



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"SUPRAESTRUCTURA 1D DEL COMPLEJO [BIS-(3-HIDROXI-3-FENIL-2-PROPENIDIOATO DE METILO-O,S)NÍQUEL(II)] CON PUENTES 4,4'- BIPYRIDINA"

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO

P R E S E N T A
RICARDO DANIEL ROSAS REYES

ASESOR: Dr. IVÁN GARCÍA OROZCO

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO

MAYO DE 2013.



*“Lo que hacemos por nosotros muere con nosotros.
Lo que hacemos por los demás y por el mundo permanece y es inmortal”.*

Albert Pine

*“No podemos construir un mundo mejor
sin mejorar a los individuos”.*

María Sklodowska-Curie

*“Todos somos genios,
pero si juzgas a un pez por su habilidad para trepar arboles,
vivirá toda su vida pensando que es un inútil”.*

Albert Einstein

*“Si un reto vale la pena,
sólo que lo intentes ya te hace mejor”.*

Ada E. Yonath

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Inorgánica 3 del Centro Conjunto de Investigación en Química sustentable UAME-UNAM, bajo la dirección del Dr. Iván García Orozco.

AGRADECIMIENTOS

Dra. Susana Hernández López.

Dr. Marco Antonio Camacho López

Dr. Enrique Viguera Santiago

Dra. Dora Alicia Solís Casados

Dr. Oscar Olea Mejía

Dr. Jorge Ibáñez Cornejo

Dr. Gustavo López Téllez

M. en C. Alejandra Núñez Pineda

M. en C. Lizbeth Triana Cruz

M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia

M. en C. Virginia Gómez Vidales

La impresión de esta tesis se realizó con el apoyo del PIFI 2012.

DEDICATORIA.

A mi familia, en particular a mis padres Alma y Roberto, por todo el apoyo por brindar las facilidades para que yo pueda llegar a realizar esta carrera y obtener este grado académico, en especial a mi mamá, por todo su amor, cariño, comprensión, dedicación y paciencia a lo largo de todos los años de mi vida. Así como a mi hermano Roberto, un gran amigo que siempre me apoya, soportar, cuida y por ser parte de mi educación y formación como persona.

A Esthela Albarrán Preza, el amor de mi vida a quien siempre amare, la persona más importante de toda mi existencia, quien me ha dado los motivos y razones para jamás darme por vencido, quien me entiende y apoya en todo problema que se me presenta. Por cada instante que me ha dedicado, por estar a mi lado en los buenos momentos, pero más importante por estar junto a mí en los malos momentos y jamás alejarse. Por ser mi inspiración para querer ser mejor.

A todos los profesores que me orientaron durante toda mi vida al ámbito científico.

1. ÍNDICE.

CONTENIDO.	PÁGINA.
Agradecimientos.	II
Dedicatoria.	III
1. ÍNDICE	IV
2. ÍNDICE DE FIGURAS.	VI
3. ÍNDICE DE TABLAS.	VIII
4. ÍNDICE DE ESQUEMAS.	VIII
5. Abreviaturas y Símbolos	X
6. RESUMEN	XII
7. INTRODUCCIÓN.	1
7.1. Diseño de polímeros de coordinación.	2
8. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.	4
8.1. Níquel.	4
8.2. Compuestos de coordinación de níquel(II).	4
8.3. Teoría de Campo Cristalino.	4
8.4. Magnetismo en compuestos de coordinación.	7
8.5. Complejos plano cuadrados de níquel(II) con ligantes O,S-donadores.	8
9. HIPÓTESIS.	11
10. OBJETIVOS.	12
10.1. Objetivo General.	12
10.2. Objetivos Específicos.	12
11. JUSTIFICACIÓN.	13
12. REACTIVOS Y EQUIPOS.	14
13. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	15
13.1. SÍNTESIS DEL LIGANTE 3-FENIL-3-HIDROXI-2-PROPENDITIOATO DE METILO (<i>L</i>).	15
13.2. SÍNTESIS DEL COMPLEJO BIS-(3-FENIL-3-HIDROXI-2-PROPENDITIOATO DE METILO-O, S) NIQUEL(II) (NiL_2).	16
13.3. SÍNTESIS DEL COMPLEJO BI-(PIRIDIN-N)-BIS-(3-HIDROXI-3-FENIL-2-PROPENDITIOATO DE METILO-O,S)-NIQUEL(II) ($[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$).	17

13.4. SÍNTESIS ALTERNA DEL POLÍMERO DE COORDINACIÓN 1D POLI-[4,4'-BIPIDIDIN-N,N'-BIS-(3-HIDROXI-3-FENIL-2-PROPENDITIOATO DE METILO-O,S)NIQUEL(II)] ([NiL ₂ (bipy) _n]).	18
13.5. SÍNTESIS DIRECTA DEL POLÍMERO DE COORDINACIÓN 1D POLI-[4,4'-BIPIDIDIN-N,N'-BIS-(3-HIDROXI-3-FENIL-2-PROPENDITIOATO DE METILO-O,S) NIQUEL(II)].	19
13.6. BASES TEÓRICAS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.	20
13.6.1. Análisis Elemental.	20
13.6.2. Espectroscopia Infrarrojo.	20
13.6.3. Espectroscopia Raman.	20
13.6.4. Espectrometría de Masas.	21
13.6.5. Resonancia Magnética Nuclear.	21
13.6.6. Resonancia Paramagnética Electrónica.	21
13.6.7. Susceptibilidad Magnética.	22
13.6.8. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.	22
13.6.9. Análisis Termo-Gravimétrico-Calorimetría Diferencial De Barrido.	23
13.6.10. Microscopía Electrónica de Barrido.	23
14. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	24
14.1. SÍNTESIS DE LIGANTE 3-FENIL-3-HIDROXI-2-PROPENDITIOATO DE METILO.	24
14.2. SÍNTESIS DEL COMPLEJO BIS-(3-FENIL-3-HIDROXI-2-PROPENDITIOATO DE METILO-O,S)NÍQUEL(II).	25
14.3. SÍNTESIS DEL COMPLEJO DIPIRIDIN-N,N'-BIS-(3-HIDROXI-3-FENIL-2-PROPENDITIOATO DE METILO-O,S)NÍQUEL(II).	26
14.4. SÍNTESIS DIRECTA DEL POLÍMERO DE COORDINACIÓN POLI-[1,4-BIPIRIDIN-N,N'-BIS-(3-HIDROXI-3-FENIL-2-PROPENDITIOATO DE METILO-O,S)NIQUEL(II)].	28
14.5. SÍNTESIS ALTERNA DEL POLÍMERO DE COORDINACIÓN POLI-[1,4-BIPIRIDIN-N,N'-BIS-(3-HIDROXI-3-FENIL-2-PROPENDITIOATO DE METILO-O,S)NIQUEL(II)].	32
14.6. ANÁLISIS ELEMENTAL.	34
14.7. ANÁLISIS DE TGA-DSC.	34
14.8. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.	38
14.9. ESTUDIO DE ESPECTROSCOPIA IR.	45

14.10. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN.	52
14.11. ESTUDIOS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H .	57
14.12. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS-X (XPS).	67
14.13. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR).	78
14.14. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA.	82
14.15. ANÁLISIS DE MICROGRAFÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.	87
15. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.	91
16. ANEXOS.	93
17. REFERENCIAS.	99

2. ÍNDICE DE FIGURAS.

FIGURA 1. FORMACIÓN DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN.	- 2 -
FIGURA 2. DIFERENTES TIPOS DE LIGANTES RÍGIDOS MÁS UTILIZADOS.....	- 3 -
FIGURA 3. DESDOBLAMIENTO DE LOS ORBITALES D EN GEOMETRÍA OCTAÉDRICA PARA UN METAL D^8	- 5 -
FIGURA 4. DESDOBLAMIENTO DE ORBITALES PARA GEOMETRÍAS (A) PLANO CUADRADO Y (B) TETRAÉDRICO.....	- 6 -
FIGURA 5. DIFERENTES COMPORTAMIENTOS MAGNÉTICOS.	- 7 -
FIGURA 6. EJEMPLOS SELECCIONADOS DE COMPUESTOS DE Ni(II) CON GEOMETRÍA PLANO CUADRADO'.	- 8 -
FIGURA 7. EJEMPLO SELECTOS DE COMPLEJOS DE NÍQUEL(II) CON LIGANTES O,S-DONADORES".	- 8 -
FIGURA 8. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL COMPUESTO NiL_2	- 9 -
FIGURA 9. TERMOGRAMA DEL COMPLEJO NiL_2	- 36 -
FIGURA 10. TERMOGRAMA DEL COMPLEJO $[\text{NiL}_2(\text{PY})_2]$	- 37 -
FIGURA 11. TERMOGRAMA DEL POLÍMERO DE COORDINACIÓN $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$	- 38 -
FIGURA 12. ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO NiL_2	- 39 -
FIGURA 13. ESPECTRO DE MASAS DEL COMPLEJO $[\text{NiL}_2(\text{PY})_2]$	- 41 -
FIGURA 14. ESPECTRO DE MASAS DEL POLÍMERO $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$	- 44 -
FIGURA 15. ESPECTRO IR DEL LIGANTE (L).	- 46 -
FIGURA 16. ESPECTRO DE IR DEL COMPLEJO NiL_2	- 47 -
FIGURA 17. ESPECTRO DEL COMPLEJO $[\text{NiL}_2(\text{PY})_2]$	- 48 -
FIGURA 18. ESPECTRO IR DEL POLÍMERO $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$	- 49 -

FIGURA 19. ESPECTRO RAMAN DEL LIGANTE <i>L</i>	- 52 -
FIGURA 20. ESPECTRO RAMAN DEL COMPLEJO NiL ₂	- 53 -
FIGURA 21. ESPECTRO RAMAN DEL COMPLEJO [NiL ₂ (PY) ₂].	- 54 -
FIGURA 22. ESPECTRO RAMAN DEL POLÍMERO [NiL ₂ (BIPY)] _N	- 55 -
FIGURA 23. ESPECTRO DE RMN DE ¹ H DEL LIGANTE (<i>L</i>).	- 58 -
FIGURA 24. ESPECTRO DE RMN DE ¹ H DEL COMPLEJO NiL ₂	- 59 -
FIGURA 25. ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL POLÍMERO [NiL ₂ (PY) ₂].	- 62 -
FIGURA 26. ESPECTRO DE RMN ¹ H DEL POLÍMERO [NiL ₂ (BIPY)] _N	- 64 -
FIGURA 27. ESPECTRO XPS DE BAJA RESOLUCIÓN DEL COMPLEJO NiL ₂	- 68 -
FIGURA 28. ESPECTRO XPS DE ALTA RESOLUCIÓN DE Ni 2P DEL COMPLEJO NiL ₂ . LA LÍNEA PUNTEADA CORRESPONDE A LA DECONVOLUCIÓN DE LOS PICOS.	- 69 -
FIGURA 29. ESPECTRO XPS DE ALTA RESOLUCIÓN DE S 2P DEL COMPLEJO NiL ₂ . LAS LÍNEAS SOLIDAS REPRESENTAN LA DECONVOLUCIÓN DE LA SEÑAL.	- 70 -
FIGURA 30. ESPECTRO XPS DE ALTA RESOLUCIÓN DE O 1S DEL COMPLEJO NiL ₂ . LAS LÍNEAS SOLIDAS REPRESENTAN LA DECONVOLUCIÓN DE LA SEÑAL.	- 71 -
FIGURA 31. ESPECTRO DE XPS DE BAJA RESOLUCIÓN DEL POLÍMERO [NiL ₂ (BIPY)] _N	- 73 -
FIGURA 32. ESPECTRO XPS DE DE ALTA RESOLUCIÓN Ni 2P DEL POLÍMERO [NiL ₂ (BIPY)] _N . LAS LÍNEAS SOLIDAS REPRESENTAN LA DECONVOLUCIÓN DE LA SEÑAL.	- 74 -
FIGURA 33. ESPECTRO XPS DE ALTA RESOLUCIÓN S 2P DEL POLÍMERO [NiL ₂ (BIPY)] _N . LAS LÍNEAS SOLIDAS REPRESENTAN LA DECONVOLUCIÓN DE LA SEÑAL.	- 75 -
FIGURA 34. ESPECTRO XPS DE O 1S DEL POLÍMERO [NiL ₂ (BIPY)] _N . LAS LÍNEAS SOLIDAS REPRESENTAN LA DECONVOLUCIÓN DE LA SEÑAL.	- 76 -
FIGURA 35. ESPECTRO XPS DE NITRÓGENO 1S DEL POLÍMERO [NiL ₂ (BIPY)] _N . LAS LÍNEAS SOLIDAS REPRESENTAN LA DECONVOLUCIÓN DE LA SEÑAL.	- 77 -
FIGURA 36. ESPECTRO EPR DEL COMPLEJO NiL ₂ A TEMPERATURA DE NITRÓGENO LIQUIDO-	79 -
FIGURA 37. ESPECTRO EPR DEL COMPLEJO [NiL ₂ (PY) ₂] A TEMPERATURA DE NITRÓGENO LIQUIDO.	- 80 -
FIGURA 38. ESPECTRO EPR DEL POLÍMERO [NiL ₂ (BIPY)] _N POR SÍNTESIS DIRECTA A TEMPERATURA DE NITRÓGENO LIQUIDO.	- 81 -
FIGURA 39. ESPECTRO DE EPR DEL COMPLEJO [NiL ₂ (BIPY)] _N POR RUTA ALTERNA A TEMPERATURA DE NITRÓGENO LIQUIDO.	- 82 -
FIGURA 40. ANÁLISIS SEM, DEL COMPLEJO NiL ₂ A) 250 AUMENTOS, B) 2,500 AUMENTOS, C) 5,000 AUMENTOS, D) 10,000 AUMENTOS; DONDE SE PUEDEN OBSERVAR AGUJAS QUE CORRESPONDEN A LOS MICROCRISTALES DEL COMPLEJO.	- 88 -

FIGURA 41. ANÁLISIS SEM DEL COMPLEJO $[\text{NiL}_2(\text{PY})_2]$ A) 250 AUMENTOS, B) 2,000 AUMENTOS, C) 5,000 AUMENTOS.	- 89 -
FIGURA 42. ANÁLISIS SEM DEL POLÍMERO $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$, A) 4,000 AUMENTOS, B) 5,000 AUMENTOS, C) 10,000 AUMENTOS, D) 15,000 AUMENTOS; DONDE SE OBSERVA UNA MORFOLOGÍA DE FIBRA PARA ESTE COMPUESTO.	- 90 -
FIGURA 43. ESPECTRO DE MASAS DE LA PRIMERA PARTE DEL CROMATOGRAMA DEL COMPLEJO NiL_2	- 93 -
FIGURA 44. ESPECTRO DE MASAS DE LA SEGUNDA PARTE DEL CROMATOGRAMA DEL COMPLEJO NiL_2	- 93 -
FIGURA 45. ESPECTRO DE MASAS DE LA PRIMERA PARTE DEL CROMATOGRAMA DEL COMPLEJO $[\text{NiL}_2(\text{PY})_2]$	- 94 -
FIGURA 46. ESPECTRO DE MASAS DE LA SEGUNDA PARTE DEL CROMATOGRAMA DEL COMPLEJO $[\text{NiL}_2(\text{PY})_2]$	- 94 -
FIGURA 47. ESPECTRO DE MASAS DE LA PRIMERA PARTE DEL CROMATOGRAMA DEL COMPLEJO $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$	- 95 -
FIGURA 48. ESPECTRO DE MASAS DE LA SEGUNDA PARTE DEL CROMATOGRAMA DEL COMPLEJO $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$	- 95 -
FIGURA 49. ESPECTRO XPS DEL C 1S DEL COMPLEJO NiL_2	- 97 -
FIGURA 50. ESPECTRO XPS DE C 1S DEL POLÍMERO $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$	- 97 -
FIGURA 51. ESPECTRO EPR DEL COMPLEJO $[\text{NiL}_2(\text{PY})_2]$ A TEMPERATURA AMBIENTE.	- 98 -
FIGURA 52. ESPECTRO EPR DEL COMPLEJO $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$ POR RUTA ALTERNA A TEMPERATURA DE NITRÓGENO LIQUIDO, AMPLIACIÓN.	- 98 -

3. ÍNDICE DE TABLAS.

TABLA 1. RELACIÓN DE LOS DISOLVENTES USADOS Y EL RENDIMIENTO DE REACCIÓN PARA EL COMPLEJO $[\text{NiL}_2(\text{PY})_2]$	- 27 -
TABLA 2. RELACIÓN DE LOS DISOLVENTES USADOS Y EL % CONVERSIÓN PARA LA SÍNTESIS DIRECTA DEL POLÍMERO $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$	- 28 -
TABLA 3. RELACIÓN DE TEMPERATURAS DE REACCIÓN Y EL % CONVERSIÓN PARA LA SÍNTESIS DIRECTA DEL POLÍMERO $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$	- 30 -
TABLA 4. RELACIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN Y EL % CONVERSIÓN PARA LA SÍNTESIS DIRECTA DEL POLÍMERO $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$	- 31 -

TABLA 5. RELACIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN Y EL % CONVERSIÓN PARA LA SÍNTESIS ALTERNA DEL POLÍMERO $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$.	- 33 -
TABLA 6. RELACIÓN DE TEMPERATURAS DE REACCIÓN Y EL % CONVERSIÓN PARA LA SÍNTESIS ALTERNA DEL POLÍMERO $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$.	- 33 -
TABLA 7. RESUMEN DE LAS BANDAS OBSERVADAS EN LOS ESPECTROS IR	- 50 -
TABLA 8. RESUMEN DE LAS BANDAS OBSERVADAS EN LOS ESPECTROS RAMAN.	- 56 -
TABLA 9. DESPLAZAMIENTO QUÍMICO Y CONTRIBUCIONES PARAMAGNÉTICAS (Δ_{PARA}) Y DIAMAGNÉTICAS (Δ_{DIA}) DE LOS HIDRÓGENOS DEL COMPLEJO $[\text{NiL}_2(\text{PY})_2]$.	- 63 -
TABLA 10. DESPLAZAMIENTO QUÍMICO Y CONTRIBUCIONES PARAMAGNÉTICAS (Δ^{PARA}) Y DIAMAGNÉTICAS (Δ^{DIA}) DE LOS HIDRÓGENOS DEL POLÍMERO $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$.	- 65 -
TABLA 11. RESUMEN DE LOS DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS REGISTRADOS DESDE EL LIGANTE HASTA EL POLÍMERO $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$.	- 66 -
TABLA 12. RESUMEN DE ESPECTROS XPS DEL COMPLEJO NiL_2 .	- 72 -
TABLA 13. RESUMEN DE ESPECTROS DE XPS DEL POLÍMERO $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$.	- 78 -
TABLA 14. CALCULO DE X_{D_1} PARA EL COMPUESTO $[\text{NiL}_2(\text{PY})_2]$.	- 83 -
TABLA 15. CALCULO DE λ_I PARA EL COMPUESTO $[\text{NiL}_2(\text{PY})_2]$.	- 84 -
TABLA 16. CALCULO DE X_{D_1} PARA EL COMPUESTO $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$.	- 86 -
TABLA 17. CALCULO DE λ_I PARA EL COMPUESTO $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$.	- 87 -
TABLA 18. DATOS PARA LA DECONVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS DE ALTA RESOLUCIÓN DEL COMPLEJO NiL_2 .	- 96 -
TABLA 19. DATOS PARA LA DECONVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS DE ALTA RESOLUCIÓN DEL POLÍMERO $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$.	- 96 -

4. ÍNDICE DE ESQUEMAS.

ESQUEMA 1. SÍNTESIS DETALLADA DEL LIGANTE L .	- 15 -
ESQUEMA 2. SÍNTESIS DEL COMPLEJO NiL_2 .	- 16 -
ESQUEMA 3. SÍNTESIS DEL COMPLEJO $[\text{NiL}_2(\text{PY})_2]$.	- 17 -
ESQUEMA 4. SÍNTESIS DEL POLÍMERO DE COORDINACIÓN $[\text{NiL}_2(\text{BIPY})]_n$ A TRAVÉS DEL COMPLEJO $[\text{NiL}_2(\text{PY})_2]$.	- 18 -
ESQUEMA 5. SÍNTESIS DEL POLÍMERO DE COORDINACIÓN PARTIENDO DEL COMPLEJO NiL_2 .	- 19 -
ESQUEMA 6. MECANISMO DE FORMACIÓN DE LA SAL DIPOTÁSICA.	- 24 -
ESQUEMA 7. MECANISMO DE METILACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DEL LIGANTE 3-FENIL-3-HIDROXI-2-PROPENIDIOATO DE METILO.	- 24 -

ESQUEMA 8. REACCIÓN DE SÍNTESIS DEL COMPLEJO BIS-(3-FENIL-3-HIDROXI-2-PROPEN-DIOATO DE METILO-O,S)NÍQUEL(II).....	- 25 -
ESQUEMA 9. PROPUESTA DE MECANISMO DE COORDINACIÓN DE LOS LIGANTES AL ÁTOMO DE NÍQUEL.	- 26 -
ESQUEMA 10. SÍNTESIS DEL COMPLEJO $[NiL_2(PY)_2]$	- 26 -
ESQUEMA 11. SÍNTESIS DIRECTA DEL POLÍMERO POLI-[(4,4'-BIPYRIDIN-N,N')-BIS-(3-FENIL-3-HIDROXI-2-PROPEN-DIOATO DE METILO-O,S)NÍQUEL(II)].	- 28 -
ESQUEMA 12. SÍNTESIS ALTERNA DEL POLÍMERO POLI-[(4,4'-BIPYRIDIN-N,N')-BIS-(3-FENIL-3-HIDROXI-2-PROPEN-DIOATO DE METILO-O,S)NÍQUEL(II)] PARTIENDO DEL COMPLEJO $[NiL_2(PY)_2]$	- 32 -
ESQUEMA 13. SECUENCIA DE FRAGMENTACIÓN PROPUESTA PARA EL COMPLEJO NiL_2	- 40 -
ESQUEMA 14. PROPUESTA DE FRAGMENTACIÓN DE LA PIRIDINA.	- 42 -
ESQUEMA 15. SECUENCIA DE FRAGMENTACIÓN PROPUESTA PARA EL COMPLEJO $[NiL_2(PY)_2]$ Y EL POLÍMERO $[NiL_2(BIPY)]_n$	- 43 -
ESQUEMA 16. SECUENCIA DE FRAGMENTACIÓN PROPUESTA PARA LA 4,4'-BIPYRIDINA.	- 44 -
ESQUEMA 17. ESTRUCTURAS POSIBLES PARA EL COMPLEJO NiL_2	- 71 -
ESQUEMA 18. ESTRUCTURAS POSIBLES PARA EL POLÍMERO $[NiL_2(BIPY)]_n$	- 76 -

5. Abreviaturas y Símbolos.

MOF	Redes metal-orgánicas (Metal-organic framework)
1D	Una dimensión
3D	Tres dimensiones
L	Ligante 3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo
NiL ₂	Complejo Bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo-O,S)níquel(II)
[NiL ₂ (py) ₂]	Complejo Bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo-O,S)-bi-(piridin-N)-níquel(II)
[NiL ₂ (bipy)] _n	Polímero Poli-[bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo-O,S)-(4,4'-bipiridin-N,N')níquel(II)]
IR	Infrarrojo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
AE	Análisis Elemental
EM-IE	Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico
TGA-DSC	Análisis Termo-gravimétricos, Calorimetría Diferencial de barrido
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
EPR	Resonancia Paramagnética Electrónica
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X
μ _{eff}	Susceptibilidad Magnética.
10Dq o Δ _o	Energía de desdoblamiento de orbitales d en un campo cristalino
μ _B	Magnetón de Bohr
λ	longitud de onda
W	Watts
nm	Nanómetro
μm	Micrómetro
Hz	Hertz
KHz	Kilohertz
MHz	Megahertz
T	Tesla
mm ²	milímetro cuadrado
eV	Electrón-volt
g	Gramo
mmol	milimol

°C	grados Centígrados
ml	mililitro
cm ⁻¹	centímetro a la menos uno
J	Constante de acoplamiento
χ_g	Susceptibilidad másica
χ_M	Susceptibilidad molar
χ_D	Susceptibilidad diamagnética
χ_P	Susceptibilidad paramagnética
χ_{Di}	Contribuciones diamagnética individuales por átomo
λ_i	Contribuciones diamagnéticas por tipo de enlace
T	Temperatura
n	electrones desapareados
emu	unidad electromagnética
NIR	Infrarrojo cercano
MIR	Infrarrojo medio
FIR	Infrarrojo lejano
m/z	Relación masa-carga
g	Constante giromagnética
py	piridina
bipy	4,4'-bipiridina
$\delta(\text{oop})$	vibración de deformación fuera del plano
ar	aromático
ali	alquilo
ip	dentro del plano
st	vibración de estiramiento
ppm	partes por millón
δ^{exp}	desplazamiento químico experimental
δ^{dia}	desplazamiento químico debido a núcleos diamagnéticos
δ^{para}	desplazamiento químico debido a núcleos paramagnéticos
δ^{con}	contribución de contacto al desplazamiento químico
δ^{pc}	contribución de pseudocontacto al desplazamiento químico

6. RESUMEN.

Los polímeros de coordinación (o MOFs) están compuestos por la coordinación de ligantes orgánicos y centros metálicos, formando estructuras de 1, 2 o 3 dimensiones. Este tipo de estructuras de autoensamble se han utilizado como sensores, catalizadores, adsorbentes de gases, compuestos conductores de electricidad, materiales magnéticos, entre otras muchas aplicaciones.

El objetivo del presente trabajo es la obtención de un polímero de coordinación 1D que presente en su estructura centros metálicos de níquel(II) hexacoordinado con ligantes O,S-donadores y ligantes puente 4,4'-bipiridina, el cual presente propiedades magnéticas, debido al paramagnetismo de los centros metálicos, que son más comunes en polímeros de coordinación 3D.

El ligante 3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo (*L*) se sintetizó por medio de la adición de disulfuro de carbono a la acetofenona, llevando a cabo una metilación posterior. El ligante fue caracterizado por Infrarrojo (IR), Raman, Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H . La síntesis del complejo Bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo-O,S)níquel(II) NiL_2 se realizó a partir de la sal sódica del ligante y cloruro de níquel(II). Con el fin de estudiar las especies moleculares hexacoordinadas de níquel(II) se sintetizó el complejo Bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo-O,S)-bi-(piridin-N)-níquel(II) $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ a partir del complejo NiL_2 en presencia de piridina.

La síntesis del polímero Poli-[bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo-O,S)-(4,4'-bipiridin-N,N')níquel(II)] $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ se realizó por dos vías de síntesis: la obtención del polímero a partir del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ y una solución de 4,4'-Bipiridina y a partir del complejo NiL_2 y una solución de 4,4'-Bipiridina. Todos los complejos y el polímero de coordinación fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja (IR), Raman, resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , Análisis Elemental (AE), Espectrometría de Masas por impacto electrónico (EM-IE), Análisis Termo-gravimétricos, Calorimetría Diferencial de barrido (TGA-DSC), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS), Resonancia paramagnética electrónica (EPR), así como Susceptibilidad magnética (μ_{EFF}). Por medio de los análisis realizados se demostró que el complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ y el $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ presentan propiedades magnéticas, mientras que para este último se observó una morfología de fibras por SEM.

7. INTRODUCCIÓN

El término “química supramolecular” fue introducido por Jean-Marie Lehn¹ en 1978. El concepto se refiere a la organización de entidades de gran complejidad, que resulta de la asociación de dos o más especies químicas por interacciones diferentes a los enlaces covalentes puros. Esto incluye interacciones intermoleculares como puentes de hidrogeno, interacciones π , efectos hidrofóbicos, fuerzas de dispersión, interacciones electrostáticas, junto con otras más fuertes, como el enlace covalente coordinado.

En esta organización hay implícitos dos principios fundamentales: reconocimiento molecular y auto-ensamblaje. El autoensamblaje se puede definir como la asociación espontanea de entidades pequeñas, en condiciones de equilibrio, para la formación de agregados estables y perfectamente organizados².

Dentro de las entidades supramoleculares destacan los polímeros de coordinación, que son cadenas infinitas obtenidas mediante el auto-ensamblaje de iones metálicos y ligantes orgánicos por enlaces de coordinación¹. Los primeros trabajos de Robson, Moore, Yaghi y Zaworotko señalaron las ricas posibilidades de nuevas estructuras materiales y las propiedades que ofrecen los polímeros de coordinación³.

El diseño racional y la síntesis de polímeros de coordinación ha sido objeto de creciente atención en los últimos años, debido no solo a las sorprendentes topologías encontradas, sino también a la amplia variedad de propiedades físicas. Estos compuestos representan una nueva y activa área de la Química de Coordinación debido a su papel especial en materiales magnéticos, ópticos, catálisis, etc². Algunas de las propiedades destacadas en estos polímeros son⁴:

- I.El autoensamblaje, para formar las estructuras supramoleculares.
- II.La auto-organización, mediante atracción y repulsión en la organización interna de un sistema, el cual aumenta en complejidad sin ser dirigido por ninguna fuerza externa.
- III.La reversibilidad, que presenta el enlace de coordinación, lo cual permite recuperar las materias primas iniciales por aplicación de energía.

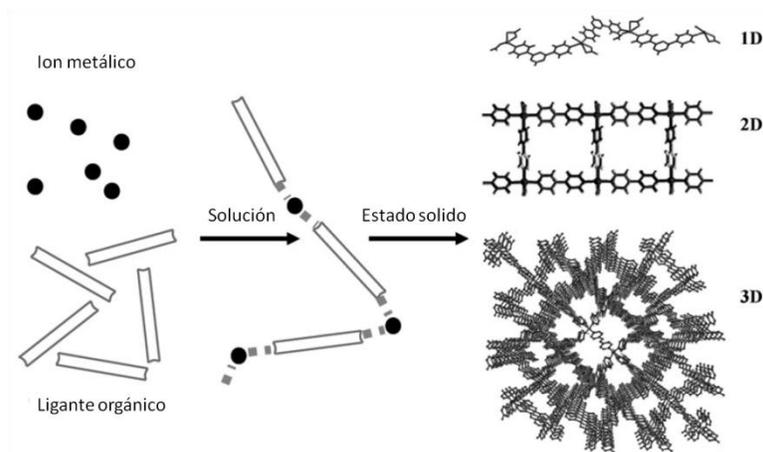


Figura 1. Formación de polímeros de coordinación⁵.

7.1 Diseño de polímeros de coordinación.

La clave para diseñar polímeros con la arquitectura adecuada está en la selección de sus bloques de construcción (cationes o complejos metálicos y ligantes), así como en la naturaleza de las interacciones que se establecen entre ellos, lo cual determina las propiedades de los materiales resultantes².

En general se entiende que la obtención de polímeros de coordinación se ve afectada por la forma y la conectividad del ligante, la geometría de coordinación de los iones metálicos, la presencia de disolventes y las condiciones de reacción⁶. La estrategia más común en el diseño de polímeros de coordinación es extender las interacciones entre un metal de transición o un agregado metálico por medio de ligantes puente. Los ligantes puente pueden ser de tipo inorgánico, como por ejemplo los halogenuros, OH^- o N_3^- ; o de tipo orgánico, como las pirazinas o las 4,4'-bipiridinas¹. Para obtener específicamente estructuras lineales (1D) se han utilizado ligantes rígidos (Figura 2) como la 4,4'-bipiridina³. En esta molécula, aun cuando se presenta la rotación del enlace C-C entre los anillos piridínicos, no se afecta la orientación de los pares de no enlace sobre los átomos de nitrógeno.

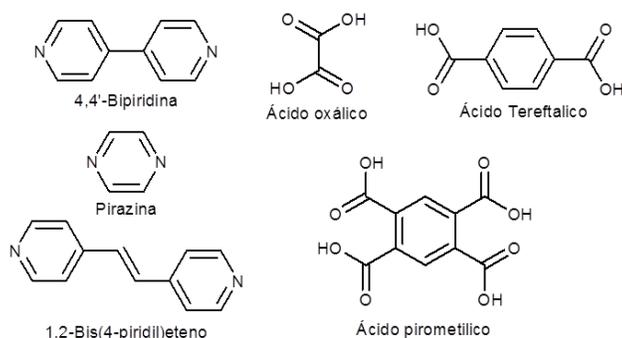


Figura 2. Diferentes tipos de ligantes rígidos más utilizados.

En el presente trabajo se propone la obtención del polímero de coordinación 1D Poli-[bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo-O,S-(bipiridin-N,N')níquel(II))], en el cual la estructura de los centros metálicos de níquel(II) integre dos diferentes tipos de ligantes: O,S-donadores y puentes 4,4'-bipiridina. En este caso el complejo NiL_2 actúa como un bloque que contiene al ion metálico, mientras que el ligante 4,4'-bipiridinas formará un puente entre los centros metálicos de níquel(II). Los centros de níquel en el bloque constructor cambian de una geometría de plana cuadrada a hexacoordinada, cambiando también sus propiedades magnéticas, de un centro diamagnético a uno paramagnético. Esto último se ve reflejado en las propiedades finales del polímero de coordinación.

8. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

8.1 Níquel

El níquel se encuentra en la naturaleza combinado con arsénico, antimonio y azufre, como en la millerita (NiS), en depósitos con otros elementos, así como en aleaciones férricas en meteoritos. El níquel forma compuestos binarios como óxidos, hidróxidos y sulfuros, así como halogenuros. Específicamente el níquel(II) forma un gran número de complejos con números de coordinación 4, 5 y 6, en diferentes geometrías. Las geometrías más comúnmente encontradas son: tetraédrica, plana cuadrada, pirámide de base cuadrada, bipirámide trigonal y octaédrica, entre otras, aunque en general dependen de las características de los ligantes coordinados⁷.

8.2 Compuestos de coordinación de níquel(II).

El níquel(II) es uno de los metales de transición más empleados para obtener compuestos de coordinación. Tal como se mencionó antes, los complejos de níquel(II) se obtienen en casi todas las estructuras más importantes (octaédrica, bipirámide trigonal, pirámide cuadrada, tetraédrica, plana cuadrada). Su número de coordinación más alto es seis, por lo que es raro encontrar complejos con un número de coordinación mayor.

8.3 Teoría de Campo Cristalino.

La Teoría de Campo Cristalino ha correlacionado la estructura electrónica del ión metálico y la geometría que presenta, con el color, las propiedades magnéticas y otras propiedades físicas y químicas de los complejos. Esta teoría tiene como base interacciones de tipo electrostático entre los ligantes y el ion metálico. Los pares de electrones de los ligantes se consideran cargas puntuales, que repelen los electrones d del ion metálico, modificando la energía de los orbitales⁸. Por lo tanto, seis ligantes alrededor de un metal de transición, dividen los orbitales en dos conjuntos: de alta energía (d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$), los cuales se etiquetan como e_g ; y los de baja energía (d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}) con etiqueta t_{2g} (Figura 3). La energía de separación entre ambos conjuntos de orbitales se denomina $10Dq$ o Δ_o , que representa la energía de Campo Cristalino.

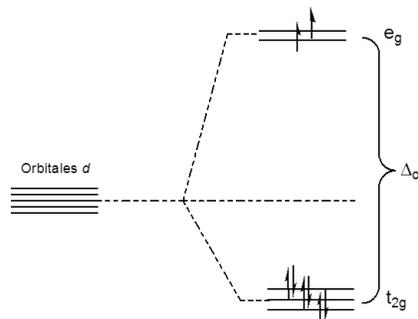


Figura 3. Desdoblamiento de los orbitales d en geometría octaédrica para un metal d^8

El llenado de los orbitales por los electrones siguen las tres reglas de la configuración electrónica (Aufbau, Hund y Pauli). Sin embargo para comenzar a llenar los orbitales e_g , es necesario considerar la energía necesaria para aparear dos electrones en orbitales t_{2g} y la energía Δ_o . Cuando sea mayor la energía de apareamiento (campo bajo), se comienzan a llenar los orbitales e_g antes de aparearse en los orbitales t_{2g} , mientras que si es mayor Δ_o (campo alto), se llenan completamente los orbitales t_{2g} antes de los orbitales de mayor energía.

Para un metal d^8 como el níquel(II) en una geometría octaédrica, queda dos electrones desapareados en base a la teoría de campo cristalino y el desdoblamiento de orbitales, dado que los orbitales de baja energía (t_{2g}) estarán llenos y los de alta energía (e_g) semillenos⁹. Tomando como principio, cada electrón como partícula cargada que gira alrededor de su eje posee un momento magnético, que podría representarse como un pequeño imán. Por lo tanto, cualquier átomo por cada electrón desapareado tiene un momento magnético de $1.73 \mu_B$, aunque este valor varía dependiendo de las contribuciones de los orbitales. Los complejos octaédricos de níquel tienen comportamientos magnéticos simples, dado que poseen electrones desapareados, con momentos magnéticos en el orden de 2.9 a $3.4 \mu_B$ ⁷.

La transición electrónica entre los orbitales $e_g \rightarrow t_{2g}$ está relacionada a la diferencia energética entre estos orbitales. La diferencia energética (Δ_o) puede aumentar o disminuir en función de la fuerza de campo que generan los ligantes que conforman al complejo. El ordenamiento en el cual diferentes ligantes modifican el Δ_o , se conoce como serie espectroquímica, estos ligantes pueden ser de campo débil o campo fuerte según la

separación que crean entre los grupos de orbitales e_g y t_{2g} . Si la diferencia es mayor, entonces las transiciones d-d requerirán mayor energía para causar la excitación de los electrones. Esta energía se obtiene de la radiación electromagnética en la región visible o ultravioleta, dando origen al color¹⁰ de los compuestos, observando la frecuencia no absorbida.

Para la mayoría de los compuestos tetra-coordinados de níquel(II) se espera una geometría plano cuadrado. El desdoblamiento de los orbitales d por la teoría de campo cristalino (Figura 5a) de una geometría plano cuadrada, da como resultado tres orbitales de baja energía, el cuarto orbital de mediana energía y un quinto orbital de mayor energía.

A diferencia de un complejo tetraédrico (Figura 5b) donde se desdoblan los cinco orbitales d en dos orbitales e y tres orbitales t_2 cuya diferencia energética respecto a los orbitales d iniciales es mucho más pequeña que en un desdoblamiento plano cuadrado.

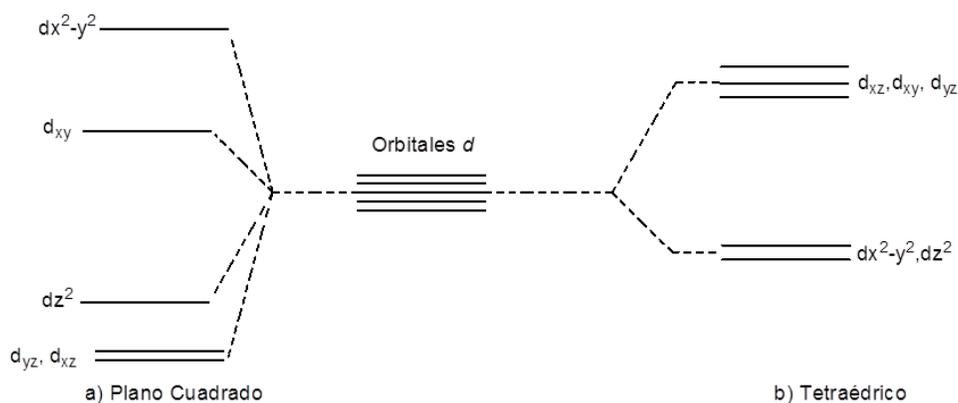


Figura 4. Desdoblamiento de orbitales para geometrías (a) plano cuadrado y (b) tetraédrico.

El llenado de electrones en la geometría plana cuadrada, hace que los 8 electrones del níquel(II) (d^8) se distribuyan en cuatro orbitales d, apareándose y dejando un orbital vacío, mientras que en una geometría tetraédrica quedarían cuatro electrones en los orbitales de alta energía. En un plano cuadrado solo quedan dos electrones en los orbitales de más alta energía, por lo que esta geometría resulta de mayor estabilidad que la tetraédrica en metales d^8 .

8.4 Magnetismo en compuestos de coordinación.

Los metales de transición así como los de transición interna pueden presentar un comportamiento diferente en presencia de un campo magnético. El magnetismo tiene su origen en la carga del electrón. Los materiales que repelen el campo magnético son conocidos como diamagnéticos, que en términos electrónicos, estos no poseen electrones desapareados. Por otro lado, si existen electrones desapareados la sustancia tiene características paramagnéticas. Así entonces, una sustancia paramagnética se siente atraída hacia un campo magnético aplicado. La teoría del campo cristalino explica el paramagnetismo en la geometría octaédrica en términos de energía de separación de orbitales d. El grado de paramagnetismo depende del metal, su estado de oxidación, estereoquímica y la naturaleza del ligante.

Existen comportamientos magnéticos en los materiales que dependen de la magnitud y ordenamiento de los momentos magnéticos moleculares. Estos comportamientos son conocidos como ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo (Figura 5). Los materiales ferromagnéticos presentan dominios magnéticos que se orientan con la aplicación de un campo magnético. Estos dominios magnéticos es la orientación de los espines electrónicos por interacción con espines vecinos, a diferencia con el paramagnetismo donde los espines no presentan orientación por si mismos hasta que se les aplica un campo magnético externo. En un material antiferromagnético los espines electrónicos se encuentran alineados de tal manera que su resultante es igual a 0, por lo tanto aunque haya electrones desapareados, no presenta magnetismo por si solo hasta que los espines sean orientados por un campo magnético externo fuerte.

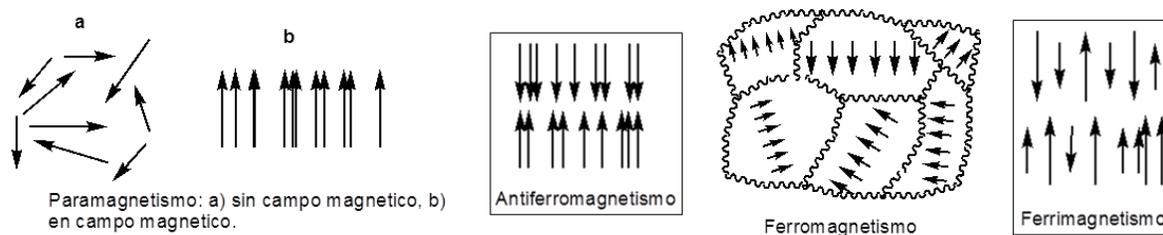


Figura 5. Diferentes comportamientos magnéticos.

El ferrimagnetismo presenta un comportamiento parecido al antiferromagnetismo, con la diferencia que la resultante de todos los momentos de espín no es igual a cero, sino de un valor más bajo al esperado por el número de electrones presentes.

8.5 Complejos plano cuadrado de níquel(II) con ligantes O,S-donadores.

Existen una gran cantidad de compuestos de coordinación planos cuadrados de níquel(II) reportados en la literatura (Figura 4). Los ligantes coordinados a níquel en dicha geometría presentan átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre, siendo los N,O-donadores los más comunes.

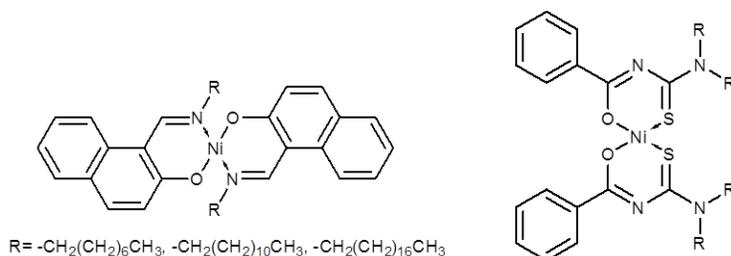


Figura 6. Ejemplos seleccionados de compuestos de Ni(II) con geometría plano cuadrado^{11,12}.

En nuestro grupo de investigación estamos interesados en el estudio de ligantes O,S-donadores, ya que estos poseen la característica de tener átomos blandos y duros que le permiten llevar a cabo la coordinación con una gran variedad de metales.

Existe en la literatura varios ejemplos de compuestos de níquel(II) con ligantes O,S-donadores (Figura 7). En todos los casos presentan una geometría plana cuadrada con una conformación *cis* de los átomos de azufre. Se puede pensar entonces que esta geometría le brinda estabilidad al complejo, ya que el átomo de azufre puede presentar un traslape π efectivo por medio de sus orbitales vacíos 3d con los orbitales d del níquel, originando un enlace de retro coordinación con el metal.

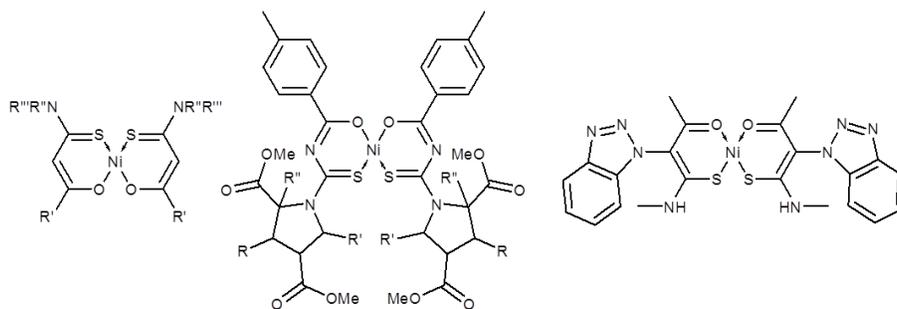


Figura 7. Ejemplo selectos de complejos de níquel(II) con ligantes O,S-donadores^{13,14,15}.

En especial los ligantes del tipo 3-hidroxi-3-(4'R-fenil)-2-propenditioato presentan la misma forma de coordinación plano cuadrada a centros de níquel(II). G. Dorange obtuvo el complejo [Bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo-O,S)níquel(II)]¹⁶, el cual propuso podría presentar dos posibles conformaciones (*cis*- vs *trans*-). Sin embargo, su caracterización no está completa y no pudo determinar la conformación real del complejo. Estudios de nuestro equipo de trabajo mostraron por análisis de difracción de rayos-X de monocristal que el complejo tiene una geometría plana cuadrada alrededor del níquel, en una conformación *cis* (Figura 8).

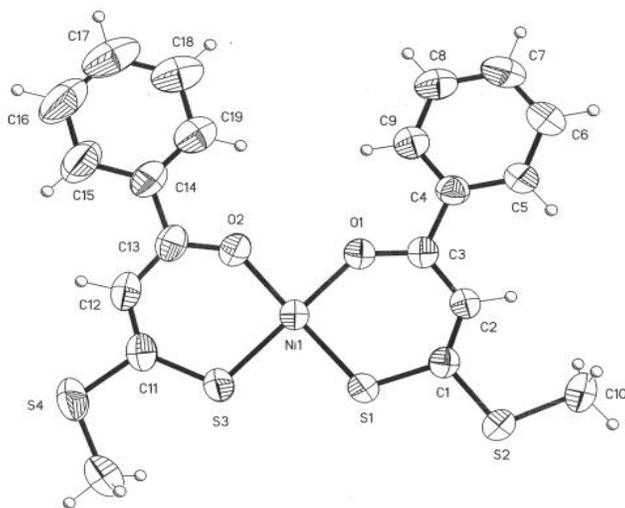


Figura 8. Difracción de Rayos X del compuesto NiL₂¹⁷.

Wiegand obtuvo complejos de níquel(II) de ligantes con cadenas largas en el átomo de azufre¹⁸. La estructura de rayos-X obtenida para dichos compuestos confirma la geometría plana cuadrada y la conformación *cis* en dichos complejos (Figura 9), así como la alta deslocalización electrónica en el anillo quelato.

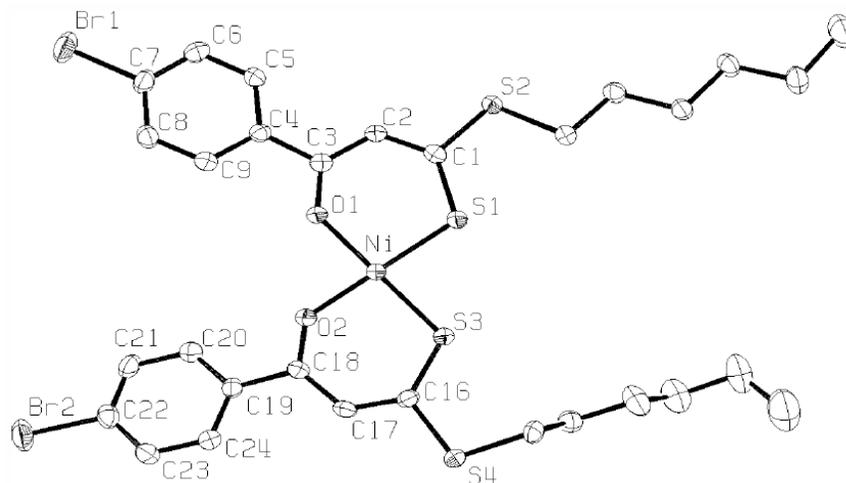


Figura 9. Complejo de níquel(II) con ligantes del tipo 3-hidroxi-3-(4'R-fenil)-2-propenditioato.

Por lo tanto, el complejo NiL_2 tiene la posibilidad de aceptar dos ligantes más en su esfera de coordinación para dar como resultado una geometría octaédrica, como lo demostró Dorange al obtener el complejo con piridina [bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo-O,S)-(Bipiridin-N)níquel(II)]¹⁶. En dicho trabajo reporta el cambio de momento magnético del compuesto, así como la coordinación de las moléculas de piridina por los análisis termogravimétricos, aunque no se presenta su caracterización completa.

Con estos antecedentes se puede proponer que la coordinación de ligantes puente de tipo piridina al complejo NiL_2 , puede originar propiedades magnéticas en cada centro metálico y la formación de un polímero de coordinación de estructura lineal.

9. HIPÓTESIS.

Debido a que el complejo plano cuadrado [Bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo-O,S)níquel(II)] puede aceptar dos ligantes de coordinación mas, cambiando de un complejo diamagnético a uno paramagnético, es posible obtener el polímero de coordinación Poli-[bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de Metilo-O,S)-bis-(bipididin-N,N')níquel(II)] que presentará propiedades magnéticas.

10. OBJETIVOS

10.1 Objetivo General

Sintetizar los polímeros de coordinación Poli-[bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de Metilo-O,S)-(4,4'-bipididin-N,N')níquel(II)] y demostrar la presencia de propiedades magnéticas.

10.2 Objetivos Específicos.

- Sintetizar el ligantes 3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo.
- Sintetizar los complejo [Bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo-O,S)níquel(II)].
- Sintetizar los complejo [bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo-O,S)-bi-(piridin-N)níquel(II)].
- Sintetizar los polímeros de coordinación Poli-[bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de Metilo-O,S)-(4,4'-bipididin-N,N')níquel(II)].
- Caracterizar estructuralmente los complejos [Bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo-O,S)níquel(II)] y [bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo-O,S)-bi-(piridin-N)níquel(II)] así como el polímero Poli-[(4,4'-bipididin-N,N')-bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de Metilo-O,S)níquel(II)] por IR, Raman, RMN de ^1H , XPS, TGA-DSC, EM-IE, AE, SEM, EPR y μ_{eff} .

11. JUSTIFICACIÓN

Los materiales que presentan magnetismo tienen aplicaciones de mucha utilidad tecnológica, como electroimanes, dispositivos de memoria, levitación magnética y equipos de alta tecnología. Actualmente se ocupan aleaciones metálicas o cerámicas en la obtención de materiales magnéticos lo cual limita su obtención y aplicación.

Recientemente se han comenzado a desarrollar materiales estructurados metal-orgánicos (MOFs) con buenas propiedades magnéticas que pueden modularse desde los procesos de síntesis. Existen compuestos de níquel con geometrías plano cuadrado que aun tienen la capacidad de poder aceptar dos pares electrónico que los induce a cambiar a una geometría octaédrica o hexacoordinada, originando la presencia de electrones desapareados que darán como resultado propiedades magnéticas.

Muchos de estos complejos sintetizados que poseen propiedades magnéticas presentan la característica de ser moléculas discretas sin comunicación con otros átomos metálicos. Sin embargo, al lograr comunicar los centros paramagnéticos mediante ligantes puentes aromáticos conjugados que permitan el libre paso de los electrones desapareados entre átomos de níquel, las cadenas obtenidas presentaran propiedades magnéticas, que a escala mayor tendrán la apariencia de fibras. La unión indirecta entre centros paramagnéticos podría favorecer el paramagnetismo y su respuesta a campos magnéticos externos abriendo nuevas posibilidades a la magnetoquímica, en el estudio del comportamiento de imanes moleculares en moléculas no discretas.

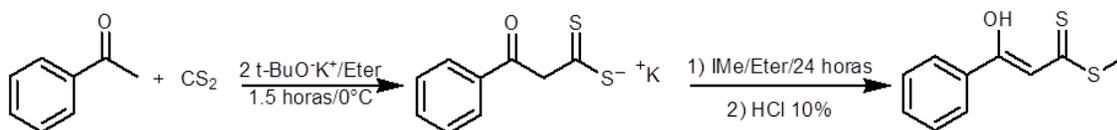
12. REACTIVOS Y EQUIPOS.

Acetona, acetato de etilo, disulfuro de carbono, cloruro de metileno, cloroformo, etanol, hexano, piridina, sulfato de sodio anhidro (Fermont), 4,4'-bipiridina, cloruro de níquel hexahidratado, dietiléter anhidro, yoduro de metilo (Sigma-Aldrich), cloruro de sodio (Productos Químicos Monterey), ácido clorhídrico, hidróxido de sodio (Técnica Química), acetofenona (Fluka) y gel de sílice para cromatografía (Merck), fueron utilizados sin purificación previa a su uso.

Los puntos de fusión se midieron en un aparato Melt-Temp II. Los porcentajes de C, H, N y S se obtuvieron en un Analizador Elemental por combustión modelo Micro-VarioCube. La espectroscopia Infrarrojo se llevo a cabo en un equipo espectrómetro FT-IR Shimadzu, modelo IR Prestige-21 con resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros de Micro-Raman fueron obtenidos en un LabRaman HR-800 de Jobin-Yvon-Horiba con un láser de He-Ne ($\lambda = 632.8\text{ nm}$) con una resolución de 2 cm^{-1} . Los análisis de masas se obtuvieron en un Espectrómetro de masas Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 Plus, por impacto electrónico. El análisis de RMN se llevo a cabo en un equipo Bruker de 300MHz modelo Avance, utilizando como referencia cloroformo-*d*. Los espectros de EPR con un espectrómetro Jeol JES-TE300 de 1.4 T, operado en banda X a 100 KHz de frecuencia de modulación a una cavidad cilíndrica en el modo TE011. Las muestras se manejaron como sólidos en tubo de cuarzo (Wilmad). La medición de la susceptibilidad magnética de los complejos se realizó a temperatura ambiente en una Balanza de susceptibilidad magnética MSB-MK1, con un campo magnético de 4.5 KGauss. Los espectros de XPS fueron obtenidos en un equipo JEOL JPS-9200 con una fuente de rayos-X de Mg (1253.6 eV) a 200 W, con un área de análisis de 1 mm^2 y un vacío de 10^{-8} Torr. Los espectros fueron analizados con el software specsurfTM incluido en el instrumento y fueron corregidos con la señal del carbono (C 1s) a 284.5 eV. El análisis TGA-DSC se llevo a cabo en un equipo SDT Q600 de T.A Instruments. Las micrografías se obtuvieron con un equipo JEOL JSM-6510LV.

13. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

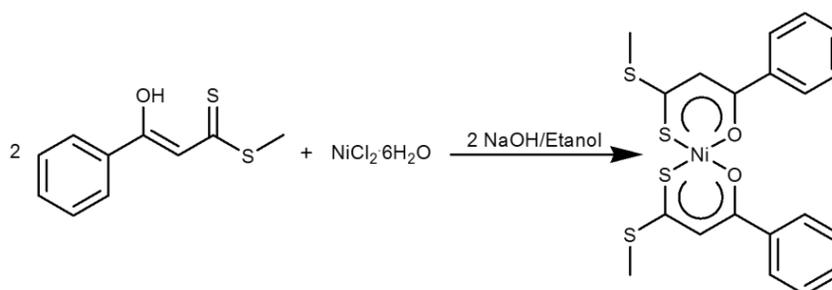
13.1 SÍNTESIS DEL LIGANTE 3-FENIL-3-HIDROXI-2-PROPENDITIOATO DE METILO (L).



Esquema 1. Síntesis detallada del ligante L.

La reacción se llevó a cabo en atmosfera de N_2 y condiciones anhidras. En un matraz balón de 250 ml, 9.2 g de *ter*-butóxido de potasio (86.3 mmol) fueron suspendidos en 60 ml de éter anhidro, en agitación y baño de hielo. Cuando la suspensión del *ter*-butóxido de potasio alcanzó 0°C de temperatura, se adicionó lentamente 50 ml de una solución de disulfuro de carbono (2.3 ml, 37.8 mmol) y acetofenona (4.3 ml, 37.5 mmol) en éter anhidro gota a gota, observando un cambio de color de una solución translúcida a un amarillo intenso. Al terminar la adición la mezcla se dejó en agitación 70 minutos. Posteriormente se agregó gota a gota una solución de 2.3 ml de yoduro de metilo (37.3 mmol) en éter anhidro (10 ml), dejándose en agitación durante toda la noche. La mezcla de reacción cambió de color de amarillo a un tono anaranjado. Al terminar el tiempo de reacción se agregó una solución de ácido Clorhídrico al 10% hasta obtener un pH de 3. La reacción se extrajo con cloruro de metileno (300 ml). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se concentró a vacío en un rotavapor. La purificación se llevo a cabo por medio de una columna cromatográfica empacada con gel de sílice, usando como fase móvil hexano. El ligante se obtuvo como un sólido cristalino de color naranja, $m = 3.7$ g (74.8% rendimiento). P. Fus. = 56°C (lit. $54\text{-}55^\circ\text{C}$)¹⁷. IR (ATR, cm^{-1}): 3385d, 3088d, 2916d, 1555f, 1392f, 1229f, 1056m, 823f, 750f, 683f, 605m. Raman (cm^{-1}): 1597f, 1588f, 1563f, 1242f, 999m, 824f, 608m. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 2.67$ (s, 3H, H-10), 6.97 (s, 1H, H-2), 7.45 (t, 2H, $J=7.5$ Hz y $J=7.2$ Hz, H-6, H-8), 7.50 (t, 1H, $J=7.2$ Hz, H-7), 7.89 (d, 2H, $J=6.6$ Hz, H-5,9), 15.09 (s, 1H, H-11).

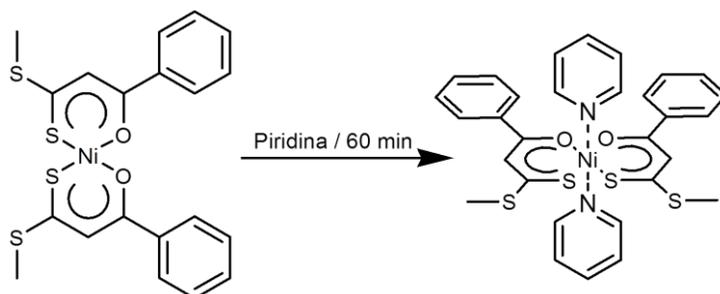
13.2 SÍNTESIS DEL COMPLEJO BIS-(3-FENIL-3-HIDROXI-2-PROPENITIOATO DE METILO-O,S)NÍQUEL(II) [NiL₂].



Esquema 2. Síntesis del complejo NiL₂.

Para la obtención del complejo precursor, a una solución de 0.52 g del ligante *L* (2.5 mmol) en 30 ml de etanol, se agregó 0.13 g de hidróxido de sodio (3.3 mmol) y se dejó en agitación, hasta que el ligante se solubilizo por completo. Una vez solubilizado se agregaron 10 ml de una solución de 0.29 g cloruro de níquel(II) Hexahidratado (1.2 mmol) en etanol, observándose un cambio drástico de la solución anaranjada del ligante a la formación de un precipitado rojo, que indicó la formación del complejo. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 1 hora. Al terminar el tiempo de agitación se elimino el solvente a vacio en un rotavapor, extrayéndose con agua destilada y cloruro de metileno. La fase orgánica se evaporó a sequedad y se dejó toda la noche en la estufa a 90°C para eliminar toda el agua y etanol residual. El sólido seco se lavó con hexano y se secó a vacio. El producto se re-disolvió en cloruro de metileno, se filtró y se secó a vacio obteniéndose un sólido cristalino rojo brillante, $m = 4.9$ g (98% de rendimiento). P. Fus. = 238 °C (lit. 243 °C)¹⁶. Análisis Elemental calculado para C₂₀H₁₈NiO₂S₄: C, 50.33; H, 3.80; S, 26.87. Encontrado: C, 50.30; H, 3.89; S, 25.10. IR (ATR, cm⁻¹): 3055d, 2916d, 2851d, 1512m, 1458m, 1419m, 1253m, 1069d, 813m, 764f, 691f, 617d. Raman (cm⁻¹) 1598f, 1533d, 1259f, 1001m, 829d, 617d, 407d. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 2.62$ (s, 6H, H-10), 7.12 (s, 2H, H-2), 7.40 (t, 4H, H-6, 8), 7.49 (t, 2H, H-7), 7.87 (d, 4H, H-5, 9). χ_g (sólido): -2.49×10^{-7} emu/g.

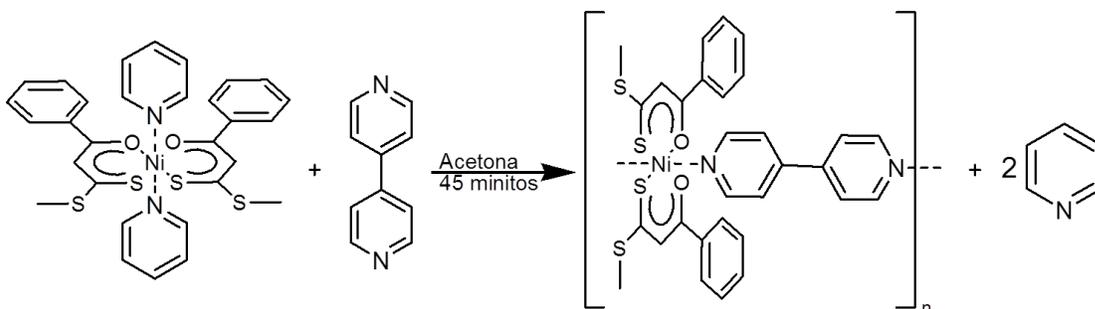
13.3 SÍNTESIS DEL COMPLEJO [BIS-(3-FENIL-3-HIDROXI-2-PROPENDITIOATO DE METILO-O,S)-BI-(PIRIDIN-N)NÍQUEL(II)] ([NiL₂(py)₂]).



Esquema 3. Síntesis del complejo [NiL₂(py)₂].

En un matraz bola de 50 ml se colocaron 0.51 g del complejo [NiL₂] (1.1 mmol) en 0.5 ml de cloruro de metileno. A esta solución se agregaron 10 ml de piridina (124.1 mmol) y se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 60 minutos. La mezcla de reacción cambió de una tonalidad roja a una suspensión de color anaranjado-café. Al terminar la reacción se filtró a vacío, se lavó con una solución de agua-metanol (1:0.3 ml). El filtrado se dejó secando sobre sulfato de sodio anhidro a 40 °C, durante toda la noche. Se obtuvieron 0.53 g de un polvo café-naranja (78.31% de rendimiento). P.Fus = d50 °C. Análisis Elemental calculado para C₃₀H₂₈N₂NiO₂S₄: C, 56.70; H, 4.44; S, 20.18; N, 4.41. Encontrado: C, 54.99; H, 4.15; S, 19.46; N, 4.24. IR (ATR, cm⁻¹): 3078d, 2913d, 1520m, 1462m, 1431m, 1292m, 1242d, 1211d, 1069d, 818m, 775d, 752d, 686m, 615d. Raman (cm⁻¹): 1596m, 1530d, 1244f, 1011d, 997m, 818d, 626d, 615d, 400d, 255d. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ = 2.61 (s, 6H, H-10), 6.86 (s, 2H, H-2), 7.46 (s, 6H, H-6, 7, 8, 13), 7.81 (s, 4H, H-12, 14), 7.92 (s, 4H, H-5, 9), 10.12 (s, 4H, H-11, 15), (solido): 2.12x10⁻⁶ emu/g, μ_{eff} 2.021 μ_B/Ni.

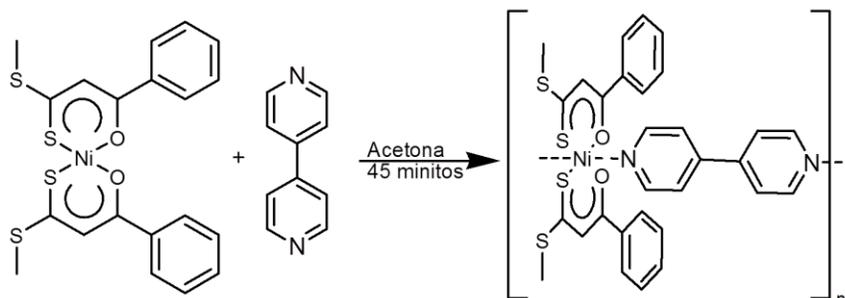
13.4 SÍNTESIS ALTERNA DEL POLÍMERO DE COORDINACIÓN 1D POLI-
 [(4,4'-BIPIDIDIN-N,N')-BIS-(3-FENIL-3-HIDROXI-2-PROPENDITIOATO DE METILO-
 O,S)NÍQUEL(II)] ([NiL₂(bipy)]_n).



Esquema 4. Síntesis del polímero de coordinación [NiL₂(bipy)]_n a través del complejo [NiL₂(py)₂].

En 20 ml de acetona se disolvió 0.05 g del complejo [NiL₂(py)₂] (0.08 mmol), y se adicionó una solución de 0.02g de 4,4'-bipiridina (0.1 mmol) en 20 ml de acetona. La reacción se dejó agitando por 45 minutos a temperatura ambiente. Terminado la agitación, precipitó un sólido amarillo claro, el cual se filtró a vacío. El sólido se metió por 30 minutos a la estufa a 90 °C para remover la acetona. Se obtuvo un sólido amarillo en forma de láminas. m = 0.04 g (79.26% de rendimiento). P.Fus. = 210 °C. Análisis Elemental calculado para C₃₀H₂₆N₂NiO₂S₄: C, 56.88; H, 4.14; S, 20.25; N, 4.42. Encontrado: C, 51.08; H, 3.90; S, 17.07 N, 3.92. IR (ATR, cm⁻¹): 3055d, 2912d, 2850d, 1489m, 1419m, 1458f, 1419f, 1315m, 1253m, 1068m, 806f, 763m, 694m, 628f. Raman (cm⁻¹): 1619f, 1597m, 1530d, 1396m, 1291d, 1255m, 1023d, 999d, 818d, 621d, 445m, 243d. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ = 2.63 (s, 6H, H-10), 7.02 (s, 2H, H-2), 7.46 (s, 6H, H-6, 7, 8), 7.89 (s, 4H, H-5, 9), 7.72 (s 4H, H-12, 14), 9.32 (s, 4H, H-11, 15). χ_g (sólido) = 1.21x10⁻⁶ emu/g, μ_{eff} = 1.66 μ_B/Ni.

13.5 SÍNTESIS DIRECTA DEL POLÍMERO DE COORDINACIÓN 1D POLI-[(4,4'-BIPIDIDIN-N,N')-BIS-(3-FENIL-3-HIDROXI-2-PROPENDITIOATO DE METILO-O,S)NÍQUEL(II)] ([NiL₂(bipy)]_n).



Esquema 5. Síntesis del polímero de coordinación partiendo del complejo NiL₂.

En un matraz de 50 ml se pesó 0.1 g del complejo [NiL₂] (0.14 mmol) y se disolvió en 20 ml de acetona. A esta solución de color rojo se adicionó una solución de 0.02 g de 4,4'-bipiridina (0.14 mmol) en 20 ml de acetona en agitación a temperatura ambiente (20 °C) por 45 minutos. A los 15 minutos se observa la formación de un precipitado amarillodorado. Transcurrido el tiempo de reacción, se filtra la solución a vacío. El filtrado se coloca en la estufa por 30 minutos para remover la acetona residual a 90 °C. El producto se obtiene como un sólido que forma láminas delgadas de color amarillo. m = 0.0707 g (80.43% de redimiendo). P.Fus. = 210 °C. Análisis Elemental calculado para C₃₀H₂₆N₂NiO₂S₄: C, 56.88; H, 4.14; S, 20.25; N, 4.42. Encontrado: C, 51.08; H, 3.90; S, 17.07 N, 3.92. IR (ATR, cm⁻¹): 3055d, 2912d, 2850d, 1489m, 1419m, 1458f, 1419f, 1315m, 1253m, 1068m, 806f, 763m, 694m, 628f. Raman (cm⁻¹): 1619f, 1597m, 1530d, 1396m, 1291d, 1255m, 1023d, 999d, 818d, 621d, 445m, 243d. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ = 2.63 (s, 6H, H-10), 7.02 (s, 2H, H-2), 7.46 (s, 6H, H-6, 7, 8), 7.89 (s, 4H, H-5, 9), 7.72 (s 4H, H-12, 14), 9.32 (s, 4H, H-11, 15). χ_g (solid)= 7.25x10⁻⁶ emu/g, μ_{eff} 3.44 μ_B/Ni

13.6 BASES TEÓRICAS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

13.6.1 Análisis Elemental.

Esta técnica de análisis se utiliza para la identificación y análisis químico de muestras sólidas y líquidas de alta pureza (superior a 99%). El método permite determinar el porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno en las muestras. Esta técnica de análisis es usada comúnmente en química orgánica, de coordinación y organometálica. Los análisis proporcionan el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre por medio de la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C.

13.6.2 Espectroscopia Infrarrojo.

Es una de las técnicas espectroscópicas más versátiles y de mayor aplicación en la caracterización e identificación de materiales. La espectroscopia IR es utilizada para la identificación de grupos funcionales en la molécula, ofreciendo información para la elucidación de estructuras de compuestos químicos.

La región de infrarrojo (IR) comprende radiaciones electromagnéticas de longitud de onda entre los 700 nm a 1 mm. Se divide en tres regiones que son el IR cercano (NIR, entre 700–1400 nm), el IR medio (MIR, entre 1400–3000 nm) y el IR lejano (FIR, entre 3000 – 10⁶ nm). El más utilizado es el IR medio, donde se presentan dos tipos de vibraciones principales en una molécula: las vibraciones de tensión y de flexión. Solamente son observadas las distorsiones vibracionales de la molécula que dan lugar a un cambio en el momento dipolar.

13.6.3 Espectroscopia Raman.

El efecto Raman es una consecuencia de la interacción entre la materia y la radiación electromagnética. El origen del efecto Raman se explica cuando incide un haz de luz monocromática sobre una muestra y la energía de excitación es insuficiente para producir un salto electrónico. La interacción produce una dispersión elástica (efecto Rayleigh) y otra parte de la energía electromagnética se absorbe produciendo un aumento de la energía de vibración de la molécula. El espectro Raman es un espectro de emisión¹⁹ complementario con la espectroscopia IR. Para que un modo de vibración sea activo en

espectroscopia Raman es necesario que se produzcan cambios en la polarizabilidad del enlace o la molécula, lo que conlleva la producción de momento dipolares inducidos.

13.6.4 Espectrometría de Masas.

Es una técnica microanalítica usada para determinar la masa molecular de una muestra de interés, asimismo proporcionar información de estructura y composición isotópica. Para el análisis de muestras, las moléculas que la conforman son ionizadas, mediante diferentes técnicas, algunas de ellas producen iones con gran exceso de energía dando lugar a una fragmentación extensiva, tal es el caso de la Ionización Electrónica. Posteriormente, los iones formados son acelerados hacia un analizador, que los separa en función de su relación masa/carga (m/z).

13.6.5 Resonancia Magnética Nuclear.

La resonancia magnética nuclear es un método espectral que se encarga de estudiar los cambios que ocurren en los núcleos con propiedades magnéticas bajo el efecto de un campo magnético intenso y la aplicación de una energía de radio frecuencia, estos núcleos absorben energía en el rango de frecuencia de las ondas de radio cuando se encuentran expuestos a un campo magnético. Una vez excitado el sistema, éste tiende a recuperar su estado de equilibrio, lo cual depende del ambiente químico del átomo. Los cambios observados en las señales en RMN son afectados por la presencia de diferentes núcleos y estructuras lo que permite obtener un estudio detallado de la estructura de las moléculas. En esta espectroscopia se observan cuatro parámetros: el desplazamiento químico, la integral, la multiplicidad y la constante de acoplamiento.

13.6.6 Resonancia Paramagnética Electrónica.

También llamada Resonancia de espín electrónico (ESR), mide las transiciones entre los niveles de espín de electrones desapareados, en un campo magnético externo. Mientras que RMN muestra las energías de los cambios de espín del núcleo en un campo magnético, EPR muestra la energía de los cambios de espín de los electrones desapareados en un campo magnético externo. La técnica se lleva a cabo al aplicar un campo magnético a la muestra la cual alinea los espines electrónicos, que posteriormente con un pulso de radiofrecuencia cambia de un estado fundamental a un estado excitado.

Las mediciones se realizan normalmente a una frecuencia constante. La frecuencia más común es la banda-X con 9.5×10^9 Hz. El campo magnético externo varía aproximadamente hasta 3400 gauss. La posición de la línea, la forma y la intensidad, proporcionan información útil para identificar los electrones desapareados en la muestra. Las posiciones de los picos de resonancia se caracterizan por el factor g (relación de la frecuencia con el campo magnético). El valor de g para un electrón libre es 2.002319, aunque los iones de metales de transición a menudo tienen valores de g bastante diferentes del valor del electrón libre²⁰.

13.6.7 Susceptibilidad Magnética.

Es una técnica mediante la cual se le aplica un campo magnético a una muestra para determinar la interacción de sus electrones desapareados con el campo. Esto se mide a través del valor χ_g (susceptibilidad molar). Considerando el peso molecular y las contribuciones diamagnéticas de los átomos en la muestra se calcula el momento magnético efectivo (μ_{eff}). El número de electrones desapareados es proporcional al momento magnético efectivo. Una de las técnicas más utilizadas para determinar la susceptibilidad magnética es la balanza de Gouy, la cual utiliza un electroimán para medir el campo generado sobre la muestra.

13.6.8 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X

Es una técnica de análisis elemental cualitativa que permite estudiar la superficie de los materiales así como realizar perfiles de composición y estado químico respecto a la profundidad. Esta técnica permite detectar todos los elementos con números atómicos mayores a 2. Una gran ventaja respecto a otras técnicas es que permite determinar el estado químico de los átomos que se encuentran en la superficie de la muestra.

En esta técnica, un haz de rayos-X producido por una fuente de Mg ($K\alpha = 0.7$ eV) o una fuente de Al ($K\alpha = 0.85$ eV) impacta en la muestra y algunos electrones de las capas internas de los átomos son removidos. Los electrones de las capas superiores bajan al sitio vacante desprendiendo energía en forma de rayos-X. Los electrones desprendidos son detectados, cuantificando su energía cinética, la cual es característica del tipo de átomo, orbital y ambiente químico del mismo.

13.6.9 Análisis Termo-Gravimétrico-Calorimetría Diferencial de Barrido.

Bajo la denominación de Análisis Térmico se agrupan una serie de técnicas donde se mide una propiedad física de la muestra, cuando la muestra se somete a un programa de temperatura controlado en una atmósfera determinada, en función del tiempo o de la temperatura. El programa de temperatura puede consistir en calentar o enfriar el material a una velocidad determinada, manteniendo la temperatura constante o una combinación de ambas.

Mediante esta técnica se pueden realizar estudios de descomposición y estabilidad térmica, estudios composicionales, determinación de la pureza de un material, determinación del contenido de humedad, material volátil y cenizas; asimismo estudios cinéticos y medida de entalpías de reacción.

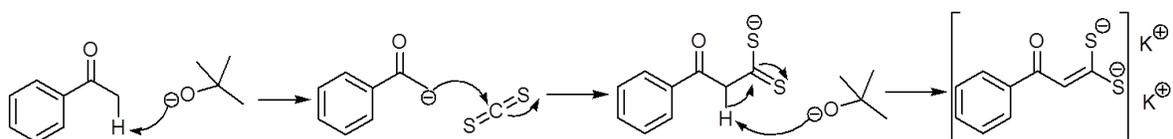
13.6.10 Microscopía Electrónica de Barrido.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que utiliza electrones acelerados por un diferencial de potencial eléctrico para obtener imágenes de la superficie de la muestra. Esto permite estudiar la morfología de los materiales a una escala muy pequeña que va desde los 3 nm hasta los 150 mm de diámetro dependiendo de la resolución, la aceleración de los electrones y de la técnica empleada en el equipo. Así mismo, la interacción de los electrones acelerados con la muestra provoca la generación de rayos-X por la remoción de electrones de capas internas de los átomos. Estos rayos-X se utilizan para identificar la composición y abundancia de los elementos en la muestra.

14. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

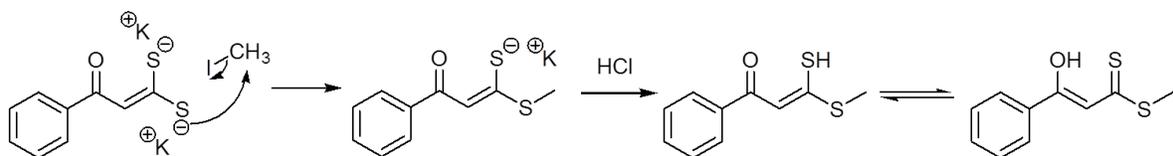
14.1 SÍNTESIS DE LIGANTE 3-FENIL-3-HIDROXI-2-PROPENDITIOATO DE METILO (L).

La síntesis del ligante ocurre en dos etapas (Esquema 1). La primera de ellas, consiste en la reacción de la acetofenona con el terbutóxido de potasio, el cual al ser una base fuerte remueve un hidrogeno alfa al carbonilo, formando un carbanión que se estabiliza por un equilibrio resonante. Esta especie ataca nucleofílicamente al carbono del disulfuro dando lugar al ion 3-oxo-3-fenilpropanoditioato. Un segundo equivalente de terbutóxido de potasio remueve un segundo hidrogeno del grupo metileno entre el carbonilo y el tiocarbonilo, formando un carbanión que tiene posibilidad de deslocalizar la carga hacia el carbonilo o el tiocarbonilo formando una doble ligadura (sal dipotásica) (Esquema 6).



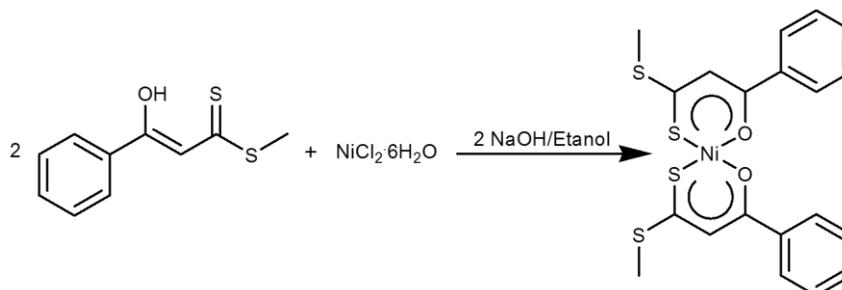
Esquema 6. Mecanismo de formación de la sal dipotásica.

La segunda etapa corresponde a la metilación, la cual se lleva a cabo al agregar un equivalente de yoduro de metilo a la sal dipotásica. El yoduro de metilo es atacado nucleofílicamente por el dianión en-ditioato dando lugar a la metilación de un átomo de azufre. El tratamiento de la reacción con una solución acida permite obtener el ligante 3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo (Esquema 7).



Esquema 7. Mecanismo de metilación para la obtención del ligante 3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo.

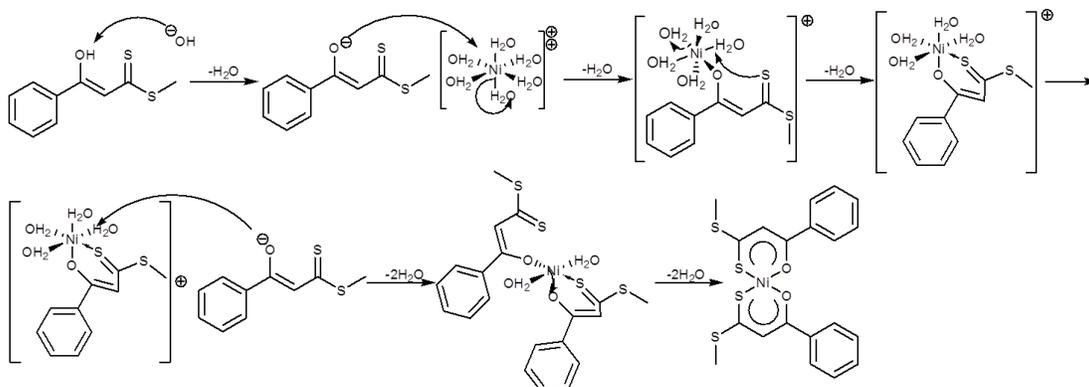
14.2 SÍNTESIS DEL COMPLEJO BIS-(3-FENIL-3-HIDROXI-2-PROPENDITIOATO DE METILO-O,S)NÍQUEL(II) [NiL₂].



Esquema 8. Reacción de síntesis del complejo Bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo-O,S)níquel(II).

Para llevar a cabo la formación del complejo NiL₂, primeramente se lleva a cabo la formación de la sal del ligante, este proceso ocurre al mezclar la solución del ligante con una solución de hidróxido de sodio, proceso en el cual ocurre la formación de una molécula de agua por cada molécula del ligante, debido al ataque nucleofílico del ion hidróxido al Hidrogeno que se encuentra formando un puente entre el oxígeno y el azufre del tiocarbonilo, formando la especie aniónica del ligante con un contraión Na⁺.

Asimismo, durante la disolución de la sal metálica de níquel, se realiza la disociación entre los iones cloruro y el hexaacuo complejo de níquel. Al combinar la solución de la sal del ligante y la solución del cloruro de níquel (Esquema 9), se desplaza una molécula de agua por las atracciones electrostáticas del átomo de níquel con el ligante, que a su vez desplaza otra molécula de agua por la coordinación del quelato, este fenómeno se repite para llevar a cabo la coordinación de la segunda molécula de ligantes y la descoordinación de las moléculas de agua por la coordinación del segundo quelato, dando lugar a la formación del complejo NiL₂, cambiando de una geometría octaédrica a plana cuadrada favorecida por influencia *trans*.

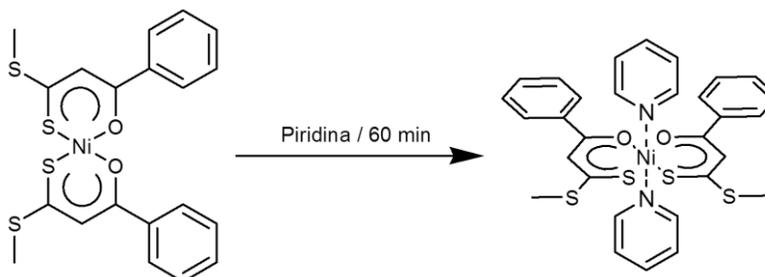


Esquema 9. Propuesta de mecanismo de coordinación de los ligantes al átomo de níquel.

Tras la purificación se obtiene un producto cristalino de color rojo, con una temperatura de descomposición de 230°C y un rendimiento del 98%.

14.3 SÍNTESIS DEL COMPLEJO [BIS-(3-FENIL-3-HIDROXI-2-PROPENDITIOATO DE METILO-O,S)-BI-(PIRIDIN-N)NÍQUEL(II)] ([NiL₂(py)₂])

El centro metálico de Níquel en el complejo NiL₂, que posee una geometría plano cuadrado, tiene aun la capacidad de aceptar pares electrónicos libres de bases de Lewis como las piridinas. La coordinación de dos ligantes monodentados más cambia el desdoblamiento de los orbitales de una geometría plano cuadrado a una octaédrica. La reacción se llevo a cabo de manera que un equivalente del complejo NiL₂ reaccionará con dos equivalentes de piridina, dejando que la reacción se lleve a cabo en un tiempo de 60 minutos (Esquema 10).



Esquema 10. Síntesis del complejo [NiL₂(py)₂]

Se buscaron las condiciones de reacción óptimas para la obtención del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$, probando con diferentes disolventes (acetato de etilo, acetona, cloroformo, cloruro de metileno y piridina). Los rendimientos obtenidos para cada una de las reacciones se muestran en la Tabla 1. El complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ es soluble en acetonitrilo, dimetil sulfoxido, acetona, cloruro de metileno, cloroformo, acetato de etilo, éter etílico; e insoluble en hexano, tolueno, tetrahidrofurano, etanol, metanol, agua y piridina. Por lo tanto al realizar la síntesis de dicho complejo en acetona, acetato de etilo, cloroformo y cloruro de metileno es difícil llevar a cabo la separación de la mezcla de reacción por la solubilidad de los productos. Por lo tanto la reacción se llevó a cabo en piridina, funcionando ésta como disolvente y reactivo.

Tabla 1. Relación de los disolventes usados y el rendimiento de reacción para el complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$.

Disolvente.	% Rendimiento
Acetona.	37
Ac. de etilo.	37
Cloroformo.	39
Cloruro de metileno.	29
Piridina.	78

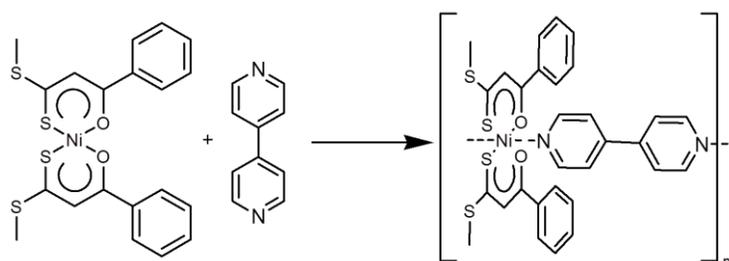
Sin embargo, dado que el complejo NiL_2 es poco soluble en piridina, se agregaron unas gotas de Cloruro de metileno, dado que es uno de los mejores disolventes para el complejo NiL_2 y de fácil eliminación. La reacción se llevo a cabo a 30 °C para eliminar progresivamente el cloruro de metileno y esto permitió mejorar el rendimiento de la reacción. La pequeña cantidad de de cloruro de metileno evita la disolución del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ pero solubiliza los subproductos en la piridina, mejorando su purificación.

El complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ se comienza a descomponer a 50 °C, como se observa en los análisis de TGA, por lo que no se realizaron pruebas a temperaturas más altas. La coordinación de las dos piridinas al complejo da lugar a la formación de un precipitado

café en la mezcla de reacción y al eliminarle el disolvente cambia su coloración a naranja oscuro.

14.4 SÍNTESIS DIRECTA DEL POLÍMERO DE COORDINACIÓN -[(4,4'-BIPIDIDIN-N,N')-BIS-(3-FENIL-3-HIDROXI-2-PROPENDITIOATO DE METILO-O,S)NÍQUEL (II)] ([NiL₂(bipy)]_n).

Con el objetivo de determinar las mejores condiciones de reacción para la obtención del polímero de coordinación, se realizaron pruebas con diferentes disolventes tomando como base la solubilidad de complejo NiL₂ y la 4,4'-bipiridina. La reacción se llevo a cabo en acetona, acetato de etilo, etanol, cloroformo y cloruro de metileno (Tabla 2), a temperatura ambiente y un tiempo de reacción de 60 minutos (Esquema 11).



Esquema 11. Síntesis directa del polímero poli-[(4,4'-bipiridin-N,N')-bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo-O,S)níquel(II)].

Tabla 2. Relación de los disolventes usados y el % conversión para la síntesis directa del polímero [NiL₂(bipy)]_n.

Disolventes	% Conversión.
Ac. Etilo	80
Acetona	84
Cloroformo	72
Cloruro de Metileno	55
Etanol	26

Para cuantificar el rendimiento de la reacción se presentó el problema del peso molecular del producto obtenido, ya que siendo un polímero puede tener cadenas de diferentes tamaños. Se optó por usar un porcentaje de conversión. Para obtener el porcentaje de conversión se tomó en cuenta la masa real obtenida del producto y se consideró la masa del complejo NiL_2 y la masa de 4,4'-bipiridina que reaccionaría con dicho complejo. Esta cantidad se toma como la masa teórica del polímero obtenido si la reacción presentara una conversión del 100%. El porcentaje de conversión se calculó de acuerdo a la Ecuación 1.

$$\% \text{ conversión} = \frac{\text{masa real del producto}}{\text{masa teórica del producto}} \times 100 \quad \text{Ecuación 1.}$$

El bajo rendimiento de la reacción en Etanol puede ser debido a la baja solubilidad del complejo NiL_2 en dicho solvente, por lo cual no ocurrió una buena interacción entre las moléculas del complejo y la 4,4'-bipiridina, en el tiempo en el cual se llevó a cabo la reacción.

Al llevar a cabo la reacción en cloroformo y cloruro de metileno se encontró el problema de que el producto resultó ser soluble en estos disolventes: en cloruro de metileno más que en cloroformo, de manera que al llevar a cabo la purificación por filtrado del precipitado parte del producto se perdía en las agua madres. Es importante destacar que el producto sólido tiene una coloración amarilla y que en solución tiene una tonalidad naranja, para ambos disolventes, lo cual nos hace pensar en una posible des-coordinación de las moléculas de bipiridina en solución.

Como podemos ver en la Tabla 2, los mayores rendimiento corresponden al acetato de etilo y la acetona. Tomando en cuenta el rendimiento obtenido se puede pensar que el producto presentó menor solubilidad en acetona a diferencia del acetato de etilo. Por lo cual la acetona tiene un porcentaje de conversión más alto.

Una vez encontrado que la acetona es el mejor disolvente para esta reacción, se procedió a estudiar el efecto de la temperatura, haciendo la reacción a 0, 25 y 56°C (reflujo), en un

tiempo de 60 minutos (Tabla 3), con el objetivo de estudiar el efecto de los cambios de temperatura en el porcentaje de conversión.

Tabla 3. Relación de temperaturas de reacción y el % conversión para la síntesis directa del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.

Temperatura (°C)	% Conversión
0	53
25	80
56	80

El porcentaje de conversión baja considerablemente al llevar a cabo la reacción a una temperatura de 0° con respecto al porcentaje obtenido a temperatura ambiente. Esto puede deberse a la afectación de la cinética de la reacción. Por lo tanto, si se aumenta la temperatura de reacción se esperaría un mayor porcentaje de conversión que a temperatura ambiente.

Al llevar a cabo la reacción a temperatura de reflujo de la acetona, no se observan cambios en el porcentaje de conversión ya que se puede estar favoreciendo a la descomposición del complejo NiL_2 con la temperatura, lo cual puede ser la causa de la disminución del porcentaje de conversión. Por lo tanto es más conveniente llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente, dado que resulta la misma eficiencia que a temperaturas altas o bajas.

Estableciendo la temperatura de reacción y el disolvente, se determinó el tiempo óptimo, llevando a cabo la reacción a 15, 30, 45, 60 y 120 minutos (Tabla 4). Las pruebas realizadas determinaron que el mejor tiempo de reacción es de 60 minutos.

Tabla 4. Relación del tiempo de reacción y el % conversión para la síntesis directa del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.

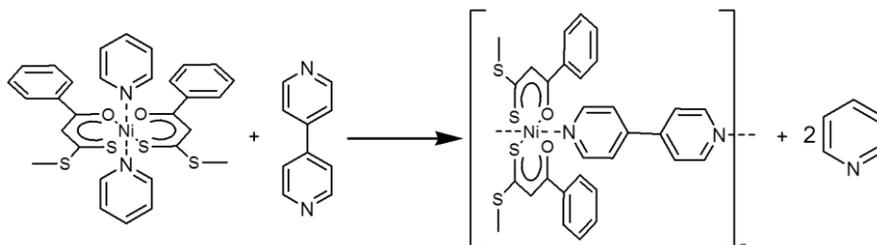
Tiempo (min) % Conversión.

15	69
30	63
45	68
60	84
120	77

La conversión fue aumentando a medida que aumentaba el tiempo de reacción, sin embargo, a un tiempo de 120 minutos, el porcentaje de conversión se vio disminuido por la degradación del ligante que posiblemente causa la descoordinación del átomo de níquel del anillo quelato.

En resumen la síntesis del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$, se llevo a cabo en acetona, con un pequeño exceso de 4,4'-bipiridina a temperatura ambiente y un tiempo de 60 minutos en agitación constante.

14.5 SÍNTESIS ALTERNA DEL POLÍMERO DE COORDINACIÓN POLI-[(4,4'-BIPIDIDIN-N,N')-BIS-(3-FENIL-3-HIDROXI-2-PROPENDITIOATO DE METILO-O,S)NÍQUEL(II)] ([NiL₂(bipy)]_n).



Esquema 12. Síntesis alterna del polímero poli-[(4,4'-bipiridin-N,N')-bis-(3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo-O,S)níquel(II)] partiendo del complejo [NiL₂(py)₂].

Con el objetivo de obtener el polímero [NiL₂(bipy)]_n, mejorando su pureza o el tiempo de reacción, se llevó a cabo una ruta de síntesis alterna que consiste en el intercambio de dos moléculas de piridina coordinadas al níquel por una molécula de 4,4'-bipiridina (Esquema 12). Esta reacción de intercambio estará favorecida por la entropía de la reacción.

La reacción se realizó usando un equivalente del complejo [NiL₂(py)₂] y un equivalente de 4,4'-bipiridina en acetona con agitación constante. Para identificar las mejores condiciones de síntesis, se varió el tiempo de reacción y la temperatura.

La reacción se llevó a cabo en tres diferentes tiempo de 30, 45 y 60 minutos (Tabla 5). Tal como puede verse en la Tabla 5, a un tiempo de 30 minutos el intercambio no ha ocurrido de manera completa. Es posible que al realizar el intercambios la cantidad de piridina liberada en el medio puede regenerar el complejo [NiL₂(py)₂], dificultando así la coordinación de la 4,4'-bipiridina.

A un tiempo de 45 y 60 minutos los porcentajes de conversión son similares, por lo que puede concluirse que la reacción se ha llevado a cabo de forma completa a los 45 minutos. La disminución del porcentaje de conversión a los 60 minutos puede atribuirse a descomposición del producto.

Tabla 5. Relación del tiempo de reacción y el % conversión para la síntesis alterna del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.

Tiempo (min.) % de Conversión

30	70
45	79
60	78

Así mismo se realizaron pruebas para determinar la temperatura de reacción más adecuada, utilizando temperaturas de 0, 25 y 56 °C (temperatura de reflujo de la acetona) en un tiempo de 45 minutos (Tabla 6). La mejor temperatura a la cual se lleva a cabo el intercambio fue a temperatura ambiente.

Tabla 6. Relación de temperaturas de reacción y el % conversión para la síntesis alterna del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.

Temperatura (°C) % de Conversión

0	74
25	79
56	63

A 0°C, el porcentaje de conversión presenta su menor valor. El intercambio de ligantes requiere cierta cantidad de energía, la cual se ve delimitada al realizar la reacción a un temperatura baja. Este hecho apoya la propuesta de que se trata de una reacción endotérmica. Sin embargo, a la temperatura de reflujo de la acetona, el porcentaje de reacción es más bajo que a 0°C, lo cual puede relacionarse con la estabilidad de los compuestos, ya que por TGA se observa que la descoordinación de la piridina del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ comienza a 50°C.

Con base en estos resultados, las mejores condiciones de reacción para el intercambio entre piridina a 4,4'-bipiridina para la formación del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$, son temperatura ambiente (25°C) en un tiempo de 45 minutos en agitación constante. La purificación se llevo a cabo mediante un filtrado a vacío y lavados con acetona fría. El producto obtenido por este método tiene la ventaja de tener una mayor pureza.

Al comparar ambos métodos, se puede concluir que el mayor porcentaje de conversión se logra por medio de la síntesis directa. Sin embargo, por este método se tiene como desventaja la solubilidad del polímero formado, ya que al llevarse a cabo la reacción el complejo NiL_2 forma aglomerados de complejo sin reaccionar, que se observan al secar el polímero como pequeños puntos rojos.

Por medio de la síntesis alterna, en apariencia se obtiene un polímero más puro, mejor definido y sin rastros del complejo NiL_2 , debido a la previa coordinación de la piridina que favorece la reactividad del complejo NiL_2 , además de que la piridina se elimina fácilmente en el proceso de purificación del polímero.

14.6 ANÁLISIS ELEMENTAL.

Se llevo a cabo el análisis elemental por combustión de los complejos NiL_2 , $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ y $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$, para conocer su composición exacta.

Para el complejo NiL_2 , la fórmula molecular calculada es $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NiO}_2\text{S}_4$, con un porcentaje teórico de $\text{C} = 50.33\%$, $\text{H} = 3.80\%$ y $\text{S} = 26.87\%$. El porcentaje real encontrado fue $\text{C} = 50.3\%$, $\text{H} = 3.89\%$ y $\text{S} = 25.1\%$. Los porcentajes obtenidos para este complejo muestran un buen nivel de pureza del complejo. Esta deficiencia de azufre sugiere la ligera descomposición del complejo NiL_2 por un desprendimiento de HSCH_3 .

Para el complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$, cuya fórmula molecular es $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{NiO}_2\text{S}_4$, se espera un porcentaje teórico para $\text{C}=56.70\%$, $\text{H}=4.44\%$, $\text{S}=20.18\%$ y $\text{N}=4.41\%$. Los resultados obtenidos revelaron 54.99% para Carbono, 4.15% para Hidrogeno, 19.46% para Azufre y 4.24% de Nitrógeno. Los porcentajes experimentales tienen valores menores a los teóricamente calculados, por lo que debe de considerarse disolvente residual en el complejo. De esta forma se consideró la presencia de una molécula de CH_2Cl_2 como disolvente residual por cada 3 moléculas del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$. La fórmula molecular

sería entonces $C_{30}H_{28}N_2NiO_2S_4 \cdot 0.3CH_2Cl_2$ con porcentajes teóricos de C = 55.06%, H = 4.36%, S = 19.40% y N = 4.24%, que coinciden con los valores experimentales obtenidos.

Los porcentajes atómicos calculados para el polímero $[NiL_2(bipy)]_n$ son C = 56.88%, H = 4.14%, S = 20.25% y N = 4.42%, considerando una fórmula molecular $C_{30}H_{26}N_2NiO_2S_4$. Los porcentajes experimentales encontrados son C = 51.08%, H = 3.90%, S = 17.07% y N = 3.92%. Los menores valores experimentales sugieren nuevamente la presencia de disolvente. Considerando una molécula de cloruro de metileno con una fórmula $C_{30}H_{26}N_2NiO_2S_4 \cdot CH_2Cl_2$ se obtienen como porcentajes calculados C = 51.80%, H = 3.93%, S = 17.85% y N = 3.90%. Con ello se puede confirmar que la unidad repetitiva del polímero consiste en una molécula del complejo NiL_2 y un ligante puente de 4,4'-bipiridina.

14.7 ANÁLISIS DE TGA-DSC.

Se realizó el análisis del compuesto NiL_2 por TGA-DSC en atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. La Figura 9, muestra el termograma obtenido para el complejo NiL_2 . En él se puede observar que el complejo NiL_2 es estable hasta 240 °C aproximadamente, donde se observa la descomposición progresiva del complejo. En la calorimetría diferencial de barrido (línea continua) se presenta un proceso endotérmico a los 237 °C aproximadamente, que corresponde a la temperatura de fusión del complejo, lo cual comprueba lo observado experimentalmente en la determinación del punto de fusión (238 °C). Es importante resaltar que después del punto de fusión del complejo inicia su descomposición.

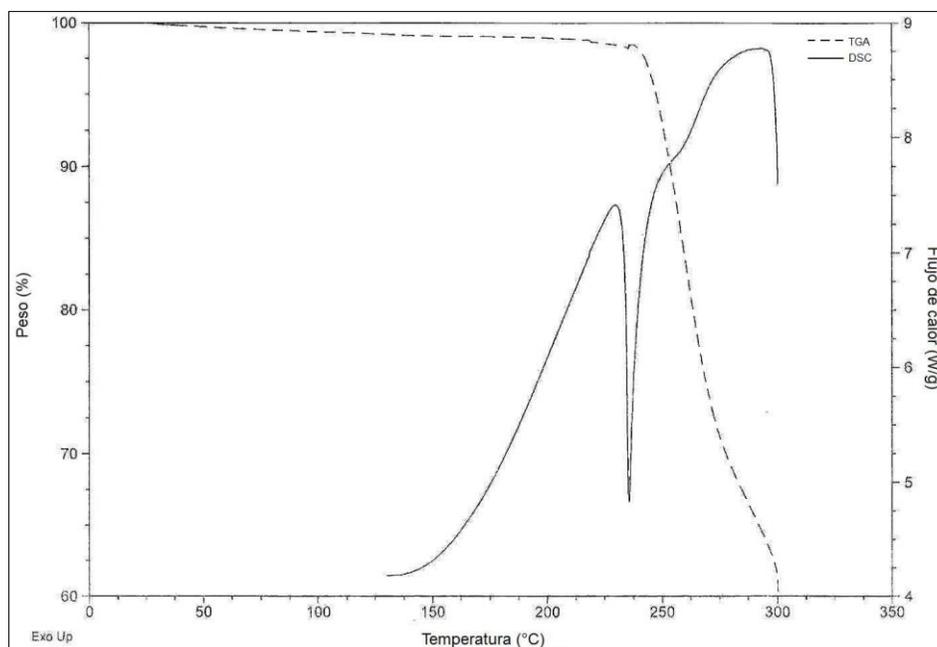


Figura 9. Termograma del complejo NiL₂.

Asimismo, para el complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ el análisis TGA (Figura 10) muestra una pérdida de masa del 24% entre 50 y 110 °C, que se atribuye a la de-coordinación de las dos moléculas de Piridina (24.9% del peso del complejo). Después de esta pérdida el termograma es similar al observado para el complejo precursor: se mantiene estable hasta los 240 °C donde comienza la descomposición gradual del complejo NiL₂, después del punto de fusión.

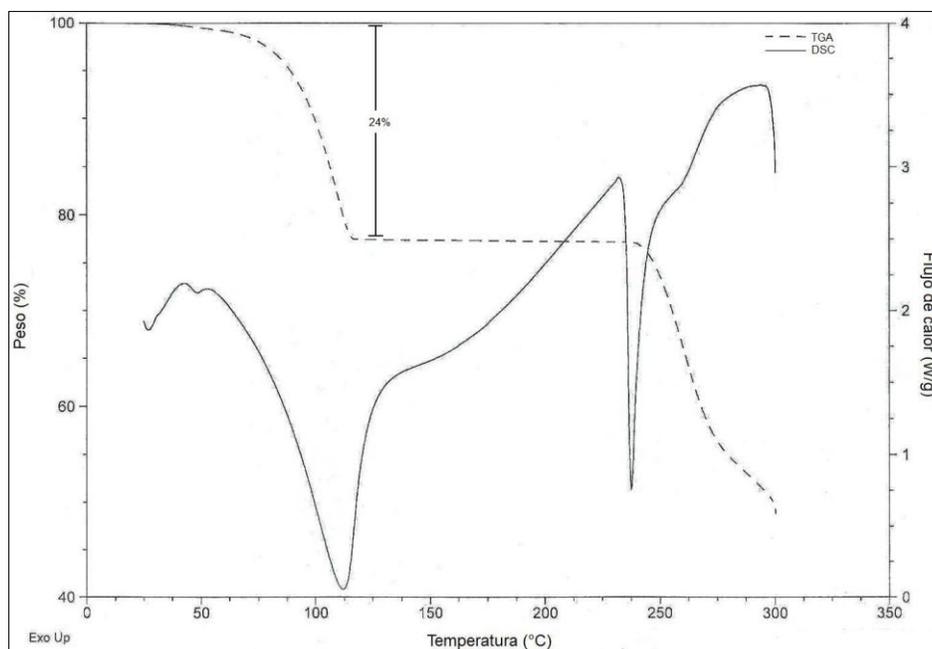


Figura 10. Termograma del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$.

En el análisis de DSC se observa entre los 50 °C hasta los 110 °C una absorción de calor que corresponde a la energía absorbida para la de-coordinación de las piridinas. La segunda absorción de calor ocurre a los 238 °C, que es el calor de fusión y descomposición del compuesto precursor.

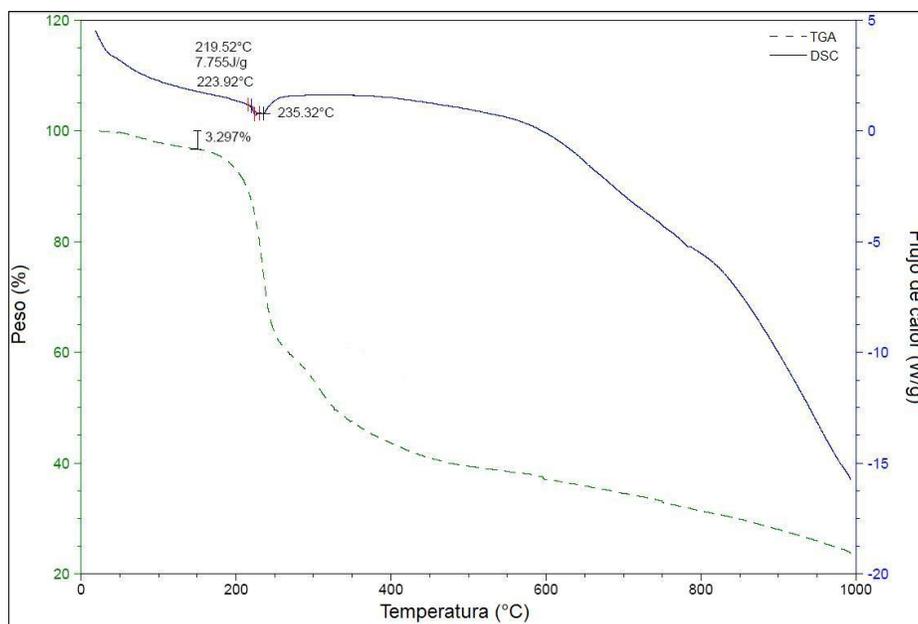


Figura 11. Termograma del polímero de coordinación $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.

Del mismo modo, se llevó a cabo el análisis termo-gravimétrico del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ (Figura 11). En el termograma se observa a partir de 50 °C una primera pérdida de masa del 3.297% que se atribuye al disolvente residual (CH_2Cl_2) atrapado entre las cadenas del polímero. Considerando el peso molecular de la unidad monomérica, se puede suponer una molécula de cloruro de metileno por cada cuatro unidades $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]$. El compuesto es estable hasta los 210 °C donde inicia su descomposición. Debido a que no se observa la de-coordinación de las moléculas de la 4,4'-bipiridina, se puede decir que las moléculas de piridina son ligantes más lábiles que las moléculas de 4,4'-bipiridina cuando se enlazan al complejo $[\text{NiL}_2]$.

14.8 ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

Se llevó a cabo la espectrometría de masas de los complejos NiL_2 , $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ y del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ por Impacto electrónico. A continuación se muestran los espectros obtenidos para cada compuesto (Figura 12–15).

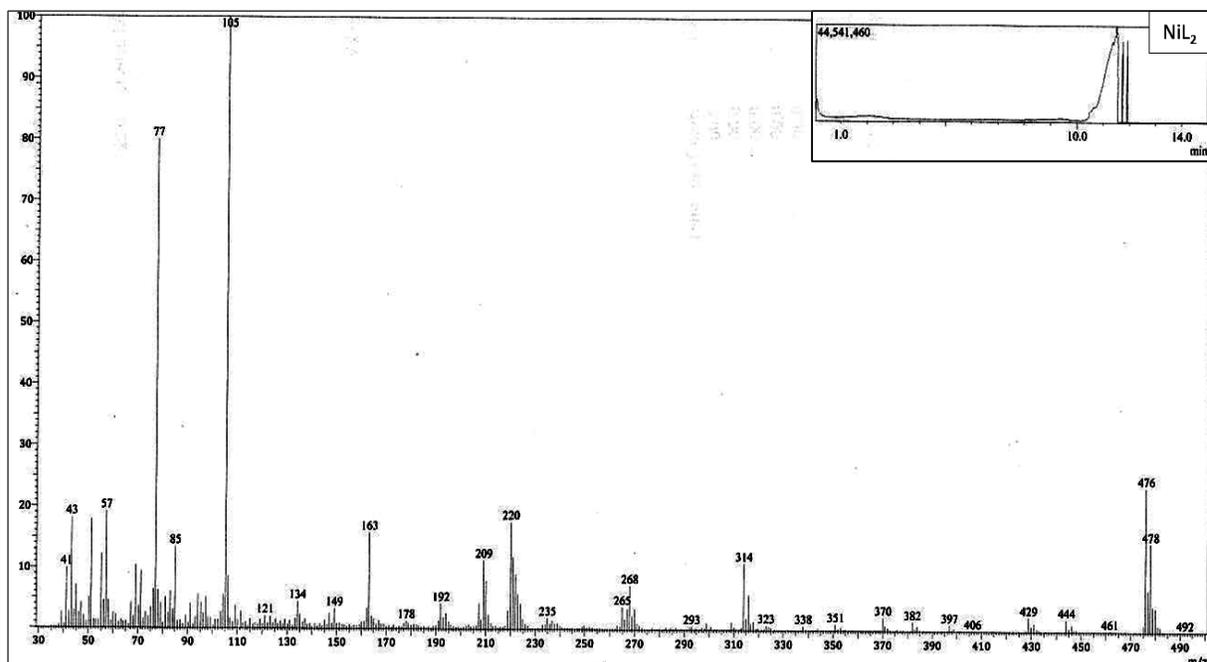
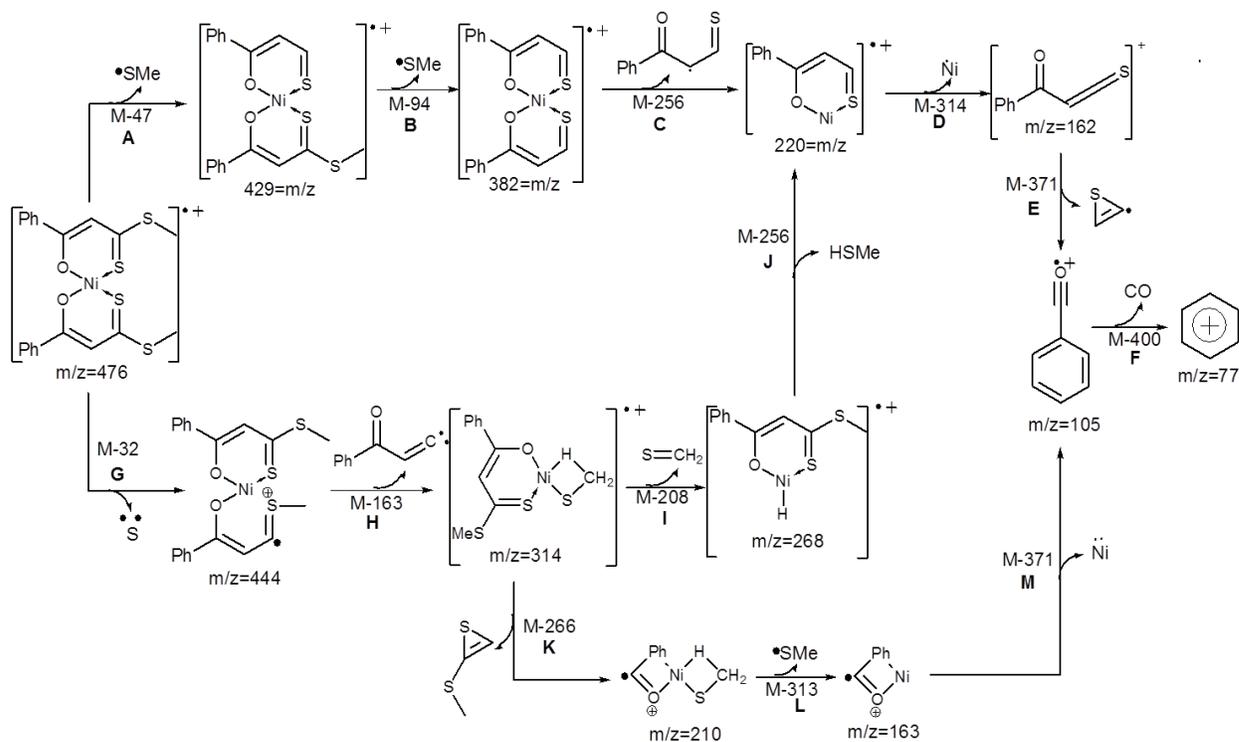


Figura 12. Espectro de Masas del complejo NiL_2 .

En el espectro de masas del compuesto NiL_2 (Figura 12), se observa el ion molecular en 476 m/z, así como un pico base de 105 m/z. A partir de la información que nos brinda este espectro se propone el siguiente esquema de fragmentación (Esquema 13), apoyándose en los picos de mayor intensidad así como en algunos de muy baja intensidad que ayudan a justificar picos relevantes.



Esquema 13. Secuencia de fragmentación propuesta para el complejo NiL_2 .

Partiendo del ion molecular, se proponen dos rutas de fragmentación, la primera de ellas es la fragmentación **A**, como una liberación de SMe , generando el fragmento de 429 m/z . Siguiendo esta línea, la fragmentación **B** genera el fragmento de relación carga masa de 382, tras una segunda liberación de $\cdot SMe$. La fragmentación **C**, consiste el desprendimiento de un residuo de ligante formando el fragmento $m/z = 220$. Por medio de la fragmentación **D**, que es el desprendimiento del átomo de níquel, se obtiene el fragmento $m/z = 162$. Tras la fragmentación **E**, se obtiene el fragmento $m/z = 105$. Este fragmento conocido para los carbonilos aromáticos presenta una ruptura del carbonilo sustituido al anillo aromático **F**, para generar el fragmento $m/z = 77$, que seguirá otros procesos de fragmentación con poca relevancia.

La segunda ruta de fragmentación a partir del ion molecular consiste en la fragmentación, para generar el fragmento $m/z = 444$. Este fragmento sufre una ruptura (**H**), que consecuentemente genera el fragmento $m/z = 314$. A partir de este fragmento se proponen dos rutas diferentes de fragmentación: la primera es la fragmentación **I**, que conduce la formación del fragmento $m/z = 268$, que posteriormente se segmenta (**J**) para

generar de nuevo el fragmento $m/z = 220$. La segunda ruta **K**, genera el fragmento $m/z = 210$, que continua dividiéndose (**L**) para generar el fragmento $m/z = 163$. Nuevamente este fragmento sufre otra ruptura (**M**), para generar el fragmento $m/z = 105$ que como se sabe, continua fragmentándose.

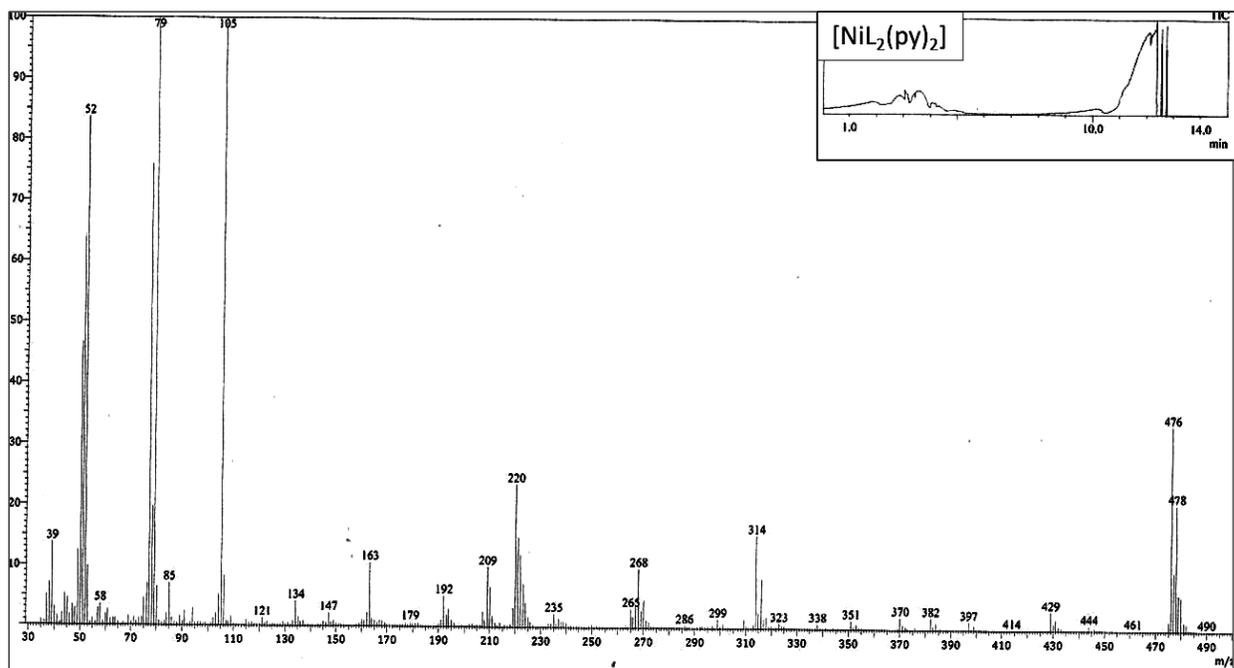
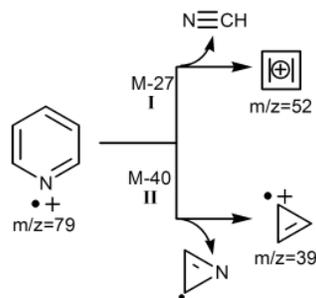


Figura 13. Espectro de masas del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$.

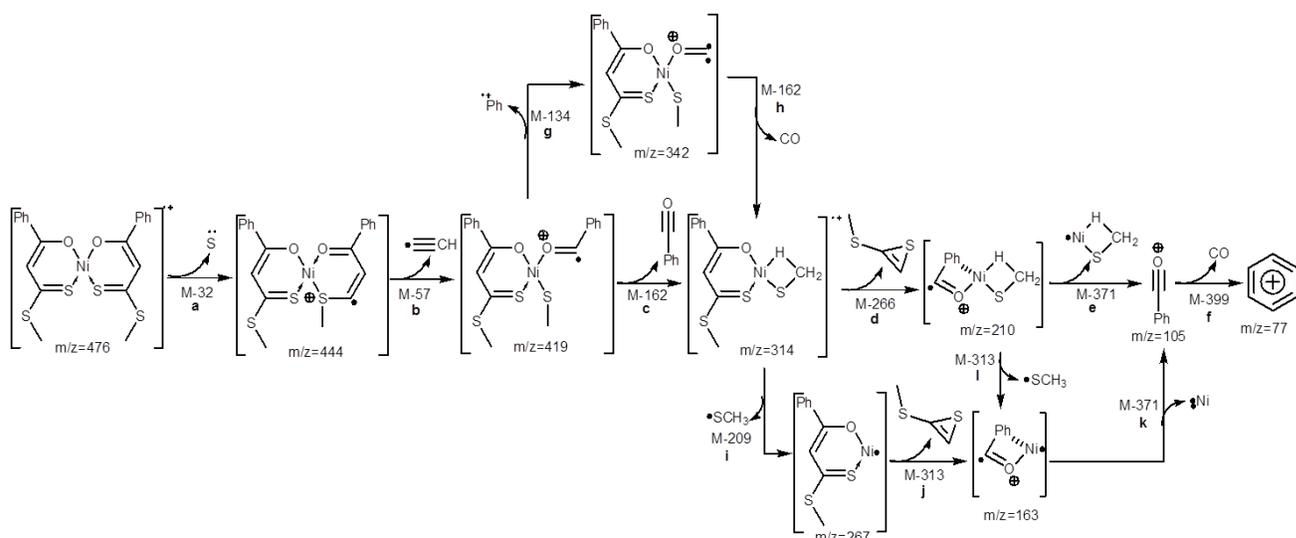
Para el complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ no se logró observar el ion molecular mediante esta técnica de ionización dado que las condiciones en las cuales se lleva a cabo la ionización son de alta energía y se alcanza una temperatura mayor a la temperatura de descomposición del compuesto, causando la descoordinación de las moléculas de piridina. Se llevaron a cabo varios experimentos con el objetivo de lograr observar el ion molecular, sin éxito alguno. El espectro obtenido para el complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ (Figura 13) resulto en la suma de dos espectros diferentes, el perteneciente a la fragmentación de la piridina y la fragmentación del complejo NiL_2 con pequeñas variaciones en los fragmentos encontrados. A continuación, en el Esquema 14 se presenta una propuesta a la fragmentación, donde los picos $m/z = 79$, 52 y 39 se atribuyen a las moléculas de piridina. El fragmento $m/z = 79$ corresponde a la piridina como catión radical, posteriormente este ion sufre una ruptura (**I**) para generar el fragmento $m/z = 52$, tras la liberación de cianuro se hidrogena. Asimismo, el ion de $m/z = 79$ se divide a la mitad (**II**), para dar lugar al pico $m/z = 39$.



Esquema 14. Propuesta de fragmentación de la piridina.

En el espectro se observa que el pico base es $m/z = 105$. El pico de mayor relación masa carga observado corresponde al ion molecular del complejo NiL_2 , se propone el siguiente proceso de fragmentación (Esquema 15), partiendo de este pico se libera un átomo de azufre (**a**) para generar el fragmento $m/z = 444$, este fragmento genera el pico 419 mediante la pérdida de una $m/z = 57$ (**b**). Para el fragmento $m/z = 419$ se proponen dos posibles rupturas: la primera ruptura (**g**) es tras la liberación del fenilo (que contribuye a la presencia del pico $77 m/z$), que se genera el fragmento $m/z = 342$. Este fragmento se degrada rápidamente (**h**) por medio de la liberación de CO, para generar el fragmento $m/z = 314$. La segunda fragmentación para el pico $m/z = 419$, ocurre con la liberación del benzoilo (**c**) para generar directamente el fragmento $m/z = 314$.

De igual manera, para el fragmento $m/z = 314$ se proponen dos posibles fragmentaciones, la primera de ellas (**i**), genera el pico $m/z = 267$, el cual posteriormente sufre otra ruptura (**j**) para formar el fragmento 163. Este fragmento se libera (**k**) del átomo de níquel para dar lugar al fragmento $m/z = 105$. La segunda fragmentación del pico $m/z = 314$ da lugar al fragmento $m/z = 210$ (**d**), el cual vuelve a dividirse (**e**) para generar el fragmento $m/z = 105$. El fragmento $m/z = 105$ es un fragmento típico que libera el carbonilo (**f**) para dar lugar al fragmento $m/z = 77$.



Esquema 15. Secuencia de fragmentación propuesta para el complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ y el polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.

El espectro de masas del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ (Figura 14) presenta un comportamiento parecido al observado para el complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$, donde no se logró observar el ion molecular dado que las condiciones para la ionización, a pesar de haberse usado temperaturas y energías lo más bajas posibles, el polímero presentó la descoordinación de las 4,4'-bipiridina al momento de la ionización, por lo tanto en el espectro de masas se observa la suma de dos espectros diferentes, el correspondiente al ligante 4,4'-bipiridina y el perteneciente al complejo NiL_2 .

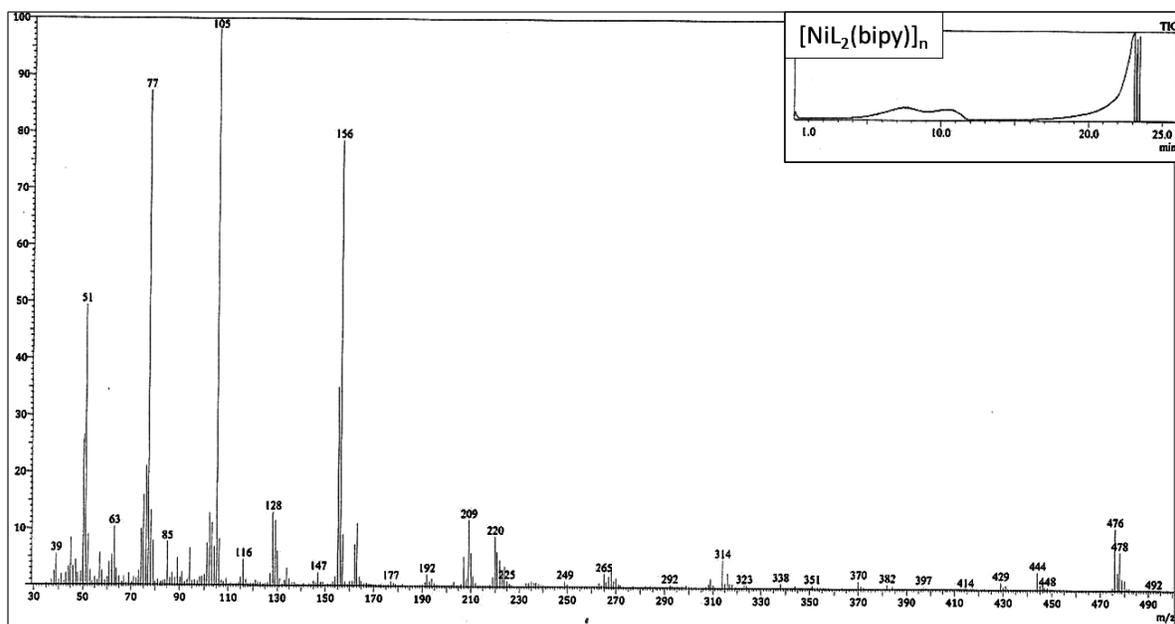
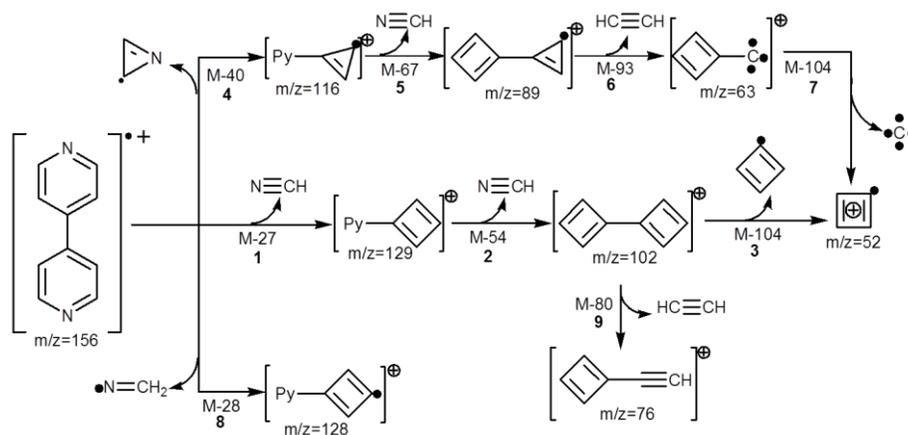


Figura 14. Espectro de masas del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.

Los picos con relación $m/z = 156, 129, 128, 116, 89, 76, 63, 102$ y 51 , se establecen como pertenecientes a la fragmentación de la 4,4'-bipiridina. La secuencia de fragmentación propuesta para la 4,4'-bipiridina se representa en el Esquema 16.



Esquema 16. Secuencia de fragmentación propuesta para la 4,4'-bipiridina.

Se propone que el fragmento $m/z = 156$, puede tener tres distintas rupturas. La primera ruptura propuesta (1) es la liberación de cianuro de hidrogeno de uno de los anillos piridinicos para dar como resultado el fragmento $m/z = 129$, posteriormente se vuelve a liberar (2) cianuro de hidrogeno del otro anillo piridinico para generar el pico $m/z = 102$. El fragmento $m/z = 102$ presenta una ruptura (3) más para dar lugar al pico $m/z = 52$.

La segunda (4) ruptura del ion 156, genera el pico $m/z = 116$ mediante la pérdida de 40 unidades de masa. En seguida, este ion desprende (5) cianuro de hidrogeno para generar el pico $m/z = 89$, que rápidamente desprende (6) acetileno para obtener el pico $m/z = 63$. Este fragmento se transforma en el pico $m/z = 52$, mediante liberación de un átomo de carbono y la ganancia de un protón. Por último la tercera división que presenta el ion $m/z = 156$ es mediante la pérdida (8) de 28 unidades, se genera el fragmento con relación $m/z = 128$.

14.9 ESTUDIO DE ESPECTROSCOPIA IR.

En el espectro IR del ligante (Figura 15) se observan en 3385 cm^{-1} una banda ancha característica para el grupo -OH presente en la molécula del ligante, el cual se confirma con la banda de intensidad media en 1056 cm^{-1} asignada a la vibración C-O.

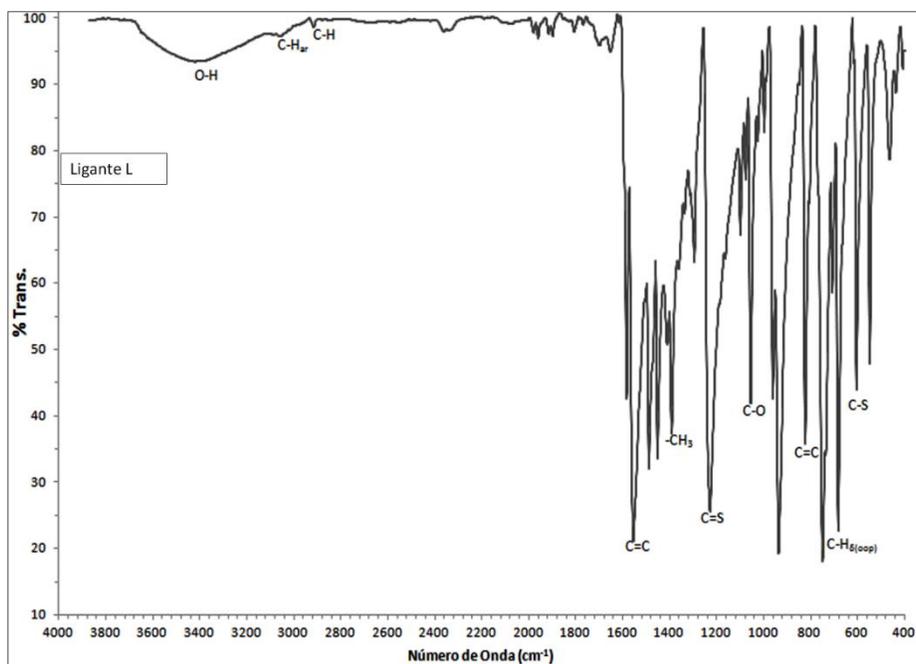


Figura 15. Espectro IR del Ligante (L).

La banda en 3088 cm^{-1} corresponde a la vibración C-H_{ar} del anillo aromático así como en 750 y 683 cm^{-1} las vibraciones fuera del plano $\text{C-H}_{\text{o(out)}}$. En 1555 cm^{-1} se observan dos bandas intensas que fueron asignadas a la vibración C=C del sistema α,β -insaturado. En 823 cm^{-1} se observa una banda de mediana intensidad que puede ser asignada a la flexión fuera del plano del C=C-H vinílico. En 2916 cm^{-1} se observa la banda correspondiente a la vibración de tensión C-H alifático, que se confirma con la banda de tensión en 1392 cm^{-1} correspondiente al CH_3 del ditióester.

En 1229 cm^{-1} encontramos la vibración correspondiente al enlace C=S que nos confirma la presencia del grupo tiocarbonilo. En 666 cm^{-1} se observa un pequeño hombro que se encuentra traslapado con la banda de 605 cm^{-1} , el cual fue asignado a la vibración C-S .

En el espectro de IR del complejo NiL_2 (Figura 16), se observa la ausencia de la banda correspondiente al grupo O-H en 3385 cm^{-1} , lo cual es una evidencia de la desprotonación del ligante y consecuente coordinación al metal. Adicionalmente se confirma la presencia del átomo de oxígeno con una banda en 1069 cm^{-1} asignada a la vibración C-O , desplazada 13 cm^{-1} hacia números de onda menores.

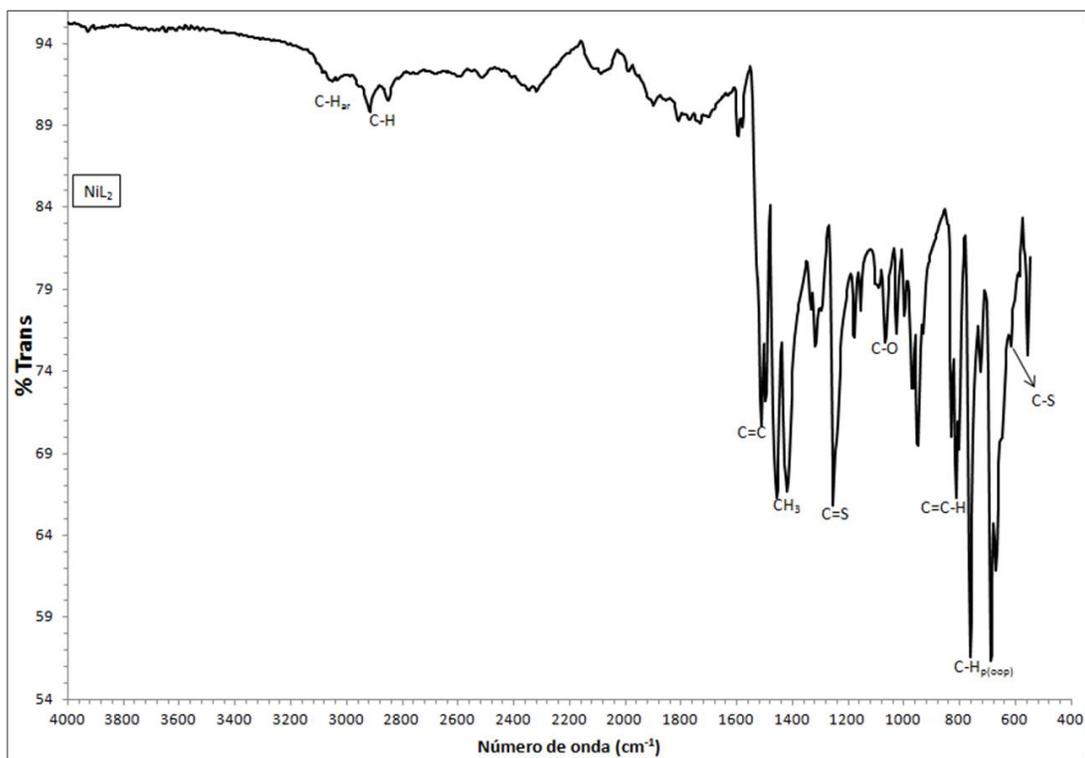


Figura 16. Espectro de IR del complejo NiL₂.

Se observa una banda débil en 3055 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-H de anillos aromáticos, así como la vibración de deformación fuera del plano C-H_{δ(loop)} en 764 y 691 cm^{-1} . Las bandas de vibración de tensión C-H alifático se observan en 2916 y 2851 cm^{-1} . La vibración de deformación del grupo SMe aparece en 1392 cm^{-1} .

En 1512 cm^{-1} se observa la banda de tensión del sistema α,β -insaturado, las cuales se desplazan 43 cm^{-1} hacia números de onda menores con relación al ligante, a consecuencia de la coordinación. La vibración de deformación C=C-H fuera del plano se conserva en 813 cm^{-1} , desplazada 10 cm^{-1} con respecto al ligante.

En 1253 cm^{-1} se encuentra la banda característica del enlace C=S. Así como la banda C-S se observa en 617 cm^{-1} , como una banda más definida a comparación del espectro de IR del ligante.

En el espectro de IR del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ (Figura 17) se observa una banda débil en 3078 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-H_{ar}, así mismo en 686 cm^{-1} se observa una banda intensa por la vibración de los enlaces C-H_{δ(loop)}.

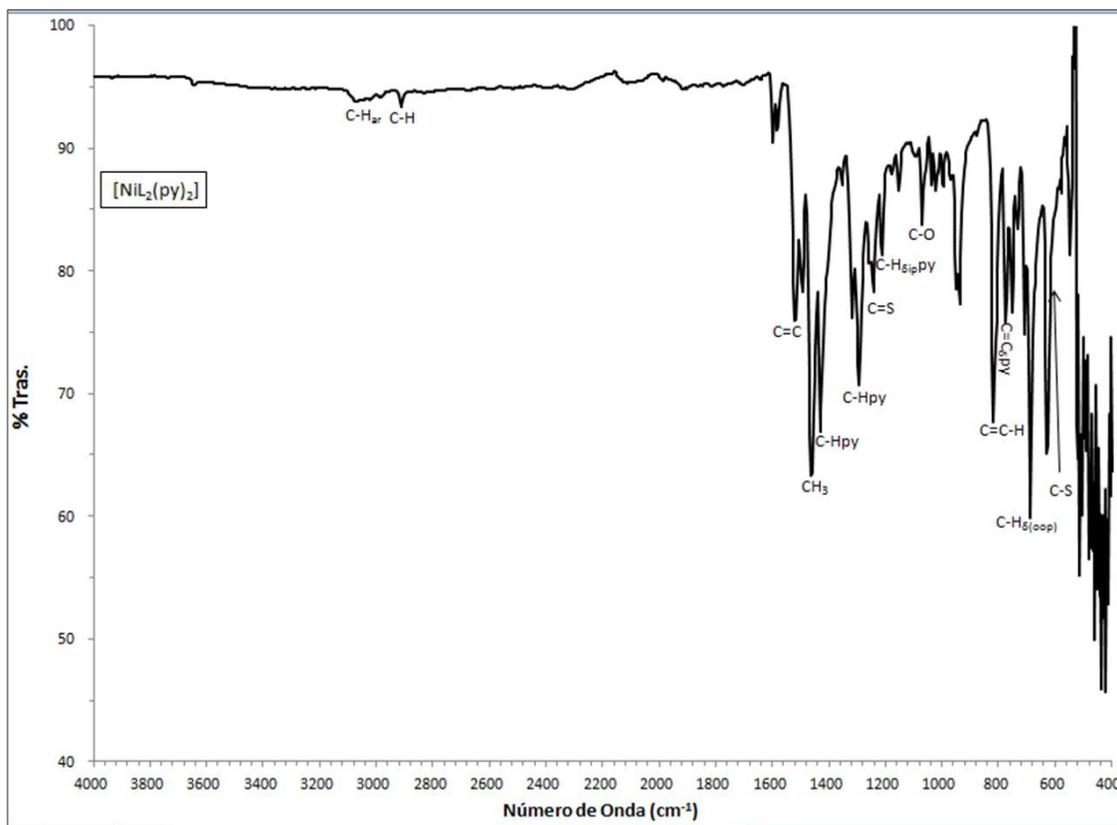


Figura 17. Espectro del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$

Una banda débil en 2912 cm^{-1} se asignó a la vibración de tensión del C-H alifático, En 1462 y 1431 cm^{-1} se observa la vibración de deformación correspondiente al metilo del ditioester.

La banda del sistema α,β -insaturado se observa en 1520 cm^{-1} desplazada en 8 cm^{-1} , con respecto al complejo NiL_2 por la coordinación de la piridina que fortalece en enlace. En 818 cm^{-1} se encuentra la banda de la vibración C=C-H. La vibración C-O se observa sin desplazamiento significativo en 1069 cm^{-1} después de la coordinación de la piridina.

La banda de mediana intensidad en 1242 cm^{-1} perteneciente a la vibración característica C=S se encuentra desplazada hacia menores números de onda con respecto al complejo NiL_2 , por 11 cm^{-1} , debido a la coordinación del centro metálico con la Piridina. En 615 cm^{-1} encuentra la banda de la vibración típica para C-S la cual no sufre un desplazamiento importante con respecto al complejo NiL_2 traslapada con una de las bandas de vibración de la piridina.

La evidencia de la coordinación de la piridina se puede apoyar en la presencia de las bandas en 1431 cm^{-1} . Esta banda de la vibración de deformación C-H se encuentra acoplada tanto para la piridina como para el grupo metilo. El 1292 también podemos observar la banda de vibración del ciclo aromático. Así como en 1211 se encuentra la vibración de deformación dentro del plano C-H. La vibración C=C fuera del plano para la piridina se observa en 775 cm^{-1} y 752 cm^{-1} .

En el espectro del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ (Figura 18) la vibración C-H_{ar} se observa en 3055 cm^{-1} como una banda débil, en 763 cm^{-1} y 694 cm^{-1} se observa el desdoblamiento de la banda de vibración fuera del plano C-H de los ciclos aromáticos de los ligantes L.

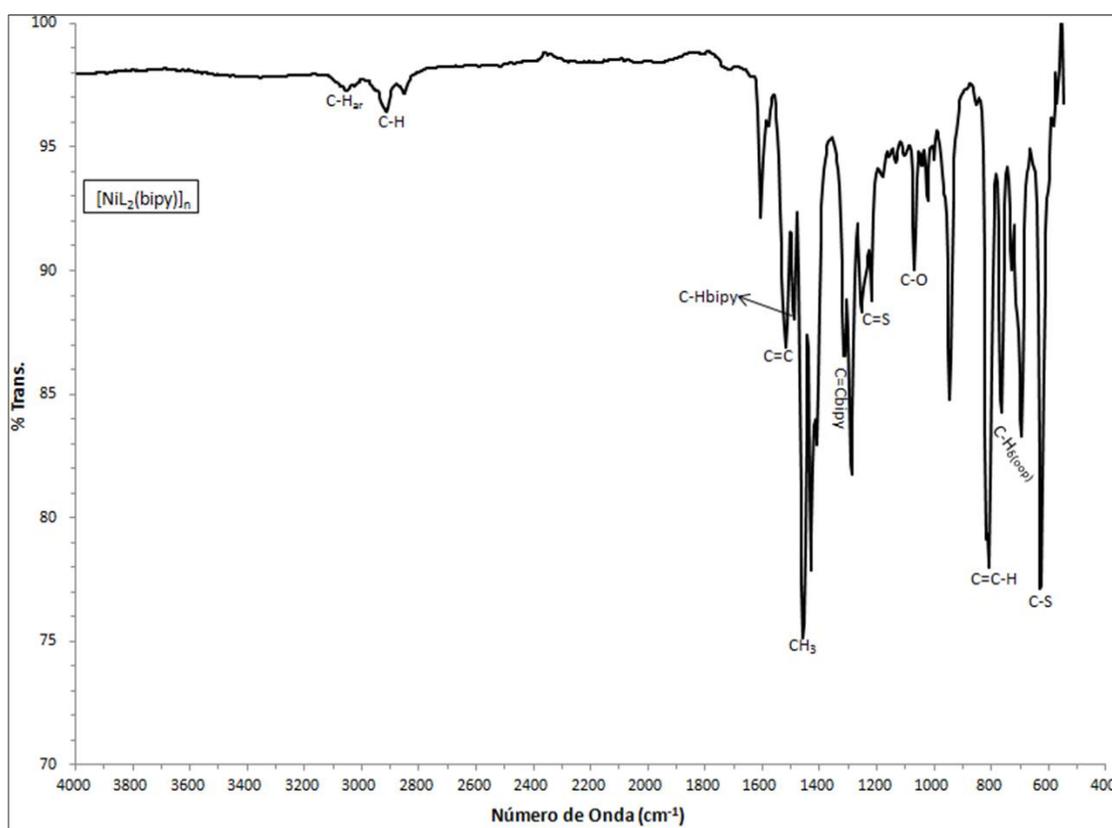


Figura 18. Espectro IR del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.

Una par de bandas débiles en 2912 y 2850 cm^{-1} corresponde a la vibración C-H alifático, igualmente dos bandas intensas en 1458 y 1419 cm^{-1} pertenece a la vibración del metilo del ditioéster. La vibración del sistema α,β -insaturado 1519 cm^{-1} se observa una banda de mediana intensidad. La banda intensa en 806 cm^{-1} desplazada por 12 unidades hacia

número de onda menores con respecto al complejo NiL_2 corresponde a la vibración de deformación C=C-H aromático.

En 1253 cm^{-1} se encuentra la banda propia de la vibración del enlace C=S, que no sufre desplazamiento respecto al complejo NiL_2 . Sin embargo, dicha banda se desplaza 11 cm^{-1} hacia números de onda mayores con respecto al complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$, debido a la coordinación de la 4,4'-bipiridina al centro metálico. En 628 cm^{-1} se encuentra una banda intensa correspondiente a la vibración C-S desplazada en 11 cm^{-1} hacia números de onda menores con respecto al ligante NiL_2 lo cual indica que la 4,4'-bipiridina esta donando densidad electrónica al enlace del grupo tiocarbonilo, lo que causa un fortalecimiento del enlace del ditioéster. Al comparar con el complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ este enlace se ve desplazado en 13 cm^{-1} hacia energías más altas por el enriquecimiento del grupo ditioéster. Se observa una banda débil en 1068 que corresponder a la vibración C-O haciendo presente que este enlace continuo sin alteraciones tras la coordinación, tanto de la 4,4'-bipiridina ocurriendo igual en la piridina.

La presencia de la 4,4'-bipiridina se confirma con la presencia de las bandas en 1489 cm^{-1} correspondiente la vibración C-H, así como la banda en 1315 cm^{-1} asignada a la vibración de deformación fuera del plano C=C.

La Tabla 7 muestra comparativamente las bandas más importantes para L, NiL_2 , $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ y $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.

Tabla 7. Resumen de las bandas observadas en los Espectros IR

Vibración	Ligante	NiL_2	$[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$	$[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$
O-H	3385	-	-	-
C-H _{ar}	3088	3055	3078	3055
C-H _{ali}	2916	2916/2851	2913	2912/2850
C=C _{α,β}	1555	1512	1520	1519
-CH ₃	1392	1458/1419	1462	1458/1419

Vibración	Ligante	NiL ₂	[NiL ₂ (py) ₂]	[NiL ₂ (bipy)] _n	
C=S		1229	1253	1242	1253
C-O		1056	1069	1069	1068
C=C-H		823	813	818	806
C-H _{δ(oop)}		750/683	764/691	686	763/694
C-S		605	617	615	628
C-Hpy		-	-	1431	-
C-Hpy		-	-	1292	-
C-H _{ip} py		-	-	1211	-
C=Cpy		-	-	775/752	-
C-Hbipy		-	-	-	1489
C=Cbipy		-	-	-	1315

Dado que la banda de vibración C-O no muestra un cambio significativo tras la coordinación, se puede suponer que este enlace no se afecta por la densidad electrónica donada por la piridina o la 4,4'-bipiridina al centro metálico. Sin embargo, se observa que la vibración C=S y C-S fueron las vibraciones más afectadas por la coordinación al centro metálico, así como en la piridina, esto se interpreta que al realizar la coordinación con el centro metálico, este enlace se fortalece por la deslocalización de densidad electrónica. Adicionalmente cuando se lleva a cabo la coordinación de la piridina, el enlace se debilita por la retrodonación al metal y la deslocalización de la densidad electrónica en el anillo quelato, pero al llevarse a cabo la coordinación con la 4,4'-bipiridina, el enlace vuelve a fortalecerse, dado que la densidad electrónica ahora se concentra en los anillos quelatos y posiblemente la densidad electrónica se deslocalice por la cadena del polímero a través de la molécula 4,4'-bipiridina puente.

14.10 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN.

Gracias a la espectroscopia Raman, es posible la observación y confirmación de bandas presentes en la estereoscopia IR así como bandas en regiones menores a 400 cm^{-1} . Los espectros Raman presentes se obtuvieron de la región de 2000 cm^{-1} a 200 cm^{-1} .

En el espectro Raman del ligante *L* (Figura 19), se observan dos bandas en 1597 y 1588 cm^{-1} que se asignan a las vibraciones $\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$. En 1563 cm^{-1} se encuentra la banda asignada a la vibración $\text{C}=\text{C}$ del sistema α,β -insaturado, que se confirma con la presencia de la banda en 824 cm^{-1} , asignada al grupo $\text{C}=\text{C}-\text{H}$. La presencia del grupo ditiocarbonilo se confirma por la presencia de las bandas en 1242 cm^{-1} que se asigna a la vibración $\text{C}=\text{S}$, la banda de $\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$ en 999 cm^{-1} y por la banda $\text{C}-\text{S}$ en 608 cm^{-1} .

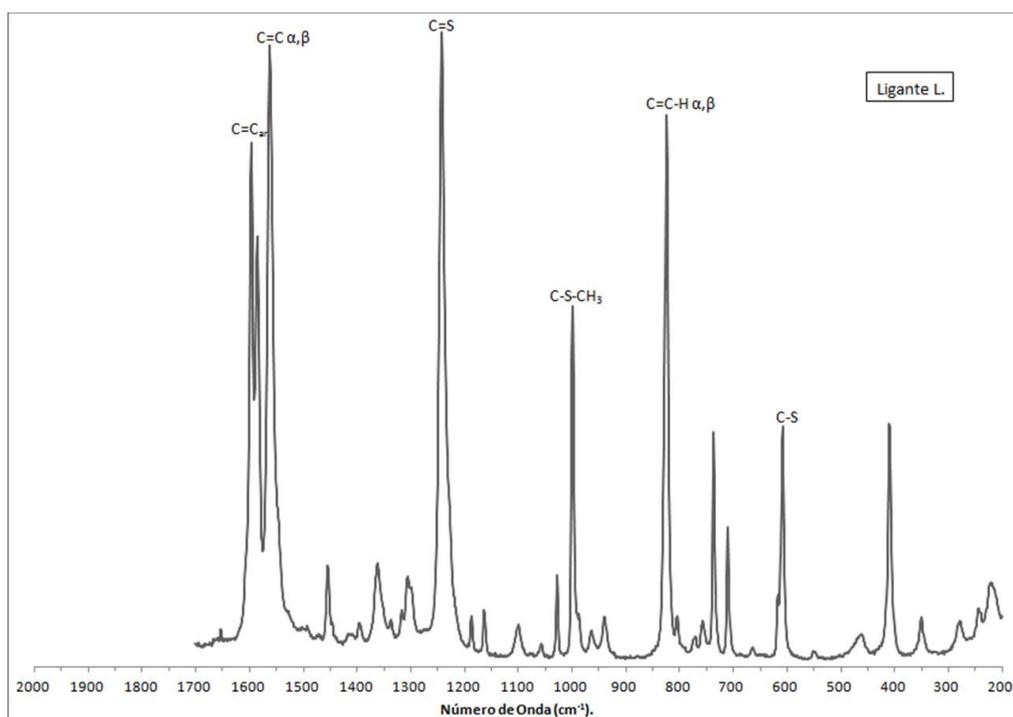


Figura 19. Espectro Raman del ligante *L*.

El espectro Raman del complejo NiL_2 (Figura 20) muestra una banda de vibración $\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$ 1598 cm^{-1} a diferencia del ligante donde se observan dos. En 1533 cm^{-1} se localiza la banda de vibración del sistema α,β -insaturado, desplazada en 30 cm^{-1} hacia número de ondas más bajos, sin embargo la banda de vibración $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ presenta un desplazamiento no significativo respecto al ligante, localizándose en 829 cm^{-1} .

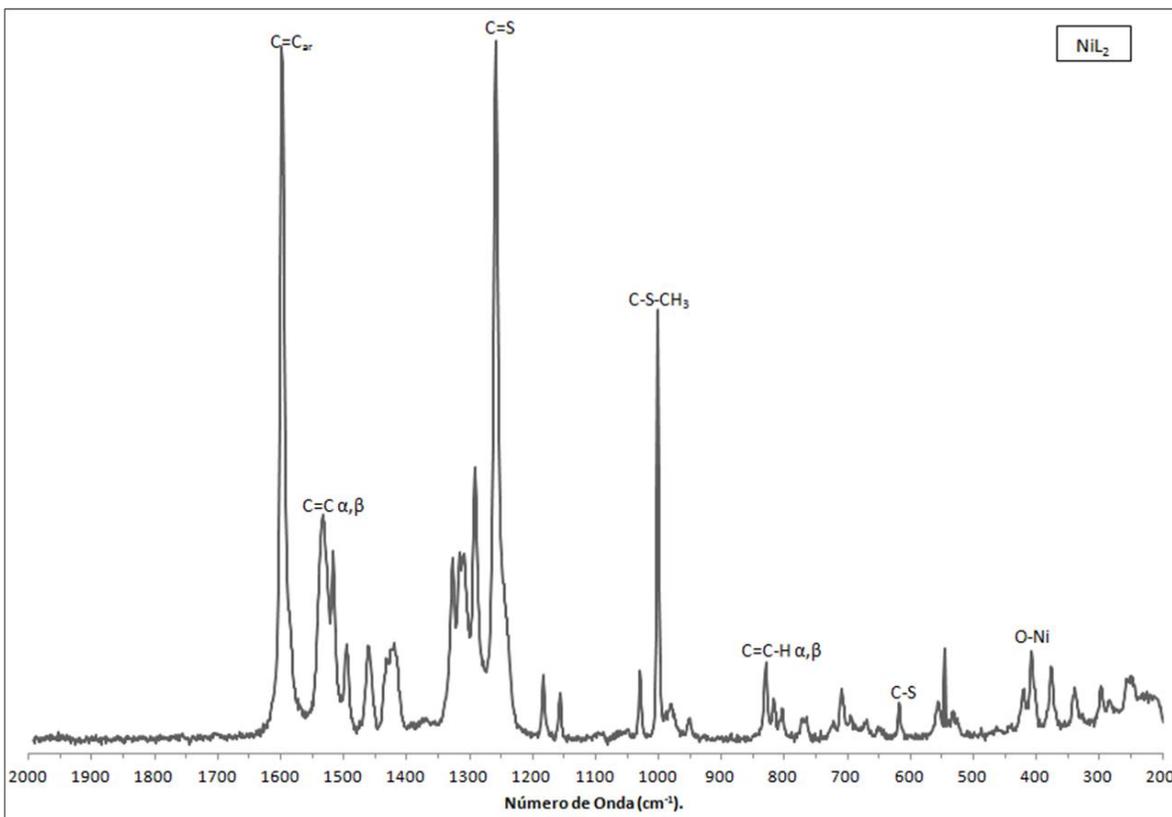


Figura 20. Espectro Raman del complejo NiL₂.

En 1259 cm^{-1} se encuentra la vibración del enlace C=S del grupo tiocarbonilo, desplazándose 17 cm^{-1} hacia energías más altas. Este hecho pone en evidencia la retro-coordinación provocada por el enlace al átomo de níquel. En 1001 cm^{-1} se encuentra la banda C-S-CH₃ del ditióéster, así como una banda en 617 cm^{-1} que confirma el enlace C-S desplazada en 9 cm^{-1} hacia energías mayores.

La presencia del enlace O-Ni se puede confirmar con la banda en 407 cm^{-1} , la cual se encuentra en región típica de los enlaces del tipo O-M ($438\text{ a }270\text{ cm}^{-1}$)²¹. En el espectro Raman del ligante se observa una banda de intensidad media en 410 cm^{-1} que se puede deber a vibraciones de deformación del ciclo aromático²². En el complejo NiL₂, dicha banda se sobrepone a vibración del enlace O-Ni.

En el espectro del complejo [NiL₂(py)₂] (Figura 21), se puede apreciar una banda en 1596 cm^{-1} asignada a la vibración del enlace C=C_{ar}. En 1530 cm^{-1} se encuentra la banda de vibración C=C del sistema α,β-insaturado, confirmándola con la vibración C=C-H en 818

cm^{-1} , la cual se encuentra desplazada en 11 cm^{-1} hacia energías menores respecto al complejo NiL_2 y en 14 cm^{-1} hacia energías menores con respecto al ligante L . Este desplazamiento hacia menores energías indica el enriquecimiento del anillo quelato por la coordinación de la piridina al átomo de níquel.

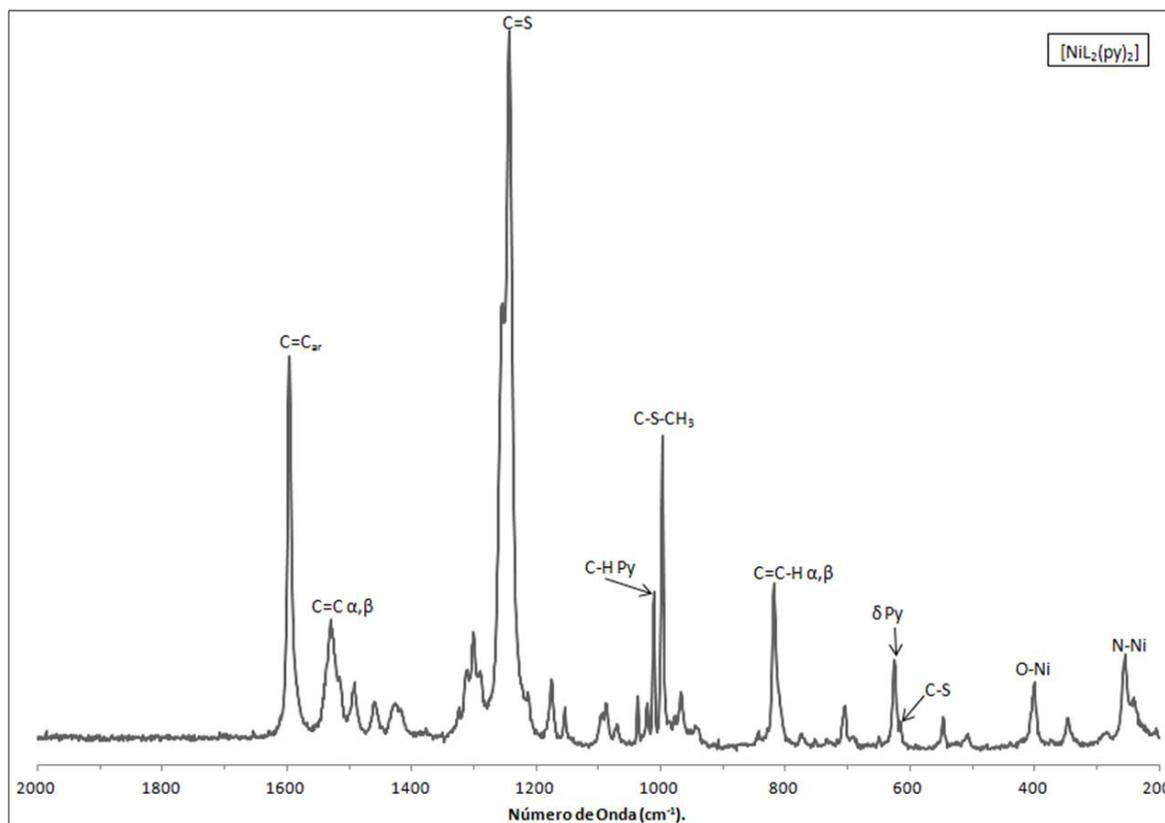


Figura 21. Espectro Raman del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$.

Por otro lado, en 1244 cm^{-1} se localiza la banda de vibración $\text{C}=\text{S}$ desplazada en 15 cm^{-1} hacia menores números de onda con respecto al complejo NiL_2 por la coordinación de la piridina. En 997 cm^{-1} se encuentra la banda correspondiente al enlace $\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$ del grupo ditioéster, así mismo, en 615 cm^{-1} se puede ver la presencia de la banda del enlace $\text{C}-\text{S}$ desplazada en 7 cm^{-1} hacia energías mayores con respecto al ligante L .

La banda en 400 cm^{-1} se asigna a la vibración del enlace $\text{Ni}-\text{O}$, así mismo, la banda en 255 cm^{-1} asignada a la vibración del enlace $\text{Ni}-\text{N}^{20}$, lo cual confirma la coordinación de las moléculas de piridina. En el espectro se observan dos bandas correspondientes a la piridina, la primera de ellas en 1011 cm^{-1} debida a la deformación dentro del plano del

enlace C-H, y la segunda en 626 cm^{-1} asignada a la deformación del plano del anillo piridínico.

Para el espectro Raman del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ (Figura 22), se observa en 1597 cm^{-1} una banda correspondiente a $\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$. Las bandas del sistema $\text{C}=\text{C}$ α,β -insaturado se localizan en 1530 cm^{-1} y la banda en 818 cm^{-1} . Se asignó a la vibración $\text{C}=\text{C}-\text{H}$.

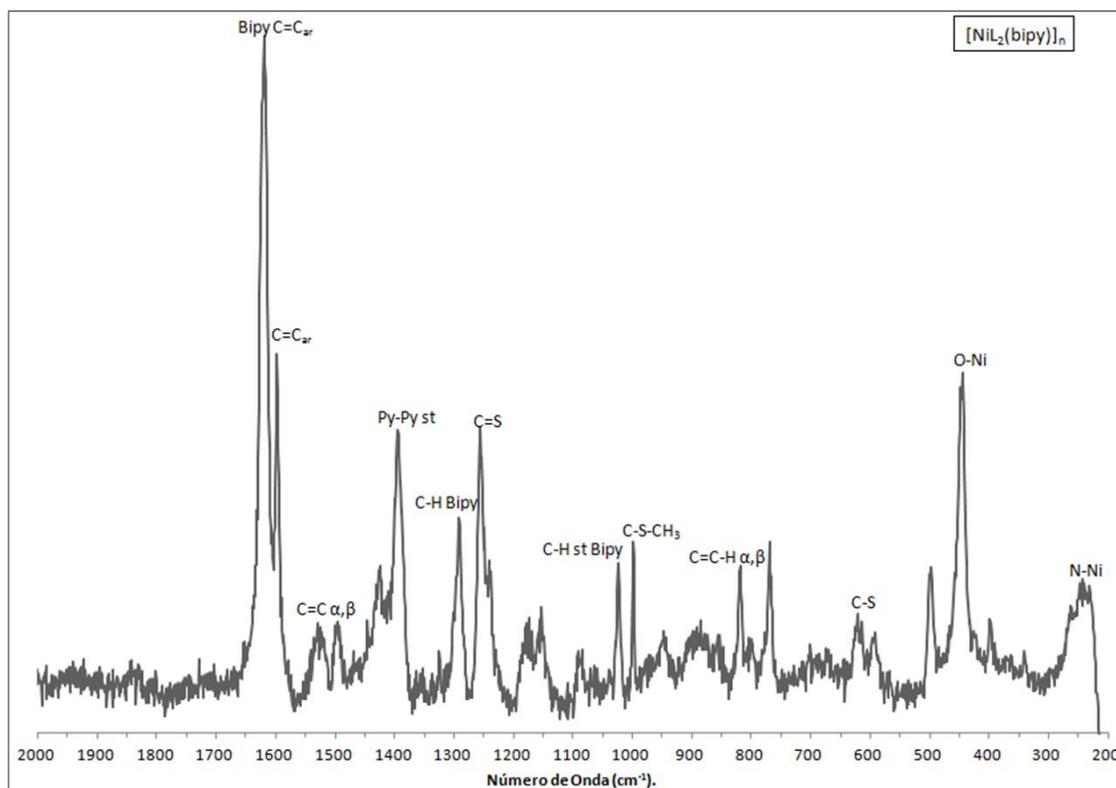


Figura 22. Espectro Raman del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.

En 1255 cm^{-1} se encuentra la banda asignada al enlace $\text{C}=\text{S}$, desplazada 11 cm^{-1} hacia menores números de onda con respecto al complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$, y 4 cm^{-1} hacia menores números de onda con respecto al complejo NiL_2 y en 13 cm^{-1} con hacia energías mayores con respecto al ligante L . El desplazamiento con respecto al ligante resulta insignificante. Sin embargo debido a la presencia del puente bipyridina deslocaliza la densidad electrónica del complejo. La banda $\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$ se presenta en 999 cm^{-1} y la vibración $\text{C}-\text{S}$ que se encuentra en 621 cm^{-1} que se ha desplazado 13 cm^{-1} hacia energías mayores en comparación con el ligante; 4 cm^{-1} hacia energías mayores con respecto al complejo NiL_2 y en 6 cm^{-1} hacia energías mayores con respecto al complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$.

La banda O-Ni sufre un gran desplazamiento con respecto al complejo NiL_2 (38 cm^{-1} hacia números de onda mayores) y al complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ (45 cm^{-1} hacia números de onda mayores), localizándose en 445 cm^{-1} . La densidad electrónica sobre el enlace Ni-O aumenta debido a la retro-coordinación.

La presencia de la 4,4'-bipiridina coordinada se confirma con la banda del enlace N-Ni en 243 cm^{-1} , la cual presenta un desplazamiento en 12 cm^{-1} hacia números de onda menores en comparación con el complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$. Este debilitamiento del enlace se debe a la distribución de la densidad electrónica de NiL_2 a través de los puentes 4,4'-bipiridina. La presencia de la 4,4'-bipiridina se puede confirmar por la banda en 1619 (vibración $\text{C}=\text{C}_{ar}$), 1396 cm^{-1} (Py-Py_{st}), además de las bandas en 1291 y 1023 cm^{-1} de la vibración C-H dentro del plano.

La Tabla 8 muestra el resumen de las señas más importantes observadas en los espectros Raman de los compuestos estudiados.

Tabla 8. Resumen de las bandas observadas en los espectros Raman.

Vibración	Ligante L	NiL_2	$[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$	$[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$
$\text{C}=\text{C}_{ar}$	1547 / 1588	1598	1596	1597
$\text{C}=\text{C } \alpha,\beta$	1563	1533	1530	1530
$\text{C}=\text{S}$	1242	1259	1244	1255
$\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$	999	1001	997	999
$\text{C}=\text{C}-\text{H } \alpha,\beta$	824	829	818	818
$\text{C}-\text{S}$	608	617	615	621
O-Ni	-	407	400	445
N-Ni	-	-	255	243
C-H py	-	-	1011	-

Vibración	Ligante L	NiL ₂	[NiL ₂ (py) ₂]	[NiL ₂ (bipy)] _n
Py _δ	-	-	626	-
C=C _{ar} bipy	-	-	-	1619
Py-Py _{st}	-	-	-	1396
C-H _{ip} bipy	-	-	1291	023

14.11 ESTUDIOS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹H.

Para evaluar los cambios en la estructura del ligante y sus complejos de níquel(II) se llevaron a cabo estudios de RMN de ¹H del ligante, de los complejos NiL₂ y [NiL₂(py)₂], así como del polímero [NiL₂(bipy)]_n, en CDCl₃ a temperatura ambiente. En general, la coordinación de los ligantes al centro metálico modifica los desplazamientos químicos de los átomos de hidrógeno del ligante.

En el espectro de RMN de ¹H (Figura 23) del ligante (L) se observa en 2.67 ppm. una señal simple que integra para 3 átomos de hidrógeno correspondientes al grupo metilo del grupo ditioéster (H-10). Una señal simple en 6.97 ppm que integra para un hidrógeno, se asigna al hidrógeno vinílico (H-2). En 7.89 ppm una señal doble que integra para 2 hidrógenos se asigna a H-5 y H-9 del anillo aromático en posición orto al sustituyente, con una constante de acoplamiento de ¹J_{H-H} = 6.6 Hz. Alrededor de 7.60 ppm. se observa una señal múltiple formada por dos señales triples. Una señal triple centrada en 7.45 que integra para 2 hidrógenos con una constante de acoplamiento de ¹J_{H-H} = 7.5 Hz y ¹J_{H-H} = 7.2 Hz corresponde a los hidrógenos H-6 y H-8 del anillo aromático. Una señal triple en 7.50 ppm. que integra para un átomo de hidrógeno con una constante de acoplamiento de ¹J_{H-H} = 7.2 Hz, corresponde al hidrógeno H-7 del anillo aromático.

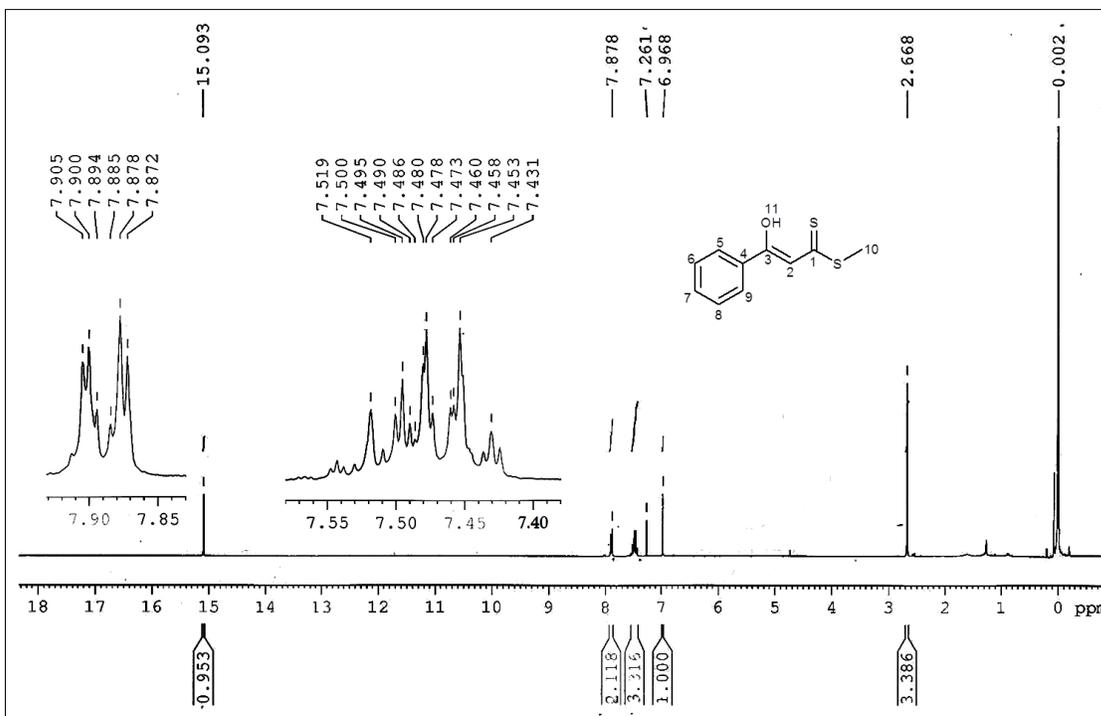


Figura 23. Espectro de RMN de ¹H del ligante (L).

Por último se observa una señal simple en 15.09 ppm que integra para un hidrogeno correspondiente al hidrogeno del grupo OH. Este átomo de hidrógeno se encuentra desplazado hacia frecuencias altas debido a que está formando un puente de hidrogeno intramolecular con el átomo de azufre del grupo tiocarbonilo y a la resonancia del fragmento OCCCS.

El análisis del espectro de RMN de ¹H del complejo NiL₂ (Figura 24), muestra que se llevo a cabo la coordinación del ligante al átomo de níquel dado que desaparece la señal del hidrogeno H-11 en 15 ppm, además de los desplazamientos que tienen las demás señales del ligante.

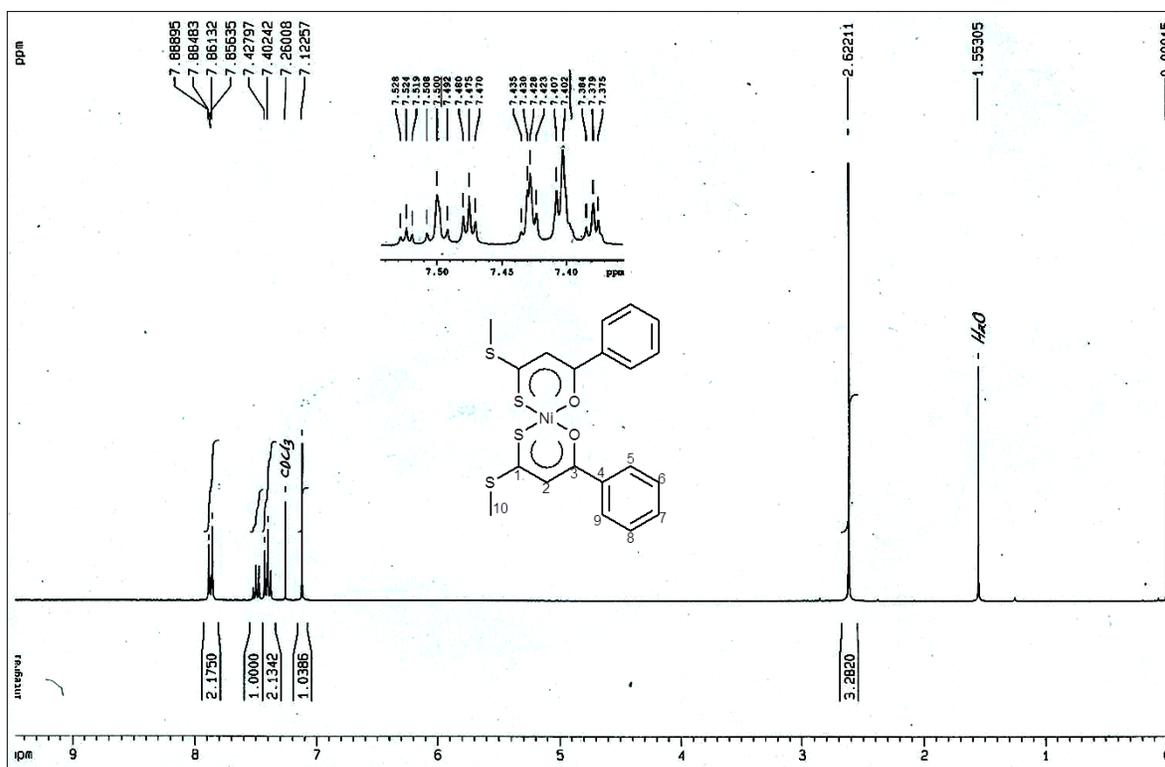


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H del complejo NiL_2 .

Se observa una señal simple en 2.62 ppm que integra para 3 hidrógenos, correspondiente a los hidrógenos H-10 del grupo metilo ditioéster. Esta señal no sufre un desplazamiento apreciable después de la coordinación. En 7.12 ppm se observa una señal simple atribuido al hidrogeno vinílico (H-2), desplazado 0.15 ppm a frecuencias mayores respecto al ligante debido a la coordinación. Una señal tiple en 7.4 ppm que integra para dos hidrógenos (H-6 y H-8) se observa desplazada 0.05 ppm hacia frecuencias menores con respecto al ligante. La señal de 7.49 ppm., se observa como una señal tiple asignado al hidrogeno H-7 sin un desplazamiento significativo, por último el doblete en 7.87 ppm es asignado a los hidrógenos H-5 y H-9 en la posición orto del ciclo aromático.

En los espectros de RMN de ^1H , tanto el complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ como para el polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ se observan señales muy anchas debido al paramagnetismo de estos compuesto. Esto se puede asociar a que al tiempo de relajación nuclear espín-red se hace más rápido por la interacción del espín nuclear con los electrones desapareados del centro metálico. Dado que el espín nuclear sufre de un proceso de relajación muy lento, tiene como consecuencia señales delgadas. Al interaccionar con un centro paramagnético

la velocidad de relajación aumenta, causando el ensanchamiento de las señales. Como el tiempo de relajación del núcleo es muy corto se obtienen espectros con desplazamientos químicos muy grandes. La amplitud de las señales conduce a una disminución en la altura del pico, que puede afectar la relación de señal-ruido²³.

Los desplazamientos químicos y la relajación en sistemas diamagnéticos se deben esencialmente al efecto de apantallamiento del campo magnético de los electrones que rodean a cada núcleo resonante. La existencia de electrones desapareados (con espín electrónico S) altera sustancialmente el campo magnético observado por estos núcleos resonantes (con espín electrónico I). La interacción “espín electrónico-núcleo resonante”, denominada acoplamiento hiperfino, modifica los niveles de energía y la relajación de dicho núcleo. Son dos los mecanismos que dan origen al acoplamiento hiperfino, el acoplamiento de contacto y el acoplamiento dipolar.

El acoplamiento de contacto o de Fermi, se produce a través de enlaces químicos, es decir, se debe a la existencia de enlaces covalentes entre el núcleo resonante y el espín electrónico desapareado. Este acoplamiento es activo siempre que el núcleo resonante se encuentra en una región no nula del orbital molecular con densidad electrónica desapareada. La densidad de espín desapareado interacciona con los núcleos a través de orbitales del tipo s porque son los únicos orbitales que presentan una densidad electrónica finita en el núcleo. El acoplamiento dipolar o de pseudocontacto proviene de la interacción a través del espacio entre los momentos magnéticos de los dipolos del núcleo resonante y de los electrones desapareados.

La primera consecuencia del acoplamiento “espín desapareado-núcleo resonante” es el desplazamiento hiperfino (o isotrópico). El desplazamiento químico observado por un núcleo resonante (δ^{exp}), en un sistema con electrones desapareados es la suma de dos contribuciones (Ecuación 2):

$$\delta^{exp} = \delta^{dia} + \delta^{para} \quad \text{Ecuación 2.}$$

Donde (δ^{dia}) representa el desplazamiento químico que observaría dicho núcleo en la misma estructura si no existiera centro paramagnético y (δ^{para}) es el desplazamiento hiperfino o isotrópico que representa la contribución del acoplamiento hiperfino entre los electrones desapareados y el núcleo resonante al desplazamiento químico. Este

desplazamiento hiperfino a su vez puede provenir de dos tipos de interacciones diferentes en función del tipo de acoplamiento (Ecuación 3):

$$\delta^{para} = \delta^{con} + \delta^{pc} \quad \text{Ecuación 3.}$$

Donde (δ^{con}) es la contribución de contacto o fermi y (δ^{pc}) es la contribución dipolar o de pseudocontacto. El desplazamiento de contacto depende de la orientación de la molécula en el campo magnético.

La contribución de contacto se transmite mediante dos mecanismos. El primero de ellos es por transferencia directa de densidad electrónica (deslocalización del espín) a través de los enlaces covalentes. La magnitud del desplazamiento hiperfino debida a este mecanismo decae drásticamente con el número de enlaces: deja de ser generalmente significativo para más de cuatro enlaces.

El segundo mecanismo es por polarización del espín. La polarización del espín se produce si el electrón desapareado se sitúa en un orbital con una probabilidad no nula de ocupar la misma región del espacio que un orbital adyacente ocupado. Los dos electrones de este último orbital se polarizan en sentido contrario. Esta polarización se puede transmitir a los electrones del orbital contiguo, los cuales se polarizan en el mismo sentido que los electrones desapareados²⁴.

En el espectro de ^1H RMN del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ (Figura 25) se observan un ensanchamiento en las señales causadas por el centro paramagnético, siendo los átomos de hidrógeno más afectados los más cercanos al átomo de níquel.

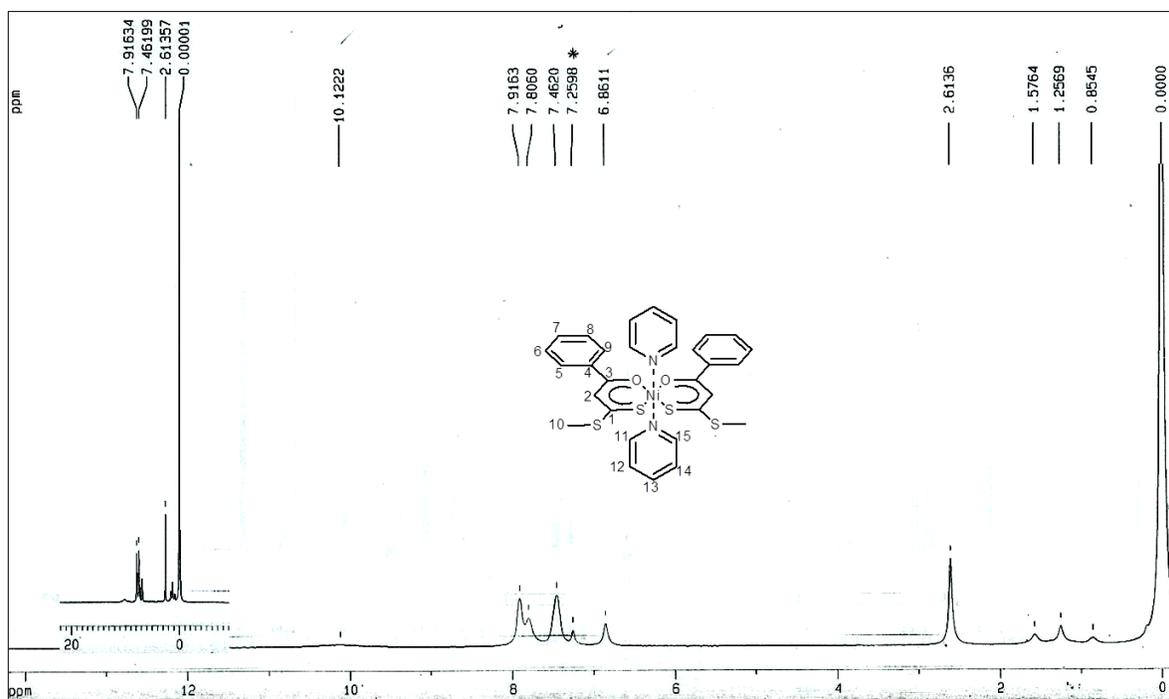


Figura 25. Espectro de RMN ^1H del polímero $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$.

Una señal simple en 2.61 ppm se asigna al H-10, que integra para 3 hidrógenos. Esta señal no se ve desplazada por la coordinación de la piridina respecto al complejo NiL_2 . La señal en 6.86 ppm se asigna al hidrógeno H-2 que integra para 1 hidrógeno. Esta señal se desplaza hacia frecuencias menores respecto a la señal del complejo NiL_2 . Las moléculas de piridina coordinadas se encuentran donando densidad electrónica al átomo de níquel. La densidad en el níquel se transfiere por retro-coordinación hacia los átomos de oxígeno y azufre deslocalizándose por la resonancia del anillo quelato hacia el carbono vinílico. Por otro lado, al encontrarse a 4 enlaces covalentes del centro paramagnético de níquel, el desplazamiento de H-2 se ve alterado por las contribuciones paramagnéticas de contacto, como puede verse en la Tabla 9.

Entre 7.0 – 8.0 ppm se observa una señal ancha que corresponden a los hidrógenos 5 – 9 y 12 – 14. En 7.46 ppm se encuentran sobrepuestas en una señal en que integra para 8 hidrógenos, las señales para los átomos de hidrógenos H-6, H-7, H-8 y H-13. Los hidrógenos H-6 y H-8 del anillo aromático, por su lejanía al centro paramagnético solo interactúan por el mecanismo de polarización, cuya contribución es muy pequeña, al igual que el hidrógeno H-7 en la posición *para* del ciclo aromático.

Sin embargo el hidrogeno H-13, en la posición *para* de la piridina, se desplaza 0.23 ppm hacia frecuencias mayores respecto a la piridina sin coordinar. En dicho desplazamiento se tienen que considerar las contribuciones de la coordinación y del centro paramagnético. Estas últimas presentan poca influencia en el desplazamiento debido a su distancia al centro metálico. En 7.81 ppm se encuentran los hidrógenos H-12 y H-14 correspondientes a los hidrógenos *meta* de la piridina, los cuales se ven afectados de manera predominante por las contribuciones de pseudocontacto que las de contacto, dado que se encuentran a 4 enlaces del centro paramagnético.

La señal en 7.92 ppm que integra para 4 hidrógenos corresponde a los hidrógenos H-5 y H-9. Al estar a 5 enlaces covalentes del centro paramagnético disminuyen las contribuciones de contacto por lo que es posible que las interacciones a través del espacio sean más importantes para éstos.

Una señal muy ancha en 10.12 ppm se asigno a los hidrógenos H-11 y H-15 correspondientes a la posición *orto* de la piridina. Estos átomos de hidrógeno son los más cercanos al centro paramagnético, por lo que presentan un desplazamiento químico inusual, el cual puede relacionarse a la contribución de Fermi, el acoplamiento dipolar con el centro paramagnético, así como por la donación de densidad electrónica que efectúa a la piridina al centro metálico de níquel. La Tabla 9, muestra el resumen de las contribuciones paramagnéticas y diamagnéticas a los hidrógenos del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$.

Tabla 9. Desplazamiento químico y contribuciones paramagnéticas (δ_{para}) y diamagnéticas (δ_{dia}) de los hidrógenos del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$.

Hidrogeno	δ^{exp}	$\delta^{\text{dia}} (\text{NiL}_2)$	δ^{para}
H-2	6.86	7.12	-0.26
H-5, H-9	7.92	7.87	0.05
H-6, H-8	7.46	7.40	0.06
H-7	7.46	7.50	-0.04
H-10	2.61	2.62	-0.01

Hidrogeno	δ^{exp}	$\delta^{\text{dia}} (\text{NiL}_2)$	δ^{para}
H-11, H-15	10.12	8.59	1.53
H-12, H-14	7.81	7.62	0.19
H-13	7.46	7.23	0.23

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 26) para el polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ se observa un ligero desplazamiento de las señales respecto al complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ y el ensanchamiento de las señales causadas por el centro paramagnético, de igual forma que en el complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$.

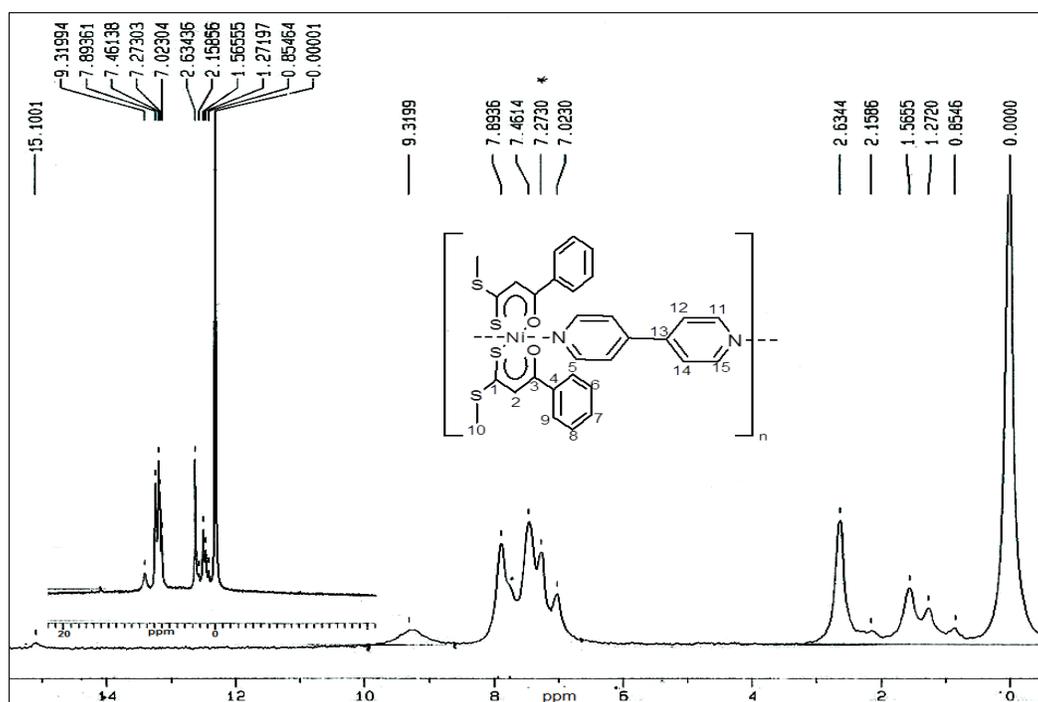


Figura 26. Espectro de RMN ^1H del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.

Dado que la 4,4'-bipiridina se encuentra donando densidad electrónica, ocurre una desprotección de los átomos de hidrogeno de los ciclos aromáticos de esta misma. Este fenómeno se observa en el desplazamiento hacia frecuencias altas de los hidrógenos *orto* de la bipiridina en comparación con las señales de la 4,4'-bipiridina sin coordinar (Tabla

10). Así mismo se observa que el ambiente rico en electrones del átomo de níquel al estar coordinado con la 4,4'-bipiridina, promueve un desplazamiento hacia frecuencias bajas por parte del átomo de hidrogeno vinílico del ligante (H-2).

Tabla 10. Desplazamiento químico y contribuciones paramagnéticas (δ^{para}) y diamagnéticas (δ^{dia}) de los hidrógenos del polímero $[NiL_2(bipy)]_n$.

Hidrogeno	δ^{exp}	δ^{dia}	δ^{para}
H-2	7.02	7.12	-0.10
H-5, H-9	7.89	7.87	0.02
H-6, H-8	7.46	7.40	0.06
H-7	7.46	7.50	-0.04
H-10	2.63	2.62	0.01
H-11, H-15	9.32	8.74	0.58
H-12, H-14	7.72	7.53	0.19

La señal ancha en 2.63 ppm que integra para 3 hidrógenos se asigna al hidrogeno H-10, correspondiente a los hidrógenos del metilo del grupo ditioéster, el cual se afecta mínimamente por la coordinación de la 4,4'-bipiridina. Estos hidrógenos por su lejanía al centro paramagnético únicamente tienen contribuciones de pseudocontacto. La señal en 7.02 ppm integra para un hidrógeno correspondiente a los hidrógenos vinílicos (H-2). Estos hidrogeno son los más afectados en los ligantes *L* por la coordinación, debido al enriquecimiento de la densidad electrónica causada por la resonancia del anillo quelato y la retrodonación del níquel.

Además, al encontrarse a cuatro enlaces del centro paramagnético el ensanchamiento de esta señal es causado por las contribuciones de contacto. En 7.46 ppm se encuentran traslapadas las señales correspondientes a los hidrógenos H-6, H-7 y H-8, correspondientes a los hidrógenos del ciclo aromático de los ligantes *L*. La señal en 7.72 ppm que integra para dos hidrógenos, se asigna a H-12 y H-14 correspondientes a la

posición 2, 2', 4 y 4' de la 4,4'-bipiridina, los cuales se encuentran desprotegidos por la donación electrónica al metal con respecto a la 4,4'-bipiridina (7.53 ppm²⁵). Estos hidrógenos se encuentran afectados por las contribuciones de contacto y pseudocontacto, donde las primeras están más favorecidas.

La señal ancha en 7.89 ppm se asigna a los hidrógenos H-5 y H-9 del ciclo aromático del ligante *L*. Estos hidrógenos a cinco enlaces del átomo de níquel, deben presentar menores contribuciones de contacto, y en mayor medida contribuciones de pseudocontacto. Los hidrógenos que se ven más afectados por los centro paramagnéticos son los hidrógenos H-11 y H-15 de la 4,4'-bipiridina que aparecen como una señal ancha y débil en 9.32 ppm. Esta señal presenta un mayor desplazamiento debido a encontrarse a 3 enlaces del centro metálico, lo que causa un acoplamiento más fácil al centro paramagnético. La Tabla 11 muestra un resumen de los desplazamientos químicos de los compuestos estudiados. Es importante notar que los átomos de hidrógeno más afectados son el vinílico (H-2) en el ligante *L* y los hidrógenos del ligantes piridínico.

Tabla 11. Resumen de los desplazamientos químicos registrados desde el Ligante hasta el polímero [NiL₂(bipy)]_n.

Hidrógenos	Ligantes		NiL ₂	[NiL ₂ (py) ₂]	[NiL ₂ (bipy)] _n
H-2	6.97		7.12	6.86	7.02
H-5, H-9	7.89		7.87	7.92	7.89
H-6, H-8	7.45		7.40	7.46	7.46
H-7	7.50		7.49	7.46	7.46
H-10	2.67		2.62	2.61	2.63
	Piridina	Bipiridina			
H-11, H-15	8.59	8.74	-	10.12	9.32
H-12, H-14	7.62	7.53	-	7.81	7.72
H-13	7.83	-	-	7.46	-

En la Tabla 11 se puede observar que los hidrógenos vinílicos (H-2) se ven desprotegidos por la donación de densidad electrónica del ligante al metal. Sin embargo, al coordinarse la piridina, además del ensanchamiento de las señales por el centro paramagnético, los hidrógenos vinílicos incrementan su densidad electrónica debido a la retro-coordinación del metal hacia el anillo quelato. Cuando se hace la coordinación de la 4,4'-bipiridina el desplazamiento químico observado muestra un desplazamiento menor, ya que la densidad electrónica se puede deslocalizar a través de la cadena polimérica.

Al llevarse a cabo la coordinación de la piridina²⁶, las señales de los átomos de hidrógenos se desprotegen por la donación hacia el centro metálico y por el efecto del centro paramagnético. Los más afectados son los hidrógenos en posiciones orto y para, mientras que los hidrógenos en posición meta se afectan menos.

Si se compara los desplazamientos químicos del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ con los observados en el polímero, los desplazamientos cambian hacia campos bajos. Este resultado se explica dado que en el complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ se puede considerar como un sistema cerrado donde la densidad electrónica donada por las piridinas permanece deslocalizada en los anillos quelatos. En cambio, en el polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ dicha densidad esta deslocalizada gracias a los puentes que forman la 4,4'-bipiridina de una unidad de NiL_2 a otra. Si se comparan los hidrógenos H-11, H-12, H-14 y H-15 del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ con el polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ se observa que el desplazamiento hacia campos bajos son menores en el polímero que en el complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$. Sin embargo, hay que tener en cuenta que dicho desplazamiento considera también el cambio del ligante y los efectos paramagnéticos.

14.12 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X (XPS).

Se llevo a cabo el análisis por XPS de los complejos NiL_2 y $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ para conocer el ambiente químico de los átomos que los conforman. Las condiciones en la cuales se llevaron cabo estos análisis resultan perjudiciales para el complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ por el alto vacío que se requiere, lo cual causa la descoordinación de las moléculas de piridina del complejo, impidiendo su análisis mediante esta técnica.

En el espectro XPS de baja resolución del complejo NiL_2 se observa la presencia de señales para los átomos de C, O, S y Ni (Figura 27). Los análisis de alta resolución para las regiones de los átomos de O, S y Ni, aportan más información sobre el ambiente químico de dichos átomos.

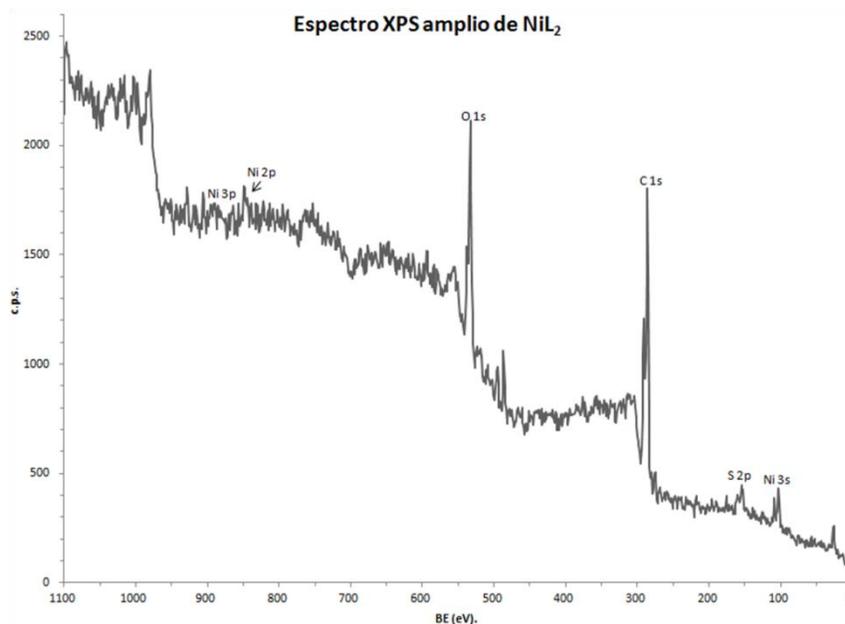


Figura 27. Espectro XPS de baja resolución del complejo NiL_2 .

En la región de níquel 2p (Figura 28), se puede observar dos picos bien definidos en 869.60 y 852.30 eV correspondientes a $\text{Ni } 2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$, debido al acoplamiento espín-orbital. Es importante resaltar que el valor del ancho a la altura media de las señales ($\text{FWHM} = 1.74$) indica la presencia de una sola especie de níquel ($\text{FWHM} = 1.56$). La separación entre picos es de 17.30 eV, valor que es similar al encontrado en compuestos como $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (17.40 eV²⁷) y Ni (17.30 eV²⁸). Además, la ausencia de señales satélites indica un comportamiento diamagnético (sin electrones desapareados) del centro metálico. La energía de enlace $2p_{3/2}$ es similar a la observada para NiS (852.8 eV²⁹) y NiO (853.4 eV³⁰).

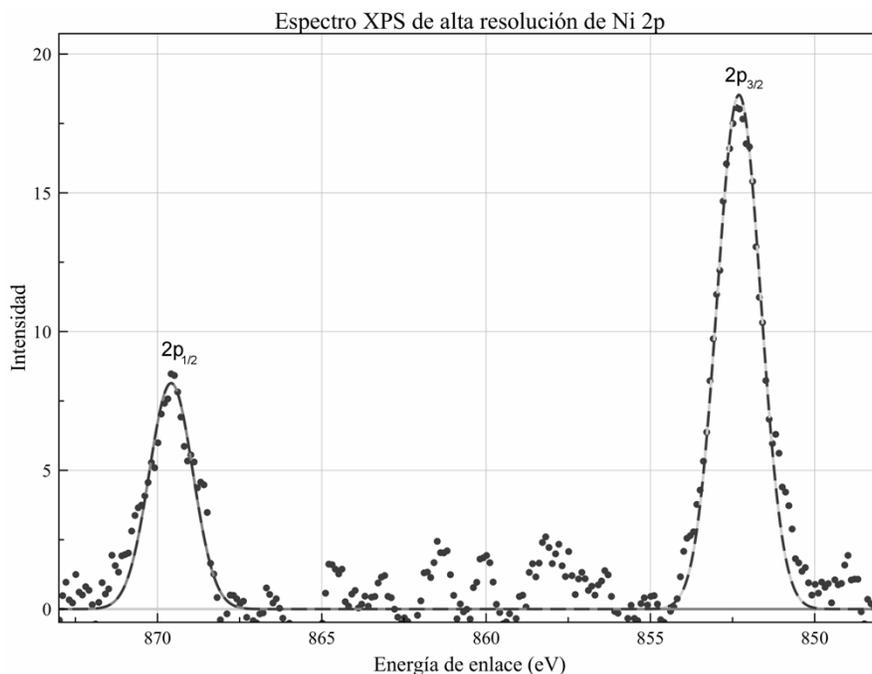


Figura 28. Espectro XPS de alta resolución de Ni 2p del complejo NiL₂. La línea punteada corresponde a la deconvolución de los picos.

En el espectro de alta resolución obtenido en la región para S 2p (Figura 29) muestra un ancho a la altura media de 2.54 eV, lo cual se considera superior al valor normal de 1.26 eV, por lo que el espectro se deconvolucionó en cuatro señales. El pico en 164.56 eV se asigna a S-C 2p_{1/2} y el pico en 163.49 eV a S-C 2p_{3/2}. La señal en 163.17 se asigna a S=C 2p_{1/2} el cual es un valor cercano a CH₃SH/Ni (163.92 eV³¹) y el pico en 162.24 eV se asigna a S=C 2p_{3/2}. El área relativa para el azufre con enlace sencillo carbono es de 46%, mientras que el enlace S=C es de 54%.

El desplazamiento de la señales de azufre hacia energías menores, nos sigue que se encuentra recibiendo densidad electrónica del átomo de níquel³².

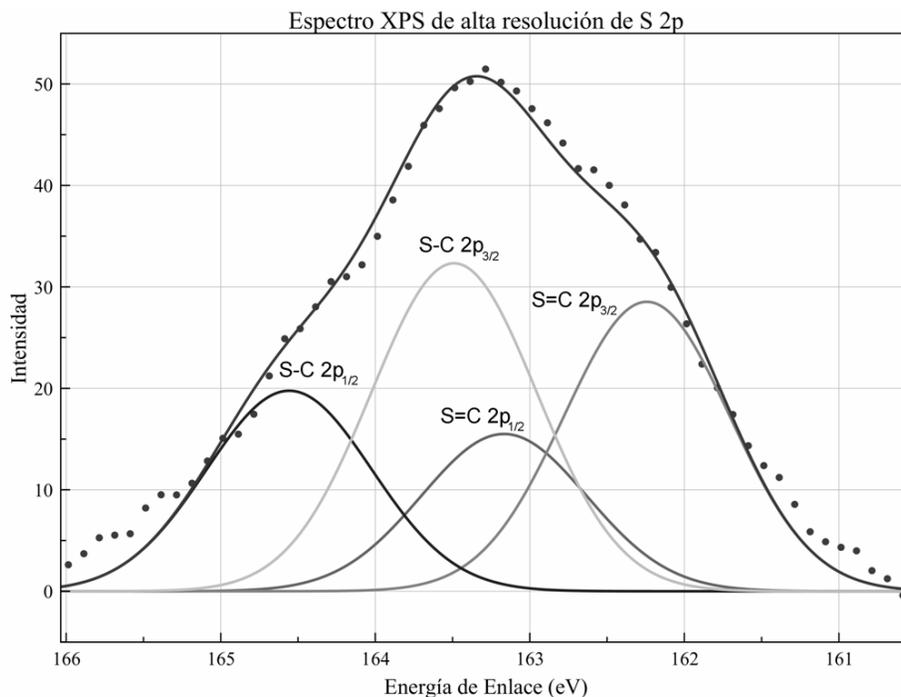


Figura 29. Espectro XPS de alta resolución de S 2p del complejo NiL₂. Las líneas solidas representan la deconvolución de la señal.

En el espectro XPS de alta resolución de O 1s (Figura 30), presenta también un valor alto del ancho a la altura media de la señal (FWHM = 2.28), siendo el valor normal de 1.56, lo cual indica la presencia de más de un ambiente químico para los átomos de oxígeno. Al realizar la deconvolución, se obtienen dos picos, uno en 529.94 eV asignado al enlace C=O y el segundo en 531.21 eV asignado al enlace C-O. Este enlace presenta un valor similar al valor para NiO (539.90 eV)³³.

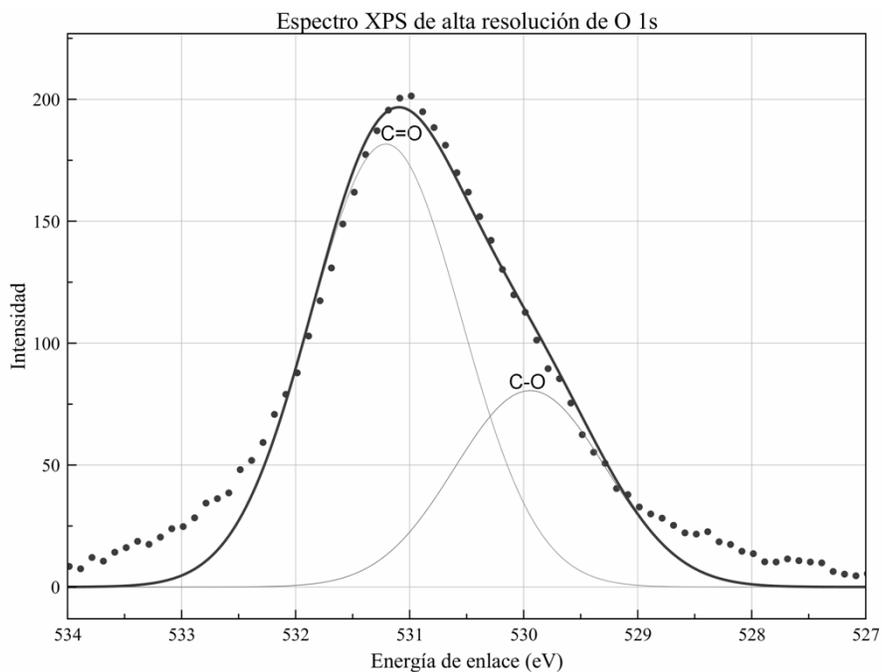
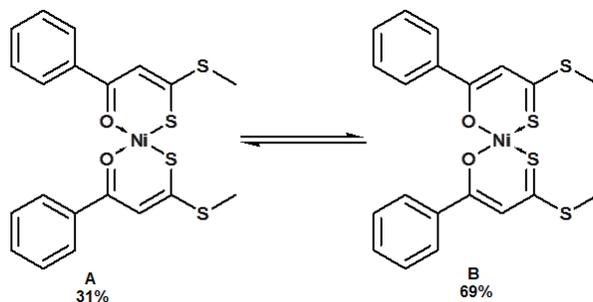


Figura 30. Espectro XPS de alta resolución de O 1s del complejo NiL₂. Las líneas solidas representan la deconvolución de la señal.

El área relativa para la curva del enlace C=O es de 31% mientras que para el enlace C-O es de 69%, lo cual resulta congruente con las áreas relativas de átomo de azufre. Por lo tanto la estructura predominante del complejo NiL₂ es la estructura **B** del Esquema 17:



Esquema 17. Estructuras posibles para el complejo NiL₂.

Tabla 12. Resumen de espectros XPS del complejo NiL₂.

Especie		Energía de Enlace	FWHM	% Área relativa
S-C	2p _{3/2}	163.49	1.26	54
	2p _{1/2}	164.56	1.26	
S=C	2p _{3/2}	162.24	1.26	46
	2p _{1/2}	163.17	1.26	
O-C	1s	531.21	1.56	69
O=C		529.94	1.56	31
Ni	2p _{3/2}	852.30	1.56	-
	2p _{1/2}	869.59	1.56	

Se obtuvo el espectro de XPS de alta resolución del polímero [NiL₂(bipy)]_n (Figura 31), donde es posible observar la presencia de C, S, y O. sin embargo más detalladamente se observan Ni y N. Se obtuvieron los espectros de alta resolución de O, S, Ni y N para obtener mayor información del ambiente químico de estos átomos y poderlos comparar con los encontrados en el complejo NiL₂. Se observaron cambios importantes en algunos espectros que dan evidencia del cambio de geometría de la molécula así como sus propiedades magnéticas.

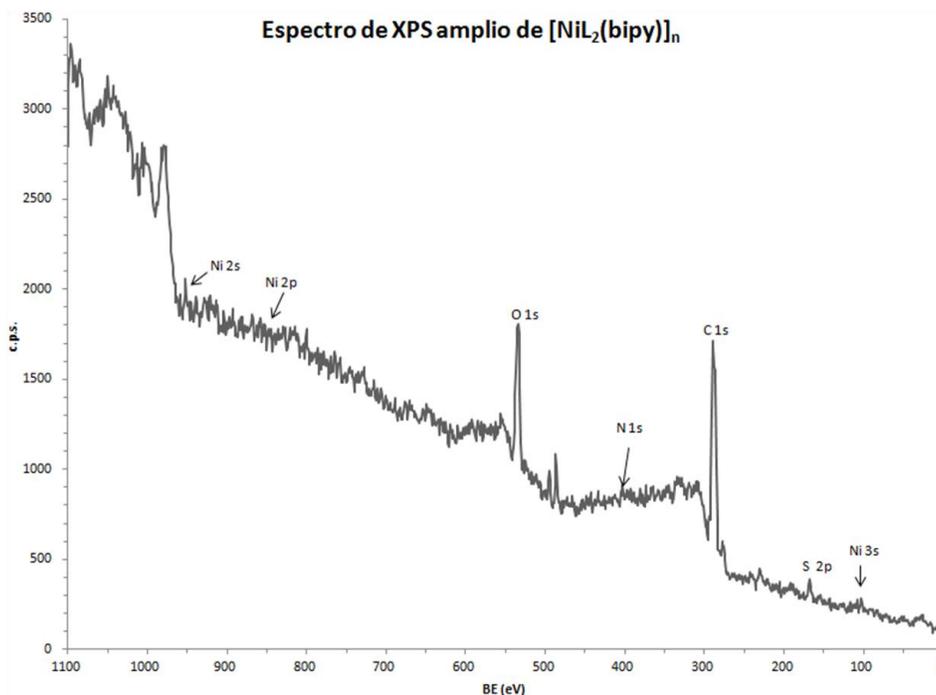


Figura 31. Espectro de XPS de baja resolución del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.

El espectro XPS de alta resolución para la región Ni 2p del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ (Figura 32) muestra un cambio muy importante en comparación con el espectro del complejo NiL_2 . Los picos encontrados presentaron un ancho a la altura media es de 1.84 eV. Se encontraron seis señales diferentes. Un pico en 874.97 eV, el cual es un valor inusual que se llega a observar en compuestos donde hay un puente entre Ni y otro metal³⁴, se asigna a los electrones del orbital $2p_{1/2}$ que presenta dos satélites en 874.97 y 883.47 eV. El pico más intenso se localiza en 857.47 eV que se asigna Ni $2p_{3/2}$ un valor parecido al de NiO (857.2 eV³⁵), que al igual que el pico en $2p_{1/2}$, se observan dos señales satélites en 857.67 y 865.94 eV. La separación entre los picos $2p_{3/2}$ - $2p_{1/2}$ es de 17.5 eV, valor similar al de $\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_2$ (17.5 eV³⁶) así como de $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (17.5 eV³⁷).

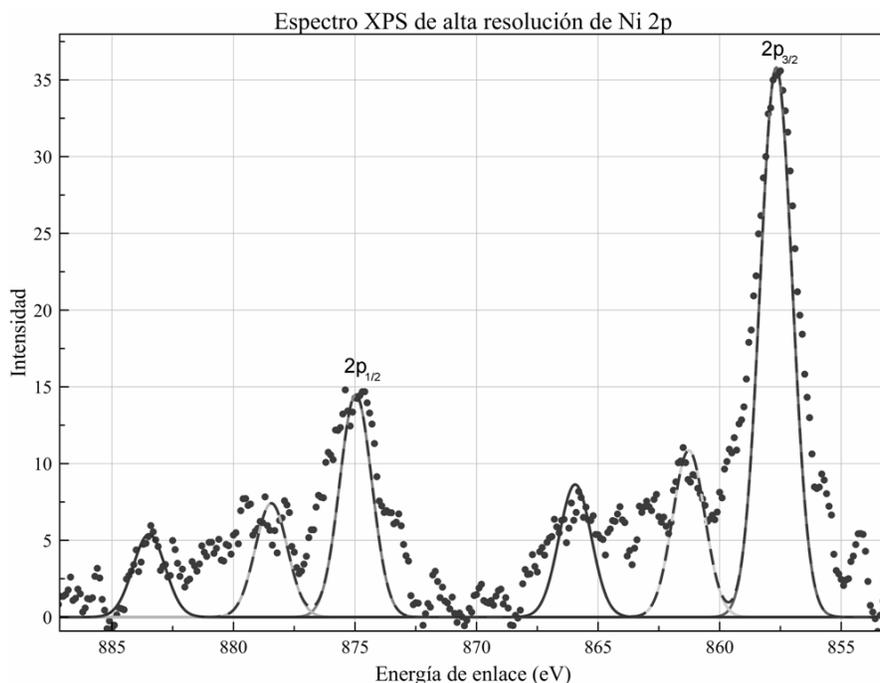


Figura 32. Espectro XPS de de alta resolución Ni 2p del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$. Las líneas solidas representan la deconvolución de la señal.

Que los valores para la energía de enlazamiento del Ni 2p en el polímero sean muy similares a la energía reportada para NiCl_2 (857.3 eV), sugiere la presencia de una red de transferencia de electrones de los ligantes al átomo de níquel³⁸, que se puede corroborar con la presencia de satélites en el espectro XPS de O 1s, por lo que los electrones desapareado se encuentra residiendo en parte en el ligante. El hecho de observar señales satélites que acompañan a los picos 2p del níquel es asociado a la promoción de electrones 3d del níquel a niveles desocupados, esto se nombra como el fenómeno “shake-up” que suelen ser asociados a compuestos paramagnéticos.

La presencia de dos satélites para Ni $2p_{3/2}$ puede ser causada por dos tipos de transiciones, 3d a 4s y 3d al ligante²⁹. Asimismo la energía de enlazamiento de Ni $2p_{3/2}$ aumenta dependiendo del tipo de geometría que el compuesto pueda presentar, en orden de plano cuadrado < tetraédrico < octahedrico²⁹. Sabiendo que para el compuesto NiL_2 , el cual se sabe que posee una geometría plano cuadrado, la energía de enlazamiento en $2p_{3/2}$ es menor que en el polímero, se puede suponer una geometría octaédrica, sin embargo al no tener un centro de inversión, se supondrá solo una hexacoordinación.

En el espectro de XPS de alta resolución del S 2p (Figura 33), se encontró que el ancho a la altura media de la curva es de 3.00 eV, mayor al valor típico de azufre (1.26 eV) por lo cual se llevo a cabo la deconvolución de la señal en cuatro picos diferentes. En 168.15 y 169.28 eV se encuentran los picos asignados al enlace S-C $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ respectivamente. Los picos en 166.63 y 167.57 eV corresponden al enlace S=C $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ correspondientemente. Las áreas relativas para el enlace S-C y S=C son 54% y 46%, lo cual indica una mayor existencia del enlace S-C, lo cuales son las mismas áreas relativas observado en el complejo NiL_2 .

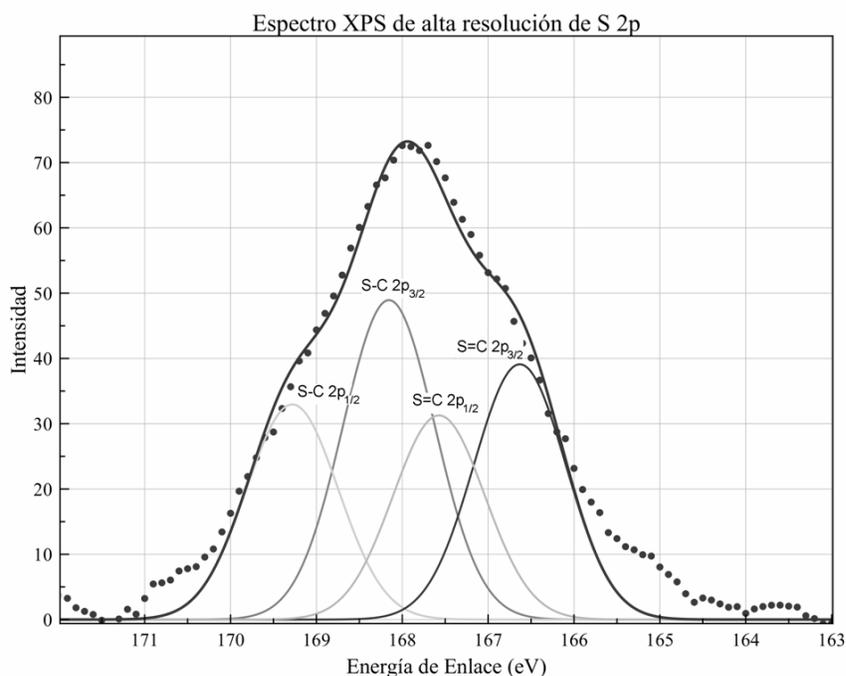


Figura 33. Espectro XPS de alta resolución S 2p del polímero $[NiL_2(bipy)]_n$. Las líneas solidas representan la deconvolución de la señal.

Para el espectro XPS de O 1s (Figura 34), se observa un ancho medio a la altura media de 3.59 eV, lo cual es mayor al valor normal (1.56 eV) por lo tanto la señal se deconvolucionarán cuatro señales. Los primer pico en 536.78 y 538.15 eV corresponden al poco asignado al enlace C-O y al satélite de la señal del enlace C-O. En 535 eV se encuentra un pico asignado a la señal C=O y en 536.13 eV se encuentra el satélite de esta señal. El área relativa para el enlace C=O es de 43%, mientras que para el enlace C-O es de 57%.

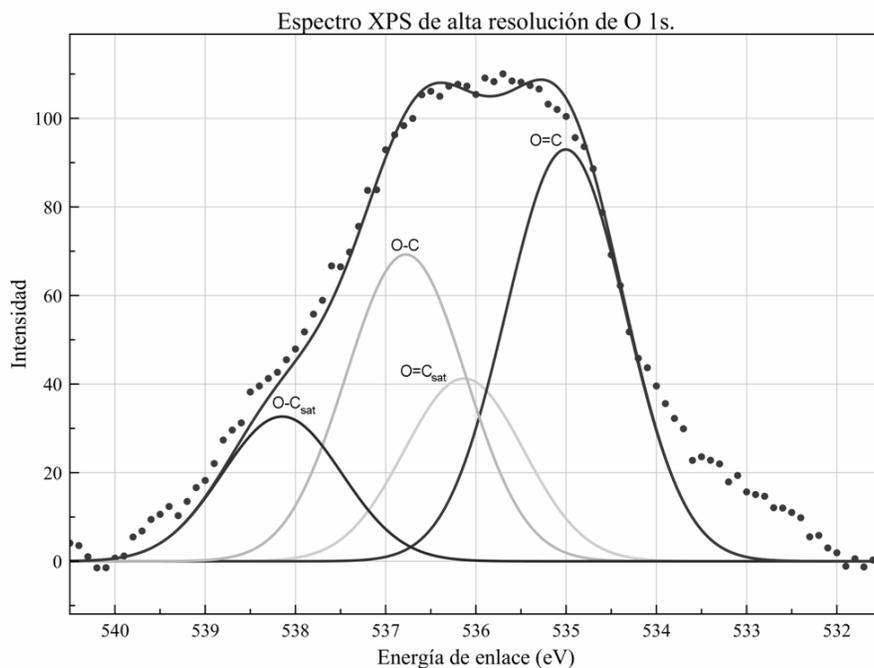
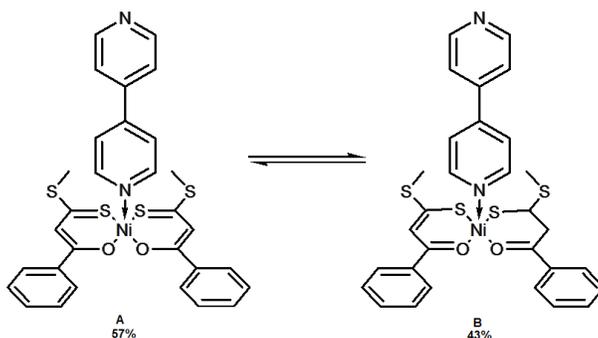


Figura 34. Espectro XPS de O 1s del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$. Las líneas solidas representan la deconvolución de la señal.

Con base en las áreas relativas se puede suponer una mayor presencia del enlace C-O en el anillo quelato, por lo tanto la estructura **A** del Esquema 18 es predominante en el compuesto. Esto se puede relacionar a la retrocoordinación que se efectúa a través del quelato al centro metálico y a las bipyridinas coordinadas.



Esquema 18. Estructuras posibles para el polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.

El espectro XPS de alta resolución de nitrógeno (Figura 35) da evidencia de la presencia de la molécula de 4,4'-bipiridina. La curva obtenida posee un ancho a la altura media de 2.08 eV, un valor superior al valor de un solo ambiente químico para el átomo de nitrógeno (1.38). Por lo tanto la curva fue deconvolucionada para dar lugar a dos curvas, que se asignaron a los enlaces N=C en 397.89 eV y en 398.77 eV se asignó al nitrógeno con enlace sencillo a carbono. Las áreas relativas para los tipos de enlace son de 57% para N-C y 43% para N=C, estos valores pueden justificar la donación del fragmento piridínico al metal, lo cual disminuye la densidad electrónica del átomo de nitrógeno.

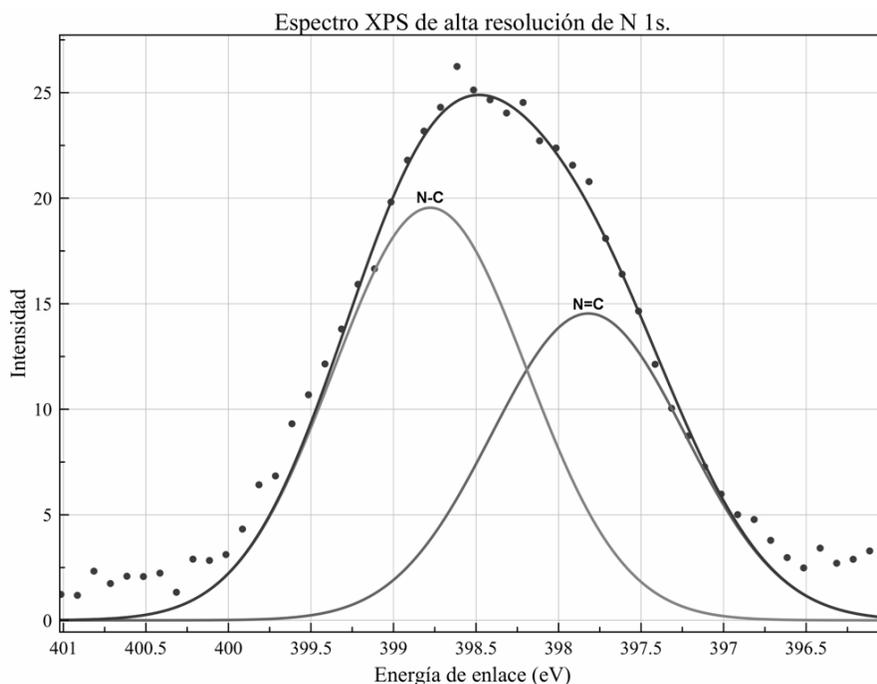


Figura 35. Espectro XPS de nitrógeno 1s del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$. Las líneas sólidas representan la deconvolución de la señal.

Tabla 13. Resumen de espectros de XPS del polímero [NiL₂(bipy)]_n.

Especie	Energía de Enlace (eV)	FWHM	% Área relativa
S-C	2p _{3/2}	168.15	54
	2p _{1/2}	169.28	
S=C	2p _{3/2}	166.63	46
	2p _{1/2}	167.57	
O-C	1s	536.78	57
O=C		535.00	43
N-C	1s	398.77	43
N=C		397.89	57
Ni	2p _{3/2}	857.47	-
	sat	857.67	
	sat	865.95	
	2p _{1/2}	874.97	
	sat	878.44	
	sat	883.47	

14.13 RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR).

Los análisis de resonancia paramagnética electrónica de los compuestos NiL₂, [NiL₂(py)₂] y [NiL₂(bipy)]_n mostraron características interesantes. En el espectro del complejo NiL₂ (Figura 36) no muestra ninguna señal. La geometría plana cuadrada del níquel(II) origina un comportamiento diamagnético por lo que es inactivo en EPR. Esta observación coincide con el valor negativo de la susceptibilidad mísica y con el espectro de XPS.

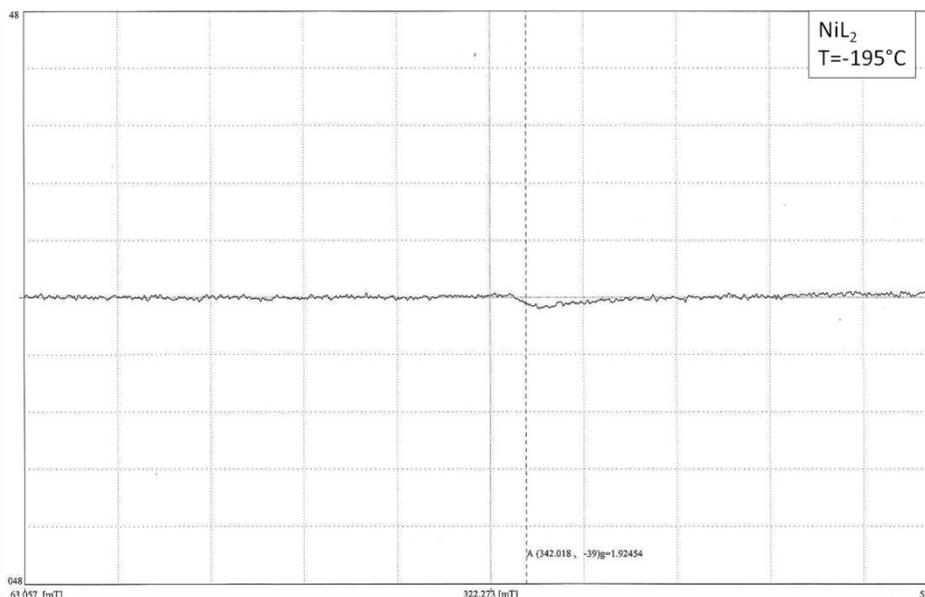


Figura 36. Espectro EPR del complejo NiL_2 a temperatura de nitrógeno líquido

El complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ da un espectro bien resuelto a temperatura de nitrógeno líquido (Figura 37), donde se observan dos valores de $g = 1.963$ y 2.028 . La señal centrada en $g = 1.963$ corresponde a una señal doble y la señal centrada en $g = 2.028$ a una señal triple. Siguiendo la regla de multiplicidad $2nI+1$, podemos identificar sobre cuál átomo está dicho electrón desapareado. Así encontramos que para la señal en $g = 1.963$, $I = 1/2$ que corresponde al valor de espín nuclear de ^{13}C ; mientras que para la señal en $g = 2.028$, $I = 1$ que corresponde a ^{14}N .

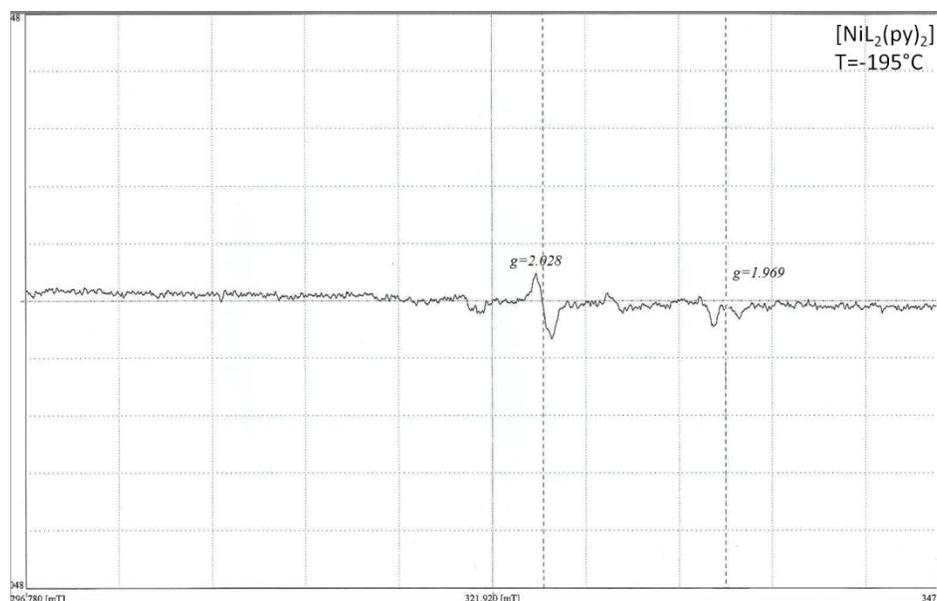


Figura 37. Espectro EPR del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ a temperatura de nitrógeno líquido.

Para el complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ los electrones desapareados no se encuentran localizados en el átomo de níquel, sino en los ligantes. Esto se apoya en la retrocoordinación observada en RMN e IR. El espectro de EPR a temperatura ambiente presenta las mismas características con valores de $g = 1.969$ y 2.028 .

En el caso del polímero de coordinación $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ obtenido por síntesis directa, el espectro de EPR (Figura 21) muestran una señal isotrópica ancha no resuelta en $g = 2.254$. En complejos paramagnéticos de níquel(II) con dos electrones desapareados, aparecen dos valores de $g = 1.999$ y 3.79 ³⁹. En el polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ solo se observa un valor debido a la simetría de g . Además, el ensanchamiento de la señal puede relacionarse a la interacción con otros centros magnéticos.⁴⁰

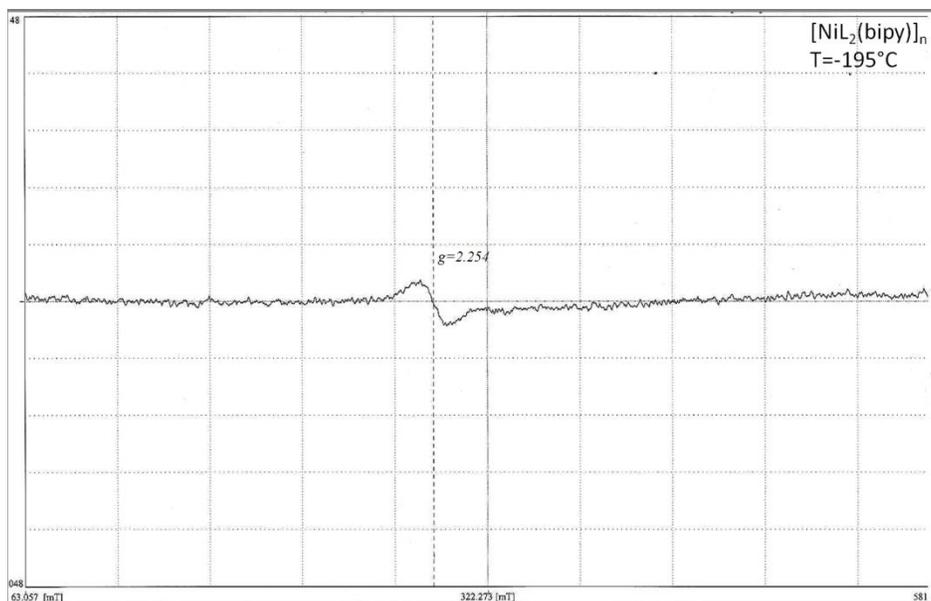


Figura 38. Espectro EPR del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ por síntesis directa a temperatura de nitrógeno líquido.

Cuando se obtiene el polímero $[\text{Ni}(\text{bipy})\text{L}_2]_n$ a través de la síntesis alterna, el espectro de EPR a temperatura de nitrógeno líquido (Figura 39), presenta tres valores de $g = 1.953$, 2.023 y 2.170 . La señales de $g = 1.953$ y 2.023 tienen características similares a las observadas en el espectro de EPR del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$, mientras que la señal en $g = 2.170$ es similar a la observada en el polímero obtenido por ruta directa.

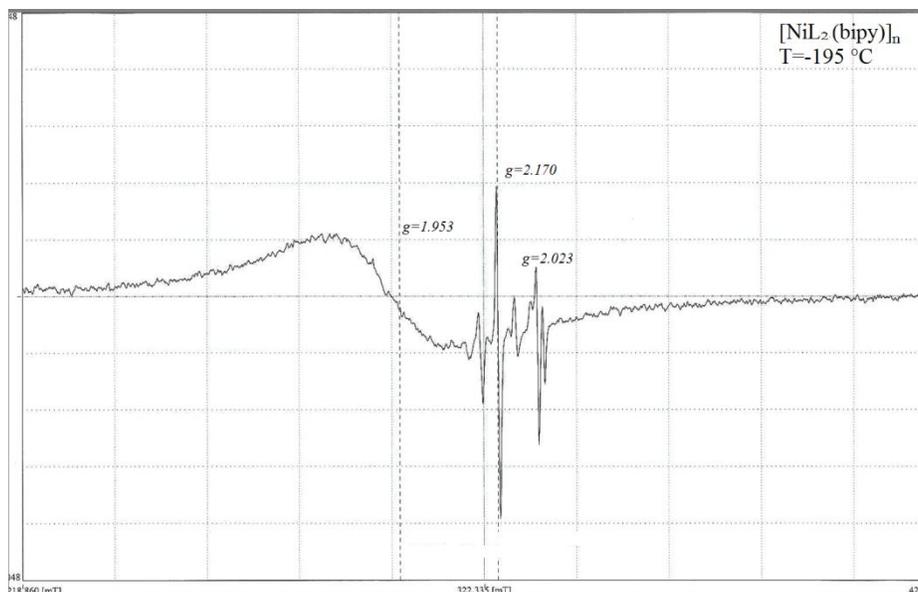


Figura 39. Espectro de EPR del complejo $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ por ruta alterna a temperatura de nitrógeno líquido.

Estos resultados muestran la posible presencia de ligantes piridina en la estructura del polímero, como ligantes terminales de la cadena. A temperatura ambiente, el espectro de EPR muestra valores de $g = 1.967$, 2.024 y 2.358 . Es importante destacar el desplazamiento de la señal en $g = 2.358$ hacia campos altos por efecto de la temperatura.

14.14 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA.

Las mediciones de susceptibilidad magnética se llevaron a cabo en una balanza de Gouy, la cual mide la fuerza ejercida de un electroimán sobre la muestra. Para realizar las mediciones, primero se lleva a cabo la calibración de la balanza por medio de un estándar de agua, con lo que se obtiene la constante de la balanza, necesaria para calcular χ_g (Ecuación 4)

$$\chi_g = \frac{C \times l (R - R_0)}{m \times 10^9} \quad \text{Ecuación 4.}$$

Donde C es la constante del equipo, l es la longitud de la muestra dentro del tubo de medición, R_0 es el valor del tubo vacío, R es el valor del tubo con la muestra y m es la masa del analito.

Las mediciones de susceptibilidad magnética realizadas mostraron resultados concluyentes sobre las propiedades magnéticas de los tres compuestos. En la medición de susceptibilidad magnética del complejo NiL₂ se obtuvo un valor de χ_g de -2.4987×10^{-7} . Debido a que este valor es de signo negativo se trata de un compuesto diamagnético. El complejo posee una configuración plana cuadrada y por lo tanto en esta geometría el centro metálico de Níquel no posee electrones desapareados.

Para el compuesto [NiL₂(py)₂], se obtuvo una χ_g de 2.121393×10^{-3} . A través del peso molecular del compuestos se obtiene un valor de $\chi_M = 1.34817 \times 10^{-3}$ c.g.s. La susceptibilidad molar (χ_M) está constituida de dos partes (Ecuación 5):

$$\chi_M = \chi_P + \chi_D \quad \text{Ecuación 5.}$$

Donde χ_M es la susceptibilidad molar, χ_P es la susceptibilidad paramagnética y χ_D es la contribución Diamagnética a la susceptibilidad. Esta última se calcula por medio de la Ecuación 6:

$$\chi_D = \sum_i \chi_{Di} + \sum_i \lambda_i \quad \text{Ecuación 6.}$$

Donde χ_{Di} son las contribuciones diamagnéticas individuales por cada átomo y λ_i son las contribuciones diamagnéticas por tipo de enlace. Estos valores están reportados en tablas⁴¹ y para el caso del compuesto [NiL₂(py)₂]·0.3CH₂Cl₂ se muestran los cálculos de χ_{Di} y λ_i en las Tablas 14 y 15.

Tabla 14. Cálculo de χ_{Di} para el compuesto [NiL₂(py)₂].

Tipo de átomo	$\chi_{Di} \times 10^{-6}$ emu mol ⁻¹ (estándar)	No. de átomos	$\chi_D \times 10^{-6}$ emu mol ⁻¹ (resultante)
C _{arom}	-6.24	x28.3	-174.72
C _{alif}	-6.00	X2	-12
Cl	-20.1	x0.6	-1.21
O	-4.60	x2	-9.2
S	-15.00	x4	-60
N _{ring}	-4.61	x2	-9.22

Tipo de átomo	$\chi_{Di} \times 10^{-6}$ emu mol ⁻¹ (estándar)	No. de átomos	$\chi_D \times 10^{-6}$ emu mol ⁻¹ (resultante)
Ni	-12	x1	-12
H	-2.93	x28	-82.04
Total χ_{Di}			-374.87 emu mol ⁻¹

Tabla 15. Cálculo de λ_i para el compuesto $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$.

Tipo de enlace	$\lambda_i \times 10^{-6}$ (estándar) emu mol ⁻¹	No. enlaces	$\lambda \times 10^{-6}$ (resultante) emu mol ⁻¹
Piridina	0.5	2	1.0
COOR	-5.0	2	-10.0
C-Cl	3.1	0.6	1.86
Ar-C=C	-1.0	2	-2.0
Ar	-1.4	2	-2.8
Total λ_{Di}			11.94 emu mol ⁻¹

Con base en estos datos, se obtiene que las Contribuciones Diamagnéticas por la Ecuación 6 son:

$$\chi_D = -374.87 \times 10^{-6} + 11.94 \times 10^{-6}$$

$$\chi_D = -386.81 \times 10^{-6}$$

Las contribuciones de interés son las Paramagnéticas, por tanto despejando de la ecuación 5, a partir del valor obtenido de χ_M del valor calculado para χ_D .

$$\chi_P = 1.34817 \times 10^{-3} - (-386.81 \times 10^{-6})$$

$$\chi_P = 1.73 \times 10^{-3}$$

Para determinar el Momento Magnético Efectivo (μ_{eff}) a partir de la susceptibilidad de tipo paramagnético (χ_P) se utiliza la siguiente ecuación 7 simplificada:

$$\mu_{eff} = \sqrt{8\chi_P T} \quad \text{Ecuación 7.}$$

Que al resolverse a una temperatura de 298 K se obtiene:

$$\mu_{eff} = \sqrt{8 \times 298 \times 1.73 \times 10^{-3}}$$

$$\mu_{eff} = 2.029 \mu_B$$

Para determinar los electrones desapareados, se utiliza la ecuación 8 y resolviendo la ecuación cuadrática, se obtiene:

$$\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)} \quad \text{Ecuación 8.}$$

$$n = \frac{-2 \pm \sqrt{2^2 - 4 \times 1 \times \mu_{eff}^2}}{2 \times 1} \quad \text{Ecuación.9.}$$

$$n = \frac{-2 \pm \sqrt{2^2 - 4 \times 1 \times -4.118}}{2 \times 1}$$

$$n = 1.26$$

Redondeando el valor de n (electrones desapareados) para el complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ queda solo un electrón desapareado, el cual es diferente del valor esperado de 2 electrones para una molécula de geometría octaédrica alrededor del centro de níquel. Así, un valor menor de n es propio de un comportamiento *ferrimagnético*, donde el número de electrones disminuye debido al acoplamiento entre los momentos magnéticos de diferentes moléculas del complejo.

Dado que se realizó la síntesis del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ por dos diferentes rutas: a partir del complejo NiL_2 (ruta directa) y a partir del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ (ruta alterna), se realizaron mediciones de ambos productos por separado, obteniéndose valores de χ_g distintos. Las mediciones de susceptibilidad magnética (χ_g) para el Polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ vía directa y vía alterna fueron de 7.25×10^{-6} y 1.21×10^{-6} c.g.s. respectivamente, lo cual muestra que ambos son compuestos paramagnéticos. Para el cálculo de χ_M , no se cuenta con el peso molecular promedio del polímero, por lo tanto se consideró para ello el peso

de la unidad repetitiva del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]$, siendo esta de 633.49 g/mol. La χ_M calculada fue de 4.59×10^{-3} y 7.69×10^{-4} c.g.s. para la síntesis vía directa y alterna respectivamente.

Para el cálculo de μ_{eff} se siguió el mismo procedimiento que en el compuesto anterior. En las Tablas 16 y 17 se presenta el cálculo de χ_{Di} y λ_i para ambos polímeros $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.

Tabla 16. Cálculo de χ_{Di} para el compuesto $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.

Tipo de átomo	$\chi_{\text{Di}} \times 10^{-6}$ emu mol ⁻¹ (estándar)	No. de átomos	$\chi_{\text{D}} \times 10^{-6}$ emu mol ⁻¹ (resultante)
C _{ring}	-6.24	x22	-137.28
C	-6.00	x9	-48
Cl	-20.1	x2	-40.2
O	-4.60	x2	-9.2
S	-15.00	x4	-60
N _{ring}	-4.61	x2	-9.22
Ni	-12	x1	-12
H	-2.93	x26	-78.18
Total χ_{Di}			-393.52 emu mol ⁻¹

Tabla 17. Cálculo de λ_i para el compuesto $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.

Tipo de enlace	$\lambda \times 10^{-6}$ (estándar) emu mol ⁻¹	No. enlaces	$\lambda \times 10^{-6}$ (resultante) emu mol ⁻¹
Ar	-1.4	2	-2.8
COOR	-5.0	2	-10.0
C-Cl	3.1	2	6.2
Ar-Ar	-5.0	1	-5.0
Ar-C=C	-1.0	2	-2.0
Py	5.0	2	1.0
Total λ_{Di}			-8.1 emu mol ⁻¹

Resolviendo la ecuación 6 para ambos polímeros obtiene un valor $\chi_D = -401.6 \times 10^{-6}$ ya que ambos presentan la misma estructura.

Así mismo, resolviendo la ecuación 5 para el polímero por síntesis directa se obtiene un valor de $\chi_P = 4.99 \times 10^{-3}$ y para el polímero por síntesis alterna $\chi_P = 1.17 \times 10^{-3}$. Con estos datos se obtienen valores $\mu_{\text{eff}} = 3.44 \mu_B$ y $\mu_{\text{eff}} = 1.66 \mu_B$ los productos obtenidos por síntesis directa y alterna, respectivamente.

Resolviendo la ecuación 9 para el polímero obtenido por síntesis directa, el número de electrones desapareados calculado es de $n = 2.59$, y para el polímero sintetizado vía alterna es de $n = 0.94$. Cada centro metálico de Níquel a lo largo de la cadena se encuentra hexacoordinado y debería tener 2 electrones desapareados. La obtención de 3 y 1 electrones desapareados, nos lleva proponer un comportamiento ferrimagnético para estos materiales.

14.15 ANÁLISIS DE MICROGRAFÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Los análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en Inglés: Scanning Electron Microscopy) de los complejos NiL_2 , $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ y el polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$

fueron obtenidos para observar la morfología de los compuestos, y así evidenciar la formación de estructuras lineales en el polímero de coordinación.

Para el complejo NiL_2 las micrografías a 250 aumentos (Figura 40a.) muestran partículas amorfas con una amplia distribución de tamaños desde $10\ \mu m$ hasta $100\ \mu m$. A 2500 aumentos (Figura 40b) se observa que son de partículas con formas de aguja o láminas, que se observan en mejor definición a partir de los 5,000 y 10,000 aumentos (Figura 40c, 35d).

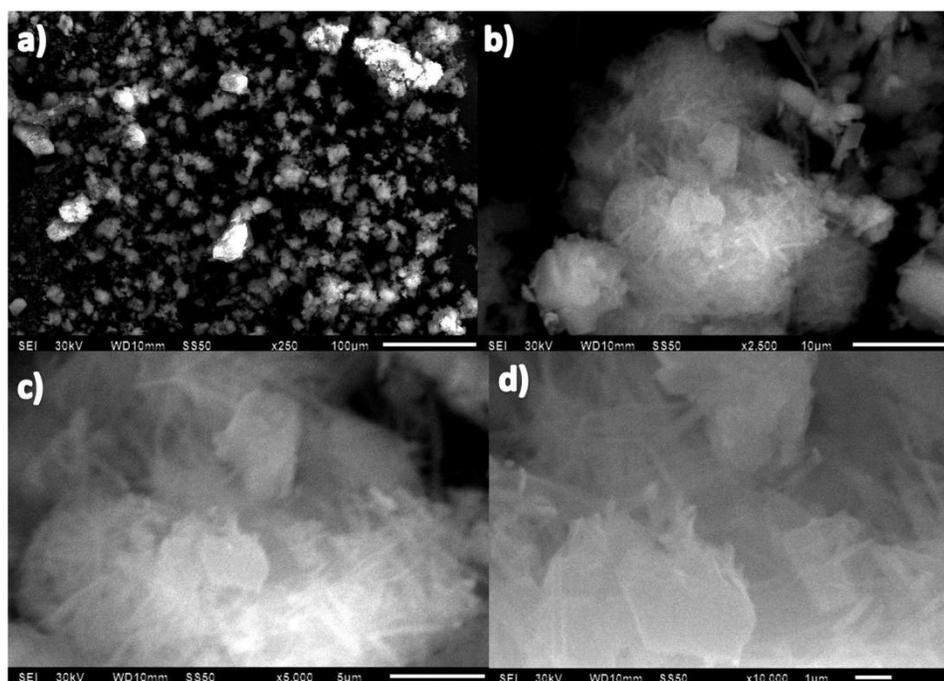


Figura 40. Análisis SEM, del complejo NiL_2 a) 250 aumentos, b) 2,500 aumentos, c) 5,000 aumentos, d) 10,000 aumentos; donde se pueden observar agujas que corresponden a los microcristales del complejo.

Al coordinar las moléculas de piridina al complejo NiL_2 , el complejo $[NiL_2(py)_2]$ muestra un cambio notable en la morfología de las partículas en el SEM. En la Figura 41a se puede observar que a 250 aumentos las partículas del compuesto son de mayor tamaño que para NiL_2 con una distribución de tamaños aproximados entre $30\ \mu m$ hasta $175\ \mu m$. La apariencia de estas partículas es más densa, comparada con el complejo NiL_2 , lo cual se corrobora a 2,000 y 5,000 aumentos, como partículas densas y de apariencia amorfa. Dado que la interacción entre cada molécula no permiten el acomodo adecuado, estas

tienden a aglomerarse sin llegar a la formación de un cristal, lo cual explicaría su apariencia amorfa.

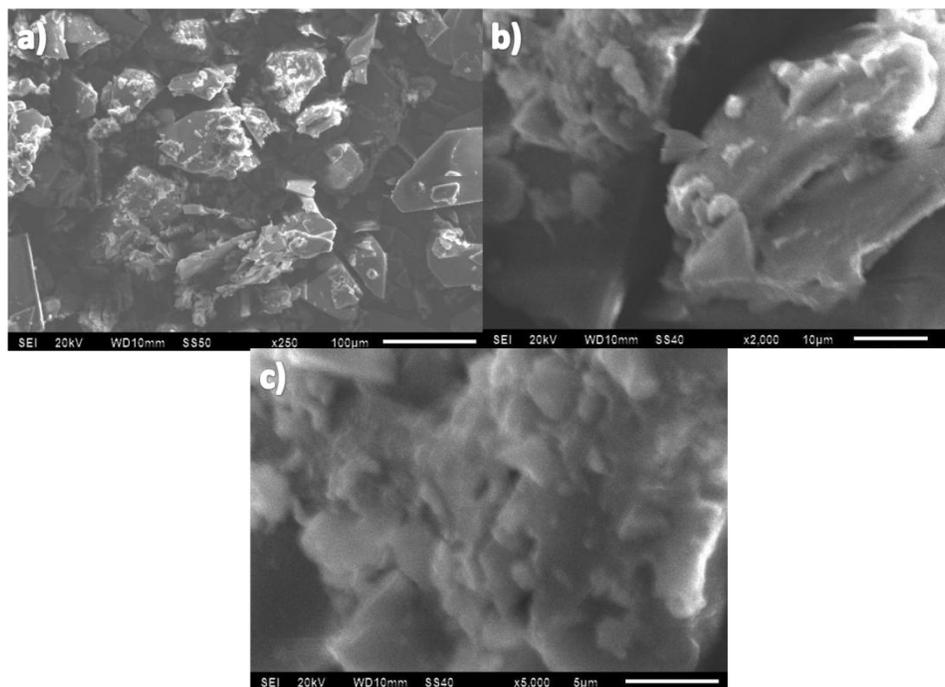


Figura 41. Análisis SEM del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ a) 250 aumentos, b) 2,000 aumentos, c) 5,000 aumentos.

Cuando se lleva a cabo la coordinación de las moléculas de 4,4'-bipiridina para la obtención del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$, el análisis SEM (Figura 42a) reveló la formación de partículas con apariencia de fibrillas de una distribución de longitudes desde 1.5 hasta 21.6 μm , con anchos que se encuentran en el intervalo de 270 a 880 nm. A mayores aumentos es posible apreciar la morfología de las fibras, lo cual confirma la formación de estructuras poliméricas.

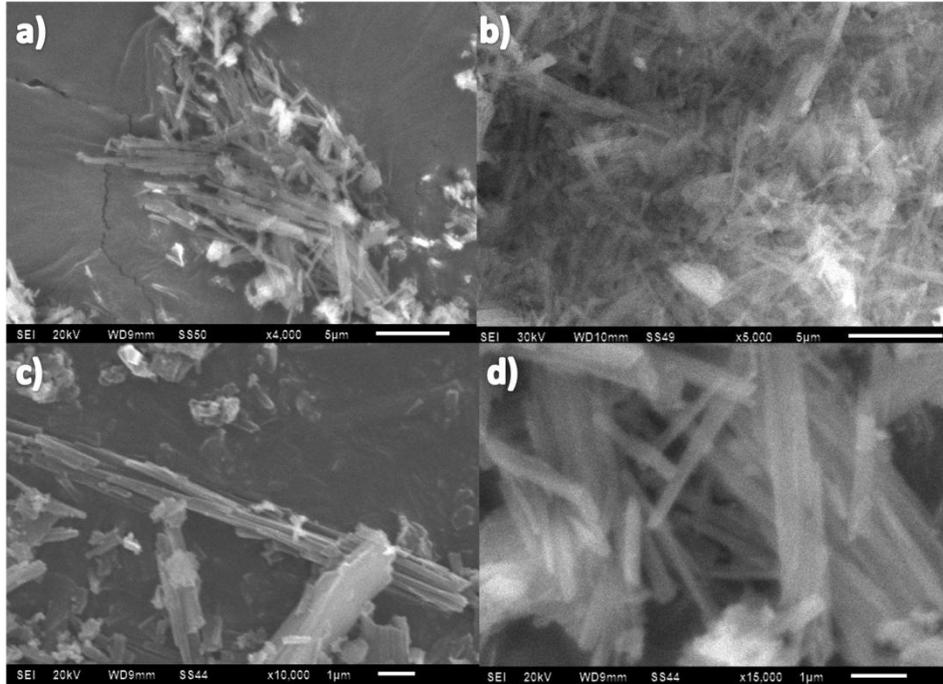


Figura 42. Análisis SEM del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$, a) 4,000 aumentos, b) 5,000 aumentos, c) 10,000 aumentos, d) 15,000 aumentos; donde se observa una morfología de fibra para este compuesto.

15. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

- Se encontró que las mejores condiciones de reacción para la obtención del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$, son a una temperatura ambiente, con acetona como disolvente, en agitación por 45 minutos, mediante una síntesis directa con un rendimiento de 80.43%.
- Mediante la síntesis alterna se encontró que a 45 minutos de agitación con disolvente de acetona y a temperatura ambiente se obtiene un rendimiento de 79.26%, que, aunque se trate del mismo polímero que el obtenido por síntesis directa, las propiedades magnéticas son diferentes (μ_{eff}).
- Por medio las espectroscopias IR, Raman, se encontró que el grupo vinilo del anillo quelato del ligante L , es el más afectado por la coordinación de las moléculas de piridina y la 4,4'-bipiridina, lo cual resulta congruente con lo observado en RMN de ^1H , para el hidrogeno vinílico, que mostraba los mayores desplazamientos químicos.
- Se observo que el polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ presenta un comportamiento magnético, por las distorsiones que causa en las señales de la espectroscopia RMN de ^1H .
- La aparición de satélites para las señales del espectro XPS de níquel 2p del complejo $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ es evidencia de la presencia de electrones desapareados. Así mismo se encontró las estructuras resonantes con mayor estabilidad para el complejo NiL_2 , y una propuesta para el polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.
- El análisis EPR para el complejo NiL_2 confirma su comportamiento diamagnético, mientras que para los demás complejos se confirma su comportamiento paramagnético. Asimismo, se observa en los espectros que los electrones desapareados no se encuentran en el centro de níquel, sino en el ligante. Además, las señales anchas del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ sugieren un acoplamiento entre los centros paramagnéticos.
- Mediante las mediciones de susceptibilidad magnética, se determino que el polímero de coordinación sintetizado por la ruta directa tiene más de dos electrones desapareados ($n = 2.59$), mientras que el sintetizado por la ruta alterna presenta aproximadamente de uno ($n = 0.94$). En ambos casos se sugiere un comportamiento *ferrimagnético*.
- Mediante el análisis SEM de los polímeros de coordinación se logro observar una morfología tipo fibra con tendencia a aglomerarse de manera lineal. Se encontraron fibras con longitudes entre 1.5 hasta 21.6 μm . El diámetro de las fibras es menor a 500 nm, por lo que podrían considerarse como fibras nanométricas (nanofibras).

- Debido a las características de estabilidad termodinámica del polímero $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$, no resulta adecuada la técnica de Espectrometría de Masas por impacto electrónico para la determinación del peso molecular del polímero. Es necesario considerar otras técnicas como la Cromatografía de Permeación en Gel, mediciones de viscosidad o Dispersión de Luz.
- Dado que se conoce que el polímero posee electrones desapareados, que le brindan un comportamiento paramagnético, se podría llevar a cabo análisis de Magnetización, para determinar Histéresis y su comportamiento magnético a diferentes temperaturas con un magnetómetro SQUID (Dispositivos superconductores de interferencia cuántica).
- Debido a que el polímero de coordinación obtenido es un sistema conjugado, podría presentar conductividad eléctrica, la cual puede medirse en bloque o en cada nanofibra por Microscopía de Fuerza Atómica.

16. ANEXOS.

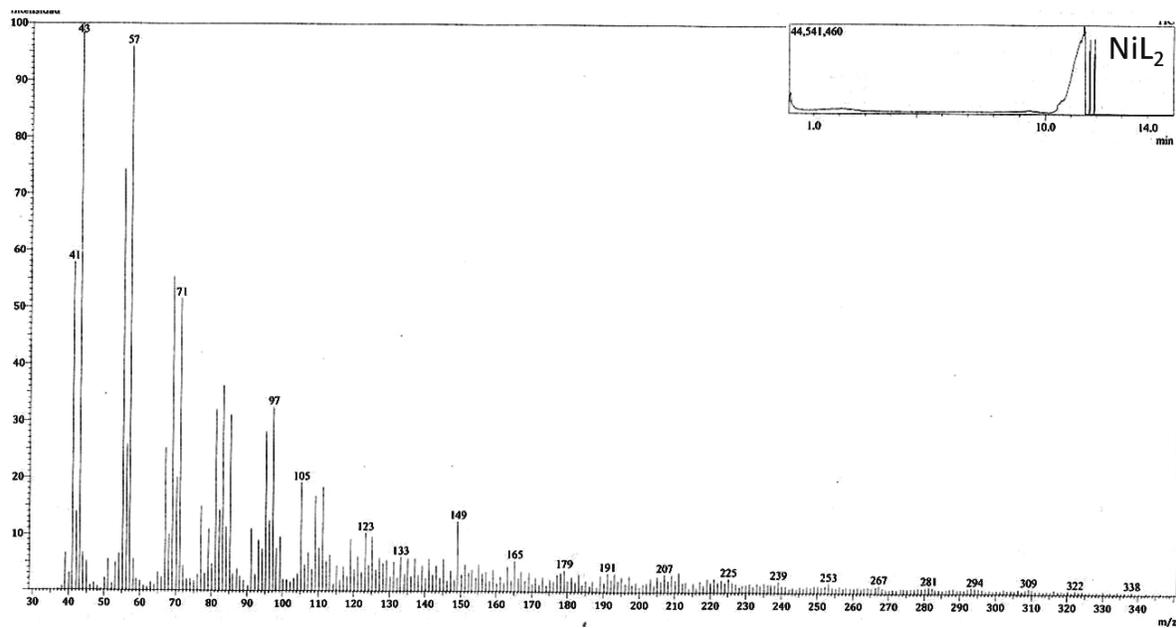


Figura 43. Espectro de Masas de la primera parte del cromatograma del complejo NiL₂.

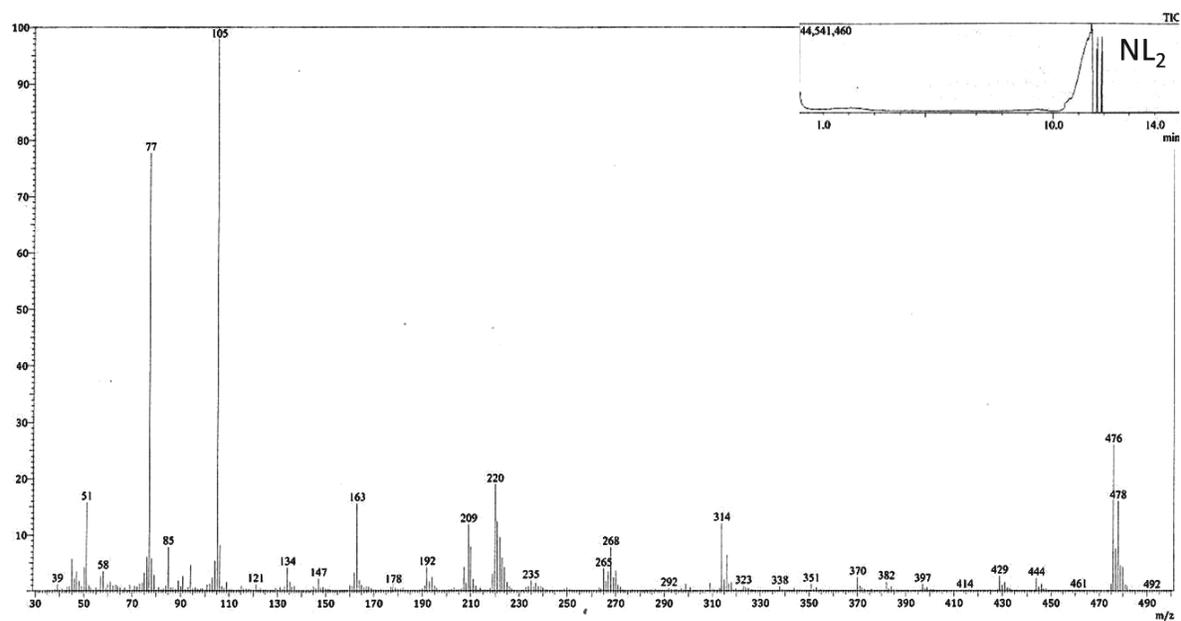


Figura 44. Espectro de Masas de la segunda parte del cromatograma del complejo NiL₂.

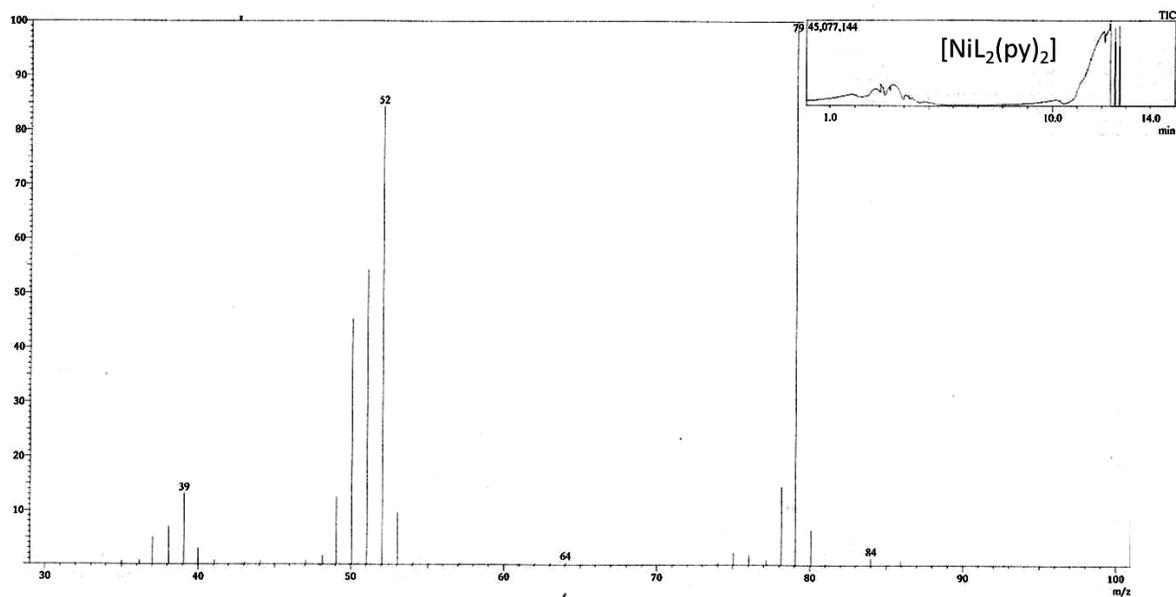


Figura 45. Espectro de Masas de la primera parte del cromatograma del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$.

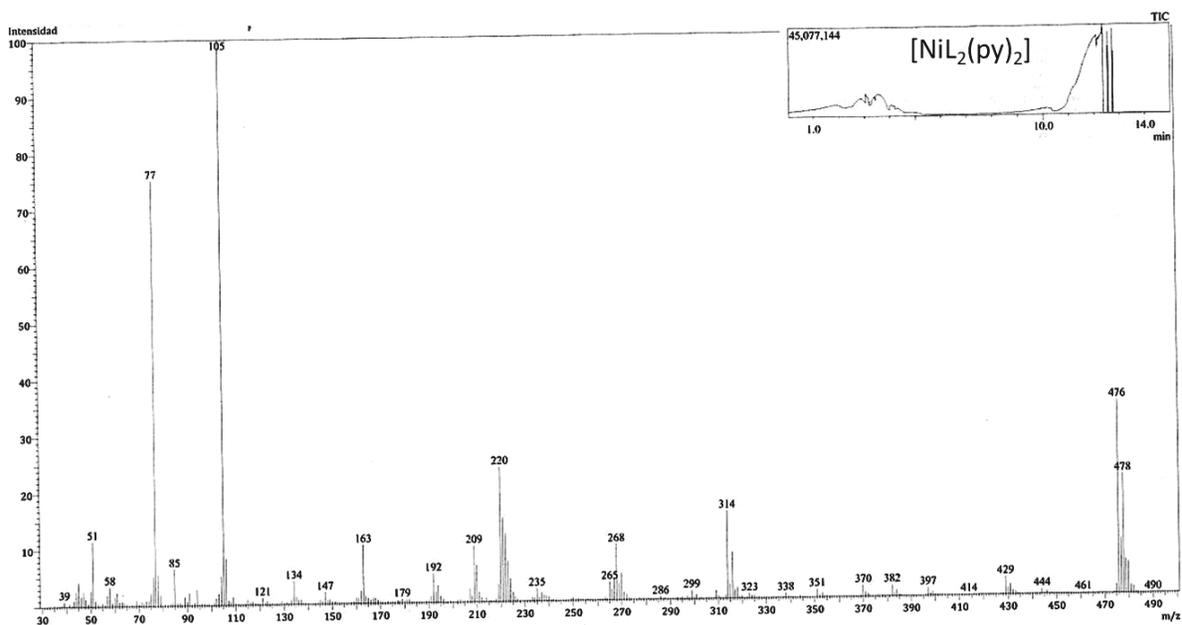


Figura 46. Espectro de Masas de la segunda parte del cromatograma del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$.

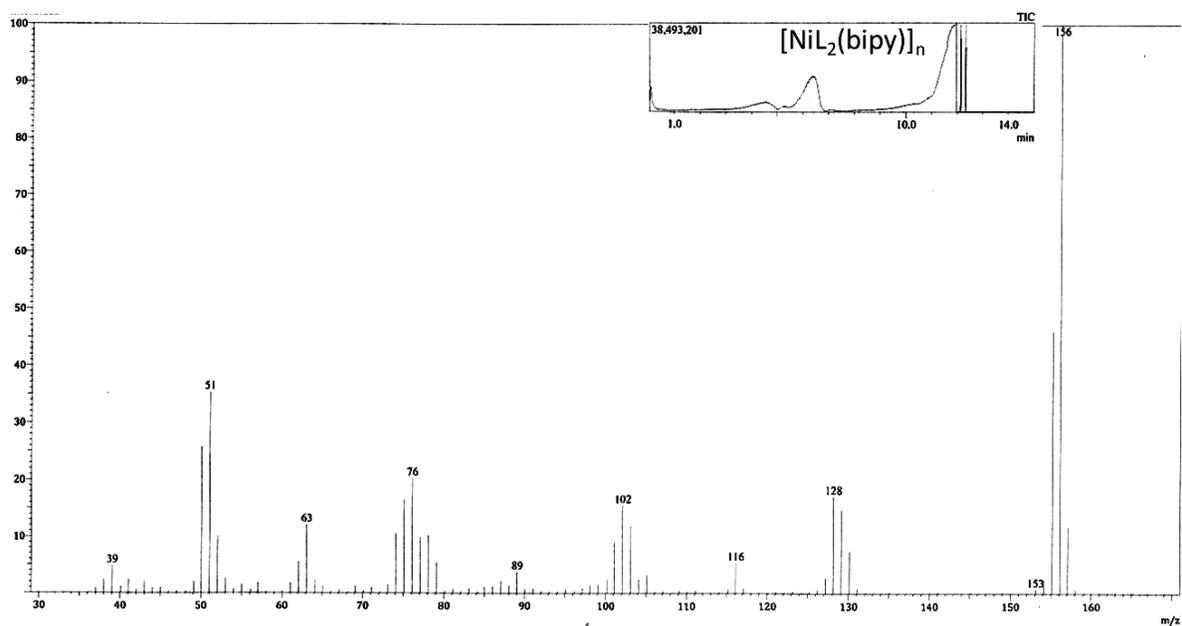


Figura 47. Espectro de Masas de la primera parte del cromatograma del complejo $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.

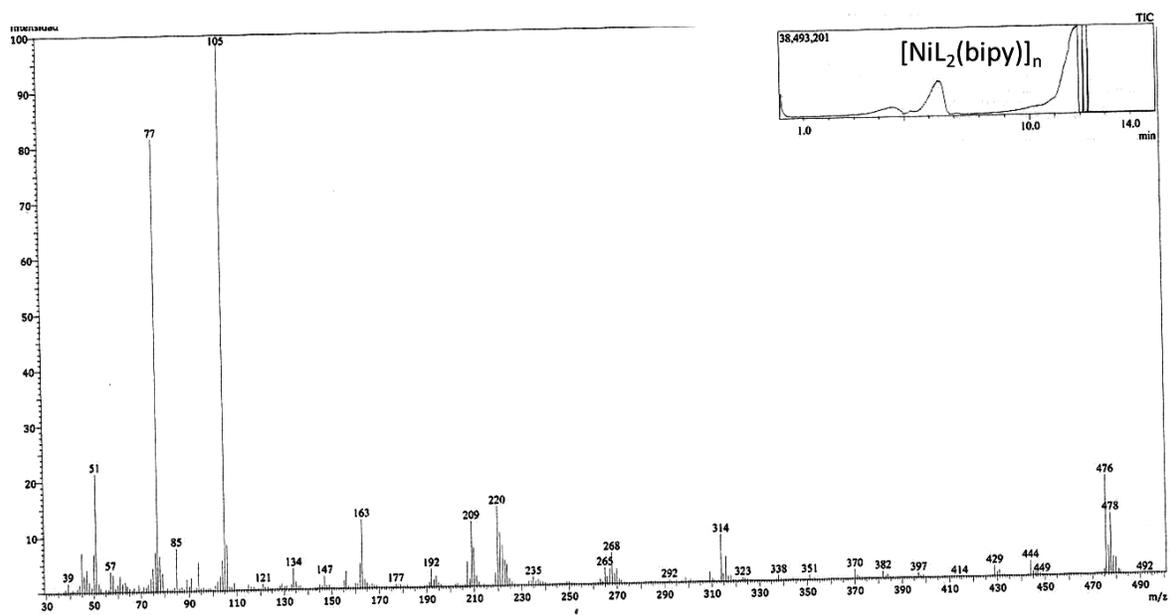


Figura 48. Espectro de Masas de la segunda parte del cromatograma del complejo $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$.

Tabla 18. Datos para la deconvolución de los espectros de alta resolución del complejo NiL₂.

Especie		FHWM	Posición	Amplitud	Área
S-C	2p _{3/2}	1.26	163.49	28.25	37.88
	2p _{1/2}		164.56	20.07	26.91
S=C	2p _{3/2}	1.26	162.24	28.40	38.10
S=C	2p _{1/2}		163.16	19.72	26.44
O-C	1s	1.56	531.21	181.64	301.62
O=C	1s		529.94	80.53	133.73
Ni	2p _{3/2}	1.56	852.30	18.53	30.78
	2p _{1/2}	1.56	869.59	8.14	13.52

Tabla 19. Datos para la deconvolución de los espectros de alta resolución del polímero [NiL₂(bipy)]_n.

Especie		FHWM	Posición	Amplitud	Área
S-C	2p _{3/2}	1.26	168.16	48.94	65.64
S-C	2p _{1/2}		169.28	32.95	44.20
S=C	2p _{3/2}	1.26	166.63	39.11	52.45
S=C	2p _{1/2}		167.57	31.27	41.95
O-C	1s	1.56	536.78	69.27	115.02
	sat		538.15	32.68	54.26
O=C	1s	1.56	535.00	92.98	154.39
	sat		536.13	41.26	68.52
N-C	1s	1.38	398.78	19.55	28.72
N=C	1s	1.38	397.82	14.54	21.35
Ni	2p _{3/2}		857.47	34.98	58.08
	sat	1.56	861.28	11.86	19.69
	sat		865.73	8.91	14.80
	2p _{1/2}		875.05	17.74	29.46
	sat	1.56	879.03	8.62	14.31
	sat		883.47	5.42	8.99

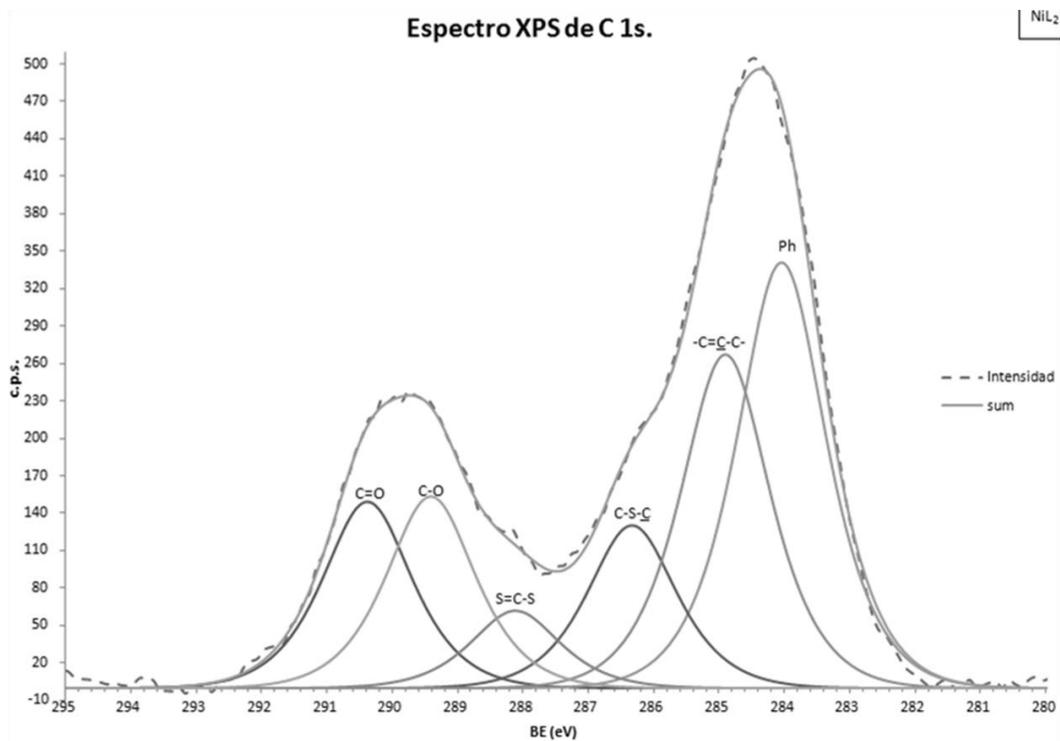


Figura 49. Espectro XPS del C 1s del complejo NiL₂.

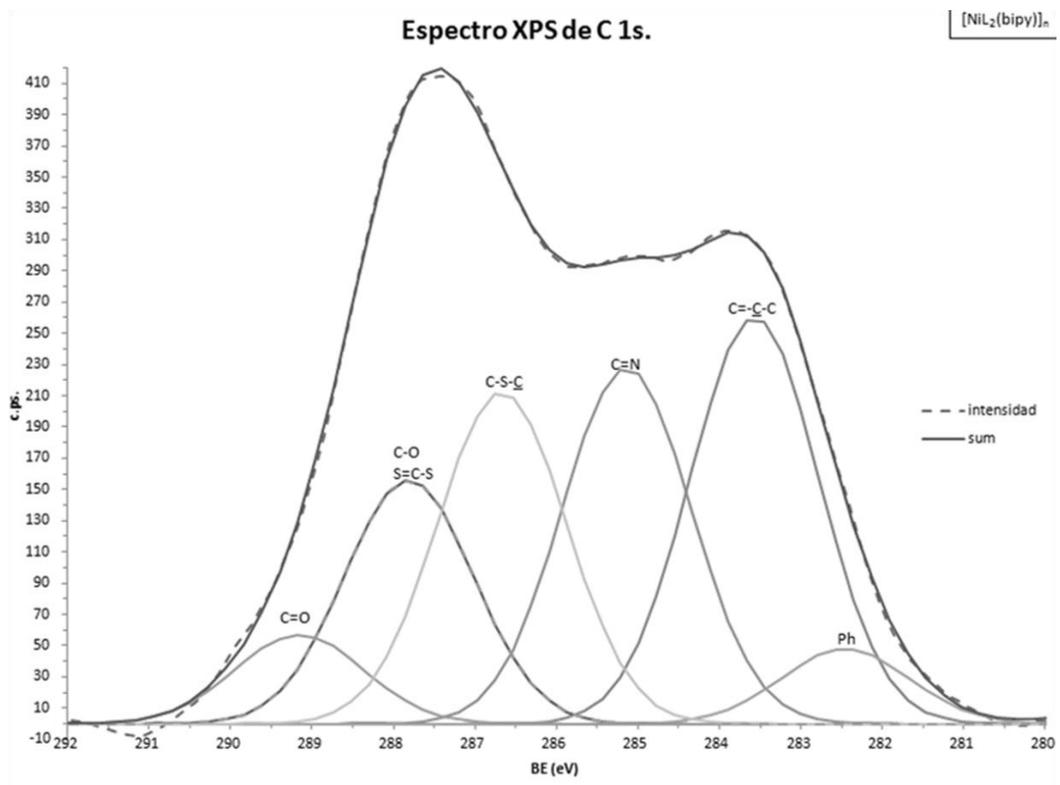


Figura 50. Espectro XPS de C 1s del polímero [NiL₂(bipy)]_n.

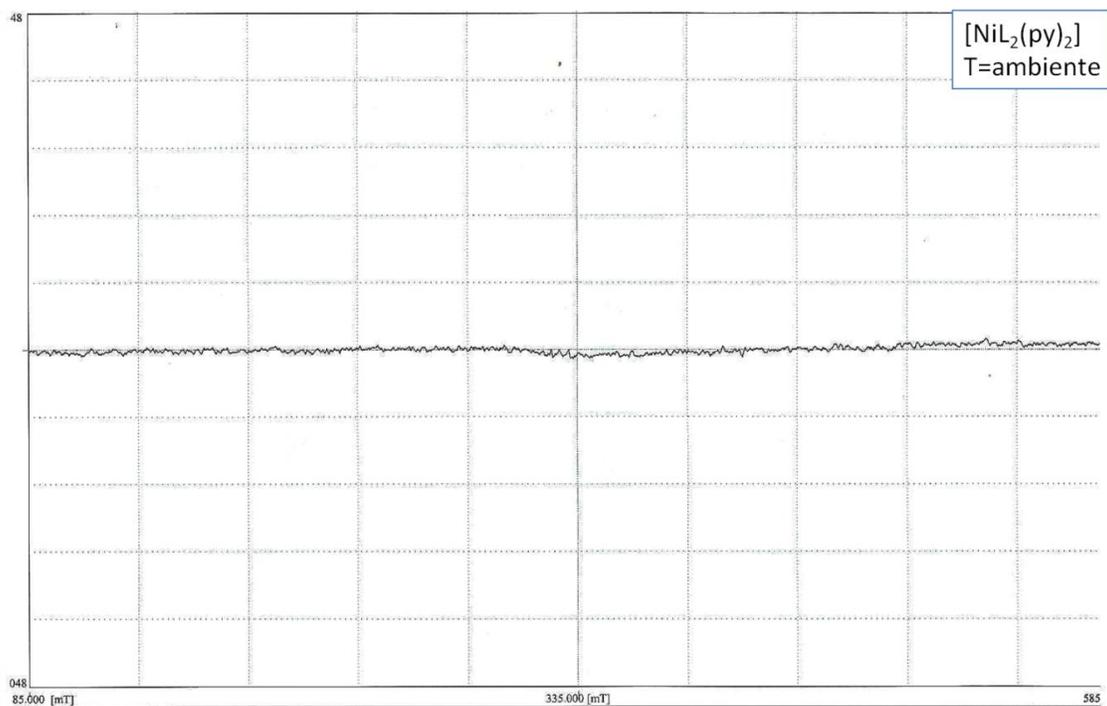


Figura 51. Espectro EPR del complejo $[\text{NiL}_2(\text{py})_2]$ a temperatura ambiente.

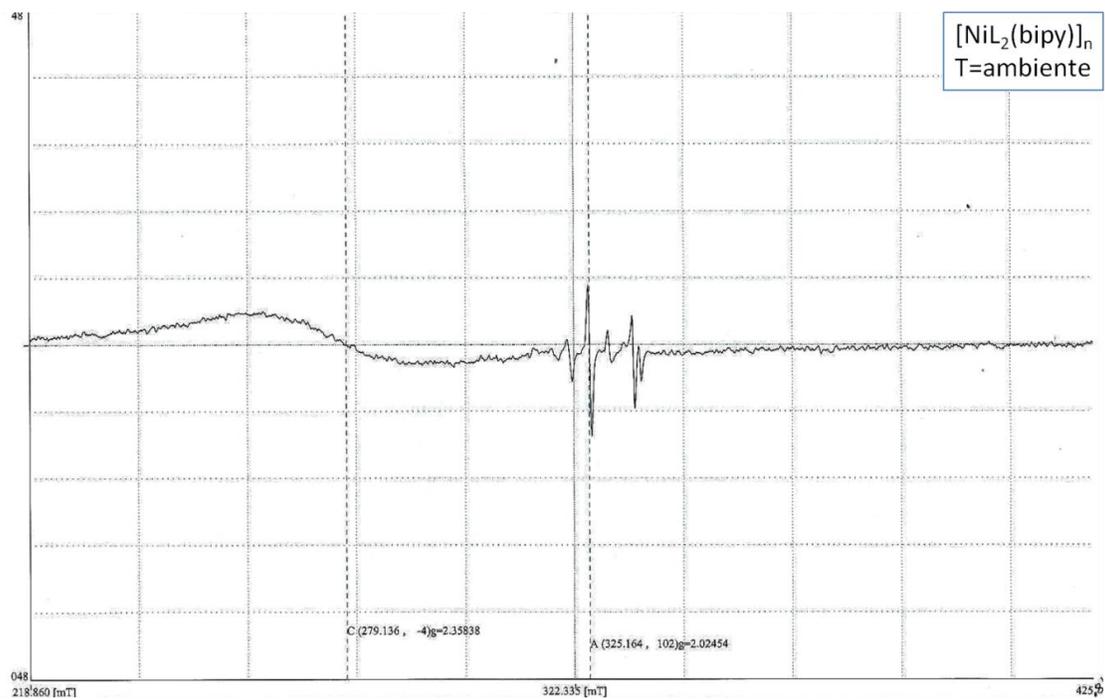


Figura 52. Espectro EPR del complejo $[\text{NiL}_2(\text{bipy})]_n$ por ruta alterna a temperatura de nitrógeno líquido, ampliación.

17. REFERENCIAS.

¹"Jean-Marie Lehn - Autobiography". Nobelprize.org. 6 Apr 2013

URL http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1987/lehn.html

consultada el 1 de abril de 2013.

² A. Guijarro Almodóvar, Hilos moleculares basados en polímeros de coordinación, tesis para obtener el grado de Doctor en Química, Universidad Autónoma de Madrid, 2009.

³ S. L. James, D. K. Building, Belfast, (2003), Metal-organic framework, Chem. Soc. Rev., 32, 276-288.

⁴ N. Ocampo Prado, Estudio Sobre el Comportamiento de Complejos Metálicos con Bases de Schiff Compartimentales en la Obtención de Compuestos Polinucleares, Tesis para obtener el grado de Doctor en Química, Universidad de Santiago de Compostela, 2008.

⁵ K. M. Fromm, J. L. Sagué, L. Mirolo, (2010), Coordination Polymer Network: An Alternative to Classical Polymers?, Macromolecular Symposia, 291-292(1): 75-83.

⁶ H. He, D. Collins, F. Dai, X. Zhao, G. Zhang, H. Ma, D. Sun., (2010), Construction of Metal-Organic Frameworks With 1D Chain, 2D Grid and 3D Porous Framework Based on Flexible Imidazole Ligand and Rigid Benzenedicarboxylates. Crystal Growth & Design, 10, 895-902.

⁷ A. Cotton, G. Wilkinson, (2006), Química Inorgánica Avanzada, (4ª ed.) Limusa, 945-963.

⁸ G. Rayner-Canham, (2000), Química Inorgánica Descriptiva, (2ª ed.), Pearson, 430-432.

⁹ J.E. Huheey, E. A., Keiter, R. L., (2005), Keiter, Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad, (4ª ed.), Alfaomega, 421-426.

¹⁰ T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, J. R. Burdge, Química La Ciencia Central, (2004), (9ª ed.), Pearson, 970.

¹¹ A. Ríos-Escudero, J. Costamagna, M. Villagrán, (2000), Síntesis y Caracterización de Nuevos Complejos de Ni(II) con Bases de Schiff Derivadas de N-octilamina, N-dodecilamina y N-octadecilamina, Bol. Soc. Chil. Quím., 45, 4, 593-599.

¹² A. Cornejo, J. Reinaldo. (2007), Síntesis de ligandos N, O y S dadores y sus complejos metálicos. Rev. Soc. Quím. Perú, 73, 4, 249-258.

¹³ L. Eberhard, L. Horst, K. Eberhard, U. Erhard, Z. Dieter, (1980), Fungicidal composition, Ger. (East), 23.

¹⁴ N. Yahya, K. Rafet, D. H. Ali, C. Bekir, S. M. Sami, G. Ronald, I. Tuncay, K. Colin, (2009), Synthesis of Ni(II), Pd(II) and Cu(II) metal complexes of novel highly functionalized

aroylaminocarbo-N-thioyl pyrrolidines and their activity against fungi and yeast, *Polyhedron*, 28(14), 2847-2854.

¹⁵ N. A. Al-Awadi, N. M. Shuaib, A. Abbas, A. A. El-Sherif, (2008), Synthesis, Characterization, and Biological Activity of N¹-Methyl-2-(1H-1,2,3-Benzotriazol-1-y1)-3-Oxobutanethioamide Complexes with Some DivalentMetal (II) Ions, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2008, Article ID 479897.

¹⁶G. Dorange, R. Kergoat et J. E. Guerchairs, (1969), Stéréochimie en Chimie Minérale. Complexes Plans et Octaédriques du Nickel Avec des Dithioesters β-cétoniques et la Pyridine, *Bull Soc. Chim. Fr*, 3835-3839.

¹⁷ M. D C. Nieto Mendoza, Complejos de Níquel(II) con ligantes 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo: Síntesis y caracterización, tesis para obtener el grado de Químico, Universidad Autónoma del Estado de México, 2011.

¹⁸ K. Schubert, H. Görls, W. Weigand, (2007), β-Hydroxydithiozimtsäurederivate als Liganden. Synthese und Charakterisierung neuartiger 1,1-Ethendithiolato-und O,S-Chelatkomplexe, *Z. Naturforsch.*, 62b, 475 – 482.

¹⁹ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, (2005), Métodos Espectroscópicos en Química Orgánica, Editorial Síntesis, (2ª ed.), 70.

²⁰ R.D. Archer, (2001) *Inorganic and Organometallic Polymers*, edición electronic, editorial Wiley, 136.

²¹K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, (1986), (4a ed.), Wiley: United States of American, 206, 318.

²²F. R. Dollish, W. G. Fateley, F. F. Bentley, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, A Wiley Interscience Publications, 163.

²³ D. C. Crans, L. Yang, E. Gaidamauskas, R. Khan, W. Jin, U. Simonis, (2003), Applications of Paramagnetic NMR Spectroscopy of Monitoring Transition Metal Complex Stoichiometry and Speciation, *Paramagnetic Resonance of Metallobiomolecules*, Chapter 17, ACS Symposium Series, 858, 304-326.

²⁴B. Jiménez Garrido, (2003), Aplicación de la Resonancia Magnética Nuclear de Sistemas Paramagnéticos a la Determinación de Propiedades Estructurales y Dinámicas de las Proteínas Rusticianina y Calbindina D₉K, tesis para obtener el grado de Doctor, Universidad de Valencia.

-
- ²⁵S. A. Moya, I. Azócar-Guzmán, J. Guerrero, P. Aguirre, (2002), Síntesis y Caracterización de Complejos Mono y Bimetalicos de Renio(I) y Rutenio(II) con 4,4'-bipiridina como ligando puente, *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 47, 393-401.
- ²⁶E. Pretsch, P Bühlmann, C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds*, (3a ed.), Germany: Springer, 187.
- ²⁷ Lian K., Thorpe S.J., Kirk D.W., (1992), *Electrochim. Acta*, 37, 2029
- ²⁸ Zhang Q., Chen N., Hua Z., Pang S., (1992), *Vacuum* 43, 1137.
- ²⁹ Shalvoy R.B., Reucroft P.J., (1979), *J. Vac. Sci. Technol.* 16, 567.
- ³⁰ Lian K., Thorpe S.J., Kirk D.W., (1992), *Electrochim. Acta*, 37, 2029.
- ³¹ Rufael T.S., Huntley D.R., Mullins D.R., Gland, J.L., (1995) *J. Phys. Chem.* 99, 11472.
- ³²S. O. Grim, L. J. Matienzo, W. E. Swartz, (1974), X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Some Nickel, Palladium, and Platinum Dithiene Complexes, *Inorganic Chemistrtr*, 13, 2, 447-449.
- ³³ Lo P.-H., Tsai W.-T., Lee J.-T., Hung M.-P, (1995), *J. Electrochem. Soc.* 142, 91.
- ³⁴ T. Akitsu, Y. Endo, M. Okawara, Y. Kimoto, M. Ohwa. (2011), Influence of Water Molecules on Properties of Binuclear or Bridged Structures for Chiral Cu^{II}-Ni^{II}, Cu^{II}-Pd^{II}, and Cu^{II}-Pt^{II} Tetracyano-Bimetallic Assemblies, *The Open Crystallography Journal*, 4, 2-7.
- ³⁵ Grim S.O., Matienzo L.J., Swartz W.E. *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5116.
- ³⁶ Dufresne P., Payen E., Grimblot J., Bonnelle J.P., (1981), *J. Phys. Chem.* 85, 2344.
- ³⁷ Lian K., Kirk D.W., Thorpe S.J., (1995), *J. Electrochem. Soc.* 142, 3704
- ³⁸M. Senō, S. Tsuchiya, M. Hidai, Y. Uchida, (1976), X-Ray Photoelectron Spectra of Aril-Nickel Complex, *Bol Chem. Soc of Japan*, 45, 5, 1184-1186.
- ³⁹ M. Dey, J. P. Chinta, G. J. Long, C. P. Rao., (2009), Synthesis and characterization of complexes of Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and UO₂²⁺ with p-tert-butylcalix[4]arene bearing two imine pendants linked through salicylyl moiety at lower rim, *Indian Journal of Chemistry*, 48A, 1484-1491.
- ⁴⁰ D. Karmakar, S. K. Mandal, R. M. Kadam, P. L. Paulose, A. K. Rajarajan, T. K. Nath, A. K. Das, I. Dasgupta, G. P. Das, (2007), "Ferromagnetism in Fe-doped ZnO Nanocrystals: Experimental and Theoretical investigations", *Phys. Rev. B* 75 ,144404
- ⁴¹ G. A. Bain, J. F. Berry, (2008), Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants, *J. Chem. Educ.*, 85 (4), 532.