidación del ion metálico, así como también la naturaleza y el número de los ligandos. En este sentido, teniendo cualquier ion metálico, es posible organizar a los ligandos en sentido al grado en que desdoblan el campo cristalino y así construir lo que se conoce como la “serie espectroquímica” de los ligandos.

La serie espectroquímica de algunos ligandos monodentados se puede observar en la Fig. 9.

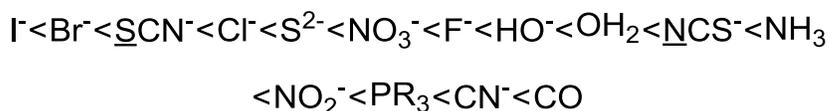


Figura 9. Serie espectroquímica de algunos ligandos monodentados.

Debido a la magnitud de la energía de desdoblamiento del campo cristalino octaédrico (Δ_o), se pueden generar dos diferentes posibilidades en la distribución de los electrones cuando el centro metálico tiene una configuración d^4 , d^5 , d^6 y d^7 . El resultado que tiene el número más grandes de electrones no apareados se dice que

es una situación de “alto espín” (o campo débil), mientras que si se tiene el menor número de electrones desapareados se denomina situación de “bajo espín” (o campo fuerte) [28].

Se tienen casos en los que es necesario considerar el carácter covalente, particularmente el enlace π , por lo que se emplea la teoría de campo ligando para describir este estudio. La teoría de campo ligando parte de la teoría de campo cristalino, pero toma en cuenta el carácter covalente de los enlaces con el ligando, es decir, los ligandos ya no se consideran cargas puntuales, sino que se consideran entidades moleculares discretas, con todo lo ello implica en lo que respecta a efectos estéricos y electrónicos [31].

METALES DE TRANSICIÓN

Por definición, los elementos de transición son aquellos en los que los átomos tienen una subcapa d o f incompleta, o que dan lugar a la formación de un catión con una subcapa d o f incompleta. En este sentido, los elementos del grupo 12 (que están dentro del bloque d) no son estrictamente elementos de transición, debido a que tienen una configuración $(n-1)d^{10}(n)s^2$ y forman cationes M^{2+} , d^{10} capa cerrada. Por otro lado, los metales del grupo 3 también se excluyen de la definición, en virtud de que sus iones más estables son los M^{3+} , de configuración electrónica d^0 .

Los colores de los compuestos de metales del bloque d , son un rasgo característico de especies con una configuración electrónica en el estado fundamental distinta de d^0 y d^{10} , por ejemplo, el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ es azul cielo, el $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ es rosado muy pálido, el $[\text{MnO}_4]^-$ es violeta intenso, mientras que las sales de $\text{Sc}(\text{III})$ (d^0) o de $\text{Zn}(\text{II})$ (d^{10}) son incoloras. Los iones de los metales del bloque d forman compuestos complejos termodinámicamente muy estables, y dicha formación va acompañada usualmente de cambios de colores o de la intensidad de los mismos (Fig. 10).



Figura 10. Cambio de color en los complejos isómeros $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_4^{2-}$ rosado pálido y $[\text{CoCl}_4](\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ azul oscuro.

Otra característica de la mayoría de los metales de transición es la variedad de estados de oxidación que pueden presentar y, a menudo, la interconversión entre ellos. Los metales que tienen el mayor número de diferentes estados de oxidación, se encuentran cercanos a las filas centrales del bloque *d* (grupos 6, 7 y 8). Por otro lado, la característica más notoria de los metales de transición es el gran número de compuestos que pueden formar, uniéndose a diversos números y tipos de ligandos, lo cual genera una gran cantidad de isómeros.

LIGANDOS

Un ligando, es un ion o molécula que cede un par de electrones (base de Lewis) y se enlaza a través de un enlace covalente coordinado al centro metálico. Por lo tanto, una molécula o ion no se convierte en ligando hasta que se enlaza, y antes de enlazarse se llama proligando. Actualmente, no existen pruebas de que un átomo simple, no cargado, actúe como ligando. Sin embargo, existen iones monoatómicos que sí lo hacen y forman parte de los llamados ligandos monodentados, estos ligandos emplean sólo un átomo como átomo donador, por lo que ocupan sólo una posición en la esfera de coordinación de un ion metálico dado (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , H^- , N_3^- , entre otros). Otros ligandos monodentados son moléculas (neutras o cargadas), pero al igual que los anteriores, sólo se unen al centro metálico por uno de los átomos y sólo ocupan una posición en la esfera de coordinación (RCO_2^- , NH_3 , H_2O , entre otros). En el caso en que el ligando se puede coordinar por diferentes átomos de su estructura y sólo ocupan una posición de coordinación se denominan ligandos ambidentados (SCN^- , SCN^- , NO_2^- , NO_2^-). Los ligandos que poseen dos o más

átomos que pueden servir como donadores, se denominan ligandos polidentados y ocupan varias posiciones en la esfera de coordinación. La estructura de estos ligandos, en algunos casos permite la unión de dos o más donadores al mismo centro metálico de manera simultánea, generando anillos, estos ligandos se denominan “quelatos” y constituyen la clase más importante de los ligandos polidentados, siendo la formación de estos complejos favorecidos termodinámicamente por efectos entrópicos, que se contabilizan en el denominado “efecto quelato”. El aumento en la entropía, es resultado de un aumento en el número de moléculas que se liberan al enlazarse los ligandos polidentados. Para los ligandos de cadenas largas, con dobles enlaces, o con heteroátomos como donadores (etilendiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina), experimentalmente se ha definido que los iones metálicos pequeños favorecen a los ligandos que forman anillos quelato de seis miembros, mientras que los iones metálicos grandes favorecen ligandos que originan anillos quelato de cinco miembros, debido a los ángulos y distancia de enlace que se generan.

REACCIONES LIBRES DE DISOLVENTE

Cada día somos más conscientes del impacto que tienen las actividades antropogénicas sobre el medioambiente [32]; por esta razón, desde el área de la química, se ha visto la necesidad de desarrollar métodos de síntesis que reduzcan y afronten la contaminación ambiental. Ante esta premisa, se desarrollaron las síntesis en medios libres de disolventes [33], teniendo una buena valoración, debido a que los disolventes a menudo son tóxicos, costosos y, su uso y eliminación pueden ser problemáticos.

Sorprendentemente, con las síntesis libres de disolvente se pueden llevar a cabo fácilmente reacciones que por los métodos convencionales (basados en disolventes)

son realmente complicadas o incluso imposibles de realizar [34]. No obstante, en la síntesis libre de disolvente se presentan ciertas limitaciones en lo que se refiere a [35]:

- La transferencia de calor y de masa.
- La agitación eficiente no es posible si los reactivos son sólidos.
- Para las síntesis a escala industrial se deben diseñar reactores especiales para una transferencia de energía uniforme.

Con el aumento del número de reacciones que se han venido realizando en estas condiciones, la síntesis libre de disolvente ha ganado una gran importancia como herramienta para síntesis de una amplia variedad de compuestos útiles e importantes, que tiene ventajas [35,36]:

- Generalmente el producto obtenido es puro y no requiere de una purificación posterior.
- Se tiene una mayor reactividad debido a que los reactivos no están solvatados.
- Presentan tiempos de reacción más cortos.
- Bajos costos y simplicidad en el proceso y manejo.
- Se pueden emplear temperaturas más altas en comparación con las reacciones que se llevan a cabo en condiciones clásicas debido a que no se tiene la limitación impuesta por los puntos de ebullición del disolvente.
- Permiten manejar mayores cantidades de productos en los mismos recipientes.
- A menudo no se requiere de un equipo especializado.

- Los procesos industriales pueden requerir pocas inversiones de capital en términos de equipamiento.

A medida que la síntesis libre de disolventes se estudia, es impresionante el rango de reacciones que se realizan de una manera eficiente, incluso entre reactivos sólidos que no necesitan de disolventes para llevarse a cabo y cuántas de estas se realizan de una mejor manera sin ellos.

Inicialmente, se han utilizado métodos convencionales para la síntesis libre de disolvente, pero en los últimos años se ha producido un cambio en el empleo de fuentes de energía no convencionales como el mezclado mecanoquímico a través de la molienda, la irradiación de microondas y la irradiación de ultrasonido (llamadas reacciones sonoquímicas [37]), empleadas como mecanismo de activación de las reacciones.

Mecanoquímica

Una reacción mecanoquímica se define, según la IUPAC, como una “reacción química que es inducida por la absorción directa de energía mecánica.”. Esta energía mecánica generalmente es suministrada mediante molienda, corte o fricción. La mecanoquímica, por lo tanto, complementa los métodos convencionales de activación por medio de calor, fotoquímica y electroquímica [38]. La activación mecánica (término introducido por Smekal [39]) es uno de los métodos de activación de las reacciones químicas empleada para aumentar la reactividad química de compuestos inorgánicos de alto peso molecular, y es posible distinguir entre la activación mecánica y los procesos mecanoquímicos, la primera se refiere al tratamiento mecánico realizado para facilitar una reacción, mientras que los procesos mecanoquímicos son inducidos por la acción mecánica en sí misma.

El mortero, que es el instrumento tradicional de las reacciones mecanoquímicas, ya se empleaba en la edad de piedra para la preparación de alimentos, y como algunas

operaciones de molienda seguramente iban asociadas a cambios químicos, se puede afirmar que los inicios de la mecanoquímica se remontan a la prehistoria [40]. Aproximadamente en el año 350 a. de JC., Teofrasto, quien fue alumno de Aristóteles, escribió un breve folleto titulado "Acerca de piedras", uno de los primeros documentos antiguos relacionados con la química; en este documento se encuentra una referencia sobre la reducción de cinabrio (HgS) a mercurio mediante molienda en un mortero de cobre [41].

En 1820, Faraday describió en un artículo la reducción del cloruro de plata por molienda con zinc, estaño, hierro y cobre en un mortero, llamando a esta manera de inducir las reacciones con el término "de manera seca" [42].

Los libros de texto, como los "Elementos de Química" de Lavoisier, son hitos importantes en la historia de la química. Por lo tanto, es apropiado afirmar que la mecanoquímica se convirtió en una rama de la química aceptada por separado, cuando apareció por primera vez en la clasificación de un libro de texto. Esto sucedió en 1919, cuando Ostwald incluyó la mecanoquímica en su sistemática química, junto con la termoquímica, la electroquímica y la fotoquímica [43].

La primera aplicación documentada de estímulo mecánico para inducir reacciones químicas en sistemas orgánicos es probablemente el trabajo de Ling y Baker en 1893. Quienes prepararon derivados halógenos de quinhidrona por varios métodos, incluyendo la trituración de mezclas secas y la trituración en presencia de agua o petróleo ligero como disolvente [44].

Se tienen pocos registros de mecanoquímica hasta las primeras investigaciones extensas de Walthère Spring (1848-1911) [45] durante la década de 1880 en Lieja, Bélgica y las de Mathew Carey Lea (1823-1897) [46], unos años más tarde en Philadelphia. Sin embargo, se conoce que los procesos de molienda, impacto, fricción y otros tratamientos mecánicos se emplearon en el procesamiento de granos, minerales, materiales de construcción, hierbas, tejidos, productos farmacéuticos,

polvo negro, pigmentos y los primeros materiales inorgánicos, además de ser una técnica empleada por los alquimistas con el uso del mortero.

Spring mencionó algunos ejemplos de reacciones químicas ya en su primer artículo principal en 1880. Por ejemplo, usó la presión para combinar cobre con azufre y reducir el cloruro de mercurio con cobre. También informó sobre reacciones de combinación entre varios metales y azufre o arsénico en 1883. El experimento más conocido de Spring involucra la reacción de metátesis inducida por compresión y pulverización repetidas (Fig. 11) [45].



Figura 11. Reacción de metátesis entre el BaSO_4 y el Na_2CO_3 .

Mathew C. Lea realizó otro experimento que conecta la acción mecánica y la respuesta química en 1866, él demostró que era posible “dibujar” patrones en una placa fotográfica sensibilizada con la presión del extremo redondeado de una varilla de vidrio, de la misma manera que era posible imprimir una imagen con luz. Lea utilizó este resultado para argumentar que la naturaleza de la imagen latente tenía que ser puramente física, ya que la acción mecánica ciertamente no podía dar lugar a una “impresión química”. Cambió de opinión más adelante y llevó a cabo las primeras investigaciones ampliamente conocidas sobre el uso de acción mecánica para inducir cambios químicos. Estudió el cloruro, el bromuro y el yoduro de plata y utilizó la presión estática y la molienda en un mortero como fuente de energía mecánica. Para sorpresa de Lea, las débiles fuerzas de molienda durante la trituración fueron mucho más activas químicamente que las grandes fuerzas estáticas creadas por la prensa [46].

MC. Lea (Fig. 12) amplió su investigación y estableció que la molienda podría alterar la reactividad y selectividad química, provocando reacciones diferentes a las reacciones termoquímicas en el mismo sistema. Los ejemplos más comunes son los

cloruros de mercurio y plata que, mediante molienda se descomponen, mientras que cuando se calientan el cloruro de mercurio sublima y el cloruro de plata se funde sin descomponerse. Aparentemente, el impacto mecanoquímico condujo a una ruta de reacción diferente y modificó el comportamiento del compuesto. En función de todas estas investigaciones, Mathew Carey Lea es considerado el “padre de la mecanoquímica” [47].

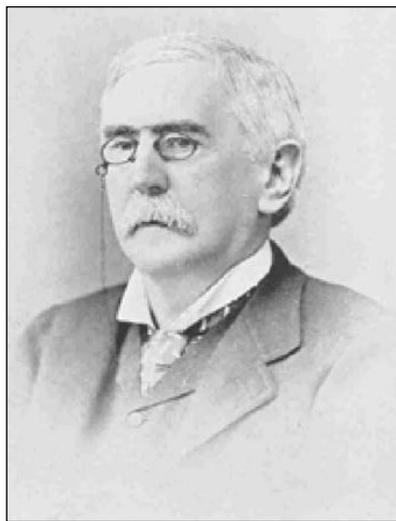


Figura 12. Imagen de Mathew Carey Lea (1823-1897) (adaptada de la referencia 48).

Flavitsky (1848-1917) investigó las reacciones en estado sólido inducidas por la molienda y en 1901 desarrolló un “laboratorio de bolsillo” el cual contenía 36 sustancias químicas sólidas y podría usarse para identificar 13 cationes y 19 aniones al frotar en una secuencia apropiada pequeñas cantidades de la sustancia desconocida con los reactivos. Era un método simple, rápido, preciso el cual no requería disolventes y las muestras eran muy pequeñas [49].

En la Universidad estatal de Leningrado (hoy en día San Petersburgo), a partir de 1949, se realizaron análisis cualitativos de mezclas inorgánicas empleando este método, probablemente este fue la primera vez que la mecanoquímica se empleó en los laboratorios de enseñanza [50].

NK. Baramboin [51] elaboró uno de los primeros libros que recoge aspectos técnicos y diversos trabajos relacionados con la mecanoquímica. El tema principal de su libro es la degradación de polímeros mediante mecanoquímica, pero también analiza la formación de copolímeros y la modificación de la estructura y propiedades de los polímeros. Este libro fue publicado originalmente en ruso, y la traducción inglesa cuidadosamente editada fue lanzada en 1964.

Una de las características más resaltantes de las reacciones mecanoquímicas, es que se pueden lograr diferentes productos. Esto sugiere que la cinética y la termodinámica de algunas reacciones pueden alterarse significativamente mediante el uso de la molienda, y puede llevar a la conclusión de que algunas moléculas solo son accesibles por este método, lo que le confiere a la técnica una mayor versatilidad, haciendo más interesantes aquellas reacciones que muestran diferente reactividad a las reacciones convencionales basadas en el uso de disolventes. Estas diferencias de reactividades se han observado en la química de coordinación, la química orgánica y la catálisis [52].

Boldyrew et al. [53] en 1972, investigaron la descomposición de los bromatos alcalinos, encontraron que el tratamiento mecánico de $MBrO_3$ (con $M = Na, K, Rb$ y Cs) siguió un camino de reacción completamente diferente que el inducido térmicamente (Fig 13).

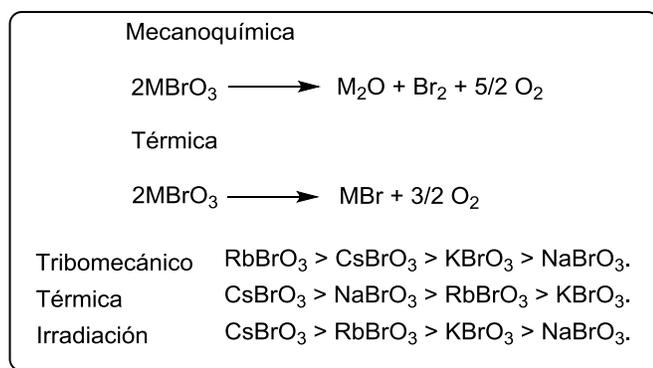


Figura 13. Descomposición mecanoquímica de los bromatos alcalinos estudiada por Boldyrew et al.

Sin lugar a dudas, el instrumento más simple para llevar a cabo una reacción mecanoquímica es un mortero, instrumento adecuado para algunas investigaciones cualitativas de reacciones inducidas mecánicamente, como lo demuestran varios experimentos históricos importantes. Empero, el uso de esta herramienta emblemática tiene desventajas, tales como baja reproducibilidad, dependencia del operador, restricciones de escalamiento, la entrada de energía es baja y difícil de cuantificar.

Retsch [54] desarrolló el primer molino motorizado que imitaba la molienda manual en un mortero en 1923.

Los molinos planetarios de esferas y los molinos mezcladores (a veces llamados molinos vibradores) son los dispositivos de molienda empleados a la escala de los laboratorios, debido a que no requieren esfuerzo físico, suministran mayor potencia y son programables, por lo que permiten un estudio más sistemático del proceso. La velocidad y la duración de la molienda afectan la cinética de manera generalmente intuitiva. Sin embargo, las altas velocidades también pueden conducir a temperaturas más altas, que pueden ser indeseables si esto causa reacciones secundarias. También se ha encontrado que la relación de carga (cantidad de material a moler), es un parámetro útil para correlacionarse con la cinética.

En el molino mezclador, los movimientos horizontales o de infinito de los recipientes de molienda hacen que las esferas impacten en las paredes, mezclando y llevando los reactivos muy cerca, a una frecuencia o velocidad deseada (Fig. 14a). Por otro lado, en un molino planetario (Fig. 14b), los materiales y las esferas metálicas se encuentran contenidos en vasos o reservorios que se ubican en un disco que gira en una dirección, mientras que los propios vasos rotan hacia la dirección opuesta en sus propios ejes, promoviendo una mezcla altamente eficiente dentro del vaso. El disco giratorio central se llama 'rueda solar' y los vasos orbitan alrededor del eje giratorio central. En ambos casos, el tamaño y el material del cual están contruidos, tanto los

frascos como las esferas, se pueden modificar. El principal tipo de fuerza aplicada en la molienda planetaria es la fuerza de corte.

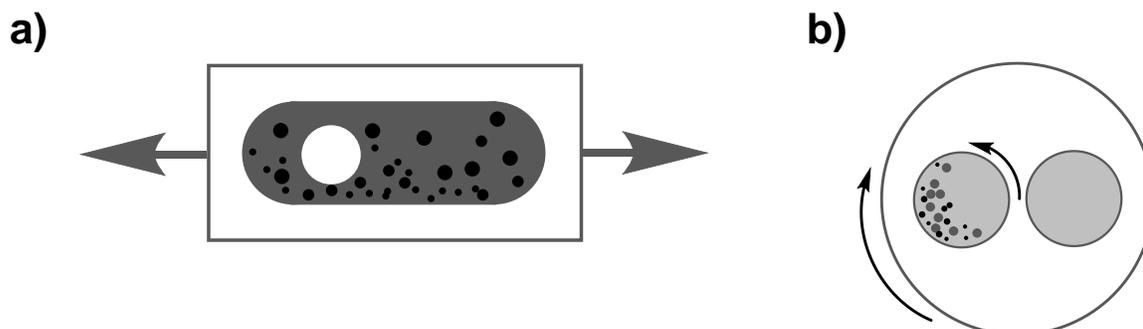


Figura 14. Diagrama de molinos motorizados. a) Molino mezclador y b) molino planetario.

En mecanoquímica, es necesario contabilizar los tiempos de pausa y molienda, esto es, los “pulsos” en los cuales se aplica la energía mecánica. El resultado del tratamiento mediante pulsos depende en gran medida no solo del número total y la energía de pulsos individuales, sino también de la frecuencia del pulso. Dependiendo de esto último, el sistema tiene diferentes oportunidades para relajarse entre los pulsos (Fig. 15).

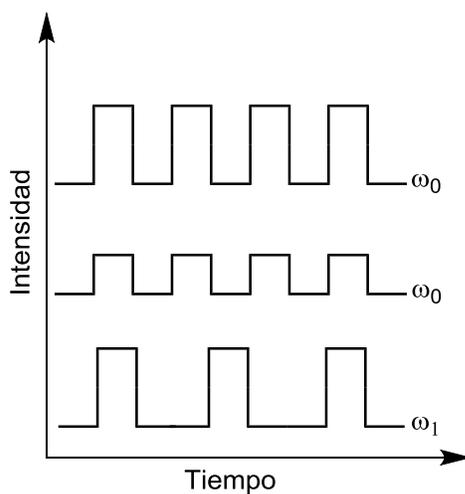


Figura 15. Pulsos de intensidad contra el tiempo de pausa y de molienda en la mecanoquímica (adaptación de la referencia 7).

Gracias en gran parte a la disponibilidad de molinos de esferas eléctricas, se han desarrollado con el tiempo un número creciente de estudios sistemática. Los resultados de estas investigaciones han impulsado el uso de la mecanoquímica en diversas áreas tales como química orgánica, inorgánica, organometálica, bioquímica, polímeros, nanoquímica, química ambiental, farmacéutica, y química medicinal (Fig. 16).

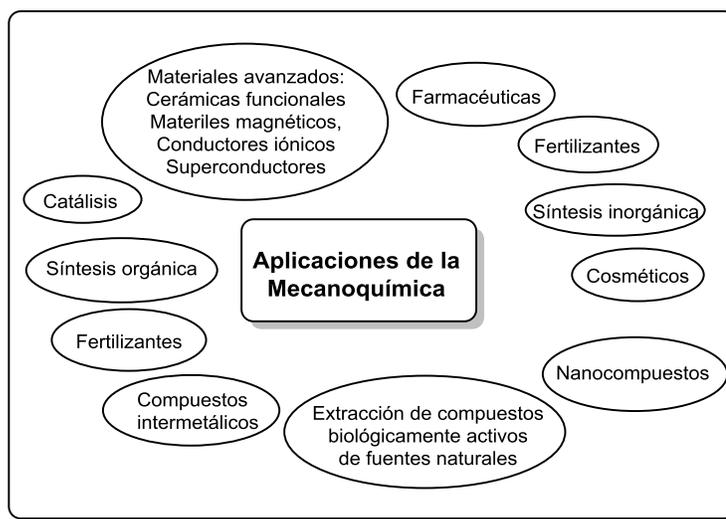


Figura 16. Aplicaciones de la mecanoquímica.

La explicación teórica de los fenómenos mecanoquímicos que producen las reacciones es complicada, debido a que el mecanismo es específico para cada sistema en estudio y por lo tanto involucra muchos factores. No obstante, se han propuesto varias teorías, por ejemplo, Thiessen [55] en 1967, propuso la primera teoría, el modelo de "magma-plasma", empero se obtiene una visión más profunda de ella mediante herramientas de la química computacional. Por otro lado, Scott et al. [56] destacan que en algunos casos las reacciones libres de disolventes entre los reactivos sólidos, ocurren a través de fases líquidas, esto es posible debido a la formación de fases eutécticas entre los reactivos y los productos y cualquier evolución del calor. Adicionalmente, Jones et al. [57] han demostrado que la adición

de cantidades muy pequeñas de disolvente puede acelerar la formación de co-cristales mediante molienda.

Los contactos entre los reactivos desempeñan un papel central en las transformaciones sólido-sólido. Ninguna reacción comenzaría sin un contacto entre los componentes. La energía cinética suministrada durante la molienda puede tener varios efectos sobre un sólido cristalino, tales como: calentamiento, reducción del tamaño de partícula, formación de defectos (cristalinos), y dislocaciones en redes cristalinas, fusión local e incluso cambios de fase a polimorfos alternativos. Las interacciones entre las partículas activadas mediante la energía cinética suministrada son las que producen las reacciones químicas.

Considerando dos sólidos *A* (blanco) y *B* (negro), la reacción entre ellos también varía de acuerdo a la distribución espacial que tengan en el envase de reacción. En la Fig. 17 se pueden observar las diferentes formas en que puede ocurrir en arreglo de los componentes *A* y *B*.

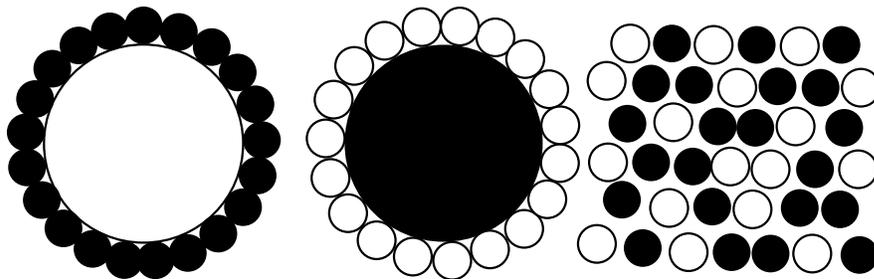


Figura 17. Diferentes formas en que puede se puede arreglar una mezcla de sólidos de componentes *A* y *B*.

En muchos casos es difícil lograr una mezcla homogénea, la segregación de las partículas puede ocurrir como resultado de diferencias de tamaño, densidad, forma, fragilidad, interacciones ente partículas, entre otros, además de ser una consecuencia de la molienda. Por otro lado, la sacudida puede provocar que los

componentes no se mezclen sino que se segreguen (Fig. 18a). Esta segregación puede ser de varios tipos según se aprecia en la Fig. 18b y Fig. 18c.

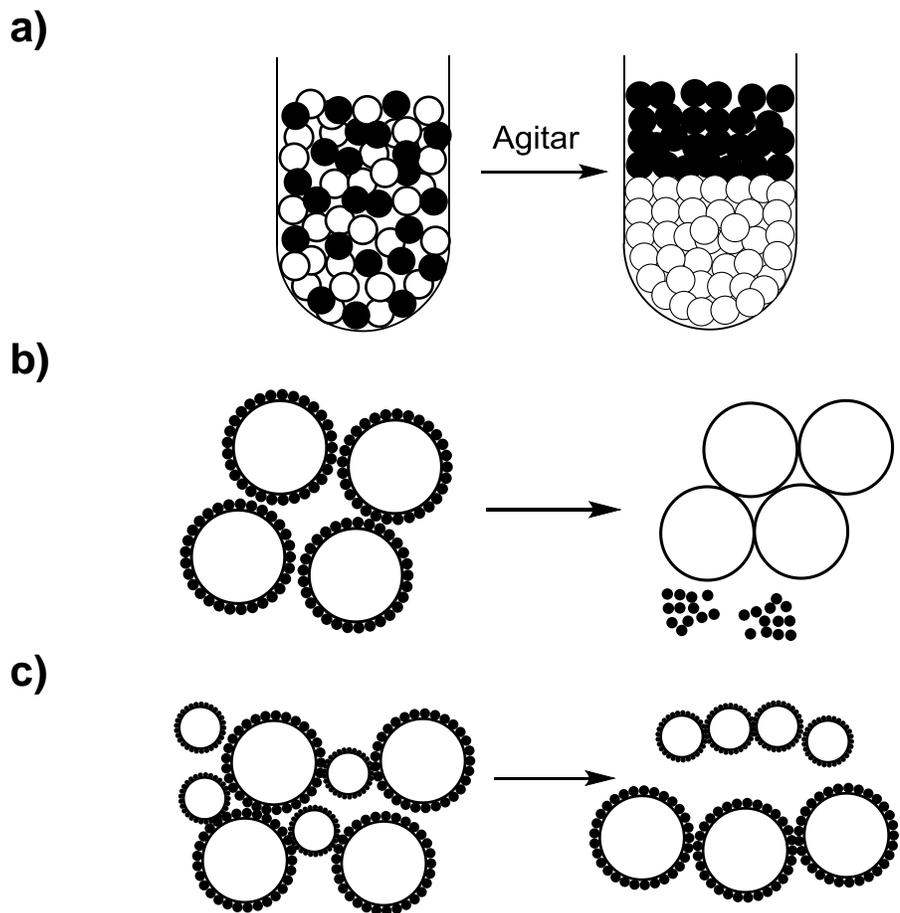


Figura 18. Diferentes tipos de segregación de una mezcla de componentes *A* y *B*.

Además de observar una mayor selectividad [59, 60, 61] en las reacciones mecanoquímicas frente a las reacciones realizadas por métodos convencionales, se ha encontrado que en otros casos la mecano-síntesis presenta tiempos de reacción más cortos y mejores rendimientos [58].

Alta temperatura

La síntesis a alta temperatura es un importante método en química inorgánica, particularmente para preparación de nuevas fases y de compuestos y materiales termoestables, o para la densificación de materiales. También se utiliza para la síntesis de catalizadores [62], síntesis de polvos metálicos de alto punto de fusión, muestras cerámicas, crecimiento de cristales de compuestos refractarios y semiconductores. Goldinger [63], señaló que este tipo de química abarca el estudio del comportamiento de moléculas a altas temperaturas.

Algunas de las reacciones de alta temperatura y rutas sintéticas son las siguientes [64]:

1. Reacciones sintéticas de sólido/sólido.
2. Reacciones sintéticas sólido/gas.
3. Reacciones de combustión.
4. Síntesis de electroreducción en sistemas fundidos.
5. Reacciones de transformación de fase.
6. Fundición y preparación de aleaciones.
7. Formación y fusión de materiales vítreos.
8. Crecimiento de cristales y refinación.
9. Reacciones a ultra alta temperatura.

La síntesis a alta temperatura está estrechamente relacionada con la termoquímica, especialmente en lo que se refiere al estudio del comportamiento termodinámico a alta temperatura y la cinética de reacción, especialmente en las reacciones de estado sólido. Estas reacciones tienen un particular interés, ya que muchos materiales inorgánicos y compuestos con propiedades y funciones especiales, se obtienen

directamente de reacciones sólidas a altas temperaturas, las cuales se llevan a cabo generalmente entre los 1000 a 1500 °C.

Dentro de las reacciones sólido/sólido, se encuentran varios métodos de síntesis, siendo los más destacados los siguientes [64]:

- El método cerámico.
- La síntesis flux.
- Química suave (soft chemistry).
- La reducción carbotérmica.
- La sintetización y densificación de materiales.

El método cerámico, es un método de síntesis a altas temperaturas (mayores a 1000 °C), en el cual los reactivos se mezclan mecanoquímicamente y se calientan a temperaturas suficientemente altas para permitir la interdifusión y la reacción de los mismos en estado sólido. Es un método de síntesis muy simple y su uso es esencial para la preparación de óxidos mixtos como las perovskitas [65].

Por otro lado, en el método de la síntesis flux, el medio de reacción es una sal fundida (generalmente en un rango de 200 a 600 °C), perdiendo así la diferencia entre el soluto y el disolvente, debido a que el “flux” debe suministrar los átomos o las unidades de construcción estructural para la formación del producto final cristalino. Las propiedades químicas del flux como su acidez y el potencial redox, son un factor de gran importancia para la naturaleza de los productos. Este es un método bastante empleado en la fabricación de gemas sintéticas tales como rubíes, esmeraldas y zafiros [65].

Las reacciones de química suave, se llevan a cabo bajo condiciones de temperatura moderadas (usualmente menores a 500 °C). En estas reacciones los elementos estructurales de los reactivos se conservan en el producto, pero su composición

cambia, por lo que se conocen como reacciones topotácticas. Las principales aplicaciones de este método son: la modificación de estructuras electrónicas de sólidos, diseño de nuevos compuestos metaestables, síntesis de hidruros y la preparación de reactivos y materiales de alta área superficial empleados en la catálisis heterogénea, las baterías y los sensores. Una de las principales ventajas de este método, es que las interacciones moleculares (enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van Der Waals, entre otras) no se destruyen a bajas temperaturas. Mientras que la principal desventaja de este método es la dificultad de conseguir el precursor adecuado para llevar a cabo la reacción [65].

Otro de los métodos más estudiados de las síntesis a altas temperaturas es el método de síntesis autopropagable a altas temperaturas (SHS del inglés Self-propagating High-Temperature Synthesis) o síntesis de combustión. Éste es un método novedoso y simple de síntesis, empleado para la fabricación de compuestos cerámicos [66] y compuestos intermetálicos avanzados, (Fig 19). Este proceso fue desarrollado a partir de estudios realizados sobre la combustión de sólidos compactos cilíndricos por parte de Merzhanov et al. [67], en el instituto de fisicoquímica de la Academia de Ciencias de la antigua URS en Chernogolovka. En 1995 se propuso la previa activación mecánica para la mezcla del polvo inicial [68-70].

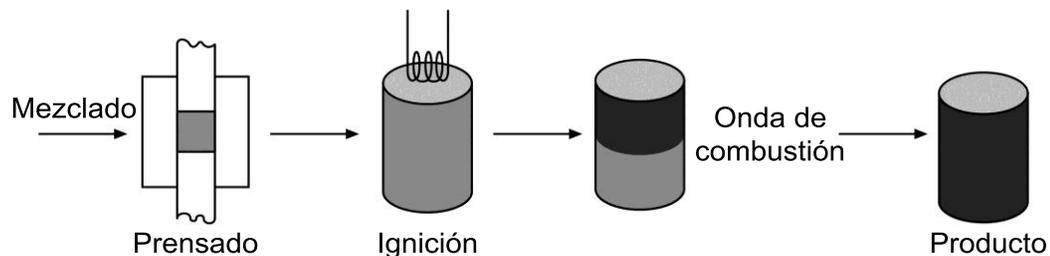


Figura 19. Esquema del proceso de síntesis autopropagable a altas temperaturas (adaptada de la referencia 64).

En este método de síntesis se emplean reacciones altamente exotérmicas, ya que generalmente poseen altas energías de activación, y generan una gran cantidad de calor. Al iniciar la reacción, para producir reacciones autosostenibles, y formar una onda de combustión, la temperatura de combustión puede ser muy alta (hasta 4700 °C), y la velocidad de propagación de la onda puede ser muy rápida (25 cm/s). Por ello, este proceso permite estudiar reacciones en condiciones de gradientes térmicos extremos (105 °C/cm) [71].

En el proceso SHS, hay varios parámetros que tienen efecto sobre los productos de la combustión, y la propagación de la reacción dependerá de ellos. Tales parámetros son: el tamaño de la partícula, la estequiometría de los reactivos, la presión del gas y el modo de ignición [72].

Las reacciones mediante este método de síntesis son una forma alternativa de producir diversos tipos de materiales, considerando las ventajas del proceso como su simplicidad, ahorro de energía y costos, alta pureza de los productos, la posibilidad de obtener fases metaestables más reactivas debido a las altas velocidades de enfriamiento, la posibilidad de síntesis y densificación simultáneas, la autogeneración de energía requerida para el proceso y la alta productividad que ofrece el proceso al tener altas velocidades de reacción [73].

Microondas

El desarrollo de la tecnología de microondas se vio estimulado por la segunda guerra mundial, cuando los científicos británicos John Randall y A. H. Boot [74] diseñaron el magnetrón para generar microondas de frecuencia fija para los sistemas de radar. En el año 1946, Percy Spencer, descubrió por accidente que la energía de microondas podía cocinar alimentos, cuando una barra de chokolatina se derritió en su bolsillo mientras experimentaba con ondas de radar. Investigaciones posteriores pudieron demostrar que las microondas podían aumentar la temperatura de los alimentos mucho más rápido que un horno convencional, lo que condujo la introducción del primer horno de microondas comercial para uso doméstico en 1954 [75, 76].

No fue hasta mediados de 1980, tres décadas más tarde, que los hornos de microondas domésticos comenzaron a aparecer en los laboratorios de química, con fines distintos a los de calentar alimentos, y en el año 1986, Giguere [77] y Gedye [78] de manera independiente, realizaron los primeros trabajos que se publicaron, en los cuales se empleó la irradiación de microondas en síntesis química, utilizando microondas domésticos [79, 80].

Por otro lado, en 1975, Sutton [81] observó que se podían calentar materiales cerámicos empleando la irradiación de microondas; esto resultó sorprendente debido a que la región microondas del espectro electromagnético se encuentra entre las frecuencias de infrarrojo y de radio (en un intervalo de frecuencia de 0,3 a 300 GHz), lo que supone una zona de baja energía (Fig. 20). Las microondas son una forma de energía electromagnética y oscilan entre 1 cm y 1 m de longitud de onda, y la banda de frecuencias permitida por la legislación mundial, ya sea para fines industriales, científicos, medicinales o domésticos, corresponde a una frecuencia de 2450 MHz (es decir, una longitud de onda de 12,2 cm al vacío) y la energía asociada a ésta radiación es de 0,0016 eV (Kcal/mol), energía mucho menor que la de un enlace de hidrógeno (0,21 eV).

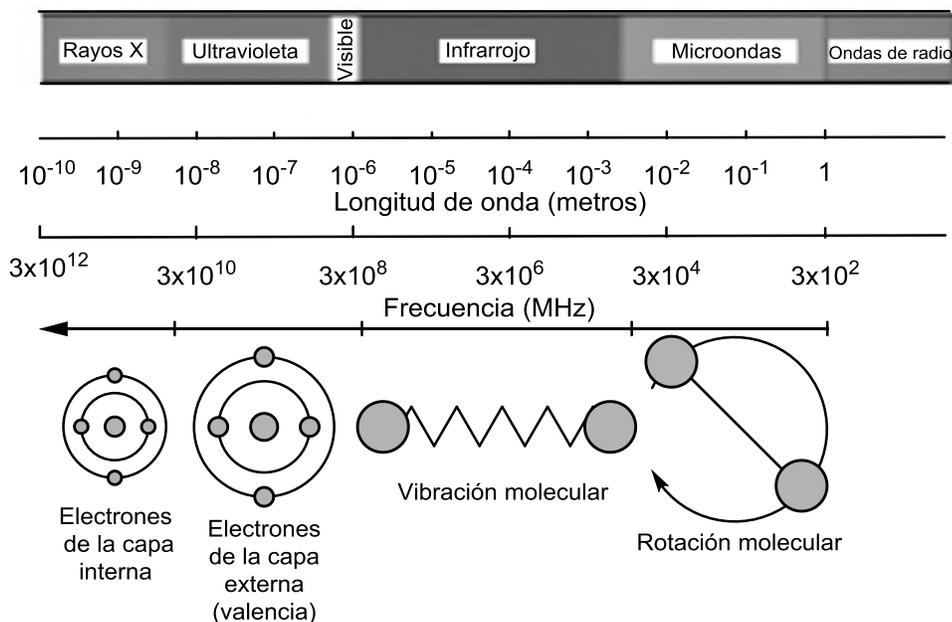


Figura 20. Espectro electromagnético (adaptación de la referencia 75).

La región del microondas (10^{-1} – 10^{-3} m) incide única y exclusivamente en la rotación molecular. La energía de los fotones de microondas es muy baja en relación con la energía que generalmente se necesita para romper los enlaces moleculares, por ello las microondas no afectan la estructura de las moléculas y no se inducen reacciones químicas mediante la absorción directa de energía, como en el caso de la luz visible y la luz ultravioleta que son de mayor energía y pueden dar origen a reacciones fotoquímicas. El calentamiento por microondas, se produce cuando un campo electromagnético oscilante de microondas interactúa con moléculas dipolares, o con iones, haciendo que estos roten, choquen, migren y se rocen entre sí (Fig. 21), creando un intenso calor interno que puede aumentar hasta 10 °C por segundo, lo que difiere del calentamiento convencional, que ocurre en un recipiente de reacción donde el calor se transfiere por convección y conducción (Fig. 22). Las microondas siguen las leyes de la óptica por lo que se pueden transmitir, reflejar, o absorber,

dependiendo de la naturaleza de los materiales con los que interactúe (Fig. 23) [82-84].

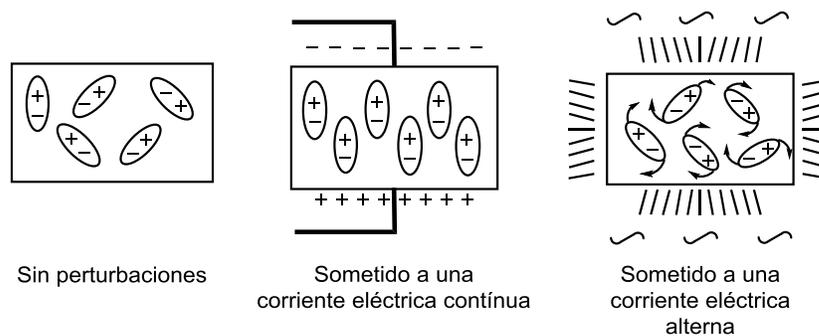


Figura 21. Influencia del campo eléctrico con moléculas dipolares (adaptación de la referencia 85).

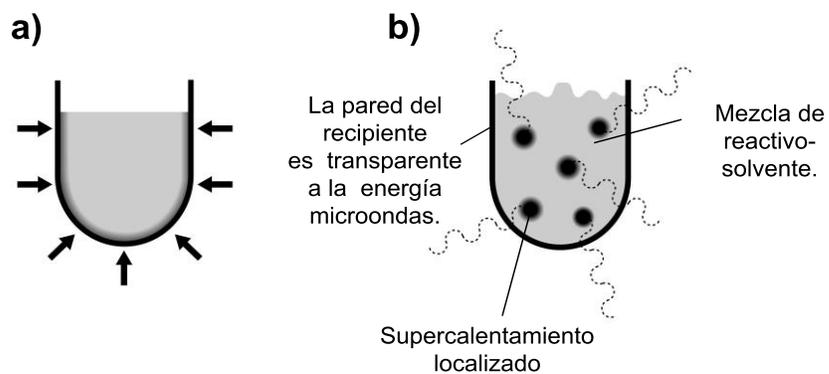


Figura 22. Esquemas de (a) calentamiento convencional donde la temperatura en la superficie exterior superior a la temperatura interna y (b) por microondas (adaptación de la referencia 75).

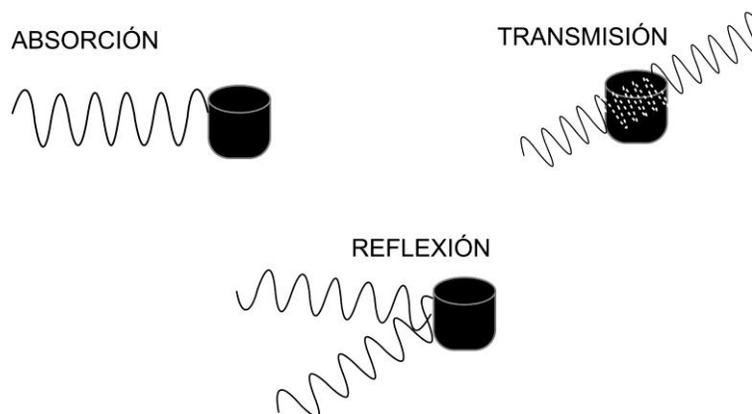


Figura 23. Tipos de interacción de las microondas con los materiales (adaptación de la referencia 76).

El procedimiento sin disolvente asistido por microondas, se ha desarrollado para una amplia gama de transformaciones químicas, tales como: reacciones de oxidación, reducción, condensación y redistribución, que incluyen la síntesis de compuestos heterocíclicos; moléculas industrialmente importantes (enaminas, iminas, enonas, nitroalquenos y heterociclos). La mayoría de estas reacciones sin disolventes se han llevado a cabo en la atmósfera abierta, utilizando reactivos puros en hornos de microondas domésticos, o equipos de microondas.

Diversos estudios han demostrado que el calentamiento por microondas es mucho más rápido que el calentamiento convencional, además, las reacciones también presentan velocidades de reacción más rápidas en relación con las llevadas a cabo usando un calentamiento convencional. Esto resulta confuso debido a que se espera que el aumento de la velocidad de reacción está vinculado a un aumento de la temperatura del sistema, y esto no ocurre en todos los casos. Baghurst y Mingos [86] en 1992, fueron pioneros en la investigación de estos sobrecalentamientos originados por el calentamiento mediante microondas, lo que produce estados estables de ebullición en algunos líquidos de hasta 40 °C por encima de la temperatura de ebullición [87].

Las microondas se pueden emplear para realizar un calentamiento selectivo ya que el calentamiento depende de las propiedades de las diferentes sustancias que se tengan, especialmente su polaridad, lo que produce un calentamiento mayor en algunas regiones. Por otro lado, se pueden realizar reacciones en las que los reactivos se adsorben en la superficie de soportes dopados que no absorben ni restringen la transmisión de la radiación [88].

Luego de años de experimentación con las reacciones producidas por activación con irradiación de microondas, se ha sugerido que las microondas podrían estar induciendo algunos efectos termodinámicos que no están relacionados con el aumento de la temperatura de los reactantes. Para determinar estos efectos, se realiza una comparación detallada entre el calentamiento por microondas y el calentamiento convencional, manteniendo las demás condiciones idénticas (tiempo, temperatura, presión, mismo perfil de elevación de la temperatura). Si los resultados obtenidos son diferentes, el origen de estos efectos específicos podría deberse a [89]:

- Una mejor homogeneidad y velocidad de calentamiento.
- La intervención de puntos calientes microscópicos.
- Variaciones en los parámetros de activación ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$).

Lewis et al. [90], encontraron un descenso de la energía de activación debido a una disminución del factor pre-exponencial de Arrhenius, ligado a efectos entrópicos. En este sentido, se concluye que el calentamiento por microondas presenta las siguientes características [34, 76, 79, 82, 83, 88]:

- Los perfiles de los gradientes de temperatura se invierten con respecto al calentamiento convencional (Fig. 24).

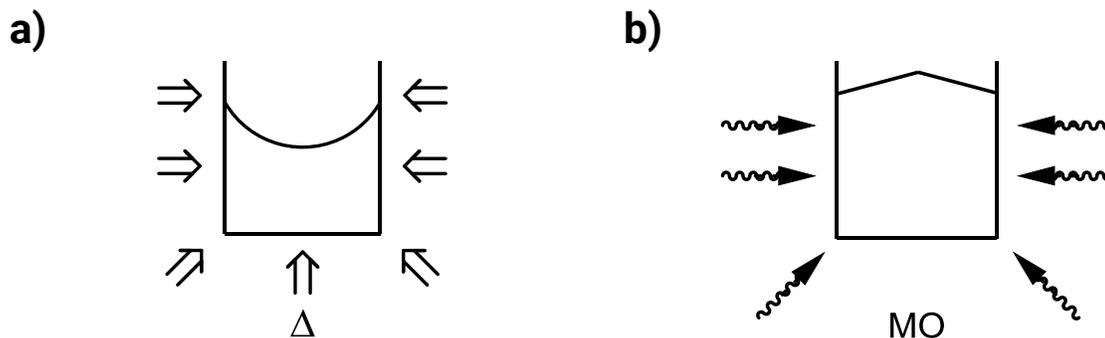


Figura 24. Gradiente de temperatura en un sólido sometido a: (a) calentamiento convencional y (b) exposición a microondas (adaptación de la referencia 34).

- El calentamiento selectivo de moléculas polares, por ejemplo, si se irradian 50 mL de líquido durante 1 min con una potencia de 600 W, se tienen los distintos resultados: DMF (10,8 D) 140 °C; H₂O (5,9 D) 80 °C, y el CCl₄, 25 °C (0 D).
- Calentamiento muy rápido, con un aumento de la temperatura que puede ser de hasta 10 °C por segundo.
- Reacciones muy rápidas, con frecuencia de unos pocos minutos, provocadas por temperaturas altas y homogéneas y combinadas con efectos de presión.
- Productos más puros, debido a una menor descomposición y a la disminución de la posibilidad de que ocurran reacciones colaterales.
- Mejores rendimientos y tiempos de reacción más cortos.
- Facilidad de manipulación experimental.
- Protocolos verdaderamente ecológicos debido a la eliminación del uso de disolventes y la capacidad de reciclaje de algunos de los soportes sólidos empleados en algunos casos.
- Se pueden llevar a cabo reacciones que no ocurren por calentamiento convencional e incluso modificaciones de selectividad (quimio, regio y estereoselectividad).

Algunas aplicaciones del calentamiento por microondas son [73,75, 82, 86, 91-95]: a) Aceleración de la reacción de sustitución nucleofílica de compuestos orgánicos; b) Digestión de muestras geológicas en ácidos minerales; c) Preparación de radiofármacos de vida corta; d) Síntesis inorgánicas en estado sólido; e) Descongelación, secado, pasteurización y vulcanización; f) Extracción y demulsificación selectiva de productos petroquímicos; g) Síntesis de nanomateriales y de nanocristales; h) Tratamiento de suelos contaminados; i) La hidrólisis de péptidos; n) Síntesis de nuevos materiales poliméricos; p) Síntesis de compuestos organometálicos y de coordinación.

Es común encontrar reactores de microondas en la industria química y farmacéutica con gran facilidad, además de en algunos laboratorios de investigación y desarrollo. El uso de las microondas ha evolucionado a través del tiempo, comenzando con la utilización de los hornos de microondas domésticos (monomodo, Fig.25a); en este caso se tenían dificultades de controlar y monitorear la temperatura, la presión, y otros parámetros en una reacción química. Actualmente, se utilizan hornos de microondas (multimodo, Fig. 25b) especialmente diseñados para trabajos de laboratorio, los cuales permiten controlar las condiciones de reacción.

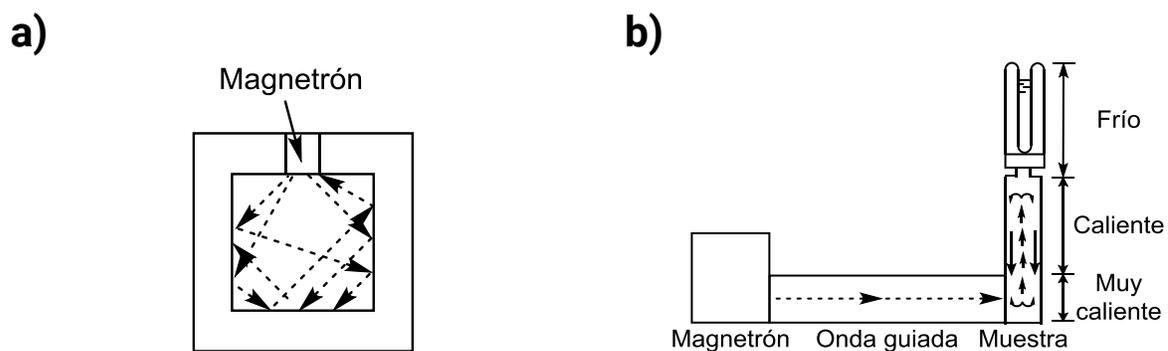


Figura 25. Modos de funcionamiento en un microondas: (a). Monomodo (horno doméstico). (b). Horno de microondas para laboratorio (adaptación de la referencia 34).

Por otro lado, algunas de las limitaciones del calentamiento con irradiación de microondas son [34]: 1.) Los puntos de ebullición de los disolventes se alcanzan rápidamente, a menudo presentando problemas de seguridad (por ejemplo, explosiones). 2.) La ausencia de medición y control de la temperatura en algunos hornos.

Se han desarrollado los procedimientos libres de disolventes para diversas síntesis. A nivel industrial, el desarrollo de estas técnicas es inevitable, debido a los inconvenientes que conlleva el uso de disolventes como la manipulación, costo, toxicidad y los problemas de seguridad y contaminación que se generan. Por ello la irradiación de microondas se confirma como un método de calentamiento más eficiente en comparación con el calentamiento clásico, y que da como resultado reacciones más rápidas, con mejores rendimientos, y compuestos más puros. Adicionalmente, tenemos la posibilidad de combinar el uso de microondas con otros tipos de radiación (ultrasonido) de manera segura [96, 97].

Síntesis en alta presión

La síntesis en alta presión es un importante método en química inorgánica, que consiste en aplicar, mediante el uso de reactor (autoclave) apropiado, una presión de un gas (inerte o reactivo) a los materiales de síntesis. Este método de síntesis tiene ventajas y desventajas. Entre las ventajas podemos mencionar que se pueden utilizar reactivos en fase gaseosa, como el monóxido de carbono, para sintetizar carbonilos metálicos [98], y se puede emplear en reacciones catalíticas que requieren el uso de hidrógeno, oxígeno o gas de síntesis [13]. Sin embargo, la necesidad de utilizar sistemas de alta presión, reactores, cilindros de gas comprimido, manómetros, y otros accesorios, hacen que el método sea asequible solo a aquellos laboratorios que cuentan con una infraestructura adecuada.

Adicionalmente, el método requiere de entrenamiento y supervisión constante, así como medidas de seguridad especiales [99].

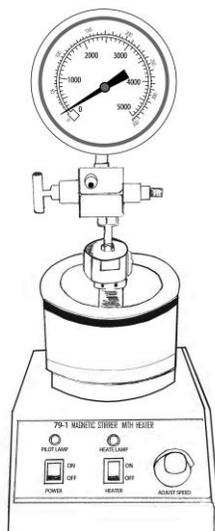


Figura 26. Reactor Parr de alta presión con sistema de agitación y calentamiento.

El uso de reactores de alta presión permite llevar a cabo reacciones con reactantes gaseosos a alta presión, y emplear disoluciones a temperaturas mayores al punto de ebullición de las mismas [100, 101].

La síntesis en alta presión es una metodología que provee a las reacciones químicas nuevas características, debido a que se modifica de manera drástica el volumen atómico y la densidad electrónica de los reactivos, originando nuevos mecanismos, y a su vez modificando la cinética y la reactividad [102]. Algunas de estas nuevas características que suponen la metodología de alta presión son:

- Los reactivos tienden a formar más enlaces químicos debido a la compresión hace más factible en número de colisiones efectivas por unidad de volumen.
- La difusión de los átomos (moléculas) se limita significativamente si no se calienta el sistema, por lo que las reacciones con el menor movimiento de átomos se ven favorecidas.

Dentro de la química de alta presión, se desarrollan las síntesis a ultraalta presión, en las que las condiciones de reacción son presiones superiores a $1,01 \times 10^9$ Pa (1×10^4 atm), y temperaturas que van desde la temperatura ambiente, hasta los 3.000 °C. Estas condiciones se han empleado en la síntesis de compuestos inorgánicos con estructuras únicas, valencias especiales y propiedades físicas y químicas sin precedentes [98]. Un ejemplo interesante es la síntesis de diamantes sintéticos [103].

La síntesis de nuevas sustancias por altas presiones se vio impulsada y se convirtió en una interesante área de investigación luego de que Bundy [104] sintetizara el primer diamante artificial y Wentorf [105] sintetizara el nitrato de boro cúbico (c-BN), compuesto que no se encuentra en la naturaleza.

Dentro de las síntesis en alta presión se encuentran la síntesis en estado sólido de cúmulos de carbonilos metálicos [98], nitruros de metales de transición [106, 107], materiales de alta dureza [108], superconductores [109], compuestos intermetálicos [110], materiales metaestables [111].

ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN

La química verde promueve el uso de metodologías más eficientes con un menor uso de disolventes y menor generación de desechos. En este orden de ideas, ha venido en aumento el desarrollo de nuevos métodos de síntesis, como aquellos libres de disolvente [112]. Por ello, se han desarrollado técnicas que emplean fuentes de energía no convencionales como la radiación de microondas o el uso de la molienda, en la activación de reacciones químicas. Estas metodologías (verdes), brindan beneficios económicos y ecológicos frente a los métodos convencionales. Por otro lado, se han desarrollado síntesis térmicas y de alta presión, en las que se emplea una fuente de energía convencional, pero se elimina el uso de disolventes para evitar los gastos que se producen.

Los complejos formados con el ligando dimetilglioximato han sido empleados en diversas aplicaciones; uno de los más estudiados es el complejo formado con el ion Ni(II), el cual se emplea para la identificación y cuantificación analítica de dicho ion. Este complejo es también empleado como precursor, por descomposición térmica, en la producción de nanotubos de óxido de níquel que tienen actividad antibacteriana, propiedades magnéticas y electroquímicas [113]. Así mismo, por descomposición térmica a bajas temperaturas del complejo formado con el Cu(II), se sintetizan también nanopartículas de óxido de cobre (CuO) las cuales presentan actividad antioxidante [114]. Por otro lado, los complejos formados de Co(III) se han estudiado con la finalidad de hacer biomimética de la cobalamina (vitamina B12) [115]. Así mismo se conocen las propiedades catalíticas que presentan los complejos de Co(dmgh)₂ para la reducción asimétrica (hidrogenación) de bencilo [116]. Además, se ha encontrado que los complejos [Co(dmgh)₂pyCl]³⁺ (py = piridina) y [Co(dmghBF₂)₂(Sol)₂], poseen propiedades electrocatalíticas para la reducción de H⁺ a

H₂ [117,118]. Los complejos formados con el Fe(II) se han estudiado también debido a la biomimética que presentan con los grupos hemo [119].

En tal sentido, el estudio de complejos formados por el ligando dimetilglioximato (dmgH) y sales de los metales de transición Cr(II), Mn(II) y Fe(II), mediante síntesis libre de disolvente, es de gran interés por las posibles aplicaciones en catálisis, medicina y en la tecnología de una forma más amigable con el medio ambiente.

HIPÓTESIS

Es factible sintetizar, utilizando métodos libres de disolvente, tales como: síntesis mecanoquímica, síntesis vía microondas, síntesis con temperatura, y, adicionalmente, síntesis en alta presión, los complejos: [bis(dimetilglioxima- κ^2N,N)oxocromo(II)], [CrO(dmgH₂)₂]; {diacuo[bis(dimetilglioximato- κ^2N,N)]manganeso(II)}, [Mn(dmgH)₂(H₂O)₂]; y {bis(piridina- κN)[bis(dimetilglioximato- κ^2N,N)]hierro(II)}, [Fe(dmgH)₂(py)₂], que pueden ser caracterizados por técnicas espectroscópicas y conductividad, y pueden presentar potenciales aplicaciones en el campo de los nuevos materiales y la nanotecnología.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar mediante síntesis mecanoquímica, síntesis vía microondas, síntesis con temperatura en ausencia de disolvente o síntesis en alta presión, y caracterizar por técnicas espectroscópicas (FTIR, UV-Vis) y conductividad, los complejos: [bis(dimetilglioxima- κ^2N,N')oxocromo(II)], [CrO(dmgh₂)₂]; {diacuobis(dimetilglioximato- κ^2N,N')}manganeso(II)}, [Mn(dmgh)₂(H₂O)₂]; y {bis(piridina- κN)}bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')hierro(II)}, [Fe(dmgh)₂(py)₂].

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Caracterizar el proligando dimetilglioxima mediante espectroscopia de absorción electrónica (UV-Vis) y espectroscopia infrarroja (FT-IR).
- 2) Sintetizar mecanoquímicamente, y empleando atmósfera inerte de argón, los complejos [Mn(dmgh)₂(H₂O)₂] y [Fe(dmgh)₂(py)₂].
- 3) Sintetizar con temperatura en ausencia de disolvente los complejos [Mn(dmgh)₂(H₂O)₂] y [Fe(dmgh)₂(py)₂].
- 4) Sintetizar por vía microondas los complejos [Mn(dmgh)₂(H₂O)₂] y [Fe(dmgh)₂(py)₂].
- 5) Sintetizar por vía de alta presión el complejo [CrO(dmgh₂)₂].
- 6) Caracterizar mediante técnicas espectroscópicas tales como espectroscopia de absorción electrónica (UV-Vis) y espectroscopia infrarroja (FT-IR) los complejos sintetizados.
- 7) Estudiar mediante medidas conductimétricas el complejo [Fe(dmgh)₂(py)₂].

- 8) Realizar un estudio comparativo entre los complejos sintetizados por los distintos métodos de síntesis.
- 9) Realizar cálculos de química computacional, utilizando el programa MOPAC2016, con las bases de cálculo PM6 y PM7, tanto para la dimetilglioxima como para los complejos tipo $M(dmgh)_2$, a fin de comparar las propiedades espectroscópicas observadas, y calcular otras propiedades de interés significativo.

METODOLOGÍA

El presente trabajo de investigación se realizará en las instalaciones del Laboratorio de Organometálicos, adaptando los métodos de síntesis tradicionales previamente reportados, a las condiciones de la síntesis mecanoquímica, síntesis vía microondas, síntesis con temperatura en ausencia de disolvente, y síntesis en alta presión.

REACTIVOS

Los reactivos y disolventes fueron empleados sin previa purificación, siendo estos de las siguientes casas comerciales (tabla 2).

Tabla 2. Propiedades físicas y marcas comerciales de los reactivos empleados.

Compuesto	Peso molecular (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/mL) (20°C)	Casa comercial
MnSO ₄ •H ₂ O	169,02	>449	-	2,95	Merck. Pro analysi.
NaOH	40,0	318	-	2,13	Industrias Químicas ERBA (IQE).
FeSO ₄ •7H ₂ O	278,02	>60	-	1,89	BDH Chemicals Ltd.
dmgH ₂	116,12	239-243	-	0,620	Merck. Pro analysi.
Cr(CO) ₆	220,06	90	210	1,77	Ventron. Alfa división.
metanol	32,04	-98	64,7	0,791	JT. Baker Grado HPLC.
tetrahidrofurano	72,11	-108	65-67	0,889	Fisher Scientific. Grado HPLC.
piridina	79,1	-42	115	0,978	Aldrich Chemical Company Inc.
KCl	74,56	770	-	1,98	Merck. Pro analysi.

MATERIALES Y EQUIPOS

La síntesis de los complejos se realizó mediante métodos libres de disolvente, en las cuales se emplearon: un microondas doméstico marca *Hoover* modelo HVMO.1704 con una potencia de 700 W; un horno de reacción tubular de marca *Thermo Scientific*, modelo *Lindberg Blue M*; un reactor de alta presión *Parr* y un mortero.

Para la caracterización de los complejos sintetizados, se emplearon los siguientes instrumentos:

Los espectros vibracionales se realizaron en un espectrofotómetro con transformada de Fourier Frontier Perkin Elmer (380 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}), del laboratorio de Cinética y Catálisis, empleando pastillas de KBr. Los espectros de absorción electrónica se realizaron en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UVmini 1240 del laboratorio de docencia de química inorgánica, empleando como disolvente metanol. Para las medidas de conductividad, se empleó un conductímetro de marca *Schott Geräte* modelo CG 857.

SÍNTESIS

Los complejos [bis(dimetilglioxima- κ^2N,N')oxocromo(II)], $[\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2]$; {diacuo[bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')]manganeso(II)}, $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$; y {bis(piridina- κN)[bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')]hierro(II)}, $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$ fueron sintetizados siguiendo las síntesis realizadas por Mohamed H [120], Jadhav S, et al. [121], y Pang I, et al. [122], respectivamente. Además de ser realizados empleando distintos métodos de síntesis libres de disolventes. Las reacciones generales son las siguientes:

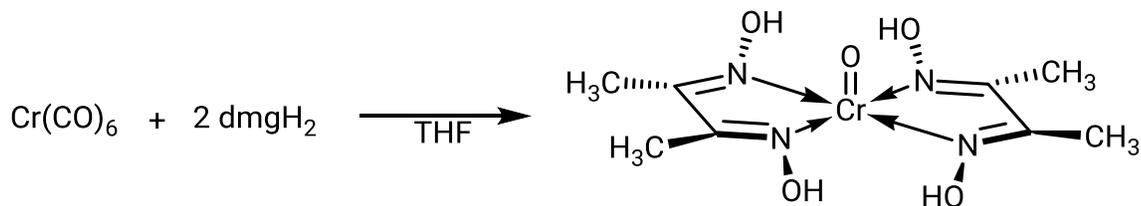


Figura 27. Reacción para la formación del complejo $[\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2]$.

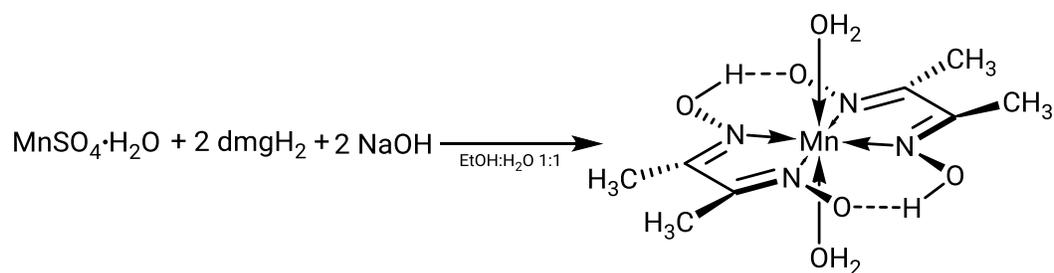


Figura 28. Reacción para la formación del complejo $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

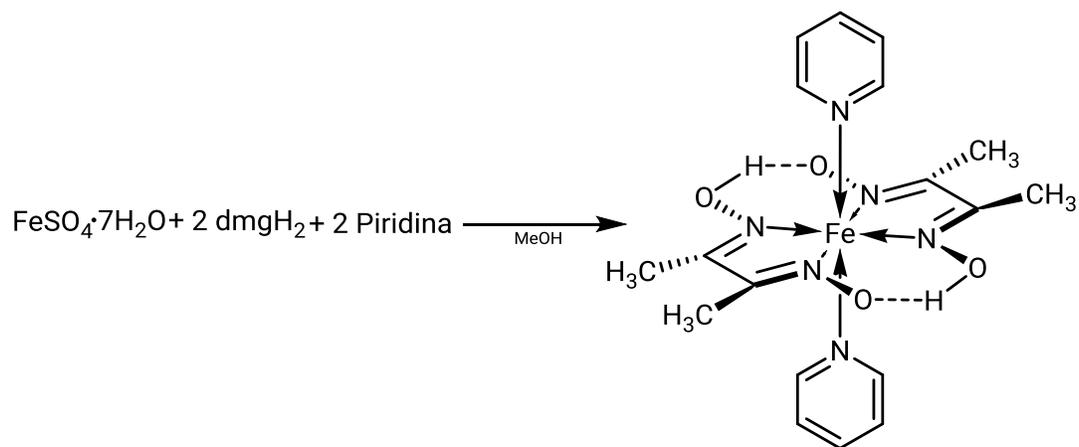


Figura 29. Reacción para la formación del complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$.

MÉTODOS DE SÍNTESIS LIBRES DE DISOLVENTES

MECANOQUÍMICA

Las síntesis realizadas empleando este método, se llevaron a cabo utilizando mortero y mano, en una bolsa seca con atmósfera inerte de argón.

a)



b)



Figura 30. Materiales empleados en la síntesis mecanoquímica. (a) Mortero y mazo de cerámica. (b) Bolsa seca.

Síntesis del diacuo[bis(dimetilgloximato- κ^2N,N')]manganeso(II).

Se pesaron 393,3 mg (2,33 mmol) de $MnSO_4 \cdot H_2O$, 540,9 mg (4,66 mmol) de $dmgH_2$ y 185,5 mg (4,64 mmol) de NaOH. Los reactivos, la espátula, el mortero con su mano, una pipeta de 1 mL, la propipeta y un vaso de precipitados con 5 mL de una mezcla etanol:agua 1:1, fueron colocados en la bolsa seca. Una vez dispuesto el material necesario en la bolsa seca, se procedió a abrir el paso de gas y, al llenarse aproximadamente a un 50% de su capacidad, se procedió a abrir y cerrar la bolsa

rápida para purgar el aire presente. Al tener la bolsa llena a un 80% de su capacidad, se cerró el flujo de gas inerte, y se procedió a agregar la dimetilglioxima junto con el hidróxido de sodio en el mortero. Se realizó la activación mecánica de los reactivos empleando dos (2) minutos de molienda y un (1) minuto de descanso hasta tener ocho (8) minutos de reacción. Finalmente, se procedió a agregar la sal metálica y se mezclaron los sólidos con ayuda de la espátula, agregando 0,2 mL de una mezcla etanol:agua antes de comenzar la molienda y, adicionalmente, en cada tiempo de descanso, hasta emplear un total de 1,2 mL de la mezcla.

A fin de alcanzar una molienda homogénea, durante el curso de la reacción, se emplearon tiempos de molienda y de descanso de dos (2) minutos y un (1) minuto respectivamente, para un total de treinta y ocho (38) minutos de reacción.

Una vez que se obtuvo un producto homogéneo, se detuvo la molienda, y se colectó el producto en un tubo de ensayo pyrex® de 10 mL, a fin de purificar por recristalización en la mínima cantidad de disolvente (etanol:agua, 1:1). Mediante calentamiento, centrifugación y decantación se separaron los desechos del producto ya purificado y se obtuvieron los cristales de color marrón correspondientes al $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Rendimiento: 411,0 mg (56%). Pto. de Fusión: 230°C.

Síntesis del bis(piridina- κM)[bis(dimetilglioximato- $\kappa^2\text{N},\text{N}'$)]hierro(II).

Se pesaron 300,7 mg (1,08 mmol) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 252,3 mg (2,17 mmol) de dmgH_2 . Los reactivos, la espátula, el mortero con su mano, una pipeta de 1 mL, la propipeta y un vaso de precipitados con 2 mL de piridina, fueron colocados en la bolsa seca. Una vez dispuesto el material necesario en la bolsa seca, se procedió a abrir el paso de gas y, al llenarse aproximadamente a un 50% de su capacidad, se procedió a abrir y cerrar la bolsa rápidamente para purgar el aire presente. Al tener la bolsa llena a un 80% de su capacidad, se cerró el flujo de gas inerte, y se procedió a agregar la dimetilglioxima junto con la sal metálica en el mortero. Se realizó la

activación mecánica de los reactivos empleando un (1) minutos de molienda. Finalmente, se procedió a agregar 0,2 mL de piridina antes de comenzar la molienda y, adicionalmente, en cada tiempo de descanso, hasta emplear un total de 0,8 mL de piridina.

A fin de tener una molienda homogénea durante el tiempo de reacción se emplearon pulsos de molienda y de descanso de dos (2) minutos y un (1) minuto respectivamente, para un total de veintiséis (26) minutos de reacción.

Una vez que se obtuvo un producto homogéneo, se detuvo la molienda, y se colectó el producto en un tubo de ensayo pyrex® de 10 mL, a fin de purificar por recristalización en la mínima cantidad de disolvente (metanol:piridina, 9:1). Mediante centrifugación y decantación se separaron los desechos del producto ya purificado y se obtuvieron los cristales de color marrón rojizo correspondientes al $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$. Rendimiento: 378,2 mg (79%). Pto. de Fusión: 170°C.

Tabla 3. Tiempos de molienda y relajación empleados en la activación de los ligandos y las síntesis mecanoquímicas.

Complejo	Ligandos		Tiempo de reacción	Complejos		Tiempo de reacción
	Molienda	Tiempo de relajación		Tiempo de molienda	Tiempo de relajación	
$[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	2 min	1 min	8 min	2 min	1 min	38 min
$[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$	1 min	1 min	2 min	2 min	1 min	26 min

Síntesis del [bis(dimetilglioxima- κ^2N,N')oxocromo(II)].

El complejo $\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2$ no se formó en las condiciones de reacción expuestas por este método de síntesis.

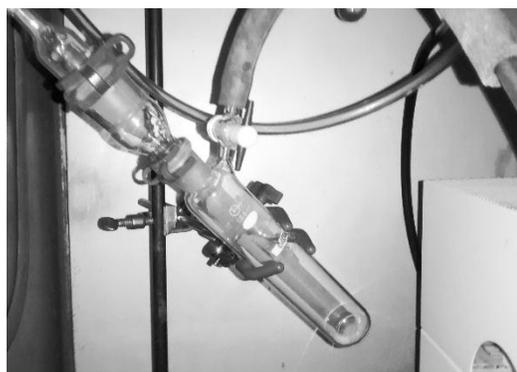
SÍNTESIS CON TEMPERATURA EN AUSENCIA DE DISOLVENTE

Este método de síntesis se desarrolló empleando un sistema de reacción formado por un horno de reacción tubular Thermo Scientific, modelo Lindberg Blue M, y un schlenk conectado a una bombona de gas inerte He, como se observa en la Fig. 31.

a)



b)



c)

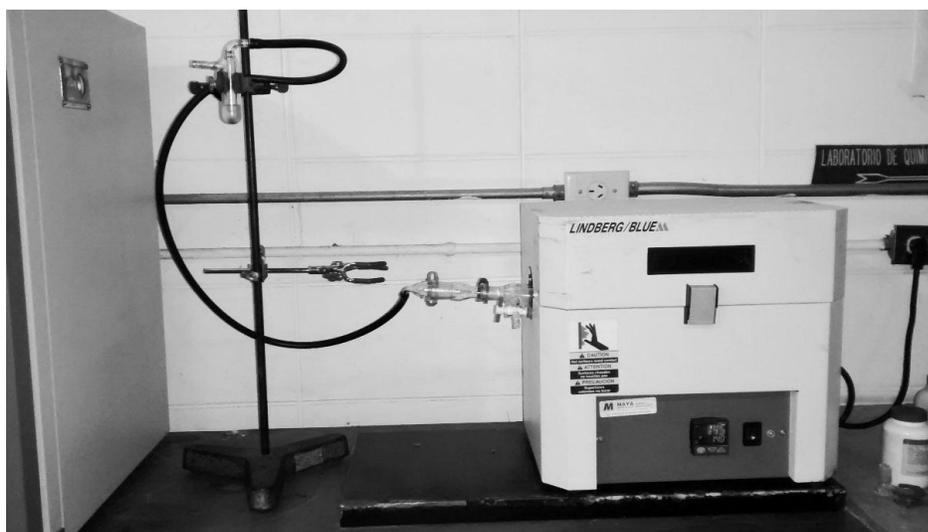


Figura 31. (a) Horno de reacción tubular Thermo Scientific, modelo Lindberg Blue M. (b) Tubo de reacción schlenk. (c) Sistema de reacción para la síntesis con temperatura en ausencia de disolvente.

Experimentalmente se observó la sublimación de la dimetilglioxima a temperaturas superiores de 90°C, por lo que la temperatura empleada para las reacciones siempre fue inferior a esta.

Síntesis del diacu[bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')]manganeso(II).

Se pesaron en pesasustancias 198,0 mg (1,17 mmol) de la sal metálica ($MnSO_4 \cdot H_2O$), 266,9 mg (2,30 mmol) de dimetilglioxima ($dmgH_2$) y 92,2 mg de NaOH (2,31 mmol). En un mortero fueron agregados el hidróxido de sodio y la dimetilglioxima, y se activaron mecanoquímicamente empleando dos (2) minutos de molienda y un (1) minuto de relajación, para un total de ocho (8) minutos de reacción. Una vez finalizado este tiempo, se añadió el $MnSO_4 \cdot H_2O$ y se aplicó una molienda de dos (2) minutos. Esta mezcla fue transferida a un tubo de reacción schlenk y sonicada*, y se procedió a purgar el sistema con una corriente de helio por tres (3) minutos, y se añadieron 0,5 mL de una disolución etanol:agua 1:1. Finalmente, se introduce el tubo schlenk en el horno precalentado a una temperatura de 90°C.

La reacción fue monitoreada cada quince (15) minutos, removiendo (homogeneizando) con ayuda de una espátula y, añadiendo 0,5 mL de la disolución etanol:agua, en cada uno de estos intervalos, hasta emplear un total de 2,5 mL de la mencionada disolución, y un tiempo total de sesenta y cinco (65) minutos de reacción. Finalizado este tiempo, se recolectó el producto en un tubo de ensayo pyrex® de 10 mL, a fin de ser purificado por recristalización, utilizando la mínima cantidad de disolvente (etanol:agua, 1:1). Mediante calentamiento, centrifugación y decantación se separaron los desechos del producto ya purificado y se obtuvieron los cristales de color marrón correspondientes al $[Mn(dmgh)_2(H_2O)_2]$. Rendimiento: 187,2 mg (51%). Pto. de Fusión: 230°C.

* Para aumentar el área superficial de las partículas y para tener una mejor homogeneidad entre ellos.

Síntesis del bis(piridina-κN)[bis(dimetilglioximato-κ²N,N')]hierro(II).

Se pesaron en pesasustancias 99,4 mg (0,36 mmol) de la sal metálica (FeSO₄•7H₂O) y 86,8 mg (0,75 mmol) de dimetilglioxima (dmgH₂). La dimetilglioxima fue agregada en un schlenk junto con 0,4 mL (4,95 mmol) de piridina y se sonicaron durante un par de minutos hasta que la dimetilglioxima se disolvió y se purgó el sistema con una corriente de helio por tres (3) minutos. La sal metálica fue activada mecanoquímicamente durante dos (2) minutos en un mortero y, añadida al tubo de reacción schlenk una vez hubiese tenido el mismo tres (3) minutos de flujo de gas inerte. Finalmente, se introduce el tubo schlenk en el horno precalentado a una temperatura de 85°C.

La reacción fue monitoreada con una frecuencia de cinco (5) minutos, removiendo (homogeneizando) con ayuda de una espátula, hasta tener un tiempo total de quince (15) minutos de reacción. Finalizado este tiempo, se recolectó el producto en un tubo de ensayo pyrex® de 10 mL, a fin de ser purificado por recristalización en la mínima cantidad de disolvente (metanol:piridina, 9:1). Mediante centrifugación y decantación se separaron los desechos del producto ya purificado y se obtuvieron los cristales de color marrón rojizo correspondientes al [Fe(dmgH)₂(py)₂]. Rendimiento: 128,4 mg (81%). Pto. de Fusión: 170°C.

Tabla 4. Cantidades de reactivos empleadas en las síntesis con temperatura en ausencia de disolvente.

Complejo	Sal metálica	dmgH ₂	NaOH	Piridina	Etanol:H ₂ O	Tiempo de reacción
[Mn(dmgH) ₂ (H ₂ O) ₂]	198,0 mg	266,9 mg	92,2 mg	-	2,5 mL	65 minutos
Fe(dmgH) ₂ (py) ₂	99,4 mg	86,8 mg	-	0,4 mL	-	15 minutos

Síntesis del [bis(dimetilglioxima- κ^2N,N')oxocromo(II)].

El complejo $[\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2]$ no se formó en las condiciones de reacción expuestas por este método de síntesis.

MICROONDAS

En estas síntesis, los reactivos sólidos fueron activados mecanoquímicamente y sometidos a un baño de ultrasonido, al igual que en la síntesis con temperatura en ausencia de disolvente. En este caso, en vez de emplear un tubo de reacción schlenk, se empleó un tubo de ensayo pyrex® de 10 mL.

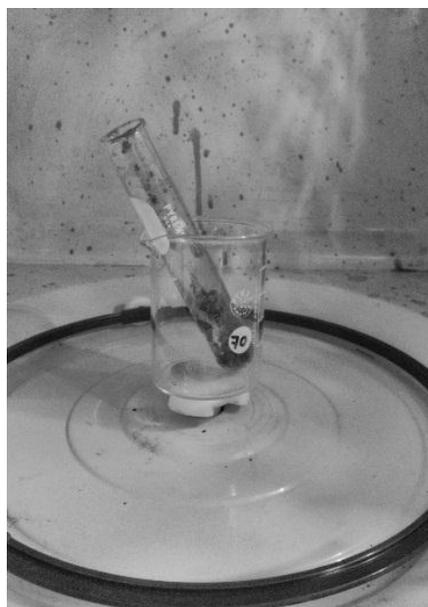


Figura 32. Sistema empleado en las síntesis microondas.

Síntesis del diacuo[bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')]manganeso(II).

Se pesó una pellets de NaOH (112,4 mg, 2,81 mmol), 329,9 mg (2,84 mmol) de dmgH_2 y 237,7 mg (1,41 mmol) de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En un mortero, de igual forma que en la síntesis con temperatura en ausencia de disolvente, se activaron

mecanoquímicamente los reactivos. Esta mezcla fue transferida a un tubo de ensayo pyrex® de 10 mL y, se introdujo en el baño de ultrasonido durante dos (2) minutos. Se añadieron 0,3 mL de una disolución de etanol:agua 1:1 y, con la espátula, se homogeneizó la mezcla. Finalmente, el tubo de ensayo se introdujo en un vaso de precipitados de 50 mL como se observa en la Fig. 32, y se procede a irradiar el sistema durante diez (10) segundos a la potencia seleccionada (50%). Realizado el pulso de irradiación, se deja relajar el sistema durante cincuenta (50) segundos, tiempo en el cual se homogeniza con ayuda de la espátula y se regresó al microondas el sistema para irradiar por diez (10) segundos. Se repitió este procedimiento hasta completar 50 segundos de irradiación (4 minutos y 10 segundos de tiempo de reacción).

Una vez completados los 50 segundos de irradiación, se dejó enfriar el sistema, y se procedió a recristalizar el producto obtenido en la mínima cantidad de disolvente (etanol:agua, 1:1). Mediante calentamiento, centrifugación y decantación se separaron los desechos del producto ya purificado y se obtuvieron los cristales de color marrón correspondientes al $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Rendimiento: 419,7 mg (94%). Pto. de Fusión: 230°C.

Síntesis del bis(piridina- κM)[bis(dimetilglioximato- $\kappa^2\text{N,N}$)]hierro(II).

Se pesaron 100 mg (0,36 mmol) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 85 mg (0,73 mmol) de dmgH_2 . En un mortero, se activan mecanoquímicamente por dos (2) minutos los reactivos y, se trasvasan a un tubo de ensayo pyrex® de 10 mL. Esta mezcla se introdujo en el baño de ultrasonido durante dos (2) minutos. Se añadieron 0,2 mL (2,5 mmol) de piridina y, con la espátula, se homogeneizó la mezcla. Finalmente, el tubo de ensayo se introdujo en un vaso de precipitados de 50 mL como se observa en la Fig. 32, y se procede a irradiar el sistema durante cinco (5) segundos a la potencia seleccionada (100%). Realizado el pulso de irradiación, se deja relajar el sistema durante

cincuenta y cinco (55) segundos, tiempo en el cual se homogeniza con ayuda de la espátula y se regresó al microondas el sistema para irradiar por cinco (5) segundos. Se repitió este procedimiento hasta completar 10 segundos de irradiación (65 segundos de tiempo de reacción).

Una vez completados los 10 segundos de irradiación, se dejó enfriar el sistema, y se procedió a recristalizar el producto obtenido en la mínima cantidad de disolvente (metanol:piridina, 9:1). Mediante centrifugación y decantación se separaron los desechos del producto ya purificado y se obtuvieron los cristales de color marrón rojizo correspondientes al $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$. Rendimiento: 147,8 mg (92%). Pto. de Fusión: 170°C.

Tabla 5. Pulsos de irradiación y relajación y tiempos de reacción empleados en las síntesis microwondas.

Complejo	Pulso de irradiación (s)	Tiempo de relajación (s)	Tiempo de reacción (s)	Potencia
$[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	10	50	370	20%
	10	50	250	50%
	10	50	190	70%
	10	50	130	80%
	10	50	130	100%
$\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2$	5	55	245	20%
	5	55	125	50%
	5	55	65	70%
	5	55	65	100%

Síntesis del [bis(dimetilglioxima- κ^2N,N')oxocromo(II)].

El complejo $[\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2]$ no se formó en las condiciones de reacción expuestas por este método de síntesis.

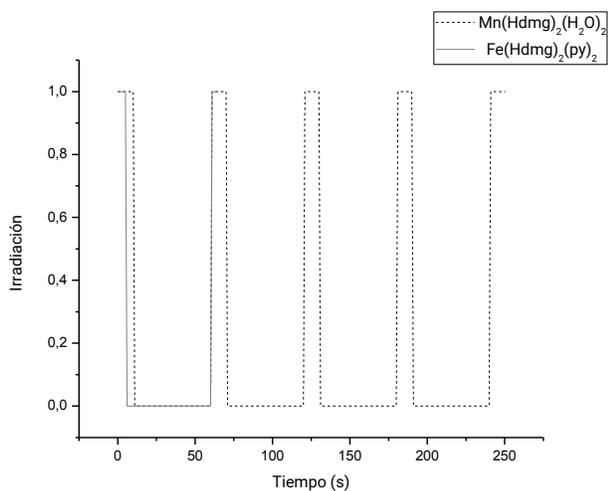


Figura 33. Pulsos de irradiación y relajación empleados en las síntesis microondas.

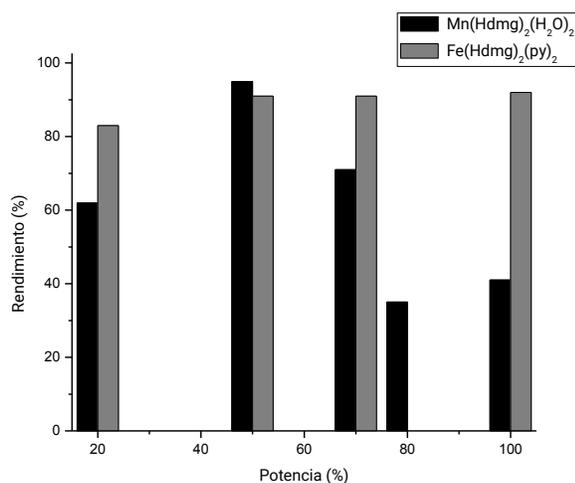


Figura 34. Rendimientos de las síntesis microondas de los complejos $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ y $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$ a diferentes potencias.

Tabla 6. Rendimientos de las reacciones vía microondas empleando diferentes potencias.

Complejo	Potencia	Sal metálica (mg)	dmgH ₂ (mg)	NaOH (mg)	Etanol :H ₂ O (mL)	Piridina (mL)	Rendimiento
[Mn(dmgh) ₂ (H ₂ O) ₂]	20%	269,0	371,4	127,0			62%
	50%	237,7	329,9	112,4			94%
	70%	166,1	228,1	78,1	0,3	-	71%
	80%	172,3	235,1	80,9			35%
	100%	182,0	242,9	83,5			41%
[Fe(dmgh) ₂ (py) ₂]	20%	100,3	85,2				83%
	50%	100,0	84,5				91%
	70%	100,0	86,8	-	-	0,2	91%
	100%	100,2	84,8				92%

ALTA PRESIÓN

Síntesis del [bis(dimetilglioxima- κ^2N,N')oxocromo(II)].

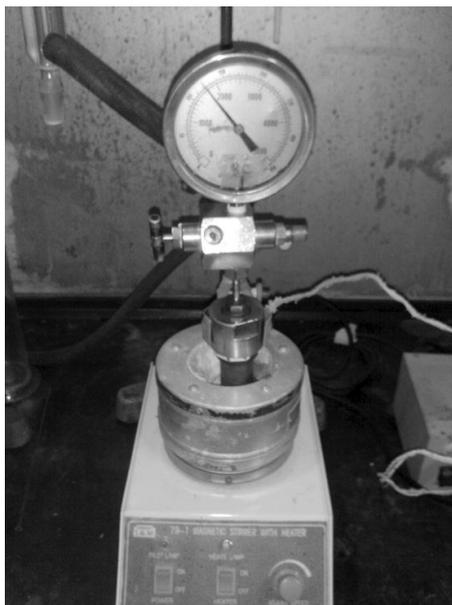


Figura 35. Sistema empleado para la síntesis del complejo $\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2$ a alta presión.

Se mezclaron en una camisa de reacción de vidrio de 10 mL, 101,0 mg (0,46 mmol) de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ y 51,5 mg (0,44 mmol) de dmgH_2 . Se colocó en el baño de ultrasonido durante dos (2) minutos, se introdujo un agitador magnético en la camisa de reacción y se añadieron 0,12 mL de H_2O y 1,0 mL de THF. Se ubicó este sistema en el reactor de alta presión y, se purgó con argón. Se cerró herméticamente el sistema, y se colocó una presión parcial 1.300 psi de argón (88,4 atm). Se procedió a comprobar la ausencia de fugas de gas, introduciendo el reactor en un baño de agua. Una vez verificada la ausencia de fugas, se ubicó el reactor en una manta de calentamiento precalentada a 120°C , y se mantuvo con agitación magnética por un espacio de cuatro (4) horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se suspendió el calentamiento y se dejó enfriar el reactor hasta alcanzar la temperatura ambiente, y finalmente, se procedió a abrir lentamente la válvula del reactor, a fin de liberar la

presión parcial de argón del sistema. Toda esta operación se llevó a cabo dentro de la campana extractora de gases.

Concluida esta operación, se procedió a abrir el reactor, extraer la camisa de vidrio que contiene un sólido de color marrón correspondientes al producto, que se trasvasó a un tubo de ensayo pyrex® de 10 mL para ser purificado por recristalización en la mínima cantidad de disolvente (THF). Mediante calentamiento, centrifugación y decantación, se separaron los desechos del producto ya purificado, obteniendo los cristales de color marrón pálido correspondientes del complejo $[\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2]$. Rendimiento: 35,6 mg (26%). Pto. de Fusión: 280°C.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Observando estos resultados (tabla 7), se puede apreciar que la técnica de síntesis por irradiación de microondas, presenta un mayor rendimiento en el caso de los complejos $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ y $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$, sin embargo, es necesario optimizar las condiciones de reacción para cada sistema (pulsos de irradiación, tiempo de relajación y potencia empleada). Por otro lado, no se puede afirmar que este método de síntesis sea mejor que los otros desarrollados en el presente trabajo de investigación, tomando en cuenta que, como se puede apreciar en el caso de la síntesis del complejo $[\text{CrO}(\text{dmgH})_2]$, la síntesis vía microondas no siempre genera el producto de reacción deseado, por lo que se debe estudiar cada método de síntesis para cada sistema en el que se quiera emplear alguno de ellos, o una combinación de ellos, como el caso de la activación mecánica de los reactivos, previo a la irradiación de microondas o a el calentamiento en el horno de reacción tubular.

Tabla 7. Resultados obtenidos en la síntesis de los complejos.

Complejo	P.M (g/mol)	Técnica	Punto de fusión (°C)		Rendimiento		Color	
			Reportado	Obtenido	Reportado	Obtenido	Reportado	Obtenido
[CrO(dmgh) ₂] (C ₈ H ₁₆ N ₄ O ₅ Cr)	300,11	MQ		-		-		
		CT		-		-		Blanco
		MO	100–325	-	70%	-		Marrón pálido
		AP		280		26%		Marrón pálido
		FQ		-		-		-
[Mn(dmgh) ₂ (H ₂ O) ₂] (C ₈ H ₁₈ N ₄ O ₆ Mn)	319,18	MQ				56%		
		CT	230	230	58%	51%	Marrón	Marrón
		MO				94%*		
		T				23%		
[Fe(dmgh) ₂ (py) ₂] (C ₁₈ H ₂₄ N ₆ O ₄ Fe)	444,29	MQ				79%		
		CT	-	170	83%	81%	Marrón rojizo	Marrón rojizo
		MO				92%**		
		T				67%		

MQ= Mecanoquímica; CT= Con temperatura; MO= Microondas; AP= Alta presión; FQ= Fotoquímica; T= Tradicional; *Rendimiento correspondiente al obtenido empleando una potencia de 50% en la síntesis vía microondas. **Rendimiento correspondiente al obtenido empleando una potencia de 100% en la síntesis vía microondas.

CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

Espectroscopia de absorción electrónica (UV-vis)

La absorción molecular en la región ultravioleta y visible (UV-Vis) del espectro, depende de la estructura molecular de una sustancia química, esto es, de la naturaleza de los grupos cromóforos presentes en dicha estructura. Debido a que la energía de absorción está cuantizada, una transición electrónica ocurre cuando un electrón de un orbital molecular de menor energía (HOMO), absorbe un cuanto de energía de un fotón y pasa hasta un orbital molecular vacío de mayor energía (LUMO) [123].

En la química de coordinación, se encuentran complejos de metales de transición de diversos colores [124] y su estudio mediante espectroscopia UV-visible, es frecuente debido a la absorción de luz en la región visible del espectro electromagnético [125]. Estas absorciones tienen como origen las transiciones entre niveles de energía electrónicos, que ocurren entre orbitales moleculares con carácter del metal a orbitales moleculares con carácter del ligando, en cuyo caso tendremos una transferencia de carga metal-ligando (MLCT) o viceversa, caso en el cual se habla de ligando-metal (LMCT). También pueden ocurrir transiciones entre orbitales que tienen fundamentalmente carácter del metal, en cuyo caso hablaremos de transiciones del tipo $d \rightarrow d$. Debido a que los complejos generalmente presentan ligandos orgánicos, también se observan las transiciones entre orbitales que tienen fundamentalmente carácter del ligando y que corresponden a transiciones del tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, a las que se les denomina comúnmente transiciones “intraligando” ($L \rightarrow L^*$) [126,127].

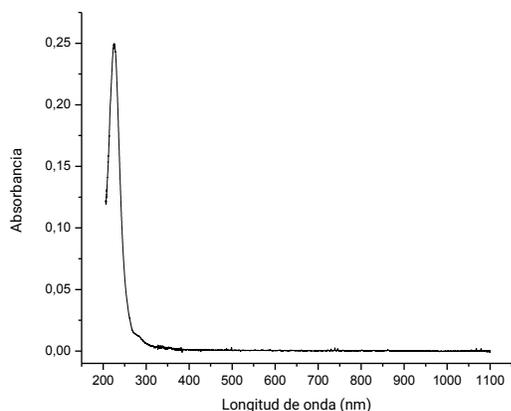


Figura 36. Espectro de absorción electrónica del ligando dmgH_2 a $1,5 \times 10^{-5}$ M en CH_3OH .

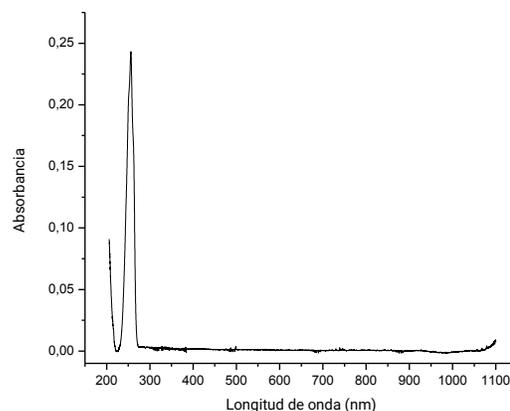


Figura 37. Espectro de absorción electrónica del ligando piridina a $2,5 \times 10^{-5}$ M en CH_3OH .

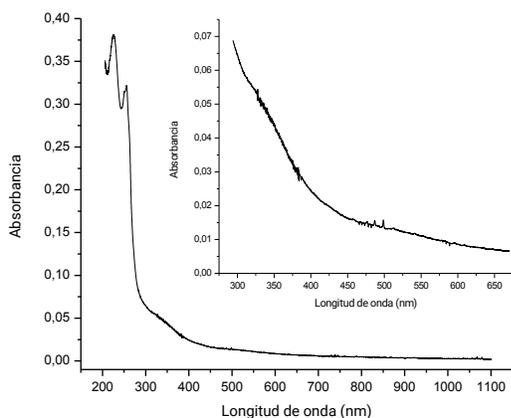


Figura 38. Espectro de absorción electrónica del complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$ sintetizado por vía tradicional; $1,8 \times 10^{-5}$ M en CH_3OH .

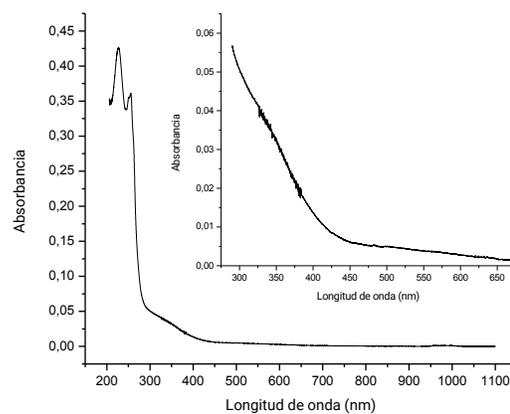


Figura 39. Espectro de absorción electrónica del complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$ sintetizado por mecanoquímica; $1,8 \times 10^{-5}$ M en CH_3OH .

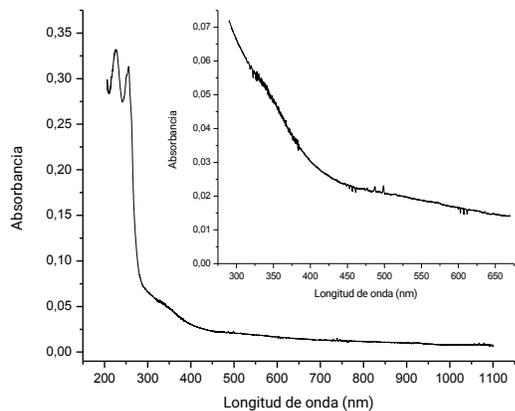


Figura 40. Espectro de absorción electrónica del complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$ sintetizado con temperatura; $1,6 \times 10^{-5}$ M en CH_3OH .

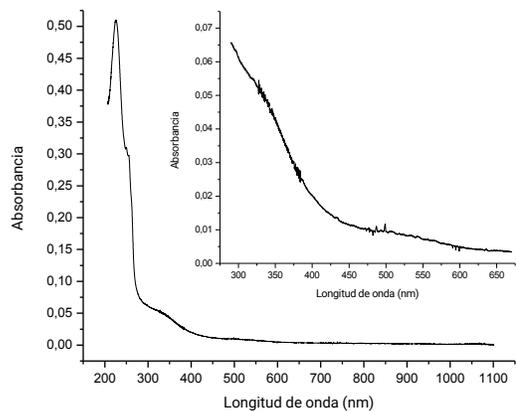


Figura 41. Espectro de absorción electrónica del complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$ sintetizado por microondas; $1,8 \times 10^{-5}$ M en CH_3OH .

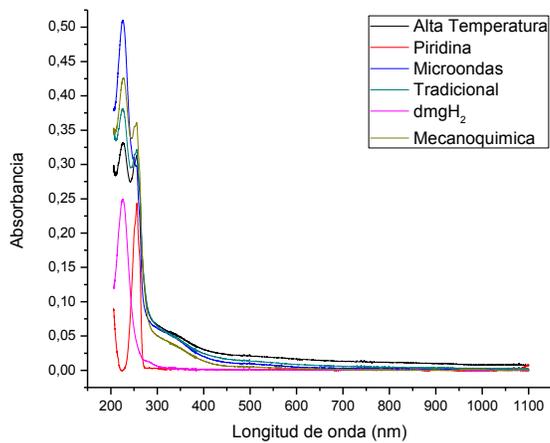


Figura 42. Espectros UV-visible superpuestos.

Tabla 8. Asignación de las bandas obtenidas en los espectros UV-Vis para los ligandos y el complejo [Fe(dmgh)₂(py)₂] obtenido por los distintos métodos de síntesis libres de disolvente.

Compuesto	λ_{\max} (nm)	ν (kK)	ϵ (cm ⁻¹ .M ⁻¹)	Log ϵ	Asignación
dmgh ₂	225,2	44,40	16.307	4,21	$\pi \rightarrow \pi^*$
	282,0	35,46	818	2,91	$n \rightarrow \pi^*$
Piridina	206,0	48,54	3.677	3,56	$\pi \rightarrow \pi^*$
	256,2	39,03	9.842	3,99	$\pi \rightarrow \pi^*$
Tradicional	225,6	44,33	20.952	4,32	L→L*
	255,8	39,09	17.671	4,25	L→L*
	325,0	30,77	2.948	3,47	MLTC
	508,0	19,69	719	2,86	MLTC
MQ	227,2	44,01	24.214	4,38	L→L*
	255,5	39,14	20.536	4,31	L→L*
	325,0	30,77	2.358	3,37	MLTC
	508,0	19,69	277	2,44	MLTC
CT	226,7	44,11	21.417	4,33	L→L*
	256,1	39,05	20.217	4,31	L→L*
	325,0	30,77	3.629	3,56	MLTC
	508,0	19,69	1.319	3,12	MLTC
MO	226,0	44,25	28.982	4,46	L→L*
	255,1	39,20	16.913	4,23	L→L*
	325,0	30,77	3.010	3,48	MLTC
	508,0	19,69	531	2,73	MLTC

MQ= Mecanoquímica; CT= Con temperatura; MO= Microondas; kK= 1.000cm⁻¹

En la Fig. 36, se observa el espectro de absorción electrónica en la región de 200 nm a 1100 nm (50 kK a 9 kK) del proligando dmgH_2 en metanol, a una concentración de $1,5 \times 10^{-5}$ M. El espectro muestra una banda de absorción ubicada en 225 nm ($\epsilon = 16.307 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), esta banda fue asignada como una transición del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ permitida por las reglas de selección de Laporte y espín como se pone de manifiesto en el alto valor observado para el coeficiente de extinción molar, y una banda de absorción ubicada en 282 nm ($\epsilon = 818 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) asignada como a una posible transición del tipo $n \rightarrow \pi^*$.

En la Fig. 37 se muestra el espectro de absorción electrónica de la piridina (py) en la región UV-Vis, a una concentración de $2,5 \times 10^{-5}$ M en metanol. En este espectro se observan dos bandas ubicadas en 206 nm ($\epsilon = 3.677 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y 256 nm ($\epsilon = 9.842 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Estas bandas se asignaron a transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ del sistema aromático conjugado del anillo. En la literatura se ha reportado la transición $n \rightarrow \pi^*$ que involucra a los electrones de no enlace del nitrógeno [128], como una banda débil ubicada en 280 nm, sin embargo en nuestro caso no la observamos debido a que se encuentra solapada por las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

Los espectros de absorción electrónica UV-Vis del complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$ sintetizado mediante los diferentes métodos de síntesis empleados, se muestran de la Fig. 38 a la Fig. 42.

En ellos se observan cuatro bandas de absorción, dos bandas fuertes entre 220 nm ($\epsilon = 24.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y 260 nm ($\epsilon = 19.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), las cuales se asignan a transiciones intraligando ($L \rightarrow L^*$, tipo $\pi \rightarrow \pi^*$) de la dmgH y la py respectivamente, una banda de absorción a 325 nm ($\epsilon = 3.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) correspondiente a transiciones metal \rightarrow piridina (MLTC) y, una banda a 508 nm ($\epsilon = 711 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) asignada a transferencias de carga metal \rightarrow dmgH (MLTC) por Toma et al. [119].

Estudio de la relación metal:ligando (Método de Jobs)

Este estudio se realiza empleando el método de las variaciones continuas (método de Jobs), por lo que se preparan soluciones del catión ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y del proligando (dmgH₂ y py) con las mismas concentraciones analíticas (2×10^{-2} M), y se mezclan de manera que el volumen total y la cantidad total de moles de los reactivos en la mezcla sean constantes, pero la relación molar entre el catión y los ligandos varía de una manera sistemática (aumenta o disminuye) como se observa en la tabla 8. Preparadas las soluciones, se mide la absorbancia (A) de cada solución a la longitud de onda de máxima absorción característica del complejo formado, se escogió la banda de transferencia de carga de 458 nm (Fig. 43), y se corrigió ($A_{\text{corregida}}$) empleando la ecuación 1, a los fines de eliminar cualquier absorbancia residual que pudiera presentar la mezcla si no ocurre una reacción de acomplejamiento completa [129-131].

Ecuación 1. Cálculo de la absorbancia corregida.

$$A_{\text{corregida}} = A - (\varepsilon_M C_M + \varepsilon_L C_L) \times b$$

Donde, A es la absorbancia medida, ε la absortividad molar del metal y del ligando, C_M la concentración del metal, y C_L la concentración del ligando y b el camino óptico de la celda.

Para determinar la relación metal:ligando, se procedió a graficar la absorbancia corregida ($A_{\text{corregida}}$) en función de la fracción molar del metal (X_M) o del ligando (X_L) en cada solución. De esta forma se obtienen los siguientes datos reflejados en la tabla 9, y el gráfico de la Fig. 44, que corresponde a las variaciones continuas para el complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$.

Tabla 9. Soluciones preparadas para el método de Jobs.

Solución	FeSO ₄ (mL)	dmgH ₂ + py (mL)	C _M (mM)	C _L (mM)	Absorbancia	A _{corregida}	X _L
1	0,0	5,0	0,0	10,0	0,0034	0,000	1,0
2	0,5	4,5	1,0	9,0	0,6877	0,639	0,9
3	1,0	4,0	2,0	8,0	1,1906	1,096	0,8
4	1,5	3,5	3,0	7,0	1,4141	1,274	0,7
5	2,0	3,0	4,0	6,0	1,4452	1,259	0,6
6	2,5	2,5	5,0	5,0	1,4032	1,171	0,5
7	3,0	2,0	6,0	4,0	1,2651	0,988	0,4
8	3,5	1,5	7,0	3,0	1,0449	0,722	0,3
9	4,0	1,0	8,0	2,0	0,7415	0,373	0,2
10	4,5	0,5	9,0	1,0	0,5701	0,156	0,1
11	5,0	0,0	10,0	0,0	0,4602	0,000	0,0

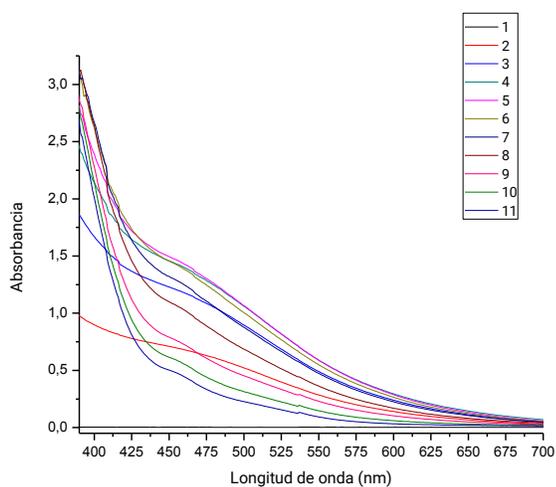


Figura 43. Variación de los espectros de absorción de las soluciones 1 a la 11.

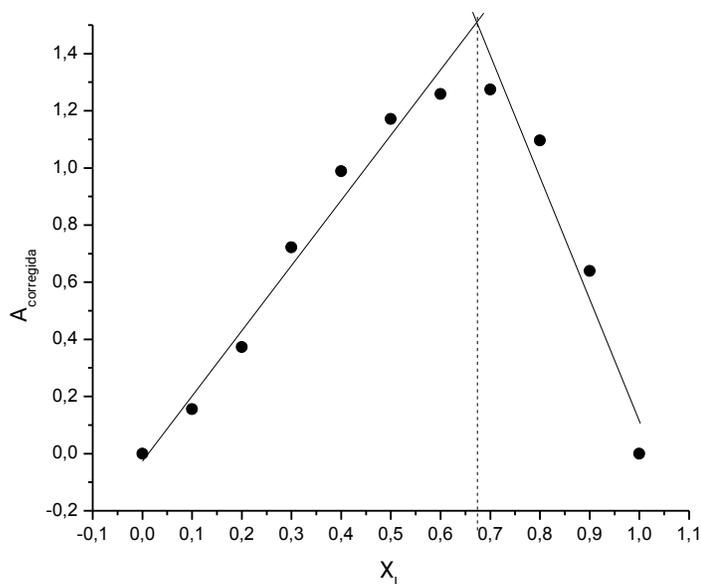


Figura 44. Gráfica de Job obtenido para el complejo $[\text{Fe}(\text{dmGH})_2(\text{py})_2]$.

Al igualar las ecuaciones de las rectas ($2,29357X - 0,0210 = -4,279X + 4,389$), para conocer el valor de X_L en el que se unen las rectas, se obtiene una intersección donde $X_L = 0,67$, lo que indica que $X_M = 0,33$. Luego, la relación metal:ligando es $0,33/0,33 = 1$, y, $0,67/0,33 = 2$, lo que implica una relación molar metal:ligando del tipo 1:2.

Método de la relación molar.

En este método se prepararon soluciones del catión ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y del proligando (dmGH_2 y py) con concentraciones analíticas iguales ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$), y a partir de ellas se prepararon una serie de soluciones en las que se mantuvo constante la concentración analítica del catión ($2 \times 10^{-3} \text{ M}$), mientras que la del ligando ($\text{dmGH}_2 + \text{py}$) se varió como se muestra en la tabla 10. Una vez preparadas estas soluciones, se procedió a realizar el espectro UV-vis de las mismas (Fig. 45) y se seleccionó la

banda de transferencia de carga con longitud de onda máxima 458 nm, para determinar la absorbancia (*A*) de cada solución a esta longitud de onda.

Se determinó la relación molar de los reactivos dividiendo los moles de ligando entre los moles de catión y se construyó el gráfico correspondiente a la absorbancia contra dicha relación (Fig. 46) [132].

Tabla 10. Soluciones preparadas para el método de relación molar.

Solución	FeSO ₄ (mL)	mol Fe	dmgH ₂ + py (mL)	mol L x 10 ⁻⁴	Mol _L /Mol _{Fe}	A
1			-	-	0,00	0,13408
2			0,5	0,5	0,25	0,16121
3			1,0	1,0	0,50	0,22435
4			1,5	1,5	0,75	0,30975
5			2,0	2,0	1,00	0,39400
6			2,5	2,5	1,25	0,48262
7			3,0	3,0	1,50	0,54670
8	2	2 x 10 ⁻⁵	3,5	3,5	1,75	0,61423
9			4,0	4,0	2,00	0,67402
10			4,5	4,5	2,25	0,72495
11			5,0	5,0	2,50	0,77847
12			5,5	5,5	2,75	0,83107
13			6,0	6,0	3,00	0,88652
14			6,5	6,5	3,25	0,94244

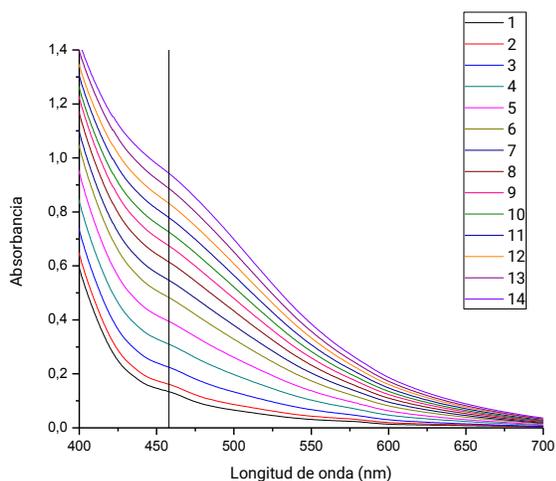


Figura 45. Espectros UV-vis de las soluciones preparadas.

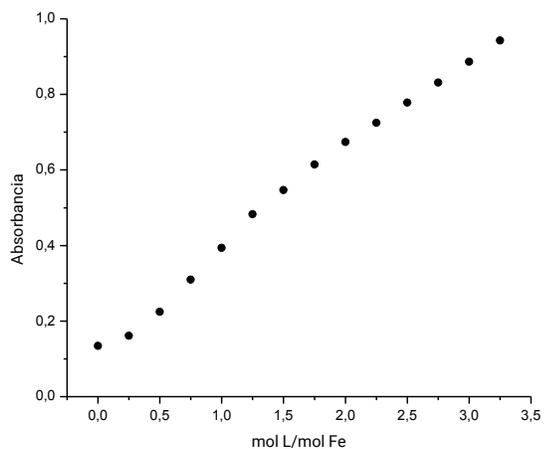


Figura 46. Gráfico de la relación molar.

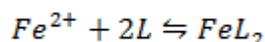
A partir de la Fig. 46, podemos inferir que la constante de formación del complejo es pequeña, debido que no se observó la inflexión esperada cuando X_L/X_M es igual a 2, relación molar en la cual se esperaba la formación cuantitativa del complejo esperado $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$. En este caso, el método de la relación molar no parece

ser adecuado, pues es mucha más sensible a los cambios en el equilibrio químico del sistema, que el método de las variaciones continuas, en las condiciones de trabajo.

Cálculo de la constante de formación

Se considera la siguiente reacción y la ecuación para el equilibrio:

Ecuación 2. Ecuación química y constante de equilibrio del sistema en estudio



$$K_f = \frac{[FeL_2]}{[Fe^{2+}][L]^2}$$

Sabiendo que el ion metálico no acomplexado (Fe^{2+}), y el complejo $[FeL_2]$, absorben a 458 nm, se define:

Ecuación 3. Ecuación de Lambert-Beer para el sistema en estudio

$$A = \varepsilon_{FeL_2} b [FeL_2] + \varepsilon_{Fe^{2+}} b [Fe^{2+}]$$

A partir de un balance de masa para el ion metálico, y considerando que las concentraciones analíticas de los ligandos son iguales en el equilibrio, debido a que se encuentran en exceso, es posible escribir [131]:

Ecuación 4. Ecuación para la determinación de la constante de formación K_f

$$\frac{\Delta A}{b} = \frac{\Delta \varepsilon K_f (C_{Fe^{2+}})(C_L)^2}{1 + K_f (C_L)^2}$$

Para la determinación de K_f se emplearon las soluciones indicadas en la tabla 11, calculando la variación de la absorbancia (ΔA) y, empleando concentraciones molares para el ion metálico ($C_{Fe^{2+}}$) y los ligandos (C_L).

Tabla 11. Concentraciones empleadas y absorbancia para los cálculos realizados por métodos computacionales.

Solución	$C_{Fe^{2+}}$ ($\times 10^{-3}$)	C_L ($\times 10^{-3}$)	C_L^2	A	ΔA
1		0	0	0,13408	0,00000
2		0,5	$2,45 \cdot 10^{-7}$	0,16121	0,02713
3		1,0	$9,78 \cdot 10^{-7}$	0,22435	0,09027
4		1,5	$2,19 \cdot 10^{-6}$	0,30975	0,17567
5		2,0	$3,92 \cdot 10^{-6}$	0,39400	0,25992
6		2,5	$6,10 \cdot 10^{-6}$	0,48262	0,34854
7		3,0	$8,79 \cdot 10^{-6}$	0,54670	0,41262
8	2,0	3,5	$1,20 \cdot 10^{-5}$	0,61423	0,48015
9		4,0	$1,56 \cdot 10^{-5}$	0,67402	0,53994
10		4,5	$1,98 \cdot 10^{-5}$	0,72495	0,59087
11		5,0	$2,44 \cdot 10^{-5}$	0,77847	0,64439
12		5,4	$2,95 \cdot 10^{-5}$	0,83107	0,69699
13		6,0	$3,52 \cdot 10^{-5}$	0,88652	0,75244
14		6,4	$4,13 \cdot 10^{-5}$	0,94244	0,80836

Se construyó un gráfico relacionando la variación de la absortividad entre el camino de la celda ($\Delta A/b$), contra el producto de las concentraciones cuadradas de los ligandos (C_L^2) (Fig. 47).

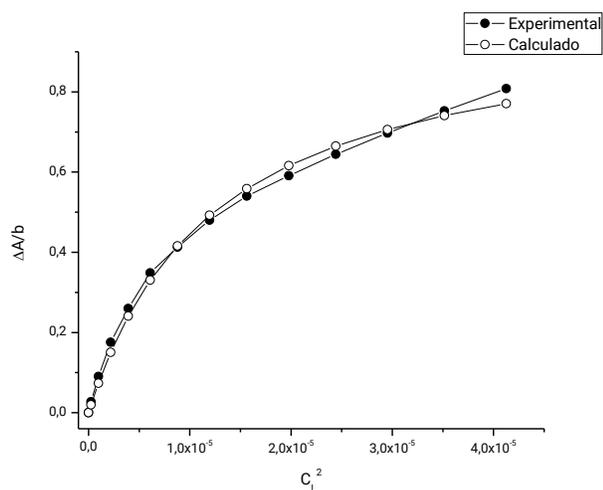


Figura 47. Variación de la diferencia de absorptividad contra el cuadrado de la concentración de ligando y gráfica calculada empleando los valores de K_f y $\Delta\varepsilon$ calculados.

Debido a que la concentración del ion metálico ($C_{Fe^{2+}}$) es constante, se determinan las variables $\Delta\varepsilon$ y K_f de la ecuación 4, empleando el programa de álgebra computacional *Mathematica 6.0* y la ecuación 5.

Ecuación 5. Función de la sumatoria del cuadrado de la diferencia entre los valores calculados y, los valores medidos experimentalmente

$$g(K_f, \Delta\varepsilon) = \sum_{i=1}^{14} |f(x_i, K_f, \Delta\varepsilon) - y_i|^2$$

Donde y_i representa a $\Delta A/b$ (según ecuación 4) para las soluciones de la 1 a la 14 en la tabla 11 y, $f(x_i, K_f, \Delta\varepsilon)$ es la función de la ecuación 4, con los valores de K_f y $\Delta\varepsilon$ calculados. En este sentido, $g(K_f, \Delta\varepsilon)$ representa el cuadrado del error absoluto entre los valores calculados y los experimentales, por lo que el valor mínimo de éste es el punto donde se tiene el mejor ajuste de la curva teórica con la experimental, y los valores calculados son $K_f = 80.595,5$, $\Delta\varepsilon = 501,278$ y $g(K_f, \Delta\varepsilon) = 0,004866$ (Fig. 48).

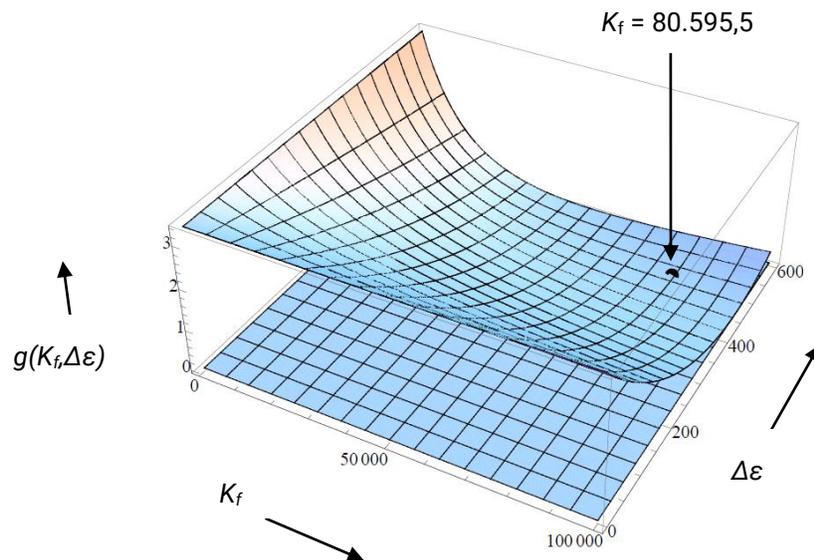


Figura 48. Mínimo ajustado para la derivada de $g(K_f, \Delta\epsilon)$.

Con los resultados obtenidos y en las condiciones de trabajo, al comparar los métodos empleados (variaciones continuas, y relación molar), se puede concluir que: para la determinación de la relación metal:ligando, el método de Jobs, se ajusta mejor a las condiciones del sistema, debido al pequeño valor de la constante de formación [133] (8×10^4 ; mientras que para el sistema hierro(II):1,10-fenantrolina 1:3 $K_f = 2 \times 10^{21}$ [131]). Debido a esta pequeña constante de formación, se observa en la Fig. 44 que el gráfico obtenido no es un triángulo, como es el ideal para este método, sino que presenta desviaciones. Por otro lado, tal y como exponen Likussar et al. [134], el método de Jobs no permite determinar de manera correcta constantes de formación de pequeña magnitud. En este orden de ideas, el método de las relación molar no permite la determinación de la relación metal:ligando para el sistema en las condiciones de estudio, pero las condiciones expuestas por el mismo, se adaptan para la determinación de la constante de formación del complejo empleando métodos computacionales [131].

Espectroscopía vibracional (FT-IR)

La espectroscopia vibracional infrarroja, basada en la absorción de luz del rango de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (infrarrojo medio), es una técnica muy útil para la identificación de grupos funcionales presentes en la estructura molecular de un analito determinado. En el caso de la química de coordinación, el análisis se basa en comparar el espectro del ligando libre versus el espectro del compuesto complejos, identificando aquellas bandas que se ven afectadas por la formación del enlace covalente coordinado y, adicionalmente, las bandas de corresponden a la presencia de otros ligandos presentes en la esfera de coordinación del compuesto complejo. Generalmente, se observan desplazamiento al rojo o batocrómicos (a menores números de onda y menor energía) o desplazamientos al azul o hipsocrómicos (a mayores números de onda o mayores energías) [135]. Otro factor a considerar en el cambio en la constante de fuerza de un enlace que se ve afectado por la formación del enlace covalente coordinado, y la simetría del compuesto complejo pues, a partir de un grupo puntual específico y utilizando la teoría grupos, se pueden identificar con mucha precisión los diferentes modos vibracionales asociados a un compuesto específico [125, 136-139].

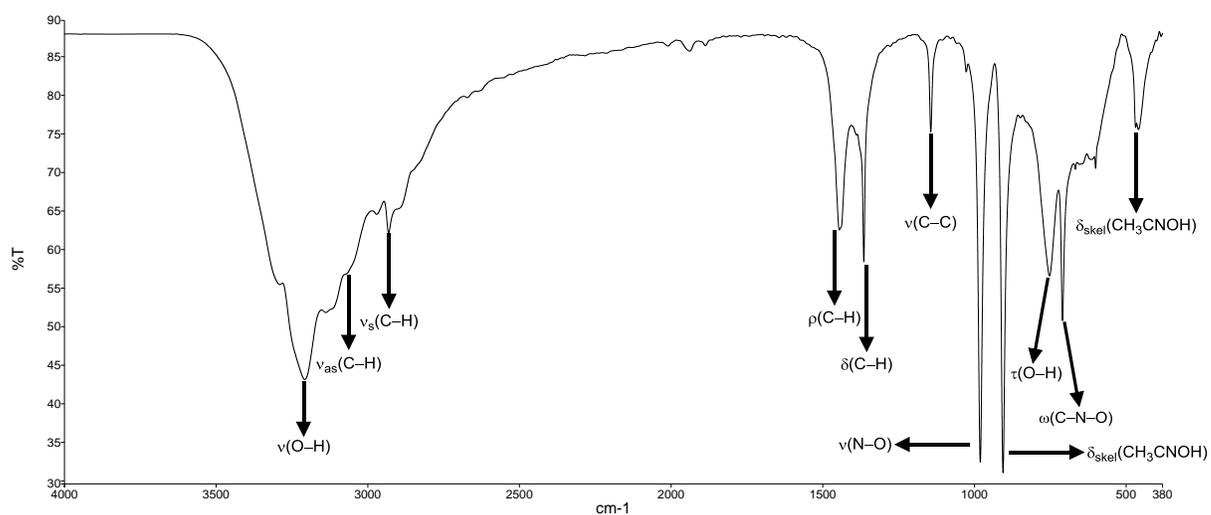


Figura 49. Espectro infrarrojo del ligando dmGH₂.

Tabla 12. Asignación de las bandas de infrarrojo en el ligando dmGH₂.

Asignación	Frecuencia en el infrarrojo (cm ⁻¹)
	dmGH ₂
v(O-H)	3208 (a,f)
v _{as} (C-H)	3071(a,m)
v _s (C-H)	2931 (m)
ρ(C-H)	1445 (m)
δ(C-H)	1365(m)
v(C-C)	1144 (d)
v(N-O)	981 (f)
δ _{skel} (CH ₃ CNOH)	906 (f)
τ(O-H)	752 (m)
ω(C-N-O)	710 (f)
δ _{skel} (CH ₃ CNOH)	459 (d)

En la Fig. 49 se observa el espectro IR de la dimetilglioxima. En este espectro se puede apreciar una banda ancha e intensa ubicada en 3208 cm^{-1} , que fue asignada a la tensión $\nu(\text{O-H})$ presente en la molécula. A 3071 cm^{-1} se puede apreciar una banda que se solapa con la tensión $\nu(\text{O-H})$, la cual se asignó a las tenciones asimétricas $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ y, en 2931 cm^{-1} se observa una banda débil que se asigna a las tenciones simétricas $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$. Las vibraciones $\nu(\text{C-N})$ no se observan en el espectro IR del ligando, esto permite inferir que el arreglo estructural en estado sólido, produce un momento dipolar nulo en este enlace por lo que no es activo en el IR. Estas vibraciones generalmente se observan en la región entre 1600 y 1670 cm^{-1} . Las deformaciones en el plano $\rho(\text{C-H})$ (asimétrica) y $\delta(\text{C-H})$ (simétrica), aparecen en 1445 cm^{-1} y 1365 cm^{-1} respectivamente. En 1144 cm^{-1} se aprecia una banda estrecha y débil, que se asignó al estiramiento $\nu(\text{C-C})$. Un par de bandas intensas se observan a 981 y 906 cm^{-1} , las cuales son asignadas a $\nu(\text{N-O})$ y, a deformaciones del esqueleto de la molécula $\delta_{\text{skel}}(\text{CH}_3\text{CNOH})$, respectivamente. Esta última deformación ($\delta_{\text{skel}}(\text{CH}_3\text{CNOH})$) también se observa a 459 cm^{-1} . A 752 cm^{-1} se observa una banda mediana, que se asignó a $\tau(\text{O-H})$ (deformación asimétrica fuera del plano) y, finalmente, a 710 cm^{-1} se observa una banda delgada, la cual se asigna a $\omega(\text{C-N-O})$, vibraciones de balanceo de los sistemas $-\text{C-N-O}-$ presentes en la molécula, esta banda no es observada en los espectros de los complejos, lo que es un buen indicio debido a que se atribuye a la estabilidad o rigidez ganada, por el átomo de nitrógeno al coordinarse con el centro metálico (M-N) y por el átomo de oxígeno al establecerse el enlace de hidrógeno ($\text{H-O}\cdots\text{H}$) en el complejo.

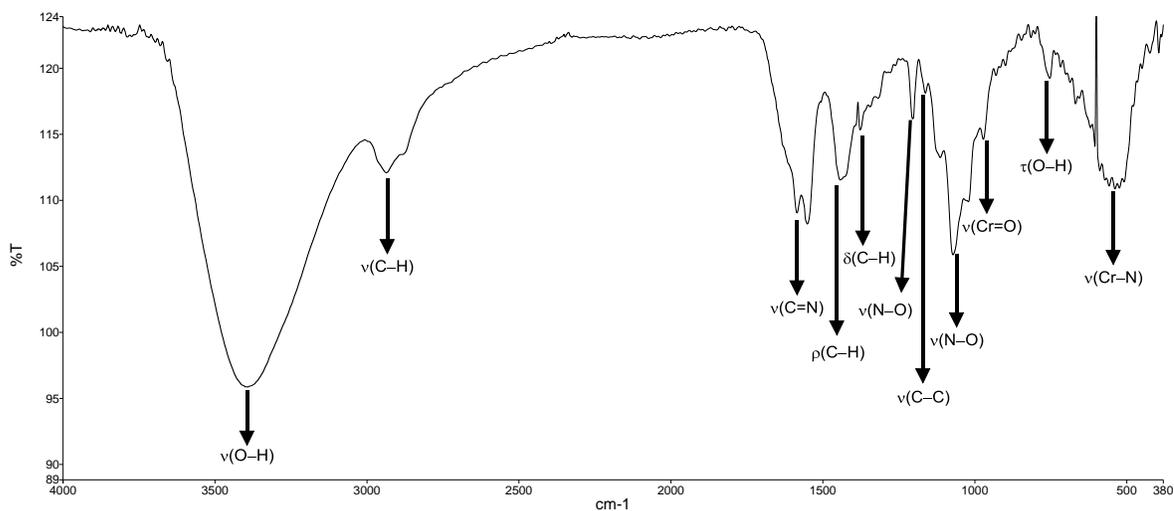


Figura 50. Espectro infrarrojo del complejo $[\text{CrO}(\text{dmgh}_2)_2]$.

En la Fig. 50, se observa el espectro IR del complejo $[\text{CrO}(\text{dmgh}_2)_2]$, en el cual se aprecia un desplazamiento hacia el azul en banda de absorción $\nu(\text{O-H})$ a 3392 cm^{-1} , muy cercana a la reportada por Mohamed para el complejo [120], quien atribuye este desplazamiento al hecho de que la mayoría de los grupos hidroxilo de la dimetilglioxima en el complejo, se encuentran libres, es decir, perdieron el puente de hidrógeno.

Las bandas observadas a 2936 cm^{-1} , se asignaron al solapamiento entre $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$. Adicionalmente, se observan nuevas bandas ubicadas a 1551 cm^{-1} y 1585 cm^{-1} , asignadas a las tensiones simétricas y asimétricas $\nu(\text{C=N})$ de la dimetilglioxima [140], un desplazamiento al rojo con respecto a los picos esperados para el ligando libre, lo cual sugiere, un cambio de la longitud y fuerza del enlace C=N luego de la formación del enlace covalente coordinado $\text{M} \leftarrow \text{N}$. Las bandas de deformación simétrica $\delta(\text{C-H})$ y asimétrica $\rho(\text{C-H})$ presentan un pequeño desplazamiento al azul y al rojo respectivamente, con respecto al espectro del ligando libre. Las bandas a 1205 cm^{-1} y 1072 cm^{-1} se asignaron a las vibraciones $\nu(\text{N-O})$, que sufrieron un importante desplazamiento al azul con respecto al ligando libre, lo cual se puede

atribuir a que aumenta la constante de fuerza de este enlace, como consecuencia de la formación del enlace covalente coordinado, lo que le da mayor rigidez a esa parte del esqueleto molecular. Desplazamientos al azul también se observan en las vibraciones de estiramiento $\nu(\text{C}-\text{C})$ y $\tau(\text{O}-\text{H})$. También se puede apreciar la aparición de una nueva banda ubicada en 972 cm^{-1} , la cual fue asignada a la tensión entre el centro metálico y el grupo oxo, $\nu(\text{Cr}=\text{O})$, que ha sido reportada a por Mohamed [120] en 969 cm^{-1} . Finalmente, se puede observar una banda ancha y débil en 538 cm^{-1} , que se asignó al estiramiento $\nu(\text{M}-\text{N})$.

Tabla 13. Asignación de las bandas de infrarrojo para el complejo $[\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2]$.

Asignación	Frecuencia en el infrarrojo (cm^{-1})	
	dmgH ₂	[CrO(dmgh ₂) ₂]
$\nu(\text{O}-\text{H})$	3208	3392
$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$	3071	2936
$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H})$	2931	
$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N})$	-	1585
$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{N})$	-	1551
$\rho(\text{C}-\text{H})$	1445	1443
$\delta(\text{C}-\text{H})$	1365	1378
$\nu(\text{N}-\text{O})$	981	1205, 1072
$\nu(\text{C}-\text{C})$	1144	1163
$\nu(\text{Cr}=\text{O})$	-	972
$\delta_{\text{skel}}(\text{CH}_3\text{CNOH})$	906	-
$\tau(\text{O}-\text{H})$	752	754
$\omega(\text{C}-\text{N}-\text{O})$	710	-
$\nu(\text{Cr}-\text{N})$	-	538
$\delta_{\text{skel}}(\text{CH}_3\text{CNOH})$	459	-

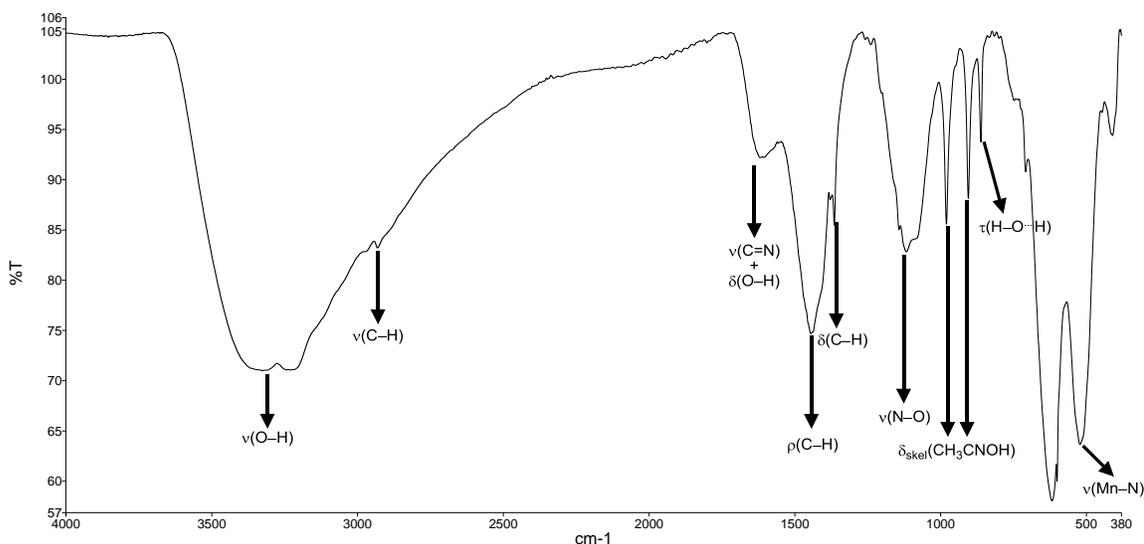


Figura 51. Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Mn}(\text{dmgh})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

En la Fig. 51 se aprecia el espectro IR del complejo $[\text{Mn}(\text{dmgh})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, en la zona comprendida entre 3670 y 3100 cm^{-1} se observan las bandas $\nu(\text{O-H})$, las cuales presentan un desplazamiento al azul debido a la pérdida del puente de hidrógeno, tal y como se explicó anteriormente. Las bandas $\nu(\text{C-H})$ de los grupos metilo del ligando dmgh, se pueden apreciar entrono de 2926 cm^{-1} , como una pequeña banda que se encuentra solapada por la banda $\nu(\text{O-H})$.

En 1627 cm^{-1} se asignó la banda $\delta(\text{O-H})$ de las aguas de coordinación [141] y muy probablemente una componente del estiramiento $\nu(-\text{C}=\text{N}\rightarrow)$. A 1440 cm^{-1} se aprecia una banda ancha de mediana intensidad, que fue asignado al $\rho(\text{C-H})$. En 1365 cm^{-1} se observa una banda débil, que fue asignada a $\delta(\text{C-H})$, esta banda se observa especialmente en el espectro del complejo sintetizado por vía mecanoquímica, mientras que en los espectros de los productos sintetizados por los otros métodos no se observó. La banda ubicada entorno 1118 cm^{-1} se asignó al estiramiento $\nu(\text{N-O})$. Algunos autores reportan para este estiramiento dos señales ubicadas en 1200 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} [142]. En el espectro del complejo sintetizado por vía mecanoquímica se

observan dos bandas en 980 cm^{-1} y 905 cm^{-1} , las mismas bandas que en el ligando libre se asignaron a $\nu(\text{N-O})$ y $\delta_{\text{skel}}(\text{CH}_3\text{CNOH})$ respectivamente, y una nueva banda a 862 cm^{-1} , la cual también se observa en el espectro del complejo sintetizado con temperatura, esta banda se asignó a la deformación fuera del plano $\tau(\text{H-O}\cdots\text{H})$ Ruiz et al. [143]. Una banda ancha y débil ubicada en 520 cm^{-1} , se asignó al estiramiento $\nu(\text{Mn-N})$ de acuerdo a la literatura [144]. La banda $\nu(\text{Mn-O})$ normalmente se ha reportado por debajo de 400 cm^{-1} [145], es decir, en el infrarrojo lejano, y por lo tanto no se observa. Esta diferencia es consistente con el hecho de que la distancia de enlace $\text{N}\rightarrow\text{M}$ es menor que la distancia $\text{O}\rightarrow\text{M}$, tal y como se aprecia en el resultado arrojado por el cálculo computacional (ver tabla 23). Luego, si la distancia de enlace O-M es mayor, la constante de fuerza de ese enlace es menor y por lo tanto el número de onda al cual se observa este estiramiento se encuentra a baja energía, en el infrarrojo lejano.

Tabla 14. Asignación de las bandas de infrarrojo del complejo $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Asignación	Frecuencia en el infrarrojo (cm^{-1})			
	Tradicional	Con Temperatura	Microondas	Mecanoquímica
$\nu(\text{O-H})$	3420	3365	3383	3327
$\nu_s(\text{C-H})$	2921	2922	2926	2931
$\delta(\text{O-H}) + \nu(\text{C=N}\rightarrow)$	1634	1627	1635	1616
$\rho(\text{C-H})$	1447	1448		1446
$\delta(\text{C-H})$				1365
$\nu(\text{N-O})$	1128	1115	1118	1118
$\delta_{\text{skel}}(\text{CH}_3\text{CNOH})$				980
				905
$\tau(\text{H-O}\cdots\text{H})$		862		862
$\nu(\text{Mn-N})$	523	510		520

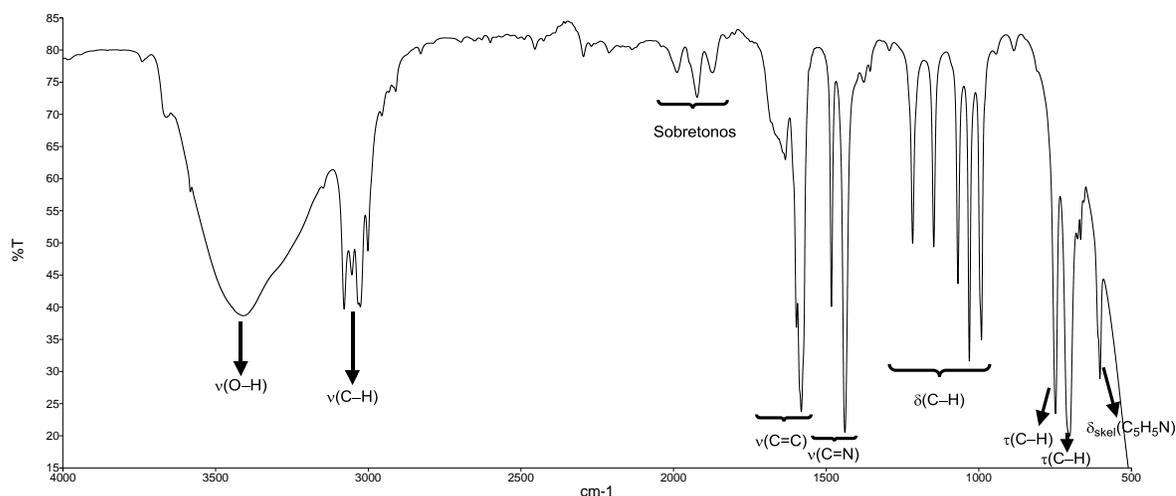


Figura 52. Espectro infrarrojo del ligando piridina.

En la Fig. 52 se observa el espectro IR del ligando piridina. La primera señal que se observa es una banda muy ancha y fuerte entorno a los 3403 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento $\nu(\text{O-H})$ de aguas de hidratación [146]. A continuación se pueden ver las bandas por estiramiento simétrico y asimétrico $\nu(\text{C-H})$ entre 3090 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , zona característica para compuestos heteroaromáticos [147]. En la región entre 2040 y 1830 cm^{-1} , se observan los sobretonos aromáticos característicos de la piridina no sustituida [148]. Adicionalmente, se pueden observar dos pares de bandas finas, de mediana y alta intensidad, en 1597 cm^{-1} y 1581 cm^{-1} y, a 1483 cm^{-1} y 1439 cm^{-1} , correspondientes a los estiramientos simétricos y asimétricos $\nu(\text{C=C})$ y $\nu(\text{C=N})$. Entre 1270 y 960 cm^{-1} se aprecian cinco picos, asignados a $\delta(\text{C-H})$ simétricas y asimétrica [149]. Las bandas observadas a 749 y 702 cm^{-1} corresponden a las deformaciones $\tau(\text{C-H})$ y $\omega(\text{C-H})$, típicas de la piridina no sustituida. Por último, una banda en 603 cm^{-1} se asignó a una deformación en el plano del esqueleto molecular de la piridina $\delta_{\text{skel}}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ [139].

Tabla 15. Asignación de las bandas del espectro IR de la piridina.

Asignación	Frecuencia en el infrarrojo (cm ⁻¹)
	Piridina
$\nu(\text{O-H})$	3410
$\nu(\text{C-H})$	3079
$\nu(\text{C-H})$	3054
$\nu(\text{C-H})$	3026
$\nu(\text{C-H})$	3001
	1988
Sobretonos	1923
	1872
$\nu_{\text{as}}(\text{C=C})$	1597
$\nu_{\text{s}}(\text{C=C})$	1581
$\nu_{\text{as}}(\text{C=N})$	1483
$\nu_{\text{s}}(\text{C=N})$	1439
	1217
	1147
$\delta(\text{C-H})$	1068
	1031
	991
$\tau(\text{C-H})$	749
$\omega(\text{C-H})$	702
$\delta_{\text{skel}}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$	603

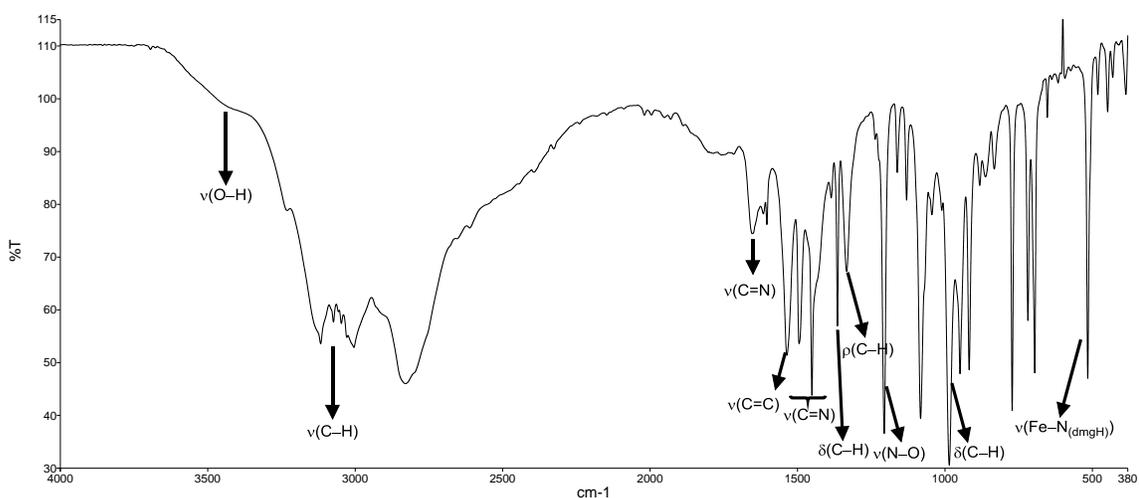


Figura 53. Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$.

En la Fig. 53 se aprecia el espectro IR del complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$. En este espectro se observa una banda ancha y de baja intensidad entre 3580 cm^{-1} y 3320 cm^{-1} , la cual se asignó al estiramiento $\nu(\text{O-H})$ del ligandos dmgh. Entre 3150 cm^{-1} y 2950 cm^{-1} se observan las vibraciones simétricas y asimétricas $\nu(\text{C-H})$ del anillo aromático de la piridina y de los grupos metilos de la dmgh. Es importante resaltar la desaparición de los sobretonos de la piridina en la región de 2040 cm^{-1} y 1830 cm^{-1} , lo cual es consecuencia de la formación del enlace covalente coordinado $\text{N}_{(\text{piridana})} \rightarrow \text{M}$, y en tal sentido, se observa un pequeño desplazamiento hacia el azul, en las bandas de estiramiento $\nu(\text{C=N})$ y otro al rojo en las vibraciones $\nu(\text{C=C})$. A 1365 cm^{-1} , se mantiene $\delta(\text{C-H})$ de los grupos $-\text{CH}_3$ de la dimetilgloxima y se observa una nueva banda en 1334 cm^{-1} atribuida a una deformación $\rho(\text{C-H})$. A 1206 cm^{-1} una se observa una banda fuerte asignada al $\nu(\text{N-O})$. En 985 cm^{-1} se observa la banda $\delta(\text{C-H})$ de la piridina, con un desplazamiento al azul. Finalmente, en 516 cm^{-1} se observa la una banda débil correspondiente al estiramiento metal-nitrógeno de la dimetilgloxima, $\nu(\text{Fe-N}_{(\text{dmgH})})$. El estiramiento equivalente pero con el nitrógeno piridínico ha sido reportado a baja energía, en torno a $300 - 220 \text{ cm}^{-1}$, en el infrarrojo lejano, razón por la cual no se observó [150].

Tabla 16. Asignación de las bandas del IR para el complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$ sintetizado por los distintos métodos de síntesis.

Asignación	Frecuencia en el infrarrojo (cm^{-1})			
	T	CT	MO	MQ
$\nu(\text{O-H})$	3400	3400	3400	3400 3117
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	3118	3116	3117	3074 3047
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$	3005	3002	3004	3005
$\nu(\text{C=C})$	1538	1537	1537	1536
$\nu_{\text{as}}(\text{C=N})$	1496	1495	1492	1495
$\nu_{\text{s}}(\text{C=N})$	1452	1451	1451	1451
$\delta(\text{C-H})$	1365	1364	1364	1364
$\rho(\text{C-H})$	1334	1333	1334	1333
$\nu(\text{N-O})$	1206	1206	1206	1206
$\delta(\text{C-H})$	985	985	985	985
$\nu(\text{Fe-N}_{(\text{dmgH})})$	516	516	516	516

CÁLCULO COMPUTACIONAL

La química computacional agrupa un grupo de técnicas para estudiar problemas químicos mediante el uso del software. Utilizando esta herramienta, es posible estudiar la geometría molecular, las energías y estados de transición de las moléculas, la reactividad química, los espectros IR, UV y RMN, interacciones de sustratos, y otras propiedades físicas de las sustancias [151-154].

Entre las herramientas de la química computacional se encuentran los cálculos realizados empleando métodos semiempíricos (SE), los cuales se basan en cálculos mecánico cuánticos que utilizan metodologías como el Hartree-Fock, pero introduce simplificaciones que permiten bajar el costo computacional. *MOPAC* que permite utilizar métodos semiempíricos, en este caso el método paramétrico número 6 y

número 7, conocidos por sus siglas PM6 y PM7 respectivamente. Con estos métodos es posible calcular, además de los parámetros energéticos básicos y los modos vibracionales de la molécula, entre otros [155].

Los cálculos computacionales se realizaron empleando el programa *MOPAC2016* [156], con las bases de cálculo PM6 y PM7 para la dimetilglioxima, la piridina, y para los complejos [(bis(dimetilglioxima- κ^2N,N')oxocromo(II)), [CrO(dmgh₂)₂]; {diacu[bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')]manganeso(II)}, [Mn(dmgh)₂(H₂O)₂]; {bis(piridina- κN)[bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')]hierro(II)}, [Fe(dmgh)₂(py)₂], respectivamente, a fin de comparar las propiedades espectroscópicas observadas, y calcular otras propiedades de interés significativo, como sus geometrías de mínima energía, grupo puntual, la energía de los orbitales HOMO y LUMO, el volumen molecular. En las tablas 17 y 18 se pueden observar los datos obtenidos de los cálculos realizados para todos los compuestos.

El calor (o energía) de formación provee información sobre la facilidad en que se rompen o forman los enlaces, de los reactivos o productos. De manera general, los complejos presentan un menor calor de formación que los proligandos y, como se observa en la tabla 18, este parámetro tiene una tendencia a disminuir según se avanza en la primera serie de transición desde el cromo hasta el hierro, y, adicionalmente, se observó que los cálculos realizados con PM7 presentan menores valores que los cálculos realizados con PM6.

Tabla 17. Datos obtenidos para los cálculos computacionales de los ligandos dmgH₂ y piridina.

Propiedad	dmgH ₂			Piridina	
	Entrada	PM6	PM7	PM6	PM7
Ángulo diedro C ² -C ¹ -C ^{1'} -C ^{2'} (°)	0	118,8	109,1	-	-
Calor de formación (kcal/mol)	30,04	-14,56	-19,68	33,93	31,74
Energía total (eV)	-1.557,86	-1.538,25	-1.560,01	-858,97	-867,33
Energía electrónica (eV)	-6.500,18	-6.401,85	-6.463,39	-3326,18	-3305,45
Momento dipolar (D)	2,183	1,079	1,379	2,354	2,378
Grupo puntual	C ₁	C ₂	C ₂	C _s	C _s
Potencial de ionización (eV)	8,567	9,771	9,953	10,102	10,240
Energía HOMO (eV)	-8,567	-9,771	-9,953	-10,102	-10,24
Energía LUMO (eV)	-0,725	0,125	0,236	-0,155	-0,259
Diferencia HOMO/LUMO (eV)	7,842	9,896	10,189	9,947	9,981
Área COSMO (Å ²)	151,26	154,18	153,62	115,32	115,23
Volumen COSMO (Å ³)	140,81	144,59	144,21	103,19	103,04

D=debye; 1eV = 1,602177.10⁻¹⁹ J; 1J = 0,238903 cal

Tabla 18. Datos obtenidos para los cálculos computacionales de los complejos [CrO(dmgh₂)₂] [Mn(dmgh)₂(H₂O)₂] y [Fe(dmgh)₂(py)₂].

Propiedad	[CrO(dmgh ₂) ₂]		[Mn(dmgh) ₂ (H ₂ O) ₂]		[Fe(dmgh) ₂ (py) ₂]	
	PM6	PM7	PM6	PM7	PM6	PM7
Calor de formación (kcal/mol)	-153,36	-136,99	-186,45	-199,56	-33,45	-101,49
Energía total (eV)	-3.561,43	-3.687,41	-3.888,41	-3.971,43	-5.201,64	-5.231,41
Energía Electrónica (eV)	-23.990,16	-24.417,16	-27.634,12	-28.692,71	-48.889,78	-48.810,61
Momento dipolar (D)	3,351	4,924	0,068	0,054	0,045	0,016
Grupo puntual	C ₁	C ₁	C _i	C ₁	C _i	C ₁
Potencial de ionización (eV)	6,971	7,166	6,865	7,354	7,676	7,396
Energía HOMO (eV)	-6,971	-7,166	-	-	-7,676	-7,396
Energía LUMO (eV)	-0,781	-1,213	-	-	-0,274	-0,917
Diferencia HOMO/LUMO (eV)	6,190	5,953	-	-	7,402	6,479
N° de e ⁻ alfa	-	-	57	57	-	-
N° de e ⁻ beta	-	-	56	56	-	-
Energía alfa SOMO (eV)	-	-	-6,879	-7,608	-	-
Energía alfa LUMO (eV)	-	-	-0,674	-0,429	-	-
Diferencia alfa SOMO/LUMO (eV)	-	-	6,205	7,179	-	-
Energía beta SOMO (eV)	-	-	-6,865	-7,353	-	-
Energía beta LUMO (eV)	-	-	-0,300	-0,471	-	-
Diferencia beta SOMO/LUMO (eV)	-	-	6,565	6,882	-	-
Área COSMO (Å ²)	268,60	269,87	280,74	272,16	357,31	374,47
Volumen COSMO (Å ³)	301,89	303,27	330,20	316,27	479,07	477,48

D=debye; 1eV = 1,602177.10⁻¹⁹ J; 1J = 0,238903 cal

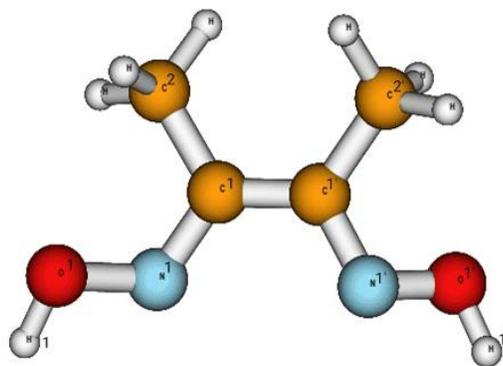
La diferencia de energía entre los orbitales moleculares ocupados de mayor energía y los desocupados de menor energía (HOMO/SOMO y LUMO, por sus siglas en inglés) disminuye para los complejos con respecto de los ligandos, y dicha brecha energética tiene en los complejos una tendencia a aumentar al avanzar en la primera serie de transición. Los cálculos obtenidos por PM6 son mayores que los obtenidos por PM7. El orbital SOMO es un orbital molecular ocupado por un solo electrón (*Singly Occupied Molecular Orbital*) [18]. Las transiciones electrónicas implican que los electrones ubicados en los orbitales HOMO/SOMO de la molécula se desplazan a los orbitales LUMO de la molécula, actuando estos como donadores y aceptores de electrones respectivamente [157].

El momento dipolar (μ), representa la asimetría en la distribución de cargas en la molécula [158], mientras mayor sea la asimetría, mayor será el momento dipolar. En este sentido, los complejos presentan bajo momento dipolar, y por tanto alta simetría en la distribución de cargas, a excepción del complejo de $[\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2]$, el cual presenta un momento dipolar incluso mayor al de la dimetilglioxima, resultado esperado debido al grupo oxo presente en el complejo, y su geometría tipo pirámide de base cuadrada distorsionada.

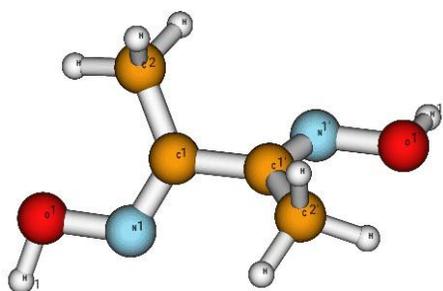
En las Fig. 54 y 55 se pueden observar las geometrías de mínima energía determinadas para los proligandos y los complejos, en las tablas 17 y 18 se muestran los grupos puntuales determinados para cada una de las moléculas con los distintos métodos de cálculo, teniendo en general grupos de baja simetría (C_n , C_s y C_i)

Para la determinación de la geometría de mínima energía en el proligando dimetilglioxima, se partió de su configuración *cis* (Fig. 54a) y se obtuvo el diagrama de energía correspondiente (Fig. 56), en el cual se observa que predominan 2 estructuras de menor energía a la inicial, estas corresponden a las geometrías de la Fig. 54b (mínimo total de energía) y de la Fig. 57 (mínimo local de energía).

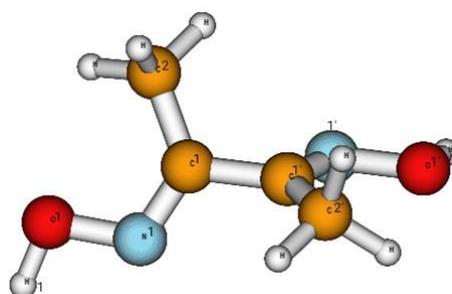
a)



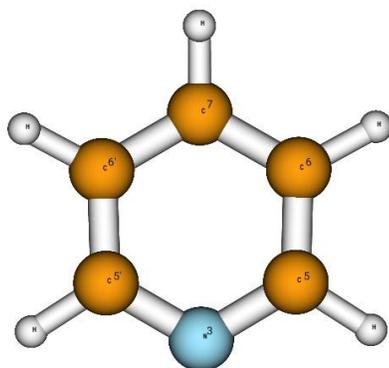
b)



c)



d)



e)

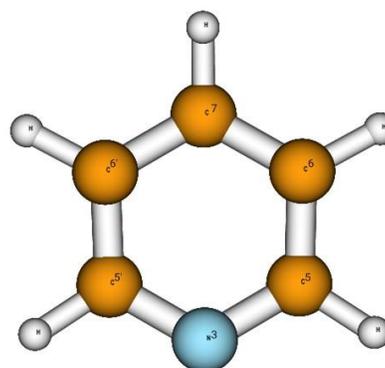


Figura 54. Geometrías de mínima energía determinadas para los ligandos dmgh₂ y piridina. **(a)** dmgh₂ geometría de entrada. **(b)** dmgh₂, PM6. **(c)** dmgh₂, PM7. **(d)** piridina, PM6. **(e)** piridina, PM7.

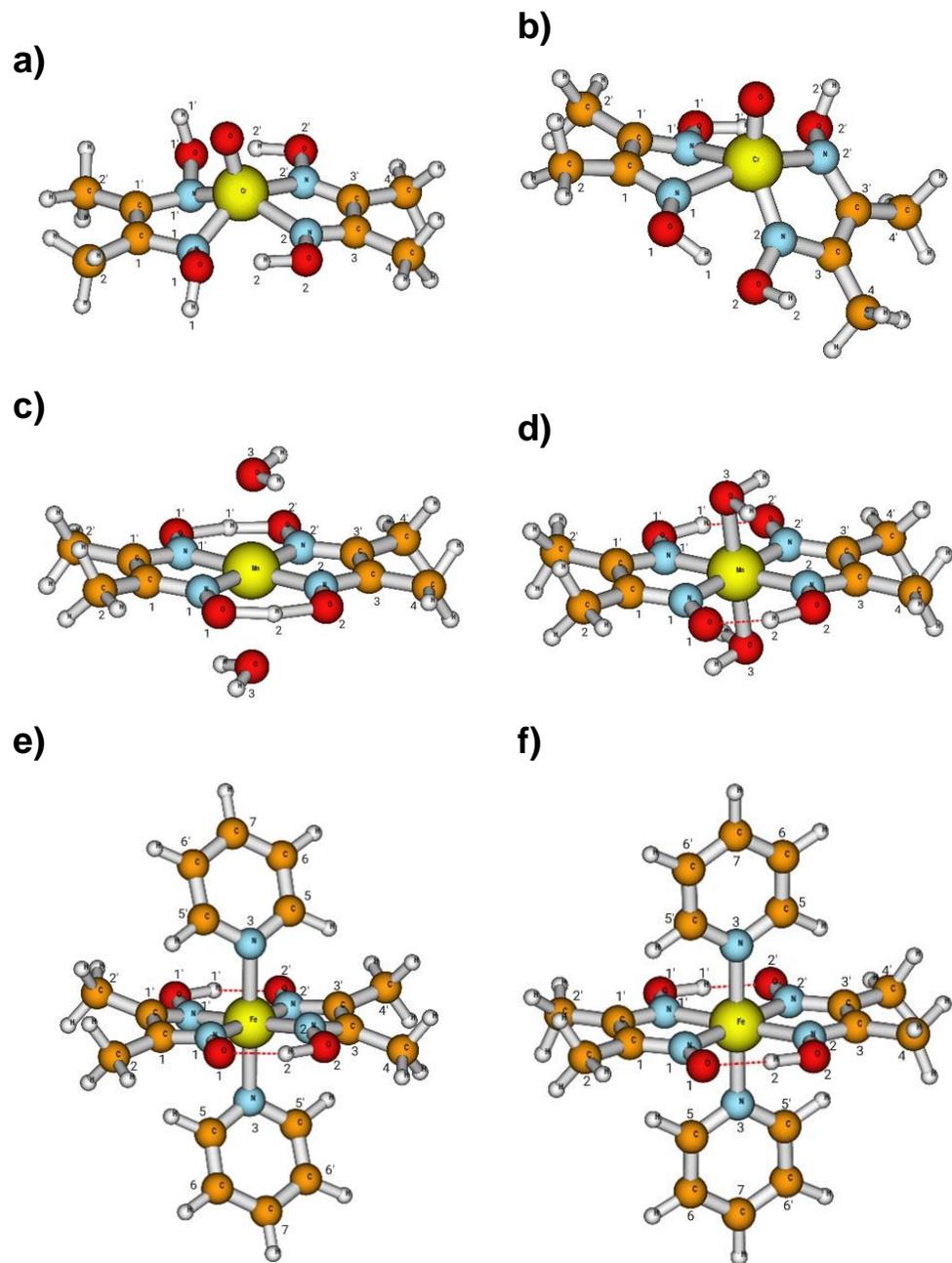


Figura 55. Geometrías de mínima energía determinadas para los complejos. **(a)** $[\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2]$, PM6. **(b)** $[\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2]$, PM7. **(c)** $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ PM6., **(d)** $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, PM7. **(e)** $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$, PM6. **(f)** $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$, PM7.

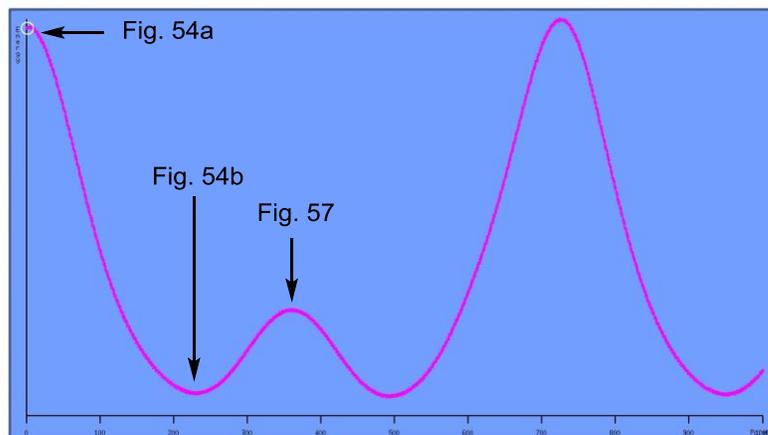


Figura 56. Diagrama de energía para la estructura de la dmgH₂.

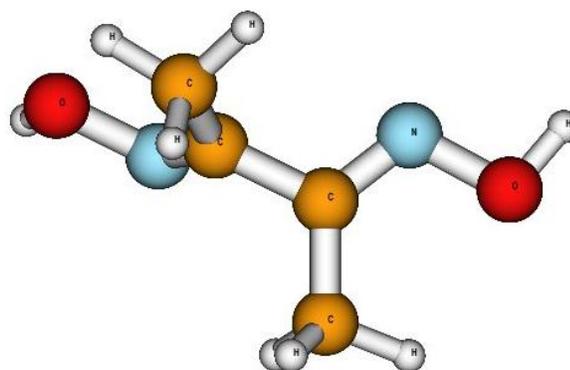


Figura 57. Estructura de mínimo local de energía para la dmgH₂.

El potencial de ionización, o energía de ionización (E_i), es la energía necesaria para retirar un electrón de la molécula [18], y se relaciona con la energía del orbital HOMO o SOMO, mientras que el orbital LUMO se relaciona con la afinidad electrónica (E_{ea}) [159], que es la energía necesaria para sustraer un electrón de una molécula o ion con una carga negativa.

Ecuación 6. Relación entre las energías HOMO y LUMO con las energías de ionización y la afinidad electrónica

$$E_i = E_{HOMO}$$

$$E_{e\alpha} = E_{LUMO}$$

El área y volumen COSMO (*Conductor-like Screening Model*) [160, 161], expresa la interacción electrostática de las moléculas con el disolvente, y se observa que en los complejos octaédricos de Mn(II) y Fe(II) es mayor que en el complejo piramidal de base cuadrada de Cr(II), y a su vez que en el complejo de Fe(II), que contiene las piridinas en posición axial, y presenta un área y volumen y mayor que el complejo de Mn(II), cuyos ligandos axiales son grupos acuo.

Tabla 19. Distancias de enlace (Å) reportadas y calculadas para la dmgH₂.

Enlace	Merritt et al. [162]	Hamilton [163]	Craven et al. [164]	Geometría de entrada	PM6	PM7
C ¹ -C ²	1,53	1,479	1,505	1,511	1,492	1,491
C ¹ -N ¹	1,27	1,253	1,287	1,358	1,304	1,294
C ¹ -C ^{1'}	1,44	1,562	1,483	1,357	1,503	1,493
N ¹ -O ¹	1,38	1,321	1,409	1,315	1,391	1,382

Tabla 20. Ángulos de enlace reportados y calculados para la dmgH₂.

Enlace	Merritt et al. [162]	Hamilton. [163]	Craven et al. [164]	Geometría de entrada	PM6	PM7
C ^{1'} -C ¹ -C ²	120,4	120,0	120,6	123,0	117,3	117,0
C ^{1'} -C ¹ -N ¹	115,1	113,8	114,5	122,29	115,6	116,3
C ² -C ¹ -N ¹	124,6	126,0	124,8	114,7	127,2	126,8
C ¹ -N ¹ -O ¹	113,9	111,4	113,4	116,3	113,8	113,0

En las tablas 19, 21, y 23, se muestran las distancias de enlace determinadas para las geometrías calculadas de la dmgH_2 , piridina y los complejos, en ellas, se observa con respecto a la dimetilglioxima libre, un pequeño acortamiento en la distancias de los enlaces $\text{C}^1\text{-C}^2$, $\text{C}^1\text{-C}^{1'}$ y, en el enlace $\text{N}^1\text{-O}^1$, un acortamiento considerable, además un considerable alargamiento del enlace $\text{N}^1\text{-C}^1$ al formarse el complejo.

En el complejo $[\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2]$ se observan distancias con diferencias considerables entre los átomos equivalentes de cada ligando dmgH_2 , por lo que se consideraron por separado para representarlos en la tabla 23.

Experimentalmente, Chakravorty [165] ha reportado distancias de enlaces para una serie de dimetilglioximatos en los que la distancias promedios para los enlaces $\text{C}^1\text{-N}^1$ y $\text{N}^1\text{-O}^1$ son 1,30 y 1,34 Å respectivamente.

Por otro lado, Bowman [166] reportó la distancia de enlace Fe-N , del ligando axial diimidazol, como 1,985 Å, la cual se espera que sea muy cercano a la distancia Fe-N^3 , presentando un menor valor que la calculada, además, reportó el ángulo $\text{O-H}\cdots\text{O}$ de 159° , que fueron calculados (tabla 24) por PM6 y PM7 como $147,81^\circ$ y $165,63^\circ$ respectivamente.

Tabla 21. Distancias de enlace (en Å) reportadas y calculadas para la piridina.

Enlace	Zerbi et al.[167]	Talukdar et al. [168]	PM6	PM7
$\text{C}^3\text{-N}^2$	1,340	1,340	1,359	1,346
$\text{C}^3\text{-C}^4$	1,295	1,375	1,405	1,401
$\text{C}^4\text{-C}^5$	1,394	1,400	1,398	1,394

En general, se observa que las distancias $\text{N}^1\text{-O}^1$ y $\text{N}^2\text{-O}^2$ son diferentes debido a la asimetría causada por la pérdida del protón ácido de la dmgH_2 , y la formación del enlace de hidrógeno $\text{H-O}\cdots\text{H}$, observando una menor la distancia $\text{N}^1\text{-O}^1$.

Los ángulos de enlace para los ligandos dmgH₂, piridina y los complejos se muestran en las tablas 20, 22 y 24 respectivamente. Se observa que en la formación de los complejos el ángulo C³-N²-O² se abre considerablemente (hasta 9°) mientras que el ángulo C¹-N¹-O¹ no se ve tan afectado, esto debido a la asimetría causada por la pérdida del protón unido a O² y por la formación del enlace de hidrógeno H-O...H. Al observar los ángulos formados entre L_{axial}-M-N_{ec} se aprecia la gran distorsión de la forma pirámide de base cuadrada en el complejo [CrO(dmgH₂)₂], con un promedio de 109,86° y 112,06° para las geometrías determinadas por PM6 y PM7 respectivamente.

En el complejo [Fe(dmgH)₂(py)₂], se observó que el ángulo C⁵-N³-C^{5'} experimenta un pequeño cierre de aproximadamente 2° al formarse el complejo, y el ángulo Fe-N³-C⁷ presenta un importante cambio entre los métodos de cálculo empleados PM6 y PM7, debido a que en la estructura de mínima energía determinada por PM7, todos los átomos de la piridina se encuentran en el plano axial, mientras que en la estructura determinada por PM6, el anillo aromático tiene una apertura de 32° con respecto al eje axial, teniendo una mayor simetría que la otra estructura y un grupo puntual C_s.

Tabla 22. Ángulos de enlace (en °) reportados y calculados para la piridina.

Enlace	Zerbi et al.	Talukdar et al.	PM6	PM7
C ⁵ -N ³ -C ^{5'}	116,5	121,1	117,98	118,54
N ³ -C ⁵ -C ⁶	123,53	121,15	122,74	122,60
C ⁵ -C ⁶ -C ⁷	118,32	118,0	118,60	118,48
C ⁶ -C ⁷ -C ^{6'}	118,20	120,3	119,34	119,31

Tabla 23. Distancias de enlace (Å) calculadas para los complejos [CrO(dmgh₂)₂], [Mn(dmgh)₂(H₂O)₂] y [Fe(dmgh)₂(py)₂].

Enlace	[CrO(dmgh ₂) ₂]		[Mn(dmgh) ₂ (H ₂ O) ₂]		[Fe(dmgh) ₂ (py) ₂]	
	PM6	PM7	PM6	PM7	PM6	PM7
C¹-C²	1,488	1,483				
C³-C⁴	1,488	1,483	1,485	1,480	1,496	1,479
C¹-N¹	1,425	1,421				
C³-N²	1,317	1,310	1,359	1,334	1,334	1,334
C¹-C^{1'}	1,376	1,370				
C³-C^{3'}	1,490	1,501	1,461	1,475	1,486	1,466
N¹-O¹	1,433	1,423	1,321	1,360	1,392	1,365
N²-O²	1,363	1,365	1,314	1,270	1,281	1,256
M-L_{axial}	1,557	1,560	2,454	1,985	2,132	2,030
M-N¹	1,891	1,912				
M-N²	2,052	2,089	1,891	1,880	1,906	1,954
O¹-H¹	1,012	1,423	1,275	1,084		
O²-H²	1,092	1,365	1,306	1,503	1,094	1,061
O¹-H²	1,604	1,723	-	-	1,664	1,635
N³-C⁵	-	-	-	-	1,369	1,364
C⁵-C⁶	-	-	-	-	1,403	1,395
C⁶-C⁷	-	-	-	-	1,396	1,391

Tabla 24. Ángulos de enlace calculados para los complejos [CrO(dmgh₂)₂], [Mn(dmgh)₂(H₂O)₂] y [Fe(dmgh)₂(py)₂].

Enlace	[CrO(dmgh ₂) ₂]		[Mn(dmgh) ₂ (H ₂ O) ₂]		[Fe(dmgh) ₂ (py) ₂]	
	PM6	PM7	PM6	PM7	PM6	PM7
C ^{1'} -C ¹ -C ²	123,17	127,18				
C ³ -C ^{3'} -C ⁴	120,20	119,78	122,16	123,3	118,03	122,90
C ^{1'} -C ¹ -N ¹	111,81	112,06				
C ^{3'} -C ³ -N ²	113,51	114,10	113,36	110,59	119,50	112,07
C ² -C ¹ -N ¹	121,79	120,72				
C ⁴ -C ³ -N ²	126,28	126,03	124,48	126,1	122,46	125,03
C ¹ -N ¹ -O ¹	113,07	110,53	119,25	116,67	114,82	117,96
C ³ -N ² -O ²	115,75	115,99	118,94	120,76	120,08	121,93
L _{axial} -M-N _{ec}	109,86	112,06	90	90	89,90	89,99
M-N ¹ -C ¹	113,70	117,67	114,38	118,74	99,35	119,79
M-N ² -C ²	118,01	112,36	114,48	119,62	100,12	117,67
M-N ¹ -O ¹	119,81	123,88	126,37	123,70	141,36	122,24
M-N ² -O ²	125,58	129,00	126,53	120,41	138,96	120,39
N ¹ -M-N ^{1'}	80,14	79,45				
N ² -M-N ^{2'}	76,49	75,93	84,32	79,85	96,87	78,36
L _{axial} -M-L _{axial}	-	-	177,48	179,86	179,90	179,96
O ² -H ² -O ¹	155,24	153,92	160,29	157,95	147,81	165,63
Fe-N ³ -C ⁷	-	-	-	-	148,33	179,61
C ⁵ -N ³ -C ^{5'}	-	-	-	-	115,66	116,33

Tabla 25. Frecuencias de infrarrojo calculadas para la dmgH₂.

Asignación	Frecuencia en el infrarrojo (cm ⁻¹)	
	Experimental	PM7
$\nu(\text{O-H})$	3208 (a,f)	2839
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	3071(a,m)	2774
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$	2931 (m)	2667
$\rho(\text{C-H})$	1445 (m)	1394
$\delta(\text{C-H})$	1365(m)	1386
$\nu(\text{C-C})$	1144 (d)	1154
$\nu(\text{N-O})$	981 (f)	1231
$\delta_{\text{skel}}(\text{CH}_3\text{CNOH})$	906 (f)	597
$\tau(\text{O-H})$	752 (m)	316
$\omega(\text{C-N-O})$	710 (f)	699,7
$\delta_{\text{skel}}(\text{CH}_3\text{CNOH})$	459 (d)	580,4

Tabla 26. Frecuencias de infrarrojo calculadas para el complejo [CrO(dmgH₂)₂].

Asignación	Frecuencia en el infrarrojo (cm ⁻¹)	
	Experimental	PM6
$\nu(\text{O-H})$	3392	2597
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	2936	2675
$\nu_{\text{as}}(\text{C=N})$	1585	1708
$\nu_{\text{s}}(\text{C=N})$	1551	1682
$\rho(\text{C-H})$	1443	1339
$\delta(\text{C-H})$	1378	1231
$\nu(\text{N-O})$	1205, 1072	1224
$\nu(\text{C-C})$	1163	1209
$\nu(\text{Cr=O})$	972	1103
$\tau(\text{O-H})$	754	663
$\nu(\text{Cr-N})$	538	603

Tabla 27. Frecuencias calculadas para el complejo $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Asignación	Frecuencia en el infrarrojo (cm^{-1})	
	Experimental	PM7
$\nu(\text{O-H})$	3327	2821
$\nu_s(\text{C-H})$	2931	2661
$\delta(\text{O-H}) + \nu(\text{C=N}\rightarrow)$	1616	1664
$\rho(\text{C-H})$	1446	1391
$\delta(\text{C-H})$	1365	1388
$\nu(\text{N-O})$	1118	1177
$\nu(\text{N-O})$	980	1005
$\delta_{\text{skel}}(\text{CH}_3\text{CNOH})$	905	810
$\tau(\text{H-O}\cdots\text{H})$	862	788
$\nu(\text{Mn-O})$	618	591
$\nu(\text{Mn-N})$	520	388

Tabla 28. Frecuencias calculadas para la piridina.

Asignación	Frecuencia en el infrarrojo (cm^{-1})	
	Experimental	PM7
$\nu(\text{O-H})$	3410	-
$\nu(\text{C-H})$	3079	2772
$\nu(\text{C-H})$	3054	2764
$\nu(\text{C-H})$	3026	2752
$\nu(\text{C-H})$	3001	2735
$\nu_{\text{as}}(\text{C=C})$	1597	1674
$\nu_s(\text{C=C})$	1581	1550
$\nu_{\text{as}}(\text{C=N})$	1483	1135
$\nu_s(\text{C=N})$	1439	974
	1217	1346
	1147	1289
$\delta(\text{C-H})$	1068	1268
	1031	1185
	991	1171
$\tau(\text{C-H})$	749	794
$\omega(\text{C-H})$	702	794
$\delta_{\text{skel}}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$	603	626

Tabla 29. Frecuencias calculadas para el complejo [Fe(dmgh)₂(py)₂].

Asignación	Frecuencia en el infrarrojo (cm ⁻¹)	
	Experimental	PM7
ν(O-H)	3400	2383
	3117	2777
ν _{as} (C-H)	3074	2776
	3047	2696
ν _s (C-H)	3005	2676
ν(C=C)	1536	1694
ν _{as} (C=N)	1495	1757
ν _s (C=N)	1451	1754
δ(C-H)	1364	1554
ρ(C-H)	1333	1661
ν(N-O)	1206	1482
δ(C-H)	985	1294
ν(M-N _(dmgh))	516	626

En las tablas 25 a 29, se muestran las frecuencias de vibraciones calculadas teóricamente para los ligandos y los complejos, observándose desplazamientos considerables al rojo y al azul en la mayoría de las bandas, estos cálculos presentan notables desviaciones a los valores experimentales, que se pueden corregir utilizando cálculos con la metodología funcional de la densidad (DFT).

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

Medidas de conductividad

La conductividad (k) o conductancia específica, es la capacidad que tiene un centímetro cúbico de la disolución de un compuesto químico, para conducir la corriente eléctrica entre dos electrodos con área superficial igual a un centímetro cuadrado cm^2 , y que se encuentran separados una distancia de un centímetro [169]. Empleando un conductímetro *Schott Geräte* modelo portátil *CG 857*, se determinó la conductividad de las disoluciones, cuyos valores se pueden apreciar en la tabla 30, a 25°C .

A fin de poder hacer un estudio comparativo, se calculó la conductividad molar (Λ) para cada disolución mediante la ecuación 6.

Ecuación 6. Ecuación para la conductividad molar.

$$\Lambda = 1.000 \frac{k}{C}$$

Donde C es la concentración molar (mol/L) de la disolución.

Tabla 30. Medidas de conductividad de los compuestos en metanol.

Compuesto	Concentración (M)	Conductividad ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Conductividad molar ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$1,00 \times 10^{-3}$	44,2	44,20
dmgH ₂	$6,11 \times 10^{-3}$	32,2	5,27
Py	$1,24 \times 10^{-3}$	30,6	24,68
$\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2$ (T)	$5,62 \times 10^{-4}$	2,23	3,97
$\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2$ (MQ)	$6,30 \times 10^{-4}$	2,83	4,49
$\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2$ (CT)	$5,18 \times 10^{-4}$	2,15	4,15
$\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2$ (MO)	$6,08 \times 10^{-4}$	2,64	4,34

En la Tabla 31 se muestran algunos intervalos de conductancias molares (Λ_M) reportados [170], para electrolitos 2, 3, 4 y 5 iones, en disoluciones 1×10^{-3} M y en algunos disolventes comunes a 25°C.

Tabla 31. Intervalos de conductancias molares (Λ_M) que son de esperar para electrolitos de 2, 3, 4 y 5 iones ($\sim 10^{-3}$ M) en algunos disolventes comunes a 25°C.

Disolvente	Constante dieléctrica	Tipos de electrolito			
		1:1	2:1	3:1	4:1
Agua	78,4	118-131	235-273	408-435	~560
Acetonitrilo	36,2	120-160	220-300	340-420	-
Metanol	32,6	80-115	160-220	-	-
Etanol	24,3	35-45	70-90	-	-

Comparando los resultados obtenidos y tabulados en la tabla 30, con las referencias de la tabla 31, se puede observar que el complejo $\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2$ disuelto en metanol, presenta una conductividad baja, por lo que se infiere que no presenta disociación de los dimetilgxiomatos (dmgH^+), pues la generación de estas especies cargadas, significarían un aumento de conductividad.

Cálculo de la constante de formación

Para la determinación de la constante de formación (K_f) por medio de medidas conductimétricas, se consideró la reacción y la ecuación para el equilibrio planteado en la ecuación 2, y los estudios de de Rahimi-Nasrabadi et al. [171] y Joshaghani M et al. [172], a partir de los cuales se tiene la siguiente ecuación 7.

Ecuación 7. Relación entre la conductividad medida y la concentración del ligando.

$$\Lambda_{obs} = \frac{\Lambda_M + K_f \Lambda_{ML_2} [L]^2}{1 + K_f [L]^2}$$

En la determinación de K_f se emplearon las soluciones indicadas en la tabla 32, calculando la conductividad molar del complejo (Λ_{ML_2}), empleando concentraciones molares para el ligando ($[L]$) y la conductividad molar del metal ($\Lambda_M = 44,2$ (tabla 30)). Se construyó un gráfico que relaciona la conductividad molar observada (Λ_{obs}), contra las concentraciones al cuadrado de los ligandos ($[L]^2$) (Fig. 58). La conductividad molar observada se determina a partir de la ecuación 6 sabiendo que las concentraciones empleadas fueron del orden 1×10^{-4} M.

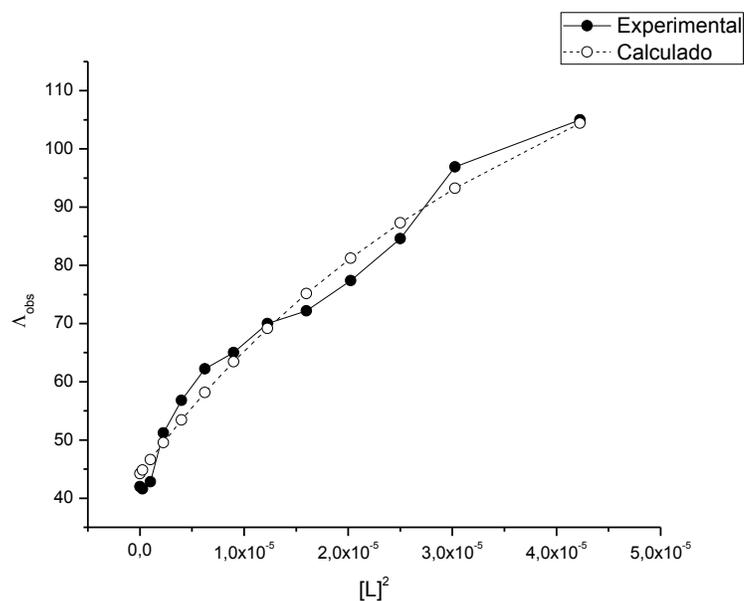


Figura 58. Variación de la conductividad molar contra el cuadrado de la concentración de ligando y gráfica calculada empleando los valores de K_f y Λ_{ML_2} calculados.

Tabla 32. Concentraciones empleadas y absorbancia para los cálculos realizados por métodos computacionales.

Solución	[Fe ²⁺] (x 10 ⁻⁴)	[L] (x 10 ⁻⁴)	[L] ² (x 10 ⁻⁵)	k (μS.cm ⁻¹)	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹)
1		0,0	0,00	4,20	42,0
2		0,5	0,025	4,16	41,6
3		1,0	0,100	4,28	42,8
4		1,5	0,225	5,12	51,2
5		2,0	0,400	5,68	56,8
6		2,5	0,625	6,22	62,2
7	1,0	3,0	0,900	6,50	65,0
8		3,5	1,225	7,00	70,0
9		4,0	1,600	7,22	72,2
10		4,5	2,025	7,74	77,4
11		5,0	2,500	8,46	84,6
12		5,5	3,025	9,69	96,9
13		6,5	4,225	10,50	105,0

A causa de que la conductividad molar del metal (Λ_M) es constante, se determinan las variables Λ_{ML_2} y K_f de la ecuación 7, empleando el programa de álgebra computacional *Mathematica 6.0* y la ecuación 8.

Ecuación 8. Función de la sumatoria del cuadrado de la diferencia entre los valores calculados y, los valores medidos experimentalmente

$$g(K_f, \Lambda_{ML_2}) = \sum_{i=1}^{13} |f(x_i, K_f, \Lambda_{ML_2}) - y_i|^2$$

Donde y_i representa a Λ_{obs} para las soluciones de la 1 a la 13 en la Tabla 32 y, $f(x_i, K_f, \Lambda_{ML2})$ es la función de la ecuación 7, con los valores de K_f y Λ_{ML2} calculados. En este sentido, $g(K_f, \Lambda_{ML2})$ representa el cuadrado del error absoluto entre los valores calculados y los experimentales, por lo que el valor mínimo de éste es el punto donde se tiene el mejor ajuste de la curva teórica con la experimental, y los valores calculados son $K_f = 17.433,8$, $\Lambda_{ML2} = 186,174$ y $g(K_f, \Lambda_{ML2}) = 107,91$ (Fig. 59).

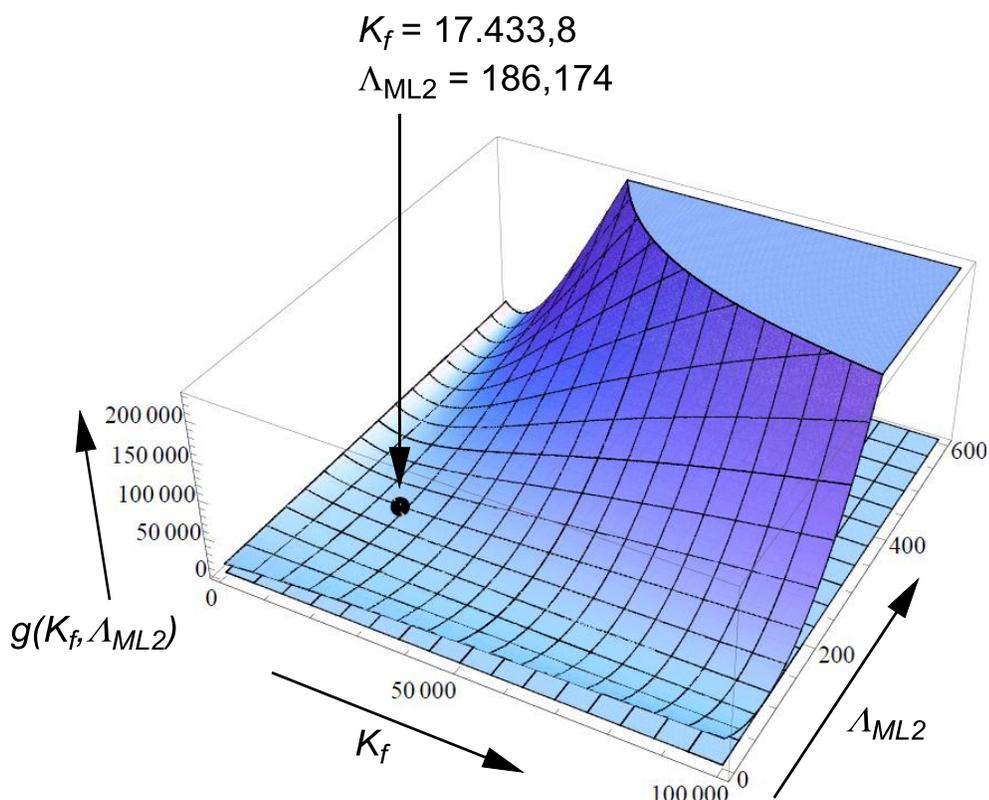


Figura 59. Mínimo ajustado para la derivada de $g(K_f, \Lambda_{ML2})$.

A partir de los resultados obtenidos, se observa que la conductividad molar calculada para el complejo es mucho mayor que la medida experimentalmente ($\sim 4 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$), y la constante de formación (K_f) obtenida, 17.433, mucho menor que la obtenida mediante el método espectrofotométrico.

Esta diferencia entre los valores espectrofotométrico y conductimétrico indica que, en este caso, el método conductimétrico para la determinación de la constante de formación no es adecuado, ya que la conductividad del complejo es muy pequeña y menor que la de los ligandos. En este sentido, es importante señalar que al ir aumentando la concentración de ligando, la conductividad del medio debería disminuir, ya que la solución inicial (solución del ion metálico) es la que presenta la conductividad molar mayor y, al formarse el complejo (que presenta una conductividad baja), debería disminuir la conductividad de la solución hasta que no queden iones metálicos para la formación de complejo y, la conductividad aumentaría por efecto de los ligandos en exceso en el medio. Como lo observado experimentalmente fue un aumento de la conductividad, los cálculos realizados pueden no ser representativos, debido a que la conductividad va en aumento a medida que se incrementa la concentración de los ligandos. En resumen, se podría pensar que problemas de solubilidad del complejo o de difusión, hacen que el método electroquímico propuesto para este caso no sea el más representativo.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron complejos tipo ([bis(dimetilglioxima- κ^2N,N')oxocromo(II)], [CrO(dmgH₂)₂]; {diacuo[bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')]manganeso(II)}, [Mn(dmgH)₂(H₂O)₂]; y {bis(piridina- κN)[bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')]hierro(II)}, [Fe(dmgH)₂(py)₂]), empleando métodos libres de disolvente tales como la síntesis vía microondas, mecanoquímica, síntesis con temperatura en ausencia de disolvente y, por otro lado, síntesis en alta presión. En todos los casos se redujo sustancialmente el tiempo de reacción, y se obtuvieron buenos rendimientos por lo cual se puede decir que se ajustan a los principios de la química verde. El proligando dimetilglioxima y todos los compuestos sintetizados, se caracterizaron mediante espectroscopia vibracional infrarroja de transformada de fourier (FT-IR), y

espectroscopia de absorción electrónica (UV/Vis). Los resultados indican una buena correspondencia entre los modos vibracionales observados y la estructura propuesta en cada caso de acuerdo a lo reportado en la literatura. Los espectros de absorción electrónica fueron interpretados mediante la teoría de orbitales moleculares y la Teoría de Campo Cristalino (Campo Ligando), encontrando buena correspondencia con lo predicho por estas teorías.

La relación metal:ligando y las constantes de formación, fueron calculadas mediante métodos espectrofotométricos como el método de Jobs y el método de la relación molar y, realizando medidas conductimétricas. Tal y como se esperaba, las constantes de formación son grandes ($> 10^4$) y comparables con compuestos que forman quelatos. En este caso, el los métodos espectrofotométricos arrojan mejores resultados que los métodos conductimétricos.

Se realizó el modelaje por métodos de la química computacional de la dimetilglioxima y de todos los compuestos complejos, empleando métodos semiempíricos PM6 y PM7, y la interfaz MOPAC2016. Se obtuvieron las entalpías de formación, estructuras de mínima energía, distancias y ángulos de enlace, frecuencias vibracionales, grupos puntuales, energías de los orbitales HOMO y LUMO, área y volumen COSMO, momentos dipolares y, potenciales de ionización que son consistentes con las estructuras propuestas.

RECOMENDACIONES

- Probar la síntesis mediante alta presión en el caso de los complejos $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ y $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$.
- Realizar espectros electrónicos (UV-Vis) en estado sólido para los complejos $[\text{CrO}(\text{dmgH}_2)_2]$ y $[\text{Mn}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, tomando en cuenta que presentan una muy baja solubilidad en los disolventes.

- Realizar pruebas de actividad biológica para los complejos sintetizados, especialmente para el complejo $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{py})_2]$ por su biomimética al grupo hemo.
- Realizar cálculos computacionales utilizando el funcional de la densidad (DFT) una metodología con la cual es de esperar resultados mucho más precisos.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Contreras RR. Química verde: Haciendo química amigable con el medio ambiente. 1a ed. Mérida: CDCHTA-ULA; 2014.

[2] Walsh P.J, Li H, Cecilia Anaya C. A Green Chemistry Approach to Asymmetric Catalysis: Solvent-Free and Highly Concentrated Reactions. Chem Rev. 2007;107(6):2503-2545.

[3] García M. Síntesis tradicional vs microondas: caracterización, determinación de propiedades ópticas de compuestos de estaño y su potencial aplicación como marcadores fluorescentes. [Tesis doctoral]. México: Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas; 2015.

[4] Ritter S. Microwaves stay fast and mystical. C&EN Science & Technology. 2014:26-28.

[5] Rao K, Vaidhyanathan B, Ganguli M, Ramakrishnan P. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves. Chem Mater. 1999;11(4):882-895.

[6] Takacs L. The historical development of mechanochemistry. Chem Soc Rev. 2013;42(18):7649-7659.

[7] Boldyreva E. Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different?. Chem Soc Rev. 2013;42(18):7719-7738.

- [8] James S, Adams C, Bolm C, Braga D, Collier P, Frišćić T, et ál. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem Soc Rev.* 2012;41(1):413-447.
- [9] Garnovskii A, Kharisov B. Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds. 1a ed. Holanda: Elsevier Science S.A; 1999.
- [10] Astruc D. Organometallic Chemistry and Catalysis. Grenoble: EDP Sciences; 2000.
- [11] Atkins P, Overton T, Rourke J, Weller M, Armstrong F, Hagerman M. Inorganic Chemistry. 5a ed. Gran Bretaña: Oxford University Press; 2010.
- [12] Contreras RR. Introducción a la biomimética Inorgánica. Departamento de Química ULA. 2012;1-6.
- [13] Contreras RR. Materiales híbridos: Una aproximación a la química de los compuestos organometálicos. 1a ed. Mérida: CDCHTA-ULA; 2013.
- [14] Trudu F, Amato F, Vañhara P, Pivetta T, Peña E, Havel J. Coordination compounds in cancer: Past, present and perspectives. *J Appl Biomed.* 2015;13(2):79-103.
- [15] Kraatz H, Meltzler N, editors. Concepts and Models in Bioinorganic Chemistry. Weinhein (Germany): Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2006.
- [16] Holm. R, Solomon E. Preface: Biomimetic Inorganic Chemistry. *Chem Rev.* 2004;104(2):347-348.
- [17] Cotton A, Wilkinson G. Química Inorgánica Básica. 1a ed. México: Editorial LIMUSA; 1993.
- [18] International Union of Pure and Applied Chemistry. Compendium of Chemical Terminology: Gold Book. Version 2.3.3; 2014-02-24.

- [19] Miessler G, Tarr. D. Inorganic Chemistry. 3a ed. Michigan: Pearson Education; 2004.
- [20] Cotton A, Wilkinson G. Química Inorgánica Avanzada. 2a ed. México: Editorial Limusa-Wiley, S.A; 1971.
- [21] Moeller T. Química inorgánica. Barcelona, España: Editorial Reverte; 1981.
- [22] Petrucci R, Harwood W, Herring FG. Química General. 8a ed. Madrid: Pearson Educación; 2003.
- [23] Huheey J, Keiter E, et al. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. 4a ed. New York: Harper Collins College Publishers; 1993.
- [24] Glen E Rodgers Química Inorgánica: Introducción a la Química de coordinación, del estado sólido y descriptiva. México: McGraw-Hill.
- [25] Portal del premio Nobel [homepage on the Internet]. Suecia: Nobelprize.org; c2014 [consultado 19 abril 2018]. Disponible en: https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1913/werner-facts.html
- [26] Chang R. Química. 10a ed. México: McGraw-Hill, 2010.
- [27] Housecroft C, Sharpe A. Inorganic Chemistry. 2a ed. England: Pearson Education Limited; 2005.
- [28] Rayner-Canham G. Química Inorgánica Descriptiva. 2a ed. México: Pearson Educación; 2000.
- [29] House J. Inorganic Chemistry. Canada: Elsevier Inc; 2008.
- [30] Lawrance G. Introduction to Coordination Chemistry. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd; 2010.
- [31] Bodie D, McDaniel D. Conceptos y modelos de química inorgánica. España: Editorial Reverté, S.A; 1970.

- [32] Ricardo R. Contreras: El Antropoceno: La humanidad en la era nuclear. LINOTIPOS, Enero-Abril 2015, Año X, número 1, páginas 12-13.
- [33] Garay A, Pichon A, James S. Solvent-free synthesis of metal complexes. *Chem Soc Rev.* 2007;36(6):846-855.
- [34] Loupy A. Solvent-free Reactions. In: Knochel P, editors. *Modern Solvents in Organic Synthesis. Topics in Current Chemistry, Vol 206.* Berlin: Springer; 1999. p. 153-207.
- [35] Baig N, Varma R. Solvent-free synthesis. In: Luqye R, Colmenares JC, editors. *An introduction to Green chemistry methods.* London: Future Science Ltd; 2013. p. 18-38.
- [36] Tanaka K, Toda F. Solvent-free Organic Synthesis. *Chem Rev.* 2000;100(3):1025-1074.
- [37] Crawford D. Solvent-free sonochemistry: Sonochemical organic synthesis in the absence of a liquid medium. *Beilstein J Org Chem.* 2017;13:1850-1856.
- [38] Howard J, Cao Q, Browne D. Mechanochemistry as an emerging tool for molecular synthesis: what can it offer? *Chem Sci.* 2018;9(12):3080-3094.
- [39] A. G. Smekal, in *Proc. Int. Symp. On the Reactivity of Solids*, ed. E. Hemlin, Gothenburg. 1952:125.
- [40] Lynch A, Rowland C. *The History of Grinding.* Society of Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., Littleton: Colorado; 2005.
- [41] Takacs L. Quicksilver from cinnabar: The first documented mechanochemical reaction?. *JOM (1989).* 2000;52(1):12-13.
- [42] Faraday M. The decomposition of chloride of silver by hydrogen and by zinc. *Quart J Liter Sci Arts.* 1820;8:374-376.

- [43] Ostwald W. Die chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft. Akad Verlag Gesel. 1919;1:70-77.
- [44] Ling AE, Baker JL. XCVI Halogen derivatives of quinone: Part III: Derivatives of quinhydrone. J Chem Soc Trans. 1893;63:1314-1327.
- [45] W. Spring, Bull. Soc. Chim. Fr.1885;44:166.
- [46] Lea MC. Disruption of the Silver Haloid Molecule by Mechanical Force. Am J Sci. 1892;43(3):527-531.
- [47] Lea MC. On Endothermic Decompositions obtained by Pressure. Second Part, Transformations of Energy by Shearing Stress. Am J Sci. 1893;46(3):413-420.
- [48] Šepelák V, Düvel A, Wilkening M, Becker K, Heitjans P. Mechanochemical reactions and syntheses of oxides. Chem Soc Rev. 2013;42(18):7507-7520.
- [49] A. S. Klyuchevich, Flavian Mukhailovich Flavitsky, Kazan University Publishing, Kazan.1978:100-101.
- [50] P. M. Isakov, Qualitative Chemical Analysis of Ores and Minerals by the Rubbing of Powders, State Scientific-Technical Publishing of Literature on Geology and the Conservation of Mineral Resources, 2nd edn, Moscow.1955.
- [51] Baramboin N.K. Mechanochemistry of Polymers. Moseley R.J., translator. Watson W.F., editor. London: Maclaren & Sons; 1964.
- [52] Hernández J, Bolm C. Altering Product Selectivity by Mechanochemistry. J Org Chem. 2017;82(8):4007-4019.
- [53] Boldyrew W, Awwakumow E, Harenz H, Strugowa L, Heinicke G. Zur tribochemischen Zersetzung von Alkali-Bromaten un –Nitrat. Z Anorg Allg Chem. 1972;393(2):152-158.

- [54] Tan D, Loots L, Friščić T. Towards medicinal mechanochemistry: evolution of milling from pharmaceutical solid form screening to the synthesis of active pharmaceutical ingredients (APIs). *Chem Commun (Camb)*. 2016;52(50):7760-7781.
- [55] Thiessen P. A., Meyer K., Heinicke G. *Grundlagen der Tribochemie*. Berlin: Akademie Verlag; 1967.
- [56] Rothenberg G, Downie A. P., Raston C. L., Scott J.L. Understanding Solid/Solid Organic Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 2001;123(36),8701-8708.
- [57] Shan N., Toda F., Jones W. Mechanochemistry and co-crystal formation: effect of solvent on reaction kinetics. *Chem Commun (Camb)*. 2002;0(20):2372-2373.
- [58] Beillard A, Métro T-X, Bantreil X., Martinez J, Lamaty F. Cu(0), O₂ and mechanical forces: a saving combination for efficient production of Cu–NHC complexes. *Chem Sci*. 2017;8(2):1086-1089.
- [59] Juribašić M, Užarević K, Gracin D, Ćurić M. Mechanochemical C–H bond activation: rapid and regioselective double cyclopalladation monitored by in situ Raman spectroscopy. *Chem Commun (Camb)*. 2014;50(71):10287-10290.
- [60] Collom SL, Anastas PT, Beach ES, Crabtree RH, Hazari N, Sommer TJ. Differing selectivities in mechanochemical versus conventional solution oxidation using Oxone *Tetrahedron Lett*. 2013;54(19):2344-1347.
- [61] Hernández JG, Macdonald N, Mottillo C, Butler I, Friščić T. A mechanochemical strategy for oxidative addition: remarkable yields and stereoselectivity in the halogenation of organometallic Re(I) complexes. *Green Chem*. 2014(3);16:1087-1092.
- [62] Rezaei Y, Halladj R, Askari S, Tarjomannejad A, Rezaei T. High-temperature synthesis of SAPO-34 molecular sieve using a dry gel method. *Particuology*. 2016;27:61-65.

- [63] Goldfinger P. A Definition of High Temperature Chemistry. 1967;1:1-5.
- [64] Xu R, Su Q. High-temperature Synthesis. In: Xu R, Pang W, Huo Q, editors. Modern Inorganic Synthetic Chemistry. Amsterdam: Elsevier B.V.; 2011. p. 9-38.
- [65] Palacio L. Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia. 2004;(32):51-61.
- [66] Kheirandish AR, Nekouee KhA, Khosroshahi RA, Ehsani N. Self-propagating high temperature synthesis of SiAlON. Int J Refract Metals Hard Mater. 2016;55:68-79.
- [67] Merzhanov AG, Borovinskaya IP. Self-spreading high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds. Doklady Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimiya. 1972;204(2):366-369.
- [68] Subrahmanyam J, Vijayakumar M. Self-propagating high-temperature synthesis. J Mater Sci. 1992;27(23):6249-6273.
- [69] Cahn RW. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. Adv Mater. 1990;2(6-7):314-316.
- [70] Filimonov VY. High-temperature synthesis in nanostructured heterogeneous systems. Curr Opin Chem Eng. 2014;3:18-24.
- [71] Munir ZA, Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: The Synthesis of High-Temperature materials by combustión. Materials Science Reports. 1989;3(7-8):277-365.
- [72] Mossino P. Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis. Ceram Int. 2004;30(3):311-332.
- [73] Yi HC, Moore JJ. Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials. J Mater Sci. 1990;25(2):1159-1168.

- [74] Boot A, Randall J. The cavity magnetron. *Journal of the Institution of Electrical Engineers - Part IIIA: Radiolocation*. 1946;93(5):928-938.
- [75] Hayes BL. *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*. Michigan: CEM Publishing; 2002.
- [76] Prado-Gonjal J, Morán E. Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos. *An Quím*. 2011;107(2):129-136.
- [77] Giguere, RJ, Bray TL, Duncan SM, Majetich G. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. *Tetrahedron Lett*. 1986;27(41):4945-4948.
- [78] Gedye R, Smith F, Westway K, Ali H, Baldisera L, Laberge L, et ál. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Lett*. 1986;27(3):279-282.
- [79] Lew A, Krutzik PO, Hart ME, and A. Chamberlin R. Increasing Rates of Reaction: Microwave-Assisted Organic Synthesis for Combinatorial Chemistry. *J Comb Chem*. 2002;4(2):95-105.
- [80] Kuhnert N. Microwave-Assisted Reactions in Organic Synthesis: Are There Any Nonthermal Microwave Effects?. *Angew. Chem Int Ed Engl*. 2002;41(11):1863-1866.
- [81] Sutton WH. Microwave processing of ceramic materials. *Am Ceram Bull*. 1989;68(2):376–386.
- [82] De la Hoz A, Díaz-Ortíz A, Moreno A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chem Soc Rev*. 2005;34(2):164-178.
- [83] Dagani R. Molecular Magic with Microwaves. *Chem. Eng. News*. 1997;75(6):26-33.
- [84] Rao KJ, Ramesh PD. Use of microwaves for the synthesis and processing of materials. *Bull Mater Sci*. 1995;18(4):447-465.

- [85] Perreux L, Loupy A. Nonthermal effects of microwaves in organic synthesis. In: Loupy A, editors. *Microwaves in Organic Synthesis*. Weinheim (Germany): Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2002. p. 61-114.
- [86] Baghurst DR, Mingos DMP. Superheating Effects Associated with Microwave Dielectric Heating. *J Chem Soc Chem Commun*. 1992;0(9):674-677.
- [87] Chemat F, Esveld E. Microwave Super-Heated Boiling of Organic Liquids: Origin, Effect and Application. *Chem Eng Technol*. 2001;24(7):735-744.
- [88] Varma RS. Solvent-free organic syntheses using supported reagents and microwave irradiation. *Green Chem*. 1999;1:43-55.
- [89] Stuerga DAC, Gaillard P. Microwave Athermal Effects in Chemistry: A Myth's Autopsy: Part I: Historical background and fundamentals of wave-matter interaction *J Microw Power Electromagn Energy*. 1996;31(2):87-100.
- [90] Lewis DA, Summers JD, Ward TC, McGrath JE. Accelerated imidization reactions using microwave radiation. *J Polym Sci A Polym Chem*. 1992;30(8):1647-1653.
- [91] Baghurst DR, Mingos DMP. Application of Microwave Heating Techniques for the Synthesis of Solid State Inorganic Compounds. *J Chem Soc Chem Commun*. 1988;0(12):829-830.
- [92] Bilecka I, Niederberger M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale*. 2010;2(8):1358-1374.
- [93] Baghbanzadeh M, Carbone L, Cozzoli PD, Kappe CO. Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals. *Angew Chem Int Ed Engl*. 2011;50(48):11312-11359.
- [94] Whittaker AG, Mingos DMP. The Application of Microwave Heating to Chemical Syntheses, *J Microw Power Electromagn Energy*. 1994;29(4):195-219.

- [95] Gedye R, Smith F, Westaway K. Microwaves in Organic and Organometallic Synthesis. *J Microw Power Electromagn Energy*. 1991;26(1):3-17.
- [96] Cravotto G, Cintas P. The Combined Use of Microwaves and Ultrasound: Improved Tools in Process Chemistry and Organic Synthesis. *Chem Eur J*. 2007;13(7):1902-1909.
- [97] Lévêque JM, Cravotto G. Microwaves, Power Ultrasound, and Ionic Liquids. A New Synergy in Green Organic Synthesis. *Chimia (Aarau)*. 2006;60(6):313-320.
- [98] Liu X. High Pressure Synthesis and Preparation of Inorganic Materials. In: Xu R, Xu Y, editors. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. 2nd ed. Elsevier; 2017. p. 105-141.
- [99] Bridgman P. *The physics of high pressure*. EEUU: G. Bell and sons, ltd. 1931.
- [100] Contreras RR. *Síntesis de compuestos de coordinación en alta presión de gas inerte*. Mérida: Laboratorio de Organometálicos – Departamento de Química (ULA), 2018.
- [101] Jolly W. *The synthesis and characterization of inorganic compounds*. Canada: Prentice-Hall, INC. 1970.
- [102] Mao H, Chen B, Chen J, Li K, Lin J, Yang W et ál. Recent Advances in High-Pressure Science and Technology, Matter and Radiation at Extremes. 2016;1(1):59-75.
- [103] Bundy F, Hall H, Strong H, Wentorf R. Man-made diamonds. *Nature*. 1955;176:51-55.
- [104] Wentorf R. Cubic form of boron nitride. *J Chem Phys*. 1957;26:956.
- [105] Vidal J, Schoening R. Rhodium carbonyl cluster chemistry under high pressure of carbon monoxide and hydrogen. 2. Synthesis of $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}]^4-$. *Inorg Chem*. 1981;20(1):265-269.

- [106] Lei L, Zhang L. Recent advance in high-pressure solid-state metathesis reactions. *Matter and Radiation at Extremes*. 2018;3(3):95-103.
- [107] Bradram V, Kim D, Strobel T. High-Pressure Synthesis and Characterization of Incompressible Titanium Pernitride. *Chem Mater*. 2016;28:1616-1620.
- [108] Kaner R, Gilman J, Tolbert S. Designing superhard materials. *Science*. 2005;308:1268-1269.
- [109] Matizamhuka W. High-Pressure High-Temperature (HPHT) Synthesis of Functional Materials. In: Shishkovsky I editors. *Sintering of Functional Materials*. Russia: InTechOpen; 2018. p. 165.182.
- [110] Walsh J, Freedman D. High-Pressure Synthesis: A New Frontier in the Search for Next-Generation Intermetallic Compounds. *Acc Chem Res*. 2018;51:1315-1323.
- [111] Badding J, Parker L, Nesting D. High pressure synthesis of metastable materials. *Journal of solid state chemistry*. 1995;117:229-235.
- [112] Contreras RR, Contreras DJ. Objetivos del desarrollo sostenible, química verde y agricultura sostenible. En: Sandia L, Rivas F, Recalde E, Mafla S, editores. *Avances, Desarrollo y Sustentabilidad Agroambiental en Ecuador y Venezuela*. Venezuela: Universidad de Los Andes; 2017. p. 348-359.
- [113] Li X, Zhang X, Li Z, Qian Y. Synthesis and characteristics of NiO nanoparticles by thermal decomposition of nickel dimethylglyoximate rods. *Solid State Commun*. 2006;137(11):581-584.
- [114] Purkayastha DD, Das N, Bhattacharjee CR. Synthesis and antioxidant activity of cupric oxide nanoparticles accessed via low-temperature solid state thermal decomposition of bis(dimethylglyoximate)copper(II) complex. *Mater Lett*. 2014;123:206-209.

- [115] Das JK, Chakravorty V, Dash KC. Thermal Decomposition and Mass Spectral Studies of Trans-[(pseudohalo)(imidazole)bis(dimethylglyoximate)Cobalt(III)] Complexes. *Thermochim Acta*. 1986;97:303-312.
- [116] Tyrlik S, Kucharska MM, Wolochowicz I. Asymmetric Hydrogenation of Benzil by a Cobalt Dimethylglyoxime System. Description of the Catalyst Preparation and Remarks on the Mechanism of the Reaction. *Journal of Molecular Catalysis*. 1979;6(6):393-404.
- [117] Du P, Knowles K, Eisenberg R. A Homogeneous System for the Photogeneration of Hydrogen from Water Based on a Platinum(II) Terpyridyl Acetylide Chromophore and a Molecular Cobalt Catalyst. *J Am Chem Soc*. 2008;130(38):12576-12577.
- [118] Du P, Eisenberg R. Catalysts made of earth-abundant elements (Co, Ni, Fe) for water splitting: Recent progress and future challenges. *Energy Environ Sci*. 2012;5(3):6012-6021.
- [119] Toma HE, Morino LA. Thermal Decomposition of Bis(Dimethylglyoximate) Iron(II) Complexes Containing Axial N-Heterocyclic Ligands. *J Therm Anal*. 1990;36(1):7-15.
- [120] Mohamed H. Photochemical reactions of chromium, molybdenum and tungsten hexacarbonyls with dimethylglyoxime. *Journal of molecular structure* 2006;784:254-258.
- [121] Jadhav A, Kolhe N, Athare A. Synthesis and characterization of mixed ligand complexes of salicylaldehyde, dimethylglyoxime and benzoin with Mn(II) and their biological activity. *Int J Pharm Bio Sci*. 2013;4(3):45-54
- [122] Pang I, Stynes D. Kinetics of reversible binding of carbon monoxide and benzil isocyanide to ferrous dimethylglyoxime complexes. *Inorganic chemistry*. 1977; 16(3):590-594.

- [123] Silverstein R. Spectrometric identification of organic compounds. 5a ed. Estados Unidos: John Wiley & Sons. 1991.
- [124] Contreras RR. El origen del color en la naturaleza. Una introducción a la química del color. 1ed. Venezuela. Publicaciones Vicerrectorado Académico, Universidad de Los Andes. 2007.
- [125] Brisdon A. Inorganic Spectroscopic Methods. New York: Oxford University Press. 1998.
- [126] Dyer J. Applications of absorption spectroscopy of organic compounds. 1^a ed. Estados Unidos: Prentice-Hall; 1965.
- [127] Malecki J, Maron A, Palion J, Nycz J and Szala M. A copper(I) phosphine complex with 5,7-dinitro-2-methylquinolin-8-ol as co-ligand. Transition Met Chem. 2014;39:755–762.
- [128] Pavia D, Lampman G, Kriz G. Introduction to Spectroscopy, A guide for students of organic chemistry. 3rd ed. United States of America: Thomson Learning Inc; 2001.
- [129] Harris D. Análisis químico cuantitativo. 1a ed. México: Grupo Editorial Iberoamericana; 1992.
- [130] Harvey D. Química Analítica Moderna. 1 ed. Madrid: McGraw-Hill; 2002.
- [131] Skoog D, Holler J, Crouch S. Principios de Análisis Instrumental. 6a ed. México: Cengage Learning Editores; 2008.
- [132] Willard H, Merrit L, Dean J, Settle F. Instrumental methods of analysis. 7th ed. United States of America: Wadsworth, Inc; 1988.
- [133] Huang C. [27] Determination of binding stoichiometry by the continuous variation method: The job plot. Methods in Enzymology. 1982;87:509-525.

- [134] Likussar W, Boltz D. Theory of continuous variations plots and a new method for spectrophotometric determination of extraction and formation constants. *Anal Chem.* 1971;43(10):1265-1272.
- [135] Drago R. *Physical Methods in Inorganic Chemistry*. New York: Reinhold Publishing Corporation; 1965.
- [136] Pavia D, Lampman G, Kriz G, Engel R. *A Microscale Approach to Organic Laboratory Techniques*. 5a ed. United States of America: Books/Cole, Cengage Learning; 2013.
- [137] Silvestein R, Webster F, Kiemle D. *Infrared Spectroscopy*. In: Brennan D, Yee J. editors. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7th ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc; 2005. p. 71-143.
- [138] F. Albert Cotton. *La Teoría de Grupos Aplicada a la Química*. Barcelona: Editorial Limusa, 2000.
- [139] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3rd ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc; 1978.
- [140] Das J, Dash K. Trans-bis(dimethylglyoximato) cobalt(III) complexes containing imidazole and thiocyanate as axial ligands. *Polyhedron*. 1985;4(6):1109-1117.
- [141] Bigotto A, Costa G, Galasso V, De Alti G. Infra-red spectra and normal vibrations of bis-dimethylglyoximates of transition metals. *Spectrochim Acta A*. 1970;26:1939-1949.
- [142] Burguer K, Ruff I, Ruff F. Some theoretical and practical problems in the use of organic reagents in chemical analysis-IV. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1965;27:179-190.
- [143] Ruiz R, Sanz J, Cervera B, Lloret F, Julve M, Bois C, et ál. Oximate Complexes, Part 1, Solution Study, Synthesis, Structure, Spectroscopic and Magnetic Properties

of Polynuclear Copper (II) Complexes containing Dimethylglyoxime. *J Chem Soc Dalton Trans.* 1993;0(1):1623-1628.

[144] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* 4th ed. United States of America. John Wiley & Sons, Inc; 1986.

[145] Nakagawa I and Shimanouchi T. Infra-red spectra structures of nitroammine cobalt (III) complexes. *Spectrochimica Acta A.* 1967;23:2099-2117.

[146] Miller F, Wilkins C. *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions.* *Anal. Chem.* 1952;24(8):1253-1294.

[147] Silvestein R, Webster F, Kiemle D- *Spectrometric Identification of Organic Compounds.* 7th ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc; 2005.

[148] Socrates G. *Infrared and Raman Characteristic Frequencies, Tables and Charts.* 3rd ed. Gran Bretaña: John Wiley & Sons Ltd. 2001.

[149] Mayo D, Miller F, Hannah R. *Course notes on the interpretation of infrared and raman spectra.* United States of America: John Wiley & Sons, Inc; 2003.

[150] Clark R, Williams C. The Far-Infrared Spectra of Metal-Halide Complexes of Pyridine and Related Ligands. *Inorg. Chem.* 1965;4(3):350–357.

[151] Lewars E. *Computational Chemistry, Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics.* 1st ed. United States of America: Kluwer Academic Publishers; 2003.

[152] Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry.* 2nd ed. England: John Wilwy & Sons Ltd; 2007.

[153] Leach A. *Molecular Modelling, Principles and Applications.* 2nd ed. Prentice Hall.

- [154] Young D. Computational Chemistry, A practical guide for applying techniques to real world problems. John Wiley & Sons, Inc; 2001.
- [155] Stewart J. MOPAC: A semiempirical molecular orbital program. Journal of Computer-Aided Molecular Design. 1990; 4;1-105.
- [156] MOPAC2016, Version: 18.305L, James J. P. Stewart J.
- [157] Fukui K. Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. Science. 1982;218(4574);747-754.
- [158] Mahan B. Química, Curso universitario. 2da ed. E.U.A: Fondo Educativo Interamericano, S.A; 1977.
- [159] Ebenso E, Arslan T. Theoretical Studies of Some Sulfonamides as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Medium. Int J Quantum Chem. 2010;110;2614-2636.
- [160] Klamt A and Schüürmann G. COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Exxplicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient. J Chem Soc Perkin Trans. 1993; 2: 799-805.
- [161] Klamt A, Moya C and Palomar J. A Comprehensive Comparison of the IEFPCM and SS(V)PE Continuum Solvation Methods with the COSMO Approach. J. Chomput. 2005; 11:4220-4225.
- [162] Merritt L, Lanterman E. The Crystal Structure of Dimethylglyoxime. Acta Cryst. 1952;5:811-817.
- [163] Hamilton W. A Neutron Diffraction Refinement of the Crystal Structure of Dimethylglyoxime. Acta Cryst. 1961;14:95-100.
- [164] Craven M, Chang C, Ghosh D. Dimethylglyoxime: a Restricted X-ray Charge-Density Refinement. Acta Cryst. 1979;B35:2962-2966.

- [165] Chakravorty A. Structural chemistry of transition metal complexes of oximes. *Coord Chem Rev.* 1964;13:1-46.
- [166] Bowman K, Gaughan A, Dori Z. Crystal and Molecular Structure of Bis(dimethylglyoximato)siimidazoleiron(II)-Dimethanol. *J Am Chem Soc.* 1972;94(3):727-731.
- [167] Zerbi G, Crawford B, Overend J. Normal coordinates of the planar vibrations of pyridine and its deuterioisomers with a modified Urey-Bradley force field. *J Chem Phys.* 1963; 38(1):127-133.
- [168] Talukdar A, Chaudhuri B. The Crystal and Molecular Structure of Pyridine Picrate. *Acta Cryst.* 1976;B32:803-808.
- [169] Menolasina S. *Fundamentos y aplicaciones de Electroquímica.* 1a ed. Mérida: Consejo de Desarrollo Científico Humanístico y Tecnológico (CDCHT). Consejo de Estudios de Postgrado (CEP). FUNDACITE Mérida. Consejo de Publicaciones de la Universidad de Los Andes;2004.
- [170] Angelici R. *Técnica y síntesis en química inorgánica.* 2da ed. España: Editorial Reverté, S.A;1979.
- [171] Rahimi-Nasrabadi M, Ahmadi F, Pourmortazavi S, Ganjali M, Alizadeh K. Conductometric study of complex formations between some substituted pyrimidines and some metal ions in acetonitrile and the determination of thermodynamic parameters. *Journal of Molecular Liquids.* 2009;144:97-101.
- [172] Joshaghani M, Gholovand M, Ahmadi F. Spectrophotometric and conductometric study of complexation of salophen and some transition metal ions in nonaqueous polar solvents. *Spectrochimica Acta Part A.* 2008;70:1073-1078.