

Encuentro de Química Inorgánica

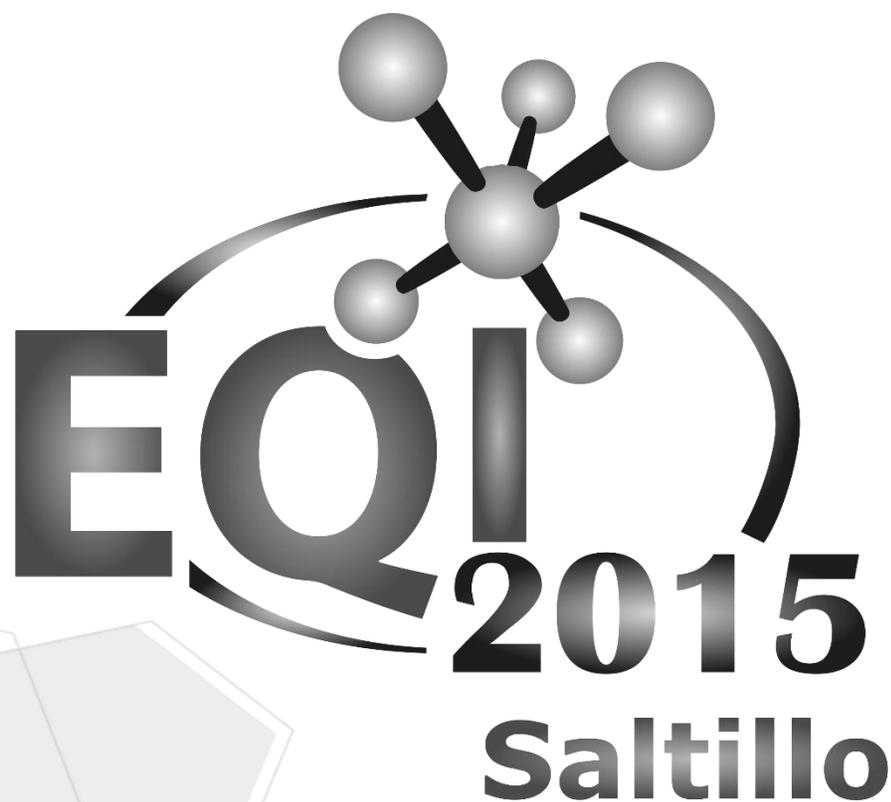
Saltillo, Coahuila, México



Versión Memoria WEB
ISBN: 978-607-9023-32-4

Editores:
Mario Sánchez-Vázquez
María Esther Sánchez-Castro
Fabián Fernández-Luqueño

Encuentro de Química Inorgánica
Saltillo, Coahuila, México



del 22 al 25 de septiembre del 2015



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Forma apropiada de citar (ejemplo):

Contreras, T. R., (2015). Insólitas historias de interacciones débiles en estructuras moleculares. In: Sánchez-Vázquez M., Sánchez-Castro M.E., Fernández-Luqueño F. (Eds.). Encuentro de Química Inorgánica (EQI-2015). Cinvestav, México. Pp. 2.

Esta es una memoria del

Encuentro de Química Inorgánica (EQI-2015)

El contenido es propiedad y responsabilidad de los autores.

Toda o parte de esta publicación puede ser reproducida o transmitida, por cualquier medio, pero se debe dar crédito a esta memoria y a los autores correspondientes.

D.R. © 1ra. Edición

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. Cinvestav, 2015

Editorial

Cinvestav,

AV. I.P.N. 2508

07360, MÉXICO, D.F.

Versión Memoria WEB

ISBN: 978-607-9023-32-4

México

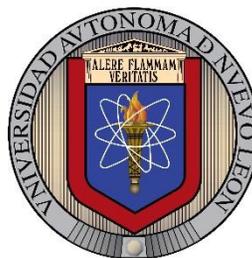


7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Instituciones organizadoras



Cinvestav





7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Patrocinadores





7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Comité Organizador

Coordinadora General
Dra. María Esther Sánchez Castro
Cinvestav Saltillo

Dra. Edith M. Colunga Urbina
UAdeC

Dr. Fabián Fernández Luqueño
Cinvestav Saltillo

Dr. Prócoro Gamero Melo
Cinvestav Saltillo

Dr. Víctor M. Jiménez Pérez
UANL

Dra. Antonia Martínez Luevanos
UAdeC

Dra. Argelia Miranda Pérez
COMIMSA

Dra. Odilia Pérez Camacho
CIQA

Dr. Felipe A. Reyes Valdés
COMIMSA

Dr. Francisco J. Rodríguez Varela
Cinvestav Saltillo

Dr. Mario Sánchez Vázquez
CIMAV Monterrey

Dr. Román Torres Lubián
CIQA

Dra. Ivonne Liliana Alonso Lemus
Cinvestav Saltillo



Comité Científico

Dra. Maribel Arroyo Carranza
BUAP

Dr. Francisco R. Carrillo Pedroza
UAdeC

M.C. Leticia Barajas Bermúdez
UAdeC

Dr. Iván Castillo Pérez
IQ-UNAM

Dr. Luis F. Cházaro Ruiz
IPICyT

Dra. Dora A. Cortés Hernández
Cinvestav Saltillo

Dra. Sara A. Cortés Llamas
CUCEI-UDG

Dra. Edith M. Colunga Urbina
UAdeC

Dr. Fabián Fernández Luqueño
Cinvestav Saltillo

Dr. Juan C. Gálvez Ruíz
UNISON

Dr. Prócoro Gamero Melo
Cinvestav Saltillo

Dr. Iván García Orozco
CCIQS-UAEM

Dr. José A. Gutiérrez Fuentes
UGTO

Dr. Irán F. Hernández Ahuactzi
UDG

Dr. Herbert Höpfl
UAEMor

Dr. Víctor M. Jiménez Pérez
UANL

Dr. Jorge A. López Jiménez
UGTO

Dr. Fernando López Valdez
CIBA-IPN

Dra. Erika Martín Arrieta
FQ-UNAM

Dra. Antonia Martínez Luevanos
UAdeC

Dra. Sagrario Martínez Montemayor
CIQA

Dra. Argelia Miranda Pérez
COMIMSA

Dr. Miguel Á. Muñoz Hernández
UAEMor

Dra. Ángeles Paz Sandoval
Cinvestav Zacatenco

Dr. Martín I. Pech Canul
Cinvestav Saltillo

Dra. Odilia Pérez Camacho
CIQA



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Continuación...

Comité Científico

Dr. Armando Ramírez Monroy
BUAP

Dra. Irma I. Rangel Salas
CUCEI-UDG

Dr. Felipe A. Reyes Valdés
COMIMSA

Dr. Francisco J. Rodríguez Varela
Cinvestav Saltillo

Dra. Aidé Sáenz Galindo
UAdeC

Dra. Verónica Salazar Pereda
UAEH

Dra. María E. Sánchez Castro
Cinvestav Saltillo

Dr. Mario Sánchez Vázquez
CIMAV Monterrey

Dra. Ángela M. Tlahuextl Romero
UAEH

Dr. Román Torres Lubián
CIQA

Dr. Noé Zúñiga Villareal
IQ-UNAM

Dr. Roberto Flores Moreno
CUCEI-UDG

Dr. Armando Salinas Rodríguez
Cinvestav Saltillo

Dr. Luis Alfredo González López
Cinvestav Saltillo

Dra. Ivonne Liliana Alonso Lemus
Cinvestav Saltillo



**7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México**

CONTENIDO GENERAL

BIENVENIDA

SEMBLANZA DE LA DRA. ROSALINDA CONTRERAS THEUREL

ÍNDICE DE CONFERENCIAS PLENARIAS

ÍNDICE DE ABSTRACTS

ÍNDICE DE EXTENSOS

Págs.

x

xii

xxiv

xxv

xl

ix



BIENVENIDA



7º Encuentro de Química Inorgánica EQI-2015 Saltillo, Coahuila, México

BIENVENIDA

Estimados estudiantes, profesores, investigadores, patrocinadores y público en general, a nombre del Comité Organizador, les doy la más cordial bienvenida a la edición 2015 del Encuentro de Química Inorgánica (**EQI-2015**).

El **EQI** es un foro bianual en el que científicos y profesores de reconocido prestigio académico dan a conocer sus investigaciones en Química Inorgánica y áreas relacionadas. Como se ha venido haciendo a lo largo de la historia, en esta edición del **EQI** se está privilegiando la participación de estudiantes de licenciatura, maestría y doctorado. Por segunda ocasión se otorga el “Premio EQI” a la mejor tesis de licenciatura, maestría y doctorado de estudiantes graduados en el periodo 2013-2014. En ésta, la séptima edición del Encuentro, se hace un reconocimiento especial a la trayectoria científica y académica de la Dra. Rosalinda Contreras Theurel cuyas aportaciones han sido de gran importancia para el desarrollo de la Química Inorgánica en México.

Nos honran con su participación como conferencistas plenarios los científicos: Dres. Norah Barba Behrens y Noé Zuñiga Villareal, de la Universidad Nacional Autónoma de México; Dr. Scott Collins, de la Universidad de Victoria, Canada; Dr. René Rangel Méndez, del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica; Dra. Cassandra Fraser, de la Universidad de Virginia, USA; Dr. Álvaro Posada Amarillas, de la Universidad de Sonora; Dr. Victorio Cadierno, de la Universidad de Oviedo, España, y los Dres. Luz María del Razo Jiménez, Patricia Quintana Owen y Juan Olguín Talavera del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN.

En el marco de este encuentro, expertos del Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático impartirán el curso intitulado “Monitoreo del material particulado suspendido en el aire y riesgos asociados con la salud humana, el medio ambiente y el cambio climático”. Se presentarán 10 conferencias plenarios, 144 trabajos científicos que fueron revisados y evaluados por el Comité Científico del EQI-2015, a quien también expreso mi agradecimiento por su participación, siempre oportuna. Cincuenta y cinco de los trabajos se presentarán en forma oral y 89 en la modalidad de póster. La exposición oral de las investigaciones se presentará en tres sesiones simultáneas, en las que las contribuciones se organizaron de acuerdo con los tópicos: química organometálica, química de coordinación, química supramolecular, química bioinorgánica, química teórica y computacional, química de materiales, química ambiental, química verde, catálisis y nanotecnología.

Expreso mi agradecimiento al Gobierno del Estado de Coahuila de Zaragoza, al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, al Centro de Investigación en Química Aplicada, al Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., a la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales S.A de C.V., a la Universidad Autónoma de Coahuila, a la Universidad Autónoma de Nuevo León, al Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, a la Sociedad Mexicana de Materiales, a la Red del Hidrógeno y a todos nuestros patrocinadores, proveedores y amigos del EQI, ¡su apoyo brindado fue determinante para la realización de este Encuentro!

A todos reitero mi agradecimiento por haber atendido la invitación a compartir sus conocimientos y experiencias obtenidas en esta excepcional área de investigación, la Química Inorgánica.

¡Bienvenidos al 7º Encuentro de Química Inorgánica!

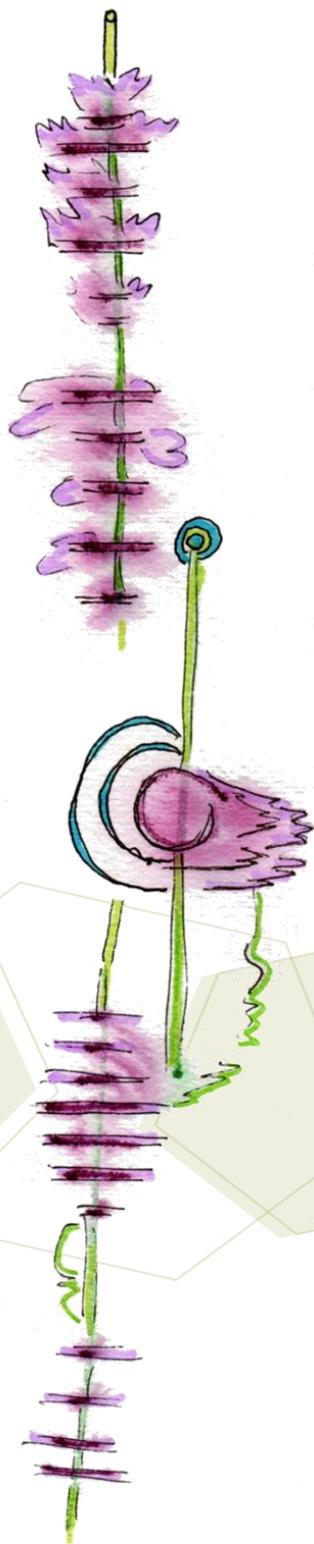
Dra. María Esther Sánchez Castro
Coordinadora General del EQI-2015
Cinvestav Saltillo



**SEMBLANZA DE LA DOCTORA
ROSALINDA CONTRERAS THEUREL**

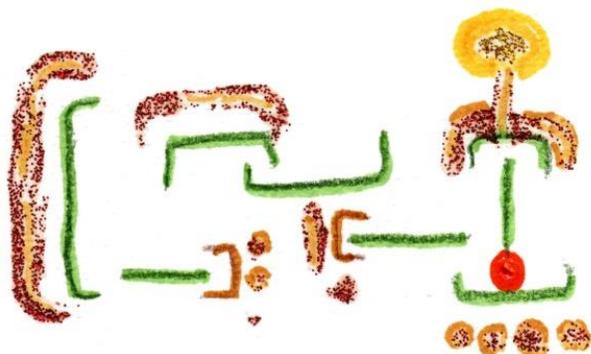
Rosalinda Contreras Theurel,
instantánea de una vida.

Texto Angelina Flores Parra
Ilustraciones Blue Roussel



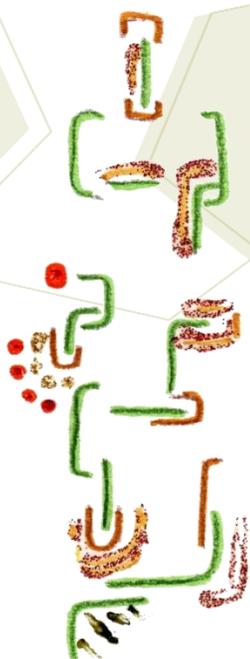
Nació en Jalapa, Veracruz, el 17 de diciembre de 1946. Sus estudios, desde la primaria hasta sus dos carreras de química los realizó en Puebla. A los veinte años, se inició en la investigación científica en la época de oro de los laboratorios Syntex, bajo la dirección del Dr. Pierre Crabbé. Su entrenamiento científico se enfocó a la modificación de grupos funcionales en esteroides y a la participación en un proyecto de síntesis total de esteroides de configuración opuesta a la natural. Con el apoyo de Pierre Crabbé consiguió una beca del Gobierno Francés para hacer un doctorado en la Universidad Paul Sabatier de Tolosa con la dirección de Robert Wolf (1970). El tema de su trabajo fue la estereoquímica del fósforo pentacoordinado y su comportamiento fluxional. Su tesis reportó la síntesis y el aislamiento de los primeros ejemplos de compuestos estables en donde la quiralidad está basada en el núcleo de fósforo pentacoordinado. Esta contribución fundamental abrió el estudio de la estereoquímica de otras geometrías diferentes de la tetraédrica y de números de coordinación mayores de 4, de gran importancia para el desarrollo de la estereoquímica en la química orgánica y organometálica de elementos diferentes al carbono.

Tres años después, en 1973 estaba de regreso en México, contratada por el Cinvestav. Con los consejos de Pierre Crabbé y Herbert C. Brown, inició una nueva línea de investigación en México basada en la química de los hidruros de boro como reactivos de síntesis.



En sus 42 años de investigadora en el Cinvestav, logró aglutinar a un numeroso grupo de jóvenes estudiantes y colegas entusiastas. Estos equipos de investigación hicieron descubrimientos importantes en la química molecular. Narraré brevemente algunos de ellos.

Sus primeros resultados tuvieron un gran impacto, la reducción estereoselectiva de 5α y 5β colestanoas ha sido muy citado desde 1979 por la comunidad internacional dedicada a la investigación y producción de esteroides. Su descubrimiento de reacciones de alquilación en aminas aromáticas por condensación de carbonilos en presencia de borohidruros ha sido de gran relevancia, pues ha permitido la síntesis en un solo paso de benzodiazepinas.



Ha contribuido al conocimiento del comportamiento dinámico de alquil borohidruros y organoboranos, que se desproporcionan en solución por intercambio de enlaces C-B y B-H hacia especies más estables. El uso de la RMN de ^{11}B y ^{13}C fue una herramienta fundamental para estudiarlos. Su experiencia en ese campo, adquirida en Alemania, le permitió desarrollar en México técnicas avanzadas de la RMN y alcanzar un nivel internacional en la investigación de los derivados orgánicos de elementos del grupo principal.



Su grupo de investigación ha utilizado técnicas avanzadas de la resonancia magnética multinuclear para realizar investigación de nivel internacional. El análisis crítico y cuidadoso de la aplicación de la RMN de ^{199}Hg le permitió junto con Bernd Wrackmeyer hacer un compendio de datos de esta resonancia que fue la primera referencia amplia en este dominio y permitió a la comunidad internacional el reconocimiento inequívoco de las especies de mercurio.

Rosalinda Contreras reportó el segundo ejemplo en la literatura mundial de moléculas portadoras de átomos de nitrógeno estereogénicos, de configuración estable, generado por coordinación con borano y también los primeros ejemplos de compuestos de boro, en donde este átomo es un centro estereogénico tetraédrico también de configuración estable. Su contribución ha sido ampliamente citada. La importancia de estos resultados se adiciona al hecho de que las moléculas con enlaces N-B (isolobales de C-C) podrían usarse en la construcción de fármacos novedosos derivados de boro.

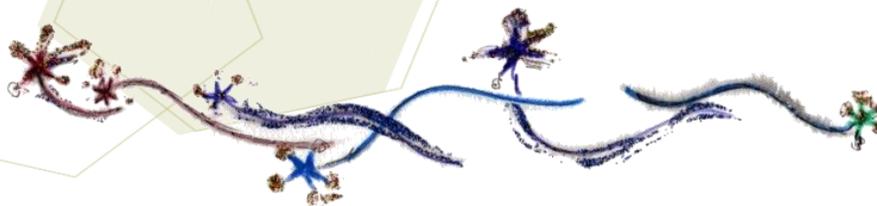
Además, ha abordado la síntesis de compuestos de coordinación enantioméricamente puros en donde el átomo metálico es un centro estereogénico, como el derivado de cobre del ácido quínico, segundo ejemplo en la literatura de un átomo de cobre asimétrico. A lo anterior, se suman publicaciones de derivados dinuclear de estaño y compuestos de coordinación de níquel y cobalto en donde el metal es un centro de quiralidad. Lo anterior motivó la invitación del Coordination Chemistry Reviews para escribir una revisión sobre la estereoquímica en centros metálicos inducida por ligantes ópticamente activos.



Rosalinda Contreras se ha esmerado en establecer con precisión la estructura de derivados de boro de aminoalcoholes y aminas aromáticas. En especial ha abordado el análisis estructural de especies de boro, utilizadas en síntesis orgánica. Su aportación le valió la invitación a escribir varios artículos de revisión. El boro permite formar heterociclos que no tienen analogía en la química del carbono. En ellos, el boro puede estar en la cabeza de puente de un biciclo o en una posición espiránica, unido a cuatro átomos electroattractores como azufre, oxígeno y nitrógeno o una mezcla de estos. Esos derivados de boro son isolobales de compuestos de carbono aun no sintetizados. Lo anterior da una especial relevancia a su investigación.



También abordó la síntesis de ciclos aromáticos polifusionados con átomos de fósforo hipervalentes de gran novedad estructural. Los nuevos compuestos tienen estructuras rígidas y estables y permitieron por primera vez, la observación y el estudio detallado de átomos de fósforo(V) con funciones oxo, hidroxilo, alcoxilo, y dihidro que contrastan con sus análogos alifáticos inestables y fugaces. Heterociclos similares con boro hipervalentes formaron también especies estables y aislables estudiadas por difracción de rayos-X.

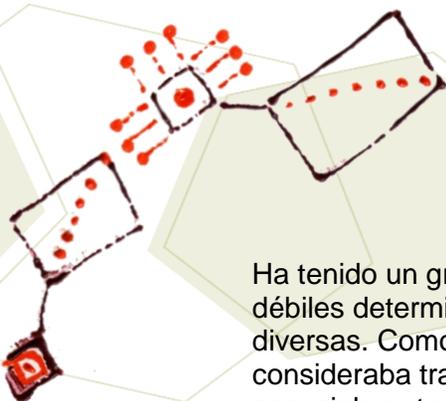


Ha utilizado una variedad de ligantes para obtener derivados hipervalentes de silicio, germanio, estaño, plomo, y otros metales. La importancia de las nuevas especies radica en su estructura policíclica, plana, rígida y estable que permitió su estudio por RMN y por difracción de rayos-X. Los compuestos son además de gran interés por la actividad biocida de los ligantes y la de los elementos metálicos.

De particular importancia fue su descubrimiento por RMN en solución y por difracción de rayos-X de interacciones protón-hidruro en bisazoles borano y ditiazinanos borano. Estas interacciones explican el inusual anclado de la conformación molecular y su estabilización hacia la desproporción. Los resultados han sido citados y comentados ampliamente por la comunidad internacional.



La consideración de un comportamiento metálico de los protones ácidos le llevó a analizar detalladamente los enlaces de hidrógeno que permiten establecer la conformación de muchas sustancias con pares de electrones libres. En especial, estudió los enlaces de hidrógeno polifurcados en moléculas biológicas como amidas, aminoácidos, etanolaminas y compuestos de azufre. Los resultados han atraído el interés de otros investigadores por su aplicación en la química biológica.



Ha tenido un gran interés por entender cómo las interacciones débiles determinan la conformación y la estructura en moléculas diversas. Como la interacción de moléculas de azufre. Se consideraba tradicionalmente que el azufre actuaba esencialmente como base de Lewis. Con el estudio estructural de heterocíclicos de azufre mostró ejemplos de su comportamiento como ácido de Lewis, fundamental en la formación de estructuras macromoleculares a través de interacciones débiles. Un resultado relevante fue el hallazgo en el estado sólido de un compuesto con un azufre hipervalente de estructura "T" y comportamiento de ácido de Lewis.

Dirigió la tesis de licenciatura de 35 ingenieros, químicos y químicos farmacobiólogos, que se graduaron exitosamente. Tres de ellos: Martha B. Peña Arreola (1981), Apolonia Murillo Villagrana (1982) y Cirilo García Martínez (1983) ganaron el Premio de la Academia Mexicana de Química Inorgánica a las mejores tesis de licenciatura.



Entre sus exalumnos destacan como investigadores líderes: el Dr. Gabriel Merino en el Cinvestav y reciente premiado de la Academia Mexicana de Ciencias, la Dra. Martha Gayosso Canales en el Instituto de Ciencias Agropecuarias de la Universidad A. de Hidalgo, el Dr. Efraín Barragán Rodríguez en el IMP, el Dr. Cirilo García Martínez en la UAM Azcapotzalco y la Dra. Ana Rocío Cartas Rosado en la Facultad de Química de la UNAM. La Lic. Lydia Elena Chiñas Rojas docente de la Universidad Veracruzana en Orizaba. El M. en C. Alberto Rosendo Rico redactor de textos de Química para el bachillerato. En la UNAM Aragón trabaja la M. en C. Araceli Guerrero Jiménez y la M. en C. María Guadalupe Huerta Moreno en la UAM Azcapotzalco. La Ing. Diana Macías Mendoza es perita en la PROFEPM del Estado de México y la Q. Gabriela Espinoza Quintero estudia el doctorado en Química en la Universidad de Oxford.

Dirigió la tesis de maestría en ciencias de 15 alumnos. Teresa Mancilla Percino (1982) y Hugo Tlahuext Romero (1988) que ganaron el premio a las mejores tesis de la Academia Mexicana de Química Inorgánica. Sus exalumnos M. en C. Apolonia Murillo Villagrana y Efrén Urbina Valle, son docentes en la ESQUIE del IPN. La Dra. Laura Martínez-Martínez en la Universidad Veracruzana y el M. en C. Cesar Domínguez Gonzzali en el Tecnológico de Tapachula. La Dra. Verónica Salazar Pereda es investigadora líder en la Universidad A. del Estado de Hidalgo y el M. en C. Luis Manuel Chiquete en el IMP. El Dr. José Luis Córdova Frunz es investigador de la UAM Iztapalapa.

Graduó veintiún Doctores en Ciencias en el Cinvestav que han destacado ampliamente en la investigación y la docencia y son líderes en su campo. Norberto Farfán García (1986), Rossana Fragnals Aguilar † (1988), Francisco Javier Martínez Martínez (1995) e Itzia Padilla Martínez (1996) obtuvieron el premio a las mejores tesis de Doctorado de la Academia Mexicana de Química Inorgánica. La tesis de Norberto Farfán ganó también el Premio Weizmann (1986).



La mayoría de los egresados ha logrado constituir grupos de investigación que consolidan varias de las escuelas de química del país. El Dr. Fernando Santiesteban Llaguno es Vicerrector de la BUAP. Los Drs. Francisco J. Martínez Martínez, Julio Hernández Díaz y Ángel Ramos Organillo son investigadores líderes en la Universidad de Colima. En el IPN, son investigadores los Drs. Itzia Padilla Martínez y Alejandro Cruz en la UPIBI y la Dra. Liliana Marín García en el CIEMAD. En la Universidad A. de Hidalgo, destacan los Drs. Rafael Tapia Benavides, Margarita Tlahuextl Romero y Noemí Andrade. En la UAM Xochimilco es investigador el Dr. Carlos Camacho Camacho y la Dra. Marisol Güizado del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas de la Universidad A. del Estado de Morelos. El Dr. Hugo Tlahuext es investigador en el Centro de Investigación Química de la Universidad A. del Estado de Morelos. El Dr. Víctor Jiménez Pérez ha formado un grupo en la Universidad A. de Nuevo León. Los Drs. Teresa Mancilla Percino y Armando Ariza Castolo, son investigadores del Departamento de Química del Cinvestav, la Dra. Zureima García Hernández en la Universidad de Tamaulipas. El Dr. Adrián Peña Hueso trabaja en un laboratorio de la Universidad de Madisson, Wisconsin. La Dra. Rossana Fragnals era investigadora en la Universidad Louis Pasteur en Estrasburgo †.



Sus estudiantes posdoctorales son investigadores distinguidos en diferentes lugares: Ángeles Paz Sandoval en el Departamento de Química del Cinvestav, Jean Michel Grevy en el Centro de Investigación Química de la Universidad A. del Estado de Morelos, Ekaterina V. Bakmoutova en la Universidad de Texas A&M y Marie Pierre Fialon en los Laboratorios Sanofi en Toulouse, Francia.



Rosalinda Contreras puede enorgullecerse de por lo menos tres generaciones de investigadores, originadas en su laboratorio. Algunos de sus temas de investigación continúan y se mantienen activos por investigadores de segunda y tercera generación. Por ejemplo, el Dr. Norberto Farfán investigador de la Facultad de Química de la UNAM ha formado a varios líderes de investigación, entre ellos destaca el Dr. Herbert Höpfl investigador del CIQ de la Universidad A. de Morelos que tiene a su vez egresados que son investigadores independientes, los Drs. Mario Sánchez Vázquez (CIMAV Monterrey) y Reyes García Zarracino (Universidad del Carmen, Campeche).



Desde su inicio en el Cinvestav, realizó sin pausa la investigación científica y la docencia, al mismo tiempo que se encargó, en varios periodos, de puestos académicos y de dirección. Fue coordinadora académica y Jefa del Departamento de Química, Secretaria Académica y Directora General del Cinvestav. Como Jefa del Departamento de Química se esforzó en convertirlo en un grupo de gran calidad científica y prestigio internacional, con un posgrado de excelencia, meta que logró. También colaboró activamente en la formación de varios centros de investigación en química, entre ellos el Centro de Investigación Química de la Universidad A. de Morelos, el de la Facultad de Química de la Universidad A. de Colima. También participó en los setentas en el fortalecimiento del posgrado en química inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad A. de Guanajuato. Recibió Diplomas de Reconocimiento de la Universidad de Guanajuato (1984), de la UNAM (1986), y de la Universidad A. de Puebla (1987).



Como Directora General del Cinvestav creó en abril de 2005 el Laboratorio Nacional de Genómica para la Biodiversidad (Langebio), laboratorio de investigación multidisciplinaria de gran reconocimiento internacional asociado a la Unidad Irapuato del Cinvestav. El Langebio ha logrado descifrar el genoma del maíz y de otras especies de plantas mexicanas y hace importante investigación sobre la genómica y proteómica de bacterias y plantas. También creó Las Unidad Monterrey del Cinvestav (octubre de 2005), dedicada a la investigación interdisciplinaria en las áreas de investigación en Educación en Ciencias, y la Ingeniería y Física Biomédica. Estableció la Unidad Tamaulipas (Julio 2006) dedicada a las Tecnologías de la Información. Durante su gestión se creó la Estación Marina de la Unidad Mérida del Cinvestav en Telchac (2005). Inició la construcción del nuevo Campus de la Unidad Saltillo del Cinvestav en donde formó los grupos de Robótica y Manufactura Avanzada y el de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía en esa Unidad.

Fue cofundadora (1976) y Presidenta de la Academia Mexicana de Química Inorgánica, promovió los programas de conferencias, cursos y textos para Universidades y Tecnológicos Estatales ofrecidos por esta academia. Durante dos periodos (1989-1993) fue tesorera de la Academia Mexicana de Ciencias, durante su gestión en 1990 fue iniciadora y promotora junto con el Presidente, Dr. Hugo Arechiga, de los programas de ciencia para jóvenes que se confiaron al Dr. Saúl Villa Treviño. Durante la Dirección del Cinvestav inició el programa “La Tecnología y la Ciencia desde el Cinvestav”, a cargo de la Dra. Angelina Flores Parra, para organizar decenas de conferencias para estudiantes de secundaria y preparatoria ofrecidas por investigadores del Cinvestav (2003-2007). Fue miembro del Consejo Técnico Asesor de la Fundación México-Estados Unidos para la Ciencia, (1993-1997) y Secretaria Técnica de la Mesa de Ciencia y Tecnología de la Conferencia de los Gobernadores Fronterizos México-Estados Unidos (2006).



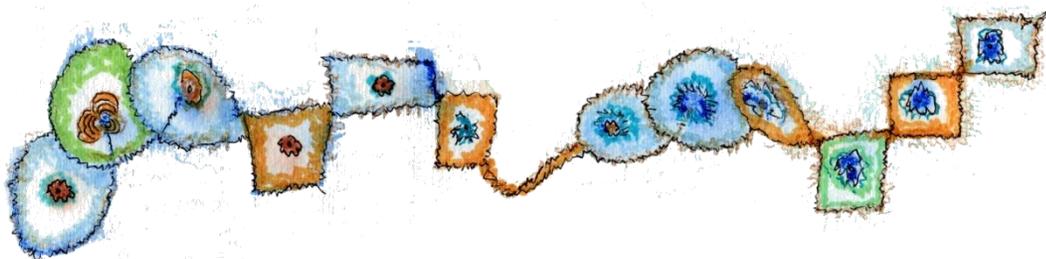
7º Encuentro de Química Inorgánica EQI-2015 Saltillo, Coahuila, México

Participó intensamente en los comités de Conacyt, de la SEP, del Ministerio de Educación y Ciencia de España, de la UNAM y de varias universidades estatales. Perteneció a la Comisión Dictaminadora del Instituto de Química (1982-1991), al Comité Evaluador del SNI (Área 2, 1996-1998) del que fue presidenta en 1998. También perteneció a los Consejos Técnico y Académico del Centro de Investigación Científica de Yucatán (1990-1994). Fue miembro (1990-1991) y presidenta (1991) de la Comisión de Promoción y Estímulos para los Investigadores del Cinvestav y Jurado del Premio México y del Nacional de Ciencias. Perteneció a varios comités editoriales: Libros de química para bachillerato (SEP 1975), Ciencia y Desarrollo (1989-1993), Avance y Perspectiva (1989-1995), Ciencia (1989-1990 y 1995-1997). Boletín de la Academia de la Investigación Científica (1992-1995), Main Group Chemistry News (1993-1999). Phosphorus, Sulfur and Silicon (1995-) y ha sido árbitro de varias revistas científicas mexicanas y extranjeras.



Fue Profesora Visitante en las Universidades de Toulouse, Purdue Indiana y Munich. Miembro Correspondiente desde 2002 de la Academia de Ciencias de Bavaria, una de las más prestigiadas de Europa. Fue honrada con un simposio científico en Química por sus 25 años de trabajo en el Cinvestav (Mayo, 1999). En el 2008 la comunidad del Cinvestav organizó otra reunión académica por sus sesenta años y se publicó en su honor un volumen de la revista ARKIVOK con contribuciones de ex alumnos, amigos y colaboradores. Fue Profesora Anfitriona del Seminario para la Innovación Científica y la Nueva Revolución Industrial, de la Oficina Alemana para el Intercambio Académico (DAAD). Nov. 16-19, 1987.

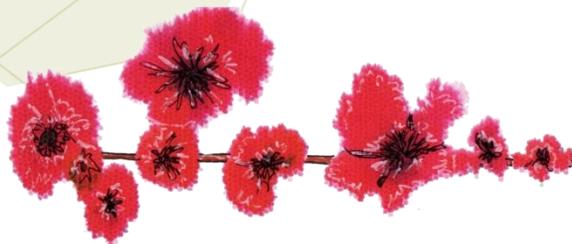
Presidió la Conferencia del Premio Nobel Mario Molina, organizada por la DAAD, (México, Octubre 23, 1997). Fue Conferencista Honoraria en el 70 Aniversario del Prof. Heinrich Nöth en la Universidad de Munich (Junio 26, 1998) e invitada a la reunión de los Premios Nobel de Química en Lindau, Alemania (1998). Es profesora emérita del Cinvestav e investigadora emérita del SNI.



Rosalinda Contreras siempre ha sido una catalizadora de proyectos exitosos en el ámbito científico, educativo y ha ejercido siempre un amable liderazgo.

Su oficina tuvo por décadas un cuadrado en donde se leía “triunfar en la vida es hacer triunfar a los demás”, frase que ha sido siempre su lema. Es una persona incansable, emprendedora, sencilla y amable. Los que hemos tenido el privilegio de compartir con ella tanto la investigación como el placer de viajar y de adentrarse en la naturaleza salvaje, podemos decir que es una colega, amiga y jefa de expedición intrépida y divertida.

Además de la química, disfruta de la jardinería y la fotografía, recientemente ha regresado a su vocación infantil de dibujante.



ÍNDICE DE CONFERENCIAS PLENARIAS

	Págs.
CONFERENCIAS PLENARIAS	1
Insólitas historias de interacciones débiles en estructuras moleculares Rosalinda Contreras Theurel	2
Activation of Metallocene Complexes with Methylaluminoxane: Application of Mass Spectrometry to an Old Problem in Polymerization Catalysis Collins, Scott	3
Actividad antimicrobiana del recubrimiento de zincato de calcio para la preservación de roca calcárea Quintana Patricia	4
Luminescent Boron Beta-Diketonate Materials for Imaging and Sensing Fraser, C. L.; DeRosa, C. A.; Butler, T.; Morris, W. A.; Samonina-Kosicka, J.; Kolpaczynska, M.; Fan, Z.; Mathew, A. S.; Kerr, C. A.; Demas, J. N.; Palmer, G. M.; Dewhirst, M. W.	5
La problemática nacional de la exposición a arsénico y fluoruro, principales contaminantes tóxicos en el agua de bebida. Experiencia y lecciones aprendidas Del Razo Luz María	6
Materiales a base de carbono para mitigar la contaminación en efluentes líquidos: Adsorbentes y Mediadores Redox Rangel Méndez, René	8
Interacción entre ligantes con grupos fosfinoilo y metales de transición: enlace, estructuras y algo más... Zúñiga-Villarreal, Noé	9
Structural studies on mono- and multimetallic cluster from a theoretical perspective Posada-Amarillas, Alvaro	10
Catálisis organometálica en agua: Ejemplos de transformaciones selectivas de alquinos, nitrilos y oximas Cadierno, Victorio	11
Diseño de ligantes derivados de heterociclos nitrogenados: aplicaciones en catálisis y switches magnéticos moleculares. Olguín, Juan	12



ÍNDICE DE ABSTRACTS

QUÍMICA ORGANOMETÁLICA

Estudio comparativo de capacidades donadoras-aceptoras de sistemas pentadienilicos de manganeso

Solís-Huitrón, Josué; Zúñiga-Villarreal, Noé

Estudio de la reactividad de carbenos *N*-Heterocíclicos simétricos y su aplicación como precursores en reacciones de transmetalación

Rojo Gómez, Erik Gerardo; Sánchez Cabrera, Gloria; Zuno Cruz, Francisco Javier

Nuevos compuestos organometálicos multidentados de Si, Ge y Sn, en sistemas tri y tetrapodales. Estudio estructural en solución y en estado sólido

Montes-Tolentino, Pedro; Martínez-Chavando, Luis Arturo; Contreras, Rosalinda; Flores-Parra, Angelina

Reacciones de sustitución nucleofílica en cúmulos trinucleares de rutenio con los ligantes 1-etinilciclohexeno y 2-metil-1-buten-3-ino

Munguía Lara, Abril I.; Ferreira García, Thania A.; Zuno Cruz, Francisco J.; Sánchez Cabrera, Gloria

Estudio de la reactividad del cumulo trinuclear $[Ru_3(CO)_{10}(dppee)]$; $dppee=1,1$ -bis(difenilfosfino)etileno con mercaptopiridinas y *N*-bromosuccinimida

Cruz Acosta, Alfonso; Sánchez Cabrera Gloria; Zuno Cruz Francisco Javier

Formación de carbenos metálicos *N*-heterocíclicos de rutenio a partir del líquido iónico $[PMIM][Cl]$

Carpio Granillo, Mariana, Alvarado Rodríguez José G.; Zuno Cruz, Francisco J.; Sánchez Cabrera, Gloria

Síntesis de un ligante carbeno *N*-heterocíclico quelato PC y su coordinación a rodio (I)

Morales Gómez, Cecilia Alejandra; Rivera Martínez, María Guillermina

Iridaazaciclohexadieno: Compuesto dinuclear con valencias mixtas

Reyna-Madrigal, Amira; Paz-Sandoval, M. Angeles; Leyva-Ramírez, Marco A.

Estudio sobre la Reacción de Protonación de Enlaces Pd-C y Pt-C como Modelo de la Activación de Enlace C-H en Medio no Acuoso

Rendón-López, Victoria M.; Ruiz, Daniel A.; Flores-Alamo, Marcos; López, Jorge A.; Jiménez-Halla, J. Oscar. C.; Serrano, Oracio

Págs.

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis de complejos de Ir que incorporan ligantes Tp^{Me_2} y *acac*

Castillo Moreno Miguel Angel; Salazar Pereda Verónica; Cruz Borbolla Julián; Vásquez Pérez Manuel; Mendoza Espinoza Daniel; Rodríguez Ávila J. Antonio; Vázquez García Rosa Ángeles; Ramírez Romero Yaretsi; Gómez Bonilla Manuel Alejandro; Contreras López Elizabeth

23

Síntesis y caracterización de complejos de iridio con ligantes potencialmente tridentados conteniendo al núcleo donador [NDN] (D= O, S)

Pérez-Pérez, Jovana; Rangel-Salas, Irma Idalia; Cortes-Llamas, Sara A.; Alvarado-Rodríguez, José G.

24

Estudio comparativo de las reacciones de adición de fosfinas terciarias a los compuestos isoelectrónicos [(HMB)Ru(butadiensulfonilo)]⁺ y [CpRu*(butadiensulfonilo)]**
de la Cruz Cruz, José Ignacio; Juárez-Saavedra, Patricia; Paz-Sandoval, M. Ángeles

25

Complejos mixtos de rutenio(II) con ligantes carbeno *N*-heterocíclicos y heteropentadienilo: síntesis, reactividad y pruebas catalíticas

Olguín, Juan; Díaz-Fernández, Mónica; Paz-Sandoval, M. Angeles

26

Estudio comparativo de la reactividad de complejos carbonílicos de Re y Mn frente a tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio y trifenilfosfito

Capulín Flores, Liliana; Zúñiga Villarreal, Noé

27

Modificación química de gases atmosféricos por medio de cúmulos de hierro y cobalto con posibles aplicaciones en el desarrollo de una hoja artificial

Reyes-López, Ottmar; Rosales-Hoz, María del Jesús; Calderón-Benavides, Hector

28

Compuestos tetranucleares de rutenio, conteniendo ligantes piridina y fosfina

Carrasco-González, Ana Lilia; Rosales-Hoz, Ma. Del Jesús

29

Activación de enlaces carbono-flúor en complejos fluorotiolatos de osmio(IV) por reacciones con NaSH y $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOLi}$

Máynez Navarro, Oscar Daniel; Ramírez Monroy, Armando; Arroyo Carranza, Maribel

30

Síntesis de carbenos *N*-heterocíclicos derivados de aminoácidos y su aplicación en la formación de complejos de rodio e iridio

Quiñonez-López, Raúl; Veytia-Mota, Javier; Estrada-Flores, Roberto; Manríquez-González, Ricardo; Cortés-Llamas, Sara A.; Rangel-Salas, I. Idalia

31

Funcionalización de Vulcan XC-72 con $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$ y su uso como soporte de nanopartículas de Pt: novedosa generación de interacciones Pt-Ru para incrementar la actividad catalítica en la oxidación de metanol

Siller-Ceniceros, A. A.; Sánchez-Castro M. E.; Rodríguez-Varela F. J.; Morales-Acosta D.; Torres-Lubián R.

32



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Estudio comparativo de reactividad del compuesto $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(CH_3CN)_2]$ frente a *N,N*-dietilditiocarbamato y *O*-etil-ditiocarbonato

Sánchez López, Nicolás; Meléndez Balbuena, Lidia; Arroyo Carranza, Maribel; Ramírez Monroy, Armando

33

Comparación de tres rutas sintéticas para la formación del $Mn((C_6H_5)_2P(S)N(S)P(C_6H_5)_2)(CO)_3(P(OCH_2CH_3)_3)$

Reyes-Camacho, Othoniel; Sánchez-Guadarrama, María Obdulia; Zúñiga-Villarreal, Noé

34

Glicol-ésteres de silicio, una alternativa en la modificación estructural del ibuprofeno

Romero-Chávez, María M.; Ramos-Organillo, Ángel A.; Soto-Hernández, Ariana del C.; Gómez-Sandoval-Zeferino; Martínez-Martínez Francisco

35

Síntesis de compuestos carbamoilos de hierro quirales por ataque nucleofílico de aminas primarias

Rosas Galicia, José; Arroyo Carranza, Maribel; Ramírez Monroy, Armando

36

Compuestos fluorotiolato de osmio con ligantes ditiocarbamatos organometálicos

Arias Escobar, Asdrúbal; Ramírez Monroy, Armando; Arroyo Carranza, Maribel

37

Reactividad de complejos de perfluorotiolato de osmio(III) frente a ligantes carboxílicos

Esquina Arenas, Gabriela; Meléndez Balbuena, Lidia; Ramírez Monroy, Armando; Arroyo Carranza, Maribel

38

Activación Nucleofílica de Carbonilos Metálicos por Alquinos Terminales

Méndez Romero, J. Miguel; Arroyo Carranza, Maribel; Ramírez Monroy, Armando

39

QUÍMICA DE COORDINACIÓN

Oxidación de ligantes difosforados mediante complejos carbonílicos de renio(I)

Martínez Velázquez, David; Zúñiga Villarreal, Noé

40

41

Nuevos compuestos de coordinación con metales de transición y un derivado imidazólico sulfonado

Durán Solares, Guillermo; Barba Behrens, Noráh

42

Compuestos de coordinación con metales de transición y el antihelmíntico mebendazol

Robles López, Karen Y.; López Sandoval, Horacio C.; Barba Behrens, Noráh Y.

43

Estudio de las propiedades magnéticas y electrónicas de los compuestos de Cu^{2+} con clotrimazol

Cruz Galván, Anayely; Barba Behrens, Norah

44



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Compuestos de coordinación de ronidazol con Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Hg(II). Caracterización estructural y espectroscópica

Ortiz Pastrana, Naytzé; García Holley, Paula; Barba Behrens, Noráh Y.

Estudio de la interacción transanular O---Sn en un complejo derivado de un ligante diimínico conteniendo al núcleo donador [O₂N₂O]

Pérez-Pérez, Jovana; Alvarado-Rodríguez, José-G.; Andrade-López, Noemí; Vásquez-Pérez, José-M.; Cruz-Borbolla, Julián; Hernández-Balderas, Uvaldo

Síntesis de nuevos compuestos de coordinación con metales de transición y el ligante 1,2-dimetil-5-nitroimidazol

Flores Leyva Silvia B.; López Sandoval Horacio; Barba Behrens Noráh

Nuevos compuestos de coordinación con metales de transición y el ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina

Navarro Peñaloza, Rubí; Barba Behrens, Noráh Y.

Estudio estructural de [1,3,5]-ditiazinanos, [1,3,5]-tiadiazinans y [1,3,5]-triazinanos con sustituyentes N-(2-cloro-1-propil) y sus aductos N-borano

Xotlanihua Flores, Alfonso; Sánchez Ruiz, Sonia; Contreras, Rosalinda; Flores Parra, Angelina

Reactividad de líquidos iónicos con compuestos de Ag(I) y Cu(I), para la formación de complejos carbénicos N-heterocíclicos

González Abrego, Daniel O.; Alvarado Rodríguez, José G.; Sánchez Cabrera, Gloria; Zuno Cruz, Francisco J.

Luminiscencia de compuestos de coordinación trinucleares con iones lantánidos y Zn²⁺

Durán Hernández Jesús; Castillo Blum Silvia Elena

Diseño, síntesis y caracterización de una base de Schiff, que funcione como grupo antena para compuestos de coordinación con iones lantánidos

Arteaga Pérez Jesús Alejandro, Castillo Blum Silvia Elena

Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación con iones lantánidos, estudio de sus propiedades ópticas

Armenta Jaime Erika; Castillo Blum Silvia Elena

Síntesis y caracterización de compuestos dinucleares de lantánidos o híbridos d-f, con el ligante tiabendazol y grupos puente

Leal Gómez Emilio; Castillo Blum Silvia E.

Nuevos diazaborolidinas quirales derivadas de 1,4-dialquil-1,4-diazabutadienos

Rojas Sáenz, Héctor J.; Sánchez Ruíz, Sonia A.; Suárez Moreno, Galdina V.; Flores Parra, Angelina

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Estudio de compuestos de bencilsulfonamidas y reactivos de fosforo derivados de la trifenilfosfina

Ramírez-Cortez Josefina, Vásquez-Badillo Aurora, Contreras Rosalinda, Flores-Parra Angelina

56

Síntesis y caracterización de carboxilatos de estaño derivados del ácido 2-fenil-2-(p-tosilsulfonamida)-acético

Duarte-Hernández, Angélica M.; Ramos-García, Iris; Contreras, Rosalinda; Flores-Parra, Angelina

57

Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación a partir de iones metálicos (Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II}), coligantes poliamínicos y policarboxílicos y ligantes puente (N_3^- , SCN^-) buscando propiedades de magnetos moleculares

Merino García, María del Rosario; Reyes Ortega, Yasmi

58

Nuevos N,N'-di(1-Cloroetil- 2-alquil)-[1,3]-heterociclo-2-carbenos coordinados a plata. Estudio de la influencia de los átomos de cloro en la conformación de los nuevos complejos

Rodríguez López Germán; Montes Tolentino Pedro; Flores Parra, Angelina

59

Complejos modelo para la lixiviación de oro

Pelayo Vázquez, José Benito; Cortés Llamas, Sara Angélica

60

Síntesis y Química de Coordinación de imino-derivados de Aloína

Bolívar-Cimé, Rocío, Sansores Paredes María del Lourdes G., Marrero Carballo, Rubén, Quintana Owen, Patricia, Carrera Figueiras, Cristian, Esparza Ruiz, Adriana

61

Empleo de ligantes iminofosforanos tridentados (NNS y NNSe) para obtener complejos tipo pinza no simétricos de Pd(II) y Pt(II)

Carla G. Martínez-De-León; Jean-Michel Grévy

62

Complejos de Zn derivados de pseudopeptidos

Lechuga-Islas, Victor; Tlahuextl, Margarita; Falcón-León, Patricia; Tlahuext, Hugo; Tapia-Benavides, Antonio Rafael

63

Síntesis y caracterización de complejos de coordinación de cobre con ácido 4-vinilbenzoico

Mata Ortega, Brenda; Bivián Castro, Eglá Yareth; Saavedra Arroyo E.Q.; Flores Alamo M.

64

Desarrollo de bloques de construcción basados en compuestos de coordinación para la obtención de estructuras poliméricas

Pérez Tavares, J. A.; Bivián Castro, E. Y.; Saavedra Arroyo E.Q.; Flores Alamo M.

65



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Tratamiento térmico del complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$ para su uso como catalizador tipo ácido de Lewis en un proceso de oxidación.

Camarillo Martínez, Gabriela; Mata Ortega, Brenda; Bivián Castro, Eglá Yareth; Rodríguez Rojas, Rubén A.; Saavedra Arroyo Enrique Quetzalcoatl

66

Preparación de un nuevo ligando bis-indol, y su interacción con metales

Gutiérrez de la Rosa, S. Y.; Bivián Castro, E. Y.; Loza Cornejo S.; González García Gerardo; Flores Alamo M.

67

Síntesis de compuestos de coordinación con Co^{2+} con coligante, ligante puente y su caracterización electrónica y estructural

Pastor Ramírez Cándida, Merino García Rosario, Reyes Ortega Yasmi

68

Síntesis y caracterización de complejos de dipirrometenos como precursores para la obtención de materiales MOFs

Zavaleta García Cecilia; José Luis Garate Morales

69

Compuestos de coordinación de elementos 3d y 4f con ligantes tipo chalcona

Guzmán Méndez Óscar, Campos Cerón Juan Manuel, Gasque Silva Laura.

70

Síntesis de fuleren[60]isoxazolininas y su reactividad frente a derivados metálicos

Hernández Calva, Adriana; Arroyo Carranza, Maribel; Ramírez Monroy, Armando

71

Síntesis y caracterización de compuestos tipo pinza derivados de una imina clorada y metales del grupo 10

Rosas-Ortiz, Jaime Alberto; Pioquinto-Mendoza, José Roberto; Flores-Álamo, Marcos; Morales-Morales, David

72

Estudios de reactividad de compuestos de osmio frente al ligante *O*-etil-ditiocarbonato

Castillo Andrade, José de Jesús; Ramírez Monroy, Armando; Arroyo Carranza, Maribel

73

Estudio comparativo de la reactividad de compuestos calcogenados frente al $\text{ReBr}(\text{CO})_5$

Espinosa -López, Ingrid A.; Salas-Martin, Karla P.; Zúñiga-Villarreal, Noé

74

Reactividad de compuesto carbonílicos frente a triazoles

Salas Martin, Karla P.; Espinosa-López, Ingrid A.; García-Montalvo, Verónica; Zúñiga-Villarreal, N.

75

Platinum and iridium complexes from Si-H bond activation of the phosphinodi(benzylsilane) "PSi₂" pincer-type ligand

Cuevas Chávez, Cynthia Alaidé; Montiel Palma, Virginia

76



**7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México**

Estudio Estructural de complejos de coordinación y tipo pinza derivados de iminas fluoradas

Pioquinto Mendoza, José Roberto; Flores Álamo Marcos; Toscano, Rubén A.; Morales Morales David

77

Ligantes tipo pinza ditópicos: estudio de su reactividad frente a metales del grupo del platino

Castillo García Antonio Aldair; Pioquinto Mendoza José Roberto; Toscano Rubén A.; Morales Morales David

78

Compuestos de coordinación con derivados carboxilados de bencimidazoles, estudio de sus propiedades químicas, estructurales y biológicas

Barrera Guzmán Víctor Adán, Barba Behrens Norah Yolanda, Rodríguez Hernandez Edgar Omar

79

Late transition metal complexes derived of novel silyl and stannylphosphines: insights into the bonding situation of the hydrogen atoms versus classical coordination

Montiel-Palma, Virginia; Cuevas-Chavez, Cynthia; Zamora-Moreno, Julio; Salazar-Díaz, Jacobo; Corona-González, María V.; Muñoz-Hernández, Miguel A.; Merino, Gabriel; Sabo-Etienne, Sylviane; Grellier, Mary

80

QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

Estudio de la interacción entre derivados de azobenceno y éteres corona

Sánchez-Bulás, Tania; Cruz-Vázquez, Octavio; Campos, Myriam; Torres, Luis Alfonso; Tiburcio, Jorge; Rojas Aguilar; Aarón

81

82

CATÁLISIS

Nanopartículas de paladio estabilizadas por alcaloides en glicerol: diseño de materiales catalíticos respetuosos con el medio ambiente

Reina, Antonio; Martin, Erika; Teuma, Emmanuelle; Gómez, Montserrat

83

84

Complejos de iridio con ligantes nitrogenados y su aplicación en catálisis por transferencia de hidrógeno

Ibarra-Vázquez, María Fernanda; Villagómez-Vega, Lidia E.; Velázquez-Ordóñez, Celso; Manríquez-González, Ricardo; Alvarado-Rodríguez, José Guadalupe; Cortes-Llamas, Sara A.; Rangel-Salas, Irma Idalia

86

Síntesis y actividad catalítica de un compuesto de rodio (I) con trifenilfosfina y un carbeno N-heterocíclico funcionalizado con urea como ligantes

Barrueta Morales, Horacio Marcelo; Rivera Martínez, María Guillermina

87



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Efecto aniónico en la reacción de hidrosililación catalítica de estireno y pentafluoroestireno

Rodríguez Molina, José Manuel; Rivera Martínez, María Guillermina

Síntesis de catalizadores núcleo-coraza Fe₃O₄@Pt/C para aplicación como cátodos en celdas de combustible con alta tolerancia a la presencia de etanol

Sánchez-Padilla, Nora M.; Montemayor, Sagrario M.; Rodríguez-Varela, F.J.

Estudio de la desorción de catalizadores zirconoceno soportados sobre silica en la polimerización de etileno

Comparán-Padilla, Víctor E.; Pérez-Camacho, Odilia; Cadenas-Pliego, Gregorio; Collins, Scott

Soportes poliméricos para la heterogenización de aluminohidruros de zirconocenos

Zertuche-Martínez, Sergio A.; Peralta Rodríguez, René D.; García Zamora, Maricela; Pérez Camacho, Odilia

Complejos de Zn(II) y Al(III) con un ligante tridentado base de Schiff H₂-ONO y su actividad en la ROP de *rac*-lactida

Rufino Felipe, Ernesto; Muñoz Hernández, Miguel Ángel, Guerrero Ramírez, Luis Guillermo

Polimerización radicalica de estireno catalizada por el complejo Cp*₂RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₃ y AIBN en scCO₂.

Rosales-Velázquez, Claudia Patricia; Torres-Lubián, José Román; Maldonado-Textle, Hortensia; Saldívar-Guerra, Enrique

QUÍMICA BIOINORGÁNICA

Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de Co²⁺, Cu²⁺ y Zn²⁺ derivados del tioconazol

Crisóstomo Lucas, C., Barba Behrens, N.

Mineralización de tejidos biológicos mediante soluciones ~1 M de ácido silícico puro

Hidalgo-López, Marco Antonio, Salazar-Hernández, Ma. Mercedes; González-García Gerardo; Gutiérrez, J. Alfredo

Estudios electroquímicos y espectroscópicos de compuestos de coordinación de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) con tinidazol.

Castro Ramírez, Rodrigo; Zimmerman, Mathew; Brumaghim, Julia; Barba Behrens, Noráh Y.

Síntesis de Silicato de Calcio Hidratado Mediante Intercambio Iónico. Evaluación de su Bioactividad In Vitro.

Estrada Flores, Sofía; Martínez Luévanos, Antonia; García Lobato, Marco Antonio

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Obtención de un Silicato de Calcio Hidratado por Síntesis Mecanoquímica

Herrera Alonso, Alejandra Estefanía; Martínez Luévanos, Antonia

99

Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad antiproliferativa de complejos de cobre (II) de aminas y amidas derivadas del citral y ácido geránico

Morales Chávez, Sergio D.; Robles Zepeda, Ramón E.; Gálvez Ruiz, Juan C.

100

Síntesis y caracterización de nanopartículas mesoporosas de silicio modificadas con un poli(β -amino ester) sensible al pH para la encapsulación y liberación controlada de fármacos de uso oncológico

Talavera-Pech, William Alejandro, Quintana-Owen, Patricia, Vilchis Nestor, Alfredo Rafael, Ávila-Ortega, Alejandro, Esparza-Ruiz, Adriana

101

Inmovilización de la enzima *horseradish peroxidase (hrp)* en matrices de sílice obtenidas a partir de ácido silícico mediante un proceso sol-gel

Zamarripa Torres, Rubén Emilo; García de la Rosa, Luis Ángel; Gutiérrez, J. Alfredo

102

Síntesis y Evaluación de la actividad antibacteriana de 3 derivados de la 2- furaldehído tiosemicarbazona 5 sustituidos con trifluorometilfenolatos y sus compuestos de coordinación con Cu^{2+} en ensayo con *Staphylococcus aureus* y *Escheria coli*

Moreno Rodríguez, Adriana, Bautista Martínez, Juan Luis, Torrens Miquel, Hugo

103

QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL

104

Estudio teórico conformacional de [1,3,5]-heterociclohexanos, sus aductos

N-BH₃ y N-H cationes

Suárez-Moreno, Galdina Vanessa; Xotlanihua-Flores, Alfonso; Contreras, Rosalinda; Flores-Parra, Angelina

105

Síntesis y estudio teórico de complejos de aluminio con ligante bidentado iminofosforano-tiolato

Rodriguez Alvarez, Aurora; Grévy, Jean-Michel; Hô, Minhhuu

106

Reactividad de ligantes pentaleno con elementos del grupo 1 y 2

Sharity Morales Meza, María Esther Sánchez Castro, Mario Sánchez Vázquez

107

Estudio teórico de la reactividad de gases nobles hacia el dímero Ni_2O_2

Sharity Morales Meza, Sharon Rosete Luna, Mario Sanchez

108

Estudio de Estabilidad y Reactividad Química de Confórmeros Neutros, Aniónicos y Catiónicos de Cúmulos de Al_n y Al_{n-1}M ($n=3-15$; $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ y K) Mediante la Teoría de los Funcionales de la Densidad

Alcántar-Medina K. O.; Martínez Enríquez, Arturo Isaías

109



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Estudio de complejos fullereno y pentaleno con berilio, y su posible aplicación como almacenadores de hidrógeno

Sharity Morales Meza, Irán Fernando Hernández Ahuactzi, María Esther Sánchez Castro, Mario Sánchez Vázquez

110

QUÍMICA DE MATERIALES

Determinación del grado de hidrofobicidad en materiales pétreos sometidos a tratamientos de conservación

Soto Fuentes, Josué Albano; Salazar Hernández, Ma. Del Carmen, Álvarez Guzmán, Gilberto, Cervantes Jáuregui, Jorge Armando

111

112

Efectos de la composición de la mezcla y espesor de la película de la capa activa en la eficiencia de conversión de energía de celdas solares orgánicas

Ramírez-Gómez, M. A.; González-Juárez, E.; Romero-Borja, A.; Espinosa-Roa, A.; Melgoza-Ramírez, M.; Güizado-Rodríguez, M.; Barba, V.; Rodríguez, M.; Maldonado, J. L.

113

Compuestos de coordinación mono- y dinucleares con benzazoles 2-sustituídos, estudio de sus propiedades magneto-estructurales

Yoe, Francisco; Flores-Álamo, Marcos; Morales, Francisco; Escudero, Roberto; Cortes-Hernández, Hector; Castro, Miguel; Barba-Behrens, Norah

114

Preparación de materiales híbridos de organosílice con imidazol (UGM-IMI) mediante un proceso sol-gel no acuoso y el estudio de sus propiedades adsorbentes de iones metálicos

Sotelo Rodríguez, Georgina; Salazar-Hernández, Ma. Mercedes; González-García Gerardo; Gutiérrez, J. Alfredo

115

Síntesis de oligoferrocenilchalconas conjugadas y estudio de sus propiedades ópticas

Cerón Castelán, Jesús Emmanuel; Vázquez García, Rosa Angeles; Coreño Alonso Juan; Coreño Alonso, Oscar; Salazar Pereda, Verónica

116

Propiedades ópticas no lineales de tercer orden de derivados de poltiofeno con cromóforos tipo push-pull

Güizado-Rodríguez, M.; Mayorga-Cruz, D.; Barba, V.; Ramos-Ortiz, G.; Rodríguez, M.; Maldonado, J. L.

117

Obtención verde de recubrimientos a base de PMMA reforzado con Al_2O_3 , Nanotubos de Carbono, SiO_2 y TiO_2

Ortiz Reyes, Julia María; Sáenz Galindo, Aidé; Martínez Luevanos, Antonia; Barajas Bermúdez, Leticia

118



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Materiales de sílica-alúmina como adsorbentes, catalizadores ácidos en polimerización y soportes catalíticos

Martínez-Rosales, J. Merced, Peñaflor, Tania, Vallejo-Montesinos Javier, Villegas-Gasca, Antonio, Ramírez Oliva, Eulalia, López-Valadez, Genaro, Torres-Rodríguez, Norma y Cervantes- Jáuregui, Jorge

119

Caracterización del fosfato de cobre a través del análisis: infrarrojo, termogravimétrico, microscopia electrónica y de rayos X

Fernández Sánchez, Lilia; Gutiérrez Arzaluz, Mirella

120

Síntesis y caracterización de películas delgadas de ZnS dopadas con Mn utilizando diferentes acomplejantes por el método DBQ

Alvarez Coronado, Elsa Guadalupe; González López, Luis Alfredo

121

Efecto del uso de Na₂EDTA como agente acomplejante en el depósito y obtención de películas delgadas de Zn_{1-x}Cd_xS

Carreón Moncada, Iyali; Ramírez Ceja, David; González López, Luis Alfredo

122

Compuestos orgánicos de boro luminiscentes derivados de salicilidenbenzoilhidrazonas: síntesis, caracterización, estructura y propiedades fotofísicas

Chan-Navarro, Rodrigo; Jiménez-Pérez, Victor; Muñoz-Flores, Blanca

123

Determinación de la temperatura de solución del constituyente Fe₂₃(C, B)₆ en un acero al boro mediante análisis dilatométrico

Contreras-Briseño, Adrián; Soria-Aguilar, Ma. de Jesús; Carrillo-Pedroza, Francisco Raúl; Gutiérrez-Castañeda, Emmanuel

124

Ferritas cúbicas puras y sustituidas de fórmula Co_{1-x}R_xFe₂O₄: estudio de su obtención por coprecipitación, electrohilado y sol-gel y evaluación de sus propiedades magnéticas

Cortés, Martha S.; Tijerina-Rosa, A.; Vázquez, Noé; Martínez-Luévanos, A.; Díaz-Guillén, J.A.; Montemayor, Sagrario M.

125

Compuestos de Sn(IV) fluorescentes: Síntesis, caracterización y fabricación de un dispositivo electroluminiscente

Cantón Díaz, A.; Muñoz-Flores Blanca.; Moggio, I.; Arias E.; Ramírez-Durón R.; Waksman N.; Jiménez Pérez, V. M.

126

Estudio de la geometría de contacto en uniones moleculares de porfirina sobre una superficie de Au (111) por análisis de conductancia

Sánchez Muñoz, Esteban; Aguilar-Sánchez, Rocío; Borguet, Erick; Garate Morales, José Luis; Li, Zhihai

127



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Polímeros de coordinación 1D de complejos de níquel(II) con ligantes β -oxoditioester: análisis estructural y propiedades magnéticas

García-Orozco, Ivan; Rosas-Reyes, Ricardo Daniel; Morales-Juárez, T. Jesús; Reyes-Ortega, Yasmi

128

Síntesis de nanopartículas magnéticas de $\text{CoGaFe}_2\text{O}_4$ para aplicaciones biomédicas

Sánchez, J.; Reyes Rodríguez, Pamela Yajaira; Cortés Hernández, Dora Alicia; Escobedo Bocado, José Concepción; Almanza Robles, José Manuel; Hurtado López, Gilberto; Puente Urbina, Bertha

129

Aplicación de la física y la química de materiales al almacenamiento de energía térmica solar

Vargas Gutiérrez, Gregorio; López Ojeda, Maria Luisa

130

Caracterización térmica de compuestos polietilén glicol (PEG) 6000-grafito expandido con el propósito de analizar su viabilidad como material para el almacenamiento de energía térmica en el intervalo de 25 a 100°C

López Ojeda, María Luisa; Joaquín Morales Ma. Guadalupe; Vargas Gutiérrez, Gregorio

131

Estudio de la obtención de ferritas cúbicas (CoFe_2O_4 y $\text{CoGd}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_4$) mediante la técnica de electrohilado

Cortés, Martha S.; Puente-Urbina, B.A.; Martínez-Luévanos, A.; Romero, J.; Montemayor, Sagrario M.

132

Mecanismo de la hidrólisis de Tiourea en medios alcalinos catalizada por iones metálicos

Corona-Martínez, David Octavio; García Valenzuela, Jorge Alberto

133

Aprovechamiento del poliestireno expandido como recubrimiento anticorrosivo

De la Cruz Flores, Esdras David; Ortiz Delgado, Luis Alejandro & Castro Martínez, María Eugenia

134

Nuevos cementos a base de vidrio reciclado

Avila-López, Ulises; Escalante-García, J Iván

135

Lead free tetragonal perovskite $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$: The synthesis, structural and microstructural characterization

Herrera, Guillermo; Reyes, Armando; Fuentes, Luis; Paraguay Francisco; Hurtado, Abel

136

Electrodos de pasta de carbón modificados con nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno para la detección de arsénico y plomo

Vidal García, Gabriela; Rangel Méndez, José René; Cházaro Ruiz, Luis Felipe

137



**7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México**

Fabricación de materiales compuestos de A356 reforzados con espumas cerámicas
Lara-Sánchez Jesús, Rodríguez-Reyes Mario, Vázquez-Obregón Dagoberto, Díaz-Guillén
José A. Pérez-Terrazas Jaime E.

138

**Tetrahidroboratos Alcalinos y Aminas Bidentadas; La Combinación Adecuada Para
Obtener Agentes Reductores**

Gálvez Ruíz, Juan Carlos; Aguilar Martínez, Milagros; Ortiz López, Francisco; Pérez-
Martínez, César; Jiménez, Yazmín; Félix Báez, Genaro

139

**Intercalation of thiazole in layered solids: intermolecular interactions and magnetic
properties**

Lemus Santana, Adela; Echevarría, Frank; González, Marlene; Rodríguez-Hernández, Joelis;
Reguera, Edilso

140

**Análisis de los procesos fisicoquímicos de degradación en los materiales constructivos
de la Basílica de San José y de Nuestra Señora del Sagrado Corazón en la Ciudad de
México**

Torres Garibay Luis Alberto, Gómez Arreola Ignacio, Rocha Martínez Rubén, Thomas
Gutiérrez Gloria Aslida, Carrillo Gómez María de Lourdes

141

**Estudio del mejoramiento de la calidad del carbón del estado de Coahuila a través de
procesos físicos y químicos**

Villanueva-Rendón, Alma Delia; Sánchez-Castro, María Esther

142

QUÍMICA AMBIENTAL

**Alteraciones morfológicas y fisiológicas inducidas en la germinación del frijol común
(*Phaseolus vulgaris* L.) variedad Pinto Saltillo por la presencia de nanopartículas de
 Fe_2O_3 , TiO_2 y ZnO**

Arreaga-Tovar, Nelson Alexander; Fernández-Luqueño, Fabián; Acosta-Gallegos, Jorge
Alberto

143

144

Efecto de nanopartículas de ZnO , TiO_2 y Fe_2O_3 sobre la germinación de maíz

Uresti Durán, Nancy; Sánchez Castro, Esther; Vega Sánchez, María C.; Fernández-Luqueño,
Fabián

145

**Remoción de cromo hexavalente de una solución residual de cromado mediante
electrocoagulación**

Hernández Sánchez Luis David, Carrillo Pedroza Francisco Raúl, Soria Aguilar Ma. de
Jesús, González Zamarripa Gregorio, Gamiño Arroyo Zeferino, Ramos Cano Juan

146

**Remediación del petróleo desde sus mezclas con agua mediante cubrimiento, oxidación,
absorción y magnéticamente**

Boris I. Kharisov, H.V. Rasika Dias

147



**7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México**

Recuperación de metales contenidos en el catalizador envejecido obtenido del proceso de hidrodesintegración catalítica de hidrocarburos residuales

Orozco Núñez, Sylvia Isabel; Gamero Melo Prócoro

148

Composición de las partículas suspendidas respirables PM_{2.5} en las Zonas Metropolitanas de la Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey

Salvador Blanco, Akira Mizohata, Becki Jiménez, Gabriel Aguilar, Ángeles Benítez, Marisela Pablo, Faviola Altuzar

149

Concentraciones de carbono negro como forzador del clima de las campañas de medición de PM_{2.5} en las Zonas Metropolitanas de la Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey

Salvador Blanco, Akira Mizohata, Becki Jiménez

150

Desecantes moleculares obtenidas a partir de la ceniza obtenida como producto de combustión del carbón mineral

Roque-Rangel, Diego; Gamero-Vega Karen, Orozco-Núñez, Sylvia; Meléndez Rodríguez Hugo; Gamero-Melo, Prócoro

151

NANOTECNOLOGÍA

Síntesis y caracterización de nanopartículas de Ag-Cu a partir de soluciones sintéticas cianuradas mediante la técnica de sol-gel/electrólisis

Cruz Lumbreras, Ckristian Luis Fernando; Soria Aguilar, Ma. de Jesús; Carrillo Pedroza Francisco Raúl; García Cerda, Luis Alfonso; González Zamarripa, Gregorio; Ramos Cano, Juan

152

153

Estudio comparativo de la obtención de nanomateriales poliméricos controlados vía ATRP mediante polimerización térmica contra asistida con microondas

Ramírez Mendoza, Leticia; Sáenz Galindo, Aidé; López López, Lluvia; Barajas Bermúdez, Leticia; Cantú Sifuentes, Liliana; González Morones, Pablo

154

Reconocimiento enantiomérico por nanopartículas de oro estabilizadas por sales de imidazolio quirales

Lomelí-Rosales, Diego Alberto; Carbajal-Arízaga, Gregorio Guadalupe; Zamudio-Ojeda, Adalberto; Viveros-Ceballos, José Luis; Ordóñez-Palacios, Mario; Godoy-Alcantar, Carolina; Cortés-Llamas Sara Angélica

155

Estabilización de nanopartículas de plata de morfología esférica y triangular con el ditiocarbamato derivado de la 4-(etilaminometil)-piridinacomo

P. J. Reynoso-García; M. Güizado-Rodríguez; V. Barba-López

156

Incorporación de nanopartículas de plata sobre diferentes tipos de nanotubos de carbono

Ortega García, Beatriz; Kharissova, Oxana V.; Kharisov, Boris; Dias, Rassika H.V.

157



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis de nanopartículas de TiO₂ mediante sol-gel asistido por microondas

Andrade Guel, Marlene Lariza; Díaz Jiménez, Lourdes; Cortés Hernández, Dora Alicia; Gamero Melo, Procoro

158

Síntesis y caracterización de M_xFe₂O₄@BaTiO₃ para su estudio de propiedades magnetoelectricas

Tijerina-Rosa, A.; Múzquiz-Ramos, E.M.; Hurtado-López, G.F.; Montemayor, Sagrario M.

159

Efecto de nanopartículas de óxido de zinc y cobre en germinación y crecimiento de plántulas de *Solanum lycopersicum* y *Cucumis melo*

Vera-Reyes, Ileana; Ponce-Zambrano, Román; Lira-Saldívar, R. Hugo; Ruiz-Torres, Norma A.; Méndez-Arguello, Bulmaro; Mendoza-Mendoza, Esmeralda; García-Cerda, Luis A.

160

Síntesis de nanopartículas de óxido de estaño soportadas en carbón activado para uso en almacenamiento de energía.

Velázquez Cruz, Gustavo Trinidad; Alonso Lemus, Ivonne Liliana; Rodríguez Varela, Fráncico Javier; Sánchez Castro, María Esther

161

Desarrollo del catalizador Pt-NiTiO₃ soportado sobre grafeno para su aplicación como cátodo en celdas de combustible alcalinas de consumo directo de alcohol (A-DAFC)

Hernández Ramírez, Anayantzin; Rodríguez Varela, Francisco Javier; Sánchez Castro, María Esther; Kunhiraman Aruna, Kalasapurayil; Manoharan, Ramasamy; Karthikeyan, Palanisamy

162

Síntesis electroquímica de recubrimientos de grafeno a partir de óxido de grafeno y caracterización de sus propiedades electroquímicas

Quezada Rentería, Javier Alan; Cházaro Ruiz, Luis Felipe; Rangel Méndez, José René

163

Síntesis de nanocompuestos basados en polietileno de alta densidad con nanotubos de carbono y/o nanopartículas de cobre mediante polimerización in situ con un sistema aluminohidruro de zirconoceno soportado en sílice modificada con metilaluminoxano

Cabrera Miranda, Cristal; Pérez Camacho, Odilia; Martínez Colunga, Juan G.; García Zamora, Maricela; Comparán Padilla, Víctor E.

164

Dispersión de nanopartículas de CuO y TiO₂ en copolímeros de ácidos maleámicos-bis-acrilamida

García Zamora, Maricela; Córdova Alonso, María Teresa, Flores Guerrero, Mildred, Pérez Camacho Odilia

165



ÍNDICE DE EXTENSOS

QUÍMICA ORGANOMETÁLICA

Estudio comparativo de capacidades donadoras-aceptoras de sistemas pentadienílicos de manganeso

Solís-Huitrón, Josué; Zúñiga-Villarreal, Noé

Págs.

166

167

Estudio de la reactividad de carbenos *N*-Heterocíclicos simétricos y su aplicación como precursores en reacciones de transmetalación

Rojo Gómez, Erik Gerardo; Sánchez Cabrera, Gloria; Zuno Cruz, Francisco Javier

173

Nuevos compuestos organometálicos multidentados de Si, Ge, Sn, P y Sb, en sistemas tri y tetrapodales. Estudio estructural en solución y en estado sólido

Montes-Tolentino, Pedro; Martínez-Chavando, Luis Arturo; Contreras, Rosalinda; Flores-Parra, Angelina

180

Reacciones de sustitución nucleofílica en cúmulos trinucleares de rutenio con los ligantes 2-metil-1-buten-3-ino y 1-etinilciclohexeno

Munguía Lara, Abril Isamar; Sánchez Cabrera, Gloria; Zuno Cruz, Francisco Javier

187

Estudio de la reactividad del cumulo trinuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{P}_2\text{dppee})]$ dppee=1,1-bis(difenilfosfino)etileno con mercaptopiridinas y *N*-bromosuccinimida

Cruz Acosta, Alfonso; Sánchez Cabrera Gloria; Zuno Cruz Francisco Javier

193

Formación de carbenos metálicos *N*-heterocíclicos de rutenio a partir del líquido iónico [PMIM][Cl]

Carpio Granillo, Mariana, Alvarado Rodríguez José G.; Zuno Cruz, Francisco J.; Sánchez Cabrera, Gloria

199

Síntesis de un ligante carbeneo *N*-heterocíclico quelato PC y su coordinación a rodio (I)

Morales Gómez, Cecilia Alejandra; Rivera Martínez, María Guillermina

205

Iridaazaciclohexadieno: Compuesto dinuclear con valencias mixtas

Reyna-Madrigal, Amira; Paz-Sandoval, M. Angeles; Leyva-Ramírez, Marco A.

212

Síntesis de complejos de Iridio (III) que incorporan ligantes $\text{Tp}^{\text{me}2}$ y acac

Castillo Moreno, Miguel Angel; Salazar Pereda, Veronica; Cruz Borbolla, Julián; Vázquez Pérez, Manuel; Mendoza Espinoza, Daniel; Rodríguez Ávila, J. Antonio; Vázquez García, Rosa Ángeles; Contreras López, Elizabeth

218

xi



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis y caracterización de complejos de iridio con ligantes potencialmente tridentados conteniendo al núcleo donador [NDN] (D= O, S)

Pérez-Pérez, Jovana; Rangel-Salas, Irma Idalia; Cortes-Llamas, Sara A.; Alvarado-Rodríguez, José G.

225

Estudio comparativo de las reacciones de adición de fosfinas terciarias a los compuestos isoelectrónicos [(HMB)Ru(butadiensulfonilo)]⁺ y [Cp*^{*}Ru(butadiensulfonilo)]

de la Cruz Cruz, José Ignacio; Juárez-Saavedra, Patricia; Paz-Sandoval, M. Ángeles

232

Complejos mixtos de rutenio(II) con ligantes carbeno *N*-heterocíclicos y heteropentadienilo: síntesis, reactividad y pruebas catalíticas

Olgún, Juan; Díaz-Fernández, Mónica; Paz-Sandoval, M. Angeles

238

Estudio comparativo de la reactividad de complejos carbonílicos de Re y Mn frente a tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio y trifenilfosfito

Capulín Flores, Liliana; Zúñiga Villarreal, Noé

244

Modificación química de gases atmosféricos por medio de cúmulos de hierro y cobalto con posibles aplicaciones en el desarrollo de una hoja artificial

Reyes-López, Ottmar; Rosales-Hoz, María del Jesús; Calderón-Benavides, Hector

251

Compuestos tetranucleares de rutenio, conteniendo ligantes piridina y fosfina

Carrasco-González, Ana Lilia; Rosales-Hoz, Ma. Del Jesús

255

Activación de enlaces carbono-flúor en complejos fluorotiolatos de osmio(IV) por reacciones con NaSH y CH₂=CH-CH=CHOLi

Máynez Navarro, Oscar Daniel; Ramírez Monroy, Armando; Arroyo Carranza, Maribel

262

Síntesis de carbenos *N*-heterocíclicos derivados de aminoácidos y su aplicación en la formación de complejos de rodio e iridio

Quiñonez-López, Raúl; Veytia-Mota, Javier; Estrada-Flores, Roberto; Manríquez-González, Ricardo; Cortés-Llamas, Sara A.; Rangel-Salas, I. Idalia

269

Estudio comparativo de reactividad del compuesto [(η⁴-1,5-COD)RuCl₂(CH₃CN)₂] frente a *N,N*-dietilditiocarbamato y *O*-etilditiocarbonato

Sánchez López, Nicolás; Meléndez Balbuena, Lidia; Arroyo Carranza, Maribel; Ramírez Monroy, Armando

275

Comparación de tres rutas sintéticas para la formación del [Mn(CO)₃{P(OCH₂CH₃)₃}{Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S'}]

Reyes-Camacho, Othoniel; Sánchez-Guadarrama, María Obdulia; Zúñiga-Villarreal, Noé

281

Glicol-ésteres de silicio una alternativa en la modificación estructural del ibuprofeno

Romero-Chávez, María M.; Ramos-Organillo, Ángel A.; Soto-Hernández, Ariana del C.; Gómez-Sandoval-Zeferino; Martínez-Martínez Francisco

287



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis de compuestos carbamoilos de hierro quirales por ataque nucleofílico de aminas primarias

Rosas Galicia, José; Arroyo Carranza, Maribel; Ramírez Monroy, Armando

292

Compuestos fluorotiolato de osmio con ligantes ditiocarbamatos organometálicos

Arias Escobar, Asdrúbal; Ramírez Monroy, Armando; Arroyo Carranza, Maribel

299

Reactividad de complejos de perfluorotiolato de osmio(III) frente a ligandos carboxílicos

Esquina Arenas, Gabriela; Meléndez Balbuena, Lidia; Ramírez Monroy, Armando; Arroyo Carranza, Maribel

305

Activación Nucleofílica de Carbonilos Metálicos por Alquinos Terminales

Méndez Romero, J. Miguel; Arroyo Carranza, Maribel; Ramírez Monroy, Armando

311

QUÍMICA DE COORDINACIÓN

318

Oxidación de ligandos difosforados mediante complejos carbonílicos de renio(I)

Martínez Velázquez, David; Zúñiga Villarreal, Noé

319

Nuevos compuestos de coordinación con metales de transición y un derivado imidazólico sulfonado

Durán Solares, Guillermo; Barba Behrens, Noráh Y.

325

Compuestos de coordinación con metales de transición y el antihelmíntico mebendazol

Robles López, Karen Y.; López Sandoval, Horacio C.; Barba Behrens, Noráh Y.

332

Estudio de las propiedades magnéticas y electrónicas de los compuestos de Cu²⁺ con clotrimazol

Cruz Galván, C. Anayely; Barba Behrens, Norah Y.

339

**Compuestos de coordinación de ronidazol con Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Cd^{II} y Hg^{II}.
Caracterización estructural y espectroscópica**

Ortiz Pastrana, Naytzé; García Holley, Paula; Barba Behrens, Noráh

346

Estudio de la interacción transanular O---Sn en un complejo derivado de un ligante diimínico conteniendo al núcleo donador [O₂N₂O]

Pérez-Pérez, Jovana; Alvarado-Rodríguez, José-G.; Andrade-López, Noemí; Vásquez-Pérez, José-M.; Cruz-Borbolla, Julián; Hernández-Balderas, Uvaldo

354

Síntesis de nuevos compuestos de coordinación con el ligante 1,2-dimetil-5-nitroimidazol con metales de transición

Flores Leyva Silvia B.; López Sandoval Horacio; Barba Behrens Noráh

361



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Nuevos compuestos de coordinación con metales de transición y el ligante tris(2-bencimidazolimetil)amina

Navarro Peñaloza, Rubí; Barba Behrens, Noráh Y.

Reactividad de líquidos iónicos con compuestos de Ag(I) y Cu(I), para la formación de complejos carbénicos N-heterocíclicos

González Abrego, Daniel O.; Alvarado Rodríguez, José G.; Sánchez Cabrera, Gloria; Zuno Cruz, Francisco J.

Luminiscencia de compuestos de coordinación trinucleares con iones lantánidos y Zn^{2+}

Durán Hernández Jesús; Olea Román Daniela; Castillo Blum Silvia Elena

Diseño, síntesis y caracterización de una base de Schiff, que funcione como grupo antena para compuestos de coordinación con iones lantánidos

Arteaga Pérez Jesús Alejandro, Castillo Blum Silvia Elena

Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación con iones lantánidos, estudio de sus propiedades ópticas

Armenta Jaime Erika; Castillo Blum Silvia Elena

Síntesis y caracterización de compuestos dinucleares de lantánidos o híbridos *d-f*, con el ligante tiabendazol y grupos puente

Leal Gómez Emilio; Castillo Blum Silvia E.

Nuevas diazaborolidinas quirales derivadas de 1,4-dialquil-1,4-diazabutadienos

Rojas Sáenz, Héctor J.; Sánchez Ruíz, Sonia A.; Suárez Moreno, Galdina V.; Flores Parra, Angelina

Estudio de compuestos de bencilsulfonamidas y reactivos de fosforo derivados de la trifenilfosfina

Ramírez-Cortez, Josefina; Vásquez-Badillo, Aurora; Contreras, Rosalinda; Flores-Parra, Angelina

Síntesis y caracterización de carboxilatos de estaño derivados del ácido 2-fenil-2-(*p*-tosilsulfonamida)-acético

Ramos-García Iris; Duarte-Hernández Angélica; Contreras Rosalinda; Flores-Parra Angelina

Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación a partir de iones metálicos (Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II}), coligantes poliamínicos y policarboxílicos y ligantes puente (N_3^- , SCN^-) buscando propiedades de magnetos moleculares

Merino García, María del Rosario; Reyes Ortega, Yasmi

366

371

377

383

389

395

400

407

412

419



**7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México**

Nuevos N,N'-di(1-cloro-2-alquiletil)-[1,3]-heterociclo-2-carbenos (NHc) de plata. Estudio de la influencia de los átomos de cloro en la conformación de los nuevos complejos

Rodríguez López Germán; Montes Tolentino Pedro; Flores Parra, Angelina

424

Complejos modelo para la lixiviación de oro

Pelayo Vázquez, José Benito; Cortés Llamas, Sara Angélica

429

Síntesis y Química de Coordinación de imino-derivados de Aloína

Bolívar-Cimé, Rocío; Sansores-Paredes María del Lourdes G.; Marrero-Carballo, Rubén; Quintana-Owen, Patricia; Carrera-Figueiras, Cristian; Esparza-Ruiz, Adriana

433

Empleo de ligantes iminofosforanos tridentados (NNS y NNSe) para obtener complejos tipo pinza no simétricos de Pd(II) y Pt(II)

Carla G. Martínez-De-León; Jean-Michel Grévy

440

Complejos de Zn derivados de pseudopeptidos

Lechuga-Islas, Víctor; Tlahuextl, Margarita; Falcón-León, Patricia; Tlahuext, Hugo; Tapia-Benavides, Antonio Rafael

446

Síntesis y caracterización de complejos de coordinación de cobre con ácido 4-vinilbenzoico

Mata Ortega, Brenda; Bivián Castro, Eglá Yareth; Saavedra Arroyo Enrique Quetzalcoatl; Flores Álamo Marcos

450

Desarrollo de bloques de construcción basados en compuestos de coordinación para la obtención de estructuras poliméricas

Pérez Tavares, José Antonio; Bivián Castro, Eglá Yareth; Saavedra Arroyo, Enrique Quetzalcoatl; Flores Alamo, Marcos

455

Tratamiento térmico del complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$ para su uso como catalizador tipo ácido de Lewis en un proceso de oxidación

Camarillo Martínez, Gabriela; Mata Ortega, Brenda; Bivián Castro, Eglá Yareth; Rodríguez Rojas, Rubén A.; Saavedra Arroyo Enrique Quetzalcoatl

462

Preparación de un nuevo ligando bis-indol y su interacción con metales

Gutiérrez de la Rosa, Sagrario Yadira; Bivián Castro, Eglá Yareth; Loza Cornejo, Sofia; González García, Gerardo; Flores Alamo, Marcos

469

Síntesis de compuestos de coordinación con Co^{2+} con coligante, ligante puente y su caracterización electrónica y estructural

Pastor Ramírez Cándida, Merino García Rosario, Reyes Ortega Yasmi

474



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis y caracterización de complejos de dipirrometenos como precursores para la obtención de materiales MOFs

Cecilia Zavaleta García; José Luis Garate Morales

Compuestos de coordinación de elementos 4f con ligantes tipo chalcona

Guzmán Méndez, Óscar; Campos Cerón, Juan Manuel; Gasque Silva, Laura

Síntesis de fuleren[60]isoxazolininas y su reactividad frente a derivados metálicos

Hernández Calva, Adriana; Arroyo Carranza, Maribel; Ramírez Monroy, Armando

Síntesis y caracterización de compuestos tipo pinza derivados de una imina clorada y metales del grupo 10

Rosas-Ortiz, Jaime Alberto; Pioquinto-Mendoza, José Roberto; Flores-Álamo, Marcos; Morales-Morales, David

Estudios de reactividad de compuestos de osmio frente al ligante *O*-etiliditiocarbonato

Castillo Andrade, José de Jesús; Ramírez Monroy, Armando; Arroyo Carranza, Maribel

Estudio comparativo de la reactividad de compuestos calcogenados frente al $\text{ReBr}(\text{CO})_5$

Espinosa-López, Ingrid A.; Salas-Martin, Karla P.; Zúñiga-Villarreal, Noé

Reactividad de compuesto carbonílicos frente a triazoles

Salas-Martin, Karla P.; Espinosa-López, Ingrid A.; García-Montalvo, Verónica.; Zúñiga-Villarreal N.

Platinum and iridium complexes from Si-H bond activation of the phosphinodi(benzylsilane) "PSi₂" pincer-type ligand

Cuevas Chávez, Cynthia Alaidé; Montiel Palma, Virginia

Estudio Estructural de complejos de coordinación y tipo pinza derivados de iminas fluoradas

Pioquinto Mendoza, José Roberto; Flores Álamo Marcos; Toscano, Rubén A.; Morales Morales David

Ligantes tipo pinza ditópicos: estudio de su reactividad frente a metales del grupo del platino

Castillo García Antonio Aldair; Pioquinto Mendoza José Roberto; Toscano Rubén A.; Morales Morales David

Compuestos de coordinación con derivados carboxilados de bencimidazoles, estudio de sus propiedades químicas, estructurales y biológicas

Barrera Guzmán Víctor Adán, Barba Behrens Norah Yolanda, Rodríguez Hernández Edgar Omar, Contreras Theurel Rosalinda

480

486

492

499

506

512

517

521

527

533

538



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

Estudio de la interacción entre derivados de azobenceno y éteres corona

Sánchez-Bulás, Tania; Cruz-Vásquez, Octavio; Campos, Myriam; Torres, Luis Alfonso; Tiburcio, Jorge; Rojas Aguilar, Aarón

CATÁLISIS

Nanopartículas de paladio estabilizadas por alcaloides en glicerol: diseño de materiales catalíticos respetuosos con el medio ambiente

Reina, Antonio; Martin, Erika; Teuma, Emmanuelle; Gómez, Montserrat

Complejos de iridio con ligantes nitrogenados y su aplicación en catálisis por transferencia de hidrógeno

Ibarra-Vázquez, María Fernanda; Villagómez-Vega, Lidia E.; Velázquez-Ordóñez, Celso; Manríquez-González, Ricardo; Alvarado-Rodríguez, José Guadalupe; Cortes-Llamas, Sara A.; Rangel-Salas, Irma Idalia

Síntesis y actividad catalítica de un compuesto de rodio (I) con trifenilfosfina y un carbeno N-heterocíclico funcionalizado con urea como ligantes

Barrueta Morales, Horacio Marcelo; Rivera Martínez, María Guillermina

Efecto aniónico en la reacción de hidrosililación catalítica de estireno y pentafluoroestireno

Rodríguez Molina, José Manuel; Rivera Martínez, María Guillermina

Síntesis de catalizadores núcleo-coraza Fe₃O₄@Pt/C para aplicación como cátodos en celdas de combustible con alta tolerancia a la presencia de etanol

Sánchez-Padilla, Nora M.; M. Montemayor, Sagrario; Rodríguez-Varela, F.J.

Estudio de la desorción de catalizadores zirconoceno soportados sobre silica en la polimerización de etileno

Comparán-Padilla, Víctor E.; Pérez-Camacho, Odilia; Cadenas-Pliego, Gregorio; Collins, Scott; McIndoe, Scott

Soportes poliméricos para la heterogenización de aluminohidruros de zirconocenos

Zertuche-Martínez, Sergio A.; Peralta Rodríguez, René D.; García Zamora, Maricela; Pérez Camacho, Odilia

Polimerización radicalica de estireno catalizada por el complejo Cp*₂RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₃ y AIBN en scCO₂

Rosales-Velázquez, Claudia Patricia; Torres-Lubián, José Román; Maldonado-Textle, Hortensia; Saldívar-Guerra, Enrique

544

545

550

551

556

561

567

572

578

584

589



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

QUÍMICA BIOINORGÁNICA

Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} derivados del tioconazol

Crisóstomo Lucas, C., Barba Behrens, N.

Mineralización de tejidos biológicos mediante soluciones ~1 M de ácido silícico puro

Hidalgo-López, Marco Antonio, Salazar-Hernández, Ma. Mercedes; González-García Gerardo; Gutiérrez, J. Alfredo

Estudios electroquímicos y espectroscópicos de compuestos de coordinación de Co(II) , Ni(II) , Cu(II) y Zn(II) con tinidazol

Castro Ramírez, Rodrigo; Zimmerman, Mathew; Brumaghim, Julia; Barba Behrens, Noráh Y.

Síntesis de Silicato de Calcio Hidratado Mediante Intercambio Iónico. Evaluación de su Bioactividad *In Vitro*

Estrada Flores, Sofía; Martínez Luévanos, Antonia; García Lobato, Marco Antonio

Obtención de un Silicato de Calcio Hidratado por Síntesis Mecanoquímica

Herrera Alonso, Alejandra Estefanía; Martínez Luévanos, Antonia

Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad antiproliferativa de complejos de cobre (II) de aminas y amidas derivadas del citral y ácido geránico

Morales Chávez, Sergio D.; Robles Zepeda, Ramón E.; Gálvez Ruiz, Juan C.

Inmovilización de la enzima *horseradish peroxidase* (HRP) en matrices de sílice obtenidas a partir de ácido silícico mediante un proceso sol-gel

Zamarripa Torres, Rubén Emilo; García de la Rosa, Luis Ángel; Gutiérrez, J. Alfredo

Síntesis y Evaluación de la actividad antibacteriana de 3 derivados de la 2- furaldehído tiosemicarbazona 5 sustituidos con trifluorometilfenolatos y sus compuestos de coordinación con Cu^{2+} en ensayo con *Staphylococcus aureus* y *Escheria coli*

Moreno Rodríguez, Adriana, Bautista Martínez, Juan Luis, Torrens Miquel, Hugo

QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL

Estudio teórico de la conformación de [1,3,5]-heterociclohexanos y sus aductos $\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$

Suárez-Moreno, Galdina Vanessa; Xotlanihua-Flores, Alfonso; Vela, Alberto; Contreras, Rosalinda; Flores-Parra, Angelina

595

596

602

606

612

618

624

631

635

641

642



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

QUÍMICA DE MATERIALES

Determinación del grado de hidrofobicidad en materiales pétreos sometidos a tratamientos de conservación

Soto Fuentes, Josué Albano; Cervantes Jáuregui, Jorge; Álvarez Guzmán, Gilberto; Zárraga Núñez, Ramón; Salazar Hernández, Ma. Del Carmen

Efectos de la composición de la mezcla y espesor de la película de la capa activa en la eficiencia de conversión de energía de celdas solares orgánicas

Ramírez-Gómez, M. A.; González-Juárez, E.; Romero-Borja, A.; Espinosa-Roa, A.; Melgoza-Ramírez, M.; Güizado-Rodríguez, M.; Barba, V.; Rodríguez, M.; Maldonado, J. L.

Compuestos de coordinación mono- y dinucleares con benzazoles 2-sustituídos, estudio de sus propiedades magneto-estructurales

Yoe, Francisco; Flores-Álamo, Marcos; Morales, Francisco; Escudero, Roberto; Cortes-Hernández, Hector; Castro, Miguel; Barba-Behrens, Norah

Preparación de materiales híbridos de organosílice con imidazol (UGM-IMI) mediante un proceso sol-gel no acuoso y el estudio de sus propiedades adsorbentes de iones metálicos

Sotelo Rodríguez, Georgina; Salazar-Hernández, Ma. Mercedes; González-García Gerardo; Gutiérrez, J. Alfredo

Síntesis de oligoferrocenilchalconas conjugadas y estudio de sus propiedades ópticas

Cerón Castelán, Jesús Emmanuel; Vázquez García, Rosa Angeles; Coreño Alonso, Juan; Coreño Alonso, Oscar; Aleman Ayala, Karina; Salazar Pereda, Verónica

Propiedades ópticas no lineales de tercer orden de derivados de politiofeno con cromóforos tipo push-pull

Güizado-Rodríguez, M.; Mayorga-Cruz, D.; Barba, V.; Ramos-Ortiz, G.; Rodríguez, M.; Maldonado, J. L.

Obtención verde de recubrimientos a base de PMMA reforzado con Al_2O_3 , Nanotubos de Carbono, SiO_2 y TiO_2

Ortiz Reyes, Julia María; Sáenz Galindo, Aidé; Martínez Luevanos, Antonia; Barajas Bermúdez, Leticia

Materiales de sílica-alúmina como adsorbentes, catalizadores ácidos en polimerización y soportes catalíticos

Martínez-Rosales, J. Merced, Peñaflor, Tania, Vallejo-Montesinos Javier, Villegas-Gasca, Antonio, Ramírez Oliva, Eulalia, López-Valadez, Genaro, Torres-Rodríguez, Norma y Cervantes- Jáuregui, Jorge

648

649

653

659

666

670

675

681

685



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Caracterización del fosfato de cobre a través del análisis: infrarrojo, termogravimétrico, microscopia electrónica y de rayos X

Fernández Sánchez, Lilia; Gutiérrez Arsaluz, Mirella

Síntesis y caracterización de películas delgadas de ZnS dopadas con Mn utilizando diferentes acomplejantes por el método DBQ

Alvarez Coronado, Elsa Guadalupe; González López, Luis Alfredo

Efecto del uso de Na₂EDTA como agente acomplejante en el depósito y obtención de películas delgadas de Zn_{1-x}Cd_xS

Carreón Moncada, Iyali; Ramírez Ceja, David; González López, Luis Alfredo

Compuestos orgánicos de boro luminiscentes derivados de salicilidenbenzoilhidrazonas: síntesis, caracterización, estructura y propiedades fotofísicas

Rodrigo Chan-Navarro, Víctor M. Jiménez-Pérez, Blanca M. Muñoz-Flores

Determinación de la temperatura de solución del constituyente Fe₂₃(C, B)₆ en un acero al boro mediante análisis dilatométrico

Contreras-Briseño, Adrián; Soria-Aguilar, Ma. de Jesús; Carrillo-Pedroza, Francisco Raúl; Gutiérrez-Castañeda, Emmanuel

Estudio de la geometría de contacto en uniones moleculares de porfirina sobre una superficie de Au (111) por análisis de conductancia

Sánchez Muñoz, Esteban ; Aguilar-Sánchez, Rocío; Borguet, Erick; Garate Morales, José Luis; Li, Zhihai

Síntesis de nanopartículas magnéticas de Co_{0.5}Ga_{0.5}Fe₂O₄ para aplicaciones biomédicas

Sánchez, J.; Reyes Rodríguez, Pamela Yajaira; Cortés Hernández, Dora Alicia; Escobedo Bocardo, José Concepción; Almanza Robles, José Manuel; Hurtado López, Gilberto

Aprovechamiento del poliestireno expandido como recubrimiento anticorrosivo.

De la Cruz Flores, Esdras David; Ortiz Delgado, Luis Alejandro, Castro Martínez, María Eugenia

Nuevos cementos a base de vidrio reciclado

Avila-López, Ulises; Escalante-García, J Iván

Lead free tetragonal perovskite Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃: The synthesis, structural and microstructural characterization

Herrera, Guillermo; Reyes, Armando; Paraguay-Delgado Francisco; Fuentes-Cobas, Luis

Electrodos de pasta de carbón modificados con nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno para la detección de arsénico y plomo

Vidal García, Gabriela; Rangel Méndez, José René; Cházaro Ruiz, Luis Felipe

690

697

703

710

720

726

732

738

743

749

755

xlix



**7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México**

Tetrahidroboratos alcalinos y aminas bidentadas; la combinación adecuada para obtener agentes reductores

Gálvez Ruíz, Juan Carlos; Aguilar Martínez, Milagros; Ortiz López, Francisco; Pérez-Martínez, César; Jiménez Silva, Yazmín; Félix Báez, Genaro

Intercalation of thiazole in layered solids: intermolecular interactions and magnetic properties

Lemus-Santana, Adela; Echevarría, Frank; González, Marlene; Rodríguez-Hernández, Joelis; Reguera, Edilso

Análisis de los procesos fisicoquímicos de degradación en los materiales constructivos de la Basílica de San José y de Nuestra Señora del Sagrado Corazón en la Ciudad de México

Torres Garibay Luis Alberto; Gómez Arreola Ignacio; Rocha Martínez Rubén; Thomas Gutiérrez Gloria Aslida; Carrillo Gómez María de Lourdes

QUÍMICA AMBIENTAL

Alteraciones morfológicas y fisiológicas inducidas en la germinación del frijol común (*Phaseolus vulgaris* L.) variedad Pinto Saltillo por la presencia de nanopartículas de Fe₂O₃, TiO₂ y ZnO

Arreaga-Tovar, Nelson Alexander; Fernández-Luqueño, Fabián, Acosta-Gallegos, Jorge Alberto

Efecto de nanopartículas de ZnO, TiO₂ y Fe₂O₃ sobre la germinación de maíz

Uresti Durán, Nancy; Sánchez Castro, Esther; Vega Sánchez, María C.; Fernández-Luqueño, Fabián

Remoción de cromo hexavalente de una solución residual de cromado mediante electrocoagulación

Hernández Sánchez Luis David, Carrillo Pedroza Francisco Raúl, Soria Aguilar Ma. de Jesús, Gamiño Arroyo Zeferino, González Zamarripa Gregorio, Ramos Cano Juan

Recuperación de metales contenidos en el catalizador envejecido obtenido del proceso de hidrodesintegración catalítica de hidrocarburos

Orozco Núñez, Sylvia Isabel; Gamero Melo, Prócoro; Vargas Gutiérrez Gregorio

Composición de las partículas suspendidas respirables PM_{2.5} en las Zonas Metropolitanas de la Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey

Salvador Blanco, Akira Mizohata, Becki Jiménez, Gabriel Aguilar, Ángeles Benítez, Marisela Pablo, Faviola Altúzar

758

764

768

774

775

781

787

793

799



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Concentraciones de carbono negro como forzador del clima de las campañas de medición de PM_{2.5} en las Zonas Metropolitanas de la Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey

Salvador Blanco; Akira Mizohata; Becki Jiménez

Desecantes moleculares obtenidas a partir de la ceniza obtenida como producto de combustión del carbón mineral

Roque-Rangel, Diego; Gamero-Vega Karen, Orozco-Núñez, Sylvia; Meléndez Rodríguez Hugo; Gamero-Melo, Prócoro

NANOTECNOLOGÍA

Síntesis y caracterización de nanopartículas de Ag-Cu a partir de soluciones sintéticas cianuradas mediante la técnica de sol-gel/electrólisis

Cruz Lumbreras, Ckristian Luis Fernando; Soria Aguilar, Ma. de Jesús; García Cerda, Luis Alfonso; Carrillo Pedroza Francisco Raúl; González Zamarripa, Guadalupe

Reconocimiento enantiomérico por nanopartículas de oro estabilizadas por sales de imidazolio quirales

Lomelí-Rosales, Diego Alberto; Carbajal-Arízaga, Gregorio Guadalupe; Zamudio-Ojeda, Adalberto; Viveros-Ceballos, José Luis; Ordóñez-Palacios, José Mario; Godoy-Alcantar, Carolina; Cortés-Llamas Sara Angélica

Estabilización de nanopartículas de plata de morfología esférica y triangular con el ditiocarbamato derivado de la 4-(etilaminometil)-piridina

P. J. Reynoso-García; M. Güizado-Rodríguez; V. Barba-López

Incorporación de nanopartículas de plata sobre diferentes tipos de nanotubos de carbono

Ortega García, Beatriz; Kharissova, Oxana V.; Kharisov, Boris; Dias, Rassika H.V.; Jiechao Jiang

Síntesis de nanopartículas de TiO₂ mediante sol-gel asistido por microondas

Andrade Guel, Marlene Lariza; Díaz Jiménez, Lourdes; Cortés Hernández, Dora Alicia; Gamero Melo, Prócoro

Efecto de nanopartículas de óxido de zinc y cobre en germinación y crecimiento de plántulas de *Solanum lycopersicum* y *Cucumis melo*

Vera-Reyes, Ileana; Ponce-Zambrano, Román; Lira-Saldívar, R. Hugo; Ruiz-Torres, Norma A.; Méndez-Arguello, Bulmaro; Mendoza-Mendoza, Esmeralda; García-Cerda, Luis A.

805

811

817

818

823

829

834

839

845

li



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Desarrollo del catalizador Pt-NiTiO₃ soportado sobre grafeno para su aplicación como cátodo en celdas de combustible alcalinas de consumo directo de alcohol (A-DAFC)

Hernández Ramírez, Anayantzin; Rodríguez Varela, Francisco Javier; Sánchez Castro, María Esther; KunhIRaman Aruna, Kalasapurayil; Manoharan, Ramasamy; Karthikeyan, Palanisamy

850

Síntesis electroquímica de recubrimientos de grafeno sobre acero al carbón AISI 1045, a partir de óxido de grafeno y su caracterización de sus propiedades electroquímicas

Quezada Rentería, Javier Alan; Cházaro Ruiz, Luis Felipe; Rangel Méndez, José René

857

Síntesis de compósitos basados en PEAD con NTC y/o nanopartículas de Cu mediante polimerización in situ con un sistema aluminohidruro de zirconoceno en fase heterogénea

Cabrera Miranda, Cristal; Pérez Camacho, Odilia; Martínez Colunga, Juan G.; García Zamora, Maricela; Comparán Padilla, Víctor E.

863

Dispersión de nanopartículas de CuO y TiO₂ en copolímeros de ácidos maleámicos-bis-acrilamida

García Zamora, Maricela; Córdova Alonso, María Teresa, Flores Guerrero, Mildred, Pérez Camacho Odilia

870

Estudio teórico de la reactividad de gases nobles hacia el dímero Ni₂O₂

Sharity Morales Meza, Sharon Rosete Luna, Mario Sanchez

875

Estudio de complejos fulereno y pentaleno con berilio, y su posible aplicación como almacenadores de hidrógeno

Sharity Morales Meza, Irán Fernando Hernández Ahuactzi, María Esther Sánchez Castro, Mario Sánchez Vázquez

881



RESÚMENES DE CONFERENCIAS

PLENARIAS



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Insólitas historias de interacciones débiles en estructuras moleculares

Rosalinda Contreras Theurel

Departamento de Química del Cinvestav, AP 14-740, CP 07000 México DF

rcontrer@cinvestav.mx

CONFERENCIA PLENARIA

RESUMEN

De la cuestión ¿Cómo encontrar hechos interesantes y novedosos en moléculas comunes? Daré cinco ejemplos de la química orgánica del azufre:

- 1.- La extraña geometría y número de coordinación del azufre en un sulfuro heterocíclico, describiré un azufre hipervalente de geometría **T** y la resonancia de “enlace sencillo-no enlace”
Eur. J. Org. Chem., 4203-4214 (2004).
- 2.-Efecto de las interacciones débiles del azufre en conformaciones plegadas y enlaces hipervalentes de cuatro centros y seis electrones en disulfuros.
Cryst. Growth, Des. 7(10), (2007) 2031-2040.
- 3.- El extraño arreglo de un ligante azufrado coordinado a un átomo de plomo heptacoordinado.
J. Organometal. Chem. 693 (2008) 492-504
4. Interacción estaño, silicio alrededor del C2 del ditiazinano.
J. Organomet. Chem. 2014, 751, 579-590 y J. Organomet. Chem. 2014, 751, 591-603
5. El misterioso color de dos compuestos que parecían ser el mismo,
Polyhedron 67 (2014) 373–380
6. Interacción hidruro-azufre, nueva e interesante interacción,
para ser publicado próximamente.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

**Activation of Metallocene Complexes with Methylaluminoxane:
Application of Mass Spectrometry to an Old Problem in Polymerization Catalysis**

Collins, Scott

Department of Chemistry, University of Victoria, 3800 Finnerty Rd. Victoria, BC Canada

scottcol@uvic.ca

PLENARY CONFERENCE

ABSTRACT

Activation of single-site metallocene and other transition metal complexes for olefin polymerization was revolutionized by the discovery that methylaluminoxane (MAO) was an effective activator or co-catalyst when compared with other traditional alkylaluminum activators used for Ziegler-Natta catalysts. Even today, MAO remains the activator of choice in commercial processes that have been developed for application of single-site catalysts to preparation of new or improved poly(olefin)-based materials. However, the need for a large excess of MAO, particularly when using a soluble catalyst, has limited applications of this technology while the fundamental reasons for this finding have remained elusive to this day. In this presentation we will review the available evidence and describe both spectroscopic work, using the techniques of electrospray ionization mass spectrometry (ESI MS) as well as polymerization results, if possible, that promise to shed additional light on this long-standing unsolved problem.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Actividad antimicrobiana del recubrimiento de zincato de calcio para la preservación de roca calcárea

Quintana Patricia

CINVESTAV del IPN-Unidad Mérida Depto de Física Aplicada
Km 6 Ant carret a Progreso, 97310 Mérida, Yucatán México

pquint@mda.cinvestav.mx

CONFERENCIA PLENARIA

RESUMEN

Los materiales utilizados para la construcción de monumentos arqueológicos, coloniales o modernos, cuando son expuestos al medio natural, rápidamente son colonizados por diversos organismos como bacterias, algas, hongos y líquenes. Como resultado de la colonización, la superficie del sustrato pasa a formar parte de los ciclos biogeoquímicos, mediante los cuales una parte de los elementos minerales retenidos en los materiales pétreos vuelven a participar de forma activa en los ciclos naturales. Este proceso, considerado beneficioso a escala global, se convierte en poco deseable cuando los materiales forman parte del legado histórico o cultural.

La piedra caliza es el material más abundante en la Península de Yucatán y el clima se caracteriza por las altas temperaturas, elevada humedad relativa y precipitaciones de lluvia en la mayor parte del año, que favorece el proceso de biodeterioro debido a la actividad metabólica de diversos microorganismos. Se presenta la aplicación de un zincato de calcio dihidratado sintetizado por el método sol-gel, como un recubrimiento novedoso para la protección de roca calcárea con actividad antifúngica y antibacteriana como medio de protección de diferentes litotipos calcáreos utilizados en la construcción.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Luminescent Boron Beta-Diketonate Materials for Imaging and Sensing

Fraser, C. L.;* DeRosa, C. A.; Butler, T.; Morris, W. A.; Samonina-Kosicka, J.; Kolpaczynska, M.; Fan, Z.; Mathew, A. S.; Kerr, C. A.; Demas, J. N.; Palmer, G. M.; Dewhirst, M. W.
Department of Chemistry, University of Virginia, Charlottesville, Virginia, 22904, USA

fraser@virginia.edu

PLENARY CONFERENCE

ABSTRACT

Luminescent boron β -diketonate dyes are known for their intense fluorescence, 2-photon absorbing capability, and environmentally sensitive emission. Recently we discovered that they also display unusual optical properties in the solid state. Specifically, difluoroboron dibenzoylmethane-poly(lactic acid) analogues exhibit both intense fluorescence and long-lived room temperature phosphorescence. When fabricated as nanoparticles, these simple, dual-emissive biomaterials serve as optical probes for cell biology and as ratiometric tumor hypoxia imaging agents, with impressive combined spatial and temporal resolution. Hypoxia is also relevant in wounds, tissue engineering, vascular, brain and other contexts. Difluoroboron beta-diketonate dyes also show surprising properties as molecular solids. For example, the difluoroboron complex of avobenzone, a simple sunscreen ingredient, has narrow bandwidth green, cyan, or blue emission depending on the solid form. Furthermore, the emission color changes when crystals are crushed or thin films are scratched or gently rubbed. Surprisingly, for thin films, the mechanochromic luminescence is reversible. For the avobenzone complex, regions where force is applied turn yellow but return to the original green-blue background color within minutes at room temperature or seconds with heating. The writing-fading process may be repeated many times. These simple Scratch the Surface Inks™ show promise as mechanical sensors and rewritable surfaces. They have even inspired creative works in music, art and design. Progress in understanding difluoroboron diketonate dye materials and their development for imaging and sensing will be presented.



**7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México**

La problemática nacional de la exposición a arsénico y fluoruro, principales contaminantes tóxicos en el agua de bebida. Experiencia y lecciones aprendidas

Del Razo Luz María

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Toxicología.
Av. IPN # 2508, Zacatenco, México D.F.

Ldelrazo@cinvestav.mx

CONFERENCIA PLENARIA

RESUMEN

El arsénico inorgánico (i-As) y el fluoruro inorgánico (i-F⁻) son contaminantes frecuentes del agua de consumo humano en varias regiones del mundo incluido el territorio mexicano. Su ocurrencia se debe básicamente a fuentes geológicas y a la sobreexplotación de los mantos acuíferos y afecta principalmente áreas del Cinturón Volcánico Transmexicano y del Cinturón orogénico de la Cordillera Occidental en varias regiones de los estados de Aguascalientes, Baja California Sur, Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, San Luis Potosí y Zacatecas.

Debido a que se comparte la misma fuente de exposición que es la meteorización de rocas volcánicas, la correlación entre la presencia de ambos contaminantes es generalmente alta tanto en muestras de agua como en muestras de orina proveniente de los individuos que ingieren el agua contaminada.

Actualmente, es bien conocido el nivel de concentraciones de i-As y i-F⁻ en agua que representa riesgo a la salud humana y en varias regiones geográficas se sobrepasa el límite de concentración considerado seguro (10 µg/L y 1.5 mg/L, respectivamente). A consecuencia de la contaminación de estos acuíferos existe una población estimada de alrededor de 3 millones de individuos expuestos concomitantemente a i-As y i-F⁻ a concentraciones de riesgo a desarrollar o agravar algunas enfermedades metabólicas o crónicas degenerativas. El i-As, es un potente carcinógeno humano relacionado con el cáncer de la vejiga, pulmones, piel, riñón, vías nasales, hígado y próstata y a otros riesgos de salud incluyendo un menor coeficiente intelectual en niños, hipertensión, efectos aterogénicos y diabetes. Por otra parte la exposición crónica a concentraciones altas de i-F⁻ se ha asociado con fluorosis dental y esquelética, disminución de la fertilidad, capacidad intelectual disminuida, aterosclerosis, rigidez vascular, daño celular al miocardio y disminución de la función renal.

En los últimos 20 años se han documentado numerosas investigaciones que demuestran la gran toxicidad de la exposición a i-As; sin embargo, la exposición a i-F⁻ a sido frecuentemente subestimada. Estudios recientes muestran que el consumo de i-F⁻ a concentraciones altas también aumenta el riesgo a algunas enfermedades crónicas degenerativas y los posibles efectos asociados con la exposición simultánea de i-As y i-F⁻ en agua no han sido ampliamente examinados. Los pocos estudios experimentales que han evaluado los efectos a causa de la co-exposición sugieren una interacción que dependiendo de la concentración podría causar sinergia en los riesgos atribuidos de manera particular a uno solo de los contaminantes. Por lo tanto,



**7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México**

se requiere caracterizar mejor los riesgos de salud asociados con la exposición combinada a $i\text{-As}$ y $i\text{-F}^-$ en las regiones geográficas afectadas; particularmente se plantea la interrogante sobre la contribución de la exposición $i\text{-F}^-$ a los efectos adversos que hasta el momento se han atribuido sólo a la exposición $i\text{-As}$.

La reducción de la exposición a $i\text{-As}$ y $i\text{-F}^-$ en el agua destinada al consumo humano debe ser una prioridad para las instituciones estatales y locales de salud pública. Se deberán implementar en el corto plazo medidas que contemplen la remoción del exceso de ambos contaminantes expuestos concomitantemente. Estudio apoyado parcialmente por Conacyt proyecto 251229.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

**Materiales a base de carbono para mitigar la contaminación en efluentes líquidos:
Adsorbentes y Mediadores Redox**

Rangel Méndez, René

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. (IPICYT), Camino a la Presa de San José 2055, Lomas 4ª Sección, C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P.

rene@ipicyt.edu.mx

CONFERENCIA PLENARIA

RESUMEN

Las diferentes propiedades físicas y químicas de los diversos materiales a base de carbono (carbón activado, nanotubos, fibras, grafeno, etc) se deben al arreglo polimórfico y reactividad de los átomos de carbono. Estos materiales tienen múltiples aplicaciones, pero hoy en día el avance tecnológico requiere de materiales de última generación cada vez más eficientes, para lo cual es necesario diseñar, sintetizar y/o modificar materiales a base de carbono. Algunos de los grandes problemas ambientales son la contaminación del agua y de combustibles fósiles como la gasolina y el diesel. Para contribuir a la solución de estos problemas, se requiere el uso de materiales *ad hoc*, los cuales generalmente son modificados con moléculas orgánicas y con diversos metales. Esto implica una estricta caracterización tanto del material a utilizar como del medio en el cual se encuentra el o los contaminantes problema, así como un estudio a profundidad del proceso fisicoquímico o biológico a implementar. Lo anterior es un gran reto que requiere la contribución de diversas áreas del conocimiento.

Interacción entre ligantes con grupos fosfinoilo y metales de transición: enlace, estructuras y algo más...

Zúñiga-Villarreal, Noé

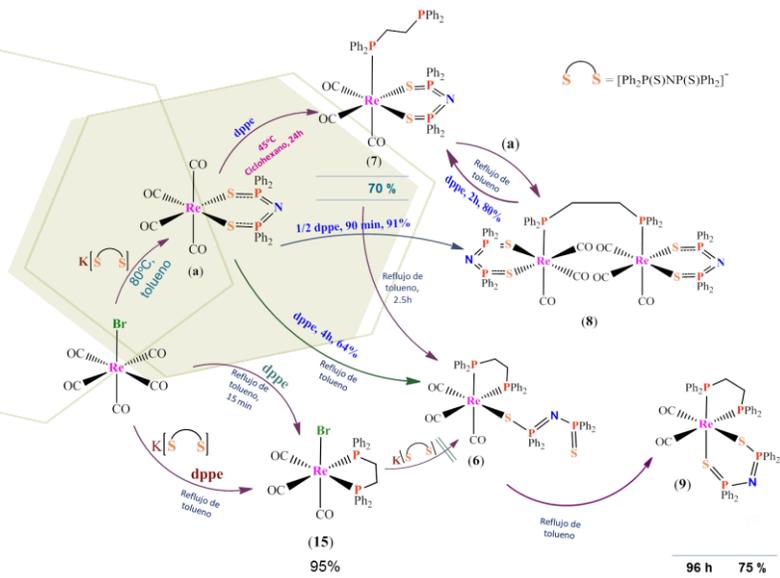
Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, 04510 México, D.F., Mexico

zuniga@unam.mx

CONFERENCIA PLENARIA

RESUMEN

Los complejos metálicos deben su estructura y reactividad a la sinergia que se establece cuando interaccionan centros metálicos y ligantes. El estudio de esta sinergia resulta crucial en la síntesis química, ya que a través de los patrones de reactividad encontrados es posible dirigir los procesos sintéticos a productos deseados. En nuestro grupo de investigación hemos enfocado nuestra atención a estudiar la reactividad de carbonilos metálicos del grupo 7 (específicamente Mn y Re) frente a ligantes orgánicos e inorgánicos. En lo que respecta a los ligantes inorgánicos, así llamados por la falta de átomos de carbono en su esqueleto principal, nos hemos enfocado en los ácidos tetrafenilimidodicalcogenofosfínicos, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NHP}(\text{E})\text{PPh}_2$ (E = O, S y Se) y sus sales alcalinas. La versatilidad de la química encontrada se basa primordialmente en la presencia de los grupos fosfinoilo $-\text{P}=\text{E}(\text{Ph}_2)$, por lo que hemos decidido extender los estudios a los bis(fosfinoil)triazoles frente a carbonilos de manganeso, renio e, incluyendo también, precursores de iridio. La variedad de formas de coordinación de los ligantes estudiados ha resultado en una extensa química, de la cual se abordarán varios ejemplos; a continuación se muestra uno de ellos:



Los resultados hasta ahora obtenidos confirman que la sinergia metal-ligante apunta hacia una rica veta de reactividad y, por ende, de generación de conocimiento dentro del área de Síntesis Organometálica de Transición.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Structural studies on mono- and multimetallic cluster from a theoretical perspective

Posada-Amarillas, Alvaro

Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales,
83000 Hermosillo, Sonora, México

posada@cifus.uson.mx

CONFERENCIA PLENARIA

ABSTRACT

Structural studies are a recurring topic in current research due to the correlation between size, shape and composition, and nanoparticle properties. The issue of finding the most favorable structures has been addressed through diverse computational techniques, which have led to the discovery of unusual geometries, and in the case of clusters composed by two or more chemical elements (bimetallic or trimetallic), the larger show a high diversity of geometries consistent with known crystalline and non-crystallographic packing styles. In practice, the addition of a different chemical element may improve the performance of binary or ternary clusters, for example in catalysis, as compared to their monometallic counterparts. However, multimetallic clusters have a much larger number of minima, which result in a very demanding structural optimization process in the exploration of the potential energy hypersurface by means of computational methods. A review on some of the computational strategies to search for the lowest energy structures of mono- and multimetallic clusters will be presented in this talk, as well as preliminary results on the effect of chemical composition on the molecular electrostatic potential of trimetallic noble metal clusters, predicted through Density Functional Theory.



**7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México**

Catálisis organometálica en agua: Ejemplos de transformaciones selectivas de alquinos, nitrilos y oximas

Cadierno, Victorio

Laboratorio de Compuestos Organometálicos y Catálisis (Unidad Asociada al CSIC), Centro de Innovación en Química Avanzada (ORFEO-CINQA), Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Oviedo, Julián Clavería 8, E-33006 Oviedo, España

vcm@uniovi.es

CONFERENCIA PLENARIA

RESUMEN

La utilización de catalizadores organometálicos en química orgánica constituye una de las piedras angulares de la metodología sintética moderna para la activación y generación de nuevos enlaces en una molécula. Aunque limitaciones tales como la baja solubilidad y estabilidad de los compuestos organometálicos en agua han hecho que durante mucho tiempo la catálisis homogénea en medio acuoso haya permanecido prácticamente inexplorada, los criterios actuales que impulsan el desarrollo de procesos “limpios” se ha traducido en un renovado interés por el diseño de complejos metálicos hidrosolubles y el estudio de sus aplicaciones catalíticas. Durante los últimos años nuestro grupo de investigación ha trabajado activamente en este campo, desarrollando un buen número de complejos organometálicos de rutenio, oro y paladio capaces de promover la formación regio- y estereoselectiva de nuevos enlaces C-C y C-heteroátomo en medio acuoso. En esta charla se mostrarán ejemplos de dichos catalizadores y su aplicación en transformaciones catalíticas tales como la adición inter- o intramolecular de ácidos carboxílicos a alquinos, la hidratación selectiva de nitrilos o el reordenamiento de aldoximas.

Diseño de ligantes derivados de heterociclos nitrogenados: aplicaciones en catálisis y switches magnéticos moleculares.

Olguín, Juan

Departamento de Química, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Avenida IPN # 2508, Col. San Pedro Zacatenco, México D.F. 07360, México

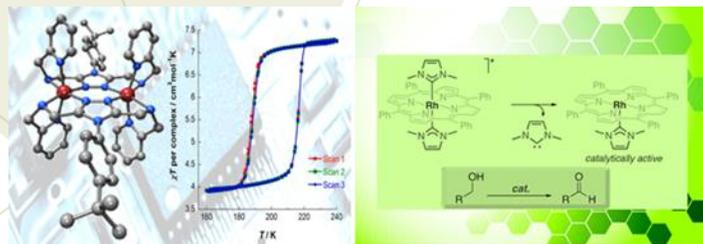
jolguin@cinvestav.mx

CONFERENCIA PLENARIA

RESUMEN

Los heterociclos nitrogenados que contienen más de un átomo de nitrógeno en su esqueleto, tanto de cinco (diazoles) y seis (diazinas) miembros han sido utilizados como ligantes por excelencia en química de coordinación y organometálica,^[1] debido a su habilidad de formar complejos metálicos polinucleares discretos y poliméricos. Aunado a esto los nitrógenos pueden ser funcionalizados con grupos alquilo o arilo, cambiando así las propiedades electrónicas del anillo. Más aún, al ser cuaternizados se puede acceder a ligantes carbenos N-heterocíclicos (NHC, por sus siglas en inglés),^[2] los cuales son ligantes donadores por C, formando enlaces M-C relativamente estables.

En la primera parte se analizarán la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de metaloporfirinas de Rh^{III} que contienen ligantes carbenos NHC derivados de imidazol y 1,2,3-triazol en las posiciones apicales. Así mismo, se analizarán complejos derivados de Ru^{II} e Ir^{III} con ligantes NHC híbridos derivados de amidas de piridinilideno y otra familia de ligantes derivada de gluco- y galacto-piranosilos. En la segunda parte se analizarán el diseño y síntesis de complejos mono y dinucleares de Co^{II} con propiedades de entrecruzamiento de espín promovido por temperatura (spin crossover, SCO), en donde el estado de alto espín ($S = 3/2$) se interconvierte al estado de bajo spin ($S = 1/2$) con un concomitante cambio en las propiedades magnéticas, color, y otras propiedades fisicoquímicas.^[3] Este tipo de compuestos vislumbran como precursores con potencial para la construcción de nano-dispositivos.



- [1] a) J. Olguín, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 203-240; b) S. Brooker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2002, 2535-2547.
[2] K. F. Donnelly, A. Petronilho, M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1145-1159.
[3] J. Olguín, S. Brooker, in *Spin-Crossover Materials*, John Wiley & Sons Ltd, **2013**, pp. 77-120.



RESÚMENES DE QUÍMICA ORGANOMETÁLICA



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Estudio comparativo de capacidades donadoras-aceptoras de sistemas pentadienilicos de manganeso

Solís-Huitrón, Josué¹; Zúñiga-Villarreal, Noé¹

¹Instituto de Química UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P 04510, Distrito Federal, México

e-mail: zuniga@unam.mx

Resumen

Generalmente se ha establecido que los ligantes pentadienilicos cerrados son mejores donadores σ que los pentadienilos abiertos y que estos, a su vez, son mejores aceptores π que los cíclicos; sin embargo, no se ha estudiado este comportamiento en sistemas mononucleares heterolépticos que posean un solo ligante pentadienilico (abierto o cerrado) enlazado al centro metálico.¹ En el presente trabajo se establece un estudio comparativo de las capacidades donadoras-aceptoras de los ligantes pentadienilicos (abierto y cerrados) en sistemas dinucleares dicarbonilmanganeso unidos a través de los átomos de fósforo del bis(difenilfosfino)acetileno (dppa).

1. a) Powell, P., *Adv. Organometallic Chemistry* **1986**, 26, 125-164; b) Ernst, R. D., *Comments Inorg. Chem.* **1999**, 21 (4-6), 285-325.

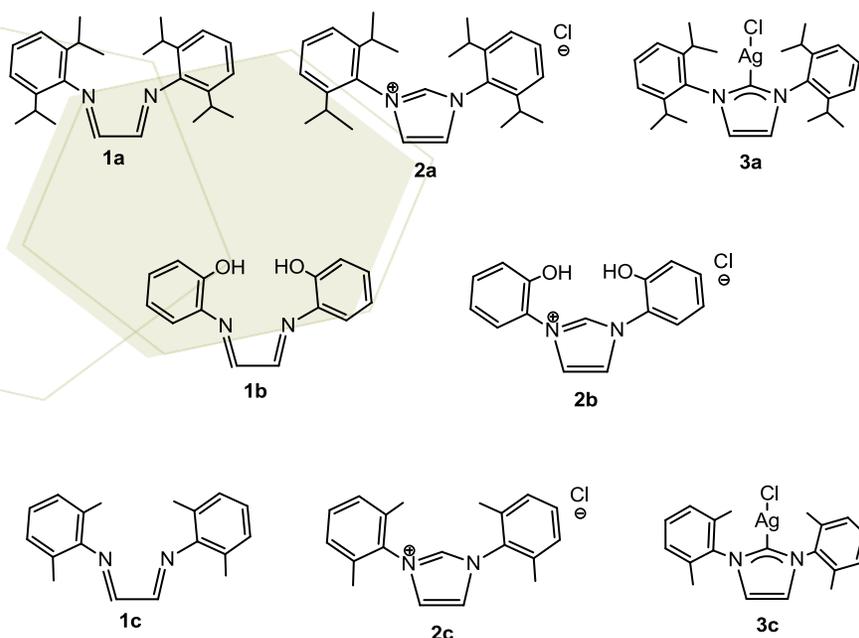
Estudio de la reactividad de carbenos *N*-Heterocíclicos simétricos y su aplicación como precursores en reacciones de transmetalación

Rojo Gómez, Erik Gerardo¹; Sánchez Cabrera, Gloria¹; Zuno Cruz, Francisco Javier¹

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5 C.P. 42076. Pachuca, Hgo. México.
frik_gerardo@hotmail.com, gloriasa@uaeh.edu.mx

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de sales cuaternarias de imidazolio simétricas, sintetizadas a partir de compuestos tipo “NacNac” y sus estudios de reactividad con óxido de plata para la obtención de los carbenos *N*-Heterocíclicos correspondientes. Así mismo se estudia su potencial como precursores de transmetalación con compuestos de metales de transición como rutenio y titanio, la influencia de los sustituyentes y su posible aplicación en procesos de catálisis. Específicamente se describe la síntesis de los compuestos bis(2,6-diisopropilfenil)-1,4-diazadieno [(DIPF)₂(CH)₂N₂] (**1a**), cloruro de 1,3-(2,6-diisopropilfenil)imidazolio [(DIPF)₂Im]Cl (**2a**), bis(2-hidroxifenil)-1,4-diazadieno [(HIF)₂(CH)₂N₂] (**1b**), cloruro de 1,3-(2-hidroxifenil)imidazolio [(HIF)₂Im]Cl (**2b**), bis(2,6-dimetilfenil)-1,4-diazadieno [(DMeF)₂(CH)₂N₂] (**1c**) y el cloruro de 1,3-(2,6-dimetilfenil)imidazolio [(DMeF)₂Im]Cl (**2c**) en rendimientos moderados a buenos excepto **2b**. Además de la síntesis del complejo carbénico de plata [{(DIPF)₂Im}-Ag-Cl] (**3a**) y [{(DMeF)₂Im}-Ag-Cl] (**3c**). En referente a las reacciones de transmetalación, se describen las reacciones de los compuestos **3a** y **3c** con [Ru₃(CO)₁₂] y las reacciones de **1a**, **1b** y **1c** con [Ti(O-*i*-Pr)₄]. Los compuestos sintetizados han sido caracterizados por RMN de ¹H y ¹³C{¹H}, IR y espectroscopia de masas.





7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Nuevos compuestos organometálicos multidentados de Si, Ge y Sn, en sistemas tri y tetrapodales. Estudio estructural en solución y en estado sólido

Montes-Tolentino, Pedro; Martínez-Chavando, Luis Arturo; Contreras, Rosalinda; Flores-Parra, Angelina*

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Av. Instituto Politécnico Nacional, Gustavo A. Madero, San Pedro Zacatenco, C.P 07360, Ciudad de México, D.F.
e-mail: aflores@cinvestav.mx

Resumen

Los compuestos tri o tetrapodales tienen un rol importante en la química de coordinación; son excelentes ligandos de metales y actúan en forma de quelato y dan una gran estabilidad a los compuestos metálicos.¹ Por otro lado, los ligandos multidentados se han utilizado como bloques de construcción para sistemas macromoleculares.^{2,3} Los 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos son sistemas tridentados debido a que poseen dos átomos de S y uno de N como sitios coordinantes y se conoce su capacidad para coordinar átomos metálicos del bloque p.^{4,5} En esta trabajo se discutirá la síntesis de nuevos sistemas tri y tetrapodales formados por tres o cuatro moléculas de 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos (R = Me y *i*Pr) unidas por un centro metálico (Si, Ge o Sn). Las nuevas moléculas organometálicas del grupo 14 son estables en condiciones normales. Se discutirá como la rotación del enlace C-M (M = Si, Ge, Sn) y las interacciones intermoleculares provocan la formación de distintos isómeros conformacionales. Las estructuras se establecieron por RMN, espectrometría de masas y difracción de rayos-X de monocristal. Se discutirá la influencia del metal sobre el anillo de ditiazinano y su conformación en solución y en estado sólido. La estereoquímica observada por difracción de rayos-X indica que el grupo Me o Ph unido al metal definen la orientación de los anillos de ditiazinilo en los sistemas tripodales y en los sistemas tetrapodales es la inversión del anillo.

[1] F. Weisser, S. Hohloch, S. Plebst, D. Schweinfurth, B. Sarkar, *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, 781-793.

[2] X. Zhao, L. Zhang, H. Ma, D. Sun, D. Wang, S. Feng, D. Sun, *RSC Adv.*, 2012, 2, 5543-5549.

[3] Z.J. Lin, T.F. Liu, X.L. Zhao, J. Lü, R.Cao, *Cryst. Growth Des.*, 2011, 11, 4284-4287

[4] J.C. Gálvez-Ruiz, C. Guadarrama-Pérez, H. Nöth, A. Flores-Parra, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 601-611

[5] J.C. Gálvez-Ruiz, H. Nöth, A. Flores-Parra, *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 7569-7578.

Reacciones de sustitución nucleofílica en cúmulos trinucleares de rutenio con los ligantes 1-etinilciclohexeno y 2-metil-1-buten-3-ino

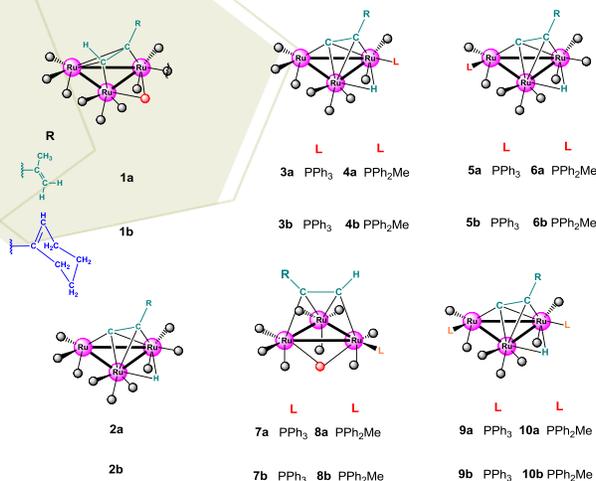
Munguía Lara, Abril I.¹; Ferreira García, Thania A.¹; Zuno Cruz, Francisco J.¹; Sánchez Cabrera, Gloria¹

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Universitaria, km 4.5 Carretera Pachuca–Tulancingo, 42184, Mineral de la Reforma, Hgo., México.

e-mail: abril_isamarm@hotmial.com, alexandrafg21@gmail.com, fjzuno@uaeh.edu.mx, gloriasa@uaeh.edu.mx

Resumen

En este trabajo se presenta el estudio de la reactividad de los ligantes 2-metil-1-buten-3-ino y 1-etinilciclohexeno con el cúmulo trinuclear de rutenio $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ para obtener respectivamente los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(//)\text{-HCCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**1a**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(//)\text{-HCCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (**1b**) y estudiar su reactividad con las fosfinas PPh_3 y PPh_2Me . De la reacción de **1a** y **1b** con trifenilfosfina (PPh_3) y difenilmetilfosfina (PPh_2Me), se llevan a cabo sustituciones nucleofílicas de ligantes CO por el ligante fosfina; en donde, en la mayoría de los compuestos sintetizados se observa la ruptura de un enlace C-H para dar la formación de un hidruro puente y un rearrreglo en la coordinación del ligante acetileno a acetiluro. De tal manera que se obtienen los productos de tipo acetiluro monosustituidos (**3 – 6**) y disustituidos (**9 y 10**); además de los compuestos de tipo acetileno monosustituidos (**7 y 8**), en donde no existe un rearrreglo del ligante coordinado. En las reacciones realizadas, además se obtienen los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**2a**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (**2b**) resultado de la transformación del ligante acetileno a acetiluro. Los compuestos se han caracterizado por RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, IR, espectrometría de masas y los compuestos **2b**, **3a**, **7a**, **7b** y **9b** por difracción de RX de monocristal.



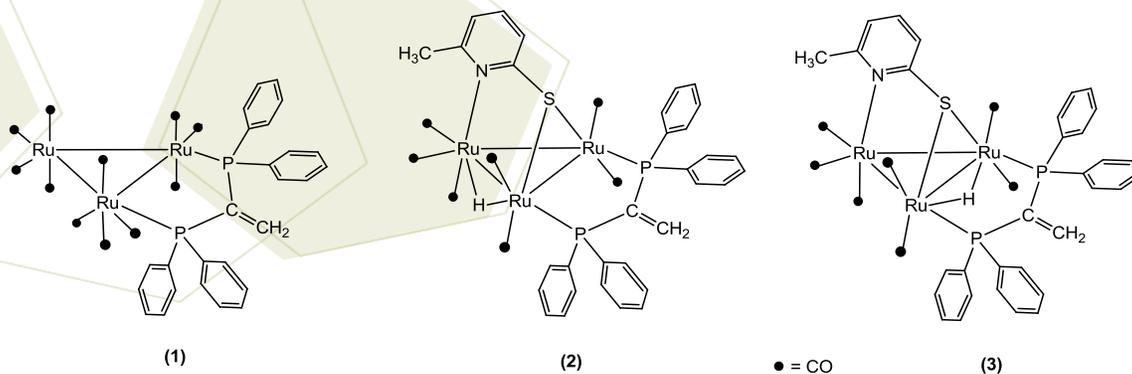
Estudio de la reactividad del cúmulo trinuclear [Ru₃(CO)₁₀(dppee)]; dppee=1,1-bis(difenilfosfino)etileno con mercaptopiridinas y N-bromosuccinimida

Cruz Acosta, Alfonso¹; Sánchez Cabrera Gloria¹; Zuno Cruz Francisco Javier¹

¹Area Académica de Química de la UAEH, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Ciudad del conocimiento, Carretera Pachuca –Tulancingo km 4.5. Colonia carbonera, Mineral de la Reforma, CP: 42184, Hidalgo, México.
e-mail: ca.alfonso109@gmail.com; gloriasa@uaeh.edu.mx; fjzuno@uaeh.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo se describe la síntesis del cúmulo metálico [Ru₃(CO)₁₀(dppee)] (**1**) a partir de [Ru₃(CO)₁₀(NCCH₃)₂] con la fosfina 1,1-bisdifenilfosfinoetileno (dppee), sus estudios de reactividad en reacciones de halogenación con NBS (N-bromosuccinimida) y reacciones de sustitución con la 2-mercapto-6-metilpiridina y la 2-mercapto-5-trifluorometilpiridina, lo que permitirá analizar la estabilidad de (**1**) bajo las diferentes condiciones de reacción empleadas. La reacción del cúmulo trinuclear [Ru₃(CO)₁₂] con óxido de trimetilamina en CH₂Cl₂/NCCH₃ forma el cúmulo activado [Ru₃(CO)₁₂(NCCH₃)₂], el cual reacciona *in situ* con la dppee, en agitación durante una hora, obteniendo como producto principal el cúmulo metálico [Ru₃(CO)₁₀(dppee)] (**1**). Se realizó la síntesis de los compuestos isoméricos [Ru₃(μ-H)(μ-κ²S,N-SNC₆H₆)(CO)₇(dppee)] (**2**) y [Ru₃(μ-H)(μ-κ²S,N-SNC₆H₆)(CO)₇(dppee)] (**3**) a partir de la reacción de (**1**) con la 2-mercapto-6-metil piridina. También se está trabajando con la reactividad de la 2-mercapto-5-trifluorometil piridina con (**1**), de donde se esperan resultados similares. Por otro lado, se procedió con la reacción de halogenación del enlace doble exocíclico de (**1**) con el agente bromante NBS (N-bromosuccinimida); en donde, en una de las pruebas preliminares se encontró evidencia de que uno de los productos de la reacción corresponde al compuesto de la hidrohaleogación del enlace doble.



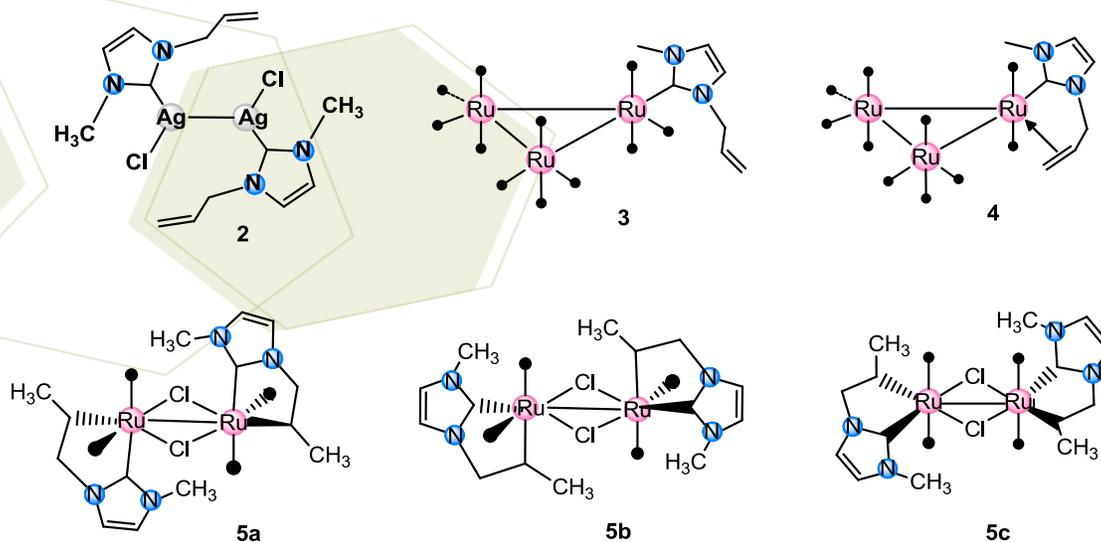
Formación de carbenos metálicos *N*-heterocíclicos de rutenio a partir del líquido iónico [PMIM][Cl]

Carpio Granillo, Mariana¹, Alvarado Rodríguez José G.¹; Zuno Cruz, Francisco J.¹; Sánchez Cabrera, Gloria¹

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5 CP 42076. Pachuca Hgo. México.
e-mail: mariana_carpio@hotmail.com; jgar@uaeh.edu.mx; fjzuno@uaeh.edu.mx; gloriasa@uaeh.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo se presenta el estudio de las reacciones de transmetalación del complejo bis(cloro-1-(3-propenil)-3-metilimidazolioplatá(I)) [(PMIM)-Ag-Cl]₂ (**2**), derivado del líquido iónico cloruro de 1-(3-propenil)-3-metilimidazolio [PMIM][Cl] (**1**), con el cúmulo trinuclear activado [Ru₃(CO)₁₁(NCMe)₂]. De dicha reacción se obtuvieron los compuestos [Ru₃(κC-PMIM)(CO)₁₁] (**3**) y [Ru₃{η²-CH₂=CHCH₂-κC-(CN₂C₃H₅)}(CO)₁₀] (**4**). Se pudo determinar que el compuesto carbénico **3** se transforma al compuesto trinuclear con el doble enlace coordinado **4**. En presencia de disolventes clorados el compuesto **4** genera tres especies diméricas, **5a** – **5c**, las cuales son isómeros. La obtención de estos compuestos se propone sea debida a la fragmentación del cúmulo trinuclear de partida y la formación de un enlace C-Ru mediante la hidrogenación del doble enlace del ligante imidazolio, lo cual genera la formación de un metalacido de 5 miembros. Todos los compuestos han sido caracterizados mediante espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y ¹³C, Espectroscopia Infrarroja y los compuestos **2** y **5a** por Difracción de Rayos X de monocristal.





7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis de un ligante carbeno *N*-heterocíclico quelato PC y su coordinación a rodio (I)

Morales Gómez, Cecilia Alejandra; Rivera Martínez, María Guillermina¹

¹Laboratorio de Química Inorgánica, Unidad de Investigación Multidisciplinaria, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, campo 4, UNAM. Km. 2.5 de la Carretera Cuautitlán-Teoloyucan, San Sebastián Xhala, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México, C.P. 54714.
e-mail: grm@unam.mx

Resumen

Se obtuvo un compuesto organometálico [RhCOD(CNH-PPh₂)Cl] (COD = 1,5-ciclooctadieno, CNH-PPh₂ = (1-butil-3-etildifenilfosfina)imidazol-2-ilideno) mediante una síntesis de cuatro etapas incluyendo la síntesis del ligante. La primera etapa es una reacción nucleofílica entre butilimidazol y dicloroetano, la segunda etapa corresponde a una reacción ácido – base *in situ* entre difenilfosfina y terbutóxido de potasio, para después llevarse a cabo una sustitución nucleofílica alifática entre el cloro del *N*-etil en la sal de imidazolio y la difenilfosfina desprotonada. En la tercera etapa se llevó a cabo una metalación a plata (I) y en la cuarta etapa, se efectuó una transmetalación con rodio (I). El producto principal obtenido en cada una de las etapas mencionadas fueron caracterizadas por métodos espectroscópicos tradicionales como Resonancia Magnética multi -Nuclear (¹H, ¹³C y ³¹P). Es importante señalar, que fue necesario realizar una purificación al producto obtenido en cada una de las etapas. El interés de generar este tipo de compuestos tiene la finalidad de generar catalizadores más estables a los monodentados análogos, los cuales han generado gran interés, por la actividad catalítica que presentan.

Iridaazaciclohexadieno: Compuesto dinuclear con valencias mixtas

Reyna-Madriral, Amira¹; Paz-Sandoval, M. Angeles¹; Leyva-Ramírez, Marco A¹.

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, C.P 07360, México D.F.
e-mail: mpaz@cinvestav.mx

Resumen

El estudio sistemático de la síntesis de compuestos metálicos con ligantes heteropentadienilo ha mostrado clara evidencia de la versatilidad en los modos de enlace. La química de los ligantes azapentadienilo, comparativamente con la de los ligantes oxopentadienilo ha sido menos explorada, por lo anterior se decidió llevar a cabo la síntesis de compuestos de iridio a partir de la reacción de metátesis con el precursor $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$ y azapentadienuros de litio, en este caso con sustituyentes ciclohexilo en el átomo de nitrógeno, para dar lugar a la formación del primer ejemplo de un compuesto dinuclear $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,5:1\text{-}4\text{-}\eta\text{-}\mu_2\text{-CHCHCHCHN}(\text{Cy})\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})$ (**1**) con un enlace metal-metal, en donde el ligante azapentadienilo puentea asimétricamente a los átomos de iridio, y los ligantes ciclooctadienilo se encuentran coordinados η^4 a cada átomo metálico, lo que permite la formación de un novedoso iridaazaciclohexadieno con centros metálicos de valencia mixta Ir(0)-Ir(II). Es interesante resaltar la presencia de un centro metálico reducido Ir(0) coordinadamente saturado y un Ir(II) coordinadamente insaturado, por lo que la electrofilicidad de este último determinará la reactividad del compuesto **1** frente a reacciones de adición nucleofílica y reacciones de adición oxidativa. La activación multielectrónica de sustratos en moléculas pequeñas ha sido estudiada mediante el uso de ligantes inorgánicos bidentados los cuales son capaces de llevar a cabo reacciones de desproporción intramolecular en sistemas binucleares con valencia mixta, por lo resulta interesante establecer la influencia de un iridaazaciclohexadieno actuando como ligante puente en la activación de enlaces C-H, adición reversible de hidrógeno molecular y otras reacciones organometálicas de interés.

Estudio sobre la Reacción de Protonación de Enlaces Pd-C y Pt-C como Modelo de la Activación de Enlace C-H en Medio no Acuoso

Rendón-López, Victoria M.;¹ Ruiz, Daniel A.;¹ Flores-Alamo, Marcos;² López, Jorge A.;¹ Jiménez-Halla, J. Oscar. C.;¹ Serrano, Oracio^{1*}

¹Departamento de Química, Universidad de Guanajuato, Cerro de la Venada s/n, Pueblito de Rocha, 36040, Gto., Gto., México

²Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F. 04510, México

e-mail: oraciosinh@ugto.mx

Resumen

El nuevo ligando tridentado [1-fenil-3-((2-(fenilamino)etil)amino)butenona] base de Schiff N,N,O-donador (**H-L₂**) se obtiene en rendimiento cuantitativo mediante la reacción de condensación de la diamina (NH₂CH₂CH₂NHPh) y la 1-fenil-1,3-butaneodiona. El tratamiento de **H-L₂** con el reactivo de Lawesson conduce a la formación del ligando [1-fenil-3-((2-(fenilamino)etil)amino)butenotona] de tipo N,N,S-donador (**H-L₁**) en rendimiento moderado. Los complejos de dimetil-paladio y platino con fórmula [M(Me)₂(L')] (M= Pd, L'= TEMDA= tetrametiletilendiamina; M= Pt, L'= COD= Ciclooctadieno) reaccionan con un equivalente de **H-L₁** a 60 y 100 °C, respectivamente, con la concomitante liberación de metano y la formación de los complejos de fórmula [M(Me)(κ³-L₁)] (**1-2**). Estudios computacionales sugieren que la reacción de protonación procede directamente sobre el enlace M-CH₃, descartando la formación de especies de tipo hidruro de fórmula [M(Me)₂(H)(κ³-L₁)], en buen acuerdo con lo observado experimentalmente. Todos los complejos fueron caracterizados mediante p.f., RMN 1D y 2D, IR, análisis elemental, espectroscopia de masas y sus estructuras fueron corroboradas mediante estudios de difracción de rayos X.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis de complejos de Ir que incorporan ligantes Tp^{Me_2} y acac

Castillo Moreno Miguel Angel¹; Salazar Pereda Verónica¹; Cruz Borbolla Julián¹; Vásquez Pérez Manuel¹; Mendoza Espinoza Daniel²; Rodríguez Ávila J. Antonio¹; Vázquez García Rosa Ángeles¹; Ramírez Romero Yaretsi¹; Gómez Bonilla Manuel Alejandro¹ y Contreras López Elizabeth¹.

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma, 42184 Pachuca, Hgo. Tel (01 771 717 2000) ext 2204

²Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, Avenida San Pablo 180, Azcapotzalco, Reynosa Tamaulipas, 02200 Ciudad de México, D.F.
e-mail: salazar@uaeh.edu.mx

Resumen

Los acetilacetatos son ligantes bidentados, donde un metal se puede coordinar a través de dos átomos de oxígeno por lo que también son llamados ligantes tipo quelato^[1]. Existe una tautomería ceto-enólica de la 2,4-pentanodiona mientras que en medio básico predomina la forma enólica (un ácido débil), y esta puede desprotonarse y formar el anión acetilacetato *acac*.

Los ligantes acetilacetato son mononegativos ya que aportan una carga negativa al sistema, mientras que ocupan dos sitios de coordinación en el complejo. Los modos de coordinación pueden ser de diversa naturaleza dependiendo del ambiente electrónico que rodea al metal: como ligando bidentado (que es la forma más típica de coordinación), a partir de la forma ceto, mediante la coordinación monodentada al metal, o a través de la coordinación de un átomo de carbono.

Con base a lo anterior, nuestro grupo de investigación está interesado en proponer nuevas metodologías sobre rutas sintéticas de compuestos organometálicos con ligantes heteroescorpionato, utilizando como metal de transición al Iridio y como sustrato orgánico al acetilacetato (*acac*). En las reacciones se utilizaron técnicas de Schlenk bajo atmósfera inerte y con disolventes secos (previa purificación de acuerdo a la técnica descrita por Perrin y Armarego)^[2]. La obtención de los compuestos en estudio fue de manera cuantitativa y fue posible caracterizarlos por espectroscopia de IR, RMN ¹H, ¹³C y difracción de Rayos X de monocristal para el caso de tres de los complejos organometálicos. Así mismo se llevaron a cabo cálculos DFT que muestran la formación de los complejos de tipo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_5)]$ los cuales se encuentra energéticamente favorecida en contraste con el complejo de tipo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{acac})(\text{H})]$; que en congruencia con los estudios realizados, la formación de estos compuestos están condicionados por la activación térmica del $\text{Ir}(\text{bis-etileno})_2$ en las primeras etapas del proceso.

1. M. Seco, *J. Chem. Educ.*, **1989**, 66, 779-781.
2. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego; *Purification of laboratory chemicals*; 3 ed., Press., U.K., 1988, pp 68, 91, 121, 145, 194, 29

Síntesis y caracterización de complejos de iridio con ligantes potencialmente tridentados conteniendo al núcleo donador [NDN] (D= O, S)

Pérez-Pérez, Jovana¹; Rangel-Salas, Irma Idalia²; Cortes-Llamas, Sara A.²; Alvarado-Rodríguez, José G¹.

¹Área Académica de Química. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5, C.P. 42184. Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo.

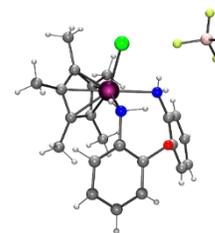
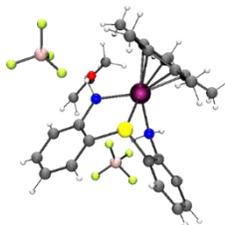
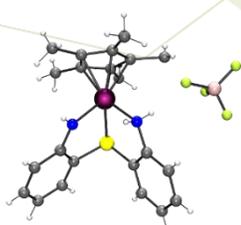
² Dpto. Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421 Olímpica, 44330, Guadalajara, Jalisco, México.

e-mail: joy-126@hotmail.com, iirangel@yahoo.com.mx

Resumen

Los ligantes con fórmula general $[N^{\wedge}D^{\wedge}N]$ (D = O, S) poseen una estructura adecuada para ser considerados buenos candidatos para llevar a cabo la formación de complejos organometálicos pues tienen la capacidad de enlazarse a metales de transición a través de los átomos de nitrógeno, al mismo tiempo que el átomo donador D puede formar un enlace adicional con el centro metálico, lo cual es de gran utilidad para estabilizar el complejo formado¹. Debido a lo anterior, surge la inquietud de llevar a cabo la coordinación de ligantes potencialmente tridentados $[N^{\wedge}D^{\wedge}N]$ (D = O, S) hacia derivados organometálicos de iridio conteniendo al fragmento pentametilciclopentadienilo (Cp*).

En el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización de tres complejos organometálicos de iridio que contienen en su estructura un ligante con fórmula general $[N^{\wedge}D^{\wedge}N]$ (D = O, S) para los cuales fue posible la obtención de cristales adecuados para su análisis mediante difracción de rayos X de monocristal. Como resultado de este estudio fue posible obtener la estructura molecular y cristalina de los complejos, lo cual permitió analizar las diferencias estructurales en los compuestos organometálicos formados en función del átomo donador **D**; cuando el átomo **D** es azufre se observa que el ligante se comporta de forma tridentada, mientras que cuando **D** es oxígeno, éste átomo no se coordina y el ligante se une al centro metálico de sólo a través de los átomos de nitrógeno.



1. R. Fandos, J. Fernández-Gallardo, A. Otero, A. Rodríguez, M. J. Ruiz, *Organometallics*, **2011**, *30*, 1551–1557.

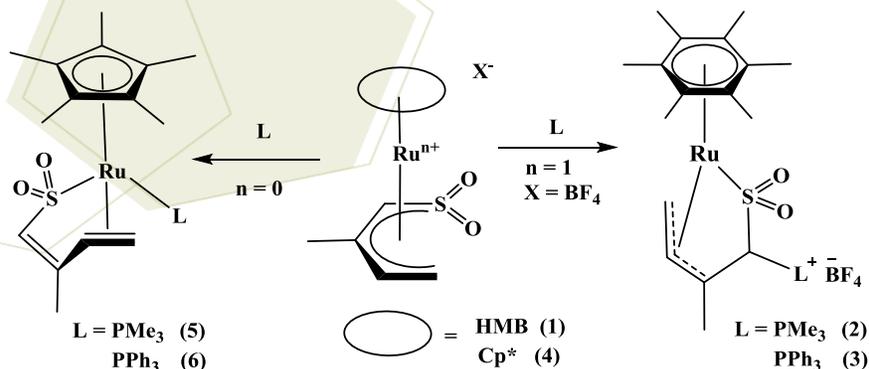
Estudio comparativo de las reacciones de adición de fosfinas terciarias a los compuestos isoelectrónicos [(HMB)Ru(butadiensulfonilo)]⁺ y [Cp*Ru(butadiensulfonilo)]

de la Cruz Cruz, José Ignacio¹; Juárez-Saavedra, Patricia¹; Paz-Sandoval, M. Ángeles*¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, C.P 07360, México, D. F.
e-mail: mpaz@cinvestav.mx

Resumen

La adición de PMe_3 y PPh_3 al compuesto catiónico $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^{4,1}\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)](\text{BF}_4)$ (**1**), sistemáticamente favoreció la adición de la fosfina al átomo α (C4) vecino al átomo de azufre, dando los compuestos $[(\text{HMB})\text{Ru}(1\text{-}3,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCMeC}(\text{L})\text{HSO}_2)](\text{BF}_4)$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, **2**, 86.4%; PPh_3 , **3**, 81.8%). En contraste, al utilizar el precursor $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)]$ (**4**) el ataque nucleofílico de las fosfinas terciarias ocurrió en el centro metálico, dando lugar a la formación de los compuestos $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)\text{L}]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, **5**, 78.5%; PPh_3 , **6**, 97.7%). La coordinación de la fosfina sobre C4 en los compuestos catiónicos **2** y **3** fue evidente de los desplazamientos químicos de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. El estudio en estado sólido de los compuestos **2** y **6** confirman el modo de enlace 1-3,5- η y 1,2,5- η , respectivamente, así como la coordinación del átomo de fósforo en C4 para el compuesto **2**, en donde el catión fosfonio se encuentra estabilizado con el anión BF_4^- , y la coordinación del átomo de fósforo al rutenio en el caso del compuesto **6**. Se propone que la formación de **2** y **3** ocurre a través de la migración de la fosfina coordinada inicialmente al centro metálico. Debido a la escasa retrodonación de la fosfina al metal, el enlace Ru-P se debilita y se promueve la coordinación a C4, lo que se atribuye al carácter electrofílico de **1**, aunado a la presencia del grupo electroattractor SO_2 enlazado a C4.



Esquema 1.- Adición de PMe_3 y PPh_3 a **1** y **4**.

Complejos mixtos de rutenio(II) con ligantes carbeno *N*-heterocíclicos y heteropentadienilo: síntesis, reactividad y pruebas catalíticas.

Olguín, Juan¹; Díaz-Fernández, Mónica¹; Paz-Sandoval, M. Angeles*¹

¹ Departamento de Química, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Avenida IPN # 2508, Col. San Pedro Zacatenco, México D.F. 07360, México
e-mail: mpaz@cinvestav.mx

Resumen

Los ligantes carbeno *N*-heterocíclicos (NHC, Fig. 1) confieren propiedades únicas a los centros metálicos a los que se coordinan [1] ya que el enlace M-C posee un carácter más covalente y puede estabilizar centros metálicos en altos estados de oxidación. Por otra parte, se ha observado que la química de los ligantes acíclicos heteropentadienilo (ahpdl) es diferente a la de sus congéneres cíclicos, como lo es la mayor versatilidad en sus modos de coordinación debido a su capacidad de interconversión y su capacidad de estabilizar metales en bajos estados de oxidación.[2] Por estas razones se espera que la combinación de ligantes NHC y ahpdl permita obtener nuevos compuestos organometálicos para estudiar su potencial como catalizadores. En este trabajo se presentarán dos rutas sintéticas llevadas a cabo para la síntesis de complejos híbridos NHC y ahpdl (Fig 1). La ruta sintética **A** (Fig. 1) involucró reacciones de adición del ligante NHC a complejos mixtos de Ru^{II} con ligantes areno ó Cp* y ahpdl, sin embargo los rendimientos de los productos de adición fueron muy bajos, ó nulos, acompañados con grandes cantidades de producto de descomposición. En la ruta **B** (Fig. 1) se utilizó el complejo de [Ru^{II}(NHC)(MeCN)₄](BF₄)₂ como materia prima para adicionar el ligante ahpdl obteniéndose exitosamente el complejo híbrido deseado [Ru^{II}(ahpdl)(NHC)(MeCN)₃](BF₄) (**1**, Fig. 1). También se presentarán la caracterización de **1** y pruebas catalíticas en la oxidación de alcoholes.

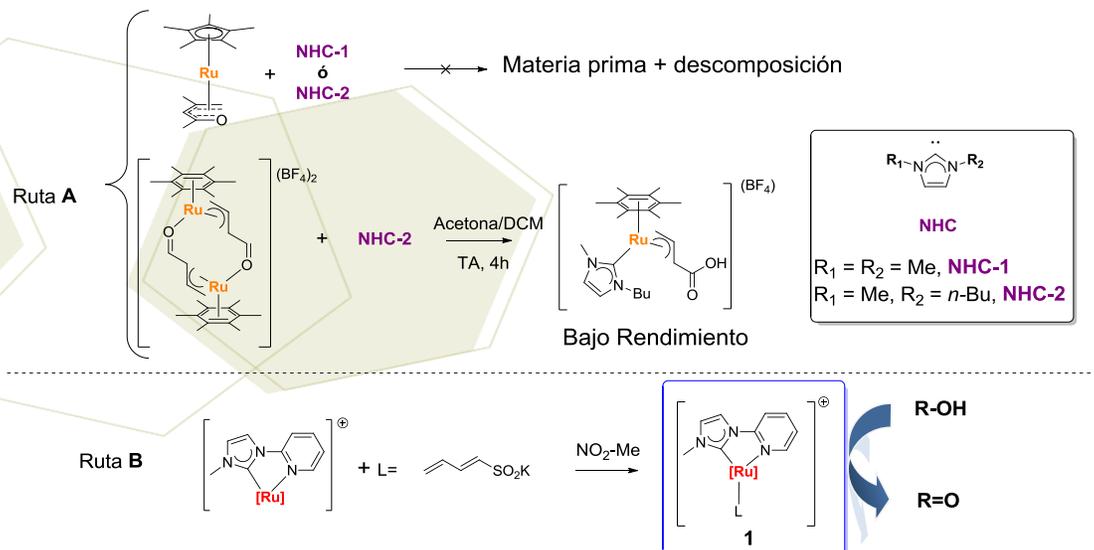


Figura 1. Esquema de las dos rutas sintéticas utilizadas y síntesis de complejo **1**

[1] a) K. F. Donnelly, A. Petronilho, M. Albrecht, Chem. Commun. 2013, 49, 1145-1159; b) L. Mercs, M. Albrecht, Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 1903-1912.

[2] a) J. R. Bleeke, Organometallics 2005, 24, 5190-5207; b) M. A. Paz-Sandoval, I. I. Rangel-Salas, Coord. Chem. Rev. 2006, 250, 1071-1106.

Estudio comparativo de la reactividad de complejos carbonílicos de Re y Mn frente a tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio y trifenilfosfito

Capulín Flores, Liliana^{1(a)}; Zúñiga Villarreal, Noé^{1(b)}

¹ Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, C.P. 04510, México, D.F.

e-mail: (a) lilianacapulin@gmail.com; (b) zuniga@unam.mx

Resumen

Interesados en extender los estudios de reactividad y estructurales para la generación de los complejos *fac*- $[M(CO)_3L\{Ph_2P(E)NP(E)Ph_2-\kappa^2-E\}]$ donde ($M = Mn, E = Se$), ($M = Re, E = S$) y $L = PR_3^{1(a),(b)}$, se decidió evaluar la reactividad de $[MBr(CO)_5]$ ($M = Mn, Re$) frente a los ligantes: $K[N(SPPH_2)_2]$ y $P(OPh)_3$; con la finalidad de obtener el compuesto análogo *fac*- $[M(CO)_3\{P(OPh)_3\}\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S\}]$ ($M = Mn, Re$). Para lo cual, se plantearon cuatro rutas de síntesis. La ruta A consistió en la formación del precursor $[M(CO)_4\{Ph_2P(S)NP(S)PPh_2-\kappa^2,S\}]$ ($M = Mn, Re$;) y su posterior reacción con $P(OPh)_3$. Las rutas B y B' partieron de la formación de los precursores $[MBr(CO)_4\{P(OPh)_3\}]$ ($M = Mn, Re$) y $[MBr(CO)_3\{P(OPh)_3\}_2]$ y su subsecuente reacción con $K[N(SPPH_2)_2]$. Finalmente, la ruta C, denominada también '*one-pot*' se llevó a cabo haciendo reacción $[MBr(CO)_5]$ ($M = Mn, Re$) frente a $P(OPh)_3$ y $K[N(SPPH_2)_2]$. Todas las rutas llevaron a la formación de los complejos objetivo, siendo la principal diferencia los tiempos de reacción y rendimientos. Por otro lado, la ruta '*one-pot*' permitió estudiar la influencia del medio de reacción en la expresión de los poderes nucleofílicos de los ligandos involucrados; se encontró que en medios polares el imidodifosfinato $[N(SPPH_2)_2]^-$ resultó ser el nucleófilo más fuerte, mientras que en medios no polares el $P(OPh)_3$ fue el más nucleofílico.

¹ (a) Germán-Acacio, J. M.; Reyes-Lezama, M.; Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3223–3231.

(b) Sánchez-Guadarrama, O.; Reyes-Lezama, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 706-707, 135–139.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Modificación química de gases atmosféricos por medio de cúmulos de hierro y cobalto con posibles aplicaciones en el desarrollo de una hoja artificial

Reyes-López, Ottmar¹; Rosales-Hoz, María del Jesús²; Calderón-Benavides, Hector³

¹UPIITA-IPN. Av. Instituto Politécnico Nacional 2580, Col. Barrio la Laguna Ticomán, México D.F. C.P. 07340.

²Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, México D.F. C.P. 07000

³ESFM-IPN. Av. Instituto Politécnico Nacional Edificio 9, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, C.P. 07738, México, Distrito Federal

e-mail: oreyesl@ipn.mx.mx

Resumen

En este trabajo se reportan los resultados preliminares en la obtención de análogos artificiales de sistemas enzimáticos basados en arreglos dinucleares de hierro. El estudio de estos compuestos tiene por intención contribuir en el desarrollo de dispositivos para la fotosíntesis artificial, como una alternativa para generar fuentes de energía limpias y renovables a través de la oxidación de la molécula de agua y la consecuente generación de hidrógeno. Con la finalidad de estabilizar cinéticamente a los compuestos, se ha propuesto que estos contengan en la estructura ligantes tiolato puente sobre la estructura base del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, para luego provocar una polarización en el enlace Fe-Fe por medio de diversas bases de Lewis, como la bipyridina, fenantrolina y trifenilfosfina. Aunque en esta etapa aun no ha sido posible la determinación de las propiedades químicas de las especies generadas, se reportan los datos concernientes a la caracterización espectroscópica de los compuestos $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3(\mu\text{-SPh})_2$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5\text{F})_2$ y $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2$, que incluye algunos estudios para la determinación de equilibrios conformacionales.



Compuestos tetranucleares de rutenio, conteniendo ligantes piridina y fosfina

Carrasco-González, Ana Lilia¹; Rosales-Hoz, Ma. Del Jesús¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, San Pedro Zacatenco, Del. Gustavo A. Madero, C.P 7000, D. F., México
e-mail: carrasco@cinvestav.mx

Resumen

La reacción del compuesto tetranuclear $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ con ligantes piridina [Py], dá como resultado la sustitución de carbonilos, generando compuestos mono y disustituidos, en los cuales se ha observado que la sustitución del segundo ligante se produce en el mismo átomo metálico. Por otro lado se ha observado que empleando diferentes métodos de activación se llevan a cabo reacciones de orto-metalación con ligantes Py. En el presente estudio se pretende hacer reaccionar $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{-L}]$ con $\text{L}=\text{Py}$, con ligantes fosfina $[\text{Me}_2\text{PPh}]$ y observar si la adición de fosfina en el compuesto monosustituido ocurre en el metal que contiene a la Py o en un metal diferente.

Activación de enlaces carbono-flúor en complejos fluorotiolatos de osmio(IV) por reacciones con NaSH y CH₂=CH-CH=CHOLi

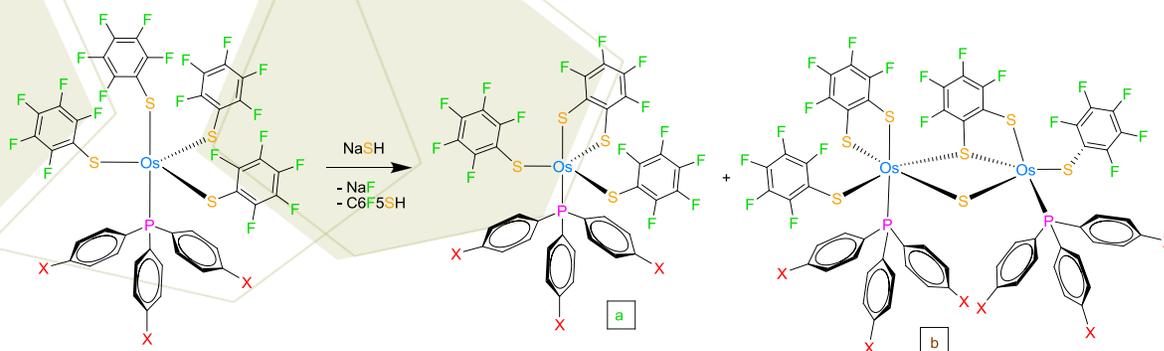
Máynez Navarro, Oscar Daniel; Ramírez Monroy, Armando; Arroyo Carranza, Maribel

Centro de Química del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria, San Manuel, 72570 Puebla, Puebla, México.

e-mail: hikari_maynez@hotmail.com, slmarroyo@hotmail.com

Resumen

Los enlaces C-F son conocidos en la química por su alta estabilidad química y térmica. En las últimas dos décadas, se ha visto un creciente interés en la activación de estos enlaces para la síntesis de compuestos orgánicos fluorados.^{1,2} Una atractiva estrategia para lograr la activación de enlaces C-F es usando complejos de metales de transición, tales como los complejos pentacoordinados de osmio(IV), [Os(SC₆F₅)₄(PR₃)].^{3,4,5} En este trabajo se presenta la activación regioselectiva de enlaces C-F en la serie de complejos de osmio(IV) [Os(SC₆F₅)₄(P(C₆H₄X)₃)] (X = CH₃, H, F), utilizando NaSH y CH₂=CH-CH=CHOLi. Las reacciones entre [Os(SC₆F₅)₄(P(C₆H₄X)₃)] y NaSH se llevaron a cabo a temperatura ambiente y originaron dos series de complejos: los de la serie **a**, [Os(S₂C₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄X)₃)] (X = CH₃⁴ **1a**, H **2a**, F **3a**), como productos de color verde, que involucran la activación de un enlace C-F, y los de la serie **b** [Os₂S(S₂C₆F₄)₂(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄X)₃)₂] (X = CH₃ **1b**, H **2b**, F **3b**) como productos de color café, que involucran la activación de dos enlaces C-F. El complejo **1b** exhibe diferente arreglo estructural en estado sólido y en disolución, como lo muestran los estudios de difracción de rayos-X de monocristal y los de RMN. Por otra parte, la activación C-F fue también lograda utilizando CH₂=CH-CH=CHOLi, dando origen a la formación de la serie de compuestos [Os(OSC₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄X)₃)] (X = CH₃ **4**, H **5**, F **6**), previamente preparada por otro método en nuestro grupo de investigación⁵, pero ahora en un tiempo considerablemente más corto. Para los complejos **1a**, **3a**, **1b**, **4**, **5**, y **6**, se llevaron a cabo estudios del comportamiento fluxional a través de estudios de RMN de ¹⁹F a temperatura variable.



Referencias

- Ahrens, T.; Kohlmann, J.; Ahrens, M.; Braun, T. *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 931-972.
 - Amii, H.; Uneyama, K. *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 2119-2183.
 - Arroyo, M.; Bernès, S.; Cerón, M.; Cortina, V.; Mendoza, C.; Torrens, H. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 4857-4867.
 - Mendoza, C.; Bernès, S.; Torrens, H.; Arroyo, M. *Organometallics*, **2010**, *29*, 2646-2659.
- Ramírez, E.; Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas BUAP, **2013**.

Síntesis de carbenos *N*-heterocíclicos derivados de aminoácidos y su aplicación en la formación de complejos de rodio e iridio

Quiñonez-López, Raúl¹; Veytia-Mota, Javier¹; Estrada-Flores, Roberto¹; Manríquez-González, Ricardo²; Cortés-Llamas, Sara A.¹; Rangel-Salas, I. Idalia¹

¹Departamento. de Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421 Olímpica, 44430, Guadalajara, Jal. México.

²Depto. de Madera, Celulosa y Papel, CUCEI, Universidad de Guadalajara, km 15.5, Autopista Guadalajara-Nogales, Predio las Agujas, 45020, Zapopan, Jal. México.

e-mail: raulrqlz@gmail.com

Resumen

En nuestro grupo de investigación se ha reportado la síntesis y caracterización de complejos organometálicos de oro con carbenos *N*-heterocíclicos, derivados de aminoácidos de cadena lateral hidrofóbica¹.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de dos nuevos ligantes: el primero a partir de (*S*)-fenilalanina, acoplado a un anillo de imidazol; dicho ligante fue coordinado a plata, para después realizar una transmetalación con el precursor [Cp*IrCl₂]₂. El complejo de iridio fue caracterizado por RMN de ¹H, ¹³C y HMQC. El segundo ligante, fue preparado en forma de sal de imidazolio a partir de la (*S*)-metionina. Posteriormente fue desprotonado y acoplado con el precursor [Rh(COD)Cl]₂, para obtener el correspondiente complejo de rodio, del cual se tiene la evidencia de la formación por RMN de ¹H.

Además de la síntesis de las sales de imidazolio ya mencionadas, se investigan nuevos ligantes con cadena lateral hidrofílica ((*S*)-serina y (*S*)-treonina) que aportarán una cadena lateral alquilhidroxi extra.



Ligantes sintetizados derivados de (*S*)-fenilalanina y (*S*)-metionina.

¹ Reynoso-Esparza, M. *et. al. Polyhedron*, **2014**, *81*, 564-571.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Funcionalización de Vulcan XC-72 con $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$ y su uso como soporte de nanopartículas de Pt: novedosa generación de interacciones Pt-Ru para incrementar la actividad catalítica en la oxidación de metanol.

Siller-Ceniceros, A. A.^{1,2}; Sánchez-Castro M. E.^{1,2}; Rodríguez-Varela F. J.^{1,2}; Morales-Acosta D.³; Torres-Lubián R.³

¹Programa de Nanociencias y Nanotecnología, Cinvestav Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Ramos Arizpe. Ramos Arizpe, Coah., C.P. 25900, México.

²Programa de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía, Cinvestav Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Ramos Arizpe. Ramos Arizpe, Coah., C.P. 25900, México.

³Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna No. 140, San José de los Cerritos, Saltillo, Coah. C.P. 25294, México.

e-mail: adriana.siller@cinvestav.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo la funcionalización del carbón Vulcan XC-72 empleando dos compuestos de rutenio: 1) el compuesto dímérico $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$ (Ru-dim) sintetizado por la técnica Schlenk, y 2) $\text{RuCl}_3\text{XH}_2\text{O}$ comercial (Ru-com). Con estos materiales, además de Vulcan sin funcionalizar, se sintetizaron nanocatalizadores del tipo Pt/C por la técnica de poliol, a los cuales se evaluó como ánodos para la Reacción de Oxidación de Metanol (ROM). Los materiales han sido identificados como Pt/C_{Ru-dim}, Pt/C_{Ru-com} y Pt/C. La caracterización por FTIR mostró la aparición de vibraciones y estiramientos de enlaces C=C, C-C y C-H del Vulcan en la región de 650 a 1450 cm^{-1} , debido a la interacción con Ru. Los resultados de Raman indicaron la presencia de las bandas D y G atribuidas a carbono grafitizado. La relación de intensidades I(D)/I(G) fue de 1.07 para Vulcan sin funcionalizar, valor que disminuyó a 1.03 y 0.96 para Vulcan funcionalizado con Ru-dim y Ru-com, respectivamente. La caracterización por EDS corroboró la presencia de Ru en un 17.2 y 10.0 (% e.p.) para Ru-dim y Ru-com, respectivamente. Los análisis por EDS de Pt/C_{Ru-dim} y Pt/C_{Ru-com} indicaron la presencia de Ru en 20.7 y 7.6 (% e.p.), respectivamente. Durante la evaluación de actividad catalítica para la ROM, Pt/C_{Ru-dim} generó una densidad de corriente de 51.8 mA cm^{-2} en presencia de CH_3OH 0.5 M, tres veces mayor que la densidad de corriente generada por Pt/C_{Ru-com} y Pt/C (17.2 y 17.1 mA cm^{-2} respectivamente). Además, el potencial de inicio de la ROM en Pt/C_{Ru-dim} fue de 262.8 mV, significativamente más negativo que los potenciales sobre Pt/C_{Ru-com} y Pt/C (451.8 y 402.8 mV respectivamente). La funcionalización de Vulcan con el dímero de rutenio, así como el notable incremento en actividad catalítica, sugiere una interacción Pt-Ru en la superficie del catalizador que promueve la reacción anódica.

Estudio comparativo de reactividad del compuesto $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(CH_3CN)_2]$ frente a N,N -dietilditiocarbamato y O -etiliditiocarbonato

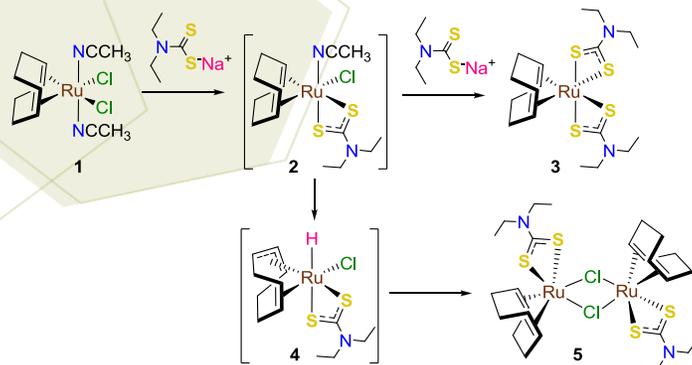
Sánchez López, Nicolás;¹ Meléndez Balbuena, Lidia;² Arroyo Carranza, Maribel;¹ Ramírez Monroy, Armando¹

¹ Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio 103-G, Ciudad Universitaria, Col. Jardines de San Manuel, C.P. 72570, Puebla, Puebla, México.

² Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria, Col. Jardines de San Manuel, C.P. 72570, Puebla, Puebla, México.
e-mail: armirez99@gmail.com

Resumen

El compuesto bis(acetonitrilo)dicloro(η^4 -1,5-ciclooctadieno)rutenio(II), $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$ (**1**) es una materia prima atractiva y de fácil acceso para sintetizar compuestos organometálicos con el fragmento (COD)Ru,^[1] los cuales han mostrado aplicaciones biológicas y biomédicas importantes.^[2] En el presente trabajo se estudió la reactividad de **1** frente al N,N -dietilditiocarbamato de sodio NaS_2CNEt_2 obteniendo el compuesto $[(\eta^4-1,5-COD)Ru(Et_2NCS_2)_2]$ (**3**).^[3] Adicionalmente, fue posible comprobar que **3** es obtenido a partir de un intermediario $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl(Et_2NCS_2)(NCCH_3)]$ (**2**), con un solo ligante ditiocarbamato. La purificación por cromatografía en columna de la mezcla de reacción además da origen a un tercer compuesto tentativamente asignado como $[(\eta^{2:3}-COD)RuHCl(Et_2NCS_2)]$ (**4**) en trazas, sin embargo, los intentos de cristalización de esta especie generan el dímero $[(\eta^4-1,5-COD)Ru(\mu-Cl)(Et_2NCS_2)_2]$ (**5**). Por otro lado, el estudio de la reactividad de **1** con el O -etiliditiocarbonato de potasio KS_2COEt da como resultado el compuesto $[(\eta^4-1,5-COD)Ru(EtOCS_2)_2]$ (**6**) exclusivamente. El estudio comparativo de reactividad demuestra que el compuesto **1** es una materia prima versátil, que conduce fácilmente a nuevos compuestos organometálicos con el fragmento (COD)Ru en condiciones suaves de reacción.



1.- M. O. Albers, T. V. Ashworth, H. E. Oosthuizen, E. Singleton, *Inorg. Synth.*, **1989**, 26, 68-70.

2.- a) P. Muralidhar Reddy *et al.*, *Spectrochim. Acta Part A*, **2008**, 70, 1231-1237. b) C. Kasper *et al.*, *J. Inorg. Biochem.*, **2012**, 106, 126-133. c) L. Zhang *et al.*, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 521-523. d) B. N. Shailendra *et al.*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2001**, 11, 2675-2678.

3.- W. Leung, J. L. C. Chim, H. Hou, T. S. M. Hun, I. D. Williams, W. Worg, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4432-4437.

**Comparación de tres rutas sintéticas para la formación del
 $\text{Mn}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3)$**

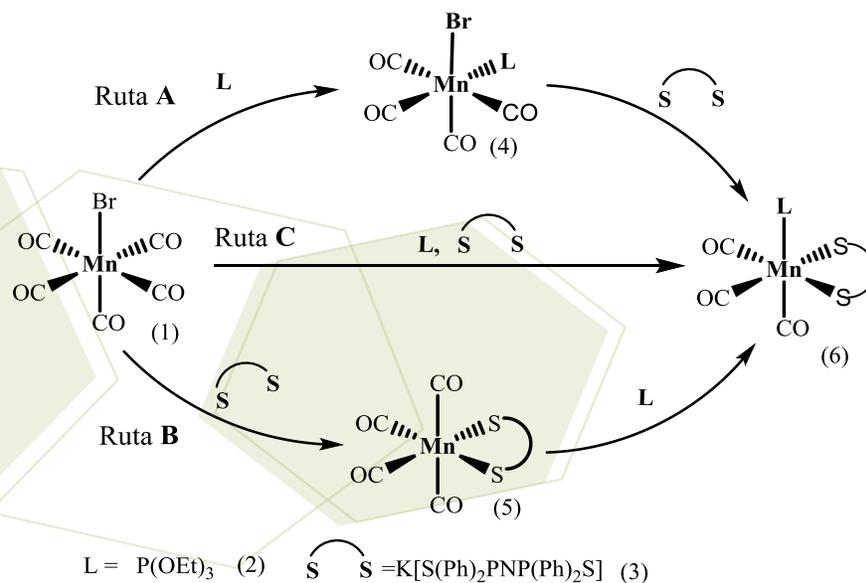
Reyes-Camacho, Othoniel¹; Sánchez-Guadarrama, María Obdulia¹; Zúñiga-Villarreal, Noé¹

¹Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, C.P 04510, D.F., México
e-mail: zuniga@unam.mx

Resumen

El presente trabajo tuvo como objetivo obtener el compuesto organometálicos de Mn(I) $\text{Mn}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3)$ a través de una síntesis dirigida. La investigación se centró en explorar tres rutas sintéticas que involucran la reacción del $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ frente a dos bases de Lewis: $\text{P}(\text{OEt})_3$ y $\text{K}[\text{N}(\text{P}(\text{Ph})_2\text{S})_2]$.

A continuación se muestra el esquema sintético de las rutas estudiadas:



Glicol-ésteres de silicio, una alternativa en la modificación estructural del ibuprofeno

Romero-Chávez, María M.; Ramos-Organillo, Ángel A^{*}; Soto-Hernández, Ariana del C.;
Gómez-Sandoval- Zeferino; Martínez-Martínez Francisco.

Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Colima, km 9 carretera Colima-Coquimatlán, Coquimatlán Colima, México.
CP 28400.

e-mail: mariaromerochavez@ucol.mx

Resumen

El ibuprofeno es un analgésico no esteroideo (AINE), utilizado en el tratamiento de inflamación, dolor, fiebre, traumatismos musculoesqueléticos, artritis reumatoide y osteoartritis, es uno de los fármacos más vendidos a nivel mundial, actúa de manera inespecífica frente a las COX's y se comercializa como mezcla racémica. Ha sido utilizado como cabeza de serie en síntesis, con el objetivo de disminuir sus efectos secundarios y favorecer su actividad. La introducción de silicio (Si) en la modificación estructural de los AINE's es una alternativa en el área de química medicinal para modificar los efectos biológicos de fármacos ya existentes. Es por ello que en este trabajo se obtuvo una serie de glicol-ésteres derivados de ibuprofeno unidos a fragmentos con silicio (Figura 1), los compuestos **1-4** fueron líquidos de color amarillo tenue con rendimientos entre 70% y 90%. La RMN de ¹H y ¹³C muestra efectos electrónicos sobre las posiciones adyacentes al grupo hidroxilo, cuando el protón es sustituido por radicales hidrocarbonados de silicio los desplazamientos químicos de estas posiciones aparecen a frecuencias menores. Por otro lado, los protones contiguos al oxígeno del éster (13H) se vuelven diasterotópicos a causa del cambio en el sistema respecto a la materia prima (**I** y **II**). El fragmento de silicio no presenta efectos significativos sobre los desplazamientos químicos del ibuprofeno, sin embargo, en la RMN de ²⁹Si se observa un efecto protector, desplazando las señales hasta 10 ppm a frecuencias menores como es el caso del compuesto **4** (²⁹Si= -3.20 ppm; materia prima ²⁹Si = 3.4 ppm).

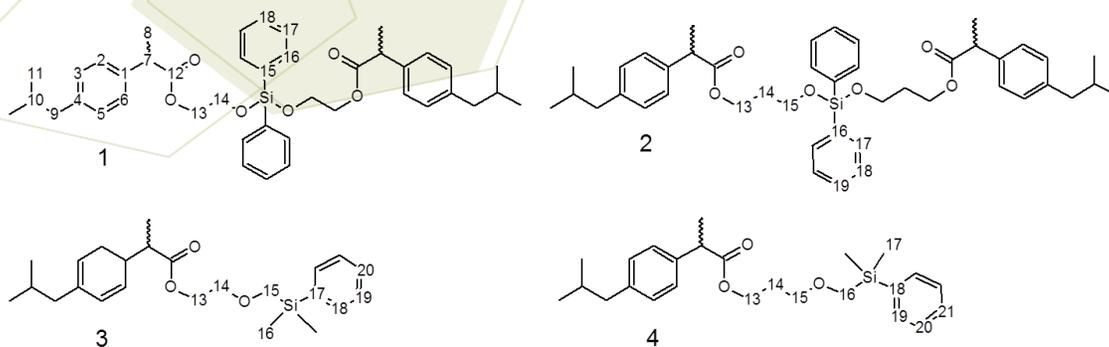


Figura 1. Glicol ésteres con silicio derivados de ibuprofeno.

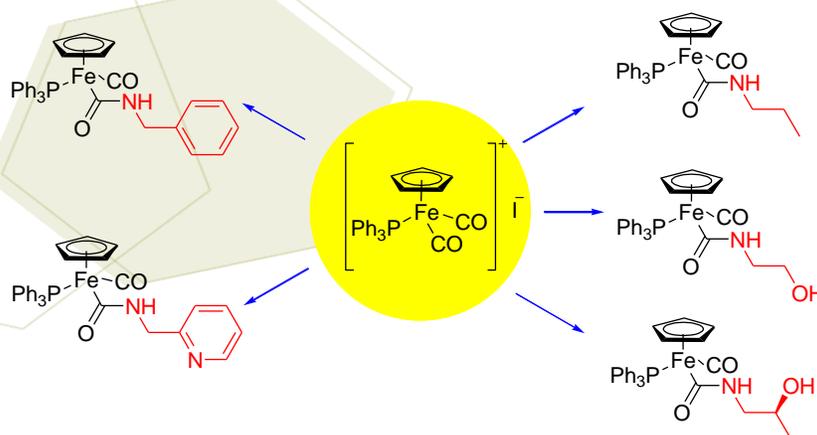
Síntesis de compuestos carbamoilos de hierro quirales por ataque nucleofílico de aminas primarias

Rosas Galicia, José; Arroyo Carranza, Maribel; Ramírez Monroy, Armando

Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edif. 103G, Av. San Claudio S/N, C.P. 72570, Puebla, Puebla, México.
e-mail: rosasgalicia@gmail.com

Resumen

Dado que el hierro es el metal de transición más abundante de la tierra, la síntesis de carbonilos organometálicos de hierro capaces de realizar procesos catalíticos, análogos a los realizados por metales preciosos como Pd, Pt, Rh e Ir entre otros, resulta atractiva y su aplicación potencial, principalmente en el área farmacéutica y la síntesis asimétrica, se ve incrementada aun más porque algunos compuestos de hierro son quirales.^[1] Quizás uno de los compuestos más empleados en esta área es el compuesto acilo medio sándwich $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COMe})]$ que lleva a cabo acoplamiento diastereoselectivo carbono-carbono, donde el compuesto organometálico de hierro funge como inductor quiral.^[2] Sin embargo, compuestos análogos carbamoilos de hierro, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONHR})]$, son menos abundantes en la literatura, probablemente debido a que la formación de los compuestos carbamoilos depende de la densidad electrónica sobre el átomo de carbono del carbonilo metálico involucrado y muchos de los intentos para la síntesis de estas especies han sido frustrados por el rápido equilibrio generado entre el producto carbamoilo y los reactivos.^[3] En el presente trabajo presentamos la síntesis y la caracterización estructural de una familia de compuestos carbamoilos de hierro quirales obtenidos mediante el ataque nucleofílico de aminas primarias a un carbonilo metálico, bajo condiciones suaves de reacción.



Referencias

1. R. Peters, D. F. Fischer, S. Jautze, *Top. Organomet. Chem.*, **2011**, 33, 139-175.
2. A. Moyano, "Comprehensive Chirality", volumen 3, Elsevier, **2012**, 601-625.
3. R. J. Angelici, P. A. Christian, B. D. Dombek, G. A. Pfeffer, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 67, 287-294.

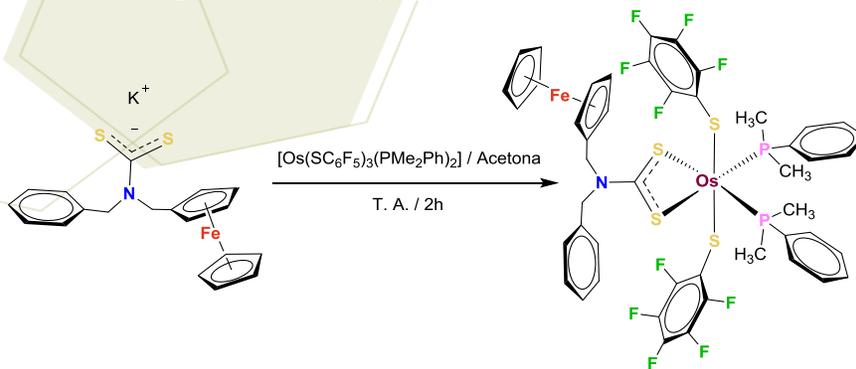
Compuestos fluorotiolato de osmio con ligantes ditiocarbamatos organometálicos

Arias Escobar, Asdrúbal; Ramírez Monroy, Armando; Arroyo Carranza, Maribel

Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edif. 103G, Av. San Claudio S/N, C.P. 72570, Puebla, Puebla, México.
e-mail: slmarroyo@hotmail.com

Resumen

Los ligantes ditiocarbamatos, $RR'NCS_2^-$, forman complejos con prácticamente todos los metales de la tabla periódica y, gracias a la deslocalización de densidad electrónica en el grupo NCS_2^- , conducen a la estabilización de una gama de estados de oxidación de los iones metálicos.^[1] En 2001, M. Arroyo *et al.* reportaron los complejos $[M(SAr)_2(S_2CNET_2)(PMe_2Ph)_2]$ ($M = Ru, Os$; $Ar = C_6F_5, p-C_6F_4H$), preparados por la adición de NaS_2CNET_2 a $[M(SAr)_3(PMe_2Ph)_2]$.^[2] A. Kumar *et al.* en 2010 reportan los complejos $[M((FcCH_2)BzNCS_2)_2]$ ($M = Ni, Cu, Cd, Hg, Pd, Pt$ y Pb) y $[M((FcCH_2)BzNCS_2)_3]$ ($M = Co$ y UO_2) con el ligante *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato ($(FcCH_2)BzNCS_2$), generando este ligante *in situ*.^[3] En el presente trabajo se llevaron a cabo las reacciones para la preparación de los compuestos ditiocarbamatos organometálicos de osmio $[Os((FcCH_2)BzNCS_2)(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$ y $[Os((FcCH_2)BzNCS_2)_2(SC_6F_5)(P(C_6H_4CH_3-4)_3)]$. En el esquema de reacción se muestra la reacción de obtención del primer ejemplo de este tipo de compuestos. Para llevar a cabo estas reacciones, previamente preparamos la *N*-bencil-*N*-metilferrocenilamina y en seguida el *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio, los cuales fueron aislados y caracterizados mediante determinación de puntos de fusión, espectroscopía IR, RMN de 1H y ^{13}C y difracción de rayos-X de cristales únicos. El compuesto paramagnético de Os(III), $[Os((FcCH_2)BzNCS_2)(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$, se aisló mediante técnicas cromatográficas y se caracterizó mediante determinación de punto de fusión, espectroscopía IR y difracción de rayos-X de monocristal. Actualmente estamos trabajando en los compuestos de coordinación con el ligante derivado del ferroceno que contiene dos grupos ditiocarbamato.



Referencias

1. Nami, S. A. A.; Husai, A.; Ullah, I. *Spectrochim. Acta, Part A*. **2014**, *118*, 380-388.
2. Arroyo, M.; Bernes, S.; Melendez, L.; Richards, R. L.; Torrens, H. *Transition Met. Chem.* **2001**, *26*, 608-612.
3. Kumar, A.; Chauhan, R.; Molloy, K. C.; Kociok-Köhn, G.; Bahadur, L.; Singh, N. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4307-4314.

Reactividad de complejos de perfluorotiolato de osmio(III) frente a ligantes carboxílicos

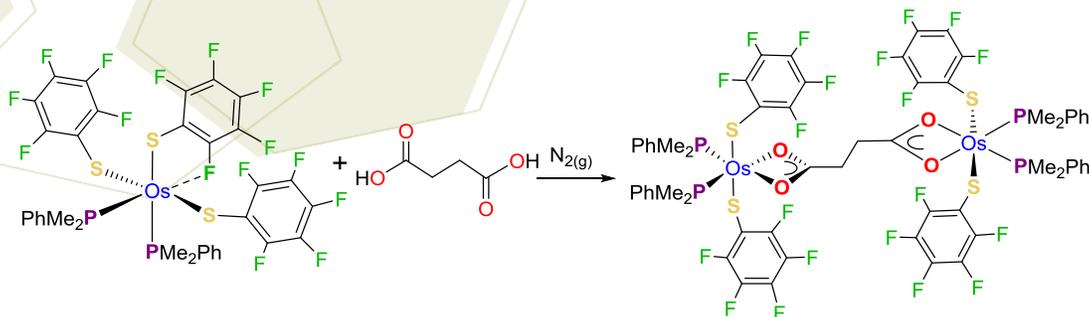
Esquina Arenas, Gabriela;¹ Meléndez Balbuena, Lidia;² Ramírez Monroy, Armando;¹ Arroyo Carranza, Maribel¹

¹Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio 103G, C.U., C.P. 72570, Puebla, Pue., México.

²Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria, Edificio 105 H, C.P. 72570, Puebla, Pue., México.
e-mail: slmarroyo@hotmail.com.

Resumen

En relación con la reactividad de los complejos de metales de transición frente a ligantes carboxilatos (RCO_2^-) se sabe que los derivados de coordinación presentan una gran variedad estructural debida a la diversidad de modos de coordinación de estos ligantes, los cuales tienen un gran potencial en la construcción de agregados polinucleares y polímeros de coordinación, así como compuestos de coordinación discretos.¹⁻⁴ En este trabajo presentamos los resultados de explorar la reactividad del complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1**) frente a ligantes carboxílicos tales como oxalato de sodio, ácido succínico, ácido tereftálico y ácido bifeníl-4,4'-dicarboxílico; así como frente a glicina. Como resultados de estas reacciones se han caracterizado los compuestos paramagnéticos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{Na})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**2**), $[(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Os}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)\text{Os}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (**3**) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**4**). Estos complejos se han obtenido puros después de separaciones por cromatografía en columna y se han analizado por espectroscopía IR, espectrometría de masas-FAB y difracción de rayos-X de monocristal. Actualmente se trabaja en la cristalización adecuada para estudios de difracción de rayos-X de los productos provenientes de las otras reacciones mencionadas, los cuales ya han sido obtenidos en forma pura a través de separaciones por cromatografía en columna y además se están explorando nuevas reacciones frente a ácidos policarboxílicos con la idea de obtener compuestos polinucleares.



Referencias

1. Hu, M.-L.; Morsali, A.; Aboutorabi, L. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2821–2859.
2. Sfinchez-Delgado, R. A.; Thewalt, U.; Valencia, N.; Andriollo, A.; Márquez-Silva, R.-L.; Puga, J.; Schollhorn, H.; Klein, H.-P.; Fontal, B. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1097-1106.
3. Lozan, V. *Chem. J. Mold.* **2013**, *8* (1), 58-77.
4. Gong, Y.-Q.; Jia, H.-Y.; Zhang, S.-H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1247-1252.

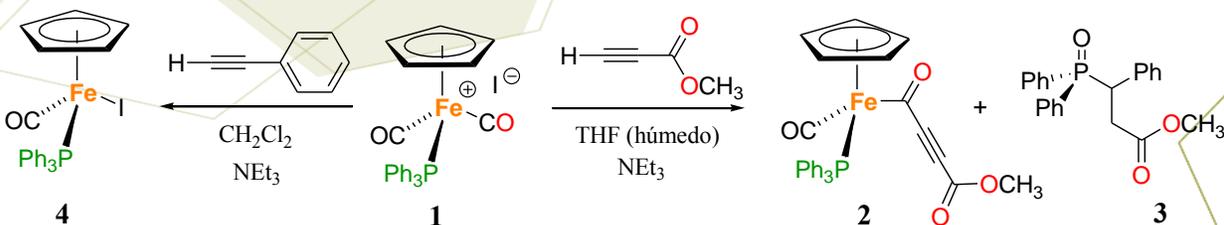
Activación Nucleofílica de Carbonilos Metálicos por Alquinos Terminales

Méndez Romero, J. Miguel; Arroyo Carranza, Maribel; Ramírez Monroy, Armando

Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edif. 103G, Av. San Claudio S/N, C. P. 72570, Puebla, Puebla, México
E-mail: jose.miguel.mendez@hotmail.com

Resumen

La activación nucleofílica de monóxido de carbono es de gran importancia en catálisis homogénea dado que diversos nucleófilos son empleados en una variedad de reacciones catalizadas por carbonilos metálicos, tales como carbonilaciones, oxidaciones, reducciones de CO, hidrogenaciones e hidroformilaciones de alquenos por mezclas CO/H₂O. Sin embargo, las reacciones de nucleófilos del tipo NuH, con carbonilos metálicos, normalmente se limitan a carbonilos fuertemente activados, usualmente catiónicos, debido a que NuH es siempre un nucleófilo mucho más débil que su base conjugada.^[1] En este trabajo se llevó a cabo el estudio de reactividad comparativo del compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+\text{I}^-$ (**1**) frente al acetilencarboxilato de metilo en THF húmedo a temperatura ambiente para obtener el compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COC}\equiv\text{CCOOMe})]$ (**2**), junto con un subproducto orgánico **3**. Cabe señalar que la adición de NEt₃ a la mezcla de reacción es fundamental para que la reacción se lleve a cabo. El compuesto **3** también es obtenido por la adición directa de trifenilfosfina a una disolución del alquino terminal en THF húmedo. Los compuestos **2** y **3** fueron caracterizados por RMN de ¹H y de ³¹P{¹H}, y se obtuvo la difracción de rayos X para **3**. Sorpresivamente, al explorar esta misma reacción en THF seco se inhibe la síntesis del subproducto orgánico **3** pero se obtiene una gran variedad de productos organometálicos todavía no identificados, además del compuesto de interés **2** en bajo rendimiento. Por otra parte, la reacción de **1** con fenilacetileno en diclorometano produjo exclusivamente el compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**4**) ya conocido. Adicionalmente, se presentarán los resultados comparativos obtenidos con el éster organometálico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COOCH}_3)]$ (**5**),^[2] el cual presenta un equilibrio en disolución con la especie catiónica $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+\text{OMe}^-$ (**6**) con los obtenidos a partir de **1**.



[1] Ford, P. C.; Rokicki, A., *Adv. Organomet. Chem.*, **1988**, 28, 139-217.

[2] a) Grice, N.; Kao, S. C.; Pettit, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 1627- 1628. b) Padilla-Rivas, B., Tesis de Licenciatura: "Síntesis y estudios de reactividad del metalocarboxilato $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CO}_2)]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ", BUAP, Puebla, **2013**.



RESÚMENES DE QUÍMICA DE COORDINACIÓN

Oxidación de ligantes difosforados mediante complejos carbonílicos de renio(I)

Martínez Velázquez, David¹; Zúñiga Villarreal, Noé*¹

¹Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, 04510, Distrito Federal, México
e-mail: zuniga@unam.mx

Resumen

Los ligantes tipo monóxido de bis-fosfina (BPMOs) poseen un centro nucleofílico duro (O) y uno blando (P); por lo que al coordinarse a un centro metálico forman dos enlaces con diferentes energías; uno más lábil que el otro. Esto ha dado lugar al fenómeno de hemilabilidad. Este fenómeno ha sido estudiado y aplicado profusamente en diversos procesos sintéticos y catalíticos. Un reto en el diseño de ligantes potencialmente hemilábiles es, precisamente, su síntesis. En la literatura se reporta la síntesis de complejos de dichos ligantes con diversos metales de transición, entre ellos el renio en altos estados de oxidación.^{[1][2]} Dada la versatilidad que muestran las fosfinas bidentadas en su coordinación con carbonilos metálicos del grupo 7, se propone la síntesis de los BPMOs empleando complejos carbonílicos de renio. En este trabajo se dirige la atención a la síntesis de ligantes difosforados monooxidados utilizando complejos carbonílicos de renio(I). Se ha observado que las fosfinas bidentadas pueden monocoordinarse al centro metálico de renio dependiendo de los ligantes que se encuentren en dicho centro. Así es posible oxidar selectivamente el centro fósforo libre empleando diferentes calcógenos. Uno de los ligantes empleados para este propósito es el ácido tetrafenilditioimidodifosfínico y sus sales alcalinas^{[3][4]}. Este ligante facilitará la monocoordinación de fosfinas bidentadas como la dppm y su oxidación selectiva con calcógenos como oxígeno y azufre. Por otro lado se ha observado que la reactividad de los complejos carbonílicos de Re(I) con fosfinas monocoordinadas monooxidadas frente a otro centro metálico, produce la transferencia del ligante monooxidado al nuevo centro metálico. En este trabajo se explora la oxidación del bis-difenilfosfinometano (dppm) monocoordinado a un complejo carbonílico de renio con oxígeno y azufre, así como la reactividad de los productos obtenidos frente a $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ para obtener los complejos *fac*- $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-P,E}]$; E=O, S.

[1] Grushins, V.V. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1629-1662

[2] Wei Fan, Rui Zhang, Weng Kee Leong, Chit Kay Chu, Yaw Kai Yan. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3765-3773.

[3] Ly, T. Q. Woollins, J.D. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 451-481.

[4] Rodríguez-Palacios, R., Reyes-Lezama, M., Márquez-Pallares, L., Lemus-Santana, A., Sánchez-Guadarrama, O., Höpfl, Zúñiga-Villarreal, N. *Polyhedron* **2010**, *29*, 3103-3110.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Nuevos compuestos de coordinación con metales de transición y un derivado imidazólico sulfonado

Durán Solares, Guillermo; Barba Behrens, Noráh

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D.F. 04510, México

e-mail: dsg.chem@gmail.com

Resumen

Algunos compuestos de coordinación de derivados imidazólicos e iones metálicos se han utilizado en la preparación de modelos estructurales y espectroscópicos del sitio activo de algunas metaloenzimas. La conformación de moléculas biológicamente activas se puede ver modificada a causa de su coordinación con iones metálicos, alterando sus propiedades; por esta razón, el estudio del comportamiento de los iones metálicos en los sitios activos de las enzimas, es uno de los campos más estudiados de la Química bioinorgánica actualmente. Dentro del campo de investigación de compuestos de coordinación con ligantes de interés biológico, se han efectuado las síntesis de compuestos de coordinación con derivados imidazólicos como el secnidazol, tinidazol o clotrimazol y con anillos bencimidazólicos como el 2-guanidinobencimidazol que presentan actividad biológica como herbicidas, antihelmínticos y fungicidas que al coordinarse con iones metálicos pueden potenciar su actividad biológica, dependiendo del ion al que se coordinen. El 2-metil-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol unido a iones metálicos podría controlar la asociación y conformación de las moléculas biológicamente activas y por tanto afectar a sus propiedades químicas y biológicas. Para la síntesis de este ligante se requirió de fenilvinilsulfona y del 2-metilimidazol en un medio de acetonitrilo bajo agitación. El rendimiento obtenido fue del 96%, se caracterizó mediante RMN-¹H, análisis elemental, IR y espectrometría de masas. Sintetizado y caracterizado el ligante se procedió a sintetizar los compuestos de coordinación con los centros metálicos de Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} y Zn^{II} y los contraiones Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻ y AcO⁻. Los compuestos de coordinación obtenidos fueron caracterizados por medio de infrarrojo, análisis elemental, momento magnético, espectroscopía electrónica UV-Visible-NIR, espectroscopía paramagnética electrónica y conductividad molar. Se agradece al proyecto Conacyt CB2012-178851 el financiamiento otorgado.

Compuestos de coordinación con metales de transición y el antihelmíntico mebendazol

Robles López, Karen Y.¹; López Sandoval, Horacio C.²; Barba Behrens, Noráh Y.³

^{1,2,3} Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., México D.F., C.P 04510, México, México
e-mail: norah@unam.mx

Resumen

Los imidazoles y bencimidazoles son compuestos heterocíclicos aromáticos muy importantes en los sistemas vivos, y muchos de sus derivados tienen propiedades farmacológicas que han permitido el desarrollo de fármacos de tipo antibacterianos y antiprotozoarios (metronidazol), antihelmínticos (tiabendazol, mebendazol), antifúngicos (clotrimazol, miconazol, econazol, ketoconazol, etc.), antihipertensivos, antitiroideos y anticancerígenos. El bencimidazol se encuentra presente en algunos compuestos activos biológicamente, mostrando actividades antibióticas y fungicidas. Presenta 7 posiciones por las cuales puede sustituirse, sin embargo, se ha observado que los derivados sustituidos en las posiciones N1, C2, y C5 o C6 presentan mayor actividad biológica. El metil-(5-benzoil-1H-bencimidazol-2il)carbamato (mebendazol, meb), es un derivado bencimidazólico que se encuentra sustituido en la posición C2 y C5 del bz, lo que le confiere propiedades antihelmínticas y actividad antimicrobiana, por lo que actualmente, es un fármaco utilizado para el tratamiento de infecciones por anélidos. Por otro lado, se ha observado que la formación de compuestos de coordinación entre metales de transición de importancia biológica y ligantes que presentan actividad biológica por sí mismos, resultan en una gama de compuestos, que presentan diversas propiedades farmacológicas, observando que el centro metálico, el anión utilizado y la geometría que adoptan los compuestos son factores que influyen en potencializar la actividad biológica conjunta, tal como en el caso de compuestos de coordinación entre sales metálicas halogenadas y derivados bencimidazólicos, los cuales han mostrado actividad antimicrobial. Con base en esto, se han sintetizado y caracterizado espectroscópicamente una serie de compuestos de coordinación del mebendazol con los iones metálicos Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} y Hg^{II} , utilizando los aniones cloruro, bromuro, nitrato y acetato, con el fin de estudiar el modo de coordinación del ligante, así como la geometría adoptada en cada uno de dichos compuestos.

Se agradece al proyecto DGAPA IN222713 por el apoyo financiero.

Estudio de las propiedades magnéticas y electrónicas de los compuestos de Cu^{2+} con clotrimazol

Cruz Galván, Anayely.; Barba Behrens, Norah.

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México,
C.P. 04510, Coyoacán, México, D.F.

chemistry_dreams@hotmail.com
norah@unam.mx

Resumen

Los compuestos de coordinación con diferentes centros metálicos han tomado importancia gracias a sus aplicaciones. Este tipo de compuestos se reconocen por su comportamiento intermolecular, presentan fenómenos como efecto túnel y los acoplamientos indirectos entre los metales les confieren propiedades magnéticas, cuyo comportamiento resulta favorable para utilizarlos como almacenadores de información, como sensores, en unión con la óptica como fibras de vidrio y más. Su estudio desde entonces se ha intensificado y se busca sintetizar compuestos homonucleares o heteronucleares que presenten propiedades magnéticas interesantes para su posible aplicación. Se han utilizado diferentes ligantes unidos a metales de transición y se propone estudiar sus interacciones metal-ligante-metal para plantear nuevos materiales con aplicación eficiente.

Para el caso del clotrimazol como ligante, se han sintetizado una serie de compuestos de coordinación con sales de cobre (II): CuBr_2 , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Se han obtenido compuestos mono, di y tetranucleares que han sido caracterizados de manera espectroscópica y analítica.

Se agradece al proyecto Conacyt CB2012-178851 por el financiamiento a este proyecto.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

**Compuestos de coordinación de ronidazol con Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Hg(II).
Caracterización estructural y espectroscópica**

Ortiz Pastrana, Naytze¹; García Holley, Paula; Barba Behrens, Noráh Y.¹

¹Depto. Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Coyoacán, México D.F.,
04510, México
e-mail: norah@unam.mx
nay_37@hotmail.com

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de compuestos de coordinación de (*1-metil-5-nitro-1H-imidazol-2-il*)metil-carbamato (ronidazol) con diversos metales de transición (Zn, Cu, Co, Ni, Cd, Hg) en estado de oxidación 2⁺. Posteriormente se llevaron a cabo la caracterización de los compuestos de coordinación mediante varias técnicas espectroscópicas y espectrométricas como son espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía electrónica (UV-Vis-NIR), análisis elemental, momento magnético y difracción de rayos X (para los compuestos cristalinos).

El objetivo fue estudiar la forma de coordinación del ligante, establecer cuáles son los átomos coordinantes, las características geométricas del metal y su arreglo supramolecular.

Se sintetizaron los compuestos de coordinación, siete de los cuales fueron cristalinos, perteneciendo todos al sistema cristalino monoclinico. Se encontró que el ronidazol puede coordinarse de manera monodentada vía el nitrógeno imidazólico, así como bidentada (tanto por el oxígeno carbonílico (C=O) como por el oxígeno sp³ del grupo carbamato (C-O-CO) y sólo en una ocasión vía el oxígeno del grupo nitro. El nitrógeno siempre permanece coordinado pues es el átomo donador disponible en el heterociclo. La versatilidad de coordinación del ligante permitió obtener compuestos tetraédricos coordinados vía el nitrógeno imidazólico, pentacoordinados de geometría bipirámide trigonal con un ligante monodentado y otro bidentado así como pirámide de base cuadrada y octaédricos ya sea con ambos ligantes monodentados o ambos bidentados. En cuanto a la nuclearidad, se presentaron compuestos mononucleares, dinucleares y uno polimérico.

Se agradece al proyecto de CONACYT CB-178851 por la beca y el apoyo otorgado para la realización del presente trabajo.

Estudio de la interacción transanular O---Sn en un complejo derivado de un ligante diimínico conteniendo al núcleo donador [O₂N₂O]

Pérez-Pérez, Jovana¹; Alvarado-Rodríguez, José-G¹.; Andrade-López, Noemí¹; Vásquez-Pérez, José-M.^{1,2} Cruz-Borbolla, Julián¹; Hernández-Balderas, Uvaldo¹.

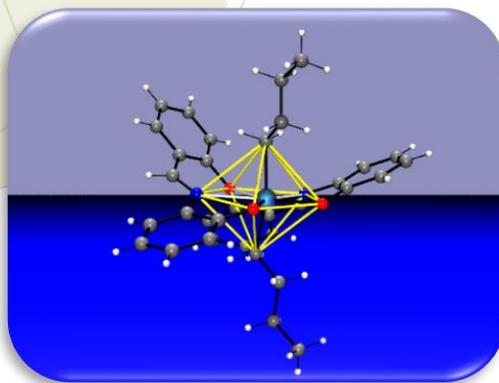
¹Área Académica de Química. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5, C.P. 42184. Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo.

²CONACyT, Avenida Insurgentes Sur 1582, Crédito Constructor, Benito Juárez, C.P. 03940 México, D.F., México

e-mail: joy-126@hotmail.com; jgar@uaeh.edu.mx

Resumen

Las bases de Schiff juegan un papel importante en la química de coordinación debido, entre otros aspectos, a su facilidad de síntesis por medio de reacciones de condensación y a su capacidad de unirse a una gran variedad de átomos metálicos, por ejemplo a estaño. En el presente trabajo se describe la síntesis, caracterización y análisis estructural de un ligante diimínico de fórmula general H₂L [HO[^]N[^]O[^]N[^]OH] cuyas características estructurales lo convierten en un ligante potencialmente pentadentado. Se describe también la obtención de un complejo heptacoordinado de Sn(IV) y su caracterización estructural mediante técnicas espectroscópicas convencionales como IR, Raman, RMN de ¹H, ¹³C y ¹¹⁹Sn; este compuesto se analizó mediante difracción de rayos X de monocristal lo cual permitió realizar un estudio de la interacción intermolecular transanular O---Sn y su influencia en la geometría del átomo central el cual presenta una geometría de tipo bipirámide pentagonal cuyo plano ecuatorial se constituye por los átomos donadores del ligante mientras que los sustituyentes orgánicos unidos al átomo de estaño ocupan posiciones axiales. La formación del complejo de estaño con el ligante diimínico se corroboró mediante cálculos DFT para hallar la energía de formación y la barrera energética de la reacción. Estos cálculos se realizaron en el nivel de teoría PBE/DZVP/RECPSD con el software de cálculo de estructura electrónica LCGTO-ADFT de Mon2k.





7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis de nuevos compuestos de coordinación con metales de transición y el ligante 1,2-dimetil-5-nitroimidazol

Flores Leyva Silvia B.; López Sandoval Horacio; Barba Behrens Noráh

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D.F. 04510, México

e-mail:silvi.chem92@gmail.com

Resumen

Existen compuestos de coordinación con derivados imidazólicos e iones metálicos que se han utilizado en la preparación de modelos estructurales y espectroscópicos del sitio activo de algunas metaloenzimas. Los compuestos de coordinación a partir de ligantes nitrogenados con metales de transición, debido sus propiedades químicas, estructurales y electrónicas, al coordinarse con iones metálicos pueden presentar diversas actividades biológicas, y de esta manera pueden contribuir como posibles agentes terapéuticos. En la realización de este trabajo se llevó a cabo la síntesis de compuestos de coordinación, utilizando como ligante 1,2-dimetil-5-nitroimidazol o también conocido como dimetridazol, el cual contiene átomos con pares libres de electrones (N y O), que le proporcionan diferentes posibilidades de coordinación y formación de asociaciones intermoleculares con propiedades estructurales, conformacionales, magnéticas y electrónicas de amplio interés. Los iones metálicos seleccionados para su estudio con el ligante mencionado son: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} y se emplearon como contraiones: Cl^- , Br^- , NO_3^- y CH_3COO^- . Utilizando un medio de reacción bajo condiciones de reflujo en una proporción estequiométrica metal: ligante (M:L), donde el ligante se encuentra en exceso (relación 1:4) y el metal en exceso (relación 2:1), fue posible sintetizar nueve compuestos de coordinación, los cuales fueron caracterizados mediante técnicas analíticas y espectroscópicas: espectroscopía de IR, espectroscopía de UV-Vis-NIR mediante la técnica de reflectancia difusa, análisis elemental, momento magnético y difracción de rayos X cuando. Los compuestos $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Ni}(\text{dmz})_2\text{Br}_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{3.5}$ y $[\text{Zn}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$ adoptaron una geometría tetraédrica, el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2]$ presenta una geometría octaédrica, mientras que para el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{dmz})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{H}_5\text{C}_3)_4]$ estabiliza una geometría de pirámide de base cuadrada. Se agradece al proyecto DGAPA IN222713 el apoyo otorgado.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

**Nuevos compuestos de coordinación con metales de transición y el ligante
tris(2-bencimidazolilmetil)amina**

Navarro Peñaloza, Rubí; Barba Behrens, Noráh Y.

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, México.
e-mail: norah@unam.mx
rubs.navarro@gmail.com

Resumen

La síntesis de derivados del bencimidazol con iones metálicos de la primera y segunda serie de transición ha adquirido una gran importancia, ya que el bencimidazol es parte crucial en la estructura y funcionamiento de moléculas con importancia biológica, además los derivados presentan una estructura similar a las bases púricas por lo que se pueden unir fácilmente al ADN. Esta similitud se ha utilizado para generar modelos de sitios activos de metaloenzimas. Se ha observado que los derivados de bencimidazol tienen mayor actividad que el imidazol ya que han presentado actividad antitumoral, además han sido utilizados como fungicidas, antivirales, antibacteriales y antihelmínticos. El ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina es una molécula orgánica neutra, la cual es capaz de coordinarse a un centro metálico como ligante tetradentado a través tres átomos de nitrógeno del bencimidazol y una coordinación débil con la amina terciaria, así mismo ofrece la posibilidad de actuar como donador en interacciones de tipo puente de hidrógeno formando diferentes estructuras supramoleculares. Se han ido estudiando las capacidades polifuncionales del ligante con metales de transición, en los cuales se ha encontrado una preferencia por la formación de estructuras de bipirámide trigonal, con excepción del níquel(II). En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos en la síntesis de compuestos de coordinación con los siguientes iones metálicos: Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} . Se han utilizado como contraiones Cl^- , Br^- , CH_3COO^- y NO_3^- . Estos compuestos han sido caracterizados mediante diversas técnicas, tales como: espectroscopia de infrarrojo, UV-Visible, análisis elemental y cuando es posible por espectroscopia de rayos-X.

Se agradece al proyecto Conacyt CB2012-178851 por el apoyo financiero a este proyecto.

Estudio estructural de [1,3,5]-ditiazinanos, [1,3,5]-tiadiazinans y [1,3,5]-triazinanos con sustituyentes N-(2-cloro-1-propil) y sus aductos N-borano

Xotlanihua Flores, Alfonso¹; Sánchez Ruiz, Sonia¹; Contreras, Rosalinda¹; Flores Parra, Angelina^{1*}

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional No 2508, Col. San Pedro Zacatenco, Del. Gustavo A. Madero, C.P. 07360, México D.F.

e-mail: alfonsoxf@hotmail.com

Resumen

Los [1,3,5]-heterociclohexanos tienen efectos antibióticos, fungicidas y pesticidas. Entre otras aplicaciones importantes están la de los [1,3,5]-triazinanos en la desulfuración del petróleo, como biosensores y en síntesis orgánica participan como trimeros de iminas [$\text{H}_2\text{C}=\text{NR}$]. Los [1,3,5]-ditiazinanos son usados como saborizantes y como reactivos orgánicos.

La síntesis de [1,3,5]-ditiazinanos y [1,3,5]-tiadiazinanos son complejos debido a que durante su síntesis se obtienen mezclas de varios heterociclos. Los productos dependen de las condiciones de reacción y las relaciones de los reactivos. La separación de las mezclas es difícil porque la mayoría de los [1,3,5]-ditiazinanos y [1,3,5]-tiadiazinanos son líquidos viscosos con propiedades físicas muy parecidas. El mejor método para su purificación es mediante extracciones con disolventes específicos. En este trabajo se discutirán tres nuevos compuestos: 5-(2-cloropropil)-[1,3,5]-ditiazinano (**1**), 3,5-di-(2-cloropropil)-[1,3,5]-tiadiazinano (**2**) y 1,3,5-tri-(2-cloropropil)-[1,3,5]-triazinano (**3**) y sus aductos de borano **1**(BH_3), **2**(BH_3)₂ y **3**(BH_3)₂. Los compuestos **1-3** son enantioméricamente puros derivados del (S)-1-cloro-propilamina hidrocloreuro. La adición de $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ a los heterociclohexanos **1-3** congela la conformación de los aductos y permite el análisis de efectos estéricos y electrónicos de los átomos de nitrógeno, azufre y cloro en los diferentes conformeros. Las asignaciones de los espectros de RMN de ¹H y ¹³C se basaron en experimentos a baja temperatura de HETCOR, COSY, experimentos APT y en los conformeros preferidos calculados. Además, se discutirá el análisis de difracción de rayos-X del compuesto **2**. También se discutirán los productos de reducción de los heterociclos **1**(BH_3), **2**(BH_3)₂ and **3**(BH_3)₂.

Reactividad de líquidos iónicos con compuestos de Ag(I) y Cu(I), para la formación de complejos carbénicos *N*-heterocíclicos

González Abrego, Daniel O.¹; Alvarado Rodríguez, José G.¹; Sánchez Cabrera, Gloria¹; Zuno Cruz, Francisco J.¹

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Carretera Pachuca–Tulancingo Km 4.5. C. P. 42076. Pachuca, Hgo. México.

e-mail: danielomar_h16@hotmail.com; jgar@uaeh.edu.mx; gloriasa@uaeh.edu.mx; fjzuno@uaeh.edu.mx

Resumen

Los líquidos iónicos han sido utilizados como disolventes o como precursores de ligandos carbénicos *N*-heterocíclicos (NHC) hacia metales de transición. En el presente trabajo se presenta la síntesis de carbenos *N*-heterocíclicos de Cu(I) y Ag(I), empleando a los líquidos iónicos cloruro de 1-(3-metil-2-buten)-3-metilimidazolio (**1a**), cloruro de 1-(2-metil-1-propeno)-3-metilimidazolio (**1b**) y cloruro de 1-(1-propil)-3-metilimidazolio (**1c**). La reacción con Ag₂O permitió obtener a los complejos **2a** – **2c** respectivamente, y mediante una reacción de transmetalación con CuI fue posible obtener a los complejos de cobre **3a** – **3c**. Por otro lado, la reacción de los líquidos iónicos **1a** – **1c** con CuI llevó a la obtención de los compuestos **1d** – **1f**, (Figura 1). Los complejos metálicos han sido caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y ¹³C, Espectroscopia Infrarroja y para el compuesto **2b** por Difracción de rayos X.

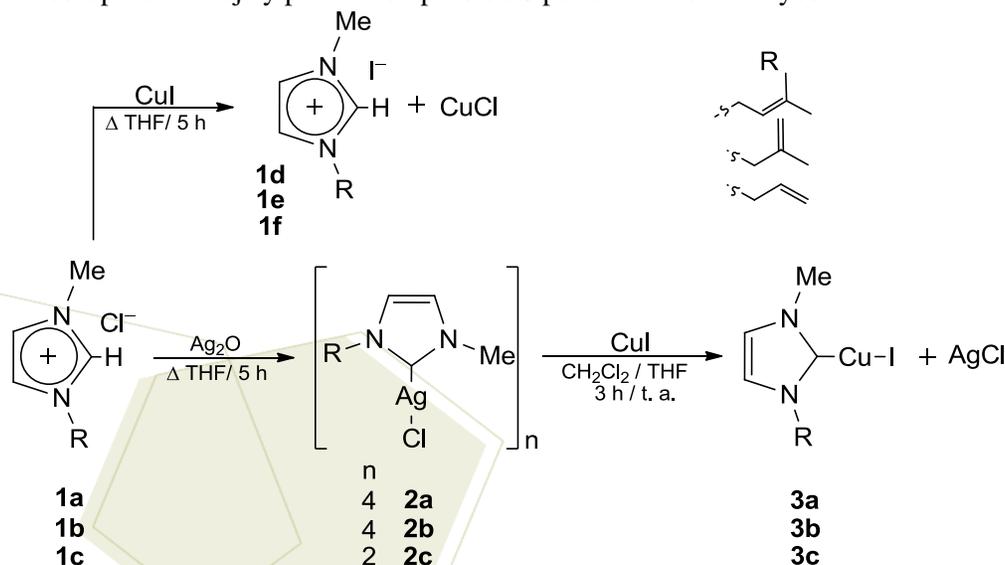


Figura 1. Esquema general de reacción.

Luminiscencia de compuestos de coordinación trinucleares con iones lantánidos y Zn^{2+}

Durán Hernández Jesús; Castillo Blum Silvia Elena

¹Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Ciudad Universitaria México D.F., C.P. 04510 Tel: 56223812
e-mail blum@unam.mx

Resumen

Cuando se irradian los iones lantánidos con luz en la región UV-Visible, ya sea en cristales o en solución ocurren transiciones electrónicas. Estas transiciones son de carácter intraconfiguracional *f-f* y formalmente están prohibidas por la Regla de Laporte. La excitación directa de los niveles *4f* rara la vez arroja materiales altamente luminiscentes. Por lo tanto, un camino alternativo ha sido elaborado que se llama “**sensibilización de luminiscencia o el efecto de la antena**” [1,2].

Se sintetizaron compuestos híbridos trinucleares *3d-4f-3d*, usando los iones de Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+} , a partir de la síntesis *in situ* de la base de Schiff bajo el nombre IUPAC de *N,N-bis(2-hidroxibenzilideno)-1,2-fenilendiimino* ($H_2Salfen$) junto con el ion metálico Zn^{2+} .

Los compuestos obtenidos se caracterizaron en estado sólido utilizando técnicas analíticas y espectroscópicas como: análisis elemental, espectroscopía de ATR-FT-IR, espectroscopía de absorción electrónica UV-VIS-NIR, difracción de rayos X en polvos, susceptibilidad magnética y espectroscopía de emisión. La caracterización en disolución fue llevada a cabo utilizando espectroscopía electrónica de absorción UV-VIS y de RMN de 1H y ^{13}C .

Referencias

1. Ronald D. Archer and Huiyong Chen, *Inorg. Chem.* (1988), 37, 2089-2095.
2. O. V. Kotova, S. V. Eliseeva, A. S. Averjushkin, L. S Lepnev, A. A. Vaschenko, A. Yu. Rogachev, A. G. Vitukhnovskii, and N.P. Kuzmina, *Russ. Chem. Bull.* (2008), 57, 1880-1889.

Diseño, síntesis y caracterización de una base de Schiff, que funcione como grupo antena para compuestos de coordinación con iones lantánidos

Arteaga Pérez Jesús Alejandro, Castillo Blum Silvia Elena

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Ciudad Universitaria
México D. F., C. P. 04510 Tel.: 56223812 email: blum@unam.mx

Resumen

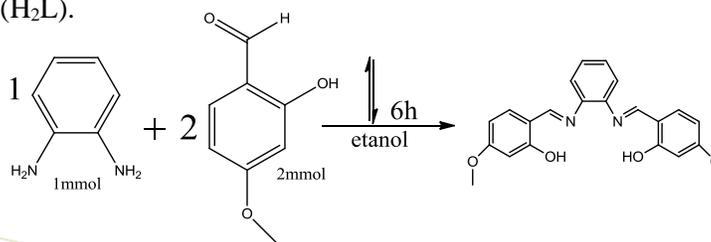
Se ha estudiado minuciosamente la química de coordinación de compuestos estables de iones lantánidos trivalentes, en virtud de sus importantes aplicaciones, basadas en sus características magnéticas o propiedades luminiscentes^[1].

Es de interés el diseño y la síntesis de nuevos materiales luminiscentes que contengan iones Ln^{3+} , para mejorar las propiedades luminiscentes de estos iones lantánidos y sus cortos tiempos de vida media. Una estrategia es coordinarlos a cromóforos específicos, que puedan llevar a cabo la transferencia de energía (EnT) al ion Ln^{3+} , (“efecto antena”).^[3]

Los lantánidos han tenido un papel prominente en tecnologías de conversión de luz, tales como láseres, pantallas de plasma, diodos emisores de luz, y más recientemente en aplicaciones biomédicas.

Se diseñó y sintetizó una base de Schiff para sintetizar compuestos de coordinación con Zn^{2+} y con iones Ln^{3+} .^[2]

Se sintetizó el ligante (H_2L).



- N,N-bis(2-hidroxi-4-metoxibencilideno)-1,2-fenilendiimino

El ligante se caracterizó por análisis elemental, IR, RMN de ^1H y ^{13}C .

Se sintetizaron $[\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ y compuestos híbridos d-f ($\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$, Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+}). Se estudiaron las propiedades ópticas de los compuestos, mediante espectros de absorción, emisión y excitación.

Referencias:

1. Bünzli C.G., (2014) *Coord. Chem. Rev.* 131, 225
 2. Cheng Y. K. (2006) *Inorg. Chem.* 45, 9315.
- Cotton S. (2006), “*Lanthanide and actinide Chemistry*”, Editorial Board, p.p. 98-120.

Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación con iones lantánidos, estudio de sus propiedades ópticas

Armenta Jaime Erika¹; Castillo Blum Silvia Elena²

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de estudios de posgrado, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, D.F. México, C.P. 04510 Tel:56223812, Email: blum@unam.mx

Resumen

Los compuestos luminiscentes han sido muy estudiados debido a sus diversas aplicaciones en tecnologías de LEDs, pantallas de plasma, diodos emisores de luz, sensores, entre otros. Los lantánidos, intrínsecamente, poseen propiedades luminiscentes, y se ha observado que al estar coordinados con ciertos compuestos orgánicos cromóforos, estas propiedades pueden ser mejoradas. Dichos cromóforos pueden funcionar como antena, es decir, absorben energía que después será transferida al ion metálico, causando como consecuencia, un aumento del tiempo de vida de la emisión. La transferencia de energía puede ocurrir del estado triplete del ligante a los estados excitados del ión lantánido.

Este trabajo se centra en el estudio de las propiedades luminiscentes de los compuestos de coordinación con los iones lantánidos Dy, Eu y Tb y los ligantes ácido 2-(2-hidroxifenoxi)acético (ADAE) y 1,2-bis(2-bencimidazolilmetoxi)benceno (MBB), los cuales se caracterizan por técnicas analíticas y espectroscópicas tales como RMN de ¹H Y ¹³C en 1D y 2D (HSQC), ATR-FT-IR, UV-vis, susceptibilidad magnética, análisis elemental y espectroscopía de emisión y se medirá el tiempo de vida.

REFERENCIAS:

- 1) K. Niknam, A. Fatehi-Raviz, (2007) *J. Iran. Chem. Soc.* 4, 438-443.
- 2) W. O. Lin, A. P. Altoé, (1982) *Monatshefte für Chemie* 113, 101-109.
- 3) S. Cotton, (2006), "Lanthanide and actinide Chemistry", Editorial Board, Rutland, UK, pp (2-22).

Síntesis y caracterización de compuestos dinucleares de lantánidos o híbridos d-f, con el ligante tiabendazol y grupos puente

Leal Gómez Emilio; Castillo Blum Silvia E.

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Ciudad Universitaria México D.F., C.P. 04510 Tel: 56223812; e-mail: blum@unam.mx

Resumen

Las propiedades luminiscentes de los iones lantánidos trivalentes han sido de mucho interés dentro de diversos grupos de investigación en química inorgánica debido al descubrimiento de una amplia gama de aplicaciones que va desde iluminación, láseres, telecomunicaciones, diagnósticos médicos, etc. Sin embargo esta luminiscencia es disminuida por muchos factores ya que se debe a transiciones *f-f*, las cuales se encuentran prohibidas por la regla de Laporte, apagamiento por vías de relajación no radiativas, bajos rendimientos cuánticos y otros factores que resultan en que excitación directa los iones rara vez arroje materiales altamente luminiscentes. Una solución a estos problemas es la utilización de ligandos orgánicos cromóforos que aumentan la absorción efectiva entre sistemas y disminuyen otras vías de relajación (sensibilizadores de la luminiscencia o grupos antenas).¹

En este proyecto se estudia el comportamiento de la luminiscencia en compuestos de coordinación con centros metálicos de los bloques d y f. Para esto se sintetizaron compuestos híbridos dinucleares *3d-4f*, utilizando los iones Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+} ; junto con el ion Zn^{2+} , **oxalato** como ligante puente entre los centros metálicos y como cromóforo el 2-(4-tiazolil)bencimidazol, **4tb**.

Los compuestos obtenidos se caracterizaron en estado sólido utilizando técnicas analíticas y espectroscópicas como: análisis elemental, espectroscopía de FT-IR, espectroscopía de absorción electrónica UV-VIS-NIR, difracción de rayos X en polvos, susceptibilidad magnética y de RMN de ^1H y ^{13}C .

Referencias

- [1] **Martinus H.V. Werts**, Making sense of lanthanide luminescence, *Science Progress*, **2005**, 88(2), 101-131.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Nuevos diazaborolidinas quirales derivadas de 1,4-dialquil-1,4-diazabutadienos

Rojas Sáenz, Héctor J.; Sánchez Ruíz, Sonia A.; Suárez Moreno, Galdina V.;
Flores Parra, Angelina*

Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional #2508,
col. San Pedro Zacatenco, C.P 07360, México, D.F. México
e-mail: aflores@cinvestav.mx

Resumen

El uso de los hidruros de boro en la reducción de grupos carbonilo ha tenido desde los sesentas un gran impacto en la síntesis química ya que permite obtener reacciones regio y estereoselectivas con altos rendimientos en la síntesis de moléculas complejas. Nuestro interés se centra en la síntesis, elucidación estructural y reactividad de nuevos borohidruros quirales con grupos funcionales que provoquen interacciones débiles que ayuden a la selectividad en las reacciones de reducción. En este trabajo se presentará las síntesis de diazaborolidinas a partir de 1,4-dialquil-1,4-diazabutadienos quirales, la 1,4-di[(S,R) 1-cloro-1-fenilpropan-2-il]diimina, la 1,4-di[(S) 1-clorobutan-2-il]diimina y la 1,4-di[(S) metilbencil]diimina. El producto de la reducción de 1,4-diazabutadienos con dos agentes reductores de diferente naturaleza, el $\text{BH}_3\text{-DMS}$ y el NaBH_4 , conduce a diferentes compuestos cíclicos, las diazaborolidinas o las aziridinetanos. La hidrolisis ácida de las diazaborolidinas genera etilendiaminas ópticamente activas de gran interés como ligantes en química de coordinación. Las reacciones fueron selectivas y con buenos rendimientos. Los nuevos compuestos son líquidos y se caracterizaron por diferentes técnicas espectroscópicas: RMN de ^1H , ^{13}C y ^{11}B , análisis elemental, IR y TOF. En las estructuras de los nuevos diazaborolidinas se optimizaron por cálculos DFT para analizar la influencia de los átomos de cloro en la estructura. Se discutirá el estudio teórico del potencial electrostático de los aductos diazabutadienos $\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$ que permitió analizar la distribución electrónica y su influencia en la reactividad del dieno.

Estudio de compuestos de bencilsulfonamidas y reactivos de fosforo derivados de la trifenilfosfina

Ramírez-Cortez Josefina, Vásquez-Badillo Aurora, Contreras Rosalinda, Flores-Parra Angelina*

Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados. Av. Instituto Politécnico Nacional. N° 2508.
Colonia San Pedro Zacatenco. C.P. 0736. D.F. México.
e-mail: aflores@pcinvestav.mx.

Resumen

Las sulfonamidas y sus complejos metálicos son importantes por sus usos como catalizadores [1], y por sus grandes aplicaciones en la industria farmacéutica [2]. Los derivados metálicos de sulfonamidas con metales de transición, pueden interaccionar en forma mono- o bidentada por coordinación de los átomos de nitrógeno y/o de oxígeno. Mientras que, los átomos metálicos del grupo I y II generalmente interaccionan a través de los átomos de oxígeno adoptando estructuras con esqueletos cíclicos de ocho miembros del tipo [OSOLiOSOM] o [OSNLiOSNM] [4]. En el caso de los metales del bloque *p* existen pocos reportes de la forma como se coordinan a los grupos N-H-sulfonamídicos [3]. Los enlaces N-M (M = metal del bloque *p*) es lábil y permite establecer equilibrios que llevan a estructuras en donde el enlace se puede deslocalizar con dobles enlaces S=O de la parte sulfona; por lo que juega un papel importante la naturaleza del sustituyente R en el grupo sulfonamida.

En este trabajo se presentaran y analizarán los productos de reacción de la bencilsulfonamida, y de la (S) metilbenciltosilamida con la trifenilfosfina (Ph₃P), el yoduro de trifenilmetilfosfonio (Ph₃MePI) y con el clorodifenilfosfina (ClPh₂P). La caracterización de los nuevos compuestos se hizo por RMN de ¹H, ¹³C, ³¹P, experimentos de dos dimensiones y espectroscopia infrarroja. También se presentará un estudio comparativo con compuestos de BH₃-DMS y LiBH₄.

Bibliografía

- [1] A. D. Schwarz, Z. Chu, P. Mountford. *Organometallics*. 29, 5, **2010**, 1246 -1260.
- [2] I. Nishimori, T. Minakuch, D. Vullo, A. Scozzafava, C. T. Supuran. *Bioorg. Med. Chem.* 19, **2011**, 5023 - 5030.
- [3] a) R. J. Warr, A. N. Westra, K. J. Bell, J. Chartres, R. Ellis, C. Tong, T. G. Simmance, A. Gadzhieya, A. J. Blake, P. A. Tasker, M. Schröder. *Chem. Eur. J.* 15, 19, **2009**, 4836 - 4850. C.S. b) P. Blais, J. K. Brask, T. Chivers, G. Schatte. *Inorg. Chem.* 40, 2, **2001**, 384 - 388.
- [4] J. Zhao, H. Song, C. Cui. *Organometallics*. 26, 8, **2007**, 1947 – 1954.

Síntesis y caracterización de carboxilatos de estaño derivados del ácido 2-fenil-2-(*p*-tosilsulfonamida)-acético

Duarte-Hernández, Angélica M.; Ramos-García, Iris; Contreras, Rosalinda; Flores-Parra, Angelina*

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2608, San Pedro Zacatenco, Del. Gustavo A. Madero, C. P 07360, México, D.F.

e-mail: aflores@cinvestav.mx.

Resumen

Los compuestos organoestanoxanos derivados de carboxilatos presentan una gran diversidad de estructuras. El interés de los ésteres de estaño se debe a sus aplicaciones como reactivos o catalizadores en química orgánica [1] y a los efectos biológicos que presentan [2]. En este trabajo se presentará la síntesis de estanoxanos derivados del ácido 2-fenil-2-(*p*-tosilsulfonamida)-acético, un ligante quiral polifuncional que contiene un grupo sulfonamídico y un ácido carboxílico como sitios de coordinación. La presencia de dos protones lábiles [$-\text{CO}_2\text{H}$ y $-\text{N}(\text{H})\text{Ts}$] puede conducir a diferentes estructuras y modos de coordinación al reaccionar con compuestos de estaño como: haluros de estaño $\text{R}_n\text{SnCl}_{4-n}$ ($n = 2, 3$; $\text{R} = \text{Me}$ o Ph) y el óxido $n\text{Bu}_2\text{Sn}=\text{O}$. Además, la facilidad del estaño para aumentar su número de coordinación y cambiar su geometría [3] hacen más interesante este estudio. La determinación de las estructuras de los nuevos ésteres de estaño se hizo, en solución por RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn y, en estado sólido por espectroscopía en el IR y difracción de rayos-X de los compuestos cristalinos. El análisis de los datos permitió identificar la formación de estructuras monoméricas en las que el grupo carbonilo se enlaza al átomo de estaño en forma de quelato, mientras que en el estado sólido las estructuras poliméricas de coordinación fueron favorecidas.

Referencias

- [1] Otera, J. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 288–296.
- [2] Gielen, M. *Appl. Organomet. Chem.* **2002**, *16*, 481–494
- [3] Tiekink, E.R.T. *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, *5*, 1–23



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación a partir de iones metálicos (Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II}), coligantes poliamínicos y policarboxílicos y ligantes puente (N_3^- , SCN^-) buscando propiedades de magnetos moleculares

Merino García, María del Rosario¹; Reyes Ortega, Yasmi¹

¹Instituto de Ciencias, Centro de Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio 103-E. Cuidad Universitaria Colonia San Manuel, C.P. 72570. Puebla, Puebla México.
e-mail: mar_aura78@outlook.com

Resumen

El trabajo de investigación química se ha dirigido las últimas décadas desarrollar fuertemente el diseño molecular, buscando establecer correlaciones entre estructura y comportamiento químico, al estudiar sus respuestas específicas a la radiación electromagnética. El propósito es la utilización de estos compuestos en diferentes campos de la vida diaria y de la propia investigación. Específicamente en el área de la química inorgánica la síntesis de compuestos con propiedades magnéticas de Magnetos Moleculares ha recibido relevancia en los últimos años. Los magnetos moleculares son sistemas en los que una sola molécula se comienza a comportar como un imán diminuto, en el sentido de que si se le aplica un campo magnético retiene la magnetización por días; es decir se comporta como un imán clásico; sin embargo, es lo suficientemente pequeño para también mostrar efectos cuánticos grandes [1]. En este trabajo de investigación se propone la síntesis de nuevos compuestos de coordinación a partir de iones de metales de transición (Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II}), coligantes poliamínicos, nuevos coligantes policarboxílicos y ligantes puente. Las características electrónicas y magnéticas de los compuestos obtenidos se estudiarán por UV-Vis, IR, RMN-¹H, RPE), y magnetización vs temperatura y campo magnético variables. La síntesis de los nuevos coligantes policarboxílicos óxido de 4-nitrolutidina **1**, ácido 4-nitropiridin-3,5-dicarboxílico **2**, ácido 4-aminopiridin-3,5-dicarboxílico **3** y 2-amino-3,5-lutidina **4**, probando diferentes condiciones de las reacciones [2], ha sido exitosa. El ligante ácido 4-nitropiridin-3,5-dicarboxílico se ha hecho reaccionar con los iones Cu^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Fe^{II} y Mn^{II} usando ligante puente KSCN, cuyos productos de reacción están en proceso de caracterización.

[1] Dhers S., Feltham H. L. C., Brooker S. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, 296, 24-44.

[2] C. D. Johnson, A. R. Katritzky, M. Viney, *J. Chem. Soc. (B)*, **1967**; Black G., Depp E., Corson B. B. *J. Org. Chem.*, **1949**, 14 (1), 14–21; McMurry J. *Química Orgánica* **2003**, Ed. Color, México; Cislak F. E. Utilization of Colal Tar Bases Reilly Tar & Chemical Corporation, Indianapolis.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

**Nuevos N,N'-di(1-Cloroetil- 2-alquil)-[1,3]-heterociclo-2-carbenos coordinados a plata.
Estudio de la influencia de los átomos de cloro en la conformación de los nuevos complejos**

Rodríguez López Germán¹; Montes Tolentino Pedro; Flores Parra, Angelina¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, México D.F.

e-mail: rodriguezl@cinvestav.mx

Resumen

En las últimas décadas la química de los carbenos N-heterociclos (NHc de las siglas de N-Heterocyclic carbenes) ha sido intensamente explorada en catálisis como organocatalizadores [1] o catalizadores metalo-carbenos con metales de transición. [2] La búsqueda de nuevos catalizadores derivados de carbenos NHc se basa en la modificación de los N-sustituyentes para modular su volumen [3] y sus propiedades electrónicas [4]. La síntesis de los compuestos NHc coordinados a Ir, Rh, y Ru, se ha reportado por reacciones de transmetalación, a partir de los NHc de plata. Recientemente, se ha explorado el uso de los NHc de plata en medicina y catálisis [5]. En este trabajo se explora la síntesis de dos nuevos cloruros de imidazólios derivados de 1,4-di (1-cloroetil 2-alquil)-1,4-diazabutadienos y el intercambio de anión por tetrafenilborato. Se discutirá la formación de los correspondientes NHc coordinados a plata y su estabilidad. La estructura de los nuevos compuestos se hizo en solución por RMN, por masas TOF de alta resolución. Los nuevos imidazólios con contraión tetrafenilborato y un NHc coordinado a plata (racémico y ópticamente puro) son cristalinos y su estudio por difracción de rayos-X permitió el estudio de interacciones estabilizantes Cl-H y Cl-M además de interacciones H⁺- π .

[1] Févre, M., Pinaud, J. Gnanou, Y., Vignolle, J. y Taton, D. Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 2142

[2] Wanga, F., Liua, L.J., Wanga, W., Li, S., Shia, M. Coord. Chem. Rev. 256, 804

[3] Dröge, T. y Glorius, F. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 6940

[4] Nelson, D.J. y Nolan, S.P. Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 6723

[5] Garrison, J.C. y Youngs, W.J. Chem. Rev. 2005, 105, 3978

Complejos modelo para la lixiviación de oro

Pelayo Vázquez, José Benito; Cortés Llamas, Sara Angélica

Universidad de Guadalajara. Centro universitario de ciencias exactas e ingenierías. Departamento de Química. Blvd. Marcelino García Barragán No. 1421 esquina Calz. Olímpica, C. P. 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

e-mail: saracortesl@gmail.com.

Resumen

El oro es un metal conocido desde la antigüedad. El interés por este elemento está basado en sus propiedades y en la gran cantidad de aplicaciones que tiene [1]. En el proceso de extracción del oro un paso fundamental es la “*lixiviación*”, que consiste en la transformación del Au⁰(s) en especies de Au⁺(ac) y/o Au³⁺(ac) solubles en agua. La lixiviación del Au⁰(s) requiere un agente oxidante y la presencia de **ligantes** en el medio acuoso que coordinen al oro y permitan su estabilización en solución. El cianuro ha sido considerado el agente lixivante por excelencia a nivel industrial, sin embargo es altamente tóxico y en algunos tipos de minerales no es eficiente. Debido a lo anterior, existe un gran interés por encontrar un proceso alternativo que permita la lixiviación del oro de forma efectiva y amigable con el ambiente. La utilización de complejos del tipo NHC (Carbenos N-heterocíclicos) se ha propuesto como alternativa al cianuro en la lixiviación del oro, debido a que se puede modular fácilmente sus propiedades de donación electrónicas y estéricas [2]. En este trabajo se presentan resultados preliminares de la lixiviación de oro con derivados del 1, 2,4-triazol. Se han realizado pruebas de lixiviación de oro con sales de (2,4-dimetil)-1,2,4-triazol obteniéndose el 100% de lixiviación en 6 horas utilizando iodo como oxidante y 3 horas cuando se utiliza BPh₄. Así mismo se han caracterizado espectroscópicamente algunos de los complejos de oro formados en dicho proceso (figura 1).

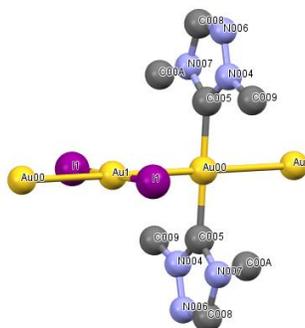


Figura 1. Complejo formado en el proceso de lixiviación de oro con yoduro de (2,4-dimetil)-1,2,4-triazol.

Referencias.

- 1.- *Looking for gold: The Modern Prospector's Handbook*; Angier, B., Ed.; Primera.; Stackpole Books: Mechanicsburg, PA, USA, 1980.
- 2.- Chun-Lun, L.; Prasad, K. S.; Hsin-Lun, W.; Ja-an, A. H.; Huang, M.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14546–14553.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis y Química de Coordinación de imino-derivados de Aloína

Bolívar-Cimé, Rocío,¹ Sansores Paredes María del Lourdes G.,² Marrero Carballo, Rubén,² Quintana Owen, Patricia,³ Carrera Figueiras, Cristian,¹ Esparza Ruiz, Adriana^{1*}

¹Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Yucatán, Periférico Norte Km 33.5 Tablaje Catastral 13615, Chuburna de Hidalgo Inn 97203, Mérida, Yucatán.

²Facultad de Química, Universidad Autónoma de Yucatán, entre 98 Paseo de las fuentes y 40, Calle 43 SN, Inalámbrica, 97069 Mérida, Yucatán.

³Centro de Investigación y Estudios Avanzados, Unidad Mérida. Antigua carretera a Progreso Km 6, Cordemex 97310 Mérida, Yucatán.

e-mail: adriana.esparza@correo.uady.mx

Resumen

En el desarrollo de fármacos, existen estrategias para obtener nuevos y/o mejorarlos. Una de ellas es la modificación estructural del compuesto medicinal con mayor actividad con el fin de disminuir los efectos secundarios que pueda ocasionar. Otra estrategia es la incorporación de iones metálicos en moléculas biológicamente activas permite inducir cambios en sus estructuras con el consecuente mejoramiento de la actividad farmacológica. Está bien documentado, que la aloína (8-dihidroxi-10-(β-D-glucopiranosil)-3-hidroximetil-9(10H)-antracena) es un compuesto biológicamente activo, es antioxidante, antiinflamatorio, antimicrobiano y anticáncer. Además, estudios de correlación estructura-actividad han mostrado que la presencia del grupo imino es capaz de mejorar la actividad anticáncer de moléculas precursoras. Con base en lo anterior, se estudiaron imino-derivados de aloína, empleando diaminas y aminoácidos como fuentes de aminas primarias. Primero, teniendo en cuenta que la Aloína es difícil de purificar y que a mayor porcentaje de pureza más elevado es su precio comercial, se optimizó su obtención a partir de un extracto comercial de *Aloe curacao* mediante extracción líquido-líquido y cristalización. La identificación de los imino-derivados se realizó a través de cromatografía líquida de alta eficacia HPLC, Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y ¹³C, masas de alta resolución e infrarrojo. Los compuestos de coordinación con iones metálicos de Co²⁺ y Mn²⁺ hasta el momento han sido identificados principalmente por masas de alta resolución e infrarrojo.

Empleo de ligantes iminofosforanos tridentados (NNS y NNSe) para obtener complejos tipo pinza no simétricos de Pd(II) y Pt(II)

Carla G. Martínez-De-León¹ y Jean-Michel Grévy¹

¹ Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Mor., México

e-mail: carlamdl@uaem.mx

Resumen

Los compuestos iminofosforanos ($R_3P=NR'$) se caracterizan por su alta capacidad donadora σ y π y escasa capacidad aceptora π . Se pueden encontrar como ligantes bi- o tridentados al funcionalizar con fragmentos donadores vía la fosfina o por el nitrógeno imínico. Esta clase de compuestos presentan afinidad por los metales del grupo 10, dentro de las principales aplicaciones que los complejos obtenidos presentan se encuentra la actividad biológica en el caso de los derivados de Pt(II) y como catalizadores en los procesos de acoplamiento C-C con los de Pd(II) y Ni(II). Buscando sintetizar complejos que contengan en su esfera de coordinación azufre y selenio para posteriormente realizar el estudio de la actividad catalítica en procesos de acoplamiento C-C, se han sintetizado ligantes iminofosforanos funcionalizados con fragmentos tio-selenoéter por el nitrógeno imínico y que además contengan el grupo indol presente en la fosfina (Figura 1). El empleo de dichos ligantes lleva a la obtención de complejos tipo pinza no simétricas (NNS y NNSe) de Pd(II) y Pt(II). Los complejos obtenidos se caracterizaron completamente (RMN de ^{31}P , 1H y ^{13}C , espectrometría de masas, rayos-X, etc.).

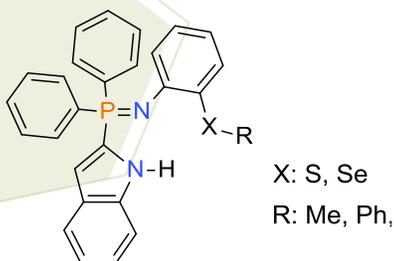


Figura 1: Ligantes iminofosforanos funcionalizados con fragmentos seleno- tioéter.

Complejos de Zn derivados de pseudopeptidos

Lechuga-Islas, Victor¹; Tlahuextl, Margarita¹; Falcón-León, Patricia¹; Tlahuext, Hugo²; Tapia-Benavides, Antonio Rafael^{1*}

¹ Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5, C.P. 42184, Hidalgo, México.

² Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, C.P. 62209, Morelos, México.
e-mail: tapiab@uaeh.edu.mx.

Resumen

La influencia del pH en la síntesis de compuestos de coordinación de Zn(II) derivados de los pseudopéptidos 2-amino-*N*-metil-*N*-((1-metil-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)metil)propanamida y 2-amino-*N*-metil-*N*-(1-(1-metil-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)etil)propanamida han sido investigados mediante el uso de difracción de rayos-X, espectrometría de masas, RMN, IR y Raman. Los estudios de RMN de ¹H y ¹³C indicaron que a pH menores a 2.0 se forman las sales derivadas del tetraclorozincato. El mono aducto N_{imidazol}-ZnCl₃ se obtiene cuando el pH del medio de reacción es mayor a 3.0. Así mismo, un control fino de la acidez del medio lleva a la síntesis de la especie quelato (pH = 4.60) o el complejo bicíclico (pH = 5.02). La estructura cristalina del mono-aducto muestra que la presencia de moléculas de agua en la celda cristalina es esencial para la estabilización de la estructura supramolecular. Las interacciones puente de hidrógeno N-H•••O y O-H•••Cl dan lugar a cadenas que corren a lo largo del eje *a*. Adicionalmente, las interacciones N-H•••Cl y N-H•••O producen cadenas que corren a lo largo del eje *b*. Las espectroscopías de IR y Raman corroboraron la presencia de los enlaces de coordinación N→Zn en los compuestos.

Síntesis y caracterización de complejos de coordinación de cobre con ácido 4-vinilbenzoico

Mata Ortega, Brenda¹; Bivián Castro, Eglá Yareth¹; Saavedra Arroyo E.Q.²; Flores Alamo M.³

^{1,2}Centro Universitario de los Lagos, Enrique Días de León 1144, Paseos de la Montaña, C.P 47463, Lagos de Moreno, Jal.

²Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, Carr. Irapuato-Silao Km 12.5, Exhacienda el Copal 36821, Irapuato Gto.

³Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

e-mail: ebivian@culagos.udg.mx

Resumen

En este trabajo se obtuvieron dos complejos de coordinación de cobre mononucleares con ácido 4-vinilbenzoico (VBA) y fenantrolina (fen), con fórmulas: $[\text{Cufen}(\text{VBA})_2\text{H}_2\text{O}]$ y $[\text{Cu}(\text{fen})_2\text{VBA}](\text{VBA})_2\text{CNCH}_3$, estas estructuras fueron determinadas de manera satisfactoria mediante varias técnicas de caracterización como espectroscopia UV-Vis, espectroscopia IR, difracción de Rayos X de monocristal entre otras que confirman la estructura de los compuestos sintetizados. El complejo $[\text{Cufen}(\text{VBA})_2\text{H}_2\text{O}]$ se obtuvo en un medio acuoso y el complejo $[\text{Cu}(\text{fen})_2\text{VBA}](\text{VBA})_2\text{CNCH}_3$ se obtuvo en un medio acuoso.

El momento magnético para los dos complejos está dentro del rango 1.70-2.20 (1). Para los complejos de cobre(II) mononucleares este valor es coherente con la presencia de un electrón desapareado correspondiente a la configuración $3d^9$. Los espectros de IR muestran un valor de $\Delta\nu = (\nu_{\text{as}}(\text{OCO})) - (\nu_{\text{s}}(\text{OCO}))$ entre 210 cm^{-1} y 220 cm^{-1} el cual corresponde a un carboxilato coordinado de forma monodentado (2) y la difracción de rayos X de monocristal muestran una geometría entorno al cobre de una pirámide de base cuadrada distorsionada (3). Los compuestos obtenidos corresponden a aquellos en los que el Cu^{2+} está coordinado por el ácido vinilbenzoico a través de los oxígenos del grupo carboxílico.

1. O'Connor, M., Kellett, A., McCann, M., Rosair, G., McNamara, M., Howe, O. Bernadette S., McClean, S., Foltyn-Arfa, A., O'Shea, D., Devereux, M. 2012. American Chemical Society. J. Med. Chem. 2012, 55, 1957–1968
2. Nakamoto K., 2009. Coordination Compounds . En: John Wiley & Sons, Inc., (Eds.), Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B: Applications in coordination organometallic, and bioinorganic chemistry, sixth ed., WILEY, United States of America, pag. 232-233.
3. Chullikkattil, P.P., Panthapally, S.Z., Samar, K.D. 2005. Synthesis and characterization of a chiral dimeric copper(II) complex: Crystal structure of $[\text{Cu}_2(\text{m-Cl})_2(\text{HL})_2] \times \text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{L} = \text{S}(-)-2-[(2\text{-hydroxy-1-phenyl-ethylimino)-methyl]-phenol}$). Indian Academy of Sciences. Vol. 117, No. 2, pp. 133–137.

Desarrollo de bloques de construcción basados en compuestos de coordinación para la obtención de estructuras poliméricas

Pérez Tavares, J. A.¹; Bivián Castro, E. Y.¹; Saavedra Arroyo E.Q.²; Flores Alamo M.³

Centro Universitario de los Lagos, Universidad de Guadalajara, Av. Enrique Díaz de León 1144, Paseos de la Montaña, C.P. 47460, Lagos de Moreno, Jal., México.

²Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, Carr. Irapuato-Silao Km 12.5, Exhacienda el Copal 36821, Irapuato Gto.

³Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

e-mail: ebivian@culagos.udg.mx

Resumen

El 2-(aminometil)piridina, (2-amp), es un ligando asimétrico formado por un anillo de cinco miembros que normalmente coordina como un agente quelante del tipo bidentado [1]. Una variedad de compuestos octaédricos distorsionados con la fórmula $[\text{Cu}(2\text{-amp})_2(\text{A})_2]$ (A corresponde a la posición axial de los complejos octaédricos: $\text{A} = \text{NO}_3^-$, ClO_4^- , CF_3SO_3^- , BF_4^- y H_2O) han sido sintetizados [2]. En el catión $[\text{Cu}(2\text{-amp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, los dos átomos donadores de nitrógeno del ligando 2-amp coordinan al ión Cu(II), las dos moléculas de agua coordinadas lábilmemente en este complejo puede ser fácilmente sustituidas, lo que conduce a sitios de coordinación accesibles a otros ligandos [3]. En este caso, los ligandos del tipo dicarboxilato tales como el ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico (H_2chdc) y el ácido isoftálico (H_2ipht) representan una buena opción para la sustitución de dichos grupos salientes debido a que sus diversos modos de coordinación pueden generar estructuras moleculares con diferentes topologías. Teniendo en cuenta el hecho de que la naturaleza de los ligandos axiales puede variar significativamente, mientras que la estructura básica de los complejos con la fórmula $[\text{Cu}(2\text{-amp})_2(\text{A})_2]$ sigue siendo la misma, en este trabajo se presenta la reactividad del complejo $[\text{Cu}(2\text{-amp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ con los ligandos H_2chdc y H_2ipht para la preparación de los bloques de construcción $[\text{Cu}(2\text{-amp})_2(\text{Hchdc})_2]$ y $[\text{Cu}(2\text{-amp})_2(\text{Hipht})_2]$. Además, se presenta la formación del complejo $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bpca = bis(2-piridilcarbonil)amidato) el cual fue preparado a partir de la oxidación del ligando 2-amp, utilizando sulfato de cobre(II) como mediador en el proceso redox. Los compuestos obtenidos fueron caracterizados mediante FT-IR, UV-Vis, Susceptibilidad magnética, análisis elemental y difracción de rayos X de monocristal.

[1] M. Barquín, M.J. González Garmendia, L. Larrínaga, E. Pinilla, M.R. Torres, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 2334.

[2] M.E. Quiroz-Castro, G.A. van Albada, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* 297 (2000) 129.

[3] A.G. Hatzidimitriou and M. Uddint, *Polyhedron* 16 (1997) 1651.

Tratamiento térmico del complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$ para su uso como catalizador tipo ácido de Lewis en un proceso de oxidación

Camarillo Martínez, Gabriela¹; Mata Ortega, Brenda¹; Bivián Castro, Eglá Yareth¹; Rodríguez Rojas, Rubén A.¹; Saavedra Arroyo Enrique Quetzalcoatl²

¹Centro Universitario de los Lagos, Universidad de Guadalajara, Av. Enrique Díaz de León No. 1144, Col. Paseos de la Montaña, C.P.47460, Lagos de Moreno, Jalisco, México.

²Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, Carr. Irapuato-Silao Km 12.5, Exhacienda el Copal 36821, Irapuato Gto.
e-mail: ebivian@culagos.udg.mx

Resumen

En los últimos 20 años ha surgido como objeto de investigación, una nueva generación de materiales con estructuras metal-orgánicas, con posibilidad de aplicación en muchas áreas, siendo una de ellas la catálisis¹. Estas estructuras metal-orgánicas también conocidas como polímeros de coordinación, son formados por la unión de bloques de construcción: complejos metálicos y ligantes puente que se encuentran unidos a través de enlaces de coordinación. El ion metálico del complejo con un sitio de coordinación libre puede funcionar como un catalizador tipo ácido de Lewis en reacciones orgánicas². Recientemente en nuestro grupo hemos preparado³ el complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$, con la finalidad de eliminar las moléculas de CNCH_3 y que así el cobre contenga sitios de coordinación libres y el material pueda actuar como catalizador, en este trabajo se evaluó el efecto de la temperatura sobre el complejo. A temperatura ambiente el complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$ es de color azul, catorce muestras fueron sometidas a diferentes temperaturas entre 100 y 275°C por un lapso de 24 h. Los resultados muestran un cambio de coloración en diferentes tonalidades de verde, por lo que se sugiere una variación del número de coordinación del cobre y la geometría pirámide cuadrada distorsionada del $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$ y la geometría tetraédrica distorsionada resultante del complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4]$, la cual se obtiene a una temperatura de 165°C según los resultados del análisis de espectroscopía de FT-IR, en el espectro vibracional se observa la disminución progresiva de una banda pequeña y aguda en 1930 cm^{-1} .

¹ Janiak, C., *Dalton Transactions*, (2003) 2781-2804.

² Schröder, M., (2010). *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis*. Springer. United Kingdom.

³ Mata, Ortega, B., 2013, Síntesis y caracterización de complejos de coordinación de cobre con ácido 4-vinilbenzoico como precursores de polímeros de coordinación estructuralmente análogos al poliestireno. Tesis de Licenciatura, Centro Universitario de los Lagos, Universidad de Guadalajara, México.

Preparación de un nuevo ligando bis-indol, y su interacción con metales

Gutiérrez de la Rosa, S. Y.¹; Bivián Castro, E. Y.¹; Loza Cornejo S.¹; González García Gerardo²;
Flores Alamo M.³

¹Centro Universitario de los Lagos, Universidad de Guadalajara, Av. Enrique Díaz de León 1144, Paseos de la Montaña, C.P. 47460, Lagos de Moreno, Jal., México.

²Cinvestav-Unidad Mérida

³Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
e-mail: ebivian@culagos.udg.mx

Resumen

Los bis-indoles son una nueva clase de compuestos con una importante actividad antibacteriana de amplio espectro de patógenos Gram-positivos y Gram-negativos. Se han reportado algunos compuestos de coordinación con derivados de indol para el tratamiento de algunas enfermedades como la depresión, el reumatismo, la migraña y algunos tipos de cáncer (1). En el presente proyecto se describe la síntesis de un nuevo derivado de indol, un bis-indol, el cual se obtuvo a partir de la reacción de Mannich utilizando como reactivos 2-fenilindol, formaldehído y glicina. El compuesto obtenido se caracterizó mediante pruebas físicas como solubilidad y punto de fusión; así como cromatografía en capa fina y análisis espectroscópicos como Ultravioleta Visible, Reflectancia Difusa, Infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y ¹³C. También fue posible el análisis de Difracción de Rayos X de monocristal. Se pretende hacer interaccionar este bis-indol con iones metálicos, con la finalidad de obtener compuestos de coordinación que puedan tener aplicaciones en el área biomédica. Se ha documentado que la actividad biológica de algunos derivados de indol se ha mejorado considerablemente cuando se combinan con iones metálicos (2), por lo que resulta de gran interés el desarrollo de nuevos compuestos de coordinación empleando este nuevo derivado de indol como ligando, y así evaluar su posible actividad biológica.

1. Mahendra raj, K., Mruthyunjayaswamy, B. H. M., 2014. Synthesis, spectroscopic characterization, electrochemistry and biological activity evaluation of some metal (II) complexes with ONO donor ligands containing indole and coumarin moieties. Journal Of Saudi Chemical Society. 1-17.
2. Morzyk-Ociepa, B., 2009. X-ray diffraction and vibrational spectroscopic studies of indolecarboxylic acids and their metal complexes. Part VII. Indole-2-carboxylic acid and catena-poly [[diaquazinc(II)]-bis(μ^2 -indole-2-carboxylato-O:O')]. Vibrational Spectroscopy. 49, 68-79.

Síntesis de compuestos de coordinación con Co^{2+} con coligante, ligante puente y su caracterización electrónica y estructural

Pastor Ramírez Cándida¹, Merino García Rosario², Reyes Ortega Yasmi²

¹Facultad de Ciencias Químicas - BUAP, ²Instituto de Ciencias – BUAP, Edificio 103-E. Ciudad Universitaria
Colonia San Manuel, C.P. 72570. Puebla, Puebla México

e-mail: yasmi.reyes@correo.buap.mx.

Resumen

En este trabajo se presentan las condiciones reproducibles de reacción a partir de los ligantes 2-piridincaboxamida (pca), azida de sodio (puente) y Co^{2+} . Fue obtenido un solo compuesto $[\text{Co}^{2+}(\text{pca})(\text{azida})]$ con P.f. 200°C y soluble en DMSO y agua. Por espectroscopia de UV-Vis se observaron las bandas con λ_{max} en 256 nm asignada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, en 307 nm asignadas a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y en 549 nm las transiciones $d \rightarrow d$ características de los compuestos de coordinación con Co^{2+} . En espectroscopia de IR se observan nuevas bandas $\nu_{\text{Co-N}}$ en 588.28 cm^{-1} , las bandas características del pca, $\nu_{\text{C=O}}$ en 1618.27 cm^{-1} y $\nu_{\text{C-N}}$ en 1404.17 cm^{-1} , y la banda del azido N_3^- coordinado en 2021.18 cm^{-1} . Lo anterior nos informa de la formación de nuevos enlaces y la coordinación de estos ligantes al Co^{2+} .



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis y caracterización de complejos de dipirrometenos como precursores para la obtención de materiales MOFs

Zavaleta García Cecilia¹; José Luis Garate Morales¹

¹ Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla Edificio 105H Ciudad Universitaria, Colonia San Manuel. Puebla, Pue. México
e-mail: ceci_3185@hotmail.com

Resumen

Recientemente se ha visto un progreso notable en el área de los compuestos moleculares híbridos orgánicos-inorgánicos. La síntesis y caracterización de infinitas redes de una, dos y tres dimensiones ha ido en rápido aumento. Dentro de los cuales los compuestos de coordinación, los llamados polímeros de coordinación o marcos metal-orgánicos (MOF) han sido intensamente estudiados, en particular compuestos construidos a partir de iones metálicos como conectores y ligantes como enlazadores. Los dipirrometenos son fácilmente funcionalizados y forman en condiciones suaves, quelatos que conducen a una variedad de complejos metálicos, por ejemplo el compuesto Bis[5-Fc-dipirrino]Ni(II) el cual es caracterizado por UV-Vis, IR, RMN. Este compuesto puede pasar de una geometría plano cuadrada a una octaédrica para formar los polímeros de coordinación.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Compuestos de coordinación de elementos 3d y 4f con ligantes tipo chalcona.

Guzmán Méndez Óscar, Campos Cerón Juan Manuel, Gasque Silva Laura.

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM
Ciudad Universitaria México 04510 D.F., México

e-mail: gasquel@unam.mx

Resumen

Se han sintetizado una serie de nuevos ligantes tipo quelato O-O derivados de la condensación de o-hidroxiacetofenona o la o-hidroxiacetonaftona con antracenoacetaldehído, nafatalenocarbaldéhído y benzaldehído. Éstos han sido caracterizados por espectroscopia IR, UV-vis y de RMN de ^1H y ^{13}C , así como espectrometría de masas. Se han obtenido compuestos de coordinación del tipo $\text{Ln}(\text{O-O})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ donde Ln es Pr, Nd, Er, Dy y del tipo $\text{M}(\text{O-O})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ para Co, Ni, Cu y Zn. Se presentarán los resultados de los estudios de fluorescencia que se han realizado en disolución, tanto de los ligantes como de los complejos, así como los de las propiedades magnéticas de los complejos obtenidos.

Síntesis de fuleren[60]isoxazolinas y su reactividad frente a derivados metálicos

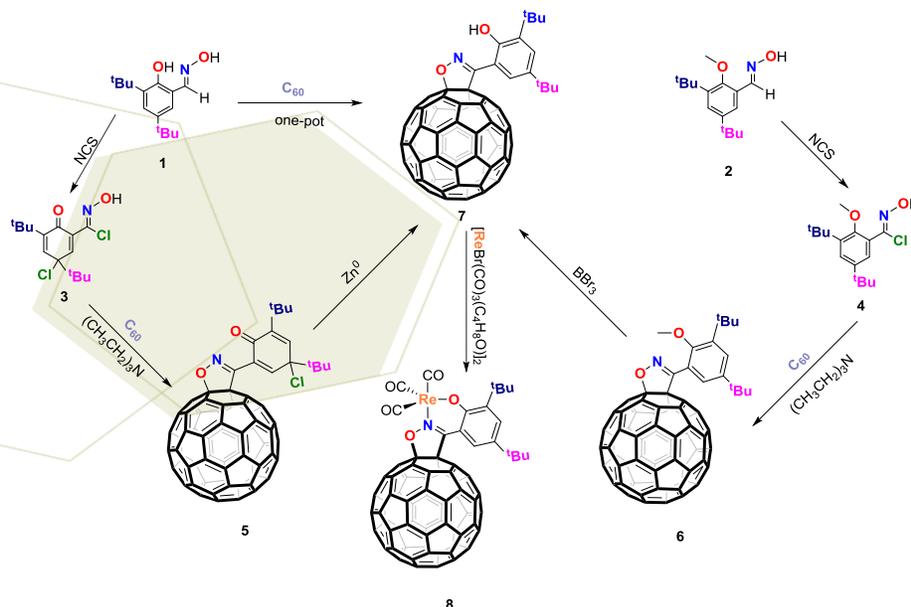
Hernández Calva, Adriana; Arroyo Carranza, Maribel; Ramírez Monroy, Armando

Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio 103G, C.U., C.P. 72570, Puebla, Pue., México.

e-mail: slmarroyo@hotmail.com; armirez99@gmail.com

Resumen

La química y funcionalización de fulereno C_{60} se ha enfocado principalmente en su notable carácter aceptor de electrones,¹ llevando así a la síntesis de una variedad de fulerenos modificados químicamente con átomos o grupos funcionales que permiten su coordinación a metales de transición generando así derivados de coordinación de fulereno C_{60} con sistemas donador-aceptor, en donde los procesos de transferencia de carga mejoran las propiedades superconductoras, electroquímicas y magnéticas en los complejos de fulereno.² Las reacciones de cicloadición son de los métodos más eficientes para la funcionalización de fulereno C_{60} y en nuestro grupo de investigación nos hemos enfocado en las reacciones de cicloadición [3+2] con especies 1,3-dipolares que conducen a la formación preferente de un monoadducto.³ En este trabajo presentamos los resultados de la síntesis del compuesto 3-(2-hidroxi-3,5-di-*ter*-butilfenil)-4,5-fuleren-[60]-isoxazolina (**7**), el cual ha sido obtenido por diferentes rutas sintéticas: a partir de la oxima del 2-hidroxi-3,5-di-*ter*-benzaldehído (**1**), de la oxima del 2-metoxi-3,5-di-*ter*-benzaldehído (**2**), a través del cloruro de hidroximoilo **4** y **6**, y a partir del cloruro de hidroximoilo **3**, a través de **5**. De esta manera se obtienen primero, en buenos rendimientos, las fuleren[60]isoxazolinas **5** y **6**, precursoras de la fuleren-[60]-isoxazolina **7**. Finalmente, se presentarán los avances del estudio de la reactividad de este derivado de fulereno C_{60} **7** frente a diversos complejos metálicos como $[Ru(\eta^6-p\text{-cimen})Cl_2]_2$ y $[ReBr(THF)(CO)_3]_2$.



[1] Illescas, B.M.; Martín, N. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5986-5995. [2] Suzuki, T.; Li, Q.; Khemani, K. C.; Wudl, F.; Almarsson, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7300. [3] (a) Tagmatarchis, N.; Prato, M. *Struct. Bond.* **2004**, *109*, 1-39. (b) Hirsch A. "The Chemistry of the fullerenes", Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2002**. (c) Hirsch, A. *Top. Curr. Chem.*, **1999**, *199*, 1-65.

Síntesis y caracterización de compuestos tipo pinza derivados de una imina clorada y metales del grupo 10

Rosas-Ortiz, Jaime Alberto¹; Pioquinto-Mendoza, José Roberto¹; Flores-Álamo, Marcos²; Morales-Morales, David¹

¹ Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, Coyoacán, México D.F., México.

² USAI Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, Coyoacán, C.P. 04510, México D.F., México.

e-mail: jaimearo13@yahoo.com.mx, damor@unam.mx

Resumen

Los compuestos tipo pinza representan un grupo de especies con propiedades muy interesantes entre los cuales destacan la alta estabilidad térmica y reactividad inusual que le confieren a los complejos metálicos que forman. Debido a estas características de robustez y estabilidad térmica los compuestos han atraído la atención de la comunidad química para múltiples aplicaciones como la activación de enlaces no reactivos o difíciles de activar, la activación de moléculas pequeñas y la catálisis homogénea siendo esta última de particular interés. En un principio, la columna vertebral simple exhibida por estos compuestos no anticipó la amplia variedad de posibles funcionalizaciones en la estructura principal del complejo. Sin embargo las propiedades de estos ligantes se han modificado al incluir diferentes grupos donadores en su estructura [1]. En este trabajo se presenta la síntesis de resorcinol con un sustituyente imina clorada (Figura 1) a partir del cual se obtienen los compuestos de coordinación así como los complejos tipo pinza con metales del grupo 10 (Esquema 1).

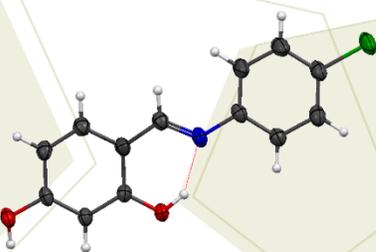
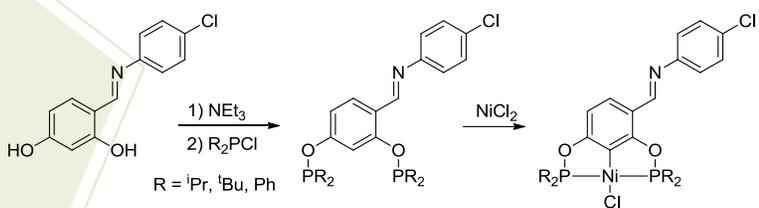


Figura 1



Esquema 1

[1] a) Albretch, M.; van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750. b) van der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759. c) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837. d) Morales-Morales, D. *Rev. Soc. Quim. Mex.* **2004**, *48*, 338. e) Szabo, K. J. Synlett **2006**, 811. f) Morales-Morales, D.; Jensen, C. M. Eds. *The Chemistry of Pincer Compounds*. Elsevier, Amsterdam, **2007**. g) Morales-Morales, D. en Kollár, L. (ed.), *Modern Carbonylation Methods*, Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, **2008**, pp. 20-64. h) Morales-Morales, D. en Oro, L. A.; Claver, C. (eds.), *Iridium Complexes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, **2009**, pp. 325-344. i) Albretch, M.; Morales-Morales, D. en Oro, L. A.; Claver, C. (eds.), *Iridium Complexes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, **2009**, pp. 299-323.

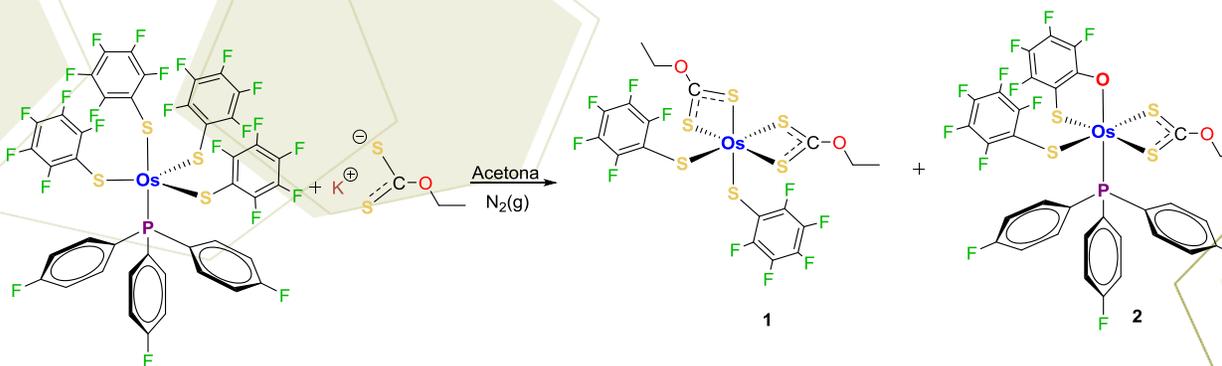
Estudios de reactividad de compuestos de osmio frente al ligante
O-etilditiocarbonato

Castillo Andrade, José de Jesús; Ramírez Monroy, Armando; Arroyo Carranza, Maribel

Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio 103G, C.U., C.P. 72570, Puebla, Pue., México.
e-mail: slmarroyo@hotmail.com

Resumen

Durante las últimas décadas ha habido gran interés en ligantes donadores de azufre en complejos con metales de transición, entre éstos se encuentran los ligantes *O*-alquilditiocarbonatos, $^{-}S_2COR$, que resultan interesantes debido a la variedad de formas estructurales que pueden presentar al coordinarse a centros metálicos de las series de transición.¹ Este trabajo presenta la reactividad del ligante *O*-etilditiocarbonato frente a complejos pentacoordinados de osmio(IV) de formulación $[Os(SC_6F_5)_4(P(C_6H_4X-4)_3)]^2$ ($X = CH_3, H, F$) y $[Os(SC_6F_4H-4)_4(P(C_6H_4F-4)_3)]$.³ Las reacciones entre $[Os(SC_6F_5)_4(P(C_6H_4X-4)_3)]$ ($X = CH_3, H, F$) y $KS_2COCH_2CH_3$ originan como producto mayoritario de las tres reacciones al compuesto de osmio(IV) $[Os(SC_6F_5)_2(S_2COCH_2CH_3)_2]$ **1**, además se aíslan los compuestos de osmio(III) $[Os(SC_6F_5)(S_2COCH_2CH_3)_2(P(C_6H_4X-4)_3)]$ ($X = CH_3$) **3** y ($X = H$) **6**, y los compuestos de osmio(IV) $[Os(SC_6F_5)(SOC_6F_4)(S_2COCH_2CH_3)(P(C_6H_4X-4)_3)]$ ($X = F$) **2**, ($X = CH_3$) **4**, y ($X = H$) **7**, estos últimos resultado de la sustitución de ligantes perfluorotiolato por *O*-etilditiocarbonato y de la ruptura de un enlace carbono-flúor en uno de los ligantes perfluorotiolato del complejo precursor, probablemente debida a la presencia de trazas de agua en los reactivos. Por otra parte, la reacción del compuesto $[Os(SC_6F_4H-4)_4(P(C_6H_4F-4)_3)]$ frente a $KS_2COCH_2CH_3$ origina como producto principal el compuesto de osmio(IV) $[Os(SC_6F_4H)_2(S_2COCH_2CH_3)_2]$ **8**. Todos los productos fueron aislados por cromatografía en columna y caracterizados por espectrometría de masas-FAB y espectroscopía IR. Para los complejos **4** y **7**, se llevaron a cabo estudios del comportamiento fluxional a través de espectroscopía de RMN de ^{19}F a temperatura variable, y los compuestos **1** y **8** se estudiaron por RMN y estudios de difracción de rayos-X de monocristal.



Referencias

- [1] Mohamed, A.; Kani, I.; Ramirez, A.; Fackler, J. P. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3833.
[2] Arroyo, M.; Mendoza, C.; Bernès, S.; Torrens, H.; Morales-Rojas, H. *Polyhedron.* **2009**, *28*, 2624.
[3] Abasq, M.-L.; Pickett, C. J.; Richards, R. L.; Arroyo, M.; Chamizo, J. A.; Calderón, A.; Sosa, P.; Torrens, H. *Polyhedron* **1996**, *3623*.

Estudio comparativo de la reactividad de compuestos calcogenados frente al $\text{ReBr}(\text{CO})_5$

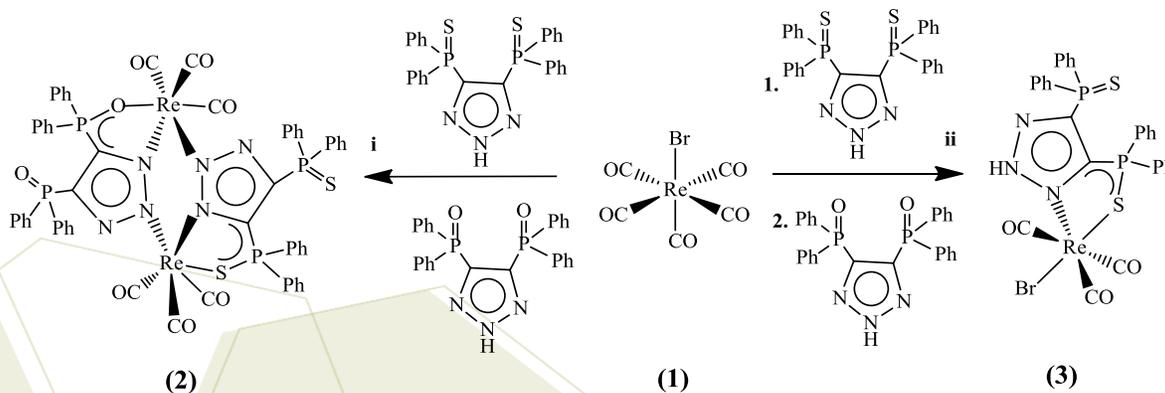
Espinosa -López, Ingrid A.¹; Salas-Martin, Karla P.¹; Zúñiga-Villarreal, Noé.¹ *

¹ Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, México, D.F.

ingrid.astrid.el@gmail.com, alrakq@gmail.com, [zuniga@unam*](mailto:zuniga@unam.mx)

Resumen

Con el objeto de conocer la influencia de la cadena entre los grupos $[-\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2]$ y el poder nucleofílico del calcógeno de los grupos fosfinoilo, fijamos nuestra atención en una familia de compuestos que tienen un fragmento triazólico como cadena espaciadora. Los compuestos triazólicos resultantes, $[4,5-\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2]_2\text{TzH}$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$), presentan diferentes sitios de coordinación, lo cual les confiere una química variada. En este trabajo se presenta un estudio comparativo del poder nucleofílico de los triazoles $[4,5-\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2]_2\text{TzH}$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$) frente a $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ por medio de dos estrategias sintéticas. La síntesis de los complejos se realizó bajo atmósfera de nitrógeno, usando técnicas Schlenk y línea de vacío. Las rutas se muestran en el **Esquema 1**.



Esquema 1

- i. Se adicionan los tres reactivos in situ
- ii. Se hace reaccionar el $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ con el triazol azufrado y posteriormente con el de oxígeno.

Reactividad de compuesto carbonílicos frente a triazoles

Salas Martin, Karla P.¹; Espinosa-López, Ingrid A.; García-Montalvo, Verónica¹; Zúñiga-Villarreal, N*¹

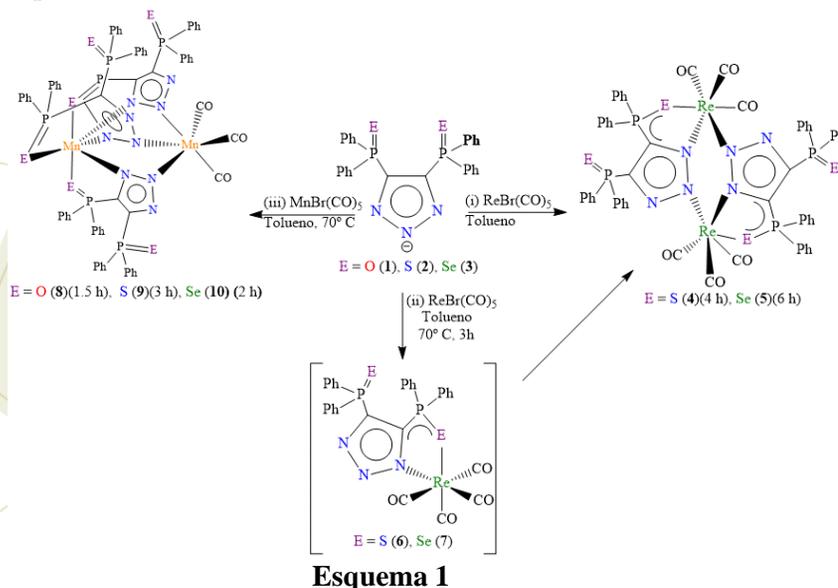
¹Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, México, D.F.

e-mail: alraqq@gmail.com, ingrid.astrid.el@gmail.com, vgm@unam.mx, zuniga@unam.mx

Resumen

Los compuestos que contienen 1,2,3-triazoles han atraído considerablemente la atención debido a sus diversas formas de coordinación¹ y sus múltiples aplicaciones en distintas áreas como ciencia de materiales², medicina³, catálisis⁴ y polímeros de coordinación.¹ Es así que actualmente se han incrementado los estudios de compuestos de coordinación con ligantes triazólicos. En este contexto se ha encontrado una familia de triazoles del tipo [(C₆H₅)₂P(E)NH(E)P(C₆H₅)₂] E = O, S y Se [L^{T-E2}H] que son oxidativa, hidrolítica y térmicamente estables, además de que presentan diversos modos de coordinación frente a metales de transición⁵, metales representativos⁶ y lantánidos⁷

En este trabajo se estudió la reactividad de los triazolatos de potasio con O, S y Se frente a ReBr(CO)₅ y MnBr(CO)₅ lo que llevó a la formación de complejos dinucleares y mononucleares como se muestra en el **Esquema 1**, esto contribuye con el conocimiento de la química de compuestos carbonílicos con estos ligantes ya que hasta donde se conoce no hay complejos carbonílicos reportados en la literatura con esta familia de compuestos.



¹Aromi, G.; Barrios, A. L.; Roubeau, O.; Gamez, P. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 485.

²Golas, P. L.; Matyjaszewski, K. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1338.

³Boechat, N.; Ferreira, V. F.; Ferreira, S. B.; Ferreira, M. L. G.; da Silva, F. C.; Bastos, M. M. M. et al. *J. Med. Chem.* **2011**, 54, 5988.

⁴Duan, H.; Sengupta, S.; Petersen, J. L.; Akhmedov, N. G.; Shi, X.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12100.

⁵Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M.; Trofimenko, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3321.

⁶Moya-Cabrera, M.; Jancik, V.; Castro, R. A.; Herbst-Irmer, R.; Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5167.

⁷Correa-Ascencio, M.; Galván-Miranda, E. K.; Rascón-Cruz, F.; Jiménez-Sandoval, O.; Jiménez-Sandoval, S. J.; Cea-Olivares, R.; Jancik, V.; Toscano, R. A.; García-Montalvo, V. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4109

Platinum and iridium complexes from Si-H bond activation of the phosphinodi(benzylsilane) “PSi₂”pincer-type ligand

Cuevas Chávez, Cynthia Alaidé¹; Montiel Palma, Virginia¹

¹ Instituto de Investigaciones en Ciencias Básicas y Aplicadas, Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, C. P. 62209, México.

e-mail: cynthia_cuevas@uaem.mx

Resumen

The use of multidentate ligands in transition-metal chemistry offers widespread applications due to the possibility of varying the anchoring points and thus modulating the properties of the metal center. Silicon is a strong σ donor and exerts a strong *trans* influence,¹ and these properties make it an excellent choice for incorporation into the skeleton of multidentate ligands.² Indeed, an increasing number of reports of phosphorus-silicon multidentate ligands stemming from the pioneering work of Stobart are found in the literature.³ The coordination chemistry of ligands exhibiting only one Si in combination with either one, two, or three phosphorus atoms has been explored towards a wide range of metal transition complexes. On the other hand, bis(silyl) compounds are known to induce specific properties with major influence in catalysis.⁴ Thus we sought to synthesize the phosphinodi(benzylsilane) compound $\text{PhP}\{(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{SiMe}_2\text{H}\}_2$ (**1**) and study its reactivity towards low valent Pt and Ir precursors. For the Pt derivative, a novel *trans*-bis(silyl)phosphine platinum-(II) complex was formed with a square planar environment around the metal center. (**1**) coordinates in a tridentate fashion where the central phosphorus atom anchors the metal enabling both Si atoms to arrange in an unusual *trans* position. On the other hand, a mixture of two isomeric dihydride octahedral Ir-(III) complexes were formed from the Ir precursor, where (**1**) coordinates through the phosphorus but one Si atom leading to a redistribution of substituents in the other Si center resulting in a chlorosilyl complex. Characterization was done by multinuclear NMR and IR spectroscopy as well as X-ray diffraction crystallography for the platinum-(II) complex.

¹(a) Collier, M. R.; Eaborn, C.; Jovanovic, B.; Lappert, M. F.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W.; Truelock, M. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 613. (b) Zhu, J.; Lin, Z.; Marder, T. B. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9384.

²(a) *The Chemistry of Pincer Compounds*; Morales-Morales, D.; Jensen, C.; Eds. Elsevier Science: Amsterdam, **2007**. (b) Van Koten, G.; Milstein, D. *Top Organomet. Chem.* **2013**, 40, Special Issue on *Organometallic Pincer Chemistry* (c) Albrecht, M.; Lindner, M. M. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8733. (d) Van Koten, G.; Albrecht, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3750. (e) Balakrishna, M. S.; Chandrasekaran, P.; George, P. P. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 241, 87. (f) Kameo, H.; Ishii, S.; Nakazawa, H. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 11386.

³(a) Holmes-Smith, R. D.; Osei, R.D.; Stobart, S. R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1983**, 861. (b) Joslin, F. L.; Stobart, S. R. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2221. (c) Gossage, R. A.; McLennan, G. D.; Stobart, S. R. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1729.

⁴(a) Tobita, H.; Hasegawa, K.; Minglana, J. J. G.; Luh, L-S.; Okazaki, M.; Ogino, H. *Organometallics* **1999**, 18, 2058. (b) Tobita, H.; Yamahira, N.; Ohta, K.; Komuro, T.; Tobita, H. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1136. (c) Corey, J. Y. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 863. (d) Lachaize, S.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8492.

Estudio Estructural de complejos de coordinación y tipo pinza derivados de iminas fluoradas

Pioquinto Mendoza, José Roberto¹; Flores Álamo Marcos²; Toscano, Rubén A¹; Morales Morales David¹

¹Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Circuito exterior s/n CP 04510, Cd Universitaria, Coyoacán, México D.F. ²USAI, Facultad de Química UNAM, Ed. B., Av Universidad 3000, Coyoacán, México D.F.
e-mail: mail r_pioquinto_12@hotmail.com. damor@unam.mx.

Resumen

En los últimos años el diseño y desarrollo de complejos tipo pinza han tenido gran relevancia dentro de la química organometálica, esto debido a sus notables propiedades¹, siendo la más importante su estabilidad térmica, la cual es de suma importancia en procesos con altos requerimientos energéticos, tales como la activación de enlaces C-H.² La evolución de los procesos catalíticos demandan también una mayor selectividad, además del diseño de nuevos catalizadores capaces de llevar a cabo dos o más procesos en una misma reacción, en otras palabras, realizar procesos tipo tándem.³ Por lo que, la síntesis de complejos metálicos con ligantes ditópicos⁴, representa una importante ruta de síntesis para llevar a cabo este tipo de procesos, debido a la potencial cualidad de dichos ligantes para incluir diferentes centros metálicos en su estructura. En el presente proyecto se describe la síntesis y caracterización de complejos de coordinación (Figura 1) y tipo pinza (figura 2) conteniendo iminas fluoradas.

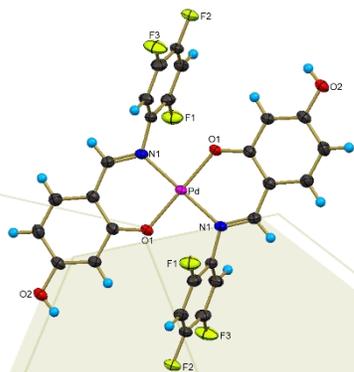


Figura 1. Complejo de coordinación

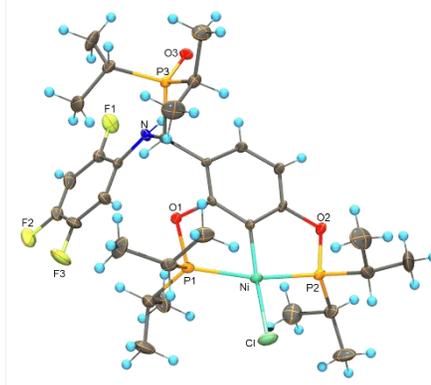


Figura 2. Complejo de tipo pinza

Referencias

1. a) Morales-Morales, D. *Mini Rev. Irg. Chem.* **2008**, 3, 141. b) Morales-Morales, D.; Jensen, C.M. Eds *The Chemistry of Pincer Compounds* Elsevier, Amsterdam, **2007**. c) van der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem Rev.* **2003**, 103, 1759. d) Singleton, J.T. *Tetrahedron* **2003**, 59, 1837.
2. Lide, D.R. (Ed). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 71st Ed, CRC Press, U.S.A. **1991**.
3. a) Goldman, A.S.; Roy, A.H.; Huang, Z.; Ahuja, R.; Schinski, W.; Brookhart, M. *Science* **2006**, 312, 257. 4. a) Reger, D.L.; Pascui, A.E.; Smith, M. D.; Jezierska, J.; Ozarowski, A. *Inorganic Chemistry* **2015**, 54, 1487. b) Kim, T. K.; Lee, K. J.; Choi, M.; Park, N.; Moon, D. *New J. Chem.* **2013**, 37, 4130.

Ligantes tipo pinza ditópicos: estudio de su reactividad frente a metales del grupo del platino

Castillo García Antonio Aldair¹; Pioquinto Mendoza José Roberto¹; Toscano Rubén A¹; Morales Morales David.¹

¹Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Circuito exterior s/n CP 04510, Cd Universitaria, Coyoacán, México D.F.
e-mail damor@unam.mx.

Resumen

En los últimos años el diseño y desarrollo de complejos tipo pinza han tenido gran relevancia dentro de la química organometálica, esto debido a sus notables propiedades¹, siendo la más importante su estabilidad térmica, la cual es vital en procesos con altos requerimientos energéticos, tales como la activación de enlaces C-Cl, en reacciones de acoplamiento cruzado, o la activación de enlaces C-H en alcanos.² La evolución de los procesos catalíticos demandan también una mayor selectividad, además del diseño de nuevos catalizadores capaces de llevar a cabo dos o más procesos en una misma reacción, en otras palabras, realizar procesos tipo tándem.³ De esta manera, la síntesis de complejos metálicos con ligantes ditópicos⁴, representa una importante vía para llevar a cabo este tipo de procesos, debido a la potencial cualidad de dichos ligantes para incluir diferentes centros metálicos en su estructura. En el presente proyecto se reporta la síntesis de complejos tipo pinza (figura 1) con fragmentos altamente funcionalizables, como son los fragmentos derivados del benzimidazol y benzotiazol (figura 2).

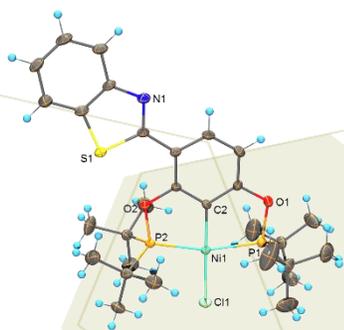


Figura 1

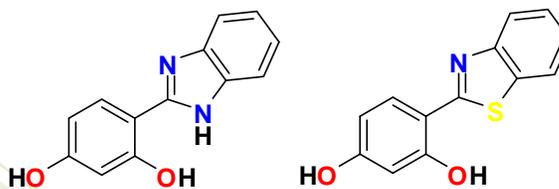


Figura 2

Referencias

1. a) Morales-Morales, D. *Mini Rev. Inorg. Chem.* **2008**, *3*, 141. b) Morales-Morales, D.; Jensen, C.M. Eds *The Chemistry of Pincer Compounds* Elsevier, Amsterdam, **2007**. c) van der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem Rev.* **2003**, *103*, 1759. d) Singleton, J.T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837.
2. Lide, D.R. (Ed). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 71st Ed, CRC Press, U.S.A. **1991**.
3. a) Goldman, A.S.; Roy, A.H.; Huang, Z.; Ahuja, R.; Schinski, W.; Brookhart, M. *Science* **2006**, *312*, 257. b) Rege, D.L.; Pascui, A.E.; Smith, M. D.; Jezierska, J.; Ozarowski, A. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 1487. c) Kim, T. K.; Lee, K. J.; Choi, M.; Park, N.; Moon, D. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 4130.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Compuestos de coordinación con derivados carboxilados de bencimidazoles, estudio de sus propiedades químicas, estructurales y biológicas.

Barrera Guzmán Víctor Adán, Barba Behrens Norah Yolanda, Rodríguez Hernandez Edgar Omar

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F., 04510, México. Tel/fax: +52-55-622-3810, norah@unam.mx

Resumen

Existe un gran número de compuestos de coordinación con el bencimidazol y sus derivados. En los últimos años se ha observado un gran interés en el estudio de compuestos de coordinación a partir de ligantes derivados del bencimidazol y metales de la primera y segunda serie de transición. Un grupo de ligantes con características especiales son los derivados carboxilados, ya que éstos pueden formar compuestos monoméricos y poliméricos en donde el número de ligantes varía al igual que las geometrías que se estabilizan alrededor del ion metálico, todo esto gracias a la presencia de los átomos de oxígeno como donadores de electrones, además del nitrógeno imidazólico del anillo. Recientemente en nuestro grupo de investigación se han logrado sintetizar compuestos de coordinación con derivados bencimidazólicos en la posición del carbono 2, los cuales han demostrado tener actividad biológica tanto microbiana como citotóxica. Cabe destacar que la geometría tetraédrica así como la presencia de halogenuros en la esfera de coordinación demostraron ser factores importantes en la actividad biológica de los complejos. En el presente trabajo se usó el ligante ácido 2-bencimidazolpropiónico (Hbzpr), utilizando como materia prima sales metálicas de elementos de la primera y segunda serie de transición, obteniendo diversos compuestos de coordinación tanto mononucleares como polinucleares, presentando dos modos de coordinación: bidentada (quelato) y tipo puente. Dichos compuestos se caracterizaron por las distintas técnicas espectroscópicas: infrarroja (IR), ultravioleta-visible (UV-Vis-NIR), y difracción de rayos-X (cuando fue posible), así como por análisis elemental y cálculo del momento magnético efectivo. Dichos compuestos por su geometría y el ligante utilizado son buenos candidatos a fármacos en cuanto a actividad citotóxica y/o bactericida.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Late transition metal complexes derived of novel silyl and stannylphosphines: insights into the bonding situation of the hydrogen atoms versus classical coordination

Montiel-Palma, Virginia¹; Cuevas-Chavez, Cynthia¹; Zamora-Moreno, Julio¹; Salazar-Díaz, Jacobo¹; Corona-González, María V.¹; Muñoz-Hernández, Miguel A.; Merino, Gabriel²; Sabo-Etienne, Sylviane³; Grellier, Mary³

¹ Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, México

² Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV Unidad Mérida, km. 6, Antigua Carretera a Progreso, AP 73, Cordemex, Mérida 97310, Yucatán, México

³ Laboratoire de Chimie de Coordination, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4, France

e-mail: vmontiel@uaem.mx

Abstract

We have designed novel robust pincer-like multidentate ligands including one phosphorous atom and from one to three group 14 elements to study their cooperative chemical behaviour in their complexation towards late transition metals. A strategy for the synthesis of a family of multidentate silyl phosphines has been developed and the coordination of the ligands to groups 8, 9, 10 and 11 has been explored. Complexation to Ru and Ir has given access to novel hydride complexes exhibiting varying degrees of non classical sigma Si-H interactions to the metal center. We have demonstrated the nature of the ligands present in the precursors is decisive as either bi(multi)dentate or monodentate coordination has been observed. As expected, the availability of the free electronic pair on the phosphorous atom changes dramatically with the number of group 14 elements present in the ligand, particularly Si, thus greatly influencing the coordinating properties of the resulting ligand. Reversible dihydrogen coordination/decoordination has been a common motive and the fluxional processes of the hydride hydrogens taking place around the metal have been studied by NMR spectroscopy. Replacement of Si by Sn is not straightforward from the synthesis point of view but it has also led to important variations in the chemical properties of the resulting compounds.



RESÚMENES DE QUÍMICA SUPRAMOLECULAR



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Estudio de la interacción entre derivados de azobenceno y éteres corona

Sánchez-Bulás, Tania; Cruz-Vázquez, Octavio; Campos, Myriam; Torres, Luis Alfonso;
Tiburcio, Jorge; Rojas Aguilar; Aarón

Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508,
Col. San Pedro Zacatenco, México D. F.; C.P. 07360.
e-mail: arojas@cinvestav.mx.

Resumen

El reconocimiento molecular es fundamental en las interacciones intermoleculares que resultan entre una molécula anfitrión y otra llamada huésped. Es importante conocer la naturaleza y la magnitud de dichas interacciones para tener una mejor comprensión del complejo supramolecular formado. Los derivados de azobenceno son utilizados en una amplia gama de aplicaciones tanto en la industria como en investigación, al aprovechar la capacidad de fotorespuesta que presentan [1]. Por otro lado, los éteres corona han demostrado importancia en sistemas de coordinación, biológicos y de asociación que podrían ser usados en la industria farmacéutica [2]. En conjunto dichos compuestos son la base de sistemas supramoleculares de interés. El presente trabajo propone el estudio termoquímico sistemático de derivados del azobenceno y éteres corona utilizando técnicas como calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA), y con la finalidad de conocer las interacciones que se presentan en solución entre las especies en estudio, se hace uso de la calorimetría de titulación isotérmica (ITC).

El análisis por DSC mostró que los compuestos utilizados poseen la pureza óptima para realizar el estudio. Los resultados en conjunto por DSC y TGA permitieron derivar la entalpía de cambio de fase sólido-gas ($\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}_{\text{m}}$) indicando los resultados un creciente valor de la entalpía de sublimación al incrementarse el número de grupos éter o incluirse los anillos aromáticos en la estructura molecular, lo que sugiere que las interacciones que rigen la cohesión del sólido son a través de enlaces de hidrógeno y fuerzas de dispersión. Por otra parte, los datos aportados por ITC nos revelaron que en solución se presenta una interacción eficaz entre los éteres corona y los azobencenos, siendo la de mayor magnitud la que se presenta en el sistema 18-corona-6:yoduro de 4-(fenilazo) anilino para el cual $K_a = (3.5 \pm 0.5) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$.

[1] Hamon, F.; Djedaini-Pilard, F.; Barbot, F.; Len, C. (2009). Azobenzene-synthesis and carbohydrate applications. *Tetrahedron*, 65, 10105-10123

[2] Pedersen, C.J. (1967) Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017



RESÚMENES DE CATÁLISIS

Nanopartículas de paladio estabilizadas por alcaloides en glicerol: diseño de materiales catalíticos respetuosos con el medio ambiente

Reina, Antonio¹; Martin, Erika²; Teuma, Emmanuelle¹; Gómez, Montserrat*¹

¹Université de Toulouse, UPS, LHFA, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 9, France and CNRS, LHFA UMR 5069, F-31062 Toulouse Cedex 9, France.

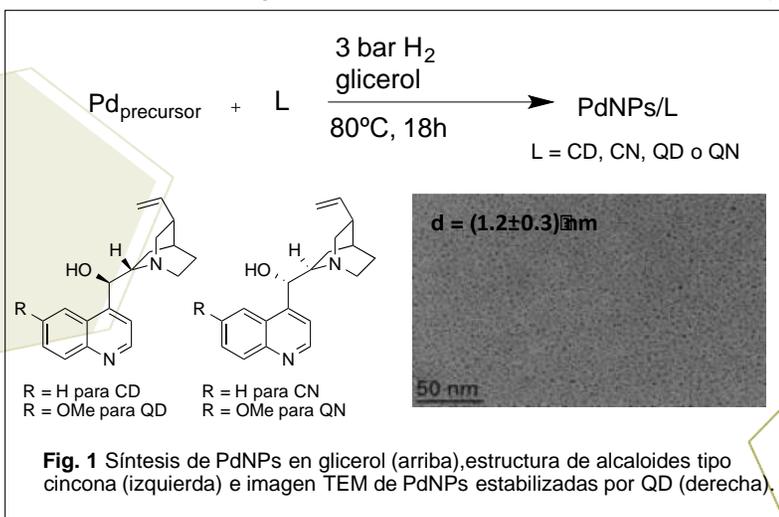
² Depto. de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, 04510, D.F., México

e-mail: reina@chimie.ups-tlse.fr; gomez@chimie.ups-tlse.fr

Resumen

Las nanopartículas metálicas (MNPs) se han convertido en el centro de atención de la comunidad científica debido a sus propiedades y a sus múltiples aplicaciones en microelectrónica, materiales y catálisis entre muchas otras. Recientemente, ha surgido el concepto de “nanocatálisis”, combinación de catálisis coloidal y catálisis basada en la ingeniería de nano-objetos, presentando superficies definidas y control de la composición química en la superficie. Con la finalidad de estabilizar MNPs en disolución, la naturaleza de los ligandos y del disolvente juega un rol esencial para evitar tanto la aglomeración como la lixiviación. El empleo de disolventes orgánicos volátiles (VOCs) conlleva la difícil separación de los productos de la fase catalítica, así como el impacto ambiental. Por su parte, el glicerol, que proviene de la biomasa y se obtiene en grandes cantidades como subproducto en la producción de biodiesel, permite inmovilizar el catalizador, facilitando la extracción de los compuestos orgánicos [1-2].

Nuestro grupo de investigación ha estabilizado PdNPs en glicerol utilizando fosfinas como TPPTS (sal trisódica de tris-(3-sulfofenil)-fosfina) y derivados de PTA (1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano) como estabilizantes, obteniendo resultados destacables para un amplio panel de reacciones (hidrogenación, acoplamiento C-C y C-X...), con rendimientos elevados (>90%) y compuestos orgánicos libres de metal [3-4]. Con el objetivo de emplear ligandos procedentes de la biomasa, substituir las fosfinas y abordar procesos enantioselectivos, se utilizaron alcaloides de tipo cincona como estabilizantes (cinconidina CD, cinconina CN, quinidina QD y quinina QN) para los cuales se obtuvieron partículas pequeñas (entre 0.8 y 2nm) y bien dispersas (Fig. 1).



La reactividad de estos nanomateriales en procesos de hidrogenación ha resultado ser similar a la observada para PdNPs estabilizadas con fosfinas. En este trabajo presentaremos la síntesis y caracterización (RMN, IR, MET, DRX) de PdNPs estabilizadas con alcaloides en glicerol y algunos resultados en aplicaciones catalíticas.

Referencias

- [1] Chahdoura, F., Favier, I., Gómez, M. *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 10884-10893
- [2] Díaz-Álvarez, A.E., Francos, J., Lastra-Barreira, B., Crochet, P., Cadierno, V. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 6208-6227.
- [3] Chahdoura, F., Pradel, C., Gómez, M. *Adv. Synth. Catal.*, **2013**, *355*, 3648-3660.
- [4] Chahdoura F., Mallet-Ladeira, S., Gómez, M. *Org. Chem. Front.*, **2015**, *2*, 312-318 (Portada).

Complejos de iridio con ligantes nitrogenados y su aplicación en catálisis por transferencia de hidrógeno

Ibarra-Vázquez, María Fernanda¹; Villagómez-Vega, Lidia E.¹; Velázquez-Ordóñez, Celso²; Manríquez-González, Ricardo³; Alvarado-Rodríguez, José Guadalupe⁴; Cortes-Llamas, Sara A.¹; Rangel-Salas, Irma Idalia¹.

¹Dpto. Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421 Olímpica, 44330, Guadalajara, Jalisco, México.

²Dpto. de Madera, Celulosa y Papel, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Km 15.5, Autopista Guadalajara- Nogales, Predio las Agujas, 45020, Zapopan, Jal., México.

³Dpto. de ciencias naturales y exactas, CUValles, Universidad de Guadalajara, Carr. Guadalajara- Ameca Km.45.5, 46600, Ameca, Jalisco, México.

⁴Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Universitaria, km 4.5 Carretera Pachuca-Tulancingo, 42184, Pachuca, Hgo., México.

e-mail: iirangel@yahoo.com.mx

Resumen

Existe una gran variedad de ligantes utilizados exitosamente para la formación de complejos organometálicos con metales de transición, entre los más comunes se encuentran los carbenos N-Heterocíclicos (NHCs) y algunos triazenuros, muchos de los complejos reportados, principalmente con metales como el iridio, rodio y rutenio son estables al aire y han sido utilizados para llevar a cabo reacciones de hidrogenación, el cual es uno de los métodos más eficaces para la reducción de dobles enlaces del tipo: C=C, C=O y C=N de una gama de sustratos muy grande.^{1,2,3}

En este trabajo se presenta un estudio comparativo de cuatro complejos triazenuro y cuatro complejos carbenos NHC's de iridio, en donde se han utilizado como promotores catalíticos en reacciones de hidrogenación por transferencia, la principal finalidad es la de generar alcoholes a partir de cetonas.

Por medio de los análisis realizados por RMN-¹H y CG/MS como pruebas preliminares se han obtenido resultados alentadores, principalmente para la reducción de dos sustratos: ciclohexanona y acetofenona.

Los complejos triazenuro han demostrado su capacidad y potencial catalítico, logrando para la reducción de ciclohexanona valores de TOF de hasta 57h⁻¹ con 65% de conversión y para la reducción de acetofenona mostraron ser muy activos con un porcentaje de hasta 96% de conversión a 5 horas de reacción; los complejos NHCs, sintetizados *in situ* han mostrado valores de TOF para la conversión de acetofenona a 1-feniletanol de 21h⁻¹ logrando un 42% de conversión.

¹Cornils, B.; Herrmann, W. A. (eds), *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*, 2002, 2nd edn. VCH, Weinheim.

²Vries, J. G.; Elsevier, C. J. *The handbook of homogeneous hydrogenation*, 2007, VCH, Weinheim.

³Sakaguchi, S.; Yamaga, T.; Ishii, Y. *J. Org Chem.* 2001, 66, 4710-4712



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis y actividad catalítica de un compuesto de rodio (I) con trifenilfosfina y un carbeno *N*-heterocíclico funcionalizado con urea como ligantes

Barrueta Morales, Horacio Marcelo; Rivera Martínez, María Guillermina¹

¹Laboratorio de Química Inorgánica, Unidad de Investigación Multidisciplinaria, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, campo 4, UNAM. Km. 2.5 de la Carretera Cuautitlán-Teoloyucan, San Sebastián Xhala, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México, C.P. 54714.
e-mail: grm@unam.mx

Resumen

Teniendo como antecedente en los trabajos de nuestro grupo de investigación que los compuestos neutros [Rh(COD)(CNH)Cl] (COD=1,5-ciclooctadieno, CNH=carbeno *N*-heterocíclico), presentan una baja actividad catalítica, se sintetizó el complejo iónico con trifenilfosfina y un carbeno *N*-heterocíclico funcionalizado con urea como ligantes de fórmula [Rh(COD)(CNH)PPh₃]SO₃CF₃. En la síntesis se observó una reacción de óxido-reducción alterna, a pesar de utilizar atmósfera inerte, sin embargo, se logró purificarlo con éxito, como se demuestra en la caracterización por resonancia magnética multinuclear (¹H, ³¹P y ¹³C), análisis elemental y espectrometría de masas. Se realizaron pruebas de actividad catalítica en la reacción de hidrosililación de una cetona α, β-insaturada con trietilsilano. Adicionalmente, se sintetizaron dos complejos de rodio iónicos análogos, uno funcionalizado con amida y otro no funcionalizado, de acuerdo al método reportado por nuestro grupo de investigación; también fueron usados como catalizadores en la reacción de hidrosililación mencionada, para su comparación con el funcionalizado con urea. Los tres catalizadores mostraron una selectividad similar, pero una mejora en la actividad catalítica fue presentada por el complejo funcionalizado con urea.

Efecto aniónico en la reacción de hidrosililación catalítica de estireno y pentafluoroestireno

Rodríguez Molina, José Manuel; Rivera Martínez, María Guillermina¹

¹Laboratorio de Química Inorgánica, Unidad de Investigación Multidisciplinaria, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, campo 4, UNAM. Km. 2.5 de la Carretera Cuautitlán-Teoloyucan, San Sebastián Xhala, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México, C.P. 54714.
e-mail: grm@unam.mx

Resumen

Se desarrollaron experimentos de hidrosililación catalítica de vinilbencenos con trietilsilano, particularmente pentafluoroestireno y estireno; utilizando catalizadores organometálicos de rodio con trifenilfosfina y carbenos *N*-heterocíclicos como ligantes y como aditivos diferentes sales iónicas: tetrafluoroborato de sodio (NaBF₄), tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de sodio (NaBARF) y tetrafenilborato de sodio (NaTFB)). Se utilizaron como precursores catalíticos complejos de fórmula general [Rh(COD)(CNH)Cl] (COD=1,5-ciclooctadieno, CNH=carbeno *N*-heterocíclico); los cuales en presencia de triflato de plata y trifenilfosfina forman complejos con fórmula general [Rh(COD)(CNH)(PPh₃)]SO₃CF₃, se estudiaron dos diferentes carbenos uno “fluorado” y otro “no fluorado”. Los resultados obtenidos con el catalizador “fluorado” y el “no fluorado”, mostraron una selectividad similar en conjunto con cada una de las 3 sales, aunque diferentes entre ellas. En contraste, si existe un efecto de la sal en la actividad catalítica de la reacción de hidrosililación de pentafluoroestireno, siendo la sal NaTFB quien da rendimientos inferiores al 100%, contrario a los casos con NaBF₄ y NaBARF que después de dos horas de reacción dan 100% de rendimiento. En el caso de estireno, también hay similar selectividad con los dos catalizadores, pero diferente actividad con cada una de las sales utilizadas como aditivos. Sin embargo, la interacción de la sal con los sustratos se hace evidente, ya que NaBF₄ presenta una selectividad invertida a la observada con pentafluoroestireno, como consecuencia de la diferente polaridad del anillo aromático. La actividad catalítica vario dependiendo de la sal agregada como aditivo, cuando se usa NaBF₄ la reacción de hidrosililación de estireno, se lleva a cabo en una hora, con NaBARF 2 horas, y con NaTFB más de 2 horas, dando rendimientos menores al 100% en 2 horas (67.7-71.7%).

Síntesis de catalizadores núcleo-coraza $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Pt}/\text{C}$ para aplicación como cátodos en celdas de combustible con alta tolerancia a la presencia de etanol

Sánchez-Padilla, Nora M.¹; Montemayor, Sagrario M.²; Rodríguez-Varela, F.J.¹

¹Programa de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía, Cinvestav Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México

²Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna No. 140, Col. San José de los Cerritos, 25294 Saltillo, Coahuila, México².

e-mail: javier.varela@cinvestav.edu.mx.

Resumen

En este trabajo se sintetizó un catalizador con estructura núcleo-coraza de tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Pt}/\text{C}$, donde C es Vulcan XC-72, siguiendo una ruta de síntesis de dos etapas. La primera etapa es la obtención del núcleo de óxido de hierro por un método de coprecipitación modificado para incluir ácido cítrico como surfactante. La segunda etapa, consiste en la deposición de la coraza de Pt, para lo cual se utilizó el método de impregnación-reducción, utilizando NaBH_4 como agente reductor. Mediante difracción de rayos-X se confirmó la presencia de las fases cristalinas de interés en el material sintetizado: i) Fe_3O_4 , un óxido de hierro con estructura cúbica tipo espinela inversa y ii) Pt, un metal con estructura cúbica centrada en las caras. El tamaño de cristalita para Pt, calculado en el pico (111), mediante la ecuación de Scherrer fue de 4.3 nm, mientras que para Fe_3O_4 , calculado en el pico (311), fue de 8 nm. La evaluación electroquímica se realizó en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M) y alcalino (KOH 0.5M). El material mostró alta actividad electroquímica para la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO), entregando densidades de corriente similares a la de un catalizador monometálico (Pt/C) sintetizado con fines comparativos. Además, el material núcleo-coraza mostró alta tolerancia a la presencia de etanol en el cátodo. En medio ácido se observó desplazamiento del potencial de inicio de la RRO y densidades de corriente asociadas al proceso de oxidación del etanol más pequeñas en comparación con Pt/C. En medio alcalino las regiones cinética y mixta de las curvas de polarización de la RRO no se ven afectadas por la presencia de dicho combustible. La alta actividad catalítica mostrada por este catalizador puede ser atribuida a la formación de la estructura núcleo-coraza del material y a la optimización del uso del Pt debido a este arreglo.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Estudio de la desorción de catalizadores zirconoceno soportados sobre sílica en la polimerización de etileno

Comparán-Padilla, Víctor E.¹; Pérez-Camacho, Odilia¹; Cadenas-Pliego, Gregorio¹; Collins, Scott²

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna H. 140, San José de los Cerritos, Saltillo, C.P. 25294, Coahuila, México.

²Department of Chemistry, University of Victoria, Victoria, BC Canada.
e-mail: victor.comparan@ciqa.edu.mx.

Resumen

Los catalizadores basados en metallocenos han contribuido al desarrollo de nuevos polímeros, ya que combinan alta actividad catalítica con excelente estereorregularidad^[1] produciendo poliolefinas de diferentes grados, con microestructura y peso molecular controlados.^[2] Con el fin de ser utilizados en procesos a nivel industrial, los metallocenos han sido heterogenizados en soportes inorgánicos.^[3] La sílica porosa (SiO₂) ha mostrado ser uno de los mejores soportes para catalizadores metallocenos, sin embargo, la desorción del catalizador durante el proceso de polimerización, es la principal desventaja de este método, afectando la morfología y densidad de masa del polímero, debido a que el catalizador que pasa a la fase homogénea forma partículas de polímero de muy baja densidad de masa aparente “finos”.^[4]

El propósito de este trabajo es estudiar y cuantificar el efecto del “leaching” o desorción de los complejos (ⁿBuCp₂ZrH₃AlH₂) y (ⁿBuCp₂ZrCl₂) soportados sobre sílica, en la polimerización de etileno en “slurry” o suspensión.

Ambos sistemas catalíticos fueron soportados a diferentes relaciones Al:Zr sobre SiO₂, previamente modificada con MAO, con base al método reportado para metallocenos clásicos,^[3] donde su desorción o “leaching” se midió de acuerdo a la actividad catalítica mostrada por los sistemas previamente filtrados. El comportamiento del aluminohidruro de zirconoceno difiere de su precursor dicloruro de zirconoceno, en la polimerización de etileno, ya que el aluminohidruro es significativamente más activo y permite obtener polietileno con mayor peso molecular. Por otra parte, la desorción de ambos complejos es muy similar, cuando son probados en reacciones de polimerización de etileno a condiciones similares. La activación de ⁿBuCp₂ZrCl₂ con MAO se estudió adicionalmente, utilizando la técnica de espectrometría de masas por ionización en electrospray (ESI MS).

[1] A. Carrero, R. Van Grieken, I. Suárez, B. Paredes, *Polym. Eng. Sci.*, 48 (2008) 606-616.

[2] W. Kaminsky, *Macromolecules*, 45 (2012) 3289-3297.

[3] M. R. Ribeiro, A. Deffieux, M. F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 1224-1237.

[4] J. P. J. Turunen, T. T. J. Pakkanen, *Appl. Polym. Sci.*, 100 (2006) 4632-4635.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Soportes poliméricos para la heterogenización de aluminohidruros de zirconocenos.

Zertuche-Martínez, Sergio A,¹ Peralta Rodríguez, René D.,¹ García Zamora, Maricela,¹ Pérez Camacho, Odilia.¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermsillo 140, Col. San José de los Cerritos Saltillo, C.P 25294, Coahuila, México

Email: sergio_checo30@hotmail.com

Resumen

En las últimas décadas, se han logrado considerables avances en la polimerización de olefinas, en vista de sus innumerables aplicaciones. Mucho se debe al implemento de nuevos sistemas catalíticos, que producen polímeros con características fisicoquímicas mejoradas. Una morfología adecuada de los polietilenos de alta densidad se ha logrado con catalizadores basados en metalocenos, heterogenizados en diferentes tipos de compuestos inorgánicos, los cuales tienen cierta concentración de grupos OH donde se ancla el metaloceno mediante interacciones electrostáticas, formando la especie activa. Otro tipo de soportes utilizados en la inmovilización de metalocenos son orgánicos basados en polímeros entrecruzados y funcionalizados.¹ En el presente trabajo, se sintetizaron partículas esféricas de poli(estireno-ácido acrílico) entrecruzadas con divinilbenceno (PS-DVB-AA) las cuales se utilizaron como soportes de derivados de metalocenos, para la polimerización y copolimerización de etileno y 1-hexeno. Las partículas esféricas de PS-DVB-AA se obtuvieron mediante polimerización en miniemulsión, con diámetros promedio de 61.9 ± 2 nm. El aluminohidruro de zirconoceno soportado, $(nBuCp)_2ZrH_3AlH_2/MAO/P(S-DVB-AA)$, se probó en la polimerización y copolimerización de etileno y 1-hexeno, mostrando actividades catalíticas altas (1,000-2,600 KgPE/mol Zr*h), los polietilenos obtenidos se caracterizaron mediante RMN de ¹³C, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y los pesos moleculares fueron calculados mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

1. - Markus Kappler; Svetlin Nenov; Till Diesting; Klaus Miillen., *Macromol. Sym*, **2007**, 260, 90-97

Complejos de Zn(II) y Al(III) con un ligante tridentado base de Schiff H₂-ONO y su actividad en la ROP de *rac*-lactida

Rufino Felipe, Ernesto¹; Muñoz Hernández, Miguel Ángel*¹, Guerrero Ramírez, Luis Guillermo²

¹Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos 62209, México

²Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, Boulevard Marcelino García Barragán 1421, Guadalajara, Jalisco, 44430, México.
e-mail: mamund2@uaem.mx.

Resumen

Se presentarán los resultados recientes en nuestro grupo de investigación relacionados con la síntesis, caracterización espectroscópica (IR, RMN multinuclear) y estructural por difracción de rayos X de monocristal de complejos de Zn(II) y Al(III) soportados por un ligante base Schiff H₂-ONO. Los complejos de Zn(II) son binucleares o tetranucleares con sustituyentes alquilo o alquilo y alcóxido sobre el metal. En los complejos tetranucleares se observó la activación de O₂ para generar enlaces alcóxido. Una ruta directa partiendo de un precursor de zinc alquilo-alcóxido generó la especie en la que se activó el O₂. Los complejos de Al(III) dependiendo del precursor de aluminio y las condiciones de reacción son mononucleares, binucleares o trinucleares. Los sustituyentes metilo-cloruro generaron especies catiónicas, y los alquilo y alcóxido especies neutrales. Todos los complejos se probaron en la ROP de la *rac*-lactida para generar PLA's.

Polimerización radicalica de estireno catalizada por el complejo $Cp^*RuCl_2P[4-C_6H_4-(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3]_3$ y AIBN en $scCO_2$

Rosales-Velázquez, Claudia Patricia;¹⁾ Torres-Lubián, José Román;¹⁾ Maldonado-Textle, Hortensia;¹⁾ Saldívar-Guerra, Enrique.²⁾

1) Departamento de Síntesis de Polímeros, claudia-rosales@hotmail.com; roman.torres@ciqa.edu.mx; hortensia.maldonado@ciqa.edu.mx 2) Departamento de Procesos de Polimerización, enrique.saldivar@ciqa.edu.mx;; Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo Coah., C.P. 25294, México.

Resumen

El dióxido de carbono alcanza el estado supercrítico ($scCO_2$) cerca de temperatura ambiente ($T_c = 31.2^\circ C$) y a una presión relativamente moderada (73.8 bar). El $scCO_2$ presenta varias ventajas de transferencia de masa sobre los disolventes orgánicos convencionales debido a: difusividad parecida a la de los gases, baja viscosidad y baja tensión superficial. El uso de $scCO_2$ como medio de polimerización tiene ventajas importantes además de considerarse un disolvente amigable con el medio ambiente.¹

Estudios sobre polimerización radicalica controlada (ATRP) y sus variantes (ARGET, ICAR, REVERSE), conducidas en $scCO_2$ son escasos, no obstante el interés por usar este disolvente “verde” en las polimerizaciones radicalicas controladas está creciendo, algunos reportes recientes en el área son; la síntesis de poli(2,2,2-trifluoroetil metacrilato) por ATRP,² la síntesis de poli(metil metacrilato) (PMMA) por ATRP usando un catalizador ligado a un polímero que presenta una función dual; la complejación al metal y la estabilización de la partículas de PMMA en crecimiento,³ y la síntesis de un copolímero de injerto bien definido de P(MMA-co-HEMA) con poli(ϵ -caprolactona) por ATRP en $scCO_2$ en conjunción con polimerización por apertura de anillo vía enzimática.⁴

En este trabajo se presentan los resultados de la polimerización de estireno en dispersión en $scCO_2$ vía ATRP inversa, catalizada con el complejo paramagnético $Cp^*RuCl_2P[4-C_6H_4-(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3]_3$ (**1**), AIBN como iniciador y el copolímero en bloque poli(estiren-tridecafluoro octilmetacrilato) (PSt-b-PTDFM) como estabilizador estérico de la dispersión.

- (1) Canelas, D. A.; Betts, D. E.; DeSimone, J. M. *Macromolecules* **1996**, 29, 2818.
- (2) Grignard, B.; Calberg, C.; Jerome, C.; Wang, W.; Howdle, S.; Detrembleur, C. *Chemical Communications* **2008**, 5803.
- (3) Grignard, B.; Jerome, C.; Calberg, C.; Jerome, R.; Wang, W.; Howdle, S. M.; Detrembleur, C. *Chemical Communications* **2008**, 314.
- (4) Villarroya, S.; Zhou, J.; Thurecht, K. J.; Howdle, S. M. *Macromolecules* **2006**, 39, 9080.



RESÚMENES DE QUÍMICA BIOINORGÁNICA



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} derivados del tioconazol

Crisóstomo Lucas, C., Barba Behrens, N.

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, 04510, México, D.F.

carmelacrisostomo@yahoo.com.mx
norah@unam.mx

Resumen

El diseño de una variedad de compuestos de coordinación derivados de bencimidazol e imidazol, son de interés ya que estas moléculas se han coordinado a diferentes metales de transición lo cual es relevante ya que dependiendo del centro metálico, se observa distinta reactividad y actividad biológica de dichos compuestos.

En el caso particular de derivados de imidazoles, los nitroimidazoles como metronidazol, tinidazol, ornidazol, secnidazol han sido ampliamente estudiados ya que estos compuestos pueden actuar como ligandos quelatos dependiendo del sustituyente que contenga en anillo.

Otro tipo de imidazoles utilizados son el fluconazol, miconazol, butoconazol, clotrimazol y tioconazol, este grupo de imidazoles son componentes de fármacos empleados para el tratamiento de la Candidiasis Vulvovaginal (VCC) que es una infección vaginal causada por el hongo *Candida albicans*.

Para el caso particular del tioconazol, es el ingrediente principal de medicamentos para tratamientos de hongos y bacterias, sin embargo, existen pocos ejemplos de compuestos de coordinación derivados de este ligando.

El presente trabajo muestra la síntesis de compuestos de coordinación de Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} derivados de tioconazol que posteriormente puedan funcionar como agentes anticancerígenos, antifúngicos y antibacterianos.

AGRADECIMIENTOS: Al apoyo otorgado al proyecto **DGAPA IN222713**

Mineralización de tejidos biológicos mediante soluciones ~1 M de ácido silícico puro

Hidalgo-López, Marco Antonio¹, Salazar-Hernández, Ma. Mercedes²; González-García Gerardo¹; Gutiérrez, J. Alfredo¹

¹Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato. Col. Noria Alta. Guanajuato, Gto., 36050

²Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, División de Ingenierías. Universidad de Guanajuato. Col. San Javier, Guanajuato, Gto., 36000
e-mail: jagutier@ugto.mx

Resumen

Los tejidos biológicos presentan elaboradas micro estructuras con conductos que permiten realizar varias funciones vitales para los organismos vivos, como son la distribución de fluidos, soporte, morfología exterior, etc. Estas intrincadas microestructuras se pueden aprovechar como moldes para preparar materiales rígidos inorgánicos donde queden preservadas las característica fibrosas, laminares o porosas de los mismos que podrían impartir al material inorgánico alguna propiedad fisicoquímica interesante, derivada de los fenómenos texturales inherentes, tales como área superficial, tamaño y volumen de los poros, etc. Para preparar materiales inorgánicos ya se han venido aprovechando como moldes diversos tejidos de organismos, tales como flagelos microbianos, alas de mariposas o fibras vegetales como el algodón. En el presente trabajo se obtienen soluciones de ácido silícico 1 M eluyendo ortosilicato de sodio en una columna empacada con una resina ácida DOWEX 50WX8-100; la concentración del ácido silícico se determinó gravimétricamente como SiO₂. Se estudió la cinética de polimerización de la solución, encontrando que es de orden 2 (cuantificación espectrofotométrica de Si(OH)₄ a lo largo de 100 horas). Con estas soluciones se pueden mineralizar (silicificar) diversos tejidos: perocardio bovino (PB), caña de maíz (CM), caña de sorgo (CS), caña de girasol silvestre (GS), madera (MD), algodón (AL) y papel filtro (PF). Los tejidos se sumergen en la solución de ácido silícico por periodos de alrededor 42 h, seguidas por un lavado abundante con agua destilada y secado a 60 °C por 24 h, para finalizar con una calcinación a una rampa de calentamiento de 2°C/min a 500 o 600 °C por 3 h, para eliminar la materia orgánica. Los materiales de sílice se caracterizaron por SEM y espectroscopia infrarroja con trasformada de Fourier mostrando en todos los casos las señales características de la sílice pura: 800cm⁻¹(v_{sim} Si-O-Si), 1090cm⁻¹(v_{asim} Si-O-Si). Los materiales se analizaron mediante adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K:

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ /g)
CS	12.76	4.58	0.014
CM	25.54	3.07	0.022
GS	4.09	10.83	0.015
PF	227.21	2.94	0.142
AL	358.29	2.12	0.056
MD	178.01	3.50	0.175



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Estudios electroquímicos y espectroscópicos de compuestos de coordinación de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) con tinidazol

Castro Ramírez, Rodrigo¹; Zimmerman, Mathew²; Brumaghim, Julia²; Barba Behrens, Noráh Y.¹

¹Depto. Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Coyoacán, México D. F., 04510, México.

²Chemistry Department, Clemson University, Clemson, SC 29634-0973, U.S.A.
e-mail: norah@unam.mx.

Resumen

El tinidazol (1-(2-etilsulfoniletil)-2-metil-5-nitro-imidazol) es ampliamente utilizado como agente antiparasitario gracias a la posibilidad de generar especies reactivas de oxígeno (ROs)^[1]. En el presente trabajo se muestran compuestos de coordinación de metales de transición encontrados en sistemas biológicos, como son, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) con el tinidazol. Los compuestos sintetizados fueron caracterizados empleando diversas técnicas analíticas y espectroscópicas, mostrando una gran diversidad estructural determinada, principalmente, por la sal metálica empleada. Las estructuras de rayos X muestran gran diversidad en la geometría de los compuestos y las interacciones inter e intramoleculares, reportadas previamente^[2]. Por otro lado, se emplearon técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica y diferencial de pulsos para determinar la generación de las especies reactivas de oxígeno tanto en el tinidazol como en los compuestos de coordinación. Los estudios electroquímicos aunados a pruebas de interacción con el ADN por electroforesis en gel sugieren una considerable sinergia de efectos entre el centro metálico empleado y el tinidazol, pudiendo esto ser indicativo de una importante actividad antineoplásica.

[1] G. Reysset. *Anaerobe*. 1996, 2, 59-69.

[2] I. Alfaro-Fuentes; H. López-Sandoval; E. Mijangos; A. M. Duarte-Hernández; G. Rodríguez-López; M. I. Bernal-Uruchurtu; R. Contreras; Angelina Flores-Parra; N. Barba-Behrens, *Polyhedron*. 2014, 67, 373-380.

Se agradece al proyecto CONACyT CB2012-178851 por el apoyo.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis de Silicato de Calcio Hidratado Mediante Intercambio Iónico. Evaluación de su Bioactividad In Vitro

Estrada Flores, Sofía¹; Martínez Luévanos, Antonia¹; García Lobato, Marco Antonio¹

¹Departamento de Materiales Cerámicos de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Boulevard Venustiano Carranza esquina con Ing. José Cárdenas Valdés, Col. República, C.P. 25280, Saltillo Coahuila, México

e-mail: sofiaestrada@uadec.edu.mx.

Resumen

En la actualidad, el desarrollo de nuevos materiales cerámicos es un campo altamente investigado, destacando el área de los silicatos de calcio cuya importancia radica en sus aplicaciones como biocerámico, entre otras. Por esta razón, en el presente trabajo se investiga sobre la síntesis de silicato de calcio hidratado (SCH) y su evaluación como material bioactivo. La síntesis del SCH se llevó a cabo mediante el método de hidrólisis e intercambio iónico partiendo de soluciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y Na_2SiO_3 , el test de bioactividad se realizó siguiendo el método de inmersión en SBF. El producto fue caracterizado por FTIR-ATR, MEB y DRX, así como adsorción/desorción de gases (N_2) por la técnica BET. Después de las pruebas de bioactividad, la muestra se caracterizó por FTIR-ATR y MEB. Los resultados de la caracterización química y estructural de la muestra indican la formación de un silicato de calcio hidratado; por otra parte, los resultados de las pruebas de bioactividad corroboran el carácter altamente bioactivo del material sintetizado.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Obtención de un Silicato de Calcio Hidratado por Síntesis Mecanoquímica

Herrera Alonso, Alejandra Estefanía¹; Martínez Luévanos, Antonia¹

¹ Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Coahuila
José Cárdenas Valdez s/n, Col. República Oriente, Saltillo, Coahuila de Zaragoza
Correo electrónico: alejandra_herrera_alonso@uadec.edu.mx.

Resumen

El silicato de calcio es un material con diversas aplicaciones, por ejemplo, en el área biomédica, para la implantes dentales y en osteointegración, y en el área de la construcción. Debido a sus buenas propiedades de alta bioactividad y biocompatibilidad, se tiene un gran interés en su obtención por diversos métodos de síntesis. En este trabajo se realizó la síntesis de un silicato de calcio hidratado por el método de mecano-síntesis a partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ y NaSiO_3 ; se evaluó el efecto del tiempo de molienda y la cantidad de agua adicionada en la síntesis sobre la composición química y estructura del producto obtenido. Mediante FTIR-ATR y Difracción de Rayos X se determinó que la cantidad de agua afecta en la composición química y estructura cristalina del silicato de calcio obtenido.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad antiproliferativa de complejos de cobre (II) de aminas y amidas derivadas del citral y ácido geránico

Morales Chávez, Sergio D.¹; Robles Zepeda, Ramón E.²; Gálvez Ruiz, Juan C.³

¹Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales. ²Departamento de Ciencias Químico Biológicas. ³Departamento de Ciencias de la Salud, Universidad de Sonora, México.
e-mail: sergiod.moralesc@hotmail.com

Resumen

En la actualidad el cáncer es uno de los padecimientos más importantes a nivel mundial, y día a día se realiza la búsqueda de nuevas alternativas para combatir esta enfermedad. En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de ligandos bidentados derivados de dos productos naturales, el citral y el ácido geránico, y la formación de sus complejos de cobre (II). Actualmente se han obtenido cuatro derivados del citral, dos iminas y dos aminas, y tres del ácido geránico del tipo amida, estas a partir de las diaminas; etilendiamina, fenilendiamina y ciclohexanodiamina. Todos los ligandos fueron caracterizados por RMN e IR, y evaluados sobre distintas líneas celulares cancerosas humanas y de ratón, donde presentaron IC_{50} entre 3 y $30\mu M$. Hasta el momento se han obtenido los complejos de cobre (II) de las aminas derivadas del citral, las cuales se caracterizaron por medio de UV-Vis e IR, indicando la formación de estas y la coordinación por parte de los grupos amina de los ligandos, al observarse un desplazamiento de las bandas NH de los ligandos de 3321 a 3214 cm^{-1} . Las modificaciones realizadas sobre el citral y ácido geránico, las cuales presentan una $IC_{50} > 70\mu M$, han sido positivas al aumentar su actividad antiproliferativa.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis y caracterización de nanopartículas mesoporosas de silicio modificadas con un poli(β -amino ester) sensible al pH para la encapsulación y liberación controlada de fármacos de uso oncológico

Talavera-Pech, William Alejandro¹, Quintana-Owen, Patricia², Vilchis Nestor, Alfredo Rafael³,
Ávila-Ortega, Alejandro¹, Esparza-Ruiz, Adriana^{1*}

¹Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Yucatán (UADY), Periférico Norte Km 33.5
Tablaje Catastral 13615, Chuburna de Hidalgo Inn 97203, Mérida, Yucatán.

²Centro de Investigación y Estudios Avanzados, unidad Mérida. Antigua carretera a Progreso Km 6, Cordemex, 97310 Mérida,
Yucatán.

³Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atzacmulco, Estado de México
e-mail: wil.atp@gmail.com y adriana.esparza@correo.uady.mx

Resumen

Las nanopartículas mesoporosas de silicio (NMS) se caracterizan por poseer elevado volumen de poro ($> 1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), elevada área superficial ($> 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), baja toxicidad, biodegradabilidad y facilidad de funcionalización, lo cual simplifica su modificación para hacerlas sensibles a estímulos presentes en las células con cáncer o externos, por lo cual han llamado la atención para la creación de sistemas de liberación controlada. Por otro lado, los poli(β -amino ester) son buenos candidatos para la modificación de las nanopartículas de silicio debido a que se ha encontrado que son biocompatibles y biodegradables, además de que a pH fisiológico permanece sólido, estable, mientras que a pH's más bajos (6.5 como en el ambiente cancerígeno) el polímero se solubiliza y puede liberar el fármaco. En este trabajo de investigación se obtuvieron nanomateriales mesoporosos de silicio por el método sol-gel modificados con poli(β -amino ester) que servirán para encapsular y liberar fármacos anticancerígenos. Se presentaran los resultados de su síntesis con 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES) para la funcionalización de las NMS (AP-NMS), modificación que será útil para la posterior síntesis en su superficie con un poli(β -amino éster). Las AP-NMS fueron caracterizadas fisicoquímicamente por adsorción-desorción de nitrógeno, XRD, SAXS, FTIR, TEM, EDS; y térmicamente por análisis elemental por combustión y TGA.

Inmovilización de la enzima *horseradish peroxidase* (*hrp*) en matrices de sílice obtenidas a partir de ácido silícico mediante un proceso sol-gel

Zamarripa Torres, Rubén Emilo¹; García de la Rosa, Luis Ángel¹; Gutiérrez, J. Alfredo².

¹Unidad Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Guanajuato del IPN, Av. Mineral de Valenciana No. 200, Industrial Puerto Interior, Silao, Gto., 36275

²Departamento de Química, DCNE, Universidad de Guanajuato. Noria Alta s/n. Guanajuato, Gto., 36050.
e-mail: jagutier@ugto.mx

Resumen

Hay un creciente interés en la inmovilización de enzimas en matrices inertes debido a los beneficios que esto representa con respecto a sus formas nativas: mejora su estabilidad, posibilidad de reutilización, fácil separación del medio de reacción y cierta protección contra alteraciones en su ambiente (pH, temperatura, desnaturalización, resistencia mecánica, etc.). Las enzimas inmovilizadas encuentran cada vez más aplicaciones en campos como los biosensores y reactores enzimáticos, sin embargo, hay algunos problemas en ciertos materiales para la inmovilización de enzimas, como son la pérdida de la actividad enzimática dentro de la matriz huésped y su porosidad que debe permitir la entrada del sustrato y salida de productos y a la vez evitar que la enzima se pierda por lixiviación. En ese sentido, los materiales basados en sílice han adquirido gran popularidad en los últimos años como una prometedora matriz para la inmovilización de enzimas y su aplicación principalmente como biosensores; la sílice es químicamente robusta, hidrofílica, buena resistencia mecánica y estabilidad térmica comparadas con la mayoría de los polímeros orgánicos y su síntesis es económica; igualmente, puede funcionar como reservorio de agua, ayudando esto a mantener la actividad biológica no sólo de enzimas, sino también de anticuerpos y células que pueden también ser encapsuladas en este material. En este trabajo se estudió el efecto de la sílice como matriz huésped de la enzima *horseradish peroxidase*, (HRP; peroxidasa de rábano), utilizando como fuente de sílice a soluciones de ácido silícico $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ puro ~ 0.8 M obtenido de silicato de sodio (Na_4SiO_4), mediante intercambio iónico en columna. Una solución de HRP en un medio buffer de fosfatos (0.1 M, pH 7.0) se disuelve con la solución pregelificada (48, 72, 96 horas) de ácido silícico y se deja gelificar 24 horas más, tras lo cual se seca a TA con alto vacío. La actividad enzimática de HRP/ SiO_2 se estudia colocando 5 mg del material en contacto con 3 mL de solución acuosa de 2-aminofenilamina.2HCl (AFA.2HCl) y 3 gotas de H_2O_2 al 3%; se monitorea por colorimetría durante 600 segundos el crecimiento de una señal a λ_{max} 485 nm que corresponde al producto de la oxidación de AFA contrastando con un blanco (sílice pura) y HRP pura. De lo anterior se pueden destacar los siguientes resultados: 1) HRP/ SiO_2 tiene la actividad enzimática de la HRP libre, aunque más lenta por el encapsulamiento. 2) Bajo varios tiempos de pre-gelificado del ácido silícico antes de mezclar la solución de HRP, los mejores resultados se obtienen con 96 horas. 3) Es posible controlar la velocidad de reacción enzimática al variar la relación molar HRP a SiO_2 4) La actividad enzimática de HRP/ SiO_2 disminuye tras varios meses en refrigeración a 5 °C, en algunos casos baja un 44% tras 6 meses, y en otros llega a ser de sólo un 10 % tras 9 meses.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis y Evaluación de la actividad antibacteriana de 3 derivados de la 2- furaldehído tiosemicarbazona 5 sustituidos con trifluorometilfenolatos y sus compuestos de coordinación con Cu²⁺ en ensayo con *Staphylococcus aureus* y *Escheria coli*

Moreno Rodríguez, Adriana¹, Bautista Martínez, Juan Luis¹, Torrens Miquel, Hugo²

¹Área de Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma “Benito Juárez” de Oaxaca, Av. Universidad S/N Oaxaca, Oax.

²Laboratorio 209, Química Inorgánica, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

e-mail: arimor10@hotmail.com

Resumen

Actualmente, la resistencia a antimicrobianos en la mayoría de los patógenos bacterianos prevalentes se ha convertido en un problema clínico, epidemiológico y de salud pública reconocido en todo el mundo, inicialmente el problema fue resuelto con el descubrimiento o síntesis de nuevas sustancias que eran capaces de controlar las bacterias con este fenómeno como los aminoglucósidos, macrólidos, glicopéptidos, entre otros. Sin embargo, no es suficiente y cada vez aparecen nuevos mecanismos bacterianos complicados de controlar por estas moléculas, por lo que se requieren de nuevos compuestos con aplicaciones terapéuticas, dentro de este grupo se encuentran las tiosemicarbazonas las cuales han demostrado tener propiedades biológicas y químicas, además de que se ha establecido que estas moléculas afectan a la enzima ribonucleótido reductasa (RNR), enzima cuya función es catalizar un paso limitante en la síntesis y reparación del ADN, es por esta razón que se han destacado como agentes antibacterianos, antitumorales, antivirales, antiprotozoarios y antifúngicos es por ello que recae la importancia en la síntesis y evaluación de la actividad antibacteriana de derivados de la 2-furaldehído tiosemicarbazona 5 sustituidos con trifluorometilfenolatos y su complejo con cobre, evaluando su actividad in vitro con *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*. La síntesis es realizada a partir de aldehídos con un grupo tiol para obtener la tiosemicarbazona correspondiente para posteriormente, realizando el complejo con cobre. Los resultados del diámetro de inhibición del crecimiento para *Staphylococcus aureus*, fue de 1.6 cm con una concentración de 12.5 µg/mL del compuesto 5-[(2-trifluorometil) fenilitio]- 2 furaldehído tiosemicarbazona y de 1.6 cm para *Escherichia coli* a 25 µg/mL, sin embargo los complejos de coordinación con cobre de las cinco tiosemicarbazonas no presentan halos de sensibilidad apreciable en ambas bacterias, por lo que se sugiere que la coordinación de la tiosemicarbazona no es determinante para potencializar su actividad biológica.



RESÚMENES DE QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL

**Estudio teórico conformacional de [1,3,5]-heterociclohexanos, sus aductos
N-BH₃ y N-H cationes**

Suárez-Moreno, Galdina Vanessa; Xotlanihua-Flores, Alfonso; Contreras, Rosalinda;
Flores-Parra, Angelina*

Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508,
Gustavo A. Madero, San Pedro Zacatenco, C.P 07360, México, D. F.
e-mail: aflores@cinvestav.mx

Resumen

Los 1,3,5-heterociclohexanos nitrogenados como las ditiazinas, tiadiazinas y triazinas son importantes debido a sus aplicaciones en la industria farmacéutica¹, agrícola² y petroquímica³. Estos compuestos nitrogenados tienen un comportamiento fluxional en donde intervienen las inversiones del anillo y la del átomo de nitrógeno. La energía de activación (ΔG^\ddagger) en la inversión del anillo es inversamente proporcional al tamaño de los N-sustituyentes. De estudios por difracción de rayos-X y experimentos de RMN de [1,3,5]-ditiazinanos se sabe que los anillos adoptan una conformación silla y con el N-sustituyente en posición axial. Además, se sabe que el conformero preferido del N,N-dimetil[1,3,5]-tiadiazinano presenta un grupo metilo en posición axial, mientras que en el N,N,N-trimetil-[1,3,5]-triazinano dos conformaciones son posibles, una con un grupo metilo en axial y otra con dos grupos en posición axial. Sin embargo, experimentos por RMN a temperatura variable muestran que el conformero preferido en los N,N,N,-trialquil-[1,3,5]-triazinanos tiene un solo N-sustituyente en posición axial. Estos resultados dejan claro que los pares de electrones libres en el azufre y en el nitrógeno en los heterociclos [1,3,5]-ditiazinanos [1,3,5]-tiadiazinanos y [1,3,5]-triazinanos influyen en sus preferencias conformacionales. En este trabajo se discutirán los resultados de un estudio teórico de diferentes conformeros silla de [1,3,5]-ditiazinanos, [1,3,5]-tiadiazinanos y [1,3,5]-triazinanos N-sustituidos por un átomo de hidrógeno, grupos metilo y 2-cloropropilo; estudio que permitió establecer una correlación de energías entre los conformeros. La energía libre (ΔE) en fase gas de veintinueve conformeros silla fueron calculados y estuvieron de acuerdo con la información experimental que indica que los factores estéricos y electrónicos son los que determinan las conformaciones preferidas. Los cálculos se realizaron a partir de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) al nivel de teoría B3LYP/6-311+G*.

Referencias

1. A. R. Katrizky, C. W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, **1984**, 3, 1084.
2. M. S. Chander, R. N. Dravid, N. P. Shetgiri, *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.*, **1988**, 100, 42.
3. J. M. Bakke, J. B. Buhaug, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, 43, 1962.

Síntesis y estudio teórico de complejos de aluminio con ligante bidentado iminofosforano-tiolato

Rodriguez Alvarez , Aurora¹; Grévy, Jean-Michel¹ ; Hô, Minhuy¹

¹Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, 62209 Cuernavaca, Morelos, México
e-mail: aurorara@uaem.mx

Resumen

Los ligantes iminofosforano ($P_3P=NR^2$) han llamado mucho la atención debido a su potencial en química de coordinación y catálisis. Los iminofosforanos funcionalizados con grupos azufrados han sido poco estudiados. Existen tres clases de estos compuestos, los iminofosforanos-tiofosfano ($P=N/P=S$), los iminofosforanos-tioeter ($P=N/S-R$, $R= Me, C_6H_5$) y los iminofosforanos-tiolato ($P=N/S^-$) del cual solo existe un ejemplo en la literatura. A continuación se presenta la síntesis de nuevos ligantes iminofosforano-tiolato y su coordinación con aluminio, así como el principio de su estudio teórico. La síntesis del ligante **1** ($Ph_2P(=NSiMe_3)-o-C_6H_4SLi$) se basó en la reacción de ortolitación de los iminofosforanos por bases organolitadas, estrategia eficiente para la funcionalización de los iminofosforanos, seguida por la inserción del azufre en el enlace organometálico. Por RMN ^{31}P se observó la formación única de los compuestos de coordinación **2** $Ph_2P(=NSiMe_3)-o-C_6H_4SAIEt_2$ (δ 30.3 ppm) y **3** $Ph_2P(=NSiMe_3)-o-C_6H_4SAIME_2$ (δ 30.5 ppm). Se obtuvieron cristales adecuados para el estudio de difracción de rayos-X. Se realizaron varios estudios teóricos del complejo de aluminio **3** partiendo de las coordenadas cartesianas obtenidas por difracción de Rayos-X. Con el funcional PBE0 del método DFT, se realizó el análisis de la carga atómica y el análisis topológico de la densidad electrónica ($\rho(R)$) con el que se determinó teóricamente la naturaleza del enlace N-Al como dativo, así como el análisis de la elipticidad del enlace $P=N$ ($\epsilon=0.11200509$) indicando que existe un enlace π . Como conclusión, se desarrolló una ruta sintética para obtener nuevos ligante iminofosforanos-tiolato con buenos rendimientos. Este ligante se coordina exitosamente al Aluminio. Se determino que el funcional PBE0 es el que mejor representa la estructura obtenida por difracción de rayos-X. El estudio DFT nos ha permitido proponer una descripción geométrica y electrónica, del compuesto. Se espera que con los estudios teóricos se pueda determinar que factores hacen que los ligantes puedan ser buenos catalizadores.

Reactividad de ligantes pentaleno con elementos del grupo 1 y 2

Sharity Morales Meza,¹ María Esther Sánchez Castro,² Mario Sánchez Vázquez¹

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Alianza Norte 202, PIIT, Carretera Monterrey-Aeropuerto Km. 10, Apodaca, NL 66628, México.

²Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México
e-mail: sharity.morales@cimav.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo se describe un estudio teórico de la coordinación del ligante bicíclico pentaleno $[C_8H_6]^{2-}$ con elementos del grupo 1 y 2, utilizando la teoría de perturbación de Møller-Plesset de segundo orden (MP2) y del funcional de la densidad (DFT) en combinación con el conjunto de bases def2-QZVP. De los resultados se tiene que para los elementos del grupo 1, el pentaleno prefiere coordinarse con dos átomos metálicos a la vez con simetría *anti*, y modos de coordinación η^5 y η^2 , la coordinación η^2 es por medio de los átomos de carbono C-C que forman el enlace central (ver figura 1).

Por otra parte, el pentaleno con elementos del grupo 2, forma complejos con estequiometría 1:1. La teoría antes mencionada predice que las estructuras más estables prefieren modos de coordinación η^8 y η^3 . Los complejos octahapto presentan un doblez en el enlace central C-C del ligante, el cual genera que los ocho carbonos del pentaleno se coordinen al átomo metálico, mientras que para los complejos trihapto, el metal se coordina a un átomo de carbono que forma el enlace central y a otros dos carbonos vecinales. En estos últimos complejos el número de coordinación aumenta conforme incrementa el tamaño del átomo metálico.

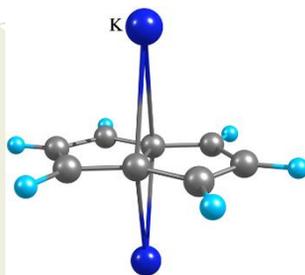


Figura 1. Complejo pentaleno con dos átomos de potasio (K), calculado con el método MP2/def2-QZVP

Estudio teórico de la reactividad de gases nobles hacia el dímero Ni_2O_2

Sharity Morales Meza,¹ Sharon Rosete Luna,² Mario Sanchez¹

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Alianza Norte 202, PIIT, Carretera Monterrey-Aeropuerto Km. 10, Apodaca, NL 66628, México.

²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Prolongación de Oriente 6, No. 1009, Col. Rafael Alvarado, C.P. 94340, Orizaba, Ver., México
e-mail: sharity.morales@cimav.edu.mx

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados teóricos obtenidos de la investigación realizada sobre la coordinación de gases nobles, X (X=He-Rn) con el dímero Ni_2O_2 , utilizando las teorías DFT (PBE0) y de perturbación de Møller-Plesset de segundo orden (MP2), en combinación con el conjunto de bases def2-TZVP. Los resultados encontrados sugieren que todos los gases nobles estudiados forman coordinaciones débiles con el dímero de Ni_2O_2 . Estas coordinaciones fueron caracterizadas analizando los índices de Wiberg y los orbitales moleculares. Además estudios de NBO corroboraron la presencia de enlaces de coordinación entre los átomos X-Ni, los cuales fueron caracterizados analizando los orbitales naturales y su energía de estabilización $E(2)$. El número máximo de átomos de gas noble que se puede coordinar por cada átomo de níquel es de dos (ver Figura 1). Por otro lado, al coordinarse los gases nobles a los átomos de níquel generan interacciones débiles entre ambos átomos de níquel presentes en cada estructura. Esta interacción está ausente en la estructura del dímero Ni_2O_2 .

Adicionalmente, se calcularon las energías de disociación de enlace (EDEs) entre los átomos de níquel y gas noble. La energía requerida para remover uno de los cuatro átomos X es menor comparada cuando el dímero Ni_2O_2 tiene solo un átomo de gas noble coordinado.

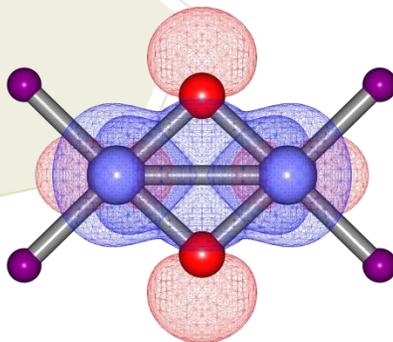


Figura 1. HOMO de la estructura $\text{Ni}_2\text{O}_2\text{X}_4$.



Estudio de Estabilidad y Reactividad Química de Confórmeros Neutros, Aniónicos y Catiónicos de Cúmulos de Al_n y $Al_{n-1}M$ ($n=3-15$; $M=Li, Na$ y K) Mediante la Teoría de los Funcionales de la Densidad

Alcántar-Medina K. O.; Martínez Enríquez, Arturo Isaías

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México

e-mail: prko2009@gmail.com.

Resumen

En el presente estudio, se reportan propiedades importantes acerca de la estabilidad de cúmulos neutros, aniónicos y cationicos de Al_n y $Al_{n-1}M$ ($n=3-15$; $M=Li, Na$ o K), obteniéndose varias geometrías de confórmeros para la mayoría de las especies químicas. Se empleó la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) con el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) y un conjunto de bases triple- ζ , para calcular las optimizaciones de las geometrías mediante el programa de primeros principios Orca. Las propiedades de estabilidad que fueron calculadas son: Energía de Ionización Adiabática (AIP), Energía de Ionización Vertical (VIP), Afinidad Electrónica en Adiabática (AEA), Afinidad Electrónica en Vertical (VIP), Energía Homo-Lumo (Homo-Lumo gap), Energía de Fragmentación (FE), Energía de Enlace (BE), Dureza Química (H), Análisis de Población de Cargas de Mulliken (MCPA), Mapeos de Orbitales Moleculares HOMO y LUMO, así como la Densidad Electrónica (ED) y la Función de Localización Electrónica (ELF). Obteniéndose criterios de reactividad y estabilidad de dichos sistemas con el objetivo de hacer predicciones acerca de cuales moléculas pueden ser empleadas en almacenamiento de hidrógeno, captación de dióxido de carbono y como sistemas catalíticos para nitrógeno molecular.

Estudio de complejos fulereno y pentaleno con berilio, y su posible aplicación como almacenadores de hidrógeno

Sharity Morales Meza,¹ Irán Fernando Hernández Ahuactzi,² María Esther Sánchez Castro,³ Mario Sánchez Vázquez¹

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Alianza Norte 202, PIIT, Carretera Monterrey-Aeropuerto Km. 10, Apodaca, NL 66628, México.

²Centro Universitario de Tonalá, Universidad de Guadalajara, Av. Nuevo Periférico No. 555 Ejido San José Tatepozco, C.P. 48525, Tonalá Jalisco, México.

³Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México
e-mail: sharity.morales@cimav.edu.mx

Resumen

En este trabajo de investigación se realizó un estudio teórico de diferentes complejos formados por ligantes del tipo fulereno (C_{60}) y pentaleno ($[C_8H_6]^{2-}$) coordinados al átomo de berilio. El estudio consistió en conocer la forma en que los átomos de berilio se acomodan en ambos ligantes y posteriormente evaluarlos como almacenadores de hidrógeno molecular. Para el caso de los derivados del fulereno los átomos de berilio se colocaron primero en forma de cúmulo en una zona específica del C_{60} y después distribuidos alrededor de éste, con la finalidad de encontrar las estructuras energéticamente más estables. Se utilizaron los métodos computacionales de DFT (PBE0) y de Møller-Plesset de segundo orden (MP2) en combinación con los conjuntos de bases def2-SVP y def2-QZVP. La teoría de DFT nos sugiere que los complejos más estables con C_{60} y berilio, son aquellos en donde los átomos de berilio se encuentran formando cúmulos coordinados sobre una cara hexagonal del fulereno (Figura a). Por otra parte, los complejos con pentaleno y berilio tienen la característica de que el átomo metálico se coordina de forma η^3 entre un carbono del enlace central C-C y dos carbonos vecinales (como se muestra en la Figura b). Una vez establecidas las estructuras de mínima energía, se procedió a evaluar su capacidad de almacenar hidrógeno molecular, resultados que se darán a conocer en el trabajo extenso del Encuentro.

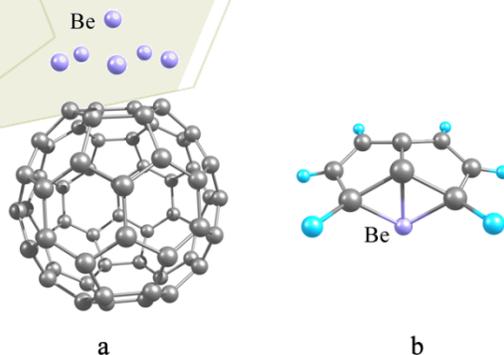


Figura 1. Complejos optimizados con los métodos de PBE0 (a) y MP2 (b)



RESÚMENES DE QUÍMICA DE MATERIALES



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Determinación del grado de hidrofobicidad en materiales pétreos sometidos a tratamientos de conservación

Soto Fuentes, Josué Albano¹; Salazar Hernández, Ma. Del Carmen², Álvarez Guzmán, Gilberto¹, Cervantes Jáuregui, Jorge Armando¹

¹Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto., 36050. México

²UPIIG-IPN, Av. Mineral de Valenciana No. 200 Col. Fracc, Industrial Puerto Interior, C.P. 36275 Silao de la Victoria, Guanajuato, Mexico .
e-mail: jauregi@ugto.mx

Resumen

El desempeño de formulaciones para la conservación de materiales pétreos de edificios históricos particularmente ignimbritas reolíticas (cantera rosa) de la región del centro del estado de Guanajuato es ejemplificado estudiando materiales empleados en la restauración de tres monumentos de diferente época constructiva. Los materiales han sido tratados con formulaciones consolidante-hidrofugante basadas en alcóxidos de silicio, polidimetilsiloxano y sílice coloidal. La evaluación del desempeño de las formulaciones considera el grado de hidrofobicidad impartido a los materiales tratados en distintos tiempos (entre 1 y 5 años) tomando en cuenta que el agua es el principal agente de deterioro. Dos de los materiales tienen una absorción de agua similar y otro que la triplica. El análisis se ha realizado partiendo de la determinación de los ángulos de contacto estático y dinámico a fin de calcular la energía libre de hidrofobicidad. La misma determinación se realizó a los materiales tratados y sometidos a condiciones de intemperismo acelerado (humedad relativa alta, ambientes salinos). El estudio ha sido extendido a materiales de adobe tomando en cuenta su mayor absorción de agua. Se agradece a la Dirección de Apoyo a la Investigación y Posgrado de la Universidad de Guanajuato por el apoyo recibido.

Efectos de la composición de la mezcla y espesor de la película de la capa activa en la eficiencia de conversión de energía de celdas solares orgánicas

Ramírez-Gómez, M. A.¹; González-Juárez, E.¹; Romero-Borja, A.³; Espinosa-Roa, A.³; Melgoza-Ramírez, M.³; Güizado-Rodríguez, M.¹; Barba, V.²; Rodríguez, M.³; Maldonado, J. L.³

¹Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) y ²Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Av. Universidad No. 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México. ³Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. Loma del Bosque # 115, Col. Lomas del Campestre, C.P. 37150, León, Guanajuato, México.

e-mail: marco.ramirez@uaem.mx.

Resumen

Las celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVs) son fuentes de energía alterna prometedoras debido a su peso ligero, flexibilidad mecánica, facilidad de procesamiento y bajo costo [1]. Se han investigado dos formas de incorporar los materiales en la capa activa en estas celdas: el primero involucra multicapas de materiales donador-aceptor y el segundo está basado en materiales compuestos o mezclas que contienen moléculas donadoras yceptoras, llamados materiales de heterounión de volumen (BHJ) siendo este último, el arreglo más eficaz. En una celda solar típica BHJ, la capa activa está formada por un polímero conjugado, como material donante, y una molécula pequeña, que podría ser un derivado de fullereno, PCBM, como material aceptor [2]. Para completar la arquitectura del dispositivo se adicionan capas colectoras de electrones o huecos, el uso de aditivos en la capa activa, entre otras y diferentes electrodos. Uno de los polímeros conjugados con una mayor eficiencia de conversión de energía (5 % de PCE) es el P3HT [3], debido a su rango de absorción, baja banda prohibida, regiorregularidad, estabilidad y microestructura. En este trabajo se presenta la síntesis por polimerización oxidativa con FeCl₃ de P3HT con diferente regiorregularidad. Las propiedades químicas, eléctricas, mecánicas y fotofísicas de ambos polímeros fueron evaluadas por técnicas como RMN de ¹H y ¹³C, FT-IR, DSC-TGA, GPC, UV-Vis, voltametría cíclica, AFM, espectroscopia de fluorescencia y se midieron sus rendimientos cuánticos. Se fabricaron y evaluaron las eficiencias de celdas solares BHJ, basadas en mezclas de P3HT y PC₇₁BM como capas fotoactivas. Los efectos de la composición de la mezcla (relaciones de P3HT:PC₇₁BM) y los espesores de la película sobre los parámetros fotovoltaicos, también fueron analizados.

[1] T. Xu, L. Yu, *Mater. Today* 17 (1), 2014, 11.

[2] D. Mühlbacher, *et al. Adv. Mater.* 18, 2006, 2884.

[3] H. Kim, *et al. Korean J. Chem. Eng.*, 31(7), 2014, 1095.

Compuestos de coordinación mono- y dinucleares con benzazoles 2-sustituidos, estudio de sus propiedades magneto-estructurales

Yoe, Francisco¹; Flores-Álamo, Marcos¹; Morales, Francisco²; Escudero, Roberto²; Cortes-Hernández, Hector³; Castro, Miguel³; Barba-Behrens, Norah^{1*}

¹Depto. de Química Inorgánica, Facultad de Química, UNAM, México D.F. 04510, México

²Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México D.F. 04510, México

³Depto. de Física y Química Teórica, Facultad de Química, UNAM, México D.F. 04510, México.
e-mail: norah@unam.mx.

Resumen

A partir de la última década, cada vez ha sido más, el número de ejemplos de compuestos de coordinación mononucleares que exhiben propiedades magnéticas que hasta hace poco se pensaba que eran exclusivas de los compuestos de mayor nuclearidad[1] (trinucleares, cúmulos, polímeros, etc.). En este proyecto de investigación se obtuvieron compuestos de nuclearidad discreta (mononucleares y dinucleares) con los ligantes ácido 2-bencimidazolil-2-sulfanil acético (Hbza) y el ácido 4-bencimidazolil-2-tiobutanoico (Hbztb). Los compuestos mononucleares se obtuvieron principalmente con el ligante Hbztb, el cual se coordina de forma tridentada. Los compuestos presentan una geometría octaédrica (Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+}) o tetraédrica (Zn^{2+}). El estudio de sus propiedades magnéticas de estos compuestos mononucleares mostraron que el orden magnético de los compuestos es del tipo superparamagnético, debido a las interacciones por puentes de hidrógeno[2] lo cual fue corroborado por el estudio de funcionales de la densidad. Los compuestos dinucleares se obtuvieron con ambos ligantes (Hbza y Hbztb); para los compuestos con el ligante Hbza, este se coordina al metal de forma bidentada o puente (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). El fenómeno magnético que se observa en dichos compuestos de coordinación (Co^{2+} , Cu^{2+}) es antiferromagnético debido al ligante puente entre los iones metálicos.

Referencias

- [1] J.S. Miller, M. Drillon. Magnetism: Molecules to Materials. Willey-VCH, Weinheim (2002)
[2] X. Ren, Y. Chen, C. He, S. Gao, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2002) 3915

Agradecimientos

Proyecto CONACYT CB2012-178851

Proyecto DGAPA IN22713

Preparación de materiales híbridos de organosílice con imidazol (UGM-IMI) mediante un proceso sol-gel no acuoso y el estudio de sus propiedades adsorbentes de iones metálicos

Sotelo Rodríguez, Georgina¹; Salazar-Hernández, Ma. Mercedes²; González-García Gerardo¹; Gutiérrez, J. Alfredo¹

¹Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato. Col. Noria Alta. Guanajuato, Gto., 36050

²Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, División de Ingenierías. Universidad de Guanajuato. Col. San Javier, Guanajuato, Gto., 36000
e-mail: jagutier@ugto.mx

Resumen

La incorporación covalente de especies orgánicas en una matriz inorgánica ha sido uno de los mayores avances en la ciencia de los materiales. Con frecuencia se observa una sinergia entre ambas especies, mostrando mejores características estructurales, texturales y químicas con respecto a las partes separadas, haciendo posible su utilización en un sinnúmero de aplicaciones a nivel académico e industrial. La ruta sol-gel, es una muy buena alternativa para la síntesis de materiales híbridos de organosílice que usualmente se lleva a cabo en medios acuosos, lo cual puede ser una limitante, ya que algunas especies utilizadas para funcionalizar el material tienden a hidrolizarse antes que los precursores de la matriz silíceo, limitando el anclaje covalente de la especie orgánica a la sílice. El presente trabajo muestra la preparación de ciertos materiales porosos de organosílice utilizando una ruta sol-gel no acuosa; dicha ruta consiste en la solvólisis con acetona no anhidra de una solución que contiene al precursor de la sílice (mezcla de alcoxisilanos derivados de dietilenglicol) y el agente funcionalizante en un medio orgánico (dietilenglicol-cloroformo). El agente funcionalizante es el trimetoxisilano-propil-imidazol; la figura 1 muestra la ruta de síntesis de dicho material. La organosílice obtenida (UGM-IMI) presenta áreas superficiales altas (en el rango de 273-383 m²/g) y tamaños de poro característicos de materiales mesoporosos (del rango 4.69-9.13 nm). Estudios mediante ¹³C, ²⁹Si RMN CP-MAS al estado sólido permiten establecer la naturaleza química de la sílice UGM-IMI. Posteriormente se estudian las propiedades adsorbentes de metales de grupo 11; dicho estudio revela que el material tiene capacidad de adsorción de dichos iones en el orden Cu(II) < Ag(I) < Au(III). Estudios espectroscópicos (IR, Reflectancia Difusa) sugieren que Ag(I) y Au(III) interaccionan con el imidazol formando carbenos [C=M], mientras que Cu(II) lo hace por coordinación clásica uniéndose a los nitrógenos del imidazol [Cu-N].

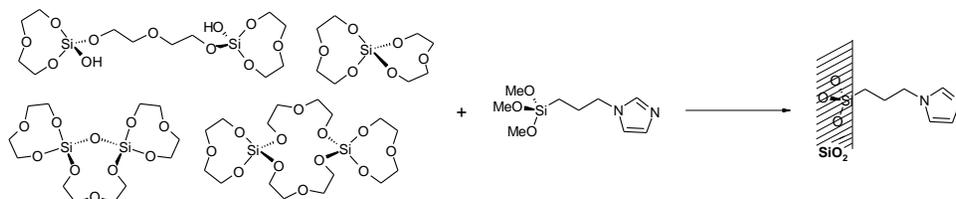


Figura 1. Sal de imidazol incorporada covalentemente a la matriz de sílice.

Síntesis de oligoferrocenilchalconas conjugadas y estudio de sus propiedades ópticas

Cerón Castelán, Jesús Emmanuel¹; Vázquez García, Rosa Angeles²; Coreño Alonso Juan³;
Coreño Alonso, Oscar⁴; Salazar Pereda, Verónica⁵

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México

²Afiliación 2.

e-mail: salazar@uaeh.edu.mx.

Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis de ferrocenil chalconas derivadas de 2,5-(bisoxiloxi)tereftaldehído y diacetilferroceno en diferentes estequiometrias, a través de reacciones de policondensación. La estructura molecular de los compuestos fue confirmada por medio de técnicas espectroscópicas de ¹H-NMR y FT-IR. Las propiedades ópticas fueron medidas por medio de UV-vis y fluorescencia en solución. El valor de band gap (E_{gop}) muestra valores en el rango de 2.2 a 2.4 ± 0.1 eV indicando que los compuestos presentan un comportamiento semiconductor.

Ferroceno, policondensación, semiconductor

1. He, Z.; Zhong, C.; Su, S.; Xu, M.; Wu, H.; Cao, Y. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nat. Photonics* 2012, 6, 591–595.
2. Flores, R.; Vázquez, R.; Arias, E.; Moggio, I.; Rodríguez, M.; Ziolo, R.; Rodríguez, O.; Evans, E.; Liebig, C. Synthesis and optoelectronic properties of phenylenevinylenequinoline macromolecules. *New. J. Chem.* 2014, 38, 974–984.
3. Mashiro, I.; Thorsten, L.; Seiba, K.; Nobuo, K. Photochromism of 1,2-bis(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopenteneina Single-Crystalline Phase. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 4871–4876.

Propiedades ópticas no lineales de tercer orden de derivados de politiofeno con cromóforos tipo push-pull

Güizado-Rodríguez, M.¹; Mayorga-Cruz, D.¹; Barba, V.²; Ramos-Ortiz, G.³; Rodríguez, M.³; Maldonado, J. L.³

¹Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) y ²Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Av. Universidad No. 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México. ³Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. Loma del Bosque # 115, Col. Lomas del Campestre, C.P. 37150, León, Guanajuato, México.
e-mail: marisolguizado@uaem.mx.

Resumen

Los politiofenos son polímeros conductores ampliamente estudiados por su estabilidad, fácil funcionalización química, versatilidad de procesamiento (formación de películas) y relevantes propiedades optoelectrónicas [1]. Los politiofenos presentan propiedades ópticas no lineales de segundo y tercer orden, las cuales se pueden afinar al adicionar un azo-cromóforos *push-pull* a su esqueleto conjugado [2]. Los polímeros con azo-cromóforos son excelentes materiales para aplicaciones en dispositivos de procesamiento óptico de información, holografía digital en 3D, grabado foto-refractivo, almacenamiento óptico de datos y detección de radiación [3].

En este trabajo se presenta la síntesis química a través de la polimerización oxidativa de 3-alkiltiofenos (alquil = hexil, octil) y tiofenos funcionalizados con los cromóforos tipo *push-pull*: rojo disperso 1 y rojo disperso 19. La caracterización fisicoquímica de los derivados de politiofeno se efectuó a través de RMN, FT-IR, UV-vis, GPC y DSC-TGA. Se realizó el análisis óptico no lineal utilizando las técnicas barrido en Z y Maker-Fringe utilizando un láser de onda continua de He-Ne y un láser de pulsos ultracortos de Ti:zafiro. La respuesta no lineal fue evaluada en solución y en película. Se obtuvieron índices de refracción no lineal negativos del orden de 10^{-4} cm²/W. Estos polímeros presentan una gran absorción de dos fotones, siendo el valor máximo 8545 GM por cadena polimérica y 233 GM (1GM = 10^{-50} cm⁴s) por unidad monomérica repetida.

[1] Roncali, J. *Chem. Rev.* 92 (1992) 711.

[2] M. Zagórska, T. Gase, F. Kajzar, P. Raimond, I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech. A*, 354 (1) (2000) 493.

[3] R. Forsati, S. V. Ebrahimi, K. Navi, E. Mohajerani, H. Jashnsaz, *Opt. Laser Technol.* 45 (2013) 565.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Obtención verde de recubrimientos a base de PMMA reforzado con Al_2O_3 , Nanotubos de Carbono, SiO_2 y TiO_2

Ortiz Reyes, Julia María; Sáenz Galindo, Aidé; Martínez Luevanos, Antonia; Barajas Bermúdez, Leticia.

Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias Químicas. Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales. Blvd. V. Carranza esq. José Cárdenas Valdés, C.P. 25280, Tel. (844) 4169213. Universidad Autónoma de Coahuila. Saltillo Coahuila. México. *juliaortizreyes@uadec.edu.mx, aidesaenz@uadec.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo de investigación se estudió la obtención de cuatro diferentes recubrimientos reforzados a base de PMMA empleando el método en solución, como disolvente verde se utilizó acetato de etilo, los refuerzos utilizados fueron: Al_2O_3 , Nanotubos de Carbono, SiO_2 y TiO_2 , agregando 1 % en peso de cada uno de los refuerzos, la dispersión de los recubrimientos fue asistida por ultrasonido, a temperatura ambiente, posteriormente se aplicaron sobre sustrato de vidrio comercial, por medio de la técnica dip-coating, los recubrimientos verdes obtenidos se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) y por microscopía óptica.

Palabras claves: PMMA, refuerzos, recubrimiento.

Materiales de sílica-alúmina como adsorbentes, catalizadores ácidos en polimerización y soportes catalíticos

Martínez-Rosales, J. Merced, Peñaflor, Tania, Vallejo-Montesinos Javier, Villegas-Gasca, Antonio, Ramírez Oliva, Eulalia, López-Valadez, Genaro, Torres-Rodríguez, Norma y Cervantes- Jáuregui, Jorge¹

¹Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato. Guanajuato, Gto., 36050, México.
e-mail: jauregi@ugto.mx

Resumen

Materiales de sílica-alúmina (en relación molar 1:3 Si/Al) han sido obtenidos por reacciones de precipitación de soluciones de sulfato de aluminio y sílice coloidal. Se ilustra su empleo como catalizadores ácidos en reacciones de polimerización por apertura de anillo de ciclosiloxanos D₃ y D₄ al igual que en la síntesis de polisiloxanos con grupos laterales voluminosos. Los materiales tienen propiedades como adsorbentes con usos en la remoción de aguas contaminadas con elementos tales como As o F⁻. Por otro lado, también han sido utilizados como soportes inorgánicos en catálisis heterogénea, específicamente en hidrosililación catalítica de alquinos con diferentes silanos. Los sistemas catalíticos obtenidos y probados en la reacción citada han sido Pt/SiO₂.Al₂O₃ y Fe/SiO₂.Al₂O₃ y para propósitos comparativos Fe/Al₂O₃. Puede sugerirse un efecto del soporte al verse favorecida la reacción de hidrosililación al emplear el sistema Fe/SiO₂.Al₂O₃ respecto a la alúmina. Se agradece el apoyo recibido por la Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado-Universidad de Guanajuato.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Caracterización del fosfato de cobre a través del análisis: infrarrojo, termogravimétrico, microscopia electrónica y de rayos X

Fernández Sánchez, Lilia, Gutiérrez Arzaluz, Mirella

Departamento de Ciencias Básicas - Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo, 180, Col. Reynosa Tamaulipas, 02200, D. F., México
e-mail: lfs@correo.azc.uam.mx

Resumen

El precipitado de fosfato de cobre obtenido por los alumnos de laboratorio de química en la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo, microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X de polvos. A través del análisis termogravimétrico se determinó la pérdida de 3 moléculas de agua en el rango de temperaturas de 23°C a 363.19°C y en el espectro infrarrojo se observan señales de agua en la estructura del sólido en: la banda fuerte y ancha de modo de vibraciones de tensión en 3347 cm^{-1} (agua en la red cristalina) y en el modo de deformación de los enlaces del agua en 1630 cm^{-1} (agua estructural). La difracción de rayos X de polvos sugiere una simetría del cristal, centrosimétrica en un sistema cristalino ortorrómbico, se pretende estimar el tamaño de los cristales empleados aplicando la ecuación de Scherrer. Se concluye que el fosfato de cobre (II) se encuentra tri-hidratado $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. El conocimiento de la estructura del fosfato de cobre permite realizar cálculos estequiométricos más exactos en el análisis gravimétrico de cobre en un analito.

Síntesis y caracterización de películas delgadas de ZnS dopadas con Mn utilizando diferentes acomplejantes por el método DBQ

Alvarez Coronado, Elsa Guadalupe¹; González López, Luis Alfredo¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México
e-mail:elsa.alvarez@cinvestav.edu.mx

Resumen

Se obtuvieron películas delgadas de ZnS dopadas con Mn sobre sustratos de vidrio usando el método de deposición por baño químico. Para la deposición se utilizó acetato de zinc como fuente de zinc, acetato de manganeso como fuente de manganeso, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido nitriloacético (NTA) como agentes acomplejantes y tioacetamida como precursor de azufre. Se varió el tipo de acomplejante con la finalidad de observar efectos en la morfología, propiedades ópticas y eléctricas. El análisis morfológico de las películas mostró que todas las películas obtenidas presentan agregados esféricos. Sin embargo, el mecanismo de crecimiento está influenciado por el tipo de acomplejante que se utilizó. Al utilizar NTA se obtienen agregados más grandes que cuando se utiliza EDTA. Por último se comprueba que el efecto de tipo de acomplejante (EDTA y NTA) ejerce su función principalmente al controlar el suministro de iones metálicos, de tal manera que en este caso al utilizar EDTA se obtienen una mayor agregación de Mn como dopante en las películas de ZnS; como consecuencia en la adición de Mn se presentan cambios en las propiedades ópticas la cual se reflejó en una reducción de la energía de banda prohibida; esto también produjo un aumento en la resistencia de las películas delgadas obtenidas.

Efecto del uso de Na_2EDTA como agente acomplejante en el depósito y obtención de películas delgadas de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$

Carreón Moncada, Iyali; Ramírez Ceja, David; González López, Luis Alfredo.

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México
e-mail: iyalicm@gmail.com

Resumen

En las últimas décadas, las películas delgadas de ZnS dopadas con elementos conductores han sido ampliamente estudiadas debido al importante rol que han desempeñado en la tecnología fotovoltaica y optoelectrónica. El depósito por baño químico (DBQ) es una de las técnicas más usadas para la obtención de este tipo de compuestos. La mayoría de los depósitos vía DBQ emplean soluciones precursoras de reacción alcalinas; sin embargo, esto favorece la formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y ZnO , en lugar de obtener ZnS . Para evitar la formación de compuestos indeseables, es preferible emplear soluciones ácidas y en ocasiones utilizar un agente acomplejante que sea capaz de retener los iones metálicos en solución hasta que existan iones S^{2-} disponibles para la obtención del sulfuro metálico. En el presente trabajo, se prepararon dos diferentes tipos de películas delgadas de ZnS dopadas con Cd sobre sustratos de vidrio sodo-cálcico, las cuales se crecieron en una solución ligeramente ácida empleando la técnica de DBQ. Para la preparación del primer tipo de películas se utilizó un baño con $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (acetato de zinc) como fuente de iones Zn^{2+} , $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (acetato de cadmio) como fuente de iones Cd^{2+} y $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3$ (tioacetamida) como fuente de iones S^{2-} . Para el segundo tipo de películas se empleó un baño con las mismas fuentes de iones Zn^{2+} , Cd^{2+} y S^{2-} , en el que adicionalmente se utilizó la sal disódica del ácido diamintetraacético (Na_2EDTA) como agente acomplejante. Las películas preparadas resultaron de añadir proporciones de Cd en solución iguales a 0, 0.025, 0.050 y 0.075. Se estudiaron y compararon los efectos de utilizar Na_2EDTA , sobre la morfología superficial, contenido elemental y en las propiedades ópticas de cada una de las películas depositadas. Los resultados más sobresalientes fueron la reducción de la transmitancia óptica, así como el incremento de la energía de banda prohibida al usar Na_2EDTA .

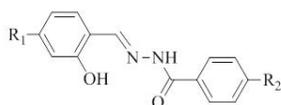
Compuestos orgánicos de boro luminiscentes derivados de salicilidenbenzoilhidrazonas: síntesis, caracterización, estructura y propiedades fotofísicas

Chan-Navarro, Rodrigo¹; Jiménez-Pérez, Victor^{1*}; Muñoz-Flores, Blanca¹

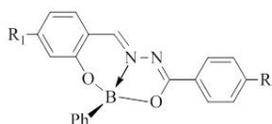
¹ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ciudad Universitaria, Av. Universidad s/n. C. P. 66451, Nuevo León, México.
E-mail: aldor_81@hotmail.com

Resumen

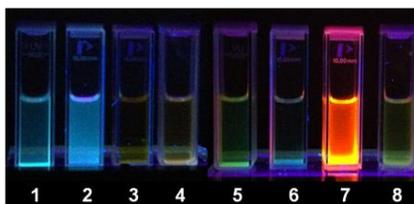
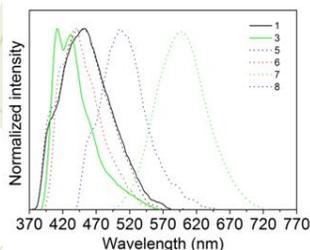
Una serie de 2-hidroxibenzoilhidrazinas sustituidas fueron convertidas en sus complejos de boro con elevados rendimientos de reacción con ácido fenilborónico. Todos los nuevos complejos fueron caracterizados por espectroscopía de RMN, UV, IR y espectrometría de masas. Las estructuras cristalinas de dos complejos demostraron que el átomo de boro adopta una geometría tetraédrica. El desplazamiento químico de RMN de ¹¹B del átomo de boro en los complejos son también consistentes con la presencia de los átomos de boro centrales tetracoordinados. Las propiedades fotofísicas de los tres ligandos libres derivados de la benzoilhidrazina y sus complejos de boro han sido determinados y mostraron un rendimiento cuántico por debajo del 1% con tiempos de vida en el rango de 10⁻¹⁰-10⁻¹¹ s.



- 1: R₁ = Et₂N, R₂ = H
- 2: R₁ = MeO, R₂ = H
- 3: R₁ = Et₂N, R₂ = NO₂
- 4: R₁ = MeO, R₂ = NO₂



- 5: R₁ = Et₂N, R₂ = H
- 6: R₁ = MeO, R₂ = H
- 7: R₁ = Et₂N, R₂ = NO₂
- 8: R₁ = MeO, R₂ = NO₂



Determinación de la temperatura de solución del constituyente $Fe_{23}(C, B)_6$ en un acero al boro mediante análisis dilatométrico

Contreras-Briseño, Adrián¹; Soria-Aguilar, Ma. de Jesús²; Carrillo-Pedroza, Francisco Raúl²; Gutiérrez-Castañeda, Emmanuel³

¹ Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Posgrado en Ciencia y Tecnología de Materiales, Blvd. V. Carranza y José Cárdenas, C.P. 25280, Saltillo, Coahuila;

² Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Metalurgia, Carr. 57 Km. 5, C.P. 25710, Monclova, Coahuila.

³ Universidad Autónoma de San Luis Potosí,
e-mail para correspondencia: adrian_contreras996@hotmail.com

Resumen

El análisis del ensayo de dilatometría realizado a un acero al boro con aplicaciones agrícolas, permitió establecer las temperaturas de inicio y fin de la transformación austenítica Ac_1 y Ac_3 , respectivamente, y la temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s , además de la temperatura de austenización homogénea (Ac_h) que es donde ocurre la solución del constituyente $Fe_{23}(C, B)_6$. Este estudio, permitió determinar, que al graficar los valores del incremento en la dilatación derivados en función del tiempo, se observan variaciones en las pendientes de la curva, las cuales se asocian a los cambios de fase y solución de carburos. El inicio de la transformación austenítica (Ac_1) se observa a la temperatura de 755 °C y el fin de la transformación austenítica (Ac_3) se observa a la temperatura de 887 °C. Por otro lado, se aprecia que la solución del componente $Fe_{23}(C, B)_6$ ocurre en el intervalo de temperaturas entre 1148 a 1179 °C, dando lugar a la zona austenítica homogénea (γ_h).

Ferritas cúbicas puras y sustituidas de fórmula $\text{Co}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$: estudio de su obtención por coprecipitación, electrohilado y sol-gel y evaluación de sus propiedades magnéticas

Cortés, Martha S.^{1,2}; Tijerina-Rosa, A.^{1,2}; Vázquez, Noé^{1,3}; Martínez-Luévanos, A.²; Díaz-Guillén, J.A.³; Montemayor, Sagrario M.^{1*}

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Herмосillo No. 140, Saltillo, C.P. 25294, Coahuila, México

²Universidad Autónoma de Coahuila, V. Carranza esq. J. Cárdenas s/n, Saltillo, C.P. 25000, Coahuila, México.

³División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Saltillo, V. Carranza esq. J. Cárdenas s/n, Saltillo, C.P. 25280, Coahuila, México.

e-mail: sagrario.montemayor@ciqa.edu.mx.

Resumen

Las ferritas cúbicas puras y sustituidas han atraído un interés mayor año con año debido a su importancia en la ciencia tanto básica como aplicada. En ciencia básica, el estudio de la obtención de estos materiales, por métodos alternos al cerámico tradicional, contribuye a la comprensión de sus interesantes propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas. En ciencia aplicada, el interés se centra en la obtención de ferritas, puras y sustituidas, por métodos novedosos que permitan mejorar sus propiedades o bien reducir el costos de su obtención. Estas razones han motivado el estudio de la obtención de ferritas cúbicas de fórmula general $\text{Co}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, donde $\text{R} = \text{Gd}$ o Sm , mediante tres diferentes técnicas: coprecipitación, electrohilado y sol-gel. Cada una de estas técnicas tiene características experimentales que conducen a la obtención de productos con características morfológicas y estructurales diferentes. El estudio de la composición, morfología y características estructurales de precursores y productos por técnicas como FTIR, TGA-DSC, XRD, SEM y TEM ha permitido hacer un análisis profundo de los factores que repercuten en su respuesta magnética, evaluada mediante VSM. Una ventaja de la técnica de coprecipitación con respecto a los otros métodos, en la síntesis de $\text{Co}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, es la obtención de partículas muy pequeñas, de aproximadamente 8 nm. El uso de electrohilado permite la obtención de fibras, la morfología de “fibras” de las mismas tiene un efecto importante sobre las propiedades magnéticas como saturación, remanencia y coercitividad. El método sol-gel, por otra parte, tiene como ventaja la elevada homogeneidad en la composición química de los productos. Los resultados obtenidos permiten identificar intermediarios (y proponer posibles mecanismos de reacción) y fases cristalinas presentes en los productos (tratados o no térmicamente). Asimismo se ha estudiado la morfología y evaluado las propiedades magnéticas de productos seleccionados con el fin de estudiar la relación estructura-propiedades de los mismos.

Compuestos de Sn(IV) fluorescentes: Síntesis, caracterización y fabricación de un dispositivo electroluminiscente

Cantón Díaz, A.;¹ Muñoz-Flores Blanca.;¹ Moggio, I.;² Arias E.;² Ramírez-Durón R.;³ Waksman N.;³ Jiménez Pérez, V. M.*,¹

¹ Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Ciudad Universitaria, Av. Universidad s/n, C. P. 66451, Nuevo León, México

² Centro de Investigación en Química Aplicada, Boulevard Enrique Reyna 140, 25294 Saltillo, Mexico

³ Facultad de Medicina, Universidad Autónoma de Nuevo León, PO Box 2316, Sucursal Tecnológico, C. P. 64841 Nuevo León, México

Email: vjimenez74@hotmail.com

Resumen

Los materiales luminiscentes son aquellos que emiten energía en forma de luz después de absorberla [1] y su importancia de estos materiales radica en sus aplicaciones tales como sensores, biomarcadores y dispositivos electroluminiscentes. [2] En las últimas dos décadas ha crecido el interés por la caracterización fotofísica de complejos organometálicos. En aquellas décadas, reportó la primer estructura molecular por difracción de rayos-X de un complejo de estaño pentacoordinado derivado de bases de Schiff [3] así como otros diferentes complejos de estaño que pueden presentar mejores propiedades sintéticas debido a la covalencia de sus enlaces Sn-C, Sn-O y Sn-N, mayor estabilidad térmica e hidrolítica. La química del estaño ha sido ampliamente estudiada debido a las potenciales aplicaciones en química medicinal, catalítica, de coordinación y de materiales. [4] En este trabajo, se reporta la síntesis con microondas de seis compuestos organometálicos de estaño derivados de bases de Schiff, estos compuestos fueron caracterizados por IR, RMN (¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn), espectrometría de masas, UV-Vis y fluorescencia. Además, se caracterizó las propiedades fotofísicas y se reportó los resultados de las propiedades electroluminiscentes de uno de los materiales sintetizados.

[1] Valeur B, Berberan Santos N, Chem J. "A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory," J. Chem. Educ. 2011, 88, 731–738

[2] Tang CW, VanSlyke SA. Organic electroluminescent diodes. Appl. Phys Lett. 1987;51:913-5.

[3] Samanta B, Chakraborty J, Dey DK, Gramlich V, Mitra S. Synthesis, characterization and structural aspects of a new diorganotin(IV) complex with N-(5-bromo-2-hydroxybenzylidene) benzoylhydrazone ligand. Struct Chem 2007;18:287e93

[4] Nath M, Pramendra KS, Chemistry and applications of organotin (IV) complexes of Schiff Bases, Dalton Trans 2011;40:7077-121

Estudio de la geometría de contacto en uniones moleculares de porfirina sobre una superficie de Au (111) por análisis de conductancia

Sánchez Muñoz, Esteban¹; Aguilar-Sánchez, Rocío¹; Borguet, Erick²; Garate Morales, José Luis¹; Li, Zhihai²

¹Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, Av. San Claudio S/N, Puebla, México, CP 72570,

²Departamento de Química, Temple University, 1801 N. Broad Street, Philadelphia, PA 19122 USA
van903@hotmail.com

Resumen

Las porfirinas han sido ampliamente estudiadas por sus propiedades electroquímicas para entender la transferencia de carga. La relación de las propiedades de transporte de carga se puede estudiar por mediciones de single molecular conductance SMC (conductancia unimolecular). Los estudios más comunes de SMC involucran transporte entre diferentes grupos ancla (-NO₂, -CN, -COOH) en posiciones transversales en la molécula [1]. Pocas investigaciones han sido hechas usando porfirinas en posición horizontal sobre el sustrato en un ambiente electroquímico [2]. Estudios recientes han mostrado que el efecto plantilla de autoensamble puede ser usado para orientar moléculas en uniones metal-molécula-metal, así que el transporte perpendicular al plano de la molécula puede también ser usado fácilmente [3].

Para este estudio se usaron las moléculas de porfina y 5, 10, 15, 20-tetra(4-piridil)porfirina (TPyP), las cuales fueron autoensambladas sobre Au(111) en un ambiente electroquímico y se verifico por STM (scanning tunneling microscopy) figuras A y B, posteriormente se hicieron mediciones de SMC donde se observaron valores de conductancia muy cercanos para ambos sistemas siendo 0.13 G₀ y 0.1 G₀ respectivamente. Es decir, la conductancia de transporte no depende de los grupos ancla presentes cuando las moléculas están adsorbidas de modo paralelo al sustrato.



Imágenes obtenidas por STM, A) Porphina, B) TPyP adsorbidas sobre un cristal de Au (111).

[1] Zhihai Li, Manuel Smeu, Mark A. Ratner, and Eric Borguet, Effect of Anchoring Groups on Single Molecule Charge Transport through Porphyrins, *J. Phys. Chem. C*, 117, 14890–14898 (2013).

[2] Quirina Ferreira, Ana M. Braganca, Luís Alcacer, and Jorge Morgado, Conductance of Well-Defined Porphyrin Self-Assembled Molecular Wires up to 14 nm in Length, *J. Phys. Chem. C*, 118, 7229–7234 (2014)

[3] Sepideh Afsari, Zhihai Li, and Eric Borguet, Orientation-Controlled Single-Molecule Junctions, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 9771–9774 (2014).

**Polímeros de coordinación 1D de complejos de níquel(II) con ligantes β -oxoditioester:
análisis estructural y propiedades magnéticas.**

García-Orozco, Ivan¹; Rosas-Reyes, Ricardo Daniel¹; Morales-Juárez, T. Jesús²; Reyes-Ortega, Yasmi³

¹Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Carretera Toluca-Atzacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca, C.P. 50200, Estado de México, México.

²Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esquina Paseo Tollocan, Toluca, C.P. 50170, Estado de México, México.

³Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio 103-E. Cuidad Universitaria, Colonia San Manuel, Puebla, C.P. 72570, Puebla, México.
e-mail: igarciao@uaemex.mx.

Resumen

Utilizando la estrategia shish-kebab para la obtención de polímeros 1D, se utilizaron dos complejos bis-quelato de níquel(II) con ligantes de tipo β -oxoditioester y 4,4'-bipiridina como ligante puente. La diferencia estructural de los dos ligantes utilizados es un anillo aromático o alifático, con el fin de auxiliar en la solubilidad de los polímeros y ver su influencia en la obtención de monocristales adecuados para difracción de rayos X. La caracterización de los complejos revela una estructura plano cuadrada, adecuada para la estrategia sintética propuesta, así como una estructura electrónica y magnética inesperada, que nos lleva a proponer un comportamiento superparamagnético. Los polímeros de coordinación 1D derivados de ambos complejos fueron preparados en buenos rendimientos y su caracterización estructural revela la presencia de centros paramagnéticos en la estructura. Aunque hasta el momento no ha sido posible obtener monocristales de dichos compuestos, sus propiedades magnéticas permiten proponer la existencia de cadenas unidimensionales de centros octaédricos de níquel(II), acoplados antiferromagnéticamente.

Síntesis de nanopartículas magnéticas de $\text{CoGaFe}_2\text{O}_4$ para aplicaciones biomédicas

Sánchez, J¹; Reyes Rodríguez, Pamela Yajaira¹; Cortés Hernández, Dora Alicia¹; Escobedo Bocardo, José Concepción¹; Almanza Robles, José Manuel; Hurtado López, Gilberto²; Puente Urbina, Bertha².

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P. 25900, Coahuila, México. ²Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo #140, CP 25294, Saltillo, Coah. México

e-mail: h_javiersanchez@hotmail.com

Resumen

La utilización de nanopartículas magnéticas (NPMs) para el diagnóstico de varios tipos de enfermedades es una de las opciones más prometedoras hoy en día. Una gran cantidad de investigaciones en este tema están enfocadas en reducir la cantidad de NPMs a utilizar a través de la modificación del núcleo magnético de óxido de hierro mediante la incorporación de otros elementos con reconocidas propiedades magnéticas. En este trabajo se reporta la síntesis de NPMs ($\text{Co}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x= 0-1.0$) por el método de sol-gel a partir de precursores de Fe, Ga, Co y tetraetilenglicol como medio de reacción. El material sintetizado fue identificado mediante difracción de rayos X como una estructura cristalina de espinela inversa a todas las concentraciones estudiadas. Sus propiedades magnéticas fueron evaluadas mediante magnetometría de muestra vibrante, encontrándose valores de magnetización de saturación entre 23.1 y 63.1 emu/g, así como valores de campo coercitivo menores a los 326.3 Oe. Mediante pruebas de inducción magnética en estado sólido se encontró que para algunas muestras ($x= 0.5$ y 0.6) no se presentó un incremento en la temperatura del medio utilizado (H_2O) bajo la acción de un campo magnético alterno utilizando concentraciones de la suspensión de NPMs de 3.0, 4.5, 6.0 y 10.0 mg/mL. De los resultados anteriormente presentados se considera que estas NPMs podrían ser potencialmente utilizables como agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética para la detección de diferentes tipos de cáncer. Lo anterior, al combinar una respuesta magnética medible y la ausencia de un incremento en la temperatura al interior del cuerpo bajo un campo magnético.



**7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México**

Aplicación de la física y la química de materiales al almacenamiento de energía térmica solar

Vargas Gutiérrez, Gregorio¹; López Ojeda, Maria Luisa¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México
e-mail: gregorio.vargas@cinvestav.edu.mx

Resumen

La creciente demanda de energía, el constante incremento en sus precios y las preocupaciones ambientales en todo el mundo han dado impulso al desarrollo de energías alternativas y de medidas de ahorro y de mayor eficiencia en el uso de la energía. En este contexto, el aprovechamiento de la energía solar es una de las alternativas de suministro de energía más prometedoras; sin embargo, su intermitencia requiere de soluciones que eliminen el desajuste entre la oferta y demanda de energía durante las 24 horas del día. Una alternativa es almacenar energía cuando ésta se encuentra disponible para usarse en periodos en los cuales hay carencia de la radiación solar. En este trabajo se analizan los mecanismos físicos y químicos mediante los cuales estos materiales permiten controlar el almacenamiento y la liberación de la energía térmica. Las ventajas y desventajas técnico-económicas de cada una de las familias de materiales se discuten en función de la temperatura de aplicación, de la densidad de energía almacenada, de su vida operativa y de la complejidad en el control de los ciclos de almacenamiento-liberación de energía. Así mismo, se describe la infraestructura desarrollada en CINVESTAV-Saltillo para preparar, caracterizar y evaluar el desempeño y la degradabilidad de los materiales para almacenamiento de energía térmica. Esta infraestructura se complementa con bancos de prueba construidos bajo normatividad de la American Society of Heating, Refrigerating, and Air-Conditioning Engineers (ASHRAE) para evaluar la eficiencia de diferentes diseños y configuraciones de arreglos de colectores solares y de acumuladores térmicos para aplicaciones orientadas al calentamiento de agua de uso doméstico y al secado de productos agrícolas y de alimentos.

Caracterización térmica de compuestos polietilén glicol (PEG) 6000-grafito expandido con el propósito de analizar su viabilidad como material para el almacenamiento de energía térmica en el intervalo de 25 a 100°C

López Ojeda, María Luisa¹; Joaquín Morales Ma. Guadalupe¹; Vargas Gutiérrez, Gregorio¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México
e-mail: marialuisa.lopez@cinvestav.edu.mx.

Resumen

El progreso en el aprovechamiento de la energía solar térmica depende en gran medida de los avances que se logren en el desarrollo de las tecnologías para su almacenamiento, principalmente en lo que concierne a la densidad de almacenamiento la cual depende de los materiales utilizados. Las principales familias de materiales utilizados para el almacenamiento de energía térmica incluyen: materiales que almacenan energía en forma de calor sensible, calor latente, por reacciones reversibles de adsorción-desorción de humedad y por reacciones químicas reversibles de hidratación-deshidratación. La elección del material más adecuado se realiza considerando el intervalo de temperatura de la aplicación. En el presente trabajo se eligió como aplicación el calentamiento de agua para uso doméstico y el secado de alimentos; procesos que tienen lugar entre 25 y 100 °C. En este caso, el polietilén glicol (PEG) 6000 presenta una entalpia de fusión-solidificación máxima a los 60°C; lo cual aunado a su precio y disponibilidad, lo convierten en un candidato atractivo para ser usado en el almacenamiento de energía térmica. Debido a la baja conductividad térmica que presenta en carga/descarga, se le adicionó a la matriz de PEG 6000 grafito expandido en diferentes concentraciones. En el presente trabajo se describe el método empleado para la preparación y caracterización del grafito expandido y de los compuestos PEG 6000-grafito. Se reporta la microestructura y área específica del grafito y de los compuestos PEG 6000-grafito. Se muestran además los resultados obtenidos de conductividad térmica, de difusividad térmica y de efusividad térmica así como los resultados de degradabilidad de los compuestos después de ser sometidos a 100, 1000 y 10,000 ciclos de calentamiento-enfriamiento en el intervalo de trabajo. Los materiales resultantes después de los ensayos de ciclabilidad térmica fueron evaluados mediante la técnica de FTIR.

Estudio de la obtención de ferritas cúbicas (CoFe_2O_4 y $\text{CoGd}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_4$) mediante la técnica de electrohilado

Cortés, Martha S.^{1,2}; Puente-Urbina, B.A.¹; Martínez-Luévanos, A.²; Romero, J.¹; Montemayor, Sagrario M.¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Herмосillo No.140, C.P. 25294, Saltillo, Coahuila México.

²Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Blvd. V. Carranza y J. Cárdenas S/N, C.P. 25280, Saltillo Coahuila, México.

e-mail: sire_1025@hotmail.com

Resumen

Las ferritas simples y dopadas han sido objeto de interés recientemente debido a sus excelentes propiedades magnéticas y eléctricas, así como por sus aplicaciones en artículos electrónicos, sensores y medios de grabación magnética. Actualmente las investigaciones para la síntesis de estos materiales magnéticos se han centrado en métodos de síntesis novedosos. En este trabajo se prepararon mediante la técnica de electrohilado fibras de CoFe_2O_4 y $\text{CoGd}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_4$. Como vehículo polimérico y agente quelante a la vez se empleó polivinilpirrolidona (PVP) y como solventes etanol (EtOH) y dimetilformamida (DMF). Las muestras obtenidas fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas en un intervalo de 300 °C a 900 °C por un periodo de 2 h. El análisis de XRD de la muestras CoFe_2O_4 y $\text{CoGd}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_4$ mostró la presencia de la fase cristalina correspondiente a la estructura tipo espinela, sin embargo, la muestra $\text{CoGd}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_4$ presenta además una estructura de tipo perovskita (GdFeO_3) a 800 y 900 °C. El tamaño de cristalita calculado usando la ecuación de Scherrer para las muestras CoFe_2O_4 y $\text{CoGd}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_4$ se encontró en un rango de 33.7-60.4 nm y de 32.0-44.8 nm respectivamente. Mediante microscopía electrónica de barrido se comprobó la morfología de las muestras y se midió el tamaño real de las fibras obtenidas antes del tratamiento térmico. Las muestras tratadas térmicamente a 600 °C fueron analizadas con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Las propiedades magnéticas evaluadas mediante magnetometría de muestra vibrante arrojaron valores de magnetización de 61-82 emu/g, remanencia de 0.03-26.65 emu/g y una coercitividad de 91.10-465.35 Oe para las muestras de CoFe_2O_4 y de 27-65 emu/g, remanencia de 4.14-26.94 emu/g y una coercitividad de 581.66-515.70 Oe para las muestras de $\text{CoGd}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_4$; todas las curvas de magnetización presentan el comportamiento ferrimagnético característico de las ferritas.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Mecanismo de la hidrólisis de Tiourea en medios alcalinos catalizada por iones metálicos

Corona-Martínez, David Octavio¹; García Valenzuela, Jorge Alberto²

¹Departamento de Ciencias de la Salud, Universidad de Sonora, Blvd. Bordo nuevo s/n, Antiguo Ejido Providencia, Ciudad Obregón, C.P 85040, Sonora, México

²Departament de Física Aplicada i Òptica (FAO), Universitat de Barcelona (UB), Facultat de Física, Martí i Franquès 1-11, Barcelona, C.P. 08028, Catalonia, Spain
e-mail: dvcch@gmail.com

Resumen

En la elaboración de películas delgadas de sulfuro de cadmio por el método de baño químico, se ha hecho uso de diferentes reacciones. Una de las más usadas ha sido la de la hidrólisis de tiourea, como fuente del ion sulfuro, en medios fuertemente alcalinos. Se ha propuesto que el mecanismo de reacción se lleva a cabo mediante el ataque del ion hidróxido. Sin embargo, existen otras propuestas alternativas. En el presente trabajo se muestran los resultados de la hidrólisis de tiourea en medios alcalinos con la participación de ion cadmio(II) y iones calcio. Los resultados muestran una interesante evidencia en relación al mecanismo de la hidrólisis de tiourea en medios alcalinos, con lo que se propone un mecanismo alternativo.



**7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México**

Aprovechamiento del poliestireno expandido como recubrimiento anticorrosivo

De la Cruz Flores, Esdras David; Ortiz Delgado, Luis Alejandro & Castro Martínez,
María Eugenia.

Instituto Tecnológico Superior de Comalcalco. Carretera Vecinal Comalcalco-Paraíso Km 2 Ranchería Occidente 3ra. Sección,
Comalcalco, Tabasco. México C.P. 86650.
e-mail: realldavid@hotmail.com

Resumen

La corrosión es un problema que afecta a distintas actividades, como lo son la industria química, petrolera, naval, de construcción civil, automovilística, conservación de monumentos históricos, la metalúrgica, incluso las viviendas se ven afectadas por la corrosión. Esta problemática genera grandes costos para las industrias y los hogares ya que continuamente es necesario invertir en productos para prevenir y controlar la corrosión. Otro problema detectado en la actualidad es la gran cantidad que se demanda de unigel (poliestireno expandido), ya sea como productos de embalaje o productos de uso doméstico como vasos o platos, esto se debe al ritmo y tipo de vida que llevan las personas, es decir, se utilizan y después se desechan a la basura. El unigel genera impactos ambientales negativos ya que no es biodegradable, por lo que los basureros están llenos de este material. Se tiene la idea de reciclar el unigel para volverlo un esmalte líquido para que sea usado como anticorrosivo, al no ser biodegradable, se cree que posea características que permita que los metales tengan una vida útil más prolongada, es decir que prevenga la corrosión y por ende su deterioro. Para ello se llevó a cabo un desarrollo experimental para evaluar la capacidad anticorrosiva de este esmalte, comparándola con la capacidad anticorrosiva de esmaltes comerciales. Se obtuvieron resultados positivos de este esmalte hecho de poliestireno expandido, ya que se determinó que posee una capacidad anticorrosiva que tiende a ser mejor que el de los productos comerciales.

Nuevos cementos a base de vidrio reciclado

Avila-López, Ulises; Escalante-García, J Iván

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México
e-mail: ivan.escalante@cinvestav.edu.mx

Resumen

La cantidad de residuos sólidos urbanos ha crecido en los últimos años, el promedio europeo per cápita es de 492 kg/año, que es 4 veces más que un ciudadano en África, pero la mitad de un ciudadano norteamericano. Las proyecciones de crecimiento de población indican que para el año 2025 habrá más de 4, 300 millones de habitantes en zonas urbanas y que la cantidad de residuos sólidos urbanos (RSU) incrementará de 1,300 a 2,200 millones de toneladas anuales. El vidrio ha sido usado por la humanidad por miles de años con propósitos diversos; los de la familia de composición química $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ representan más del 95% del producido mundialmente y el 90% se usa en contenedores. El vidrio ocupa en promedio el 4.5% de los RSU y aunque es 100% reciclable más del 70% se confina por diversas razones, como la diversidad de colores, que complican la logística de reciclaje. Una alternativa de reciclaje del vidrio de desecho es en aplicaciones con cemento Pórtland; sin embargo, existe el riesgo potencial de reacciones expansivas como la de álcali-sílice, que colapsan los concretos endurecidos. Este trabajo presenta resultados de nuevos cementos a base de vidrio de RSU con caliza, activados con compuestos alcalinos de sodio. Se presentan resultados sobre propiedades mecánicas, estabilidad y microestructuras, así como la caracterización de la composición química y estructura de los productos cementicios formados. Se observó que los enlaces Si-O-Si de la estructura amorfa del vidrio se rompen en el medio alcalino, acorde con los estudios por análisis térmico y resonancia magnética nuclear, las especies que pasan a solución recondensan en nuevas estructuras y compuestos de silicato de calcio hidratados ($\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$) con propiedades cementosas, formando microestructuras densas y alcanzando propiedades mecánicas similares a las mostradas por cementos convencionales.

Lead free tetragonal perovskite $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$: The synthesis, structural and microstructural characterization

Herrera, Guillermo¹; Reyes, Armando²; Fuentes, Luis²; Paraguay Francisco²; Hurtado, Abel²

¹Catedra CONACYT assigned to Department of Physics of Materials. Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) S. C., Av. Miguel de Cervantes 120, Parque Industrial, Chihuahua, C.P 31109, Chihuahua, México

² Department of Physics of Materials. Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) S. C., Av. Miguel de Cervantes 120, Parque Industrial, Chihuahua, C.P 31109, Chihuahua, México.
e-mail: guillermo.herrera@cimav.edu.mx.

Resumen

The lead-free perovskite $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ was prepared by the Pechini polymeric precursor method. In this work, we want to report the preparation of BCZT and their characterization. For the synthesis we propose the novel use of chelate agents such as: $\text{TiO}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$ and $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$ as a starting materials. Other important aspect was the chelation of Ba and Ca cations through ethylenediaminetetraacetic acid. To achieve the polymerization process, ethylene-glycol was incorporated to the solution. The gel obtained was dried at 60 °C during 2 h and it was analyzed by X-ray diffraction (XRD); the amorphous phase was confirmed. Then, the powders were heated at 700 °C during 1h in order to stabilize the tetragonal crystal phase with spacial group P4mm. For the sample sintered at 1200°C during 5h, we confirmed the presence of only tetragonal crystal phase. In comparison with the sample heated 1275°C during 5h, the coexistence of tetragonal and rhombohedra (R3c) crystal phases was confirmed. The chemical composition was evaluated by energy dispersive spectroscopy and by electron energy loss spectroscopy through the Ba $L_{2,3}$ -edges, Ca $L_{2,3}$ -edges, Zr $M_{4,5}$ -edges, Ti $L_{2,3}$ edges and O K-edge. The atomic multiplet theory, including the crystal field effects has been successfully applied to study the Ti and Ca $L_{2,3}$ edge that shows an only one oxidation state (Ti^{4+} and Ca^{2+}) in O_h symmetry with a crystal field energy of 2.15 eV and -0.9 eV, respectively. The scanning electron micrographs reveals for the sample heated at 700°C well-developed grains; the average grain size was found to be 58.7 ± 2.8 nm. In comparison, the sample sintered at 1275°C shows the presence of grains with polygon-shape in the micron range. Atomic force microscopy was used to compare and to evaluate the roughness of the samples. The ferroelectric properties were also determined in the samples sintered.

Electrodos de pasta de carbón modificados con nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno para la detección de arsénico y plomo

Vidal García, Gabriela¹; Rangel Méndez, José René¹; Cházaro Ruiz, Luis Felipe¹

¹Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, División de Ciencias Ambientales, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4ª sección C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México
e-mail: luis.chazaro@ipicyt.edu.mx

Resumen

El arsénico y plomo son elementos tóxicos que aun en concentraciones mínimas pueden causar efectos adversos al cuerpo humano, por tal razón la Organización Mundial de la Salud (WHO) recomienda 10 ppb de arsénico y plomo como las concentraciones máximas en agua para uso y consumo humano [1]. Entre los métodos que se emplean para la detección y cuantificación de especies de arsénico y plomo en medios acuosos, destacan los electroanalíticos porque presentan la ventaja, de que una vez desarrollados, puedan aplicarse en campo, mediante el uso de dispositivos portátiles acoplados a sensores electroquímicos. Estos últimos, deben contener un agente capaz de pre-concentrar al analito de interés [2]. Es por ello que recientemente se han estudiado sensores electroquímicos que contienen nanopartículas metálicas, grafeno o nanotubos de carbono, que actúan como agentes modificantes y pre-concentradores [3]. En este trabajo se estudian electrodos de pasta de carbón modificados con nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno (MWCNT-N), y su posible aplicación en la detección de arsénico y plomo. En los experimentos de electroanálisis se ha empleado Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada, con la cual se ha detectado a especies de arsénico en un medio electrolítico de NaNO_3 a pH 2.5. Debido a la naturaleza electroquímicamente irreversible de este metaloide, se han explorado distintos medios electrolíticos, a diferentes pHs de trabajo y con distintas condiciones de microelectrólisis, lo cual se discutirá durante la presentación de este trabajo.

Referencias

- [1] World Health Organization, *Guidelines for drinking-water quality*, p. 541, WHO Press, Switzerland, (2011).
- [2] C.M.A. Brett, *Pure and Applied Chemistry*, **72**, 1969, (2001).
- [3] A. Aragay & A. Merkoçi, *Electrochemical Acta*, **84**, 49, (2012).



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Fabricación de materiales compuestos de A356 reforzados con espumas cerámicas

Lara-Sánchez Jesús¹, Rodríguez-Reyes Mario¹, Vázquez-Obregón Dagoberto¹, Díaz-Guillén José A.¹
Pérez-Terrazas Jaime E.¹

¹Instituto Tecnológico de Saltillo, V. Carranza 2400 Col. Tecnológico C.P. 25280 Saltillo, Coahuila, México
e-mail: jela413@gmail.com

Resumen

En la presente investigación se realiza un estudio sobre la fabricación y caracterización de materiales compuestos de matriz metálica (A356) reforzados con espumas cerámicas. Las espumas cerámicas fueron infiltradas con la aleación de aluminio A356 para la elaboración de materiales compuestos metal/cerámico mediante el proceso de infiltración sin presión, empleando atmósferas de argón (Ar) y nitrógeno (N₂). Por medio del análisis por DRX se identificó la presencia de las fases: anortita (Al₂CaSi₂O₈), sillimanita (Al₂SiO₅), parawollastonita (CaSiO₃) y óxido de calcio (CaO), dichas fase corresponde a la espuma cerámica; también se identificaron las fases AlN y MgAl₂O₄ que se formaron de manera *in situ* durante el proceso de infiltración. Las pruebas de dureza revelaron un incremento hasta 300% en el material compuesto comparado con la aleación de aluminio A356.

Palabras clave. Compuesto Metal/Cerámico, espuma cerámica, infiltración sin presión, aleación de aluminio A356.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

**Tetrahidroboratos Alcalinos y Aminas Bidentadas; La Combinación Adecuada Para
Obtener Agentes Reductores**

Gálvez Ruíz, Juan Carlos¹; Aguilar Martínez, Milagros²; Ortiz López, Francisco²; Pérez-
Martínez, César²; Jiménez, Yazmín²; Félix Báez, Genaro²

Universidad de Sonora ¹ Departamento de Ciencias de la Salud, Blvd. Bordo Nuevo, S/N, Ciudad Obregón, C.P. 85040

²Departamento de Ciencias Químico Biológicas, Blvd. Luis Encinas y Rosales, S/N, Hermosillo, C. P. 8300.

e-mail: anisolborano@guayacan.uson.mx.

Resumen

La combinación de aminas bidentadas, tanto alifáticas como aromáticas, con tetrahidroboratos de litio y sodio ha llevado a obtención de una variedad importante de complejos de coordinación del tipo $MBH_4 \cdot nL$ (M= metal, L= ligante) con propiedades reductoras y quimioselectividad por aldehídos. La caracterización de los compuestos obtenidos ha sido llevada a cabo mediante diferentes técnicas espectroscópicas y de análisis. En general, hemos encontrado la modificación del ambiente químico de los tetrahidroboratos influye de manera importante en sus propiedades reductoras, por ejemplo, las aminas bidentadas con mayor rigidez estructural generan complejos más estables y fáciles de manejar y el átomo de litio favorece la solubilidad de los complejos en solventes orgánicos. Además, la forma de coordinación preferida del grupo $[BH_4]^-$ es bidentada, y aunque en solución su comportamiento es fluxional, esta forma de coordinación puede ser responsable de las propiedades reductoras de los complejos. Con la finalidad de generar materiales con mejores propiedades, hemos introducido centros quirales en la estructura de las aminas y también se han soportado estos complejos en fase sólida con muy buenos resultados.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Intercalation of thiazole in layered solids: intermolecular interactions and magnetic properties

Lemus Santana, Adela¹; Echevarría, Frank²; González, Marlene¹; Rodríguez-Hernández, Joelis³; Reguera, Edilso¹

¹Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, Instituto Politécnico Nacional, México

²Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, La Habana Cuba.

³Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México D.F. México.

e-mail: alemuss@ipn.mx

Abstract

Thiazole molecule was intercalated between layers of $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ with $T = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$. The formed hybrid inorganic-organic 3D solid crystallizes in the orthorhombic unit cell, in the $Pmna$ space group and it remains stable on heating up to 185°C . From this temperature, the intercalated molecules evolve. Their crystal structure was solved and refined from powder X-ray diffraction data, complemented with structural information from IR and UV-vis spectroscopies. Intercalates molecules were found coordinated through their N atom to the available axial positions of the metal T while the Ni atom preserves the planar coordination geometry. In the interlayers region, molecules coordinated to neighboring layers remain interacting through dipolar and quadrupolar interactions. In the resulting 3D solids, the layer adopt rippled sheets configuration determines by the dipole-dipole intermolecular interactions of the intercalated molecules. For Fe and Co a pronounced temperature dependent spin-orbit coupling was observed from the derived values for the effective magnetic moment. The magnetic behavior of this series of intercalated solids is determined by the co-existence of two types of interactions, between T metals centers within the layer, which has antiferromagnetic character, and the one observed for metals from neighboring layers through the π - π cloud overlapping between ring layers, which is ferromagnetic. For the solids obtained by intercalation of thiazole, the antiferromagnetic interaction dominates.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Análisis de los procesos fisicoquímicos de degradación en los materiales constructivos de la Basílica de San José y de Nuestra Señora del Sagrado Corazón en la Ciudad de México

Torres Garibay Luis Alberto¹, Gómez Arreola Ignacio², Rocha Martínez Rubén³, Thomas Gutiérrez Gloria Aslida⁴, Carrillo Gómez María de Lourdes⁵

Universidad de Guadalajara , Centro Universitario de Arte Arquitectura y Diseño Extremo Norte de la Calzada. Independencia 5075, Huentitán El Bajo, C.P.41300, Guadalajara , Jalisco, México.

e-mail: cmaradelourdes@ymail.com

Resumen

La Basílica de San José y de Nuestra Señora del Sagrado Corazón reedificada en 1872, presenta problemas de tipo intrínsecos como extrínsecos, que le han generado serios problemas estructurales. La deformidad de las arcillas que constituyen el subsuelo, así como los hundimientos diferenciales provocados por la extracción de los mantos acuíferos como resultado del crecimiento de la mancha urbana han sido factores de deterioro en los inmuebles históricos del centro histórico de la Ciudad de México.

Los sismos han contribuido de manera importante a la afectación de estos inmuebles, principalmente cuando se encuentran ubicados en suelos lacustres. Los temblores de subducción que son ricos en frecuencias bajas (periodos largos) que son los que más afectan a la zona de arcillas lacustres

Por otra parte los materiales constructivos utilizados en la edificación también sufren con el tiempo deformaciones físicas y transformaciones desde el punto de vista químico, es decir sufren degradaciones que impiden que cumpla su función para la que fueron creados; es por ello la necesidad de realizar análisis que permitan conocer el estado en que se encuentran

Mediante el análisis de espectroscopia infrarrojo, permite conocer el estado de viabilidad de los mismos y las reacciones generadas en la degradación.



**7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México**

Estudio del mejoramiento de la calidad del carbón del estado de Coahuila a través de procesos físicos y químicos

Villanueva-Rendón, Alma Delia; Sánchez-Castro, María Esther

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México

e-mail: esther.sanchez@cinvestav.edu.mx

Resumen

El azufre es uno de los indicadores más importantes al momento de decidir la calidad de un carbón mineral. Su presencia en este mineral deriva directamente en un impacto ambiental negativo causado por los residuos generados cuando el carbón se utiliza como combustible. La reducción del contenido de azufre entonces es prioritario debido al uso extendido del carbón mineral para este fin. Aunque existen varios métodos para remover azufre, la eficiencia de estos para la reducción es relativamente baja en comparación con las necesidades del sector energético que utiliza carbón mineral.

Tomando como referencia lo anterior, en este trabajo se llevó a cabo un estudio comparativo de diferentes métodos químicos para remoción de azufre en el carbón mineral de la zona carbonífera de Coahuila. Los métodos probados abarcan tanto procesos oxidantes, reductores y de transferencia de electrones.

De los métodos probados, los que dieron mejores resultados fueron los procesos de oxidación con peróxido de hidrógeno, utilizando dos nanopartículas de hierro: hematita y ferrhidrita. Los porcentajes de azufre removido fueron del orden de 45%. En este trabajo se describen también las pruebas preliminares de escalamiento de los procesos de oxidación que reportaron mayor porcentaje de desulfuración.



RESÚMENES DE QUÍMICA AMBIENTAL

Alteraciones morfológicas y fisiológicas inducidas en la germinación del frijol común (*Phaseolus vulgaris* L.) variedad Pinto Saltillo por la presencia de nanopartículas de Fe₂O₃, TiO₂ y ZnO

Arreaga-Tovar, Nelson Alexander¹; Fernández-Luqueño, Fabián¹; Acosta-Gallegos, Jorge Alberto²

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México

²Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias, Campo Experimental Bajío. Carretera Celaya-San Miguel de Allende Km 6.5 S/N, Celaya, Guanajuato, México.

e-mail: nelson.arreaga@cinvestav.edu.mx.

Resumen

El aumento de las concentraciones y variedades de nanopartículas (NPs) en el ambiente es un hecho verificado en la actualidad y la incertidumbre sobre sus posibles efectos nocivos en la salud del humano y de los ecosistemas es creciente. Por ello, este trabajo evalúa los efectos de las NPs de Fe₂O₃, TiO₂ y ZnO; abundantes globalmente en efluentes al ambiente, en la germinación de *P. vulgaris* variedad Pinto Saltillo. Se agregaron 10 o 15 mL de suspensión acuosa de cada NPs en concentraciones de 3 y 6 g L⁻¹ a cajas Petri conteniendo 25 semillas, en cuatro replicas. Después de nueve días de incubación (25 °C) se determinó el porcentaje de germinación. Los datos se analizaron mediante ANOVA utilizando la prueba de Duncan o Tamhane (P≤0.05) con el software IBM SPSS 22. Las plántulas expuestas a NPs de Fe₂O₃ (6 g L⁻¹) presentaron porcentajes de germinación de 51% y 59% respecto al control en los niveles de 10 y 15 mL de suspensión, respectivamente, a nueve días después de la siembra. Las plántulas expuestas a TiO₂ no presentaron efectos significativos en la germinación. El tratamiento con 15 mL de suspensión de NPs de ZnO, en ambas concentraciones, aumentó el porcentaje de germinación en 37 a 47% respecto al control. Adicionalmente, en los tratamientos con NPs de ZnO (en ambas concentraciones) se observó un efecto osmoprotector, ya que las plántulas de los tratamientos con NPs de Fe₂O₃, TiO₂ y el Control presentaron desprendimiento de los cotiledones del eje de la plántula y estado de descomposición. Así, las NPs de Fe₂O₃ alteran la germinación del frijol dependiendo de la concentración, provocando un efecto fitotóxico, mientras que las NPs de ZnO promueven la germinación con efecto fitoestimulante y osmoprotector.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Efecto de nanopartículas de ZnO, TiO₂ y Fe₂O₃ sobre la germinación de maíz

Uresti Durán, Nancy¹; Sánchez Castro, Esther¹; Vega Sánchez, María C.²;
Fernández-Luqueño, Fabián¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México

²Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Blvd. Antonio Narro s/n. Buenavista, Saltillo, C.P. 25315, Coahuila, México
e-mail: fabian.fernandez@cinvestav.edu.mx

Resumen

El rápido desarrollo de la nanotecnología abrió nuevas posibilidades en la ciencia y la tecnología, esto aumentó el uso de nanomateriales en procesos industriales y en la producción de energía, alimentos, medicamentos, entre otros. En los últimos años la producción de nanopartículas (NPs) y su liberación al ambiente han aumentado; sin embargo, las investigaciones sobre su toxicidad son escasas, por lo que surge la necesidad de evaluar los efectos de las NPs sobre la salud y su efecto sobre cultivos de interés económico. En esta investigación se evaluó el efecto de NPs de ZnO, TiO₂ y Fe₂O₃ a concentraciones de 3 y 6 gL⁻¹, sobre la germinación del maíz y sobre el peso fresco y seco de sus epicótilos, hipocótilos y cotiledones. El ensayo se realizó en cajas Petri con 25 semillas adicionadas con 10 mL de la suspensión correspondiente (cuatro replicas), posteriormente se mantuvieron en una incubadora por siete, días a temperatura controlada (21±0.5 °C). Los porcentajes de germinación fueron superiores al 90% y no se encontraron diferencias significativas con respecto al control, por lo que las suspensiones de NPs no afectaron la germinación del maíz. Adicionalmente, se determinó que las NPs de Fe₂O₃ a 3 gL⁻¹ y las NP de ZnO a 3 y 6 gL⁻¹ aumentaron significativamente el peso fresco de los epicótilos, comparados con el tratamiento control. Por el contrario, las NPs de Fe₂O₃ y TiO₂ a 3 gL⁻¹ disminuyeron significativamente el peso fresco de los cotiledones, mientras que las NPs de TiO₂ a 3 gL⁻¹ también disminuyeron significativamente el peso seco de los hipocótilos, comparados con el tratamiento control. Las NPs afectan significativamente algunas variables del proceso de germinación del maíz, la respuesta del cultivo está en función del tipo de NPs y de su concentración.

Remoción de cromo hexavalente de una solución residual de cromado mediante electrocoagulación

Hernández Sánchez Luis David¹, Carrillo Pedroza Francisco Raúl¹, Soria Aguilar Ma. de Jesús¹, González Zamarripa Gregorio¹, Gamiño Arroyo Zeferino², Ramos Cano Juan¹

¹Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Carr. 57 Km. 5, Monclova, Coahuila, 25710, MÉXICO

² Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto., 36050, México.
e-mail: raul.carrillo@uadec.edu.mx

Resumen

El cromo es un metal ampliamente usado en la industria de recubrimientos metálicos. Sin embargo, es uno de los elementos que, como cromo hexavalente, es altamente nocivo para la salud. Existen diferentes métodos para la remoción del cromo hexavalente presente en aguas residuales. Uno de ellos, es la electrocoagulación. El presente trabajo muestra los resultados de la remoción de cromo de una solución residual de un proceso de recubrimiento de acero, empleando electrocoagulación con electrodos de acero y de cobre. Los resultados muestran que este método permite remover más del 99 % del cromo total de la solución, empleando condiciones relativamente bajas de voltaje, principalmente con electrodos de acero, y en tiempos muy cortos (20 minutos). El producto sólido final obtenido después de la electrocoagulación es fácilmente recuperable y removido, dado que tiene características magnéticas que permiten su separación de la solución acuosa mediante atracción magnética.

Abstract

Chromium is a metal widely used in the metal plating industry. However, hexavalent chromium is one of the most toxic elements to health. There are different methods for removal of hexavalent chromium present in wastewater. One of them is the electrocoagulation. This paper shows the results of the removal of chromium from a industrial plating steel wasteater using electrocoagulation process. The results show that this method allows to remove more than 99% of total chromium in the solution, using relatively low voltage conditions, steel electrodes, and very short times (20 minutes). The final solid product obtained after electrocoagulation is easily recovered and removed, because it has magnetic characteristics that allow their separation from the aqueous solution by magnetic attraction.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Remediación del petróleo desde sus mezclas con agua mediante cubrimiento, oxidación, absorción y magnéticamente.

Boris I. Kharisov,¹ H.V. Rasika Dias²

1. Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México. bkhariss@hotmail.com.
2. Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Texas at Arlington, Arlington, Texas 76019, USA.

Resumen

Se reportan los métodos de extracción de petróleo en los derrames de petróleo y su separación de agua. Los derrames de petróleo durante la extracción y procesamiento del petróleo suelen ser inevitables y pueden dar lugar a eventos de distinta escala, desde pequeñas contaminaciones de las aguas subterráneas y el mar, hasta grandes desastres. En este trabajo, se han aplicado algunos compuestos inorgánicos, una serie de peróxidos tanto inorgánicos como orgánicos, así como los xerogeles con alta área superficial interna, para efectuar la localización y el cubrimiento de gotas de petróleo crudo en sus mezclas con agua, su oxidación, absorción y solidificación para formar los productos que sean removibles desde el medio acuoso por las vías de decantación, filtración y magnéticamente con uso de imanes. Algunos procesos de destrucción de petróleo se basan en las reacciones de Fenton en la presencia de oxidantes y reductores al mismo tiempo. Los materiales utilizados para la remediación de petróleo se pueden preparar por métodos "más verdes y ecológicos" a un menor costo y sin dañar al medio ambiente. Las ventajas del método propuesto son alta eficiencia de separación de mezclas petróleo/agua (95-100%), uso de reactivos comunes y ausencia de toxicidad para el medio ambiente.

BIK agradece el apoyo económico del Conacyt para realizar la estancia sabática en la Universidad de Texas en Arlington (EEUU), donde se ha efectuado este trabajo.

Recuperación de metales contenidos en el catalizador envejecido obtenido del proceso de hidrodeseintegración catalítica de hidrocarburos residuales

Orozco Núñez, Sylvia Isabel*; Gamero Melo Prócoro

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México
e-mail: sylviaiorozco@yahoo.com

Resumen

El proceso de hidrodeseintegración catalítica de hidrocarburos pesados de la refinería de Tula, en Hidalgo, México, genera una cantidad anual estimada de 3250 toneladas de un catalizador envejecido que es típicamente tratado como residuo peligroso y su disposición implica altos costos de confinamiento¹. En este trabajo se describe un método técnicamente viable que permite la recuperación de V y Mo contenido en un catalizador gastado (CG) proveniente del proceso de hidrodeseintegración catalítica de hidrocarburos pesados. La primera etapa de la investigación implica un proceso de lixiviación asistida con microondas. Se estudiaron los efectos de un tratamiento térmico previo del catalizador gastado, de la naturaleza y concentración del hidróxido metálico y el tiempo de lixiviación hidrotérmica con un arreglo ortogonal Taguchi L₉(3)⁴. Para recuperar los metales, en una segunda etapa, los licores resultantes se sometieron a un proceso de electrólisis exhaustiva, utilizando una celda electrolítica constituida por un ánodo de acero bajo carbón, un cátodo de acero inoxidable y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. La electrólisis se realizó a corriente constante a una densidad de corriente de 0.066 A/cm² por 2 h. La extracción de los metales involucra la calcinación previa del catalizador gastado a 950°C por 2 h, pues de esa manera se disminuyen drásticamente las reacciones parásitas. El tiempo de lixiviación resultó ser la variable más importante en el proceso de digestión. Para el tratamiento de 20 g de catalizador gastado calcinado, las condiciones óptimas para la lixiviación fueron: una temperatura de 110°C, 2 h y 500 mL de una disolución 0.388 M de hidróxido de M. La extracción de V y Mo mediante el proceso de lixiviación básica asistida con microondas resultó ser de 95 y 99 % respectivamente.

Análisis preliminares por SEM-EDX indican que la relación de V y MoO_x es de 8 a 1. En el trabajo en extenso se reportará la eficiencia de la electrodeposición, la pureza de los metales recuperados y el rendimiento del proceso. Con el desarrollo del presente trabajo se contribuye al establecimiento de un proceso potencialmente escalable a nivel industrial para recuperar V y Mo.

¹ Alonso, F, *et al.* "Rev. Int. Ambient." 24 (2) 55–69, 2008.

² En este trabajo fue realizado en el marco de una estancia posdoctoral de la Dra. S. Orozco en el Cinvestav Saltillo, patrocinada por el CONACyT.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Composición de las partículas suspendidas respirables PM_{2.5} en las Zonas Metropolitanas de la Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey

Salvador Blanco¹, Akira Mizohata², Becki Jiménez¹, Gabriel Aguilar¹, Ángeles Benítez¹, Marisela Pablo¹, Faviola Altuzar¹

¹Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, Periférico 5000, Insurgentes Cuicuilco, Coyoacán, C.P.04530, D.F.
MÉXICO

²Osaka Prefecture University, 1-2 Gakuen-cho, Nakaku, Sakai, Osaka 599-8570, JAPAN

e-mail: salvador.blanco@inecc.gob.mx

Resumen

Las partículas suspendidas respirables con diámetros menores a 2.5 µm (PM_{2.5}), está formada de una mezcla compleja de sustancias químicas, considerada como la fracción más nociva para la salud humana, además de provocar impactos al cambio climático a corto plazo. En los periodos de los años 2011 al 2013, se realizaron mediciones en la Ciudad de México, en 2014 Guadalajara y del 2014 a 2015 en Monterrey. Se utilizó equipo Slit Jet Air sampler, colectando muestras simultáneas en membranas de teflón y en filtros de fibra de cuarzo. Se aplicaron técnicas analíticas diversas con el fin de realizar balance de contribución de masa. Los filtros se acondicionaron y su pesaje se realizó por gravimetría; por cromatografía de iones se pudieron determinar doce especies. El análisis de carbono orgánico y elemental se realizó por la técnica térmica óptica y la fluorescencia de rayos X permitió la cuantificación de 31 elementos. En el Centro de la Ciudad de México, el promedio de PM_{2.5} fue de 41.2 µg/m³, cuya composición es de 44% de carbono derivado de la quema de combustibles fósiles más 7% de nitratos, principalmente proveniente de automotores, la quema de diésel contribuye adicionalmente con 16% de sulfato de amonio y el material de elementos del suelo que aportan 26%. En el Centro de Guadalajara, el promedio fue de 15.6 µg/m³, con un aporte del 25% de material de elementos del suelo, 38% de carbono de la quema de combustibles fósiles, 27% de sulfatos derivados de la quema de diésel y de emisiones industriales, 4% de nitratos y 1% de quema de biomasa. En el Centro de Monterrey, el promedio de PM_{2.5} fue de 29.5 µg/m³, con una contribución de 28% del partículas de elementos del suelo, 31% de carbono derivado de automotores y emisiones industriales, 34% de partículas de formación secundaria de NO₂ y SO₂, de la conversión de gas a partícula de gases de la industria y automóviles, 1% proviene de la quema de biomasa. Resalta la presencia de partículas enriquecidas de hierro de procesos industriales. Estos resultados muestran las aportaciones de las principales fuentes de emisión en cada zona metropolitana brindando elementos para su atención en programas de control y reducción de la contaminación del aire local.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Concentraciones de carbono negro como forzador del clima de las campañas de medición de PM_{2.5} en las Zonas Metropolitanas de la Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey

Salvador Blanco¹, Akira Mizohata² y Becki Jiménez¹

¹Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, Periférico 5000, Insurgentes Cuicuilco, Coyoacán, C.P.04530, D.F.
MÉXICO

²Osaka Prefecture University, 1-2 Gakuen-cho, Nakaku, Sakai, Osaka 599-8570, JAPAN

e-mail: salvador.blanco@inecc.gob.mx

Resumen

El carbono negro o carbono elemental, está considerado como el segundo mayor contaminante atmosférico tras el dióxido de carbono (CO₂), responsable del 16% del calentamiento global y también tiene efectos en la salud. México tiene una participación activa en estrategias para su reducción. En los periodos de los años 2011 al 2013, se realizaron mediciones en la Ciudad de México, en 2014 Guadalajara y del 2014 a 2015 en Monterrey. Se utilizó equipo Slit Jet Air sampler a un flujo de 30 L/min, colectando muestras simultáneas en membranas de teflón y en filtros de fibra de cuarzo. Para la determinación de carbono orgánico y elemental se utilizó el equipo analizador de carbono orgánico y elemental (DRI, 2001 Atmoslytic Inc.), cuyos resultados se compararon con la medición de carbono negro con el equipo transmisor Soot Scan™ Modelo OT21 (Magee Sci.) que determinó la atenuación de luz transmitida a dos longitudes de onda; en ultravioleta e infrarrojo. En las campañas de PM_{2.5} realizadas, el promedio mayor de concentración fue el de la Ciudad de México (39 µg/m³), seguido de Monterrey (29 µg/m³) y Guadalajara (16 µg/m³), cuyos porcentajes de carbono gráfico fueron de 13%, 7% y 16% respectivamente, sin embargo con respecto al carbono total la atmósfera más reactiva fue Monterrey (CO/CE=2.4), en tanto las Ciudades de Guadalajara y Ciudad de México son equivalentes con CO/CE= 1.5 y 1.4, respectivamente. La quema de combustibles fósiles es la principal fuente de las emisiones de carbono negro en las tres ciudades, sin embargo las emisiones de este contaminantes guardan la misma proporción en Guadalajara y Ciudad de México guardadas las proporciones del parque vehicular en esta última. En Monterrey, además de la combustión de automotores, otra fuente es la industria, sin embargo parece que aportan más carbono orgánico que carbono negro, además de que existe la quema de biomasa como contribuyente adicional. De la comparación de los métodos de reflectancia térmica-óptica con el de atenuación de luz, se obtuvo un modelo lineal para estimar a partir de la atenuación de luz infrarroja la concentración de carbono negro con una aproximación del 93%, sin embargo altas concentraciones de PM_{2.5} tienen efecto en dicha aproximación, en alrededor de 4% de la cuantificación. Esta forma de medir carbono negro es una buena aproximación no destructiva de la muestra para áreas urbanas a bajo costo.

Desecantes moleculares obtenidas a partir de la ceniza obtenida como producto de combustión del carbón mineral

Roque-Rangel, Diego; Gamero-Vega Karen, Orozco-Núñez, Sylvia; Meléndez Rodríguez Hugo; Gamero-Melo, Prócoro*

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México. Tel: +52 (844) 438-9600
e-mail: pgamero@cinvestav.mx;

Resumen

En Coahuila, México se producen cerca de 2 millón ton/año de ceniza volante (CV), material que se confina en campo abierto, poniendo en riesgo los ecosistemas circundantes. Por su composición química, la CV estudiada puede ser utilizadas en la formulación de adsorbentes, intercambiadores iónicos y catalizadores, entre otros productos. Se estudió la activación básica de la CV realizada de acuerdo con el arreglo ortogonal Taguchi $L_9(3)^4$ a condiciones hidrotérmicas utilizando microondas como fuente de energía. Los factores variables y los niveles de experimentación involucrados fueron tipo (Li, Na, K) y concentración del hidróxido metálico (55.8, 74.4, 93.0 meq/g), la temperatura (125, 150, 175 °C) y el tiempo de lixiviación hidrotérmica (4, 8, 16 h). De los resultados de la caracterización química y mineralógica de la CV se pudo concluir que la composición es muy parecida a la de muestras tomadas en fechas anteriores. Esta homogeneidad convierte a la CV en una buena alternativa para ser utilizada como materia prima de algún proceso productivo. Del estudio de activación básica de la CV se concluyó que las condiciones óptimas para la amorfización de la CV implican el tratamiento hidrotérmico de 3.6 g de CV con 74.43 meq de KOH disueltos en 21 mL de agua, a una temperatura de 125 °C durante 4h. A estas condiciones se tuvo el 93.1 % de rendimiento de material amorfo con respecto a la CV. Con esta información como antecedente y utilizando reactivos grado industrial para hacer los ajustes necesarios en la composición química de la mezcla reactante, se llevó a cabo la síntesis a nivel piloto de la zeolita W en un solo paso. La zeolita W resultante fue utilizada en la formulación de un adsorbente que tiene una capacidad de adsorción de agua mayor que la que tienen las mallas moleculares comerciales utilizadas industrialmente para el secado de gas natural húmedo dulce.



RESÚMENES DE NANOTECNOLOGÍA

Síntesis y caracterización de nanopartículas de Ag-Cu a partir de soluciones sintéticas cianuradas mediante la técnica de sol-gel/electrólisis

Cruz Lumbreras, Ckristian Luis Fernando¹, Soria Aguilar, Ma. de Jesús¹, Carrillo Pedroza Francisco Raúl¹, García Cerda, Luis Alfonso², González Zamarripa, Gregorio¹ Ramos Cano, Juan¹

¹Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Carr. 57 Km. 4.5, Monclova, Coahuila, México. C. P. 25710

² Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna # 140, Saltillo, Coahuila, México. C.P. 25294.

e-mail: ma.soria@uadec.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo se estudió la obtención de nanopartículas de Ag-Cu mediante la combinación de dos técnicas: un proceso de electrolisis y el método Sol-Gel. Se prepararon dos soluciones: la primera a partir de PVP y ácido cítrico disueltos en agua con una relación molar 4:1. Esta solución se empleó para obtener una solución con el primer precursor metálico mediante electrolisis con electrodos de cobre. La segunda solución se obtuvo preparando una solución sintética de cianuro de plata. Ambas soluciones se mezclaron y calentaron hasta su evaporación. El gel formado se seco en una estufa por 24 horas a 80 °C. La muestra seca se trató térmicamente en un horno mufla a 400 °C por 15 minutos, para posteriormente ser caracterizada por las técnicas de difracción de rayo X y microscopía electrónica de barrido. Los resultados muestran que hay formación de Ag y CuO a un tamaño promedio de partícula de 54 nm. También se aprecia la formación de un compuesto bimetálico tipo $\text{Ag}_{1.2}\text{CuO}_{0.8}$.

Abstract

In this study the obtention of Ag-Cu nanoparticles was studied by combining two techniques: a electrolytic process and the Sol-Gel method. First, PVP and citric acid solution was prepared with a molar ratio 4: 1. This solution was used to obtain a metal-containing solution by electrolysis with copper electrodes. The second solution was obtained by preparing a synthetic solution of silver cyanide. Both solutions were mixed and heated until evaporation. The gel obtained was in an oven for 24 hours at 80 °C. The dry sample was heat treated in a muffle furnace at 400 ° C for 15 minutes and then characterized by the x-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results show the presence of Ag and CuO particles with an average particle size of 54 nm. A bimetal composite $\text{Ag}_{1.2}\text{CuO}_{0.8}$ type was also obtained.

Estudio comparativo de la obtención de nanomateriales poliméricos controlados vía ATRP mediante polimerización térmica contra asistida con microondas

Ramírez Mendoza, Leticia¹; Sáenz Galindo, Aidé¹, López López, Lluvia¹, Barajas Bermúdez, Leticia¹, Cantú Sifuentes, Liliana¹, González Morones, Pablo²

¹Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Orgánica, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza s/n, Col. República, CP. 25280. Saltillo Coahuila. México.

²Centro de Investigación en Química Aplicada, Departamento de Materiales Avanzados, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo Coahuila. México.

*Autor para correspondencia: arizbeth.ramirez@uadec.edu.mx, aidesaenz@uadec.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo de investigación se realizó la obtención de nanomateriales a base de nanotubos de carbono y polimetilmetacrilato (PMMA) por medio de polimerización Radicálica Controlada por Transferencia de Átomo (ATRP), cabe destacar que la polimerización se efectuó mediante dos métodos como lo es la energía de microondas (MW) y calentamiento convencional (CC). De los resultados obtenidos se realizó para ambos métodos un estudio preliminar cinético del proceso de polimerización con el fin de obtener condiciones adecuadas de trabajo, para este trabajo se destaca el método de microondas ya que se obtuvo en menor tiempo de 2 horas. Una vez obtenidos los nanomateriales se llevó a cabo la caracterización por medio de espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), el % de conversión llegó al 98% destacando que se realizó en presencia de oxígeno.

Palabras clave: ATRP, nanomateriales, PMMA, NTCPM, microondas (MW), calentamiento convencional (CC).

Reconocimiento enantiomérico por nanopartículas de oro estabilizadas por sales de imidazolio quirales

Lomelí-Rosales, Diego Alberto¹; Carbajal-Arízaga, Gregorio Guadalupe¹; Zamudio-Ojeda, Adalberto¹; Viveros-Ceballos, José Luis²; Ordóñez-Palacios, Mario²; Godoy-Alcantar, Carolina²; Cortés-Llamas Sara Angélica¹

¹Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara. Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421 esq. Olímpica, C.P 44330, Guadalajara, Jalisco, México.

²Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, C.P 62209, Cuernavaca, Morelos, México

e-mail: sara.cortes@ucei.udg.mx

Resumen

Las nanopartículas de oro han llamado la atención debido a sus aplicaciones que van desde el uso cotidiano hasta el área científica en la síntesis de materiales novedosos, nuevos biosensores, anticancerígenos y catalizadores, entre otras.^{1,2} En este trabajo se presenta la síntesis de nanopartículas de oro (NPsAu) en medio acuoso bajo condiciones suaves de reacción. Para su estabilización, se utilizaron sales de imidazolio quirales provenientes del aminoácido L y D metionina. Mediante ¹³C RMN se ha observado, que los ligantes se coordinan a la superficie de la NPAu por los átomos de azufre, dejando libres a los grupos carboxilos; dichos grupos proporcionan sensibilidad a los cambios de pH, permitiendo llevar a cabo un proceso reversible de agregación de las NPsAu en medio ácido seguido de una redispersión en pH alcalino, logrando así una purificación sencilla de las mismas al precipitarlas del medio de reacción sin presentar descomposición. Debido a la naturaleza quiral de las sales de imidazolio utilizadas, se genera un entorno quiral alrededor de las NPsAu, es decir, *nanopartículas quirales*. El objetivo final de este trabajo ha sido utilizar a las nanopartículas sintetizadas para realizar reconocimiento de moléculas quirales sencillas, tales como aminoácidos, aminoalcoholes, alcoholes y aminas.

¹Yuan, Y., Yan, N., Dyson, P. J., *Inorg. Chem.* 50, 2011, 11069-74.

²Templeton, A. C.; Wuelfing, W. P.; Murray, R. W. *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 27.

Estabilización de nanopartículas de plata de morfología esférica y triangular con el ditiocarbamato derivado de la 4-(etilaminometil)-piridinacomo.

¹P. J. Reynoso-García, ¹M. Güizado-Rodríguez, ²V. Barba-López,

¹Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) y ²Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Av. Universidad No. 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos.

e-mail: reynoso@uaem.mx, marisolguizado@uaem.mx

Resumen

Se han desarrollado nuevos métodos de síntesis para obtener nanopartículas (NP's) de un tamaño y forma específica lo cual define sus aplicaciones. Por ejemplo, la resonancia de plasmón de superficie de las NP's se ha estudiado por sus potenciales aplicaciones en la química, óptica, magneto-óptica, fotónica, nanoingeniería, biosensores, biomédicas entre otras [1].

En este trabajo se presenta la estabilización de NP's de plata (Ag) con el ditiocarbamato derivado de la amina 4-(etilaminometil)-piridina. La obtención de las NP's se realizó a través de la reducción de nitrato de plata con borohidruro de sodio. La solución resultante presenta un color amarillo brillante, color característico de una morfología esférica con un tamaño de $12 \text{ \AA} \pm 2 \text{ nm}$. La síntesis del ditiocarbamato se realiza disolviendo la 4-(etilaminometil)-piridina e hidróxido de potasio en metanol adicionando disulfuro de carbono y una sal de estaño a temperatura ambiente [2]. Se realizaron análisis de IR, Uv-vis y MEB los cuales indican que las NP's de Ag se estabilizan adicionando una baja concentración del ditiocarbamato. También se llevó a cabo la síntesis de nanotriángulos de plata mediante la reducción de nitrato de Ag con borohidruro de sodio con la adición de citrato trisódico peróxido de hidrogeno [3]. La solución resultante tiene un color azul indicativo de la formación de una morfología triangular. Se utilizó la misma concentración del ditiocarbamato para la estabilidad de los nanotriángulos, logrando obtener NP's de tamaño homogéneo.

[1] C. Noguez, J. Phys. Chem. C, 111, 2007, 3806-3819.

[2] V. Barba, B. Arenaza, J. Guerrero, R. Reyes, Heteroatom Chem., 23 (5), 2012, 422-428.

[3] V. Torres *et al.* Microelectron. Eng. 84, 2007, 1665-1668.

Incorporación de nanopartículas de plata sobre diferentes tipos de nanotubos de carbono

Ortega García, Beatriz¹; Kharissova, Oxana V.¹; Kharisov, Boris¹; Dias, Rassika H.V.²

¹Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. Universidad s/n, San Nicolás de los Garza García, C.P. 66455, Nuevo León, México

²The University of Texas at Arlington, Chemistry & Biochemistry Department, 700 Planetarium Place, Arlington, Texas 76019-0065, USA
e-mail: beatriz.ortega24@gmail.com

Resumen

Desde el año de 1991, cuando se dieron a conocer los nanotubos de carbono, por Ijima, se han realizados numerosos estudios acerca de sus propiedades, los diversos métodos para su obtención, así como también la creación de numerosos nanocompositos y un sin número de aplicaciones. La necesidad de encontrar novedosos nanomateriales con nuevas propiedades ha orillado a crear nanocompositos utilizando biopolímeros sobre nanotubos de carbono rellenos con nanopartículas metálicas, estas nanopartículas metálicas juegan el papel como iniciadoras para el proceso de la polimerización [1] y también ayudan a una mejor dispersión en el polímero. En este trabajo se lleva a cabo solamente la incorporación de las partículas metálicas en el nanotubo de carbono, utilizando diferentes compuestos con plata y dos métodos distintos. También se hace una comparación entre dos diferentes tipos de nanotubos de carbono, unos nanotubos comerciales sintetizados por el método de CVD y otros sintetizados en el laboratorio por el método de spray pirolisis. El método que nos dio un tamaño de nanopartículas más uniforme sobre los nanotubos de carbono consistió en incorporar AgNO₃ a la solución precursora para la síntesis de nanotubos de carbono por el método de spray pirolisis. Los nanotubos de carbono con plata obtenidos fueron analizados por TEM y por espectroscopía IR.

[1] Sepahvand R., Adeli M., Astinchap B. y Kabiri R. New nanocomposites containing metal nanoparticles, carbon nanotube and polymer. (2008) J Nanopart Res 10: 1309-1318.



Síntesis de nanopartículas de TiO_2 mediante sol-gel asistido por microondas

Andrade Guel, Marlene Lariza; Díaz Jiménez, Lourdes; Cortés Hernández, Dora Alicia; Gamero Melo, Procoro

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P. 25900, Coahuila, México

e-mail: marlene.andrade@cinvestav.edu.mx

Resumen

En la actualidad se cuenta con una extensa variedad de métodos y técnicas para la síntesis de TiO_2 . Sin embargo, es importante explorar otras alternativas que permitan reducir los tiempos de reacción, la energía requerida para el proceso, lo cual puede conducir a una alta homogeneidad en la geometría, tamaño y pureza de los materiales.

En este trabajo se describe la síntesis de nanopartículas de TiO_2 por sol-gel asistido por microondas utilizando como precursor isopropóxido de titanio y empleando dos diferentes ácidos: acético y clorhídrico como catalizadores. Se obtuvo una serie de materiales a diferentes tiempos de reacción, los cuales se caracterizaron mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis termogravimétrico (ATG).

Los resultados de DRX indicaron que la fase cristalina presente utilizando ácido acético es anatasa con un tamaño de cristalita que varía de 11 a 22 nm dependiendo del tiempo de exposición a la radiación del microondas. Por otro lado, en los materiales de TiO_2 obtenidos usando ácido clorhídrico se detectó la presencia de las tres fases cristalinas de TiO_2 (anatasa, rutilo y brookita) en diferentes proporciones. El tamaño de cristalita observado varió entre 9 y 16 nm. La morfología de los materiales consiste de aglomerados conformados de partículas irregulares. Mediante ATG fue posible determinar la temperatura a la que ocurren los cambios de fase en los diferentes materiales sintetizados.

Es posible concluir que usando el método de sol-gel asistido por microondas fue posible sintetizar nanopartículas de TiO_2 con apropiada cristalinidad y pureza en menor tiempo y a menor temperatura en comparación con otras técnicas convencionales existentes.

Síntesis y caracterización de $M_xFe_2O_4@BaTiO_3$ para su estudio de propiedades magnetoeléctricas.

Tijerina-Rosa, A.^{1,2*}, Múzquiz-Ramos, E.M.², Hurtado-López, G.F.¹, Montemayor, Sagrario M.¹

¹ Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna #140, Saltillo, Coahuila, México, CP 25294.

² Universidad Autónoma de Coahuila, V. Carranza s/n Col. República Ote., Saltillo, Coahuila, México, CP 25280.

e-mail: alantjrn@gmail.com

Resumen

La síntesis y caracterización de materiales compuestos nanoestructurados, de fórmula general $M_xFe_2O_4@BaTiO_3$, es importante debido a la necesidad de encontrar materiales que presenten de manera simultánea propiedades eléctricas y magnéticas, con el fin de contribuir a la generación de nuevos materiales útiles en la construcción de dispositivos electrónicos que día con día deben ser más eficientes y más pequeños. En este trabajo se sintetizaron ferritas de fórmula general $M_xFe_2O_4$, con estructura tipo espinela, siguiendo la síntesis de sol-gel por el método del precursor polimérico, partiendo de ácido cítrico, etilenglicol y sales de Fe^{3+} y M^{2+} ($M=Co^{2+}$, Cu^{2+} , Ni^{2+}) y se trataron térmicamente a 600 °C durante 2 horas. Por otra parte, para la obtención de los nanocompuestos multiferroicos núcleo-coraza de $M_xFe_2O_4@BaTiO_3$, se prosiguió a recubrir los núcleos de $M_xFe_2O_4$, con $BaTiO_3$, por una ruta de impregnación-oxidación mediante una síntesis de coprecipitación asistida por sonoquímica, partiendo de $TiCl_4$, $BaCl_2$ y $NaOH$. Los productos obtenidos fueron tratados térmicamente a 800 °C durante 4 horas. La caracterización estructural (XRD y TEM) de las ferritas y los compósitos nanoestructurados muestra la formación de las fases cristalinas nanoestructuradas correspondientes a la formación de ferritas cúbicas tipo espinela en todos los casos ($M=Co$, Cu y Ni) y la formación del polimorfo tetragonal del $BaTiO_3$ con estructura tipo perovskita. La caracterización magnética de estos materiales muestra un comportamiento ferrimagnético, con valores de M_s , M_r y H_c diferentes en función del elemento divalente utilizado. Para $CoFe_2O_4$, se obtuvieron valores de $M_s=73.24$ emu/g, $M_r=30.32$ emu/g y $H_c=1,235.1$ Oe, para $NiFe_2O_4$, $M_s=44.76$ emu/g, $M_r=6.28$ emu/g y $H_c=119.13$ Oe y para $CuFe_2O_4$, $M_s=9.97$ emu/g, $M_r=4.77$ emu/g y $H_c=1,059.44$ Oe. Las propiedades magnetoeléctricas se evaluaron mediante la determinación de las curvas $M(E)$ y $P(H)$.

Efecto de nanopartículas de óxido de zinc y cobre en germinación y crecimiento de plántulas de *Solanum lycopersicum* y *Cucumis melo*

Vera-Reyes, Ileana¹; Ponce-Zambrano, Román²; Lira-Saldívar, R. Hugo²; Ruiz-Torres, Norma A.²; Méndez-Arguello, Bulmaro¹; Mendoza-Mendoza, Esmeralda¹; García-Cerda, Luis A¹.

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coah., C.P. 25294, ²Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro. Saltillo Coahuila., México. C.P. 25145.

e-mail: hugo.lira@ciqa.edu.mx.

Resumen

Se analizó el efecto de nanopartículas de óxido de zinc (NPsZnO) y cobre (NPsCu) en la germinación y crecimiento de plántulas de tomate (*S. lycopersicum*) y melón (*Cucumis melo*). Las semillas fueron tratadas con NPsZnO y NPsCu en dosis de 0, 5, 10, 15 y 20 mg L⁻¹. Las NPsZnO se sintetizaron en el CIQA, mientras que las NPsCu fueron comerciales. Las semillas se colocaron sobre papel filtro en contenedores PET (15 x 20 cm) a 25 °C, con fotoperíodo de 16 x 8 h, regándose cada 48 h con las dosis señaladas. Las respuestas fisiológicas evaluadas fueron germinación (%), longitud de radícula, tallo, e índice de vigor. La información generada señala que las NPsZnO aplicadas en tomate promovieron mayor germinación a baja concentración (5 mg L⁻¹), sin embargo en longitud de raíz y tallo, incrementaron significativamente su valor en 4.6 y 1.2 veces proporcionalmente respecto al control; esto se tradujo en mayor índice de vigor de las semillas (1546.28 ± 100), ya que el tratamiento testigo reportó sólo 509.6 ± 51.1. (67 % menos vigor). Respecto a las NPsCu aplicadas a semillas de melón, se observó un efecto desigual a lo antes descrito, ya que inhibieron la germinación y el índice de vigor en 10 % con referencia al control. En relación con respuestas bioquímicas, se consignó un comportamiento diferencial entre tratamientos, ya que la actividad enzimática fue inhibida al incrementar las concentraciones de ambas NPs. Metales pesados como Cu y Zn son esenciales para el crecimiento vegetal por estar involucrados en fotosíntesis y respiración, sin embargo, altas concentraciones resultan en inhibición de germinación y crecimiento vegetativo. Es importante continuar con estas investigaciones para clarificar el efecto promotor o inhibidor de germinación y crecimiento, así como los efectos fisiológicos y bioquímicos de NPs metálicas en semillas y plantas.



Síntesis de nanopartículas de óxido de estaño soportadas en carbón activado para uso en almacenamiento de energía

Velázquez Cruz, Gustavo Trinidad; Alonso Lemus, Ivonne Liliana; Rodríguez Varela, Fráncico Javier; Sánchez Castro, María Esther

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México

e-mail: esther.sanchez@cinvestav.edu.mx

Resumen

Los supercapacitores, también conocidos como ultracapacitores o capacitores electroquímicos de doble capa (CEDC), son dispositivos electroquímicos con capacidad de almacenar grandes cantidades de energía. Los principales fenómenos que contribuyen para el almacenamiento de carga son la pseudocapacitancia y la capacitancia de la doble capa (CDC). La pseudocapacitancia se consigue empleando materiales capaces de llevar a cabo reacciones redox (óxidos metálicos y/o polímeros conductores), mientras que la CDC es un fenómeno directamente proporcional al área superficial disponible del material empleado. En este trabajo se propone el desarrollo de materiales novedosos para ser empleados como electrodos en supercapacitores. Por una parte, se sintetizaron nanopartículas de óxido de estaño por un método hidrotérmico, siendo una alternativa prometedora y poco explorada para esta aplicación, además de tener ventajas económicas al compararse con el óxido de rutenio. Las nanopartículas serán soportadas sobre carbón mineral activado mediante tratamientos químicos con KOH y H₃PO₄ a 750 °C. El carbón mineral es de la región Carbonífera de Coahuila, aprovechando así este recurso natural tan abundante en la región. La morfología y composición química será evaluada por microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersada. Las propiedades estructurales se realizarán por espectroscopia Raman y difracción de rayos X. Finalmente el desempeño electroquímico se realizará mediante la técnica de voltametría cíclica a fin de determinar el potencial de estos materiales para la aplicación que se sugiere.



Desarrollo del catalizador Pt-NiTiO₃ soportado sobre grafeno para su aplicación como cátodo en celdas de combustible alcalinas de consumo directo de alcohol (A-DAFC)

Hernández Ramírez, Anayantzín; Rodríguez Varela, Francisco Javier; Sánchez Castro, María Esther; KunhIRaman Aruna, Kalasapurayil³; Manoharan, Ramasamy³; Karthikeyan, Palanisamy³.

¹Programa de Doctorado de Nanociencias y Nanotecnología, Cinvestav Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México

²Grupo de sustentabilidad de los Recursos Naturales, Cinvestav, Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México.

³Electrochemical Energy Materials Laboratories
Nanotech Research Facility, PSG Institute of Advanced Studies, Coimbatore, India 641 004
E-mail: annahdz1230@gmail.com

Resumen

En este trabajo, se sintetizó el catalizador nanoestructurados Pt-NiTiO₃/C y Pt-NiTiO₃/Gr (donde C=Vulcan y Gr=grafeno) por el método de poliol asistido por microondas. La caracterización fisicoquímica de los catalizadores se llevó a cabo mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido acoplada a un sistema de microanálisis de energía de dispersión de rayos X (SEM-EDS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Se estudió la actividad electrocatalítica de estos materiales para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en medio alcalino (KOH 0.5 M) mediante la técnica de voltamperometría de barrido lineal con disco rotatorio. Además, se evaluó su tolerancia a la presencia de combustibles líquidos como metanol y etanol. Su comportamiento fue comparado con el de un catalizador Pt/C sintetizado por el mismo método. Los resultados indicaron que los cátodos Pt-NiTiO₃/C y Pt-NiTiO₃/Gr tienen una actividad catalítica másica y específica para la RRO tan alta como la de Pt/C. Más aún, los catalizadores conteniendo titanato mostraron una tolerancia mayor a metanol y etanol, en relación al monometálico. El desempeño mostrado por Pt-NiTiO₃/C y Pt-NiTiO₃/Gr sugiere una posible aplicación como cátodos en celdas A-DAFC.

Síntesis electroquímica de recubrimientos de grafeno a partir de óxido de grafeno y caracterización de sus propiedades electroquímicas

Quezada Rentería, Javier Alan¹; Cházaro Ruiz, Luis Felipe¹; Rangel Méndez, José René¹

¹Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Calle Camino a la presa San José 2055, Colonia Lomas 4ta sección, San Luis Potosí, C.P. 78216, San Luis Potosí, México.
e-mail: luis.chazaro@ipicyt.edu.mx

Resumen

Actualmente existen diferentes métodos para la síntesis de grafeno. Sin embargo, la síntesis a partir de óxido de grafeno (GO), derivado de la oxidación química de grafito, es considerada como la ruta más adecuada para la producción de grafeno a gran escala [1], ya que éste puede ser reducido a una estructura similar a la del grafeno mediante procesos químicos, térmicos o electroquímicos. Éste último sobresale debido a su simplicidad, amabilidad con el medio ambiente, y a que las propiedades del material resultante pueden ser moduladas mediante el potencial impuesto. Además, gracias a las diferentes propiedades del óxido de grafeno y al método de reducción electroquímica, es posible la obtención de estructuras de grafeno a un nivel macroscópico [2]. En este trabajo se obtuvieron recubrimientos de grafeno mediante métodos electroquímicos utilizando el GO como material de partida, en donde las propiedades resultantes fueron controladas mediante el potencial de reducción impuesto. Los recubrimientos fueron caracterizados mediante técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica, donde se muestra que un recubrimiento de grafeno puede mejorar las propiedades electroquímicas del sustrato sobre el que se sintetiza, mejorando la transferencia de electrones en el proceso redox del ferricianuro. Así mismo, se espera que los recubrimientos puedan ser aplicados sobre piezas de acero donde, según las propiedades del recubrimiento, estos pueden fungir como un recubrimiento anticorrosivo. Lo anterior se comprueba electroquímicamente mediante la disminución de la corriente de corrosión.

Referencias

- [1] Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S.I., Seals S., *Progress in Materials Science*, **2011**, 56: 1178-1271.
- [2] Pei S., Cheng H., *Carbon*, **2012**, 50: 3210-3228.



Síntesis de nanocompuestos basados en polietileno de alta densidad con nanotubos de carbono y/o nanopartículas de cobre mediante polimerización in situ con un sistema aluminohidruro de zirconoceno soportado en sílice modificada con metilaluminoxano

Cabrera Miranda, Cristal¹; Pérez Camacho, Odilia¹; Martínez Colunga, Juan G.²; García Zamora, Maricela¹; Comparán Padilla, Víctor E.¹

¹Departamento de Síntesis de Polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna No.140, San José de los Cerritos, C.P. 25294 Saltillo, Coahuila México

²Departamento de Procesos de Transformación de Plásticos, Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna No.140, San José de los Cerritos, C.P. 25294 Saltillo, Coahuila México
e-mail: odilia.perez@ciqa.edu.mx, ccabrera1603@gmail.com

Resumen

En el presente estudio se evaluó el efecto de la incorporación de nanopartículas en una matriz polimérica de etileno, utilizando un complejo aluminohidruro de zirconoceno en fase heterogénea a dos diferentes concentraciones para la obtención in situ de los nanocompuestos. De los estudios realizados se observó que la presencia de las nanopartículas aumenta la velocidad de consumo de etileno en la reacción de polimerización y mejora la estabilidad de los sitios catalíticos. Mientras que, respecto al comportamiento de cristalización-fusión de los materiales fue visible en todos los casos que independientemente de la concentración de zirconoceno y del tipo de nanopartícula introducida, los nanocompuestos de polietileno de alta densidad (PEAD) sintetizados presentaron un corrimiento en su temperatura de cristalización hacia valores más altos, lo que indica que el subenfriamiento del nanocompuesto es reducido por el contenido de las nanopartículas sin modificar la estructura cristalina de la matriz de polietileno como se observó por Rayos-X. Asimismo, se estudió el efecto que tiene la adición de las nanopartículas en las propiedades térmicas de los nanocompuestos de PEAD en comparación con los PEAD puros (sin nanopartículas) sintetizados bajo condiciones similares de reacción, mostrándose que la incorporación in situ del 17 % de nanotubos de carbono mejoró significativamente la estabilidad térmica del polietileno. Por otra parte, los valores de conductividad eléctrica obtenidos en este estudio son evidencia de que se logró alcanzar una fracción óptima de nanopartículas que forme una trayectoria conductora a través de la matriz polimérica, donde la forma en la cual éstas que encuentran distribuidas en el dominio polimérico es reportado por microscopía electrónica de barrido. Finalmente, se cuantificó la alúmina residual procedente del método de síntesis al observarse que los polietilenos sin nanopartículas exhibieron características de un material disipativo en vez de aislante.

Dispersión de nanopartículas de CuO y TiO₂ en copolímeros de ácidos maleámicos-*bis*-acrilamida

García Zamora, Maricela¹; Córdova Alonso, María Teresa¹, Flores Guerrero, Mildred¹, Pérez Camacho Odilia¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Herosillo 140, Col. San José de los Cerritos Saltillo, C.P 25294, Coahuila, México
e-mail: -maricela.garcia@ciqa.edu.mx.

Resumen

El estudio de dispersiones estables de nanopartículas metálicas ha ido en aumento, debido al amplio número de aplicaciones en diferentes áreas de las ciencias de los materiales, medicina, y ambiental, entre muchas otras. En el área ambiental, los compuestos capaces de atrapar partículas metálicas son de gran utilidad en la remediación de aguas o sitios contaminados por residuos metálicos o compuestos tóxicos.¹ Entre los compuestos que presentan propiedades de captación de metales, generalmente son moléculas quelatantes, que acomplejan metales. Otro tipo de compuestos que acomplejan metales son los tensoactivos, los cuales contienen grupos funcionales hidrófilos e hidrófobos, que presentan propiedades anfífilas, como la disminución de la tensión superficial en heterofases líquido-líquido o sólido-líquido, como es el caso de la dispersión de nanopartículas metálicas en solución. Los tensoactivos oligoméricos² también han sido aplicados como agentes tensoactivos, dispersantes de nanopartículas metálicas, formando dispersiones altamente estables.

En éste trabajo se reporta la síntesis de oligómeros basados en copolímeros de poli(ácido N-4-carboxibutilmaleámico-*bis*-acrilamida) de peso molecular promedio en número de 600 g/mol, y su aplicación como agente dispersante de nanopartículas de CuO y TiO₂. El copolímero fue caracterizado por FTIR y RMN, y sus propiedades superficiales fueron determinadas calculando la concentración micelar crítica (CMC) a partir de los datos de conductividad de soluciones acuosas del copolímero a diferentes concentraciones. La dispersión de las nanopartículas se comprobó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), con microanálisis de energía dispersiva (EDS).

1. Martin J. Schik, "Non-ionic Surfactants" *Surfactants Science Series, Vol. 1*, Marcel Dekker Inc., **1988** b) D. Jiménez, A. Medina, J.N. Gracida, *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 26(1) 65-84, **2010**
2. R. Lupitsky, and S. Minko, *Soft Matter.*, **2010**, 6, 4396-4402 b) F. Müller, W. Peukert, R. Polke, F. Stenger, *Int. J. Miner. Process*, **2004**, 745S, S31-S41.



**EXTENSOS DE
QUÍMICA ORGANOMETÁLICA**

Estudio comparativo de capacidades donadoras-aceptoras de sistemas pentadienílicos de manganeso

Solís-Huitrón, Josué¹; Zúñiga-Villarreal, Noé¹

¹Instituto de Química UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C. P. 04510, Distrito Federal, México

e-mail: zuniga@unam.mx.

Resumen

Generalmente se ha establecido que los ligantes pentadienílicos cerrados son mejores donadores σ que los pentadienilos abiertos y que éstos, a su vez, son mejores aceptores π que los cíclicos; sin embargo, no se ha estudiado este comportamiento en sistemas mononucleares heterolépticos que posean un solo ligante pentadienílico (abierto o cerrado) enlazado al centro metálico[1]. En el presente trabajo se establece un estudio comparativo de las capacidades donadoras-aceptoras de los ligantes pentadienílicos (abierto y cerrados) en sistemas dinucleares dicarbonilmanganeso unidos a través de los átomos de fósforo del bis(difenilfosfino)acetileno (dppa).

1. Introducción

Dentro de la química organometálica de los metales de transición el descubrimiento de la síntesis[2] y caracterización[3] del ferroceno(Cp_2Fe , Cp : C_5H_5 , ciclopentadienilo) marcó un antes y un después; este suceso motivó el estudio sistemático de diferentes metales de transición frente al Cp y ligantes análogos como el Cp* ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}$, pentametilciclopentadienilo) lo que dio pauta para la formación de los denominados complejos tipo sándwich. En lo que respecta a manganeso uno de los compuestos más estudiados es el complejo medio-sándwich $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (η^5 -ciclopentadieniltricarbonilmanganeso) también conocido cimantreno[4]. La reactividad que suele presentar el cimantreno frente a bases de Lewis es la sustitución de uno de los carbonilos metálicos por la base de Lewis empleada, son pocos los ejemplos que se encuentran en la literatura acerca de la reacción de sustitución bajo condiciones de temperatura[5] y generalmente se emplea irradiación uv para generar el complejo de 16 electrones $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ y después llevar a cabo la adición de la base[6].

En la década de los 50 surge el interés de extender los estudios de reactividad del cimantreno, pero ahora en lugar de estudiar la reactividad de sistemas que poseen un pentadienilo cerrado el interés se centra en los sistemas que presentan pentadienilos abiertos, sin embargo, no fue hasta la década de los 80 que se desarrollaron los métodos adecuados para la síntesis del $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$ (η^5 -pentadieniltricarbonilmanganeso, **1**)[7]. Al poco tiempo del establecimiento del método de síntesis del análogo abierto al cimantreno se estudió la reactividad de **1** frente a diversas bases de Lewis como son fosfinas, aminas y tioles [8]. Encontrando que generalmente las condiciones de reacción en las que se llevan a cabo las reacciones de sustitución de carbonilos de **1** frente a diversas bases de Lewis es en condiciones más suaves de reacción, por ejemplo, la reacción de sustitución de carbonilos por PPh_3 en el cimantreno se lleva a cabo durante 8 h de calentamiento a 250 °C en un tubo sellado, mientras que para el caso de **1** frente

a PPh₃ la reacción se lleva a cabo bajo reflujo de ciclohexano por un lapso de 11 h. En el caso de la reacción entre **1** y PMe₃ se aísla el intermediario ($\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$) lo que indica que el mecanismo por el que se lleva a cabo la adición de la base en **1** es por medio de un mecanismo asociativo y no disociativo como el que presenta el cimatreno frente a bases de Lewis; lo anterior se debe a la facilidad del pentadienilo de adoptar diferentes conformaciones (W, S y U) y modos de enlace (η^1 , η^3 y η^5), Figura 1.

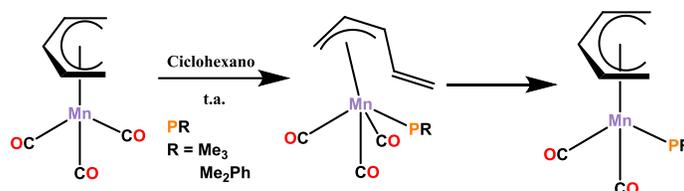


Figura 1. Reactividad del ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$) frente a fosfinas terciarias

Previamente ya se han reportado estudios donde se comparan las capacidades donadoras–aceptoras de los sistemas pentadienilicos, sin embargo, para ello se estudiaron sistemas sándwich sustituidos, por ejemplo, los sistemas de vanadio: ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂V(CO), ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7$)V(CO) y ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7$)₂V(CO). Mediante la frecuencia de estiramiento del grupo CO se establece que los pentadienilos son mejores aceptores que los ciclopentadienilos y éstos, a su vez, son mejores donadores que los pentadienilos abiertos. Tabla 1.

Tabla 1. Frecuencias de estiramiento de sistemas pentadienilicos de Vanadio

Complejo	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ₂ V(CO)	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7$)V(CO)	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7$) ₂ V(CO)
ν_{CO} (cm ⁻¹)	1881	1938	1962

Sin embargo, estos estudios se han establecido sólo para complejos tipo sándwich y no para sistemas medio sándwich. Con la finalidad de establecer un estudio comparativo de las capacidades donadoras-aceptoras de los pentadienilos en sistemas medio sándwich, se decidió explorar la reactividad de **1** frente al bisdifenilfosfinoacetileno (**dppa**), una base de Lewis bifuncional que potencialmente puede presentar diversos modos de coordinación al centro metálico, Figura 2.

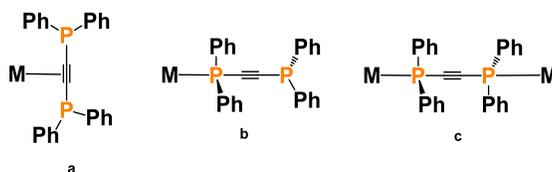


Figura 2. Modos de coordinación del dppa a metales de transición

Estudios previos de reactividad de sistemas pentadienílicos de manganeso y **dppa** han sido llevados a cabo sólo por Olli Orama [9]. Se reporta la reactividad del aducto de THF del cimantreno y la **dppa** y se observa que, dependiendo de la estequiometría empleada, se pueden obtener complejos mononucleares o dinucleares enlazados por medio de los átomos de fósforo de la **dppa**. Figura 3

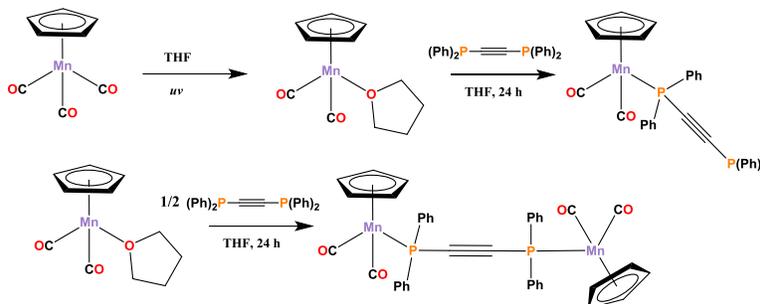


Figura 3. Reactividad del aducto de THF del cimantreno frente al **dppa**

Previamente se ha reportado la síntesis de los aductos de THF de los sistemas pentadienílicos: cimantreno, $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**2**) y 2,4-dimetilpentadienil $\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**3**), con lo que respecta al aducto de THF de **1** Powell y colaboradores reportaron que la síntesis del aducto no se lleva a cabo a temperatura ambiente[8a].

2. Sección experimental

Todas las manipulaciones se llevaron a cabo en ausencia de humedad y bajo atmósfera inerte de nitrógeno, empleando para ello técnicas Schlenk. Los disolventes empleados se secaron con sodio/benzofenona. Las irradiaciones de UV se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo de 450 mL marca ACE glass ® con refrigerante. Una lámpara de mercurio de 450 W (ACE glass ® 7825-34) se empleó como fuente de UV. Durante las reacciones fotoquímicas se burbujeó nitrógeno a las soluciones de THF con la finalidad de eliminar del medio de reacción el monóxido de carbono.

Para las columnas cromatográficas se empleó gel de sílica, el cual fue previamente calentado a 423.15 K y se permitió que alcanzara temperatura ambiente en una caja seca.

El pentametilciclopentadieniltricarbonilmanganeso[10], pentadieniltricarbonilmanganeso[7] y el 2,4-dimetilpentadienilmanganeso[11] así como el **dppa**[12] fueron sintetizados con la metodología que se reportan en la literatura.

3. Resultados y discusión.

Considerando que la síntesis reportada para el aducto de THF de **3** se lleva a cabo a baja temperatura (208 K), se decidió explorar la síntesis del aducto de THF de **1**, también a baja temperatura dado que previamente esto no se había realizado. El seguimiento de reacción se llevó a cabo empleando la espectroscopia de infrarrojo observando la zona de carbonilos metálicos, Figura 4.

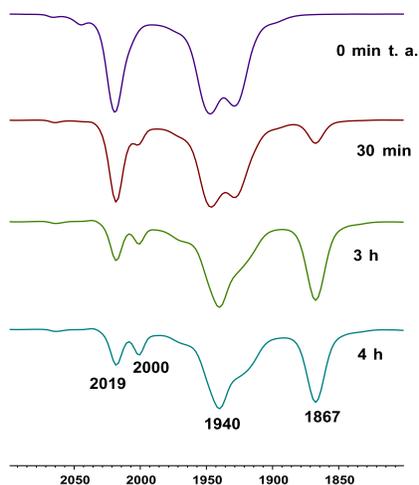


Figura 4. Seguimiento de reacción de síntesis de $\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_2\text{THF}$ en la zona de ν_{CO} en THF a 298 K

En el seguimiento de reacción se observó la disminución de intensidad en las bandas del complejo **1** (2019, 1946, 1928 cm^{-1}), así como la aparición de dos bandas en 1940 y 1867 cm^{-1} ; el desplazamiento de estas bandas a frecuencias más bajas es característica en complejos pentadienil $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ (véase más adelante), ya que el átomo de oxígeno del THF dona densidad al centro metálico, lo que trae como consecuencia la disminución en el orden de enlace de los carbonilos metálicos por la retrodonación de densidad electrónica del metal a orbitales de antienlace del carbonilo.

Es así que podemos establecer un estudio de las capacidades donadoras en los complejos pentadienil $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ considerando las frecuencias de vibración del enlace CO en el IR, Tabla 2

Tabla 2. Frecuencias de estiramiento CO metálicos en complejos pentadienilicos $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$

Complejo	$\nu_{(\text{CO})}$ (cm^{-1})		Complejo	$\nu_{(\text{CO})}$ (cm^{-1})	
$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$	1910	1836	$\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_{11})(\text{CO})_2\text{THF}$	1933	1859
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$	1921	1850	$\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_2\text{THF}$	1940	1867

Tomando en cuenta lo que se observa en la Tabla 2 podemos inferir que los sistemas cíclicos son mejores donadores que los sistemas abiertos y que los sistemas que poseen como grupos metilo como sustituyentes son mejores donadores.

Una vez sintetizados los aductos de THF de los sistemas pentadienilicos: **1**, **2** y **3** se llevó a cabo el estudio de reactividad de los mismos frente al dppa *in situ*, Figura 5.

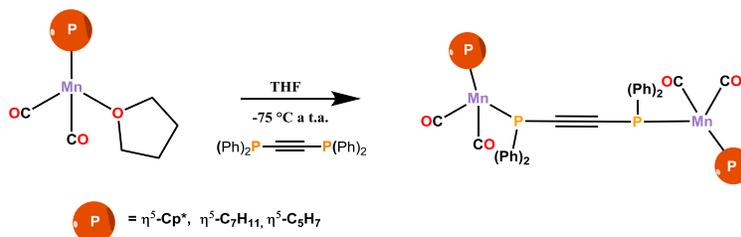


Figura 5. Reactividad de aductos de THF de los complejos 1, 2 y 3 frente al dppa

Se obtuvieron sistemas dinucleares enlazados por medio de los átomos de fósforo del dppa. Al comparar las frecuencias de estiramiento de los diversos complejos dinucleares se observa una tendencia análoga a la que se presenta con los aductos de THF de los diversos sistemas pentadienilMn(CO)₃, Tabla 3.

Tabla 3. Frecuencias de estiramiento CO metálicos en complejos pentadienilMn(CO)₂dppa

Complejo	$\nu_{(\text{CO})}$ (cm ⁻¹)		Complejo	$\nu_{(\text{CO})}$ (cm ⁻¹)	
[Cp* Mn (CO) ₂] ₂ dppaTHF	1931	1871	[Mn(η ⁵ -C ₇ H ₁₁)(CO) ₂] ₂ dppa	1945	1879
[Cp Mn (CO) ₂] ₂ dppa	1939	1874	[Mn(η ⁵ -C ₅ H ₇)(CO) ₂] ₂ dppa	1950	1889

Lo anterior indica que los sistemas cíclicos son mejores donadores que los abiertos, asimismo los que poseen grupos metilo son mejores sustituyentes. Si analizamos ahora las distancias de enlace entre los centroides de los diversos pentadienilos y el centro metálico observamos que las menores distancias son para los sistemas abiertos y los que no tienen grupos metilo, Tabla 4.

Tabla 4. Distancias de enlace Centroide-Mn en complejos pentadienilMn(CO)₂dppa

Complejo	Centroide-Mn(Å)	Complejo	Centroide-Mn(Å)
[Cp* Mn (CO) ₂] ₂ dppa	1.7821(3)	[Mn(η ⁵ -C ₇ H ₁₁)(CO) ₂] ₂ dppa	1.6013(1)
[Cp Mn (CO) ₂] ₂ dppa	1.7664(9)	[Mn(η ⁵ -C ₅ H ₇)(CO) ₂] ₂ dppa	1.5854(4)

Esto indica la capacidad aceptora que presentan los ligantes pentadienilos a diferencia de los pentadienilos cerrados: los pentadienilos abiertos son mejores aceptores y esto se refleja en la distancia de enlace centroide-Mn.

Considerando lo anterior podemos establecer que los sistemas pentadienílicos cerrados son mejores donadores que los sistemas pentadienílicos abiertos y estos, a su vez, son mejores aceptores que los cerrados. La presencia de los grupos metilo modula esas características.

4. Conclusiones

- ✓ Se obtuvieron las condiciones adecuadas de síntesis del aducto de THF de 1.
- ✓ Se estableció un estudio comparativo de las capacidades donadoras en sistemas mononucleares medio sándwich y para sistemas dinucleares medio sándwich.
- ✓ Se logró establecer que los sistemas pentadienílicos cerrados son mejores donadores que los sistemas abiertos así como que los sistemas abiertos son mejores aceptores que los cerrados

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACyT por la beca de maestría No. 288426 y los recursos del proyecto CB2009/131329

6. Referencias

- [1] (a)Ernst, R. D., *Comments Inorg. Chem.*, **1999**, 21, 285-325 (b)Powell, P., *Adv. Organomet. Chem.*, **1986**, 26, 125-164
- [2] (a)Kealy, T. J. and Pauson, P. L., *Nature*, **1951**, 168, 1039-1040 (b)Pauson, P. L., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 637-639, 3-6
- [3] Wilkinson, G., Rosenblum, M., Whiting, M. C. and Woodward, R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125-2126
- [4] Treichel, P. M., *Comprehensive Organometallic Chemistry*, **1982**, 4, 1-159
- [5] Nyholm, R. S., Sandhu, S. S. and Stiddard, M. H. B., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5916-5919
- [6] Caulton, K. G., *Coord. Chem. Rev.*, **1981**, 38, 1-43
- [7] Seyferth, D., Goldman, E. W. and Pornet, J., *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 208, 189-193
- [8] (a)Paz-Sandoval, M. d. I. A., Powell, P., Drew, M. G. B. and Perutz, R. N., *Organometallics*, **1984**, 3, 1026-1033 (b)Zuniga Villarreal, N., Paz-Sandoval, M. A., Joseph-Nathan, P. and Esquivel, R. O., *Organometallics*, **1991**, 10, 2616-2625 (c)Reyes-Lezama, M., Toscano, R. A. and Zuñiga-Villareal, N., *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 517, 19-23
- [9] Oramá, O., *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 314, 273-279
- [10] Hemond, R. C., Hughes, R. P. and Locker, H. B., *Organometallics*, **1986**, 5, 2391-2392
- [11] Ramirez-Monroy, A., Paz-Sandoval, M. A., Ferguson, M. J. and Stryker, J. M., *Organometallics*, **2007**, 26, 5010-5024
- [12] Ekkert, O., Kehr, G., Fröhlich, R. and Erker, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 4610-4616

Estudio de la reactividad de carbenos *N*-Heterocíclicos simétricos y su aplicación como precursores en reacciones de transmetalación

Rojo Gómez, Erik Gerardo¹; Sánchez Cabrera, Gloria¹; Zuno Cruz, Francisco Javier¹

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5 C.P. 42076. Pachuca, Hgo. México.
frik_gerardo@hotmail.com, gloriasa@uaeh.edu.mx, fjzuno@uaeh.edu.mx

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de sales cuaternarias de imidazolio simétricas, sintetizadas a partir de compuestos tipo “NacNac” y sus estudios de reactividad con óxido de plata para la obtención de los carbenos *N*-Heterocíclicos correspondientes. Así mismo se estudia su potencial como precursores de transmetalación con compuestos de metales de transición como rutenio y titanio, la influencia de los sustituyentes y su posible aplicación en procesos de catálisis. Específicamente se describe la síntesis de los compuestos bis(2,6-diisopropilfenil)-1,4-diazadieno [(DIPF)₂(CH)₂N₂] (**1a**), cloruro de 1,3-(2,6-diisopropilfenil)imidazolio [(DIPF)₂Im]Cl (**2a**), bis(2-hidroxifenil)-1,4-diazadieno [(HIF)₂(CH)₂N₂] (**1b**), cloruro de 1,3-(2-hidroxifenil)imidazolio [(HIF)₂Im]Cl (**2b**), bis(2,6-dimetilfenil)-1,4-diazadieno [(DMeF)₂(CH)₂N₂] (**1c**) y el cloruro de 1,3-(2,6-dimetilfenil)imidazolio [(DMeF)₂Im]Cl (**2c**) en rendimientos moderados a buenos excepto **2b**. Además de la síntesis del complejo carbénico de plata [{(DIPF)₂Im}-Ag-Cl] (**3a**) y [{(DMeF)₂Im}-Ag-Cl] (**3c**). En referente a las reacciones de transmetalación, se describen las reacciones de los compuestos **3a** y **3c** con [Ru₃(CO)₁₂] y las reacciones de **1a**, **1b** y **1c** con [Ti(O-*i*-Pr)₄]. Los compuestos sintetizados han sido caracterizados por RMN de ¹H y ¹³C{¹H}, IR y espectroscopia de masas.

1. Introducción

1.1 Ligantes β-imido

Los ligantes de tipo β-imido, son ligantes bidentados cuya estructura base es una imida, la cual a su vez tiene como sustituyentes cadenas alifáticas y/o anillos aromáticos que puede o no estar sustituido. Estos ligantes son mejor conocidos como ligantes de tipo **NacNac**, por su semejanza estructural con el acac, (ión acetilacetato). Son bases de Lewis ya que son capaces de donar pares de electrones. Este tipo de ligante es muy utilizado debido a que tanto los complejos como el ligante mismo muestran una alta estabilidad [1].

Asimismo, se ha descrito la reactividad de complejos de titanio que tiene coordinado un ligante imido (figura 1), lo cual es favorable para reacciones de sustitución y eliminación, sin perder la estabilidad del complejo, mostrando probablemente simetría [2].

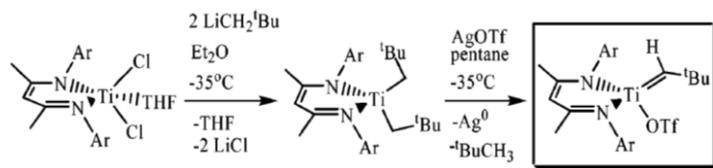


Figura 1. Reactividad de los compuestos de tipo NacNac

1.2 Carbenos N-Heterocíclicos

Son especies químicas en la cual el carbono 2 de tipo carbénico está directamente enlazado a, al menos, un átomo de nitrógeno dentro del heterociclo. Este tipo de compuestos pueden estabilizarse electrónica y estéricamente, debido a que el impedimento estérico aumenta su tiempo de vida y también, a que el orbital p del compuesto interactúa con los pares de electrones libres del átomo de nitrógeno [3].

Se han estudiado los complejos carbénicos de plata (I) debido a que tienen la habilidad de actuar como un agente de transferencia de carbenos para la síntesis de complejos de otros metales de transición; considerándose uno de los mejores métodos para la síntesis de complejos M-carbeno debido a la labilidad del enlace Ag-C y la estabilidad termodinámica de los halogenuros de plata que se obtienen como subproducto, además de la baja solubilidad que presentan lo que permite su fácil separación del compuesto de interés [4].

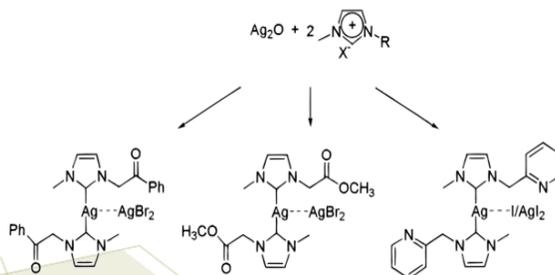


Figura 2. Síntesis de NHC-Ag.

Por otro lado se ha estudiado su habilidad como agentes de transmetalación para la síntesis de complejos con metales de transición, como lo son Ni, Pd, Pt, Au, Ru, entre otros; considerado este uno de los mejores métodos para la síntesis de complejos M-carbeno (figura 3) [5][6].

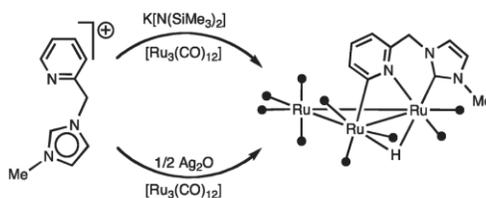


Figura 3. Síntesis de compuestos NHC-M

2. Sección experimental

2.1 Síntesis de ligantes β -imido

Para la síntesis del ligante bis(2,6-diisopropilfenil)-1,4-diazadieno [(DIPF)₂(CH)₂N₂] (**1a**) se hizo reaccionar 5 g de la 2,6-diisopropil anilina y glicoxal en estequiometría 2:1 a temperatura ambiente en etanol, con agitación durante 24 horas. Para la síntesis de los ligantes bis(2-hidroxifenil)-1,4-diazadieno [(HIF)₂(CH)₂N₂] (**1b**) y bis(2,6-dimetilfenil)-1,4-diazadieno [(DMeF)₂(CH)₂N₂] (**1c**) se siguió la misma ruta de síntesis que para **1a**, utilizando la 2-hidroxi anilina para el compuesto **1b** y la 2,6-dimetil anilina para el compuesto **1c**.

2.2 Síntesis de sales cuaternaria de imidazolio

Para la síntesis de la sal cloruro de 1,3-(2,6-diisopropilfenil) imidazolio [(DIPF)₂Im]Cl (**2a**), se hizo reaccionar el compuesto **1a** con paraformaldehído en estequiometría 1:1 usando tolueno como disolvente en presencia de HCl. Se siguió la misma ruta de síntesis para los compuestos análogos cloruro de 1,3-(2-hidroxifenil) imidazolio [(HIF)₂Im]Cl (**2b**) y cloruro de 1,3-(2,6-dimetilfenil)imidazolio [(DMeF)₂Im]Cl (**2c**).

2.3 Síntesis de carbenos NHC

Para la síntesis de los compuestos carbénicos **3a** y **3c**, se optó por seguir la metodología descrita en la literatura [4], en la cual se hace reaccionar la sal de imidazolio con Ag₂O en estequiometría 2:1, usando diclorometano como disolvente, a temperatura de reflujo durante 5 horas.

2.4 Estudio de la reactividad de los compuestos NHC con el compuestos [Ru₃(CO)₁₂]

Esta reacción se realizó bajo atmósfera de nitrógeno utilizando disolventes y material de vidrio secos. Para comenzar se realiza la activación del cúmulo de rutenio con óxido de trimetilamina a -75°C usando una mezcla de diclorometano y acetonitrilo como disolvente. Una vez activado el cúmulo se le adiciona el compuesto carbénico de plata y se deja agitar durante 1 hora a temperatura ambiente.

2.5 Estudio de la reactividad de los compuestos tipo NacNac con titanio

El estudio de la reactividad de los compuestos tipo NacNac con Ti (IV) se realizó siguiendo la metodología descrita en la literatura [7]. Para esto se hace reaccionar el compuesto **1b** con isopropóxido de titanio (IV) con estequiometría 1:1 en THF o diclorometano; se agita durante 1 hora a temperatura ambiente. Se hizo el mismo estudio para los compuestos **1a** y **1c**.

3. Resultados y discusión.

En la figura 4 se muestra la ruta sintética para los compuestos del **1a** – **1c**, los cuales se obtuvieron en rendimientos favorables. Los compuestos **1a** y **1c** son de color amarillo y el compuesto **1b** es de color blanco.

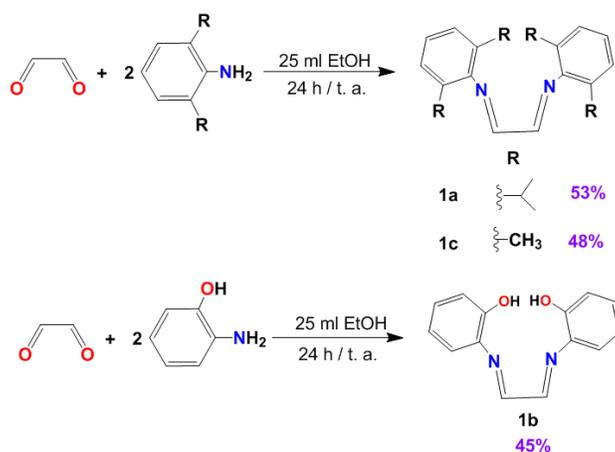
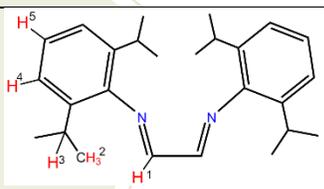


Figura 4. Síntesis de los compuestos tipo NacNac

Se caracterizaron los compuestos mediante RMN de ^1H y ^{13}C , observándose las señales esperadas para estos compuestos, en la tabla 1 se muestran los desplazamientos para el compuesto **1a**.

Tabla 1. Desplazamientos de ^1H del compuesto **1a**

Compuesto	Estructura	^1H δ (ppm)
1a		8.10 (s, 2H, H ¹)
		7.18 (t, 2H, H ⁵)
		7.17 (d, 4H, H ⁴)
		2.94 (sep, 4H, H ³)
		1.21 (d, 24H, H ²)

En la figura 5 se muestra la ruta de síntesis de las sales cuaternarias de imidazolio, las cuales son sólidas y de coloración blanca, obteniéndose en rendimientos moderados.

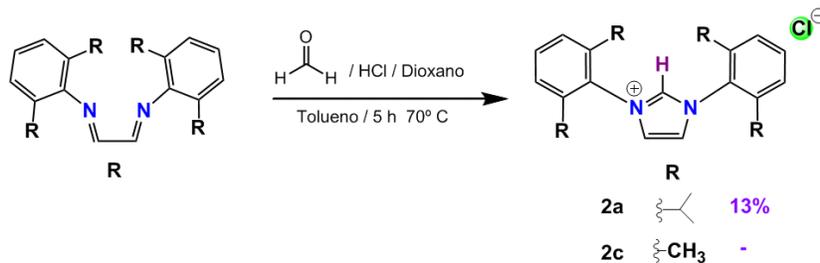
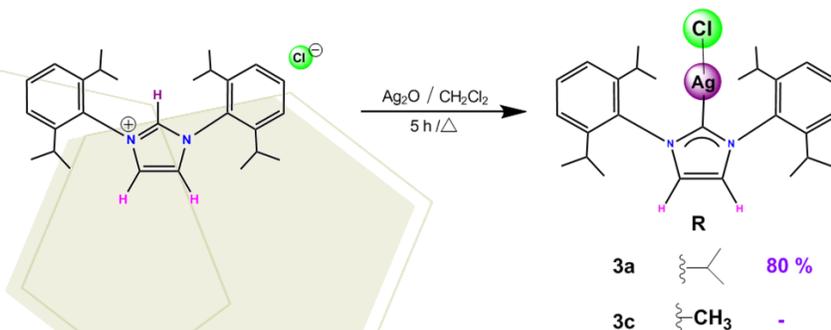


Figura 5. Síntesis de sales de imidazolio

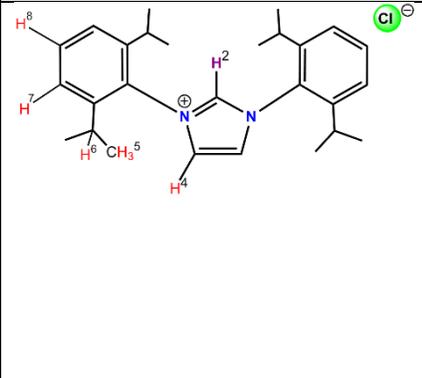
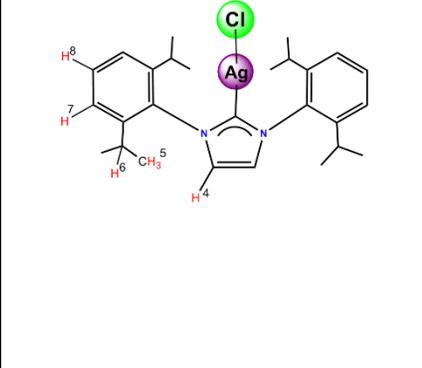
La reacción análoga para la síntesis del compuesto **2b** no ha sido factible bajo esta metodología, obteniéndose rendimientos por debajo del 2%.

Las sales de imidazolio son la materia prima para la síntesis de los NHC siguiendo la ruta descrita en el esquema 3, lo que ha permitido obtener a las especies carbénicas **3a** y **3c**. El compuesto **3a** se ha obtenido con buen rendimiento mientras que **3c** no ha podido ser purificado para cuantificar su rendimiento, pero el cálculo por RMN de ^1H es de 20%. Los compuestos se han analizado mediante RMN de ^1H y ^{13}C , en la tabla 2 se muestran la comparación de los desplazamientos de los compuestos **2a** y **3a**, observándose la diferencia de los desplazamientos en los protones de estos compuestos, así como la falta del protón 2 en el compuesto **3a**.



Esquema 3. Síntesis de carbenos de plata

Tabla 2. Desplazamientos de ¹H de los compuestos **2a** y **3a**

Compuesto	Estructura	¹ H δ (ppm)
2a		10.01 (s, 1H, H ²) 8.17 (d, 2H, H ⁴) 7.35 (d, 4H, H ⁷) 7.57 (t, 2H, H ⁸) 2.45 (sep, 4H, H ⁶) 1.26 (d, 24H, H ⁵)
3a		8.00 (s, 2H, H ⁴) 7.27 (d, 4H, H ⁷) 7.47 (t, 2H, H ⁸) 2.51 (sep, 4H, H ⁶) 1.22 (d, 24H, H ⁵)

La figura 6 muestra la metodología seguida en el estudio de la reactividad del NHC con el cúmulo de rutenio. Durante el desarrollo de esta reacción la activación del cúmulo de rutenio se realiza a -75°C en la cual la mezcla de reacción es de color amarillo, posteriormente a temperatura ambiente se adiciona el compuesto **3a** disuelto en diclorometano; observándose un cambio en la coloración que pasa de anaranjado (color del cúmulo a temperatura ambiente) a un café rojizo. Se realizó espectroscopia de RMN ¹H como método de caracterización observándose la existencia de mezcla de compuestos, tanto de materia prima como de un producto de la reacción, debido a que las condiciones deben de ser extremadamente anhidras la separación aún no ha sido posible, se realiza el mismo procedimiento para el compuesto **3c**.

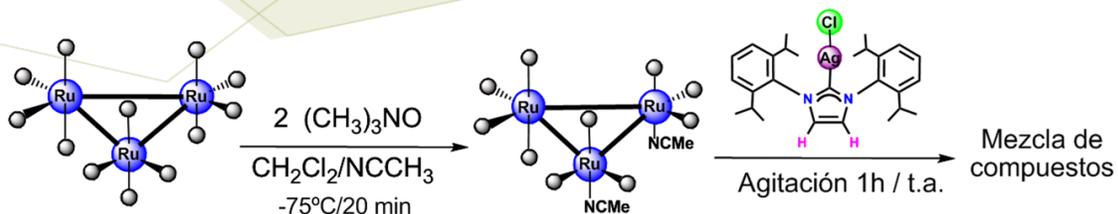


Figura 6. Reactividad del cúmulo de rutenio con NHC

Los estudios de reactividad de los compuestos **1a**, **1b** y **1c** con el $[\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4]$, en diclorometano y en THF; no ha permitido la síntesis de complejos de titanio, ya que aunque se emplean condiciones anhidras, los complejos tienden a descomponerse y forman acuacomplejos. El estudio de estos compuestos así como su caracterización aún está en proceso.

4. Conclusiones

Se logró la síntesis de los compuestos tipo NacNac **1a**, **1b** y **1c** con buenos rendimientos, así como su caracterización; las sales cuaternarias de imidazolio **2a** y **2c** fueron sintetizadas con rendimientos favorables, la ruta de síntesis para el compuesto análogo **2b** no ha sido viable.

Se estudió la reactividad de los compuestos **2a** y **2c** con el Ag_2O para la síntesis de los compuestos carbénicos **3a** y **3c**, obteniendo un rendimiento favorable para el compuesto **3a**, y mezcla de compuestos en la síntesis de **3c**.

Se observa que la reactividad de los compuestos carbénicos con el cúmulo de rutenio es viable debido a que en RMN se encuentra una mezcla de compuestos, siendo necesario cuidar las condiciones anhidras durante la síntesis y la separación de estos.

El estudio de la reactividad de los compuestos tipo NacNac con Ti (IV) aún se encuentra en proceso debido a que las condiciones en las que se ha llevado a cabo la reacción no son las más óptimas.

5. Agradecimientos

Al Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por permitir utilizar las instalaciones y los equipos para el buen desarrollo de este trabajo.

A CONACyT por el proyecto CB2011/169067 para la realización de este trabajo.

A mis asesores por guiarme con dedicación, paciencia y profesionalismo, para que juntos logremos los objetivos planteados en este proyecto.

Al comité organizador por aceptar y brindarme un espacio para dar a conocer mi trabajo.

6. Referencias

- [1] Budzelaar, P.H.; Van Oort, A.B.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485-1494.
- [2] Basuli, F.; Bailey, B.; Tomaszewski, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6052-6053.
- [3] Cavallo L., Correa A., Costabile C., Jacobsen H.; *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 5407-5413.
- [4] Jafarpour L., Stevens E. D.; *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *606*, 49-54.
- [5] Cabeza, J.A., García Álvarez, P.; *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5389.
- [6] Cabeza, J.A., Damonte, M., García Álvarez, P.; *Organometallics*, **2011**, *30*, 2371.
- [7] Kishore R., Das S.; *J. Mol. Struct.*, **2013**, *1053*, 38.

Nuevos compuestos organometálicos multidentados de Si, Ge, Sn, P y Sb, en sistemas tri y tetrapodales. Estudio estructural en solución y en estado sólido

Montes-Tolentino, Pedro; Martínez-Chavando, Luis Arturo; Contreras, Rosalinda;

Flores-Parra, Angelina*

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Av. Instituto Politécnico Nacional, Gustavo A. Madero, San Pedro Zacatenco, C.P 07360, Ciudad de México, D.F.

e-mail: aflores@cinvestav.mx

Resumen

Los compuestos tri o tetrapodales tienen un rol importante en la química de coordinación, son excelentes ligantes de metales y actúan en forma de quelato dando una gran estabilidad a los compuestos metálicos.[1] Por otro lado, los ligantes multidentados se han utilizado como bloques de construcción para sistemas macromoleculares.[2,3] Aquí reportamos el uso de los 5-alquil-[1,3,5]-ditiiazinanos para la formación de moléculas tri y tetrapodales. Estos heterociclos poseen dos átomos de S y uno de N como sitios coordinantes y capacidad para coordinar átomos metálicos del bloque p.[4,5] En esta presentación se discutirá la síntesis de nuevos sistemas tri ó tetrapodales derivados de 5-alquil-[1,3,5]-ditiiazinanos (R = Me y *i*Pr) unidos por un átomo central (E = Si, Ge, Sn, P y Sb). Las nuevas moléculas organometálicas del grupo 14 y 15 son estables en condiciones normales y son agentes coordinantes potenciales. Aquí se discutirá la estructura de las nuevas moléculas y los distintos isómeros conformacionales de los enlaces C-E encontrados en el estado sólido y sus interacciones intermoleculares. Las estructuras se establecieron por RMN, espectrometría de masas y difracción de rayos-X de monocristal. Se discutirá la influencia del metal sobre la conformación y la inversión del anillo.

1. Introducción

En la literatura se conocen estructuras de ciclohexanos unidos a un carbono [6] o a un silicio [7] y también otras en donde el átomo central es un metal de transición [8,9]. En un estudio del comportamiento conformacional del tetraciclohexilmetano [6] se han visualizado 33 confórmeros ideales y en el triciclohexilmetano [10] once confórmeros. Además de la complejidad del análisis de la conformación en el estado sólido, la síntesis de compuestos tri y tetrapodales basados en el ciclohexano son difíciles debido a la alta congestión estérica que producen los anillos. Los átomos centrales más grandes facilitan la introducción de un mayor número de ciclos a su alrededor. En nuestra investigación decidimos utilizar, en lugar de ciclohexanos, los [1,3,5]-ditiiazinanos que son moléculas más voluminosas que el ciclohexano para hacer compuestos tri y tetrapodales derivados de varios átomos centrales de los grupos 14 y 15. El interés en estas nuevas moléculas se basa en comprender el comportamiento dinámico de los ciclos. Los 5-alquil-

[1,3,5]-ditiazinanos son heterociclohexanos formados por dos átomos de azufre y uno de nitrógeno alternados con tres grupos metilenos, se sabe que estos ciclos se encuentran en equilibrio entre dos conformeros silla y que, al substituir uno de los protones del grupo [S-CH₂-S], se detiene el equilibrio y ancla el ciclo en el conformero silla con el sustituyente alquilo en posición axial.

Hemos reportado los compuestos de ditiazinanos sustituidos en C2 con grupos R₃E (R = Me ó Ph; E = Si ó Sn).[11] En estos compuestos los sustituyentes se colocan en posición ecuatorial y los anillos de ditiazinanos se anclan. Una conclusión del análisis de las estructuras de rayos-X es que existen distancias muy cortas a través del espacio entre los átomos de azufre y los de silicio y estaño que corresponden a interacciones estabilizantes. Decidimos sintetizar compuestos en los que el átomo E estuviera ligado a tres o cuatro ditiazinanos y analizar si las interacciones estabilizantes S-E permitirían contrarrestar el impedimento estérico. Por lo tanto, en este trabajo se presenta la síntesis de compuestos organometálicos de Si, Ge, Sn, P y Sb, en donde el átomo central funciona como un broche unido a tres o cuatro 5-alquil-[1,3,5]-ditiazinanos. Lo anterior genera una gama de estructuras tri y tetrapodales.[12]

2. Sección experimental

Los compuestos 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano **1** y 5-isopropil-[1,3,5]-ditiazinano **2** se prepararon siguiendo el procedimiento reportado.[13] La síntesis de los nuevos compuestos de silicio, germanio, estaño, fosforo y antimonio *tris*(5-alquil-[1,3,5]-ditiazinanos) **3-12**, **16**, **17** ó silicio y estaño, *tetra*(5-alquil-[1,3,5]-ditiazinanos) **13-15** se hicieron en condiciones anhidras con técnicas Schlenk y disolventes recientemente destilados. Los productos son estables al aire, Esquema 1.

Procedimiento general. La reacción equimolar de 5-alquil-[1,3,5]-ditiazinano **1** (ó **2**) con *t*BuLi, en THF produce los carbaniones de litio.

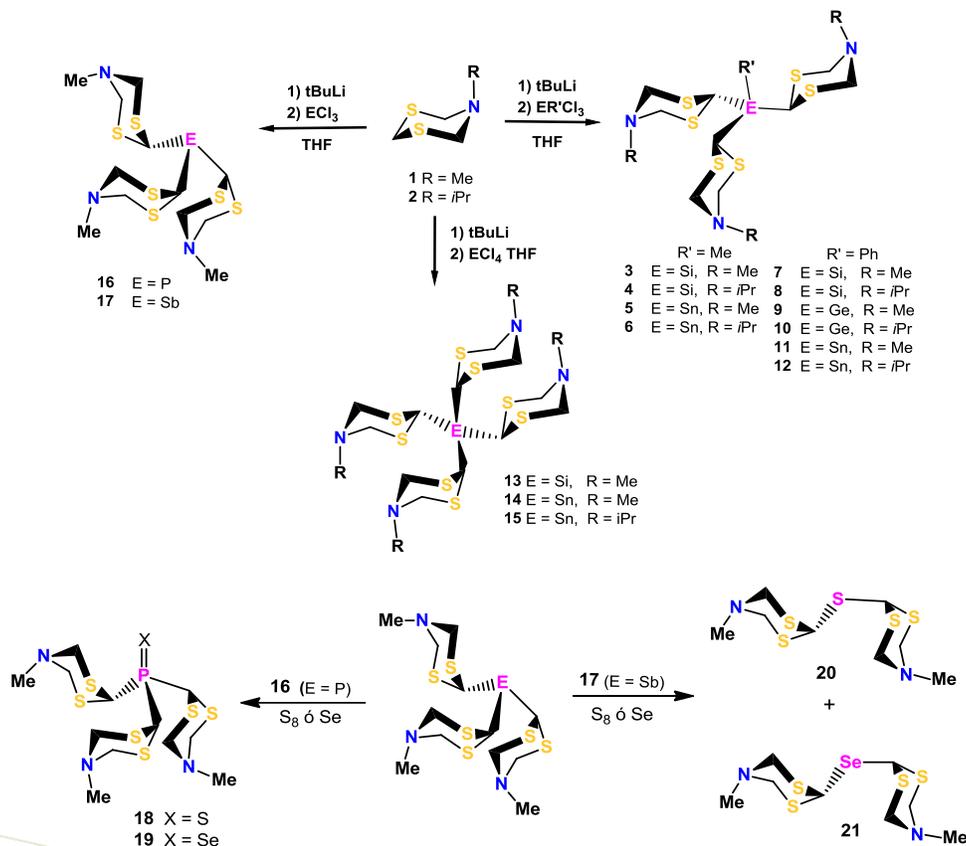
Síntesis de los compuestos tripodales 3-12, 16, 17. A una solución de tres equivalentes del organilitio, a -78 °C, se agrega un equivalente del compuesto R'ECl₃ (R' = Me ó Ph; E = Si ó Sn ó Ge) ó ECl₃ (E = P ó Sb). Los compuestos tripodales precipitan del seno reacción y se separan por filtración. Los productos son sólidos blancos que cristalizan de CH₂Cl₂. Los compuestos se caracterizaron por RMN, espectrometría de masas TOF y análisis elemental. Los cristales de algunos compuestos tripodales se obtuvieron por difracción de rayos-X, **3** [R-3; P.f. 195 °C], **5** [R-3; P.f. 143 °C], **6** [R-3; P.f. 150 °C], **7** [P 2_{1/n}; P.f. 187 °C] y **9** [P 2_{1/n}; P.f. 195 °C].

Síntesis de los compuestos tetrapodales 13-15. A una solución de cuatro equivalentes del organilitio correspondiente, a -78 °C, se agrega un equivalente del compuesto ECl₄ (E = Si ó Sn). Los compuestos tetrapodales precipitan del seno de reacción y se separan por filtración. Los sólidos se cristalizaron en CH₂Cl₂ y se caracterizaron por RMN, espectrometría de masas TOF y análisis elemental. Los cristales de los compuestos tetrapodales se obtuvieron por difracción de rayos-X, **14** [P -1; P.f. 160 °C] y **15** [P 2_n; 164 °C].

3. Resultados y discusión.

La sustitución sucesiva de los átomos de cloro por un 5-alquil-[1,3,5]-ditiazinilo (R = Me ó *i*Pr), en los compuestos SiMeCl₃, SiPhCl₃, SnMeCl₃, SnPhCl₃, GePhCl₃, PCl₃, SbCl₃, SiCl₄ y SnCl₄ condujeron a

los compuestos **3-17** respectivamente, Esquema 1. También reportamos productos de la reacción de oxidación con S₈ y Se de los derivados tripodales de fósforo **16** y antimonio **17**.



Esquema 1. Síntesis de compuestos tri- y tetrapodales.

3.1 Estudio en solución por RMN

El análisis estructural de los tri y tetrapodales **3-15** por RMN permite confirmar la formación del enlace C-E (E = Si, Ge, Sn) en la posición 2 del [1,3,5]-ditiazinano. La formación del enlace C-E se refleja en la resonancia de ¹H en donde se observa que el heterociclo se ancla. Los hidrógenos ecuatoriales y axiales aparecen como sistemas AB. Mientras que en los sistemas tripodales **16** y **17** el anillo no se ancla. En los sistemas tripodales, como en los tetrapodales, los anillos son químicamente equivalentes debido a su rápido giro del enlace C-E.

La acidez del metal provoca que los desplazamientos químicos de H₂, en los sistemas tri- y tetrapodales aparezcan a frecuencias más altas en comparación con el de los 5-alquil-[1,3,5]-ditiazinanos correspondientes, como en la serie de derivados de 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano [δ (ppm) H₂, 4.07 (**1**); 4.32 (**3**); 5.02 (**5**); 4.84 (**7**); 5.10 (**9**); 5.22 (**11**); 4.74 (**13**), 5.21 (**14**) y 4.95 (**17**)]. La comparación de los

desplazamientos de H₂ en la serie tripodal **7**, **9** y **11** [PhE(5-metil-[1,3,5]-ditiazinano)₃, E = Si, Ge ó Sn] muestra que la acidez del elemento (Sn>Ge>Si) provoca efectos inductivos sobre H₂ que desplazan la señal a frecuencias más altas.

3.2 Estructuras cristalinas de los compuestos **3**, **5-7**, **9**, **14**, **15**, **17**, **20** y **21**.

El análisis y la comparación de las estructuras cristalinas de los compuestos tripodales **3**, **5-7**, **9**, **17** y tetrapodales **14** y **15** permitieron establecer algunos factores que determinan la preferencia conformacional:

El efecto de grupo R'E en las formas cristalinas de los sistemas tripodales R'E(MeDtz)₃ (E = Si, Sn) **3**, **5-7**, **9**. Cuando R' es Me, los compuestos **3**, **5** y **6** cristalizan en un grupo espacial R-3 característico en moléculas con simetría C₃. En las estructuras cristalinas **3**, **5** y **6**, los anillos [1,3,5]-ditiazinilos describen hélices que inducen la quiralidad de los conformeros. Los tres anillos guardan la misma disposición espacial alrededor de E con los mismos ángulos de torsión (C₉-E-C₂-H₂), Figura 1(a). En las moléculas con fenilos **7** ó **9** (serie PhE(MeDtz)₃ E = Si ó Ge) se rompe la simetría de la molécula y cada ciclo presenta diferentes ángulos de torsión (C_i-E-C₂-H₂), Figura 1(b).

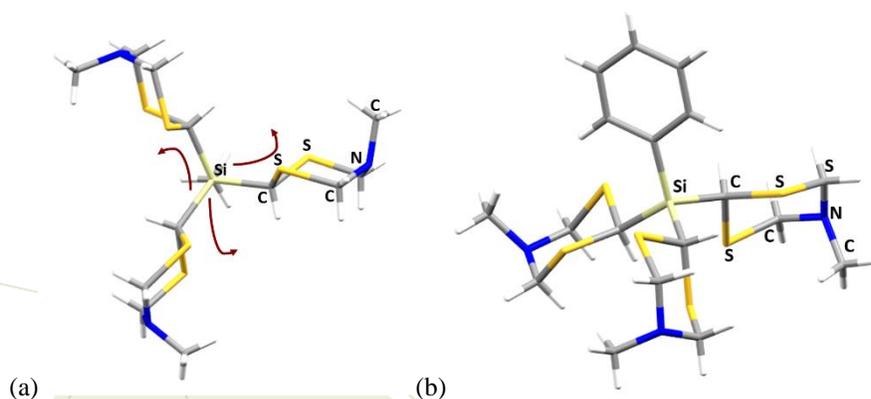


Figura 1. Estructura de rayos-X: (a) del isómero Λ del compuesto **3**; (b) del compuesto **7**

Se encontró que en los compuestos con un enlace E-C, (como en los R'₃E(5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos), el conformero de menor energía tiene el enlace organometálico en posición ecuatorial. [11] Por otro lado, en los sistemas tripodales R'E(5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos)₃ en estado sólido, se encuentran también los isómeros con el enlace E-C en axial lo que indica que la ΔE (6.9 kJ mol⁻¹) entre las dos conformaciones es pequeña, como en MeSn(5-*isopropil*-[1,3,5]-ditiazinano **6** que en la unidad asimétrica aparecen tres isómeros conformacionales, Figura 2.

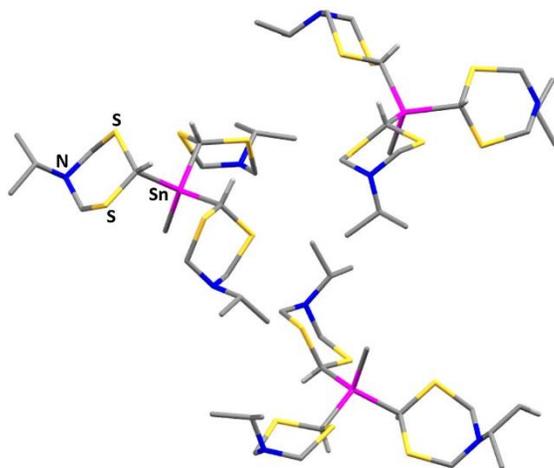


Figura 2. Mezcla de isómeros conformacionales en la unidad asimétrica del compuesto **6**. Con excepción de H2, los hidrógenos se omitieron en las estructuras para mayor claridad.

El análisis de la influencia de las interacciones inter e intramoleculares en el empaquetamiento cristalino. Cuando la barrera energética para la inversión del anillo en los [1,3,5]-ditiiazinanos es baja. Por cálculos *ab-initio* se estableció que la diferencia de energía libre entre los conformeros silla con los enlaces E-C en ecuatorial y axial es pequeña ($\Delta E = 6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) [12], lo que permitiría esperar mezclas de isómeros. En los compuestos tetrapodales Sn(5-metil-[1,3,5]-ditiiazinano)₄ (**14**) y Sn(5-*isopropil*-[1,3,5]-ditiiazinano)₄ (**15**), los arreglos de los anillos alrededor del estaño están dirigidos por interacciones intermoleculares S \cdots H e intramoleculares S \cdots Sn. En el cristal de **14**, el compuesto tiene un enlace Sn-C en posición axial y tres más en ecuatorial, mientras que en el **15** hay dos enlaces Sn-C en axial y dos en ecuatorial, Figura 3.

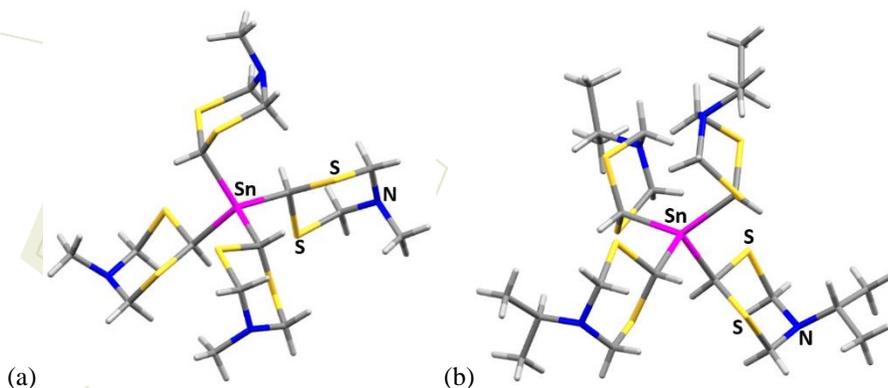


Figura 3. Difracción de rayos-X de sistemas tetrapodales de estaño: (a) **14**; (b) **15**

Es sorprendente encontrar que en el derivado tripodal de antimonio **17** los enlaces C-Sb estén en axial. Este es un comportamiento diferente al encontrado en los compuestos de silicio y estaño y que se puede explicar por una estabilización de contactos anagósticos de los seis protones axiales en C4 y C6 con el antimonio. Estos contactos tiene tres distancias de 3.18 Å y tres de 3.26 Å, menores a los radios de van der Waals (Sb,H = 3.4 Å), Figura 4. Como es esperado, el antimonio tiene distancias cortas a los seis átomos

de azufre (Sb---S 3.25 y 3.44 Å, $\Sigma_{rvw}(\text{Sb,S}) = 4.0$ Å).

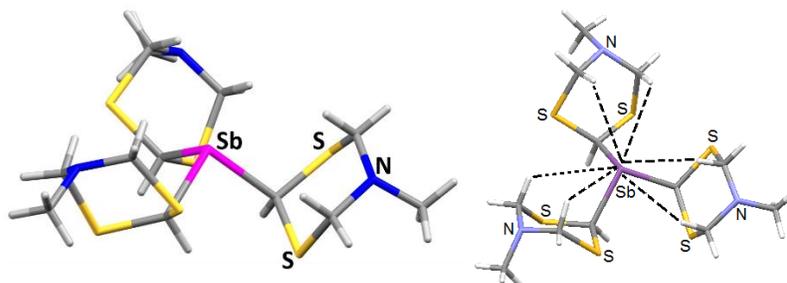


Figura 4. Difracción de rayos-X del compuesto tripodal **17**

Los compuestos de fósforo **16** y de antimonio **17** se hicieron reaccionar con S_8 y Se. El sulfuro y el selenuro de fósforo fueron los productos de **16**. El compuesto **17** dio el $(\text{ditiazinil})_2\text{S}$, en cambio la reacción con selenio dio un resultado notable, una mezcla 50/50 de $(\text{ditiazinil})_2\text{S}$ y $(\text{ditiazinil})_2\text{Se}$. En todos los casos se supone una ruptura por radicales libres del enlace Sb-C y también del anillo del ditiazinano. Una investigación más profunda está en curso. Los cristales de la mezcla de $(\text{ditiazinil})_2\text{S}$ y $(\text{ditiazinil})_2\text{Se}$ se analizaron por difracción de rayos-X, Figura 5. En la estructura, los enlaces C-S y C-Se están en axial y las distancias S-S (3.00, 3.14, 2.98 y 3.18 Å) en el sulfuro son más cortas que ($\Sigma_{rvw}(\text{S,S}) = 3.6$ Å). Las distancias S-Se en el selenuro tienen el mismo comportamiento (3.03, 3.30, 3.00 y 3.22 Å, $\Sigma_{rvw}(\text{Se,S}) = 3.7$ Å).

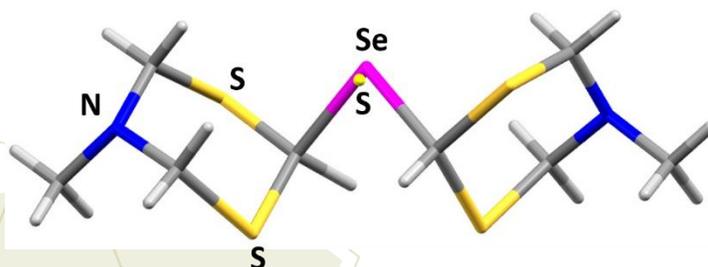


Figura 5. Difracción de rayos-X de la mezcla de compuestos **20(S)** y **21(Se)**.

4. Conclusiones

Se reporta una serie de nuevos compuestos tripodales y tetrapodales derivados de ditiazinanos y con átomos centrales de los grupos 14 y 15 (Si, Ge, Sn, P y Sb). La explicación de la facilidad de síntesis y estabilidad de los compuestos está basada en la interacción estabilizante de los átomos de azufre y el átomo central. Este efecto estabilizante es suficiente para compensar el efecto estérico de los heterociclos.

5. Agradecimientos

A Conacyt por la beca de doctorado (PMT).

6. Referencias

- [1] F. Weisser, S. Hohloch, S. Plebst, D. Schweinfurth, B. Sarkar, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 781-793.
- [2] X. Zhao, L. Zhang, H. Ma, D. Sun, D. Wang, S. Feng, D. Sun, *RSC Adv.*, **2012**, *2*, 5543-5549.
- [3] Z.J. Lin, T.F. Liu, X.L. Zhao, J. Lü, R.Cao, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11*, 4284-4287
- [4] J.C. Gálvez-Ruiz, C. Guadarrama-Pérez, H. Nöth, A. Flores-Parra, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 601-611
- [5] J.C. Gálvez-Ruiz, H. Nöth, A. Flores-Parra, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 7569-7578.
- [6] I. Columbus, S.E. Biali, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8132.
- [7] A. Karipides, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 2604.
- [8] R.P. Tooze, P. Stavropoulos, M. Motevalli, M.B. Hursthouse, G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, **1985** 1139.
- [9] P. Stavropoulos, P.D. Savage, R.P. Tooze, G. Wilkinson, B. Hussain, M. Motevalli, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 557.
- [10] I. Columbus, S. E. Biali, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 7029-7035.
- [11] R. Colorado-Peralta, C. Guadarrama-Pérez, L.A. Martínez-Chavando, J.C. Gálvez-Ruiz, A.M. Duarte-Henández, G.V. Suárez-Moreno, A. Vázquez-Badillo, S.A. Sánchez-Ruiz, R. Contreras, A. Flores-Parra, *J. Orgamet. Chem.* **2014**, *751*, 579-590.
- [12] P. Montes-Tolentino, R. Colorado-Peralta, L.A. Martínez-Chavando, E. Mijangos, A.M. Duarte-Henández, G.V. Suárez-Moreno, R. Contreras, A. Flores-Parra, *J. Orgamet. Chem.* **2014**, *751*, 591-603.
- [13] G. Cadenas-Pliego, L.M.R. Martínez-Aguilera, A.M. Bello-Ramírez, M.J. Rosales-Hoz, R. Contreras, J.C. Daran, S. Halut, A. Flores-Parra, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **1993**, *81*, 111

Reacciones de sustitución nucleofílica en cúmulos trinucleares de rutenio con los ligantes 2-metil-1-buten-3-ino y 1-etinilciclohexeno

Munguia Lara, Abril Isamar; Sánchez Cabrera, Gloria; Zuno Cruz, Francisco Javier

Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5 C.P. 42076. Pachuca, Hgo. México.
e-mail: abril_isamarm1@hotmail.com, gloriasa@uaeh.edu.mx, fjzuno@uaeh.edu.mx

Resumen

En este trabajo se presenta el estudio de la reactividad de los ligantes 2-metil-1-buten-3-ino y 1-etinilciclohexeno con el cúmulo trinuclear de rutenio $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ para obtener respectivamente los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (1a) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (1b) y estudiar su reactividad con las fosfinas PPh_3 y PPh_2Me . De la reacción de 1a (uno a) y 1b con trifenilfosfina (PPh_3) y difenilmetilfosfina (PPh_2Me), se llevan a cabo reacciones de sustitución nucleofílica de ligantes CO, en donde en la mayoría de los compuestos sintetizados se observa la ruptura de un enlace C-H para dar la formación de un hidruro puente y un rearrreglo en la coordinación del ligante acetileno a acetiluro. De tal manera, que se obtienen los productos de tipo acetiluro monosustituídos (3-6) y disustituído (9 y 10); además del compuesto de tipo acetileno monosustituído (7 y 8), en donde no existe un rearrreglo del ligante coordinado. En las reacciones realizadas, además se obtienen los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (2a) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (2b) resultado de la transformación del ligante acetileno a acetiluro. Los compuestos se han caracterizado por RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, IR, espectrometría de masas y los compuestos 2b, 7b y 9b por difracción de RX de monocristal.

1. Introducción

Albert Cotton describe a los cúmulos por primera vez en 1964 haciendo referencia a estos compuestos como aquellos que están formados por un grupo finito de átomos metálicos que se encuentran unidos entre sí por enlaces metal-metal. Los cúmulos metálicos forman estructuras poliédricas de caras triangulares, a las cuales se encuentran unidos grupos denominados ligantes. Los ligantes pueden reaccionar en diferentes sitios de coordinación y así ofrecer una variedad de compuestos [1].

Los alquinos son ligantes electro donadores que tienden a enlazarse fuertemente a los átomos metálicos y presentan una gran variedad de modos de coordinación, mayor que la de cualquier otra molécula insaturada sencilla, algunas de estas formas de coordinación se presentan en la Figura 1 [2]. Los acetilenos terminales son especies muy estudiadas en la química de cúmulos metálicos, ya que llevan a cabo reacciones

de adición oxidativa, generando especies del tipo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HC}\equiv\text{CR})]$ o $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}\equiv\text{CR})]$, R = alquilo o arilo [3]. Los acetilenos funcionalizados con grupos alquenos, llamados eninos, han sido menos estudiados en reacciones con cúmulos de rutenio [4].

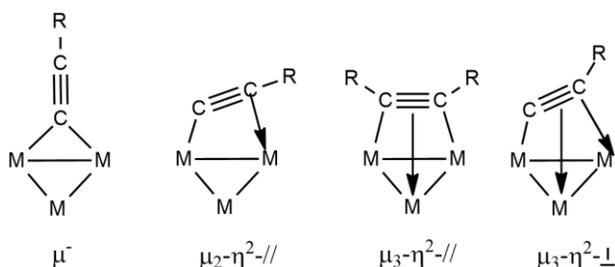


Figura 1. Modos de coordinación de acetilenos en cúmulos metálicos trinucleares.

Entre los ligandos donadores (bases de Lewis) más importantes en química de coordinación y organometálica se encuentran las fosfinas, las cuales se han considerado como ligandos auxiliares particularmente en catálisis. Las más comunes y menos costosas son la fosfina monodentada PPh_3 y la fosfina bidentada dppe: 1,2-(bis(difenilfosfino) etano) [5].

2. Sección experimental

2.1 Condiciones de reacción, materiales y disolventes

Las reacciones se llevaron a cabo usando técnicas de Schlenk bajo atmósfera inerte, empleando una línea de nitrógeno. El material de vidrio y cánulas se usaron en condiciones anhidras para lo cual se secaron previamente en una estufa a 100°C durante al menos 12 hrs.

La evaporación de disolventes de reacción se hizo a presión reducida en una línea de vacío. Los disolventes utilizados CH_2Cl_2 y hexano fueron secados utilizando CaH_2 . Los reactivos utilizados fueron grado reactivo marca Aldrich sin previa purificación, a excepción del $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$.

2.2 Síntesis de los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (1a; uno a) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (1b)

Al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NCCH}_3$ a -78°C se le agregaron 2 equivalentes de Me_3NO anhidro lo que llevó a la formación del cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]$, al cual se adicionaron por separado los ligandos 2-metil-1-buten-3-ino y 1-etnilciclohexeno y se dejaron agitar durante

15 minutos obteniendo a los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (1a; uno a) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (1b) respectivamente.

Se llevó a cabo la reacción *in situ* de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (1a; uno a) con las fosfinas PPh_3 y PPh_2Me en diclorometano, agitación por 1 hr a temperatura ambiente, además de la reacción por separado de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (1b) con las fosfinas PPh_3 y PPh_2Me bajo las mismas condiciones de reacción que 1a (uno a). Las mezclas de reacción obtenidas para los compuestos 1a (uno a) y 1b, cada uno con las fosfinas PPh_3 y PPh_2Me , fueron llevadas a sequedad bajo presión reducida, la separación y purificación se realizó mediante cromatografía de capa fina (CCF) empleando como eluyente una mezcla 8:2 de hexano: CH_2Cl_2 .

3. Resultados y discusión

3.1 Obtención de los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (1a; uno a) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (1b)

La adición por separado de los ligantes 2-metil-1-buten-3-ino y 1-etilniclohexeno al complejo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]$ dio como resultado la obtención de los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (1a; uno a) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (1b). En donde el ligante acetileno se encuentra coordinado de forma paralela. Los compuestos (1a; uno a) y (1b) en solución se transforman a los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (2a) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (2b) en donde el ligante acetiluro se encuentra coordinado de forma perpendicular como se muestra en la Figura 2.

3.2 Reacción con las fosfinas PPh_3 y PPh_2Me

Asimismo, se hizo reaccionar al compuesto 1a (uno a) con la fosfina PPh_3 en CH_2Cl_2 en agitación a temperatura ambiente, lo que generó cuatro nuevos compuestos 3a, 5a, 7a y 9a respectivamente. La reacción del compuesto 1a (uno a) con la fosfina PPh_2Me bajo las mismas condiciones de reacción anteriores generó cuatro nuevos compuestos 4a, 6a, 8a y 10a.

De la reacción de 1b con la fosfina PPh_3 en CH_2Cl_2 en agitación a temperatura ambiente, dio como resultado la generación de cuatro nuevos compuestos 3b, 5b, 7b y 9b análogos a los obtenidos de la reacción de 1a (uno a) con PPh_3 , así mismo, la reacción de 1b con la fosfina PPh_2Me bajo las mismas condiciones anteriores generó cuatro nuevos compuestos 4b, 6b, 8b y 10b análogos a los obtenidos de la reacción de 1a con la fosfina PPh_2Me , como se muestran en la Figura 3.

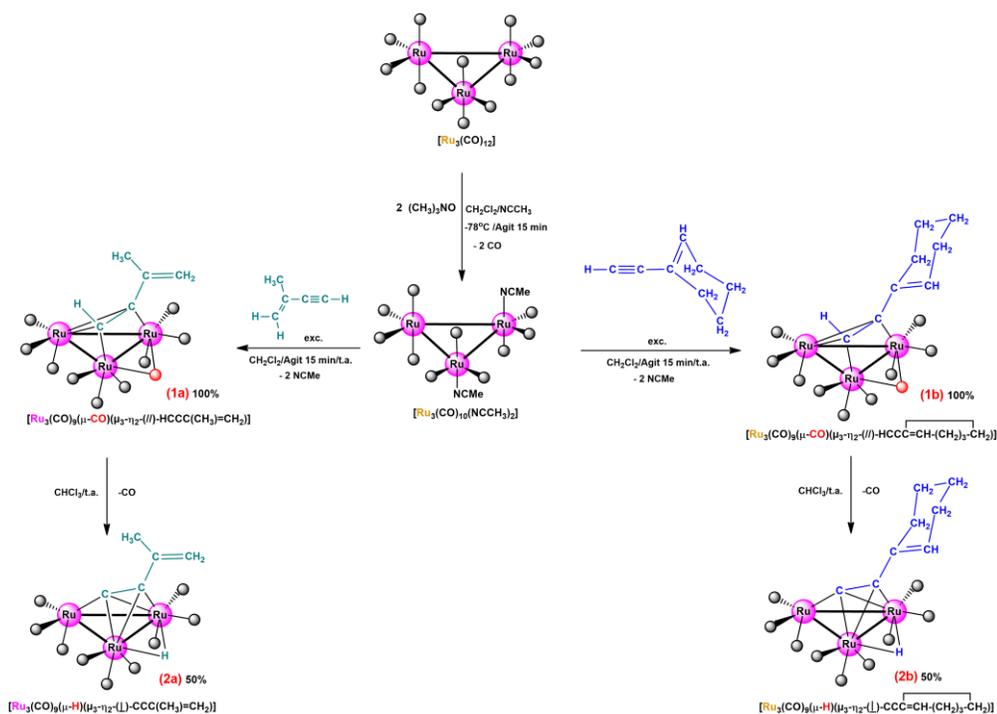


Figura 2. Esquema de reacción para la obtención de los compuestos 1a (uno a) y 1b que en solución se transforman a los compuestos 2a y 2b.

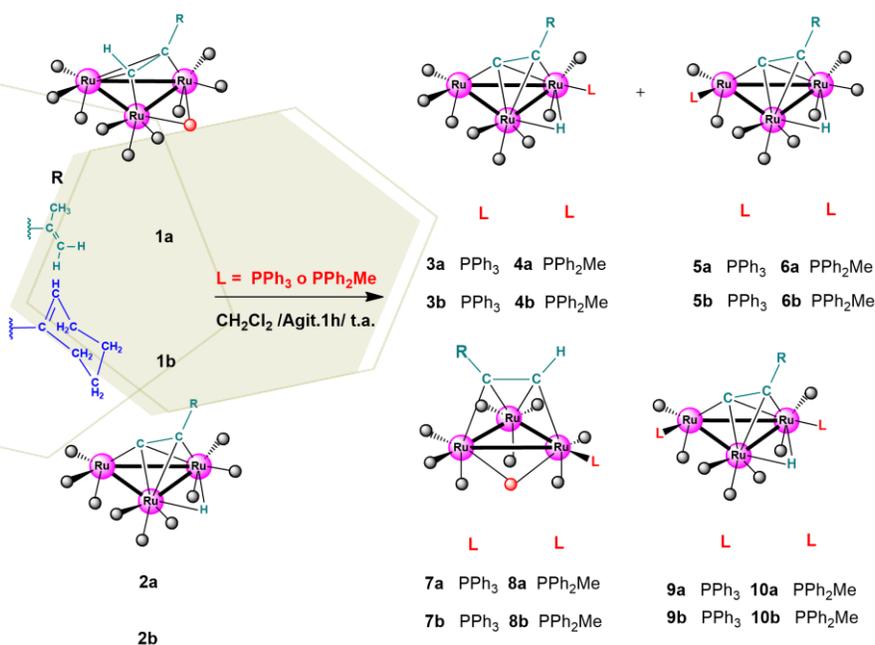


Figura 3. Esquema de reacción para la obtención de los compuestos 3a, 5a, 7a y 9a[6] con PPh₃, 4a, 6a, 8a y 10a con PPh₂Me derivados del 2-metil-1-buten-3-ino, además de los compuestos análogos 3b, 5b, 7b y 9b con PPh₃ y 4b, 6b, 8b y 10b[7] con PPh₂Me derivados del 1-etinilciclohexeno.

Fue posible obtener cristales adecuados del compuesto 2b, 7b y 9b para llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X de monocristal. En la figura 4 se muestra la estructura molecular del compuesto 2b.

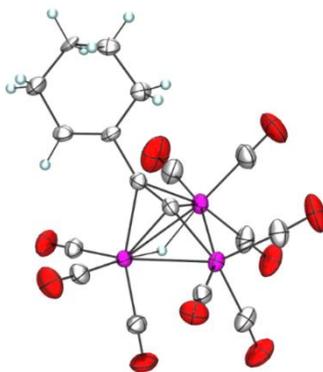


Figura 4. Estructura por difracción de rayos X del compuesto 2b.

4. Conclusiones

Se sintetizaron dieciséis nuevos compuestos, a partir de la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con los ligantes 2-metil-1-buten-3-ino y 1-etinilciclohexeno utilizando el método de activación térmica con Me_3NO anhidro lo que llevó a la formación de los compuestos 1a (uno a) y 1b, en donde se observa la coordinación de tipo paralela a un enlace Ru-Ru de una sola molécula del ligante, mediante la interacción directa del fragmento acetilénico hacia el cúmulo metálico. Los compuestos 1a (uno a) y 1b sufren un rearrreglo en la coordinación del alquino para formar los acetiluros correspondientes 2a y 2b, termodinámicamente más estables.

De la reacción de 1a (uno a) con PPh_3 y PPh_2Me y de 1b con PPh_3 y PPh_2Me , solamente se llevan a cabo reacciones de sustitución nucleofílica de ligantes CO y en la mayoría de los compuestos sintetizados se observa la ruptura de un enlace C-H para dar la formación de un hidruro puente y un rearrreglo en la coordinación del acetileno al acetiluro además de la mono- o disustitución de la fosfina, excepto para los compuestos 7 y 8.

Se realizaron estudios de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y Espectroscopia de Infrarrojo los cuales ayudaron a caracterizar cada uno de los compuestos obtenidos. Las estructuras moleculares de los compuestos 2b, 7b y 9b confirman las estructuras de los compuestos propuestos en solución.

5. Agradecimientos

Al centro de investigaciones químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por permitirme utilizar los laboratorios y equipo requeridos para realizar este y muchos otros trabajos más. A CONACyT por el proyecto CB2011/169067 para la realización de este trabajo. A mis asesores por sus valiosas aportaciones, tiempo y paciencia que mostraron hacia conmigo para la culminación de este trabajo y por el apoyo y motivación para llevarlo a cabo. Al comité organizador por aceptar el trabajo y brindarme la oportunidad de exponerlo.

6. Referencias

- [1] Mingos, D.M., Wales D.J., **1990**. *Introduction to cluster chemistry*, Prentice-Hall. New Jersey.
- [2] Raithby, P. R., Rosales, M. J., *Adv. Inorg. Chem. And Radiochem*, **1985**, 29, 169
- [3] Zuno-Cruz, F.J., Carrasco, A. L., Rosales-Hoz, M. J., *Polyhedron*, **2002**, 21, 1105
- [4] Zuno-Cruz, F.J., Sánchez-Cabrera, G., Rosales-Hoz, M. J., Nöth, H., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 649, 43.
- [5] Bruce, M. I., Skelton, B. W., Zeitzewa, N. N., White, A. H. *Inorg. Chem.*, **1996**, 250, 129
- [6] Cerón-Castelán, A., Tesis de Licenciatura. **2013**. “Sustitución nucleofílica de ligantes carbonilo por trifenilfosfina en el cúmulo trinuclear de rutenio con 2-metil-1-buten-3-ino”, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.
- [7] Ferreira-García, T. A., Tesis de Licenciatura. **2015**. “Estudio de la reactividad de cúmulos carbonílicos de rutenio con fosfinas, alquinos y ligantes nitrogenados”, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.

Estudio de la reactividad del cúmulo trinuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{dppee})]$ $\text{dppee} = 1,1\text{-bis(difenilfosfino)etileno}$ con mercaptopiridinas y *N*-bromosuccinimida

Cruz Acosta, Alfonso¹; Sánchez Cabrera Gloria¹; Zuno Cruz Francisco Javier¹

¹Area Académica de Química de la UAEH, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Ciudad del conocimiento, Carretera Pachuca –Tulancingo km 4.5. Colonia carbonera, Mineral de la Reforma, CP: 42184, Hidalgo, México.

e-mail: ca.alfonso109@gmail.com; gloriassa@uaeh.edu.mx; fjzuno@uaeh.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo se describe la síntesis del cúmulo metálico $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**1**) a partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ con la fosfina 1,1-bisdifenilfosfinoetileno (dppee), y sus estudios de reactividad en reacciones de halogenación con NBS (N-bromosuccinimida) y reacciones de sustitución con la 2-mercapto-6-metilpiridina (HSpyMe) y la 2-mercapto-5-trifluorometilpiridina (HSpyCF₃) lo que permitirá analizar la estabilidad de **1** bajo las diferentes condiciones de reacción empleadas. La reacción del cúmulo trinuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con óxido de trimetilamina en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NCCH}_3$ forma el cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}(\text{NCCH}_3)_2]$, el cual reacciona *in situ* con la dppee, en agitación durante una hora, obteniendo como producto principal el cúmulo metálico $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**1**). Se realizó la síntesis de los compuestos isoméricos **2** y **3** de fórmula general $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{S}, N\text{-SpyMe})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$, además del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyMe})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**4**) a partir de la reacción de **1** con la 2-mercapto-6-metil piridina. Por otro lado la reacción de **1** con la 2-mercapto-5-trifluorometilpiridina ha permitido aislar al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCF}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**5**) análogo a **4**. Por otro lado, se procedió con la reacción de halogenación del enlace doble exocíclico de **1** con el agente bromante NBS (N-bromosuccinimida); de los experimentos realizados se propone la formación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-PPh}_2\text{C}(\text{Br})\text{CH}_2(\text{OH})\text{PPh}_2)]$ (**6**), que corresponde al compuesto de la hidrohaleogación del enlace doble.

1. Introducción

El estudio de cúmulos metálicos carbonílicos del tipo $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ [M = Fe, Ru, Os] se han estudiado ampliamente debido al avance de los diversos métodos instrumentales como la resonancia magnética nuclear (RMN) y la difracción de rayos X de monocristal, lo que ha permitido su caracterización estructural, que algunas veces es difícil de realizar sin el uso de estas técnicas [1]. Por otro lado, uno de los ligantes ampliamente estudiados en la química de cúmulos son las difosfinas, se sabe que estos ligantes son capaces de conferir mayor estabilidad a sus complejos como resultado de su capacidad de quelatar centros metálicos para formar metalaciclos o enlazarse a dos centros metálicos formando puentes. Además de que este tipo de ligantes permiten retener la nuclearidad del sistema incluso si el enlace metal-metal se rompe en algún momento durante una reacción [2]. Existe una importante sub-clase de difosfinas en las que los dos átomos de fósforo están unidos a través de un solo átomo. Por ejemplo, la 1,1-bis(difenilfosfino)metano (dppm)

[2,3] y la *N,N*-bis(difenilfosfino)amina (dppa) [4] en el que los núcleos de fósforo están unidos a través de un grupo metileno y una amina respectivamente, la estabilidad de estos compuestos es conferida por de la formación de anillos estables de cinco miembros (Figura 1).

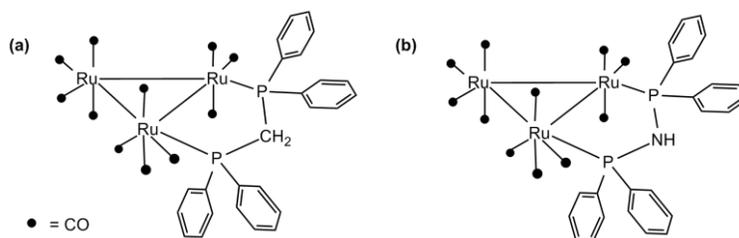


Figura 1. Estructura de los cúmulos (a) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$; dppm = 1,1-bis(difenilfosfino)metano (b) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppa})]$; dppa = *N,N*-bis(difenilfosfino)amina.

1.1. Antecedentes.

En nuestro grupo de investigación, se han estudiado las reacciones del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppe})]$, (dppe = 1,2-bis(difenilfosfino)etano) con las mercaptopiridinas, 4-mercaptopiridina (HSpy) y la 2-metil-6-mercaptopiridina (HSpyme) en THF a 55°C por 1h, lo que llevó a la formación de los compuestos análogos de fórmula general $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-SNC}_5\text{H}_3(\text{R}))(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppe})]$; R = H(50%), Me(65%), (Figura 2), en donde se observa la formación de una especie hidruro puente y la coordinación del ligante mercaptopiridina a través del átomo de azufre de manera puente. Mientras que la reacción análoga con el ligante 2-mercapto-5-trifluorometilpiridina bajo las mismas condiciones no procede [5, 6].

También se ha estudiado la reacción del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,S-SpyMe})]$ con la fosfina bidentada dppe en CH_2Cl_2 , lo que permitió obtener de forma cuantitativa al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,S-SpyMe})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppe})]$, como se muestra en la Figura 3.

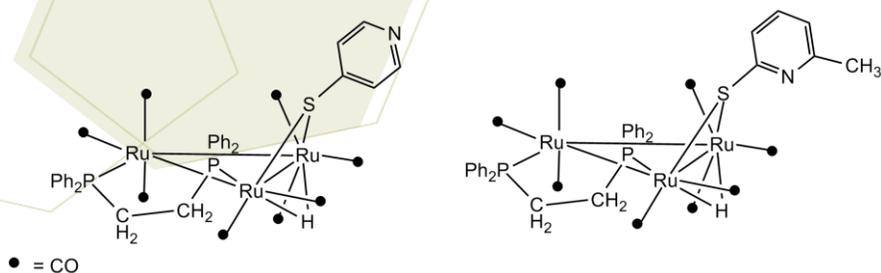


Figura 2. Estructura de los compuestos análogos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-Spy})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppe})]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-SpyMe})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppe})]$.

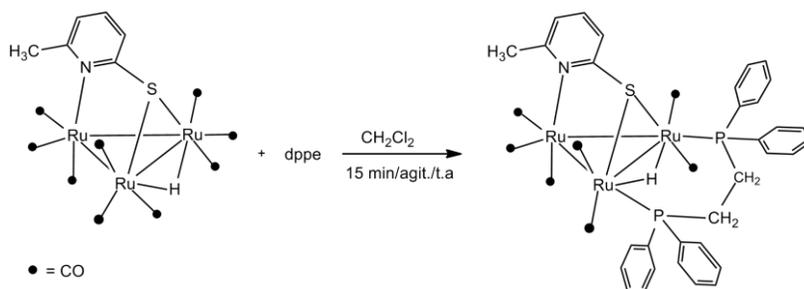


Figura 3. Esquema de reacción para la formación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{S},N\text{-SpyMe})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppe})]$.

2. Sección experimental

Síntesis del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**1**); dppee=1,1-bis(difenilfosfino)etileno [7].

A $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ disueltos en CH_2Cl_2 se le adiciona Me_3NO en CH_3CN , a -73°C en una estequiometría 1:2 respectivamente, lo que permite la síntesis de compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCCH}_3)_2]$, a la mezcla de reacción se le adiciona in situ 1,1-bis (difenilfosfino) etileno (estequiometría 1:1) y se deja en agitación durante 1 hora. La mezcla de reacción se purifica mediante cromatografía en columna con una mezcla de hexano: CH_2Cl_2 (80:20). La segunda fracción de color rojo corresponde al producto principal **1** con un rendimiento de 53%.

Reacción de sustitución con la 2-mercapto-6-metilpiridina, (HSpyMe).

$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**1**) en estequiometría 1:1 con la 2-mercapto-6-metilpiridina disueltos en THF, se colocan a reflujo a 60°C durante una hora. La mezcla de reacción se purifica mediante cromatografía de capa fina, con una mezcla de hexano/ CH_2Cl_2 (7:3) obteniéndose los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{S},N\text{-SpyMe})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**2** y **3**) con un rendimiento de 3% y 18% respectivamente, el compuesto $[\text{Ru}_3\text{CO}_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyMe})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**4**) no fue recuperado.

Reacción de sustitución con la 2-mercapto-5-trifluorometilpiridina, (HSpyCF₃).

$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**1**) en estequiometría 1:1 con la 2-mercapto-5-trifluorometilpiridina se colocan en THF a 50° durante una hora. La mezcla de reacción se purifica mediante cromatografía de capa fina con una mezcla de hexano/ CH_2Cl_2 (7:3), obteniéndose mayoritariamente el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCF}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**5**) con un rendimiento de 29%.

Reacción de halogenación con N-bromosuccinimida, (NBS).

$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**1**) disueltos en $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (6:4) se le adiciona NBS en estequiometría (1:1) en CH_3CN húmedo y CH_2Cl_2 a 0°C , una vez adicionado el NBS el sistema se deja en agitación a temperatura ambiente por 24 horas y se separa mediante cromatografía de capa fina, obteniéndose el cúmulo **6** con un rendimiento de 6%.

3. Resultados y discusión.

En la figura 4 se muestra el esquema de reacción para la síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**1**) 53%.

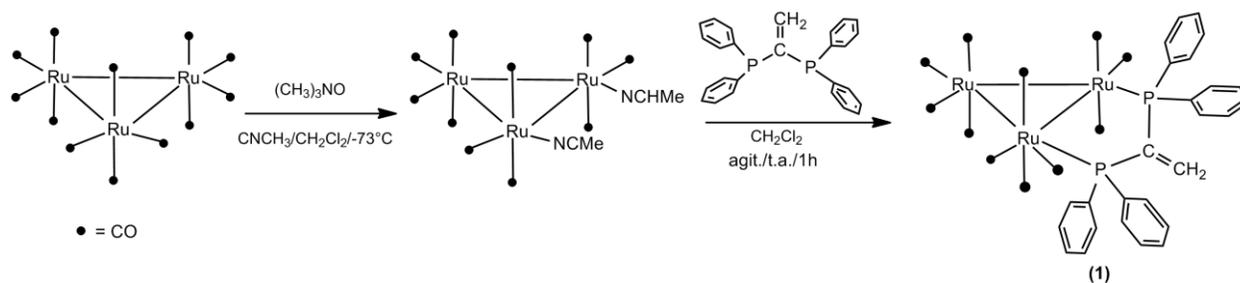


Figura 4. Esquema de reacción para la síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (1).

La reacción de sustitución del compuesto **1** con la 2-mercapto-6-metilpiridina (HSpyMe) se realizó en THF a 60°C y agitación durante una hora. Mediante RMN de ^1H de la mezcla de reacción se pudo determinar la existencia de 3 especies, que corresponden a los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H}_{\text{Ru}1\text{-Ru}3})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{S},N\text{-SpyMe})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**2**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H}_{\text{Ru}1\text{-Ru}2})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{S},N\text{-SpyMe})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**3**) y $[\text{Ru}_3\text{CO}_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S}\text{-SpyMe})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**4**) como se muestran en la figura 6. Después del proceso de purificación fue posible aislar a los compuestos isoméricos **2** y **3**, mientras que **4** descompone durante el proceso.

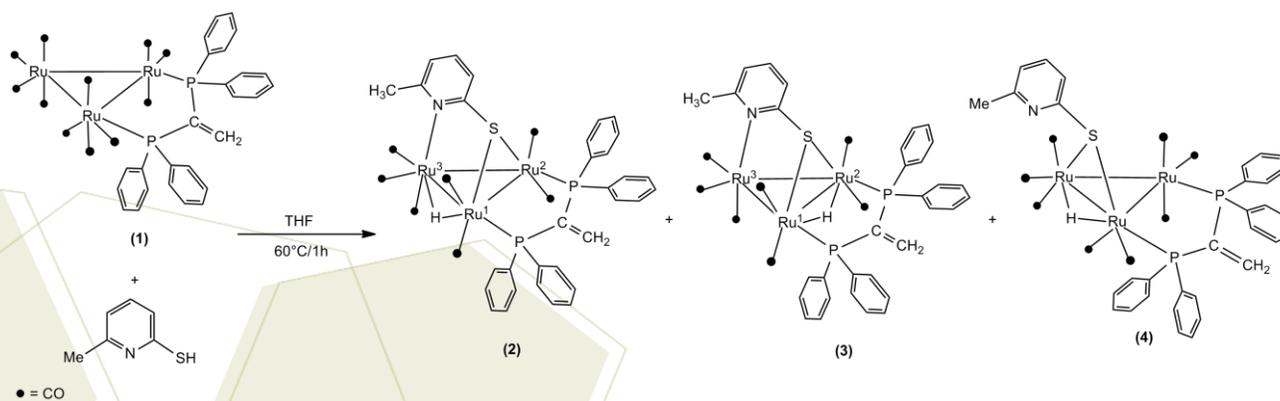


Figura 5. Esquema de reacción para la síntesis de los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H}_{\text{Ru}1\text{-Ru}3})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{S},N\text{-SpyMe})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**2**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H}_{\text{Ru}1\text{-Ru}2})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{S},N\text{-SpyMe})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**3**) y $[\text{Ru}_3\text{CO}_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S}\text{-SpyMe})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**4**)

La reacción de sustitución con la 2-mercapto-5-trifluorometilpiridina bajo las condiciones descritas (Figura 6) da como producto principal el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S}\text{-SpyCF}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**5**) con un rendimiento de 29%.

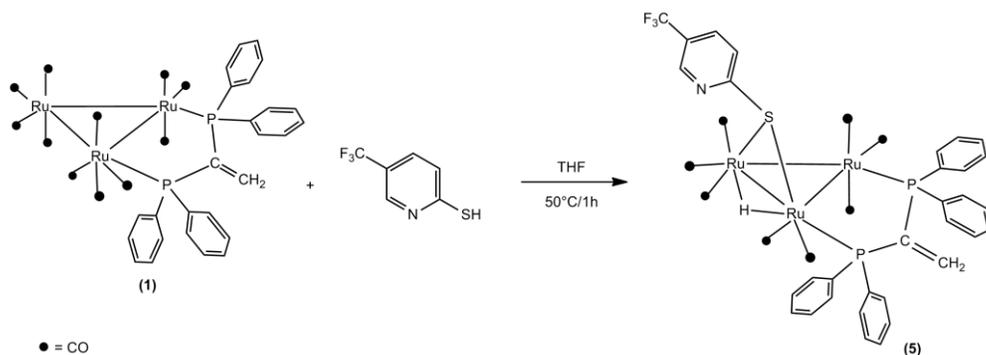


Figura 6. Esquema de reacción para la síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCF}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (5).

En la reacción de halogenación de 1 con NBS (N-bromosuccinimida) se propone con base en el análisis por RMN de ^1H la formación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-PPh}_2\text{C}(\text{Br})\text{CH}_2(\text{OH})\text{PPh}_2)]$ (6); sin embargo, el rendimiento del compuesto es muy bajo, por lo que se siguen buscando las condiciones de reacción óptimas para mejorar su rendimiento, (Figura 7).

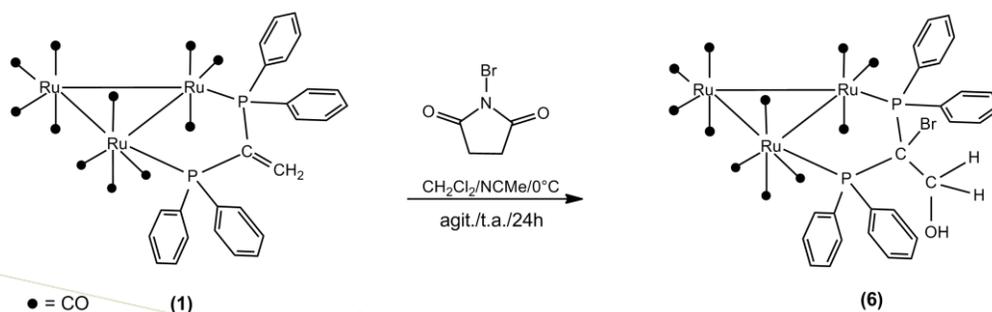


Figura 7: Esquema de reacción para la síntesis de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-PPh}_2\text{C}(\text{Br})\text{CH}_2(\text{OH})\text{PPh}_2)]$ (6).

4. Conclusiones

La reacción del cumulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (1) con las mercaptopiridinas HSpyMe y HSpyCF₃ permitió la síntesis de cuatro nuevos compuestos, los isómeros 2 y 3 y los compuestos análogos 4 y 5 respectivamente.

Para la formación de los compuestos 2 a 5 se observa la ruptura del enlace S-H de la mercaptopiridina para tener la coordinación del ligante a través del átomo de azufre de forma puente a dos centros metálicos y la formación de un hidruro puente.

Los compuestos 2 y 3 presentan además la coordinación del átomo de nitrógeno al tercer centro metálico, lo que lleva a la coordinación del ligante de forma puente a los tres átomos de rutenio, la diferencia entre ambos radica en la forma de coordinación del hidruro metálico

La reacción de 1 con NBS ha dado resultados alentadores con las condiciones descritas, para lograr la hidrohaleogación del doble enlace del ligante difosfina coordinada al cúmulo metálico.

5. Agradecimientos

A CONACyT por el proyecto CB2011/169067 para la realización de este trabajo.

6. Referencias

- [1] Dyson P. J. MCIndoe, J. S. **2000**; *Transition metal carbonyl cluster chemistry*. Gordon and Breach Science Publishers. Amsterdam. The Netherlands.
- [2] Shariff, E. K., Hogarth, G., *Coord. Chem. Rev.* **2009** 253, 1285.
- [3] Torabi A. A. Humphreys, A. S., Koutsantonis, G. A., Skeleton B., W., White, A.H. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 655, 227.
- [4] Sánchez-Cabrera. G., García-Baez. E. V., Rosales-Hoz. M. J., *J. Organomet. Chem.* **2000**, 599, 313.
- [5] Hernández-Cruz, M. G., Sánchez-Cabrera, G., Hernández-Sandoval, M., Leyva, M. A., Rosales-Hoz, M. J., Ordoñez-Flores, B. A., Salazar, V., Guevara-Lara, A., Zuno-Cruz, F. J., *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 2177.
- [6] Hernández-Cruz, M. G., **2012**, Tesis doctoral. “*Estudio de la coordinación de ligantes aminosulfurados con cúmulos tri- y tertanucleares de rutenio*”, UAEH. México.
- [7] Pérez-Sánchez, S. G., **2013**, Tesis de licenciatura. “*Activación de enlaces P-C por hidrogenación térmica y su reactividad con el ligante 3,5-bis(trifluorometil)benzotiol del cúmulo trinuclear [Ru₃(CO)₁₀(dppee)]*”, UAEH. México.

Formación de carbenos metálicos *N*-heterocíclicos de rutenio a partir del líquido iónico [PMIM][Cl]

Carpio Granillo, Mariana¹, Alvarado Rodríguez José G.¹; Zuno Cruz, Francisco J.¹;
Sánchez Cabrera, Gloria¹

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5 CP 42076. Pachuca Hgo. México.

e-mail: mariana_carpio@hotmail.com; jgar@uaeh.edu.mx; fjzuno@uaeh.edu.mx; gloriasa@uaeh.edu.mx

Resumen

En este trabajo se presenta el estudio de las reacciones de transmetalación del complejo bis(cloro-1-(3-propenil)-3-metilimidazolioplatata(I)) [(PMIM)-Ag-Cl]₂ (**2**), derivado del líquido iónico cloruro de 1-(3-propenil)-3-metilimidazolio [PMIM][Cl] (**1**), con el cúmulo trinuclear activado [Ru₃(CO)₁₁(NCMe)₂]. De dicha reacción se obtuvieron los compuestos [Ru₃(κC-PMIM)(CO)₁₁] (**3**) y [Ru₃{η²-CH₂=CHCH₂-κC-(CN₂C₃H₅)}(CO)₁₀] (**4**). Se pudo determinar que el compuesto carbénico **3** se transforma en el compuesto trinuclear con el doble enlace coordinado **4**. En presencia de disolventes clorados el compuesto **4** genera tres especies diméricas, **5a** – **5c**, las cuales son isómeros. La obtención de estos compuestos se propone sea debida a la fragmentación del cúmulo trinuclear de partida y la formación de un enlace C-Ru mediante la hidrogenación del doble enlace del ligante imidazolio, lo cual genera la formación de un metalaciclo de 5 miembros. Todos los compuestos han sido caracterizados mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C, espectroscopia infrarroja y los compuestos **2** y **5a** por difracción de rayos X de monocristal.

1. Introducción

Los ligantes carbenos *N*-heterocíclicos derivados de ligantes imidazolio son ricos en electrones y las diferentes formas electrónicas que adopta un carbeno están estabilizadas por la resonancia de sus electrones, Figura1 [1].

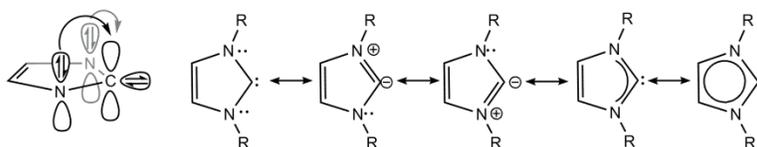


Figura 1. Estructuras resonantes de los NHC de 5 miembros.

Los complejos del tipo Ag-NHC se han estudiado debido a la labilidad que presenta el enlace Ag-C(NHC) para actuar como agente en la transferencia de carbenos en la síntesis de complejo con otros metales de transición como Ni, Pd, Pt, Cu, Au, Rh, Ir y Ru [2]. El producto obtenido de la reacción entre la sal de imidazolio y Ag₂O depende de los productos de partida y las condiciones en que se lleva a cabo la reacción, para poder obtener complejos mono- o diméricos de plata, como se observa en la Figura 2.

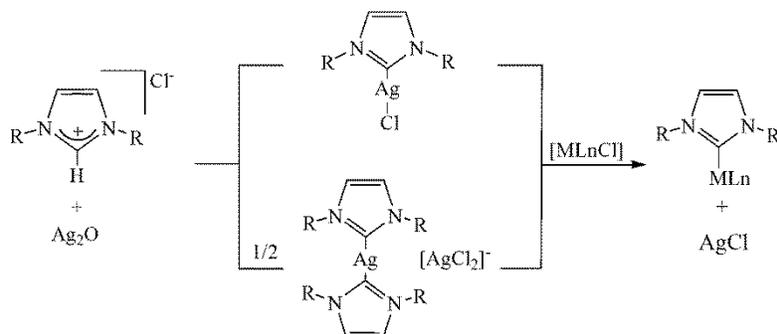


Figura 2. Esquema general para la formación de M-HNC a partir de carbenos de plata.

Se han descrito cúmulos derivados de [Ru₃(CO)₁₂] con NHC funcionalizados con grupos fosfina, piridina, tiolato, e indenilo en los que se han observado activaciones interesantes de enlaces C(sp³)-H [3]. Lappert y Pye [4], fueron los primeros en utilizar al carbeno 1,3-dimetilimidazol (Me₂Im), con el cúmulo [Ru₃(CO)₁₂], el cual se desprotona de forma *in situ* utilizando terbutóxido de potasio, empleando como disolvente THF. Donde es posible observar la coordinación del NHC a un átomo de rutenio obteniendo como producto el cúmulo [Ru₃(Me₂Im)(CO)₁₁], (Figura 3).

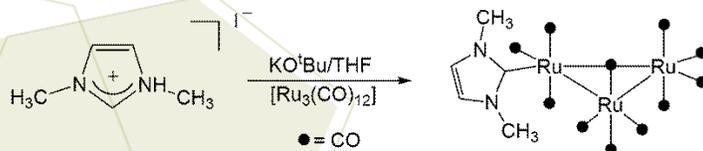


Figura 3. Coordinación del carbeno *N*-heterocíclico Me₂Im con el cúmulo [Ru₃(CO)₁₂].

Cabeza y colaboradores [5], estudiaron la reacción del cúmulo [Ru₃(CO)₁₂] con Me₂Im en una estequiometría 1:3 a temperatura ambiente, mediante lo cual observaron la fragmentación del cúmulo de rutenio obteniendo como resultado la formación del compuesto homolítico de [Ru(R₂Im)(CO)₄] (R=Me) como se observa en la Figura 4.

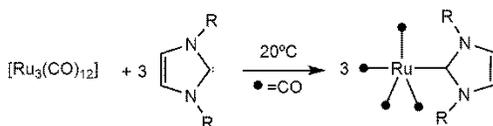


Figura 4. Coordinación del carbeno *N*-heterocíclico Me₂Im con el cúmulo [Ru₃(CO)₁₂].

2. Sección experimental

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte de N₂, empleando las técnicas convencionales de Schlenk; los disolventes a utilizar se purificaron y secaron previamente [6].

2.1 Síntesis del líquido iónico cloruro de 1-(3-propenil)-3-metilimidazolio [PMIM][Cl].

1.2 mL de 1-metilimidazol se hicieron reaccionar con 2.5 mL de 3-cloro-1-propeno en reflujo de THF por 12 hrs., de esta reacción fue posible obtener un líquido viscoso, color miel, el cual corresponde al cloruro de 1-(3-propenil)-3-metilimidazolio [PMIM][Cl] (84 %).

2.2 Síntesis del complejo bis(cloro-1-(3-propenil)-3-metilimidazolioplatá(I)) [(PMIM)-Ag-Cl]₂.

50 mg del líquido iónico [PMIM][Cl] se hizo reaccionar con Ag₂O en una estequiometría 1:1, en reflujo de CH₂Cl₂ por 6 hrs., de donde se obtuvo un líquido incoloro, que corresponde al complejo bis(cloro-1-(3-propenil)-3-metilimidazolioplatá(I)) [(PMIM)-Ag-Cl]₂ (80 %).

2.3 Síntesis de complejos [Ru₃(κC-PMIM)(CO)₁₁] (3) y [Ru₃{η²-CH₂=CHCH₂-κC-(CN₂C₃H₅)}(CO)₁₀] (4).

80 mg del complejo [(PMIM)-Ag-Cl]₂ se hicieron reaccionar con el cúmulo de [Ru₃(CO)₁₁(NCMe)₂] (estequiometría 1:1) en agitación de CH₂Cl₂ a baja temperatura (0°C) por 1 hr., de esta reacción fue posible obtener la mezcla de dos compuestos [Ru₃(κC-PMIM)(CO)₁₁] (3) de color rojo y [Ru₃{η²-CH₂=CHCH₂-κC-(CN₂C₃H₅)}(CO)₁₀] (4, 66%) de color anaranjado; esta muestra se purifica en CCF de la cual se obtiene una fracción incolora, en la cual están presentes los compuestos 5, 5a, 5b.

3. Resultados y discusión

Se llevó a cabo la reacción de 1-metilimidazol con el halogenuro de alquilo: 3-cloro-1-propeno, bajo las condiciones descritas en la Figura 5, mediante lo cual se observó la formación de un líquido viscoso color ámbar, el cual corresponde al líquido iónico cloruro de 1-(1-propeno)-3-metilimidazolio (1).



Figura 5. Esquema de reacción para la formación del líquido iónico 1.

El compuesto 1 se hizo reaccionar con óxido de plata (I) bajo las condiciones descritas en la Figura 6, de dicha reacción fue posible obtener el carbeno dimérico de plata, bis(cloro-1-(3-propenil)-3-metilimidazolioplatá(I)) [(PMIM)-Ag-Cl]₂ (2); la estructura de este compuesto se determinó mediante un experimento de difracción de rayos X de monocristal.

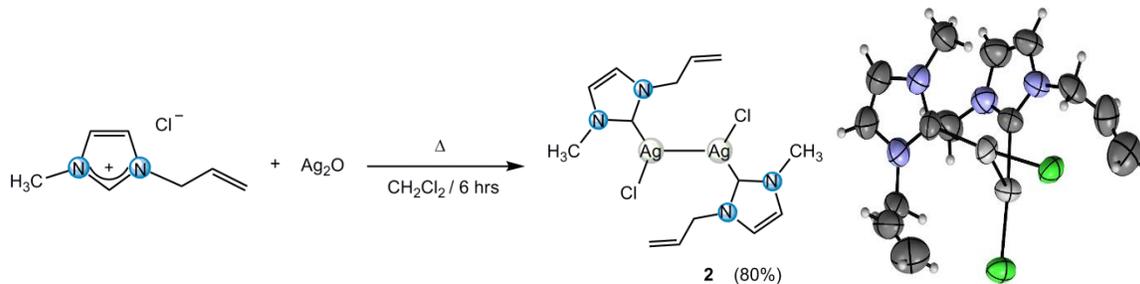


Figura 6. Esquema de reacción para la formación del complejo **2** y su estructura de rayos X.

El complejo $[(\text{PMIM})\text{-Ag-Cl}]_2$ (**2**) se hizo reaccionar con el cúmulo activado de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$, bajo las condiciones mostradas en la Figura 7. De la reacción se obtuvieron dos compuestos, $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-PMIM})(\text{CO})_{11}]$ (**3**) que presenta la monocoordinación del carbeno a un átomo de rutenio; y el compuesto $[\text{Ru}_3\{\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-}\kappa\text{C}(\text{CN}_2\text{C}_3\text{H}_5)\}(\text{CO})_{10}]$ (**4**), en donde además de observar la coordinación del carbeno, se propone la coordinación η^2 del doble enlace al centro metálico.

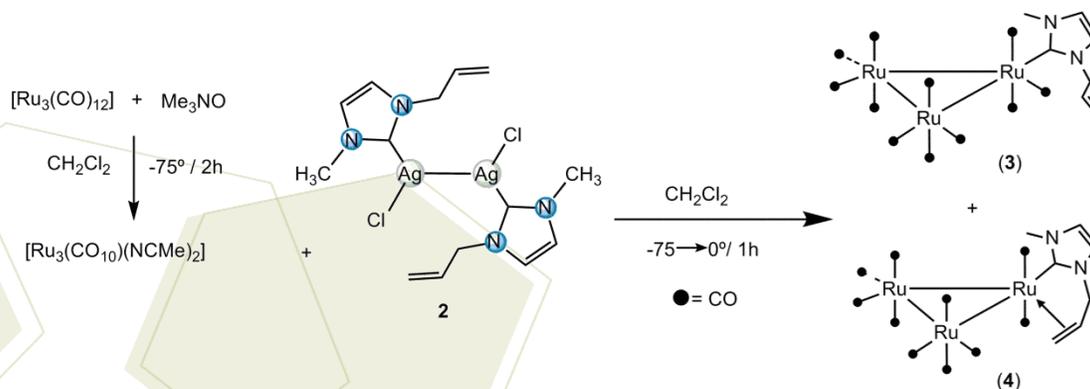


Figura 7. Esquema de reacción para la formación de los compuestos $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-PMIM})(\text{CO})_{11}]$ (**3**) y $[\text{Ru}_3\{\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-}\kappa\text{C}(\text{CN}_2\text{C}_3\text{H}_5)\}(\text{CO})_{10}]$ (**4**).

La mezcla de reacción se separó mediante cromatografía de capa fina (CCF), con lo cual fue posible aislar al compuesto **4**, dicho compuesto en CH_2Cl_2 se transforma a otras especies, de las cuales fue posible obtener cristales adecuados para llevar a cabo un estudio de difracción de rayos X de monocristal, de donde se obtuvo la estructura para el compuesto $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2(\eta^2\text{-N}_2\text{C}_7\text{H}_{11})]_2$ (**5**), figura 8. Sin embargo, los datos de RMN de ^1H en solución permiten proponer la existencia de 3 isómeros, cuyas estructuras se

muestran en la Figura 8, en donde se observan dos isómeros que presentan los dos ligantes CO en posición cis y un tercero en donde los ligantes CO se encuentra en posición trans.

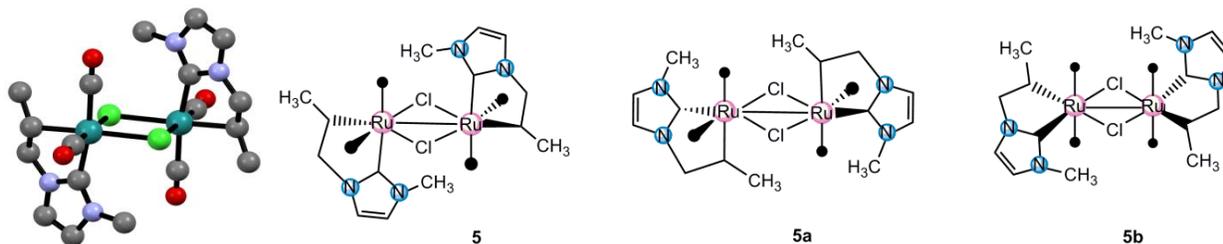


Figura 8. Estructura del compuesto **5** y sus posibles isómeros.

Estos compuestos presentan un átomo de carbono quiral, por lo cual se recurrió a un estudio teórico para determinar las estructuras de los 12 isómeros posibles. Mediante el uso de un modelo teórico se evaluaron los isómeros propuestos en base a los resultados obtenidos experimentalmente, para determinar los conformeros más estables en función de sus energías libres de Gibbs. Con base en los resultados obtenidos de este análisis se determinó que las especies **5**, **5a** y **5b** son los isómeros termodinámicamente más favorecidos, lo cual coincide con lo observado experimentalmente. Las estructuras de estos isómeros y su energía libre de Gibbs se muestran en la Figura 9.

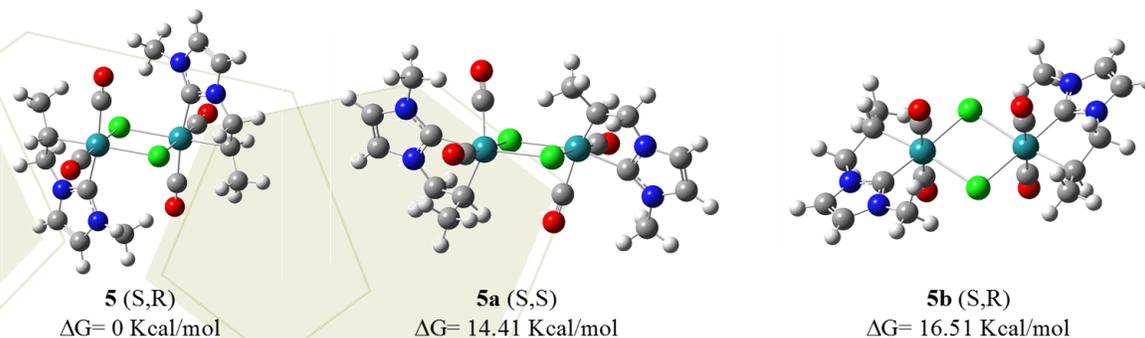


Figura 9. Estructura de los isómeros **5**, **5a**, **5b** y sus energías de Gibbs.

4. Conclusiones

El carbeno *N*-heterocíclico de plata (**2**) demostró ser un agente eficiente en reacciones de transmetalación para la síntesis de carbenos de rutenio, lo cual permitió obtener a los compuestos **3** y **4**.

La especie carbénica $[\text{Ru}_3\{\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-}\kappa\text{C}(\text{CN}_2\text{C}_3\text{H}_5)\}(\text{CO})_{10}]$ (**4**) en presencia de

disolventes clorados da lugar a la formación de compuestos diméricos, en donde se tiene la presencia de carbenos enlazados a diferentes centros metálicos, su formación es debida a la fragmentación del cúmulo trinuclear, lo que llevó a la formación de un nuevo enlace Ru-C proveniente del enlace doble del ligante imidazolio generando un metalaciclo de 5 miembros y además de que la hidrogenación del doble enlace permitió obtener un grupo metilo.

Del análisis computacional se determinó que los conformeros más estables coinciden con los compuestos propuestos experimentalmente.

5. Agradecimientos

Al área académica de química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por permitirme hacer uso de las instalaciones para el desarrollo de este trabajo.

A CONACyT por el proyecto CB2011/169067 para la realización de este trabajo y por la beca otorgada para la realización de estudios de maestría.

A mis asesores por el apoyo brindado y al comité organizador por la aceptación y brindarme un espacio para dar a conocer este trabajo.

6. Referencias

- [1] Hahn, F. E., Jahnke, M. C., *Chem. Int.*, **2008**, *47*, 3122-3172.
- [2] Kishore, R., Das S., *J. Mol. Struct.*, **2013**, *1053*, 38-47.
- [3] Cabeza, J. A., García-Álvarez, P., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5389-5405.
- [4] Lappert, M. F., Pye, P. L., McLaughlin, G. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, *13*, 1272-1282.
- [5] Cabeza, J. A., Del Río, I., Miguel, D., Sánchez-Vega, M. G., *Chem. Commun.*, **2005**, *31*, 3956-3958.
- [6] Perrin, D., Armarego, W. L. F., **1988**, *Purification of Laboratory Chemicals*. Pergamon Press 3^{er} ed., U.K.

Síntesis de un ligante carbeno *N*-heterocíclico quelato PC y su coordinación a rodio (I)

Morales-Gómez, Cecilia Alejandra; Rivera Martínez, María Guillermina¹

¹Laboratorio Química Inorgánica, Unidad de Investigación Multidisciplinaria, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México

e-mail: grm@unam.mx

Resumen

Se obtuvo un compuesto organometálico [RhCOD(CNH-PPh₂)Cl] (COD = 1,5-ciclooctadieno, CNH-PPh₂ = (1-butyl-3[2-(difenilfosfanil)etil]imidazol-2-ilideno) mediante una síntesis de cuatro etapas incluyendo la síntesis del ligante. La primera etapa constituye una reacción nucleofílica entre butilimidazol y dicloroetano, la segunda etapa corresponde a una reacción ácido-base *in situ* entre difenilfosfina y terbutóxido de potasio, para después llevarse a cabo una sustitución nucleofílica alifática entre el cloro del *N*-cloro etil de la sal de imidazolío y la difenilfosfina desprotonada. En la tercera etapa se llevó a cabo una metalación a plata (I) y en la cuarta etapa, se efectuó una transmetalación con rodio (I). Para los productos principales en cada una de las etapas mencionadas anteriormente, se utilizaron técnicas espectroscópicas típicas para su caracterización tales como Resonancia Magnética Multinuclear (¹H, ¹³C y ³¹P), espectrometría de masas y análisis elemental. El interés de generar este tipo de compuestos tiene la finalidad de generar catalizadores más estables a los monodentados análogos, los cuales presentan gran interés, por la actividad catalítica que presentan.

1. Introducción

En el presente trabajo se tiene interés de generar un ligante bidentado coordinado a rodio (I) tipo PC con la finalidad de originar catalizadores más estables a los monodentados análogos bajo la premisa de que al ser bidentados exista la formación de un quelato con el metal y por lo tanto, sean de mayor estabilidad en comparación con sus análogos que no lo forman. El interés por este tipo de compuestos radica en la actividad catalítica que han presentado hasta ahora^[1].

1.1 Antecedentes

Los primeros complejos metálicos con un ligante carbeno *N*-heterocíclico fueron preparados por Öfele y Wanzlick, en el año 1968. Posteriormente, en 1991, Arduengo *et al*^[2] lograron aislar el primer carbeno libre estable, este hecho, originó un desarrollo importante en el estudio de carbenos y en la química organometálica. Sin embargo, no fue sino hasta 1995 que se dio el paso más importante en esta área, cuando

Herrmann *et al*^[3] demostraron por primera vez la actividad catalítica que presentaban los complejos con metales de transición y ligantes tipo CNH.

En la actualidad, los carbenos *N*-heterocíclicos son ligantes muy empleados en química organometálica reflejado en sus numerosas aplicaciones en catálisis homogénea, ciencia de los materiales y medicina pues este descubrimiento llamó la atención de muchos químicos y desde entonces se ha suscitado un creciente interés en las propiedades estructurales y electrónicas de tales compuestos, así como en su síntesis^[4,5].

1.2 Propiedades y características de los carbenos *N*-heterocíclicos como ligantes

Los carbenos *N*-heterocíclicos son ligantes neutros, buenos donadores σ , ricos en densidad electrónica en las que el centro carbénico se beneficia de la estabilización asociada tanto con el carácter donador π , como aceptor σ de los átomos de nitrógeno. Tienen la capacidad para enlazarse a metales duros y blandos, por lo que son ligantes más versátiles que las fosfinas^[6]. Los carbenos *N*-heterocíclicos se coordinan a los centros metálicos mediante un enlace σ y, en menor extensión, mediante una retrodonación π ^[7]. La capacidad como aceptor π de estos ligantes no está clara, pues se encuentra sujeta a la naturaleza del centro metálico, de los co-ligantes, de los sustituyentes en el CNH y de su orientación respecto al metal^[7,6].

2. Sección experimental

Se realizaron dos síntesis principales, la del ligante (compuesto 1, Esquema 1), y la correspondiente a su coordinación a rodio de acuerdo con los procedimientos descritos a continuación.

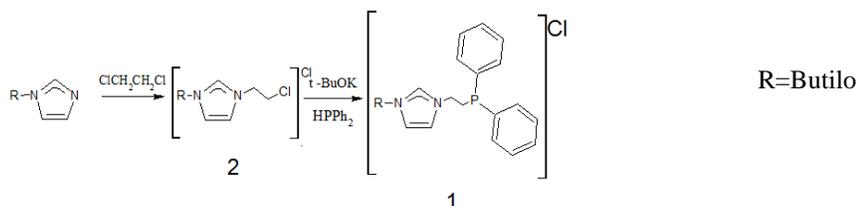
Los reactivos utilizados fueron obtenidos de la compañía Sigma-Aldrich, sin previo tratamiento y en cuanto a los disolventes se utilizaron de grado HPLC. Para la caracterización de los compuestos involucrados se utilizaron técnicas espectroscópicas típicas como resonancia magnética multinuclear, análisis elemental y espectrometría de masas.

2.1 Síntesis del ligante

La síntesis del ligante (compuesto 1) consta de dos etapas mostradas en el Esquema 1, basadas en un método previamente reportado^[8].

2.1.1 Etapa 1

El compuesto 2 se obtiene por una reacción nucleofílica entre el butilimidazol (0.0105mol) y dicloroetano (0.1269mol) en un baño de arena a 90°C por dos días.



Esquema 1

2.1.2 Etapa 2

Para la formación del ligante (compuesto 1) se necesitan dos reacciones, la primera es una reacción ácido-base, entre difenilfosfina (4.9195×10^{-3} mol) y terbutóxido de potasio (4.9195×10^{-3} mol) manteniéndose en agitación constante durante treinta minutos a temperatura ambiente, utilizando como disolvente 10 mL de dimetilsulfóxido, con el objetivo de llevar a cabo la desprotonación de la difenilfosfina. Es importante mencionar que fue necesario el uso de atmósfera inerte, mediante una línea Schlenk debido a la sensibilidad al oxígeno de los reactivos utilizados.

La segunda reacción fue de tipo sustitución nucleofílica alifática entre el cloro del cloro etil de la sal del imidazolio (4.9195×10^{-3} mol) con la difenilfosfina desprotonada *in situ*, la reacción se mantuvo en constante agitación durante tres horas, a temperatura ambiente haciendo uso de atmósfera inerte (línea Schlenk). Con el ligante obtenido se procede a la síntesis del complejo de rodio.

2.1.3 Síntesis del complejo de rodio (I)

La primera reacción que se efectúa previa a la coordinación de rodio es una metalación entre la sal de imidazolio (compuesto 1) con óxido de plata (I) por treinta minutos en agitación constante en ausencia de luz, generándose así el complejo de plata correspondiente. A continuación y en el mismo medio de reacción, se lleva a cabo la transmetalación entre el complejo de plata formado con el dímero de rodio $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, se realiza en agitación constante a temperatura ambiente (24°C) durante quince minutos, la reacción fue seguida por cromatografía en capa fina. Se observa entonces, un color amarillo característico de los complejos de rodio (I) con este tipo de ligantes de acuerdo con la técnica reportada por nuestro grupo de investigación^[1].

3. Resultados y discusión

El análisis espectroscópico de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C siguiente (Figura 1 y 2), presenta evidencia de que el producto obtenido en la etapa 1 corresponde a lo señalado como compuesto 2.

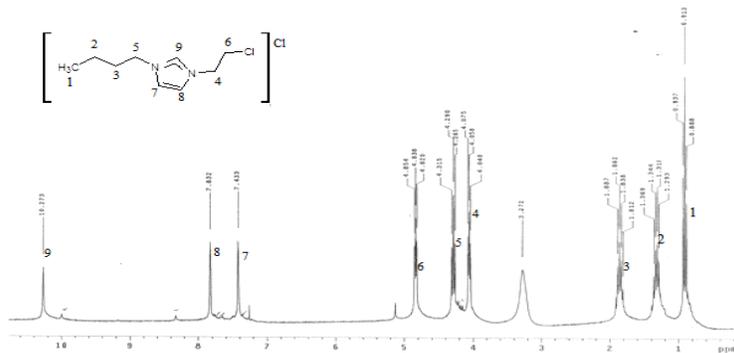


Figura 1. Espectro RMN de ^1H del compuesto 1-Butil-3-cloroetil-imidazol-2-ilideno (2)

En la figura 1, se observan las siguientes señales. δ en RMN de ^1H (ppm, CDCl_3 , 25°C): 0.91(t, 3H, CH_3But), 1.33(m, 2H, CH_2But), 1.86(m, 2H, CH_2But), 4.06(t, 2H, CH_2Cl), 4.29(t, 2H, CH_2NBut), 4.84(t, 2H, CH_2NCl), 7.43(d, 1H, CH-CNHBut), 7.83(d, 1H, CH-CNHCl), 10.27(s, 1H, NCHN).

El espectro de RMN de ^1H (Figura 1) muestra concordancia con cada H que contiene la molécula, más dos señales que corresponden al cloroformo deuterado usado para preparar la muestra, desplazamiento en 7.2 ppm, y el agua del mismo, observado en 3.27 ppm.

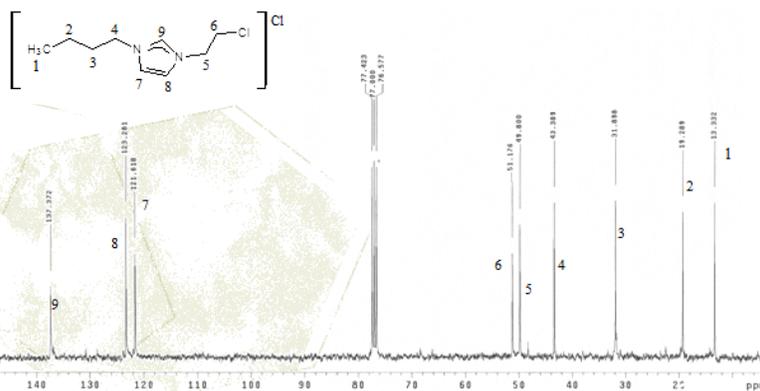


Figura 2. Espectro RMN de ^{13}C del compuesto 1-Butil-3-cloroetil-imidazol-2-ilideno (2)

A continuación se describen las señales observadas en la Figura 2. δ en RMN de ^{13}C (ppm, CDCl_3 , 25°C): 13.33($\text{CH}_3\text{-But}$), 19.29($\text{CH}_2\text{-But}$), 31.90(CH_2But), 43.39(CH_2ButN), 49.39(CH_2NCl), 51.18(CH_2Cl), 121.62(CH-CNHBut), 123.28(CH-CNHCl), 137.37(NCHN).

Se puede observar que las señales que se encuentran en el espectro corresponden al número de carbonos que constituyen la molécula de interés; por otra parte, la señal no asignada corresponde al disolvente

cloroformo deuterado (CDCl_3). Se demuestra así que la síntesis del compuesto 2 se llevó a cabo, el rendimiento obtenido fue de 46.99%.

El espectro de resonancia magnética nuclear de protón del ligante (compuesto 1) se presenta en la figura 3.

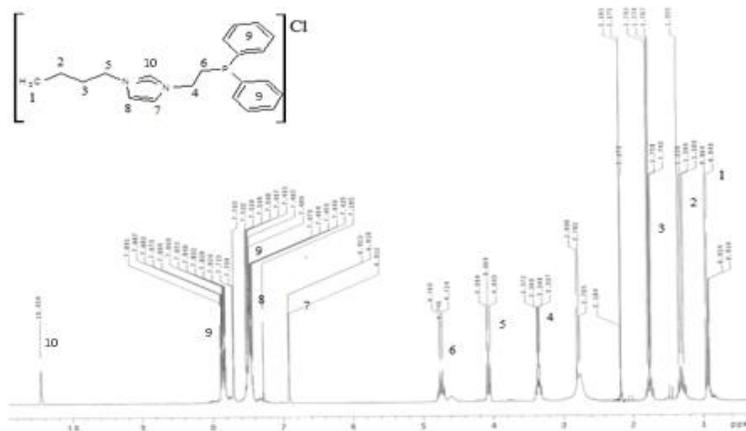


Figura 3. Espectro RMN de ^1H del compuesto 1-butil-3[2-(difenilfosfanil)etil]imidazol-2-ilideno (1)

De acuerdo con el espectro anterior (Figura 3) los desplazamientos químicos son los siguientes. δ en RMN de ^1H (ppm, CDCl_3 , 25°C): 0.93(t, 3H, CH_3But), 1.32(m, 2H, CH_2But), 1.77(m, 2H, CH_2But), 3.33(t, 2H, CH_2NP), 4.07(t, 2H, CH_2N), 4.75(t, 2H, CH_2P), 6.92(d, 1H, CH-CNHBu), 7.71(d, 1H, CH-CNHP), 7.48, 7.86(m, 10H, H-Ph), 10.46(s, 1H, NCHN).

Dado que cada una de las señales obtenidas del espectro corresponde a cada H que contiene la molécula se afirma que se tiene el compuesto requerido para continuar con la coordinación a rodio; las pequeñas señales no asignadas corresponden al cloroformo deuterado (disolvente), con desplazamiento químico a 2.18ppm y el agua del mismo observada en 2.78ppm. Teniendo un rendimiento para el ligante (compuesto 1) del 22%.

Adicionalmente, los resultados de análisis elemental para el mismo compuesto $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{PCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ son los siguientes % teórico (experimental): C, 63.07(58.83); H, 7.25(6.84); N, 7.51(7.17) la procedencia de estos datos concuerda con los resultados de la Figura 3, en cuanto al porcentaje de cada átomo que contiene el ligante; esta técnica analítica es complementaria para la confirmación de la fórmula molecular.

En la Tabla 1 se muestran las fragmentaciones más relevantes del ligante (compuesto 1) obtenidas mediante espectrometría de masas con el método de impacto electrónico, que nos da otra evidencia de su obtención, requerida para sintetizar el complejo con rodio (I).

Tabla 1. Fragmentación del ligante (compuesto 1)

Fragmentación	m/z
C ₄ H ₁₀	57
C ₆ H ₅	77
C ₇ H ₁₂ N ₂	124
C ₉ H ₁₇ N ₂	152
C ₈ H ₁₅ N ₂ P	170
C ₉ H ₁₆ N ₂ P	183
C ₁₁ H ₁₁ N ₂ P	202
C ₁₂ H ₁₄ N ₂ P	217
C ₁₃ H ₁₄ N ₂ P	229
C ₁₅ H ₂₀ N ₂ P	258

Por último, los resultados de la identificación del complejo con rodio mediante un análisis espectroscópico, (RMN de ¹H y ³¹P), se describen a continuación:

δ en RMN de ¹H (ppm, CDCl₃, 25°C): 0.96(t, 3H, CH₃But), 1.39(m, 2H, CH₂But), 1.60(m, 2H, CH₂But), 1.70(t, 4H, 2CH₂COD), 1.94(t, 4H, 2CH₂COD), 3.04(t, 2H, CH₂NP), 3.68(d, 2H, 2CHCOD), 4.39(m, 3H, CHCOD, CH₂NBut), 4.77(d, 1H, CHCOD), 5.04(t, 2H, CH₂P), 6.70(d, 1H, CHCNHBut), 6.82(d, 1H, CHCNHP), 7.35, 7.53, 7.69, 8.07(m, 10H, Ph-H).

El espectro de resonancia magnética nuclear de ³¹P presenta una señal en 30.88 ppm asignada a el fósforo de la difenilfosfina del complejo de rodio (I), lo que indica que el ligante no está coordinado como quelato, sólo se une por la parte del carbeno. Probablemente este compuesto presente propiedades hemilábiles, será necesario estudiar su comportamiento en diferentes disolventes.

Con base en lo anterior, se afirma que se tiene el complejo de rodio (I) pues cada una de las señales obtenidas de los espectros corresponde con la fórmula propuesta.

4. Conclusiones

Se logró la síntesis de un complejo organometálico de rodio con un ligante carbeno *N*-heterocíclico PC, de acuerdo a los resultados espectroscópicos (espectrometría de masas, RMN de ¹H, ¹³C y ³¹P) y análisis elemental, así como de los compuestos principales involucrados en la síntesis del ligante. Sin embargo, el complejo de rodio obtenido sólo se encuentra coordinado por carbono y no por fósforo, lo que nos lleva a suponer un comportamiento hemilábil en disolución, que se espera mejorará las propiedades catalíticas.

5. Agradecimientos

Agradecimiento por el soporte financiero brindado a DGAPA-UNAM-IN216814.

6. Referencias

- [1] Rivera, G., Elizalde, O., Roa, G., Montiel, I., Bernès S. J. *Organomet. Chem.*, **2012**, 699, 82-85.
- [2] Arduengo, A. J. Harlow, R. L. Kline, M. J. *Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361-363.
- [3] Herrmann, W.A. Elison, M. Fischer, J. Köcher, C. Artus, G. R. *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2371-2374.
- [4] Frémont, P., Marion, N., Nolan, S. P. *Coord. Chem.*, **2009**, 253, 863-881.
- [5] Regitz, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 725-728.
- [6] Lee, M. T. Hu, C. *Organometallics*, **2004**, 23, 976-983.
- [7] Glorius, F. *Top. Organomet. Chem.*, **2007**, 21, 1-20.
- [8] Lee, H. M., Chiu, P. L., Zeng, J. Y. *Inorg. Chim. Acta.*, **2004**, 357, 4313-4321.

Iridaazaciclohexadieno: Compuesto dinuclear con valencias mixtas

Reyna-Madrigal, Amira¹; Paz-Sandoval, M. Angeles¹; Leyva-Ramírez, Marco A¹.

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, C.P 07360, México D.F.

e-mail: mpaz@cinvestav.mx

Resumen

El estudio sistemático de la síntesis de compuestos metálicos con ligantes heteropentadienilo ha mostrado clara evidencia de la versatilidad en los modos de enlace. La química de los ligantes azapentadienilo, comparativamente con la de los ligantes oxopentadienilo ha sido menos explorada, por lo anterior se decidió llevar a cabo la síntesis de compuestos de iridio a partir de la reacción de metátesis con el precursor $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**1**) y azapentadienuros de litio, en este caso con sustituyentes ciclohexilo en el átomo de nitrógeno, para dar lugar a la formación del primer ejemplo de un compuesto dinuclear $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,5:1\text{-}4\text{-}\eta\text{-}\mu_2\text{-CHCHCHCHN}(\text{Cy})\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})$ (**2**) con un enlace metal-metal, en donde el ligante azapentadienilo puentea asimétricamente a los átomos de iridio, y los ligantes ciclooctadienilo se encuentran coordinados η^4 a cada átomo metálico, lo que permite la formación de un novedoso iridaazaciclohexadieno con centros metálicos de valencia mixta Ir(0)-Ir(II). Es interesante resaltar la presencia de un centro metálico reducido Ir(0) coordinadamente saturado y un Ir(II) coordinadamente insaturado, por lo que la electrofilicidad de este último determinará la reactividad del compuesto **1** frente a reacciones de adición nucleofílica y reacciones de adición oxidativa. La activación multielectrónica de sustratos en moléculas pequeñas ha sido estudiada mediante el uso de ligantes inorgánicos bidentados los cuales son capaces de llevar a cabo reacciones de desproporción intramolecular en sistemas binucleares con valencia mixta, por lo resulta interesante establecer la influencia de un iridaazaciclohexadieno actuando como ligante puente en la activación de enlaces C-H, adición reversible de hidrógeno molecular y otras reacciones organometálicas de interés.

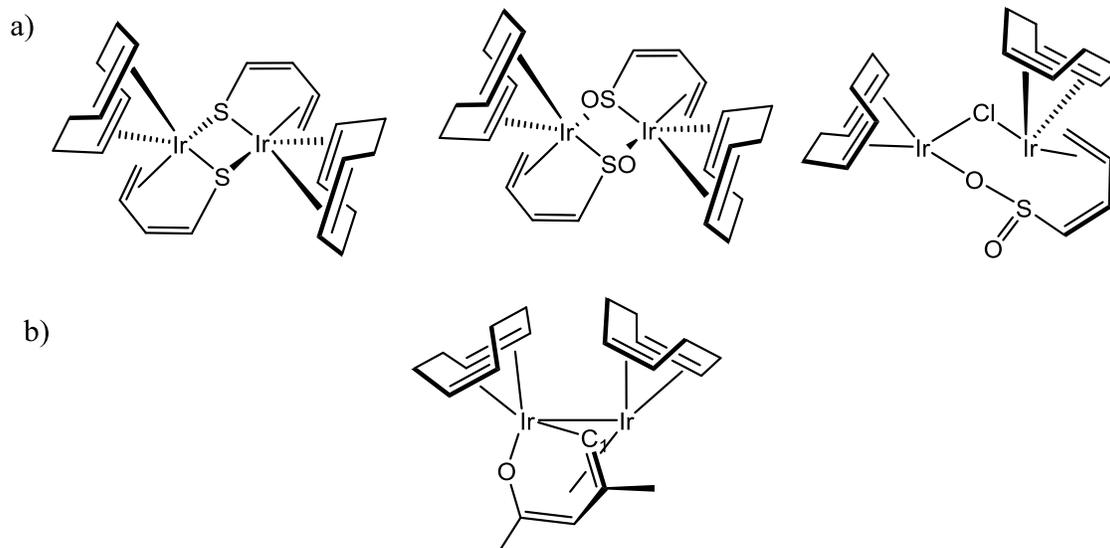
1. Introducción

Los primeros ejemplos de estructuras diméricas con ligantes heteropentadienilo $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\mu_2\text{-}1\text{-}2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHX})]_2$ (X = S, SO), los cuales incluyen ligantes tia- y sulfinil-pentadienilo puente, se obtuvieron después del tratamiento de $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**1**) con tiapentadienuro de sodio y sulfinil-pentadienuro de potasio [1]. Cabe señalar que el compuesto $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})[1\text{-}2\text{-}\eta\text{-S,O-}\eta\text{-OSOCHCHCHCH}_2]\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})$ se aísla como intermediario de la reacción; éste compuesto está formado por media molécula del dímero **1**, el cual se enlaza a través del átomo de cloro al fragmento $[1\text{-}2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2]\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})$; en donde un oxígeno del ligante butadiensulfonilo también se coordina al fragmento $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}$ [1], esquema 1a.

Por otro lado, la reacción de metátesis del compuesto **1** con el anión litiado del óxido de mesitilo da lugar a la formación del compuesto dinuclear $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,5:1\text{-}4\text{-}\mu_2\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})$

donde el ligante oxopentadienilo actúa como puente al enlazarse a través del átomo de oxígeno y el C1 terminal a un átomo de iridio formando un metalaciclo de 6 miembros y coordinando sus dos dobles ligaduras al segundo átomo metálico [2], esquema 2b.

Cabe mencionar que este es el primer ejemplo en donde el ligante oxopentadienilo actúa como puente favoreciendo especies dinucleares.

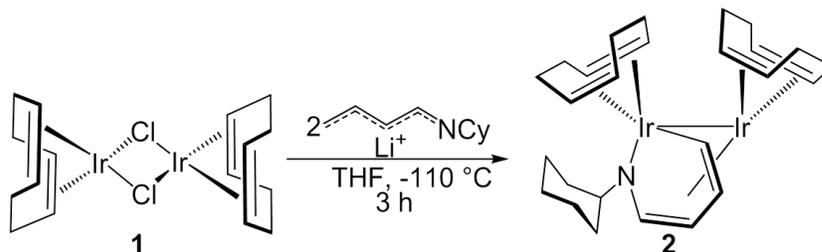


Esquema 1.

Utilizando el precursor **1** en presencia de un ligante imínico se obtiene el análogo azapentadienilo, cuyas propiedades y características se describen a continuación:

2. Sección experimental

La adición de la sal de la imina al compuesto **1** disuelto en THF da lugar a un cambio inmediato de color de rojo-naranja a amarillo-naranja. La reacción dura en total 3 horas. Transcurrido el tiempo la disolución se evaporó a sequedad y se obtuvo un producto aceitoso rojo-naranja al que se le realizaron lavados con pentano. La disolución extraída de color amarillo-naranja se evaporó a sequedad, obteniéndose un polvo amarillo-naranja que corresponde al compuesto $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,5:1\text{-}4\text{-}\eta\text{-}\mu\text{-CHCHCHCHN}(\text{Cy})\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})$ (**2**), esquema 2, el cual presenta un punto de fusión con descomposición entre 119-121 °C y se obtiene en 39.4% de rendimiento. Cristales óptimos para el estudio en estado sólido, se obtuvieron en pentano a -5 °C,.



Esquema 2.

3. Resultados y discusión

La RMN de ^1H del compuesto dinuclear ($\eta^4\text{-COD}$)Ir(1,5:1-4- $\eta\text{-}\mu_2\text{-CHCHCHCHN}(\text{Cy})\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})$) (2) muestra un espectro complejo en la zona correspondiente a las señales para COD y ciclohexilo. Se pueden distinguir las señales en δ 6.42, 6.65 y 6.78 para H1, H2 y H4 respectivamente. La señal para H3 junto con las señales correspondientes al COD y que con ayuda de experimentos bidimensionales COSY y HETCOR se logró asignar este hidrógeno en δ 4.63, figura 1.

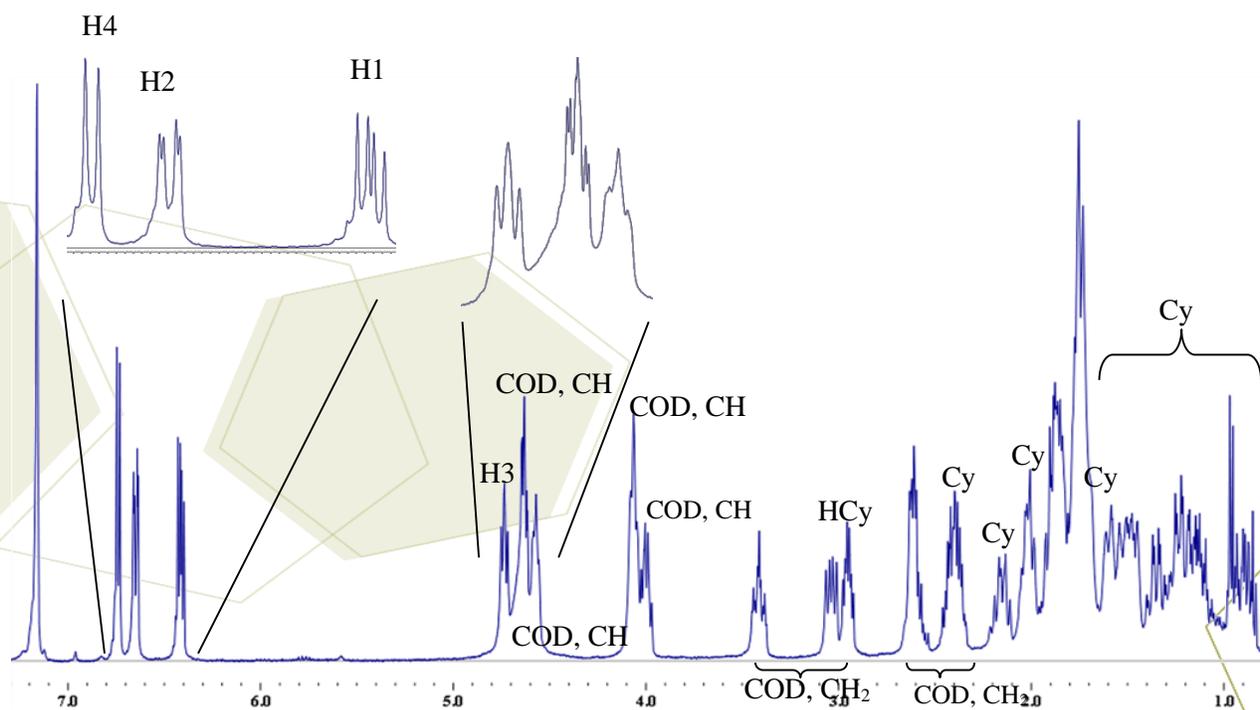


Figura 1. RMN de ^1H a 400 MHz en C_6D_6 del compuesto 2.

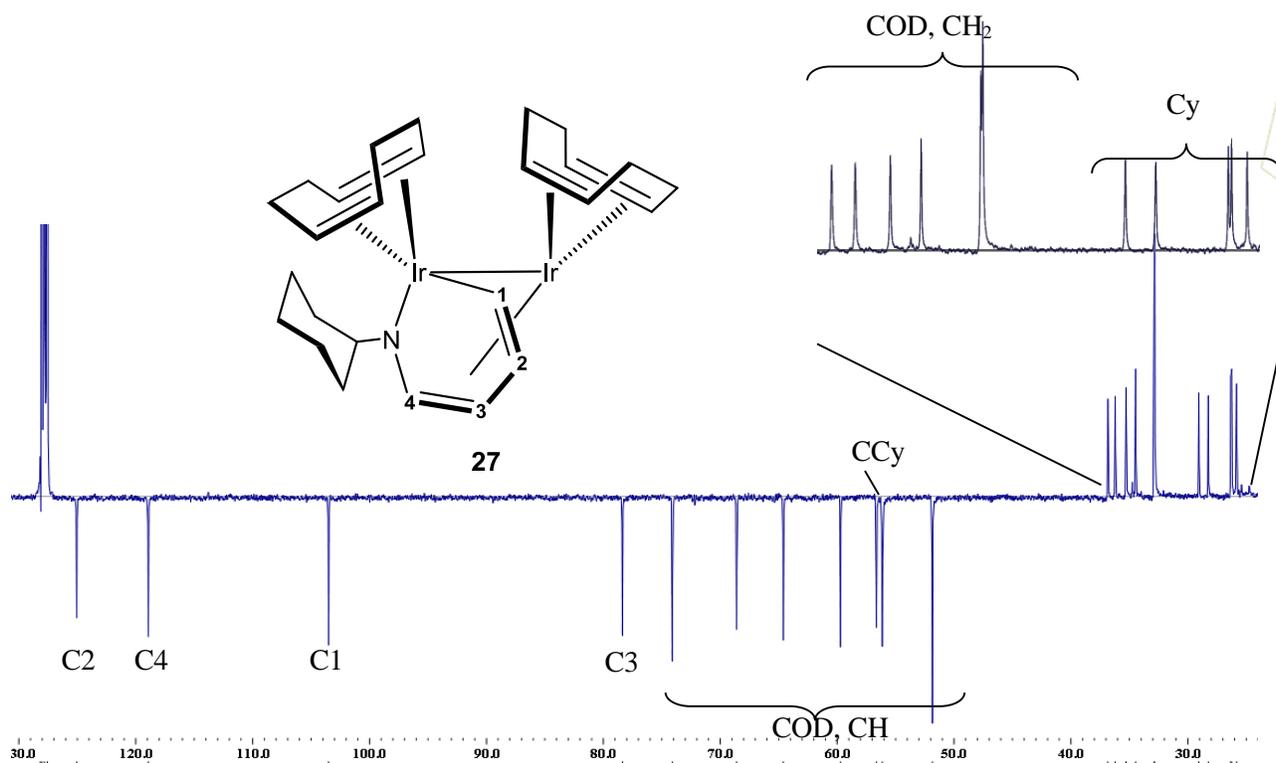
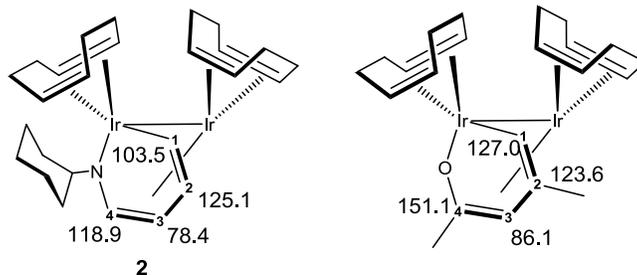


Figura 2. RMN de ^{13}C (APT) en C_6D_6 del compuesto **2**.

En el espectro del $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura 2) es posible distinguir todos y cada uno de los átomos de carbono; como es de esperarse, las señales para el ligante azapentadienilo, se observan a mayor frecuencia en δ 103.5, 125.1, 78.4 y 118.9 para C1, C2, C3 y C4, respectivamente, figura 2. Las señales para los metinos del COD aparecen en el rango de δ 51.8 y δ 74.1; los metilenos del COD se observan de δ 32.8 a δ 36.8. Las 5 señales de CH_2 para el ciclohexilo se observan entre δ 25.8 y δ 29.1 y el CH correspondiente se encuentra en δ 56.6.

La comparación del compuesto **2** con los desplazamientos químicos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del derivado oxopentadienilo permite establecer la naturaleza del heteroátomo a través de C4 (δ 151.1) el cual se encuentra a frecuencias mayores respecto a **2** (δ 118.9), esquema 3. En ambos casos, C3 es el átomo más protegido, y en el caso del C1 del compuesto **2**, este se encuentra 23.5 ppm más protegido que el del homólogo oxopentadienilo, estos desplazamientos químicos pueden ser el resultado de la perturbación generada por la distribución de carga en el anillo, causada por la presencia del heteroátomo.



Esquema 3.

En el compuesto **2** se observa que el ligante azapentadienilo forma un metalaciclo de 6 miembros y actúa como ligante puente entre los dos átomos de iridio. El átomo de nitrógeno y el C1 de la doble ligadura terminal se encuentran enlazados a un iridio (Ir1), mientras que el fragmento hidrocarbonado está enlazado η^4 al segundo átomo de iridio (Ir2), figura 3a.

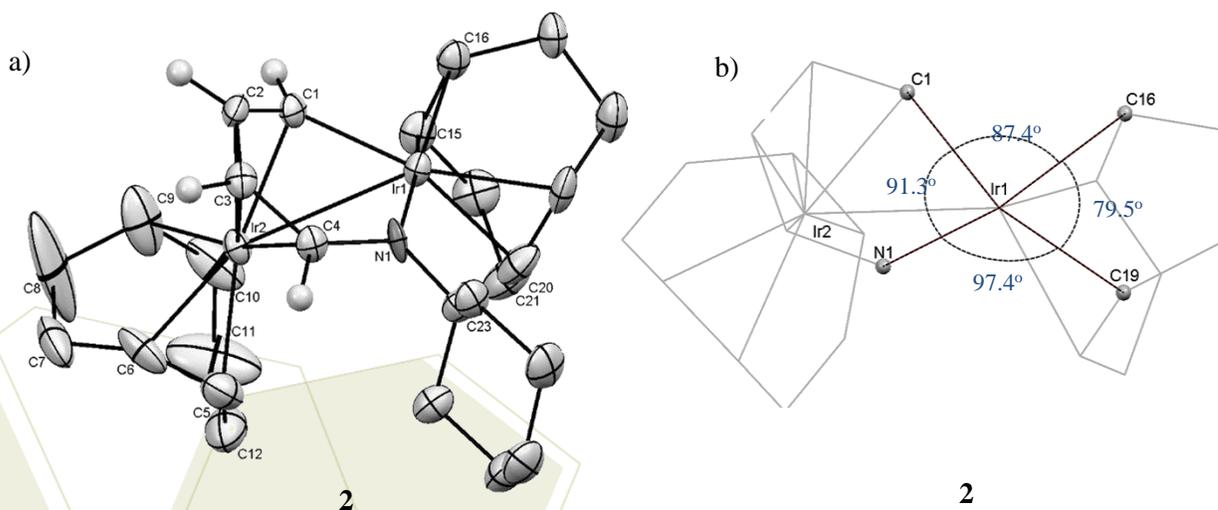


Figura 3. a) Estructura molecular del compuesto **2**. Los hidrógenos fueron omitidos para mayor claridad, a excepción de los hidrógenos del ligante azapentadienilo. b) Geometría cuadrado plano para el átomo de Ir1 del compuesto **27**. El ciclohexilo y los hidrógenos fueron omitidos para mayor claridad.

El Ir1 (I) es tetracoordinado, y la geometría se describe como un cuadrado plano irregular, las posiciones están proporcionadas por los dos enlaces olefínicos del COD que contribuyen con una posición cada uno (C16 y C19) y por los átomos C1 y N1. Los ángulos entre ellos son cercanos a 90° , figura 3b. El ángulo calculado de los planos formados por C1, N1, C19 y N1, C19, C16 es de 5.44° , el valor pequeño indica que los átomos están cercanos a la planaridad lo que ratifica la propuesta.

4. Conclusiones

Se confirma la versatilidad del ligante azapentadienilo de adoptar diferentes modos de enlace. En el caso específico del ligante azapentadienilo puente **2** se tiene un modo de enlace novedoso [$\mu_2(1,4-\eta-1-5-\eta)$] a dos átomos de iridio con valencias mixtas, lo que determinará la reactividad del compuesto **2** frente a reacciones de adición nucleofílica y reacciones de adición oxidativa

5. Referencias

[1] a) Gamero-Melo P. **2004**, *Tesis de doctorado*, Cinvestav, México. b) Gamero-Melo P., Melo-Trejo P., Cervantes-Vásquez M., Mendizábal-Navarro N. P., Paz-Michel B., Villar-Masetto T. I., González-Fuentes M. A., Paz-Sandoval M. A., *Organometallics*, **2012**, *31*, 170.

[2] Padilla-Martínez I. I., Cervantes-Vasquez M., Leyva-Ramírez M. A., Paz-Sandoval M. A., *Organometallics*, **2014**, *33*, 6305.

Síntesis de complejos de Iridio (III) que incorporan ligantes $\text{Tp}^{\text{me}2}$ y acac

Castillo Moreno, Miguel Angel¹; Salazar Pereda, Veronica¹; Cruz Borbolla, Julián¹; Vázquez Pérez, Manuel¹; Mendoza Espinoza, Daniel¹; Rodríguez Ávila, J. Antonio¹; Vázquez García, Rosa Ángeles¹; Contreras López, Elizabeth¹

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42090

e-mail: salazar@uaeh.edu.mx

Resumen

La reacción de los complejos de bis (etileno) $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2](\mathbf{1})$ ($\text{Tp}^{\text{Me}2}$ =hydrotris (3,5-dimetilpirazolil) borato) con un exceso de 2,4-pentanodiona (acetil acetona, Hacac) a 70° C produce una mezcla de Ir (III) $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{acac})(\text{Et})](\mathbf{6})$ como un producto principal (rendimiento del 67%) y otros dos complejos secundarios menores $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{acac})(\text{H})](\mathbf{7})$ y $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2)(\text{Et})](\mathbf{8})$ en 20 y 13% los rendimientos, respectivamente. De acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto y cálculos DFT, complejos de 6 y 7 fueron generados a partir de un intermediario de 18e- $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_3)(\text{O-Hacac})(\text{Et})](\mathbf{5})$ que se sometieron ya sea a la inserción de hidrógeno o eliminación β -hidruro seguidos por la pérdida subsecuente de una molécula de etileno. El complejo 8 que cuenta con un anillo 2-iridafuran está presumiblemente generado a partir de un acoplamiento térmico inusual entre un grupo vinílico y un acac. La disponibilidad del α -protón ácido del ligante acac fue probado por el tratamiento de complejo 6 con Br_2 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ obteniendo los complejos de sustitución $[\text{TP}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\alpha\text{-Br-acac})\text{Br}](\mathbf{9})$ y $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\alpha\text{-NO}_2\text{-acac})(\text{Et})](\mathbf{10})$ con buenos rendimientos. La serie de compuestos de iridio(III) heteroléptico muestran estabilidad frente a aire y a humedad y han sido caracterizados mediante RMN, IR, análisis elemental, y, en el caso de 6, 8, y 9, por análisis de cristal único de difracción de rayos X.

1. Introducción y Antecedentes

Los acetilacetatos son ejemplos de ligantes donde la coordinación hacia los centros metálicos se realiza a través de los dos átomos de oxígeno. (Figura 1)

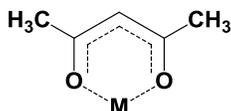


Figura 1

La estabilidad de estos ligandos quelatos se debe a la tautomería estructural ceto-enólica que se presenta en la 2,4-pentanediona donde el equilibrio se encuentra más desplazado a la forma enol. Sin embargo, existen evidencias de que en medio básico la forma enólica puede desprotonarse ya que se considera como un ácido débil y así forma complejos acetilacetonato el cual es capaz de actuar como ligando bidentado y formar complejos estables con metales de transición. (Figura 2)

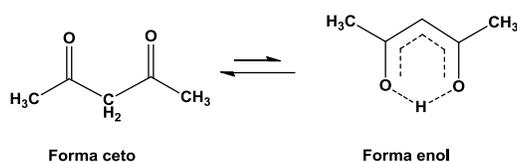
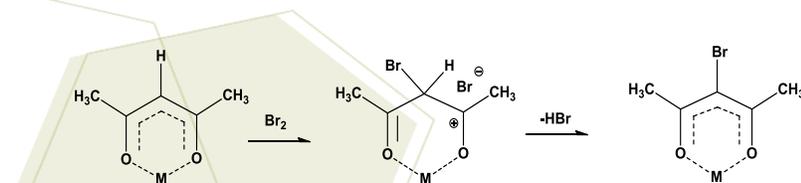


Figura 2

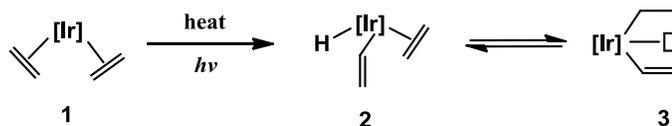
A continuación se presentan algunos ejemplos de reacción de tipo aromático llevadas a cabo en complejos metálicos con ligandos acetilacetonato. Los compuestos β -carbonílicos han sido las especies más estudiadas frente a reacciones de sustitución electrofílica particularmente en reacciones de bromación con la consecuente ruptura del anillo de los productos obtenidos. Una excepción a tal comportamiento se presenta en la bromación de los complejos que contienen el ligando **acac**, la cual da como resultado la sustitución del protón ácido de los ligandos acetilacetonato en el complejo metálico. [1-3] (Esquema 1)



Esquema 1

2. Complejos de Iridio con trispirazolil borato.

El complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**) activa exitosamente los enlaces C-H de benceno, aldehídos, y éteres cíclicos y esto lo hace a través del intermediario de $16e^-$, $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)]$ (**4**) originado por la inserción de C_2H_4 en el enlace Ir-H de la antigua Ir (III) $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (**2**) (Esquema 2).



Esquema 2. Generación del intermediario reactivo de 16e⁻ (**3**) a partir de [Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂] (**1**)

Actualmente, la preparación de complejos de Ir(III) ha sido relevante para activaciones C-H o precursores en dispositivos de alta tecnología para aplicaciones de diodos emisores de luz, esto nos impulsó a buscar ligandos donantes capaces de estabilizar los complejos a condiciones de reacción requeridas para generar o bien productos funcionalizados o materiales estables emisores de luz. Con este objetivo, centramos nuestra atención en el ligando acetilacetato (acac), ya que una gran cantidad de complejos de iridio ciclometalados conteniendo este ligante han mostrado condiciones eficientes para la activación C-H [4], luminiscencia, y deposición de vapor química metalo orgánica (MOCVD). Además, las características conocidas tales como la capacidad π -donante, la electronegatividad, y la dureza de los ligantes O-donantes, podrían dar lugar a diferencias electrónicas en el centro metálico de transporte a cambios significativos en la química en comparación con N-, P- y C- ligandos donadores. Por lo tanto, se podría esperar que el ligante O-O' donador acac podría; a) facilitar el acceso a los estados de oxidación más altos a través de interacciones duras / duras, b) modular la densidad de electrones por la interacción de σ -electroattractoras y propiedades π donador en el centro metálico, y c) promover reacciones de activación C-H con centros de iridio ricos en electrones a través de procesos de adición oxidativa. Además, la disponibilidad de sustitución en el γ -hidrógeno ácido de la fracción acac pueden ofrecer un acceso económico a la modificación estructural y electrónica en el centro metálico [4]

En esto, aprovechando la versatilidad del complejo **1**, se presenta la síntesis y caracterización estructural de tres nuevos complejos de iridio (III): [Tp^{Me2}Ir (acac) (Et)] (**6**), [Tp^{Me2}Ir (acac) (H)] (**7**), y [Tp^{Me2}Ir (C₇H₉O₂) (Et)] (**8**) preparados a partir de la reacción de (**1**) con un exceso de 2,4-pentanodiona (Hacac).

3. Parte experimental

El compuesto **1** reacciona con un exceso de 2,4-pentanodiona (1:200) en ciclohexano para dar una mezcla de complejos de **6**, **7**, y **8** en un 67, 20, y 13% de rendimiento, respectivamente, cuya proporción relativa es dependiente de la cantidad de acac presente en la mezcla. Esta adición oxidativa se produce a través del equilibrio entre los intermedios **2** y **3**, donde el sitio de coordinación vacante en el intermedio de iridio de 16e⁻, (**3**) está ocupada por la acetilacetona actuando como ligando O-monodentado para dar el intermedio **5**, de la cual los compuestos **6**, **7**, y **8** se generan. La reacción requiere 24 h a 70 °C, los productos obtenidos se purificaron por cromatografía.

4. Espectroscopia y caracterización estructural de complejos 6-8

El complejo **6** se aisló como un sólido amarillo después de la separación en columna usando pentano como eluyente. Las señales características de RMN de ^1H para **6** son los que corresponden al grupo acetato adyacente resuelto como un triplete ($\delta=0.51$ ppm) y un cuadruplete ($\delta=2.60$ ppm) para los protones de metilo y metileno, respectivamente. Los dos grupos metilo terminales del ligante acac se muestran como un singulete a 1.80 ppm consistente con un ligante simétricamente unido, O-O' κ^2 -quelante, mientras que el protón alfa central se observa a 5.53 ppm. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, las señales a 26.9 ppm y 104.0 ppm se asignan a los átomos de C de los átomos terminales de carbono de metilo y alfa, respectivamente. El fragmento IrCH_2 encontrado a -10 ppm se desplaza significativamente a campo alto en comparación con grupos alquilo de compuestos orgánicos conocidos debido a la unión covalente al centro de iridio. Finalmente, los grupos carbonilo unidos al iridio se observan en 182.1 ppm como una única señal que es consistente con simetría C_s del complejo en general, esta asignación se confirma mediante la estructura de Rayos X (Figura 3).

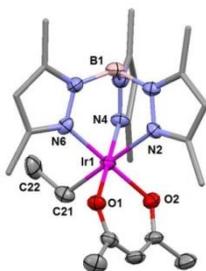
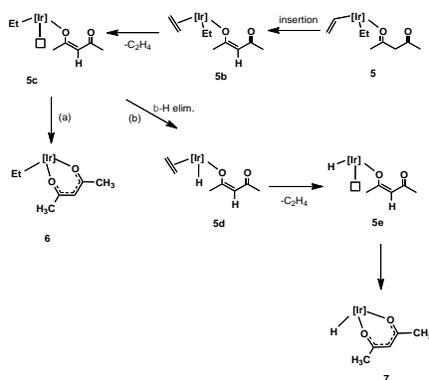


Figura 3. Estructura molecular de estado sólido del complejo **6** con elipsoides térmicos fijados en 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Distancias de enlace (\AA) y ángulos ($^\circ$): Ir1-O1 2.038 (7), Ir1-O2 2.046 (7), Ir1-C21 2.084 (12), Ir1-N2 2.203 (9), Ir1-N4 2.053 (8), Ir1-N6 2.026 (8), O1-Ir1-O2 91.8 (3), C21-Ir1-N6 93.2 (4), N2-Ir1-N4 85.7 (3), N2-Ir1-N6 87.4 (3), O1Ir1-C21 88.4 (3).

Para el compuesto **7** el espectro de RMN de ^1H , se muestra al protón alfa en 5.24 ppm y los grupos metilo en 1.80 ppm. La presencia de un ligante hidruro es confirmado por una resonancia a campo alto en las proximidades de -20.4 ppm. Los datos de la RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y los experimentos bidimensionales también están de acuerdo con la formulación propuesta. Los grupos metilo simétricos y alfa central de carbono en el ligando quelato **acac** resuenan a 25.9 y 104.3 ppm, respectivamente, mientras que la señal $\text{C}=\text{O}$ se sitúa en 184.5 ppm. Estos datos son consistentes para una simetría C_s local para el Tp^{Me_2} así como los ligandos acac.

5. Mecanismos de reacción y estudios computacionales

De acuerdo con los estudios teóricos **DFT**, los datos espectroscópicos y basado en la reactividad informada anteriormente del complejo **1**, proponemos que la formación de los compuestos **6** y **7** se produce a través de las especies activas denominadas hidruro de vinilo (**4**) (en la que el átomo de iridio posee un recuento formal de dieciséis electrones) térmicamente generada a partir del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**) a 70 °C (Esquema 3). Con la presencia de un sitio de coordinación vacío, el acetilacetonato actuando como un ligante entra en la esfera de coordinación en un modo de coordinación O-monodentado (Esquema 3) para dar la especie 5a, que es seguido por la inserción del átomo de hidrógeno alfa central para dar 5b intermediario.



Esquema 3 Mecanismo propuesto para la formación de **6** y **7**.

Este intermediario elimina el etileno para producir el complejo **5c**, seguido por su conversión en **6**. El compuesto de hidruro metálico relacionado **7** es el resultado de la β-eliminación de un grupo etileno en el sustrato **1**, que se produjo en la activación del enlace C-H a través de la especie activa hidruro de etileno-**5d**. Al mismo tiempo una segunda eliminación de etileno se lleva a cabo para dar el intermediario **5e** insaturado.

Por otro lado, debido a la naturaleza intrínsecamente asimétrica del complejo **8**, los pirazoles no equivalentes CH- y CH₃ se resuelven como una serie de tres ($\delta=5.85, 5.83, \text{ y } 5.54$ ppm) y seis señales análogas ($\delta=1.47$ -2.53 ppm), respectivamente. La presencia de singuletes a 2.60 (C=O), 2.51 (=C-O-Ir), y 2.39 (Ir=C) ppm se asignan a los tres grupos metilo que pertenecen al metalaciclo de iridio (III). En el espectro de RMN ¹³C {¹H}, el desplazamiento de campo bajo de la química del átomo de carbono unido a Ir a 250.8 ppm es consistente con su naturaleza parcial carbénica, mientras que las señales a 208.3 (-C=O), 197.5 (=C-O-Ir), y 149.1(C=C-OIr) ppm se asignan a los carbonos cuaternarios del metalaciclo. Finalmente, el grupo etilo muestra una señal en -9.8 ppm (t, $J_{\text{C-H}}=126.8$ Hz) para el enlace Ir-CH₂ y uno en 15.4 ppm (q, $J_{\text{C-H}}= 122,7$ Hz) para el fragmento CH₃. La asignación completa de **8** se confirma mediante difracción de rayos X (Figura 4).

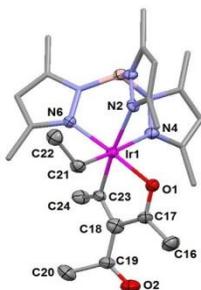
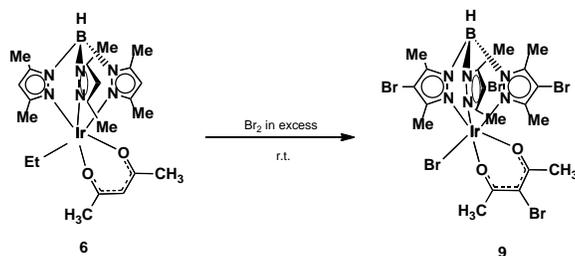


Figura 4. Estructura molecular de estado sólido del complejo **8** con elipsoides térmicos fijados en 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Distancias de enlace seleccionadas (Å) y ángulos (°): Ir1-O1 2.045 (4), Ir1-C23 1.944 (7), Ir1-C21 2.099 (6), Ir1-N2 2.182 (5), Ir1-N4 2.048 (5), Ir1-N6 2.191 (5), O1-Ir1-C23 80.1 (2), O1-Ir1-C21 84.6 (2), C21-C23-Ir1 92.2 (2), N2-Ir1-N6 82.2 (2), N4-N6-Ir1 87.7 (2).

El estudio de Rayos X de los compuestos descritos en este trabajo cuentan con un centro hexacoordinado de Ir (III) con una geometría octaédrica aproximada, especies de 18 e⁻ estables donde los ligandos Tp^{Me2} muestran una coordinación κ^3 al centro metálico. El ligante *acac* para los complejo **6** y **7** se coordina con el centro metálico a través de los átomos de Oxígeno, y los cinco miembros del metalaciclo resultante muestra una planaridad casi perfecta excepto para el complejo **8**.

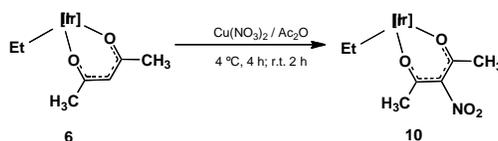
5. Reactividad de complejo **6** con Br₂ y Cu (NO₃)₂

Con el fin de probar la disponibilidad del α -hidrógeno del ligante *acac* para reacciones de sustitución, del complejo **6** se trató con Br₂ a temperatura ambiente obteniendo, un compuesto de color amarillo con rendimiento del 60%; (Esquema 4). El espectro de RMN de ¹H de **9** muestra una serie de patrones simétricos, incluyendo las resonancias del ligando Tp^{Me2} como 2:2:1:1 en conjunto (que van desde 1.72 hasta 2.62 ppm), y un singulete a 1.95 ppm para los dos grupos metilo del ligando *acac*. Por lo tanto, para un complejo completamente bromado, los fragmentos de pirazol CH-, los α -hidrógeno del ligando *acac*, y las señales de etilo desaparecen. El espectro de RMN ¹³C {¹H} confirmó los intercambios químicos, que apenas exhiben una resonancia para un grupo C=O (185.5 ppm), y las resonancias para los átomos centrales α -carbono y carbono de metilo a 141.1 y 30.2 ppm, respectivamente.



Esquema 4. Síntesis del complejo **9**

La exploración adicional de la reactividad del compuesto 6 se estudió con su tratamiento con nitrato de cobre(II) en anhídrido acético para producir el complejo sustituido con α -nitro (10). La formación del ion nitronio in situ a 5 °C seguido por su ataque electrofílico al ligante acac a temperatura ambiente, procedió de manera más selectiva que la bromación, obteniéndose el complejo mono-nitrado como producto principal (Esquema 5). La purificación por columna de cromatografía proporcionó el complejo 10 como un sólido naranja con un rendimiento del 60%.



Esquema 5. Síntesis del complejo 10.

6. Conclusiones

En resumen, hemos sintetizado e identificado tres nuevos complejos de iridio heteroléptico (III) a partir de la reacción del complejo de bis (etileno) $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (1) con un exceso de 2,4-pentanonona.

7. Agradecimientos

El apoyo financiero de CONACYT 0223800, Fundación "Ricardo J. Zevada"., y a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH).

8. Referencias

- [1] Collman, J. P.; Moss, R. A.; Goldby, S. D.; Trahanovsky, W. S. Aromatic behavior of metal acetylacetonates. Electrophilic substitution of the chelate ring. *Chem. & Ind. (London)* **1960**, 1213
- [2] Collman, J. P. Tris(3-bromoacetylacetonate)-chromium(III). *Inorg. Syn.* (Jacob Kleinberg, editor. McGraw) **1963**, 7, 134
- [3] Collman, J. P.; Moss, R. A.; Maltz, H; Heindel, C. C. The reaction of metal chelates. I. Halogenation of metal chelates of 1,3-diketones *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 531
- [4] J. P. Morales-Cerón, V. Salazar-Pereda, D. Mendoza-Espinosa, J. G. Alvarado-Rodríguez, J. Cruz-Borbolla, N. Andrade-López, J. M. Vázquez-Pérez. Synthesis and characterization of iridium(III) complexes containing Tp^{Me} and acac ligands and their reactivity towards electrophiles En prensa



**Síntesis y caracterización de complejos de iridio con ligantes potencialmente tridentados
conteniendo al núcleo donador [NDN] (D= O, S)**

Pérez-Pérez, Jovana¹; Rangel-Salas, Irma Idalia²; Cortes-Llamas, Sara A.²;
Alvarado-Rodríguez, José G¹.

¹Área Académica de Química. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5, C.P. 42184.
Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo.

² Departamento de Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421 Olímpica, 44330,
Guadalajara, Jalisco, México.

e-mail: joy-126@hotmail.com, iirangel@yahoo.com.mx

Resumen

Los ligantes potencialmente tridentados representados de forma general $[N^{\wedge}D^{\wedge}N]$ (D = O, S) poseen una estructura adecuada para ser considerados buenos candidatos para llevar a cabo la formación de complejos organometálicos ya que tienen la capacidad de enlazarse a metales de transición a través de los átomos de nitrógeno, al mismo tiempo que el átomo donador D puede formar un enlace adicional con el centro metálico, lo cual es de gran utilidad para estabilizar el complejo formado [i]. Debido a lo anterior, surge la inquietud de llevar a cabo la coordinación de estos ligantes $[N^{\wedge}D^{\wedge}N]$ (D = O, S) hacia derivados organometálicos de iridio conteniendo al fragmento pentametilciclopentadienilo (Cp*).

En el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización de tres complejos organometálicos de iridio que contienen en su estructura un ligante $[N^{\wedge}D^{\wedge}N]$ (D = O, S) para los cuales fue posible la obtención de cristales adecuados para su análisis mediante difracción de rayos X de monocristal. Como resultado de este estudio fue posible obtener la estructura molecular y cristalina de los complejos, lo cual permitió analizar las diferencias estructurales en los compuestos organometálicos formados en función del átomo donador D; cuando el átomo D es azufre se observa que el ligante se comporta de forma tridentada, mientras que cuando D es oxígeno, éste átomo no se coordina y el ligante se une al centro metálico sólo a través de los átomos de nitrógeno.

1. Introducción

La síntesis de complejos organometálicos que contienen en su estructura al fragmento ciclopentadienilo ha sido de gran importancia en el desarrollo de la química organometálica de metales de transición. Así mismo, en años recientes la química de complejos organometálicos que contienen ligantes con diferentes tipos átomos donadores ha sido investigada ampliamente [ii].

Los ligantes potencialmente tridentados representados de forma general $[N^{\wedge}D^{\wedge}N]$ ($D = O, S$) poseen una estructura adecuada para ser considerados buenos candidatos para llevar a cabo la formación de complejos organometálicos. En particular, estos ligantes son capaces de formar enlaces fuertes con metales de transición con estados de oxidación altos a través de los átomos de nitrógenos, mientras que el átomo D puede asistir en la formación de un enlace adicional con el centro metálico, lo cual ayuda a estabilizar la densidad electrónica del centro metálico [iii]. Basándose en lo anterior, en este trabajo se informa la síntesis de dos ligantes que contienen en su estructura dos grupos tipo anilina y un átomo donador que actúa como puente entre ellos; en la Figura 1 se muestra la estructura de estos ligantes.

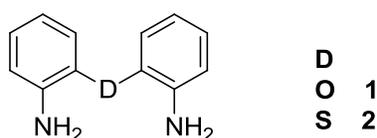


Figura 6. Estructura de los ligantes 1 y 2.

Con respecto a la obtención de complejos organometálicos derivados de ligantes NDN donadores ($D = O, S$), se ha descrito la síntesis de complejos de Ir derivados de 1 y 2, que además contienen al ligante 2,3-dimetil-1,3-butadieno [iv], cuya ruta de síntesis es una modificación de metodologías reportadas para la formación de compuestos de Ir(I) derivados de ligantes trispirazoliborato [v-vi]. Cuando $D = O$, el ligante se encuentra unido a dos átomos de iridio diferentes mediante los átomos de nitrógeno, en este complejo el ligante 1 actúa como un ligante monodentado hacia cada centro metálico, mientras que cuando $D = S$ el compuesto 2 se une de manera tridentada hacia el centro metálico, completando así la esfera de coordinación de iridio (Figura 2).

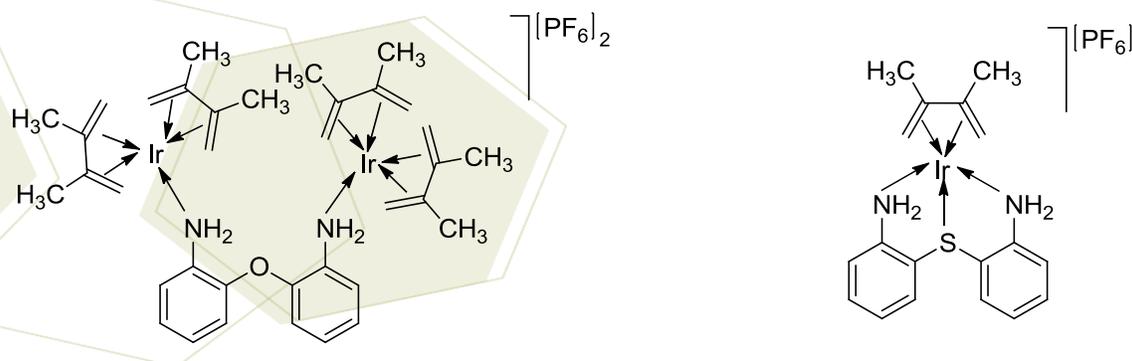


Figura 7. Complejos organometálicos de iridio derivados de los ligantes 1 y 2.

En relación a la formación de compuestos organometálicos que contienen en su estructura tanto ligantes NDN donadores ($D = O, S$) así como al fragmento pentametilciclopentadienilo (Cp^*), se han reportado dos complejos organometálicos de tántalo derivados del ligante 2 [1]. En ese estudio se ha descrito que el compuesto 2 se comporta como un ligante tridentado ocupando una cara triangular en los complejos organometálicos obtenidos, los cuales muestran una geometría pseudoctaédrica alrededor del centro metálico; en donde el ligante Cp^* se encuentra en una posición *trans* al átomo de azufre (Figura 3).

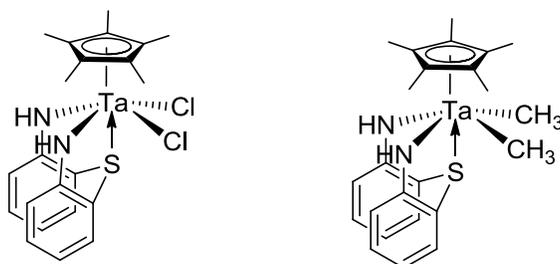


Figura 8. Complejos organometálicos de tántalo derivados del ligante **2**.

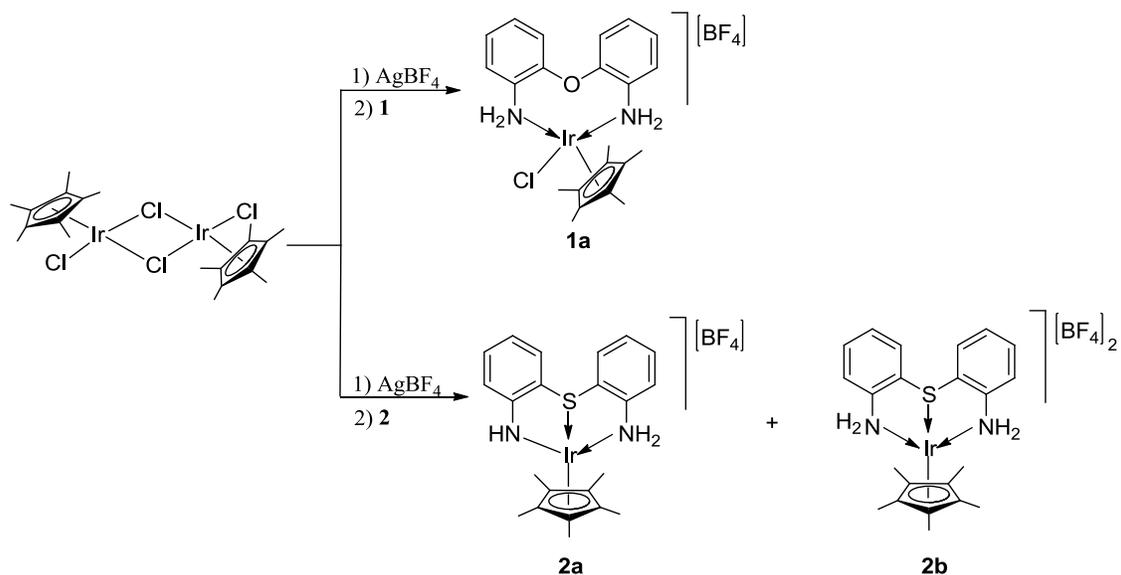
Basándose en estos antecedentes, se propuso evaluar el potencial de los ligantes **1** y **2** en la formación y estabilización de compuestos organometálicos de iridio que contengan en su estructura al fragmento Cp*.

2. Sección experimental

Las reacciones para la formación de complejos se llevaron a cabo bajo atmósfera de dinitrógeno libre de oxígeno mediante el uso de técnicas de Schlenk y/o cánulas. Los disolventes fueron secados y destilados antes de su uso por métodos convencionales. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear fueron obtenidos en el espectrómetro VARIAN VNMR de 400 MHz utilizando acetona-d₆ como disolvente. Las estructuras de rayos X se determinaron utilizando un difractómetro Gemini, con lámpara de molibdeno y con detector CCD Atlas.

Siguiendo la metodología descrita en la literatura, se llevó a cabo la síntesis de los ligantes **1** y **2** [4], así como del precursor organometálico de iridio [Ir(μ-Cl)(Cp*)Cl]₂ [vii].

La síntesis de los complejos de iridio **1a**, **2a** y **2b** se realizó en dos etapas: en la primera se hizo reaccionar el precursor de iridio [Ir(μ-Cl)(Cp*)Cl]₂ con Ag[BF₄] para generar *in situ* el complejo *tris* acetona [Ir(Cp*)(Me₂CO)₃]²⁺ [10]; en la segunda etapa se incorporó el ligante a la mezcla de reacción; ambos pasos se realizan a temperatura ambiente utilizando acetona como disolvente, las condiciones de reacción se muestran en el esquema 1.



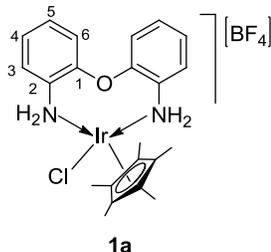
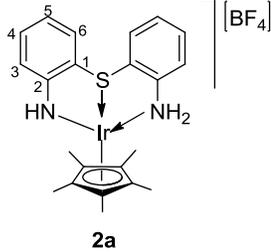
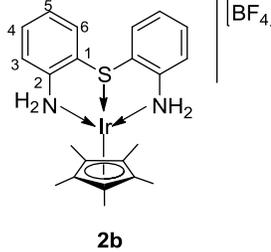
Esquema 1. Ruta de síntesis de los complejos **1a**, **2a** y **2b**.

Se determinó que los complejos **2a** y **2b** se encuentran en una relación aproximada 1:3 respectivamente, lo anterior de acuerdo a lo observado en el espectro de RMN ^1H , con base a las integrales para los hidrógenos correspondientes a los metilos del fragmento Cp^* de cada uno de los complejos derivados del ligante **2**.

3. Resultados y discusión

Los complejos **1a**, **2a** y **2b** fueron caracterizados en solución mediante RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ usando como disolvente acetona- d_6 . En la tabla 1 se muestran los desplazamientos químicos de ^1H para estos complejos.

Tabla 1. Datos de RMN de ^1H para los compuestos **1a**, **2a**, **2b**.

	^1H δ (ppm)	Numeración
1a	7.55(d, 2H, $J=7.6$ Hz, H-6), 7.42(d, 2H, $J=7.6$ Hz, H-3) 7.35(t, 2H, $J=7.6$ Hz, H-4), 7.29(t, 2H, $J=7.6$ Hz, H-5), 1.52 (s, 15H, CH_3).	 <p>1a</p>
2a	8.00 (m, 4H, H6, H-3) 7.62 (m, 4H, H4, H-5) 2.07 (s, 15H, CH_3).	 <p>2a</p>
2b	8.27 (m, 2H, H-6) 7.75 (m, 2H, H-3) 7.48 (m, 4H, H-4, H-5) 2.09 (s, 15H, CH_3).	 <p>2b</p>

Como parte de la caracterización estructural, se lograron obtener cristales adecuados de **1a** para llevar a cabo su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal. En la estructura molecular (Figura 4) se observa que **1** se comporta como un ligante bidentado con los dos nitrógenos de los grupos amino formando enlaces de coordinación con iridio mientras que el átomo de oxígeno no logra coordinarse; adicionalmente se observa que uno de los cloruros permanece en el centro metálico lo cual es indicio de que la reacción de precipitación de cloruros con $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ no se realizó de manera completa.

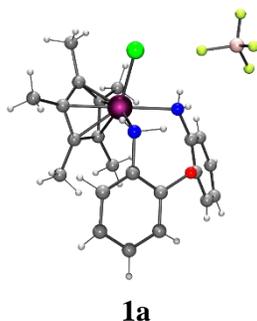


Figura 9. Estructura de rayos X de monocristal del complejo de iridio **1a**.

Para los complejos **2a** y **2b** también se lograron obtener cristales adecuados para realizar los estudios de difracción de rayos X de monocristal; las estructuras de estos complejos se muestran en la Figura 5.

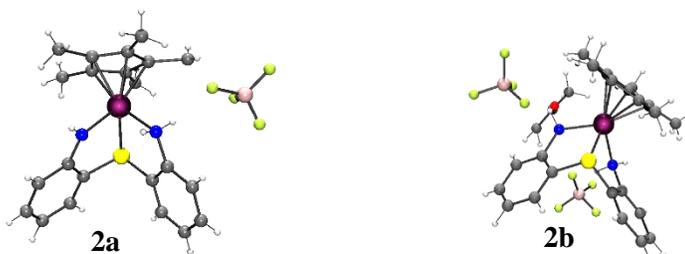


Figura 10. Estructura de rayos X de monocristal de los complejos de iridio **2a** y **2b**.

En el complejo **2a** se observa que el ligante **2** se comporta como un ligante tridentado en el cual uno de los nitrógenos del fragmento amina y el átomo de azufre forman enlaces de coordinación con iridio, mientras que el segundo átomo de nitrógeno se une al centro metálico de manera covalente, formando así un complejo monocatiónico con una molécula de tetrafluoroborato como contraión. En el caso del compuesto **2b** el cual cristalizó como un solvato de acetona, se observa que el átomo de azufre se une al centro metálico mediante un enlace de coordinación al igual que los dos átomos de nitrógeno del ligante, dando lugar a un complejo dicatiónico estabilizado por dos moléculas de tetrafluoroborato.

4. Conclusiones

Se sintetizaron y se caracterizaron los complejos de iridio **1a**, **2a** y **2b** de acuerdo a su aspecto, color, punto de fusión, mediante espectroscopía vibracional, resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X de monocristal.

En la reacción del ligante **1** con el precursor de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]_2$ se observa que la reacción de precipitación de cloruros con $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ no se llevó a cabo completamente por lo que uno de los cloruros permanece unido al centro metálico dando origen así al complejo **1a** en el cual el ligante **1** se coordina de manera bidentada.

En el caso de la reacción del ligante **2** con el precursor dimérico de iridio se obtuvieron los complejos **2a** y **2b** en una relación aproximada 1:3 respectivamente, lo anterior de acuerdo a lo observado en el espectro de resonancia magnética nuclear de protón; en ambos complejos el ligante se coordina de manera tridentada al átomo central.

5. Agradecimientos

Al CONACYT por el apoyo financiero al proyecto 175828. Así mismo, por la beca otorgada para realizar estudios de maestría con número de becario 305746 y por la beca mixta para realizar una estancia de investigación en la Universidad de Guadalajara.

6. Referencias

- [ⁱ] Fandos, R.; Fernández-Gallardo, J.; Otero, A.; Rodríguez, J.; Ruiz, M. J. *Organometallics*, **2011**, *30*, 1551–1557.
- [ⁱⁱ] Abel, E. W.; Stone, F. A.; Wilkinson, G. **1995** *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon Press. Oxford, U.K.
- [ⁱⁱⁱ] Lappert, M. F.; Power, P. P.; Sanger, A. R.; Srivastava, R. C. **2008** *Metal and Metalloid Amides*, John Wiley & Sons. New York.
- [^{iv}] U. Hernández-Balderas. Tesis de doctorado. **2015**. *Compuestos de coordinación y organometálicos de rodio, iridio paladio y platino con ligantes donadores (D= O, S): Síntesis reactividad y análisis estructural de interacciones no-covalentes*. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- [^v] Padilla-Martínez, I. I.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *Organometallics*, **2002**, *21*, 93-104
- [^{vi}] Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A. *Organometallics*, **2000**, *19*, 3120-3126.
- [^{vii}] White, C.; Yates, A.; Maiti, P.M. *Inorg. Synth*, **1992**, *29*, 228-234.

Estudio comparativo de las reacciones de adición de fosfinas terciarias a los compuestos isoelectrónicos [(HMB)Ru(butadiensulfonilo)]⁺ y [Cp*Ru(butadiensulfonilo)]

de la Cruz Cruz, José Ignacio¹; Juárez-Saavedra, Patricia¹; Paz-Sandoval, M. Ángeles¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, C.P. 07360, México, D. F.

e-mail: mpaz@cinvestav.mx

Resumen

Las reacciones de adición de trimetilfosfina y trifenilfosfina a los compuestos de rutenio [(HMB)Ru(η^5 -SO₂CHCMeCHCH₂)](BF₄) (**1**) y [Cp*Ru(η^5 -SO₂CHCMeCHCH₂)] (**4**) fueron contrastantes. Se observó que el carácter electrofílico de **1** favoreció la coordinación del átomo de fósforo al carbono α al azufre del ligante butadiensulfonilo para dar lugar a los compuestos [(HMB)Ru(1-3,5- η -CH₂CHCMeC(L)HSO₂)](BF₄) (L = PMe₃, **2**; PPh₃, **3**). La formación del enlace Ru-P se observó cuando el compuesto **4** reacciona con las fosfinas terciarias lo que da lugar a la formación de los compuestos [Cp*Ru(1,2,5- η -CH₂CHCMeCHSO₂)L] (L = PMe₃, **5**; PPh₃, **6**). Los modos de enlace 1-3,5- η en los compuestos con iones fosfonio (**2** y **3**) y 1,2,5- η en los compuestos **5** y **6** se confirmó a través del estudio en estado sólido de los compuestos **2** y **6**.

1. Introducción

Las sales butadiensulfoniluros de metales alcalinos MSO₂-CH=CR-CH=CH₂ (M = Li, K) [1] han mostrado ser precursores interesantes en la química de diversos compuestos organometálicos, tales como [Cp*M(μ -Cl)Cl]₂ (M = Rh, Ir) y [Cp*RuCl]₄. Las dobles ligaduras conjugadas y la presencia de heteroátomos (S, O) ricos en electrones hacen del butadiensulfoniluro un precursor versátil y ha favorecido la formación de compuestos con diferentes estados de agregación dependiendo del metal alcalino utilizado [2].

Las reacciones de adición de ligantes donadores de dos electrones (L) a los compuestos [(HMB)Ru(1,2,5- η -CH₂CHCRCHSO₂)Cl] (R = H, Me) favoreció la formación de compuestos con fórmula [(HMB)Ru(5- η -SO₂CHCRCHCH₂)L], se observó que el grupo sulfona y el ligante ancla modulan la densidad electrónica cedida por los ligantes donadores[3].

Resultados previos con el compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^5\text{-SO}_2\text{CHCMeCHCH}_2)](\text{BF}_4)$ y acetonitrilo y acetonitrilo- d_3 mostraron la formación de compuestos de fórmula $[(\text{HMB})\text{Ru}(1,2,5\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)\text{L}](\text{BF}_4)$ ($\text{L} = \text{CD}_3\text{CN}, \text{CH}_3\text{CN}$), en donde el modo de enlace del butadiensulfonilo cambia de η^5 a $1,2,5\text{-}\eta[4]$. Buscando ampliar la química de estos derivados catiónicos de rutenio, se estudiaron las reacciones de adición de fosfinas terciarias con diferentes propiedades σ -donadoras y π -aceptoras eligiéndose a la PMe_3 y PPh_3 . El estudio de reactividad se llevó a cabo también con el compuesto $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-SO}_2\text{CHCMeCHCH}_2)]$.

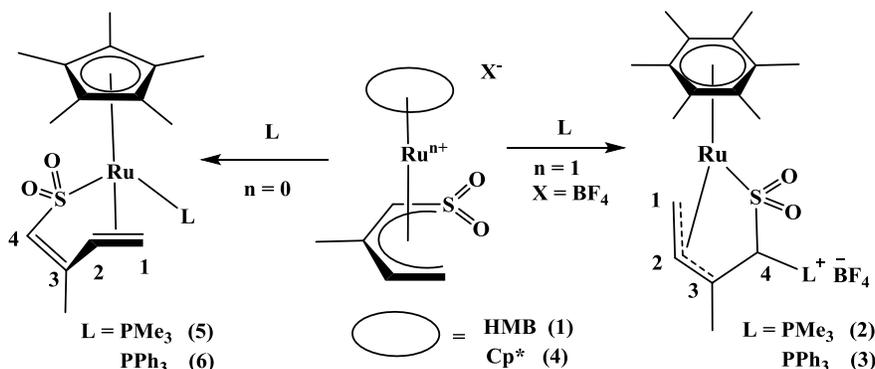
2. Sección experimental

Los compuestos $[(\text{HMB})\text{Ru}(1\text{-}3,5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CH}(\text{L}^+)\text{CMeCHCH}_2)](\text{BF}_4)$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, **2**; PPh_3 , **3**) se sintetizaron a partir de las reacciones de adición de PMe_3 y PPh_3 al compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^5\text{-SO}_2\text{CHCMeCHCH}_2)](\text{BF}_4)$ los cuales se obtienen como sólidos de color amarillo con rendimientos de 86 y 82% en 2 y 1.1 horas y funden con descomposición en 149-152 y 148-151 °C, respectivamente. Compuesto **2**: RMN ^1H (500 MHz, nitrometano- d_3 , 20.4 °C) $\delta = 3.40$ (dd, $J = 3.0, 11.5$ Hz, H1), 3.54 (dd, $J = 3.0, 8.0$ Hz, H1), 3.74 (dd, $J = 8.3, 11.1$ Hz, H2), 1.70 (d, $J = 1.2$ Hz, Me), 4.72 (d, $J = 11.7$ Hz, H4), 1.79 (s, PMe_3), 1.82 (s, PMe_3), 2.23 (s, C_6Me_6). RMN ^{31}P (202 MHz, nitrometano- d_3 , 20.4 °C) $\delta = 20.4$. ESI+TOF: m/z 471.105832; error: 0.673393; DBE: 4.5. Compuesto **3**: RMN ^1H (500 MHz, 500 MHz, acetonitrilo- d_3 , 20.4 °C) $\delta = 2.10$ (tr, H1), 2.84 (dd, $J = 3.2, 8.0$ Hz, H1), 3.46 (dd, $J = 8.1, 13.4$ Hz, H2), 1.44 (s, Me), 6.30 (d, $J = 10.2$ Hz, H4), 2.11 (s, C_6Me_6), 7.88-7.83 (m, Ph), 7.78-7.45 (m, Ph), 7.62-7.58 (m, Ph), 7.37-7.31 (m, Ph), 7.26-7.23 (m, Ph). RMN ^{31}P (202 MHz, acetonitrilo- d_3 , 20.4 °C) $\delta = 13.16$. ESI+TOF: m/z 657.152315, error: -0.228257; DBE:16.5.

Los derivados isoelectrónicos $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCMeCHCH}_2)\text{L}]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, **5**; PPh_3 , **6**) se sintetizaron a partir de las reacciones de adición de PMe_3 y PPh_3 al compuesto $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-SO}_2\text{CHCMeCHCH}_2)]$ los cuales se obtienen como sólidos de color beige con rendimientos de 79 y 98% en 2.5 y 3 horas y funden en 226.6 y 222-225 °C, respectivamente[5]. Compuesto **5**: RMN ^1H (500 MHz, acetona- d_6 , -70 °C) $\delta = 1.58$ (tr, H1), 1.72 (tr, H1), 3.91 (t, $J = 9.5$ Hz, H2), 1.94 (s, Me), 5.67 (s, H4), 1.42 (d, $J = 8.8$ Hz, PMe_2Me_a), 1.00 (d, $J = 9.5$ Hz, PMe_2Me_b), 1.56 (d, $J = 10.2$ Hz, PMe_2Me_c), 1.64 (d, $J = 1.1$ Hz, Cp^*). RMN ^{31}P (202 MHz, acetona- d_6 , -70 °C) $\delta = 17.84$. ESI+TOF: m/z 445.08964; error: -0.12734; DBE: 3.5. Compuesto **6**: RMN ^1H (500 MHz, acetona- d_6 , 20.4 °C) $\delta = 2.30$ (dd, $J = 10.6, 15.2$), H1), 2.40 (d, $J = 9.5$, H1'), 4.18 (t, $J = 10.1$ Hz, H2), 1.78 (s, Me), 5.67 (s, H4), 7.72-7.69 (m, Ph), 7.62-7.66 (m, Ph), 7.45-7.35 (m, Ph), 7.28-7.22 (m, Ph), 7.11-7.15 (m, Ph), 1.39 (d, $J = 1.4$ Hz, Cp^*). RMN ^{31}P (202 MHz, acetona- d_6 , 20.4 °C) $\delta = 55.00$. ESI+TOF: m/z 631.136814; error: 0.404159; DBE: 15.5. IR(KBr, 0S0): 1031(f), 1149 (f).

3. Resultados y discusión.

Las reacciones de adición de fosfinas terciarias a los compuestos $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^5\text{-SO}_2\text{CHCMeCHCH}_2)](\text{BF}_4)$ (**1**) y $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-SO}_2\text{CHCMeCHCH}_2)]$ (**4**) se llevaron a cabo de acuerdo al esquema 1.



Esquema 1. Reacciones de adición de PMe_3 , PPh_3 a **1** y **4**.

La RMN de ^1H de los compuestos **2**, **3**, **5** y **6** mostró el arreglo del ligante butadiensulfonilo de η^5 a 1-3,5- η para **2** y **3** y 1,2,5- η para **5** y **6**. La coordinación del átomo de fósforo en C4 en los compuestos **2** y **3** fue evidente al observar un acoplamiento adicional debido a la presencia de la fosfina con valores de $^2J_{\text{P-H}} = 11.7$ Hz y $^2J_{\text{P-H}} = 10.2$ Hz para **5** y **6** respectivamente. La RMN de ^{31}P de los compuestos **3** y **6** confirmó la formación de los respectivos enlaces C-P y Ru-P al observar valores de 13.2 y 55.0 ppm, respectivamente, este último está de acuerdo con valores observados para los compuestos $[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-SO}_2\text{CHCHCH}_2)(\text{Cl})(\text{PPh}_3)]$ ($\delta^{31}\text{P} = 35.4$), [3] $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1,2,5\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\text{PMe}_3)]$ ($\delta^{31}\text{P} = 54.3$) [6] y $[(\text{HMB})\text{Ru}(1\text{-}3\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHO})(\text{PPh}_3)](\text{BF}_4)$ ($\delta^{31}\text{P} = 50.7$).[7]

La diferente reactividad mostrada por el compuesto **1** comparado con **4**, se establece al mayor carácter electrofílico de **1**. Se propone que el ataque nucleofílico de las fosfinas en **1** se lleva a cabo inicialmente al centro metálico, la cual posteriormente migra al sitio más electrofílico C4 para formar el enlace C-P, debido a la escasa retrodonación con el metal. La migración de las fosfinas del centro metálico a un átomo de carbono en compuestos catiónicos también ha sido observada para derivados de manganeso[8].

Se obtuvieron cristales de **2** a partir de la difusión de CD_3NO_2 /éter etílico y pertenece a un sistema cristalino monoclinico con grupo espacial C2. El compuesto **6** cristalizó a partir de la evaporación lenta de acetona- d_6 y pertenece a un sistema cristalino monoclinico con grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$. Las longitudes de

enlace seleccionadas para los compuestos **2** y **6** se enlistan en la tabla 1 y sus diagramas ORTEP se muestran en la figura 1.

De la tabla 1 se observa que las longitudes de enlace C1-C2 de los compuestos **2** y **6** se encuentran intermedias entre una hibridación sp^2 y sp^3 lo que se atribuye a la elongación debido a la coordinación de estos carbonos al metal. La longitud de enlace C3-C4 presenta el valor característico para una hibridación sp^3 en el compuesto **3**, mientras que la respectiva para el compuesto **5** confirma la ausencia de coordinación al rutenio al presentar una longitud de doble enlace.

Tabla 1. Longitudes de enlace seleccionados de los compuestos **2** y **6**.

Longitud	2	6
C1-C2	1.4695(11)	1.407(5)
C2-C3	1.4291(11)	1.485(4)
C3-C4	1.5006(11)	1.307(5)
C4-S1	1.89(2)	1.768(3)
S1-O1	1.4494(11)	1.467(2)
S2-O2	1.4518(11)	1.468(2)
S1-Ru1	2.2885(15)	2.3265(8)
C4-P1	1.901(9)	-----
Ru1-P1	-----	2.3609(7)

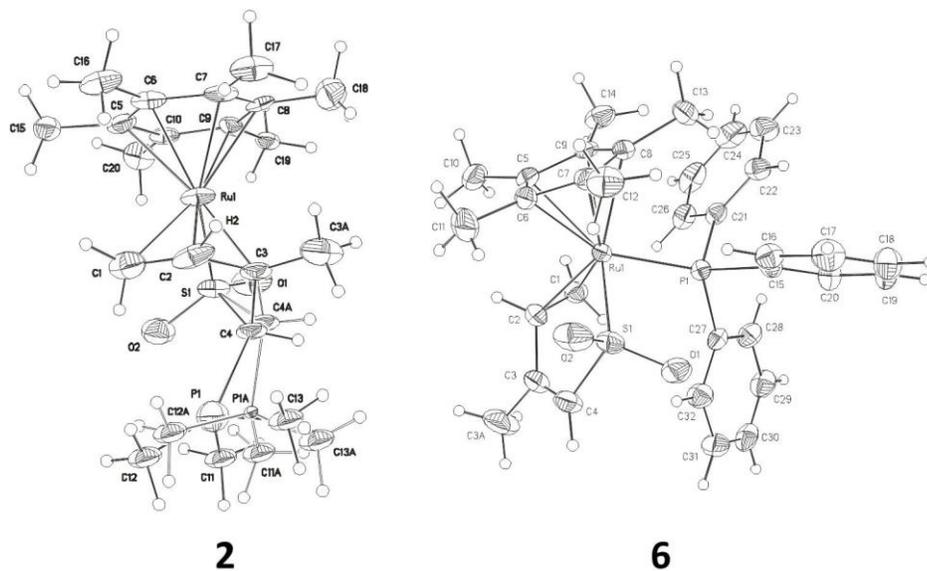


Figura 1. Diagramas ORTEP de los compuestos **2** y **6**.

La figura 1, muestra el diagrama ORTEP de los compuestos **3** en donde se observa que la estructura cristalina presenta desorden posicional, sin embargo, se confirma la coordinación hapto 6 del areno, el modo de enlace 1-3,5- η del fragmento $\text{CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2$ y la formación del ion fosfonio en C4.

La estructura cristalina de **6** confirma la coordinación 1,2,5- η del ligante butadiensulfonilo y la formación del enlace Ru-P, de acuerdo al ángulo de torsión C1-C2-C3-C4 de $96.45(0.43)^\circ$ se establece que el ligante presenta una conformación intermedia entre *U* y *S*.

4. Conclusiones

Las reacciones de adición de PMe_3 y PPh_3 a los compuestos **1** y **4** contrastaron al favorecerse la formación del enlace C-P vs Ru-P en los compuestos **2** y **3**, debido al carácter electrofílico de **1**, se concluye que el sitio más electrofílico de este compuesto es C4. La rapidez de adición de las fosfinas terciarias fue directamente proporcional a la basicidad de la misma.

5. Agradecimientos

A CONACYT por el apoyo económico otorgado para realizar este trabajo de investigación, al auxiliar de investigación Marco Leyva por su apoyo en la solución de las estructuras cristalinas, a Teresa Cortez por apoyar en la adquisición de los espectros de RMN.

6. Referencias

- [1] Gamero-Melo, P.; Villanueva-García, M.; Robles, J.; Contreras, R.; Paz-Sandoval, M. A. *M J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 1379.
- [2] a) Paz-Michel, B. A.; González-Bravo, F. J.; Hernández-Muñoz, L. S.; Guzei, I. A.; Paz-Sandoval, M. A. *Organometallics*, **2010**, *29*, 3694. b) Paz-Michel, B. A.; González-Bravo, F. J.; Hernández-Muñoz, L. S.; Paz-Sandoval, M. A. *Organometallics*, **2010**, *29*, 3709. c) Gamero-Melo, P.; Cervantes-Vásquez, M.; Ramírez-Monroy, A.; Sánchez-Castro, M. E.; Paz-Sandoval, M. A. *Organometallics*, **2004**, *23*, 3290.
- [3] de la Cruz Cruz, J. I.; Paz-Sandoval, M. A. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *791*, 107.
- [4] de la Cruz Cruz, J. I.; Paz-Sandoval, M. A. Resultados sin publicar.
- [5] Juárez-Saavedra, P.; Paz-Sandoval, M. A. Resultados sin publicar.
- [6] Paz-Michel, B. A.; Paz-Sandoval, M. A. Resultados sin publicar.
- [7] de la Cruz Cruz, J. I.; Romano-Tequimila, J. C.; Juárez-Saavedra, P.; Paz-Sandoval, M. A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1160.
- [8] a) Sweigart, D. A.; Kane-Maguire, L. A. P. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1976**, 13. b) Kane-Maguire, L. A. P.; Sweigart, D. A. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 700.

Complejos mixtos de rutenio(II) con ligantes carbeno *N*-heterocíclicos y heteropentadienilo: síntesis, reactividad y pruebas catalíticas

Olguín, Juan¹; Díaz-Fernández, Mónica¹; Paz-Sandoval, M. Angeles*¹

¹ Departamento de Química, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Avenida IPN # 2508, Col. San Pedro Zacatenco, México D.F. 07360, México

e-mail: mpaz@cinvestav.mx.

Resumen

The novel ruthenium complex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{PyImMe})(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHSO}_2)](\text{BF}_4)$ (**5**, PyImMe = 1-methyl-3-(2-pyridil)imidazolylidine) has been synthesised by the 1:1 reaction of potassium butadiensulfinate and $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{PyImMe})(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$ (**4**). Complex **5** has been fully characterised by standard techniques and single crystal X-ray crystallography. As expected the ruthenium centre has an octahedral coordination sphere, where the PyImMe ligand is found in the equatorial plane. The butadiensulfinate ligand is *trans* to the carbene carbon and in the *cis* position to the latter a CH_3CN ligand is observed. The axial positions are occupied by CH_3CN ligands each. The catalytic activity of complexes **4** and **5** was tested in transfer hydrogenation of ketones and alcohol dehydrogenation reactions, however, both complexes showed no activity for both reactions. Moreover ligand substitution reactions were attempted for complex **5**, utilising pyridine and PPh_3 as competing ligands. A higher reactivity was observed for pyridine; however, the reaction did not go to completion.

1. Introducción

Los heteropentadienilos acíclicos son ligantes que han atraído la atención en química organometálica debido a que su química es diferente a la de sus congéneres cíclicos, como es la gran versatilidad de modos de coordinación que pueden adoptar al coordinarse a metales de transición y que pueden estabilizar metales en bajos estados de oxidación.[1,2] Al ser ligantes acíclicos tienen la opción de coordinarse η^1 , η^3 ó η^5 , existiendo una baja barrera de interconversión entre estos modos. Más aún, pueden adoptar diferentes conformaciones (*W*, *S*, *U*, Fig. 1). Además, la introducción de heteroátomos a su estructura, permite el estudio de diferentes tipos de interacciones y diversifica la síntesis y reactividad de los compuestos formados.

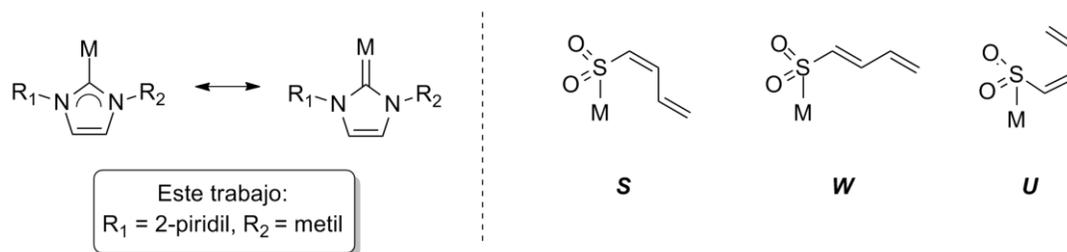


Figura 1. Izquierda: dos posibles estructuras resonantes de complejos metálicos con ligantes NHC derivados de imidazolilidinas. Izquierda: Posibles conformaciones que puede adoptar el ligante butadiensulfonilo al coordinarse η^1 a metales de transición.

Por otra parte, en años recientes, el uso de carbenos *N*-heterocíclicos (NHC, por sus siglas en inglés, Fig. 1), principalmente derivados de sales de imidazolio, en complejos de coordinación ha cobrado relevancia ya que confieren propiedades únicas a los centros metálicos a los que se coordinan[3,4] debido a que el enlace M-C posee un carácter más covalente y puede estabilizar centros metálicos en altos estados de oxidación. Aunado a esto, es posible funcionalizar las distintas posiciones de su estructura, y con ello modificar sus propiedades electrónicas e inducir efectos de tipo estérico y quelato.[4] Algunas de las aplicaciones de complejos Ru-NHC son como agentes citotóxicos,[5] algunos poseen fotoluminiscencia, mientras que otros funcionan como catalizadores en reacciones de oxidación de agua,[6] deshidrogenación de alcoholes[7] y transferencia de hidrógeno.[8] Comparado con otros metales, el rutenio presenta una reactividad moderada en catálisis, lo cual es útil en procesos quimioselectivos.[9]

Considerando lo anterior, en el presente trabajo se planteó la síntesis y caracterización de un complejo mixto de Ru con los ligantes 1-metil-3-(2-piridil)imidazolilidina y butadiensulfonilo. Así mismo se evaluó sus propiedades catalíticas en la reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico y de transferencia de hidrógeno en la benzofenona. Además se llevaron a cabo pruebas de reactividad ante diferentes ligantes.

2. Sección experimental

Los disolventes utilizados fueron secados y desgasificados siguiendo técnicas de laboratorio comunes. La manipulación de las reacciones se llevó a cabo utilizando técnica Schlenk. Los complejos **1**, **2** y **4** fueron sintetizados según la literatura.[6-10] La síntesis de los complejos **3** y **5** será reportada en otra parte.

3. Resultados y discusión

Dos posibles rutas sintéticas fueron concebidas para la síntesis de complejos mixtos de rutenio con ligantes NHC y heteropentadienilos (Ruta 1, Fig. 2). En la primera ruta se utilizó precursores que contenían el fragmento heteropentadienilo ya coordinado al rutenio y un ligante ancla tipo areno ó pentametilciclopentadienilo (Cp*, Fig. 2), sin embargo los rendimientos del complejo mixto deseado fueron muy bajos o nulos. Lo anterior debido a una incompatibilidad con los precursores, como es el carbeno de plata utilizado como agente de transferencia de carbeno (**1**, Fig. 2). Otra forma de obtener complejos de NHC es por la vía del carbeno libre, en la que se utiliza una sal de imidazolio, generalmente halogenuros, y una base fuerte para producir el carbeno *in situ*. Al intentar esta última vía, se observó que el rutenio tenía una gran afinidad para coordinarse al halógeno, en lugar del carbeno libre, obteniéndose como producto principal el complejo de heteropentadienilo y halogenuro coordinados a rutenio (**3**, Fig. 2). Por lo que se decidió tratar la otra ruta sintética posible, es decir utilizar como precursor el complejo de rutenio con el ligante NHC ya coordinado. Así se utilizó el precursor [Ru(PyImMe)(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (PyImMe = 1-metil-3-(2-piridil)imidazolilidina, **4**, Fig. 3) debido a que contiene un ligante NHC quelato que le conferirá más estabilidad a dicho complejo, y se hizo reaccionar con butadiensulfonilo de potasio en nitrometano seco (Ruta 2, Fig. 3) a -30 °C, lográndose aislar exitosamente el complejo mixto deseado en buen rendimiento como un sólido amarillo (**5**, Fig. 3).

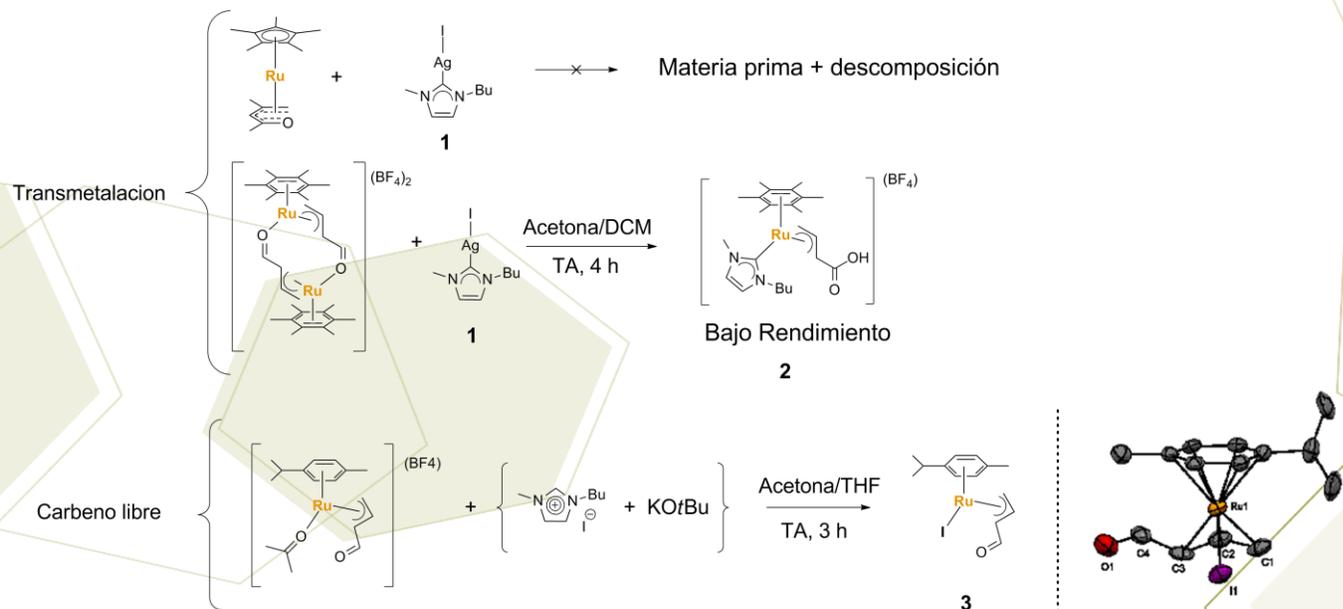


Figura 2. Ruta sintética 1 para la obtención de complejos mixtos de Ru con ligantes NHC y oxobutadienilo y diagrama ORTEP (50 % probabilidad) del complejo **3**.

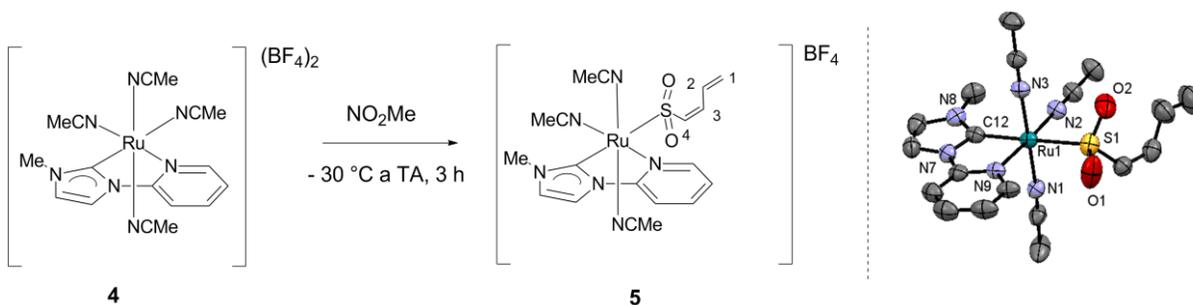


Figura 3. Ruta sintética 2 para la obtención del complejo mixto de Ru con ligantes PyImMe y butadiensulfonilo **5** y su diagrama ORTEP (50 % probabilidad).

La determinación del modo de coordinación y la geometría del ligante butadiensulfonilo $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHSO}_2$ en el complejo **5** (Fig. 3), se realizó con el análisis de los desplazamientos químicos (δ) y constantes de acoplamiento (J) llegando a la conclusión que se encuentra en una conformación *S* y coordinado a través del átomo de azufre de la unidad sulfona ($-\text{SO}_2$). El δ de H(2) en el dieno, se localiza a 7.8 ppm, debido a que interactúa con el oxígeno de la sulfona por medio de un enlace de hidrógeno. Además, el valor de la constante de acoplamiento entre los H(2) y H(3), corresponde a una conformación *trans* ($^3J_{\text{trans}} = 17.3$ Hz). Para la asignación de las señales de RMN de ^{13}C se realizó un experimento de correlación heteronuclear (HETCOR) y corresponden con valores reportados en la literatura para complejos de Ru con dicho ligante en conformación *S*.¹¹ En espectrometría de masas ESI(+) se observó el ión molecular del complejo catiónico en $m/z = 501.0641$ uma y un error de -0.16 ppm. El patrón de fragmentación sugiere que el enlace Ru-NHC es estable. Mientras que en IR es posible observar las bandas de absorción pertenecientes a los estiramientos de los enlaces $\text{Csp}^2\text{-H}$ del dieno a una longitud de onda de $3074\text{-}2918\text{ cm}^{-1}$, a 1618 cm^{-1} se observa la banda del estiramiento $\text{C}=\text{C}$. Las bandas que aparecen a 1133 y 1015 cm^{-1} confirman la presencia del fragmento SO_2 .

Asimismo, se lograron obtener cristales adecuados para difracción de rayos X de cristal único, confirmando la conformación *S* del ligante butadiensulfonilo (Fig. 3) observada en solución. La unidad asimétrica consiste de dos moléculas independientes por simetría, dos tetrafluoroboratos y dos moléculas de nitrometano, uno de los tetrafluoroboratos se encuentra desordeando en dos posiciones en una proporción 1:1. El centro metálico, en ambas moléculas, se encuentra en una esfera de coordinación octaédrica, en la cual el ligante bidentado PyImMe está en el plano ecuatorial, definido arbitrariamente, mientras que en las otras dos posiciones ecuatoriales se encuentran un ligante acetonitrilo, *cis* al carbono carbénico, y el ligante butadiensulfonilo *trans* a este último. Las distancias de enlace en ambas moléculas son idénticas dentro de la incertidumbre. Es de interés observar que las distancias Ru- C_{NHC} (2.028(4) y 2.023(4) Å) y Ru- N_{Py} (2.104(3) y 2.099(3) Å) son más largas en el complejo **5** comparadas con el precursor **4** (1.990(7) y 2.043(5) Å, respectivamente)[6] y en consecuencia las distancias de enlace entre Ru- N_{NCMe} se reducen en el complejo **5**. Por otra parte la distancia de enlace Ru-S en el complejo **5** es más larga que lo observado para el compuesto $[\text{Ru}(\text{HMB})(\text{PMe}_3)(\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHSO}_2)\text{Cl}]$ [11] (HMB = hexametilbenceno) donde el ligante butadiensulfonilo también se coordina η^1 a través del S, 2.387(1) y 2.376(1) vs. 2.2996(11) Å, respectivamente.

La eficiencia catalítica, al 5 % mol, de los complejos **4** y **5** fue evaluada en un modelo de deshidrogenación de alcohol bencílico, empleando dicloroetano como disolvente y *t*-butóxido de potasio en reflujo. Se monitoreó el progreso de la reacción cada media hora durante 5 horas por RMN ¹H. Sin embargo, no se observó la transformación del sustrato. También se probó el posible papel como catalizador (5 % mol) de estos dos complejos en la transferencia de hidrógeno, teniendo como sustrato a la benzofenona y el 2-propanol como donador de H y disolvente en medio básico (10 % KOH) en reflujo. Se encontró que el porcentaje máximo de transformación fue de 9%. La eficiencia prácticamente nula de los complejos **4** y **5** en catálisis se atribuye a que el rutenio, en los dos casos, cuenta con su esfera de coordinación saturada, cuyos ligantes están fuertemente unidos, por lo tanto, no favorece la posibilidad de contar con sitios vacantes, indispensables para actuar como catalizador.

Un hecho interesante que se observó durante las pruebas catalíticas, fue el cambio de coloración gradual de amarillo intenso a verde oscuro originado con la adición de KOH. Por lo tanto, se realizó el experimento de añadir 10 equivalentes de base a **5** en CD₃OD. Se monitoreó por RMN ¹H, encontrando que se originan al menos dos especies predominantes, en las que aparentemente se descoordinan los ligantes MeCN. Previamente, se realizó un experimento con la finalidad de averiguar la estabilidad térmica de **5**. Los resultados indicaron que el complejo es estable a 40 °C al menos por 5 h, sin embargo a partir de 50 °C el complejo descompone en solución. De esta manera, se calentó la solución de **5** + KOH a 40 °C para favorecer a la especie más estable. Después de 20 horas, se obtuvo un espectro complejo donde aún permanecen señales del ligante heteropentadienilo. Probablemente, el complejo Ru-NHC precipita, ya que no se evidencian sus señales. Es más probable que el KOH al ser una base dura reaccione con el grupo sulfona en lugar de con el átomo metálico. Otras pruebas de reactividad realizadas fueron la sustitución de ligantes del complejo **5** ante piridina (Py) y trifetilfosfina (PPh₃). Ambas se analizaron por RMN ¹H. Contrario a lo observado con KOH, las reacciones no procedieron a temperatura ambiente. Después de 1 hora de calentamiento a 40 °C, se observa una transformación de 8.3% con Py y con 5 equivalentes del ligante y tras 20 horas, se obtuvo un nuevo complejo en 43.8%. La reactividad de la PPh₃ fue menor, al observarse un nuevo compuesto en 17.4%, después de 20 h a 40 °C. Podría considerarse que el efecto estérico y el carácter nucleofílico del ligante ejercen un rol importante en el proceso de sustitución de ligantes.

4. Conclusiones

Se probaron dos rutas sintéticas para la síntesis de nuevos complejos mixtos de rutenio con ligantes NHC y heteropentadienilo. Se comprobó que la mejor ruta sintética para obtener estos compuestos es utilizar precursores en los que el ligante NHC se encuentre previamente coordinado al metal antes de incorporar el ligante heteropentadienilo. Así se obtuvo el complejo catiónico **5** en buen rendimiento y caracterizado por RMN ¹H, ¹³C, IR, MS y análisis elemental, en el cual el ligante butadiensulfonilo se encuentra coordinado η^1 vía el átomo de azufre y adopta una conformación *S*.

Los complejos **4** y **5** presentaron nula actividad como catalizadores de las reacciones de deshidrogenación del alcohol bencílico y transferencia de H, bajo las condiciones experimentales empleadas. Además, el complejo **5** mostró una baja reactividad ante PPh₃, moderada ante Py y alta ante KOH y es térmicamente inestable por encima de 50°C.

5. Agradecimientos

Los autores agradecemos al CONACyT por el apoyo económico para realizar este trabajo (Proyectos 128411 y 152280) así como una beca posdoctoral para JO. También agradecemos el apoyo técnico a Patricia Juárez-Saavedra y Marisol Cervantes-Vásquez.

6. Referencias

- [1] Bleeker, J. R. *Organometallics* **2005**, *24*, 5190.
- [2] Paz-Sandoval, M. A.; Rangel-Salas, I. I. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1071.
- [3] Donnelly, K. F.; Petronilho, A.; Albrecht, M. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1145.
- [4] Mercks, L.; Albrecht, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1903.
- [5] Adhireksan, Z.; Davey, G. E.; Campomanes, P.; Groessel, M.; Clavel, C. M.; Yu, H.; Nazarov, A. A.; Yeo, C. H. F.; Ang, W. H.; Dröge, P.; Rothlisberger, U.; Dyson, P. J.; Davey, C. A. *Nat Commun* **2014**, *5*.
- [6] Bernet, L.; Lalrempuia, R.; Ghattas, W.; Mueller-Bunz, H.; Vigara, L.; Llobet, A.; Albrecht, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8058.
- [7] Leigh, V.; Carleton, D. J.; Olguin, J.; Mueller-Bunz, H.; Wright, L. J.; Albrecht, M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8054.
- [8] DePasquale, J.; Kumar, M.; Zeller, M.; Papish, E. T. *Organometallics* **2013**, *32*, 966.
- [9] Grosselin, J. M.; Mercier, C.; Allmang, G.; Grass, F. *Organometallics* **1991**, *10*, 2126.
- [10] Catalano, V. J.; Etogo, A. O. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6041.
- [11] de la Cruz-Cruz, J. I.; Paz-Sandoval, M. A. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *791*, 107.

Estudio comparativo de la reactividad de complejos carbonílicos de Re y Mn frente a tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio y trifenilfosfito

Capulín-Flores, Liliana^{1(a)}; Zúñiga-Villarreal, Noé^{1(b)}

¹Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, C.P. 04510, México, D.F.

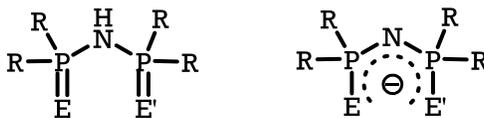
e-mail (a): lilianacapulin@gmail.com; e-mail (b): zuniga@unam.mx

Resumen

Se llevó a cabo la obtención de los complejos *fac*-[M(CO)₃{P(OPh)₃}{Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S}] (M = Mn, Re) a través de cuatro rutas de síntesis. La primera ruta, denominada ruta A, consistió en la formación del precursor [M(CO)₄{Ph₂P(S)NP(S)PPh₂-κ²,S}] (M = Mn, Re;) y su posterior reacción con P(OPh)₃. Las rutas nombradas como B y B' partieron de la formación de los precursores [MBr(CO)₄{P(OPh)₃}] (M = Mn, Re) y [MBr(CO)₃{P(OPh)₃}₂] y su subsecuente reacción con K[N(SPPH₂)₂]. Finalmente, la ruta C, designada también 'one-pot' se llevó a cabo haciendo reaccionar [MBr(CO)₅] (M = Mn, Re) frente a P(OPh)₃ y K[N(SPPH₂)₂]. Las principales diferencias entre los cuatro métodos propuestos fueron los tiempos de reacción y rendimientos. Por otro lado, la ruta 'one-pot' permitió estudiar la influencia del medio de reacción en la expresión de los poderes nucleofílicos de los ligantes involucrados; se encontró que en medios polares el imidodifosfinato [N(SPPH₂)₂] resultó ser el nucleófilo más fuerte, mientras que en medios no polares el P(OPh)₃ fue el más nucleofílico. Precursores y productos fueron caracterizados por los métodos espectroscópicos y espectrométricos convenientes.

1. Introducción

Los aniones de fórmula general [R₂(E)PNP(E)R₂]⁻ conocidos como dicalcogenoimidodifosfinatos (R = alquilo, arilo, E = S, O, Se) y dicalcogenoimidodifosfonatos (R = alcóxilo, aroxilo, E = S, O, Se), son ligantes versátiles, formalmente derivados de sus correspondientes bis(fosfinil)- y bis(fosforil)imidas R₂(E)PNHP(E)R₂ por desprotonación. Es así que la forma protonada de estos aniones también se denomina ácido tetraorganodicalcogenoimidodifosfínico (véase figura 1). [1]



R = alquilo, arilo, alcoxilo, aroxilo
E = O, S, Se
E' = O, S, Se

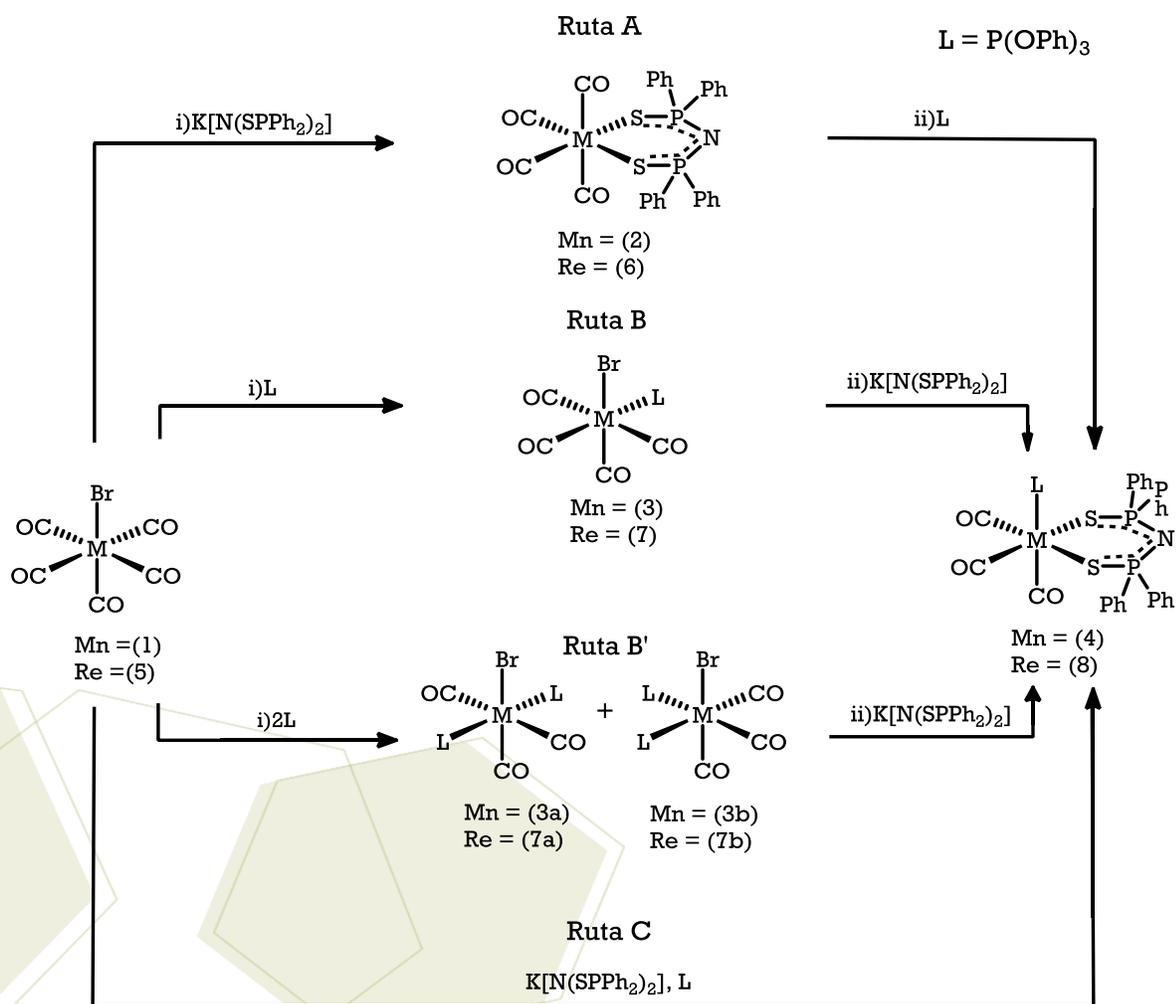
Figura 11

La desprotonación de la forma ácida puede llevarse a cabo fácilmente con el uso de diversas bases; las más comunes son alcóxidos alcalinos que permiten la formación de la sal correspondiente. Estas sales se han utilizado tanto en química de coordinación como en organometálica para la formación de compuestos en los cuales el imidodifosfinato se encuentra coordinado de forma bidentada al centro metálico. Se han reportado complejos organometálicos que contienen al ligante aniónico con varios metales de transición, en el caso de los compuestos carbonílicos se conocen principalmente con Re y Mn, sintetizados por nuestro grupo de investigación. El primer complejo carbonílico de Mn(I) conocido fue el $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\}][2]$ producto de la reacción de metátesis entre $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ y el $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$. Posteriormente se informó la síntesis del complejo análogo con Re(I): $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\}][3]$. En ambos complejos el ligante aniónico se une al metal de forma bidentada a través de los átomos de azufre llevando a la formación de un metalacido de seis miembros el cual puede presentar distintas conformaciones.

Los complejos tipo $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{PPh}_2\}]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}; \text{E} = \text{S}, \text{Se}$) fueron utilizados como precursores en la síntesis de otros compuestos organometálicos. En el caso del imidodifosfinato de azufre sólo se conoce el estudio de reactividad de $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\}]$ frente a las bases de Lewis neutras: PPh_3 , PMePh_2 , PMe_2Ph , y PMe_3 . Se propusieron tres rutas de síntesis partiendo de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ modificando el orden de adición de los ligandos: PR_3 y $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ obteniéndose los compuestos tipo: $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L})\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S}\}][4]$. La ruta más eficiente fue aquella en la que el orden de adición fue: 1) $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ para generar el precursor $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\}]$, y finalmente 2) PR_3 , para dar el producto final. El estudio de estas rutas mostró que en el caso del método A la rapidez de reacción tiene una dependencia directa con el poder nucleofílico de la fosfina involucrada. Con respecto a Mn(I), el único estudio que se conoce es el realizado con fosfinas y el derivado selenado del PNP: $\text{K}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$. Las fosfinas utilizadas fueron PPh_3 , PMePh_2 y $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ y se obtuvieron complejos tipo $[\text{Mn}(\text{CO})_{4-x}(\text{L})\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-Se}\}][5]$.

Interesados en extender los estudios de reactividad de los complejos formados a partir de $[\text{MBr}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$), $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ y bases de Lewis neutras, y considerando las investigaciones realizadas sobre estos sistemas cuando se hacen reaccionar con el ligante PNP y fosfinas mono- y bifuncionalizadas, se decidió evaluar el efecto en la reactividad cuando se intercambia la función PR_3 por $\text{P}(\text{OR})_3$. Los fosfitos $\text{P}(\text{OR})_3$ a diferencia de las fosfinas PR_3 , poseen propiedades electrónicas distintas, ya que cuando se encuentran unidos a un centro metálico su efecto de aceptación π parece ser el predominante sobre la

donación σ . Adicionalmente a las propiedades electrónicas, las propiedades estéricas de $P(OPh)_3$ resultaron relevantes para este estudio. Es así que, mediante el estudio de las cuatro rutas de síntesis mostradas en el esquema 1 se pretende evaluar la influencia del metal y el tipo de ligante en la obtención de los complejos $[M(CO)_3\{P(OPh)_3\}\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S\}]$.



Esquema 2. Rutas de síntesis

2. Sección experimental

Los disolventes empleados se secaron con los métodos descritos en la literatura. La clorodifenilfosfina $[PPh_2Cl]$ y el hexametildisilazano $[NH(SiMe_3)_2]$ se purificaron mediante destilación a presión reducida. El bromopentacarbonilrenio(I) $[ReBr(CO)_5]$, bromopentacarbonilmanganeso(I)

[MnBr(CO)₅], el trifenilfosfito [P(OPh)₃], el terbutóxido de potasio [(CH₃)₃COK] y el azufre elemental no requirieron de previa purificación. Todos los procedimientos fueron realizados mediante línea doble de vacío-nitrógeno y técnicas Schlenk.

- **Ruta A.** i) Síntesis de (2) y (6). Estos procedimientos ya han sido reportadas por nuestro grupo de investigación con anterioridad, por lo que se siguieron los pasos descritos en los artículos que se encuentran referenciados.[2],[3]. ii) Síntesis de (4) a partir de (2). Se hicieron reaccionar 0.045 g (0.07 mmol) de (2) en 100 mL de tolueno. Se mantuvo la temperatura de reacción aproximadamente en 50°C y fueron añadidos 0.02 mL (0.07 mmol) de P(OPh)₃. La reacción se mantuvo a dicha temperatura por 30 min y posteriormente se evaporó el disolvente. Se obtuvo un aceite de color amarillo, del cual se extrajo el producto con hexano. ii) Síntesis de (8) a partir de (6). Se hicieron reaccionar 0.095 g (0.11 mmol) de (6) y 0.03 mL (0.11 mmol) de P(OPh)₃ en 150 mL de tolueno. La mezcla de reacción se llevó a calentamiento a reflujo durante 45 minutos. Posteriormente se dejó enfriar la disolución y se procedió a evaporar el disolvente, obteniéndose un sólido color ligeramente rosáceo, el cual fue lavado con hexano frío. El sólido se secó a vacío.
- **Ruta B.** i) Síntesis de (3). Se preparó una disolución de (1) (0.298 g, 1.08 mmol) en 200 mL de ciclohexano manteniendo una temperatura de aproximadamente 50°C, se añadieron 0,3 mL de P(OPh)₃ (0.332 g, 1.08 mmol). Después de mantener dicha temperatura por 1.5 h, se procedió a evaporar el disolvente. Se obtuvo un aceite de color amarillo, del cual se extrajo el producto con hexano. ii) Síntesis de (4) a partir (3). Se hicieron reaccionar 0.100 g de (3) y 0.087 g de K[N(SPPH₂)₂], los cuales fueron disueltos en 150 mL de tolueno. La mezcla de reacción se llevó a calentamiento bajo condiciones de reflujo durante 1.2 h. Posteriormente, fue filtrada con celita. Se evaporó la disolución obteniéndose un aceite de color amarillo, al cual se le añadieron 5 mL de hexano frío, observando la precipitación de un sólido de color amarillo, el cual fue lavado con hexano frío. i) Síntesis de (7). Se hicieron reaccionar 0.301 g (0.74 mmol) de (5), los cuales fueron disueltos en 200 mL de tolueno. La disolución se calentó con agitación constante hasta alcanzar 80°C. Manteniéndose a esa temperatura se añadieron 0.19 mL (0.74 mmol) de P(OPh)₃. Pasados 40 minutos se retiró la mezcla de reacción del calentamiento. Se evaporó el disolvente, obteniéndose un aceite de color amarillo. El producto se extrajo con hexano. ii) Síntesis de (8) a partir de (7). Se hicieron reaccionar 0.127 g (0.18 mmol) de (7) y 0.089 g (0.18 mmol) de K[N(SPPH₂)₂], los cuales fueron disueltos en 100 mL de tolueno. La reacción se mantuvo a reflujo durante 2 h. Al finalizar el reflujo la mezcla de reacción fue filtrada con celita. Se evaporó la disolución obteniéndose un aceite de color ligeramente café. Se obtuvo el producto realizando una extracción con hexano/CH₂Cl₂.
- **Ruta B'.** i) Síntesis de (3a) y (3b). Se hicieron reaccionar 0.301 g (1.09 mmol) de (1) con 0.6 mL (2.2 mmol) de P(OPh)₃ en 200 mL de ciclohexano. La mezcla de reacción se llevó bajo calentamiento a reflujo durante 1.5 h. Posteriormente, se evaporó el disolvente, obteniéndose un polvo de color amarillo, el cual fue lavado con hexano seco. ii) Síntesis de (4) a partir de (3a) y (3b). Se hicieron reaccionar 0.100 g (0.12 mmol) de la mezcla de (3a) y (3b) con 0.058 g (0.12 mmol) de K[N(SPPH₂)₂], los cuales fueron disueltos en 150 mL de tolueno. La mezcla de reacción se llevó a reflujo por 1.4 h. La disolución se filtró con celita. Se evaporó el disolvente, obteniéndose un aceite de color amarillo. El producto se extrajo con hexano. i) Síntesis de (7a) y (7b). Se hicieron reaccionar 0.500 g (1.2 mmol) de (1) con 0.65 mL (1.2 mmol) de P(OPh)₃. Se llevó la mezcla de

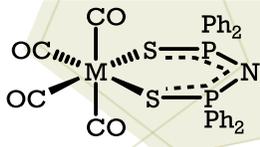
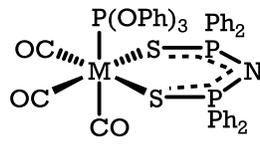
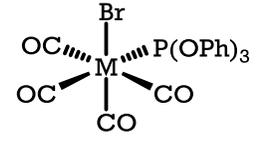
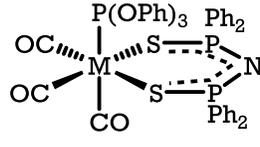
reacción a reflujo de tolueno durante 3 h. Se evaporó el disolvente y el producto fue lavado con hexano. ii) Síntesis de (8) a partir de (7a) y (7b). Se hicieron reaccionar 0.301 g (0.31 mmol) de (7a) y (7b) y 0.151 g (0.31 mmol) de $K[N(SPh)_2]$, los cuales fueron disueltos en 200 mL de tolueno. La reacción se llevó a calentamiento bajo reflujo de tolueno por 3 h, se filtró con celita y se evaporó el disolvente obteniéndose un aceite de color ligeramente café. Se extrajo el producto con una mezcla hexano/ CH_2Cl_2 .

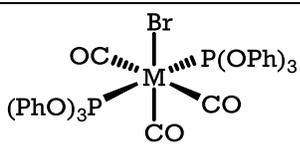
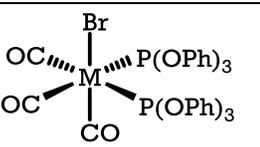
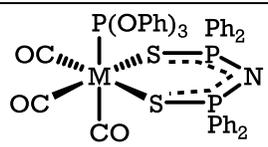
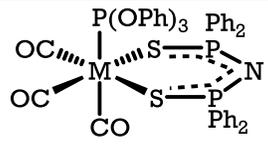
- **Ruta C: Reacción 'one-pot'**. i) Síntesis de (4) a partir de $K[N(SPh)_2]$ y $P(OPh)_3$. Se pesó una cantidad equimolar de (1) (0.106 g, 0.382 mmol), $K[N(SPh)_2]$ (0.186 g, 0.382 mmol) y $P(OPh)_3$ (0.1 mL, 0.118 g, 0.382 mmol). Lo anterior fue disuelto en 150 mL de tolueno. La mezcla de reacción se llevó a condiciones de reflujo durante 40 minutos. Posteriormente, se enfrió y se filtró con celita. Se evaporó la disolución, obteniéndose un aceite de color amarillo. Se extrajo el producto con hexano. i) Síntesis de (8) a partir de $K[N(SPh)_2]$ y $P(OPh)_3$. En un matraz bola de 250 mL fueron añadidos 0.3111 g de (5) (0.765 mmol), 0.373 g de $K[N(SPh)_2]$ (0.765 mmol) y 0.2 mL de $P(OPh)_3$ (0.765 mmol), los cuales fueron disueltos en 200 mL de tolueno. La reacción se llevó a calentamiento bajo condiciones de reflujo durante 4 h. Posteriormente, la mezcla fue filtrada con celita, obteniéndose una disolución de color transparente. Se evaporó el disolvente, quedando un aceite de color café. A este aceite se le añadió hexano y se mantuvo la disolución en agitación por una hora, lo que condujo a la precipitación de un sólido. Este sólido se lavó con hexano.

3. Resultados y discusión

La siguiente tabla resume los rendimientos de reacción que se obtuvieron en cada una de las rutas propuestas para cada uno de los sistemas:

Tabla 1

Ruta A, rendimiento global: Mn = 41%; Re = 81%	
 <p>Mn = 74%; Re = 98%</p>	 <p>Mn = 56%; Re = 83 %</p>
Ruta B, rendimiento global: Mn = 44%; Re = 40%	
 <p>Mn = 93%; Re = 76%</p>	 <p>Mn = 48%; Re = 53%</p>

Ruta B', rendimiento global: Mn = 52%; Re = 50%		
 Mn = 3%; Re = 22%	 Mn = 82%; Re = 66%	 Mn = 61%; Re = 58%
Ruta C, rendimiento global: Mn = 40%; Re = 80%		
 Mn = 40%; Re = 80%		

Como puede verse, la mejor ruta para obtener el producto de Mn (4) es la ruta B, en el caso del compuesto con Re (8), las rutas más adecuadas para formarlo son la ruta A y la ruta C. Parece ser que el paso que disminuye el rendimiento en el caso de los métodos conformados por dos pasos sintéticos es el segundo, ya que la síntesis de los precursores se logra con rendimientos superiores al 70%.

Todas las rutas para ambos sistemas se monitorearon por espectroscopía de IR observando un comportamiento similar para los dos metales, en las cuales siempre se obtuvo el producto de interés con una estereoquímica facial. En el caso de la ruta B, se observó que el ataque del imidofosfinato al precursor $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OPh})_3\}]$ no condujo directamente a la formación de $[\text{M}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OPh})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-S}\}]$ $[\text{M} = \text{Mn}, (4); \text{Re}, (8)]$ ya que se tiene evidencia espectroscópica de la presencia del compuesto $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\}]$ $[\text{M} = \text{Mn}, (2); \text{Re}, (6)]$. En el caso de la ruta B', el ataque del imidofosfinato a la mezcla de isómeros permitió obtener el producto de interés con una isomería facial, con lo que se concluyó que el ataque del imidodifosfinato es estereoselectivo. El estudio de la ruta C o 'one-pot' permitió evaluar los poderes nucleofílicos relativos de $\text{P}(\text{OPh})_3$ y $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$, en el caso de su análisis por espectroscopía de IR se observó que se tiene la presencia de los mismos complejos observados en la ruta B, por lo que se sugiere que nucleófilo más fuerte en medios no polares es el $\text{P}(\text{OPh})_3$, es así que se propone que tanto la ruta B como la C se llevan a cabo con mecanismos de reacción similares. Para el sistema con Re también se monitoreó la reacción mediante RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mediante dos medios de reacción diferentes: a) benceno- d_6 y b) mezcla benceno- d_6 -DMSO- d_6 . En el caso a) se observó un comportamiento análogo al de la ruta B, sin embargo en el caso b) se tuvo un curso de reacción similar al de la ruta A.

4. Conclusiones

Todas las rutas permiten obtener el producto objetivo, la principal diferencia entre ellas es el rendimiento de reacción. Tanto Re como Mn presentan comportamientos análogos de reactividad en cada uno de los métodos. Las rutas B y C parecen seguir un curso de reacción similar. Con respecto a la ruta B' el ataque del imidodifosfinato a la mezcla de precursores difosforados es estereoselectivo. Finalmente, con respecto a la ruta C, se observó que en un medio de reacción no polar el nucleófilo más fuerte es el $P(OPh)_3$, por el contrario, si se aumenta la polaridad del medio el mejor nucleófilo será el imidodifosfinato.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACyT por la beca de maestría 289028 y la beca de proyecto CONACyT CB2009/131329.

6. Referencias

- [1] McCleverty, J. A.; Meyer, T.J.; *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 1, **2005**, 352.
- [2] Zúñiga-Villarreal, N.; Silvestru, C.; Reyes-Lezama, M.; Hernández-Ortega, S.; Álvarez-Toledano, C. J. *Organomet. Chem.* **1995**, 496, 169–174.
- [3] Rodríguez-Palacios, R.; Reyes-Lezama, M.; Márquez-Pallares, L.; Lemus-Santana, A. A.; Sánchez-Guadarrama, O.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *Polyhedron* **2010**, 29, 3103–3110.
- [4] Sánchez-Guadarrama, O.; Reyes-Lezama, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 706-707, 135–139.
- [5] Zúñiga-Villarreal, N.; Germán-Acacio, J. M.; Lemus-Santana, A. A.; Reyes-Lezama, M.; Toscano, R. A. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2827–2832.

Modificación química de gases atmosféricos por medio de cúmulos de hierro y cobalto con posibles aplicaciones en el desarrollo de una hoja artificial.

Reyes-López, Ottmar¹; Rosales-Hoz, María del Jesús²; Calderón-Benavides, Hector³

¹UPIITA-IPN. Av. Instituto Politécnico Nacional 2580, Col. Barrio la Laguna Ticomán, México D.F. C.P. 07340.

²Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, México D.F. C.P. 07000

³ESFM-IPN. Av. Instituto Politécnico Nacional Edificio 9, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, C.P. 07738, México, Distrito Federal.

e-mail: oreyesl@ipn.mx.

Resumen

En este trabajo se reportan los resultados preliminares en la obtención de análogos artificiales de sistemas enzimáticos basados en arreglos dinucleares de hierro. El estudio de estos compuestos tiene por intención contribuir en el desarrollo de dispositivos para la fotosíntesis artificial, como una alternativa para generar fuentes de energía limpias y renovables a través de la oxidación de la molécula de agua y la consecuente generación de hidrógeno. Con la finalidad de estabilizar cinéticamente a los compuestos, se ha propuesto que estos contengan en la estructura ligantes tiolato puente sobre la estructura base del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, para luego provocar una polarización en el enlace Fe-Fe por medio de diversas bases de Lewis, como la bipyridina, fenantrolina y trifenilfosfina. Aunque aún está en curso la determinación de las propiedades químicas de las especies generadas, se reportan algunos de los datos concernientes a la caracterización espectroscópica de los compuestos $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3(\mu\text{-SPh})_2$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5\text{F})_2$ y $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2$, que incluye algunos estudios para la determinación de equilibrios conformacionales.

1. Introducción

En años recientes se ha planteado la posibilidad de desarrollar la fotosíntesis artificial como una alternativa para generar fuentes de energía limpias y renovables [1 - 3], las metodologías para lograrlo son muy variadas, pero prácticamente todas están encaminadas a la imitación del "complejo de evolución de oxígeno" (CEO) para producir la oxidación de la molécula de agua y la consiguiente generación de huecos y electrones. Algunos estudios han planteado la posibilidad de imitar la acción de algunas enzimas como las Fe-hidrogenasas, propias de algunas bacterias, en las que se estima que la parte reactiva es un arreglo dinuclear de átomos de hierro [4, 5]. la intención de este trabajo es la de sintetizar análogos de estos sistemas enzimáticos para su implementación futura en una hoja artificial.

Es posible que la actividad catalítica reside en el hecho de provocar la aparición de un hidruro terminal localizado sobre uno de los átomos de hierro de la estructura, mismo que se vería favorecido al provocar cierta polarización del enlace Fe-Fe. Esto podría verse adicionalmente acentuado si se introduce un ligante que sea buen electrodonador en uno de los centros metálicos. Con esa intención se han comenzado a preparar derivados del nonacarboniltrihierro con una estructura tipo mariposa, en la que se han introducido ligantes tiolato con diferentes grados de donación σ y aceptación π (estos tienen sobre todo la función de mantener la integridad del sistema dinuclear), para luego intentar la sustitución de un ligante carbonilo por otro ligante electrodonador, como pueden ser fosfinas y aminas.

2. Sección experimental

Todas las reacciones se han llevado a cabo bajo atmósfera inerte de nitrógeno gaseoso, utilizando técnicas Schlenk. Los disolventes empleados fueron despojados de trazas de humedad. Los productos fueron separados empleando sílica gel 230-400. Una vez puros, los productos son relativamente estables y en algunos casos fue posible manipularlos en contacto con el aire, por ejemplo para efectuar la difracción de rayos X. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos con un equipo Perkin-Elmer FT-IR 16F PC, mientras que la resonancia magnética nuclear con equipos Jeol ECA-500 (^1H , 500 MHz; ^{13}C 125.76 MHz, ^{31}P 161.8 MHz), usando CDCl_3 ó CD_2Cl_2 como disolventes y TMS como referencia externa. La espectrometría de masas fue llevada a cabo empleando un equipo Agilent LC/LCMSD modelo 1969A con detector de tiempo de vuelo y ionización por electrospray (ESI-TOF).

3. Resultados y discusión.

El esquema de reacción para la obtención de materias primas se muestra en la figura 1, todas las reacciones procedieron bajo condiciones suaves (hexano y temperatura ambiente) para dar como producto mayoritario al compuesto tipo "mariposa", en el que se han integrado a la estructura dinuclear dos ligantes tiolato (aún cuando se disminuye la proporción estequiométrica del ligante). Sólo ha podido aislarse al producto monosustituído en la reacción con el ligante Ph-SH, pero este se obtiene sólo en trazas y descompone rápidamente.

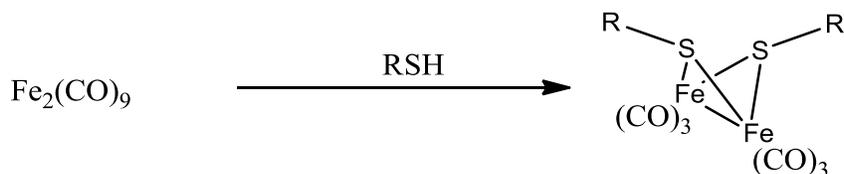


Figura 1. Esquema de reacción para la obtención de derivados disustituídos, con R = $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ y $-\text{C}_6\text{F}_5$.

Con la finalidad de provocar polarización del enlace Fe-Fe se hicieron reacciones exploratorias entre el $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})_2$ y ligantes bidentados como la fenantrolina y la bipyridina. Las reacciones parecen estar gobernadas por la termodinámica en la forma del efecto quelato, de tal suerte que los productos de reacción son derivados de la descomposición del sistema dinuclear de hierro. De estos, ha sido identificado el compuesto mononuclear $\text{Fe}_2(\text{phen})_3\text{Cl}_2$, que al parecer fue producido a partir de la solvólisis con el medio de reacción.

Con la intención de minimizar los productos de descomposición del sistema dinuclear, los compuestos tipo mariposa fueron puestos en presencia de un equivalente de trifenilfosfina, y se obtuvieron los derivados $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3(\mu\text{-SPh})_2$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5\text{F})_2$ y $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2$, es decir; el producto monosustituído en todos los casos. La resonancia magnética nuclear revela que los compuestos presentan un comportamiento dinámico en el que parecen coexistir por lo menos dos conformeros, pero hasta el momento no es concluyente si estos se deben al intercambio entre posiciones axial y ecuatorial de la fosfina o a la inversión del par electrónico libre sobre los átomos de azufre, que daría por resultado el intercambio entre los isómeros *syn-anti* y *anti-anti*.

En el estado sólido, los compuestos $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3(\mu\text{-SPh})_2$ y $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5\text{F})_2$ presentan un ligero sesgo en uno de los anillos unidos al átomo de azufre, de modo que coincide cara a cara con uno de los fenilos de la fosfina, posiblemente a causa de una interacción entre nubes π , como se muestra en la figura 2.

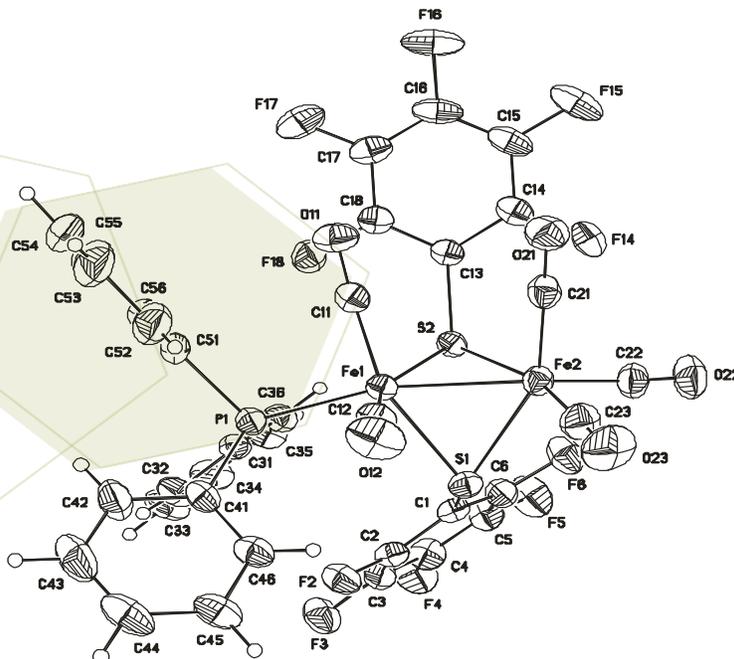


Figura 2. ORTEP del compuesto $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2$.

4. Conclusiones

La aparición de derivados mononucleares como el compuesto $\text{Fe}(\text{phen})_3\text{Cl}_2$ puede deberse a efectos termodinámicos importantes como el efecto quelato, por lo que resulta importante la correcta selección de ligantes, que sean buenos electrodonadores, pero que no promuevan la fragmentación de la estructura. En este sentido las fosfinas pueden ser buenos candidatos, sin embargo, será necesario modular las características sigma-donador/pi-aceptor para alcanzar las diferencias en la polaridad y la estabilidad estructural deseadas.

5. Agradecimientos

Ana Lilia Carrasco González, Instituto Politécnico Nacional, CONACyT y Cinvestav

6. Referencias

- [1] Han Z., Tongxiang F., Di Z., *Chem. Cat. Chem*, **2011**, 3, 513 – 528.
- [2] Michl J, Albinsson B., *Nature Chem.*, **2011**, 3, 268-269
- [3] Nocera D. *Accounts of chemical research*. **2012**, No. 5, 45, 767–776.
- [4] Carroll M., Barton B., Rauchfuss T. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9554–9563
- [5] Tard C., Pickett C. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2245–2274.

Compuestos tetranucleares de rutenio, conteniendo ligantes piridina y fosfina

Carrasco-González, Ana Lilia¹; Rosales-Hoz, Ma. del Jesús¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, San Pedro Zacatenco, Del. Gustavo A. Madero, C.P 7000, D. F., México

e-mail: carrasco@cinvestav.mx.

Resumen

La reacción del compuesto tetranuclear $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (1) con el ligante piridina [Py], da como resultado la sustitución de carbonilos, generando los compuestos mono- y disustituido, $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}\text{Py}]$ (2) y $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}\text{Py}_2]$ (3), en donde se observa que la sustitución del segundo ligante Py, se produce en el mismo átomo metálico de rutenio [1]. Por otro lado y de forma separada, se hacen reaccionar los compuestos (1) y (2) con el ligante fosfina $[\text{Me}_2\text{PPh}]$ produciéndose en ambas reacciones el compuesto monosustituido $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}\text{Me}_2\text{PPh}]$ (4) [2]. La reacción del compuesto (1) con el ligante fosfina $[\text{Me}_2\text{PPh}]$, empleando Py como disolvente presumiblemente genera un compuesto trisustituido por dos ligantes Py y un ligante $[\text{Me}_2\text{PPh}]$ (5). Cabe mencionar que la completa caracterización del compuesto (5) aún se encuentran en proceso y se espera la resolución de su estructura cristalina.

1. Introducción

El estudio de las reacciones de sustitución de carbonilos en cúmulos metálicos de rutenio con ligantes hidruro, como es el compuesto $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$, se genera debido a su potencial aplicación en reacciones de hidrogenación. Rosales-Hoz y colaboradores [1,2,3] han sintetizado compuestos con hasta tetrasustitución de carbonilos, por ligantes amina y fosfina, lo que indica la posibilidad de propagar una estructura en diferentes direcciones, empleando metales de transición con ligantes piridínicos [4], figura 1 y con ligantes de fósforo [5], para la formación de redes supramoleculares.

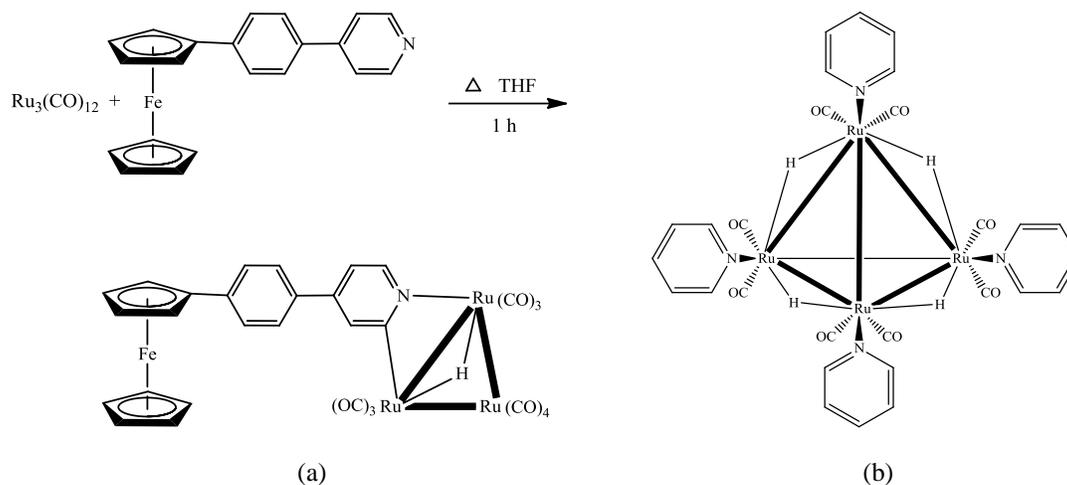


Figura 1.

1.1 Antecedentes

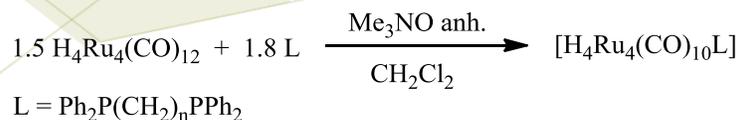
La síntesis del cúmulo tetranuclear $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$, se lleva a cabo mediante la técnica descrita en la literatura [6], por hidrogenación del compuesto $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Los métodos de activación empleados [2] para sustituir grupos CO por fosfinas y aminas, son:

Activación térmica:

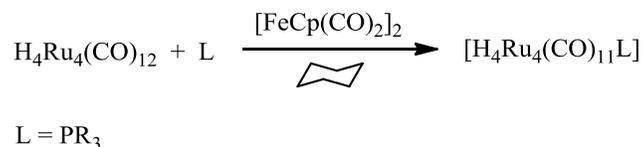
Las reacciones térmicas del $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ con bases de Lewis (L) [7] frecuentemente generan una mezcla de productos de sustitución $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n]$

Activación química:

Con Me_3NO . Este es un método muy usual en activación de cúmulos metálicos, ya que el desplazamiento de CO se da bajo condiciones suaves:



Aime y col. reportaron la activación química con $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$



Cúmulos metálicos con ligantes nitrógeno y fósforo.

Existen estudios de reacciones de cúmulos de osmio y rutenio [8] con ligantes Py, en donde se observa que la tendencia de éste ligante es formar productos de orto-metalación, termodinámicamente más estables que los compuestos de sustitución.

Rosales-Hoz y col., observaron productos de sustitución y de orto-metalación en compuestos de rutenio con Py y Py sustituidas [1, 3] por métodos de activación química con Me_3NO y activación térmica en THF.

2. Sección experimental

Técnicas generales.

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno. Los reactivos utilizados son de alta pureza. Los disolventes además fueron secados y destilados bajo atmósfera de nitrógeno, siguiendo procedimientos estándar. La separación, purificación y el monitoreo de las reacciones se realizó mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice Merck 230-400 mallas, así como placas de gel de sílice Merk 60 F₂₅₄ de 20 X 20 cm y de 0.02 X 2 mm de espesor.

Reacción de $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ con ligantes Py y $[\text{Me}_2\text{PPh}]$

Metodología 1

En un matraz bola provisto de agitación magnética y atmósfera de nitrógeno, se colocaron 0.1 g (0.13 mmol) del cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ disuelto en 60 ml de THF y se le adicionaron 0.2 ml del ligante Py (0.1974 g, 2.5 mmol). La mezcla de reacción se calentó a temperatura de reflujo durante 1 h, observándose un cambio de coloración de amarillo a café ámbar, se lleva a sequedad a presión reducida. La mezcla de reacción, que contiene al compuesto monosustituido, se disuelve en 30 ml de cloruro de metileno y se conecta a un embudo de adición a presión igualada, el cual debe contener la solución de $\text{Me}_3\text{NO}/\text{MeCN}$ (2.5 equivalentes de Me_3NO disueltos en 8 ml de MeCN), que se adiciona gota a gota durante aproximadamente 30 min. Al momento de iniciar el goteo de la solución, se adiciona también 1 equivalente de $[\text{Me}_2\text{PPh}]$. Al término de los 30 min., se evapora la mezcla de reacción y se pasa por una pequeña columna de percolado usando cloruro de metileno como eluyente. Se lleva a sequedad a presión reducida.

Metodología 2

En un matraz bola provisto de agitación magnética y atmósfera de nitrógeno, se colocaron 0.1 g (0.13 mmol) del cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ disuelto en 30 ml de ciclohexano seco y se le adicionaron 0.006 g de $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (0.015 mmol), ésta suspensión se introduce en un baño de ultrasonido a temperatura

ambiente, durante 10 min., se observa una coloración amarillo ámbar, se programa el baño a 42° C y se adicionan 27 μl de $[\text{Me}_2\text{PPh}]$. Se deja reaccionar en ultrasonido durante 2 h, la solución cambia a rojo marrón. Se lleva a sequedad a presión reducida. Se purifica en columna con una mezcla de disolventes hexano: CH_2Cl_2 (70:30). Se observan 4 productos. La segunda fracción contiene al compuesto monosustituido del ligante $[\text{Me}_2\text{PPh}]$ (4). Por otro lado, se pesaron 2.5 equivalentes de Me_3NO y se disolvieron en 8 ml de MeCN. Se disuelven 0.0744 g del compuesto $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}\text{Me}_2\text{PPh}]$ (4) en 30 ml de ciclohexano seco y se adicionan 11 μl (0.13 mmol) de Py, se lleva a temperatura de reflujo durante 8 h. Se observa un precipitado café. Se lleva a sequedad a presión reducida.

Metodología 3

En un matraz bola provisto de agitación magnética y atmósfera de nitrógeno, se colocaron 0.1 g (0.13 mmol) del cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (1) disuelto en 10 ml de Py anhidra, se agita a temperatura ambiente durante 10 min., se observa un cambio de coloración de amarillo a naranja intenso, se adicionan 19 μl (0.13 mmol) de $[\text{Me}_2\text{PPh}]$, se deja reaccionar durante 1 h, al paso de 10 min., la coloración cambia de naranja a rojo intenso. Se evapora parcialmente la Py y se deja en refrigeración. Se observan al menos 4 fracciones, en una mezcla de disolventes hexano:cloruro de metileno (60:40).

3. Resultados y discusión

El cúmulo tetranuclear de rutenio $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (1) fue estudiado en reacciones de sustitución de grupos carbonilos por moléculas de Py y $[\text{Me}_2\text{PPh}]$. En la primera parte de la metodología 1, se observa la formación de los compuestos mono- y disustituido (2) y (3), la separación de ambos compuestos se realizó mediante cromatografía en columna, empleando como eluyente una mezcla de hexano:cloruro de metileno (30:70) [1]. Cabe mencionar que para la segunda parte de la metodología 1, la adición de $[\text{Me}_2\text{PPh}]$, se realizó “insitu”, al término de ésta, se hicieron 3 lavados con hexano frío, y se observó la formación de al menos tres productos, separados por cromatografía en columna con una mezcla de eluyentes hexano:cloruro de metileno (60:40), de los cuales solo fue posible la caracterización del compuesto más abundante que dio por resultado el compuesto (4).

Con la finalidad de observar el comportamiento del compuesto $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}\text{Me}_2\text{PPh}]$ (4) frente al ligante Py, se llevó a cabo su síntesis y caracterización, mediante la metodología 2. Una vez aislado el compuesto (4) se hizo reaccionar en un principio con 1.5 equivalentes de Py, a reflujo de ciclohexano por 2 h, sin presentar presentar reacción, por lo que se adicionaron 3.5 equivalentes más de Py, continuando el reflujo de ciclohexano por 6 h, después de lo cual, se observa un precipitado café, que presenta tres señales simples en RMN de fósforo. En cromatografía de capa fina se observan al menos 4 fracciones diferentes, dos de ellas corresponden a materia prima (1) y (4), no se ha logrado aislar de forma adecuada las otras dos fracciones (amarillo-naranja), para su completa caracterización.

La reacción de $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (1), con 1 equivalente de fosfina $[\text{Me}_2\text{PPh}]$, empleando a la amina Py como disolvente, muestra una sola señal simple en RMN de fósforo, así como una sola señal en protón, en la zona de hidruros. En cromatografía de capa fina, con hexano:cloruro de metileno (60:40) como mezcla eluyente, logran observarse 7 fracciones diferentes, se presume que al menos 4 de ellas deben ser compuestos orgánicos.

Debido a la presencia de amina, no ha sido posible aislar y caracterizar de forma significativa cada una de las fracciones, sin embargo, se presume que la fracción 5 que presenta la señal de hidruros y fósforo, de coloración rojiza, debe de tratarse del compuesto disustituido (2) unido a un ligante fosfina, Cabe mencionar que las fracciones que se han logrado separar de forma parcial, continúan en proceso de purificación y cristalización, para paulatinamente lograr su completa caracterización.

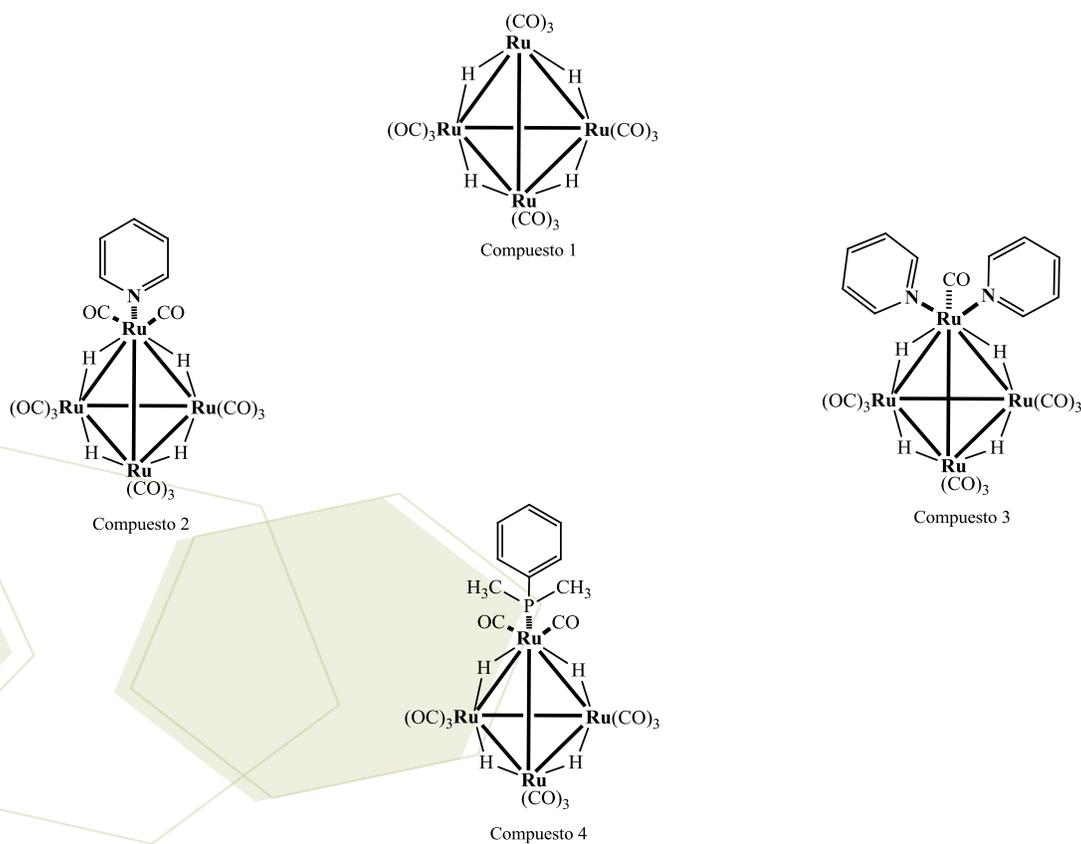


Figura 2.

Tabla 1. Derivados $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (1) con ligantes Py y $[\text{Me}_2\text{PPh}]$.

Compuesto	1	2	3	4	5
IR($\nu\text{CO}/\text{cm}^{-1}$) Cicloexano	2081 (f), 2067 (mf), 2024 (f)	2073 (mf), 2043 (d), 2011(f), 1970(a,m)	2077 (f), 2045 (mf), 2024 (mf), 2003 (mf), 1991 (a), 1979 (f), 1965 (a)	*2094 (d), 2088 (d), 2066 (m), 2058 (f), 2032 (m), 2026 (m), 2008 (m), 1990 (d, a), 1970 (md, a), 1963 (md, a)	**2070 (f), 2057 (f), 2008 (h, f), 1991 (mf), 1953 (mf)
***RMN ^1H (CDCl_3) δ	-17.79 (s)	8.47 (d), 7.7 (dd), 7.5 (dd) (py), -17.49 (s, M-H-M)	7.33 (d), 7.77 (t), 8.41 (d) (Py) -14.40 (s), -22.72 (s, a) (M-H-M)	2.02 (d) (CH_3), 7.54 (m) (Ph) -17.51(s,a) (M-H-M)	-19.41(s) (M-H-M)
**RMN ^{31}P				5.99 (s)	34.07 (s)

*IR tomado en hexano HPLC, **IR tomado en CDCl_3 , ***Jeol 400 Delta, mf: muy fuerte, f: fuerte, a: ancha, d: débil, md: muy débil, m: mediana.

4. Conclusiones

Es posible aislar compuestos derivados de $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (1) con ligantes Py y $[\text{Me}_2\text{PPh}]$, en donde se observa la mono y la disustitución en un solo átomo de rutenio para la Py, mientras que la para la fosfina es posible hasta la tetrasustitución, dependiendo del número de equivalentes de fosfina, pero se lleva a cabo en diferentes átomos de rutenio[2].

Se observó la formación del compuesto (4) a partir del compuesto (2), en donde el ligante Py es más susceptible a sufrir reacciones de sustitución por un ligante fosfina $[\text{Me}_2\text{PPh}]$, que una vez formado el compuesto (4) es muy estable y no reacciona fácilmente bajo las condiciones de reacción empleadas.

Se presume la formación de un compuesto (5) que posea tres sustituyentes en su estructura, sin embargo los datos obtenidos hasta el momento, no son concluyentes para poder determinar que efectivamente se trata de un ligante $[\text{Me}_2\text{PPh}]$ unido al compuesto (3). Se continúa con la síntesis y análisis de los resultados para su completa caracterización.

5. Agradecimientos

- Dra. Ma. del Jesús Rosales Hoz, Profesor titular, Química-Cinvestav.
- Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, IPN.

6. Referencias

- [1] Ramírez-Gutiérrez, E. A. Tesis de Licenciatura, **2010**, Cinvestav.
- [2] Ballinas-López, M. G. Tesis de Doctorado, **2004**, Cinvestav. Pag. 36-41.
- [3] López-González, V. Trabajo sin publicar.
- [4] Wriedt M., Sellmer S., Näther C. *Dalton Trans.*, **2009**, 6, 7975.
- [5] Ballinas L. M. G., Rosales H. M. J., García B. E. V. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, 6, 675.
- [6] Knox, S. A. R., Koepke, J. W., Andrews, M. A., Kaesz, H.D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3942.
- [7] Wilson, R. D., Miao-Wu, S., Love, R. A., Bau, R. *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 1271.
- [8] Eisenstadt, A., Giandomenico, C. M., Frederick, M. F., Laine, R. M. *Organometallics*, **1985**, 4, 2033.

Activación de enlaces carbono-flúor en complejos fluorotiolatos de osmio(IV) por reacciones con NaSH y CH₂=CH-CH=CHOLi

Máynez Navarro, Oscar Daniel; Ramírez Monroy, Armando; Arroyo Carranza, Maribel

Centro de Química del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria, San Manuel, 72570 Puebla, Puebla, México.

e-mail: hikari_maynez@hotmail.com, slmarroyo@hotmail.com

Resumen

Los enlaces C-F son conocidos en la química por su alta estabilidad química y térmica. En las últimas dos décadas se ha visto un creciente interés en la activación de estos enlaces para la síntesis de compuestos orgánicos fluorados [1,2]. Una atractiva estrategia para lograr la activación de enlaces C-F es usando complejos de metales de transición, tales como los complejos pentacoordinados de osmio(IV), [Os(SC₆F₅)₄(PR₃)] [3-5]. En este trabajo se presenta la activación regioselectiva de enlaces C-F en la serie de complejos de osmio(IV) [Os(SC₆F₅)₄(P(C₆H₄X)₃)] (X = CH₃, H, F), utilizando NaSH y CH₂=CH-CH=CHOLi. Las reacciones entre [Os(SC₆F₅)₄(P(C₆H₄X)₃)] y NaSH se llevaron a cabo a temperatura ambiente y originaron dos series de complejos: los de la serie **a**, [Os(S₂C₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄X)₃)] (X = CH₃ **1a**, H **2a**, F **3a**), como productos de color verde, que involucran la activación de un enlace C-F, y los de la serie **b** [Os₂S(S₂C₆F₄)₂(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄X)₃)₂] (X = CH₃ **1b**, H **2b**, F **3b**) como productos de color café, que involucran la activación de dos enlaces C-F. El complejo **1b** exhibe diferentes arreglos estructurales en estado sólido y en disolución, como lo muestran los estudios de difracción de rayos-X de monocristal y los de RMN. Por otra parte, la activación C-F fue también lograda utilizando CH₂=CH-CH=CHOLi, dando origen a la formación de la serie de compuestos [Os(OSC₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄X)₃)] (X = OCH₃ **4**, CH₃ **5**, H **6**, F **7**), previamente preparados por otro método en nuestro grupo de investigación [5], pero ahora en un tiempo de reacción considerablemente más corto. Para varios productos de las tres familias de compuestos obtenidos se llevaron a cabo estudios de su comportamiento fluxional a través de espectroscopía de RMN de ¹⁹F a temperatura variable.

1. Introducción

El estudio y manipulación del flúor en la química ha permitido la elaboración de una gran cantidad de productos que proporcionan enormes beneficios. No sólo la formación de enlaces C-F es de importancia, también lo es la activación selectiva de estos enlaces para la síntesis efectiva de nuevos compuestos organofluorados [2,6]. Áreas en crecimiento como la farmacéutica y la agroquímica emplean un porcentaje

considerable de compuestos fluorocarbonados, y éstos proveen ventajas relacionadas con las características de estabilidad térmica y química de los enlaces C-F. Entender la naturaleza de los enlaces C-F a través de complejos metálicos es importante ya que puede brindar la posibilidad de disminuir las barreras de activación y permitir reacciones catalíticas.

La activación de los enlaces C-F empleando centros metálicos puede darse por dos mecanismos sugeridos [7]. Recordando que el enlace tiene una polaridad negativa hacia el F, se abre la posibilidad a diferentes rutas de reacción. Un ligante electrofílico E puede proporcionar un *centro metálico nucleofílico* que puede atacar al carbono electrofílico del enlace C-F, pero también un *ligante* puede ser lo suficientemente *nucleofílico* X como para atacar al carbono electrofílico del enlace C-F. Estas dos rutas, donde un ligante L puede actuar como electrófilo E o nucleófilo X, son fundamentales en la ruptura de enlaces C-F a través de un compuesto de coordinación.

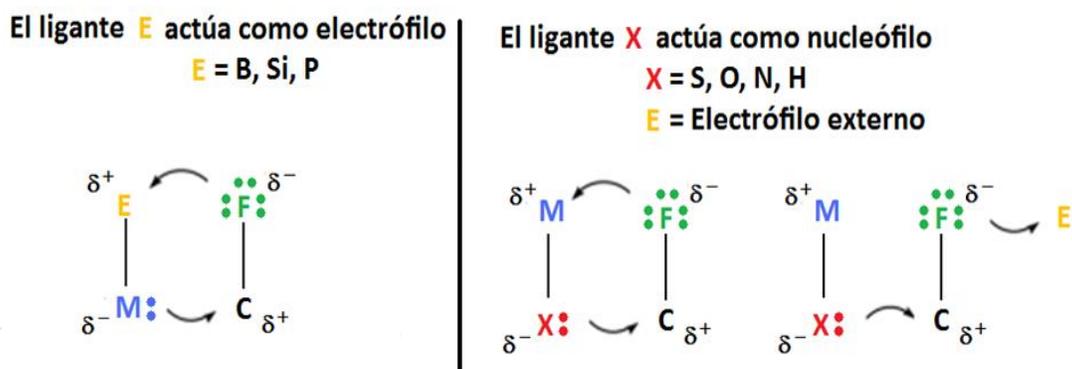


Figura 1. Mecanismos de reacción de ruptura de enlaces C-F utilizando metales de transición.

Nuestro grupo de investigación ha mostrado que los compuestos de osmio(IV) del tipo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{X} = \text{CF}_3, \text{Cl}, \text{F}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$) experimentan reacciones de termólisis que conducen a varios productos de activación C-F por desplazamiento de un átomo de flúor *orto*, de un ligante tiolato, por un átomo de azufre de otro tiolato [4]. Por otra parte, el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ reacciona con hidróxido de potasio acuoso en acetona, también de forma selectiva desplazando un átomo de flúor en posición *orto* conduciendo al producto de activación C-F, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)_2(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}-4-\text{O}-2)(\text{PPh}_3)]$ [3]. Dados estos resultados, este trabajo analiza la reactividad de compuestos pentacoordinados perfluoroazufrados de osmio(IV), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$, frente a dos reactivos nucleofílicos, NaSH y $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOLi}$, con la idea de activar enlaces C-F de los ligantes perfluorotioltos coordinados al osmio.

2. Sección experimental

La reacción general de NaSH frente a los complejos de osmio(IV) con fórmula general $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}$) procedió de la manera siguiente: Se disuelve el complejo precursor de osmio(IV) en acetona bajo agitación constante y a temperatura ambiente y después se adiciona lentamente el NaSH disuelto en unas gotas de agua. La mezcla de reacción se deja bajo agitación durante una hora, y entonces se somete a la purificación por cromatografía en columna empacada con gel de sílice y utilizando como eluyente una mezcla de hexano/acetona. Después de que se aislaron los productos de reacción, se procedió a su respectiva caracterización por diversas técnicas (IR, EM-FAB⁺, RMN y DR-X), las cuales permitieron establecer la identidad química de los productos $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{X} = \text{CH}_3$ **1a**, **H 2a**, **F 3a**) y $[\text{Os}_2\text{S}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)_2]$ ($\text{X} = \text{CH}_3$ **1b**, **H 2b**, **F 3b**).

Las reacciones de los complejos de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{X} = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}$) frente a $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOLi}$ se llevaron a cabo bajo condiciones de exclusión de agua y de oxígeno. El compuesto $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOSi}(\text{CH}_3)_3$ se hace reaccionar con *n*-BuLi en THF seco, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, para la formación de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOLi}$. Después de unos minutos, a $-68\text{ }^\circ\text{C}$, se adiciona el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ disuelto en THF seco. Se deja reaccionar hasta que la mezcla de reacción alcanza la temperatura ambiente. Se adiciona éter etílico y agua logrando una separación de fases. La fase de color morado se extrae y se somete a purificación por medio de una columna cromatográfica soportada en gel de sílice empleando una mezcla hexano/diclorometano como eluyente. Los compuestos obtenidos $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{X} = \text{OCH}_3$ **4**, **CH}_3** **5**, **H 6**, **F 7**) se analizaron por RMN y DR-X.

3. Resultados y discusión.

Los complejos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}$) reaccionan frente a NaSH conduciendo a la formación de dos familias de productos (Figura 2): los compuestos $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{X} = \text{CH}_3$ **1a**, **H 2a**, **F 3a**) minoritarios (con rendimientos menores al 20% y de color verde esmeralda) y los compuestos $[\text{Os}_2\text{S}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)_2]$ ($\text{X} = \text{CH}_3$ **1b**, **H 2b**, **F 3b**) mayoritarios (con rendimientos de alrededor del 40% y de color café). De estos compuestos sólo el compuesto **1a** fue obtenido previamente, en nuestro grupo de trabajo, por medio de una reacción de termólisis [4].

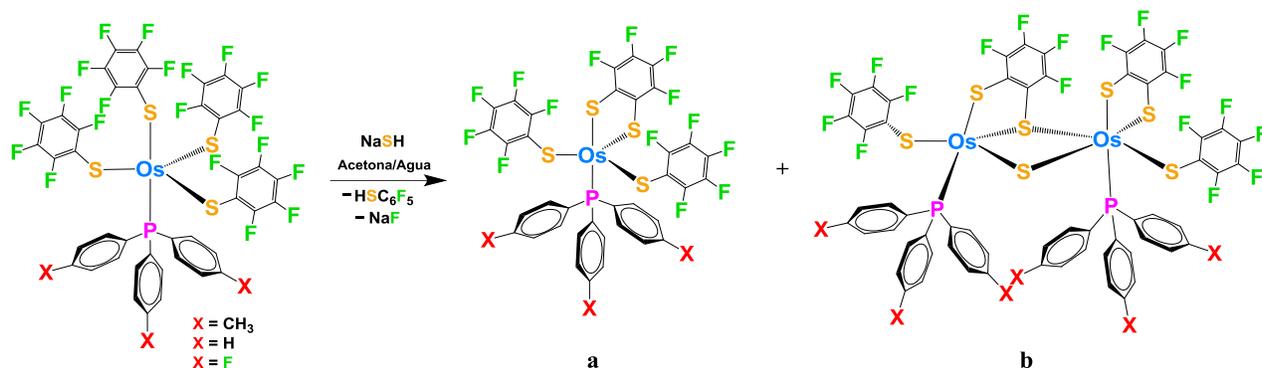


Figura 2. Esquema de reacción de los complejos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ frente a NaSH

Los compuestos **1a**, **2a** y **3a** fueron identificados utilizando espectrometría de masas-FAB y espectroscopía de RMN de ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Para estos compuestos, los espectros de RMN de ^{19}F a T. A. presentan tres señales con relaciones de integrales de 4:2:4 correspondientes a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* de dos ligandos pentafluorotiofenolatos equivalentes en la molécula, además de cuatro señales 1:1:1:1 correspondientes a los cuatro distintos átomos de flúor del ligante ditiolato. El compuesto **3a** fue caracterizado también por difracción de rayos-X de monocristal. Las estructuras moleculares de los compuestos **1b** y **2b** fueron determinadas por difracción de rayos-X de monocristal, la Figura 3 muestra la estructura encontrada para el compuesto **1b**. Estos compuestos son dinucleares con un puente sulfuro y un puente ditiolato, un ditiolato quelato unido a un solo centro metálico y además cada centro metálico contiene una fosfina y un tiolato. Cabe señalar que los centros metálicos tienen esferas de coordinación diferentes, una es de bipirámide trigonal distorsionada y la otra pseudo-octaédrica. Los compuestos de la serie **b** también fueron caracterizados por espectrometría de masas-FAB y espectroscopía de RMN de ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y se llevaron a cabo estudios de RMN a temperatura variable para analizar procesos fluxionales tanto en los compuestos de la serie **a** como en los de la serie **b**. A diferencia de la estructura mostrada por la difracción de rayos-X, los espectros de RMN de ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **1b** concuerdan con una estructura de dos centros metálicos simétricos.

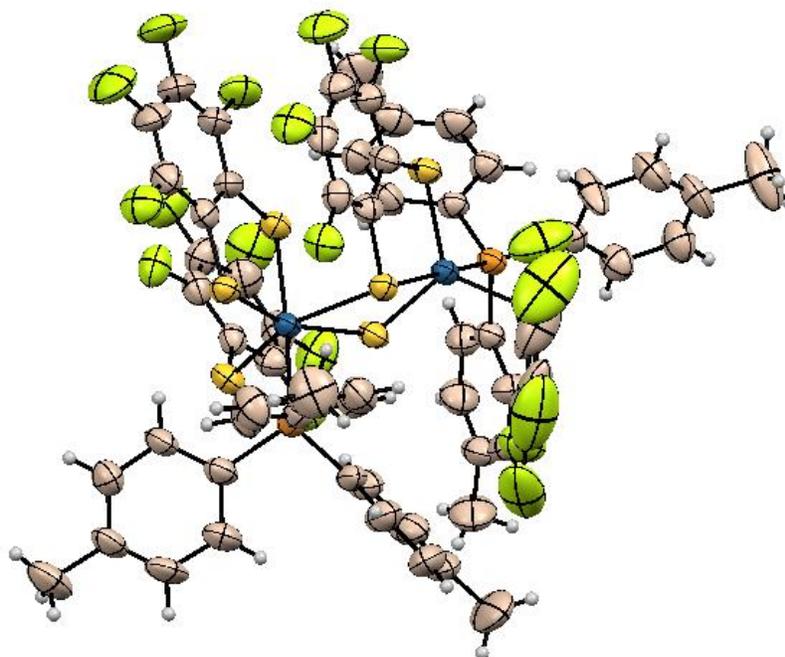


Figura 3. Estructura de rayos-X de $[(SC_6F_5)(S_2C_6F_4)(P(C_6H_4CH_3)_3)Os(\mu-S)(\mu-SC_6F_4S)Os(SC_6F_5)(P(C_6H_4CH_3)_3)]$ **1b**

Por otra parte, de las reacciones de los compuestos $[Os(SC_6F_5)_4(P(C_6H_4X)_3)]$ ($X = OCH_3, CH_3, H, F$) frente a $CH_2=CH-CH=CHOLi$ (Figura 4) se obtuvieron cuatro compuestos $[Os(OSC_6F_4)(SC_6F_5)_2(P(C_6H_4X)_3)]$ ($X = OCH_3$ **4**, CH_3 **5**, H **6**, F **7**), ya obtenidos previamente por nuestro grupo de investigación por medio de otras reacciones [5], pero ahora en el presente trabajo en un tiempo de reacción considerablemente más corto. Estos compuestos son también resultantes de la ruptura de enlaces C-F y requieren la formación de nuevos enlaces C-O y Os-O. Los rendimientos fueron aproximadamente del 25%. Dos nuevas estructuras moleculares, las de los compuestos **5** y **6**, fueron determinadas por difracción de rayos-X de monocristal, las cuales son consistentes con los estudios de RMN de ^{19}F y $^{31}P\{^1H\}$ y con los espectros de masas-FAB. También se llevaron a cabo estudios de RMN de ^{19}F a temperatura variable para analizar procesos fluxionales en estos compuestos (**4-7**).

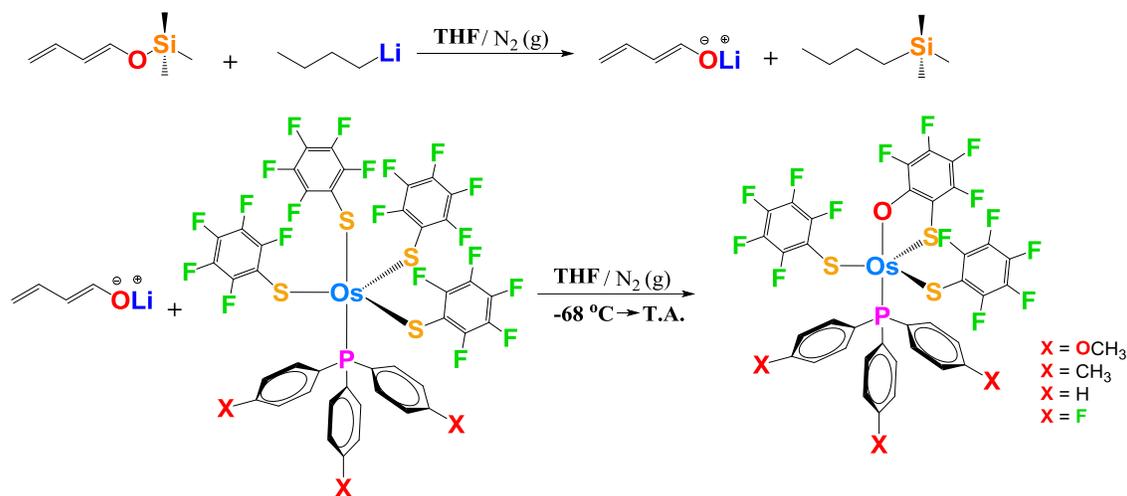


Figura 4. Esquema de reacción de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ frente a $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOLi}$

4. Conclusiones

Se concluye que la formación de los compuestos **1a**, **2a** y **3a** implica la ruptura de un enlace C-F y la formación de un enlace C-S, mientras que para la formación de los compuestos dinucleares **1b**, **2b** y **3b**, se requiere la ruptura de dos enlaces C-F y la formación de dos enlaces C-S. Estos resultados están bien sustentados por la determinación de tres estructuras de rayos-X.

El compuesto **1b** presenta diferentes arreglos estructurales en disolución y en estado sólido. La estructura en estado sólido muestra un centro metálico hexacoordinado y el otro pentacoordinado, pero los estudios por RMN de ^{19}F son consistentes con dos centros metálicos simétricos pentacoordinados, este arreglo se puede generar por el rompimiento del enlace puente entre el átomo de osmio hexacoordinado y el ligante ditiolato puente. Esta ruptura en disolución se considera especialmente factible ya que la estructura de difracción de rayos-X muestra que este enlace es considerablemente más largo que el de ese mismo átomo de azufre con el átomo de osmio pentacoordinado. De esta manera el número de señales en el espectro de RMN de ^{19}F se reduciría a la mitad, como de hecho es observado.

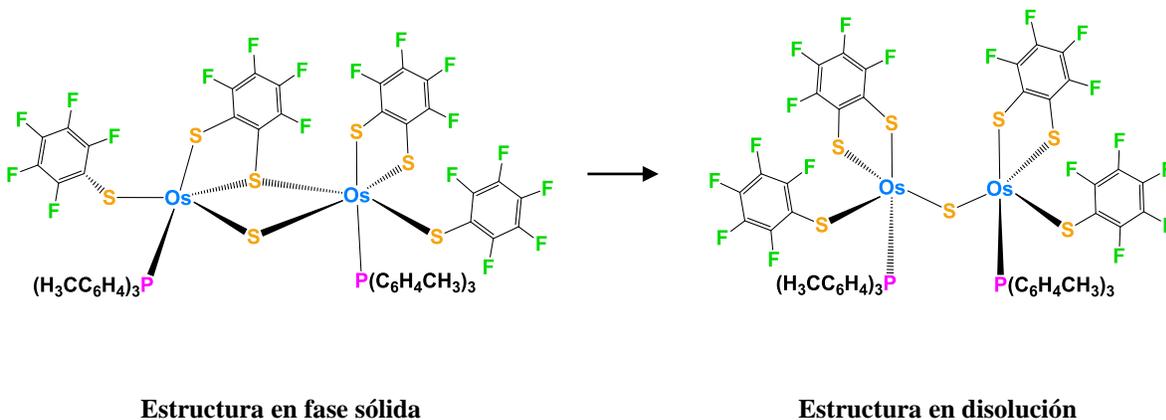


Figura 5. Arreglos estructurales del compuesto **1b** en fase sólida (izquierda) y en disolución (derecha).

Finalmente, los compuestos **4**, **5**, **6** y **7**, aunque ya habían sido obtenidos por nuestro grupo de investigación en 2013 [5] a través de otras reacciones; mediante las reacciones exploradas en el presente trabajo se logran obtener en un tiempo substancialmente menor y además, en este trabajo se llevaron a cabo estudios de su comportamiento fluxional y se determinaron dos de sus estructuras por difracción de rayos-X.

5. Agradecimientos

Se agradece a Conacyt por la beca de maestría y a la VIEP-BUAP por la beca terminal. También se agradece al Dr. Ángel Mendoza por los estudios de difracción de Rayos-X.

6. Referencias

1. Ahrens, T.; Kohlmann, J.; Ahrens, M.; Braun, T. *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 931-972.
2. Amii, H.; Uneyama, K. *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 2119-2183.
3. Arroyo, M.; Bernès, S.; Cerón, M.; Cortina, V.; Mendoza, C.; Torrens, H. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 4857-4867.
4. Mendoza, C.; Bernès, S.; Torrens, H.; Arroyo, M. *Organometallics*, **2010**, *29*, 2646-2659.
5. Ramírez, E.; Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas BUAP, **2013**.
6. Kiplinger, J. L.; Richmond, T. G.; Osterberg, C. E. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373-431.
7. Nova, A.; Mas-Ballesté, R.; Lledós, A. *Organometallics*, **2012**, *31*, 1245-1256.

Síntesis de carbenos *N*-heterocíclicos derivados de aminoácidos y su aplicación en la formación de complejos de rodio e iridio

Quiñonez-López, Raúl¹; Veytia-Mota, Javier¹; Estrada-Flores, Roberto¹; Manríquez-González, Ricardo²; Cortés-Llamas, Sara A.¹; Rangel-Salas, I. Idalia¹

¹Departamento. de Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421 Olímpica, 44430, Guadalajara, Jal. México.

²Depto. de Madera, Celulosa y Papel, CUCEI, Universidad de Guadalajara, km 15.5, Autopista Guadalajara-Nogales, Predio las Agujas, 45020, Zapopan, Jal. México.

e-mail: raulrqlz@gmail.com

Resumen

En nuestro grupo de investigación se ha reportado la síntesis y caracterización de complejos organometálicos de oro con carbenos *N*-heterocíclicos, derivados de aminoácidos de cadena lateral hidrofóbica [1]. En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de tres nuevos ligantes: el primero a partir de (*S*)-fenilalanina, acoplado a un anillo de imidazol; dicho ligante fue coordinado a plata, para después realizar una transmetalación con el precursor $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$. El complejo de iridio fue caracterizado por RMN de ¹H, ¹³C y HMQC. El segundo ligante, fue preparado en forma de sal de imidazolio a partir de la (*S*)-metionina. Posteriormente fue desprotonado y acoplado con el precursor $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, para obtener el correspondiente complejo de rodio, del cual se tiene la evidencia de la formación por RMN de ¹H. Además de la síntesis de las sales de imidazolio ya mencionadas, se investigan nuevos ligantes con cadena lateral hidrofílica ((*S*)-serina y (*S*)-treonina) que aportarán otro grupo -OH.

1. Introducción

Los carbenos son compuestos que poseen un átomo de carbono divalente neutro, con seis electrones en su capa de valencia. Su historia en el campo de las ciencias químicas comenzó hace casi 150 años [2]. En los primeros años de su descubrimiento, estas intrigantes especies se estudiaron como intermedios en el contexto de transformaciones orgánicas, más tarde, se convirtieron en un tema central en la química de coordinación [3]. Las investigaciones sobre la interacción del carbeno con un centro metálico han incrementado de manera exponencial, debido a que el carbono carbénico puede ser nucleófilo o electrófilo, abarcando cada matiz entre dichos estados. Últimamente, los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC's) han revelado una nueva faceta en la habilidad de especies carbénicas para diversos usos, principalmente en catálisis [4].

Los complejos metálicos con ligantes NHC's son ampliamente utilizados en el campo de la química organometálica, gracias a la estabilidad del enlace metal-carbono, permitiendo un gran número de reacciones [5]. La química del iridio y rodio ha llamado considerablemente nuestra atención, porque exhiben propiedades interesantes en los complejos derivados de estos metales, entre ellas, la facilidad de preparación y su alta estabilidad. Por otro lado, se ha demostrado que las propiedades de los complejos son dictadas principalmente por el entorno de coordinación alrededor del centro metálico. Por lo tanto, es de especial interés para nuestro grupo de investigación la formación de complejos de iridio y rodio con ligantes carbenicos de tipo NHC, que contengan grupos pendientes alquilhidroxi o alquilamino y además que contengan centros quirales para poder realizar catálisis estereoselectivas. Estas propiedades se las puede proporcionar el fragmento derivado del aminoácido.

2. Sección experimental

2.1. Síntesis de ligantes

Las sales de imidazolio se obtuvieron por 2 rutas diferentes. En la primera ruta los aminoácidos fueron reducidos a amino alcoholes con NaBH_4/I_2 en THF, seguido de una protonación del grupo amino y bromación con PBr_3 y por último, el compuesto bromado se hizo reaccionar con metil imidazolio para formar la sal de imidazolio correspondiente.

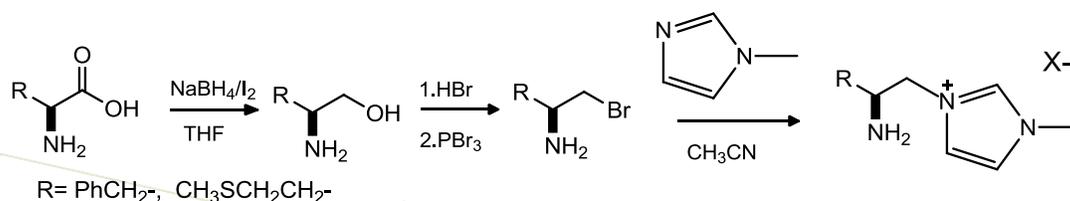


Figura 1. Ruta de síntesis de sales de imidazolio por la vía de la reducción de grupo ácido carboxílico a alcohol primario y sustitución nucleofílica de grupos funcionales.

En la segunda ruta, el aminoácido reacciona con amoníaco líquido en presencia de glicoxal y formaldehído para formar el anillo de imidazol. Posteriormente, el grupo hidroxilo del ácido carboxílico del aminoácido es esterificado con metanol y cloruro de acilo. Por último, se procedió a metilar el anillo de imidazol para formar la sal de imidazolio correspondiente.

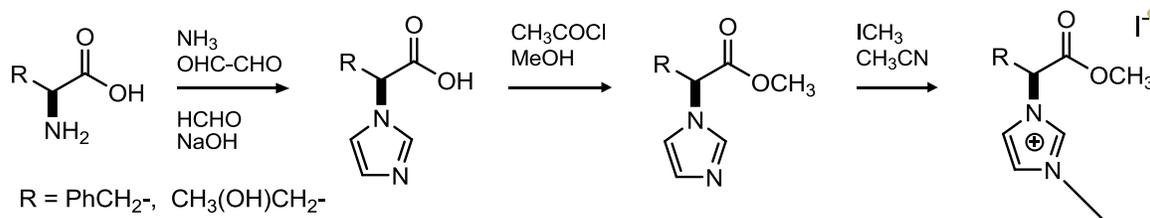


Figura 2. Ruta de síntesis de sales de imidazolio a partir de la formación de anillo de imidazol en presencia de aminoácido y amoníaco líquido y adición de grupo metilo al anillo.

2.2. Síntesis de los complejos

El complejo de iridio se obtuvo por medio de una reacción de transmetalación con plata, para lo cual, el ligante derivado de la fenilalanina se hizo reaccionar con Ag_2O y el carbene de plata formado *in situ* se agregó al dímero de iridio $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2]_2$ (figura 3).

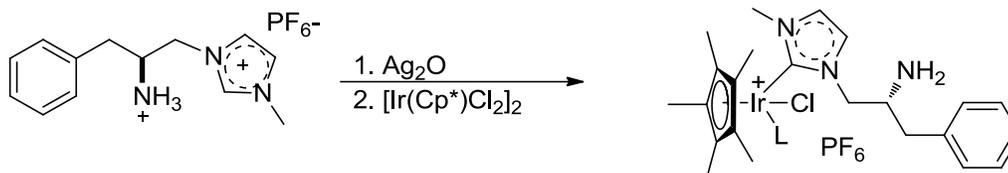


Figura 3. Síntesis del complejo de iridio derivado de fenilalanina.

La formación del complejo de rodio a partir del ligante de metionina (figura 4), se realizó mediante desprotonación del mismo con hidruro de sodio y posterior reacción con el dímero $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$.

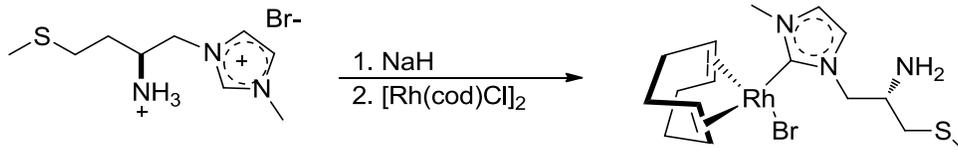


Figura 4. Síntesis del complejo de rodio derivado de la metionina.

3. Resultados y discusión

3.1. Sal de imidazolio derivada de la (S)-fenilalanina

En la figura 5 se muestran los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C para la sal de imidazolio derivada de la fenilalanina, las asignaciones se confirmaron por un experimento en 2D HMQC. En el espectro de RMN de ^1H se observa el singulete de δ 8.59 ppm y las señales en la región de δ 7.3-7.5 ppm que demuestran la presencia de los anillos de imidazol y del fenilo; además, las señales a δ 1.89 ppm, 2.99 ppm y δ 4.14 ppm revelan la presencia de los grupos metilenos y metinos respectivamente.

En el espectro de RMN de ^{13}C , las señales asignadas a los carbonos 7, 8, 10, 12-16 corresponden a los carbonos de los anillos aromáticos. Además, los carbonos metilénicos y el carbono metínico aparecen con desplazamientos de 35.6 ppm, 54.3 ppm y 60.46 ppm respectivamente.

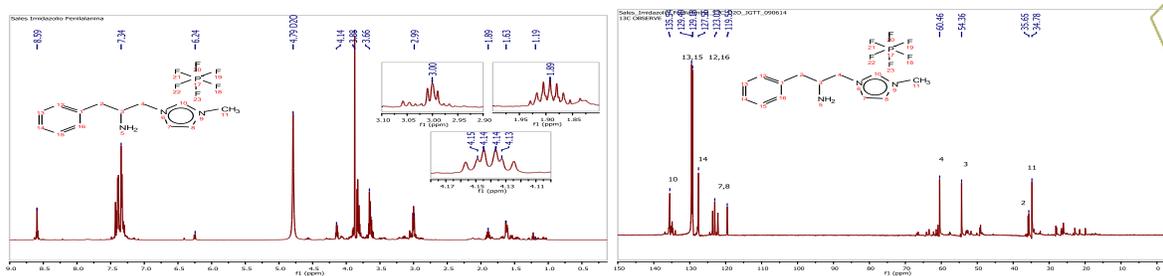


Figura 5. Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de la sal de imidazolio derivada de la fenilalanina.

3.2. Sal de imidazolio derivada de la (S)-metionina

En la figura 6 se muestran los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C para la sal de imidazolio derivada de la metionina. En el espectro de RMN de ^1H se observa la señal a δ 9.07 ppm que muestra la presencia del hidrógeno precarbénico del anillo imidazólico, además de los dobletes ubicados entre δ 7.11-7.53 ppm. Por otro lado, se observan las señales del metilo unido al azufre y del metilo unido al nitrógeno a δ 2.18 ppm y δ 3.15 ppm respectivamente.

En el espectro de RMN de ^{13}C , la señal a δ 138 ppm revela la presencia del carbono precarbénico del anillo imidazólico, además de las señales en δ 125 y 128 ppm. Además, se observan las señales del metilo unido al azufre y del metilo unido al nitrógeno a δ 20 ppm y δ 29 ppm. Los carbonos de metilenos aparecen en δ 3 ppm y δ 57 ppm mientras que el carbono metínico aparece en 35 ppm.

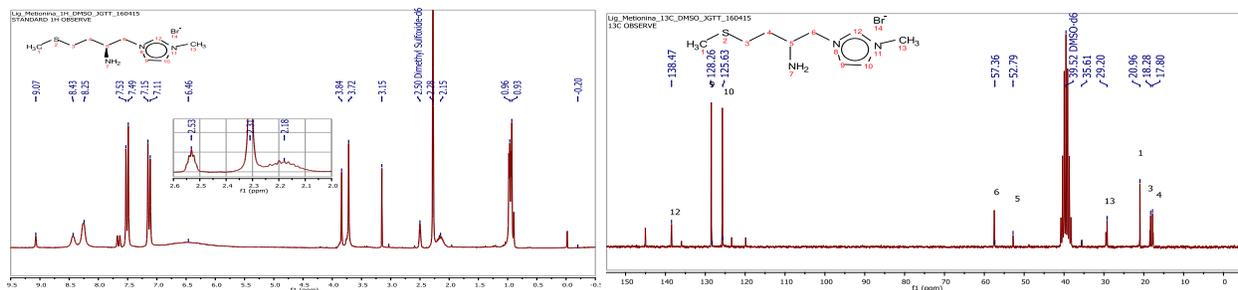


Figura 6. Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de la sal de imidazolio derivada de la metionina.

De este ligante también se tiene evidencia de su formación por espectrometría de masas, en la cual se encontró un fragmento a m/z 199 uma, correspondiente al catión imidazólico, además del fragmento m/z 118 uma debido a la ruptura del anillo de *N*-metilimidazol adjunto al metileno de la parte alifática.

3.3. Complejo de iridio con el ligante derivado de la (S)-fenilalanina

La estructura que se propone para el complejo está de acuerdo con el hecho de que un compuesto de iridio (III) normalmente cumple con un NEV de 18 electrones y presenta un $\text{NC} = 6$, sin embargo no se ha podido confirmar la existencia tanto del cloro como de otro ligante L, que pudiera ser el grupo $-\text{NH}_2$ de la cadena lateral del imidazol o una molécula de CH_3CN , que se utilizó como disolvente.

En la figura 7 se muestran los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C para el complejo de iridio con el ligante derivado de la fenilalanina, las asignaciones se confirmaron por un experimento en 2D HMQC. En el espectro de RMN de ^1H es importante observar la desaparición de la señal en δ 8.59 ppm que correspondía al CH precarbénico en el ligante, mientras que las señales en la región de aromáticos de δ 7.3-7.5 ppm que demuestran la presencia de los $\text{CH}=\text{CH}$ de imidazol y del fenilo permanecen; se observan también varios multipletes en δ 3.73 ppm, 3.59 ppm y δ 3.51 ppm que corresponden a los metilenos y metino, una señal singulete en δ 3.82 ppm para el metilo unido al nitrógeno y la señal en δ 1.54 ppm típica para los metilos del ligante Cp^* .

En el espectro de RMN de ^{13}C , se asigna la señal de δ 169.86 ppm para el carbeno, aunque posiblemente se tengan restos de ligante, pues también se observa la del precarbeno en δ 139.61 ppm, las señales en δ 129.48,

128.79, 128.32 y 126.14 ppm corresponden a los carbonos aromáticos del fenilo, mientras que la de δ 122.49 ppm es la de los CH=CH de imidazol, la señal de δ 59.48 ppm corresponde al metileno unido a nitrógeno y la de δ 52.26 ppm al metino, el metilo unido a nitrógeno se presenta en δ 34.09 ppm. Para el ligante Cp* se observan las señales típicas en δ 86.85 y 7.86 ppm.

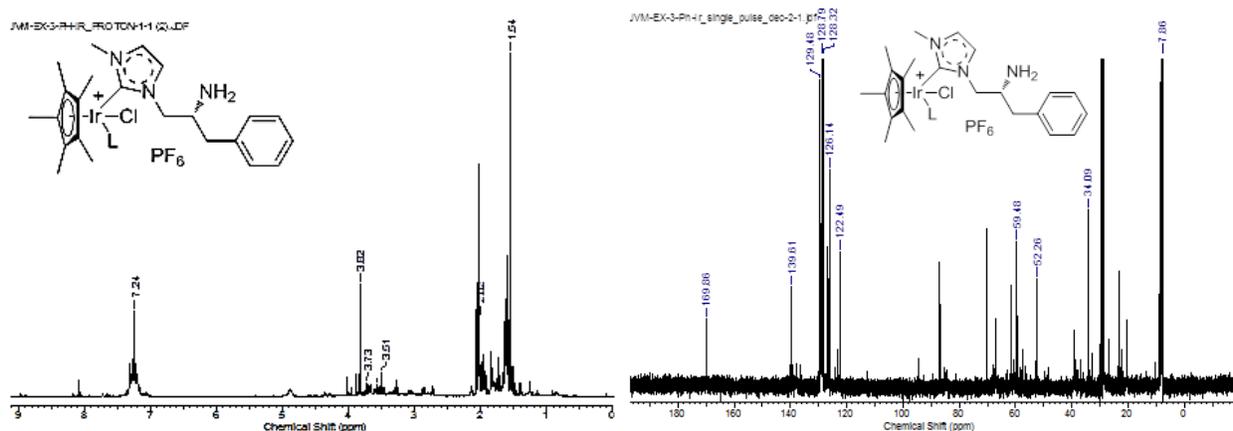


Figura 7. Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C del complejo de iridio con el ligante derivado de fenilalanina.

3.4. Perspectivas

Actualmente en nuestro grupo de trabajo se estudian la síntesis de sales de imidazolio con aminoácidos polares, dichas sales presentan la característica de poseer una cadena lateral con grupos hidroxilo, por lo que tienden a ser muy solubles en solventes polares, lo que dificulta su purificación y manipulación.

En la figura 8 se muestra el espectro de RMN de ^1H que corresponde al derivado imidazólico de la (*S*)-treonina, en el cual se observan las señales entre 7 ppm y 8 ppm que corresponden al anillo de imidazol. Por otro lado, se puede observar una señal singulete cercano a los 4 ppm que de acuerdo a los desplazamientos del precursor de treonina es posible asumir que corresponde al metilo del éster. El resto de las señales corresponden a los hidrógenos de la (*S*)-treonina.

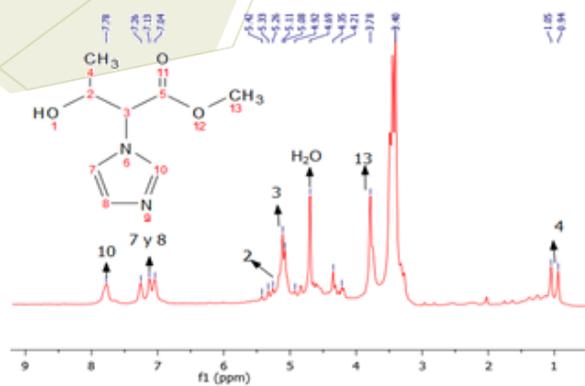


Figura8. Espectro de RMN de ^1H de la sal de imidazolio derivada de la treonina

Este mismo compuesto se caracterizó por el método de ESI-MS, por medio del cual se observó un pico muy intenso en 185 m/z, que corresponde al ión molecular, con lo que se puede inferir la presencia de la molécula sintetizada.

4. Conclusiones

La síntesis de sales de imidazolio derivadas de aminoácidos se pudo realizar a partir de dos rutas diferentes que involucran únicamente tres pasos. La obtención de los complejos organometálicos que contienen carbenos *N*-heterocíclicos derivados de aminoácidos ha sido posible utilizando precursores de rodio (I) e iridio (III). Dichos complejos son interesantes por su posible aplicación en catálisis por transferencia de hidrógeno, reacciones que son estudiadas en nuestro grupo de investigación. Particularmente en estos complejos, se podrá evaluar la influencia que tienen las cadenas laterales que contienen grupos éster, alquilamino o alquilhidroxi, además del centro quiral que puede dar lugar a reacciones estereoselectivas.

5. Agradecimientos

Al CONACYT, por el proyecto 175828 y las becas de licenciatura (JVM) 20567, maestría (JREF) 665797 y doctorado (RRQL) 204946. Al Dr. Aarón Peregina, al Dr. Fernando López-Dellamary y al M.C. José G. Torres Tolentino por su apoyo en la caracterización por ESI-MS y RMN. A la Secretaría Académica del CUCEI-Universidad de Guadalajara por el financiamiento brindado para la presentación en este congreso.

6. Referencias

- [1] Reynoso-Esparza, M. *et. al. Polyhedron*, **2014**, *81*, 564-571.
- [2] Geuther A., Hermann M., Liebigs Ann. Jour. Amer. Chem. Soc., **1855**, *95*, 211
- [3] Bertrand G., Reed R., *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *137*, 323
- [4] Frémont P., Marion N., Nolan Steven P. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 862-892
- [5] Kantchev E.A.B., O'Brien C.J., Organ M.G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2768-2813.

Estudio comparativo de reactividad del compuesto $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(CH_3CN)_2]$ frente a N,N -dietilditiocarbamato y O -etiliditiocarbonato

Sánchez López, Nicolás;¹ Meléndez Balbuena, Lidia;² Arroyo Carranza, Maribel;¹ Ramírez Monroy, Armando¹

¹ Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio 103-G, Ciudad Universitaria, Col. Jardines de San Manuel, C.P. 72570, Puebla, Puebla, México.

² Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria, Col. Jardines de San Manuel, C.P. 72570, Puebla, Puebla, México.

e-mail: armirez99@gmail.com

Resumen

En el presente trabajo se estudió la reactividad de $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(NCCH_3)_2]$ (**1**) frente al N,N -dietilditiocarbamato de sodio NaS_2CNEt_2 obteniendo el compuesto $[(\eta^4-1,5-COD)Ru(Et_2NCS_2)_2]$ (**3**). Adicionalmente, fue posible comprobar que **3** es obtenido a partir de un intermediario $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl(Et_2NCS_2)(NCCH_3)]$ (**2**), con un solo ligante ditiocarbamato. La purificación por cromatografía en columna de la mezcla de reacción además da origen a un tercer compuesto tentativamente asignado como $[(\eta^{2,3}-COD)RuHCl(Et_2NCS_2)]$ (**4**) en trazas, sin embargo, los intentos de cristalización de esta especie generan el dímero $[(\eta^4-1,5-COD)Ru(\mu-Cl)(Et_2NCS_2)_2]$ (**5**). Por otro lado, el estudio de la reactividad de **1** con el O -etiliditiocarbonato de potasio KS_2COEt da como resultado el compuesto $[(\eta^4-1,5-COD)Ru(EtOCS_2)_2]$ (**6**) exclusivamente. El estudio comparativo de reactividad demuestra que el compuesto **1** es una materia prima versátil, que conduce fácilmente a nuevos compuestos organometálicos con el fragmento (COD)Ru en condiciones suaves de reacción.

1. Introducción

El compuesto oligomérico $[RuCl_2(\eta^4-COD)]_n$ ha sido utilizado ampliamente como una materia prima para la exploración y acceso a la química de rutenio. La facilidad para romper el enlace de los cloros puente en el oligómero de rutenio por la adición de ligantes neutros, metátesis con ligantes aniónicos o el reemplazo del 1,5-ciclooctadieno, fuertemente enlazado al átomo metálico, ha conducido a la preparación de una gran variedad de compuestos con rutenio. [1] Sin embargo, la síntesis de compuestos empleando $[RuCl_2(\eta^4-COD)]_n$ requiere de condiciones drásticas y un largo tiempo de reacción debido a su baja solubilidad en disolventes orgánicos. Adicionalmente, otro problema que comúnmente se presenta en estas reacciones es la filtración que es un paso generalmente requerido para remover el polímero de rutenio que no reaccionó, dando como resultado un moderado rendimiento en los productos de interés. Lo anterior algunas veces

genera dificultades durante la síntesis de nuevos compuestos y por ello se busca una metodología de síntesis empleando un compuesto más noble. En este sentido el compuesto $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (**1**) tiene un gran potencial para acceder a la química de rutenio debido a la labilidad de los ligantes acetonitrilo. Sin embargo, sólo un pequeño grupo de compuestos ha sido sintetizado a partir de este complejo de rutenio(II) mononuclear, de los cuales destaca el compuesto $[(\text{Tpms})\text{Ru}(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Cl}]$, con el ligante tris(pirazolil)metanosulfonato (Tpms), que es empleado para preparar una gran cantidad de otros derivados organometálicos [2]. La obtención del compuesto $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (**1**) en rendimientos relativamente bajos y su inestabilidad en presencia de agua durante el aislamiento, ha desalentado el uso de este compuesto en síntesis organometálica. No obstante, el compuesto **1** tiene una importante aplicación en la síntesis de compuestos de rutenio con propiedades biológicas y aplicaciones biomédicas [3].

El primer compuesto de rutenio conteniendo al fragmento $(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}$ y ligantes *N,N*-dialquiltiocarbamato fue sintetizado en 1974 por P. Powell [4]. El autor emplea el compuesto $[\text{RuCl}_2(\eta^4\text{-COD})_n]$ como material de partida, el cual fue agregado a una disolución caliente de dimetilditiocarbamato en dimetilformamida (DMF) obteniendo el compuesto $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_2]$ en un rendimiento del 70%. Varias décadas más tarde en 1997 Wa-Hung y colaboradores [5], empleando la misma metodología, sintetizaron el compuesto análogo $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$ (**3**) con el ligante *N,N*-dietilditiocarbamato, el cual fue aislado por precipitación con agua en un rendimiento moderado del 30%. Cabe señalar que este compuesto fue analizado por RMN-¹H en CDCl_3 , pero las frecuencias de sus hidrógenos en el espectro correspondiente no fueron asignadas claramente, además, no se reporta algún otro método de su caracterización y Wa-Hung no hace hincapié sobre el compuesto en el artículo. Un ligante análogo al *N,N*-dialquiltiocarbamato es el *O*-alquilditiocarbonato, con fórmula general (ROCS_2^-) , ambos ligantes presentan estructuras resonantes semejantes y su única diferencia entre estos dos ligantes es la sustitución del átomo de N por el de O (Figura 1). A diferencia del ligante *N,N*-dialquiltiocarbamato, el ligante *O*-alquilditiocarbonato se ha estudiado muy poco en compuestos de rutenio y uno de estos estudios fue reportado por Anthony Deeming y colaboradores en 2006 [6], quienes sintetizaron el compuesto *cis*- $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{COEt})_2]$ a partir del dodecacarboniltrirutenio, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, y el dietil dixantógeno, $(\text{EtOCSS})_2$.

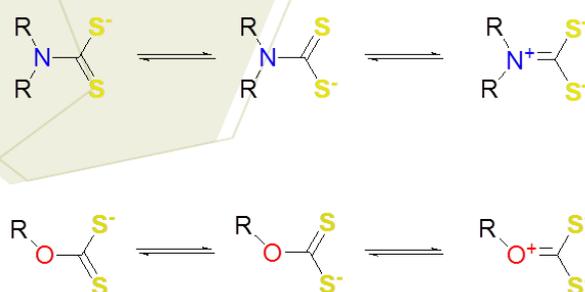


Figura 1. Estructuras resonantes de los ligantes *N,N*-dialquiltiocarbamato y *O*-alquiltiocarbonato.

2. Sección experimental

Todas las manipulaciones se realizaron en línea doble de vacío/gas inerte, empleando nitrógeno seco de alta pureza como atmósfera inerte. Previo al uso del material de vidrio, los matraces Schlenk y las barras magnéticas fueron secados en la estufa a 100 °C durante una noche y se utilizaron los disolventes secos y desgasificados, a menos que se especifique lo contrario. El reactivo *N,N*-dietilditiocarbamato es de la marca Mallinckrodt y el *O*-etiliditiocarbonato [7] y compuesto $[\text{RuCl}_2(\eta^4\text{-COD})]_n$ [8] fueron sintetizados en el laboratorio mediante métodos previamente reportados.

Síntesis del compuesto $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (1): Bajo atmósfera inerte en un matraz bola de 100 mL se coloca un equivalente del compuesto $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2]_n$ y con ayuda de una cánula se adicionan 60 mL de NCCH_3 seco y desgasificado, por último, se adicionaron 3 equivalentes de 1,5-COD. Posteriormente, se calentó el sistema hasta reflujo por 5 h y después de ese tiempo se filtra en caliente a otro Schlenk que se encuentra sumergido en hielo empleando un filtro de cánula. El disolvente se evapora a sequedad obteniendo un sólido microcristalino de color amarillo (1) con un rendimiento de 30 %.

Síntesis del compuesto $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$ (3): En un matraz Schlenk se adicionan 20 mL de CH_2Cl_2 seco y desgasificado. Posteriormente, se adiciona un equivalente de $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (1) y dos equivalentes de $\text{NaS}_2\text{CNET}_2$ al matraz y se deja en agitación por 24 h. Después de este tiempo, el crudo de reacción se evaporó y se pasó a través de una columna de cromatografía empacada con gel de sílice y utilizando CH_2Cl_2 como eluyente. La fracción 1 de color amarillo obtenida se evapora a sequedad y 3 es obtenido como un sólido de color amarillo en un rendimiento de 75%. Una segunda banda de color café es obtenida al eluir con acetato de etilo contiene a 2 en trazas y, finalmente, una tercera banda de color café-rojiza que contiene presumiblemente a 4 se obtuvo al eluir con acetona.

Obtención del compuesto $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$ (5): El compuesto 5 se obtiene al cristalizar por evaporación lenta la fracción 3 obtenida con acetona que contiene 4 después de realizar la columna de cromatografía en gel de sílice de la reacción entre $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (1) y $[\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}]$ (*vide supra*).

Síntesis del compuesto $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{EtOCS}_2)_2]$ (6): A un matraz Schlenk que contiene 20 mL de CH_2Cl_2 seco y desgasificado se adiciona un equivalente de $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (1) y dos equivalentes de KS_2COEt . La mezcla de reacción se dejó en agitación por 12 horas, durante las cuales el color de la disolución cambia a café. Al finalizar el tiempo de reacción el crudo se evapora y se soporta en gel de sílice, a continuación se agrega en la columna de cromatografía empacada con gel de sílice y se eluye con CH_2Cl_2 para obtener una banda color amarillo. La evaporación del disolvente genera un aceite amarillo que se coloca en N_2 líquido para obtener 6 como un sólido con un rendimiento de 82%.

3. Resultados y discusión

La síntesis del compuesto oligomérico $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2]_n$ se llevó a cabo bajo atmósfera de N_2 a partir de triclororutenio hidratado en etanol y 1,5-ciclooctadieno (COD o 1,5- C_8H_{12}) y se aísla como un sólido café. Una vez obtenido este producto, el compuesto $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (**1**) se obtiene como un sólido de color amarillo al suspender el oligómero de rutenio en acetonitrilo en presencia de un exceso de COD. Por otra parte, la síntesis de los compuestos $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)(\text{NCCH}_3)]$ (**2**) y $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$ (**3**) con el ligante *N,N*-dietilditiocarbamato se llevó a cabo a temperatura ambiente empleando el compuesto $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (**1**) como materia prima (Figura 2). Después de 24 h de agitación el crudo de reacción fue analizado por RMN- ^1H en CDCl_3 observando la formación de dos nuevos productos que corresponden a los compuestos $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)(\text{NCCH}_3)]$ (**2**) y $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$ (**3**) en una relación aproximada 1:4, respectivamente. Sin embargo, el análisis de la misma mezcla de reacción mediante cromatografía en placa fina en gel de sílice, inesperadamente muestra tres especies cuando se emplea una mezcla de CH_2Cl_2 y acetato de etilo (AcOEt) como eluyente.

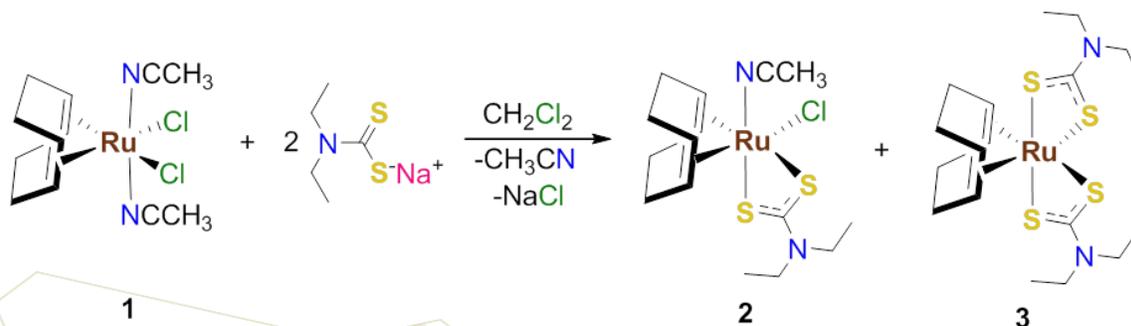


Figura 2. Síntesis de los compuestos con ligantes *N,N*-dietilditiocarbamato

Los productos de reacción se separan mediante cromatografía en columna obteniendo tres fracciones. La evaporación de la fracción 1 dio lugar a un sólido de color amarillo que corresponde al compuesto $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$ (**3**). Mientras que la evaporación de las fracciones 2 y 3 de color café y café-rojizo, respectivamente, se obtienen en trazas en cada caso. El espectro de RMN- ^1H de la fracción 2 muestra la presencia de **3** en trazas y señales de un nuevo compuesto, tentativamente asignado como $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)(\text{NCCH}_3)]$ (**4**), como producto mayoritario en esta fracción. La propuesta de la formación de esta especie se basa en la complejidad del espectro de resonancia ya que en **4** se espera una completa asimetría del ligante 1,5-ciclooctadieno y además, debido a la contribución de las estructuras resonantes en el ditiocarbamato, tendríamos señales diferentes para los metilos y metilenos diastereotópicos con un total de 19 señales esperadas para la molécula propuesta. Al analizar el espectro de RMN- ^1H de la fracción 3 se concluye que se trata de una mezcla de compuestos en la cual se encuentra como especie mayoritaria un nuevo compuesto que se asigna tentativamente como $[(\eta^{2,3}\text{-COD})\text{RuHCl}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)]$ (**4**) el cual presenta en el espectro de RMN de ^1H una señal simple en -2.31 ppm

que se puede atribuir a la presencia de un hidruro metálico. Las señales en el espectro de RMN-¹H asociadas al compuesto **4** no fueron observadas en el espectro de RMN-¹H del crudo de reacción por lo que se infiere que este compuesto pudo haberse formado durante la cromatografía en columna a partir de **3** ó **4**. Más interesante fue que el intento de cristalización del compuesto **4** a temperatura ambiente y al aire produce cristales de color café de una especie dimérica, con fórmula $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)]_2$ (**5**) (Figura 3). La obtención de **5** a partir de **4** presente en la fracción 3 implica nuevamente un rearrreglo estructural donde el hidruro metálico en **4** se inserta en el fragmento alílico del ciclooctadieno generando un intermediario coordinadamente insaturado que se dimeriza para producir a **5**.

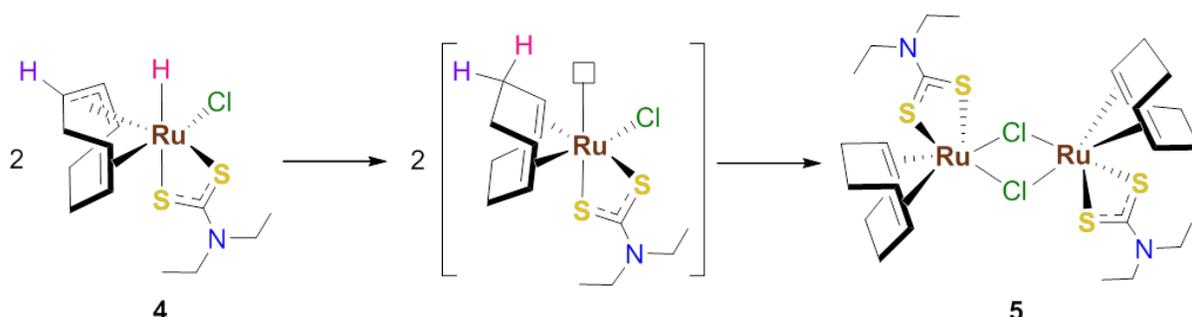


Figura 3. Propuesta de la obtención del compuesto **5**

Por otra parte, la síntesis del compuesto $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{EtOCS}_2)_2]$ (**6**) con el ligante *O*-etilditiocarbonato se llevó a cabo a temperatura ambiente empleando al compuesto $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{RuCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (**1**) como materia prima (Figura 4). La separación del producto de reacción se realizó por cromatografía en columna empleando gel de sílice como soporte. La evaporación de la banda de color amarillo obtenida produce un residuo aceitoso y al colocarlo en N₂ líquido se obtiene un sólido de color amarillo que corresponde al compuesto $[(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ru}(\text{EtOCS}_2)_2]$ (**6**) en 82% de rendimiento.

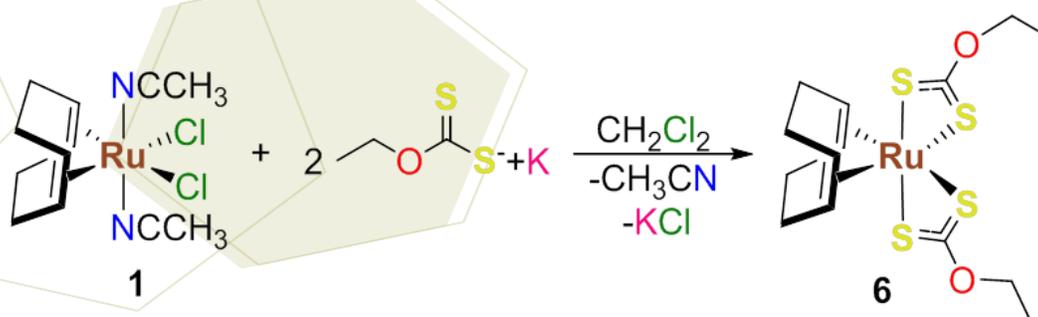


Figura 4. Síntesis del compuesto **6** con ligantes *O*-diétilditiocarbamato

Los compuestos **3** y **6** fueron completamente caracterizados en disolución y se obtuvieron las estructuras de rayos X para **3**, **5** y **6**, que corroboran su asignación estructural.

4. Conclusiones

El compuesto $[(\eta^4-1,5-COD)RuCl_2(CH_3CN)_2]$ (**1**) es una materia prima versátil y adecuada para la síntesis de compuestos con ligandos *N,N*-dietilditiocarbamato y *O*-etiliditiocarbonato lo cual se le atribuye a los ligandos acetonitrilo lábiles que pueden ser removidos fácilmente. Las estructuras de difracción de Rayos X, así como, el análisis espectroscópico en disolución muestran que en todos los casos los ligandos *N,N*-dietilditiocarbamato y *O*-etiliditiocarbonato se enlazan al átomo metálico como quelatos produciendo compuestos estables ditiocarbamato y ditiocarbonato. Sin embargo, aparentemente la pérdida del ligando lábil acetonitrilo, en los compuestos intermediarios que contienen un sólo ligando ditiocarbamato o ditiocarbonato, provoca su transformación química.

5. Agradecimientos

Se agradece a la VIEP-BUAP por la beca de licenciatura otorgada.

6. Referencias

- [1] a) Renfrew, A. K., Phillips, A. D., Tapavicza, E., Scopelliti, R., Rothlisberger, U., Dyson P. J.; *Organometallics*, **2009**, *28*, 5061. b) Bennett, S., Brown, S. M., Conole, G., Kessler, M., Rowling, S., Sinn, E., Woodward S.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 367. c) Jana, B., Ellern, A., Pestovsky, O., Sadow, A., Bakac, A., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 3010. d) Morilla, M.E., Rodríguez, P., Belderrain, T. R., Graiff, C., Tiripicchio, A., Nicasio, M. C., Pérez, P.J., *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 9405.
- [2] a) Donnici, C. L., Araújo, M. H., Oliveira, H. S., Moreira, D. R. M., Pereira, V. R. A., Souza, M. A., Castro, M. C. A. B., Leite, A. C. L., *Bioorg. Med. Chem.*, **2009**, *17*, 5038. b) Page, M. J., Wagler, J., Messerle, B. A., *Organometallics*, **2010**, *29*, 3790. c) Maurya M. R., Woo, L. K., J., *Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 4978. d) Marchetti, F., Pettinari, C., Pettinari, R., Cerquetella, A., Martins, L. M. D. R. S., Guedes da Silva, M. F. C., Silva, T. F. S., Pombeiro, A. J. L., *Organometallics*, **2011**, *30*, 6180.
- [3] a) Reddy, P. M., Sanker, K., Rohini, R., Sarangapani, M., Ravinder, V., *Spectrochim. Acta Part A*, **2008**, *70*, 1231. b) Kasper, C., Alborzina, H., Can, S., Kitanovic, I., Meyer, A., Geldmacher, Y., Oleszak, M., Ott, I., Wöfl, S., Sheldrick, W. S., *J. Inorg. Biochem.*, **2012**, *106*, 126. c) Zhang, L., Carroll P., Meggers E., *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 521. d) Shailendra, B. N., Garza, G., Cruz-Vega, D. E., Garza, J. C., Saleem, K., Naqvi, F., Azam, A., *Bioorg. Med. Chem.*, **2001**, *11*, 2675.
- [4] Powell, P., *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *65*, 89.
- [5] Leung W.; Chim J. L. C.; Hou H.; Hun T. S. M.; Williams I. D.; Wong W., *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4432.
- [6] Deeming A. J.; Forth C.; Hogarth G., *Trans. Metal Chem.*, **2006**, *31*, 42.
- [7] Vogel, A. I., *A Textbook of Practical Organic Chemistry*, fourth edition, Longman. Group Ltd., London, **1978**, 588.
- [8] Michel, O. A.; Terence, V. A.; Hester E. O.; Singleton, E.; Merola, S. J.; Kacmarcik, T. R., *Inorg. Chem.*, **1989**, *26*, 68.

Comparación de tres rutas sintéticas para la formación del
[Mn(CO)₃{P(OCH₂CH₃)₃}{Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S'}]

Reyes-Camacho, Othoniel¹; Sánchez-Guadarrama, María Obdulia²; Zúñiga-Villarreal, Noé¹

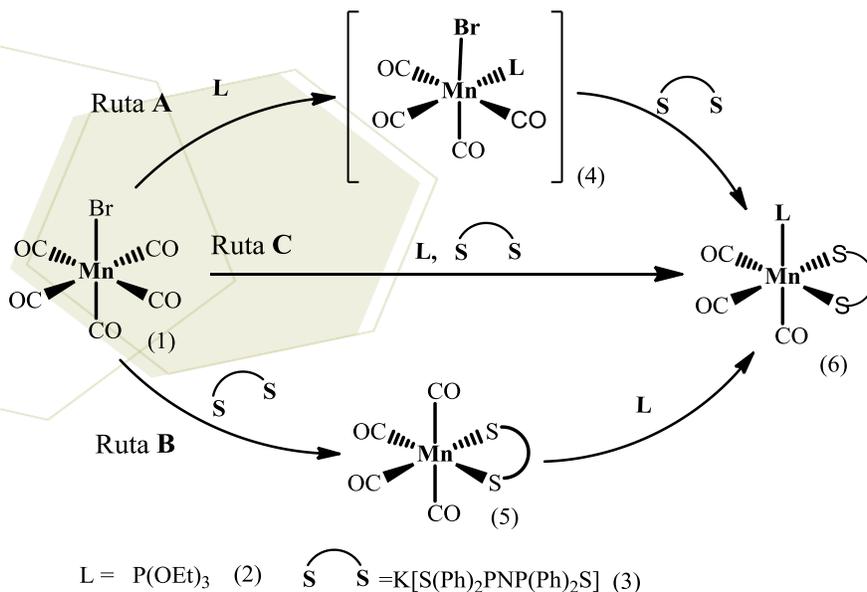
¹Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, C. P. 04510, D.F., México.

²Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Avenida Universidad 1001, C. P. 622009, Cuernavaca, Morelos, México.

e-mail: zuniga@unam.mx.

Resumen

El compuesto [Mn(CO)₃{P(OEt)₃}{Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S}] (**6**) ha sido preparado a través de una síntesis dirigida por medio de tres rutas (véase Esquema 1) que involucran el estudio de reactividad del [MnBr(CO)₅] frente a dos diferentes bases de Lewis: P(OEt)₃ y K[Ph₂P(S)NP(S)Ph₂]. El estudio muestra una dependencia significativa de la polaridad del disolvente en el mecanismo de reacción.



Esquema 1. Síntesis para la obtención de [Mn(CO)₃{P(OEt)₃}{Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S}].

1. Introducción

Los carbonilos metálicos representan unos de los grupos más importantes dentro de la química organometálica. Este tipo de compuestos sirven como precursores de otros complejos en bajos estados de oxidación, ya que dichos complejos son susceptibles a reacciones de sustitución. Los ligantes carbonilo como consecuencia de sus propiedades electrónicas donadoras- σ /aceptoras- π estabilizan los complejos contra la oxidación y descomposición térmica[1].

Durante las últimas tres décadas se han sintetizado y estudiado ligantes heteroatómicos que contienen átomos como nitrógeno y fósforo, en los cuales, el esqueleto principal se encuentra libre de átomos de carbono[2]. De los ejemplos más destacados se mencionan los ácidos tetrafenildicalcogenoimidodifosfínicos y sus sales alcalinas. La riqueza química y estructural de este tipo de ligantes permite a los complejos de los cuales forma una extensa aplicación en diversas áreas como: catálisis [3], materiales [4], etc.

Los carbonilos metálicos han permitido ampliar el panorama de reactividad frente a los ligantes tetraorganocalcogenoimidodifosfinatos. En este sentido, la coordinación de uno o más calcógenos a fragmentos carbonil-metálicos ha resultado en una gran variedad de compuestos con diversas geometrías y estados de oxidación, muchos de los cuales pueden ser utilizados como precursores de otros compuestos organometálicos. Se conocen complejos carbonílicos con una gran gama de metales, entre ellos, Os[5], [6], Ru[7], [8], Re y Mn[9], [10] por mencionar algunos.

Con el propósito de ampliar el conocimiento sobre estos sistemas se propuso estudiar en este trabajo la reactividad de compuestos carbonílicos de Mn frente a dos bases de Lewis con características electrónicas distintas: el trietilfosfito, el cual es un ligante neutro; y el tetrafenilimidoditiofosfinato de potasio, el cual es un ligante aniónico.

2. Sección experimental

Todo el trabajo experimental ha sido realizado bajo atmósfera inerte usando línea doble de vacío y técnicas Schlenk. Los disolventes fueron secados y desoxygenados por destilación con sodio y benzofenona. Con excepción del hexametildisilazano, el cual fue adquirido de Strem Chemicals®, Co., la clorodifenilfosfina, el hexametildisilazano y el terbutóxido de potasio, trietilfosfito fueron adquiridos en Sigma-Aldrich y se utilizaron sin purificación alguna a diferencia de la clorodifenilfosfina que fue destilada a presión reducida (102 °C, 1 mmHg). El azufre elemental se adquirió de Fisher Reagents Scientific Company®. $K[N(SPPPh_2)_2]$ (**3**) y $[Mn(CO)_4\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S\}]$ (**5**) se prepararon de acuerdo a los procedimientos descritos en la literatura [10].

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en técnica de disolución por medio de un espectrofotómetro Brucker® Alpha y una celda de KBr. Las frecuencias de las bandas de vibración se reportan en cm^{-1} (número de onda). Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un equipo Brucker 300 MHz. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente usando $CDCl_3$ como disolvente. Los experimentos de $^{31}P\{^1H\}$ tienen como referencia externa H_3PO_4 al 85% y se empleó una frecuencia de 121.6 MHz. Para los experimentos de espectrometría de masas se utilizó de la técnica de bombardeo con átomos

rápidos (FAB⁺) (Xenón a 3 KeV) con un espectrómetro Jeol JMS-SX 102A con un voltaje de 10 kV y matriz de alcohol *m*-nitrobencílico. El análisis de rayos X de cristal único se realizó a temperatura ambiente (273 K) en un difractor de Rayos X Apex II Duo marca Bruker. La fuente de radiación es Mo-K α ($\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$). Los análisis elementales fueron determinados en un analizador de combustión marca Elementar modelo Vario Micro Cube con una temperatura de combustión de 900°C y una temperatura de reducción de 700°C.

Ruta A

Síntesis del complejo $[MnBr(CO)_4\{P(OEt)_3\}]$. En un matraz bola de 250 mL de tres bocas previamente purgado con ciclos vacío-nitrógeno se agregaron 0.162 g de $[MnBr(CO)_5]$ y se disolvieron en 180 mL de ciclohexano anhidro. A la disolución de ciclohexano- $[MnBr(CO)_5]$ se agregaron 100 μ L de $P(OEt)_3$. La mezcla de reacción se dejó en agitación a 60 °C durante 1 hora y 20 minutos y se congeló.

Síntesis del Complejo $[Mn(CO)_3\{P(OCH_2CH_3)_3\}\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S'\}]$. La disolución anterior se llevó a temperatura ambiente y se le agregaron 0.133 g de $K[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]$; se llevó a reflujo por 3 horas. El crudo de reacción se dejó enfriar y se filtró con celita en un embudo con placa de vidrio sinterizado bajo atmósfera inerte, el filtrado se recibió en un Schlenk. Se evaporó el disolvente bajo presión reducida en la línea doble de vacío obteniéndose un producto sólido de color amarillo. En caso de que el producto tenga una consistencia aceitosa se disuelve en hexano y se pasa a través de una columna de gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla 90:10 hexano/acetato de etilo.

Ruta B

Síntesis del Complejo $[Mn(CO)_4(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S')]$. En un matraz bola de 250 mL se agregaron 0.508 g de $[MnBr(CO)_5]$ y se disolvieron en 180 mL de THF anhidro. A la disolución de THF- $[MnBr(CO)_5]$ se agregaron 0.888g de sal $K[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]$. La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente por 3 horas. A los 30 minutos se observó la aparición de un precipitado amarillo. Terminado el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se filtró en celita bajo atmósfera inerte para remover el KBr producido en la reacción. La solución filtrada se recibió en un Schlenk. Se evaporó el disolvente bajo presión reducida en la línea doble de vacío obteniéndose un producto aceitoso de color amarillo. El producto se disolvió en 30 mL de Hexano y se dejó en refrigeración toda la noche (2°C). Se observó la formación de cristales, los cuales se decantaron con cuidado bajo corriente de nitrógeno.

El producto es un sólido amarillo soluble en ciclohexano y CH_2Cl_2 . **IR** (CH_2Cl_2) ν CO: 2090(f), 2010(f), 1997(f) y 1955(f) cm^{-1} . **RMN-³¹P{¹H}** ($CDCl_3$, 121.6 MHz) δ /ppm: 39.39 (s).

Síntesis del Complejo $[Mn(CO)_3\{P(OCH_2CH_3)_3\}\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S'\}]$. En un matraz de bola de 250 mL se agregaron 0.3588 g de $[Mn(CO)_4(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2)]$ en 180 mL de CH_2Cl_2 . A la disolución de CH_2Cl_2 - $[Mn(CO)_4(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2)]$ bajo agitación se le agregaron 0.1 mL (100 μ L) de $P(OEt)_3$. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos. Se evaporó el disolvente a presión reducida. Se obtuvo un sólido amarillo. Se lavó con hexano frío (3x5 mL). El seguimiento de reacción se realizó por espectroscopia de IR en la región de carbonilos (1700-2200 cm^{-1}).

El compuesto obtenido fue un sólido amarillo soluble en CH_2Cl_2 e insoluble en hexano. **Rendimiento:** 72% **IR** (CH_2Cl_2) ν CO: 2024(f), 1950(f) y 1917(f). **RMN-³¹P{¹H}** (tolueno- d_8 , 121.6 MHz) δ /ppm: 159.67 (señal ancha), 41.07 (d, ³ $J_{P-P} = 27.87$ Hz). **Análisis Elemental:** teórico (C: 52.59%; H: 4.68%; N: 1.86%; S 8.51%),

experimental: (C: 53.42%; H: 5.22%; N: 1.78%; S: 7.92%). MS(FAB⁺) m/z: 669 [M⁺-3CO], 503[M⁺-3CO-P(OEt)₃].

Ruta C

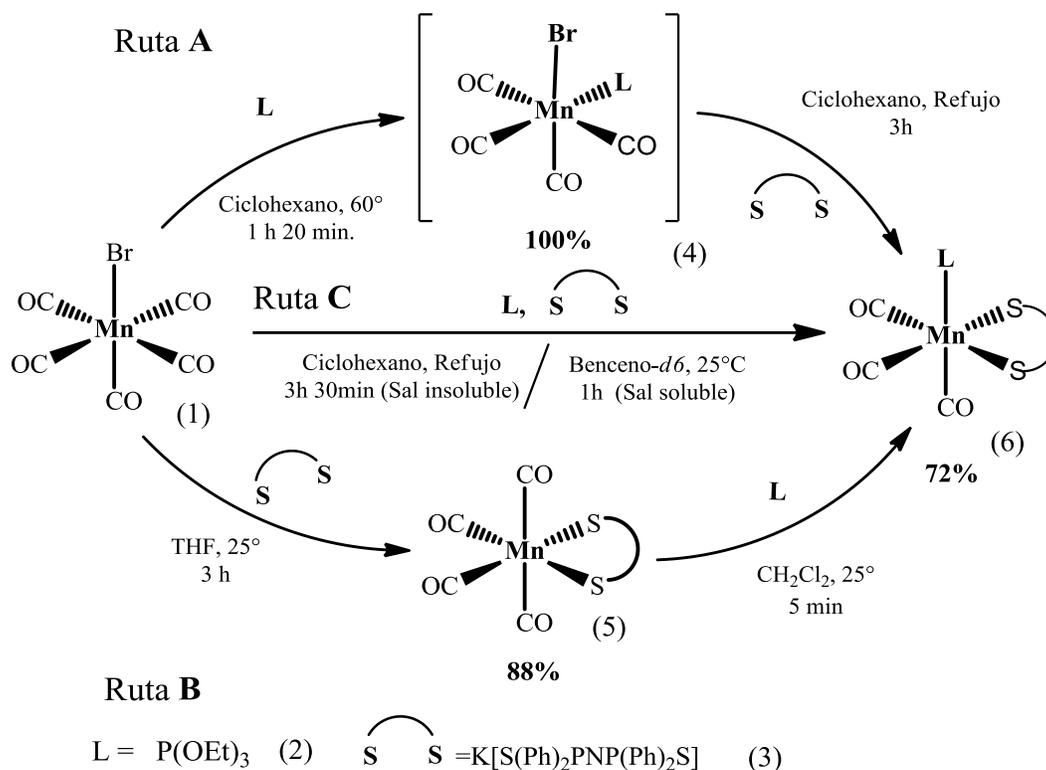
Síntesis del Complejo [Mn(CO)₃]{P(OCH₂CH₃)₃}{(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S')}. En un matraz de bola de 250 mL se colocaron 0.1602 g de [MnBr(CO)₅] y 0.2842 g de K[Ph₂P(S)NP(S)Ph₂]. Se agregaron 180 mL de ciclohexano anhidro. Después se agregaron 0.1 mL (100 μL) de P(OEt)₃. La mezcla de reacción se llevó a reflujo y se dejó agitar durante 3 horas y media. Al transcurrir las 3 horas y media se dejó enfriar la mezcla de reacción y se filtró en un embudo con placa de vidrio sinterizado bajo atmósfera inerte. El filtrado se recibió en un Schlenk. Finalmente se evaporó el disolvente.

El producto se purificó por columna: Se preparó una columna de celita y 300 mL de una mezcla hexano-acetato de etilo (90/10) anhidros. Se disolvió el producto en la mínima cantidad de ciclohexano anhidro y se hizo pasar a través de la columna bajo atmósfera inerte con cánula. Se eluyó lentamente con la mezcla de hexano-acetato de etilo. El producto de interés fue el primero en salir de la columna, se recomienda seguir los eluatos provenientes de la columna por cromatografía en capa fina. Las fracciones con el producto principal se vertieron en un Schlenk y se evaporó el disolvente a sequedad. Se obtuvo un sólido amarillo. La caracterización del producto ya se describió con anterioridad.

Síntesis del Complejo [Mn(CO)₃]{P(OCH₂CH₃)₃}{(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S')} (Sal soluble). En un tubo de resonancia se agregaron 0.015 g de [MnBr(CO)₅], 0.027 g de K[N(SPPH₂)₂] y 10 μL de P(OEt)₃ con una cantidad de Benceno-d₆ y 3 gotas de DMSO-d₆ hasta cubrir 3 cm del largo del tubo de resonancia. La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 1 hora.

3. Resultados y discusión

En el Esquema 2 se muestran las condiciones de reacción para cada una de las rutas y el rendimiento de cada paso de reacción de los distintos métodos. El rendimiento para la formación del compuesto (6) corresponde a la Ruta B.



Esquema 2. Obtención de $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S}\}]$ a través de las Rutas A, B y C.

Los resultados muestran que la mejor ruta para obtener el compuesto de Mn (6) es la Ruta B. Esto tomando en cuenta los tiempos globales de reacción para obtener el compuesto final (6), Ruta B (3 h 5 min) comparado con la Ruta A (4 h 20 min) y la Ruta C (3 h 30 min, cuando la sal es insoluble).

Todas las rutas se siguieron por espectroscopía de IR. Esta técnica permitió confirmar que el producto final (6) presenta una estereoquímica facial en los carbonilos. El avance de reacción para la Ruta A permitió identificar que el primer paso de la Ruta A ocurre a través de un mecanismo de I_d (intercambio disociativo) para formar el intermediario (4). Dicho intermediario en el segundo paso de la Ruta A sufre un mecanismo D (disociativo) frente al tetrafenilimidoditiofosfinato de potasio para llegar a la formación del complejo (6). Con respecto a la Ruta B, el primer paso ya ha sido estudiado [10]. El segundo paso de la ruta a través de IR permite observar que el compuesto (5) al reaccionar con el trietilfosfito (2) en CH_2Cl_2 llega a la formación del producto final (6) vía mecanismo D (disociativo). La Ruta C “one-pot” permitió evaluar el poder nucleofílico relativo del trietilfosfito (2) y el tetrafenilimidoditiofosfinato (3) hacia el centro metálico en el complejo de partida (1). El seguimiento de reacción de IR cuando la sal es poco soluble muestra que se sigue un comportamiento similar al de la Ruta A, donde se da el ataque nucleofílico del trietilfosfito para formar el intermediario (4) y subsecuentemente el ataque de la sal (3) para formar el complejo (6). La Ruta C, donde la sal de potasio (3) se encuentra solubilizada, se siguió mediante espectroscopía de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

El avance de reacción muestra que cuando la sal de potasio (3) se encuentra soluble sigue un camino análogo a la Ruta B en donde se observa primero la formación del compuesto tetracarbonilado (5) seguido del ataque nucleofílico del trietilfosfito (2) para formar el compuesto final (6).

4. Conclusiones

Todas las rutas permiten obtener el producto objetivo (6). La Ruta C, cuando el tetrafenilimidoditiofosfinato de potasio es poco soluble, muestra un comportamiento análogo a la Ruta A mientras que para la misma Ruta C, cuando la sal de potasio es soluble, sigue un curso de reacción análogo a la Ruta B. Estos dos comportamientos diferentes en la Ruta C se deben al cambio de polaridad del disolvente empleado. Los disolventes polares favorecen el ataque del tetrafenilimidoditiofosfinato de potasio (3) sobre el trietilfosfito (2) hacia el centro metálico. Por otro lado los disolventes no polares favorecen el proceso inverso, primero el ataque nucleofílico del trietilfosfito (2) al centro metálico sobre el tetrafenilimidoditiofosfinato de potasio (3).

5. Agradecimientos

Proyecto CONACyT CB-2009/131329

6. Referencias

- [1] Pruchnik, F. P., **1990**. *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*; Plenum Press: New York, USA. Cap. 2.
- [2] Bhattacharyya, P.; Woollins, J. D.; *Polyhedron*, **1995**, *14*, 3367-3388.
- [3] Silvestru, C; Drake, J. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 117-216
- [4] Panneerselvam, A; Nguyen, C. Q.; Waters, J.; Malik A.; O'Brien, P. *J. Chem. Dalton Trans.*, **2008**, 4499.
- [5] Ngai, E.; Wing, W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 915-916
- [6] Domínguez-Guzmán, K.; Carrasco, A. L.; Leyva, M. A.; Rosales-Hoz, M. J.; Haiduc, I.; Silvestru, C. *Inorg. Chim. Acta*, 2010, *363*, 2661-2663.
- [7] García-Báez, E. V.; Ballinas-López, M. G.; Rosales-Hoz, M. J.; Leyva, M. A.; Haiduc, I.; Silvestru, C. *Polyhedron*, 2009, *28*, 3747-3754.
- [8] Jia, A. Q.; Ma, Q.; Leung, W. H.; Zhang, Q. F. *J. Organomet. Chem*, **2013**, *738*, 20-23.
- [9] Germán-Acacio, J. M.; Reyes-Lezama, M.; Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem*, **2006**, *691*, 3223-3231.
- [10] Zúñiga-Villarreal, N.; Silvestru, C; Reyes-Lezama, M.; Hernández-Ortega, S.; Álvarez-Toledano, C. *J. Organomet. Chem*, **1995**, *496*, 169-174.

Glicol-ésteres de silicio una alternativa en la modificación estructural del ibuprofeno

Romero-Chávez, María M.¹; Ramos-Organillo, Ángel A.^{*1}; Soto-Hernández, Ariana del C.¹;
Gómez-Sandoval-Zeferino¹; Martínez-Martínez Francisco¹

¹Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Colima, km 9 carretera Colima-Coquimatlán, Coquimatlán Colima, México.
CP 28400.

e-mail: mariaromerochavez@ucol.mx

Resumen

El ibuprofeno es un analgésico no esteroideo (AINE), utilizado en el tratamiento de inflamación, dolor, fiebre, traumatismos musculoesqueléticos, artritis reumatoide y osteoartritis, es uno de los fármacos más vendidos a nivel mundial, actúa de manera inespecífica frente a las COX's y se comercializa como mezcla racémica. Ha sido utilizado como cabeza de serie en síntesis, con el objetivo de disminuir sus efectos secundarios y favorecer su actividad. La introducción de silicio (Si) en la modificación estructural de los AINE's es una alternativa en el área de química medicinal para modificar los efectos biológicos de fármacos ya existentes. Es por ello que en este trabajo se obtuvo una serie de glicol-ésteres derivados de ibuprofeno unidos a fragmentos con silicio (Figura 3), los compuestos **1-4** fueron líquidos de color amarillo tenue con rendimientos entre 70% y 90%. La RMN de ¹H y ¹³C muestra efectos electrónicos sobre las posiciones adyacentes al grupo hidroxilo, cuando el protón es sustituido por radicales hidrocarbonados de silicio los desplazamientos químicos de estas posiciones aparecen a frecuencias menores. Por otro lado, los protones contiguos al oxígeno del éster (13H) se vuelven diasterotópicos a causa del cambio en el sistema respecto a la materia prima (**I** y **II**). El fragmento de silicio no presenta efectos significativos sobre los desplazamientos químicos del ibuprofeno, sin embargo, en la RMN de ²⁹Si se observa un efecto protector, desplazando las señales hasta 10 ppm a frecuencias menores como es el caso del compuesto **4** (²⁹Si = -3.20 ppm; materia prima ²⁹Si = 3.4 ppm).

1. Introducción

Las ciclooxigenasas 1 y 2 (COX's) son enzimas conocidas por su participación en los procesos inflamatorios. Son las encargadas de la transformación del ácido araquidónico a prostanoideos, éstos son los precursores de las prostaglandinas (PG), las prostaciclina (PGI) y los tromboxanos (Tx) que participan como mediadores fisiológicos y patológicos en los procesos de inflamación, del dolor, la pirexia, en las enfermedades cardiovasculares, cáncer, glaucoma, osteoporosis y asma [1]. La síntesis de estos mediadores desencadena una superproducción de especies reactivas de oxígeno (ROS) (radical hidroxilo (•OH-), superóxido (•O₂⁻), peróxido (ROO•), peróxido de hidrógeno (H₂O₂)) y de nitrógeno (RNS) (óxido nítrico (•NO) y peroxinitrito (ONOO⁻)) lo que contribuye fuertemente a la patofisiología de estos padecimientos [2]. La actividad de los fármacos analgésicos no esteroideos (AINE's) se debe a la capacidad que tienen de

inhibir las COX's y con ello la oxidación del ácido araquidónico, de ahí su papel como antioxidantes. El ibuprofeno (Figura 1) es uno de los AINE's más vendidos y utilizados en el mundo por su amplio espectro de acción, actúa de manera poco específica inhibiendo las COX's, lo que genera daños gástricos en el consumo exagerado de dicho fármaco, estos efectos indeseables son atribuidos al ácido carboxílico presente en la estructura del ibuprofeno [3]. Este fármaco ha sido utilizado en diversas ocasiones como cabeza de serie en síntesis, con el objetivo de disminuir sus efectos secundarios y favorecer su actividad [4,5]. En 2006, Gallina y col., realizaron la modificación estructural de la indometacina introduciendo alquil-silanos a la molécula y disminuyendo con ello los efectos biológicos indeseables de dicho fármaco [6].

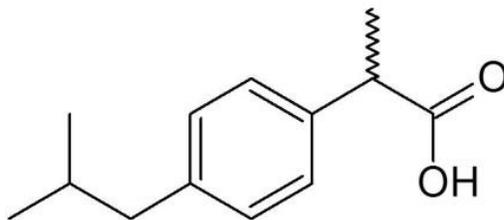


Figura 1. Ácido (*R,S*)-2-(4-isobutilfenil)propanoico (Ibuprofeno).

En base a lo anterior en esta investigación se plantea la síntesis y caracterización estructural de cuatro glicol ésteres derivados del ibuprofeno con silicio. Las modificaciones consisten en sustituir el protón por radicales hidrocarbonados con silicio, esto con el objetivo de mejorar su actividad biológica y disminuir sus efectos secundarios.

2. Sección experimental

En un primer paso, son sintetizados los glicol ésteres a partir del ibuprofeno con 1,2-etanodiol (compuesto **I**) y 1,3-propanodiol (compuesto **II**), la reacción se llevó a cabo en una mezcla (1:1) de THF y CH₂Cl₂ en presencia de DCC (N,N-Diciclohexilcarbodiimida) y DMAP (4-Dimetilaminopiridina) como catalizador [7]. Los productos **I-III** fueron líquidos amarillos con rendimientos superiores al 90%. En un matraz bola se agregó el glicol éster y sodio metálico en tolueno seco o trietilamina en THF seco según sea el caso, en seguida, se adicionó el fragmento de silicio en solución de tolueno o THF.

Para los derivados **1** y **2** la reacción se dejó 6h en agitación constante, mientras que en **3** y **4** 8h a ebullición del disolvente y 12h en agitación a temperatura ambiente (Figura 2). La purificación se realizó evaporando el disolvente a presión reducida, seguido de una precipitación en pentano frío y un filtrado para eliminar el las sales formadas, el disolvente se evapora a presión reducida, los productos son líquidos viscosos e incoloros.

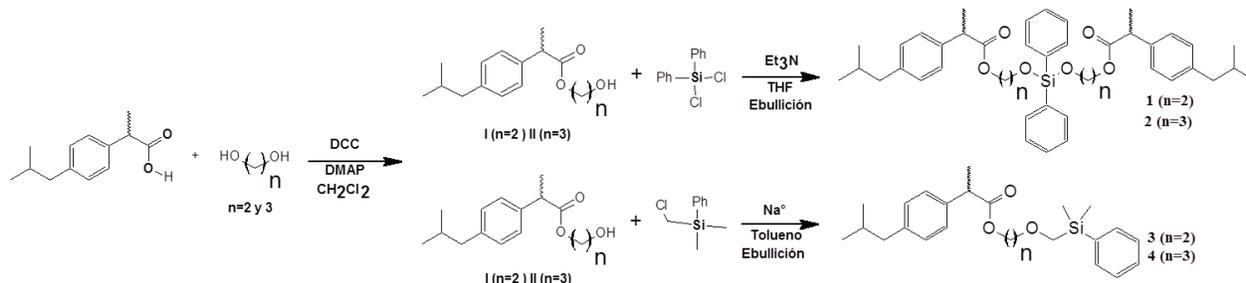


Figura 2. Síntesis de los compuestos **1-4** derivados de ibuprofeno y esquema de numeración para los diferentes compuestos.

3. Resultados y discusión

Los derivados fueron líquidos viscosos incoloros con rendimientos entre el 70% y 90%. En la Tabla 1 se muestra la RMN de protón y carbono para los compuestos **I-II** y **1-4** (Figura 3). La introducción del fragmento de silicio a los glicol ésteres previamente sintetizados no muestra efectos significativos sobre la estructura base del ibuprofeno, es decir, sus efectos electrónicos recaen de la posición 13 en adelante. El intercambio de un protón por radicales hidrocarbonados con silicio ocasiona un ligero cambio en el ambiente electrónico de estas posiciones. Los protones contiguos al oxígeno del éster (13H) se vuelven diastereotópicos a causa del cambio en el sistema respecto a la materia prima (**I** y **II**). La formación del éter en los ligandos **3** y **4** implica la participación directa de las posiciones 14 y 15, así como 15 y 16 respectivamente, donde los cambios se hacen evidentes como resultado del intercambio de un cloro por el oxígeno en esta posición, observando un efecto desprotector respecto a la materia prima. El fragmento de silicio no presenta efectos significativos sobre los desplazamientos químicos del ibuprofeno, sin embargo, en la RMN de ^{29}Si se observa un efecto protector, desplazando las señales hasta 10 ppm a frecuencias menores como es el caso del compuesto **4** ($^{29}\text{Si} = -3.20$ ppm; materia prima $^{29}\text{Si} = 3.4$ ppm) y el 40 ppm en el compuesto **1** ($^{29}\text{Si} = -33.7$ ppm; materia prima $^{29}\text{Si} = 6.2$ ppm).

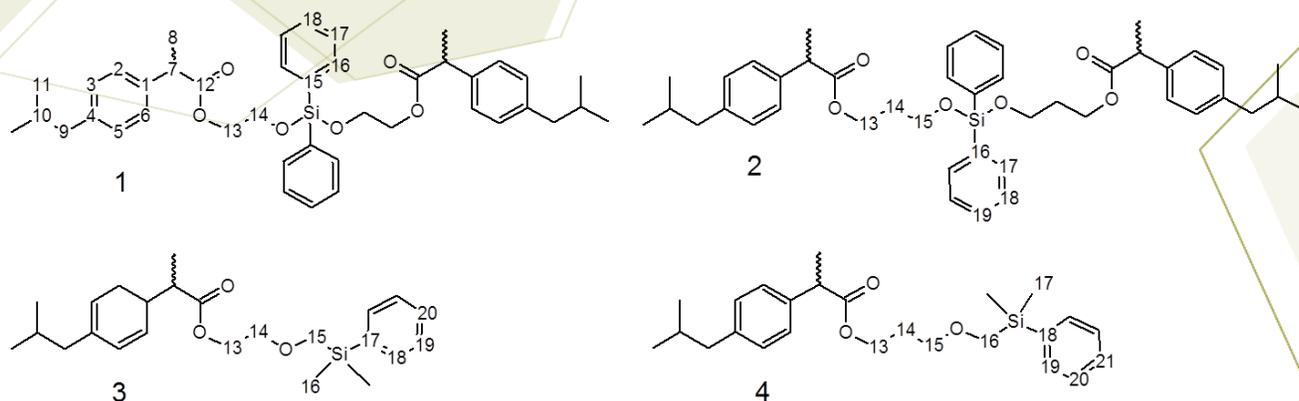


Figura 3. Glicol ésteres con silicio derivados de ibuprofeno (**1-4**), y esquema de numeración.

Tabla 1. Desplazamientos químicos de ¹H en ppm para los compuestos 1-4.

	I		II		1		2		3		4	
	¹ H	¹³ C										
1	----	137.7	----	137.7	----	137.8	----	136.6	----	136.8	----	136.2
2	7.13	129.4	7.12	129.6	7.16	129.3	7.19	129.4	7.15	130.1	7.08	129.7
3	7.09	121.2	7.0	127.1	7.02	126.9	7.08	126.1	7.06	129.0	6.93	128.3
4	----	140.7	----	140.6	----	140.7	----	139.6	----	139.9	----	140.7
5	7.09	121.2	7.0	127.1	7.02	126.9	7.08	126.1	7.06	129.0	6.93	128.3
6	7.13	129.4	7.12	129.6	7.16	129.3	7.19	129.4	7.15	130.1	7.08	129.7
7	3.64	45.0	3.62	45.2	3.63	45.1	3.69	44.0	3.65	45.0	3.53	45.1
8	1.42	18.3	1.41	18.4	1.43	18.7	1.47	17.3	1.33	18.4	1.38	18.1
9	2.36	45.0	2.37	45.2	2.38	45.1	2.45	44.0	2.48	45.0	2.33	45.2
10	1.75	30.2	1.76	30.2	1.75	30.2	1.77	30.6	1.72	30.1	1.75	30.4
11	0.82	22.4	0.81	22.4	0.83	22.7	0.88	21.3	0.63	22.3	0.65	22.7
12	----	175.1	----	175.2	----	175.3	----	173.6	----	174.5	----	175.2
13	4.11	66.3	4.15	61.7	4.09	66.3	4.19	60.8	4.72	65.8	4.13	62.0
14	3.64	61.0	1.72	31.7	3.63	60.2	1.76	29.4	3.68	60.4	1.75	30.4
15	----	----	3.45	58.3	----	130.4	3.51	58.1	2.65	30.2	3.53	59.2
16	----	----	----	----	7.28	133.4	----	133.8	0.23	-3.9	2.83	29.7
17	----	----	----	----	7.30	128.3	7.64	130.1	----	136.5	0.28	-4.2
18	----	----	----	----	7.53	129.1	7.38	134.7	7.42	133.6	----	136.2
19	----	----	----	----	----	----	7.28	128.5	7.22	129.7	7.44	133.8
20	----	----	----	----	----	----	----	129.4	7.29	130.4	7.28	129.4
21	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	7.26	129.9

4. Conclusiones

El intercambio de cloro por oxígeno en los fragmentos orgánicos de silicio provoca un aumento en la densidad electrónica alrededor del átomo de silicio, desplazando las señales de este núcleo a frecuencias menores hasta 40 ppm. Los cambios en las posiciones de los glicol ésteres en la formación del éter son

mínimos para protón y carbono y no alcanzan a modificar los desplazamientos del esqueleto de ibuprofeno.

5. Agradecimientos

- Universidad de Colima
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

6. Referencias

- [1] M. Abramovitz, K. M. Metters. *Ann. Rep. Med. Chem.*, 33 (1998) 223-231.
- [2] Costa, D., Mountinho, L., Costa, L., Fernandez E. (2006) *Biol. Pharm. Bull.*, 29 (8), 1659-1670.
- [3] Carly, S. Levin, J.K. y Janesko, B. G. (2008). *J. Phys. Chem.*, 112, 14168 - 14175.
- [4] Huang, Z., Velázquez, C., Abdellatif, K., Chowdhury, M., Reisz, J., DuMond, J., King, B., y Knaus, E. (2011) *J. Med. Chem.*, 54, 1356–1364.
- [5] Barnes, M., Conroy, R., Miller, D., Mills, J., Montana, J., Pooni, P., Showell, G., Walsh, L., y Warneck, J. (2007). *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 17, 354–357
- [6] Gallia, A. B. (2006). *Silicon Chemistry*, 3, 209-217.
- [7] Faisal, M. M., y Najeh, A. H. (2012). *Pharmaceuticals*, 5, 1080-1091.

Síntesis de compuestos carbamoilos de hierro quirales por ataque nucleofílico de aminas primarias

Rosas Galicia, José; Arroyo Carranza, Maribel; Ramírez Monroy, Armando

Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edif. 103G, Av. San Claudio S/N, 72570, Puebla, Puebla, México.

e-mail: rosasgalicia@gmail.com

Resumen

En el presente trabajo presentamos la síntesis y la caracterización estructural de una familia de nuevos compuestos carbamoilos de hierro quirales tipo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{-NHR}]$, obtenidos mediante el ataque nucleofílico de aminas primarias al carbonilo metálico del compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**1**), bajo condiciones suaves de reacción.

1. Introducción

La activación nucleofílica de carbonilos metálicos tiene una importancia vital en catálisis homogénea como en procesos de hidrogenación, hidroformilación y la reacción de desplazamiento gas-agua (water-gas shift reaction, GWSR).^[1] La síntesis de carbonilos de hierro capaces de realizar procesos catalíticos, análogos a los realizados por metales preciosos como Pd, Pt, Rh e Ir entre otros, resulta atractiva y su aplicación potencial, principalmente en el área farmacéutica y la síntesis asimétrica, se ve incrementada aún más porque algunos compuestos de hierro son quirales.^[2] Existen diferentes tipos de aductos nucleófilo-carbonilo metálico que son el resultado de la activación de carbonilos metálicos (Figura 1).

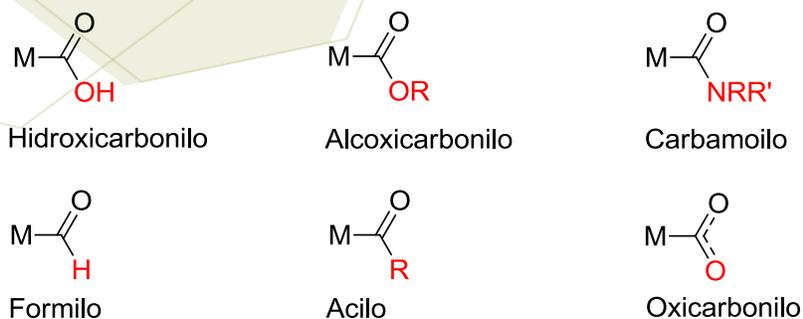


Figura 1. Diferentes tipos de aductos nucleófilo-carbonilo metálico.

En particular, los compuestos derivados de carbonilos metálicos como los acilos de hierro del tipo medio sándwich $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COMe})]$ son empleados en síntesis orgánica en el grupo de G. Davies para hacer acoplamiento diastereoselectivos carbono-carbono, donde el compuesto organometálico de hierro trabaja como inductor quiral.^[3]

A partir de 1969 cuando Brunner sintetizó y resolvió el primer compuesto organometálico quiral (S_{Mn}/R_{Mn})- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$,^[4] el interés en la síntesis de otros compuestos medio-sándwich organometálicos quirales ha estado en rápido aumento, debido a su capacidad inherente para inducir la estereoselectividad en un proceso. Posteriormente, algunos compuestos análogos carbamoylos medio-sándwich de hierro del tipo $\text{M}(\text{CO})\text{NHR}$ fueron investigados primeramente por R. J. Angelici y colaboradores en 1974 quienes obtuvieron el compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONHMe})]$, además de caracterizar otros compuestos análogos *in situ*. No obstante, con base en su investigación Angelici y colaboradores hacen una clasificación de carbonilos metálicos en tres grupos, considerando la densidad electrónica del átomo de carbono del carbonilo, la cual está relacionada con su constante de fuerza:^[5]

- Grupo 1, constante de fuerza mayor de 17 mdyne/Å
- Grupo 2, constante de fuerza entre 16 y 17 mdyne/Å
- Grupo 3, constante de fuerza menor de 16 mdyne/Å

Aquellos carbonilos metálicos con constantes fuerza bajas indican una densidad electrónica alta sobre el carbono del carbonilo, por lo que los carbonilos del grupo 3 generalmente desplazan el equilibrio a la izquierda de la ecuación 1, mientras que los carbonilos del grupo 1 lo desplazan a la derecha y los del grupo 2 presentan el equilibrio en disolución.



En 2001 J. Peng y colaboradores reportan un estudio comparativo de reactividad del carbonilo de hierro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (FpI) frente al amiduro y el alcóxido de litio derivados de ligantes aminofosfina e hidroxifosfina para producir una especie quelato $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\kappa^2(\text{C,P})-(\text{CO})\text{NH}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2)]$ y, principalmente, un compuesto zwitteriónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^+(\text{CO})_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}^-))]$, respectivamente (Figura 2).^[6] Los autores concluyen que los enlaces carbamoylos son más estables, que en los derivados alcocarbonilos, ya que estos no presentan el equilibrio entre la especie neutra y a la especie zwitterionica.

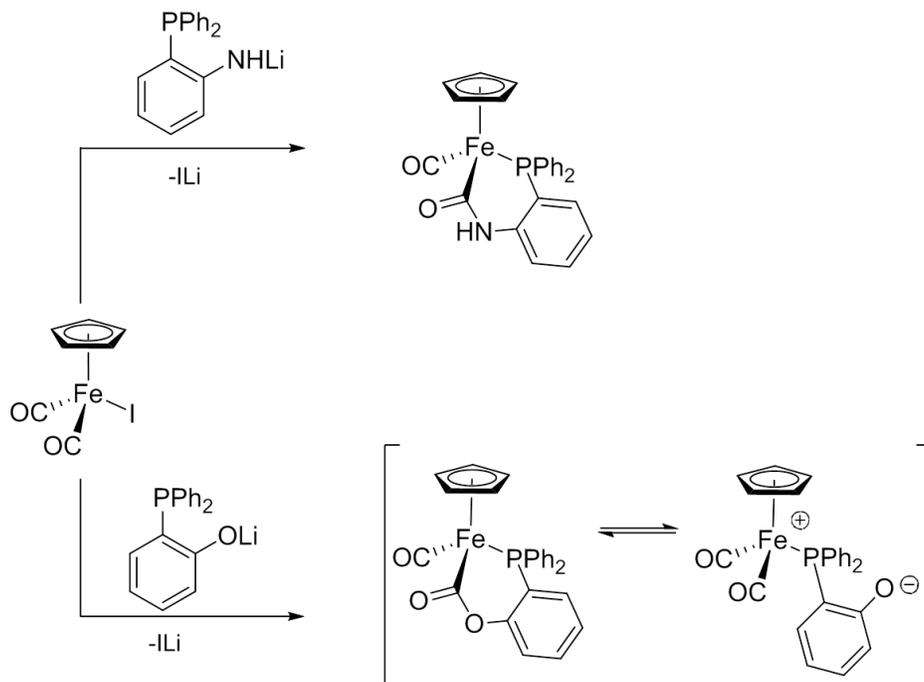


Figura 2. Comparación del enlace carbamoilos y alcoxycarbonilo.

Recientemente, Ö. Öztöpcü y colaboradores en 2013 sintetizaron una serie de compuestos carbamoilo quelato, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\kappa^2(\text{C},\text{P})\text{-C}(\text{O})\text{-NR}'\text{-PR}_2)]$, a partir de FpCl y un equivalente de ligantes monoanionicos aminofosfinas $\text{Li}[\text{R}_2\text{PNR}']$ ($\text{R} = \text{Ph}, i\text{Pr}; \text{R}' = i\text{Pr}, t\text{Bu}, \text{Cy}$) preparados *in situ* por la reacción de $\text{R}_2\text{PNHR}'$ con *n*-BuLi en THF a -20°C . En esta reacción se propone que el litio desplaza al cloro generando una vacante donde el átomo de fósforo se coordina al hierro produciendo un intermediario switteriónico donde ocurre un ataque nucleofílico intramolecular produciendo la función carbamoilo (Figura 3).^[7]

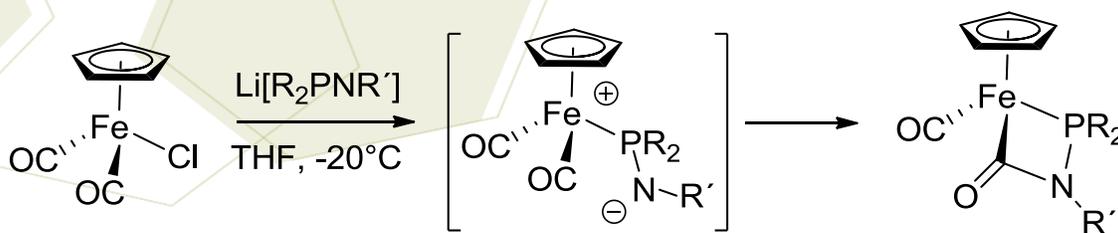


Figura 3. Generación de carbamoilos quelatos.

En el presente trabajo nosotros reportamos la formación de carbamoilos quirales a partir del compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**1**) los cuales son obtenidos en condiciones suaves de reacción y por primera vez son caracterizados estructuralmente.

2. Sección experimental

Todos los disolventes fueron desgasificados y la síntesis se realizó bajo una atmósfera de $N_{2(g)}$, los reactivos: etanolamina, propilamina, bencilamina, 2-picolilamina y el dicarbonilciclopentadienilhierro(II) se obtuvieron de Sigma-Aldrich y se utilizaron sin previa purificación.

$[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2I]$: Bajo atmósfera de nitrógeno en un matraz bola con salida lateral se disuelve el dicarbonilciclopentadienilhierro(II) y la cantidad estequiométrica de yodo en 15 mL de cloroformo. La mezcla de reacción se pone a reflujo por 2 horas y posteriormente se agrega al matraz de reacción una disolución de tiosulfato de sodio. Finalmente, se extrae el producto con cloroformo, se seca con sulfato de magnesio y se evapora el disolvente obteniendo el compuesto como un sólido café con un rendimiento del 92%.

$[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(PPh_3)]I$ (1): Bajo atmósfera de nitrógeno se ponen a reflujo 3.29 mmol de $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2I]$ y 4.57 mmol de trifenilfosfina en 15 mL de benceno por 18 horas. El producto amarillo precipita y en disolución queda un subproducto verde, el producto se lava con benceno en caliente y se obtiene un sólido amarillo en un rendimiento del 42%, también se obtiene un producto verde de fórmula $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)(PPh_3)I]$ en un 53% de rendimiento.

$[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)(PPh_3)-(CO)-NHR]$: En un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se disuelven 100 mg del compuesto **1** en 0.5 mL de la correspondiente amina desgasificada y se deja en agitación por media hora. Después de este tiempo, el producto se extrae con benceno a otro matraz Schlenk al cual se le agregan 0.5 mL de agua para remover el exceso de amina. Finalmente, el producto se filtra sobre una cama de celita y sulfato de sodio anhidro bajo atmósfera de nitrógeno y la disolución resultante se lleva a sequedad obteniendo un sólido naranja, el cual se lava con pentano desgasificado (3 x 5 mL) y se lleva a sequedad nuevamente. Los productos carbamilo son obtenidos en rendimientos que van del 62 al 81% (*vide infra*).

3. Resultados y discusión

El compuesto $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(PPh_3)]I$ (**1**) se sintetizó en el laboratorio siguiendo la metodología descrita por P. M. Treichel y colaboradores,^[8] la cual consiste en hacer reaccionar el dímero $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ con I_2 para obtener el compuesto medio sándwich $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2I]$. Posteriormente, este último compuesto se hizo reaccionar con trifenilfosfina en exceso para obtener el compuesto **1**, (Figura 4).

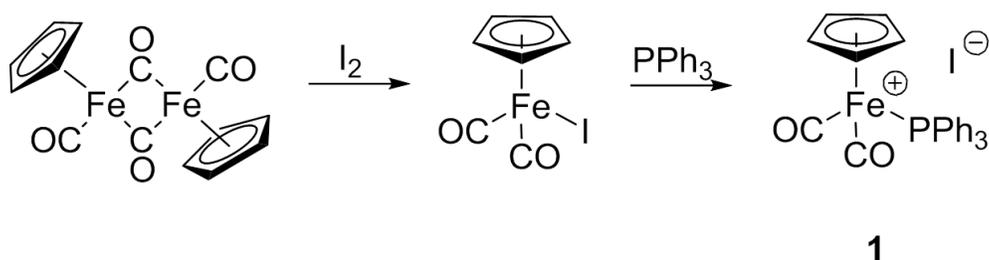


Figura 4. Síntesis de **1**

Una vez obtenido el compuesto **1** proquiral como un compuesto de color amarillo se caracterizó por RMN de ^1H y ^{31}P a 500 MHz y 202.4 MHz, respectivamente, en cloroformo deuterado, y se llevó a cabo su estudio por difracción de rayos X de monocristal.

El primer compuesto carbamoilo generado en el laboratorio fue sintetizado haciendo reaccionar a **1** con monoetanolamina. La extracción del producto se realizó con benceno pero al llevar a sequedad se obtiene un producto aceitoso debido a la presencia del aminoalcohol remanente. Con base en estas observaciones se decidió lavar con agua la disolución de benceno obtenida con el producto y, posteriormente, se filtró sobre una cama de celita/sulfato de sodio anhidro. La evaporación lenta de la disolución resultante promueve la obtención de un polvo de color naranja y su estudio por RMN multinuclear muestra un producto analíticamente puro. Esta metodología aquí descrita fue entonces extrapolada en la síntesis de otros compuestos carbamoilos con diferentes grupos funcionales como se muestra en la Figura 5.

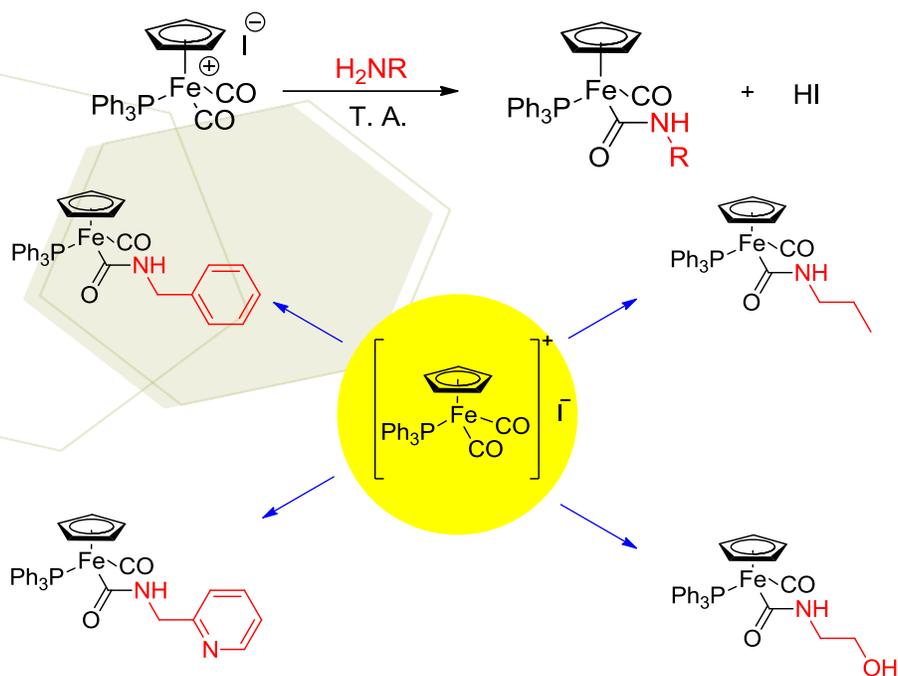
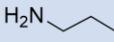
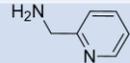
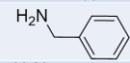
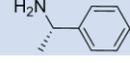


Figura 5. Síntesis de compuestos carbamoilo

Todos los productos ilustrados en la figura 5 son solubles en benceno, insolubles en compuestos no polares y en agua. los productos son sólidos naranjas manipulables por periodos cortos bajo condiciones ambientales, sin embargo, en disolución estos producto descomponen rápidamente pasando de una disolución naranja a una de color café con un precipitado negro y su análisis mediante RMN muestran entonces señales anchas indicando la presencia de especies paramagnéticas. Los productos han sido caracterizados por RMN, en benceno deuterado, de ^1H , ^{13}C y ^{31}P , además de su estudio por difracción de rayos X de monocristal. En la tabla 1 se presentan los rendimientos y puntos de fusión de los productos obtenidos y en la Figura 6 se muestra la estructura de difracción de rayos X para uno de los compuesto carbamoilo.

Tabla 1. Rendimientos y puntos de fusión de los compuestos carbamoilo obtenidos

	H_2NR	Rendimiento, %	P. F., °C
2		80	107-109 (d)
3		62	112-116 (d)
4		80	118-121 (d)
5		81	123-125
6		Trazas por RMN	

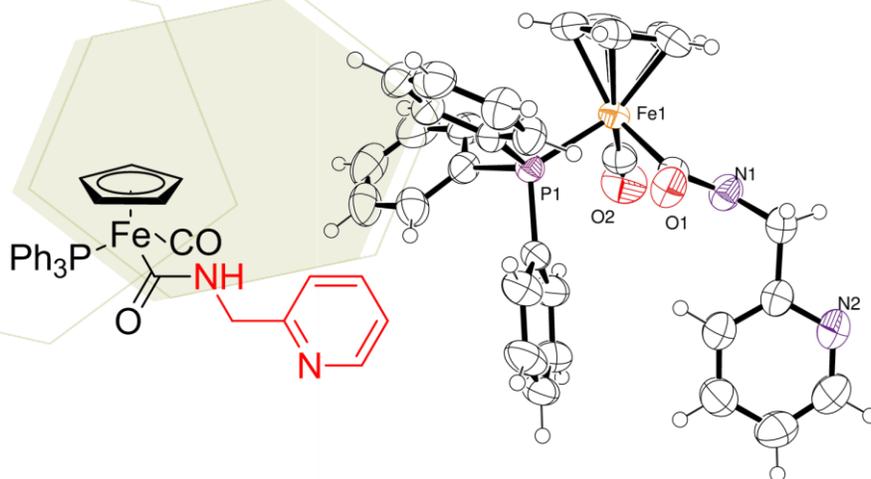


Figura 6. Estructura cristalográfica del compuesto 4.

Es importante resaltar que la adición de (*S*)-feniletil-2-amina al compuesto **1**, resulta en un cambio de color en la disolución de la reacción, de amarillo a naranja, pero hasta el momento no se ha logrado aislar al producto carbamoilo quiral esperado, pues en cada intento por aislar el producto sólo se recupera la materia prima **1**, incluso cuando se intenta remover al ácido yodhídrico generado en la reacción con trietilamina como base. No obstante, el análisis del crudo de reacción muestra la aparición de una nueva señal en 76.28 ppm que se atribuye a la formación del compuesto quiral esperado.

En resumen, hasta el momento se han logrado sintetizar 4 nuevos compuestos carbamoilos en condiciones suaves de reacción y por primera vez se han caracterizado en disolución y en estado sólido. Actualmente estamos trabajando en la síntesis de los carbamoilos quelatos a partir del compuesto **1** y del FpI, también en condiciones suaves de reacción.

4. Conclusiones

Hemos encontrado un método reproducible para la síntesis de compuestos carbamoilos, en el cual las aminas primarias han demostrado ser excelentes nucleófilos para la activación de carbonilos metálicos a temperatura ambiente, produciendo la función carbamoilo. Con esta nueva información experimental se demuestra que no solo la fuerza del enlace carbonilo- metal es importante en la formación de compuestos carbamoilo termodinámicamente estables, sino también que la naturaleza de la amina para la formación de los compuestos carbamoilos juega un papel fundamental, pues en el caso de (*S*)-feniletil-2-amina solo se ha podido observar trazas el carbamoilo quiral correspondiente.

6. Referencias

- [1] P. C. Ford, A. Rokicki, *Adv. Organomet. Chem.*, **1988**, 28, 139-217.
- [2] R. Peters, D. F. Fischer, S. Jautze, *Top. Organomet. Chem.*, **2011**, 33, 139-175.
- [3] A. Moyano, **2012**, “*Comprehensive Chirality*”, volumen 3, Elsevier, 601-625.
- [4] H. Brunner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1969**, 8, 382-383.
- [5] R. J. Angelici, P. A. Christian, B. D. Dombek, G. A. Pfeffer, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 67, 287-294.
- [6] J. Peng, Y.-S. Wen, L.-K. Liu, *J. Chin. Chem. Soc.*, **2001**, 48, 833-841.
- [7] Ö. Öztopcu, B. Stöger, K. Mereiter, K. Kirchner, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 735, 80-87.
- [8] P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett, D. Reichard, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 1177-1181.

Compuestos fluorotiolato de osmio con ligantes ditiocarbamatos organometálicos

Arias Escobar, Asdrúbal; Ramírez Monroy, Armando; Arroyo Carranza, Maribel

Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edif. 103G, Av. San Claudio S/N, C.P. 72570, Puebla, Puebla, México.

e-mail: slmarroyo@hotmail.com

Resumen

En el presente trabajo se llevaron a cabo las reacciones para la preparación de los compuestos ditiocarbamatos organometálicos de osmio $[\text{Os}((\text{FcCH}_2)\text{BzNCS}_2)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y $[\text{Os}((\text{FcCH}_2)\text{BzNCS}_2)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$. Para llevar a cabo estas reacciones, previamente preparamos la *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina (FcCH_2) BzNH y en seguida el *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio $\text{K}[(\text{FcCH}_2)\text{BzNCS}_2]$, los cuales fueron aislados y caracterizados mediante determinación de puntos de fusión, espectroscopía IR, RMN de ^1H y ^{13}C y DR-X de cristales únicos. El compuesto paramagnético de Os(III), $[\text{Os}((\text{FcCH}_2)\text{BzNCS}_2)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, se aisló mediante técnicas cromatográficas y se caracterizó mediante determinación de punto de fusión, espectroscopía IR y DR-X de monocristal. Actualmente estamos trabajando en los compuestos de coordinación con el ligante derivado del ferroceno que contiene dos grupos ditiocarbamato.

1. Introducción

De manera muy general, se considera que los ditiocarbamatos se coordinan a un ion metálico de modo *unidentado*, *quelato* y *punte*. Sin embargo, observaciones más detalladas de las estructuras de muchos complejos ditiocarbamatos muestran que un ligante ditiocarbamato puede enlazarse a uno y hasta a cuatro centros metálicos de nueve formas (Figura 1).

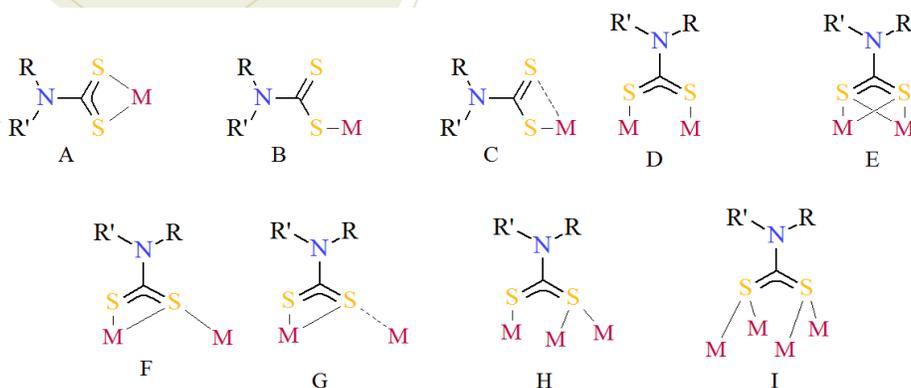


Figura 1. Formas de enlazarse de un ditiocarbamato, desde a uno hasta a cuatro centros metálicos

Los ligantes ditiocarbamatos, $RR'NCS_2^-$, forman complejos con prácticamente todos los metales de la tabla periódica y, gracias a la deslocalización de densidad electrónica en el grupo NCS_2^- , conducen a la estabilización de una gama de estados de oxidación de los iones metálicos.[1] A. Kumar *et al.*, en 2010 reportan los complejos $[M((FcCH_2)BzNCS_2)_2]$ ($M = Ni, Cu, Cd, Hg, Pd, Pt$ y Pb) y $[M((FcCH_2)BzNCS_2)_3]$ ($M = Co$ y UO_2) con el ligante *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato, $(FcCH_2)BzNCS_2^-$, generando este ligante *in situ*. [2] En enero de 2015, A. Toscani, *et al.* reportan la síntesis de los primeros compuestos con ligantes heterocíclicos ditiocarbamato de rutenio y osmio basados en los ligantes macro-cíclicos éter corona ditiocarbamato: $[15]aneO_4-NCS_2Na$ y $NaS_2CN-[18]aneO_4-NCS_2Na$. [3] En 2001, nuestro grupo de investigación reportó los complejos $[M(SAr)_2(S_2CNET_2)(PMe_2Ph)_2]$ ($M = Ru, Os$; $Ar = C_6F_5, p-C_6F_4H$), preparados por la adición de NaS_2CNET_2 a $[M(SAr)_3(PMe_2Ph)_2]$. [4] Con base en este antecedente, en el presente trabajo presentamos los resultados obtenidos del estudio de las reacciones de los complejos $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$ y $[Os(SC_6F_5)_4(P(C_6H_4CH_3)_3)]$ frente a *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio y actualmente estamos trabajando en los compuestos derivados de estos complejos con un ligante ferrocénico que contiene dos grupos ditiocarbamato.

2. Sección experimental

Los reactivos utilizados: el ferrocencarboxaldehído, la bencilamina, el borohidruro de sodio y la alúmina fueron adquiridos de Aldrich Chemical Company. El gel de sílice y los disolventes fueron adquiridos de Merck, Fermont y J. T. Baker, grado analítico. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato del tipo Fisher-Johns marca SEV. Los espectros IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Magna-FTIR 750 Nicolet, en la región de 4000 a 400 cm^{-1} , en pastilla de KBr. Los espectros de RMN fueron realizados en un equipo de 500 MHz , Bruker Avance III 500. Los estudios de difracción de rayos-X de monocristal se obtuvieron en un difractómetro marca Agilent modelo Oxford-Gemini-Atlas. Los compuestos $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$, $[Os(SC_6F_5)_4(P(C_6H_4CH_3)_3)]$, [5] $(FcCH_2)BzNH$, [6,7] y $K[(FcCH_2)BzNCS_2]$ [8] se prepararon siguiendo las metodologías reportadas, aunque en el presente trabajo nos dimos a la tarea de aislar el último compuesto mediante lavados y precipitaciones sucesivas, ya que en los trabajos previos sólo había sido utilizado *in situ*.

Síntesis de $[Os((FcCH_2)BzNCS_2)(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$. En un matraz Schlenk bajo atmósfera de N_2 el compuesto aislado, *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio (0.220 mmol), se disolvió en acetona seca recién destilada y se adicionó el compuesto $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$ (0.1 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación constante a temperatura ambiente por 2 h . Se removió el disolvente con vacío, la mezcla resultante se separó mediante cromatografía en columna empacada con alúmina y se eluyó con sistema de hexano/acetato de etilo. Así se aisló un sólido azul mayoritario. Mediante evaporación lenta de una disolución del sólido azul en éter etílico bajo atmósfera de N_2 por 24 horas se formaron cristales azules del compuesto $[Os((FcCH_2)BzCS_2)(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$ en un rendimiento del 41% .

3. Resultados y discusión

La síntesis de la *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina y el *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio se realizaron tomando como base los reportes previos, [2,6-8] en los cuales el ligante *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato es generado *in situ* para coordinarse a diversos metales de transición. Sin embargo, cuando aplicamos esta metodología para coordinar este ligante a los compuestos $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$ y $[Os(SC_6F_5)_4(P(C_6H_4CH_3)_3)]$ se genera una amplia variedad de compuestos, difíciles de separar. Es por ello que decidimos aislar en forma pura la amina y el ditiocarbamato de potasio,

antes de llevar a cabo las reacciones frente a los derivados fluorotolato de osmio(III) y de osmio(IV). La amina y el ditiocarbamato de potasio fueron caracterizados por RMN de ^1H y ^{13}C , y adicionalmente por estudios de difracción de rayos-X de monocristales. En las Figuras 2 y 3 se presentan las ecuaciones de obtención de estos dos compuestos, así como sus espectros de RMN de ^1H .

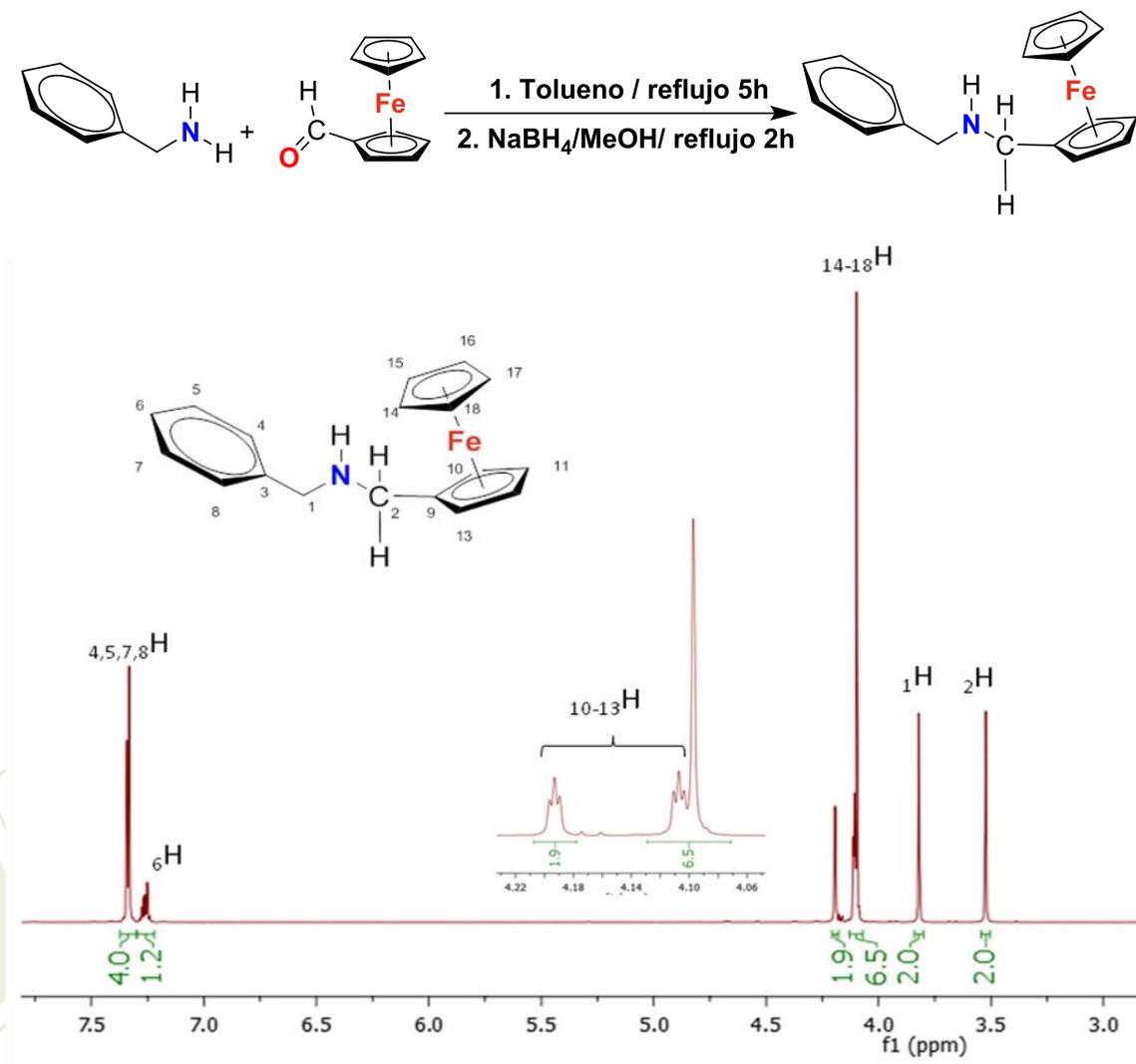


Figura 2. Síntesis de la *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilamina y su espectro de RMN de ^1H en CDCl_3

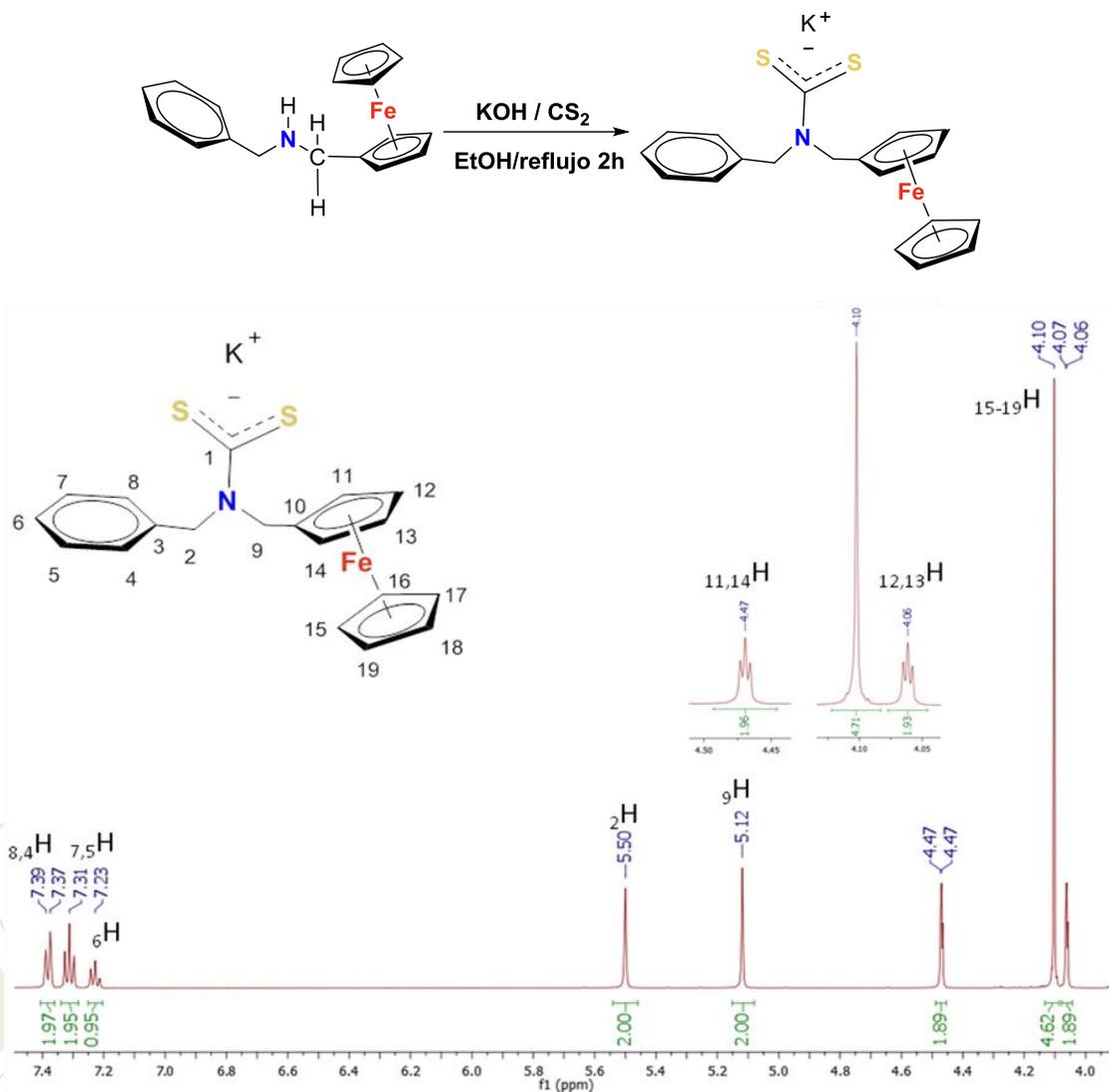


Figura 3. Síntesis del *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio y su espectro de RMN ^1H en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

El compuesto *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio puro se hizo reaccionar con el compuesto de osmio(III), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, y después de realizar la separación mediante cromatografía en columna se obtuvo un producto mayoritario azul. La evaporación lenta de una disolución de este compuesto en éter etílico, bajo atmósfera de N_2 , genera cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos-X. La síntesis de este producto, $[\text{Os}((\text{FcCH}_2)\text{BzNCS}_2)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, es esquematizada en la Figura 4 y la estructura de rayos-X se muestra en la Figura 5.

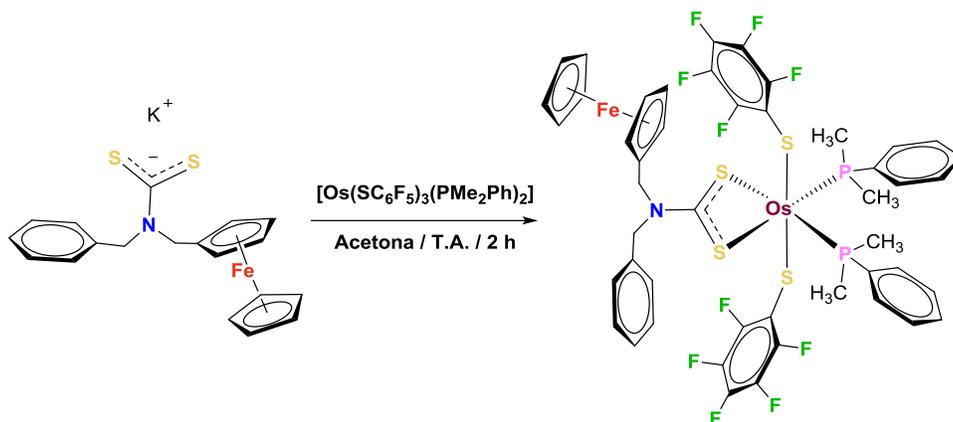


Figura 4. Síntesis del compuesto $[\text{Os}((\text{FcCH}_2)\text{BzNCS}_2)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

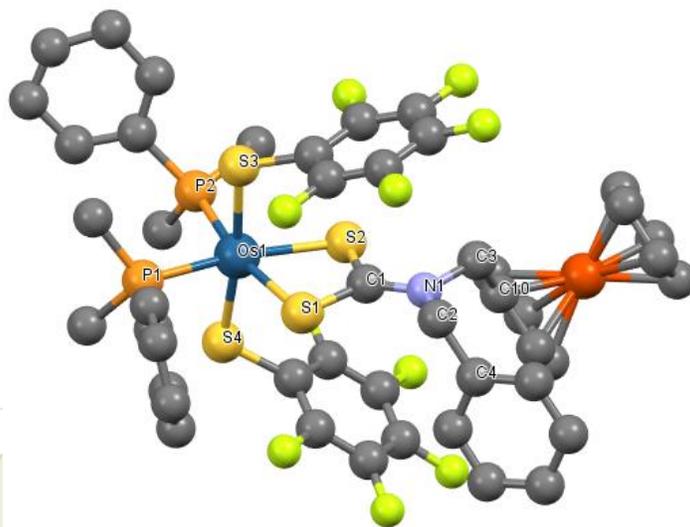


Figura 5. Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Os}((\text{FcCH}_2)\text{BzNCS}_2)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad

También, se llevó a cabo la reacción entre el *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio y el compuesto de osmio(IV), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$, que con base en reacciones previas frente a otros ditiocarbamatos^[9] esperamos que genere el compuesto $[\text{Os}((\text{FcCH}_2)\text{BzNCS}_2)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$. De esta reacción separamos, mediante cromatografía en columna, un producto mayoritario de color rojo, el cual estamos tratando de cristalizar adecuadamente para estudios estructurales de difracción de rayos-X. Por otra parte, actualmente estamos trabajando con derivados análogos a partir del 1,1'-bis(carboxaldehído)ferroceno.

4. Conclusiones

Se concluye que la metodología para coordinar el ligante *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato de potasio *in situ* a metales de transición no dio los mejores resultados frente a nuestros precursores fluorotiolato de osmio, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$. Debido a estos resultados, en este trabajo se aisló en forma pura este ligante organometálico y se caracterizó por difracción de rayos-X y por espectroscopía de RMN. Al utilizarlo en forma pura se aislaron en mejores rendimientos los productos de coordinación respectivos, de los cuales el producto $[\text{Os}((\text{FcCH}_2)\text{BzNCS}_2)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, resultante de la sustitución de un grupo pentafluorotiolato por el *N*-bencil-*N*-ferrocenilmetilditiocarbamato, fue también caracterizado por difracción de rayos-X de monocristal.

5. Agradecimientos

Se agradece a CONACYT por la beca No. 361240.

6. Referencias

- [1]. Nami, S. A. A.; Husai, A.; Ullah, I. *Spectrochim. Acta, Part A*. **2014**, *118*, 380-388.
- [2]. Kumar, A.; Chauhan, R.; Molloy, K. C.; Kociok-Köhn, G.; Bahadur, L.; Singh, N. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4307-4314.
- [3]. Toscani, A.; Heliövaara, E. K.; Hena, J. B.; White, A. J. P.; Wilton-Ely, J. D. E. T. *Organometallics* **2015**, *34*, 494-505.
- [4]. Arroyo, M.; Bernès, S.; Melendez, L.; Richards, R. L.; Torrens, H. *Transition Met. Chem.* **2001**, *26*, 608-612.
- [5]. Arroyo, M.; Mendoza, C.; Bernès, S.; Torrens, H.; Morales-Rojas, H. *Polyhedron*, **2009**, *28*, 2625-2634.
- [6]. Al-Najjar, I. M.; Abdulrahman, A. M.; Al-Refai, J. K.; Al-Shabanah, L. A.; Al-Mutabagani, L. A. *Spectrochim. Acta, A*. **2003**, *59A*, 1265-1275.
- [7]. Wang, H.-X.; Wu, H.-F.; Zhou, H.-C.; Geng, F.-Y.; Gao, R.-Q.; Yang, X.-L.; Wan, L.; Zhang, W.-Q.; Jin, R. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 4114-4120.
- [8]. Wong, W.W.H.; Curiel, D.; Lai, S-W; Drew, M. G. B. Beer, P.D. *Dalton Trans.* **2005**, 774-781.
Anzaldo, B. Tesis de Maestría, **2013**, Centro de Química del Instituto de Ciencias, BUAP.

Reactividad de complejos de perfluorotiolato de osmio(III) frente a ligantes carboxílicos

Esquina Arenas, Gabriela;¹ Meléndez Balbuena, Lidia;² Ramírez Monroy, Armando;¹

Arroyo Carranza, Maribel¹

¹Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio 103G, C.U., C.P. 72570, Puebla, Pue., México.

²Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria, Edificio 105 H, C.P. 72570, Puebla, Pue., México.

e-mail: slmarroyo@hotmail.com.

Resumen

En este trabajo presentamos los resultados obtenidos al explorar la reactividad del complejo fluorotiolato de osmio(III), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1**) frente a ligantes carboxílicos tales como oxalato de sodio, ácido succínico, ácido tereftálico y ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico; así como frente a glicina. Como resultados de estas reacciones se han caracterizado los compuestos paramagnéticos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{Na})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**2**), $[(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Os}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)\text{Os}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (**3**) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**4**). Estos complejos se han obtenido puros después de separaciones por cromatografía en columna y se han analizado por espectroscopía IR, espectrometría de masas-FAB y difracción de rayos-X de monocristal. Actualmente se trabaja en la cristalización adecuada para estudios de difracción de rayos-X de los productos provenientes de las otras reacciones mencionadas, productos **5** y **6**, presumiblemente $[(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Os}(\text{O}_2\text{CH}_4\text{C}_6\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)\text{Os}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NH}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, respectivamente; los cuales ya han sido obtenidos en forma pura a través de separaciones por cromatografía en columna. Además se están explorando nuevas reacciones frente a ácidos policarboxílicos con la idea de obtener compuestos polinucleares.

1. Introducción

En relación con la reactividad de los complejos de metales de transición frente a ligantes carboxilatos (RCO_2^-) se sabe que los derivados de coordinación presentan una gran variedad estructural debida a la diversidad de modos de coordinación de los ligantes carboxilatos. Estos ligantes tienen un gran potencial en la construcción de agregados polinucleares y polímeros de coordinación, así como compuestos de coordinación discretos. [1-4]

En 1987 [5] y en 1998 [6] se publicaron las estructuras de los complejos de rutenio(III) y osmio(III), $[\text{M}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, con una interacción C-F-M (M = Ru, Os), los cuales fueron preparados haciendo reaccionar $[\text{MX}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (M = Os o Ru, X = Cl o Br) con $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ en una disolución de acetona a reflujo, observándose la precipitación de PbCl_2 . Estos compuestos fueron aislados como sólidos cristalinos,

verde cuando $M = Ru$ y morado cuando $M = Os$ (Figura 1). Esta débil interacción C-F-M puede hacer a estos centros metálicos potencialmente insaturados y dar origen a una considerable reactividad. Así por ejemplo se ha observado que los compuestos $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_3]$ reaccionan con ácidos monocarboxílicos con sustitución de un ligante tiolato por el grupo carboxilato enlazado en forma quelato [7,8]. En el presente trabajo exploramos la reactividad de los compuestos perfluorotiolato de osmio(III), $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$, frente a ligantes que contienen dos grupos carboxílicos, buscando la formación de especies dinucleares, para continuar posteriormente con la exploración frente a ácidos policarboxílicos con la idea de obtener compuestos polinucleares.

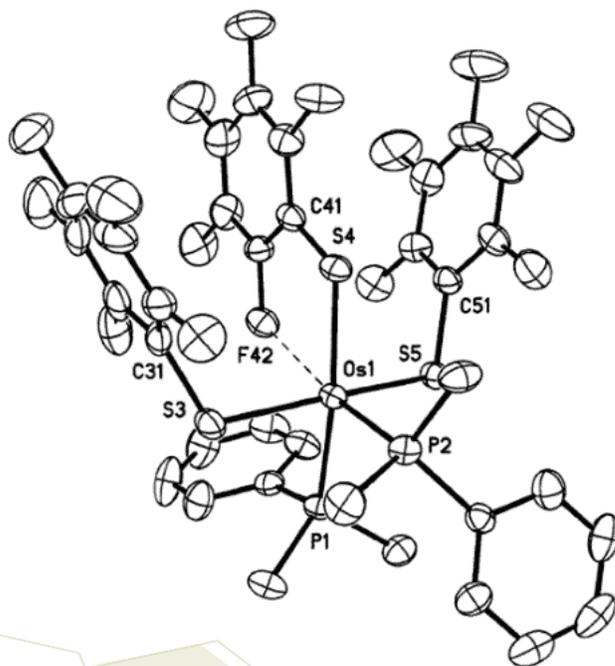


Figura 1. Estructura de rayos-X del compuesto $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_3]$ (**1**)

2. Sección experimental

2.1. Síntesis de $[Os(SC_6F_5)_2(O_2C_2O_2Na)(PMe_2Ph)_2]$ **2**.

En un matraz Schlenk fue disuelto el complejo $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$ (0.1 mmol) en acetona, se adicionó $Na_2C_2O_4$ (0.1 mmol) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno durante 72 horas. Se observó un cambio de coloración de morado a morado-rosáceo y la cromatografía en capa fina mostró la presencia de un nuevo compuesto de color rosa intenso. La mezcla de reacción se soportó en gel de sílice y se evaporó a sequedad bajo presión reducida, el residuo sólido se pasó a través de una columna empacada con gel de sílice y eluída con una mezcla hexano-acetona, aislándose la fracción de color rosa intenso. El eluyente fue eliminado a vacío, obteniéndose un sólido color rosa intenso estable al aire que se

cristalizó en éter etílico bajo atmósfera de nitrógeno.

2.2. Síntesis de $[(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2Os(O_2CCH_2CH_2CO_2)Os(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$ 3.

En un matraz Schlenk fue disuelto el complejo $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$ (0.05 mmol) en acetona, después fue adicionado el ácido succínico, $HO_2CCH_2CH_2CO_2H$, (0.1 mmol) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno durante 6 días. La disolución de color morado se tornó a color rosa intenso y la cromatografía en capa fina mostró la formación del nuevo producto en cantidad considerable. El producto se soportó en gel de sílice y se separó a través de una columna empacada con gel de sílice eluyendo con una mezcla hexano-acetona, obteniendo así la fracción de interés, el eluyente fue eliminado a vacío dejando un sólido de color rosa intenso estable al aire, finalmente se cristalizó de una disolución de éter etílico.

2.3. Síntesis de $[Os(SC_6F_5)_2(O_2CC_6H_4CO_2H)(PMe_2Ph)_2]$ 4.

La preparación y purificación se llevaron a cabo de manera análoga a las de los compuestos **2** y **3** $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$ (0.05 mmol); ácido tereftálico, $HO_2CC_6H_4CO_2H$, (0.05 mmol); tiempo de reacción 24 horas.

2.4. Síntesis de $[(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2Os(O_2CH_4C_6C_6H_4CO_2)Os(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$ 5.

La preparación y purificación se llevaron a cabo de manera análoga a las de los compuestos **2** y **3** $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$ (0.05 mmol); ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico, $HO_2CH_4C_6C_6H_4CO_2H$ (0.1 mmol); tiempo de reacción 96 horas.

2.5. Síntesis de $[Os(SC_6F_5)_2(O_2CCH_2NH_2)(PMe_2Ph)_2]$ 6.

La preparación y purificación se llevaron a cabo de manera análoga a las de los compuestos **2** y **3** $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$ (0.05 mmol); glicina, $HO_2CCH_2NH_2$, (0.05 mmol); tiempo de reacción 96 horas.

3. Resultados y discusión

Las reacciones entre el compuesto fluorotiolato de osmio(III), $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$ (**1**), y los diferentes ligantes carboxílicos utilizados en este trabajo, fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno y en todos los casos formaron un producto de color rosa intenso que, después de ser aislado en forma pura por técnicas cromatográficas, fue recristalizado de disoluciones de éter etílico. El paramagnetismo de los productos formados impide su caracterización estructural por espectroscopía de RMN, sin embargo, gracias a la obtención de monocristales adecuados se determinaron tres estructuras de difracción de rayos-X, lo que muestra que las reacciones frente a oxalato de sodio ($Na_2C_2O_4$) y frente al ácido tereftálico ($HO_2CC_6H_4CO_2H$) en ambos casos forman compuestos mononucleares,

[Os(SC₆F₅)₂(O₂C₂O₂Na)(PMe₂Ph)₂] (**2**) y [Os(SC₆F₅)₂(O₂CC₆H₄CO₂H)(PMe₂Ph)₂] (**4**) respectivamente, donde el ligante dicarboxílico sustituye a un grupo tiolato quedando coordinado de manera quelato a un solo átomo de osmio. Como se indica en la formulación de los productos, en el caso del producto con el ligante oxalato persiste un contraión de sodio y en el caso del producto con el ligante tereftalato persiste un protón. Las Figuras 2 y 3 muestran las estructuras de difracción de rayos-X de **2** y **4**, respectivamente. De estas estructuras se deduce que la formación de una especie dinuclear es prácticamente imposible en el caso del compuesto **2** con el ion oxalato debido a que la orientación que adoptan los ligantes perfluorotiofenolato ocasiona una fuerte congestión estérica, que impide que los centros metálicos puedan acercarse lo suficiente para mantener un puente a través de este ligante dicarboxílico. En el caso del compuesto **4**, la orientación de los grupos pentafluorofenilo es la misma como en el compuesto **2** y es evidente que para el ligante tereftalato aún es difícil formar un puente con otro centro metálico de osmio.

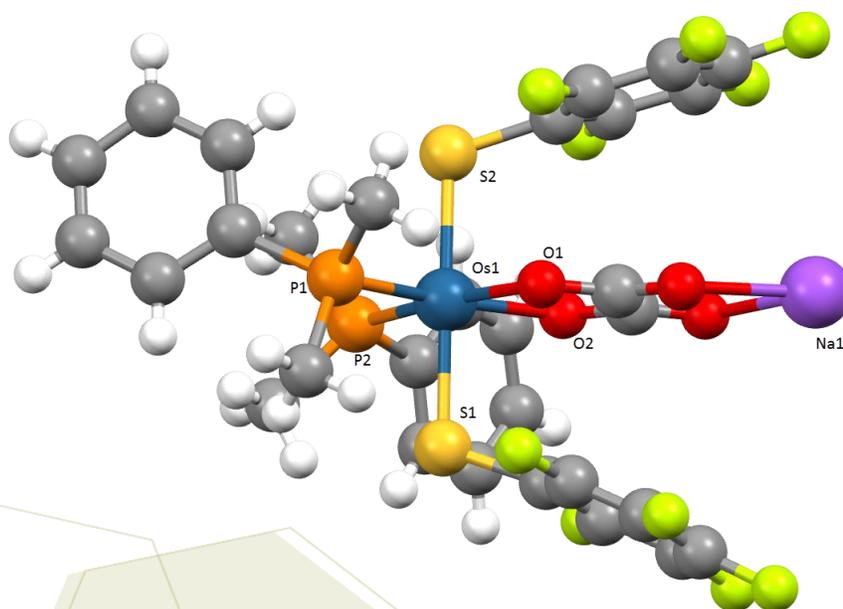


Figura 2. Estructura de rayos-X de [Os(SC₆F₅)₂(O₂C₂O₂Na)(PMe₂Ph)₂] (**2**)

(una molécula de agua y una de etanol son omitidas)

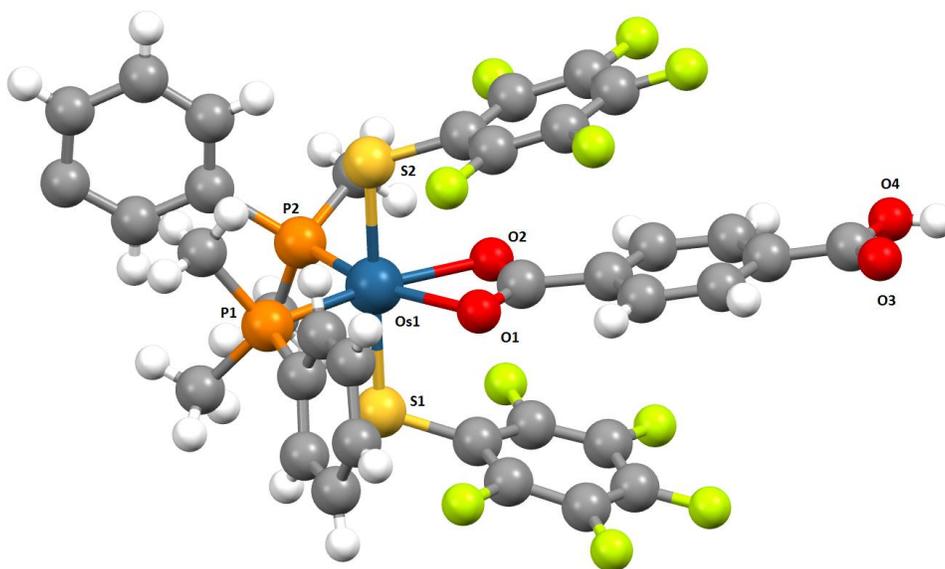


Figura 3. Estructura de rayos-X de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**4**)

En cambio, la reacción del compuesto **1** frente al ácido succínico ($\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$) forma un compuesto dinuclear, $[(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Os}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)\text{Os}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (**3**), donde el ligante succinato sustituye un grupo tiolato de cada uno de los dos centros metálicos, formando un puente entre ellos, como lo muestra la Figura 4. La explicación de esta diferencia de reactividad debe tener su origen en la flexibilidad del ligante succinato en comparación con la rigidez del tereftalato, lo que hace que los sustituyentes pentafluorofenilo adopten orientaciones que forman una especie de jaula que encierra al ligante succinato puente.

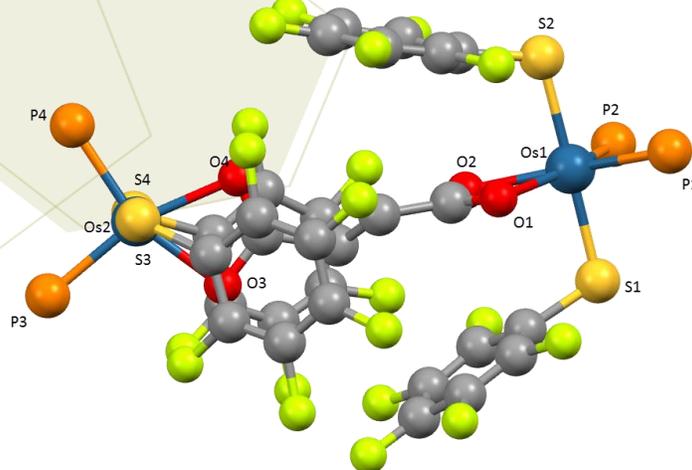


Figura 3. Estructura de rayos-X de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**3**)

(los sustituyentes de las fosfinas son omitidos para resaltar el arreglo en torno al puente)

Con base en este conjunto de resultados, se espera que el producto **5** sea un compuesto dinuclear del tipo $[(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Os}(\text{O}_2\text{CH}_4\text{C}_6\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)\text{Os}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ y se espera que **6** sea mononuclear del tipo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NH}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$. Se está trabajando en varios sistemas de cristalización buscando obtener cristales adecuados para estudios estructurales por difracción de rayos-X de estos dos compuestos.

4. Conclusiones

Se puede concluir que las reacciones del complejo perfluorotiofenolato de osmio (III), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{Me})_2\text{Ph})_2]$, frente a ligantes dicarboxílicos forman especies mononucleares o dinucleares en dependencia del tamaño del ligante dicarboxílico y también en dependencia de su flexibilidad. Este trabajo nos proporciona las bases para investigar la formación de compuestos polinucleares floroazufrados a partir de **1** y ácidos policarboxílicos.

En relación con los ligantes dicarboxílicos aromáticos, se observa que un solo anillo en el tereftalato no permite que dos centros metálicos se coordinen a él, esto debe resultar del impedimento estérico entre el anillo del tereftalato y los anillos pentafluorofenilo del complejo metálico, pero principalmente de la rigidez y planaridad del tereftalato, que no permite una orientación relativa de los dos grupos carboxílicos como la del succinato en **3** y se espera que al aumentar el número de anillos aromáticos empleando el ligante bifenil-4,4'-dicarboxilato, se obtenga el compuesto dinuclear.

5. Agradecimientos

Se agradece a VIEP-BUAP por la beca otorgada.

6. Referencias

- [1] Hu, M.-L.; Morsali, A.; Aboutorabi, L. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2821–2859.
- [2] Sfinchez-Delgado, R. A.; Thewalt, U.; Valencia, N.; Andriollo, A.; Márquez-Silva, R.-L.; Puga, J.; Schollhorn, H.; Klein, H.-P.; Fontal, B. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1097-1106.
- [3] Lozan, V. *Chem. J. Mold.* **2013**, 8 (1), 58-77.
- [4] Gong, Y.-Q.; Jia, H.-Y.; Zhang, S.-H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, [641](#), 1247-1252.
- [5] Catala, R. M.; Cruz-Garritz, D.; Hills, A.; Hughes, D. L.; Richards, R. L.; Sosa, P.; Torrens, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 261-262.
- [6] Arroyo, M.; Bernes, S.; Brianzo, J. L.; Mayoral, E.; Richards, R. L.; Rius, J.; Torrens, H. *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, 1, 273-276.
- [7] Hills, A.; Hughes, D. L.; Richards, R. L.; Arroyo, M.; Cruz-Garritz, D.; Torrens, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1281-1284.
- [8] Abasq, M.-L.; Pickett, C. J.; Richards, R. L.; Rius, J.; Arroyo, M.; Chamizo, J. A.; Calderón, A.; Sosa, P.; Torrens, H. *Polyhedron*, **1996**, 15, 3623-3629.

Activación Nucleofílica de Carbonilos Metálicos por Alquinos Terminales

Méndez Romero, J. Miguel; Arroyo Carranza, Maribel; Ramírez Monroy, Armando

Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edif. 103G, Av. San Claudio S/N,
C. P. 72570, Puebla, Puebla, México
E-mail: jose.miguel.mendez@hotmail.com

Resumen

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de reactividad comparativo del compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+\Gamma^-$ (**1**) frente al acetilencarboxilato de metilo en THF húmedo a temperatura ambiente para obtener el compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COC}\equiv\text{CCOOMe})]$ (**2**), junto con un subproducto orgánico **3**. Cabe señalar que la adición de NEt_3 a la mezcla de reacción es fundamental para que la reacción se lleve a cabo. El compuesto **3** también es obtenido por la adición directa de trifenilfosfina a una disolución del alquino terminal en THF húmedo. Los compuestos **2** y **3** fueron caracterizados por RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, y se obtuvo la difracción de rayos X para **3**. Sorpresivamente, al explorar esta misma reacción en THF seco se inhibe la síntesis del subproducto orgánico **3** pero se obtiene una gran variedad de productos organometálicos todavía no identificados, además del compuesto de interés **2** en bajo rendimiento. Por otra parte, la reacción de **1** con fenilacetileno en diclorometano produjo exclusivamente el compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**4**) ya conocido. Adicionalmente, se presentarán los resultados comparativos obtenidos con el éster organometálico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COOCH}_3)]$ (**5**), [2] el cual presenta un equilibrio en disolución con la especie catiónica $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+\text{OMe}^-$ (**6**) con los obtenidos a partir de **1**.

1. Introducción

La activación nucleofílica de monóxido de carbono es de gran importancia en catálisis homogénea dado que diversos nucleófilos son empleados en una variedad de reacciones catalizadas por carbonilos metálicos, tales como carbonilaciones, oxidaciones, reducciones de CO, hidrogenaciones e hidroformilaciones de alquenos por mezclas $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, las reacciones de nucleófilos del tipo NuH, con carbonilos metálicos, normalmente se limitan a carbonilos fuertemente activados, usualmente catiónicos, debido a que NuH es siempre un nucleófilo mucho más débil que su base conjugada. En este tipo de reacciones pueden emplearse hidroxilos, alcóxidos, aminas, amiduros, hidruros y alquiluros de grupos principales, entre otros, para producir compuestos de fórmula general $\text{L}_n\text{M}-(\text{CO})-\text{Nu}$ (Figura 1). [1]

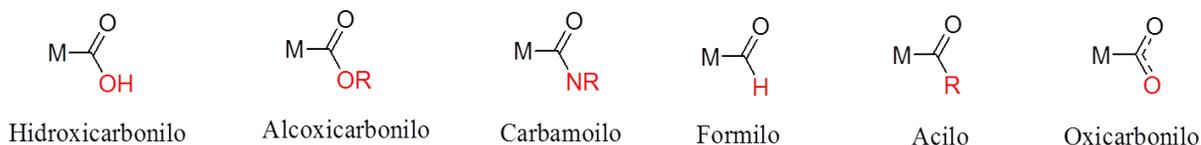


Figura 1. Diferentes tipos de aductos nucleófilo-carbonilo metálico.

Quizás los complejos acilo de metales de transición L_nMCOR son una clase de compuestos organometálicos conocidos para muchos metales de transición y son particularmente comunes donde existe un precursor metálico aniónico fácilmente disponible L_nM^- que puede ser acilado o un precursor alquilo-metal L_nMR que puede ser carbonilado.[2] Los acilos de renio medio sándwich son sintetizados generalmente a partir del ataque nucleofílico de reactivos de Grignard o ligantes alquillitio sobre un precursor carbonilo de renio L_nReCO^{X+} ($X = 1, 0, -1$). En 1983 William Buhro y colaboradores reportan la síntesis del acilo $[(\eta^5-C_5H_5)Re(NO)(PPh_3)(COC\equiv CCH_3)]$ a partir de los compuestos $Li-C\equiv C-CH_3$ y $[(\eta^5-C_5H_5)Re(NO)(PPh_3)(CO)]^+ BF_4^-$, en 48% de rendimiento (Figura 2) .[2]

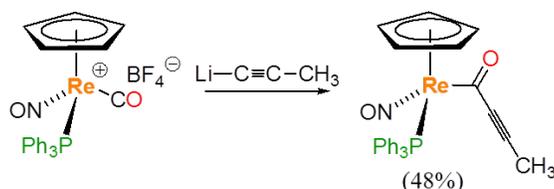


Figura 2. Obtención de $[(\eta^5-C_5H_5)Re(NO)(PPh_3)(COC\equiv CCH_3)]$.

Buhro reportó que la especie catiónica $[(\eta^5-C_5H_5)Re(NO)(PPh_3)(CO)]^+ BF_4^-$, no es muy soluble en los hidrocarburos o éteres donde son preparados los reactivos de Grignard y atribuyeron a esto sus bajos rendimientos. Como alternativa trataron el compuesto catiónico $[(\eta^5-C_5H_5)Re(NO)(PPh_3)(CO)]^+ BF_4^-$ con metóxido de sodio para obtener el alcoxycarbonylo $[(\eta^5-C_5H_5)Re(NO)(PPh_3)(COMe)]$ (Figura 3), el cual es soluble en benceno y, posteriormente, lo hicieron reaccionar con reactivos de Grignard alquílicos obteniendo buenos rendimientos del producto acilo deseado (Figura 3).[2]

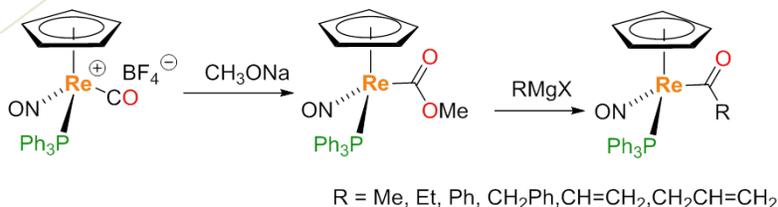


Figura 3: Síntesis de $[(\eta^5-C_5H_5)Re(NO)(PPh_3)(COR)]$ con diferentes grupos alquilo.

En 2013 Brenda Padilla reporta en su tesis de licenciatura la síntesis rápida y sencilla del éster metálico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COOMe})]$ (**5**), análogo al reportado por Buhro, adicionando solo metanol al metalocarboxilato de potasio $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CO}_2)]$ el cual a su vez es producido a partir del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**1**) por la adición de hidróxido de potasio en exceso en una disolución de agua-acetona (1:1)(Figura 4).[3,4]

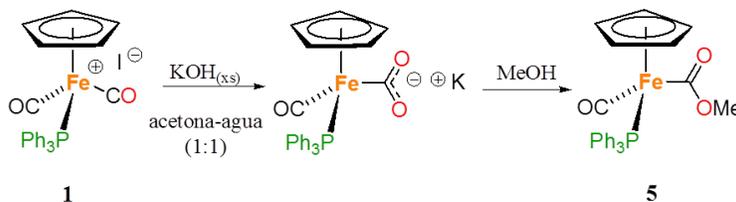


Figura 4. Ruta de síntesis del éster metálico **5**.

Con base en estos antecedentes, en este trabajo se presenta un estudio de reactividad comparativo entre el compuesto catiónico **1** y el compuesto neutro **5** frente acetilencarboxilato de metilo y fenilacetileno en condiciones suaves de reacción, así como el análisis de los productos obtenidos.

2. Sección experimental

Todas las reacciones fueron llevadas a cabo empleando técnicas Schlenk y con disolventes secos y desgasificados. Los compuestos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ y $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**1**) fueron obtenidos mediante metodologías previamente reportadas.[5]

Síntesis de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COOCH}_3)]$:[4] En un matraz Schlenk se hace reaccionar una disolución de KOH en acetona/agua con $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**1**), bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción adquiere inmediatamente un color anaranjado y se deja en agitación durante 20 minutos, después se evapora el disolvente hasta sequedad y se obtiene un sólido anaranjado brillante que se lava con agua fría desgasificada. El sólido se deja a vacío durante 2 horas y se obtiene el metalocarboxilato de potasio $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CO}_2)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como un sólido microcristalino color anaranjado brillante en 87% de rendimiento. Posteriormente, se hizo reaccionar el metalocarboxilato obtenido con metanol desgasificado bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución se deja en agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos, transcurrido este tiempo se observa la formación de un precipitado amarillo junto con una disolución de color anaranjado claro. La mezcla de reacción se evapora a sequedad y el producto se extrae con éter dietílico hasta que no hay coloración en el disolvente. El filtrado se lleva a sequedad obteniendo el correspondiente éster metálico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COOCH}_3)]$ como un sólido de color amarillo intenso. El producto aislado se redisuelve en la mínima cantidad de éter dietílico y se deja evaporar lentamente a temperatura ambiente para obtener monocristales de color amarillo con un rendimiento de 98%.

Síntesis de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COC}\equiv\text{CCOOCH}_3)$ (2). **Método A:** En un matraz Schlenk se disolvió un equivalente de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{I}$ (1) en THF húmedo desgasificado y se adicionaron 7 equivalentes de acetilcarboxilato de metilo bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución se deja en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas, transcurrido este tiempo se observa la formación de una disolución verde oscura, la mezcla de reacción se evapora a sequedad obteniendo un sólido de coloración café rojiza, el producto se extrae con benceno desgasificado y se filtra en una cama de celita bajo atmósfera de nitrógeno en un embudo de vidrio sinterizado (Fritz) hasta que no hay coloración en el disolvente. El producto se lleva a sequedad y se hacen precipitaciones sucesivas con diclorometano y hexano. El sólido obtenido se lava con pentano desgasificado y se evapora a sequedad obteniendo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COC}\equiv\text{CCOOMe})]$ (2), con un rendimiento aproximado del 40%. Las aguas madres se purifican por cromatografía en columna usando gel de sílice como soporte y como eluyente una mezcla de diclorometano-acetona (4:1), se colecta una banda de color naranja la cual se lleva a sequedad obteniendo a 3 en trazas. **Método B:** En un matraz Schlenk se disolvió un equivalente de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{I}$ (1) en THF seco desgasificado y se adicionaron 7 equivalentes de acetilcarboxilato de metilo bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución se deja en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas y la separación de los productos se lleva a cabo como en el método A. El análisis por RMN de ^1H y ^{31}P muestra la formación de varios compuestos organometálicos todavía no identificados y trazas del producto 2. No se observó formación de 3. **Método C:** En un matraz Schlenk se disolvió un equivalente de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COOCH}_3)$ (5) y se agrega 0.4 mL de acetilcarboxilato de metilo bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución se deja en agitación a temperatura ambiente durante 23 horas, transcurrido este tiempo se observa la formación de una disolución café rojiza, posteriormente, la mezcla de reacción se evapora a sequedad y el producto se extrae con benceno desgasificado y se filtra en una cama de celita bajo atmósfera de nitrógeno, hasta que no hay coloración en el disolvente, el producto se lleva a sequedad y se lava con pentano desgasificado. El residuo resultante se deja al vacío y el análisis de RMN de ^1H y ^{31}P muestra la formación de varios compuestos organometálicos en trazas y algunos compuestos orgánicos todavía no identificados.

Reacción del $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{I}$ (1) con fenilacetileno: En un matraz Schlenk se disolvió un equivalente de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{I}$ (1) en diclorometano desgasificado y se agregan 7 equivalentes de fenilacetileno bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución se deja en agitación a temperatura ambiente durante 23 horas, transcurrido este tiempo se observa la formación de una disolución verde oscura, posteriormente, la mezcla de reacción se evapora a sequedad y el producto se extrae con benceno desgasificado y se filtra en una cama de celita bajo atmósfera de nitrógeno, hasta que no haya coloración en el disolvente, el producto se lleva a sequedad y se lava con pentano desgasificado. El residuo resultante se deja al vacío y el análisis de IR, RMN de ^1H y ^{31}P muestra la formación de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}$ (4) con un rendimiento de 6%. El resto del producto produce un polvo café soluble en compuestos polares presumiblemente paramagnético.

3. Resultados y discusión

El compuesto medio sándwich de hierro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (FpI) es un sólido cristalino de color ámbar que se obtiene a partir de la reacción de yodo molecular con el dímero $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ en reflujo de cloroformo en 90 % de rendimiento. Una vez aislado el compuesto FpI se hizo reaccionar con exceso de trifenilfosfina produciendo el compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+\text{I}^-$ (**1**) y el compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**4**) (Figura 5). El compuesto **1** es separado por filtración y purificado mediante precipitaciones sucesivas con diclorometano y hexano obteniendo un sólido amarillo claro estable al aire en 40% de rendimiento. El filtrado que contiene al compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**4**) se lleva a sequedad obteniendo el producto con rendimiento del 53%.

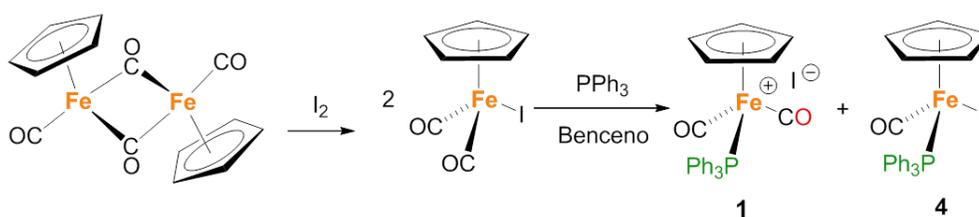


Figura 5. Obtención de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+\text{I}^-$ (**1**).

El compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+\text{I}^-$ (**1**) fue caracterizado por resonancia magnética nuclear (RMN), previo a su uso para corroborar su obtención y su pureza. Posteriormente, **1** se hizo reaccionar con acetilencarboxilato de metilo en THF húmedo. En estas condiciones no se observó reacción y fue necesario adicionar trietilamina. El crudo de reacción después de 2 horas se lleva a sequedad resultando un sólido de coloración café rojizo, el cual se extrajo con benceno y se filtró en una cama de celita bajo atmósfera inerte. La disolución rojiza resultante se lleva a sequedad y el residuo sólido se lava con pentano. El residuo se analizó por RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ encontrando una mezcla de los compuestos **2** y **3** (Figura 6). Para purificar el producto **2** se realizaron precipitaciones sucesivas con acetato de etilo y hexano obteniendo el compuesto como un sólido café oscuro y su caracterización en disolución mediante RMN de ^1H , ^{13}C y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ corresponde a lo esperado.

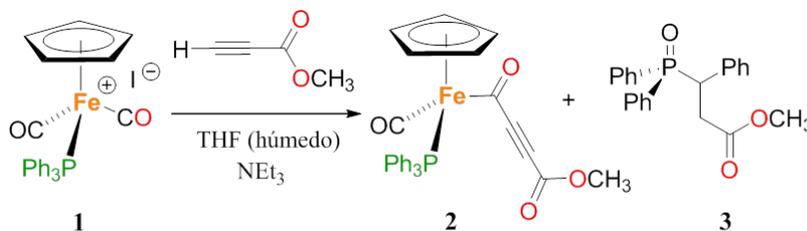
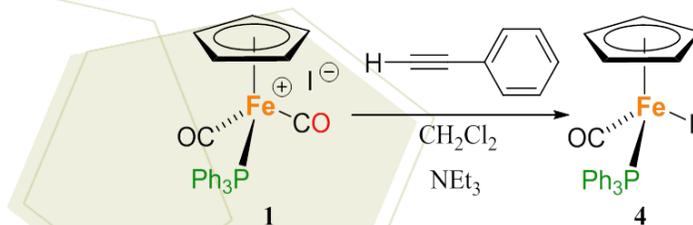


Figura 6. Reacción con THF húmedo se produce como subproducto **3**.

Por otra parte, **3** se obtiene mediante cromatografía en columna de las aguas madres. El análisis por RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la fracción recuperada indica corrobora la asignación estructural el cual se obtiene por la disociación de la trifenílfosfina en el compuesto **1** en un disolvente coordinante como el THF y su posterior reacción con el alquino presente en el medio. Para comprobar la formación de **3** se llevó a cabo la reacción directa de la trifenílfosfina y acetilencarboxilato de metilo en THF húmedo. La disolución resultante se purificó por cromatografía en columna empleando gel de sílice como soporte y como eluyente diclorometano-acetona (4:1), la espectroscopia de RMN de este producto obtenido coincide con el compuesto **3** (Figura 6). Se obtuvieron cristales en forma de aguja de **3** por difusión indirecta de tolueno-pentano que al difractarlos confirman la identidad de la especie orgánica. Sorpresivamente, en la reacción entre **1** y el alquino terminal en las mismas condiciones pero en THF seco se inhibió la síntesis del subproducto orgánico **3** y se obtiene una gran variedad de subproductos organometálicos que no se han identificado, además del compuesto de interés **2**. Este resultado nos lleva a pensar que el agua presente en el THF húmedo es la causante de la formación de la especie **3** y que el agua presente en el disolvente juega un papel importante durante la reacción controlando de alguna manera la formación de especies reactivas intermediarias que reaccionan con el agua lo cual conduce a la formación de **3** y al mismo tiempo minimiza la formación de otras especies organometálicas.

Por otra parte, se exploró la reacción del compuesto **1** con fenilacetileno en diclorometano a temperatura ambiente. En esta reacción también fue necesario adicionar trietilamina para observar avance en la reacción. Después de 23 horas de agitación la disolución se llevó a sequedad y siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental se llegó a la obtención de un sólido verde el cual se analizó por IR, RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, indicando la formación de **4**.



Esquema 7: Síntesis de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**4**).

Con la finalidad de minimizar la cantidad de subproductos en las reacciones anteriores, se llevó a cabo la reacción de acetilencarboxilato de metilo con el éster metálico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COOCH}_3)]$ (**5**), el cual se ha obtenido en muy buen rendimiento a partir del metalocarboxilato de potasio $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CO}_2)]$ y se sabe que presenta un equilibrio en disolución con la especie catiónica $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+\text{OMe}^-$ (**6**), análogo al compuesto **1**. [3,4] Sin embargo, al llevar a cabo la reacción con el alquino correspondiente se obtuvo un nuevo compuesto mayoritario diferente a **2**, que está en proceso

de caracterización. Adicionalmente, se presentarán los resultados obtenidos del estudio de reactividad del compuesto **1** frente a los acetiluros de litio correspondientes con lo cual se minimiza la formación de subproductos de reacción.

4. Conclusiones

Los alquinos terminales son nucleófilos efectivos para la obtención de compuestos acilo mediante la activación de monóxido de carbono coordinado a hierro, sin embargo, la adición de trietilamina como base es necesaria para la activación del alquino. El agua presente en el THF empleado como disolvente juega un papel importante en la reacción, previniendo la formación de subproductos organometálicos, no obstante, el disolvente coordinante empleado provoca la disociación de la trifenilfosfina de la materia prima disminuyendo el rendimiento del producto de interés. Con las condiciones de reacción empleadas el compuesto catiónico $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ es un mejor compuesto de partida comparado con el éster metálico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COOCH}_3)]$ para la obtención de acilos metálicos.

5. Agradecimientos

A CONACYT por la beca otorgada en el proyecto CB-2012-01-180196.

6. Referencias

- [1] Ford, P. C.; Rokicki, A., *Adv. Organomet. Chem.*, **1988**, 28, 139-217.
- [2] Buhro, W. E.; Wong, A.; Merrifield, J. H.; Lin, G.Y.; Constable, A.C.; Gladysz, J. A., *Organometallics* **1983**, 2, 1852-1859 y las referencias en el artículo.
- [3] Grice, N.; Kao, S. C.; Pettit, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 1627- 1628.
- [4] Padilla-Rivas, B., Tesis de Licenciatura: “*Síntesis y estudios de reactividad del metalocarboxilato $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CO}_2)] \bullet 4\text{H}_2\text{O}$* ”, BUAP, Puebla, **2013**.
- [5] P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett, D. Reichard, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 1177-1181.



EXTENSOS DE QUÍMICA DE COORDINACIÓN

Oxidación de ligantes difosforados mediante complejos carbonílicos de renio(I)

Martínez Velázquez, David¹; Zúñiga Villarreal, Noé^{*1}

¹Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, 04510, Distrito Federal, México

e-mail: zuniga@unam.mx

Resumen

Los ligantes tipo monóxido de bis-fosfina (BPMOs) poseen un centro nucleofílico duro (O) y uno blando (P); por lo que al coordinarse a un centro metálico presentan el fenómeno de hemilabilidad. Este fenómeno ha sido estudiado y aplicado profusamente en diversos procesos sintéticos y catalíticos. Un reto en el diseño de ligantes potencialmente hemilábiles es, precisamente, su síntesis. En la literatura se reporta la síntesis de complejos de dichos ligantes con diversos metales de transición, entre ellos el renio en altos estados de oxidación [1][2] Dada la versatilidad que muestran las fosfinas bidentadas en su coordinación con carbonilos metálicos del grupo 7, se propone la síntesis de los BPMOs empleando complejos carbonílicos de renio. En este trabajo se dirige la atención a la síntesis de ligantes difosforados monocalcogenados utilizando complejos carbonílicos de renio (I). Se ha observado que las fosfinas bidentadas pueden monocoordinarse al centro metálico de renio dependiendo de los ligantes que se encuentren en dicho centro. Así es posible oxidar selectivamente el centro fósforo libre empleando diferentes calcógenos. Uno de los ligantes empleados para este propósito es el ácido tetrafenilditioimidodifosfínico y sus sales alcalinas [3][4]. Este ligante facilitará la monocoordinación de fosfinas bidentadas como la dppm y su oxidación selectiva con calcógenos como oxígeno y azufre. Por otro lado se ha observado que la reactividad de los complejos carbonílicos de Re (I) con fosfinas monocoordinadas monooxidadas frente a otro centro metálico, produce la transferencia del ligante monooxidado al nuevo centro metálico. En este trabajo se explora la oxidación del bis-difenilfosfinometano (dppm) monocoordinado a un complejo carbonílico de renio con oxígeno y azufre, así como la reactividad de los productos obtenidos frente a $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ para obtener los complejos *fac*- $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-P,E}]$; E=O, S.

1. Introducción

Dentro de la química organometálica transicional, los ligantes tienen un papel determinante en la reactividad de los complejos metálicos ya que pueden modificarla de acuerdo a sus propiedades donadoras y aceptoras. Una familia de ligantes de gran importancia son los monóxidos de bis-fosfina o BPMOs, ya que poseen un centro nucleofílico duro (O) y uno blando (P) que al coordinarse al centro metálico de manera bidentada, forman dos enlaces con diferentes energías; uno más lábil que otro. Este comportamiento se denomina hemilabilidad y los complejos metálicos con estos ligantes son ampliamente usados en catálisis ya que generan especies coordinativamente insaturadas y reactivas [1] [2]. Sin embargo la síntesis de dichos

ligantes no es tarea sencilla, ya que los métodos tradicionales dan lugar a mezclas de productos, lo que conduce a bajos rendimientos. Se ha reportado la síntesis de complejos de dichos ligantes con diversos metales de transición, entre ellos renio en altos estados de oxidación.

Por otro lado, se sabe que las fosfinas bidentadas muestran una gran versatilidad en la manera en que se coordinan a un centro metálico, dependiendo de los ligantes auxiliares presentes el complejo. Particularmente se ha observado que la reactividad del ácido tetrafenilditioimidodifosfinico y su sal de potasio con $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ produce un complejo tetracarbonilado (**1**) donde el anión tetrafenilditioimidodifosfinato forma un metalacido de seis miembros.^{[3][4]} (fig.1).

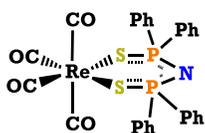


Figura 1. Complejo (**1**) $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S})]$

Sánchez-Guadarrama [5] reporta la reactividad de tres fosfinas bidentadas frente al complejo mostrado anteriormente. Las fosfinas empleadas tienen una cadena espaciadora alquílica, modificando el tamaño de la misma de uno a tres átomos de carbono. El producto principal de la reacción en todos los casos es un complejo que contiene a la fosfina bidentada coordinada únicamente por uno de los fósforos. (ver fig. 2)

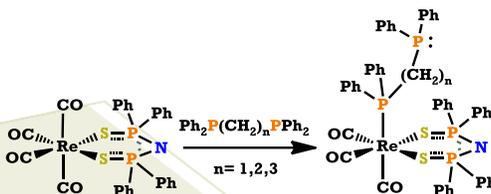


Figura 2. Síntesis de complejos de renio con fosfinas bidentadas monocoordinadas^[5]

También se observó que el fragmento fosforado sin coordinar conserva las propiedades de una fosfina terciaria libre, siendo susceptible de ser oxidado bajo condiciones muy suaves de reacción.

Anteriormente se logró oxidar selectivamente el fósforo libre del complejo de renio (I) con el ligante bis-difenilfosfinoetano (dppe) para obtener el correspondiente complejo monooxidado. Posteriormente se estudió la reactividad de dicho complejo frente a $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ produciéndose la redistribución del ligante dppeO y un carbonilo para producir el complejo donde el ligante dppeO forma un quelato y se regenera el complejo tetracarbonilado de partida [6](fig.3).

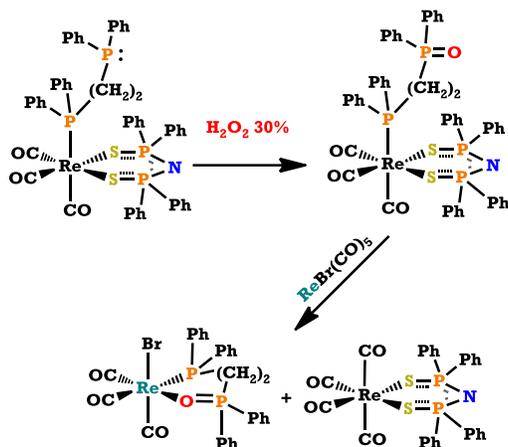


Figura 3. Esquema de la reactividad del complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] frente a ReBr(CO)₅

Es así que el objetivo de este trabajo es explorar la reacción de oxidación de los complejos tricarbonylados de renio(I) donde se encuentra monocoordinado el ligante bis-difenilfosfinomentano (dppm) empleando dos calcógenos, oxígeno y azufre, para generar los complejos *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ¹-P)]; E= O, S. Así mismo explorar la reactividad de dichos complejos frente a ReBr(CO)₅ para obtener los compuestos *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ²-P,E)] E= O, S. La ruta sintética propuesta se muestra en la figura 4.

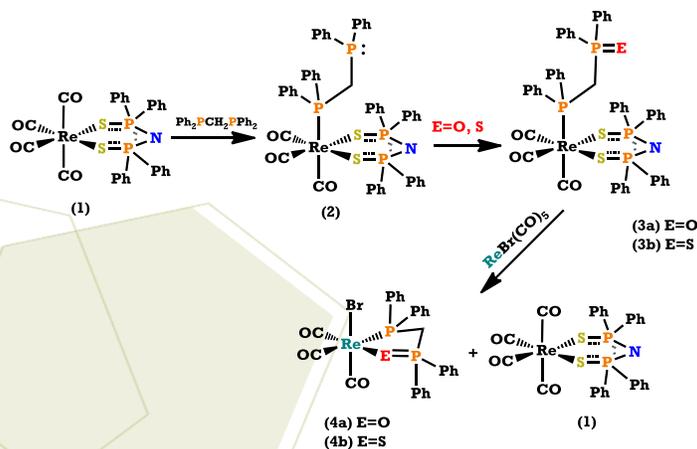


Figura 4. Ruta Sintética propuesta

2. Sección experimental

La síntesis del compuesto (1) se realizó como esta reportada en la literatura [4] Para la síntesis del compuesto (2) en un matraz de 100mL se colocaron cantidades equivalentes del compuesto (1) y de dppm, se adicionaron 70mL de tolueno y se llevó a reflujo; la agitó mezcla de reacción se agitó por 20 m. Se obtuvo el compuesto (2), el cual es un sólido blanco.

El compuesto (2) se disolvió en la mínima cantidad de CH_2Cl_2 , se agregó un equivalente de H_2O_2 al 30%. Se agitó la mezcla de reacción por 30min a temperatura ambiente. Se separaron las fases y se evaporó el disolvente orgánico obteniendo un sólido blanco (3a).

Para obtener el compuesto (3b) se colocaron en un matraz de 100mL cantidades equivalentes del compuesto (2) y de azufre elemental, se añadieron 70mL de tolueno y la mezcla de reacción se llevó a reflujo por 2h. Al evaporar el disolvente se obtiene un sólido blanco que es necesario purificar por cromatografía en columna de gel de sílice usando como eluyente una mezcla de hexano-acetato de etilo en proporción 8:2 respectivamente.

La reactividad del complejo (3a) frente a $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ se llevó a cabo en un matraz de 100mL en el que se colocaron cantidades equivalentes de cada reactivo en 50mL de tolueno seco y se dejó en agitación por 1 hora a 80°C en atmósfera inerte. Se evaporó el disolvente y se obtuvo un sólido blanco (compuestos (1) y (4a)), que se purificó mediante tres lavados sucesivos con 15mL de hexano seco. Para obtener el compuesto (4a) puro.

Todos los compuestos fueron caracterizados por las espectroscopías convencionales.

3. Resultados y discusión

El complejo (3a) fue sintetizado por la metodología descrita en la sección anterior. Las espectroscopías confirman que es un complejo tricarbonilado con disposición facial, ya que el espectro de IR de dicho compuesto muestra tres bandas en la región de vibración de carbonilos metálicos y son 2025, 1937 y 1910 cm^{-1} .

La espectroscopía de $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostró tres señales para dicho compuesto, 39.4 ppm (d) que corresponde a los fósforos equivalentes del ligante tetrafenilditioimidodifosfinato, 25.02 ppm (d) que corresponde al fósforo oxidado y -1.3ppm (dt) correspondiente al fósforo del ligante dppmO coordinado al centro metálico. Las constantes de acoplamiento entre los fósforos del ligante inorgánico y el fósforo coordinado es de 18.2 Hz mientras que la constante de acoplamiento a dos enlaces de los fósforos del ligante dppmO es de 28.4 Hz.

Así mismo fue posible sintetizar el complejo (3b) con la metodología descrita. El complejo (3b) mostró un patrón análogo al del complejo (3a) en cuanto a las vibraciones de carbonilos metálicos, lo que nos lleva a sugerir que es isoestructural, sin embargo, este complejo no está totalmente caracterizado.

Al hacer reaccionar el complejo (3a) con $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ se observa la transferencia del ligante dppmO al otro centro metálico y la regeneración del compuesto de partida (1) en un tiempo comparable al del complejo análogo con el ligante dppe para obtener el complejo (4a) con un rendimiento de alrededor de 60%. Éste es un sólido blanco o ligeramente rosado, insoluble en disolventes poco polares y muy soluble en disolventes polares como acetona y CH_2Cl_2 .

La espectroscopía de IR de (4a) en la región de carbonilos metálicos muestra tres bandas en 2035, 1938 y 1890 cm^{-1} lo cual es congruente con la disposición facial de los carbonilos en dicho complejo.

Por otro lado, la espectroscopía de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostró dos señales dobles para dicho compuesto, una en 67.2 ppm y la segunda en 20.8 ppm. La constante de acoplamiento a dos enlaces de distancia tiene un valor de 36.5 Hz. Resalta el cambio tanto en el desplazamiento químico como en la constante de acoplamiento de ambos fósforos del ligante dppmO cuando forma el metalaciclo en el compuesto (4a). Se observa que las señales se desplazan a campos más bajos, mientras que la constante de acoplamiento aumenta. Se ha propuesto que dicho aumento se debe a que existe un acoplamiento tanto a través del esqueleto orgánico como a través del metal.

Fue posible obtener cristales adecuados para el análisis de rayos X del compuesto (4a). (fig. 5). Es posible observar que dicho el metal se encuentra en un ambiente octaédrico y se comprueba que los carbonilos en el mismo se encuentran en una disposición facial.

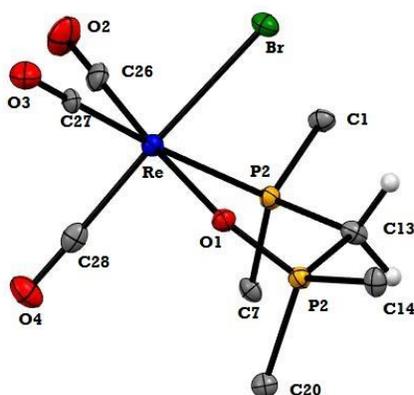


Figura 5. Ruta Estructura molecular del complejo (4a), sólo se muestran los carbonos *ipso* de los fenilos para mayor claridad.

4. Conclusiones

Se logró la síntesis y caracterización del complejo (3a) por el método empleado para la síntesis del complejo análogo con el ligante dppeO anteriormente reportado [6] La síntesis del complejo (3b) se lleva a cabo bajo condiciones de reacción más severas, sin embargo, es posible aislar a dicho complejo como producto mayoritario. Se propone que (3b) es isoestructural a (3a) sin embargo es necesario caracterizar completamente a (3b) para corroborar dicha afirmación.

Se comprobó que la reactividad del complejo (3a) frente a $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ produce la transferencia del ligante dppmO a otro centro metálico (4a) y se regenera el complejo (1). Esta reactividad es análoga al del complejo previamente reportado con el ligante dppeO [6] Se espera que la reactividad del complejo (3b) frente a $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ produzca el complejo (4b) de la misma manera. Así mismo, se espera que dicha reactividad proporcione indicios sobre la influencia del poder nucleofílico de la difosfina monocalcogenada frente a un centro metálico, con el fin de proponer un mecanismo de reacción.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de CONACyT a través del proyecto CB-2009/131329. David Martínez Velázquez agradece a CONACyT por la beca otorgada (número de becario: 335844).

6. Referencias

- [1] Grushins, V.V. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1629-1662
- [2] Wei Fan, Rui Zhang, Weng Kee Leong, Chit Kay Chu, Yaw Kai Yan. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3765–3773.
- [3] Ly, T. Q. Woollins, J.D. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 451-481.
- [4] Rodríguez-Palacios, R., Reyes-Lezama, M., Márquez-Pallares, L., Lemus-Santana, A., Sánchez-Guadarrama, O., Höpfl, Zúñiga-Villarreal, N. *Polyhedron* **2010**, *29*, 3103-3110.
- [5] Sánchez-Guadarrama, O. *Síntesis de compuestos carbonílicos de renio con ligantes imidodifosfóricos*. Tesis de doctorado, UNAM. **2014**.
- [6] Martínez-Velázquez, D. *Estudio de compuestos carbonílicos de renio(I) con ligantes difosforados monooxidados*. Tesis de licenciatura. UNAM. **2014**.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Nuevos compuestos de coordinación con metales de transición y un derivado imidazólico sulfonado

Durán Solares, Guillermo; Barba Behrens, Noráh Y.

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D.F. 04510, México

e-mail: dsg.chem@gmail.com y norah@unam.mx

Resumen

Algunos compuestos de coordinación de derivados imidazólicos e iones metálicos se han utilizado en la preparación de modelos estructurales y espectroscópicos del sitio activo de algunas metaloenzimas. La conformación de moléculas biológicamente activas se puede ver modificada a causa de su coordinación con iones metálicos, alterando sus propiedades; por esta razón, el estudio del comportamiento de los iones metálicos en los sitios activos de las enzimas, es uno de los campos más estudiados de la Química bioinorgánica actualmente. Dentro del campo de investigación de compuestos de coordinación con ligandos de interés biológico, se han efectuado las síntesis de compuestos de coordinación con derivados imidazólicos como el secnidazol, tinidazol o clotrimazol y con anillos bencimidazólicos como el 2-guanidinobencimidazol que presentan actividad biológica como herbicidas, antihelmínticos y fungicidas que al coordinarse con iones metálicos pueden potenciar su actividad biológica, dependiendo del ion al que se coordinen. El 2-metil-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol unido a iones metálicos podría controlar la asociación y conformación de las moléculas biológicamente activas y por tanto afectar a sus propiedades químicas y biológicas. Para la síntesis de este ligante se requirió de fenilvinilsulfona y del 2-metil-imidazol en un medio de acetonitrilo bajo agitación. El rendimiento obtenido fue del 96%, se caracterizó mediante RMN-¹H, análisis elemental, IR y espectrometría de masas. Sintetizado y caracterizado el ligante se procedió a sintetizar los compuestos de coordinación con los centros metálicos de Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} y Zn^{II} y los contraiones Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻ y AcO⁻. Los compuestos de coordinación obtenidos fueron caracterizados por medio de infrarrojo, análisis elemental, momento magnético, espectroscopía electrónica UV-Visible-NIR, espectroscopía paramagnética electrónica y conductividad molar.

1. Introducción

Algunos compuestos de coordinación de derivados imidazólicos e iones metálicos se han utilizado en la preparación de modelos estructurales y espectroscópicos del sitio activo de algunas metaloenzimas.

La conformación de moléculas biológicamente activas se puede ver modificada a causa de su coordinación con iones metálicos, alterando sus propiedades; por esta razón, el estudio del comportamiento de los iones metálicos en los sitios activos de las enzimas, es uno de los campos más estudiados de la Química Bioinorgánica actualmente [1, 2]

Dentro del campo de investigación de compuestos de coordinación con ligandos de interés biológico, se han efectuado las síntesis de compuestos de coordinación con derivados imidazólicos como el secnidazol [3], tinidazol [4] o clotrimazol [5] y con anillos bencimidazólicos como el 2-guanidinobencimidazol [6-8] que presentan actividad biológica como herbicidas, antihelmínticos y fungicidas que al coordinarse con iones metálicos pueden potenciar su actividad biológica, dependiendo del ion que se coordina.

Los compuestos de coordinación de ligandos nitrogenados con metales de transición, dadas sus propiedades químicas, estructurales y electrónicas, pueden poseer diversas actividades biológicas [2]. Por lo que resulta de gran interés el investigar este tipo de sistemas ya que contribuyen como posibles agentes terapéuticos.

La química de coordinación de los ligandos imidazólicos ha sido tema de estudios intensivos debido a la importancia que existe entre estos ligandos y su analogía con el aminoácido histidina cuya interacción con iones metálicos en muchos sistemas biológicos es de suma importancia [9].

En este proyecto se propone realizar la síntesis de nuevos compuestos de coordinación utilizando como ligando el 2-metil-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol (figura 1), que se abreviará como 2-mfsi y que contienen átomos con pares libres de electrones (N, O, S); mismos que le confieren diferentes posibilidades de coordinación y formación de asociaciones intermoleculares con propiedades estructurales, conformacionales, magnéticas y electrónicas de gran interés. Los iones metálicos elegidos con el ligando mencionado son: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} .

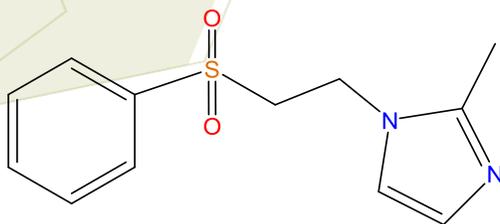


Figura 1. Ligante 2-metil-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol que se abreviará como “2-mfsi”.

2. Sección experimental

2.1 Síntesis del ligante 2-mfsi.

Para la síntesis del ligante se requirió de 6 mmol de la fenilvinilsulfona y 12 mmol de 2-metil-imidazol. La fenilvinilsulfona se disuelve en un volumen de 40 mL de acetonitrilo, después se adiciona el 2-metil-imidazol. La reacción se lleva a cabo en 40 minutos bajo reflujo (se siguió mediante TLC). Figura 2.

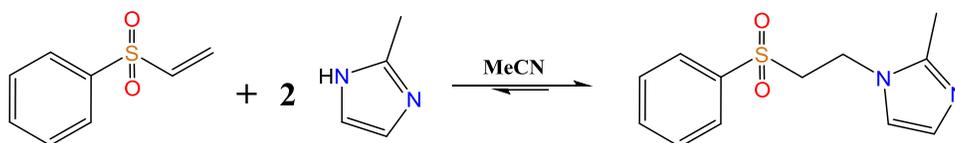


Figura 2. Síntesis del ligante 2-mfsi

Terminado el tiempo de reacción se agregan 20 mL de acetato de etilo, el crudo se pasa a un embudo de separación y se agregan 20 mL de una salmuera de NH_4Cl . Se hacen lavados de la fase acuosa con acetato de etilo (3x20 mL) y se colectan las fases orgánicas.

La fase orgánica se seca con sulfato de sodio, se concentra en rotavapor. Se coloca en baño frío y se obtiene el precipitado del producto. Se filtra y se deja secar a vacío.

2.2 Síntesis de compuestos de coordinación.

Los compuestos de coordinación de Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} y Zn^{II} con el ligante 2-mfsi se sintetizaron de la siguiente manera: 0.3 mmol de la correspondiente sal metálica fue adicionada a una solución de 0.6 mmol de 2-mfsi en 20 mL de una mezcla etanol:acetona (1:1) con agitación constante bajo reflujo por 4 horas, el precipitado formado se colectó por filtración. La solución restante se concentró y se añadieron porciones de hexano para precipitar el producto restante y éste se colectó de nuevo por filtración. Ambos sólidos obtenidos se combinaron, se lavaron con porciones de hexano y MeOH frío y se secaron bajo vacío dando como resultado productos microcristalinos. Figura 3.

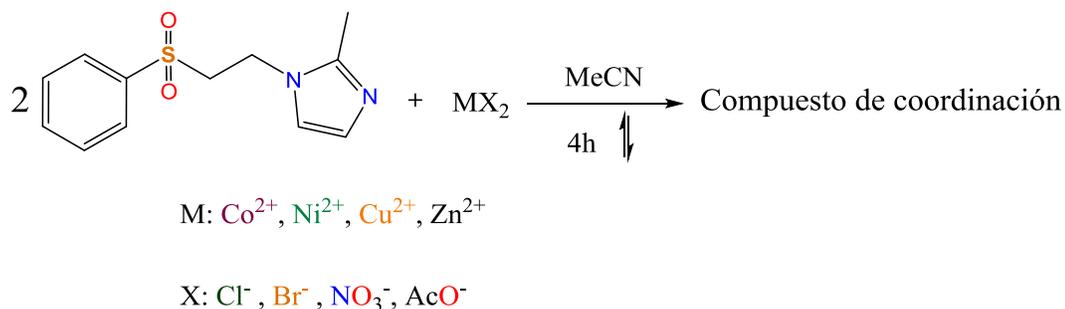


Figura 3. Síntesis de compuestos de coordinación.

3. Resultados y discusión

3.1 Ligante 2-mfsi

El rendimiento del producto obtenido es del 96%, es un sólido color amarillo claro y su punto de fusión es de 61-62 °C. Se caracterizó mediante las técnicas de infrarrojo, análisis elemental, espectrometría de masas y RMN de ^1H y ^{13}C .

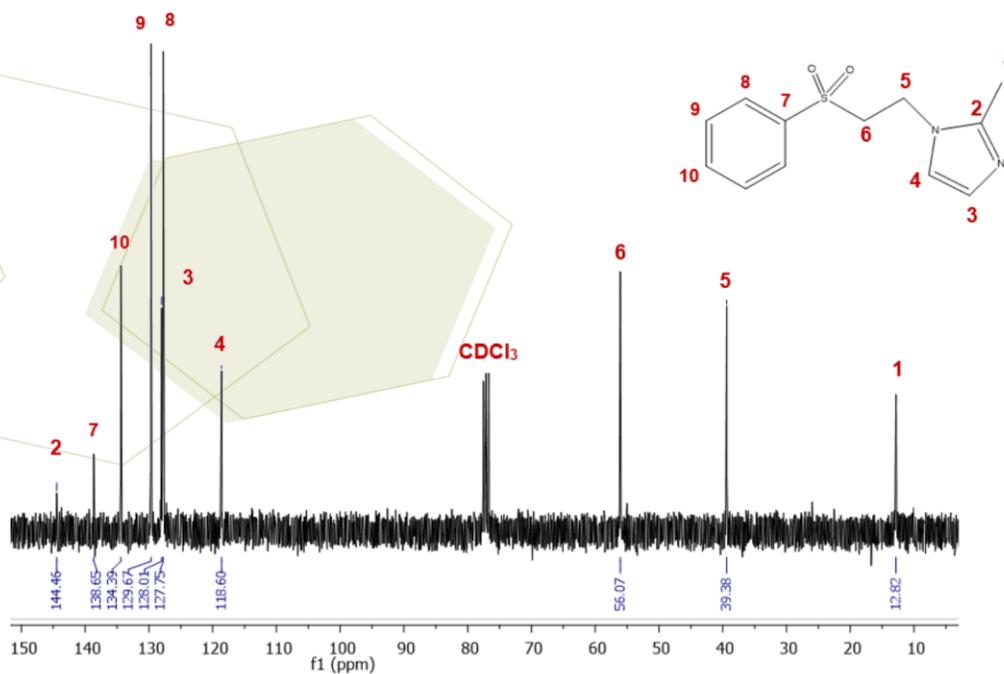
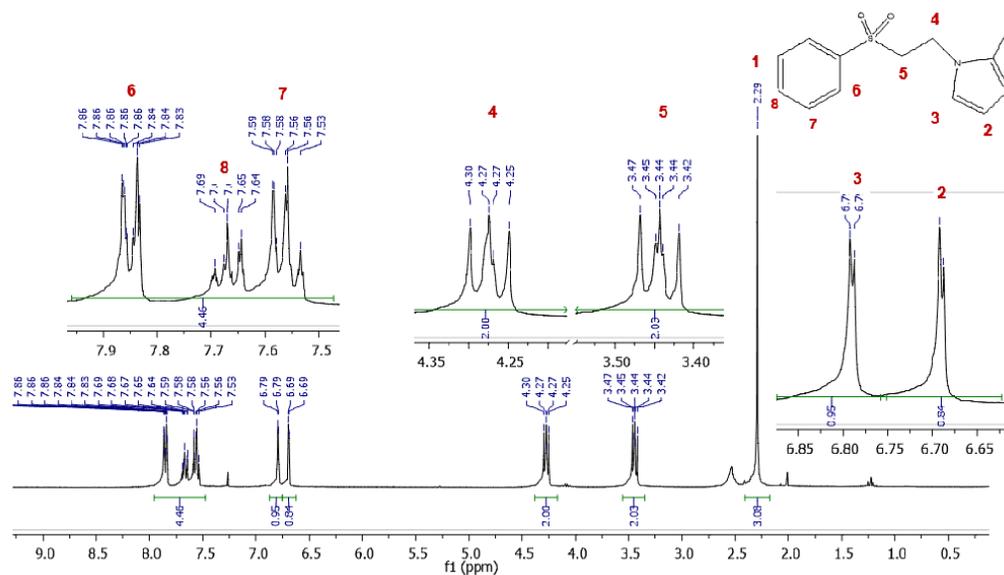
Tabla 1. Bandas de infrarrojo (en cm^{-1}) seleccionadas del ligante.

$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{SO}_2)$
1522 cm^{-1}	1304 cm^{-1}	1151 cm^{-1}

Tabla 2. Análisis elemental del ligante 2-metil-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol

Elemento	C%	H%	N%	S%
Teórico	57.58	5.64	11.20	12.78
Experimental	57.40	5.36	11.37	12.62

El ligante 2-metil-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol se caracterizó por RMN ^1H (figura 4) y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (figura 5) en CDCl_3 , donde se observan 8 protones con distinto ambiente químico; en el espectro de ^{13}C se observan 10 tipos de carbonos.



3.2 Compuestos de coordinación.

Se obtuvieron los compuestos que se muestran en la tabla 3. En el espectro de IR del 2-mfsi, la señal característica correspondiente al modo de estiramiento del enlace (S-O) se observó en 1151 cm^{-1} . Dos bandas en el intervalo de $1558\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ y $1300\text{-}1278\text{ cm}^{-1}$ asociadas con las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{N})$ respectivamente, se observan desplazadas en los compuestos de coordinación, ya que estas bandas en el ligante libre se encuentran en 1522 y 1304 cm^{-1} . Este desplazamiento es indicativo de la coordinación de los iones metálicos por el átomo de N3 del ligante.

Los espectros de UV-Vis-NIR (reflectancia en estado sólido) de los compuestos de coordinación muestran que se obtuvieron geometrías diferentes (Tabla 3). Los momentos magnéticos efectivos (μ_{ef}) para los complejos de 2-mfsi se muestran en la tabla 3, éstos son acordes con los observados en compuestos similares.

Tabla 3. Datos magnéticos y espectroscópicos experimentales de los complejos de 2-mfsi.

	Compuestos de coordinación	μ_{ef} (MB)	UV-Vis-NIR (cm-1)		
			λ_1	λ_2	λ_3
(1)	$[\text{Co}(\text{2-mfsi})_2\text{Cl}_2]$	4.8	-	7520	16 420
(2)	$[\text{Cu}(\text{2-mfsi})_2\text{Cl}_2]$	2.1	12 500	-	-
(3)	$[\text{Zn}(\text{2-mfsi})_2\text{Cl}_2]$	-	-	-	-
(4)	$[\text{Co}(\text{2-mfsi})_2\text{Br}_2]$	4.6		7125	16 045
(5)	$[\text{Cu}(\text{2-mfsi})_2\text{Br}_2]$	2.2	13 860		
(6)	$[\text{Zn}(\text{2-mfsi})_2\text{Br}_2]$	-	-	-	-
(7)	$[\text{Co}(\text{2-mfsi})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}$	4.8	8945	-	18 875
(8)	$[\text{Ni}(\text{2-mfsi})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.1	9095	15 536	25 350
(9)	$[\text{Cu}(\text{2-mfsi})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.9	14 145	-	-

4. Conclusiones

Se obtuvieron compuestos de coordinación mononucleares con geometrías: octaédricas, $[\text{Co}(\text{2-mfsi})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}$, $[\text{Ni}(\text{2-mfsi})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{2-mfsi})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; tetraédricas $[\text{Co}(\text{2-mfsi})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{2-mfsi})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{2-mfsi})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{2-mfsi})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Cu}(\text{2-mfsi})_2\text{Br}_2]$ y $[\text{Zn}(\text{2-mfsi})_2\text{Br}_2]$.

Los compuestos de coordinación obtenidos con cloruros y bromuros presentan una geometría similar (tetraédrica) mientras que los compuestos con nitratos presentan una geometría octaédrica.

5. Agradecimientos

Se agradece al proyecto Conacyt CB2012-178851 el financiamiento otorgado.

6. Referencias

- [1] Saalfrank, R. W. ; Reimann U.; Goritz, M.; Hampel, F.; Scheurer, A.; Heinemann, F. W.; Buschel, M.; Daub, J.; Schunemann, V.; Trautwein, A.. *Chem. Eur. J.* (2002) 8 (16), 3614-3619.
- [2] Defazio, S.; Cini, R. *J. Chem. Soc.* (2002), (9), 1888-1897.
- [3] Betanzos-Lara S.; Gracia-Mora I.; Granada-Macías P.; Flores-Álamo M.; Barba-Behrens N. *Inor. Chim. Act.* (2013), 397, 94–100
- [4] Alfaro-Fuentes I.; López-Sandoval H.; Mijangos E.; Duarte-Hernández A.M.; Rodríguez-López G.; Bernal-Uruchurtu M.I.; Contreras R.; Flores-Parra A.; Barba-Behrens N. *Polyhedron* , (2014), 67, 373–380.
- [5] Betanzos-Lara S.; Gómez-Ruiz C.; Barrón-Sosa L.R.; Barba-Behrens N. *J. Inorg. Biochem.*, (2012), 114, 82-93.
- [6] Barba N.; Vázquez A.; Castillo S. *Transition Met. Chem.* (1996), 21, 31-37.
- [7] Andrade N.; Vázquez A.; Araiza A. *Heteroatom Chemistry.* (1997), 8,5,
- [8] Cenicerós, B. K.; Barba. N. *J. Agric. Food Chem.* (1999), 47, 3075-3080.
- [9] Beinert H. *Coord. Chem. Rev.* (1980), 33, 55

Compuestos de coordinación con metales de transición y el antihelmíntico mebendazol

Robles López, Karen Y.¹; López Sandoval, Horacio C.²; Barba Behrens, Noráh Y.³

^{1,2,3} Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., México D.F., C.P 04510, México, México

e-mail: norah@unam.mx

Resumen

Se ha estudiado que la coordinación de ligantes, que presentan actividad biológica propia, a metales de transición de importancia biológica, resulta en la obtención de compuestos con diversas propiedades farmacológicas, observando que el anión utilizado y la geometría que adoptan los compuestos también son factores que influyen en potencializar la actividad biológica conjunta. Con base en esto, se sintetizaron y caracterizaron espectroscópicamente una serie de compuestos de coordinación del mebendazol (mebz) con los iones metálicos Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} y Hg^{II} , utilizando los aniones cloruro, bromuro, nitrato y acetato, analizando la forma de coordinación que presentó el ligante, así como la geometría adoptada en cada uno de dichos compuestos.

1. Introducción

En general, los bencimidazoles y sus derivados se encuentran involucrados en una gran variedad de procesos biológicos, formando parte de sitios activos en diversas metaloproteínas, además de mostrar diversas aplicaciones farmacéuticas [1,2] como antibacterianos y antiprotozoarios (metronidazol), antihelmínticos (tiabendazol, mebendazol), antifúngicos (clotrimazol, miconazol, econazol, ketoconazol, etc.), antihipertensivos, antitiroideos y anticancerígenos entre otros, por lo que el desarrollo de compuestos de coordinación con derivados de este tipo se ha incrementado, con el fin de poder imitar funciones biológicas realizadas por los seres vivos, así como estudiar la versatilidad que presentan al coordinarse a iones metálicos, pudiendo actuar como ligantes monodentados o polidentados, dependiendo de los grupos sustituyentes que presenten, puesto que el bz tiene 7 posiciones por las cuales puede sustituirse, sin embargo, en algunos estudios [3,4] se ha observado que los compuestos de coordinación con bencimidazoles sustituidos en N1, C2 y C5 o C6 son los que han mostrado mayor actividad biológica.

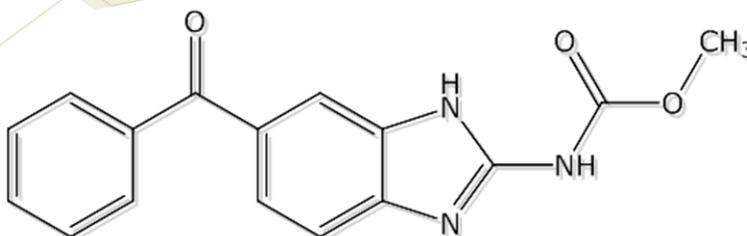


Figura 1. Estructura química del mebendazol (mebz)

El mebendazol (metil-(5-benzoil-1H-benzimidazol-2il)carbamato), es un derivado benzimidazólico, sustituido en las posiciones C2 y C5, como se observa en la figura 1, el cual tiene una fórmula mínima $C_{16}H_{13}N_3O_3$, con un peso molecular de 295.29 g/mol. Fue introducido en el mercado en 1972, y actualmente se utiliza en humanos para tratar enfermedades parasitarias, mostrándose suficientemente efectivo contra algunos protozoos, nemátodos y céstodos. [5]

2. Sección experimental

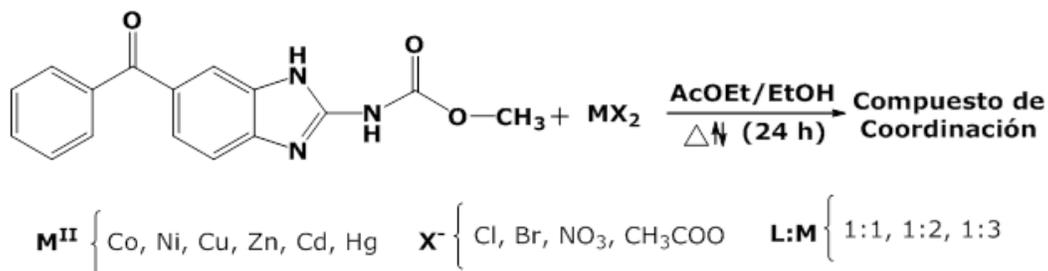


Figura 2. Reacción general de síntesis de los compuestos de coordinación

Los compuestos de coordinación fueron sintetizados mediante la reacción general mostrada en la figura 2, utilizando diferentes relaciones estequiométricas ligante:metal (L:M). Para el compuesto sintetizado con cobalto, se sigue el método descrito previamente, variando únicamente el disolvente utilizado, el cual fue THF para este caso.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización del ligante mebendazol (mebz)

En la tabla 1 puede observarse la comparación de los porcentajes de C, H y N, calculados (Calc) y experimentales (Exp), observando que los valores son muy similares entre sí, ajustándose a la fórmula mínima correspondiente del ligante, indicando que el compuesto se encuentra bastante puro.

Tabla 1. Análisis elemental del ligante mebendazol (mebz)

Compuesto	% C		% H		% N	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
Mebendazol, mebz ($C_{16}H_{13}N_3O_3$)	65.08	65.45	4.44	4.07	14.23	14.37

Como puede observarse en la figura 3, el espectro de IR del mebz muestra numerosas señales de vibración, debido a que la molécula posee diversos grupos funcionales. Sin embargo, cinco son las señales más características en dicha molécula, cuyas frecuencias de vibración sirven como referencia para poder determinar el sitio por el cual se llevó a cabo la coordinación al ion metálico en los compuestos sintetizados, al observar sus desplazamientos en los espectros de IR de éstos, como se verá más adelante.

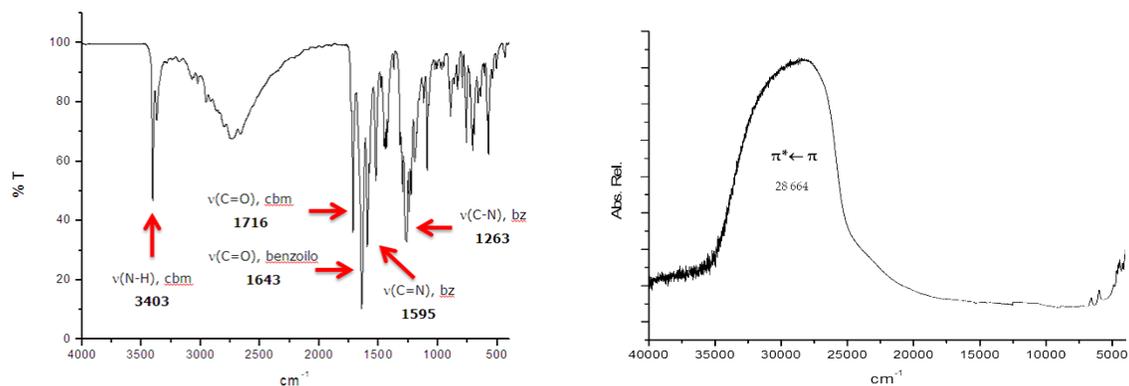


Figura 3. Espectro de IR y espectro electrónico del ligante mebendazol (mebz).

El espectro electrónico del meb se muestra en la figura 3, observando que presenta un máximo a 28664 cm^{-1} , correspondiente a una transición electrónica $\pi^* \leftarrow \pi$.

3.2 Caracterización de los compuestos de coordinación

En la tabla 2 se presenta el análisis elemental de los compuestos de coordinación sintetizados, observando que los porcentajes de C, H y N calculados (Calc) y experimentales (Exp) obtenidos se ajustan en general a la fórmula mínima propuesta para cada uno de ellos.

Tabla 2. Análisis elemental de los compuestos de coordinación sintetizados con mebendazol

Compuesto	% C		% H		% N	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
[Cu(mebz)(H ₂ O)Cl ₂] (1)	42.91	43.45	3.37	3.40	9.38	9.30
[Cu(mebz)(H ₂ O)Br ₂] (2)	35.81	35.78	2.82	3.32	7.83	7.20
[Cu(mebz) ₂ (NO ₃)]NO ₃ (3)	49.39	50.18	3.37	3.07	14.40	14.44
[Ni(mebz) ₂ (H ₂ O)Cl]Cl·H ₂ O (4)	50.82	50.61	3.99	3.32	11.11	11.32
[Ni(mebz)(H ₂ O) ₂ (NO ₃)]NO ₃ ·4H ₂ O (5)	32.79	32.51	4.30	3.98	11.95	12.33
[Ni(mebz)(H ₂ O)(CH ₃ COO) ₂]·6.5H ₂ O (6)	39.56	39.25	5.64	5.01	6.92	6.24
[Co(mebz)(H ₂ O)Cl ₂](THF)·1.5H ₂ O (7)	44.30	44.31	4.83	3.62	7.75	8.40
[Cd(mebz)(H ₂ O)Cl ₂]·3.5H ₂ O (8)	34.34	34.26	3.96	2.25	7.51	7.71
[Cd(mebz) ₂ (NO ₃)]NO ₃ (9)	46.47	46.77	3.17	2.57	13.55	13.86
[Cd(mebz) ₂ (CH ₃ COO) ₂]·7H ₂ O (10)	45.65	45.32	4.90	2.97	8.87	9.04
[Zn(mebz) ₂ (CH ₃ COO) ₂]·4.5H ₂ O (11)	50.56	50.81	4.83	3.90	9.83	9.60
[Hg(mebz)(NO ₃) ₂](EtOH)·4H ₂ O (12)	29.29	29.07	3.69	1.36	9.49	9.02

Los desplazamientos en las frecuencias de vibración más característicos de los compuestos de coordinación se encuentran resumidos en la tabla 3, observando que las vibraciones carbono-nitrógeno correspondientes

al bencimidazol se ven modificadas con respecto al ligante, mostrando desplazamientos similares, indicando que se lleva a cabo la formación de un enlace al centro metálico por el nitrógeno bencimidazólico. Por otra parte, se propone que cuando la frecuencia de vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$, referente al metilcarbamato (cbm) del mebendazol se ve desplazada hacia un mayor número de onda, con respecto al ligante, es indicativo de que este grupo no participa en la coordinación al centro metálico, mientras que en aquellos compuestos en donde dicha vibración se desplaza a menor número de onda con respecto al ligante, se propone la formación de un enlace al centro metálico, a través del oxígeno del carbonilo, propiciando en este caso la coordinación bidentada del mebz, formando quelatos de 6 miembros.

Tabla 3. Vibraciones de IR más importantes en los compuestos de coordinación sintetizados con mebendazol

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{O})$ cbm cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{N})$ bz cm^{-1}	$\nu(\text{C}-\text{N})$ bz cm^{-1}	ν_{as} cm^{-1}	ν_{s} cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Forma de coordinación del anión
Mebendazol (mebz)	1716	1595	1263	-	-	-	-
[Cu(mebz)(H ₂ O)Cl ₂] (1)	1721	1587	1266	-	-	-	-
[Cu(mebz)(H ₂ O)Br ₂] (2)	1721	1585	1266	-	-	-	-
[Cu(mebz) ₂ (NO ₃)]NO ₃ (3)	1671	1604	1295	1407	1279	128	Bidentada
[Ni(mebz) ₂ (H ₂ O)Cl]Cl·H ₂ O (4)	1688	1589	1277	-	-	-	-
[Ni(mebz)(H ₂ O) ₂ (NO ₃)]NO ₃ ·4H ₂ O (5)	1690	1587	1277	1380	1277	103	Bidentada
[Ni(mebz)(H ₂ O)(CH ₃ COO) ₂]·6.5H ₂ O (6)	1722	1572	1257	1524	1419	105	Bidentada
[Co(mebz)(H ₂ O)Cl ₂](THF)·1.5H ₂ O (7)	1744	1578	1235	-	-	-	-
[Cd(mebz)(H ₂ O)Cl ₂]·3.5H ₂ O (8)	1753	1588	1241	-	-	-	-
[Cd(mebz) ₂ (NO ₃)]NO ₃ (9)	1709	1610	1288	1435	1321	114	Bidentada
[Cd(mebz) ₂ (CH ₃ COO) ₂]·7H ₂ O (10)	1698	1547	1263	1547	1263	284	Monodentada
[Zn(mebz) ₂ (CH ₃ COO) ₂]·4.5H ₂ O (11)	1738	1619	1244	1573	1274	299	Monodentada
[Hg(mebz)(NO ₃) ₂](EtOH)·4H ₂ O (12)	1689	1569	1282	1398	1282	116	Bidentada

Adicionalmente a los desplazamientos de las frecuencias de vibración características del ligante, algunos compuestos muestran en sus espectros de IR nuevas bandas de vibración que no se observaban en los compuestos con halogenuros, las cuales corresponden a los aniones presentes en cada uno de ellos, tales como nitratos y acetatos. Estos dos grupos tienen 2 bandas de vibración principales, ν_{as} y ν_{s} , cuya diferencia ($\Delta\nu$) es indicativa de la forma de coordinación del anión en el compuesto, como se observa en la tabla 4.

Los compuestos fueron caracterizados también por espectroscopía electrónica, lo cual permitió observar la energía a la que se encuentran las transiciones electrónicas permitidas por espín para dichos compuestos, así como calcular mediante el método gráfico de Lever [6] la energía a la que aparecen transiciones electrónicas que no pueden ser observadas, y el parámetro de Racah, indicativo de la disminución de la repulsión interelectrónica, debido a la expansión de la nube electrónica. Estos valores se encuentran resumidos a continuación.

Tabla 4. Transiciones electrónicas y geometrías propuestas de los compuestos de coordinación

Compuesto	ν_1 cm ⁻¹	ν_2 cm ⁻¹	ν_3 cm ⁻¹	B' cm ⁻¹	Geometría
[Cu(mebz)(H ₂ O)Cl ₂] (1)	² E ← ² T ₂ 12319	-	-	-	Tetraédrica
[Cu(mebz)(H ₂ O)Br ₂] (2)	² E ← ² T ₂ 12024	-	-	-	Tetraédrica
[Cu(mebz) ₂ (NO ₃)]NO ₃ (3)	² T _{2g} ← ² E _g 13753	-	-	-	Octaédrica
[Ni(mebz) ₂ (H ₂ O)Cl]Cl·H ₂ O (4)	³ T _{2g} (F) ← ³ A _{2g} (F) 8340	³ T _{1g} (F) ← ³ A _{2g} (F) 13868	³ T _{1g} (P) ← ³ A _{2g} (F) 24747 (calc)	906	Octaédrica
[Ni(mebz)(H ₂ O) ₂ (NO ₃)]NO ₃ ·4H ₂ O (5)	³ T _{2g} (F) ← ³ A _{2g} (F) 9018	³ T _{1g} (F) ← ³ A _{2g} (F) 14798	³ T _{1g} (P) ← ³ A _{2g} (F) 25329 (calc)	870	Octaédrica
[Ni(mebz)(H ₂ O)(CH ₃ COO) ₂]·6.5H ₂ O (6)	³ T _{2g} (F) ← ³ A _{2g} (F) 9367	³ T _{1g} (F) ← ³ A _{2g} (F) 15303	³ T _{1g} (P) ← ³ A _{2g} (F) 25891 (calc)	886	Octaédrica
[Co(mebz)(H ₂ O)Cl ₂](THF)·1.5H ₂ O (7)	⁴ T ₂ (F) ← ⁴ A ₂ (F) 4186 (calc)	⁴ T ₁ (F) ← ⁴ A ₂ (F) 7187	⁴ T ₁ (P) ← ⁴ A ₂ (F) 15597	680	Tetraédrica

Los resultados obtenidos de la determinación del momento magnético efectivo y las mediciones de conductividad eléctrica se muestran en la tabla 5, observando que los momentos magnéticos efectivos de dichos compuestos se encuentran dentro de los intervalos esperados para compuestos de Cu^{II}, Ni^{II} y Co^{II}.

Tabla 5. Momento magnético efectivo y conductividad eléctrica de los compuestos de coordinación

Compuesto	μ_{ef} (M.B.)	Λ (μ S/cm)	Tipo de electrolito
[Cu(mebz)(H ₂ O)Cl ₂] (1)	1.86	79.00 (MeOH)	No electrolito
[Cu(mebz)(H ₂ O)Br ₂] (2)	1.88	73.30 (MeOH)	No electrolito
[Cu(mebz) ₂ (NO ₃)]NO ₃ (3)	1.92	98.00 (DMF)	1:1
[Ni(mebz) ₂ (H ₂ O)Cl]Cl·H ₂ O (4)	3.45	82.00 (DMF)	1:1
[Ni(mebz)(H ₂ O) ₂ (NO ₃)]NO ₃ ·4H ₂ O (5)	3.06	119.00 (MeOH)	1:1
[Ni(mebz)(H ₂ O)(CH ₃ COO) ₂]·6.5H ₂ O (6)	3.65	64.70 (MeOH)	No electrolito
[Co(mebz)(H ₂ O)Cl ₂](THF)·1.5H ₂ O (7)	4.87	17.29 (Acetona)	No electrolito
[Cd(mebz)(H ₂ O)Cl ₂]·3.5H ₂ O (8)	-	2.53 (Acetona)	No electrolito
[Cd(mebz) ₂ (NO ₃)]NO ₃ (9)	-	86.00 (DMF)	1:1
[Cd(mebz) ₂ (CH ₃ COO) ₂]·7H ₂ O (10)	-	0.70 (Acetona)	No electrolito
[Zn(mebz) ₂ (CH ₃ COO) ₂]·4.5H ₂ O (11)	-	17.09 (MeOH)	No electrolito
[Hg(mebz)(NO ₃) ₂](EtOH)·4H ₂ O (12)	-	42.00 (DMF)	No electrolito

Con base en la caracterización mostrada anteriormente, es posible proponer las estructuras de los compuestos de coordinación, en donde los compuestos sintetizados con halógenos son isoestructurales, estabilizando geometrías tetraédricas, con excepción del compuesto sintetizado con NiCl_2 , el cual se presenta octaédrico, como se observa a continuación.

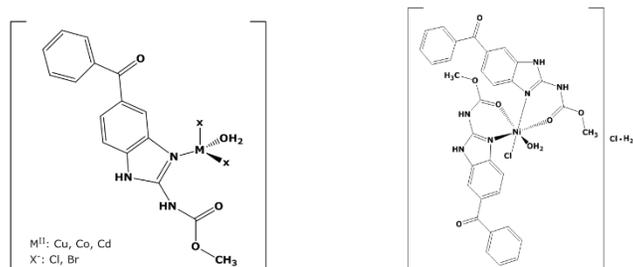


Figura 4. Propuesta estructural de los compuestos sintetizados utilizando halógenos como aniones.

Por otra parte, en los compuestos en los que el anión utilizado fue nitrato, este se coordinó de forma bidentada, estabilizando en todos los casos geometrías octaédricas. Mientras que con el anión acetato se presentó mayor versatilidad, estabilizándose geometrías tetraédrica y octaédrica.

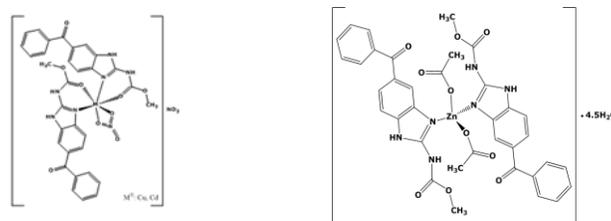


Figura 5. Propuesta estructural de los compuestos $[\text{M}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu, Cd}$ y $[\text{Zn}(\text{mebz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

4. Conclusiones

* El mebendazol presentó dos modos de coordinación: **monodentado**, coordinándose únicamente mediante el átomo de nitrógeno del anillo bencimidazólico y **bidentado**, en donde el enlace al ion metálico es por el nitrógeno del anillo bencimidazólico y por el oxígeno del metilcarbamato, formando de este modo quelatos de 6 miembros.

* Los compuestos sintetizados presentaron dos tipos diferentes de geometrías: **tetraédrica**: en donde el mebendazol se coordina de forma monodentada en todos los casos, estabilizando compuestos neutros con fórmula general $[\text{M}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{X}_2]$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co, Cu, Cd}$, $\text{X}^- = \text{Cl, Br}$ y $[\text{Zn}(\text{mebz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ y **octaédrica**: Con el mebendazol coordinado de forma bidentada, en los compuestos $[\text{M}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu, Cd}$; $[\text{M}(\text{mebz})(\text{X})_2]$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}$, $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ y $\text{M}^{\text{II}} = \text{Hg}$, $\text{X} = \text{NO}_3^-$; $[\text{Ni}(\text{mebz})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cd}(\text{mebz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Excepto el compuesto $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, en donde el mebendazol se coordina de forma monodentada.

* Los aniones utilizados tienen influencia en la geometría estabilizada por los compuestos, de modo que: los compuestos sintetizados con **halógenos** presentan preferentemente geometrías tetraédricas, en los compuestos con **nitratos**, estos se coordinan de forma bidentada al ion metálico, formando quelatos de cuatro miembros, que dan mayor estabilidad a la geometría octaédrica adoptada en todos los casos, mientras que el anión **acetato** estabilizó geometrías octaédricas, coordinándose de forma bidentada y monodentada, sin embargo, también estabilizó un compuesto con geometría tetraédrica

5. Agradecimientos

Se agradece al proyecto DGAPA IN222713 por el apoyo financiero para la realización de este trabajo.

6. Referencias

- [1] Azam, M., Khan, A. A., Resayes, S. I. A., Islam, M. S., Saxena, A. K., Dwivedi, S., Musarrat, J., Kruszynska, A. T., Kruszynski, R. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2015**, *142*, 286-291.
- [2] Salahuddin, Shaharyar, M., Mazumder, A. *Arabian Journal of Chemistry*. **2012**. doi: 10.1016/j.arabjc.2012.07.017
- [3] López Sandoval, H., Londoño Lemos, M. E., Garza Velasco, R., Poblano Melendez, I., Granada Macías, P., Gracia Mora, I., Barba Behrens, N. *Journal of Inorganic Biochemistry*. **2008**, *102*, 1267-1276.
- [4] Sánchez Guadarrama, O., López Sandoval, H., Sánchez Barteiz, F., Gracia Mora, I., Höpfl H., Barba Behrens, N. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2009**, *103*, 1204-1213.
- [5] Cañete, A., Escobedo, A. A., Almirall, P., González, M. E., Brito, K., Cimeman, S. *The Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene*. **2009**, *103*, 437-442.
- [6] Lever, A. B. P. *Journal of Chemical Education*. **1968**, *45*, 711-712.

Estudio de las propiedades magnéticas y electrónicas de los compuestos de Cu^{2+} con clotrimazol

Cruz Galván, C. Anayely; Barba Behrens, Norah Y.

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México,

C.P. 04510, Coyoacán, México, D.F.

chemistry_dreams@hotmail.com

norah@unam.mx

Resumen

Siete compuestos de coordinación fueron sintetizados y caracterizados por medio de técnicas analíticas y espectroscópicas para su posterior estudio estructural y magnético. Las reacciones se realizaron partiendo de cuatro sales distintas: bromuro, cloruro, nitrato y acetato de cobre utilizando clotrimazol como ligante, se obtienen compuestos mono, di y tetranucleares. Estos compuestos son importantes por la nuclearidad que presentan y el posible comportamiento que pudieran presentar. Cinco compuestos cristalizaron y se analizan sus estructuras, para los dos compuestos restantes se propone estructura a partir de la caracterización realizada.

1. Introducción

La rama de la química dedicada al estudio de moléculas con propiedades magnéticas es conocida como magnetoquímica. El auge de esta disciplina va en aumento, pues se han encontrado resultados aplicables al desarrollo tecnológico, por esta razón se busca sintetizar compuestos cuyo comportamiento favorezca la prevalencia de compuestos magnetizados. Observaciones recientes indican que los compuestos de coordinación polinucleares poseen dicha característica [1]. Los compuestos paramagnéticos se someten a campos magnéticos que orientan sus momentos de spin en una dirección lo que permite aplicarlos como almacenadores de información, lo que sucede dentro del compuesto cuando este es sometido a un campo magnético se denomina magnetización. El comportamiento ante dicha magnetización clasifica a los materiales como ferromagnéticos, ferrimagnéticos o antiferromagnéticos [2]. Para favorecer la magnetización se buscan compuestos cuya nuclearidad sea alta y sus valores de spin nuclear sean grandes buscando entonces magnetización permanente, para generar imanes moleculares [1,3]. El estudio de dichos compuestos se efectúa por métodos que centran su atención en el comportamiento de los materiales ante diferentes campos magnéticos y variaciones de temperatura, para entender de manera precisa su conducta, es necesario conocer la estructura de los compuestos, por lo que al estudio magnético se añade estudio estructural y electrónico [4,5].

Se han propuesto metodologías de síntesis de compuestos polinucleares empleando ligantes de interés biológico para su posterior estudio, uno de los ligantes empleados es el clotrimazol, un compuesto orgánico que consiste de un anillo imidazólico unido a un carbono cuaternario que a su vez se encuentra rodeado de tres fenilos, uno de ellos con sustitución de un cloro en la posición 2 del anillo aromático. La estructura del compuesto se muestra en la figura 1.

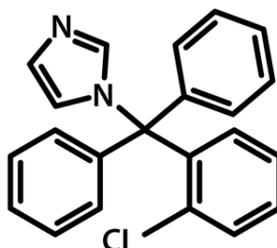


Figura 1. Representación de la estructura del clotrimazol.

Previo a este trabajo, se han realizado reacciones con sales de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} utilizando al clotrimazol como ligante y se han obtenido compuestos de diferente nuclearidad, compuestos de coordinación con un núcleo metálico, dos núcleos y cuatro núcleos en el caso del cobre[6]. Por este motivo se ha decidido reproducir la metodología de síntesis para obtener compuestos de coordinación con las tres nuclearidades antes obtenidas para estudiarlas estructural y magnéticamente.

2. Sección experimental

Los compuestos de coordinación se obtienen a partir de las siguientes sales de cobre: CuBr_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Se disuelven 3mmol de clotrimazol en 20mL de etanol y se mezcla con 1mmol de la sal metálica correspondiente. La reacción se completa después de cuatro horas bajo reflujo constante y obteniéndose un producto de reacción al finalizar dicho reflujo. Se filtra al vacío y se deja secar el producto toda la noche. Las aguas madre se recuperan y se deja evaporar el disolvente lentamente a temperatura ambiente, después de cierto tiempo, dependiendo del compuesto sintetizado, precipitan otros compuestos.

Los compuestos resultantes de la reacción con CuBr_2 son: un compuesto café marrón $[\text{Cu}_4(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4\text{Br}_6\text{O}]$ (1) obtenido directamente de la reacción y cristales azul rey $[\text{Cu}(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4\text{Br}_2]$ (2) que precipitan de las aguas madre. A.E.: $\%C_{\text{exp/calc}}:49.805/49.63$, $\%H_{\text{exp/calc}}:2.875/3.22$ (1), $\%N_{\text{exp/calc}}:5.90/5.26$, $\%C_{\text{exp/calc}}:65.44/65.22$, $\%H_{\text{exp/calc}}:4.27/4.35$, $\%N_{\text{exp/calc}}:7.11/6.91$ (2).

Los compuestos resultantes de la reacción con CuCl_2 son: $[\text{Cu}_4(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4\text{Cl}_6\text{O}]$ (3) obtenido directamente de la reacción, en las aguas madre cristaliza el compuesto $[\text{Cu}(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4), se colectan de nuevo las aguas madre y precipita el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4\text{Cl}_4]$ (5).

A.E.: $\%C_{\text{exp/calc}}:56.29/56.27$, $\%H_{\text{exp/calc}}:2.92/3.65$, $\%N_{\text{exp/calc}}:6.36/5.97$ (3), $\%C_{\text{exp/calc}}:67.89/68.2$, $\%H_{\text{exp/calc}}:4.275/4.68$, $\%N_{\text{exp/calc}}:7.27/7.23$ (4), $\%C_{\text{exp/calc}}:64.15/64.13$, $\%H_{\text{exp/calc}}:3.735/4.16$,

$\%N_{\text{exp/calc}}$:7.09/6.80 (5).

El compuesto resultante de la reacción con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ es: $[\text{Cu}(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4(\text{NO}_3)_2]$ (6), este se obtiene directamente de la reacción y en las aguas madre el compuesto cristaliza con adición de acetona. A.E.: $\%C_{\text{exp/calc}}$:67.42/67.45, $\%H_{\text{exp/calc}}$:4.28/4.37, $\%N_{\text{exp/calc}}$:9.19/8.94.

El compuesto resultante de la reacción con $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ es: $[\text{Cu}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ (7) que se obtiene tanto de la reacción directamente como de las aguas madre. A.E.: $\%C_{\text{exp/calc}}$:65.885/66.17, $\%H_{\text{exp/calc}}$:3.8/4.63, $\%N_{\text{exp/calc}}$:6.81/6.43.

3. Resultados y discusión

Para el estudio de los compuestos, estos se han dividido en mononucleares, dinucleares y tetranucleares. En las tablas aparecen en ese orden, los tres primeros son mononucleares, los dos siguientes son dinucleares y los dos últimos son los compuestos tetranucleares.

- Caracterización

En el análisis elemental incluido en la síntesis de los compuestos, se puede observar que la diferencia entre los porcentajes calculados y experimentales para cada compuesto es pequeña, por lo que la fórmula mínima propuesta es congruente con los compuestos obtenidos.

Los espectros de IR muestran el desplazamiento de la banda C=N del anillo imidazólico de los compuestos respecto al ligante libre, dicha comparación se muestra en la tabla (X)

Tabla 1. Comparación de las vibraciones de las bandas correspondientes a los enlaces del anillo imidazol en cm^{-1} .

	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{imino}}$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$	1565	1584	---	---
$[\text{Cu}(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1566	1585	1599	1619
$[\text{Cu}(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1567	1585	1600	1625
$[\text{Cu}(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4(\text{NO}_3)_2]$	1567	1586	1601	---
$[\text{Cu}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4\text{Cl}_4]$	1568	1584	1598	1609
$[\text{Cu}_4(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4\text{Br}_6\text{O}]$	1568	1587	1598	---
$[\text{Cu}_4(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4\text{Cl}_6\text{O}]$	1569	1587	1599	---

Se observa que en la banda C=C del imidazol y los compuestos no hay gran diferencia pero la banda C=N si, en general no hay un desplazamiento de toda la banda pero esta se ensancha y se desdobra en dos o tres, a esto se deben los valores adicionales a la vibración C=N, no a la aparición de nuevas bandas. Esto corrobora entonces que ocurre modificación en la vibración de ese enlace, resultado de la coordinación del nitrógeno al centro metálico y formación del compuesto de coordinación correspondiente.

El compuesto con acetato presenta bandas correspondientes al carbonilo que ocultan las bandas C=N del anillo imidazol pero dichas bandas también son importantes, así como las bandas correspondientes al compuesto con acetato, las bandas de interés se muestran a continuación.

Tabla 2. Vibraciones correspondientes a las bandas nitrato y acetato de los compuestos de coordinación en cm^{-1} .

	$\nu(\text{N}=\text{O})_a$	$\nu(\text{N}=\text{O})_s$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\Delta\nu$	Coordinación
$[\text{Cu}(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4(\text{NO}_3)_2]$	1316	1263	---	---	43	Monodentado
$[\text{Cu}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4(\text{CH}_3\text{COO})_4]$	---	---	1584	1436	148	Puente

También se determinó el espectro electrónico los compuestos, puesto que el Cu^{2+} posee solo una transición electrónica permitida, en el espectro se observa una banda además de la transferencia de carga.

Tabla 3. Transferencia de carga y transición electrónica de los compuestos en cm^{-1} .

Compuesto	TC	T.E.	Geometría
$[\text{Cu}(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	26526	16924	Octaedro
$[\text{Cu}(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24813	15820	Octaedro
$[\text{Cu}(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4(\text{NO}_3)_2]$	32318	17763	Octaedro
$[\text{Cu}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4\text{Cl}_4]$	28360	15674	Octaedro
$[\text{Cu}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4(\text{CH}_3\text{COO})_4]$	32430	16660	Octaedro
$[\text{Cu}_4(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4\text{Br}_6\text{O}]$	25065	12509	Tetraedro
$[\text{Cu}_4(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl})_4\text{Cl}_6\text{O}]$	26829	12775	Tetraedro

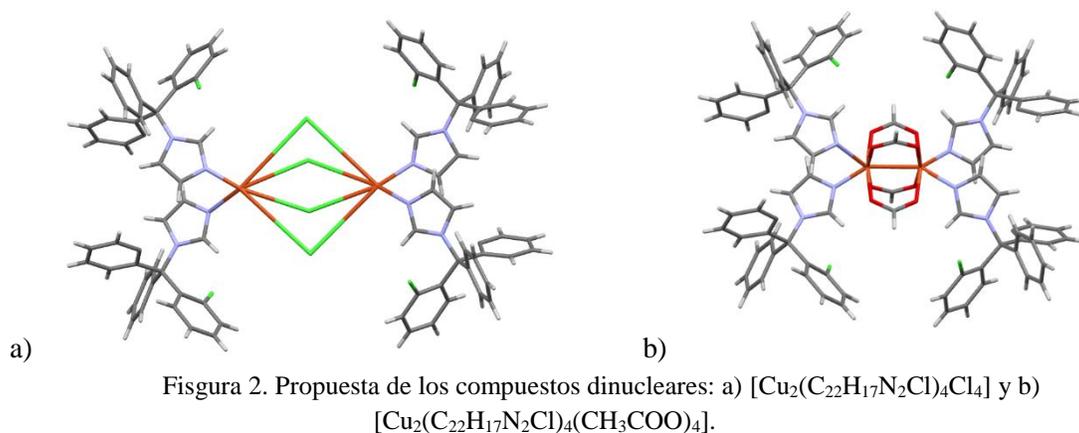
A partir de la posición de la transición electrónica se determina la geometría, en el caso de los dos primeros compuestos (mononucleares), la banda es irregular, la deformación indica distorsión de Jahn Teller.

El momento magnético efectivo (μ_{ef}) se determinó para cada compuesto. El intervalo teórico para un Cu^{2+} es de 1.8-2.1MB. Los tres compuestos mononucleares presentan momentos dentro del intervalo antes mencionados, sus valores son $\mu_{\text{ef}1}=1.98\text{MB}$, $\mu_{\text{ef}1}=2.05\text{MB}$ y $\mu_{\text{ef}1}=2.00\text{MB}$. El momento magnético de los compuestos dinucleares por cobre es $\mu_{\text{ef}1}=1.2\text{MB}$ y $\mu_{\text{ef}1}=1.16$. Finalmente, los compuestos tetranucleares presentan un momento de $\mu_{\text{ef}1}=1.102\text{MB}$ y $\mu_{\text{ef}1}=0.88\text{MB}$ por átomo de cobre. Como se observa, para los compuestos polinucleares el momento magnético es menor que el intervalo establecido para un Cu^{2+} , lo que indica interacción entre los átomos de cobre provocando acoplamiento entre ellos, lo que se refleja en la disminución de sus valores.

- Estructura molecular

Compuestos dinucleares (5) y (7)

Con base en la caracterización se proponen estructuras moleculares para ambos compuestos ya que no se logró su cristalización., su estructura se representa en seguida:



Ambos compuestos se proponen como dinucleares puenteados por el contraión.

Compuestos monocucleares (2), (4) y (6) y tetranucleares (1) y (3)

Se logró cristalizar el resto de los compuestos. Los monocucleares resultaron ser isoestructurales entre ellos así como tetranucleares, isoestructurales entre sí. En seguida se muestra la estructura para cada nuclearidad.

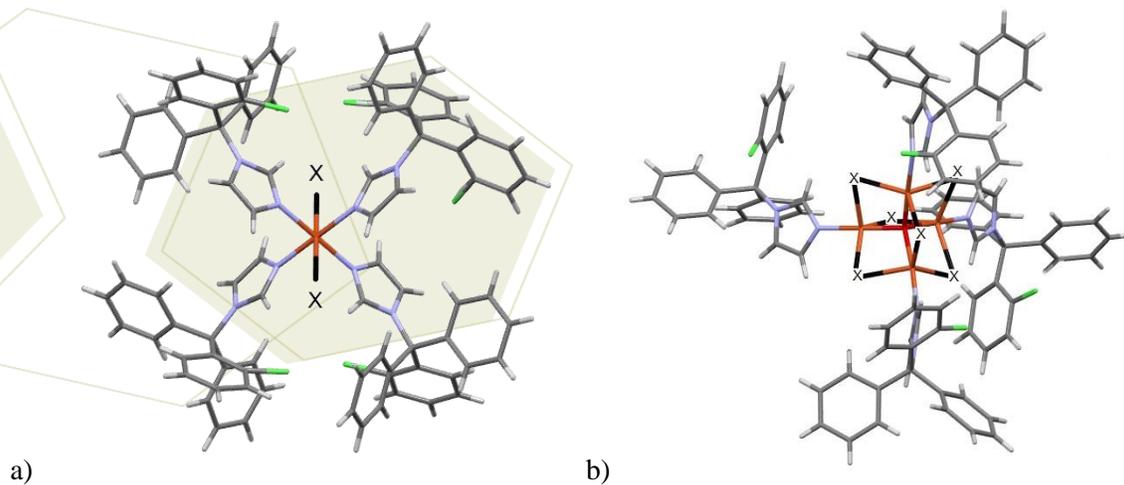


Figura 2. Estructuras cristalinas: a) compuestos monocucleares, donde X= Br-, Cl- y NO_3^{2-} y b) compuestos tetranucleares donde X= Br- y Cl-.

Mononucleares.

Las distancias del centro metálico al nitrógeno del anillo imidazólico es similar en los tres casos, alrededor de 2Å y los ángulos entre los nitrógenos del imidazol y cobre son dos ángulos (porque la otra mitad de las moléculas se generan por simetría) aproximadamente de 92° y los otros dos de 87°, lo que indica una ligera distorsión en el plano cuadrado que forman los cuatro ligantes, pero hay mayor distorsión con los contra iones unidos al cobre, la mayor distancia es de 3.182Å que corresponde al bromuro, seguido del cloruro con 2.975Å de distancia y la más corta es para el oxígeno del nitrato con un valor de 2.524Å. Para los compuestos con mayor distancia de enlace entre el cobre y el contraión, se presenta una distorsión de elongación significativa, esto es, efecto de Jahn Teller. Si se consideran los cuatro ligantes unidos al cobre en forma de cuadrado plano sin contemplar los contraiones en las posiciones apicales, se visualiza que hay una cavidad donde un contraión se puede insertar, de poder hacerlo, este interaccionaría con los grupos fenilo y los átomos de cloro que posee el ligante estabilizando entonces una geometría, así, si el bromuro es el ion más grande entonces se explica porque se encuentra a mayor distancia del cobre por lo tanto, el oxígeno al ser más pequeño entra en la cavidad antes descrita y su interacción con el cobre es más cercana formando un enlace más corto.

Tetranucleares

Los dos compuestos poseen cuatro átomos de cobre puenteados por un contraión entre sí, cada cobre a su vez está unido a un nitrógeno correspondiente al clotrimazol y también están unidos a un oxígeno central, el cual les confiere estabilidad, la geometría del cobre en ambos casos es de bipirámide trigonal. En el análisis de las distancias, se observa que para los dos compuestos, las distancias entre los cobre y los nitrógenos del ligante no varían mucho, todos se encuentran alrededor de 1.9Å, esta misma distancia tienen los átomos metálicos unidos al oxígeno. Los ángulos entre un cobre, el oxígeno y otro cobre (Cu-O-Cu) son regulares en ambos casos, el oxígeno central es tetragonal y sus seis ángulos se encuentran aproximadamente en 109°. La diferencia se encuentra en los contraiones unidos a los átomos de cobre, al igual que en los compuestos mononucleares, la mayor distancia la presentan los enlaces Cu-Br cuyos valores van de 2.531 a 2.561Å mientras que los enlaces entre Cu-Cl van de 2.349 a 2.451Å, la razón es la misma que para los compuestos mononucleares, el radio iónico es más grande para el bromuro que para el cloruro, aunque para estos compuestos las distancias son menores porque actúan como puentes.

4. Conclusiones

- Se sintetizaron siete compuestos de diferente nuclearidad a partir de diferentes sales de cobre, tres mononucleares, dos dinucleares y dos tetranucleares.
- Se obtuvieron cristales de cinco compuestos, se colectaron los datos por rayos X y se resolvieron sus estructuras.
- Los compuestos obtenidos se caracterizaron y con base en ello, los compuestos que no lograron cristalizar, se propuso una fórmula mínima.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

5. Agradecimientos

Se agradece al proyecto Conacyt CB2012-178851 por el financiamiento a este proyecto.

6. Referencias

- [1] Thompson L.K., Waldmann O., Xu Z. *Coordination chemistry*, **2005**, 249, 2677-2690.
- [2] Ribas Gispert J., **2000**. *Química de coordinación*, ediciones omega. España.
- [3] Converse J.G., McCarley R.E. *Inorganic chemistry*, **1970**, 9, 1361-1366.
- [4] Svorec J., Polakovicová P., Moncol J., Kuchtanin V., Breza M., Šoralova S., Padelkova Z., Mrozinski J., Lis T., Segla P. *Journal Polyhedron*, **2014**, 81, 216-226.
- [5] Bikas R., Aleshekevych P., Hosseini-Monfared H., Sanchiz J., Szymczak R., Lis T. *Royal Society of chemistry*. **2014**, 44, 1782-1789.
- [6] Betanzos-Lara S., Gómez-Rui C., Barrón-Sosa L., Gracia-Mora I., Flores-Álamo M., Barba-Behrens N. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2012**, 114, 82-93.

Compuestos de coordinación de ronidazol con Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} y Hg^{II} .

Caracterización estructural y espectroscópica

Ortiz Pastrana, Naytze¹; García Holley, Paula; Barba Behrens, Noráh.¹

¹Depto. Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Coyoacán, México D.F., 04510, México

e-mail: norah@unam.mx

nay_37@hotmail.com

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de compuestos de coordinación de (*1-metil-5-nitro-1H-imidazol-2-il*)metil-carbamato (ronidazol) con diversos metales de transición (Zn, Cu, Co, Ni, Cd, Hg) en estado de oxidación 2⁺. Posteriormente se llevaron a cabo la caracterización de los compuestos de coordinación mediante varias técnicas espectroscópicas y espectrométricas como son espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía electrónica (UV-Vis-NIR), análisis elemental, momento magnético y difracción de rayos X (para los compuestos cristalinos).

El objetivo fue estudiar la forma de coordinación del ligante, establecer los átomos coordinantes, las características geométricas del metal y su arreglo supramolecular.

Se sintetizaron los compuestos de coordinación, siete de los cuales fueron cristalinos, perteneciendo todos al sistema cristalino monoclinico. Se encontró que el ronidazol puede coordinarse de manera monodentada vía el nitrógeno imidazólico, así como bidentada (tanto por el oxígeno carbonílico (C=O) como por el oxígeno sp³ del grupo carbamato (C-O-CO) y sólo en una ocasión vía el oxígeno del grupo nitro. El nitrógeno siempre permanece coordinado. La versatilidad de coordinación del ligante permitió obtener compuestos tetraédricos, pentacoordinados de geometría bipirámide trigonal así como pirámide de base cuadrada y octaédricos. En cuanto a la nuclearidad, se obtuvieron compuestos con diferente nuclearidad.

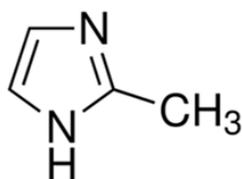
1. Introducción

Diversos estudios han demostrado la eficacia de los 5-nitroimidazoles como el ronidazol y metronidazol como agentes antibacterianos y antiprotozoarios en animales y personas, así como potenciadores de las quimio y radio terapias. Una de sus propiedades de sumo interés es que pueden llevar a cabo la reducción enzimática de un grupo nitro en condiciones de mínima concentración de oxígeno. Esto es ideal para el tratamiento de tumores y sistemas anaerobios. Sin embargo, se ha encontrado que el

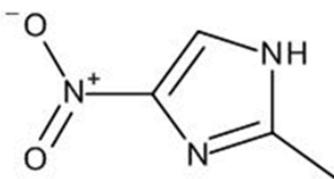
ronidazol también puede provocar mutaciones por alquilación de proteínas [1]. Entre los derivados metabólicos del ronidazol se encuentran metilamina, ácido oxálico y acetamida. Éstos no son compuestos problemáticos, pero la degradación hepática y en ocasiones la bacteriana forma derivados reactivos que pueden alquilar los grupos tiol de la cisteína.

Otros estudios revelaron que puede ser empleado para tratamiento de gatos contra el parásito *Tritrichomonas foetus*. Éste es un parásito uniflagelado que afecta a vacas, causándoles infertilidad, aborto y endometritis. En gatos causa diarrea, ya que afecta el intestino grueso de gatos en su mayoría menores de un año. Dicho parásito es resistente a otros medicamentos antiparasitarios como el febendazol o el metronidazol [2].

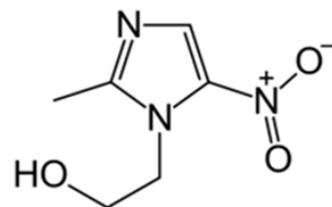
En el grupo de investigación se han sintetizado diversos compuestos de coordinación con imidazoles, desde mononucleares hasta tetranucleares. Estos compuestos de coordinación han mostrado tener una amplia diversidad estructural y modos de coordinación, presentando algunos de ellos actividad biológica. Entre los derivados de imidazoles que se han empleado como ligantes se encuentran los siguientes [3-6].



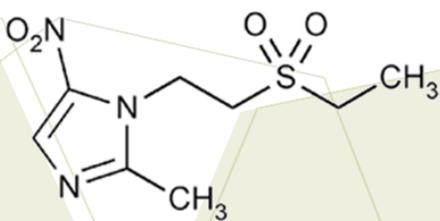
2-Metilimidazol (*miz*)



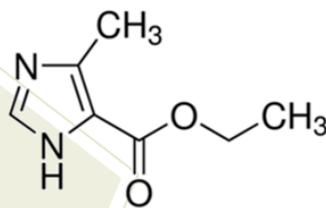
2-metil-4-nitroimidazol (*mni*)



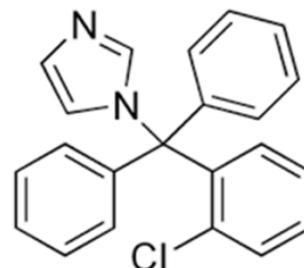
Metronidazol (*emni*)



Tinidazol



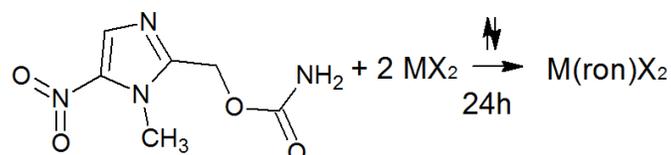
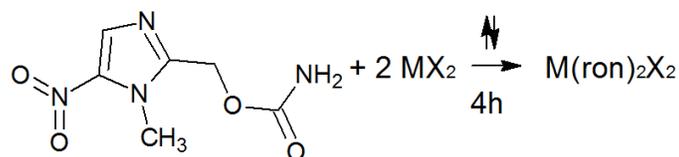
Emizco



Clotrimazol

Figura 1. Derivados de imidazol.

2. Sección experimental



M: Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+} Zn^{2+} Cd^{2+} Hg^{2+}

X: Cl^- Br^- NO_3^- CH_3COO^-

Figura 2. Esquema general de reacción.

Para todos los experimentos la proporción estequiométrica empleada siempre fue 2:1 metal/ligante. Se emplearon 0.01, 0.05, 0.1 mol de ligante. Las sales metálicas empleadas fueron de cobalto(II), níquel(II), cobre(II), zinc(II), cadmio(II) y mercurio(II).

3. Resultados y discusión.

a) Estructuras obtenidas por difracción de Rayos X

A continuación se muestran las estructuras obtenidas mediante difracción de rayos X de monocristal.

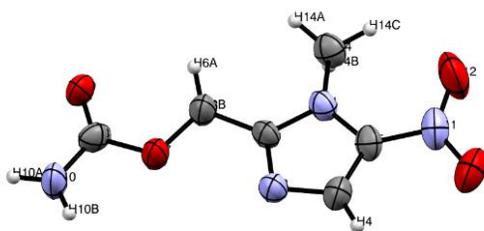


Figura 3. Molécula del ronidazol.

El ligante cristalizó en el sistema monoclinico con cuatro moléculas dentro de la celda unidad.

En cuanto al análisis elemental corresponde con lo esperado para el ligante. C, 36.01; H, 4.03; N, 27.99%, obtenido C, 35.75; H, 3.97; N, 27.99%.

El espectro de infrarrojo del ronidazol muestra bandas del grupo amino en 3365 cm^{-1} (vibración asimétrica del enlace N-H), 3295 cm^{-1} (vibración simétrica) y 826 cm^{-1} (torsión). Para el grupo carbonilo se observan el 1701 cm^{-1} (estiramiento) y 1106 cm^{-1} (vibración simétrica del enlace O-(CO)). El grupo nitro muestra dos bandas en 1535 y 1367 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones asimétrica y simétrica respectivamente. El anillo aromático tiene vibraciones C=N (1623 cm^{-1}) y N-C-N (1468 cm^{-1}).

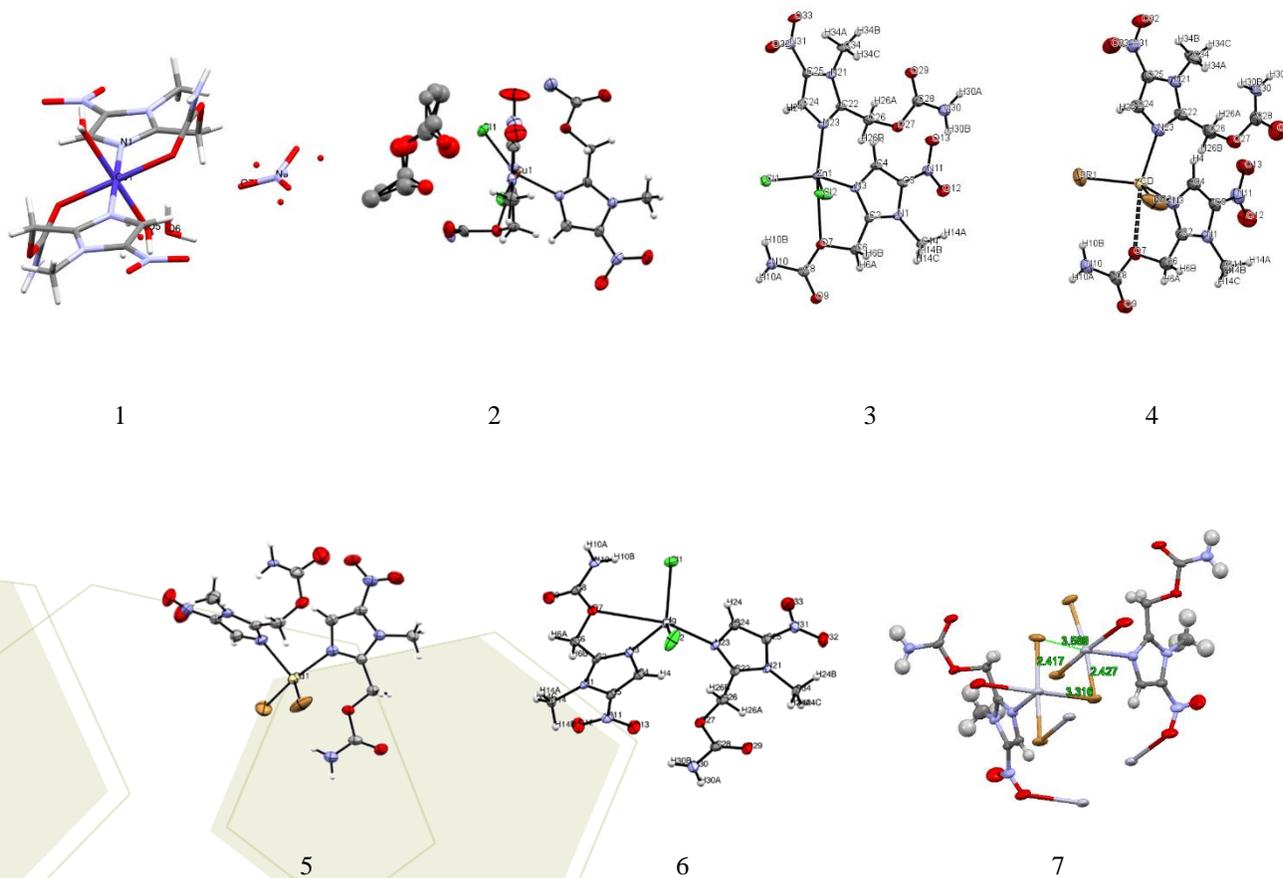


Figura 4. Estructuras de los compuestos 1: $[\text{Co}(\text{ron})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2: $[\text{Cu}(\text{ron})_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{AcOEt}$ 3: $[\text{Zn}(\text{ron})_2\text{Cl}_2]$ 4: $[\text{Zn}(\text{ron})_2\text{Br}_2]$ 5: $[\text{Cd}(\text{ron})_2\text{Br}_2]$ 6: $[\text{Hg}(\text{ron})_2\text{Cl}_2]$ 7: $[\text{Hg}_2(\text{ron})_2(\mu\text{-Br})_4(\mu\text{-ron})_n]$

Todos los compuestos cristalizaron en el sistema monoclinico, en geometrías de tipo octaédrica (compuestos 1 y 7) así como bipirámide trigonal (compuestos 3 a 6) y pirámide de base cuadrada (compuesto 2). El resumen de espectroscopía de infrarrojo y análisis elemental se encuentra en las siguientes tablas.

Tabla 1. Principales bandas de infrarrojo para los compuestos 1-7

	ν (C=O)	ν (C=N)	ν (C-O-C) _{as}		ν (C-O-C) _s	ν (N-C-N)
Ronidazol	1702	1623	1182	-	1095	1414
1	1695	1549	1194	-	1067	1426
2	1728	1558	1189	-	1071	1444
3	1726	1561	1195	1186	1060	1459
4	1722	1561	1194	1185	1058	1457
5	1729	1557	1194	1186	1058	1457
6	1728	1555	1194	1185	1058	1457
7	1727	1532	1184	-	1067	1414

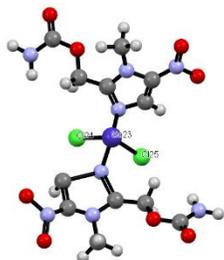
Tabla 2. Análisis elemental de los compuestos 1-7

Compuesto	Ronidazol			1			2			3		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N	%C	%H	%N	%C	%H	%N
Teórico	36	4.03	28	22.6	3.45	22	30.9	3.89	18	26.9	3.01	20.9
Obtenido	35.8	3.97	28	22	3.69	21.4	29.1	2.12	19.6	27.2	2.55	20.5
Compuesto	4			5			6			7		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N	%C	%H	%N	%C	%H	%N
Teórico	23	2.58	17.9	21.4	2.4	16.7	20.4	2.84	15.8	12.9	1.44	10
Obtenido	23	2.16	17.3	21.6	2.05	16.7	20.6	2.04	15.5	12.6	0.86	9.79

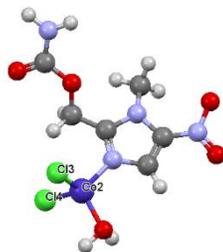
Tabla 3. Datos cristalográficos de los compuestos 1-7

Identification code	ronidazol	1	2	3	4	5	6	7
Empirical formula	C ₈ H ₈ N ₄ O ₄	C ₈ H ₁₂ Co _{0.50} N ₅ O ₅	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ Cu N ₅ O ₂	C ₁₂ H ₁₆ Co ₂ N ₅ O ₅ Zn	C ₁₂ H ₁₆ Br ₂ N ₅ O ₅ Zn	C ₁₂ H ₁₆ Br ₂ Cd N ₅ O ₅	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ Hg N ₅ O ₅	C ₈ H ₈ Br ₂ Hg N ₄ O ₄
Formula weight	200.16	327.67	570.76	536.6	625.52	672.55	671.82	560.57
Temperature	298(2) K	293(2) K	298(2) K	150(2) K	123(2) K	293(2) K	298(2) K	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	1.54184 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 21/c	P 21/n	C2	P 21/n	P 21/n	P 21/n	P 21/n	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 10.3367(7) Å b = 7.9270(5) Å c = 10.1616(6) Å β = 105.3650(10)°	a = 7.4267(3) Å b = 13.0137(5) Å c = 13.4912(6) Å β = 97.2670(10)°	a = 19.571(4) Å b = 6.8755(15) Å c = 17.214(4) Å β = 102.927(4)°	a = 12.1715(3) Å b = 14.3364(3) Å c = 12.2537(3) Å β = 111.601(3)°	a = 12.4060(9) Å b = 14.5982(9) Å c = 12.4917(8) Å β = 111.893(6)°	a = 12.4941(2) Å b = 14.6645(2) Å c = 12.6856(2) Å β = 112.0020(10)°	a = 12.3442(7) Å b = 14.3665(8) Å c = 12.5156(8) Å β = 112.298(3)°	a = 7.5192(10) Å b = 24.113(3) Å c = 7.7812(11) Å β = 116.067(2)°
Volume	818.41(9) Å ³	1293.44(9) Å ³	2257.6(8) Å ³	1988.05(9) Å ³	2099.2(3) Å ³	2154.98(6) Å ³	2053.6(2) Å ³	1267.3(3) Å ³
Z	4	2	4	4	4	4	4	4
Goodness-of-fit on F²	1.022	1.04	1.062	1.084	1.027	1.04	1.053	1.177
Final R indices	R1 = 0.0409, wR2 = 0.1033	R1 = 0.0449, wR2 = 0.1238	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0825	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0840	R1 = 0.0438, wR2 = 0.0859	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0816	R1 = 0.0242, wR2 = 0.0571	R1 = 0.0423, wR2 = 0.0961
[I>2σ(I)]	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1112	R1 = 0.0519, wR2 = 0.1309	R1 = 0.0439, wR2 = 0.0975	R1 = 0.0404, wR2 = 0.0889	R1 = 0.0840, wR2 = 0.1034	R1 = 0.0502, wR2 = 0.0882	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0587	R1 = 0.0620, wR2 = 0.1146
R indices (all data)								

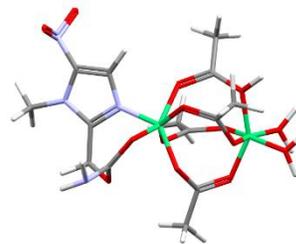
b) Estructuras propuestas



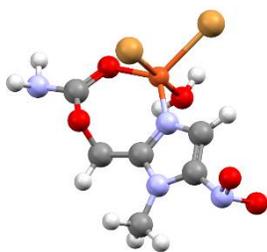
8



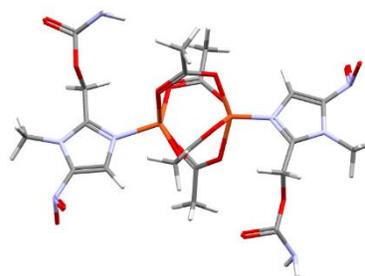
9



10



11



12

Figura 5: Estructuras de los compuestos 8: $[\text{Co}(\text{ron})_2\text{Cl}_2]$ 9: $[\text{Co}(\text{ron}) \text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 10: $[\text{Ni}_2(\text{ron})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OAc})_4] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ 11: $[\text{Cu}(\text{ron})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})]$ 12: $[\text{Cu}_2(\text{ron})_2(\mu\text{-OAc})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

El resumen de espectroscopia de infrarrojo y análisis elemental se encuentra en las siguientes tablas.

Tabla 4. Principales bandas de infrarrojo para los compuestos 8-12

	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{as}$		$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_s$	$\nu(\text{N}-\text{C}-\text{N})$	
Ronidazol	1702	1623	1182	-	1095	1414	
8	1726	1560	1193	-	1059	1458	
9	1727	1559	1194	-	1059	1458	
11	1703	1555	1189	-	1059	1454	
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{COO})_{as}$	$\nu(\text{COO})_s$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{as}$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_s$	$\nu(\text{N}-\text{C}-\text{N})$
Ronidazol	1702	1623	-	-	1182	1095	1414
10	1716	1545	1582	1418	1193	1069	1443
12	1708	1544	1544	1418	1189	1076	1475

Tabla 5. Análisis elemental de los compuestos 1-7

Compuesto	8			9			10			11			12		
Elementos	%C	%H	%N												
Teórico	27.2	3.04	21.2	18.8	3.08	14.6	26.9	4.52	8.97	17.1	1.91	13.3	27.6	4.62	12.9
Obtenido	27.7	2.68	21.1	18.7	2.69	13.8	26.2	4.07	9.2	18	1.66	12	28.8	3.04	12

4. Conclusiones

- ↻ El ronidazol puede coordinarse de manera monodentada vía el N3 imidazólico, así como bidentada (tanto por el oxígeno carbonílico como por el oxígeno sp^3 del grupo carbamato)
- ↻ El ligante presenta una gran versatilidad, pues se obtuvieron compuestos tetraédricos, BPT, PBC, octaédricos con uno o dos ligantes coordinados.
- ↻ Los puentes de hidrógeno intermoleculares e interacciones oxígeno-p y halógeno-p estabilizaron las estructuras cristalinas.
- ↻ En los compuestos que presentan un ligante coordinado de forma bidentada, el tamaño del anillo quelato formado depende del oxígeno coordinado al átomo metálico. En los compuestos que presentan un ligante coordinado de forma bidentada, el tamaño del anillo quelato formado depende del oxígeno coordinado al átomo metálico.
- ↻ En los compuestos con geometría de bipirámide trigonal, a medida que el átomo metálico aumenta su número atómico el eje axial presenta una mayor distorsión y el ángulo de mordida del ligante disminuye.
- ↻ El número de moléculas de ligante que se coordinan al metal se ve influenciado por el tiempo de reacción
- ↻ Los compuestos cristalinos pertenecieron al sistema monoclinico, sin embargo no todos presentaron el mismo arreglo supramolecular, ya que estos fueron muy variados: láminas, escaleras, canales, mariposas y cadenas

5. Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química (División de Estudios de Posgrado) por hacer posible el desarrollo de este proyecto profesional.

Gracias al proyecto CONACYT CB 2012-178851 por brindarme el apoyo económico otorgado durante el desarrollo de mis estudios de maestría, número de becario 289043 y CVU 512605 y al proyecto DGAPA IN222713.

6. Referencias

- [1] Lamp K. C., Freeman C. D., Klutman N. E., Lacy M. K., *Clin Pharmacokinet.* **1999**, 36, 353
- [2] Foster D.M., Gookin J. L., Poore M. F., Stebbins M. E., Levy M.G., *J. Am. Vet. Med. Assoc.*, **2004**, 225, 888
- [3] Betanzos S., Gómez C., Barrón L., Gracia I., Flores M., Barba N., *J. Inorg. Biochem.*, **2012**, 114, 82
- [4] Montes J., Escartín C., Castillo S., Rodríguez E., Bernés S., Rosales M., Barba N., *J. Inorg. Biochem.*, **2005**, 99, 1676
- [5] Castro R., *Química de coordinación de compuestos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con tinidazol, derivado de nitroimidazol con actividad biológica*, Tesis de licenciatura, FQ-UNAM, **2014**.
- [6] Galván N., *Nuevos compuestos de coordinación del metronidazol y el 2-metil-4(5)-nitroimidazol con sales metálicas de Cu(II), Co(II) y Zn(II)*, Tesis de licenciatura, FQ-UNAM, **2001**

Estudio de la interacción transanular O---Sn en un complejo derivado de un ligante diimínico conteniendo al núcleo donador [O₂N₂O]

Pérez-Pérez, Jovana¹; Alvarado-Rodríguez, José-G.¹; Andrade-López, Noemí¹; Vásquez-Pérez, José-M.^{1,2} Cruz-Borbolla, Julián¹; Hernández-Balderas, Uvaldo¹

¹Área Académica de Química. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5, C.P. 42184. Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo.

²CONACyT, Avenida Insurgentes Sur 1582, Crédito Constructor, Benito Juárez, C.P. 03940 México, D.F., México.

e-mail: joy-126@hotmail.com; jgar@uaeh.edu.mx

Resumen

Los ligantes de tipo imínico juegan un papel importante en la química de coordinación debido, entre otros aspectos, a su facilidad de síntesis por medio de reacciones de condensación y a su capacidad de unirse a una gran variedad de átomos metálicos, por ejemplo a estaño. En el presente trabajo se describe la síntesis, caracterización y análisis estructural de dos ligantes diimínicos de fórmula general H₂L [HO[^]N[^]O[^]N[^]OH] cuyas características estructurales los convierten en ligantes potencialmente pentadentados. Se describe también la obtención de un complejo heptacoordinado de Sn(IV) y su caracterización estructural mediante técnicas espectroscópicas convencionales como IR, Raman, RMN de ¹H, ¹³C y ¹¹⁹Sn; este compuesto se analizó mediante difracción de rayos X de monocristal lo cual permitió realizar un estudio de la interacción intramolecular transanular O---Sn y su influencia en la geometría del átomo central el cual presenta una geometría de tipo bipirámide pentagonal cuyo plano ecuatorial se constituye por los átomos donadores del ligante mientras que los sustituyentes orgánicos unidos al átomo de estaño ocupan posiciones axiales. La formación de los complejos de estaño con los ligantes diimínicos se corroboró mediante cálculos DFT para hallar la energía de formación y la barrera energética de la reacción. Estos cálculos se realizaron en el nivel de teoría PBE96/DZVP/ECPSD con el software de cálculo de estructura electrónica LCGTO-ADFT deMon2k.

1. Introducción

Las iminas son consideradas una clase importante de compuestos orgánicos pues desempeñan un papel importante en la síntesis orgánica, en química de coordinación, así como en el área de catálisis y en el desarrollo de nuevos materiales ópticos [1, 2].

Los ligantes de tipo imínico juegan un papel importante en la química de coordinación debido a su facilidad de síntesis por medio de reacciones de condensación así como por su capacidad de unirse a una gran variedad de átomos metálicos, gracias a sus características estructurales tales como la flexibilidad así

como la naturaleza y orientación de sus átomos donadores, las cuales le confieren un comportamiento de ligantes bidentados, tridentados o polidentados [3]. Sin embargo a pesar de la importancia de este tipo de ligantes se han descrito pocos ejemplos de complejos de elementos del grupo principal con estos compuestos, entre los que se encuentran complejos de Sn(IV) [4].

Gómez y colaboradores realizaron la síntesis de complejos heptacoordinados de estaño a partir de ligantes de tipo base de Schiff derivados de piridina, en estos complejos los átomos de estaño muestran una geometría heptacoordinada de tipo bipirámide pentagonal en la cual los sustituyentes orgánicos unidos al átomo de estaño ocupan posiciones axiales, mientras que los átomos donadores se encuentran acomodados de tal manera que permiten la formación del plano pentagonal [5]. La estructura general de los complejos obtenidos se muestra en la Figura 1.

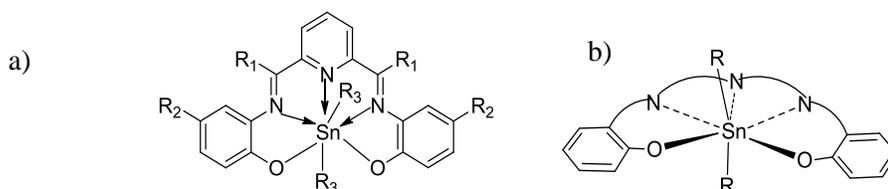
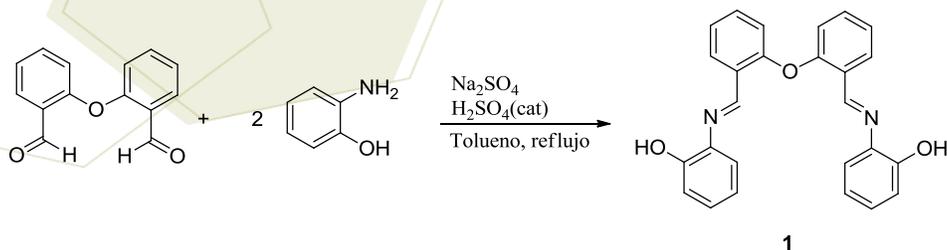


Figura 1. a) Estructura general de los complejos heptacoordinados de Sn con ligantes pentadentados conteniendo al núcleo donador N₃O₂, b) Geometría adoptada por los complejos heptacoordinados.

Con base en estos antecedentes, en nuestro grupo de investigación surgió la inquietud de sintetizar ligantes de tipo base de Schiff de fórmula general H₂L [HO⁻N⁺C⁻O⁻N⁺OH], debido a que sus características estructurales los hacen ligantes potencialmente pentadentados.

2. Sección experimental

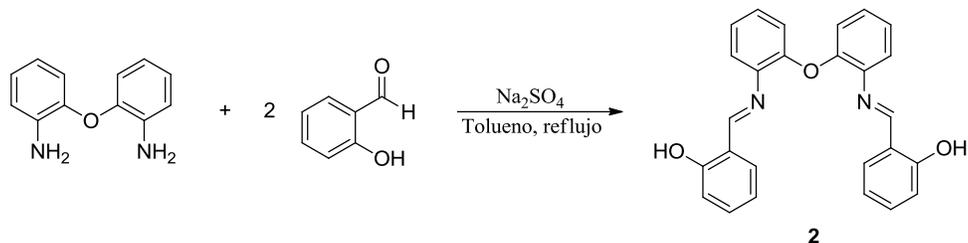
La síntesis del ligante 1 se llevó a cabo mediante una reacción de condensación entre *bis*-(formilbenzo-2-il)éter con *orto*-aminofenol; las condiciones de reacción se muestran en el Esquema 1. El compuesto dialdehídico fue preparado mediante una reacción de doble litación empleando como compuesto de partida difeniléter, siguiendo la metodología descrita por nuestro grupo de trabajo [6].



Esquema 1. Ruta de síntesis del compuesto 1.

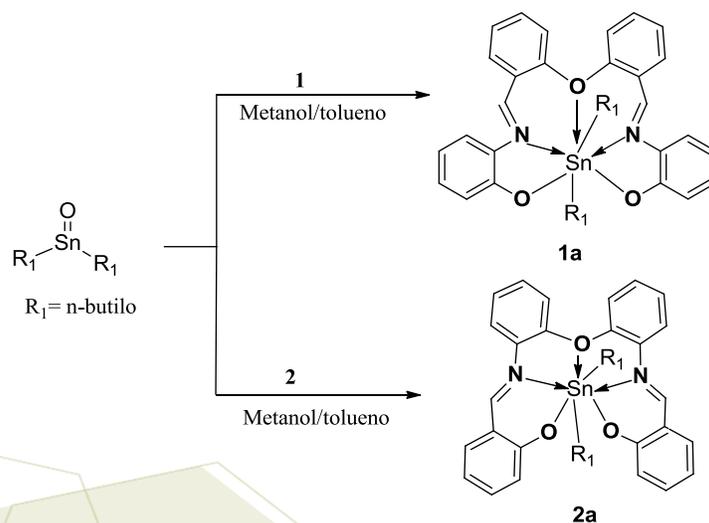
En lo referente a la síntesis del ligante diimínico 2, la primera parte de comenzó con la obtención del precursor de tipo dianilina, el cual se preparó de acuerdo a las condiciones descritas por nuestro grupo de

investigación [7]. El ligante 2 se sintetizó a partir de la reacción de condensación entre la dianilina con dos equivalentes de salicilaldehído, las condiciones de reacción se muestran en el Esquema 2.



Esquema 2. Ruta de síntesis del compuesto 2.

Los complejos 1a (uno a) y 2a resultaron de la coordinación de 1 y 2 con óxido de n-dibutil Sn(IV) de acuerdo a las condiciones de reacción descritas en el Esquema 3.



Esquema 3. Ruta de síntesis del compuesto 3.

3. Resultados y discusión

3.1 Ligantes 1 y 2

Los ligantes 1 y 2 fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas convencionales como IR, Raman, RMN de ^1H y ^{13}C , así como mediante difracción de rayos X de monocristal. Las estructuras moleculares de los compuestos 1 y 2 se muestran en la Figura 1, cabe señalar que el compuesto 1 cristalizó en dos grupos espaciales diferentes; dependiendo de las condiciones de cristalización.

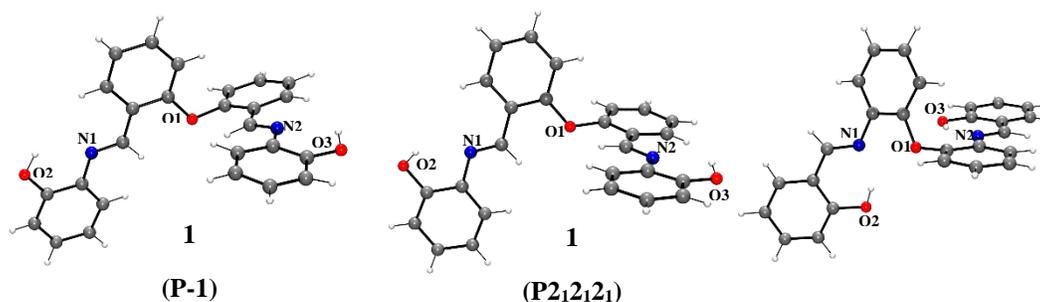


Figura 2. Estructura de rayos X de monocristal de los ligantes 1 y 2.

3.2 Complejos 1a y 2a

Se llevó a cabo la caracterización estructural del complejo 1a mediante técnicas espectroscópicas convencionales como IR, Raman, RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn , así mismo este compuesto se analizó mediante difracción de rayos X de monocristal.

Una de las características más notables de la RMN de ^{119}Sn es la dependencia del desplazamiento químico del núcleo de Sn ya que al aumentar el número de coordinación del centro metálico, la señal correspondiente para ^{119}Sn se desplazará a frecuencias bajas. Otero [8,9] ha descrito que los desplazamientos químicos del ^{119}Sn en compuestos de estaño hexacoordinados la señal de resonancia magnética nuclear de ^{119}Sn aparece entre -210 y -400 ppm y que en el caso de compuestos de estaño donde el número de coordinación es siete la señal correspondiente se observará en un desplazamiento aproximadamente 100 ppm menor en comparación con el desplazamiento esperado para un complejo con número de coordinación seis. El desplazamiento químico para el complejo 1a (uno a) en ^{119}Sn es de -313.41 ppm, por lo que si se considera esta propuesta se puede describir que el número de coordinación para el complejo 1a (uno a) es seis, por lo tanto la interacción transanular en solución, es débil.

En lo referente a la síntesis del complejo 2a, los estudios de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn indican la formación del mismo. En el espectro de ^{119}Sn se observa la señal correspondiente al centro metálico en -427.0 ppm, esta señal se encuentra desplazada a frecuencias menores en comparación con el complejo 1a (uno a); con base al dato anterior se propone una estructura en la que el estaño se encuentra heptacoordinado, la cual se muestra en el esquema 3, así como la presencia de una interacción de tipo Sn---O1; este desplazamiento químico es congruente con lo reportado en la literatura para compuestos con número de coordinación de siete [5, 9].

La difracción de rayos X de monocristal es una herramienta muy importante para determinar el modo de coordinación del ligante, pues es útil para apoyar o descartar si el átomo de estaño experimenta el fenómeno de hipervalencia. Para el complejo 1a (uno a) se obtuvieron los cristales adecuados para realizar su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal. El complejo 1a (uno a) cristalizó como un solvato de tolueno en un sistema ortorrómbico, en el grupo espacial $P2_12_12_1$, la estructura molecular del complejo 1a (uno a) se muestra en la Figura 3.

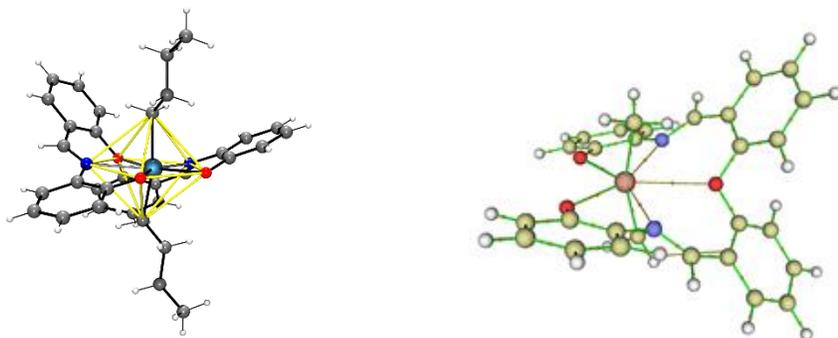


Figura 3. Estructura de rayos X de monocristal (izq) y puntos críticos de enlace del compuesto 1a (uno a; der). Por claridad se omitió una molécula de tolueno en (a).

En estado sólido la distancia Sn-O1 en 1a (uno a) es de 2.758 Å, la cual es mucho menor que la suma de los radios de van de Waals (3.69 Å) indicando la presencia de un enlace de coordinación Sn-O1, corroborando de esta manera que el átomo de Sn en el complejo 1a (uno a) en estado sólido presenta el fenómeno de hipervalencia con un número de coordinación de siete. El análisis de la estructura molecular muestra que el centro metálico presenta una geometría de bipirámide pentagonal (BPP). El plano ecuatorial se constituye por los átomos donadores del ligante mientras que los sustituyentes orgánicos unidos al átomo de estaño ocupan posiciones axiales. Los ángulos entre los átomos que forman el plano pentagonal poseen valores cercanos al ángulo ideal para este tipo de geometría (72°), estos ángulos se midieron tomando en cuenta al átomo de estaño como pivote.

3.3 Perfil de reacción

El mecanismo de reacción se determinó mediante cálculos DFT con el software deMon2k en el nivel de teoría PBE96/DZVP/ECPSD con correcciones de dispersión. El perfil de energía simplificado se muestra en la Figura 4. Se encontró que la formación del complejo 1a (uno a) ocurre en dos pasos principales: primero formación del complejo C con la coordinación de un oxígeno de uno de los grupos fenilo al átomo de estaño (Figura 4, estructura C) y posteriormente, la coordinación de un segundo oxígeno del otro grupo fenilo (Figura 4, estructura D). El primer paso descrito es altamente exotérmico con una $\Delta H > 50$ kcal/mol mientras que el segundo paso es sólo moderadamente exotérmico con una $\Delta H \approx 10$ kcal/mol.

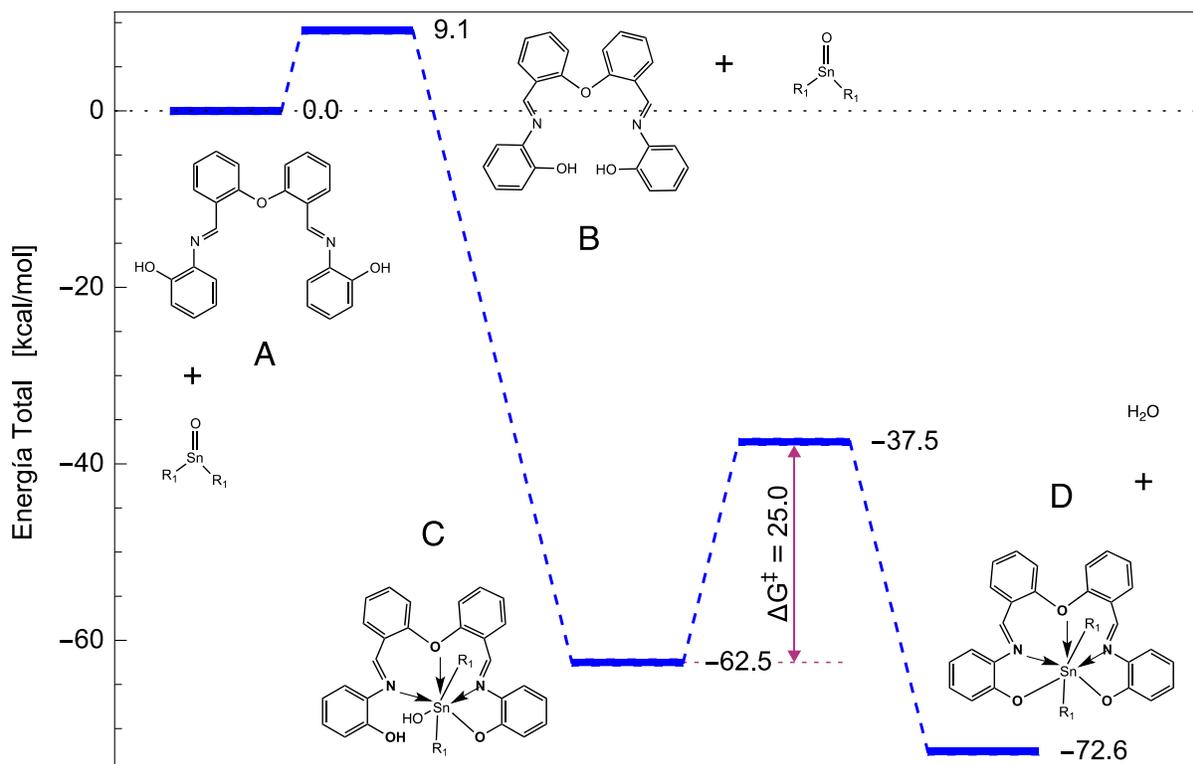


Figura 4. Perfil energético de la formación del complejo 1a (uno a).

Con la función de onda obtenida de la optimización anterior, se realizó el estudio de la densidad electrónica en el marco de la teoría de átomos en moléculas (AIM) [10], los puntos críticos de la densidad electrónica fueron localizados con el programa Multiwfn 3.3.5 [11].

Se efectuó la búsqueda de puntos críticos de la densidad electrónica del complejo 1a (uno a). Los puntos críticos, junto con las trayectorias de enlace entre dos átomos, son condición suficiente para establecer la existencia de un enlace dentro de la teoría de átomos en moléculas [10]. En la Figura 3, se muestra la gráfica molecular del complejo 1a (uno a). La unión de todos los puntos críticos (de color naranja) y las trayectorias de enlace definen la heptacoordinación del átomo de estaño Sn, corroborando el fenómeno de hipervalencia en este compuesto.

4. Conclusiones

- Se aislaron y se caracterizaron los ligandos 1 y 2, mediante espectroscopía vibracional, resonancia magnética nuclear de una y dos dimensiones y estudios de difracción de rayos X de monocristal.
- Se sintetizaron los complejos de estaño 1a (uno a) y 2a derivados de ligandos que contienen al núcleo donador [O₂N₂O], estos compuestos se caracterizaron mediante espectroscopía vibracional, resonancia magnética nuclear y en el caso del compuesto 1a (uno a) mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal.
- Los estudios realizados en solución de acuerdo a los desplazamientos químicos de ¹¹⁹Sn mostraron que el complejo 1a (uno a) se encuentra hexacoordinado, lo anterior se atribuye a que la interacción Sn---O1 es débil en solución. Para el complejo 2a con base a lo observado en el espectro de ¹¹⁹Sn se propone una

estructura heptacoordinada en solución debida a la presencia de una interacción de tipo Sn---O1, corroborada por los cálculos DFT.

- En el estado sólido, el átomo de estaño en el compuesto 1a (uno a) se encuentra heptacoordinado, con una geometría desplazada hacia una bipirámide de base pentagonal en donde el átomo donador forma una interacción con el átomo de estaño. Esta estructura experimental coincide bien con la estructura optimizada al nivel de teoría empleado.

5. Agradecimientos

Al CONACYT por la beca otorgada para realizar estudios de maestría, con número de becario 305746.

6. Referencias

- [1] Hussain, Z. ; Yousif, E.; Ahmed, A.; Altaie, A. *Org. Med. Chem. Lett.*, **2014**, *4*, 1-4.
- [2] Arulmurugan, S.; Kavitha, H.P.; Venkatraman, B.R. *Rasayan J. Chem*, **2010**, *3*, 385-410.
- [3] Adam, H.; Fenton, D.E.; McHugh, P.E. *Polyhedron*, **2003**, *22*, 75.
- [4] Luna-García, R.; Damian-Murillo, B. M; Barba, V.; Höpfl, H.; Beltran, H. I.; Zamudio-Rivera, L.S *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3965–3972.
- [5] González, A.; Gómez, E.; Cortés-Lozada, A.; Hernández, S.; Ramírez-Apan, T.; Nieto-Camacho, A. *Chem. Pharm. Bull.*, **2009**, *57(1)*, 5-15.
- [6] Martínez-Otero, D.; Flores-Chávez, B.; Alvarado-Rodríguez, J. G.; Andrade-López, N.; Cruz-Borbolla, J.; Pandiyan, T.; Jancik, V.; González-Jiménez, E.; Jardinez, C. *Polyhedron*, **2012**, *40*, 1-10.
- [7] Hernández-Balderas, U. Tesis de doctorado. **2015**. *Compuestos de coordinación y organometálicos de rodio, iridio paladio y platino con ligantes donadores (D= O, S): Síntesis reactividad y análisis estructural de interacciones no-covalentes*. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- [8] Otera, J.; Hinoishi, T.; Okawara, R. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, 93.
- [9] Otera, J. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, 57.
- [10] Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**. *102*, 7314-7323.
- [11] T. Lu, F. Chen. *J. Mol. Graph. Model.* **2012**. *38*, 314.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis de nuevos compuestos de coordinación con el ligante 1,2-dimetil-5-nitroimidazol con metales de transición

Flores Leyva Silvia B.; López Sandoval Horacio; Barba Behrens Noráh

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D.F. 04510, México
e-mail: silvi.chem92@gmail.com

Resumen

Existen compuestos de coordinación con derivados imidazólicos e iones metálicos que se han utilizado en la preparación de modelos estructurales y espectroscópicos del sitio activo de algunas metaloenzimas. Los compuestos de coordinación a partir de ligantes nitrogenados con metales de transición, debido sus propiedades químicas, estructurales y electrónicas, al coordinarse con iones metálicos pueden presentar diversas actividades biológicas, y de esta manera pueden contribuir como posibles agentes terapéuticos. En la realización de este trabajo se llevó a cabo la síntesis de compuestos de coordinación, utilizando como ligante 1,2-dimetil-5-nitroimidazol o también conocido como dimetridazol, el cual contiene átomos con pares libres de electrones (N y O), que le proporcionan diferentes posibilidades de coordinación y formación de asociaciones intermoleculares con propiedades estructurales, conformacionales, magnéticas y electrónicas de amplio interés. Los iones metálicos seleccionados para su estudio con el ligante mencionado son: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} y se emplearon como contraiones: Cl^- , Br^- , NO_3^- y CH_3COO^- . Utilizando un medio de reacción bajo condiciones de reflujo en una proporción estequiométrica metal: ligante (M:L), donde el ligante se encuentra en exceso (relación 1:4) y el metal en exceso (relación 2:1), fue posible sintetizar nueve compuestos de coordinación, los cuales fueron caracterizados mediante técnicas analíticas y espectroscópicas: espectroscopía de IR, espectroscopía de UV-Vis-NIR mediante la técnica de reflectancia difusa, análisis elemental, momento magnético y difracción de rayos X cuando fue posible. Los compuestos $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Ni}(\text{dmz})_2\text{Br}_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{3.5}$ y $[\text{Zn}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$ adoptaron una geometría tetraédrica, el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2]$ presenta una geometría octaédrica, mientras que para el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{dmz})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{H}_5\text{C}_3)_4]$ estabiliza una geometría de pirámide de base cuadrada. De acuerdo a los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización se concluye que la coordinación del ion metálico con el dimetridazol se realizó a través del nitrógeno imidazólico, por lo que el ligante actúa de forma monodentada.

1. Introducción

Existen compuestos de coordinación con derivados imidazólicos e iones metálicos que se han empleado en la preparación de modelos estructurales y espectroscópicos del sitio activo de algunas metaloenzimas [1].

La conformación de moléculas biológicamente activas puede verse modificada debido a la coordinación con iones metálicos, modificando sus propiedades; por esta razón, el estudio del comportamiento de los iones metálicos en los sitios activos de las enzimas, es actualmente, uno de los campos más estudiados de la Química Bioinorgánica.

Los compuestos de coordinación de ligantes nitrogenados con metales de transición, dadas sus propiedades químicas, estructurales y electrónicas, ya que al coordinarse con iones metálicos pueden llegar a presentar diversas actividades biológicas, y de esta manera pueden contribuir como posibles agentes terapéuticos [2].

Dentro del campo de investigación de compuestos de coordinación con ligantes de interés biológico, se ha realizado las síntesis de compuestos de coordinación con derivados imidazólicos como el secnidazol [3], tinidazol [4] o clotrimazol [5] y con anillos bencimidazólicos como el 2-guanidinobencimidazol [6] que presentan actividad biológica como herbicidas, antihelmínticos y fungicidas, ya que al coordinarse con iones metálicos pueden potenciar su actividad biológica.

La química de coordinación de los ligantes imidazólicos ha sido tema de estudio, debido a la importancia que existe entre estos ligantes y su analogía con el aminoácido histidina cuya interacción con iones metálicos en muchos sistemas biológicos es de suma importancia.

En la realización de este proyecto se propone llevar a cabo la síntesis de nuevos compuestos de coordinación empleando como ligante el 1,2-dimetil-5-nitroimidazol (Figura 1), el cual será abreviado como dmz y contienen átomos con pares libres de electrones (N y O); mismos que le confieren diferentes posibilidades de coordinación y formación de asociaciones intermoleculares con propiedades estructurales, conformacionales, magnéticas y electrónicas de gran interés. Los iones metálicos seleccionados para su estudio con el ligante mencionado son: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .

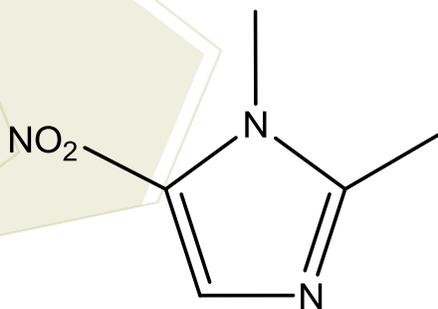
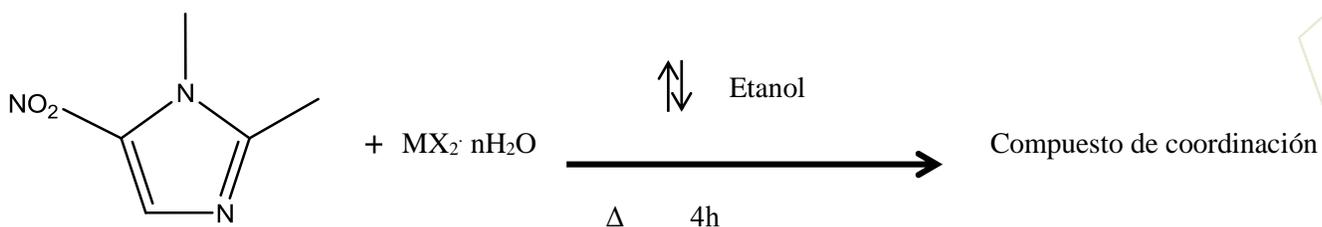


Figura 1. Representación del ligante 1,2-dimetil-5-nitroimidazol (dmz).

Sección experimental

En el siguiente esquema general se muestra la síntesis de los compuestos de coordinación presentados en este trabajo. Se llevaron a cabo series de reacciones en distintas condiciones, modificando las relaciones estequiométricas metal: ligante (M:L), teniendo el ligante en exceso (relación 1:4) y el metal en exceso (relación 2:1)



M: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .

X: Cl^- , Br^- , NO_3^- , CH_3COO^-

Los compuestos de coordinación obtenidos en la relación estequiométrica 1:4 (metal: ligante) se pesaron 0.2 mmol de ligante (dimetridazol), se disolvió en 15 ml de etanol caliente, posteriormente se adicionaron 0.7 mmol de sal metálica (CuCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , ZnCl_2 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoBr_2 y NiBr_2) previamente disueltos en 15 ml de etanol caliente. Para los compuestos sintetizados en la proporción 2:1 (metal: ligante) se colocaron 0.2 mmol del ligante, por separado se pesaron 0.5 mmol de la sal metálica ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y CuBr_2) y se llevó a cabo el mismo procedimiento descrito anteriormente.

Ambas soluciones se mezclaron y la reacción se dejó a reflujo en un lapso de 4 horas a una temperatura de 150°C bajo agitación constante. Al finalizar el tiempo de reflujo, el precipitado obtenido se filtró al vacío y es lavado con etanol frío.

2. Resultados y discusión

Se obtuvieron nueve compuestos de coordinación $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{dmz})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{dmz})_2\text{Br}_2](\text{H}_2\text{O})_{3.5}$, $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Cu}(\text{dmz})(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2]$, $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$ y $[\text{Cu}_2(\text{dmz})_2(\mu^2\text{-O}_2\text{H}_5\text{C}_3)_4]$. En la Tabla 1 se muestra el análisis elemental de los compuestos obtenidos, en donde se comparan los porcentajes calculado (calc) y experimental (exp), los cuales se ajustan a las formulas mínimas propuestas.

Tabla 1. Análisis elemental de los compuestos de coordinación con dimetridazol

Compuesto	Carbono (%) exp/calc	Hidrógeno (%) exp/calc	Nitrógeno (%) exp/calc
[Co(dmz) ₂ Cl ₂]	29.45/29.19	2.99/3.43	20.34/20.44
[Co(dmz) ₂ Br ₂]	24.37/24.05	2.30/2.82	16.74/16.84
[Ni(dmz) ₃ (H ₂ O) ₃]Cl ₂	29.52/29.67	2.91/4.48	20.45/20.77
[Ni(dmz) ₂ Br ₂].(H ₂ O) _{3.5}	21.80/21.30	3.15/3.75	14.70/14.90
[Cu(dmz) ₂ Cl ₂]	28.98/28.82	3.06/3.38	19.68/20.16
[Cu(dmz) ₂ Br ₂]	24.05/23.75	2.42/2.79	16.55/16.62
[Cu(dmz)(NO ₃) ₂ (CH ₃ CH ₂ OH) ₂].(H ₂ O) _{2.5}	27.04/27.70	2.82/5.14	18.46/18.46
[Cu ₂ (dmz) ₂ (μ ₂ -O ₂ H ₅ C ₃) ₄]	33.64/33.49	3.38/4.06	13.27/13.02
[Zn(dmz) ₂ Cl ₂]	28.47/28.69	2.83/3.37	19.57/20.07

El análisis del espectro de infrarrojo (IR) del ligante dmz presenta las vibraciones de los grupos funcionales que se encuentran en su estructura, las bandas vibracionales de mayor importancia corresponden a $\nu(\text{N-H})$ ubicada en 3122 cm^{-1} , en la región de 1523 cm^{-1} es para las vibraciones C=N del anillo imidazólico, además son asignadas dos bandas localizadas 1460 cm^{-1} y 1368 cm^{-1} , las cuales se deben a las vibraciones simétrica y asimétrica para el grupo nitro: $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$, respectivamente.

En los compuestos de coordinación, la vibración $\nu(\text{C=N})$ se encuentra desplazada a números de onda mayores respecto al ligante, esto confirma que el nitrógeno del anillo imidazólico se coordina al centro metálico.

El estudio de UV-visible-NIR mediante la técnica de reflectancia difusa en estado sólido mostró espectros característicos para compuestos de coordinación con geometrías distintas para cada centro metálico, los datos se muestran en la Tabla 2. Los valores de momento magnético efectivo (μ_{ef}) para dichos compuestos se colocan en la Tabla 2, los cuales se encuentran dentro del intervalo asignado, dependiendo el ion metálico seleccionado para su estudio.

Tabla 2. Datos magnéticos y espectroscópicos experimentales de los compuestos de coordinación de dmz.

Compuestos de coordinación	μ_{ef} (MB)	UV-Vis-NIR (cm^{-1})		
		ν_1	ν_2	ν_3
[Co(dmz) ₂ Cl ₂]	3.4	-	7342	16580
[Co(dmz) ₂ Br ₂]	4.4	-	6738	15653
[Ni(dmz) ₃ (H ₂ O) ₃]Cl ₂	3.8	7404	13879	23695
[Ni(dmz) ₂ Br ₂].(H ₂ O) _{3.5}	3.8	-	8193	17552
[Cu(dmz) ₂ Cl ₂]	1.6	12165	-	-
[Cu(dmz) ₂ Br ₂]	1.5	12321	-	-
[Cu(dmz)(NO ₃) ₂ (CH ₃ CH ₂ OH) ₂].(H ₂ O) _{2.5}	1.9	13805	-	-
[Cu ₂ (dmz) ₂ (μ ₂ -O ₂ H ₅ C ₃) ₄]	1.9	14117	-	-
[Zn(dmz) ₂ Cl ₂]	-	-	-	-

4. Conclusiones

Los compuestos que adoptaron una geométrica tetraédrica son: $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Ni}(\text{dmz})_2\text{Br}_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{3.5}$ y $[\text{Zn}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$. El compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2]$ presenta una geometría octaédrica, mientras que para el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{dmz})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{H}_5\text{C}_3)_4]$ estabiliza una geometría de pirámide de base cuadrada. De acuerdo a los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización se concluye que la coordinación del ion metálico con el dimetridazol se realizó a través del nitrógeno imidazólico, por lo que el ligante actúa de forma monodentada.

5. Agradecimientos

Se agradece al proyecto DGAPA IN222713 el apoyo otorgado.

6. Referencias

- [1] Saalfrank, Rolf W. ; Reimann Uwe; Goritz, Mareike; Hampel, Frank; Scheurer, Andreas; Heinemann, Frank W., Buschel, Michael; Daub, Jorh; Schunemann, Volker; Trautwein, Alfred. *Chemistry European Journal*, **2002**, *16*, 3614-3619.
- [2] Defazio, Sanra; Cini, Renzo. *Journal of the Chemical Society*, **2002**, *9*, 1888-1897.
- [3] Soledad Betanzos-Lara, Isabel Gracia-Mora, Pilar Granada-Macías, Marcos Flores-Álamo, Noráh Barba-Behrens. *Inorganica Chimica Acta*, **2013**, *397*, 94–100.
- [4] Israel Alfaro-Fuentes, Horacio López-Sandoval, Edgar Mijangos, Angélica M. Duarte-Hernández, Germán Rodríguez-López, Margarita I. Bernal-Uruchurtu, Rosalinda Contreras Angelina Flores-Parra, Norah Barba-Behrens. *Polyhedron*, **2014**, *67*, 373–380.
- [5] Soledad Betanzos-Lara, Celedonio Gómez-Ruiz, Lidia R. Barrón-Sosa, Noráh Barba-Behrens. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2012**, *114*, 82-93.
- [6] Norah Barba-Behrens, America Vázquez-Olmos, Silvia E. Castillo-Blum. *Transition Metal Chemistry*, **1996**, *21*, 31-37.

Nuevos compuestos de coordinación con metales de transición y el ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina

Navarro Peñaloza, Rubí; Barba Behrens, Noráh Y.

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, México.

e-mail: rubs.navarro@gmail.com; norah@unam.mx

Resumen

Los compuestos de coordinación de manganeso y cobalto derivados del tris(2-bencimidazolilmetil)amina han sido caracterizados mediante las siguientes técnicas analíticas y espectroscópicas: análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia de UV-Visible. Se ha observado que en los compuestos derivados de Co^{2+} se estabiliza en todos los casos una geometría de bipirámide trigonal. En el caso del compuesto sintetizado a partir de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ se estabiliza una geometría octaédrica, ya que el nitrato actúa como ligante quelato.

1. Introducción

El bencimidazol es una molécula orgánica formada por dos anillos; un anillo bencénico fusionado a los carbonos cuatro y cinco del imidazol. Esta molécula tiene la característica de presentar tautomería (Figura 1), la cual se debe al intercambio de un protón entre los nitrógenos 1 y 3 [1].



Figura 1. Tautomería del bencimidazol.

La molécula de bencimidazol es de gran interés biológico ya que puede unirse fácilmente al DNA debido a su semejanza con las bases púricas del DNA, es por ello que presentan actividades antitumorales, e inhiben la síntesis de ácido nucleico en células cancerígenas [2].

La posición y el tipo de sustituyentes presentes en el bencimidazol son los responsables de la variedad en su actividad biológica [3]. Algunos de sus derivados también son conocidos por su actividad antibacteriana y antimicrobiana.

En el grupo de investigación se han estudiado diversos ligantes derivados del bencimidazol, sustituidos en la posición dos, tal es el caso del 2-aminobencimidazol y el albendazol, este último presenta sustitución en las posiciones 2 y 5. Los resultados obtenidos muestran que aquellos compuestos que se estabilizan mediante una geometría tetraédrica y contienen halogenuros, son los que presentan mayor actividad antibacteriana [4]. Otro ejemplo de la importancia en la geometría tetraédrica es el compuesto $[Zn(2cmbz)_2Cl_2] \cdot EtOH$, sintetizado a partir del ligante 2-carbamato-bencimidazol [5], ya que presenta actividad citotóxica.

En este grupo de investigación también se ha estudiado el ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina (ntb; Figura 2), cuya síntesis fue reportada por Thompson y colaboradores [6] mediante dos rutas sintéticas.

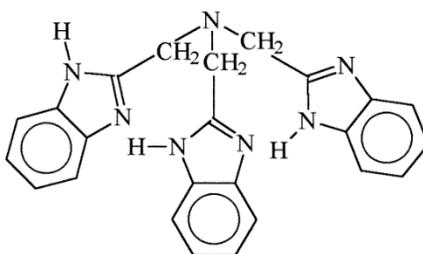


Figura 2. Estructura del ligante ntb.

Este ligante es de gran interés químico ya que posee cuatro centros de coordinación, tres de ellos corresponden a un nitrógeno del anillo bencimidazólico y el cuarto centro de coordinación corresponde al nitrógeno de la amina terciaria. Cada bencimidazol está unido por un metileno a la amina central, lo cual le permite girar totalmente para coordinarse al centro metálico [6].

El NTB es un ligante trípode, es decir, tiene las características geométricas adecuadas para ser estereoquímicamente selectivo. Obliga a los iones metálicos a adoptar predominantemente una estructura, en este caso una bipirámide trigonal distorsionada [6].

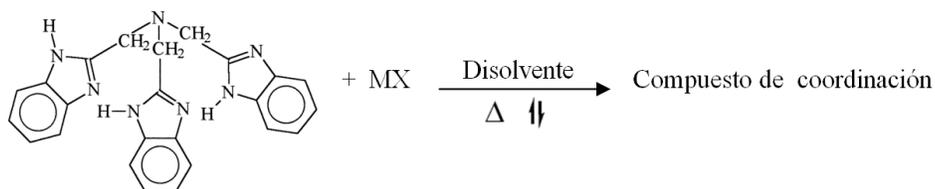
Se ha probado el compuesto $[Co(ntb)Br]Br \cdot 2EtOH$ en líneas celulares de HeLa (cáncer cervicouterino) y HET-15 (cáncer de colon), para ambos casos muestra actividad citotóxica [4]. Así mismo se realizó el estudio estructural del compuesto $[Co(ntb)Br]_2[CoBr_4] \cdot 4EtOH$.

Se ha logrado realizar el estudio estructural de los compuestos $[Zn(ntb)]Cl_2[ZnCl_4] \cdot 4EtOH$, $[Cd(ntb)(\mu_2-NO_3)]NO_3 \cdot 2DMSO$ y $[Hg(ntb)Cl]_2[HgCl_4] \cdot 4EtOH$, los cuales presentan geometría de bipirámide trigonal distorsionada [7], a excepción del compuesto de cadmio cuya geometría es octaédrica. Los compuestos obtenidos a partir de níquel y el ligante ntb son en su mayoría dinucleares todos con geometría octaédrica.

Con base en lo anterior, en este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de compuestos de Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , utilizado como contraiones Cl^- , Br^- , NO_3^- y CH_3COO^- y el ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina.

2. Sección experimental

Se pesa la cantidad de ligante y se mezcla en 10 mL de etanol caliente, la sal metálica a utilizar se mezcla en 10 mL de metanol caliente, utilizando la relación estequiométrica 1:1 (0.25 mmol). Posteriormente se mezclan ambas disoluciones y se dejan en reflujo (Figura 3).



M= Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}

X= Cl^- , Br^- , NO_3^- , CH_3COO^-

Figura 3. Esquema general de síntesis.

En el caso de las sales de manganeso, se mantiene la mezcla de reacción en reflujo durante 24 horas, utilizando únicamente etanol como disolvente. Para las sales de cobalto, cobre y zinc el reflujo sólo se mantiene durante 3 horas.

Una vez terminado el tiempo de reacción se deja enfriar la disolución a temperatura ambiente y se filtra. En algunos casos, el compuesto de coordinación obtenido se deja unas horas en la estufa a 60 °C para favorecer la evaporación completa del disolvente.

3. Resultados y discusión

Debido al análisis elemental del ligante se sabe que contiene una molécula de agua y media molécula de etanol de cristalización (Tabla 1).

Tabla 1: Análisis elemental del ligante.

Fórmula mínima	% C _{Enc}	% C _{Cal}	% N _{Enc}	% N _{Cal}	% H _{Enc}	% H _{Cal}
$C_{24}H_{21}N_7 \cdot H_2O \cdot (CH_3CH_2O)_{0.5}$	66.48	66.65	22.05	22.21	5.48	5.44

La Tabla 2 presenta de forma resumida los resultados obtenidos en método de caracterización de los compuestos de coordinación.

Tabla 2: Análisis elemental de los compuestos de coordinación obtenidos.

	Fórmula mínima	%C _{Enc}	%C _{Cal}	%N _{Enc}	%N _{Cal}	%H _{Enc}	%H _{Cal}
1	Mn(ntb) Cl ₂ •4(H ₂ O)	48.05	47.62	15.49	16.19	4.96	4.83
2	[Mn(ntb)(NO ₃)]NO ₃ •8(H ₂ O)•2(CH ₃ CH ₂ OH)	39.57	40.79	15.33	15.29	5.00	6.23
3	Mn(ntb) (CH ₃ COO) ₂ •5(H ₂ O)	51.24	50.15	13.60	14.62	5.52	5.56
4	[Co(ntb)Cl]Cl	56.00	53.65	18.70	18.25	4.16	3.94
5	[Co(ntb)Br]Br •2(H ₂ O)	43.92	43.53	14.79	14.81	3.44	3.80
6	[Co(ntb)(CH ₃ COO)](CH ₃ COO)•2.5H ₂ O	53.18	53.42	16.06	15.57	3.98	5.12

El espectro infrarrojo del ligante muestra varias bandas características del compuesto, sin embargo las más importantes se muestran en la siguiente tabla, ya que son aquellas donde se observa un desplazamiento al coordinarse al metal.

Tabla3. Bandas observadas en el espectro infrarrojo en los compuestos de coordinación.

Compuesto	v(N-H)	V(C=N + δNH)	vC-N	v(N-CH ₂ -)	Disustitución orto del anillo bencénico	v (NO ₃ ⁻)	v(C=O)
Ligante	No se observa	1539	1440	1310	739	-	-
1	3352	1540	1452	1314	742	-	-
2	3381	1536	1454	No se observa	748	v ₅ 1394 v ₁ 1297	-
3	3384	No se observa	1452	1317	742	-	v ₂ 1560 v ₁ 1274
4	No se observa	1543	1453	1310	740	-	-
5	3371	1542	1454	1316	743	-	-
6	No se observa	No se observa	1451	No se observa	744	-	v ₂ 1571 v ₁ 1340

En el espectro infrarrojo del ligante no se observa la banda correspondiente a la vibración v(N-H) del anillo del bencimidazol, se plantea que esto es debido a la tautomería que presenta [1]. En los compuestos de coordinación obtenidos, esta banda se puede percibir entre 3381 y 3352 cm⁻¹, lo cual indica la coordinación del ligante al metal por el nitrógeno del bencimidazol.

Las bandas asociadas a la vibración v(C=N) pueden corroborar lo anterior ya que se desplazan a mayor energía en los compuestos de coordinación desde 1540 a 1544 cm⁻¹. En los compuestos sintetizados a partir de acetatos no se observa, ya que esa banda es cubierta por la vibración simétrica del carbonilo.

La banda correspondiente a la amina terciaria v(N-CH₂) se desplaza a 1310 a 1317 cm⁻¹, esto confirma la coordinación del ligante por la amina terciaria. Esta banda no se observa en compuestos obtenidos a partir de sales de nitrato y acetato. Se observa también que la disustitución orto del anillo

bencénico se ve afectada por la coordinación del metal, ya que hay desplazamientos de la banda desde 739 a 748 cm^{-1} .

En el caso del compuesto de nitrato de manganeso se observan dos bandas que corresponden a un nitrato quelato bidentado, coordinado por dos oxígenos.

Para los compuestos sintetizados a partir de acetatos, se observa la banda correspondiente al carbonilo en 1560 y 1571 cm^{-1} para manganeso y cobalto respectivamente, en ellas se observa una sola coordinación del acetato, por lo que no presenta efecto quelato.

En los espectros de reflectancia difusa del cobalto se observan las cinco bandas de transición electrónica correspondientes a Co^{2+} con geometría de bipirámide trigonal en los tres compuestos obtenidos. En la Tabla 4 se indica la región del espectro donde se localizan las bandas y las transiciones electrónicas a las que corresponden.

Tabla 4. Transiciones electrónicas para los compuestos de cobalto.

Compuesto	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})	ν_4 (cm^{-1})	ν_5 (cm^{-1})
4	4810	6490	11090	16100	17900
5	4800	6440	10749	-	17500
6	4840	7044	12310	17067	18517

4. Conclusiones

El ligante ntb se comporta como un ligante tetradentado en todos los casos, coordinándose mediante tres nitrógenos imidazólicos y el nitrógeno de la amina. Las estructuras obtenidas para cobalto muestran una geometría de bipirámide trigonal para todas las sales utilizadas. El nitrato se comporta como un ligante quelato en el compuesto sintetizado a partir de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, estabilizando una geometría octaédrica.

5. Agradecimientos

Se agradece al proyecto Conacyt CB2012-178851 por el apoyo financiero a este proyecto.

6. Referencias

- [1] Katritzky, Alan Roy, Boulton, Anthony John, **1963**. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press Inc. New York.
- [2] Gümüş, F., Algül, Ö. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **1997**, 68, 71-74.
- [3] Podunavac-Kuzmanović, S. O., Leovac, V. M, Cvetcović, D. D. *Journal of the Serbian Chemical Society*, **2008**, 73, 1153-1160.
- [4] López-Sandoval, H., Londoño-Lemos, M. E., Garza-Velasco, R., Poblano-Meléndez, I., Granada-Macías, P., Gracia-Mora, I., Barba-Beherens, N. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2008**, 102, 1267-1276.
- [5] Sánchez-Guadarrama, O., López-Sandoval, H., Sánchez-Bartéz, F., Gracia-Mora, I., Höpfl, H., Barba-Beherens, N. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2009**, 103, 1204-1213
- [6] Thompson, L. K., Ramaswamy, B. S., Seymour, E. A. *Canadian Journal of Chemistry*, **1977**, 55, 878-888.
- [7] Quiroz-Castro, E., Bernès, S., Barba-Beherens, N., Tapia-Benavides, R., Contreras, R., Nöth, H. *Polyhedron*, **2000**, 19, 1479-1484.

Reactividad de líquidos iónicos con compuestos de Ag(I) y Cu(I), para la formación de complejos carbénicos *N*-heterocíclicos

González Abrego, Daniel O.; Alvarado Rodríguez, José G.; Sánchez Cabrera, Gloria;
Zuno Cruz, Francisco J.

Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Universitaria,
Carretera Pachuca–Tulancingo Km 4.5. C. P. 42076. Pachuca, Hgo. México.

e-mail: danielomar_h16@hotmail.com; jgar@uaeh.edu.mx; gloriasa@uaeh.edu.mx; fjzuno@uaeh.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo se muestra la síntesis de carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) de Ag(I) y Cu(I), empleando a los líquidos iónicos cloruro de 1-(2-metil-1-propeno)-3-metilimidazolio (1a), cloruro de 1-(3-metil-2-buten)-3-metilimidazolio (1b) y cloruro de 1-(1-propil)-3-metilimidazolio (1c). Los cuales, se hacen reaccionar con óxido de plata formando los complejos NHC-Ag(I) 3a – 3c respectivamente. Para la formación de los complejos NHC-Cu(I) se utilizaron distintos métodos, partiendo de los compuestos 1a - 1c, pero que se diferencian entre sí, por el uso de distintas materias primas de cobre(I), de los cuales se obtuvieron los compuestos de coordinación 4a - 4c y 5a.

1. Introducción

Los líquidos iónicos (LI) compuestos versátiles formados por un catión orgánico y un anión inorgánico que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente. Han sido utilizados como disolventes de compuestos poco solubles, en reacciones catalíticas o como precursores de ligandos carbénicos *N*-heterocíclicos (NHC) hacia metales de transición [1,2].

Un ejemplo de la formación de NHC a partir de líquidos iónicos son los complejos carbénicos formados con metales del grupo 11 (Cu, Ag y Au) de la tabla periódica. En la literatura se han descrito principalmente dos rutas de formación de estas especies. Como se muestra en la Figura 1, el primer caso, consiste en la desprotonación previa de la posición dos del anillo de imidazol, permitiendo la formación del carbeno libre que finalmente se coordina al átomo metálico. En el segundo caso, la sal de imidazolio reacciona con el compuesto metálico en presencia de una base o con óxidos metálicos [3-7]. En ambas rutas de síntesis se logra la formación de los compuestos de coordinación, los cuales se pueden aislar con estructuras monoméricas o dimericas, dependiendo de distintos factores como los sustituyentes que forman el ligando de partida, el anión de la sal de imidazolio o el átomo metálico que se utilice [8].

Por otra parte, se pueden encontrar en la literatura ejemplos de la formación de complejos NHC-M (M= Cu, Ag, Au) por reacciones de transmetalación utilizando como materia prima complejos carbénicos de plata formados previamente, que tienen la capacidad de transferir carbenos hacia otros núcleos metálicos gracias a la labilidad del enlace Ag-C y a que los subproductos obtenidos (halogenuros de plata) tienen una alta estabilidad termodinámica (Figura 2) [9].

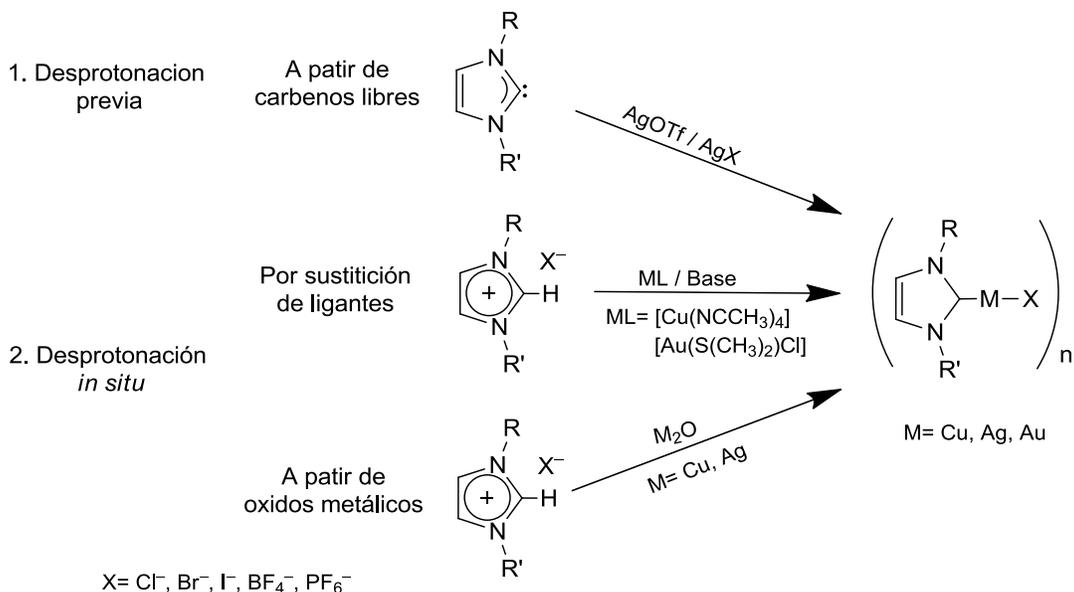


Figura 1. Síntesis de complejos carbénicos con metales de grupo 11.

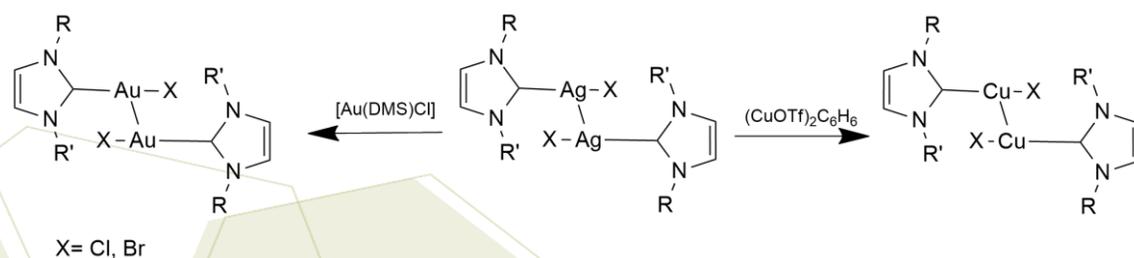


Figura 2. Reacción de transmetalación para la formación de complejos NHC-M.

2. Sección experimental

Las reacciones descritas se realizaron bajo atmosfera de nitrógeno y el material de vidrio y disolventes usados se secaron previamente.

2.1 Síntesis de complejos NHC-Ag(I)

Los complejos de plata se obtuvieron haciendo reaccionar dos equivalentes de la correspondiente sal de imidazolío con un equivalente de Ag_2O , a reflujo de THF por 5 horas. La mezcla de reacción se filtró con cánula y se llevó a sequedad. Con lo cual, se logró aislar las especies 3a - 3c, con rendimientos favorables [10,11].

2.2 Síntesis de líquidos iónicos [NHC][I]

Los líquidos iónicos de tipo [NHC][Cl] (1a - 1c) y yoduro de cobre se colocaron en reflujo de THF, por 5 horas y con una estequiometría 2:1 respectivamente. Una vez terminado el tiempo de reacción, la mezcla se filtró y se le evaporó el disolvente, obteniendo de esta forma los compuestos [NHC][I] (2a - 2c).

2.3 Síntesis de complejos NHC-Cu(I)

La síntesis de los compuestos de coordinación de cobre se realizó por distintos métodos, diferenciados entre sí por el uso de diferentes compuestos de Cu(I) como materia prima [3-8]. Para los primero tres métodos se partió del cloruro de 1-(2-metil-1-propeno)-3-metilimidazolio (1a), el cual, se hizo reaccionar con Cu₂O a reflujo de THF por 16 horas (método A), con [Cu(NCCH₃)₄][BF₄] en THF, a temperatura ambiente y en presencia de KO^tBu (método B) y con CuI en presencia de K₂CO₃, a temperatura de reflujo, en acetona (método C). Finalmente se sintetizaron los complejos de cobre a partir de los complejos NHC-Ag(I) 3a - 3c, previamente obtenidos, en una reacción a temperatura ambiente, usando como disolvente una mezcla de CH₂Cl₂/THF y yoduro de cobre como fuente del átomo metálico (método D).

3. Resultados y discusión

3.1 Reactividad de líquidos iónicos con plata(I)

La síntesis de los complejos de plata se logró mediante la reacción de los líquidos iónicos cloruro de 1-(2-metil-1-propeno)-3-metilimidazolio (1a), cloruro de 1-(3-metil-2-buteno)-3-metilimidazolio (1b) y cloruro de 1-(1-propil)-3-metilimidazolio (1c), sintetizados con anterioridad, con Ag₂O bajo las condiciones que se muestran en la figura 3. Los productos aislados se caracterizaron por técnicas espectroscópicas convencionales, con lo cual se propone la obtención de los complejos 3a - 3c. En la tabla 1, se muestran los datos de RMN de ¹H de las materias primas y los complejos sintetizados, observando que las señales de los protones del anillo de imidazol se presentan a frecuencias menores en los complejos metálicos. Para los compuestos 3a y 3c, se logró la caracterización por difracción de rayos X de monocristal [10,11].

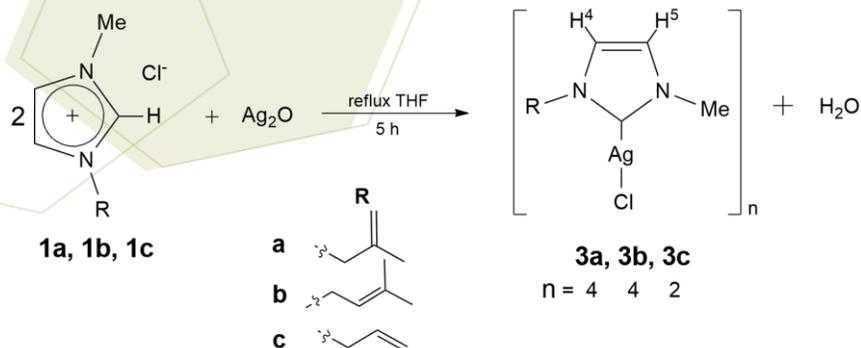


Figura 3. Formación de complejos NHC-Ag(I).

Tabla 1. Comparación de desplazamientos químicos de líquidos iónicos y complejos de plata.

Compuesto	δH^4 (ppm)	δH^5 (ppm)
1 ^a	7.66	7.22
1b	7.35	7.02
1c	7.47	7.32
3 ^a	7.00	6.93
3b	6.96	6.94
3c	7.31	7.28

3.2 Reactividad de líquidos iónicos con compuestos de cobre(I)

Síntesis de compuestos [NHC][I]

Bajo las condiciones de reacción descritas en la Figura 4, se llevó a cabo la reacción de los líquidos iónicos 1a - 1c con CuI. Una vez filtrada y evaporada la mezcla de reacción, se analizó por RMN de ¹H, donde se observó una disminución de los desplazamientos químicos de los protones 2, 4 y 5 que forman parte del anillo de imidazol, lo que permite proponer la sustitución del cloruro por un yoduro como anión, obteniendo como productos los compuestos 2a - 2c.

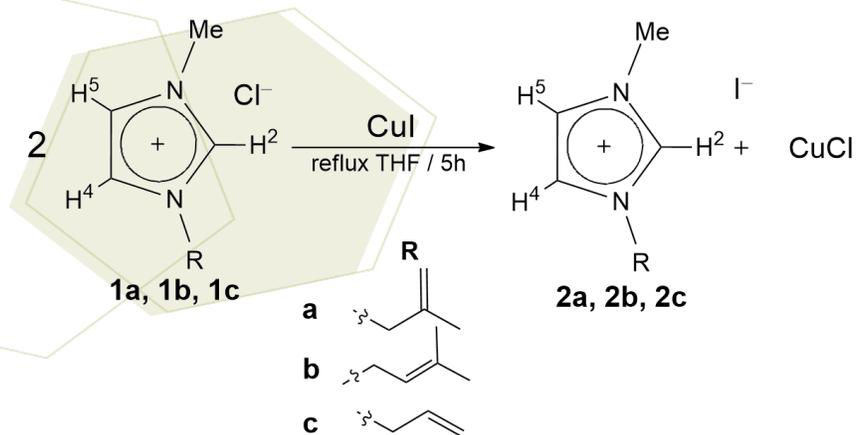


Figura 4. Esquema de reacción para la obtención de los compuestos 2.

Síntesis de complejos NHC-Cu(I)

Los compuestos obtenidos a partir de los métodos de síntesis A y B se estudiaron por RMN de ^1H , en donde se observaron las señales para los protones de 4 y 5 del anillo de imidazol a 6.17 y 6.13 ppm respectivamente, lo que permite proponer la formación del complejo carbénico de cobre 4a, figura 5. Los cuales fueron obtenidos en 62% (método A) y 74% (método B), observando materia prima que no reaccionó. En el caso del método C, el producto se observó como una mezcla de los compuestos 4a y 5a (figura 5), de acuerdo con el espectro de RMN de ^1H , obteniéndose en 63% y 23 %, respectivamente.

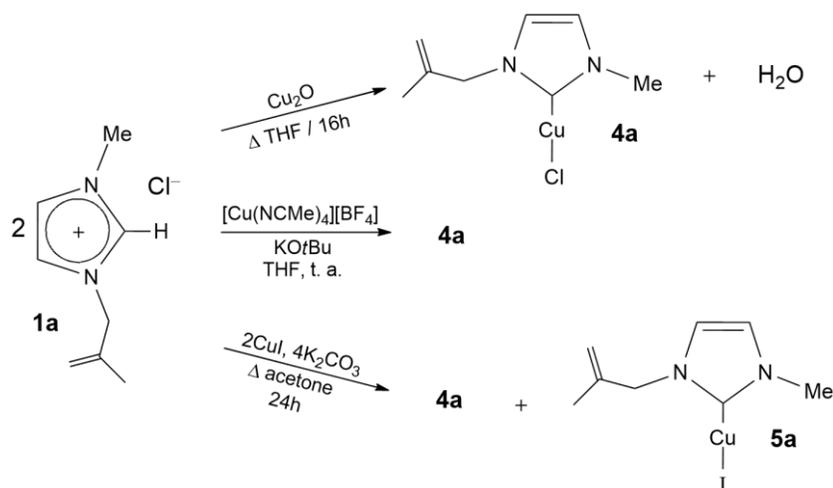


Figura 5. Síntesis de complejos NHC-Cu(I) por distintos métodos.

El producto de la reacción de transmetalación de los compuestos 3a - 3c con CuI , bajo condiciones suaves de reacción (figura 6), se estudiaron por RMN de ^1H en donde se observó una mezcla de compuestos formada por ligante libre, complejo NHC-Ag(I) (materia prima) y los complejos NHC-Cu(I) 4a - 4c, obtenidos en un 30% y con señales para los protones 4 y 5 con los mismos desplazamientos químicos que en los espectros obtenidos para las metodologías antes descritas.

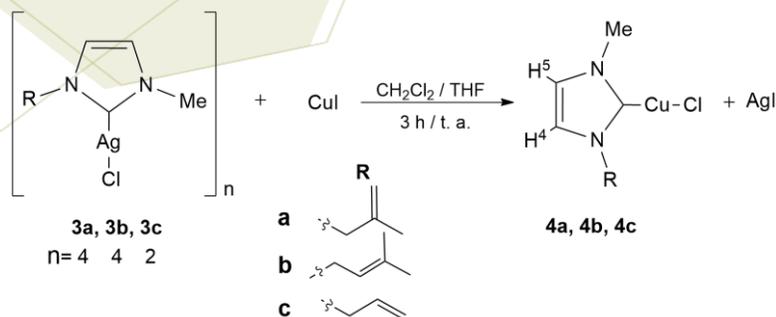


Figura 6. Reacción de transmetalación para la formación de complejos de Cu.

4. Conclusiones

A partir de los líquidos iónicos 1a - 1c y Ag_2O , se sintetizaron los complejos carbénicos de plata(I) 3a - 3c, los cuales se caracterizaron por técnicas espectroscópicas convencionales y por difracción de rayos X de monocristal en el caso de los compuestos 3a y 3c. La reacción de los compuestos 1a - 1c con CuI permitió el cambio de contraión de los ligantes, obteniendo de los compuestos 2a - 2c que contienen yoduro como anión. Se sintetizaron los complejos carbénicos de cobre(I) 4a - 4c y 5a por diferentes rutas de síntesis, en rendimientos moderados, siendo el método B la mejor ruta de síntesis de los compuestos con cloro y el método C para el complejo con yodo.

5. Agradecimientos

A CONACyT por el proyecto CB2011/169067 para la realización de este trabajo y por la beca para la realización de los estudios de maestría. Al comité organizador del EQI 2015 por aceptar este trabajo y permitirme compartir el proyecto que estoy desarrollando. A mi asesores Dra. Gloria y Dr. Francisco, por brindarme el apoyo y la confianza para realizar este trabajo. A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por permitirme el uso de sus instalaciones para la realización de mi trabajo.

6. Referencias

- [1] Hallett, J. P., Welton, T., *Chemical Reviews*, **2011**, *111*, 3508-3576.
- [2] Johnson, K. E., *The Electrochemical Society Interface*, **2007**, 38-41.
- [3] Lin, I. J. B., Vasam, C. S., *Coordination Chemistry Reviews*, **2007**, *251*, 642-670
- [4] Furst, M. R. L., Cazin, C. S. J., *Chemical Communication*, **2010**, *46*, 6924-6925.
- [5] Díez-González, S., Stevens, E. D., Scott, N. M., Petersen, J. L., Nolan, S. P., *Chemistry - A European Journal*, **2008**, *14*, 158-168.
- [6] Collado, A., Gómez-Suárez, A., Martín, A. R., Slawin, A. M. Z., Nolan, S. P., *Chemical Communication*, **2013**, *49*, 5541-5543
- [7] Lee, K., Brown, M. K., Hird, A. W., Hoveyda, A. H., *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, *128*, 7182-7184.
- [8] a) Vignolle, J., Tilley, T. D., *Chemical Communication*, **2009**, 7230-7232. b) Ray, L., Shaikh, M. M., Ghosh, P., *Inorganic Chemistry*, **2008**, *47*, 230-240.
- [9] Peris, E., **2007**, *Routes to N-Heterocyclic Carbene Complexes. En F. Glorius, N-Heterocyclic Carbenes in Catalysis*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, págs. 83-112.
- [10] Carpio-Granillo, M., Tesis de maestría en proceso, "Estudio de la reactividad de líquidos iónicos y su influencia en procesos catalíticos empleando metales de transición", Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México.
- [11] González-Abrego, D. O., Tesis de licenciatura, "Reactividad de líquidos iónicos de tipo carbénico N-heterocíclicos hacia cúmulos trinucleares de rutenio", Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. **2014**. México.

Luminiscencia de compuestos de coordinación trinucleares con iones lantánidos y Zn^{2+}

Durán Hernández Jesús; Olea Román Daniela; Castillo Blum Silvia Elena

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Ciudad Universitaria
México D.F., C.P. 04510 Tel: 56223812

e-mail blum@unam.mx

Resumen

Se sintetizaron compuestos híbridos trinucleares **3d-4f-3d**, usando los iones lantánidos Nd^{III} , Eu^{III} , Gd^{III} , Tb^{III} y Dy^{III} , a partir de la síntesis *in situ* con la base de Schiff *N,N*-bis(2-hidroxibencilideno)-1,2-fenilendiimino (H_2 salfen), y el ion metálico del bloque *d* empleado, Zn^{II} , así como la síntesis de $[Zn(salfen)H_2O]$.

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados en disolución y en estado sólido utilizando técnicas analíticas y espectroscópicas como: análisis elemental, espectroscopía de FT-IR, RMN de 1H y de ^{13}C , espectroscopía de absorción electrónica UV-Vis y espectroscopía de UV-Vis-NIR por reflectancia difusa, espectroscopía de emisión, difracción de rayos X en polvos y susceptibilidad magnética.

1. Introducción

Los lantánidos son un grupo de elementos químicos de la tabla periódica que reciben comúnmente el nombre de elementos de tierras raras o elementos del bloque *f*. Los lantánidos tienen propiedades características que los diferencian de los metales de transición; entre sus propiedades más conocidas es la contracción lantánida, esta contracción se refiere a la disminución de su radio iónico y atómico conforme se avanza en la serie de los lantánidos de lantano a lutecio [1].

Los iones lantánidos trivalentes presentan propiedades luminiscentes debido a que cuando son irradiados con radiación electromagnética de una determinada longitud de onda, se presentan transiciones entre los orbitales *4f*, dichas transiciones son prohibidas por la regla de Laporte debido a que éstas son de baja probabilidad se requiere que estos iones lantánidos sean coordinados a cromóforos específicos que favorezcan dichas transiciones y mediante la excitación indirecta del ion lantánido a través de la absorción de energía del cromóforo para su posterior transferencia de energía hacia el centro metálico. A este fenómeno de transferencia de energía se le conoce como efecto antena (ver Figura 1).

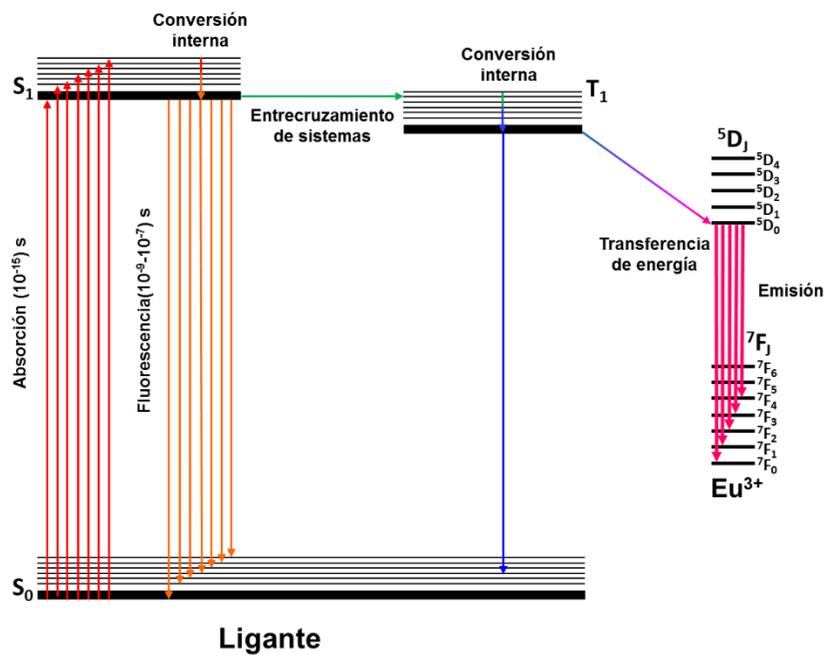
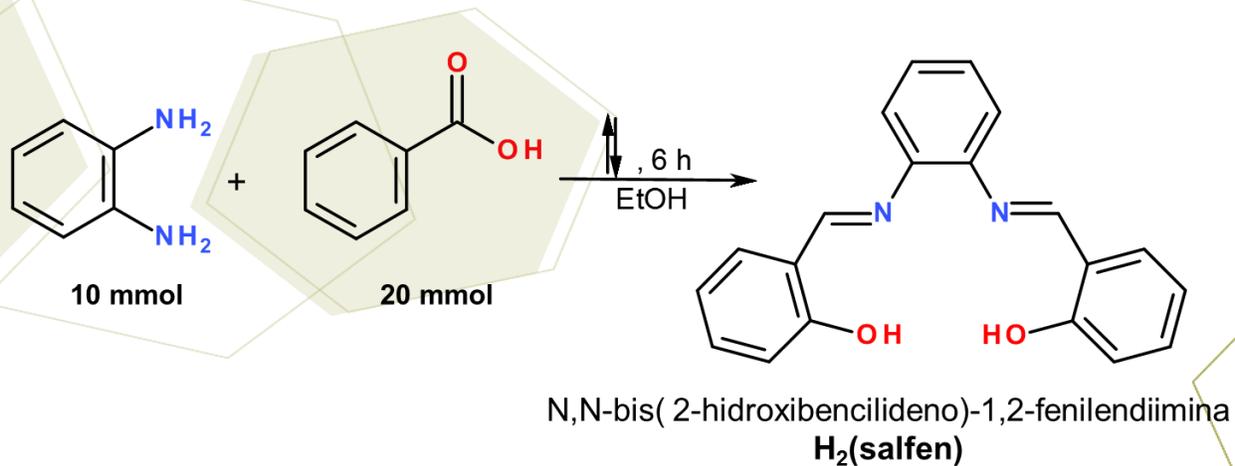


Figura 1. Mecanismo de transferencia de energía del ligante hacia el ion Eu^{3+} .

2. Sección experimental

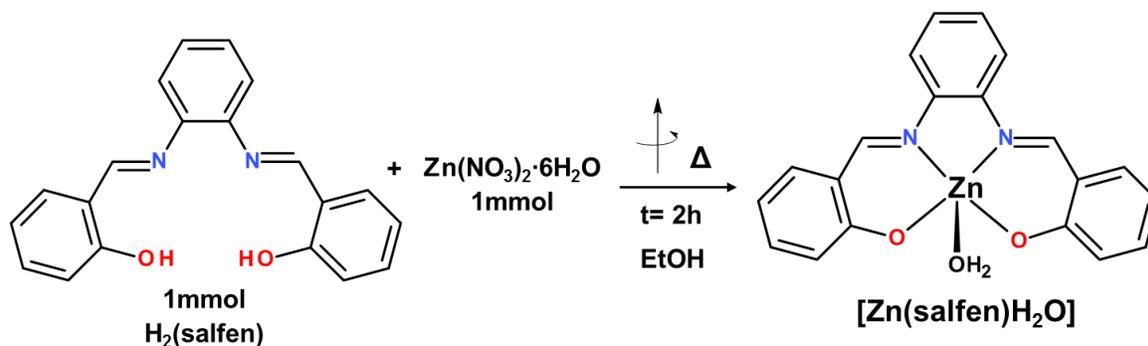
2.1. Síntesis del ligante.



Esquema 1. Síntesis del ligante

El ligante se obtiene con un rendimiento de reacción de 92% y con un análisis elemental de experimental/calculado: C: 76.1/76.0, H: 4.8/5.0, N: 9.1/8.9.

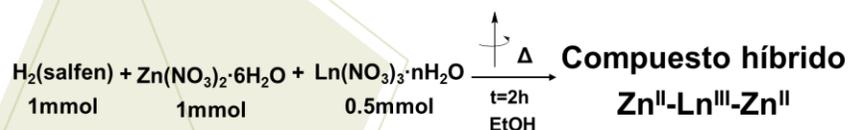
2.2. Síntesis del compuesto de coordinación de Zn^{II}.



Esquema 2. Síntesis del compuesto de coordinación de Zn^{II}.

El ligante se obtiene con un rendimiento de reacción de 24% y con un análisis elemental de experimental/calculado: C: 61.3/61.8, H: 3.7/4.1, N: 7.4/7.2

2.3. Síntesis general de los compuestos híbridos Zn^{II}-Ln^{III}-Zn^{II}.



Esquema 3. Síntesis general de los compuestos de coordinación de Zn^{II}-Ln^{III}-Zn^{II}

Tabla 1. Rendimiento de reacción y análisis elemental para los compuestos híbridos.

Ln ^{III}	R %	% C (exp/cal)	% H (exp/cal)	% N (expl/cal)
Nd	33	44.1/44.0	3.2/3.1	8.4/8.6
Eu	36	43.9/43.8	3.1/3.0	8.4/8.5
Gd	40	43.5/43.5	3.0/3.1	8.5/8.4
Tb	42	43.9/43.5	3.2/3.0	8.4/8.5
Dy	46	43.7/43.4	3.1/3.0	8.4/8.5

Con el análisis elemental se planteó la siguiente fórmula mínima $[Zn_2Ln(salfen)_2(NO_3)_2(H_2O)_2](NO_3) \cdot (C_2H_6O)$ para los compuestos híbridos.

3. Resultados y discusión

Espectros de absorción UV-Vis en metanol, UV-Vis-NIR por reflectancia difusa de $H_2(salfen)$ y de $[Zn(salfen)H_2O]$ a temperatura ambiente.

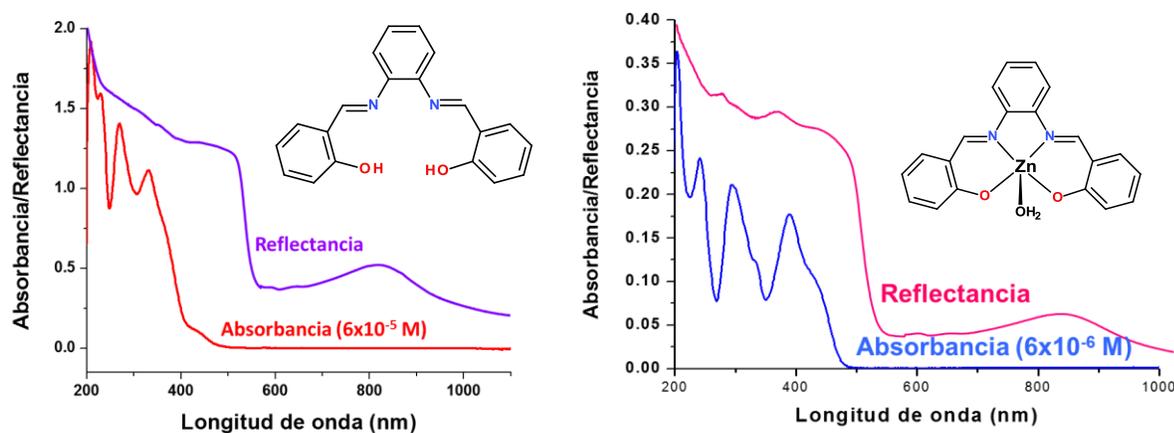


Figura 2. Espectros de absorción en disolución y en estado sólido de $H_2(salfen)$ (izquierda) y de $[Zn(salfen)H_2O]$ (derecha).

Se pueden observar diferencias en los espectros de absorción UV-Vis-NIR del ligante libre y del compuesto de coordinación de Zn^{II} en metanol se observan diferencias.

Espectros de emisión de $H_2(salfen)$ y de $[Zn(salfen)H_2O]$ en estado sólido a temperatura ambiente empleando como longitud de onda de excitación $\lambda=488nm$.

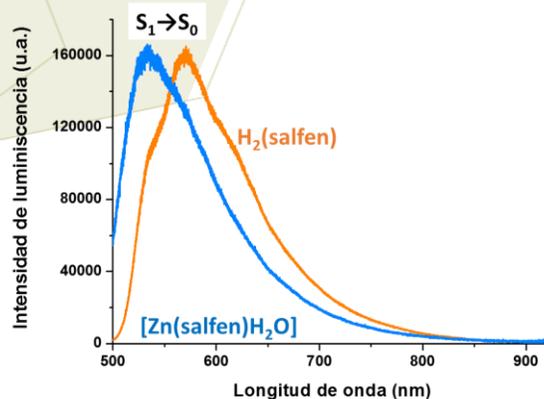


Figura 3. Espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente de $H_2(salfen)$ y de $[Zn(salfen)H_2O]$.

En el espectro de emisión para $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$ con respecto al del ligante se observa un efecto hipsocrómico debido a la coordinación del Zn^{II} por parte al $\text{H}_2(\text{salfen})$.

Los espectros de absorción UV-Vis-NIR en estado sólido a temperatura ambiente muestran similitudes para los compuestos de Eu^{III} , Gd^{III} , Tb^{III} , y Dy^{III} . Mientras que para el compuesto de Nd^{III} se observaron transiciones entre orbitales f .

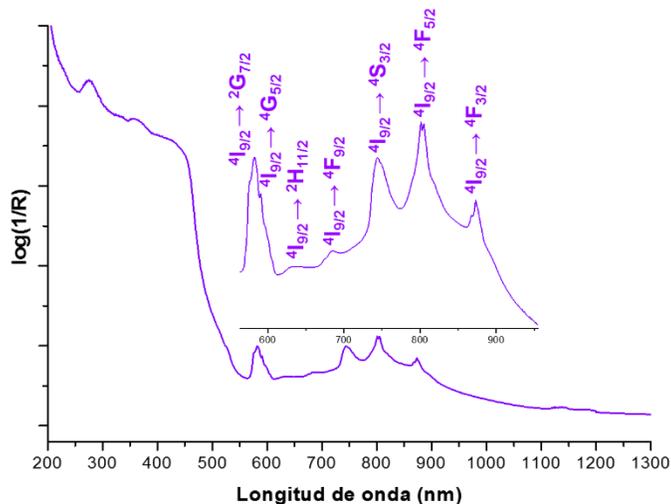


Figura 4. Espectros de absorción UV-Vis-NIR en estado sólido a temperatura ambiente de $[\text{Zn}_2\text{Nd}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{NO}_3)] \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$.

Para los espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente se utilizó una longitud de excitación de $\lambda=488\text{nm}$. Se observó que para los compuestos híbridos de Eu^{III} , Gd^{III} , Tb^{III} , y Dy^{III} sus espectros son semejantes, mientras que para el compuesto de Nd^{III} se observó la emisión característica de este ion, dicha emisión se encuentra en el infrarrojo cercano.

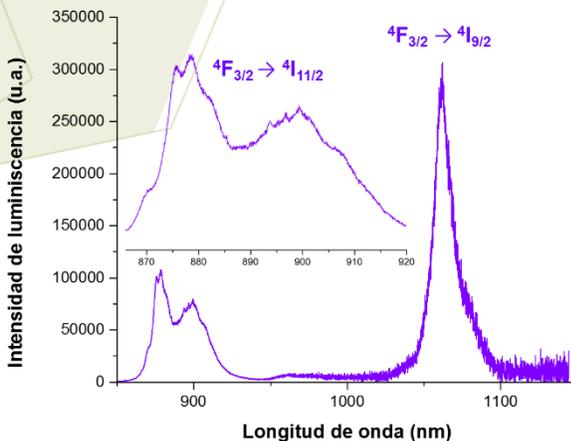


Figura 5. Espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente de $[\text{Zn}_2\text{Nd}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{NO}_3)] \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$.

4. Conclusiones

El único compuesto híbrido que presenta la emisión característica del ion lantánido en estado sólido y a una $T=298\text{ K}$ es el de Nd^{III} . Dicha emisión se encuentra en el infrarrojo cercano.

El compuesto de $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$ resultó eficiente para la transferencia de energía al ion Nd^{III} , en estado sólido y a una $T=298\text{ K}$.

5. Agradecimientos

El proyecto de tesis fue desarrollado gracias al apoyo financiero del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), DGAPA IN222513 y del Proyecto CONACyT 178851.

6. Referencias

- [1] Cotton. S. **2006**, *Lanthanides and Actinides*. **Jhon Wiley & Sons Ltd**. Rutlan UK.
- [2] Liua F.S. Liu. Q. L. Liang. J.K. *Journal of Luminescence*, **2005**, *111*, 61-68.
- [3] Carnall W. T, Fields P. R. and Rajnak. K. *The Journal of Chemical Physics*, **1968**, *49*, 4424.
- [4] Aruna V. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1996**, 1867.

Diseño, síntesis y caracterización de una base de Schiff, que funcione como grupo antena para compuestos de coordinación con iones lantánidos.

Arteaga Pérez Jesús Alejandro, Castillo Blum Silvia Elena

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Ciudad Universitaria México D. F., C. P. 04510 Tel.: 56223812, email: blum@unam.mx

Resumen

Se sintetizó un compuesto orgánico tipo base Schiff (H_2L), se caracterizó por medio de análisis elemental, espectroscopias de IR, RMN de 1H y ^{13}C en una y dos dimensiones y se hizo reaccionar con $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, para obtener el compuesto $[ZnLH_2O]$. Se sintetizaron y caracterizaron los compuestos de coordinación mononucleares con iones lantánidos $[M^{3+}H_2L(NO_3)_3] \cdot C_2H_5OH$ y heterotrinucleares con Zn^{2+} y iones lantánidos $[Zn_2L_2(NO_3)_3]$, donde $M^{3+} = Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}$ y Dy^{3+} .

1. Introducción

Los lantánidos son los catorce elementos que incluyen al lantano en la tabla periódica, y en los que se añaden electrones 4f sucesivamente. Como estos electrones 4f intervienen relativamente poco en los enlaces, son altamente electropositivos y el estado de oxidación que presentan más comúnmente es 3+. El radio de los iones disminuye con el aumento de Z dando lugar a la “Contracción Lantánida” [1]. Una característica importante de los iones lantánidos M^{3+} es que presentan luminiscencia. Un compuesto que es luminiscente emite luz tras haberse foto excitado y esta emisión puede darse en la región visible o en el infrarrojo cercano [2]. En general, la baja intensidad y los cortos tiempos de vida de la luminiscencia de los iones lantánidos hidratados, hacen difícil estudiar estas propiedades de los centros metálicos en discusión. Una forma de optimizar la luminiscencia del ion lantánido consiste en su coordinación a cromóforos específicos, que puedan llevar a cabo la transferencia de energía (EnT) al ion Ln^{3+} , proceso conocido como “efecto antena”, el diagrama de Jablonski explica cómo se lleva esta transferencia de energía (Figura 1).

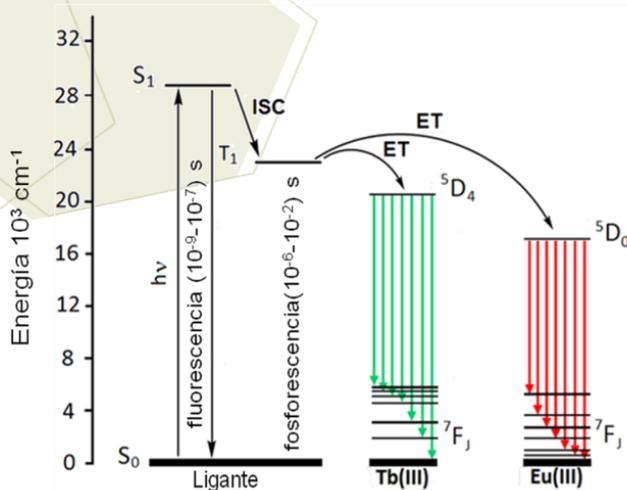


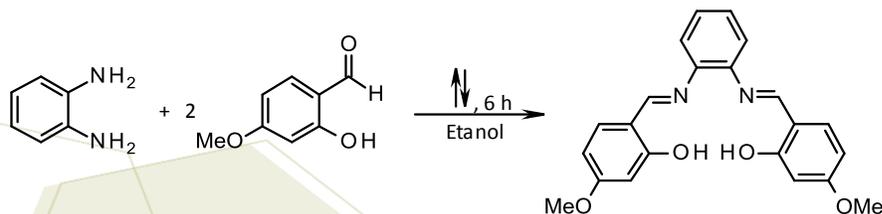
Figura 1. Diagrama de Jablonski.

Con el fin de optimizar la emisión de los lantánidos, el quelato debe proteger eficazmente al ion Ln^{3+} de los procesos de decaimiento no radiativos, como por ejemplo el acoplamiento con los modos vibracionales de alta energía provenientes de las moléculas de disolvente, la energía del estado triplete debe ser entre 2000 y 4000 cm^{-1} mayor que la de los estados emisivos de los iones Ln^{3+} ya que en caso contrario, ocurrirá retrotransferencia del ion metálico a los ligantes, decreciendo la eficiencia de la emisión^[4]. Por estas razones, es importante la elección cuidadosa de los ligantes que se utilizarán para preparar compuestos de coordinación con propiedades luminiscentes [5].

Un tipo de ligante que se ha empleado corresponde a bases de Schiff. Se trata de ligantes polidentados acíclicos resultado de la condensación de aminas primarias con aldehídos o cetonas, que dan productos conocidos como iminas y presentan el doble enlace $\text{C}=\text{N}$, del tipo $\text{RR}'\text{C}=\text{N}-\text{R}''$ [6]. Los lantánidos han tenido un papel prominente en tecnologías de conversión de luz, tales como láseres, pantallas de plasma, diodos emisores de luz, por citar algunos ejemplos. Más recientemente se ha hecho evidente que las propiedades luminiscentes peculiares de los iones lantánidos se pueden aplicar en áreas que van de la detección, por ejemplo, en aplicaciones biomédicas, lo que ha llevado a los desarrollos importantes en la química de estos elementos.

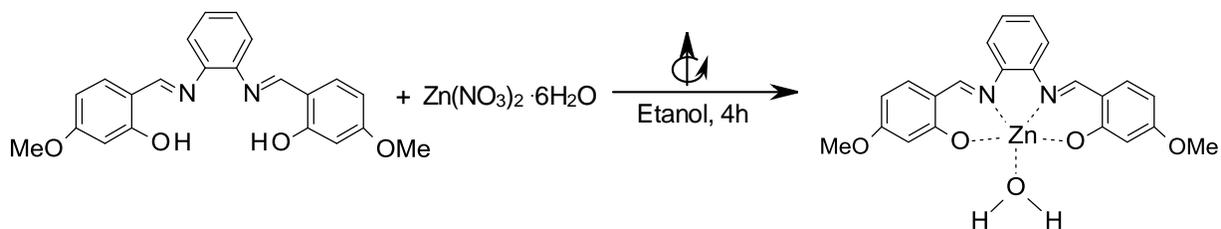
2. Sección experimental

2.1. *Síntesis del ligante (H_2L)*. Sólido de color amarillo canario. El rendimiento de la reacción es de 75 %. El análisis elemental experimental: C: 70.4%, H: 5.3% y N: 7.7%, mientras que el calculado para ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$) es C: 70.2%, H: 5.4% y N: 7.4%. Punto de fusión: 172-174°C.



Esquema 1. Síntesis del ligante (H_2L).

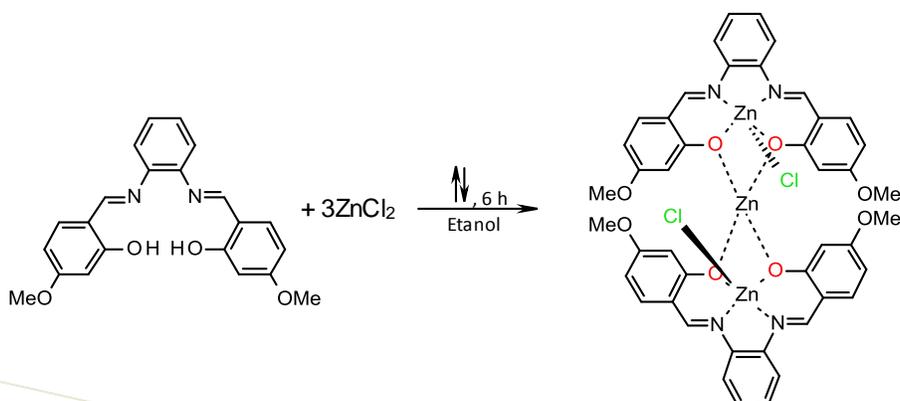
2.2. *Síntesis de $[\text{ZnL}(\text{OH}_2)]$* . Sólido de color amarillo. El rendimiento de la reacción de $[\text{ZnLH}_2\text{O}]$ es de 47.4%. El análisis elemental experimental: C: 58.1%, H: 4.1% y N: 6.2%, mientras que el calculado para ($\text{ZnC}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$) es C: 57.7%, H: 4.4% y N: 6.1%. Punto de fusión: 328-330°C.



Esquema 2. Síntesis de $[ZnL(OH_2)]$

2.3. Síntesis de $[Zn_3L_2Cl_2]$

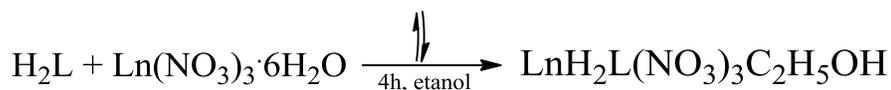
Sólido de color amarillo. El rendimiento de la reacción de $[Zn_3L_2Cl_2]$ es de 98%. El análisis elemental experimental: C: 52.2%, H: 3.7% y N: 5.8%, mientras que el calculado para $(Zn_3C_{22}H_{18}N_2O_4H_2O)$ es C: 52%, H: 3.6% y N: 5.7%. Punto de fusión: 233-235°C.



Esquema 3. Síntesis del ligante $[Zn_3(L)_2Cl_2]$.

2.4. Síntesis de los compuestos de coordinación mononucleares con iones lantánidos.

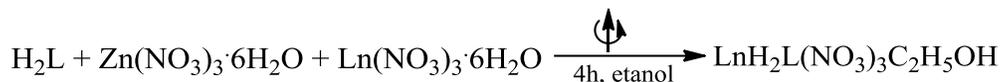
Sólido de color amarillo-naranja. El precipitado obtenido se filtró y se lavó 3 veces con etanol absoluto (7 mL) caliente y se dejó secar a vacío. $M^{3+} = Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}$ y Dy^{3+} .



Esquema 4. Síntesis de $[LnH_2L(NO_3)_3 \cdot C_2H_5OH]$

2.5. Síntesis de los compuestos de coordinación heterotrinucleares con iones lantánidos.

Sólido de color amarillo-anaranjado. El precipitado obtenido se filtró y se lavó 3 veces con etanol absoluto (7 mL) caliente y se dejó secar a vacío.



Esquema 5. Síntesis $[\text{Ln}(\text{ZnLOH}_2)_2(\text{NO}_3)_3]$

3. Resultados y discusión.

La reacción de síntesis de la base de Schiff (H_2L) da un compuesto puro en un buen rendimiento (75%), se caracterizó mediante espectroscopia de IR, RMN de ^1H , ^{13}C , análisis elemental.

El espectro de IR muestra las siguientes bandas características IR: 3058 cm^{-1} $\nu(\text{N-H})$, 1609 cm^{-1} , $\nu(\text{C=N})$, 1200 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O})$. Se caracterizó mediante RMN de ^1H y ^{13}C , y utilizando los espectros bidimensionales COSY ^1H - ^1H y HSQC ^1H - ^{13}C se realizó la asignación inequívoca de las señales.

El espectro IR de $[\text{ZnLH}_2\text{O}]$ muestra las siguientes bandas características (Figura 2): 1607 cm^{-1} $\nu(\text{C=N})$ desdoblada, 1188 cm^{-1} $\nu(\text{C-O})$, desplazadas con respecto a las de H_2L lo que nos indica que el ion Zn^{2+} se coordinó por el nitrógeno de la imina y el oxígeno de los oxígenos fenólicos desprotonados por lo cual no se observa la señal de $\nu(\text{N-H})$.

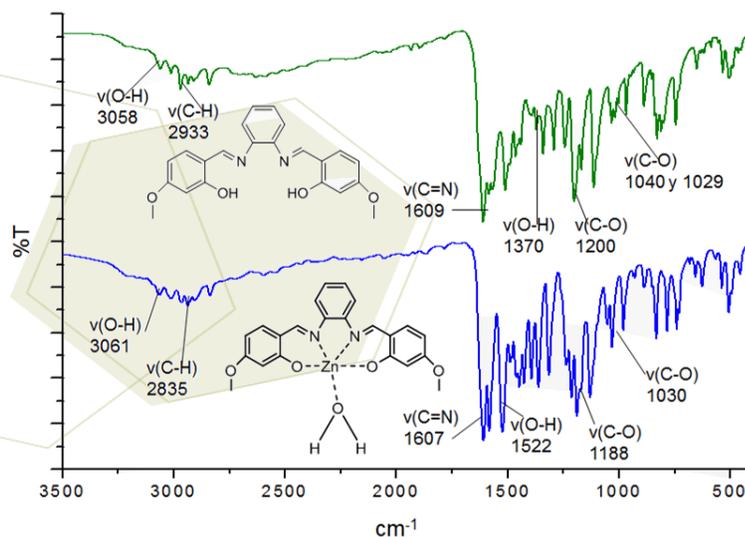


Figura 2. Espectro IR del ligante $[\text{ZnLOH}_2]$ comparado con el de (H_2L)

Este compuesto ($ZnLOH_2$) se obtuvo en bajo rendimiento ya que se favorece la formación del compuesto trinuclear de Zn_2 . Se encontraron las condiciones de reacción para la obtención del mononuclear, como son reflujo, relación estequiométrica metal : ligante y se utilizaron diferentes sales de Zn^{2+} .

En la Tabla 1 se muestran 6 compuestos con iones lantánidos: Los resultados del análisis elemental experimental comparado con el calculado son muy similares; también se indican los puntos de fusión y los momentos magnéticos efectivos, éstos concuerdan con los valores que se encuentra en la literatura. Todos estos resultados indican que se llevó a cabo la coordinación del ion lantánido. Estos compuestos se estabilizan con nitratos coordinados al ion lantánido de manera bidentada, se realizaron las medidas de conductividad de los compuestos en acetona a una concentración $1 \times 10^{-3} M$ mostrando que no son electrolitos lo que confirma que los nitratos están dentro de la esfera de coordinación en todos los compuestos obtenidos. Estos compuestos se sintetizaron con rendimientos que varían entre 40 - 60% y se caracterizan mediante técnicas espectroscópicas como IR, espectroscopía de absorción y emisión en la región UV-vis.

Tabla 1. Resultados de los compuesto sintetizados con iones lantánidos, mononucleares y heterotrinucleares.

compuesto	Análisis elemental			P. f. (°C)	μ_{ef} (M.B.)
	$C_{exp.}/C_{cal.}$	$H_{exp.}/H_{cal.}$	$N_{exp.}/N_{cal.}$		
$[SmH_2L(NO_3)_3] \cdot C_2H_5OH$	42.3/42.7	2.9/3.1	8.1/7.9	282 - 284	1.7
$[GdH_2L(NO_3)_3]C_2H_5OH$	44.2/44.5	2.9/3	7.5/7.1	264 - 266	7.6
$[TbH_2L(NO_3)_3] \cdot C_2H_5OH$	44.6/44.2	2.9/3.2	7.7/7.4	190 - 192	9.6
$[Nd(ZnL(H_2O))_2(NO_3)_3] \cdot C_2H_5OH$	43.2/42.8	3.3/3.6	7.7/7.6	263 - 265	3.2
$[Eu(ZnL(H_2O))_2(NO_3)_3] \cdot C_2H_5OH$	42.1/42.5	3.3/3.6	7.6/7.5	260 - 262	1.6
$[Dy(ZnL(H_2O))_2(NO_3)_3] \cdot C_2H_5OH$	42.5/42.2	3.1/3.5	7.8/7.5	268 - 270	10

4. Conclusiones

- Se sintetizó (H_2L) y se realizó su caracterización por medio de A.E., IR, RMN 1H y ^{13}C en una y dos dimensiones, obteniendo este compuesto puro y con un buen rendimiento (75%).
- Se encontraron las condiciones óptimas para la síntesis del compuesto mononuclear de Zn^{2+} [$ZnLOH_2$] en el cual el Zn presenta un número de coordinación de 5, estabilizando una geometría de pirámide de base cuadrada y el cual se utilizó como reactivo para compuestos de coordinación con iones lantánidos, buscando con esto la transferencia de energía al ion lantánido.
- Se encontraron las condiciones adecuadas para la síntesis de los compuestos de coordinación mononucleares con el ligante H_2L y los iones lantánidos. En donde el lantánido presenta un número de coordinación de 8 estabilizando este número con nitratos bidentados provenientes de la sal del lantánido.
- Se encontraron las condiciones adecuadas para la síntesis de los compuestos de coordinación heterotrinucleares Zn-Ln-Zn, en donde el Zn presenta un número de coordinación de 5 y el lantánido presenta un número de coordinación de 10 estabilizado de nuevo por nitratos bidentados.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

5. Agradecimientos

Se agradece el financiamiento a los proyectos (PAPIIT) - DGAPA IN222513 y a CONACyT 178851.

6. Referencias

[1]A. Grinberg. “An Introduction to the Chemistry of Complex Compounds”; Eds., Pergamon. Press: London, (1962), 36, 129.

[2]D. Olea Román *tesis de maestría*, “estudio de propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación con lantánidos y ligantes bencimidazólicos”, Universidad Nacional Autónoma de México (2011).

[3]F. B. Muñoz, Santillan. R, Farfan N., *Journal of Organometallic Chemistry*,. (2014), 64, 769.

[4]J. C. Bünzli, *Coordination Chemistry Reviews*, (2014), 207, 56.

[5]K. Binnemans, *Journal of American Chemical Society*, (2009), 109, 4283.

[6]L. Garza Rodríguez *tesis de Doctorado* “síntesis y estudio de complejamiento de nuevos receptores con metales lantánidos y de transición” Universidad Autónoma de Nuevo León, México (2010).

Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación con iones lantánidos, estudio de sus propiedades ópticas

Armenta Jaime Erika¹; Castillo Blum Silvia Elena²

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de estudios de posgrado, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, D.F. México, C.P. 04510 Tel:56223812, Email: blum@unam.mx

Resumen

Las moléculas orgánicas de ácido 1,2-difenoxiacético (**bimpi**, **1**), ácido 2-(2-hidroxifenoxi)acético (**adae**, **2**) y 1,2-bis[[1H-bencimidazol-2-1-il]]metoxilenceno (**mbb**, **3**) fueron sintetizadas y caracterizadas utilizando técnicas analíticas y espectroscópicas. Los ligandos **adae** y **mbb** se emplearon para la obtención de compuestos de coordinación con iones de Eu^{III} y Tb^{III} . Los complejos aislados fueron caracterizados mediante análisis elemental, espectroscopía de IR y espectroscopía de absorción mediante la técnica de reflectancia difusa. Es de interés estudiar las propiedades fotoluminiscentes de los compuestos aislados con iones Ln^{III} en estado sólido, con la finalidad de determinar si los cromóforos utilizados en este trabajo de investigación son buenos candidatos para llevar a cabo la transferencia de energía hacia los centros metálicos del bloque f , que emiten en la región del visible, presentando posibles aplicaciones como materiales en la iluminación.

1. Introducción

Los compuestos luminiscentes de iones Ln^{III} que emiten en la región visible han sido ampliamente estudiados debido a que presentan diversas aplicaciones en tecnologías de LED's, pantallas de plasma, sensores, etc. Los lantánidos, intrínsecamente, poseen propiedades luminiscentes, las cuales pueden ser mejoradas al formar compuestos de coordinación con ligandos específicos, los cuales actúan como cromóforos para los metales del bloque f que pueden funcionar como antena, es decir, absorben la energía irradiada la cual será transferida al ion metálico, mediante un acoplamiento entre los estados excitados del ligante con los niveles emisivos de los iones $4f$, causando un aumento del tiempo de vida de la emisión de los iones Ln^{III} . La transferencia de energía puede ocurrir del estado triplete del ligante a los estados excitados emisivos del ión lantánido, aunque se conocen otros mecanismos de cómo se lleva a cabo la luminiscencia. Esto se ilustra en un diagrama de Jablonski (véase Figura 1) [1].

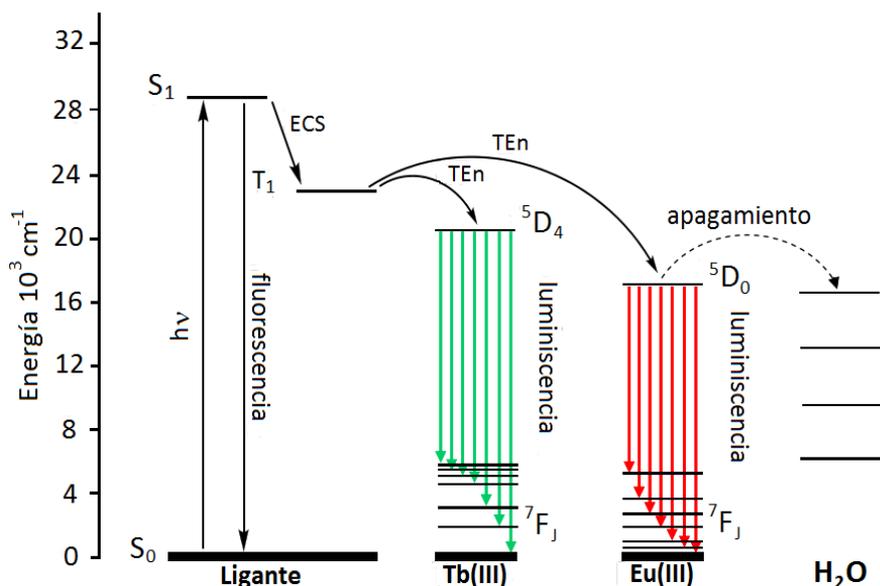


Figura 1. Diagrama de Jablonski acoplado a los iones de Eu^{III} y Tb^{III} .

Al irradiar luz al compuesto de coordinación los electrones se transfieren del estado singlete basal (S_0) al singlete excitado (S_1) del ligante y posteriormente los electrones poblarán el estado triplete de la antena mediante un entrecruzamiento de sistemas (ECS) con un cambio de multiplicidad y si hay un acoplamiento energético óptimo entre los niveles excitados del cromóforo con los estados emisivos de los iones Ln^{III} se llevará a cabo la transferencia energética hacia los centros metálicos.

Los tiempos de vida (τ) para los iones trivalentes lantánidos en disolución acuosa son relativamente pobres (con valores desde 0.0023 ms para Sm^{III} a 2.3 ms para Gd^{III}). Debido a que las moléculas de agua presentan vibraciones $-\text{OH}$ de alta energía, favoreciendo los procesos no radiativos y la desactivación de los estados excitados de los iones Ln^{III} [2].

En la literatura se han informado diversos ligantes que han mejorado considerablemente los tiempos de vida de los iones del bloque *f*. En 2011, se sintetizaron, caracterizaron y estudiaron las propiedades luminiscentes de 3 nuevos compuestos de coordinación con los iones de Eu^{III} , Dy^{III} y Er^{III} . Concluyendo que el ligante 2,6 diformilpiridina-bis(4-fenilsemicarbizona) es un buen candidato para llevar a cabo la transferencia de energía hacia el ion europio(III) con un $\tau = 0.2$ ms [3].

2. Sección experimental

2.1. Síntesis de ácido 2-(2-hidroxifenoxi)acético (*adae*):

Se agregaron 60 mmol de catecol en un matraz bola. El sistema se tapó con ayuda de una septa y se colocó en atmósfera de nitrógeno y con una cánula se transfirieron 40 mL de una disolución acuosa de NaOH al 33%. Se dejó reaccionar por 5 minutos a una temperatura de 80°C y posteriormente se añadieron 120 mmol de ácido cloroacético previamente disueltos en 30 mL de agua desionizada, generando la formación de un precipitado blanco. La mezcla de reacción se dejó en agitación con calentamiento moderado (80 °C) durante

2 h (evitando la total evaporación de agua). Finalizado el tiempo de reacción, se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente, y se aciduló con HCl concentrado hasta pH de 1. El precipitado blanco se filtró con ayuda de vacío y lavó con agua ácida.

2.2. Síntesis de ácido 1,2-difenoxiacético (*bimpi*):

En un matraz bola se agregaron 60 mmol de catecol. El sistema se tapó y se puso bajo atmósfera de nitrógeno. Después se añadió (vía cánula) 50 mL de una disolución acuosa % de NaOH al 21 y la mezcla de reacción se agitó y calentó (80°C) durante 15 minutos. Posteriormente, se adicionaron 130 mmol de etilcloroacetato y 20 minutos después se observó la formación de un precipitado blanco rosado. Al evaporarse la mayor cantidad de agua, el precipitado se disolvió en 30 mL de agua desionizada y se agregaron 4 mL más de etilcloroacetato a la misma temperatura y bajo atmósfera inerte y se dejó reaccionar por 2.5 h. Terminado el tiempo de reacción, la mezcla se enfría a temperatura ambiente y se acidifica con HCl hasta pH de 1, la mezcla de reacción se agitó por 10 min. El precipitado blanco se filtra y lava con agua ácida.

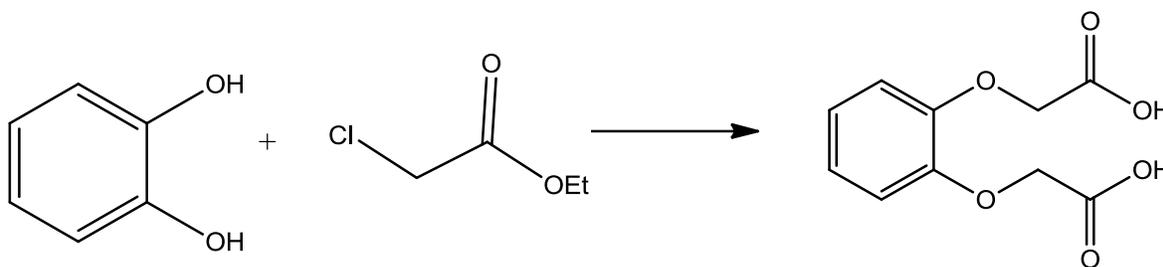


Figura 2. Síntesis de *bimpi*.

2.3. Síntesis de 1,2-bis[[*(1H-bencimidazol-2-1-il)*]]metoxilenceno (*mbb*):

En un matraz bola de 100 mL de fondo plano se añadieron 5 mmol de ácido 1,2-difenoxiacético (*bimpi*), 10 mmol de *o*-fenilendiamina y 10 mL de ácido fosfórico. La mezcla de reacción se dejó a reflujo a 170° C por 4 horas y posteriormente se enfrió a 60°C, manteniendo el reflujo toda la noche. La mezcla de reacción se tornó de color amarillo claro, posteriormente a verde claro y finalmente verde oscuro. Finalizado el tiempo de reacción se traspasó la mezcla obtenida a un vaso de precipitados con agua fría favoreciendo la formación de un precipitado azul claro el cual se filtró y lavó con una disolución saturada de bicarbonato de sodio cambiando a color rosa oscuro, el cual se disolvió en etanol y se adicionó carbón activado, para eliminar las impurezas coloridas. Se obtuvo un precipitado de color café claro, el cual al lavarse con acetona se tornó de color blanco.

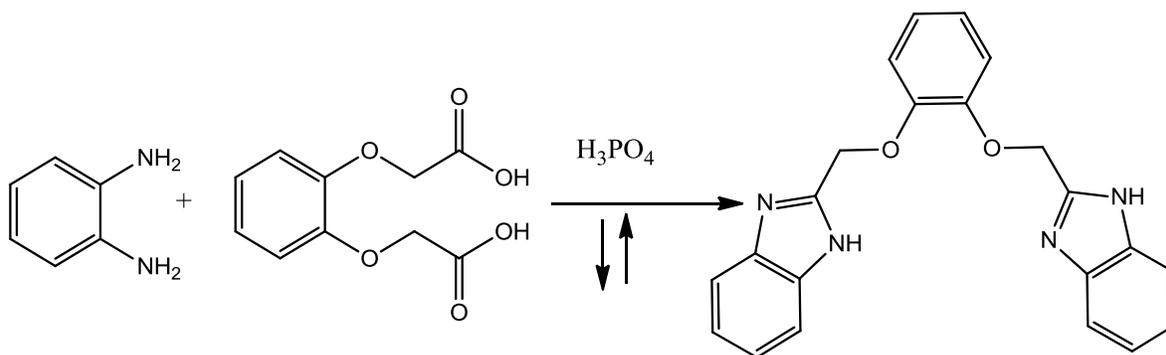


Figura 3. Síntesis de mbb.

2.4. Síntesis de los compuestos de coordinación con *adae*:

En un matraz bola se disolvió en etanol 1 mmol del ligante *adae*. La mezcla de reacción se calentó y posteriormente se adicionó una disolución etanólica de la sal del lantánido (1 mmol). Después de 30 minutos se retiró el calentamiento y la mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 horas. Se obtuvo un precipitado de color blanco, el cual se lavó con acetona y filtró al vacío. La misma metodología fue empleada con todos los iones lantánidos (Eu^{III} , Gd^{III} , Tb^{III} y Dy^{III}).

3. Resultados y discusión.

3.1. Caracterización de los ligantes *adae* y *mbb*

Análisis elemental y resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C :

Tabla 1. Análisis elemental de los compuestos orgánicos sintetizados.

Compuesto	Elemento % (teórico/experimental)		
	C	H	N
adae ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$)	57.1/56.4	4.8/4.1	-
bimpi ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$)	53.1/52.7	4.5/4.2	-
mbb ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$)	71.3/71.2	4.9/4.8	15.1/15.0

Tabla 2. RMN de ^1H Y ^{13}C . Se muestran los desplazamientos químicos para el ligante *adae* y *bimpi*.

Compuesto	Desplazamiento	RMN	
		^1H (ppm)	^{13}C (ppm)
adae		4.7(s), 5.0(s), 6.8(m)	172, 145, 146,122,120,114,116 y 70
bimpi		4.7(s),4.9(s),7.0(m)	173,148,120,117 y 65

3.2. Caracterización de compuestos de coordinación con el ligante *adae*:

Espectroscopía infrarroja: En la Tabla 3 se muestran las principales bandas vibracionales para el ligante *adae* en su forma libre y coordinada. Se observa que algunos modos vibracionales se desplazan hacia menor energía, debido a un cambio en el ambiente químico de los átomos indicando la coordinación del ligante al ión lantánido. La banda vibracional ancha en 3200 cm^{-1} desaparece, lo cual sugiere que se lleva a cabo una desprotonación del ligante al momento de la coordinación.

Tabla 3. Principales bandas vibracionales en el infrarrojo del ligante *adae* en su forma libre y coordinada.

Banda	<i>adae</i> libre (cm^{-1})	<i>adae</i> coordinado (cm^{-1})
C=O	1731	1702
C-O(éter aromático)	1248	1255
O-H(fenólico y ácido)	3200 (ancha)	-----

Análisis elemental:

Tabla 4. Análisis elemental de los compuestos de coordinación del ligante *adae* con Tb^{III} y Eu^{III}

Compuesto de coordinación	Elemento %(teórico/experimental)	
	C	H
$\text{Tb}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4)_3$	43.6/43.3	3.2/2.5
$\text{Eu}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4)_3$	44.0/43.7	3.2/2.6

Con base al análisis elemental obtenido para los complejos aislados con el ligante *adae*, se propone la siguiente fórmula mínima $\text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4)_3$ para los compuestos con Eu^{III} y Tb^{III} . Mediante espectroscopía de IR se corroboró que el ligante se desprotona (no se observa existencia de puentes de hidrógeno en el espectro de IR) después de la coordinación. Comparando ambos espectros de IR, se puede deducir que los compuestos de Eu^{III} y Tb^{III} se puede pensar que los compuestos son isoestructurales. Se obtuvieron los espectros de absorción en estado sólido y se observa que dichos compuestos absorben en el intervalo de ultravioleta.

4. Conclusiones

Se obtuvieron 3 compuestos orgánicos de *adae*, *bimpi* y *mbb*, los cuales fueron caracterizados por análisis elemental y RMN de ^1H y ^{13}C en 1D y 2D. El ligante *adae* se utilizó para sintetizar dos nuevos compuestos de coordinación isoestructurales con los iones de Eu^{III} y Tb^{III} .



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

5. Agradecimientos

Se agradece el financiamiento a los proyectos (PAPIIT) - DGAPA IN222513 y a CONACyT 178851.

6. Referencias

- [1] Daniela Olea Román, (2011),” *Estudio de propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación con lantánidos y ligantes bencimidazólicos*”, UNAM.
- [2] Simon Cotton, (2006), “*Lanthanide and actinide Chemistry*”, Editorial Board, p (2-20)
- [3] W. O. Lin, A. P. Altoé, (1982)*Monatshefte für Chemie* 113, 101-109.
- [4] Q-Wang, H.Yan, W. S. Liu, M. Tar, (2010) *journal of fluorescence*, (20), 493-498.

Síntesis y caracterización de compuestos dinucleares de lantánidos o híbridos *d-f*, con el ligante tiabendazol y grupos puente

Leal Gómez Emilio; Castillo Blum Silvia E.

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Ciudad Universitaria

México D.F., C.P. 04510 Tel: 56223812;

e-mail: blum@unam.mx

Resumen

Se buscan sintetizar compuestos híbridos dinucleares *3d-4f*, utilizando los iones Sm^{III} , Eu^{III} , Gd^{III} , Tb^{III} y Dy^{III} y como segundo centro metálico al ion Zn^{II} , oxalato como ligante puente entre los centros metálicos y el 2-(4-tiazolil)bencimidazol ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$, **4tb**). Los compuestos obtenidos se caracterizaron en estado sólido utilizando técnicas analíticas y espectroscópicas como: análisis elemental, espectroscopía de FT-IR y de RMN de ^1H y ^{13}C .

1. Introducción

Los lantánidos son un grupo de 14 elementos de la tabla periódica de los elementos que pertenecen al bloque *f*, empezando por el La (número atómico 57), hasta el Lu (número atómico 71). La principal particularidad de los elementos de este grupo es que muchas de las propiedades físicas y químicas de los catorce elementos son muy similares, debido a la contracción lantánida, la cual causa una disminución en el radio atómico y iónico conforme aumenta el número atómico, debido a que los electrones de los orbitales *4f* se encuentran protegidos por los orbitales *5p* y *6s*. Este efecto afecta la naturaleza de los enlaces de coordinación que generan los iones lantánidos con los ligantes, haciéndolos de un carácter más iónico y deja que la geometría de los compuestos de coordinación sea definida por efectos estéricos de los ligantes y no por el campo cristalino. Una propiedad física importante en los lantánidos es la luminiscencia, debido a las transiciones *f-f*, sin embargo, cada lantánido tiene una longitud de onda emisiva característica [1].

Las propiedades luminiscentes de los iones lantánidos trivalentes han sido de mucho interés dentro de diversos grupos de investigación en química inorgánica debido al descubrimiento de una amplia gama de aplicaciones que va desde iluminación, láseres, telecomunicaciones, diagnósticos médicos, etc. Sin embargo, la luminiscencia es disminuida por diversos factores: las transiciones *f-f* son prohibidas por la regla de Laporte, complicando su estudio espectroscópico, desactivación de los estados excitados emisivos de los iones Ln^{III} por vías de relajación no radiativas, bajos rendimientos cuánticos, cortos tiempos de vida media, entre otros; por lo que la excitación directa de los iones del bloque *f* rara vez genera materiales altamente luminiscentes. Una solución a estos problemas, es el diseño y empleo de ligantes orgánicos

específicos, que actúen como cromóforos, siendo capaces de absorber la energía irradiada y posteriormente mediante un acoplamiento óptimo entre niveles energéticos excitados del ligante y los iones Ln^{III} llevar a cabo la transferencia de energía del cromóforo al centro metálico [2].

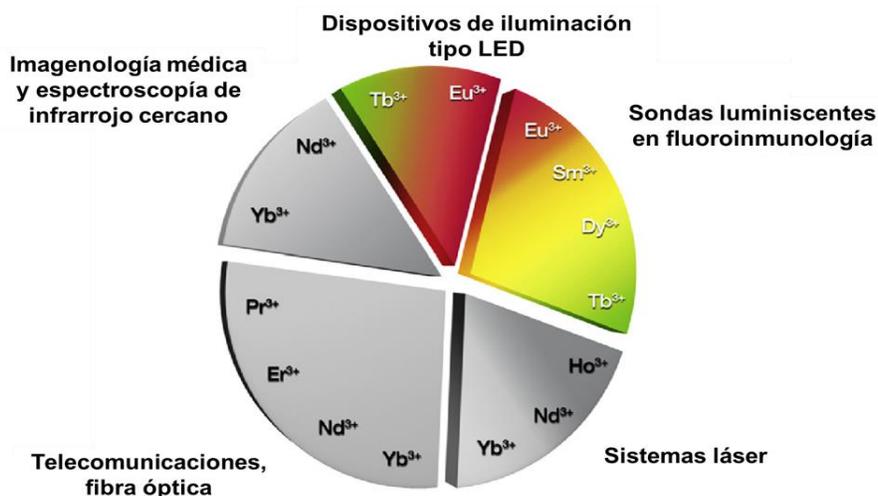


Figura 1. Aplicaciones más comunes de la luminiscencia de los lantánidos [3].

Recientemente se han empleado una gran variedad de grupos antena para modular la luminiscencia de los iones Ln^{III} , en particular, se han usado compuestos de coordinación con metales del bloque d , como donadores de energía en compuestos de coordinación híbridos $d-f$. Con la finalidad de modificar los estados excitados de los cromóforos y con ello conseguir un acoplamiento óptimo con los estados emisivos de los iones Ln^{III} ; también es importante estudiar cómo se modifican las propiedades fotoluminiscentes de los iones del bloque f al ir aumentando la nuclearidad de los compuestos y cambiando la naturaleza de los centros metálicos.

2. Sección experimental

2.1. Compuesto mononuclear de terbio(III) y 4tb

En un vaso de precipitados de 100 mL se disuelve 1 mmol de $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 15 mL de acetona y posteriormente se añade una disolución de acetona que contiene 2 mmol de 4tb, la mezcla de reacción se deja en agitación con calentamiento suave durante 12 h.

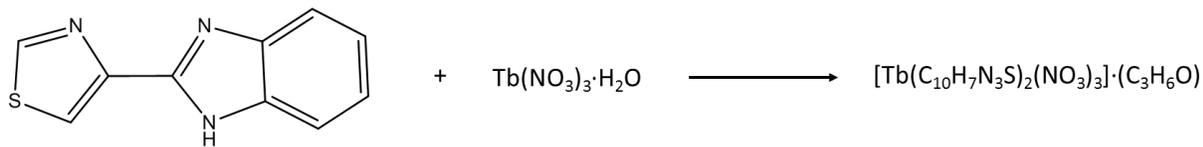


Tabla 1. Análisis elemental del compuesto con Tb^{III}.

Compuesto	%C (Calculado/Experimental)	%H (Calculado/Experimental)	%N (Calculado/Experimental)	%S (Calculado/Experimental)
1	34.59 / 34.40	2.52 / 2.28	15.78 / 15.30	8.03 / 7.68

2.2. Compuesto mononuclear de cinc(II) y 4tb

En un vaso de precipitados de 100 mL se disuelven 2 mmol de ZnCl₂ en 10mL de acetona, se adicionan 30 mL de una disolución de 4tb (2mmol) en acetona y la mezcla de reacción se deja en durante 4 hr en agitación constante y calentamiento moderado.

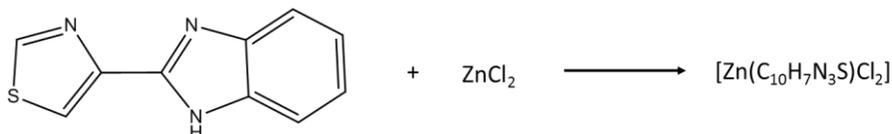


Tabla 2. Análisis elemental calculado y experimental para el compuesto con Zn^{II} (2).

Compuesto	%C (Calculado/Encontrado)	%H (Calculado/Encontrado)	%N (Calculado/Encontrado)	%S (Calculado/Encontrado)
2	35.58 / 36.14	2.09 / 1.77	12.45 / 12.70	9.49 / 8.63

2.3. Compuesto de cinc(II), 4tb y oxalato

Se disolvió 1 mmol de Na₂C₂O₄ en 30 mL de agua desionizada y agregaron 40 mL de una disolución metanólica de 4tb (1 mmol). Posteriormente se adicionó gota a gota una disolución de ZnCl₂ (1 mmol) en metanol y la mezcla de reacción se calienta y agita durante 4 horas.

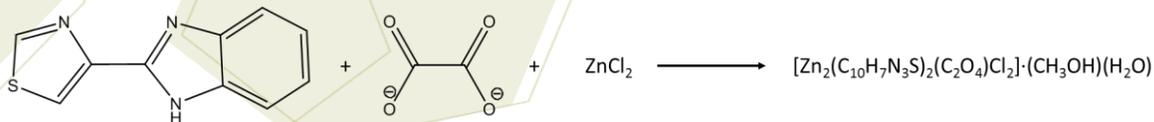


Tabla 3. Análisis elemental calculado y experimental para el compuesto dinuclear de cinc(II).

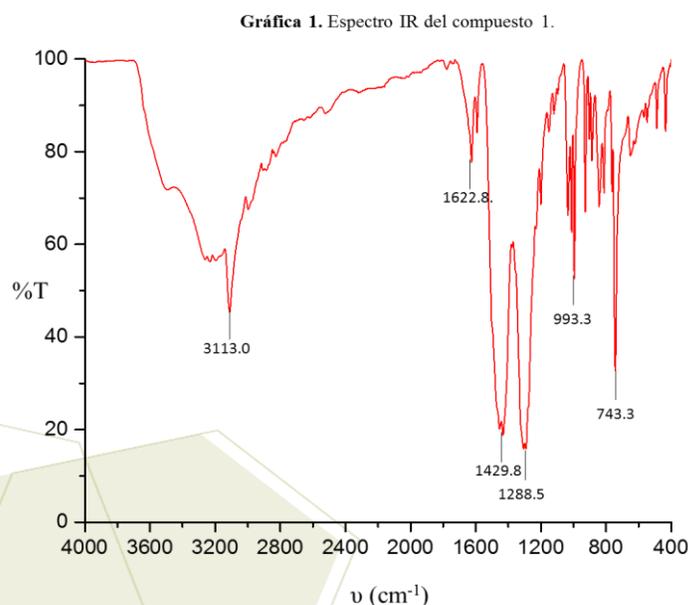
Compuesto	%C (Calculado/Encontrado)	%H (Calculado/Encontrado)	%N (Calculado/Encontrado)	%S (Calculado/Encontrado)
3	37.22 / 37.33	2.71 / 2.07	11.32 / 11.02	8.64 / 6.88

3. Resultados y discusión

La caracterización de los compuestos aislados se llevó a cabo mediante análisis elemental y espectroscopía de infrarojo. El espectro de IR del compuesto **1** muestra un desplazamiento hacia mayor energía en las principales vibraciones del tiabendazol libre, debido a que al coordinarse al Tb^{III} el equilibrio tautomérico del anillo imidazólico del 4tb se ha eliminado. En la Tabla 3 se muestran las principales vibraciones del compuesto frente al ligante libre [4]. Ver Gráfica 1.

Tabla 4. Vibraciones características del complejo **1**.

Vibración (cm ⁻¹)	ν N-H	ν C=N + C=C	δ N-H	δ C-H
4tb	3091	1579	1404	737
[Tb(NO ₃) ₃ (4tb) ₂]·C ₃ H ₆ O (1)	3113	1623	1430	743



Los compuestos muestran desplazamientos similares para las bandas vibracionales características del 4tb. En el caso del compuesto **3**, se observa un desplazamiento importante en la vibración C=O con respecto al oxalato libre, corroborando que se está llevando a cabo la coordinación hacia el Zn^{II}.

4. Conclusiones

Se sintetizaron 3 compuestos de coordinación mediante una reacción en dos pasos, los cuales fueron caracterizados mediante análisis elemental y espectroscopía de IR. Y serán utilizados en la síntesis de nuevos complejos de coordinación dinucleares heteronucleares *3d-4f*, con la finalidad de mejorar las propiedades ópticas de los iones Ln^{III}.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

5. Agradecimientos

Se agradece el financiamiento a los proyectos (PAPIIT) - DGAPA IN222513 y a CONACyT 178851.

6. Referencias

- [1] Hemmilä I., Laitala V., **2011**, *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, edHänninen . P., Härmä H., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 7, 361-380.
- [2] Martinus H.V. Werts, **2005**, *Making sense of lanthanide luminescence*, Science Progress, 88(2), 101-131.
- [3]L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini, E. Tondello. **Coordination Chemistry Reviews** 254, (2010), 487–505.
- [4] Olea Román D., **2011**, *Tesis de Maestría: “Estudio de propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación con lantánidos y ligantes bencimidazólicos.”*, UNAM, México.

Nuevas diazaborolidinas quirales derivadas de 1,4-dialquil-1,4-diazabutadienos

Rojas Sáenz, Héctor J.; Sánchez Ruíz, Sonia A.; Suárez Moreno, Galdina V.;

Flores Parra, Angelina*

Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional #2508, col. San Pedro Zacatenco, C.P 07360, México, D.F. México

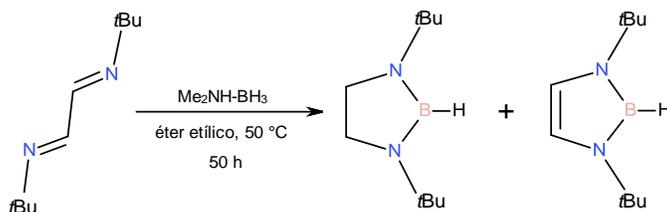
e-mail: aflores@cinvestav.mx

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de nuevas diazaborolidinas quirales con N-sustituyentes β -clorados y portadores de centros estereogénicos. Los heterociclos provienen de la reacción de los 1,4-di[(S) 1-clorobutan-2-il]diazabutadieno (**1**), el 1,4-di[(S,R)-1-cloro-1-fenilpropan-2-il]diazabutadieno (**2**), y el 1,4-di[(S)-metilbencil]diazabutadieno (**3**), con dos diferentes agentes reductores: uno ácido el $\text{BH}_3\text{-DMS}$ y otro básico el NaBH_4 . Las reacciones de reducción condujeron a las diazaborolidinas: 1,4-di[(S) 1-clorobutan-2-il]diazaborolidina (**4**), 1,4-di[(S,R) 1-cloro-1-fenilpropan-2-il]diazaborolidina (**5**), 1,4-di[(S) metilbencil]diazaborolidina (**6**) y a las 1,2-dietilendiaziridinas N- BH_3 derivadas de 1,2-di[(R) 2-etilaziridin-1-il]etano (**7**) y el 1,2-di[(R,R) 2-fenil-3-metilaziridin-1-il]etano (**8**). La reacción de las diiminas **1** y **2** con tres equivalentes de $\text{BH}_3\text{-DMS}$ da las diaminas N- BH_3 derivadas de 1,2-di{(2R) 2-etilaziridin-1-il}-1,2-diazaetileno (**9**) y 1,2-bis[(2S,3R)-2-metil-3-fenilaziridin-1-il]-1,2-diazaetileno (**10**). Los nuevos compuestos se caracterizaron por RMN de ^1H , ^{13}C y ^{11}B , análisis elemental, IR y TOF. También se calcularon las estructuras de mínima energía de los productos de reacción por el método DFT.

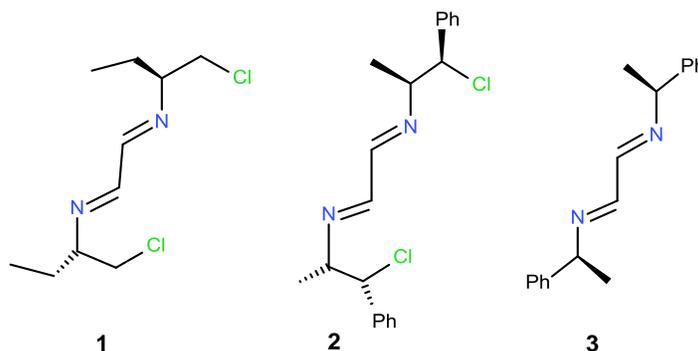
1. Introducción

El uso de los organoborohidruros quirales en la reducción de grupos carbonilos permite reacciones regio y estereoselectivas, con altos rendimientos [1]. Es conocido que los 1,4-diazabutadienos reaccionan con hidruros de boro por adición en los dobles enlaces conjugados para formar borolidinas [2,6-9]. En la literatura se menciona que la reducción de la 1,4-diterbutil-1,4-diazabutadienos con $\text{BH}_3\text{-NHMe}_2$ a 50°C no es selectiva y conduce a la mezcla de borolidina y borolina en una relación 4:1, [3] Esquema 1. En estas reacciones de reducción, el control de los productos es difícil pues depende de la naturaleza de los N-sustituyentes y de las condiciones de reacción.



Esquema 1. Productos de reacción de 1,4-diazabutadienos con $\text{H}_3\text{B-THF}$.

Nuestro interés en este tema es la síntesis de nuevos borohidruros a partir de la reducción de diiminas, aquí presentamos los resultados de la reducción de los 1,4-di{(S) 1-clorobutan-2-il}-1,4-diazabutadieno (**1**), 1,4-di{(S,R) 1-cloro-1-fenilpropan-2-il}-1,4-diazabutadieno (**2**) y 1,4-di{(S) metilbencil}-1,4-diazabutadieno (**3**) con $BH_3 \cdot DMS$ en THF y con $NaBH_4$ en MeOH, Esquema 2.



Esquema 2. 1,4-Diazabutadienos 1-3.

2. Sección experimental

2.1. Procedimiento general de la reducción de los [1,4]-diazabutadienos 1-3 con $BH_3 \cdot DMS$.

La síntesis de los 1,4- diazabutadienos **1-3** se hizo siguiendo el procedimiento reportado [4]. La reacción equimolar de 1,4-diimina con $BH_3 \cdot DMS$ en THF a temperatura ambiente da la diazaborolidina. Los espectros de IR (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$) de **4-6** muestran bandas en 2526 (B-H) y 1490 (B-N). El compuesto **4** es un líquido viscoso (96%). NMR de ^{11}B (270 MHz, 25°C, CH_2Cl_2) δ (ppm): +27.8 (d, $^1J(^{11}B, ^1H)$ 122.3 Hz). TOF(+), m/z calculado para $[C_{10}H_{24}N_2BCl_2]$ 253.1409, experimental 253.1404 uma. El compuesto **5** es un sólido amarillo (96%, pf 145°C). NMR de ^{11}B (270 MHz, 25°C, CH_2Cl_2) δ (ppm): +27.7 (sa). TOF(+), m/z calculado para $[C_{20}H_{28}BCl_2N_2]$ 377.1707, experimental 377.1722 uma. El compuesto **6** es un líquido viscoso (93%). ^{11}B (270 MHz, 25°C, CH_2Cl_2) δ (ppm): +26.2 (sa). TOF(+), m/z calculado para $[C_{10}H_{21}N_2BCl_2]$ 251.1253, experimental 251.1037 uma.

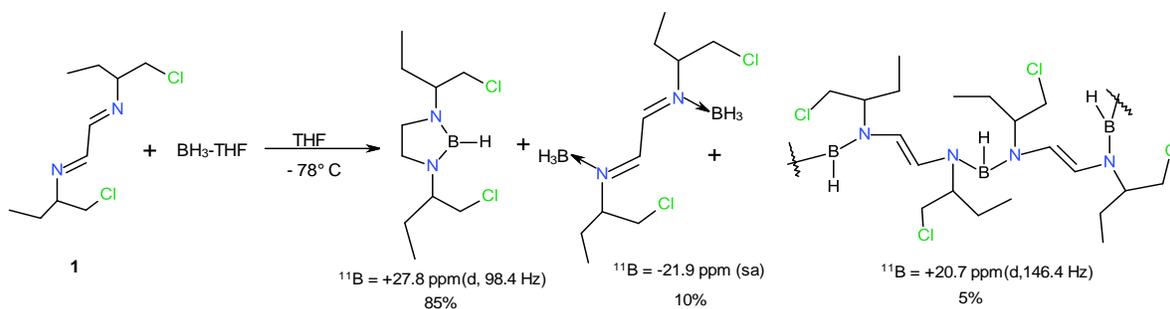
2.2. *Procedimiento general de la reducción de los [1,4]-diazabutadienos 1-2 con exceso de $BH_3 \cdot DMS$.* Las reacciones se hicieron como se ha descrito anteriormente, con un exceso de $BH_3 \cdot DMS$ en THF. Después de una extracción ácida, las diaminas se extraen con CH_2Cl_2 . El compuesto **7** es un líquido viscoso. IR (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$) 1428 (C-N), 1359 (C-C), 782 (C-Cl). TOF(+), m/z calculado para $[C_{20}H_{27}N_2Cl_2]$ 253.1409, experimental 253.1404 uma. Compuesto **8** es un líquido viscoso. IR (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$) 1436 (C-N), 1362 (C-C), 782 (C-Cl). TOF(+), m/z calculado para $[C_{20}H_{27}N_2Cl_2]$ 365.1545; experimental 365.1551 uma.

2.3. *Procedimiento general de la reducción de los [1,4]-diazabutadienos 1 y 2 con $NaBH_4$.* La reacción de las diiminas **1** y **2** con 2.5 equivalentes de $NaBH_4$ en MeOH, a temperatura ambiente, la extracción con agua condujo a las 1,2-etilendiaziridinas **9** y **10**. El compuesto **9** es un líquido café (75%). TOF(+), m/z (uma): calculado para $[C_{20}H_{25}N_2]^+$ 169.1699; exp. 169.1702. El compuesto **10** es un líquido café (80%). TOF(+), m/z(uma): calculado para $[C_{20}H_{25}N_2]^+$ 293.2012; exp. 293.2013.

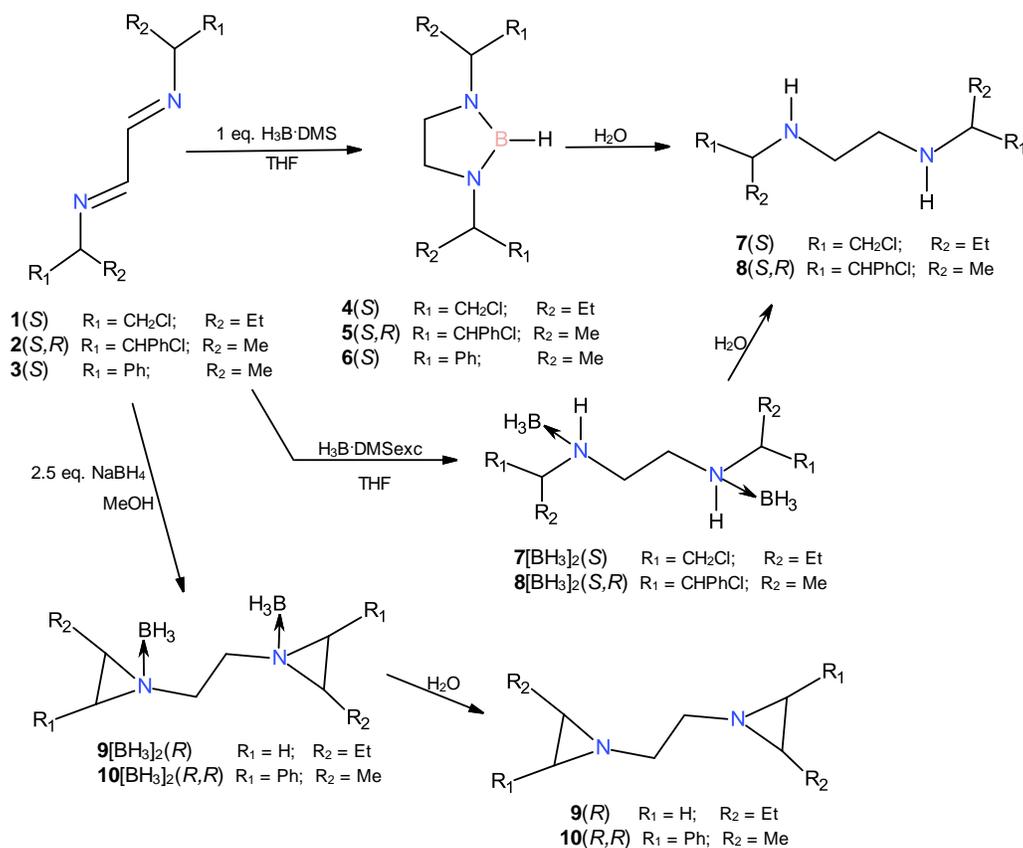
2.4. *Detalles de los cálculos.* Las estructuras de mínima energía de las diazaborolidinas **4** y **5** y de los aductos N-BH₃ de las diiminas **1** y **2** se calcularon por DFT con el funcional híbrido B3LYP y la base 6-311+G*. En cada caso, se analizaron las frecuencias vibracionales para verificar que las geometrías obtenidas correspondían a un mínimo.

3. Resultados y discusión

La reducción de la diimina **1** con dos equivalentes de BH₃·THF a -78 °C conduce a una mezcla de borolidina **4** (80%), el diaducto de la diimina (10%) y una pequeña señal ancha que indica la formación de un polímero BH (5%), Esquema 3. El espectro de RMN de ¹¹B muestra tres señales: una doble en +27.8 ppm {¹J(¹H,¹¹B) = 98.4 Hz} para la borolidina **4**. [2,3] Una señal ancha en -21.9 ppm característica de un aducto N-BH₃, y una señal doble en +20.7 ppm {¹J(¹H,¹¹B) = 146.4 Hz}. En el espectro de ¹³C se ve la desaparición de la señal del carbono imínico (δ¹³C 1662.3 ppm) y la aparición de una señal para el grupo N-CH₂ (δ¹³C 45.6 ppm).



Esquema 3. Productos de la reacción del compuesto **1** con BH₃·THF a baja temperatura.



Esquema 3. Reacciones de reducción de los 1,4-diazabutadienos **1-3**.

La reacción equimolar de las diiminas **1** y **2** con BH₃-DMS da únicamente las diazaborolidinas **4-6** mientras que las reacciones en exceso de este reactivo dan las diaminas N-BH₃ [δ , -17.8 ppm (sa)]. La reducción de **1** y **2** con 2.5 equivalentes de NaBH₄ y extracción con CH₂Cl₂ conduce a las 1,2-etilendiaziridinas N-BH₃, **9** y **10**. Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C de los compuestos **4-6** ya no muestran las señales atribuidas al protón y al carbono imínico. Se observan nuevas señales para los metilenos del heterociclo en ¹³C 45.1 y en ¹H 2.8 ppm. La hidrólisis ácida de las diazaborolidinas genera etilendiaminas ópticamente activas de gran importancia como ligantes en química de coordinación. Las reacciones son cuantitativas.

Los nuevos compuestos son líquidos y se caracterizaron por diferentes técnicas espectroscópicas: RMN de ¹H, ¹³C y ¹¹B, análisis elemental, IR y TOF.

3.1. Cálculos DFT B3LYP/6-311+G* de **4-6** y los monoadductos N-BH₃ de las diiminas **1** y **2**.

Se hicieron cálculos para visualizar las conformaciones más estables de las diazaborolidinas **4-6**. Las estructuras de mínima energía de **4** y **5** muestran la conformación de los sustituyentes, en la que los átomos de cloro se orientan en posiciones opuestas, esta orientación hace que los protones base del cloro de los N-sustituyentes se encuentren dirigidos hacia el hidruro presentando interacciones estabilizantes H^δ---

$H^{\delta+}$ de 2.16 Å (4) y 2.41 Å (5). Se observa que el anillo no es plano, como es esperado para un sistema saturado, Figura 1.

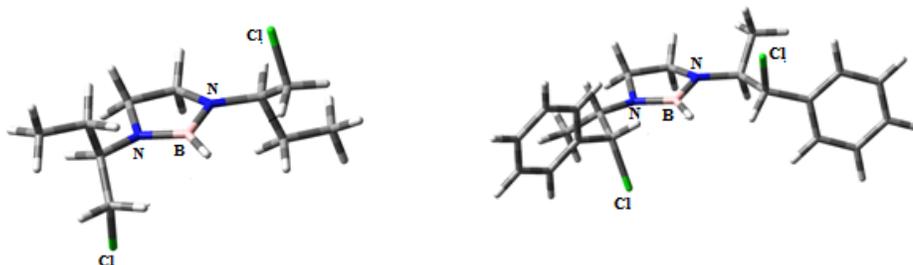


Figura 1. Estructuras de mínima energía de las diazaborolidinas 4 y 5.

En la diazaborolidina 6 se observa que los sustituyentes metilbencilos se encuentran alternados y los protones bencílicos están dirigidos hacia los hidruros [$H^{\delta-} \cdots H^{\delta+}$ de 2.59 Å], Figura 2.

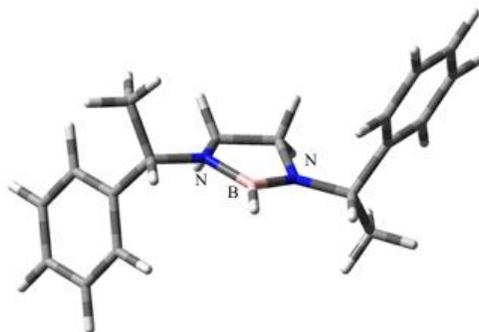


Figura 2. Estructura de mínima energía de la diazaborolidina 6.

El mapa de potencial electrostático de las diazaborolidinas 4 y 5 muestran que las zonas de mayor densidad electrónica son los átomos de cloro, mientras que en el mapa de 6 se observa las zonas de interacción $H^{\delta+} \cdots H^{\delta-}$, Figura 3. Los hidruros presentan mayor densidad electrónica que los protones.

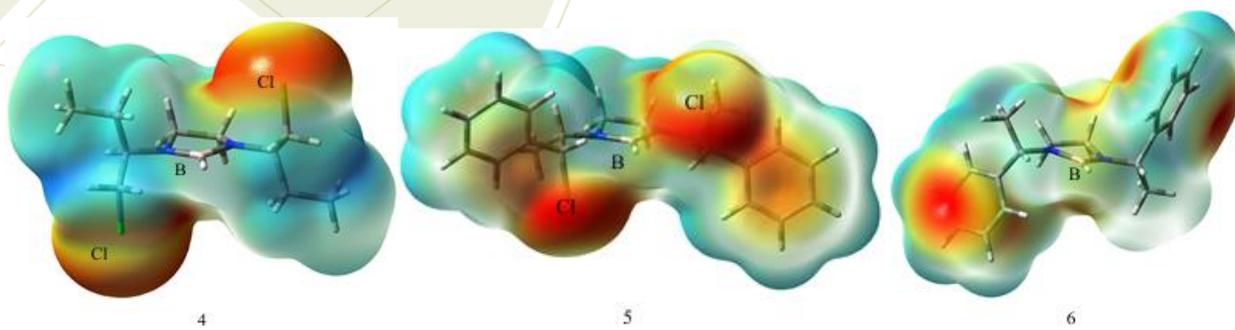


Figura 3. Mapa de potencial electrostático de las diazaborolidinas 4-6.

El cálculo de las estructuras de mínima energía de los compuestos monocoordinados **1**(BH₃) y **2**(BH₃) permitió establecer que la diazaborolidina **4** y **5** son más estables, por 220 y 194 kJ mol⁻¹ respectivamente, razón por la cual los monoadductos no pudieron ser aislados.

El mapa de potencial electrostático de los aductos **1**(BH₃) y **2**(BH₃) permite analizar la distribución electrónica. En los dos aductos, el nitrógeno coordinado atrae la densidad electrónica. Por el lado del doble enlace conjugado, la densidad también se modifica activándolo para un ataque nucleofílico de los hidruros, Figura 4.

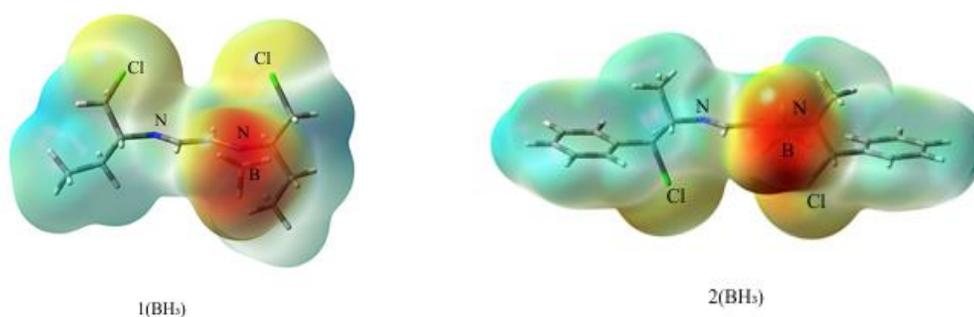


Figura 4. Mapa de potencial electrostático de las monoadductos de diiminas, **1**(BH₃) y **2**(BH₃).

4. Conclusiones

Se obtuvieron nuevos compuestos las tres diazaborolidinas **4-6** dos diaminas quirales **7** y **8** y dos etilendiaziridinas **9** y **10**. La síntesis es de gran interés en la química heterocíclica ya que las reacciones son selectivas y con buenos rendimientos.

La reacción de las diiminas con BH₃·DMS genera diazaborolidinas mientras que un reductor básico como el NaBH₄ elimina el cloro y cierra la cadena propílica para dar las etilendiaziridinas. El carbono 2 se invierte. La hidrólisis ácida de las diazaborolidinas genera etilendiaminas. Los nuevos compuestos son enantioméricamente puros y por lo tanto de interés en síntesis asimétrica y en química de coordinación.

Los cálculos permitieron estudiar la conformación del anillo y de los N-sustituyentes en las diazaborolidinas. Se observaron interacciones estabilizantes H⁺-H⁻ intramoleculares .

5. Agradecimientos

A Conacyt por la beca posdoctoral de GVSM.

6. Referencias

- [1] Gaylord, N. G, **1956**, *Reduction with Complex Metal Hydrides*, Interscience New York
- [2] Weber, L., *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 1-31.
- [3] Weber, L., *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 215, 39-77.
- [4] Rojas-Saenz, H. J., *New J. Chem.* **2014**, 38, 391-405.
- [5] Suarez-Moreno, G. V., *Tesis de Licenciatura*, **2003**, México
- [6] Equey, O.; Alexakis, A., *Tetrahedron: asymmetry* **2004**, 15, 1069
- [7] Tlahuext, H., Contreras, R., *Tetrahedron: asymmetry* **1992**, 3, 727
- [8] Tlahuext, H., Contreras, R., *Tetrahedron: asymmetry* **1992**, 3, 1145
- [9] Cruz, A., Geniz, E., Contreras, R., *Tetrahedron: asymmetry* **1998**, 9, 3991



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Estudio de compuestos de bencilsulfonamidas y reactivos de fosforo derivados de la trifenilfosfina

Ramírez-Cortez, Josefina; Vásquez-Badillo, Aurora; Contreras, Rosalinda; Flores-Parra, Angelina*

Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados. Av. Instituto Politécnico Nacional. N° 2508. Colonia San Pedro Zacatenco. C.P. 0736. D.F. México.

e-mail: aflores@pcinvestav.mx.

Resumen

Las sulfonamidas y sus complejos metálicos son importantes por sus uso como catalizadores [1] y por su aplicación en la industria farmacéutica [2]. Los derivados de sulfonamidas y metales de transición, pueden interaccionar de modo mono- o bidentado por coordinación de los átomos de nitrógeno y/o de oxígeno. Mientras que, los átomos metálicos del grupo I y II generalmente interaccionan a través de los oxígenos adoptando estructuras cíclicas de ocho miembros del tipo [OSOLiOSOM] o [OSNLiOSNM] [3]. Existen pocos reportes de la coordinación de los grupos N-H-sulfonamídicos a metales del bloque *p* [4]. Los enlaces N-M (M = metal del bloque *p*) son lábiles y permiten establecer equilibrios en los que el enlace se deslocaliza con dobles enlaces S=O de la sulfona; por lo que la naturaleza del sustituyente R del grupo sulfonamida juega un papel importante. En este trabajo se presentarán y analizarán los productos de reacción de la bencilsulfonamida, y de la (S) metilbenciltosilamida con el yoduro de trifenilmetilfosfonio (Ph₃MePI) y con la clorodifenilfosfina (ClPh₂P). La caracterización de los nuevos compuestos se hizo por RMN de ¹H, ¹³C, ³¹P, experimentos en dos dimensiones e IR. También se discutirá la reacción de estos ligantes con LiBH₄.

Introducción

Las sulfonamidas se preparan de aminas y cloruro de sulfonilo [5]. Estos compuestos pueden coordinarse en forma bidentada a iones metálicos debido a que sus electrones pueden ser deslocalizados entre los átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno. Las sulfonamidas se preparan por ataque nucleofílico de amoníaco o de aminas (primarias o secundarias) al cloruro de sulfonilo en presencia de una base y/o de un catalizador [6,7] Figura 1.

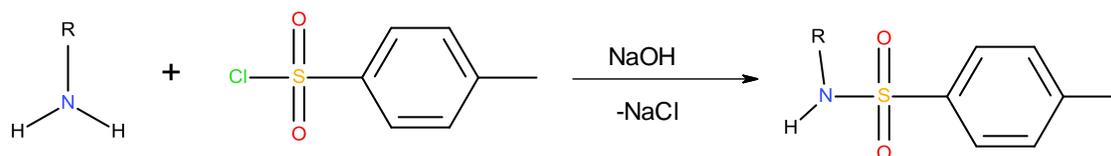


Figura 1. Síntesis de sulfonamidas.

En las sulfonamidas y carboxiamidas el nitrógeno no es una base de Lewis debido a la deslocalización del par libre de electrones Figura 2. En estas amidas el efecto electrotractor del grupo arilsulfónico confiere mayor acidez al protón sulfonamídico (H-NSO₂) en comparación con el protón (H-C=O) carboxiamídico [7].

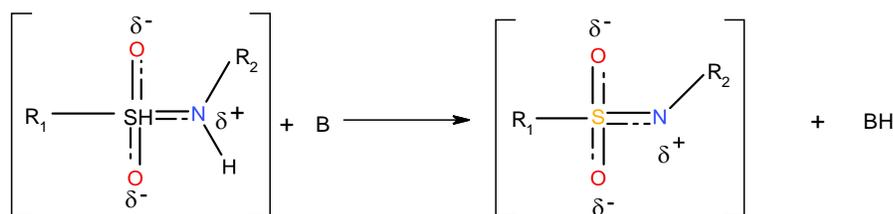


Figura 2. Desprotonación del protón sulfonamídico.

Nuestro grupo de investigación ha explorado la química de las carboxisulfonamidas ópticamente activas [8], portadoras de protones de diferente acidez, por ejemplo los protones sulfonamídico (SO₂NH) y carboxílico (COOH), o amídico (CONH) susceptibles a la desprotonación. En particular, las carboxisulfonamidas son de gran importancia como ligantes en química de coordinación, debido a que poseen átomos de oxígeno donadores de electrones que pueden enlazarse a iones metálicos del grupo *p* y formar compuestos de coordinación. Debido a lo anterior, nos interesó conocer la acidez de las sulfonamidas cuando los grupos (COOH y CONH) no están presentes, su estudio permitió determinar la capacidad de estas especies para formar aniones que se coordinen a metales del grupo principal.

2. Sección experimental

2.1. *Síntesis de la benciltosilamida (1) y la (R) metilbenciltosilamida (2).* Se obtienen de una reacción equimolar del cloruro de tosilo con la bencilamina (ó la (R) metilbencilamina) en medio básico (NaOH, 1 N). Los derivados **1** y **2** son sólidos blancos que se purifican por cristalización de hexano y cloruro de metileno. Los cristales tienen puntos de fusión de 110-112 y 90-92 °C, respectivamente. TOF (+), *m/z* (uma) calculado para (C₁₄H₁₅NO₂S+H)⁺, 262.0901; encontrado: 262.0896 (**1**) y para (C₁₅H₁₆NO₂S): 274.0901; encontrado: 274.0913 (**2**). Los experimentos con las amidas de **1** y **2** se realizaron en atmósfera de nitrógeno, los disolventes se secaron y se manejaron en condiciones anhidras.

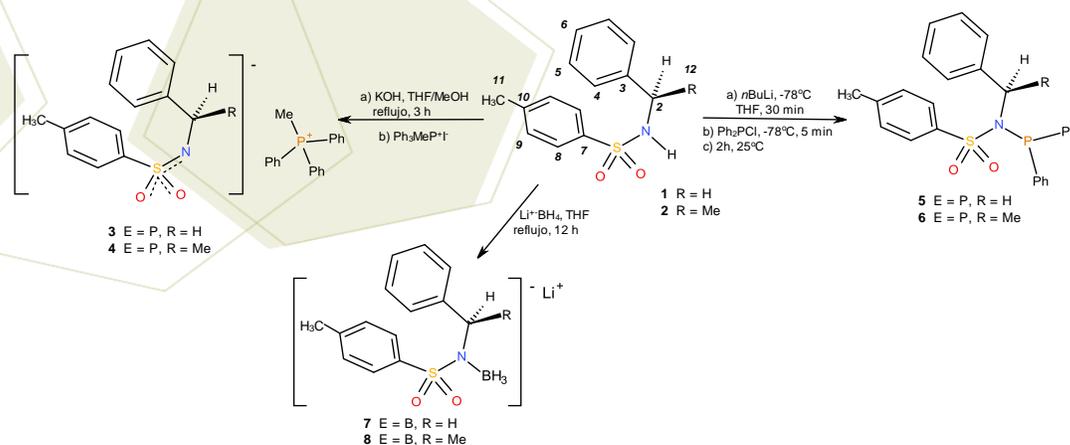
2.2. *Síntesis del metiltrifenilfosfonio de benciltosilazanido 3* y el (*R*) metiltrifenilfosfonio de metil benciltosilazanido **4**. se obtienen de la reacción equimolar de la amida **1** ó **2** con KOH a reflujo de THF durante 3 h seguida de la adición de yoduro de trifenilmetilfosfonio. Los fosfonios **3** y **4** son líquidos viscosos. RMN ³¹P (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): +31.6 (**3**) y +31.4 (**4**). TOF (-), m/z (uma) calculado para (C₁₄H₁₄NO₂S)⁻, 260.7545; encontrado: 260.0754 (**3**).

2.3. *Síntesis del N-bencil-N-trifenilfosfaniltosilamida 5* y el (*R*) N-metilbencil-N-trifenilfosfaniltosil-amida **6**. Se obtiene de una reacción equimolar de **1** ó **2** con *n*BuLi (2M) en THF, a -78°C durante 30 min, seguida de la adición de PPh₂Cl. Los compuestos **5** y **6** son sólidos blancos (pf 40 °C (**5**) y 44-47 °C (**6**)). RMN ³¹P (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): +59.4 (**5**) y +43.9 (**6**). TOF (+), m/z (uma) calculado para (C₂₆H₂₄NO₂SP+H)⁺, 446.1343; encontrado: 446.1340 (**5**). Y para el compuesto (**6**): (C₂₇H₂₆NO₂SP+H)⁺, calculado: 460.1500, encontrado: 460.1491.

2.4. *Síntesis del [benciltosilamino]borano 7* y el {(*R*) metilbencil}tosilamino}borano **8**. Se obtiene de una reacción equimolar de **1** ó **2** y LiBH₄ suspendido en THF. Los compuestos **7** y **8** son sólidos blancos [pf 73-74 °C (**7**) y 120-122 °C (**8**)]. RMN ¹¹B (400 MHz, C₇D₉), δ (ppm): -6.23 (**7**) y -23.1 (**8**). Análisis calc. para [C₁₄H₁₇NO₂SBLi]: C, 59.82; H, 6.10; N, 4.98. Encontrado: C, 59.63; H, 6.47; N, 4.54. TOF(-), m/z (uma): calculado para (C₁₄H₁₄NO₂S)⁻, 260.0745, encontrado: 260.0752 (**7**) y para el compuesto **8**: TOF (-), m/z (uma): calculado para (C₁₅H₁₉NO₂SB)⁻, 288.1235, encontrado: 288.1237.

3. Resultados y discusión.

Nos interesa estudiar las N-H-sulfonamidas **1** y **2** para formar enlaces N-E (E = P ó B). La síntesis de las amidas **1** y **2** se obtiene por reacción de la amina correspondiente con cloruro de tosilato. Las sulfonamidas **1** y **2** reaccionan con el yoduro de trifenilmetilfosfonio para formar las sales **3** y **4**, mientras que en presencia de LiBH₄ dan los aductos N-BH₃ **7** y **8**, Esquema 1. Para sintetizar las fosfamidas **5** y **6** se partió de los tosilamiduros derivados de **1** y **2**. Todas las reacciones se optimizaron y los productos se obtuvieron en buenos rendimientos.



Esquema 1. Preparación de los compuestos 3-8.

3.1. Análisis por RMN de ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{11}B de los compuestos 3-8.

3.1.1. *Sales de trifenilmetilfosfonio 3 y 4.* La RMN de ^1H de los compuestos **3** y **4** muestra la desprotonación del N-H. En los espectros de ^{31}P de **3** y **4** se observa una señal en +31.6 (**3**) y +31.4 ppm (**4**) que corresponde al catión metiltrifenilfosfonio. En el espectro de protón de la sal **3**, la señal del N-H en el compuesto **1** [$\delta = 5.02$ ppm (t)] desaparece y la señal triple para H2 se mueve a 3.86 ppm (s), mientras que en el espectro del compuesto **4**, el protón H2 aparece en 4.35 ppm como una señal cuádruple. En el espectro de ^{13}C del compuesto **3**, los carbonos C1, C3 (141.1 ppm), C7 (14.5 ppm) aparecen desplazados 4 ppm a frecuencias altas, respecto a **1**, y C2 se encuentra en 48.3 ppm. En el compuesto **4**, las señales de resonancia de ^{13}C no se ven afectadas por la formación de la sal, respecto al compuesto **2**.

3.1.2. *Derivados fosfanilamidas 5 y 6.* En los espectros de resonancia de ^{31}P (CDCl_3) de los compuestos **5** y **6** se observa una señal en +59.4 ppm (**5**) y +43.9 ppm (**6**) características para compuestos N-PPh₂ ($\delta = +33.9$ ppm, [9]). La formación del enlace N-P también se establece por las constantes de acoplamiento $^n\text{J}[^{13}\text{C}-^{31}\text{P}]$. Las señales por resonancia de ^{13}C de C2 (57.9 ppm) y la de C12 aparecen como dobletes con constantes $^1\text{J}[^{13}\text{C}-^{31}\text{P}]$ de 25.5 Hz y $^2\text{J}[^{13}\text{C}-^{31}\text{P}]$ de 12.0 Hz, respectivamente. En el caso del compuesto **6**, la señal de C2 no se acopla al fósforo y aparece como una señal sencilla en 52.2 ppm.

3.1.3. *Botohidruros de litio 7 y 8.* Para los compuestos **7** y **8**, en el análisis por IR(KBr) no se observa la banda del NH y aparece una nueva banda en 2234 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace B-H. El espectro de resonancia de ^{11}B (C_7D_7) del compuesto **8** aparece una señal con desplazamiento (-23.1 ppm) similar al reportado para el aducto 1-BH₃-1-metil-3-trimetilsilano-4,5-dihidroimidazol ($\delta = -21.9$ ppm), 2-BH₃-sotiazol ($\delta = -15.4$ ppm)[10] ó la 1-BH₃-3-metil-imidazol ($\delta = -18.8$ ppm), en CH_2Cl_2 . Lo anterior indica que la carga se deslocaliza en el grupo sulfonamida y el borano se une al átomo de nitrógeno. En los espectros de protón de los compuestos **7** y **8** desaparece el acoplamiento de los protones H2 con el N-H y aparecen como señales simples en 4.20 ppm (**7**) y en una señal cuádruple en 5.12 ppm. Mientras que en el espectro de ^{13}C se desplazan a 53.5 ppm (**7**) y a 55.3 ppm (**8**).

4. Conclusiones

Las sulfonamidas N-H permitieron preparar tres diferentes tipos de compuestos con el enlace N-P y N-B así como la sal de trifenilmetilfosfonio. Los nuevos compuestos son estables en condiciones anhidras. Los enlaces N-E son frágiles y sensibles a la humedad. Para la identificación de los compuestos, los datos de desplazamiento de los espectros de ^{31}P , ^{11}B y ^{13}C y las constantes de acoplamiento $^n\text{J}[^{13}\text{C}-^{31}\text{P}]$, resultaron indispensables. Los aductos de boro ópticamente activos podrían tener interés como reductores quirales.

5. Agradecimientos

Al Q. Víctor González Díaz por la ayuda en la obtención de espectros de RMN.

6. Referencias

- [1] Schwarz, A. D. Chu, Z. Mountford, P. *Organometallics*. **2010**, 29, 5, 1246 -1260.
- [2] Nishimori, I. Minakuch, T. Vullo, D. Scozzafava, A. Supuran, C. T. *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, 19, 5023 - 5030.
- [3] a). Warr R. J, Westra A. N, Bell K. J, Chartres. J, Ellis. R, Tong. C, Simmance. T. G, Gadzhieva. A, Blake, A. J, Tasker, P. A, Schröder. M. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 19, 4836 - 4850. C.S. b) Blais. P, Brask. J. K, Chivers. T, Schatte. G. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2, 384 - 388.
- [4] Zhao, J, Song, H, Cui, C. *Organometallics*. **2007**, 26, 8, 1947 – 1954.
- [5] Zhijian, C. R. Larock. *J Org.Chem.* **2006**, 71, 3198-3209.
- [6] Joong-Gon, K, J. Doo. Ok. *Synlett*. **2007**, 16, 2501-2504.
- [7] Cohen, T. Bennett, D. A. Mura, A. J. *J Org.Chem.* **1976**, 41, 2507-2508.
- [8] Duarte, M. A. Tesis de Doctorado Departamento de Química-Cinvestav, **2014**.
- [9] Patureau, F. W^a, Kuil, M. Sandee, A. J^{a,b} and Reek. N. H. J^{a*}. *Angewandte Chemie*. **2008**, S1-S22.
- [10] Schwerthöfter, T. Tesis, University of München, **1974**.

Síntesis y caracterización de carboxilatos de estaño derivados del ácido 2-fenil-2-(*p*-tosilsulfonamida)-acético

Ramos-García Iris; Duarte-Hernández Angélica; Contreras Rosalinda; Flores-Parra Angelina*

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2608, San Pedro Zacatenco, Del. Gustavo A. Madero, C. P 07360, México, D.F.

e-mail: aflores@cinvestav.mx

Resumen

Se discutirá la síntesis y la estructura de ocho nuevos estanoxanos. Los nuevos compuestos se sintetizaron de las reacciones del ácido 2-fenil-2-(*p*-tosilsulfonamida)acético con haluros de estaño R_nSnCl_{4-n} ($n = 2, 3$; $R = Me$ o Ph) y con el óxido $nBu_2Sn=O$. Las nuevas moléculas se estudiaron en solución por RMN de 1H , ^{13}C y ^{119}Sn y espectrometría de masas de alta resolución TOF y en estado sólido por IR y en cuatro casos por difracción de rayos-X.

1. Introducción

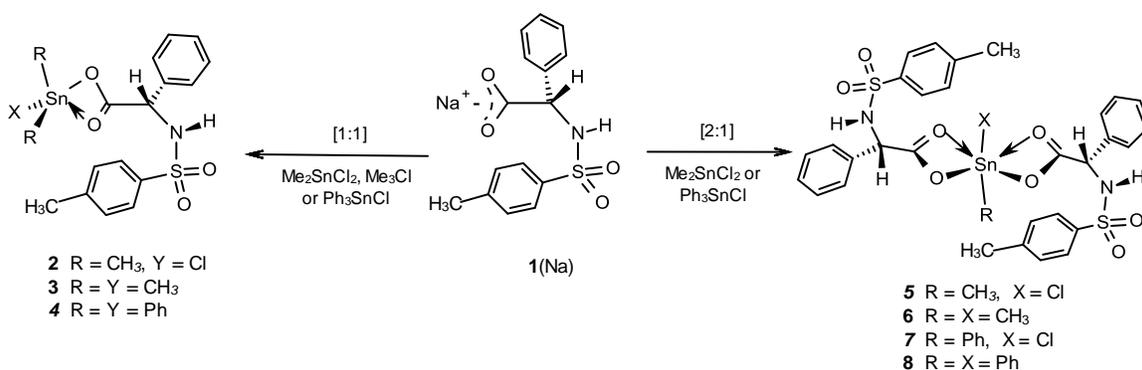
Los organoestanoxanos derivados de carboxilatos son de gran interés por su diversidad estructural [1], su uso como reactivos o catalizadores en química orgánica [2] y por su posible actividad biológica [3]. El ácido 2-fenil-2-(*p*-tosilsulfonamida)acético (**1**) es un ligante polifuncional, quiral y con dos protones lábiles [$-CO_2H$ y $-N(H)Ts$]. Su estructura puede conducir a diferentes productos al reaccionar con los compuestos de estaño.

2. Sección experimental

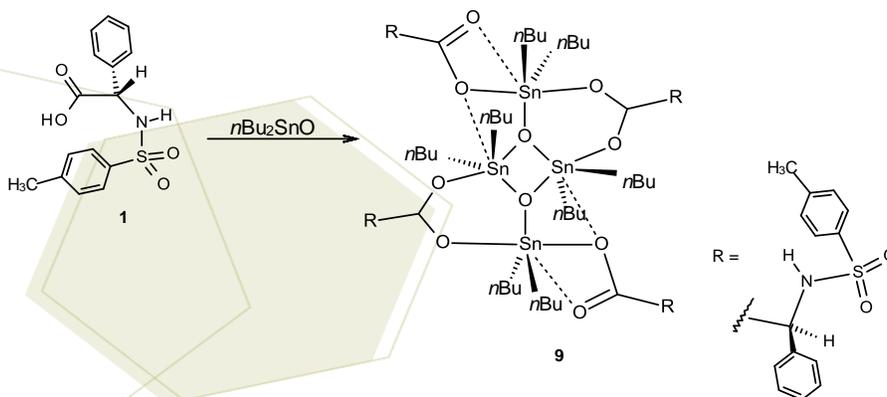
Los estanoxanos **2-4** se obtuvieron de reacciones equimoleculares del carboxilato de sodio del ligante **1**(Na) con $SnMe_3Cl$, $SnMe_2Cl$ y $SnPh_3Cl$ en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente y condiciones anhidras. Esquema 1. Los compuestos **2-4** son sólidos blancos, sensibles a la humedad. La cristalización del compuesto **3** en CH_2Cl_2 y en THF dio dos estructuras isomorfas que se estudiaron por difracción de rayos-X. Los estanoxanos **5-8** se obtienen de reacciones de dos equivalentes del ligante con uno del reactivo de estaño $SnMe_3Cl$, $SnMe_2Cl_2$, $SnPh_3Cl$ y $SnPh_2Cl_2$ en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente. Los compuestos **5-8** son sólidos amarillos sensibles a la humedad. El compuesto **8** cristalizó de piridina y su estructura se determinó por rayos-X. El compuesto **9** se preparó por una reacción de nBu_2SnO con el ligante **1** en tolueno. El compuesto **9** es un sólido blanco que cristalizó de CH_2Cl_2 y su estructura se determinó por rayos-X.

3. Resultados y discusión

Los compuestos **2-4** presentan señales en los espectros de ^{119}Sn características de carboxilatos de trialkilestano [4], {+116 ppm (**2**), +146 (**3**) y -88 ppm (**4**)}; mientras que las señales de los dicarboxilatos **5-8** son características de átomos de estaño hexacoordinados {-170 ppm (**5**), -102 (**6**), -154 (**7**) y -147 ppm (**8**)}. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de los compuestos **2-9** presentan pocos cambios con respecto a los del compuesto **1**. En el espectro de ^1H de **2-9** se observa que la señal del N-H se desplaza de 8.65 ppm (**1**) a 5.96-5.74 ppm, mientras que en los espectros de ^{13}C , el C1 se desplaza de 171 (**1**) a 177 ppm (**2** y **5**) ó a 174 (**3**, **6**, **7** y **8**) y hasta 199 ppm (**9**).



Esquema 1. Síntesis de los compuestos **2-8**.



Esquema 2. Síntesis del estannoxano **9**.

La gran sensibilidad a la humedad de los compuestos **2-9** hizo difícil su análisis por masas de alta resolución. Los iones moleculares se observaron por el modo negativo TOF(-): **2** {487.9749 uma}, **4** {959.1476}, **5** {777.0157}, **6** {757.0704}, **7** {840.0391}, **8** {881.1001} y **9** {841.1649 uma} y por el modo positivo {TOF(+)}, el compuesto **3** {470.0445 uma}. En el IR (KBr), se observan en todos los compuestos, las bandas del enlace N-H entre 3355 y 3232 cm^{-1} y las dos bandas de la sulfonamida S=O en el rango de

1347 a 1316 cm^{-1} y entre 1169 y 1157 cm^{-1} , la poca variación de estas últimas con respecto a las del ligante **1** indica que el grupo SO_2 no interacciona con el estaño. Las bandas de estiramiento del grupo CO_2 reflejan el intercambio del protón ácido por el de estaño, se mueven a frecuencias bajas ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$). Las bandas de $\nu[\text{COO}]_a$ aparecen entre 1691 y 1593 cm^{-1} y $\nu[\text{COO}]_s$ entre 1458 y 1326 cm^{-1} . También se observaron las vibraciones de los enlaces Sn-O en 546 y Sn-C en 422 cm^{-1} .

3.1. Estructuras cristalinas de los compuestos **3**, **8** y **9**.

Compuesto **3**. Se encontraron dos diferentes polímeros **3A** y **3B** del compuesto **3**. Los cristales obtenidos de CH_2Cl_2 , **3A** (pf 172-174 °C) son ortorrómbicos y cristalizan con una molécula de disolvente, (grupo espacial $C2/c$), Figura 3(a). El átomo de estaño es pentacoordinado con una geometría de bipirámide trigonal distorsionada, hay una coordinación adicional débil que distorsiona la bpt, Figura 3(b). Los grupos metilos en ecuatorial tiene longitudes de enlace Sn-C de 2.11(1), 2.10(8) y 2.12(9) Å. En axial están dos moléculas del ligante unidas al estaño por dos átomos de oxígeno. El O2 se coordina a un estaño [Sn-O2, 2.19(1) Å], mientras que O1 se coordina a dos estaños [Sn-O1, 2.49(1) y Sn'-O2, 2.19(1) Å]. Los enlaces Sn-O son más cortos que la suma de los radios de van der Waals $\sum r_{\text{dvw}}(\text{O}, \text{Sn})$ de 3.8 Å.

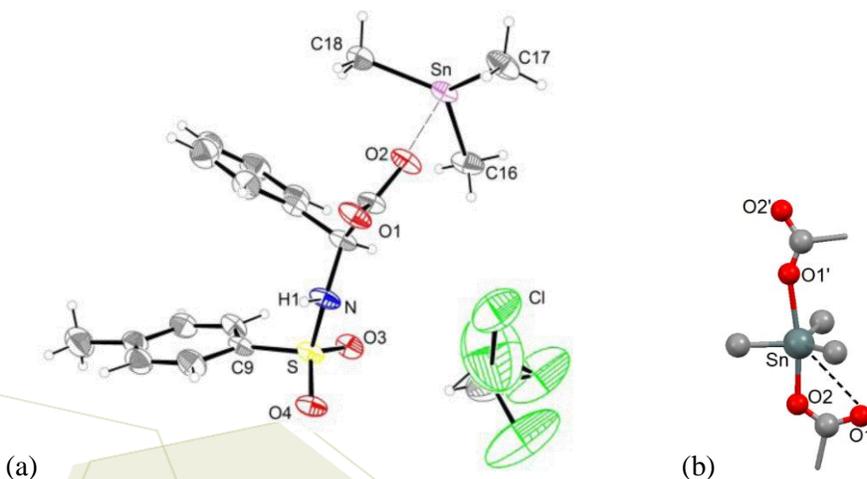


Figura 3. (a) Representación ORTEP del compuesto **3A**; (b) Hexacoordinación del átomo de estaño.

La estructura de **3A** es un polímero en zig-zag con los anillos aromáticos orientados arriba y abajo de la cadena, Figura 4(a). Las cadenas poliméricas unidimensionales están unidas entre sí, por enlaces de hidrógeno intermoleculares del tipo $[\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{S}]$, $[\text{O} \cdots \text{H}]$ de 2.29(5) Å con un ángulo de enlace $\text{O} \cdots \text{H}-\text{N} = 163(5)^\circ$, Figura 4(b).

En THF, el compuesto **3** cristaliza (pf 185 °C, grupo espacial $P2_1$). La molécula **3B** es un polímero, con el átomo de estaño unido por un lado a un carboxilato bidentado (Sn-O, 2.11 Å) y por el otro a la sulfona (Sn-O, 2.75 Å; O-Sn-O, 166.8°), Figura 3(a). El estaño es pentacoordinado, de geometría bpt distorsionada con una interacción débil adicional O-Sn [3.14 Å; C-O-Sn, 68.9°], los grupos metilos están en ecuatorial, Figura 5(a).

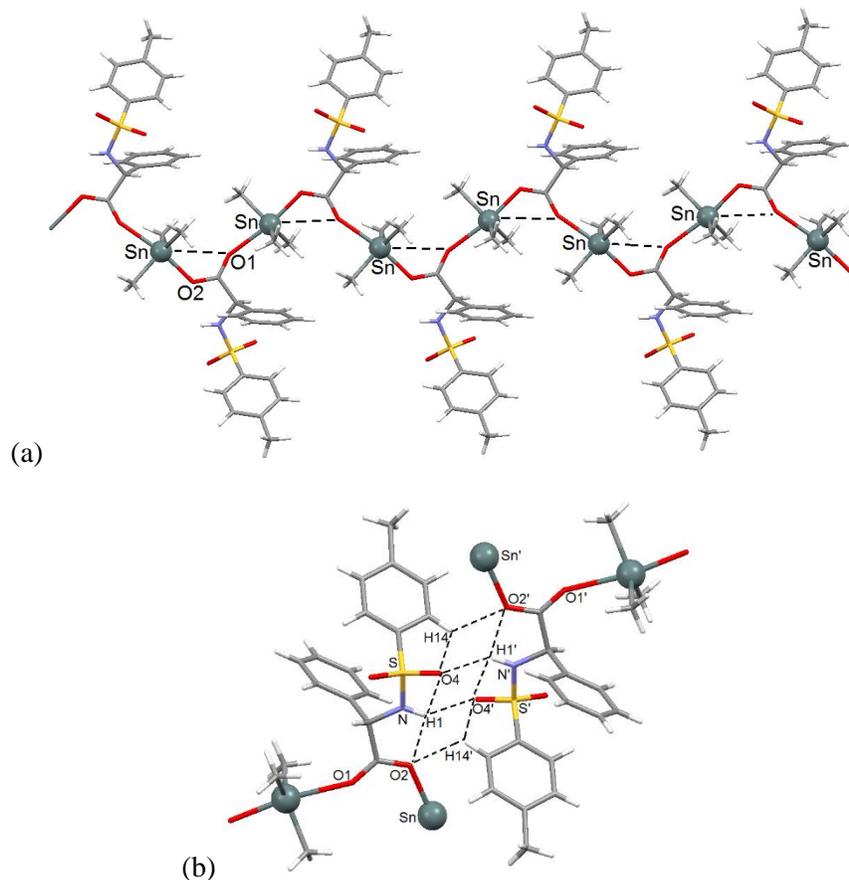


Figura 4. (a) Polímero 1D en el cristal 3A; (b) interacciones cooperativas que hacen crecer al polímero en 2D.

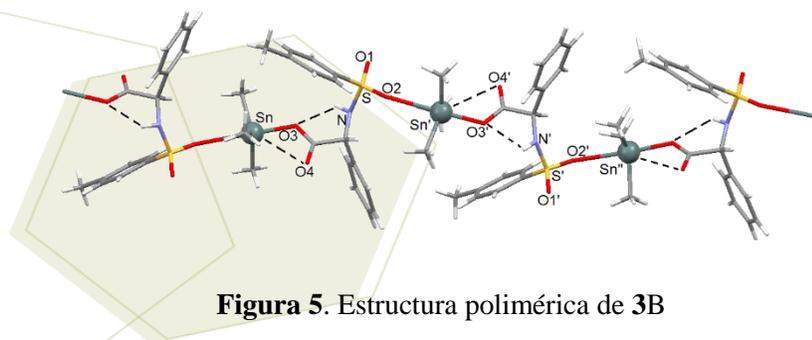


Figura 5. Estructura polimérica de 3B

Compuesto **8**. Este cristalizó de piridina (pf 238–240 °C) en un grupo espacial P22₁2₁, Figura 6(a). El átomo de estaño está unido a dos ligantes, dos fenilos y una molécula de agua. El estaño es heptacoordinado con geometría bipirámide pentagonal. Los fenilos están en posición apical (C–Sn–C, 175.2°; *Ci*–Sn 2.099 Å), Figura 6(b).

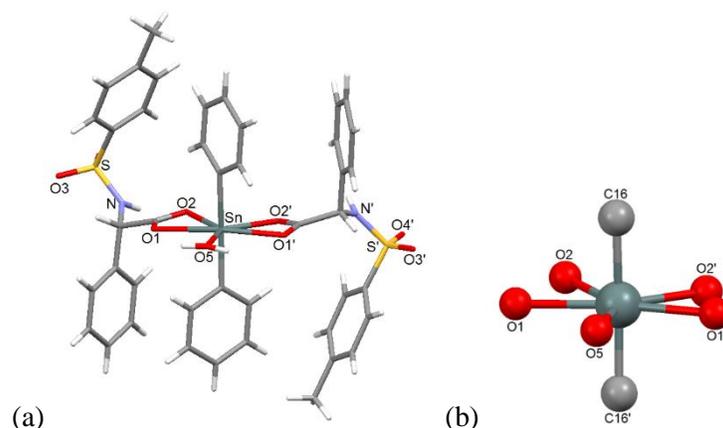


Figura 6. Estructura cristalina del compuesto **8**; (b) geometría bipirámide pentagonal del estaño.

Los dos enlaces C=O de los carboxilatos tienen longitud similar, indicando una deslocalización π . Los cuatro enlaces Sn-O tienen enlaces similares. Los oxígenos de los carboxilatos están simétricamente distribuidos en el plano ecuatorial. Dos de ellos forman un ángulo O2-Sn-O2' muy cerrado (88.6°) mientras que el de O1-Sn-O1' es abierto 163.9° , Figura 6(a).

Seis enlaces de hidrógeno cooperativos forman una cadena polimérica (N-H...O1, 2.399 Å; O-H...O2, 1.663 y C-H...O-S, 2.366 Å). El oxígeno del agua forma un enlace muy fuerte con el estaño de una molécula y una distancia corta con el átomo de estaño de una segunda molécula provocado por enlaces de hidrógeno intermoleculares muy fuertes, (3.391 Å; $\Sigma r_{vdw}(O,Sn) = 3.8$ Å), Figura 7.

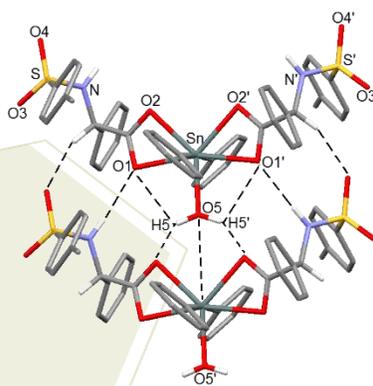


Figura 7. Enlaces de hidrógeno cooperativos en la estructura del compuesto **8**.

El compuesto **9** cristalizó de CH_2Cl_2 (pf $135\text{-}138^\circ\text{C}$, grupo espacial $P2_1$). La unidad asimétrica es tetranuclear formada por cuatro ligandos, cuatro átomos de estaño unidos por dos átomos de oxígeno puenteados y planos, que proceden del óxido de estaño, Fig. 8(a). Los átomos de estaño y el oxígeno forman una estructura plana heptacíclica, con anillos de seis y cuatro miembros fusionados, Fig. 8(b). Dos ligandos se coordinan a dos diferentes átomos de estaño. Las distancias Sn1-O1 y Sn2-O2 (2.04 Å) y Sn1-O2 y Sn2-O1 (2.16 Å) son cortas. También la distancia Sn1-Sn2 es corta, menor a la suma de radios de *van der Waals* (4.5 Å).

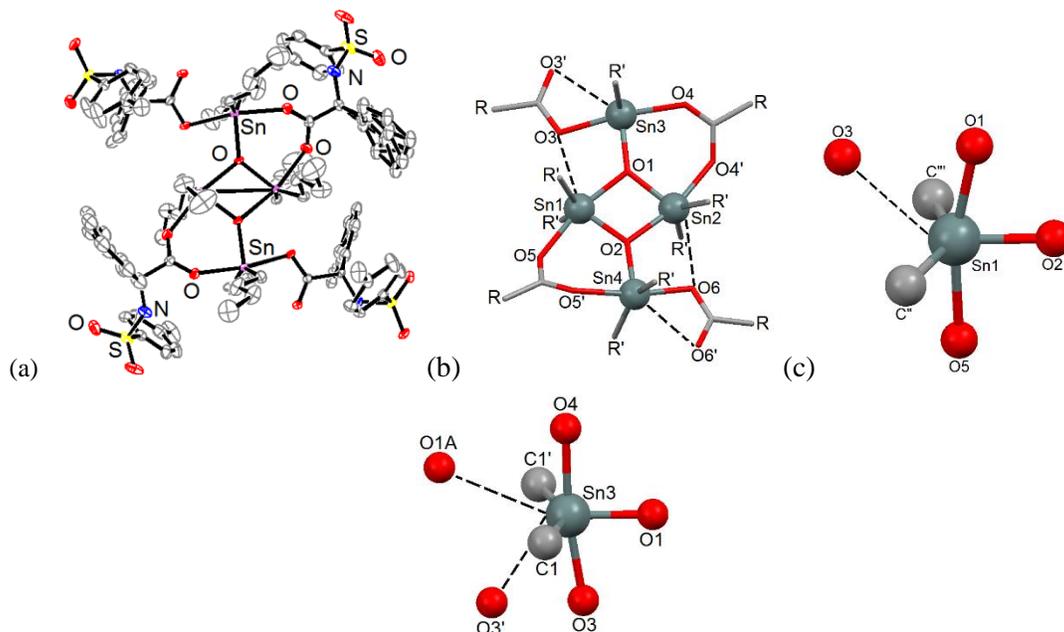


Figura 8. (a) Representación ORTEP del compuesto **9**. (b) unidad asimétrica tetranuclear, $R=(\text{CHPhNHTs})$ y $R'=n\text{Bu}$. (c) geometría de los átomos de estaño, Sn1 y Sn3.

Los átomos Sn1 y Sn2 son heptacoordinados, mientras que Sn3 y Sn4 son hexacoordinados, Fig. 8(c). Los ángulos O-Sn-O entre los oxígenos axiales y los átomos de estaño son de 170.60 y 166.28°. Los dos $n\text{Bu}$ y el átomo de oxígeno central O1 u O2 están en ecuatorial, el ángulo C-Sn-C es cerrado (147.0°) debido a que dos átomos de oxígeno están coordinados al estaño. El átomo Sn1 completa su esfera de coordinación con una interacción intermolecular con el grupo sulfónico de otra molécula ($\text{S}=\text{O}1 \cdots \text{Sn}1$, 3.287(7) Å), Fig. 8(c). Las unidades tetranucleares presentan interacciones, $\text{S}=\text{O}1' \cdots \text{Sn}$ de 3.360(6) y $\text{S}=\text{O}1'' \cdots \text{Sn}$ de 3.287(7) Å, formando un polímero estabilizado por dos interacciones más $\text{N}-\text{H}4 \cdots \text{O}5'$ {2.16(6) Å; $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ 159(6)°} y $\text{N}-\text{H}4' \cdots \text{O}5$ {2.21(6) Å; $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ 166(6)°}, Figura 9.

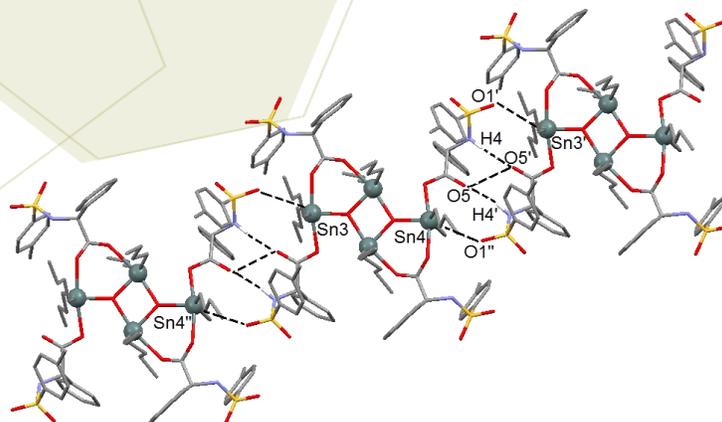


Figura 9. Arreglo polimérico en el cristal del compuesto **9**.

4. Conclusiones

Se prepararon ocho nuevos estanoxanos: monocarboxilatotrialkylestanoxanos, dicarboxilato dialquiestanoxanos y estanoxanos policíclicos. Los derivados de triorganoestaño tienen átomos de estaño tetra y pentacoordinados, los diorganoestaños presentan especies con geometrías penta y hexacoordinadas y en los derivados dicarbonílicos el centro metálico es heptacoordinado. Las moléculas en el estado sólido son poliméricas, debido a interacciones $O\cdots Sn$, $Sn\cdots Sn$ y enlaces de hidrógeno intermoleculares $NH\cdots O=SO$, $NH\cdots O=C$.

5. Referencias

- [1] Tiekink, E.R.T. *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, 5, 1–23
- [2] Otera, J. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 288–296.
- [3] Gielen, M. *Appl. Organomet. Chem.* **2002**, 16, 481–494
- [4] Wrackmeyer B. *Annu. Rep.NMR Spectrosc.* **1999**, 38, 203–264.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación a partir de iones metálicos (Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II}), coligantes poliamínicos y policarboxílicos y ligantes puente (N_3^- , SCN^-) buscando propiedades de magnetos moleculares

Merino García, María del Rosario¹; Reyes Ortega, Yasmi¹

¹Instituto de Ciencias, Centro de Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio 103-E. Cuidad Universitaria
Colonia San Manuel, C.P. 72570. Puebla, Puebla México.

e-mail: mar_aura78@outlook.com.

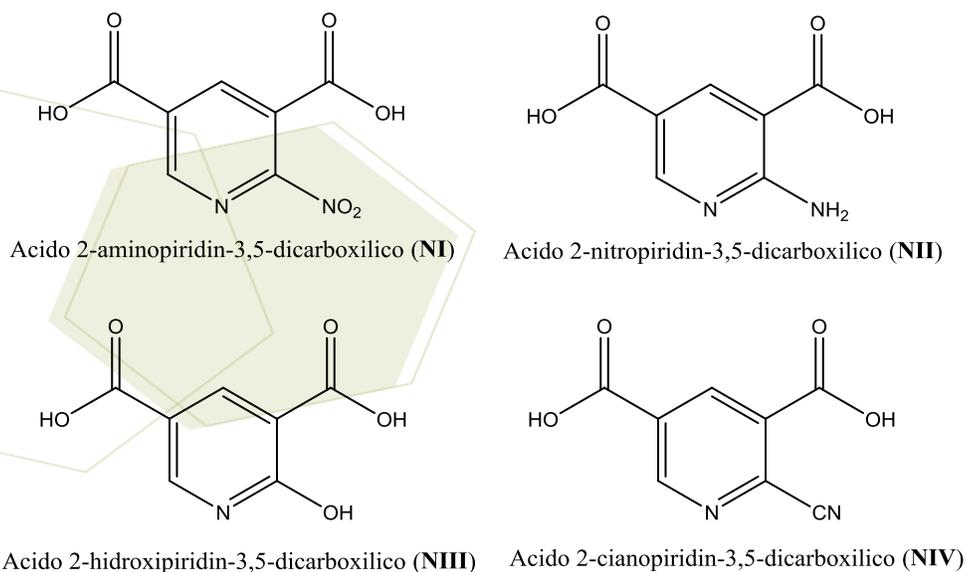
Resumen

El trabajo de investigación química se ha dirigido en las últimas décadas a desarrollar fuertemente el diseño molecular, buscando establecer correlaciones entre estructura y comportamiento químico, al estudiar sus respuestas específicas a la radiación electromagnética. El propósito es la aplicación de estos compuestos en diferentes campos de la vida diaria y la aportación a la propia investigación. Específicamente en el área de la química inorgánica la síntesis de compuestos con propiedades magnéticas de magnetos moleculares tiene gran relevancia en los últimos años. Los MM son sistemas en los que una sola molécula se comienza a comportar como un magneto diminuto, en el sentido de que si se le aplica un campo magnético retiene la magnetización por días; es decir, se comporta como un magneto clásico; sin embargo, es lo suficientemente pequeño para también mostrar efectos cuánticos grandes [1]. En este trabajo de investigación se propone la síntesis de nuevos compuestos de coordinación a partir de iones de metales de transición (Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II}), coligantes poliamínicos, nuevos coligantes policarboxílicos y ligantes puente. El estudio de las características electrónicas y magnéticas por métodos espectroscópicos (UV-Vis, IR, RMN- 1H , RPE), y mediciones de su magnetización variando la temperatura y campo magnético nos revelara si son o no magnetos moleculares. La síntesis de los nuevos coligantes ácido 2-aminopiridin-3,5-dicarboxílico (**NI**), ácido 2-nitropiridin-3,5-dicarboxílico (**NI**), ácido 2-hidroxipiridin-3,5-dicarboxílico (**NI**), ácido 2-cianopiridin-3,5-dicarboxílico (**NI**) es requerida para su uso en la síntesis de nuevos compuestos de coordinación.

1. Introducción

El trabajo de investigación tiene un fuerte desarrollo en el diseño molecular, buscando establecer correlaciones entre estructuras y comportamientos químicos, así como sus respuestas específicas a la radiación electromagnética. El propósito es la aplicación de estos compuestos en diferentes dispositivos de la vida diaria aportando conocimiento a la propia investigación. Específicamente en el área de la química inorgánica la síntesis de compuestos con propiedades magnéticas de magnetos moleculares tiene gran relevancia en los últimos años, por sus potenciales aplicaciones en la computación cuántica y el almacenamiento molecular [1-3]. Diversos factores deben tomarse en cuenta para diseñar y sintetizar nuevos compuestos de coordinación del tipo de magnetos moleculares cuya característica es la retención de la magnetización, la cual se puede cuantificar a través de la existencia de escalones en los lazos de histéresis magnética originados por efectos de tunelaje de espín y por la dependencia de la susceptibilidad magnética con respecto a la alta frecuencia de los campos magnéticos de corriente alterna usados [4]. En esta clase de compuestos la elección de los iones de metales de transición es una de las variables determinantes, pues la existencia de geometrías distorsionadas [3-5] darán lugar a la presencia de ejes o direcciones de anisotropía

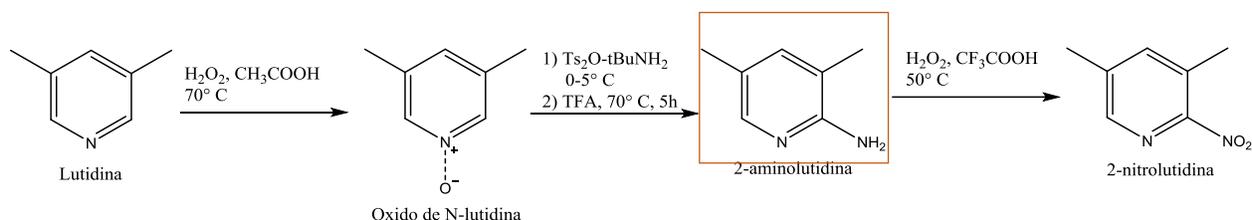
magnética, la cual no es cancelada por efectos del campo ligante. La anisotropía magnética es uno de los principales factores que supera al acoplamiento espín-orbita generando resultantes magnéticas en la dirección perpendicular al plano donde se genera el acoplamiento [6]. En el inicio la tendencia para la obtención de MM con un valor grande de espín total, S , fue introduciendo un mayor número de iones metálicos [5], lo cual implica el diseño de mecanismos de síntesis variados que favorezcan la formación de estos compuestos. Por ejemplo, el proceso de auto-ensamble requiere del uso de moléculas ligantes pequeñas y rígidas que en conjunto con los iones metálicos establezcan mecanismos de tipo clic, formando ensambles que se conectan por medio de moléculas puente, los cuales también facilitan la comunicación magnética entre los centros metálicos [5]. El mecanismo tipo serendipitoso o al azar para la síntesis de MM usa coligantes flexibles y ligantes puente en una variedad de combinaciones tales que se obtienen estructuras no predecibles y no prediseñadas [5]. Actualmente se ha corroborado que se pueden preparar compuestos a los que se les llama magnetos de ion simple que se caracterizan por la presencia de un solo centro metálico en la estructura presentando características de magnetos moleculares [4,7]. En este trabajo de investigación se propone la síntesis de nuevos compuestos de coordinación a partir de los iones de metales de transición Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , coligantes poli-amínicos, nuevos coligantes poli-carboxílicos NI-NIV (Esquema 1) y ligantes puente azido, tiocianato, *n*-alquildiamina. El estudio de sus características electrónicas y magnéticas por métodos espectroscópicos de UV-Vis, IR, RMN- 1H , RPE y de M a temperatura y campo magnético variables nos informarán si presentan o no características de magnetos moleculares, pudiendo establecer la correlación de estas características con las estructuras espaciales, que se podrán conocer o proponer por medio de estudios de rayos-X de polvos y/o de monocristal, en caso de obtener los monocristales adecuados.



Esquema 1.- Coligantes policarboxílicos propuestos a sintetizar para su posterior uso en la obtención de compuestos de coordinación

2. Sección experimental

Se utilizan las condiciones de reacción reportadas en la literatura [8] (esquema 2) para la obtención del nuevo compuesto 2-aminolutidina, precursor de los coligantes **NI-NIV**.



3. Resultados y discusión.

El compuesto 2-aminolutidina se obtiene en forma de sólido cristalino blanco con un punto de fusión = 126° C, soluble en H₂O, MeOH, CHCl₃, CH₂Cl₂, EtOH, Acetona, Acetato de etilo, Éter etílico. En la Figura 1 se presenta el espectro de IR donde se observan las bandas de vibración de estiramiento características para el grupo NH₂ en 3358 y 3261 cm⁻¹ y las vibraciones de estiramiento del anillo en 1598 y 1527 cm⁻¹. También se presentan en 1400 cm⁻¹ la banda para el estiramiento del enlace C-N y la banda correspondiente a la flexión del enlace N-H en 428 cm⁻¹ [10]. La caracterización por RMN-¹H presenta el número de señales y desplazamientos químicos esperados para los protones presentes en la molécula: 1.6 ppm (s), 2.439 ppm (s), 4.801 ppm (s), 7.26 ppm (s), 7.316 ppm (d) y 7.812 ppm (d) [11].

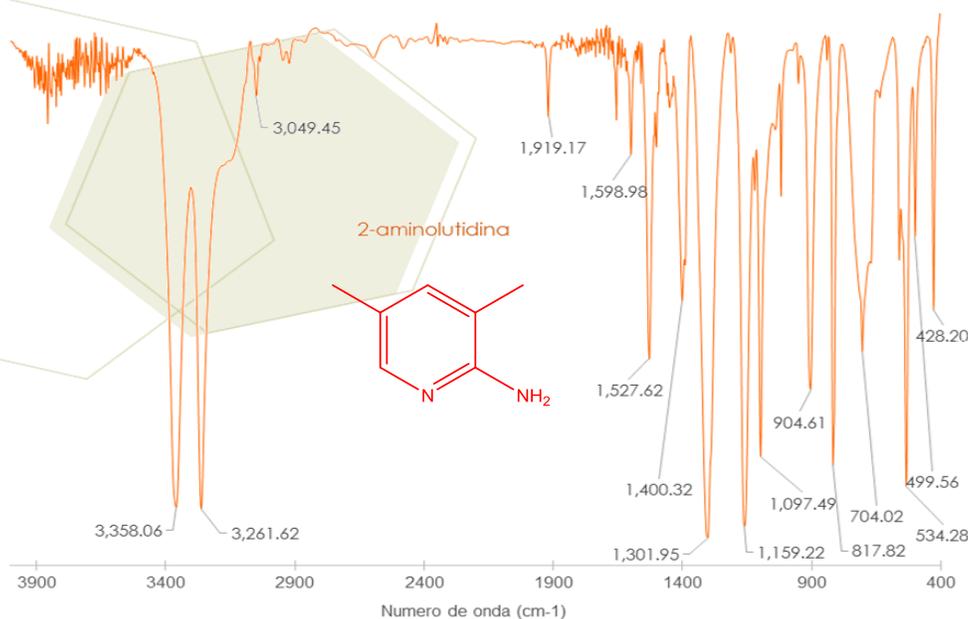
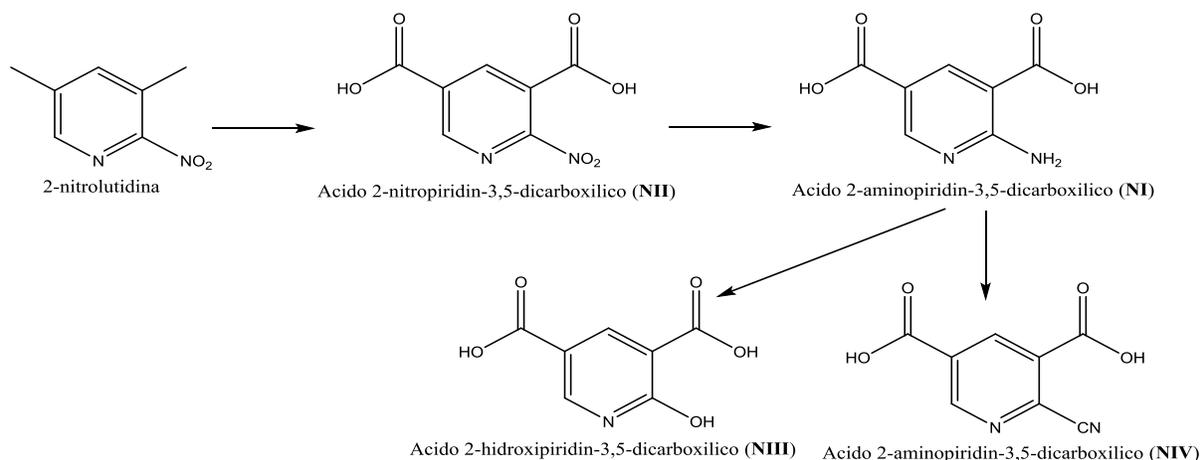


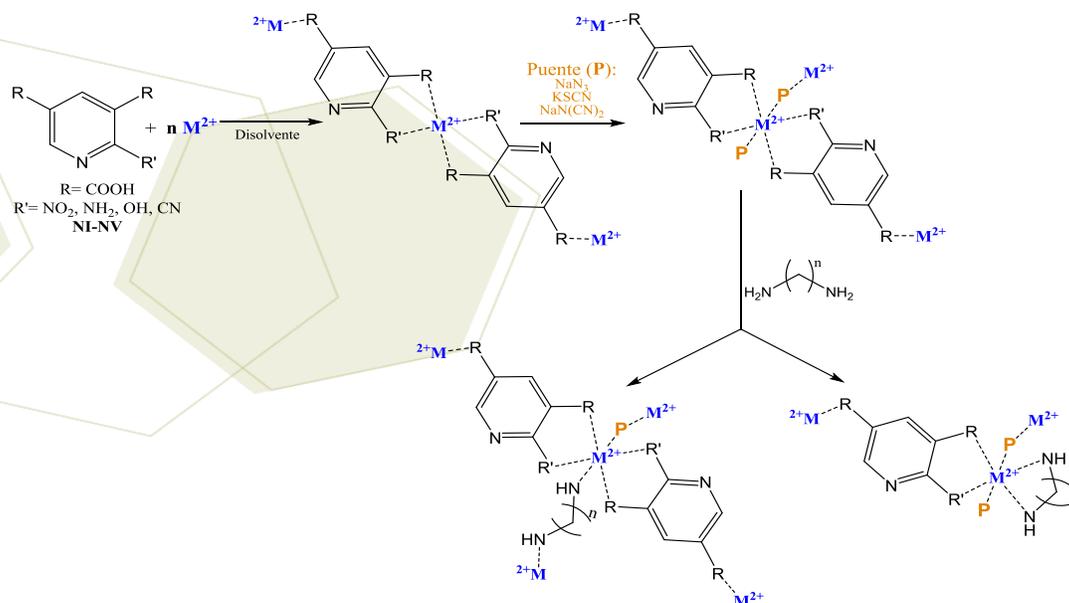
Figura 1.- Espectro IR del compuesto 2-aminolutidina.

El compuesto 2-aminolutidina es la molécula a partir de la cual se puede obtener 2-nitrolutidina que es el precursor necesario para la síntesis de los coligantes **NI-NIV** como lo muestra la ruta de síntesis mostrada en el Esquema 3.



Esquema 3.- Camino de síntesis para la obtención de los coligantes **NI-NIV**.

La síntesis de estos coligantes es un paso importante para su uso en la obtención de compuestos de coordinación donde se combinarán en diferentes relaciones estequiométricas con ligantes puente (NaN_3 , KSCN , $\text{NaN}(\text{CN})_2$), diamina (1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano) e iones metálicos de la primera serie de transición (Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II}) formando estructuras de baja simetría y distorsionadas (Esquema 4) usando diferentes estrategias de síntesis donde también se harán variaciones de disolventes de reacción.



Esquema 4.- Estrategia de síntesis para la obtención de compuestos de coordinación con estructuras poco simétricas utilizando los coligantes **NI-NIV**, ligantes puente, ligantes diamina e iones de metales de la primera serie de transición.

La estructura rígida de los coligantes policarboxílicos **NI-NIV** favorece la formación de ensamblajes de estructura plana con los centros metálicos, debido a la aromaticidad presente en estas moléculas. Al introducir ligantes puente y tipo diamina se favorece la conexión y comunicación de estos ensamblajes, que además contribuye a la formación de estructuras poco simétricas, característica que de acuerdo con investigaciones reportadas en la literatura [12, 13] favorece la existencia de anisotropía magnética y observación de lenta relajación magnética [14, 7] propiedades de magnetos moleculares esperadas en los compuestos de coordinación a sintetizar en este trabajo. Este comportamiento magnético es observado en compuestos con iones metálicos con espines desapareados, como los iones Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} en una variedad de geometrías de coordinación [12-14].

4. Conclusiones

Se ha logrado la obtención del compuesto 2-aminolutidina, determinante para la síntesis de los coligantes **NI-NIV**, permitiendo continuar con la preparación de estos compuestos. Se iniciara la síntesis de compuestos de coordinación en cuanto se obtengan los coligantes **NI-NIV** combinándolos con sales de metales de la primera serie de transición, los ligantes puente y tipo diamina para la obtención de estructuras con propiedades de magnetos moleculares.

5. Agradecimientos

A CONACyT por la beca para la realización de este trabajo de doctorado.

6. Referencias

- [1] Gatteschi D., Sessoli R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268-297 Gatteschi D., Sessoli R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268-297.
- [2] Dong-Ping L., Tian-Wei W., Cheng-Hui L., Dong-Sheng L., Yi-Zhi L., Xiao-Zeng Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2929–2931.
- [3] Gómez-Coca S., Cremades E., Aliaga-Alcalde N., Ruiz E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7010–7018.
- [4] Aravena D., Ruiz E. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13770–13778.
- [5] Kostakis E. G., Hewitt J. I., Ako M. A., Mereacre V., Powell K. A. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2010**, *368*, 1509-1536.
- [6] Drago R. S., **1977**, *Physical Methods for Chemists*.
- [7] Gómez-Coca S., Cremades E., Aliaga-Alcalde N., Ruiz E. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 676–678.
- [8] Yin J., Xiang B., Huffman M.A., Raab C. E., Davies I.W. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4554-4557.
- [9] Cislak F. E. *Utilization of Coal Tar Bases* Reilly Tar & Chemical Corporation Indianapolis, Indiana. http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/07_1_CINCINNATI_01-63_0239.pdf
- [10] Silverstein M. R., Webster X. F., Kiemle J. D., **2005**, *Spectrometric Identification Organic Compounds*, 7th Ed., John Wiley & Sons, USA
- [11] ChemDraw Professional 15.0
- [12] Gao S., Wang X., Wang Z., *Chem. Commun.* **2008**, 281-294.
- [13] Mautner F. A., Albering J. H., Vicente R., Andrepont C., Gautreaux J. G. , Gallo A. A., Massoud S. S. *Polyhedron* **2013**, *54*, 158–163.
- [14] Harman W. H., Harris T. D., Freedman D. E., Fong H., Chang A., Rinehart J. D., Ozarowski A., Sougrati M. T., Grandjean F., Long G. J., Long J. R., Chang C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18115–18126.

**Nuevos N,N'-di(1-cloro-2-alkiletil)-[1,3]-heterociclo-2-carbenos (NHc) de plata.
Estudio de la influencia de los átomos de cloro en la conformación de los nuevos complejos**

Rodríguez López Germán¹; Montes Tolentino Pedro; Flores Parra, Angelina^{1*}

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, México D.F.

e-mail: rodriguezl@cinvestav.mx

Resumen

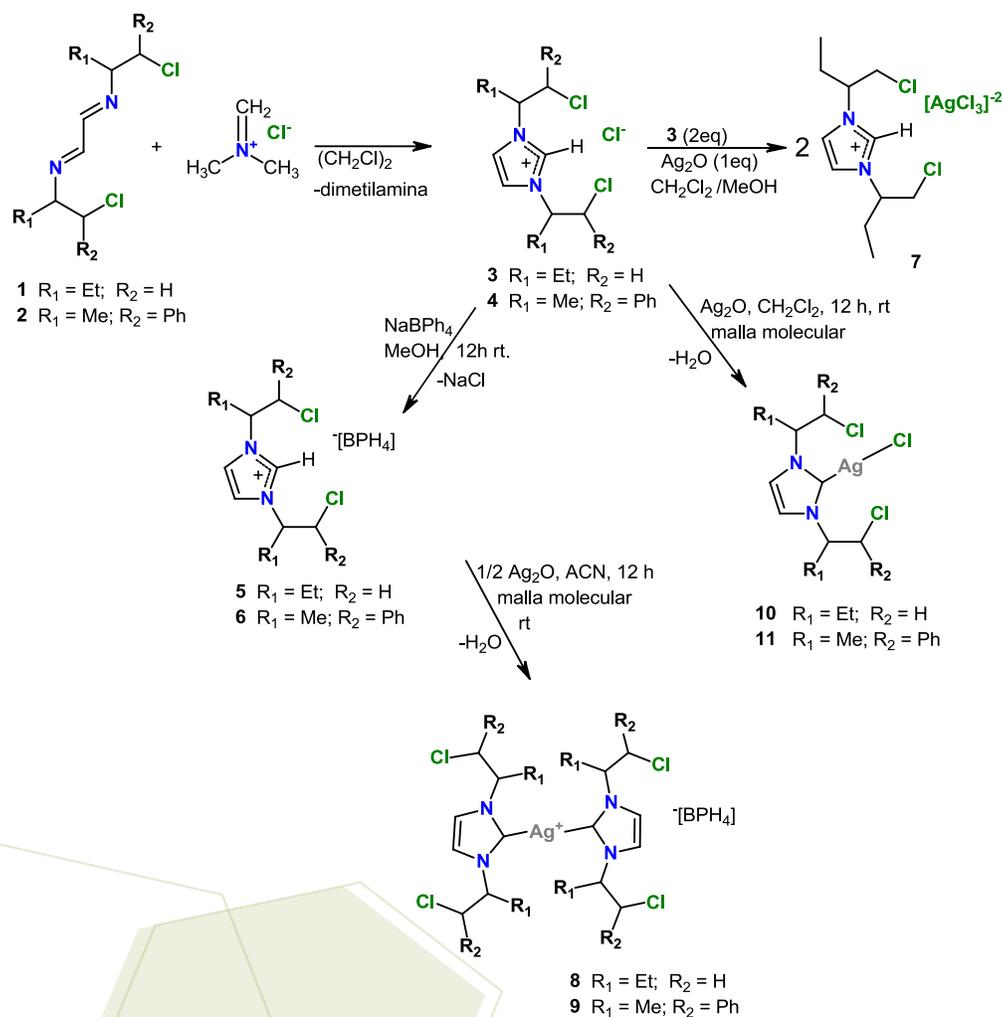
Se reportan cinco nuevos imidazolios: los cloruros (1,3-di(1-cloro-2-butil)-[1,3]-imidazolio (**3**) y 1,3-di(1-cloro-1-fenil-prop-2-il)-[1,3]-imidazolio (**4**) sintetizados de la reacción de las diiminas: 1,4-di(1-cloro-2-butil)-1,4-diazabutadieno (**1**) y 1,4-di(1-cloro-1-fenilprop-2-il)-1,4-diazabutadieno (**2**) con el cloruro de N,N-dimetiliminio, y los imidazolios con tetrafenilboratos **5** y **6**. La reacción del Ag₂O con **3** condujo al imidazolio **7** que tiene un dianión [AgCl₃]²⁻. Los N-sustituyentes de **3-7** son β-clorados y tienen centros estereogénicos, esquema 1. La reacción de dos equivalentes de los imidazolios **5** y **6** con uno de Ag₂O permitió la síntesis de los carbenos {[1,3-di(1-cloro-2-butil)-[1,3]-imidazol-2-carbeno]₂Ag}⁺ [BPh₄]⁻ (**8**) y {[1,3-di(1-cloro-1-fenil-prop-2-il)-[1,3]-imidazol-2-carbeno]₂Ag}⁺ [BPh₄]⁻ (**9**). La reacción equimolar de **3** y **4** con Ag₂O dio los compuestos [1,3-di(1-cloro-2-butil)-[1,3]-imidazol-2-carbeno]AgCl (**10**) y el [1,3-di(1-cloro-1-fenil-prop-2-il)-[1,3]-imidazol-2-carbeno]AgCl (**11**). Los nuevos compuestos se estudiaron por RMN y masas TOF de alta resolución. Se obtuvieron cristales de dos isómeros **8**: uno ópticamente puro (**8A**) y otro racémico (**8B**) y además de **5-7** y **10** que se estudiaron por difracción de rayos-X de monocristal.

1. Introducción

En las últimas décadas, la química de los carbenos N-heterociclos (cNh) ha sido intensamente explorada como organocatalizadores [1,2]. La búsqueda de nuevos catalizadores derivados de carbenos cNh se basa en la modificación de los N-sustituyentes para modular su volumen [3] y sus propiedades electrónicas [4]. Los compuestos de coordinación cNh→[Ag] son particularmente interesantes debido a que la transmetalación conduce a nuevos derivados cNh→[M] (M = Ir, Rh, y Ru). Recientemente, se ha explorado el uso de cNh→[Ag] en medicina [5]. Un punto de interés en nuestra investigación es establecer la estructura de los nuevos carbenos de plata [5,6], esta depende de la naturaleza de los N-sustituyentes y del comportamiento del átomo de plata que puede dar varios tipos de derivados neutros o iónicos o polinucleares.

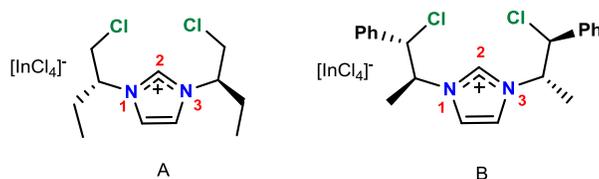
Algunos derivados de carbenos poseen brazos quelantes (tipo pinza) usados en coordinación [7]. El interés en nuestra investigación es sintetizar carbenos con brazos portadores de átomos de cloro que puedan

estabilizar los átomos metálicos por contactos cloro-metal. Se sabe que los compuestos de plata pueden coordinarse a los átomos de cloro [8] y basados en ello decidimos iniciar nuestra investigación con la síntesis de carbenos de plata, Esquema 1.



Esquema 2. Ruta de síntesis de cNH derivados de β -cloroaminas coordinados con plata

Recientemente hemos reportado la preparación de imidazolios N-etilcloro quirales **A** y **B** [9], por reacción de diiminas y $InCl_3$ en THF esquema 2 [9], Esquema 2.



Esquema 2. Imidazolios con brazos β -clorados quirales **A** y **B** [9].

La estructura de estos compuestos nos motivó a usarlos para preparar carbenos de plata. Aquí reportamos un método de síntesis más eficiente para la obtención de los imidazolios con aniones cloro.

2. Sección experimental

La síntesis de las diiminas **1** y **2** se hizo siguiendo el procedimiento reportado [9]. Para todas las reacciones se hicieron con las técnicas Schlenk y disolventes recién destilados. Todos los nuevos compuestos se identificaron por RMN y espectrometría de masas TOF de alta resolución.

Síntesis de los cloruros de imidazolio 3 y 4. Las reacciones de ciclación de diiminas **1** y **2** con cloruro de N,N-dimetilmetileniminio [10] se hace en a temperatura ambiente por 15 h. El compuesto **3** se purificó por cromatografía en columna, es un sólido café (65%), pf 176°C, el cual fue preparado de la β-cloroamina con configuración (R) y de la mezcla racémica. El imidazolio **4** se preparó con el grupo β-clorado racémico, **4** precipitó del medio de reacción (50%), pf 197°C.

Síntesis de los tetrafenilboratos de imidazolio 5 y 6. Las reacciones equimolares de los imidazolios **3** y **4** con tetrafenilborato de sodio en metanol por 15 h dio los compuestos **5** y **6**. El compuesto **5** cristalizó por evaporación gradual de una solución CH₂Cl₂/hexano (grupo espacial P₂₁2₁2₁, 86%, pf 148°C). El imidazolio (**6**) se obtuvo en un 80% de rendimiento donde la mezcla de isómeros cristalizó de CH₂Cl₂/metanol, del cual se difractó el compuesto meso (grupo espacial P₂₁/c, pf 165°C).

Síntesis del imidazolio 7. La reacción de dos equivalentes del compuesto **3** con uno de Ag₂O en CH₂Cl₂ dio la síntesis incompleta de **10**, la mezcla de **10** y **3** se cristalizó de CH₂Cl₂/MeOH cristalizando el compuesto **7**, por probable descomposición de **10** (grupo espacial P₂₁, pf 93 °C).

Síntesis de los carbenos 8 y 9. Las reacciones de dos equivalentes del **5** y **6** con uno de Ag₂O en CH₃CN en presencia de malla molecular y protegido de la luz da **8** y **9**. El compuesto **8** se preparó enantioméricamente puro (R) y también la mezcla de isómeros obtenidos por el uso de la β cloroamina racémica. Los cristales del carbeno **8**(R) (grupo espacial P₂12121, pf 145 °C) y de la mezcla de isómeros (grupo espacial P₂₁/n) se estudiaron por difracción de rayos-X. El compuesto **9** es un sólido amarillo (55%, pf 93 °C)

Síntesis de los carbenos 10 y 11. Las reacciones equimolares de los compuestos **3** y **4** con Ag₂O en CH₂Cl₂ en presencia de malla molecular y protegido de la luz da los compuestos **10** y **11**. El compuesto **10** es un sólido café (45%, pf 130°C) y el **11** es un sólido amarillo (55%, pf 120°C).

3. Resultados y discusión.

Los imidazoles **3** y **4** se prepararon de las diiminas **1** y **2** siguiendo el procedimiento de Mistryukov [10]. En los espectros de ¹H y ¹³C, los desplazamientos de H2 (10.71 (**3**) y 10.59, 10.63 ppm (**4**)) y del C2 (137.25 (**3**) y 136.45, 136.53 ppm (**4**)) indican la formación de los imidazolios. Los compuestos **3** y **4** son sólidos que se hidratan con facilidad que al intercambiar el anión cloruro por un tetrafenilborato dan los imidazolios **5** y **6** cristalizan, Figura 1.

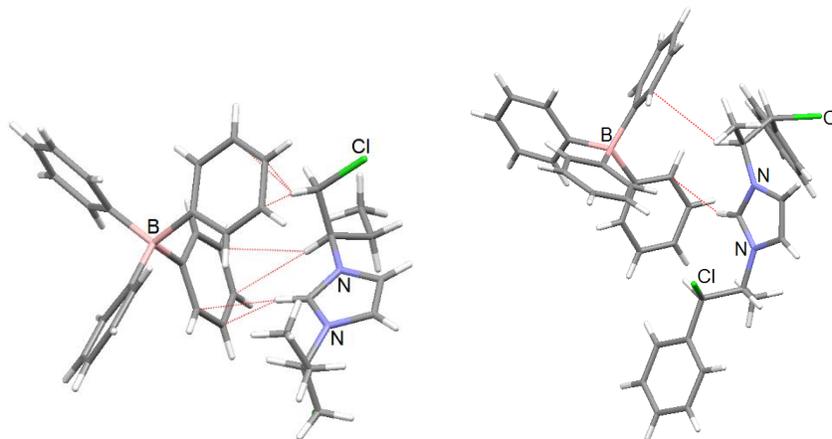


Figura 1. Estructuras cristalinas de los compuestos **5** y **6**.

En la estructura del estado sólido del compuesto **7** destaca la presencia del dianión $[\text{AgCl}_3]^{2-}$. El átomo de plata es pentacoordinado con geometría bpt distorsionada. En ecuatorial hay tres átomos de cloro $[\text{Cl}-\text{Ag}, 2.455, 2.553 \text{ y } 2.485 \text{ \AA}]$. En apical está un átomo de cloro de otra molécula $[\text{Ag}\cdots\text{Cl} 3.261 \text{ \AA}]$ y un protón del anillo de imidazolio de una segunda molécula forma un enlace anagóstico en apical $[\text{Ag}\cdots\text{H} 2.719 \text{ \AA}]$, Figura 2.

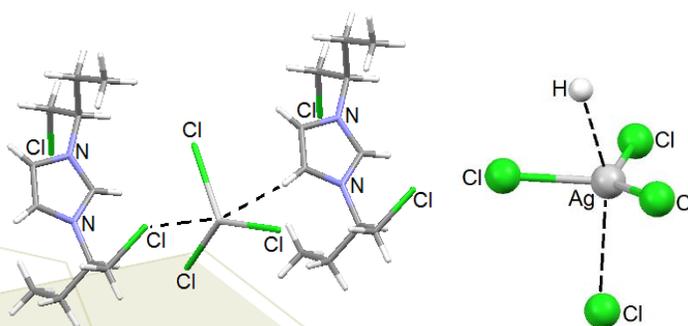


Figura 2. Estructura del imidazolio $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ (**7**).

La presencia de los carbenos se dedujo de la pérdida de la señal del H2 en el espectro de protón y del cambio de la señal del C2 que se ensancha y se desplaza a -180 ppm . Los cristales del compuesto ópticamente puro (R, R, R, R) y de la mezcla de isómeros del compuesto **8** fueron estudiadas, las estructuras de sus dos cationes de plata se muestran en la figura 3 en el cual en la mezcla isómeros se puede observar un desorden substitucional entre el cloro y el metilo. La plata en ambos cationes es dicoordinada con ángulos de enlace C-Ag-C de 169.2 y 178.87° . Las longitudes de enlace C-Ag son de 2.077 y $2.078, 2.085$ y 2.082 \AA que coinciden con lo esperado para un enlace C-Ag⁺ en el cual la distancia es un poco menor a la suma de radio de radios covalentes (2.111 \AA). Los anillos de imidazolios tienen entre sí ángulos diedros de $\sim 50^\circ$. Dos átomos de cloro en cada estructura tienen distancias al átomo de plata ligeramente menor a la suma de radios de van der Waals. Es interesante encontrar que los protones de los cuatro C7 tienen distancias al átomo de plata más cortas [$2.73, 2.93, 3.00$ y 3.01 \AA en el isómero (R) y $2.78, 2.96, 2.85$ y 2.96 \AA en el la mezcla de isómeros], que la suma de radios de van der Waals (Ag,H) = $3,3 \text{ \AA}$.

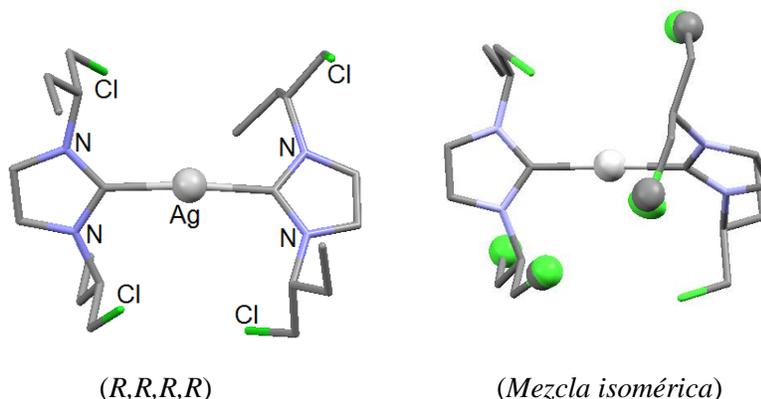


Figura 3. Estructuras de rayos-X de dos isómeros del compuesto 8.

Los compuestos **10** y **11** se forman en la reacción equimolar de los cloruros de imidazolios **3** y **4** y Ag_2O en CH_2Cl_2 . La difracción de rayos-X del compuesto **10** confirmó que la molécula es neutra y que el átomo de plata está unido a un carbeno y a un cloro.

4. Conclusiones

Las reacciones de diiminas portadoras de N-sustituyentes β -clorados con el cloruro de dimetiliminio permiten obtener imidazolios con buenos rendimientos. En esta investigación el interés está en el empleo de N-sustituyentes con centros estereogénicos y átomos de cloro en posición β . La idea es que los átomos de cloro estabilicen la presencia de metales coordinados a carbenos de imidazol.

Los imidazolios con aniones grandes y simétricos cristalizaron y pudieron ser estudiados por difracción de rayos-X. La reacción de los imidazolios con óxido de plata produce los carbenos de plata que son estables en medios anhidros y ausencia de luz. Se formaron dos tipos de compuestos de plata, en unos la plata está unida a dos carbenos y forma un catión acompañado de tetrafenilborato. También se sintetizaron los compuestos de plata neutros dicoordinados con un carbeno y un átomo de cloro. Se encontró que los átomos de plata tienen algunos contactos cortos con átomos de cloro y anagósticos con protones C-H. Esta investigación continúa con la síntesis de otros carbenos que lleven otros metales.

5. Referencias

- [1] Févre, M.; Pinaud, J.; Gnanou, Y.; Vignolle, J. y Taton, D. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 2142.
- [2] Wanga, F.; Liua, L.J.; Wanga, W.; Li, S., Shia, M. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 804.
- [3] Dröge, T. y Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6940.
- [4] Nelson, D.J. y Nolan, S.P. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 6723.
- [5] Garrison, J.C. y Youngs, W.J. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3978.
- [6] Hameury, S.; Frémont, P.; Breuil, P. A.; Bourbigou, H. O.; Breunstein, P. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 4700.
- [7] Pugh, D.; Danopoulos, A. A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 610.
- [8] Krossing, I. *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 490.
- [9] Rojas-Sáenz, H.; Suárez-Moreno, G. V.; Ramos-García, I.; Duarte-Hernández, A. M.; Mijangos, E.; Peña-Hueso, A.; Contreras, R.; Flores-Parra, A. *New J. Chem.* **2014**, 38, 391.
- [10] Mistryukov, E. A. *Mendeleev Commun.*, **2006**, 16, 258.

Complejos modelo para la lixiviación de oro

Pelayo Vázquez, José Benito; Cortés Llamas, Sara Angélica

Universidad de Guadalajara. Centro universitario de ciencias exactas e ingenierías. Departamento de Química. Blvd. Marcelino García Barragán No. 1421 esquina Calz. Olímpica, C. P. 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

e-mail: saracortesl@gmail.com.

Resumen

La lixiviación de Au⁰(s) utilizando derivados de 1,2,4-triazol ha dado resultados preliminares alentadores, en los cuales se ha podido obtener un 95% de lixiviación en 3 horas cuando es utilizado el ligante **L3** (Figura 1). Los complejos formados en este proceso se llevan a cabo por medio de la coordinación del carbono carbénico del triazol al metal, teniendo complejos tanto neutros como sales, en las cuales el contraión puede ser el anión del ligante o el [AuI₂]. Cuando el contraión es el anión [AuI₂] se observan interacciones Au-Au las cuales fueron comprobadas por difracción de rayos X y estudios de fluorescencia. De estudios de fluorescencia y masas se propone que en solución el complejo **2** permanece como una sal, lo cual es diferente a estudios reportados para complejos similares, en los cuales se observa que en solución el complejo que prevalece es el neutro, formándose la sal en el proceso de cristalización[1].

1. Introducción

El oro es un metal conocido desde la antigüedad. El interés por este elemento está basado en sus propiedades y en la gran cantidad de aplicaciones que tiene [2]. En el proceso de extracción del oro un paso fundamental es la “*lixiviación*”, que consiste en la transformación del Au⁰(s) en especies de Au⁺(ac) y/o Au³⁺(ac) solubles en agua. La lixiviación del Au⁰(s) requiere un agente oxidante y la presencia de **ligantes** en el medio acuoso que coordinen al oro y permitan su estabilización en solución. El cianuro ha sido considerado el agente lixivante por excelencia a nivel industrial, sin embargo es altamente tóxico y en algunos tipos de minerales no es eficiente. Debido a lo anterior, existe un gran interés por encontrar un proceso alternativo que permita la lixiviación del oro de forma efectiva y amigable con el ambiente. La utilización de complejos del tipo NHC (Carbenos N-heterocíclicos) se ha propuesto como alternativa al cianuro en la lixiviación del oro, debido a que se puede modular fácilmente sus propiedades de donación electrónicas y estéricas [3]. En este trabajo se presentan resultados preliminares de la lixiviación de oro con derivados del 1, 2,4-triazol.

2. Sección experimental

Reacción con **L1**. En una mezcla agua/(NH₄OH al 26%) en una relación 3:2 (v/v) son agregados Au⁰(s) en polvo, 2,4-dimetil-1,2,4-triazol y CuSO₄ en una relación molar 1:5:4, así como NaCl para obtener una solución 0.4 molar. Posteriormente se cierra el sistema y se pone en ultrasonido durante 6 horas. A la mezcla de reacción resultante se le hacen extracciones con CH₂Cl₂ y la fase orgánica es llevada a sequedad a través de presión reducida obteniéndose el complejo **1**.

Reacción con **L2**. En una mezcla MeCN/(NH₄OH al 26%) en una relación 3:2 (v/v) son agregados Au⁰(s) en polvo, 2,4-dimetil-1,2,4-triazol y CuSO₄ en una relación molar 1:5:4, así como NaCl para obtener una solución 0.4 molar. Posteriormente se cierra el sistema y se pone en ultrasonido durante 3 horas. La mezcla de reacción resultante es llevada a sequedad a través de presión reducida. Al precipitado obtenido se le hacen lavados con CH₂Cl₂ obteniéndose el compuesto **2**.

3. Resultados y discusión.

En las pruebas de lixiviación de oro utilizando derivados del 1,2,4-triazol se han obtenido resultados preliminares alentadores. Se utilizaron diferentes sales derivadas del 1,2,4-triazol (Figura 1).

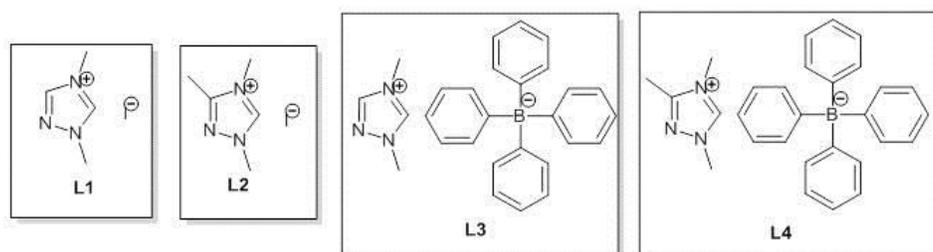


Figura 1. Ligantes utilizados en las pruebas de lixiviación de oro.

De las pruebas realizadas en el proceso de lixiviación de oro los ligantes que mayor eficiencia tuvieron fueron **L1** y **L3**, en estos casos se alcanzó el 95% de la lixiviación (medida a través de absorción atómica) en 3 horas de ultrasonido para **L3** y 6 horas para **L1**.

3.1 Productos de la lixiviación con **L1**.

La reacción de **L1** con Au⁰(s) da dos productos principales. El complejo **1** fue aislado como un sólido blanco, el cual es soluble en disolventes orgánicos polares. En la RMN de ¹H desaparece la señal del protón carbénico (10.06 ppm) lo cual es indicativo de la coordinación de este carbono al metal, así mismo la segunda señal del hidrógeno cíclico se desplaza a frecuencias menores en 0.25 ppm (8.90 ppm). Por otro lado, las señales de los grupos metilo se ven poco afectadas por la coordinación del metal. No se ha podido obtener cristales de este compuesto, por lo que se ha propuesto que la estructura para **1** es la descrita en la figura 2.

El complejo **2** fue aislado como un sólido ligeramente amarillo. Las señales en RMN de ¹H para **2** son muy similares a las observadas para el complejo **1** con un ligero desplazamiento a frecuencias menores del protón cíclico y a frecuencias mayores para los grupos metilo. La difracción de monocristal de este complejo muestra la coordinación de dos grupos triazol al centro metálico teniendo como contraión el grupo [AuI₂] (Figura 2).

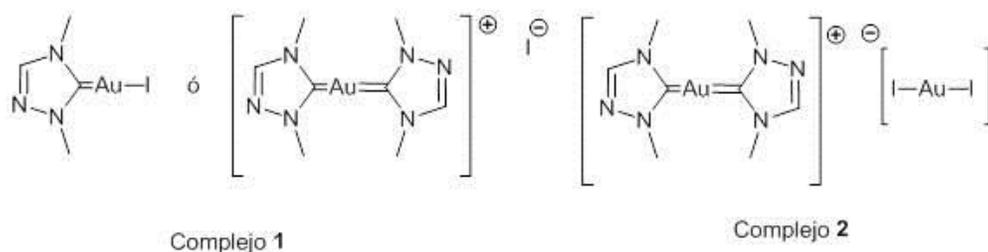


Figura 2. Complejos formados en la lixiviación de oro con L1.

El modo de coordinación más común para este tipo de sistemas es aquel en donde el complejo se encuentra neutro, sin embargo cuando el complejo está en su forma cristalina el sistema se estabiliza formando una sal. Como se puede observar en la Figura 3 los centros metálicos adoptan una geometría lineal conduciendo a la formación de un arreglo en el cual hay una interacción fuerte Au-Au (3.316 \AA para compuesto reportado por Shuai Gou y colaboradores [3], imagen izquierda y 3.091 \AA para el complejo 2, imagen derecha)

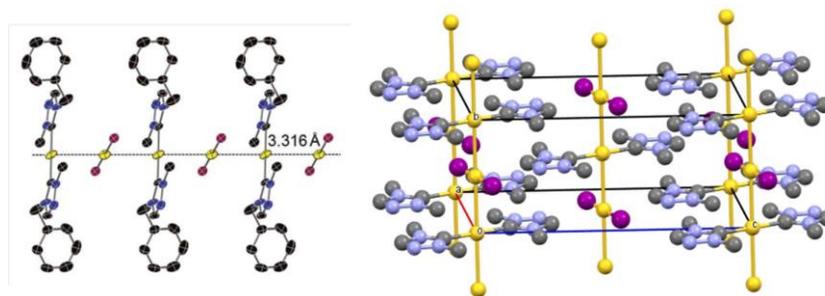


Figura 3. Patrón de empaquetamiento de carbenos N-heterocíclicos con Au.

Se ha reportado en la literatura que la formación de estos complejos en donde se tiene como contraión el complejo $[\text{AuI}_2]$ es debido a un proceso de redistribución del ligante y descomposición en una serie de etapas individuales y reversibles en el proceso de cristalización, en el cual se pasa de un complejo neutro a la sal observada en la red cristalina [1, 4]. Sin embargo, de estudios preliminares realizados al complejo 2, proponemos que este compuesto en solución permanece como una sal y no como un complejo neutro.

3.2 Productos de la lixiviación con L3.

La reacción de L1 con $\text{Au}^0(\text{s})$ da el complejo 3. Las señales en RMN de ^1H son muy similares a las observadas en el complejo 2, con un ligero desplazamiento a frecuencias menores (8.57 ppm). De la difracción de monocristal para este complejo se puede observar la coordinación de dos grupos triazol al oro teniendo como contraión al BPh_4 (Figura 4).

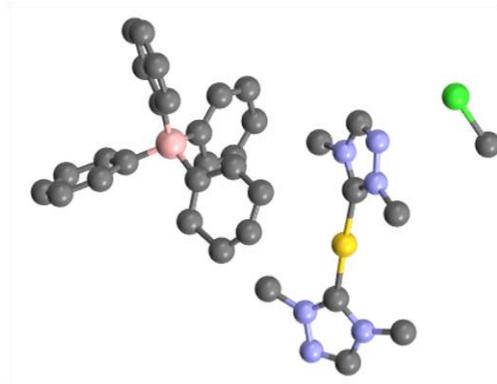


Figura 4. Estructura molecular del complejo 3.

Como se puede observar, para el complejo 3 no existen interacciones metal-metal en la red cristalina.

4. Conclusiones

La utilización de compuestos derivados del 1,2,4-triazol en el proceso de lixiviación de oro ha dado resultados preliminares alentadores, esto nos motiva a seguir realizando investigación en el proceso de lixiviación de oro con ligantes del tipo NHC.

Se pudo aislar y caracterizar los productos de lixiviación en los se observa la coordinación del triazol por medio del carbono carbénico al Au. Cuando se tiene al yodo como contraión del ligante se lleva a cabo la formación del complejo con interacciones Au-Au, estas interacciones fueron confirmadas en la difracción de rayos X, así mismo de estudios preliminares de fluorescencia se pudo confirmar la aurofilicidad del complejo 2.

5. Agradecimientos

Agradecemos al CONACyT-Ciencia Básica 2012 por el financiamiento a este proyecto, así como la beca posdoctoral al Dr. José Benito Pelayo Vázquez.

6. Referencias

- [1] Shuai, G., Jan, C. B., Han V. H., *Dalton Trans.*, **2015**, online, DOI: 10.1039/c4dt03201b.
- [2] Angier, B., **1980**. *Looking for gold: The Modern Prospector's Handbook*. Stackpole Books: Mechanicsburg, PA, USA.
- [3] Chun-Lun, L.; Prasad, K. S.; Hsin-Lun, W.; Ja-an, A. H.; Huang, M.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14546–14553.
- [4] Hareh, S., Ramasamy J., and Han V. H., *Organometallics*, **2012**, *31*, 1195-1203.

Síntesis y Química de Coordinación de imino-derivados de Aloína

Bolívar-Cimé, Rocío,¹ Sansores-Paredes María del Lourdes G.,² Marrero-Carballo, Rubén,² Quintana-Owen, Patricia,³ Carrera-Figueiras, Cristian,¹ Esparza-Ruiz, Adriana^{1*}

¹Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Yucatán, Periférico Norte Km 33.5 Tablaje Catastral 13615, Chuburna de Hidalgo Inn 97203, Mérida, Yucatán.

²Facultad de Química, Universidad Autónoma de Yucatán, entre 98 Paseo de las fuentes y 40, Calle 43 SN, Inalámbrica, 97069 Mérida, Yucatán.

³Centro de Investigación y Estudios Avanzados, Unidad Mérida. Antigua carretera a Progreso Km 6, Cordemex 97310 Mérida, Yucatán.

e-mail: adriana.esparza@correo.uady.mx

Resumen

Estamos interesados en incorporar iones metálicos a moléculas biológicamente activas, con el fin de estudiar los cambios que podrían inducir en sus estructuras y/o mejoramiento en las actividades biológicas que tienen sus moléculas precursoras. En este estudio de investigación se presenta la síntesis de compuestos de coordinación de Co^{2+} y Mn^{2+} derivados de Aloína, así como la introducción en su estructura de diaminas alifáticas con el fin aumentar los sitios de coordinación y mejorar su comportamiento como ligante multidentado. El trabajo sobre la Aloína se ha dividido en tres partes: 1) Extracción y optimización a partir de un extracto comercial de *Aloe curacao*, 2) Incorporación de iones de cobalto(II) y manganeso(II) en su estructura y 3) Estudio de su comportamiento químico con diaminas. En la primera parte, la Aloína se purificó mediante extracción líquido-líquido y cristalización, la justificación de no haber partido de una muestra pura es que a mayor porcentaje de pureza más elevado es su precio comercial, por lo que fue necesario optimizar su extracción para tener suficiente cantidad para hacer las reacciones posteriores. En la segunda parte se presentan sus compuestos de coordinación con iones metálicos de Co^{2+} y Mn^{2+} y en la última, su comportamiento químico con diaminas alifáticas que favoreció la formación de sus imino-derivados. La estructura de los nuevos compuestos obtenidos fue elucidada por diferentes técnicas espectroscópicas y espectrométricas, según el caso, entre ellas por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), Infrarrojo (IR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C en 1D y 2D, Espectrometría de Masas de alta resolución (EM-FAB⁺) y Ultravioleta Visible (UV-Vis).

1. Introducción

La modificación estructural de sustancias con actividad farmacológica es una estrategia empleada para potenciar su actividad y disminuir efectos secundarios. La Aloína (8-dihidroxi-10-(β -D-glucopiranosil)-3-hidroximetil-9(10H)-antraquinona) es un glucósido de antraquinona estudiado por su amplio espectro de actividad biológica, entre ellas antioxidante, antiinflamatorio, antimicrobiano y

anticáncer. Además, la Aloína es el principal componente del *Aloe vera* pero desafortunadamente se encuentra formando parte de una mezcla con el resto de metabolitos que contiene la planta, lo que dificulta su aislamiento [1-3]. Se han realizado diversos estudios para su purificación utilizando métodos instrumentales tales como HPLC en fase reversa [4] o cromatografía líquida en contra corriente (HSCCC por sus siglas en inglés), en este último no solo se logra la separación de la aloína sino que además se logran separar sus diastereoisómeros [5]. El uso de estos métodos instrumentales involucra un incremento en el costo, lo que vuelve al producto comercial muy caro y poco accesible. Actualmente 100 mg de aloína al 98 % extraída de *Aloe barbarensis* Miller tiene un costo de \$4,834 [6]. Por otro lado, no existen reportes de metodologías de separación a partir de la mezcla comercial ~50 %, las metodologías encontradas se refieren a la extracción de aloína a partir de plantas del género *Aloe*. Algunos métodos no instrumentales que han sido descritos son la precipitación utilizando CaCl_2 en medio básico y cromatografía en columna con SiO_2 . Ambos métodos aunque económicos, resultan poco convenientes para la extracción, está reportado que la aloína es una molécula poco estable a pH básico y debido a su alta polaridad al utilizar cromatografía con SiO_2 , la aloína se queda retenida en la fase estacionaria y el rendimiento de extracción no es alto [7]. Por lo anterior mencionado, es importante encontrar un método de purificación económico y eficiente.

Una modificación química en la estructura de las biomoléculas que ya cuentan con una actividad biológica significativa puede mejorar sus propiedades y potenciar su actividad biológica, además de contribuir de esta forma al desarrollo de fármacos de nueva generación [8-9]. Un ejemplo de estas modificaciones que ha dado buenos resultados es la antraquinona Rhein, biomolécula que ha mostrado actividad contra células cancerosas, como las HeLa (cáncer cervical humano) y MOLT4 (cáncer leucemia humana) [10]. La modificación estructural de esta antraquinona por medio de una reacción de acetilación para obtener “Diacerhein” mejoró su efecto antiinflamatorio y en la actualidad es utilizado como medicamento para el tratamiento de la osteoartritis, que se caracteriza por una destrucción y erosión del cartílago [3].

La presencia de otros heteroátomos, como el nitrógeno, en fragmento antraquinónico ha sido también estudiado. Mohd *et al.*, [11] sintetizaron una serie de amino antraquinonas sustituidas con la finalidad de incrementar la actividad antiproliferativa contra diferentes líneas celulares de cáncer, en especial contra cáncer hepático y mamario, donde las modificaciones realizadas con butilamina fueron las más prometedoras, teniendo una buena actividad contra células de MCF-7 (1.1 y 3 $\mu\text{g}/\text{mL}$) y Hep-G2 (3.0 y 13.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$). Liu *et al.*, [12] reportaron una serie de diferentes sales de amonio partiendo de 1-aminoantraquinonas y 1,4-diaminoantraquinonas con aminas alifáticas de diferentes longitudes. Los compuestos obtenidos mostraron estabilidad a la humedad, al calor térmico y radiación solar, así como a los cambios de pH. Sus estudios biológicos revelaron que son buenos agentes antibacteriales contra *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*. Por otro lado, Jih *et al.*, [13] sintetizaron una serie de ésteres de oxima con diferentes esqueletos anillados, entre los cuales los derivados de antraquinona, al ser irradiados con luz UV, presentaron mayor habilidad para anclarse al ADN. La intercalación es el primer paso de una serie de eventos que conllevan a la actividad biológica, moléculas que actúan como agentes intercaladores pueden presentar actividad biológica anticancerígena notable [14-15].

Con respecto a la aloína, Kumar *et al.*, [16] la modificaron usando aminoácidos naturales para producir bases de Schiff, un farmacóforo potencial, y sus correspondientes desglucosilados, Figura 1, éstas fueron sintetizadas por método convencional a 12 horas de reflujo. Para mejorar la velocidad de reacción y no causar la ruptura del glucósido, mencionan que emplearon irradiación de microondas (30-45 min),

aunque no dan más detalles. Los derivados sintetizados exhibieron mejora significativa en su eficacia de sus actividades antioxidante [atrapadores del radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH)] y citotóxicas que sus moléculas precursoras.

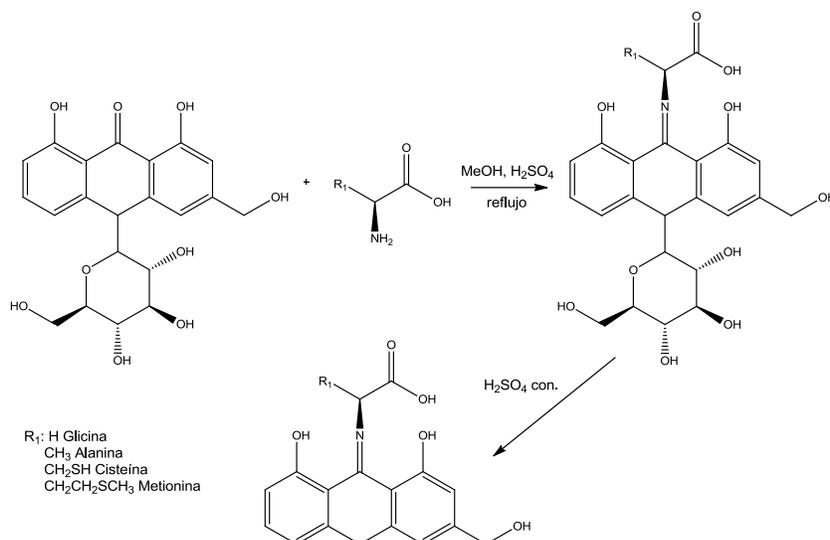


Figura 1. Obtención de bases de Schiff de aloína y sus derivados desglucosilados.

En general las bases de Schiff presentan diversas actividades biológicas tales como, anticancerígena, antimalárica, antioxidante, antimicrobiana, analgésica, antiinflamatoria, anticonvulsinante, antifúngica, anti VIH y además promueven la apoptosis. Son ampliamente utilizadas en química de coordinación para la formación de complejos con metales de transición o elementos de los grupos principales, también pueden ser usados como precursores de nuevos compuestos más complejos [8, 17-20].

Por otro lado, la incorporación de iones metálicos para formar compuestos de coordinación, es un camino más eficiente para llenar espacios biológicos, dado que sus diferentes formas de distribución de ligantes alrededor del ion metálico permiten obtener más posibilidades de interacción con sistemas biológicos. Las antraquinonas y sus derivados han sido empleados como ligantes y para incrementar su poder coordinante, se han funcionalizado con grupos electrodonadores. Por ejemplo, las antraquinonas 1-hidroxiladas pueden actuar como ligantes bidentados aniónicos de forma similar al acetilacetato (acac). Se han sintetizado complejos que incorporan 1,4-antraquinonas con Ru³⁺ [21], cuyo compuesto es dimetálico, teniendo a la antraquinona como puente y al acac en la esfera de coordinación interna, Figura 2. También se han reportado la incorporación de grupos donadores en cadenas hidrocarbonadas adjuntas al núcleo de antraquinona, para la obtención de potenciales ligantes multidentados [22], Figura 3.

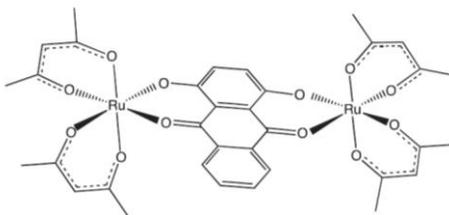


Figura 2. Compuesto de coordinación de rutenio(III).

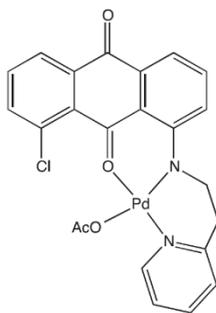


Figura 3. Antraquinona modificada actuando como ligante multidentado.

2. Sección experimental

La purificación de la Aloína se realizó a partir de un extracto comercial de *Aloe barbadensis* con contenido aproximado del 50 % de aloína en peso. Se empleó la técnica de extracción líquido-líquido con la mezcla agua: acetato de etilo para la eliminación de los componentes polares del gel y la concentración de los metabolitos derivados de antraquinona en la fase no polar. La pureza del extracto se incrementó a través de recrystalización de la Aloína. La aloína presente en el producto final se cuantificó por HPLC. La síntesis de los compuestos de coordinación de Aloína fue en tres pasos. En el primero se disolvió la aloína en metanol, luego se adicionó gota a gota una solución de NaOH hasta obtener un PH = 7 y se dejó en agitación. En el segundo, se disolvió la sal metálica en metanol. Las sales fueron $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Por último, se vertieron ambas mezclas en un matraz y se dejaron agitando a temperatura ambiente. Luego el precipitado formado se filtró y se lavó con metanol. La síntesis de sus derivados nitrogenados se realizó por el método convencional y por el asistido por microondas a partir de la Aloína y diaminas correspondientes (etilendiamina y 1,3-diaminopropano).

3. Resultados y discusión.

Se realizó la purificación de la Aloína, compuesto **1**, de la muestra comercial al 50 %, se partió de 500 mg y el porcentaje de extracción fue de 72 %, es decir se obtuvieron 180 mg de aloína. A comparación de otros métodos, este es un procedimiento económico, con buen rendimiento y sin comprometer la integridad de la molécula. La síntesis de los compuestos de coordinación de Co^{2+} y Mn^{2+} con aloína se realizó a partir de una relación estequiométrica 1:1 de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, compuesto **2** y **3**,

respectivamente. El compuesto **2** fue de color rojo y el **3** de color verde, ambos sólidos, solubles en DMF y en DMSO e insolubles en H₂O y disolvente orgánicos. Su análisis por masas de alta resolución (FAB⁺) evidenciaron iones en 474.6744 y 475.6318 una para **2** y **3**, respectivamente, que corresponden a los fragmentos conformados por una molécula de aloína y el ion metálico respectivo. De acuerdo a complejos de coordinación similares reportados en la literatura [23], este tipo de compuestos adoptan geometría octaédrica la cual es la más común para los compuestos de Co²⁺ y Mn²⁺ [24] completan su esfera de coordinación con moléculas de agua las cuales se pierden fácilmente a temperaturas alrededor ~140 °C. En este caso, se observó la pérdida de H₂O a ~120 °C para ambos compuestos. Con base en las observaciones anteriores, la probable estructura para los compuestos **2** y **3** es mostrada en la Figura 4.

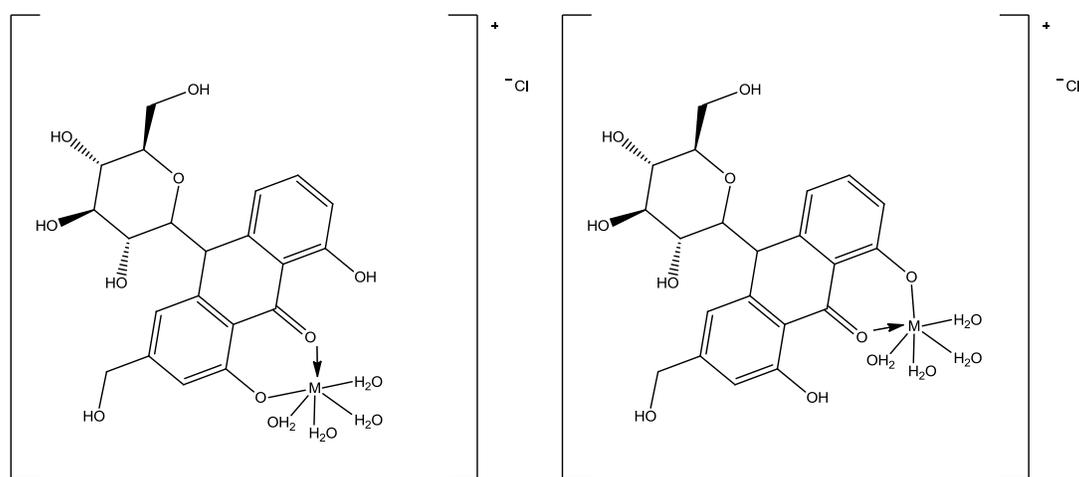


Figura 4. Estructuras propuestas para los compuestos **2** y **3**.

En los espectros de FT-IR se observaron cambios en la $\nu(\text{C}=\text{O})$ con respecto a la aloína, (la cual está reportada en 1619 cm^{-1}) para ambos compuestos de coordinación la banda aparece en 1597 cm^{-1} , se atribuye a los grupos carbonilos que se encuentran donando densidad electrónica a un metal.⁶⁷ Por otro lado, las reacciones para la obtención de las Bases de Schiff de aloína con etilendiamina y 1,3-diaminopropano, compuestos **4** y **5**, se realizaron por método convencional y asistido por microondas. Fue importante controlar la temperatura para evitar la descomposición térmica de la aloína (la cual es arriba de $70 \text{ }^\circ\text{C}$) y así evitar la formación de más compuestos, como el aloe emodin que se produce por el rompimiento del enlace C-glucosídico y la oxidación del carbono-10.

En el caso de la obtención de las iminas **4** y **5** por el método asistido por microondas se observó que los tiempos de reacción disminuyeron, el cual fue de una hora en ambos casos. Además, los rendimientos de reacción fueron mayores (estimados con respecto a la masa de producto obtenido en un rango del 81-83 % para ambos compuestos) y la cantidad de productos secundarios disminuyó. Esto se debe principalmente a los efectos térmicos/cinéticos y el calentamiento uniforme y constante.

4. Conclusiones

Se encontró un método más eficiente y asequible para la purificación de la aloína, lo que hace más accesible para su uso en síntesis futuras. Se aumentó el conocimiento del comportamiento espectroscópico de la aloína y sus imino derivados, así como los parámetros en el método de síntesis asistido por microondas, lo cual puede ser extrapolado para obtener otros derivados de iminoantronas. Las reacciones de la aloína con cloruros de Co^{2+} y Mn^{2+} llevaron a la formación de compuestos hexacoordinados, donde el ligante de aloína se comporta como bidentado, siendo estas las primeras evidencias de incorporación de iones metálicos a la aloína.

5. Agradecimientos

A PROMEP por financiamiento del proyecto, a la Facultad de Ingeniería Química y Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Yucatán por la infraestructura.

6. Referencias

- [1] Arango, M. **2006**, *Plantas Medicinales: botánica de interés médico*; Universidad de Caldas: Manizales, 119.
- [2] Akhtar, M.; Zareen, S.; Yeap, S.; Ho, W.; Lo, K.; Hasan, A.; Alitheen, N. *Molecules*. **2013**, *18*, 10042-10055.
- [3] Rajesh, G.; Laddha, K. *J. Pharmacogn. Phytochem.* **2012**, *1*, 10-14.
- [4] Patel, K.; Patel D.K. *J. Acute. Dis.* **2013**, *2*, 262-269.
- [5] Cao, X.; Huang, D.; Dong, Y.; Zhao, H. *J. Liq. Chromatogr. R T.* **2007**, *30*, 1657-1668.
- [6] Sigma Aldrich Catálogo de productos SIGMA A0451 Aloin
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/b6906?lang=es®ion=MX> (consultado en julio 4, 2015).
- [7] Pillay, A. **2008**. Synthesis and biological activity of Aloin derivatives. Tesis de Maestría, University of KwaZulu-Natal, Pietermaritzburg, Sudáfrica.
- [8] A Sujarani, S.; Ramu, A. *J. Mol. Struct.* **2014**, *1059*, 299-308.
- [9] Savjani, J.; Savjani, K.; Patel, B.; Gajjar, A. *Der Pharma. Chemica.* **2010**, *2*, 1, 342-353.
- [10] Yang, X.; Sun, G.; Yang, C.; Wang, B. *Agents Chem. Med. Chem.* **2011**, *6*, 2294-2301.
- [11] Mohd, S.; Sukari, M.; Azziz, S.; Fah, W.; Alman, H.; Juhan, *Molecules*. **2013**, *18*, 8046-8062.
- [12] A Liu, J.; Sun, S. *Dyes Pigment.* **2008**, *77*, 380-386.
- [13] Jih, R.H.; Shwu-Chen, T.; Shih, C.H.; Ming-Hua, H.; Chih-Fen, L.; Shan-Shing, P.C. *Bioconjugate Chem.* **2013**, *24*, 1778-1783.
- [14] A. Balboa Benevente, S. **2007**. Química de coordinación de iones metálicos en estado de oxidación II derivados de α -hidroxicarboxilatos. Tesis doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, España.
- [15] Avendaño, C.; Menéndez, J.C. *Med. Chem. Anticancer Drugs*, 1a ed.; Elsevier: Netherlands, **2008**; pp. 200-201.
- [16] Kumar, S.; Matharasi, D.; Gopi, S.; Sivakumar, S.; Narasimhan, S. *J. Asian Nat. Prod. Res.* **2010**, *12*, 360-370.
- [17] A. Fareed, G.; Versani, M.; Afza, N.; Fareed, N.; Ali, M.; Kalharo, M. *J. Serb. Chem. Soc.* **2013**, *78*, 4 477-482.
- [18] Silva, C.; Silva, D.; Modolo, L.; Alves, R.; Resend, M.; Martins, C.; Fátima, *J. Adv. Res.* **2011**, *2*, 1-8.
- [19] Samani, R.; Pawar, J.; Nikam, S.; Shirodkar, P.; Kadam, V. *Int. J. Chem. Tech. Res.* **2010**, *2*, 870-864.
- [20] Zhong-Ying, M.; Xin, Q.; Cheng-Zhi, X.; Shao, J.; Jing-Yuan, X.; Zhao-Yan, Q.; Jian-Shi, L. *J. Inorg. Biochem.* **2012**, *117*, 1-9.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

- [21] Ghumaan, S., Sarkar, B., Maji, S., Puranik, V., Fiedler, J., Urbanos, F., Jiménez-Aparicio, R., Kaim, W., Kumar G. *Chem. A Eur. J.*, **2008**, 14, 10816-10828.
- [22] Moriuchi, T., Watanabe, T., Ikeda, I., Ogawa, A., Hirao, T. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2001, 277-287.
- [23] A Barneje, V., Dey, A. *Markomol. Chem.* **1979**, 180, 2133-2137.
- [24] Housecroft, C., Sharpe, A. *Química Inorgánica*; 2° ed.; Pearson Educación: Madrid, **2006**; 178-182, 363-365, 555.

Empleo de ligantes iminofosforanos tridentados (NNS y NNSe) para obtener complejos tipo pinza no simétricos de Pd(II) y Pt(II)

Carla G. Martínez-De-León¹ y Jean-Michel Grévy¹

¹Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Mor., México

e-mail: carlamdl@uaem.mx

Resumen

Los compuestos iminofosforanos ($R_3P=NR'$) se pueden encontrar como ligantes bi- o tridentados al funcionalizar con fragmentos donadores vía la fosfina o por el nitrógeno imínico. Esta clase de compuestos presentan afinidad por los metales del grupo 10, dentro de las principales aplicaciones que los complejos obtenidos presentan se encuentra la actividad biológica en el caso de los derivados de Pt(II) y como catalizadores en los procesos de acoplamiento C-C con los de Pd(II) y Ni(II). Buscando sintetizar complejos que contengan en su esfera de coordinación azufre y selenio para posteriormente realizar el estudio de la actividad catalítica en procesos de acoplamiento C-C, se han sintetizado ligantes iminofosforanos funcionalizados con fragmentos tio- selenoéter por el nitrógeno imínico y que además contengan el grupo indol presente en la fosfina (Figura 1). El empleo de dichos ligantes lleva a la obtención de complejos tipo pinza no simétricos (NNS y NNSe) de Pd(II) y Pt(II). Los complejos obtenidos se caracterizaron completamente (RMN de ^{31}P , 1H y ^{13}C , espectrometría de masas, y difracción de rayos-X).

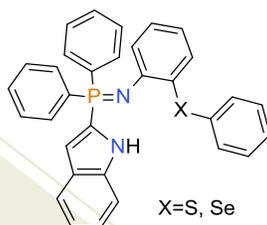


Figura 1: Ligantes iminofosforanos funcionalizados con fragmentos seleno- tioéter.

1. Introducción

Las características de los ligandos iminofosforanos (muy buenos donadores σ y π pero malos aceptores π) los han impulsado como ligandos de interés. Por tal motivo, se pueden encontrar en complejos que presentan diversas actividades catalíticas como la polimerización de alquenos (Figura 2a [1]), la hidrogenación de cetonas (Figura 2b [2]) o en variados procesos de acoplamiento C-C (Figura 2c [3]), entre otros. El éxito de dichos complejos parte del diseño del ligante, ya que las características estéricas y electrónicas de los iminofosforanos pueden modularse al introducir diversos grupos donadores, ya sea por el fragmento imínico ó vía la fosfina. Ayudando a incrementar la afinidad por metales de diferentes características. La química de los iminofosforanos se ha enriquecido con grupos que contienen O, N y P, conectados principalmente al N imínico. Sin embargo, son escasos los ejemplos que presentan grupos azufrados y más aun la funcionalización con selenio. Estos hechos nos han llevado al diseño de complejos

del grupo 10 que presenten en la estructura del ligando un sustituyente diferente al fenilo enlazado al fósforo, un heterociclo con capacidad coordinante, y un grupo funcionalizado con un calcógeno conectado al N imínico, con el fin de obtener potenciales catalizadores para los procesos de acoplamiento C-C.

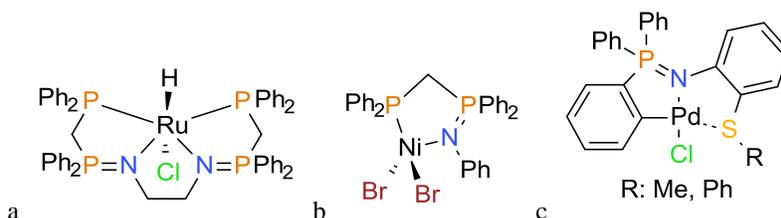


Figura 2. Ejemplos de complejos derivados de iminofosforanos activos en diferentes procesos catalíticos.

2. Sección experimental

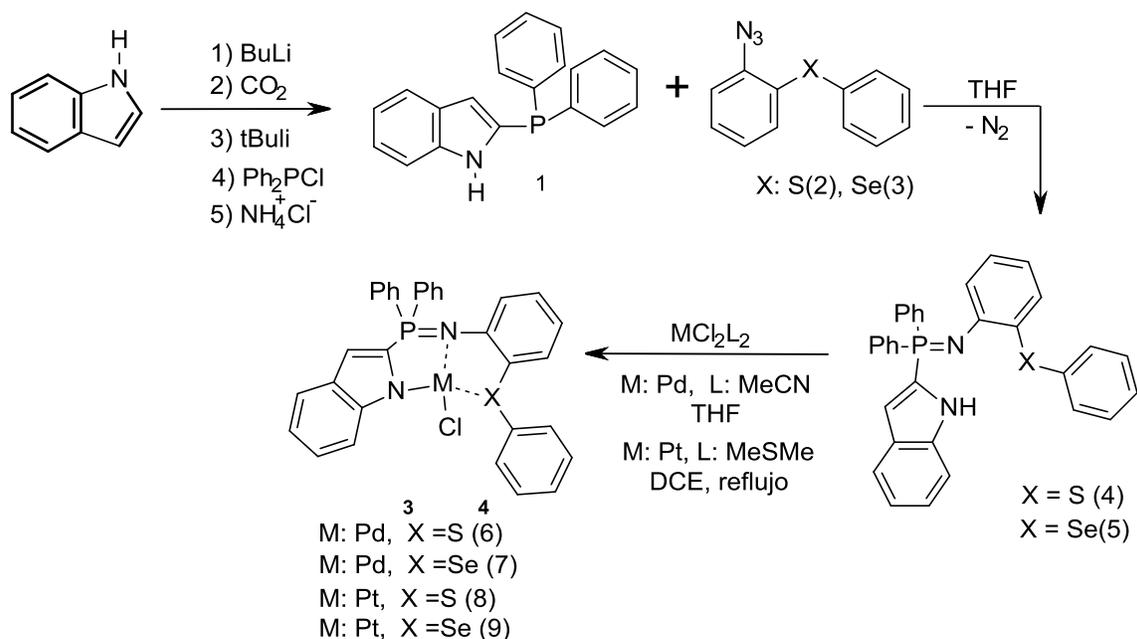
Los experimentos se realizaron bajo atmosfera de nitrógeno empleando técnicas de Schlenk. A continuación se describirá la síntesis de la 2-indoldifenilfosfina, los ligantes iminofosforanos y los complejos de Pd(II) y Pt(II), mientras que las azidas se sintetizaron siguiendo la metodología reportada[4].

Síntesis de la fosfina (1). A una solución de 1.5 g de indol (12.80 mmol) en THF a -78°C , se agregó gota a gota 5.1 ml (12.80 mmol) de *n*BuLi, la mezcla se deja en agitación durante 1 h observándose la formación de una suspensión blanca. En otro matraz se adicionó hielo seco triturado (CO_2) y mediante una cánula se burbujeó la solución anterior durante media hora, se dejó en agitación 45 min. Después, bajo vacío se retiró el disolvente y el exceso de CO_2 quedando una espuma blanca a la que se le adicionó THF y se llevó a -78°C . A dicha solución se agregó gota a gota 7.5 ml de *t*BuLi (12.80 mmol) dejándose en agitación 1h, a término de dicho tiempo se adicionó gota a gota 2.3 ml (12.80 mmol) de $\text{Ph}_2\text{P}\text{Cl}$ dándole 30 min en agitación. Por último, se adicionó una solución acuosa de NH_4Cl saturada. Se realizó una extracción con Et_2O y se retiraron los volátiles por presión reducida. El rendimiento de **1** fue del 92% (3.5 g).

Síntesis de ligantes iminofosforanos empleando el método de Staudinger [5]: Compuesto **4**. Se agregaron 500 mg (1.66 mmol) del compuesto **1** y 377 mg (1.66 mmol) del compuesto **2** en THF, se dejó en agitación durante 30 min y se retiran los volátiles. El producto se lava con hexano, se obtuvo 764 mg (92%). El mismo procedimiento se emplea para obtener **5** (93%).

Síntesis de complejos de Pd(II): Obtención de **6**. Se adicionaron 28.9 mg (0.057 mmol) del compuesto **4** en THF y se agregó 15 mg (0.057 mmol) de Cl_2PdMeCN , la mezcla se dejó en agitación durante 1h. Se retiraron los volátiles a presión reducida. Se utilizó la misma metodología empleando el compuesto **5**. Se obtuvieron rendimientos de 67 % (**6**) y 70 % (**7**).

Síntesis de complejos de Pt(II): Obtención de **8**. Se adicionaron 11.6 mg (0.023 mmol) del compuesto **4** en $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ y se agregó 9.1 mg (0.023 mmol) de $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{MeSMe})_2$, la solución se dejó a reflujo durante cinco días. Finalmente se filtra sobre silica. Se retiran los volátiles a presión reducida. Rendimiento del producto 11 mg (64%). Se empleó la misma metodología con el compuesto **5**. Se obtuvo 10 mg (86 %) de **9**.



Esquema 1: Metodología empleada para obtener complejos de Pd(II) y Pt(II) con iminofosforanos.

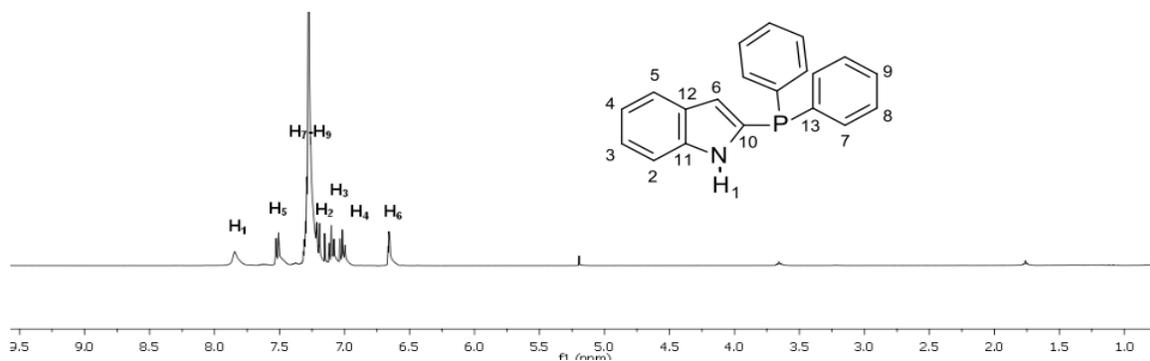
3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan los desplazamientos de RMN de ³¹P para la fosfina, iminofosforanos y complejos obtenidos. Se observa un desplazamiento de aproximadamente 20 ppm hacia campo bajo al transformar la fosfina en iminofosforano, lo que se debe a la desprotección que sufre dicho átomo. La misma tendencia se observa al formar los complejos de Pd(II) y Pt(II) donde los señales aparecen en la región de 30 ppm coincidiendo con el desplazamiento esperado para esta clase de compuestos. En la figura 3 se presentan los espectros de RMN de ¹H de los compuestos **1**, **4** y **6**, debido a la similitud entre los espectros correspondiente a los ligantes y complejos sólo se presentan como ejemplos los derivados de tioéter. Para realizar una adecuada asignación fue necesario el empleo de RMN de 2D. Se destaca el desplazamiento significativo de la señal correspondiente a NH hacia campo bajo al pasar de fosfina (7.84 ppm) a iminofosforano (9.19). Hablando de los espectros correspondientes a los complejos se destaca la ausencia de la señal NH lo que corrobora la formación del enlace N-M. Además, de que las señales asignadas como H₅ se desplazan considerablemente hacia alta frecuencia aproximadamente 1.3 ppm presentando constantes de acoplamiento (³J_{H₅H₄}) del orden de 8 Hz.

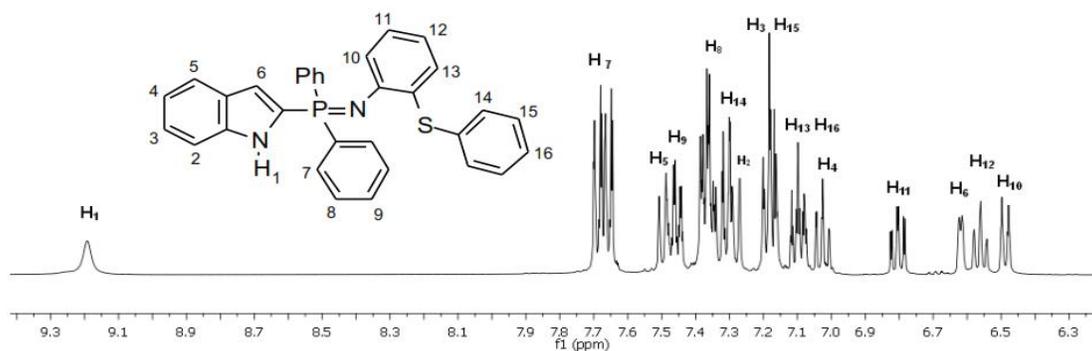
Tabla 1. Desplazamiento químico de los compuestos **1-9** en RMN de ³¹P y ¹H en CDCl₃.

Compuesto	1	4	5	6	7	8	9
δ ³¹ P(ppm)	-26.8	-6.8	-7	33.1	34.1	35.5	34.2
δ ¹ H(ppm) NH	7.84	9.19	9.40	----	----	----	----

a



b



c

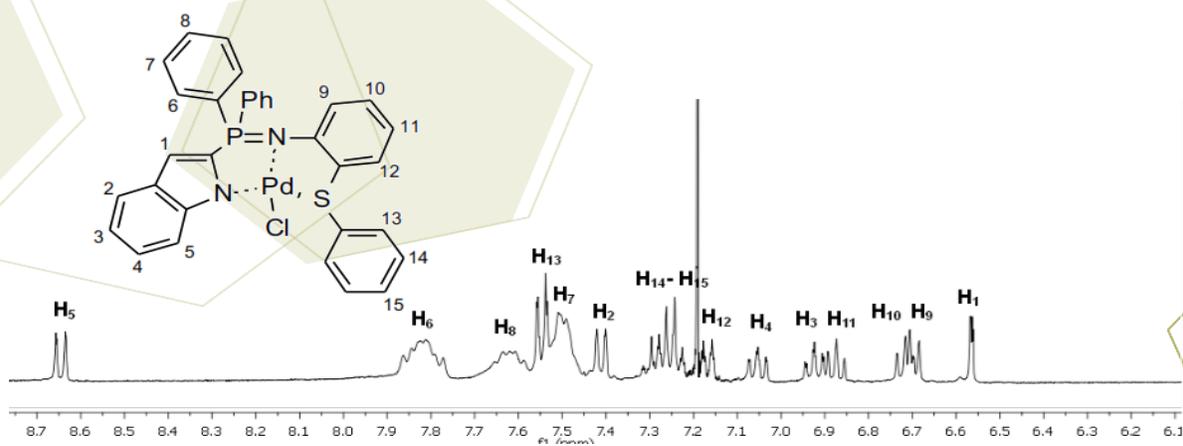


Figura 3: Espectro de RMN de ^1H correspondiente a los compuestos (CDCl_3 , 400MHz) a) **1**, b) **4** y c) **5**.

Mediante evaporación lenta de disolventes clorados (diclorometano/dicloroetano) se obtuvieron cristales adecuados para el estudio de difracción de rayos-X de monocristal de los compuestos **6-9** (Figura 4). En todos los casos se observó una geometría tetraédrica para el fósforo, trigonal plana para el átomo de nitrógeno y cuadrado plano distorsionado para el centro metálico (Pd y Pt).

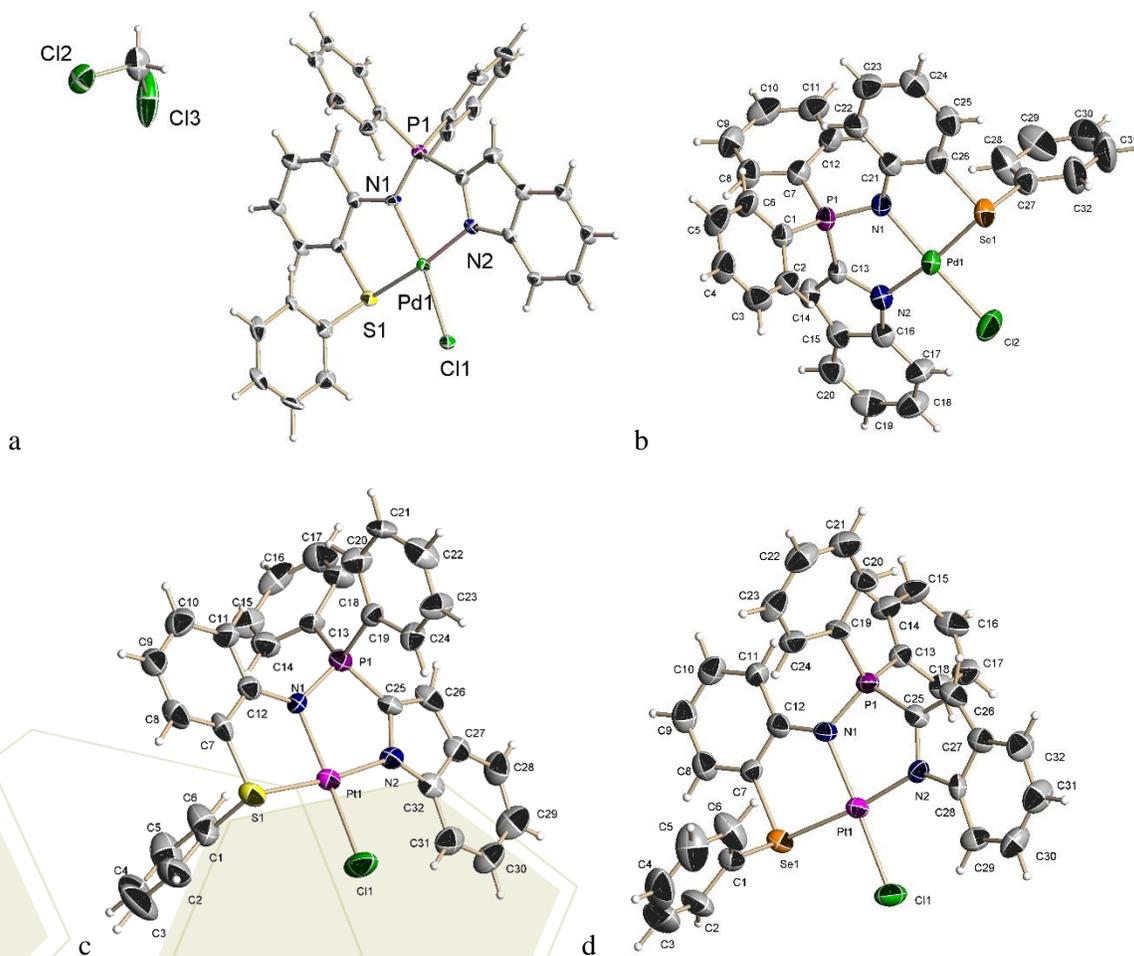


Figura 4: Estructuras moleculares observadas para los compuestos a) **6**, b) **7**, c) **8** y d) **9**.

4. Conclusiones

Se obtuvieron y caracterizaron completamente cuatro novedosos complejos asimétricos de Pd(II) y Pt(II) tipo pinza NNS y NNSe. Además, se trata del primer reporte de complejos del grupo 10 derivados de iminofosforano que contiene selenio en su estructura. Los compuestos son estables al aire y al H₂O.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

5. Agradecimientos

A CONACyT por el financiamiento a través del proyecto CB-2009-134528-Q y por la beca No. 276535.

6. Referencias

- [1] Dyer H., Picot A., Vendier L., Auffrant A., Le Floch P., Sabo-Etienne S., *Organometallics*, **2011**, 30, 1478-1486.
- [2] Buchard A., Auffrant A., Klemps C., Vu-Do L., Boubekeur L., Le Goff X. F., Le Floch P., *Chem. Commun*, **2007**, 1502-1504.
- [3] Ramírez-Rave S., Estudiante-Negrete F., Toscano R. A., Hernández-Ortega S., Morales-Moreales D., Grévy J-M., *J. Organomet., Chem.*, **2014**, 749, 287-295.
- [4] Deobald A. M., Simon de Camargo L. R., Tabarelli G., Hörner M., Rodrigues O. E. D., Alves D., Braga A. L., *Tetrahedron Letters*, **2010**, 51, 3364-3367.
- [5] Staudinger H., Meyer J., *Helv. Chim. Acta* 2, **1919**, 635.

Complejos de Zn derivados de pseudopeptidos

Lechuga-Islas, Víctor¹; Tlahuextl, Margarita¹; Falcón-León, Patricia¹; Tlahuext, Hugo²; Tapia-Benavides, Antonio Rafael¹

¹ Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5, C.P. 42184, Hidalgo, México.

² Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, C.P. 62209, Morelos, México.

e-mail: tapiab@uaeh.edu.mx.

Resumen

La influencia del pH en la síntesis de compuestos de coordinación de Zn(II) derivados de los pseudopéptidos 2-amino-*N*-metil-*N*-((1-metil-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)metil)propanamida y 2-amino-*N*-metil-*N*-(1-(1-metil-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)etil)propanamida han sido investigados mediante el uso de difracción de rayos-X, RMN y IR. Los estudios de RMN de ¹H y ¹³C indicaron que a pH menores a 2.0 se forman las sales derivadas del tetraclorozincato. El mono aducto N_{imidazol}-ZnCl₃ se obtiene cuando el pH del medio de reacción es mayor a 3.0. Así mismo, un control fino de la acidez del medio lleva a la síntesis de la especie quelato (pH = 4.60) o el complejo bicíclico (pH = 5.02). La estructura cristalina del mono-aducto muestra que la presencia de moléculas de agua en la celda cristalina es esencial para la estabilización de la estructura supramolecular. Las interacciones puente de hidrógeno N-H•••O y O-H•••Cl dan lugar a cadenas que corren a lo largo del eje *a*. Adicionalmente, las interacciones N-H•••Cl y N-H•••O producen cadenas que corren a lo largo del eje *b*. La espectroscopia de IR corroboró la presencia de los enlaces de coordinación N→Zn en los compuestos.

1. Introducción

El Zn es un elemento relevante en los sistemas químicos y biológicos [1]. Por ejemplo, se sabe que en el centro activo de las Zn-metaloenzimas los iones Zn(II) están coordinados principalmente a moléculas de H₂O, histidina y cisteína [2]. Así, la presencia de los residuos de histidina en los sitios activos es relevante porque la geometría del Zn(II) depende de las propiedades ácido-base del grupo imidazólico y pequeños cambios en el pH del medio modifican la actividad catalítica de estas macromoléculas [3]. Por esta razón, en el presente trabajo se realizaron las reacciones entre ZnCl₂ y las sales derivadas de los pseudopéptidos (2-amino-*N*-metil-*N*-((1-metil-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)metil)propanamida **1** y 2-amino-*N*-metil-*N*-(1-(1-metil-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)etil)propanamida) **2** a diferentes valores de pH. La formación de los complejos de zinc a pH de 4.0 evidencia que es factible la desprotonación del grupo N-imidazol a pH ácido en presencia del Zn(II). Además, se estudió el efecto que tiene el aumento del pH de la solución sobre el compuesto **4**. Este resultado señala que el ion Zn(II) enlazado al pseudopéptido podría promover a la formación de nuevos enlaces N-C de manera similar a lo observado en las adiciones 1,4 y sustituciones nucleofílicas [4-5].

2. Sección experimental

Se llevaron a cabo las reacciones de las sales de pseudo-péptidos **1** y **2** con $ZnCl_2$ a una concentración 0.1M. Se utilizó una solución de NaOH 2.0 M para ajustar el pH. La estructura molecular de los compuestos sintetizados se estudió mediante RMN utilizando un espectrómetro Varian de 400 MHz. Los estudios cristalográficos se llevaron a cabo mediante el empleo de un difractor Xcalibur Atlas Gemini con detector y luz monocromática $\lambda MoK\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$.

3. Resultados y discusión.

La RMN de ^{13}C para **3** y **4** muestra que a pH de 4.0 los desplazamientos químicos de los carbonos C-13 [$\delta = 16.5$ para **3** y 16.6 para **4**] y C-16 [$\delta = 49.4$ para **3** y 49.3 para **4**] son semejantes en ambos compuestos debido a la coordinación del $N_{\text{imidazólico}} \rightarrow ZnCl_3$ (véase Tabla 1). Cabe señalar que los productos de las reacciones a pH = 4.5, 5.0 y 7.0 no fueron solubles en D_2O . Sin embargo, el uso de la mezcla MeOD/ D_2O permitió comparar los desplazamientos químicos de los productos obtenidos a pH 4.0 y 5.0 (**4a** y **4b** respectivamente). Los espectros de RMN evidencian que **4b** se forma cuando el complejo **4** pierde una molécula de HCl (véase Figura 1). Asimismo, las diferencias en los desplazamientos químicos entre **4** y **4a** sólo se deben al cambio de la polaridad del disolvente. Por otra parte, los espectros de RMN de 1H de **3** y **4** confirmaron que la diferencia en el desplazamiento químico de H-10 ($\Delta\delta = 0.7$ hacia frecuencias más altas 2) se debe a la sustitución de C-10 por un grupo metilo (véase Tabla 2).

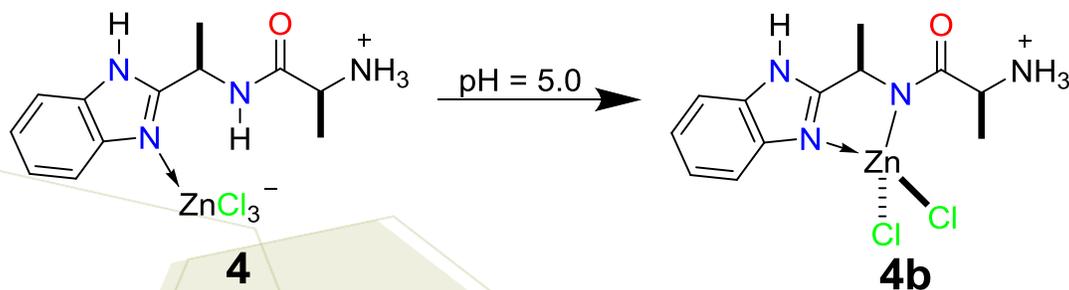


Figura 1. Formación del compuesto quelato **4b** a partir de **4**.

Tabla 1. RMN de ^{13}C de los compuestos **3** y **4** en D_2O (referencia MeOH).

Compuesto	C-2	C-4 C-9	C-5 C-8	C-6 C-7	C-10	C-12	C-13	C-15	C-16
3	151.2	135.5	114.8	124.3	37.0	171.7	49.4	---	16.5
4	154.2	132.4	114.1	125.1	44.0	170.9	49.3	18.3	16.6
4a *	156.1	133.9	115.3	126.1	45.1	171.6	50.3	19.5	17.5
4b *	157.6	136.8	115.8	125.0	46.0	172.0	50.2	19.9	17.8

* MeOD/ D_2O .

Tabla 2. RMN de ^1H de los compuestos **3** y **4** en D_2O (referencia MeOH).

Compuesto	H-5; H-8	H-6; H-7	H-10	H-13	H-15	H-16
3	7.60	7.40	4.75 dd	4.17	---	1.55
4	7.50	7.20	5.45	4.25	1.67	1.58
4a*	7.76	7.40	5.60	4.31	1.76	1.63
4b*	7.71	7.39	5.53	4.25	1.72	1.61

* MeOD/ D_2O .

Los estudios cristalográficos muestran que los complejos **3** y **4** tienen estructuras moleculares semejantes (véase Figura 2). Ambos compuestos tienen conformaciones similares en donde el carbonilo está orientado hacia el grupo ZnCl_3^- . Sin embargo, los ángulos Zn-N1-C2 [$130.5(3)^\circ$ para **3** y $133.1(4)^\circ$ para **4**], C2-N1-C8 [$105.4(3)^\circ$ para **3** y $105.3(4)^\circ$ para **4**] y Zn-N1-C8 [$120.5(2)^\circ$ para **3** y $120.7(3)^\circ$ para **4**] muestran que N1 en el complejo **3** tiende a ser piramidal. El átomo de Zn está localizado fuera del plano que forma el sistema bencimidazólico, lo cual no sucede en el complejo de coordinación **4**. Las distancias entre los átomos Cl11 y H10A [$2.626(4) \text{ \AA}$ para **3** y $2.923(2) \text{ \AA}$ para **4**] ponen en evidencia que existe una interacción puente de hidrógeno fuerte $\text{C10-H10A}\cdots\text{Cl11}$ en el compuesto **3**, pero no en **4**. Esta diferencia probablemente se debe a la presencia del grupo metilo C16 en el compuesto **4**. El metilo es un donador de densidad electrónica y por lo tanto evita que H10A pueda presentar interacciones débiles con Cl11.

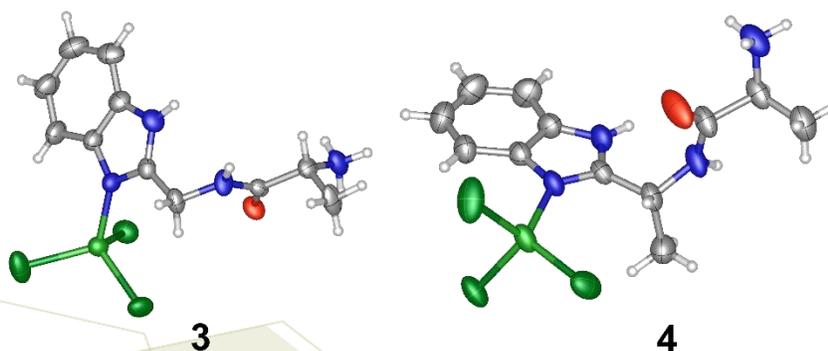


Figura 2. Estructuras ORTEP de los compuestos **3** y **4**.

A pesar de que **3** y **4** tienen conformaciones similares, la estructura supramolecular que forman estos compuestos es diferente (véase Figura 3). La presencia de moléculas de agua da lugar a estructuras pseudo-macrocíclicas de 34 miembros en el complejo **3**. Sin embargo, en el compuesto **4** los átomos de cloro interaccionan con los hidrógenos lábiles N-H de moléculas vecinas dando lugar a sistemas pseudo-cíclicos de 9 y 17 miembros.

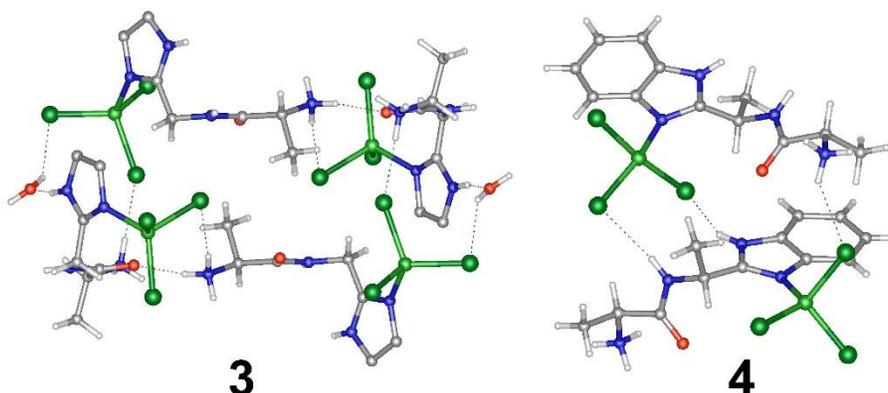


Figura 3. Estructuras pseudo-macrocíclicas de los compuestos **3** y **4**.

4. Conclusiones

Los espectros de RMN de ^{13}C y ^1H demostraron la formación de los complejos de coordinación **3**, **4** y **4b**. Así mismo, estos complejos podrían activar al pseudopéptido para formar nuevos enlaces N-C.

En contraste, a pesar de que los compuestos **3** y **4** tienen conformaciones semejantes, la presencia de un grupo sustituyente sobre el carbono C10 evita la formación de interacciones débiles C-H...Cl en el compuesto **4**. Así, la presencia o ausencia de la interacción puente de hidrógeno C10-H10A...Cl1 parece determinar la estructura supramolecular en los compuestos **3** y **4**.

5. Agradecimientos

El presente trabajo fue soportado por el proyecto CONACyT CB-2011/169010 y las becas: 20979 (VD-L) y 227964 (MF-L).

6. Referencias

- [1] Brophy, M. B.; Hayden, J. A.; Nolan, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18089-18100
- [2] Andreini, C.; Banci, L.; Bertini, I.; Rosato, A. *J. Proteome Res.* **2006**, *5*, 3173-3178.
- [3] Zhang, J.; Yang, W.; Piquemal, J.-P.; Ren, P. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 1314-1324.
- [4] Patricio, E.; Tlahuextl, M.; Tapia-Benavides, R.; Tlahuext, H. Syntheses of Zn spiro-complexes, Third EuChEMS Inorganic Chemistry Conference, **2015**, Poland, from 28th June to 1st July 2015.
- [5] Falcón-León, M. P.; Tapia-Benavides, A. R.; Tlahuext, H.; Galán-Vidal, C.; Suarez-Castillo, O. R.; Tlahuextl, M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 5415-5423.

Síntesis y caracterización de complejos de coordinación de cobre con ácido 4-vinilbenzoico

Mata Ortega, Brenda¹; Bivián Castro, Eglá Yareth¹; Saavedra Arroyo Enrique Quetzalcoat²;
Flores Álamo Marcos³

¹Centro Universitario de los Lagos, Enrique Díaz de León 1144, Paseos de la Montaña, C.P 47463, Lagos de Moreno, Jal.

²Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, Carr. Irapuato-Silao Km 12.5, Exhacienda el Copal 36821, Irapuato Gto.

³Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

e-mail: ebivian@culagos.udg.mx

Resumen

En este trabajo se obtuvieron dos complejos de coordinación de cobre mononucleares con ácido 4-vinilbenzoico (VBA) y fenantrolina (fen), con fórmulas: [Cufen(VBA)₂H₂O] y [Cu(fen)₂VBA](VBA)₂CNCH₃, estas estructuras fueron determinadas de manera satisfactoria mediante varias técnicas de caracterización como espectroscopia UV-Vis, espectroscopia IR, difracción de Rayos X de monocristal entre otras que confirman la estructura de los compuestos sintetizados. El complejo [Cufen(VBA)₂H₂O] se obtuvo en un medio acuoso y el complejo [Cu(fen)₂VBA](VBA)₂CNCH₃ se obtuvo en un medio orgánico. Los compuestos obtenidos corresponden a aquellos en los que el Cu²⁺ está coordinado por el ácido vinilbenzoico a través de los oxígenos del grupo carboxílico.

1. Introducción

El ácido 4-vinilbenzoico (Figura 1) es un tipo de ligante orgánico; esta molécula contiene en su estructura dos átomos de oxígeno los cuales tienen pares de electrones libres y a través de éstos se puede coordinar a metales.

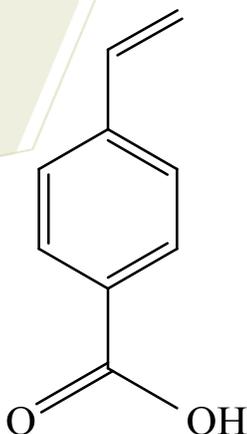


Figura 1. Estructura del ácido 4-vinilbenzoico

Las moléculas orgánicas que tienen grupos vinil terminal son bloques de construcción versátiles que pueden sufrir transformaciones útiles incluyendo las reacciones de polimerización. Es fácil imaginar que los complejos metálicos que contienen ligandos con grupo vinil terminal pueden someterse a reacciones similares [1].

Se han reportado una serie de trabajos donde utilizan el VBA como ligante con varios metales: VBA con dimetacrilato de etilenglicol y níquel (Ni) [2], VBA y titanio [3], europio con VBA y dimetacrilato de etilo [4], rutenio con VBA y bipyridina [5], VBA con olefinas terminales y rutenio y VBA con hierro y ácido 2-cloroacrilico [6]. Estos grupos de investigación han formado macromoléculas de las cuales han resultados propiedades muy interesantes con aplicación básicamente en el área de materiales.

2. Sección experimental

Para la obtención de los compuestos se usaron reactivos adquiridos de forma comercial y usados sin previa purificación:

Ácido 4-vinilbenzoico, 1,10, fenantrolina, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2/5\text{H}_2\text{O}$, agua desionizada, acetonitrilo.

La síntesis de los compuestos de coordinación se llevó a cabo por dos metodologías, las cuales se mencionan a continuación:

Medio acuoso

Se hicieron reaccionar 1 mmol de VBA (0.148 g) desprotonado con 1 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2/5\text{H}_2\text{O}$ (0.232 g) y 1 mmol de fenantrolina (0.180 g) la reacción se pone en agitación constante durante una hora a temperatura ambiente, luego se filtra y el residuo se disuelve en 25 mL de metanol y se deja en refrigeración.

Medio orgánico

Se hacen reaccionar 1 mmol de VBA (0.1005 g) con 1.8 mmol de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.448 g), la reacción se realiza en 20 mL de acetonitrilo, se utiliza 1 meq de trietilamina (139 μL), la reacción se pone en agitación durante una hora a temperatura ambiente, luego se filtra y el filtrado se deja en refrigeración.

3. Resultados y discusión.

Resultados para el compuesto $[\text{Cufen}(\text{VBA})_2\text{H}_2\text{O}]$

Este compuesto se obtuvo en medio acuoso en forma de cristales color azul tenue de forma rectangular. Se realizó una solución de estos cristales en metanol para la medición de conductividad la cual proporcionó un valor de $73 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, este valor de conductividad molar en DMF demuestra que se comporta como una molécula que no contiene electrolito [7]. La medición de susceptibilidad magnética (policristalino, 25 °C), la cual dio un resultado de $\chi_g = 2.7 \times 10^{-6} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ y un momento magnético de 2.09 este resultado está dentro del rango 1.70-2.20 [8].

El espectro electrónico muestra dos bandas en la región ultravioleta en 202 y 260 nm correspondientes de $\pi-\pi$ y de $n-\pi$ y en la región visible en 666 nm asignada a la transición $d_{x^2-y^2}$ característica de los compuestos de cobre con una geometría de pirámide cuadrada [9].

En el espectro vibracional IR muestra una banda en 3454cm^{-1} correspondiente a un grupo O-H del agua, en

1590 cm^{-1} asignada al grupo O-C-O asimétrica, en 1546 cm^{-1} se muestra una banda de mediana intensidad y aguda que corresponde a dos grupos C=C+N=C, en 1380 cm^{-1} corresponde al grupo OCO simétrico, en 838 y 720 cm^{-1} dos señales cortas y agudas de la fenantrolina y una banda corta en 772 cm^{-1} de los aromáticos [10].

La estructura de compuesto se compone de $[\text{Cufen}(\text{VBA})_2\text{H}_2\text{O}]$ (Figura 2). Las distancias y ángulos seleccionados se enumeran en la Tabla 1. El ión cobre tiene una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada $\tau=0.025$. Dos átomos de oxígeno uno del ligante VBA (O3) y otro de una molécula de agua (O1w) junto con dos átomos de nitrógeno del ligante fen(N1 y N2) forman las esquinas del plano cuadrado en posición ecuatorial con una distancia (Cu-O1w, Cu-O3, Cu-N1, Cu-N2) de 1.98, 1.94, 2.026 y 2.024 Å respectivamente, los ángulos para N1-Cu-N2 es de 81.78° y para O1w-Cu-O3 es de 95.03 los cuales tienen una diferencia significativa con respecto a los 90° de una pirámide de base cuadrada perfecta. El átomo de oxígeno de otra molécula de VBA forma la posición axial con una distancia de 2.26 Å y un ángulo de enlace de 99.29° este enlace y ángulo son más largos que los de la posición ecuatorial, correspondiente a una geometría de base cuadrada distorsionada [11].

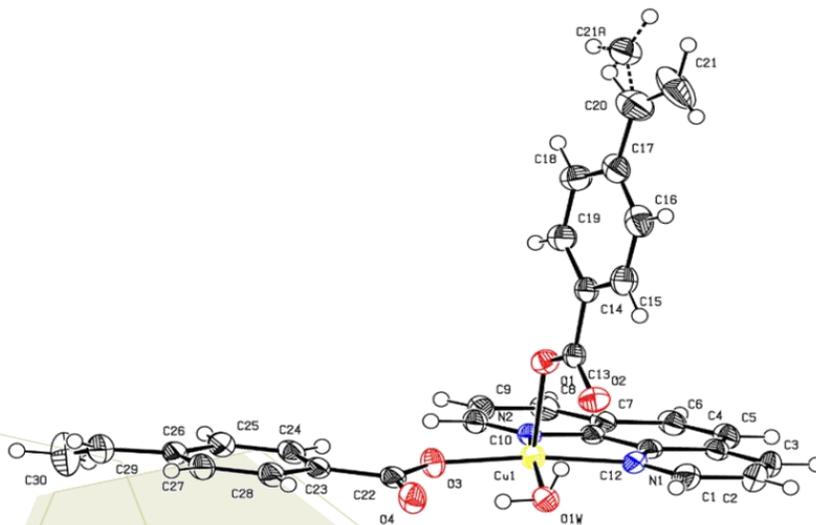


Figura 2. Diagrama ORTEP de $[\text{Cufen}(\text{VBA})_2\text{H}_2\text{O}]$

Tabla 1. Distancias de enlaces (Å) y ángulos (°) seleccionados de $[\text{Cufen}(\text{VBA})_2\text{H}_2\text{O}]$

Átomos	Distancia (Å)	Átomos de enlace	Ángulo (°)
Cu(1)-O(1)	2.2623(16)	O(3)-Cu(1)-O(1W)	95.03(7)
Cu(1)-Cu(1)	1.9817(18)	O(3)-Cu(1)-N(2)	89.34(8)
Cu(1)-O(3)	1.9490(17)	O(1W)-Cu(1)-N(2)	165.40(8)
Cu(1)-N(2)	2.007(2)	O(3)-Cu(1)-N(1)	166.91(8)
Cu(1)-N(1)	2.026(2)	O(1W)-Cu(1)-N(1)	91.37(8)
		N(2)-Cu(1)-N(1)	81.78(8)
		O(3)-Cu(1)-O(1)	99.29(7)

Resultados para el compuesto $[\text{Cu}(\text{fen})_2\text{VBA}](\text{VBA})_2\text{CNCH}_3$

Para este compuesto se obtuvo en medio orgánico en forma de cristales color azul fuerte este compuesto es soluble en metanol. El espectro IR para el compuesto en 1592 cm^{-1} una banda perteneciente a la vibración asimétrica del grupo O-C-O, 1540 cm^{-1} se observa una banda pequeña y aguda correspondiente a los grupos C=C+ N=C, la vibración simétrica del grupo O-C-O se observa en 1380 cm^{-1} con una banda de fuerte intensidad y aguda, en 846 y 722 cm^{-1} se observan bandas muy pequeñas correspondiente al grupo C=N y en 786 cm^{-1} se muestra una banda pequeña que corresponde a grupo piridina de la fenantrolina y ácido 4-vinilbenzoico.

El momento magnético para el complejo es de 2.08 M.B el cual está dentro del rango 1.70-2.20 [11]. para los complejos de cobre(II) mononucleares este valor es coherente con la presencia de un electrón desapareado correspondiente a la configuración $3d^9$.

El complejo se compone de $[\text{CuVBA}(\text{fen})_2]^{-1}$ anión dos moléculas de ácido 4-vinilbenzoico con una carga de $-1/2$ cada uno y una molécula de acetonitrilo como contranión (Figura 3). Las distancias y ángulos seleccionados se enumeran en la tabla 2. El ión cobre se encuentra en el centro de una coordinación pirámide de base cuadrada distorsionada $\tau=0.22$, tres átomos de nitrógeno de dos moléculas del ligante fenantrolina (N1, N2 y N4) y un átomo oxígeno del ligante VBA (O1) forman las posiciones ecuatoriales que forman las esquinas de la base cuadrada con una distancia de (Cu-O1, Cu-N1, Cu-N2 y Cu-N4) de 1.98, 1.99, 2.05 y 2.01 Å respectivamente y los ángulos formados son de O1-Cu-N1 (91.94°), O1-Cu-N4 (91.60°), N1-Cu-N2 (81.83°), N4-Cu-N2 (95.47°), los cuales al igual que en el compuestos anteriores los valores se desvían significativamente de los 90° , un átomo de nitrógeno del ligante fenantrolina (N3) ocupa la posición axial con una distancia de 2.21 Å que es mayor a las distancias ecuatoriales, debido a que la distancia axial es mayor a las ecuatoriales y los valores de los ángulos se desvían de los 90° , la estructura del compuesto es una pirámide de base cuadrada distorsionada [11].

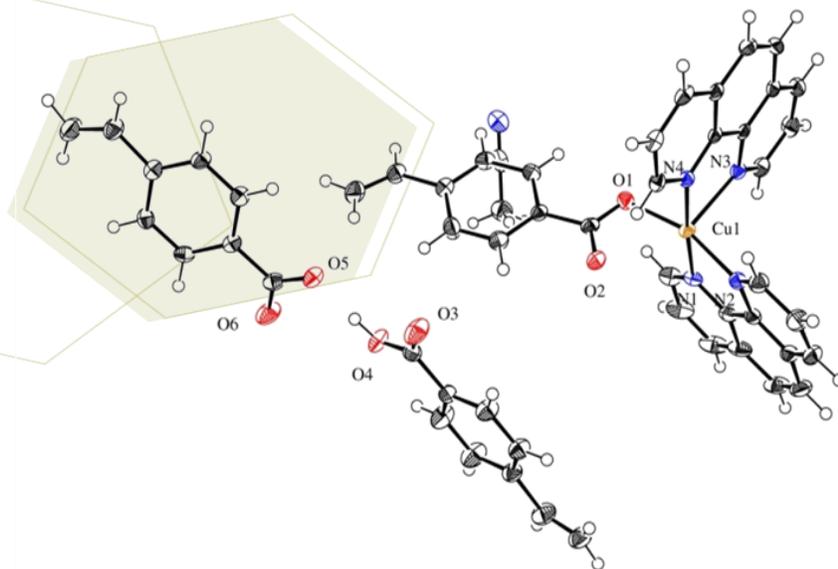


Figura 3. Diagrama ORTEP de $[\text{Cu}(\text{fen})_2\text{VBA}](\text{VBA})_2\text{CNCH}_3$

Tabla 2: Distancias de enlaces (Å) y ángulos (°) seleccionados de [Cu(fen)₂VBA](VBA)₂CNCH₃

Átomos	Distancia (Å)	Átomos de enlace	Ángulo (°)
O(1)-Cu(1)	1.9845(16)	O(1)-Cu(1)-N(1)	91.94(7)
Cu(1)-N(1)	1.9958(19)	O(1)-Cu(1)-N(4)	91.60(7)
Cu(1)-N(4)	2.0172(18)	N(1)-Cu(1)-N(4)	175.69(8)
Cu(1)-N(2)	2.0508(19)	O(1)-Cu(1)-N(2)	162.28(7)
Cu(1)-N(3)	2.2179(19)	N(1)-Cu(1)-N(2)	81.83(8)
		N(4)-Cu(1)-N(2)	95.47(7)
		O(1)-Cu(1)-N(3)	97.00(7)
		N(1)-Cu(1)-N(3)	98.03(7)
		N(4)-Cu(1)-N(3)	79.09(7)
		N(2)-Cu(1)-N(3)	100.28(7)

4. Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron dos compuestos de cobre mononucleares con VBA y fenantrolina los cuales no han sido reportados.

Los compuestos obtenidos corresponden a aquellos en los que el Cu²⁺ está coordinado por el ácido vinilbenzoico a través de los oxígenos del grupo carboxílico.

Las estructuras de los compuestos fueron determinadas de manera satisfactoria mediante varias técnicas de caracterización que nos ayudaron a conocer la estructura electrónica y geometría de los compuestos (espectroscopia UV-Vis), grupos funcionales (espectroscopia IR) entre otras como la Difracción de Rayos X de monocristal que confirman la estructura de los compuestos sintetizados.

Además debido a que éstos compuestos contienen dentro de su estructura el grupo vinil pudieran ser susceptibles de polimerizar. En esta sección se deberá presentar las conclusiones más relevantes del trabajo.

5. Referencias

- [1] Spencer, M.H.; Mosselmans, J.F.; Ryan, A.T.; Whitwood, A.C.; Walton, P.H. *Dalton Transactions*. **2012**, 41, 208-218.
- [2] Singh, D.K.; Mishra, D.K. *Applied Surface Science*. **2010**, 256, 7632-7637.
- [3] Cadra, S.; Velasquez, E.; Moreau, L.; Giorgi, M.; Balland-Longeau, A.; Thibonnet, J. *Tetrahedron Lett*. **2011**, 52, 3982-3986.
- [4] Huang, Z.; Zhang, H.; Guo, J.; Wang, J.; Chen Y. *Polymer Engineering and Science*. **2009**, 1273-1278.
- [5] Sheng Wang, S.; Li, X.; Xun, S.; Wan, X.; Wang, Z.Y. *Macromolecules*. **2006**, 39, 7502-7507.
- [6] Fan, Y.; Phillip, E.; Fanwick, T.R. *Polyhedron*. **2009**, 28, 3654-3658.
- [7] Angelici, R.J., Rauchfuss, T.B., Girolami, G.S. **1998**. *Synthesis and technique in Inorganic Chemistry. A laboratory manual*. University Science Books. United States of America.
- [8] Kozlev, B.; Egedin, P. **2008**. *Inorganica Chimica Acta*. 81 (2) 369-379.
- [9]. Rajendiran, V., Karthik, R., Palaniandavar, M., Stoeckli-Evans, H., Periasamy, V.S., Akbarsha, M.A., Srinag, B.S., Krishnamurthy, H. **2007**. *Inorg. Chem*. 46, 8208-8221.
- [10] Nakamoto K. **2009**. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. WILEY, United States of America.
- [11] Abdi, H.; Hadadzadeh, H.; Weil, M.; Rudbari, H.A. **2014**. *Inorganica Chimica Acta*. 416, 109-121.

Desarrollo de bloques de construcción basados en compuestos de coordinación para la obtención de estructuras poliméricas

Pérez Tavares, José Antonio¹; Bivián Castro, Eglá Yareth¹; Saavedra Arroyo, Enrique Quetzalcoatl²; Flores Alamo, Marcos³

¹Centro Universitario de los Lagos, Universidad de Guadalajara, Av. Enrique Díaz de León 1144, Paseos de la Montaña, C.P. 47460, Lagos de Moreno, Jal., México.

²Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, Carr. Irapuato-Silao Km 12.5, Exhacienda el Copal 36821, Irapuato Gto.

³Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

e-mail: ebivian@culagos.udg.mx

Resumen

En este trabajo se presenta la reactividad del complejo $[\text{Cu}(\text{2-amp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ (**1**) (2-amp = 2-(aminometil)piridina) con los ligandos ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico (H_2chdc) y el ácido isoftálico (H_2ipht) para la preparación de los compuestos de coordinación $[\text{Cu}(\text{2-amp})_2(\text{Hchdc})_2]$ (**2**) y $[\text{Cu}(\text{2-amp})_2(\text{MeOH})_2](\text{Hipht})_2$ (**3**). Además, se presenta la formación del complejo $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**) (bpca = bis(2-piridilcarbonil)amidato) el cual fue preparado a partir de la oxidación del ligando 2-amp, utilizando sulfato de cobre(II) como mediador en el proceso redox. Los compuestos obtenidos fueron caracterizados mediante FT-IR y UV-Vis. Las estructuras moleculares de los compuestos **2** y **3** fueron determinadas mediante difracción de rayos X de monocristal. Los dos compuestos mononucleares poseen una geometría octaédrica elongada en la cual el ion Cu(II) está coordinado a cuatro átomos de nitrógeno del ligando 2-amp en la zona ecuatorial. Las posiciones axiales están ocupadas por átomos de oxígeno del anión carboxilato proveniente del ligando H_2chdc (compuesto **2**) y del metanol (compuesto **3**). En el compuesto **1**, la estructura cristalina se extiende en un arreglo supramolecular bidimensional (2D) debido a las interacciones π - π entre los residuos piridilo en las moléculas adyacentes y los puentes de hidrógeno entre los grupos amino y carboxilo.

1. Introducción

El ligando 2-(aminometil)piridina, (2-amp), es un ligando asimétrico formado por un anillo de cinco miembros que normalmente coordina como un agente quelante del tipo bidentado [1]. Hasta el momento se han sintetizado y caracterizado por difracción de rayos X de monocristal una variedad de compuestos octaédricos distorsionados con la fórmula $[\text{Cu}(\text{2-amp})_2(\text{A})_2]$ (donde A es la parte axial de los complejos octaédricos: $\text{A} = \text{NO}_3^-$, ClO_4^- , CF_3SO_3^- , BF_4^- , SCN^- y H_2O) [2-7]. Este tipo de complejos muestran una clara desviación de la "plasticidad" comúnmente observada en compuestos de coordinación a base de Cu(II) donde la unidad pseudo-tetragonal en $[\text{Cu}(\text{2-amp})_2]^{2+}$ mantiene una geometría rígida y las distancias axiales son prácticamente las mismas para todos estos compuestos [1, 4].

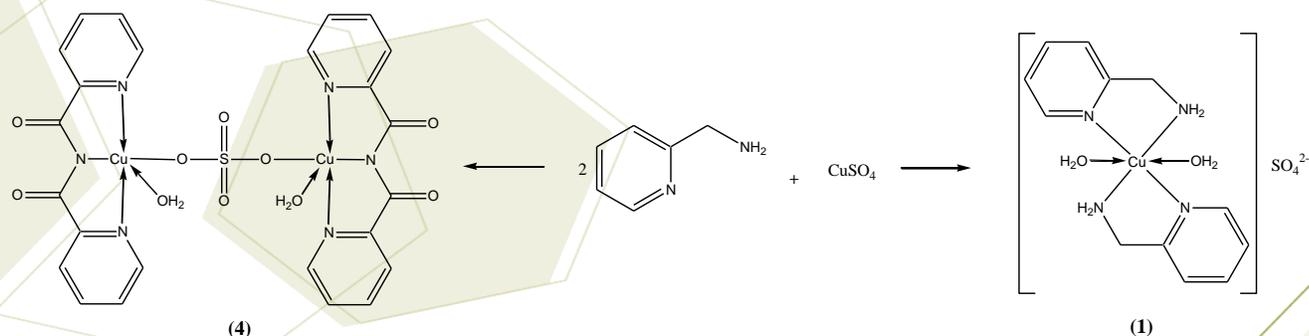
En el catión $[\text{Cu}(\text{2-amp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ y complejos similares, los dos átomos donadores de nitrógeno del ligando 2-amp coordinan al ión $\text{Cu}(\text{II})$, las dos moléculas de agua coordinadas lábilmente en este complejo pueden ser fácilmente sustituidas, lo que conduce a sitios de coordinación accesibles a otros ligandos orgánicos e inorgánicos [5]. En este caso, los ligandos del tipo dicarboxilato tales como el ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico (H_2chdc) y el ácido isoftálico (H_2ipht) representan una buena opción para la sustitución de dichos grupos salientes debido a que sus diversos modos de coordinación pueden generar estructuras moleculares con diferentes topologías [8].

2. Sección Experimental

Todos los productos químicos fueron grado reactivo y utilizados sin previa purificación. 2-(aminometil)piridina (2-amp), ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico (H_2chdc) y ácido isoftálico (H_2ipht) se adquirieron de Aldrich.

Preparación de los compuestos $[\text{Cu}(\text{2-amp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ (1) y $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4).

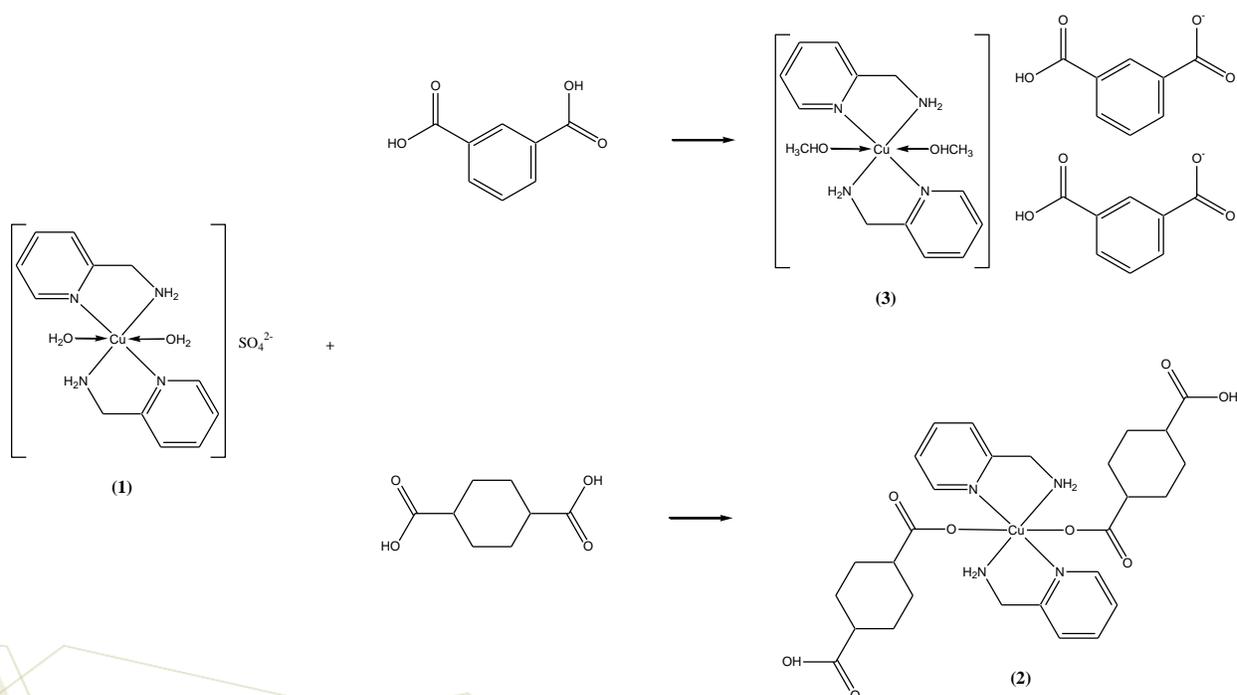
Los compuestos de coordinación **1** y **4** fueron obtenidos al hacer reaccionar el ligando 2-amp con el sulfato de cobre en una relación molar 2:1 (ligando:metal) utilizando una mezcla de etanol-agua como disolvente con un tiempo de reacción de una (1) y 72 horas (4). En ambos casos se obtuvo un precipitado de color violeta (1) o verde (4), éstos se filtraron y lavaron con etanol. El esquema de reacción se presenta a continuación.



Esquema 1. Reacción química para la preparación de los compuestos de coordinación **1** y **4** a partir del ligando 2-amp.

Preparación de los compuestos [Cu(2-amp)₂(Hchdc)₂] (2) y [Cu(2-amp)₂(MeOH)₂](Hipht)₂ (3).

Los compuestos de coordinación **2** y **3** fueron obtenidos al hacer reaccionar el compuesto **1** con dos equivalentes de los ligandos (previamente desprotonados) H₂chdc (**2**) y H₂ipht (**3**) utilizando metanol como disolvente. Las mezclas de reacción se refrigeraron para su cristalización y a los 8 días se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal. El esquema de reacción se presenta a continuación.



Esquema 2. Reacción química para la preparación de los compuestos de coordinación 2 y 3.

3. Resultados y discusión

Síntesis

La reacción de CuSO₄•5H₂O con 2-amp (relación molar 1:2) en una mezcla de H₂O-EtOH (1:15 v/v) a temperatura ambiente, dio como resultado la formación del compuesto [Cu(2-amp)₂(H₂O)₂]SO₄ (**1**) en forma de precipitado con buenos rendimientos. Al hacer variaciones en el tiempo de reacción y el porcentaje de etanol en la solución, se obtuvo el compuesto dinuclear con la fórmula [Cu₂(bpca)₂(H₂O)₂(SO₄)]•H₂O (**4**). Esta síntesis implica dos tipos de reactividad que se llevan a cabo a temperatura ambiente en presencia de oxígeno: 1) La oxidación del grupo metileno y 2) el acoplamiento de los ligandos 2-amp mediante la formación del enlace N-C (C=O) dando como resultado la formación del ligando bpca anión. Este tipo de reactividad ya se ha reportado para el ligando 2-amp y otras estructuras análogas tales como la 2-

(aminometil)quinolina, 1-aminometilisoquinolina y 3-aminometilisoquinolina utilizando $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como mediador en el proceso redox [9-10]. El ligando bpcaH libre se puede aislar del compuesto **4** como un sólido cristalino utilizando $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ [11].

Mediante la reacción del compuesto **1** con los ligandos H_2chdc y H_2ipht en metanol a una relación molar 1:2, se obtuvieron los compuestos $[\text{Cu}(\text{2-amp})_2(\text{Hchdc})_2]$ (**2**) y $[\text{Cu}(\text{2-amp})_2(\text{MeOH})_2](\text{Hipht})_2$ (**3**). Para ambos complejos fue posible la obtención de cristales adecuados para ser analizados por difracción de rayos X de monocristal.

Espectros FT-IR

El ligando 2-amp muestra bandas infrarrojas de intensidad media en el intervalo de $3366\text{-}3188\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a las frecuencias de estiramiento simétricas y asimétricas del grupo NH_2 . En el caso de los compuestos **1-3** las bandas de absorción se desplazaron a bajas frecuencias ($\nu(\text{NH}_2) = 3309\text{-}3109\text{ cm}^{-1}$). Las bandas de intensidad débil comprendidas entre 3070 y 2853 cm^{-1} se asignan a los grupos aromáticos ($\nu(\text{CH})$) y metileno ($\nu(\text{CH}_2)$). Las vibraciones correspondientes al enlace $\text{C}=\text{N}$ en el ligando 2-amp se localizaron en 1593 cm^{-1} mientras que para los complejos se presentaron en el 1606 cm^{-1} para **1** y 1605 cm^{-1} en los compuestos **2** y **3**. Estos desplazamientos observados en las frecuencias de vibración pueden deberse al aumento de la densidad electrónica en el enlace $\text{C}=\text{N}$ y a los efectos inductivos producidos una vez que el ligando 2-amp se coordina al $\text{Cu}(\text{II})$ [5, 12]. Estos efectos, así como las vibraciones correspondientes al enlace $\text{Cu}-\text{N}$, indican la coordinación del ligando 2-amp al ion metálico de forma bidentada en los compuestos **1-3** [13-15].

El complejo **4** muestra una sola banda de intensidad fuerte a 1713 cm^{-1} en su espectro FT-IR, mientras que el compuesto **1** y el ligando 2-amp libre no muestran ninguna banda en esa región, lo que confirma la oxidación del grupo metileno del ligando 2-amp en el compuesto **4**. Esta banda se asigna al modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{O})$ del ligando bpca unido al $\text{Cu}(\text{II})$ [16]. El complejo **4** también muestra una banda intensa a 1373 cm^{-1} que se asigna a la vibración $\nu(\text{C}-\text{N})$ perteneciente al grupo imida del ligando bpca coordinado. Las bandas de absorción de intensidad media entre $1629\text{-}1605\text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$ de los anillos de piridilo. Otras vibraciones predominantes para **4** están asociados con las deformaciones $\delta(\text{C}-\text{H})$ (702 y 764 cm^{-1}) y las vibraciones $\nu(\text{C}-\text{H})$ (3039 a 3078 cm^{-1}) de los anillos de piridilo [17].

Espectros UV-Vis

Los espectros electrónicos de disoluciones acuosas de los complejos **1-4** muestran una serie de bandas y hombros por debajo de los 300 nm debidas a las transiciones intra-ligando. Para el complejo **4** fue posible observar varias señales en la región UV-Vis ($416\text{-}342\text{ nm}$) correspondientes a las transiciones TCML. Las bandas de absorción en la región visible se ubicaron entre 582 nm y 618 nm para los complejos

1-3 las cuales se asignan a la transición $E_g \rightarrow T_{2g}$. En el caso del complejo **4** el espectro visible se obtuvo utilizando DMF como disolvente, la banda de absorción en esta región se localizó a 644 nm la cual se asigna a la transición ${}^2B_1 \rightarrow {}^2E$.

Análisis estructural

La estructura **2** se compone de la especie neutra mononuclear de $[\text{Cu}(\text{2-amp})_2(\text{Hchdc})_2]$ mientras que la estructura **3** se compone de una especie catiónica mononuclear de $[\text{Cu}(\text{2-amp})_2(\text{MeOH})_2]^{2+}$ y dos aniones no coordinados del ligando isoftalato. En ambos compuestos, el átomo de cobre se sitúa en el centro de inversión y está coordinado en el plano ecuatorial en la posición *trans* por 2 ligandos 2-amp. Cada átomo de Cu(II) se encuentra en un entorno octaédrico axialmente elongado debido a las dos átomos de oxígeno (de anión carboxilato y del metanol) coordinados en las posiciones axiales (Figura 1).

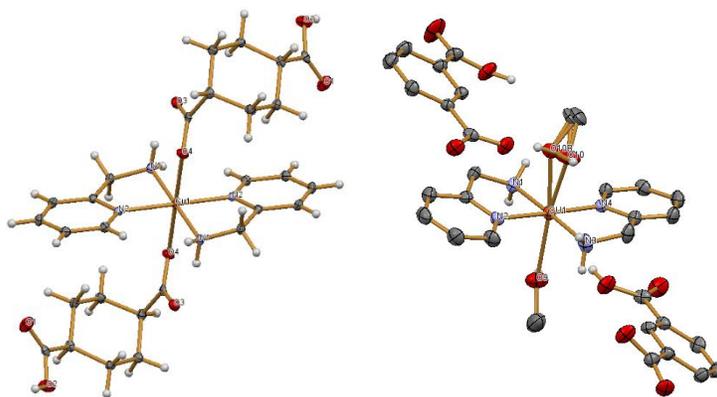


Figura 1. Diagrama ORTEP de los compuestos $[\text{Cu}(\text{2-amp})_2(\text{Hchdc})_2]$ (izquierda) y $[\text{Cu}(\text{2-amp})_2(\text{MeOH})_2](\text{Hipht})_2$ (derecha).

Los valores de las distancias Cu-N en el plano ecuatorial se encuentra en el rango de 1.994 a 2.0355 Å, el enlace Cu-O tiene una distancia de 2.422 Å para el compuesto **2** y 2.344-2.57 Å para el compuesto **3**. Los ángulos de coordinación son muy cercanos al ángulo de un octaedro regular, excepto para $N_{\text{amina}}\text{-Cu-N}_{\text{piridina}}$ los cuales son de 81.41° y 82.39° para los compuestos **2** y **3**, respectivamente. Este valor menor a los esperados ya se ha observado en compuestos similares [4]. En el compuesto **1**, la estructura cristalina se extiende en un arreglo supramolecular bidimensional (2D) (Figura 2) debido a las interacciones $\pi\text{-}\pi$ entre los residuos piridilo en las moléculas adyacentes y los puentes de hidrógeno entre los grupos amino y carboxilo.

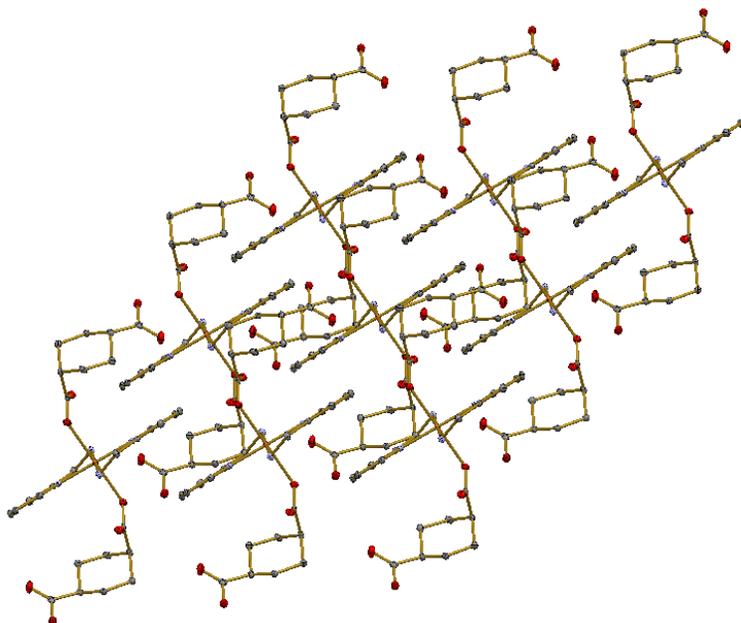


Figura 2. Detalle del diagrama de empaquetamiento de [Cu(2-amp)₂(Hchdc)₂] que muestra las interacciones del tipo π - π y los puentes de hidrógeno.

4. Conclusiones

En este estudio se han presentado la síntesis y análisis estructural de cuatro compuestos de coordinación de Cu(II) y el ligando 2-amp. Todos los compuestos se obtuvieron en condiciones suaves de reacción y presentan estabilidad al ambiente. Además, se ha demostrado que el uso de compuestos de coordinación que posean en su estructura buenos grupos salientes (H₂O), da como resultado la obtención de estructuras más complejas o supramoleculares.

5. Referencias

- [1] M. Barquín, M.J. González Garmendia, L. Larrínaga, E. Pinilla, M.R. Torres, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 2334.
- [2] H. Kooijman, A.L. Spek, D. Rehorst, W.L. Driessen, J. Reedijk, *Acta Crystallogr., Sect. C* 53 (1997) 1596.
- [3] C.J. O'Connor, E.E. Eduok, J.W. Owens, E.D. Stevens, C.L. Klein, *Inorg. Chim. Acta* 117 (1986) 175.
- [4] M.E. Quiroz-Castro, G.A. van Albada, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* 297 (2000) 129.
- [5] A.G. Hatzidimitriou and M. Uddint, *Polyhedron* 16 (1997) 1651.
- [6] N.K. Karan, K.T. Chan, H.M. Lee, *Acta Cryst., Sect. E* 65 (2009) m525.
- [7] M. Shukla, N. Srivastava, S. Saha, T.R. Rao, S. Sunkari, *Polyhedron* 30 (2011) 754.
- [8] O. Orhan, A. Çolak, O. Şahin, T. Tunç, Ö. Çelik, *Polyhedron* 87 (2015) 268.
- [9] R. Sahu, S. K. Padhi, H. S. Jena, V. Manivannan, *Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 1448.
- [10] R. Sahu, V. K. Fulwa, H. S. Jena, V. Manivannan, *Inorg. Chim. Acta* 33 (2012) 9.



**7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México**

- [11] Kamiyama A., Noguchi T., Kajiwara T., Ito T., *Inorg. Chem.* 41(2002) 507.
[12] G. S. Kürkçüoğlu, O. Z. Yeşilel, İ. Kavlak, O. Büyükgüngör, *J. Mol. Struct.* 920 (2009) 220.
[13] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part II. Application in coordination, organometallic and bioinorganic chemistry*, sixth ed., Wiley-Interscience, New York, 2009.
[14] A. Bulut, İ. Uçar, T. Kalyoncu, Y. Yerli, O. Büyükgüngör, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 20 (2010) 793.
[15] L. Bartošová, Z. Padělková, E. Rakovský, P. Schwendt, *Polyhedron* 31 (2012) 565.
[16] D. C. de Castro Gomes, L. M. Toma, H. O. Stumpf, H. Adams, J. A. Thomas, F. Lloret, M. Julve, *Polyhedron* 27 (2008) 559.
[17] K. Abdi, H. Hadadzadeh, M. Weil, H. A. Rudbari, *Inorg. Chim. Acta* 416 (2014) 109.

Tratamiento térmico del complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$ para su uso como catalizador tipo ácido de Lewis en un proceso de oxidación.

Camarillo Martínez, Gabriela¹; Mata Ortega, Brenda¹; Bivián Castro, Eglá Yareth¹; Rodríguez Rojas, Rubén A.¹; Saavedra Arroyo Enrique Quetzalcoat²

¹Centro Universitario de los Lagos, Universidad de Guadalajara, Av. Enrique Díaz de León No. 1144, Col. Paseos de la Montaña, C.P.47460, Lagos de Moreno, Jalisco, México.

²Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, Carr. Irapuato-Silao Km 12.5, Exhacienda el Copal 36821, Irapuato Gto.

e-mail: ebivian@culagos.udg.mx

Resumen

En los últimos 20 años ha surgido como objeto de investigación, una nueva generación de materiales con estructuras metal-orgánicas, con posibilidad de aplicación en muchas áreas, siendo una de ellas la catálisis [1]. Estas estructuras metal-orgánicas también conocidas como polímeros de coordinación, son formados por la unión de bloques de construcción: complejos metálicos y ligantes puente que se encuentran unidos a través de enlaces de coordinación. El ion metálico del complejo con un sitio de coordinación libre puede funcionar como un catalizador tipo ácido de Lewis en reacciones orgánicas [2]. Recientemente en nuestro grupo hemos preparado el complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$ [3], con la finalidad de eliminar las moléculas de CNCH_3 y que así el cobre contenga sitios de coordinación libres y el material pueda actuar como catalizador, en este trabajo se evaluó el efecto de la temperatura sobre el complejo. A temperatura ambiente el complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$ es de color azul, catorce muestras fueron sometidas a diferentes temperaturas entre 100 y 275°C por un lapso de 24 h. Los resultados muestran un cambio de coloración en diferentes tonalidades de verde, por lo que se sugiere una variación del número de coordinación del cobre y la geometría pirámide cuadrada distorsionada del $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$ y la geometría tetraédrica distorsionada resultante del complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4]$, la cual se obtiene a una temperatura de 165°C según los resultados del análisis de espectroscopía de FT-IR, en el espectro vibracional se observa la disminución progresiva de una banda pequeña y aguda en 1930 cm^{-1} .

1. Introducción

La tecnología actual precisa del desarrollo de materiales avanzados con funciones sofisticadas y elevado rendimiento, para su uso en múltiples aplicaciones. En los últimos años ha surgido como objeto de investigación, una nueva generación de materiales con estructuras metal-orgánicas, llamados arreglos metal-orgánicos o polímeros de coordinación. Estos nuevos materiales tienen aplicación en muchas áreas, ya que poseen propiedades que los hacen adecuados para el almacenamiento, captura y separación de gases, liberación de fármacos, sensores y catalizadores, entre otras.

En términos generales, las estructuras de los polímeros de coordinación tienen dos componentes principales: los ligandos orgánicos y los centros metálicos. Los enlazadores o ligandos orgánicos

considerados como las unidades de construcción secundaria (SBUs), actúan como “amortiguadores” en los centros metálicos puente que son considerados como las SBUs inorgánicas, como se muestra en la Figura 1 y que a su vez actúan como “nodos” en la arquitectura de los polímeros de coordinación resultantes. Los dos principales componentes están conectados entre sí por enlaces de coordinación, junto con otras interacciones intermoleculares, para formar una red con una topología definida. Dependiendo de la selección de ligandos orgánicos y centros metálicos, se pueden construir polímeros de coordinación en una, dos o tres dimensiones [1].

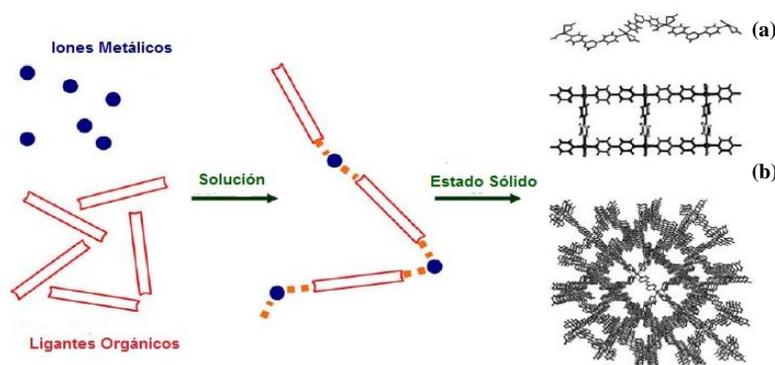


Figura 1. Formación de polímeros de coordinación en (a) una, (b) dos y (c) tres dimensiones [1].

La presencia de iones de metales de transición con posibles propiedades catalíticas y la naturaleza porosa de algunos polímeros de coordinación, son la base del diseño de las aplicaciones catalíticas de estos materiales. Como se muestra en la Figura 2, un punto de conexión metálico con un sitio de coordinación libre puede utilizarse como un catalizador ácido de Lewis después de la eliminación de las moléculas de coordinación del disolvente de las posiciones axiales del centro metálico que forma parte de la estructura del polímero de coordinación [2]. Uno de los retos de la catálisis es el diseño de materiales que puedan ser reutilizados sin perder su actividad química y tengan selectividad a ciertos productos, por ello el interés de preparar y modificar materiales para su aplicación como catalizadores.

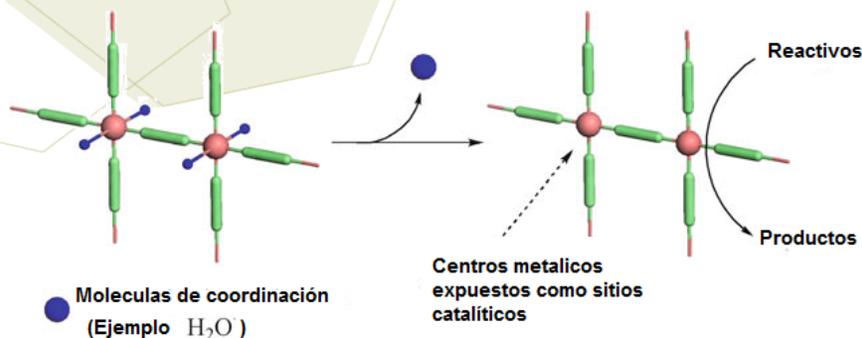


Figura 2. Generación de puntos de conexión metálicos insaturados como sitios activos catalíticos en un polímero de coordinación [2].

En este trabajo se muestran las condiciones de preparación de una nueva SBUs con la estructura $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4]$ y su caracterización; este material sugerimos que puede ser utilizado como catalizador ácido de Lewis, debido a la presencia de un sitio de coordinación libre del ion metálico Cu^{2+} , además la estructura puede usarse para la formación de polímeros de coordinación en varias dimensiones, formando arreglos porosos que le den a la SBUs preparada otras características que permitan su utilidad como catalizador.

2. Sección experimental

Para la preparación del complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$ como material de partida para obtener la estructura deseada, se utilizan los siguientes reactivos: ácido 4-vinilbenzoico (VBA) ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$), nitrato de cobre hemipentahidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), acetonitrilo (CNCH_3), trietilamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$) y etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$); todos estos reactivos fueron adquiridos de forma comercial, son de grado analítico y se usaron sin previa purificación. El diseño experimental comprende tres etapas:

Síntesis del complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$ de acuerdo a [3].

Tratamiento térmico del complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$. 98.5 mg del material de partida se coloca en una capsula de porcelana y se somete a calentamiento en un mufla Terlab TE-M12D. Posteriormente la muestra se colocan en el desecador hasta la caracterización [4]. Se realizaron 14 muestras que fueron sometidas a calentamiento en un rango de temperaturas de 100 a 275°C, por un lapso de 24 h.

Caracterización de los materiales obtenidos. FT-IR en un intervalo de 4000-400 cm^{-1} con un espectrómetro ABB MB300, usando la técnica de disolución de la muestra en pastilla de KBr. TGA, en un rango de 28 a 1000°C, a una velocidad de 5°C/min empleando un equipo TA Instruments Q600 en presencia de aire extraseco. Reflectancia difusa, espectrómetro Ocean Optics QE65000 y una esfera integradora Ocean Optics ISP-30R, los espectros se realizaron en un intervalo de 200 a 900 nm. Susceptibilidad magnética, balanza Sherwood Scientific MSB-Mk1, las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. La cuantificación del color de las muestras se realizó haciendo uso de un espectrofotómetro portátil Konica Minolta CM2600d, para el análisis de resultados se utiliza el software Radiant Imaging Color Calculator, CIE 1931 Color Chart [5].

3. Resultados y discusión

A temperatura ambiente el complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$ es de color azul, catorce muestras fueron sometidas a diferentes temperaturas entre 100 y 275°C por un lapso de 24 h. Los resultados muestran un cambio de coloración en diferentes tonalidades de verde, café oscuro y negro. En la Figura 3 se observan los espectros de FT-IR que se obtienen al calentar el material a diferentes temperaturas. El complejo muestra las siguientes bandas características pertenecientes al VBA: una banda de intensidad media en 1697 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional de tensión del grupo vinilo ($-\text{C}=\text{CH}_2$); se observan dos bandas de intensidad fuerte en 1589 y 1419 cm^{-1} asociadas al grupo carboxilo, a los modos vibracionales de tensión asimétrica ($\text{C}=\text{O}$) y simétrica ($\text{C}-\text{O}$). Una banda de intensidad fuerte en 1542 cm^{-1} se asigna al modo vibracional de tensión del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático. La banda de intensidad media que se identifica en 783 cm^{-1} corresponde al modo vibracional de deformación del enlace $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}$, también del anillo aromático del VBA. Dos bandas de absorción confirman la presencia del CNCH_3 en el complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$: una banda de intensidad débil en 1930 cm^{-1} que es atribuida al ion CN^- y corresponde al modo vibracional de tensión entre el triple enlace del átomo de carbono y nitrógeno ($\text{C}\equiv\text{N}$), y la presencia de otra banda similar, pero en 1815 cm^{-1} que indica el modo vibracional de tensión entre el

átomo de cobre coordinado al de nitrógeno (CN-Cu), la presencia de esta banda es característica para los isonitrilos, donde el metal se coordina al átomo de nitrógeno y no al de carbono (nitrilos) [6]. Todas las bandas mencionadas anteriormente, se mantienen en los espectros del complejo que fue calentado a las temperaturas de 100 a 155°C, no así en las temperaturas de tratamiento de 160, 165 y 170°C, donde las bandas correspondientes al CNCH₃ empiezan a desaparecer, sin que el resto de la estructura del complejo se colapse. La estructura del complejo se empieza a destruir al calentarlo a más de 175°C, el espectro del compuesto calentado a 275°C presenta dos bandas débiles relacionadas al CuO.

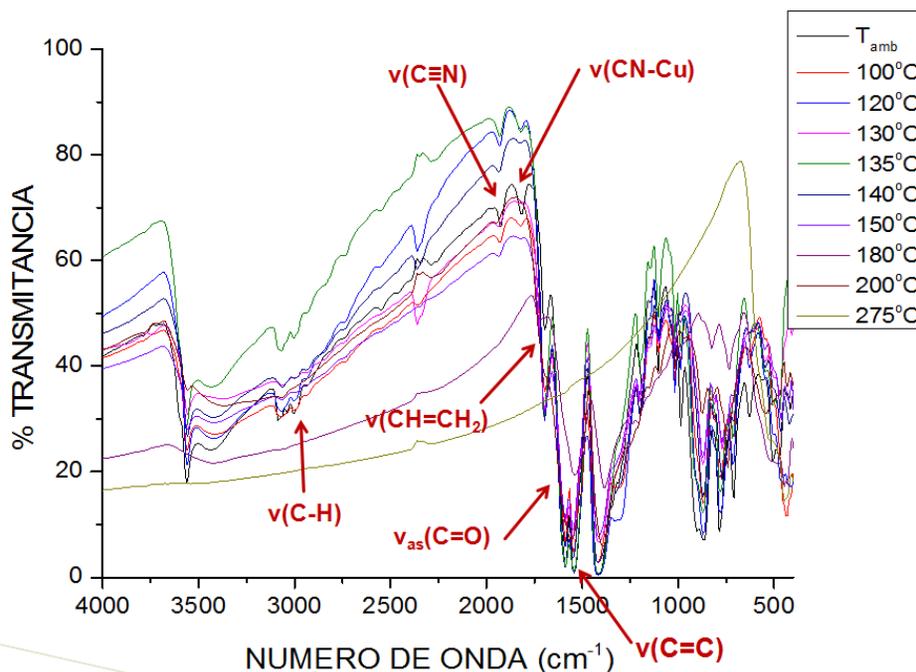


Figura 3. Espectros FT-IR correspondientes a muestras del complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$ tratadas térmicamente.

Los resultados de análisis termogravimétrico, nos hacen sugerir que las muestras que se sometieron a las temperaturas de 100, 140 y 150°C tienen estructuras similares al complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$, observan dos etapas de pérdida de peso, la primera en el rango de 25 a 385°C correspondiente a la eliminación de dos a tres moléculas de VBA y la segunda de 385 a 600°C perteneciente a la pérdida de una molécula de VBA y CuO. En la Figura 4 se muestran los resultados de la espectroscopía por reflectancia difusa. El espectro del complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$ (T_{amb}) muestra un máximo de absorbancia en la región ultravioleta a 347 nm, correspondiente a la transición electrónica de $n \rightarrow \sigma^*$, perteneciente al enlace C-O, no así para el resto de los compuestos que fueron sometidos a tratamiento térmico.

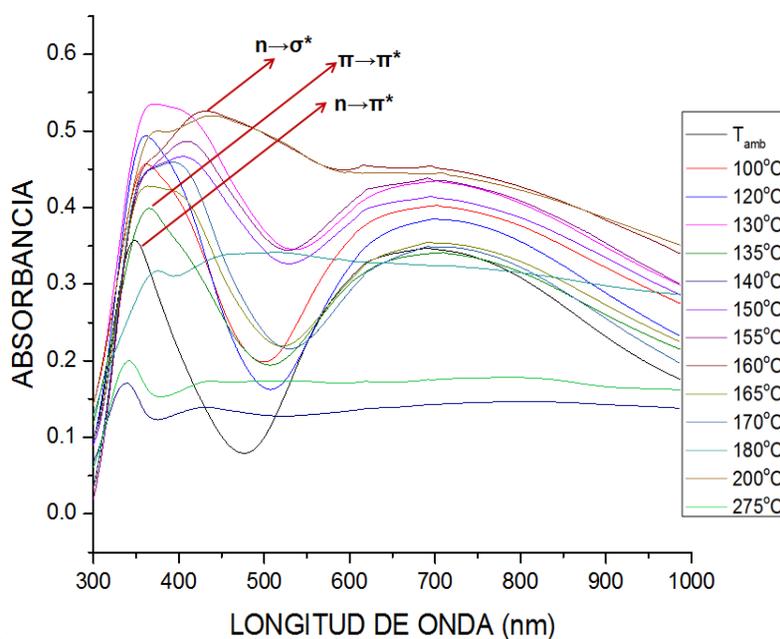


Figura 4. Espectros electrónicos correspondientes al complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$ tratados térmicamente a diferentes temperaturas.

Los espectros de las muestras sometidas a las temperaturas de 100 a 170°C, presentan un máximo en la región ultravioleta, en el rango aproximado de 360 a 380 nm, estas bandas de gran intensidad se atribuyen a transiciones de $\pi \rightarrow \pi^*$ debidas al sistema conjugado (C-C=C-C) de los anillos aromáticos del complejo o debido a la presencia del grupo vinilo (C=C). También se observó un máximo en la región ultravioleta en un rango aproximado de 400 a 430 nm, en las muestras que fueron calentadas de 150 a 170°C, correspondiente a una transición $n \rightarrow \pi^*$ del doble enlace entre oxígeno y carbono (C=O). Los espectros electrónicos del compuesto original y de las muestras sometidas a tratamiento térmico de 100 a 170°C muestran una banda de absorción ancha en la región visible donde el máximo se ubica a una longitud de onda un poco mayor a 690 nm, atribuida a las transiciones d-d de los metales de transición, en este caso el cobre.

El comportamiento magnético de las muestras fue determinado por las mediciones de susceptibilidad magnética, siendo este antiferromagnético fuerte para los materiales que fueron sometidos a tratamiento térmico de 100 a 155°C y el complejo inicial, los valores promedios fueron de $4.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ para la susceptibilidad magnética (χ_g) y 3.2 MB para el momento magnético efectivo (μ_{eff}). Los resultados de χ_g ($7.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$) y μ_{eff} (3.8 MB) para las muestras que tuvieron el tratamiento térmico a las temperaturas de 160, 165 y 170°C presentan un cambio notable, los valores son mayores a los mencionados anteriormente, lo que indica un comportamiento antiferromagnético débil, causado por la eliminación del acoplamiento antiferromagnético entre los electrones de los dos iones Cu^{2+} de la estructura del complejo, ocasionado por la eliminación del acetonitrilo del compuesto, lo que se sugiere provocó que la distancia

entre estos dos núcleos de cobre fuera mayor. En el diagrama de cromaticidad de la Figura 5, el complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$ y las muestras calentadas a 100, 120, 130 y 135°C presentan una tendencia hacia el color azul, mientras que las muestras a 140 y 150°C presentan una transición hacia el color verde, las muestras expuestas a 155, 160, 165 y 170°C se ubican en la zona verde del diagrama. El color de los complejos de coordinación se interpreta según la teoría del campo cristalino como dependiente de la magnitud de la energía del desdoblamiento del campo cristalino. Esta magnitud está influenciada por la geometría del complejo, el tipo de ligantes coordinados al metal y el estado de oxidación del ion metálico. En el caso del complejo $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$ y de los que fueron calentados a 100 y hasta 155°C, suponemos que tienen en su estructura al ion CN^- , que es un ligante de campo fuerte, lo que ocasiona un mayor desdoblamiento del campo cristalino, por lo que la longitud de onda que absorbe el material sugerimos que esta en el rango del color naranja, lo que provoca que los observemos en diferentes tonalidades de azul. Para las muestras sometidas a las temperaturas de 160, 165 y 170°C en donde la estructura del complejo sugerimos que ya no tiene al ion CN^- , se observan tonalidades en color verde, entonces se propone que la ausencia del ligante lleva a un cambio de geometría del complejo, de pirámide de base cuadrada distorsionada a tetraédrica distorsionada.

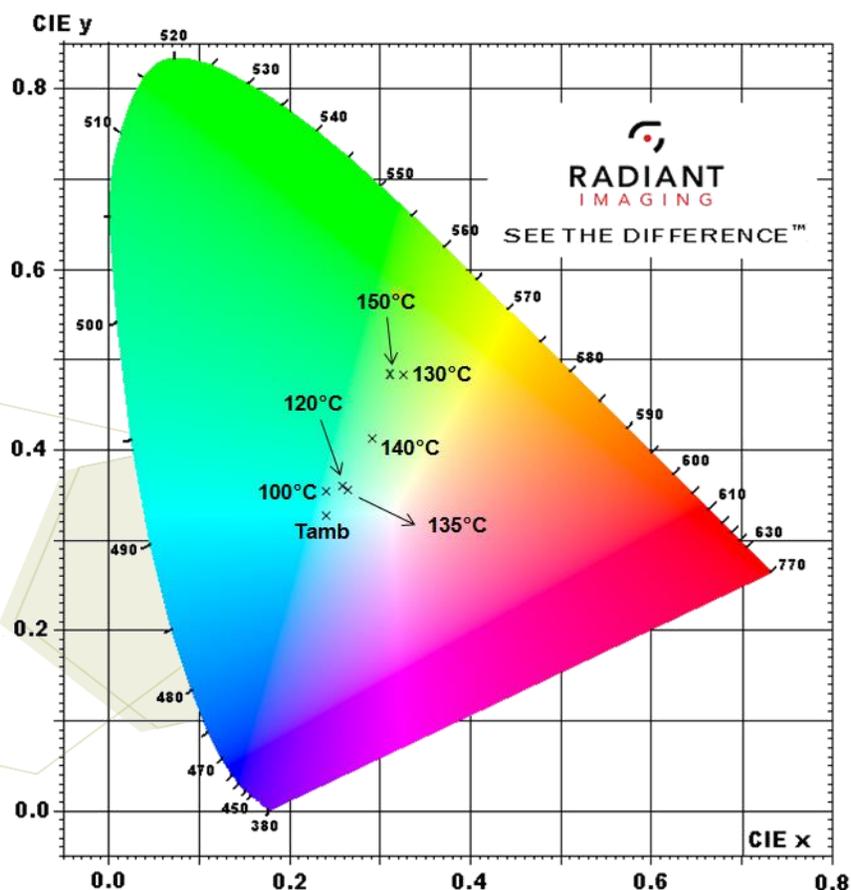


Figura 5. Ubicación de color del complejo a temperatura ambiente y de las muestras calentadas de 100 a 150°C en el diagrama de cromaticidad CIE 1931 [5].

4. Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, se puede concluir que la estructura $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4]$ se obtiene sometiendo a tratamiento térmico el complejo de coordinación $[\text{Cu}_2(\text{VBA})_4(\text{CNCH}_3)_2]$, a la temperatura promedio de 165°C por 24 h. El material resultante puede ser utilizado en un proceso catalítico de oxidación, como un catalizador tipo ácido de Lewis, ya que el ion metálico tiene sitios de coordinación libres debido a la eliminación de las dos moléculas de acetonitrilo.

5. Agradecimientos

A la Universidad de Guadalajara, al Posgrado en Ciencia y Tecnología por el recurso de PROINPEP. Al CONACYT por la beca de posgrado de GCM. Al Dr. Jesús Castañeda Contreras, por su apoyo técnico para la obtención de los espectros electrónicos por reflectancia difusa.

6. Referencias

- [1] Janiak, C., *Dalton Transactions*, **2003**, 2781-2804.
- [2] Schröder, M., **2010**. *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis*. Springer. United Kingdom.
- [3] Mata, Ortega, B., **2013**, Síntesis y caracterización de complejos de coordinación de cobre con ácido 4-vinilbenzoico como precursores de polímeros de coordinación estructuralmente análogos al poliestireno. Tesis de Licenciatura, Centro Universitario de los Lagos, Universidad de Guadalajara, México.
- [4] Potocnak I., Burcak M., Baran P., Jager L., *Transition Metal Chemistry*, **2005**, 30 889-896.
- [5] <http://www.Radiantimaging.com>
- [6] Socrates, G., **2001**. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. John Wiley & Sons, LTD.

Preparación de un nuevo ligando bis-indol y su interacción con metales

Gutiérrez de la Rosa, Sagrario Yadira¹; Bivián Castro, Eglá Yareth¹; Loza Cornejo, Sofia¹;
González García, Gerardo²; Flores Alamo, Marcos³

¹Centro Universitario de los Lagos, Universidad de Guadalajara, Av. Enrique Díaz de León 1144. Paseos de la Montaña, C.P. 47460, Lagos de Moreno, Jal., México.

²Cinvestav-Unidad Mérida.

³Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

e-mail: responsable@para.correspondencia.mx.

Resumen

En el presente proyecto se describe la síntesis de un nuevo derivado de indol formado por dos sistemas, un bis-indol, el cual se ha hecho interaccionar con iones metálicos del bloque s (Mg, Ba), bloque p (Al) y bloque d (Fe, Cu, Zn, Hg) de la tabla periódica. Todos los compuestos obtenidos fueron caracterizados por UV-Vis (Ultravioleta Visible) e FT-IR (Infrarrojo). La estructura molecular del ligando 3,3'-N,N-dimetilglicina-bis(2-fenilindol) fue determinada mediante Difracción de Rayos X de monocristal, además se caracterizó mediante pruebas físicas como solubilidad y punto de fusión, así como cromatografía en capa fina y Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y ¹³C.

1. Introducción

En la actualidad, el principal de interés en las moléculas que contienen indol se ha centrado en su actividad biológica y sus propiedades medicinales y con esto el desarrollo de nuevos fármacos [1]. Los bis-indoles son una nueva clase de compuestos con una importante actividad antibacteriana de amplio espectro de patógenos Gram-positivos y Gram-negativos [2]. Algunos bis-indoles son empleados como antioxidantes debido a su capacidad de captación de radicales. Por lo que los bis-indoles son una clase importante de compuestos heterocíclicos con una amplia variedad de actividades farmacológicas [3].

Los compuestos de coordinación como agentes terapéuticos para el tratamiento de algunas enfermedades como el cáncer, la malaria, entre otras, han sido un importante tema de investigación. Muchos compuestos con metales como cobre, cobalto, hierro y vanadio, se han reportado como agentes eficientes de escisión del ADN con o sin especificidad de secuencia, además, el ligando o el metal en estos complejos se puede variar de manera que las aplicaciones individuales pueden ser controladas. Se han reportado algunos compuestos de coordinación con derivados de indol para el tratamiento de algunas enfermedades como la depresión, el reumatismo, la migraña y algunos tipos de cáncer [4]. Por lo que resulta de gran interés el desarrollo de nuevos compuestos de coordinación empleando derivados de indol con iones metálicos.

2. Sección experimental

Los reactivos y disolventes utilizados fueron grado analítico y se utilizaron sin previa purificación:

2-fenilindol, glicina, formaldehido, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HgCl_2 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y ZnBr_2 , y los disolventes H_2O , MetOH, EtOH, DMSO, DMF, entre otros.

- Síntesis de 3,3'-N,N-dimetilglicina-bis(2-fenilindol).

El ligando 3,3'-N,N-dimetilglicina-bis(2-fenilindol) fue sintetizado mediante una reacción del tipo

Mannich a partir de 2-fenilindol, glicina y formaldehido en una relación molar 1:1. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante por 24 horas a temperatura ambiente. Se obtuvo un precipitado en polvo de color blanco el cual fue recristalizado en metanol.

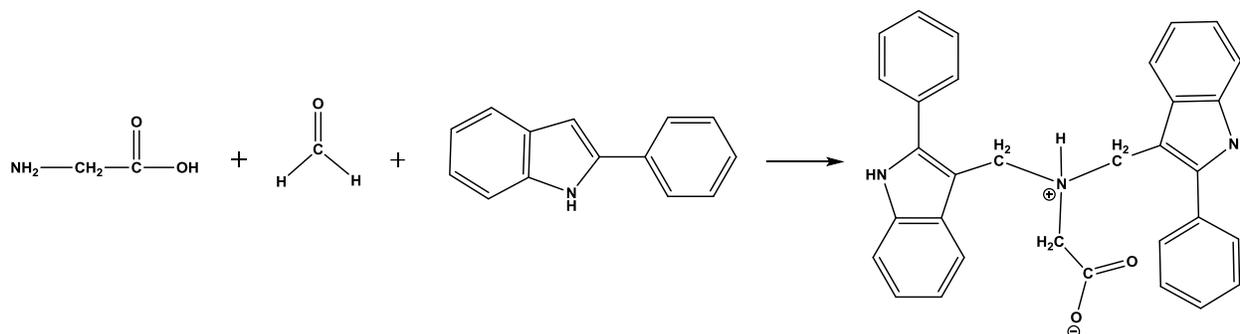


Figura 1. Mecanismo de reacción para la obtención del ligando 3,3'-N,N-dimetilglicina-bis(2-fenilindol).

- Síntesis de los compuestos de coordinación.

Una solución metanólica caliente de sal metálica, se añadió a una solución caliente del ligando 3,3'-N,N-dimetilglicina-bis(2-fenilindol) en metanol, en una relación molar 1:1. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante en baño maría a una temperatura de $\approx 40^\circ\text{C}$ durante 4 horas. Posteriormente la mezcla de reacción se añadió a un vaso que contenía agua con la finalidad de que el compuesto precipitara [4].

3. Resultados y discusión.

- Difracción de Rayos X de monocristal.

La estructura molecular del compuesto 3,3'-N,N-dimetilglicina-bis(2-fenilindol) se estableció por el método de Difracción de Rayos X de monocristal. El compuesto cristaliza en el grupo espacial triclinico P-1. La celda unitaria se compone de 2 moléculas del compuesto por una molécula de agua. Cabe destacar que el compuesto se encuentra en forma de zwitterión, es decir, que cuenta con carga

positiva por parte del grupo amino y con una carga negativa por parte del carboxilo. El diagrama ORTEP se muestra en la figura 1.

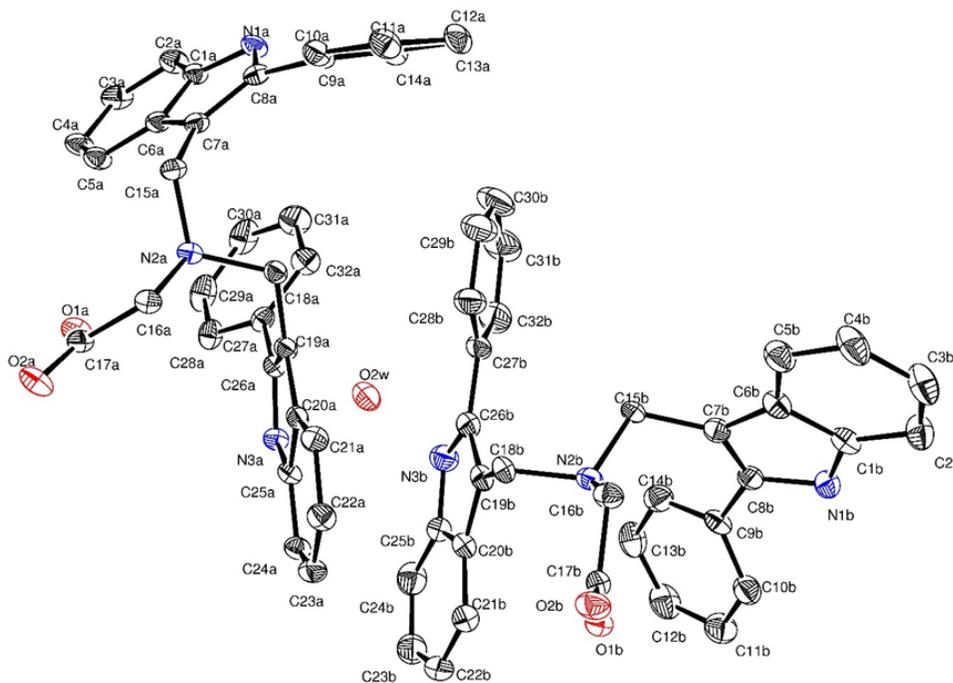


Figura 1. Diagrama ORTEP del compuesto 3,3'-N,N-dimetilglicina-bis(2-fenilindol).

- Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear ^1H y ^{13}C .

Debido a que se tiene un dímero de indol y a la simetría que presenta la molécula, los desplazamientos del sistema aromático son equivalentes. A campo bajo, se obtuvo un singulete en 12.23 ppm correspondiente al protón de la amina alifática, enseguida se encuentra un singulete en 11.42 ppm integrando para 2 protones correspondientes a las aminas aromáticas. Los protones aromáticos presentan el siguiente desplazamiento: doblete en 7.91 ppm y 7.89 ppm integrando para cuatro protones, doblete en 7.80 ppm y 7.79 ppm integrando para dos protones, doblete en 7.42 ppm y 7.40 ppm integrando para dos protones, multiplete en 7.20 ppm integrando para seis protones, triplete en 7.13 ppm integrando para dos protones, triplete en 7.04 ppm integrando para dos protones. A campo alto se encuentran los desplazamientos de los grupos alquilo, dos singuletes uno en 4.10 ppm integrando para cuatro protones y el siguiente en 3.39 ppm integrando para dos protones correspondientes a los grupos metileno. En el espectro de Resonancia Magnética Nuclear ^{13}C , se obtuvo a campo bajo un desplazamiento químico en 172.79 ppm correspondiente al carbono del carboxilo, los desplazamientos químicos de los carbonos del sistema aromático se encuentran en 136.54 ppm, 135.82 ppm, 132.27 ppm, 130.14 ppm, 128.38 ppm, 127.97 ppm, 127.24 ppm, 121.57 ppm, 119.15 ppm, 118.91

ppm, 111.20 ppm y 108.30 ppm. Desplazamientos químicos a campo alto en 53.92 ppm y 48.64 ppm correspondientes a los carbonos de los grupos alquilo [5].

- Espectroscopia de UV-Vis.

El espectro electrónico del ligando 3,3'-N,N-dimetilglicina-bis(2-fenilindol) se realizó en una solución de metanol, los máximos se obtuvieron en la región Ultravioleta en un rango de 200-300 nm correspondientes a transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi$. En el caso de los compuestos de coordinación a base de Mg(II), Ba(II), Cu(II), Fe(III), Zn(II) y Hg(II), los espectros se obtuvieron en solución de metanol y el compuesto obtenido a base de Al(III) en solución de DMSO. Los máximos muestran una serie de bandas y hombros en la región de 200-300 nm correspondientes a transiciones intraligando, en los complejos a base de Cu(II) y Al(III) se observan transiciones de transferencia de carga en un rango de 400-450 nm y en los complejos a base de Cu(II) y Fe(III) se observan transiciones de d-d en la región de 500-550 nm.

- Espectroscopia de FT-IR

Las bandas características del ligando 3,3'-N,N-dimetilglicina-bis(2-fenilindol) se ubicaron en 3410 cm^{-1} y 3156 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones ν_{asNH} y ν_{sNH} del grupo amino, y en 1642 cm^{-1} y 1454 cm^{-1} correspondientes a ν_{asCOO} y ν_{sCOO} , respectivamente [6]. En el caso de los complejos se pudo obtener el $\Delta\nu$, el cual se consiguió de la diferencia del desplazamiento entre en la vibración del ν_{asCOO} y ν_{sCOO} , a partir del valor de este se puede proponer un modo de coordinación para los complejos obtenidos. En este caso el $\Delta\nu$ se obtuvo en un rango de $160\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ lo que sugiere un modo de coordinación de tipo puente o iónico [7].

4. Conclusiones

- Los análisis espectroscópicos en conjunto con el análisis de difracción de rayos X de monocristal determinaron la identificación de la estructura química del ligando 3,3'-N,N-dimetilglicina-bis(2-fenilindol).
- Se sintetizaron 7 complejos a partir del ligando 3,3'-N,N-dimetilglicina-bis(2-fenilindol) con metales de los bloques s (Mg, Ba); p (Al) y d (Cu, Fe, Zn, Hg).
- En los espectros de UV-Vis se pueden observar las transiciones de transferencia de carga en alrededor de 450 nm así como las transiciones d-d en la parte visible del espectro, en el caso de los complejos de color. En los complejos blancos se observan las transiciones intraligando en la parte ultravioleta del espectro.
- De acuerdo con los espectros de IR se puede proponer el modo de coordinación L→M tipo puente o iónico, esto de acuerdo a los valores de los $\Delta\nu$.

5. Referencias

- [1] Linhares, M., Rebelo, S, L. H., Simoes, M. M. Q., Silva, A. M. S., Neves, M. G. P. M. S., Calaveiro, J. A. S., Freire, C. *Applied Catalysis A: General*, **2013**, 470, 427-433.
- [2] Opperman, T., J., Williams, J. D., Houseweart, C., Panchal, R. G., Bavari, N. P. P., Moir, D. T., Bowlin, T. L. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2010**, 18, 2123-2130.
- [3] Khan, K. M., Rahim, F., Wadood, A., Taha, M., Khan, M., Naureen, S., Ambreen, N., Hussain, S., Perveen, S., Choudhary, M. I. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2014**, 24, 1825-1829
- [4] Mahendra raj, K., Mruthyunjayaswamy, B. H. M. *Journal Of Saudi Chemical Society*, **2014**, 1-17.
- [5] Shriner, R. L., Hermann, C. K. F., Morrill, T. C., Curtin, D. Y., Fuson R. C., **2004**. *The Systematic Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, E.U.A.
- [6] Socrates, G., **2001**. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts*, John Wiley & Sons, England.
- [7] Nakamoto, K. **1986**. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons. EUA.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis de compuestos de coordinación con Co^{2+} con coligante, ligante puente y su caracterización electrónica y estructural

Pastor Ramírez Cándida¹, Merino García Rosario², Reyes Ortega Yasmi²

¹Facultad de Ciencias Químicas – Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria

Colonia San Manuel, C.P. 72570. Puebla, Puebla México

²Instituto de Ciencias – Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio 103-E. Ciudad Universitaria

Colonia San Manuel, C.P. 72570. Puebla, Puebla México

e-mail: yasmi.reyes@correo.buap.mx.

Resumen

En este trabajo se presentan las condiciones reproducibles de reacción a partir de los ligandos 2-piridincaboxamido (pca), azido (puente) y Co^{2+} . Fue obtenido un solo compuesto $[\text{Co}^{2+}(\text{pca})(\text{azido})]$ con punto de descomposición de 240°C y soluble en DMSO y agua. Por espectroscopia de UV-Vis se observaron las bandas con λ_{max} = en 256 nm asignada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, en 307 nm asignadas a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$, y en 550 nm las transiciones $d \rightarrow d$ características de los compuestos de coordinación con iones de metales de transición. En espectroscopia de IR se observa la nueva banda $\nu_{\text{Co-N}}$ en 588.28 cm^{-1} , las bandas características del pca, $\nu_{\text{C=O}}$ en 1618.27 cm^{-1} y $\nu_{\text{C-N}}$ en 1404.17 cm^{-1} , y la banda del azido N_3^- coordinado en 2021.18 cm^{-1} . Lo anterior nos informa de la formación de nuevos enlaces y la coordinación de estos ligandos al Co^{2+} .

1. Introducción

La química de coordinación representa un área de investigación importante para la ciencia, ya que existe un gran número de aplicaciones de éstas [1]. El enfoque de la química sintética en este trabajo está dirigido a la obtención de nuevos compuestos con propiedades magnéticas. Las teorías del campo ligante y de orbitales moleculares han dado un gran impulso a las investigaciones, haciéndolas más extensas y detalladas. La teoría de orbitales moleculares explica el magnetismo de los compuestos de coordinación con iones de metales de transición en términos del número de electrones desapareados [2]. Los compuestos de coordinación son especies que contienen un átomo o ion central (que puede ser un metal) rodeado por un grupo de iones o moléculas llamadas ligandos (de la palabra latina ligare, que significa “unir”) o agentes complejantes [2]. Los ligandos constituyen la esfera de coordinación del ion metálico en el complejo. El átomo del ligando que se coordina al ion metálico es el átomo donador de densidad electrónica, y el número de átomos donadores define el número de coordinación del ion metálico, que es el aceptor de electrones [3]. El ligando propuesto a utilizar en esta investigación, pca, muestra una importante actividad biológica así como su actividad como inhibidor de la polimerasa (ADP-Ribosa) sintetasa [4]. Otros trabajos abordan el

autoensamble de moléculas orgánicas y bloques de construcción de metal-ion que puede producir una nueva generación de redes supramoleculares multidimensionales gracias a los enlaces no sólo metal-ligante, sino también a varias interacciones moleculares (puentes de hidrógeno, interacción de apilamiento π - π , C-H...interacción π , etc.). La estrategia sintética supramolecular empleada en este trabajo utiliza la capacidad de coordinación versátil del SCN⁻, como un ligante bifuncional, y picolinamido, preferentemente a N, O- como ligante bidentado, promoviendo un entorno de coordinación octaédrica alrededor del metal [M (NCS)₂(pia)₂], M=Co(II), Ni(II), y [Cu(SCN)₂(pia)₂] (Figura 1) [5].

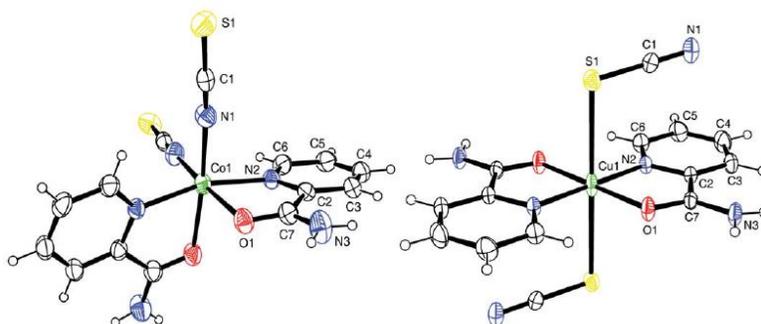
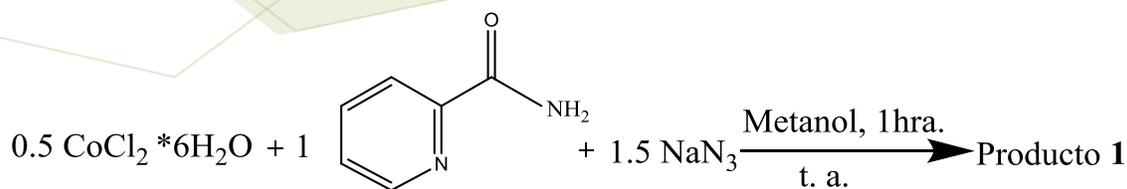


Figura 1. Diseños ORTEP de [Co (NCS)₂(pia)₂] y [Cu(SCN)₂(pia)₂] con el esquema de numeración de átomo. El diseño correspondiente a Ni (II) es muy similar al de Co(II).

Además, el ligante azido se ha utilizado en trabajos de investigación para la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación, ya que juega un papel importante en el campo del magnetismo molecular como un ligante puente debido a sus diversos modos de puente y su capacidad de transmitir eficazmente acoplamiento magnético [6].

2. Sección experimental

Usando la metodología por síntesis tradicional, se disuelve 1 mmol de pca en metanol, posteriormente se le agrega 0.5 mmol de CoCl₂ disueltos en metanol y se deja en agitación por media hora. Después se le agrega 1.5 mmol de azida de sodio disuelta en una mezcla de agua/metanol, durante media hora y se deja a t. a. (Esquema 1).



Esquema 1. Esquema de reacción A

3. Resultados y discusión.

Se obtuvieron unos cristales guindas y en la Tabla 1 se muestran las características principales de los ligantes utilizados y el Producto 1.

Tabla 1. Propiedades físicas del producto obtenido y la materia prima.

Compuesto	Color	p. f.	Solubilidad
pca	Incoloro	110°C	Metanol, Agua
NaN ₃	Incoloro	-	Agua
Producto 1	Cristales guindas	240°C.	Agua, DMSO, DMF.

Por medio de la espectroscopia electrónica UV-Vis es posible observar las transiciones electrónicas que los electrones de valencia hacen desde un estado basal a un estado excitado. Las transiciones electrónicas se pueden estudiar a través de un espectro de absorción de UV-Vis, el cual es un gráfico que muestra la longitud de onda o la energía absorbida por un electrón que hace una transición electrónica contra la intensidad de esa absorción. La energía a la cual se realiza esta absorción informa acerca de qué tipo de transición electrónica se trata, es decir del tipo de electrón que se excita (σ , π , n, d). La utilidad de la espectroscopia UV-Vis en el análisis de compuestos de coordinación se debe a la naturaleza de los iones metálicos $3d$, los cuales tienen electrones desapareados en orbitales d desdoblados por la interacción con los orbitales de los ligantes, la diferencia de energía entre estos orbitales corresponde a la energía de la zona visible del espectro. Por lo tanto, la observación de bandas de absorción en esta zona es indicativa de la presencia de un ion metálico $3d$ formando parte de un compuesto de coordinación [7]. En la Figura 2 se observa el espectro de UV-Vis del Producto 1 con las transiciones electrónicas correspondientes.

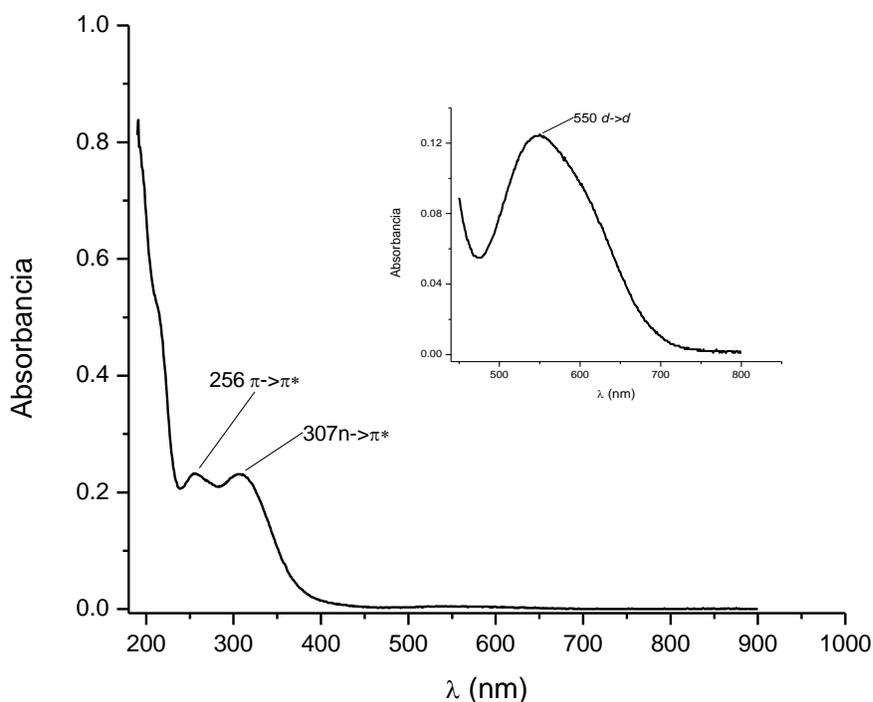


Figura 2. Espectro de UV-Vis del Producto 1 en agua.

En la Tabla 2 se muestran las transiciones observadas en los espectros de UV-Vis de los ligantes *pca* y NaN_3 comparándolos con el producto obtenido y la aparición de una nueva transición *d-d* característica de los compuestos de coordinación con iones de metales de transición.

Tabla 2. Comparación de las transiciones electrónicas de la materia prima y el producto obtenido.

Compuesto	λ (nm) Transición $\pi \rightarrow \pi^*$	λ (nm) Transición $n \rightarrow \pi^*$	λ (nm) Transición $d \rightarrow d$
<i>pca</i>	218	265	-
NaN_3	-	-	-
1	256	307	550

Todas las moléculas tienen una cierta cantidad de energía y están en movimiento constante. Los enlaces de una molécula presentan transiciones vibracionales que se encuentran entre un estado electrónico vibracional y otro. Los movimientos de los átomos que preservan el centro de masa y se realizan de forma auto-repetitiva se denominan modos normales o vibraciones normales. En la caracterización electrónica por espectroscopia de IR se observa la presencia, desaparición, así como cambios en las intensidades de las bandas, formas de

línea pertenecientes a las vibraciones de los enlace de los grupos funcionales más importantes de los ligantes *pca* y N_3^- , afectados por la coordinación al centro metálico (Figura 3). También se observa la aparición de nuevas bandas vibracionales de absorción correspondientes a los nuevos enlaces formados en el Producto 1. En la Tabla 3 se observa la comparación del desplazamiento de las bandas de los ligantes utilizados y el Producto 1.

Tabla 3. Comparación de las bandas de infrarrojo del producto obtenido con la materia prima.

Compuesto	Número de onda (cm^{-1}) C=O	Número de onda (cm^{-1}) N_3	Número de onda (cm^{-1}) C-N	Número de onda (cm^{-1}) Co-N	Número de onda (cm^{-1}) C-C-N
<i>pca</i>	1664.56		1390.67	-	518.85
NaN_3	-	2127.47	-	-	
Producto 1	1618.27	2056.11, 2027.18	1404.17	588.28	499.56

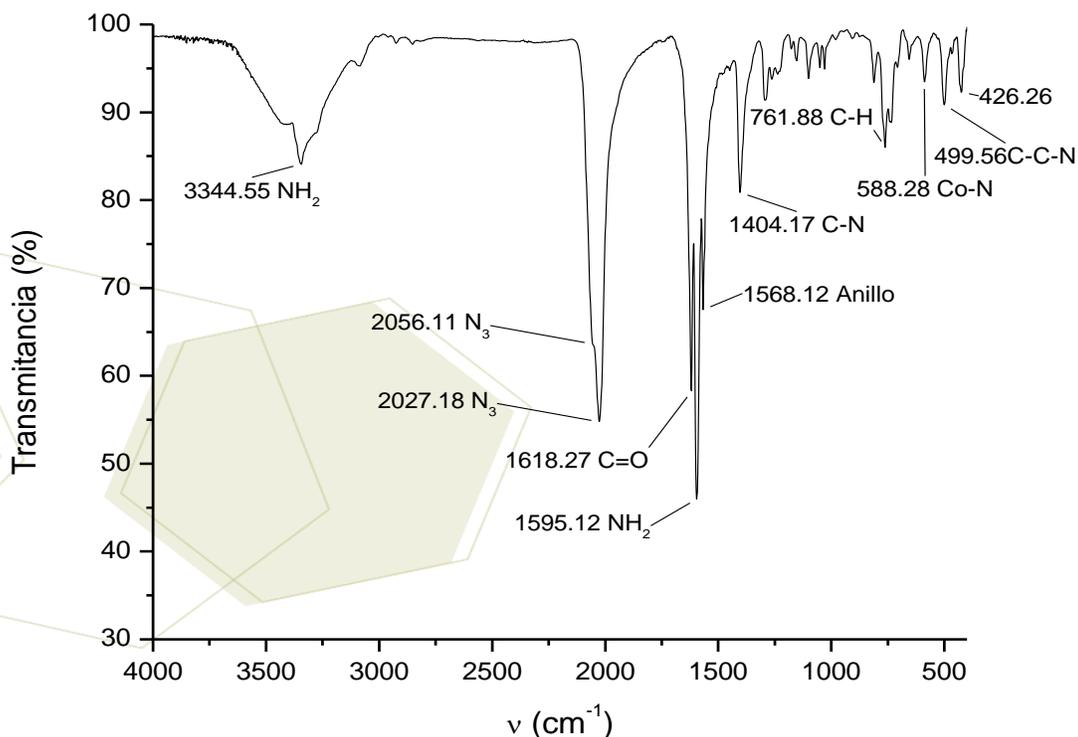


Figura 3. Espectro de Infrarrojo en pastillas de KBr del Producto 1.

4. Conclusiones

- Se establecieron las condiciones reproducibles de reacción por el método de síntesis tradicional para la obtención de compuestos de coordinación a partir del coligante pca, ligante puente NaN_3 y Co^{2+} .
- Con base en la caracterización electrónica mediante IR se observa la presencia de nuevas bandas correspondientes al enlace Co-N, el desplazamiento de las bandas características del pca y de la azida de sodio, lo cual nos indica la formación de nuevos enlaces.
- La espectroscopia UV-Vis nos muestra las transiciones *d-d* características de los compuestos de coordinación, así como las bandas desplazadas del pca.
- A partir de los resultados obtenidos se obtuvo un compuesto de coordinación deseable.

5. Agradecimientos

A la Dra. Yasmi Reyes Ortega, por su apoyo en este trabajo, porque me orienta y me anima a seguir adelante preparándome día a día compartiéndome de sus conocimientos, gracias por ser un ejemplo de dedicación y entrega total al trabajo de investigación.

A mi asesora metodológica Rosario Merino García por guiarme en este proyecto, por su apoyo, su tiempo, dedicación, experiencia y conocimientos en el laboratorio.

A mis compañeras del laboratorio que me tienen paciencia y me comparten de sus conocimientos ya que estuvieron ahí para guiarme y orientarme.

6. Referencias

- [1] Basolo F., Ronald J. *Química de los compuestos de coordinación*. 1980. Reverté, S.A. Impreso en España.
- [2] William Atkins P., Jones L. *Principios de química: los caminos del descubrimiento*. 2006. 3ª Ed. Médica Panamericana.
- [3] Reyes Ortega Y., Alcántara-Flores J. L., Hernández Galindo M. C., Ramírez Rosales D., Bernés S., Ramírez García J. C., Zamorano Ulloa R., Escudero R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16312-16317.
- [4] Borba A., Gómez-Zavaglia A., and Fausto R. *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 45-57.
- [5] Dakovic M., Vila-Vicosa D., Calhorda M. J. y Popovic Z. *CrystEngComm*. **2011**, *13*, 5863.
- [6] Álvarez S., Biani de F. F., Ruiz E., Cano J., Novoa J. J. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3221.
- [7] Drago R. S., *Physical Methods for Chemists*, **1992**. 2ª Ed., Saunders College Publishing, USA.

Síntesis y caracterización de complejos de dipirrometenos como precursores para la obtención de materiales MOFs

Cecilia Zavaleta García¹; José Luis Garate Morales¹

¹ Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio 105H Ciudad Universitaria, Colonia San Manuel. Puebla, Pue. México.

e-mail: ceci_3185@hotmail.com

Resumen

Recientemente se ha visto un progreso notable en el área de los compuestos moleculares híbridos orgánicos-inorgánicos. La síntesis y caracterización de infinitas redes de una, dos y tres dimensiones ha ido en rápido aumento. Dentro de los cuales los compuestos de coordinación, los llamados polímeros de coordinación o marcos metal-orgánicos (MOF) han sido intensamente estudiados, en particular compuestos construidos a partir de iones metálicos como conectores y ligantes como enlazadores [1]. Los dipirrometenos son fácilmente funcionalizados y forman en condiciones suaves, quelatos que conducen a una variedad de complejos metálicos, por ejemplo el compuesto Bis[5-Fc-dipirrino]Ni(II) el cual es caracterizado por UV-Vis, IR, RMN. Este compuesto puede pasar de una geometría plano cuadrada a una octaédrica para formar los polímeros de coordinación utilizando bases adecuadas como la 4,4-bipiridina y piridina.

1. Introducción

El uso del término MOFs esta aumentado, debido a que el primer término es usado para describir cualquier estructura extendida basada en metales y ligantes puentes orgánicos, mientras que el segundo es normalmente, aunque no exclusivamente aplicado a estructuras que exhiben porosidad [2]. Los MOFs son estructuras cristalinas en donde los cationes metálicos están conectados por múltiples iones orgánicos, enlazadores o moléculas. La variedad de iones metálicos con enlazadores orgánicos proporciona un número infinito de posibles combinaciones [3]. Por lo que se han investigado en gran parte como arquitecturas anfitrionas potencialmente adecuadas para una variedad de diferentes aplicaciones que van desde almacenamiento, detección y catálisis por mencionar algunas [4].

Las características importantes de los conectores y enlazadores, son el número y la orientación de sus sitios de unión (número de coordinación y geometría). Los metales de transición se utilizan a menudo como conectores versátiles en la construcción de los polímeros de coordinación, dependiendo del metal y su número de oxidación se pueden generar diversas geometrías que pueden ser lineales, en forma de T o Y, tetraédricas, plano cuadrado, pirámide de base cuadrada, bipirámide trigonal, octaédrica.

Un problema potencial es la flexibilidad en el ligante puente. Claramente si un ligante tiene un número de posibles conformaciones la geometría del marco o red será difícil de predecir. Es por eso que los dipirrinos

representan otra clase de especies de gran interés. Estos compuestos bi-pirrólicos pueden ser fácilmente funcionalizados y formar en condiciones suaves, quelatos mono-aniónicos que conducen a una variedad de complejos metálicos. Así cuando el dipirrin se une con un grupo de coordinación periférico adicional, su asociación con centros metálicos esta propenso al auto-ensamblaje para la formación de estructuras más complejas. En el estado cristalino, el catión metálico se une no sólo a los quelatos sino también a la unidad de coordinación introducido en la periferia del ligando dpm de un complejo vecino, dando lugar a una red infinita (figura 1) [5].

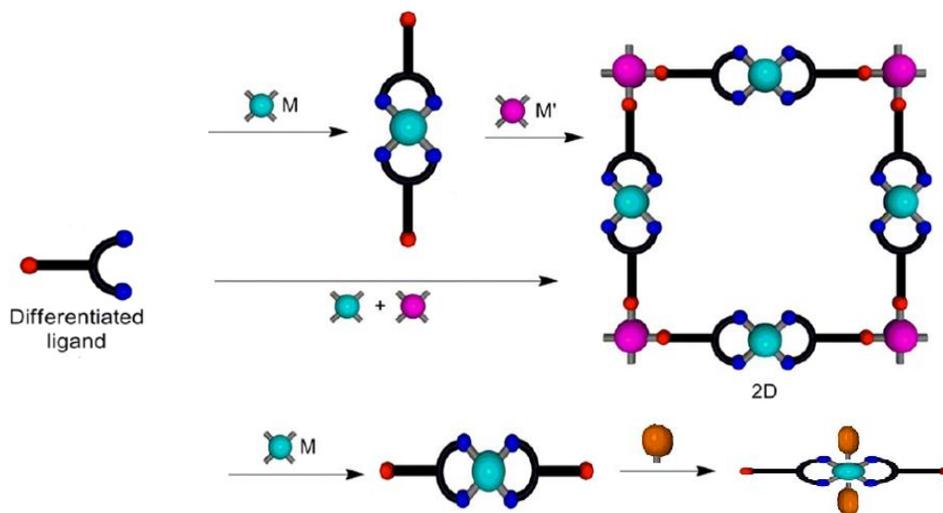


Figura 1. Síntesis para la obtención de MOFs.

El desarrollo de métodos fiables para la preparación de los dipirrometenos por la oxidación de dipirrometanos ha sido uno de los avances más importantes en la química de los dipirrinos en los últimos años; la reacción se lleva a cabo con un aldehído y pirrol en presencia de un catalizador ácido de Lewis a temperatura ambiente, los rendimientos de esta reacción son generalmente mayores del 50% con una alta pureza [6].

El interés general de clases de ligantes novedosos para el uso en la catálisis de metales de transición, la detección fotométrica de metales o fines biomédicos nos lleva a investigar la síntesis y las propiedades de los complejos con ligantes meso-sustituido dipirrometenos lo que nos indica que podrían funcionar como precursores de los materiales MOFs con una posible aplicación fotoquímica.

2. Sección experimental

Síntesis de 5-ferrocenildipirrometeno (Fc-dipirrin)

En un matraz de bola se colocan 0.214 g (1 mmol) de ferrocencarboxaldehído, 1.74 ml (25 mmol) de pirrol y 1 ml de TFA, se deja en agitación por 30 min, después se le adiciona 10 ml de NaOH (0.1 M) y se sigue agitando por 15 min. Después se destila para eliminar el exceso de pirrol, terminada la destilación se obtiene un sólido, este último es tratado con hexano. Posteriormente el sólido que queda en el matraz se extrae con CH_2Cl_2 . Después se hace reaccionar el 5-Fc-dipirrometano (1 mmol) disuelto en 5 ml de CHCl_3 posteriormente se le adiciona 1 mmol de DDQ disuelto en 10 ml de benceno se deja en agitación por 1h,

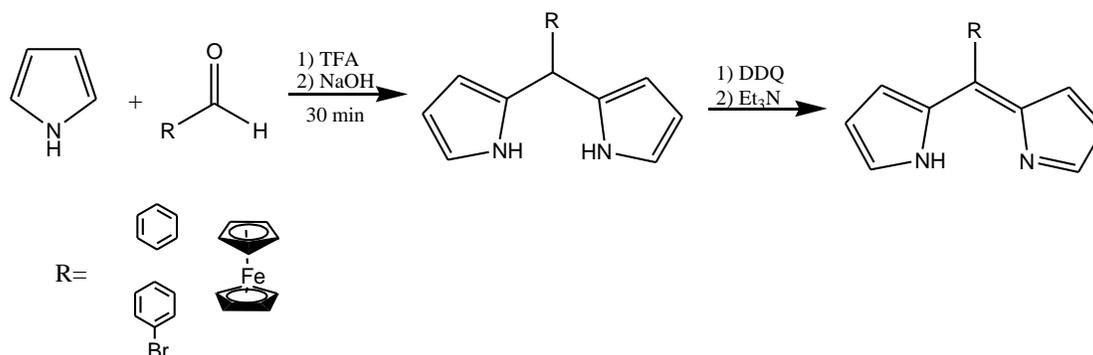
después se adiciona 0.5 ml de Et₃N y se deja en agitación por 30 min. Se obtiene un sólido negro el cual para su purificación se hace pasar por una columna de silica gel (CHCl₃:MeOH 2% MeOH) la fracción amarilla fue recolectada y evaporada, al final se obtiene un solido amarillo-oscuro. El esquema general se muestra al final de esta serie de síntesis (Esquema 1).

Síntesis de 5-(4-Bromofenil)dipirrometeno (Br-dipirrin)

En un matraz de bola se colocan 0.185 g (1 mmol) de bromobenzaldehído, 1.74 ml (25 mmol) de pirrol y 1 ml de TFA, se deja en agitación por 30 min, después se le adicionan 10 ml de NaOH (0.1 M) y se sigue agitando por 15 min. Se continúa con el mismo procedimiento descrito anteriormente para el Fc-dipirrin.

Síntesis de 5-fenildipirrometeno (Ph-dipirrin)

En un matraz de bola se colocan 0.07 ml (1 mmol) de benzaldehído, 1.74 ml (25 mmol) de pirrol y 1 ml de TFA, se mantiene en agitación por 30 min, pasado el tiempo se le agrega una solución de NaOH 0.1M y se sigue agitando por 15 min. Se continúa con el mismo procedimiento descrito anteriormente para el Fc-dipirrin.

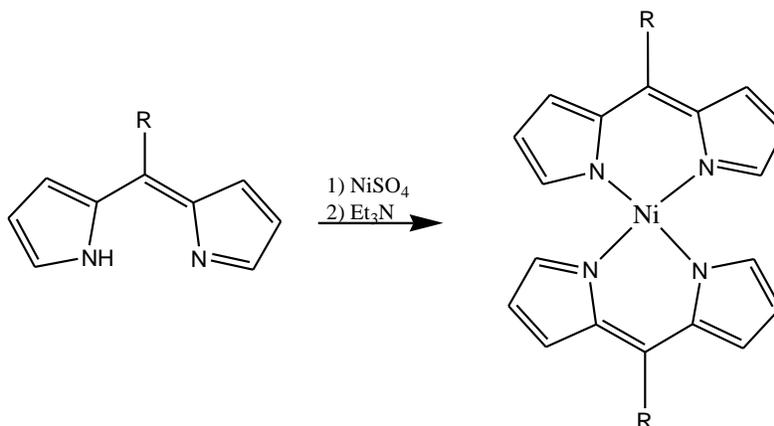


Esquema 1. Síntesis de Dipirrometeno

Síntesis de Bis[5-Ferroceno-dipirrinato]Ni(II)

En un matraz de bola se colocan 2 moles de Fc-dipirrin disuelto en 10 ml de CHCl₃ y 1 mol NiSO₄ disuelto en 5 ml de MeOH y se adiciona Et₃N se deja en agitación por 12 hrs. Pasado el tiempo se evapora el disolvente, posteriormente se adiciona de MeOH y el sólido que precipita se filtra, al final se obtiene un sólido naranja-oscuro.

Para la síntesis de Bis[5-Fenil-dipirrinato]Ni(II) y Bis Bis[5-Bromo-dipirrinato]Ni(II) se sigue el mismo procedimiento descrito anteriormente para Bis[5-Ferroceno-dipirrinato]Ni(II). El esquema general de reacción se muestra a continuación (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis de Bis[5-X-dipirrinato]Ni(II)

3. Resultados y discusión.

Los dipirrometenos fueron obtenidos con buenos rendimientos variando la síntesis propuesta por Lindsey. En la tabla 1 se observan los valores de las bandas características de cada uno de los compuestos. Los resultados muestran dos bandas asignadas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ que son indicativos de la marcada planaridad de estos compuestos aromáticos completamente conjugados. En la tabla 2 se muestran los desplazamientos químicos de los protones de los dipirrometenos sintetizados.

Tabla 1. Resultados de UV-Vis de los dipirrometenos

Compuesto	λ (nm)	λ (nm)
Fc-dipirrin	340	455
Ph-dipirrin	315	435
Br-dipirrin	320	435

Tabla 2. Resultados de RMN ^1H de los dipirrometenos

Compuesto	H ₁ δ (ppm)	H ₂ δ (ppm)	H ₃ δ (ppm)	Cp δ (ppm)	a, b δ (ppm)	Ar δ (ppm)
Fc-dipirrin	7.45	7.10	6.30	4.70, 4.40, 4.05		
Br-dipirrin	7.65	6.55	6.40		7.57, 7.35	
Ph-dipirrin	7.65	6.60	6.40			7.4-7.5

Los complejos Bis[5-Fenil-dipirrinato]Ni(II), Bis Bis[5-Bromo-dipirrinato]Ni(II) y Bis[5-Ferroceno-dipirrinato]Ni(II), fueron obtenidos con buenos rendimiento. Los resultados de la espectroscopia de UV-Vis de los complejos se muestran en las siguientes figuras (figura 2, 3, 4). Las transiciones de transferencia de carga se observan en la región de 320-350 nm y en la banda en la región de 435-475 se debe a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$.

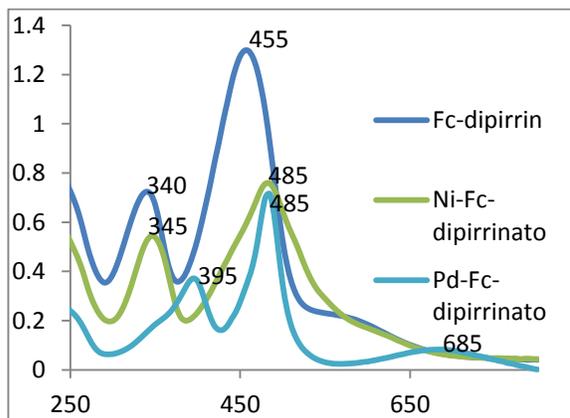


Figura 2. Bis[5-Ferroceno-dipirrinato]Ni(II).

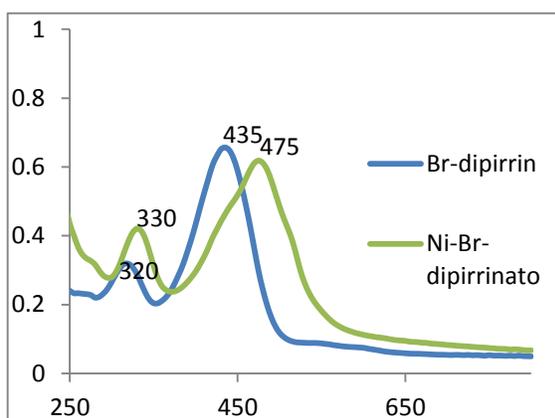


Figura 3. Bis Bis[5-Bromo-dipirrinato]Ni(II).

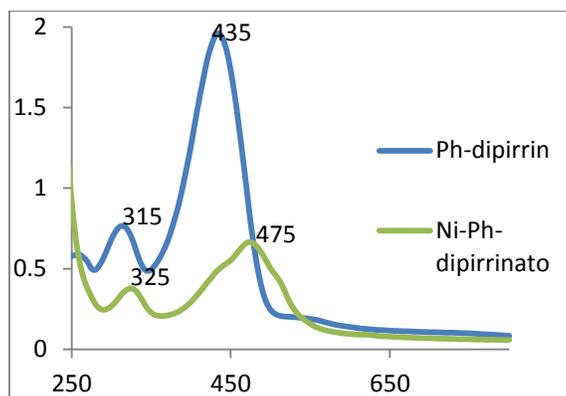


Figura 4. Bis[5-Fenil-dipirrinato]Ni(II).

4. Conclusiones

La síntesis propuesta arrojó buenos resultados para la formación de los complejos Bis[5-R-dipirrinato]Ni(II), es por eso que se continuará con la misma metodología para la formación de complejos pero con diferentes metales Pd y Cu; estos metales son adecuados para la formación de complejos cuadrado plano.

Perspectivas. Una vez obtenidos los complejos tetracoordinados el siguiente paso es agregar piridina o 4,4-bipiridina para obtener el complejo hexacoordinado y empezar con el estudio de la metodología para la formación de los polímeros de coordinación.

5. Agradecimientos

Posgrado en Ciencias Químicas BUAP

CONACYT por la beca (No.24438)

6. Referencias

- [1] Susume Kitagawa R. K. and Shin-ichiro N. *Angew. Chem.* **2004**, *43*, 2334-2375.
- [2] Stuart L. J. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276-288.
- [3] Kreno E. L., Leong K., Farha K. O., Allendorf M., Van Duyne P. R. and Hupp T. J. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105-1125.
- [4] Liu J., Wachter T., Irmeler A., Weidler G. P., Gliemann H., Pauly F., Mugnaini V., Zharnikov M. and Woll C., *Appl. Mater. Interfaces*, **2015**
- [5] Beziau A., Baudron A. S., Rogez G. and Hosseini M. W. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2032-2039.
- [6] Wood E. T. and Thompson A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1831-1861.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Compuestos de coordinación de elementos 4f con ligantes tipo chalcona

Guzmán Méndez, Óscar; Campos Cerón, Juan Manuel; Gasque Silva, Laura

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

Ciudad Universitaria México 04510 D.F., México.

e-mail: gasquel@unam.mx.

Resumen

Se han sintetizado una serie de nuevos ligantes tipo quelato O-O derivados de la condensación de o-hidroxiacetofenona y antracenoacetaldehído, o benzaldehído. Éstos han sido caracterizados por espectroscopia IR, UV-vis y de RMN de ^1H y ^{13}C , así como espectrometría de masas. Se han obtenido compuestos de coordinación del tipo $\text{Ln}(\text{O-O})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ donde Ln es Pr, Nd, Er, Dy. Éstos se han caracterizado mediante análisis elemental y susceptibilidad magnética, así como espectroscopia IR y UV-vis. Se han realizado estudios de fluorescencia en disolución, tanto de los ligantes como de los complejos.

1. Introducción

A pesar que durante muchos años estuvieron relegados y se les conocía como las “tierras raras”, los elementos de la primera serie del bloque *f* en años recientes han venido recibiendo cada vez más atención tanto en los aspectos fundamentales de sus propiedades físicas y químicas, como en las múltiples aplicaciones que de sus compuestos se desarrollan en la actualidad.

Muchas de las más importantes aplicaciones de los compuestos de los iones lantánidos se basan en sus propiedades ópticas y magnéticas. En cuanto a sus propiedades ópticas, es importante señalar que las transiciones f-f están prohibidas por simetría, lo que les confiere unos muy pequeños valores de absorptividad molar ($\epsilon \leq 1 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [1], pero producen estados excitados de larga vida media. Para sacar provecho de estas propiedades se busca sintetizar compuestos de coordinación en donde los ligantes sean grupos cromóforos que funjan como antenas que absorban la luz incidente y transfieran ésta al centro metálico [2].

Entre las propiedades químicas de estos iones es importante la posibilidad que tienen de estabilizar números de coordinación altos, generalmente de seis a doce. Se sabe que los orbitales 4f no participan directamente en el enlace pues están resguardados por los orbitales 5s y 5p, lo que contribuye al carácter de ácidos duros que presentan estos iones metálicos lo que se manifiesta en su marcada preferencia por ligantes con átomos donadores por O, F, N [3]. Por ello mismo, dichos iones lantánidos pueden completar su esfera de coordinación con moléculas de disolvente que, muchas veces ocasionan la eliminación de la fluorescencia (fenómeno conocido como *quenching*) [4,5].

Con base en las propiedades espectroscópicas de los iones lantánidos, se ha diseñado una colección original de ligantes. Éstos, a semejanza de muchos sistemas descritos en la literatura, poseen grupos quelatantes

donadores de oxígeno. La novedad estriba en que estos ligantes son de tipo chalcona. Las chalconas, como compuestos puramente orgánicos, han sido muy estudiadas debido a sus propiedades electrónicas que les confieren por un lado intensos espectros de absorción, y por otro la posibilidad de reaccionar a través de mecanismos que involucran radicales libres. Se espera que estas propiedades actúen sinérgicamente con las de los iones lantánidos.

Los compuestos que se busca obtener tienen como antecedente directo los trabajos de la Dra. Aliaga-Alcalde quien ha descrito un ligante con un sitio de coordinación semejante a los β -dicetonatos, inspirado en la curcumina, pero con dos sustituyentes atracenil. [6-8] Los complejos metálicos de este ligante han resultado ser altamente fluorescentes, y además presentar comportamiento de imán molecular.

Los ligantes tipo chalcona que se tienen sintetizados y caracterizados hasta el momento, son los siguientes:

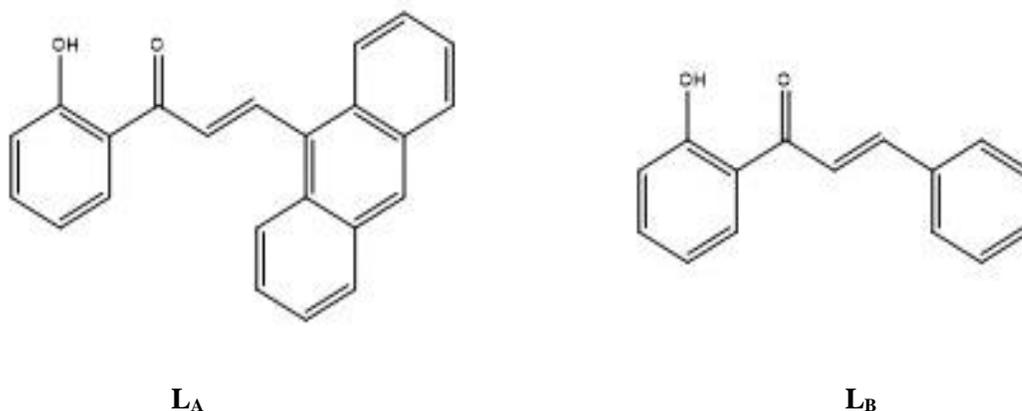


Figura 1. Ligantes sintetizados

2. Sección Experimental

Síntesis de ligantes

La síntesis utilizada a cabo para la síntesis de los diferentes ligantes es una condensación aldólica de Claisen-Schmidt en donde los dos reactivos se colocaron en proporciones equimolares.

El procedimiento de síntesis consiste en la disolución de ambos reactivos, cetona y aldehído, en etanol, luego a la disolución de cetona se le agregará un exceso (1:10) de metóxido de sodio, previa disolución en etanol. Una vez que se tiene una disolución de aldehído, y otra de cetona con base, se mezclan ambas soluciones en un matraz de bola de 250 mL procurando exista homogeneidad. La reacción se deja en calentamiento y agitación durante 3 horas a 55°C.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción se agregan 10 equivalentes de ácido acético al seno de la reacción, en el cual una vez adicionado todo el ácido comenzará a precipitar un producto el cual se filtra y se lava con una mezcla de metanol/agua. El producto se seca en una estufa con vacío a 80°C.

Síntesis de compuestos de coordinación.

Se disolvió 0.3mmol (3 equivalentes) del ligante orgánico en metanol. Para desprotonar al ligante se utilizó la misma cantidad molar de una disolución de KOH 1.0 M, hubo un cambio de coloración de amarillo a naranja. En otro matraz de disolvió 0.1mmol (1 equivalente) de acetato de ion lantánido en agua. Dicha solución acuosa se agregó lentamente a la solución que contenía el ligante en medio básico. Se dejó dicha reacción por 48 horas en agitación vigorosa a temperatura ambiente.

Se obtuvieron sólidos amarillos, naranjas, rojo naranja e incluso rojos dependiendo del metal y del ligante utilizado. Éstos se filtraron, se lavaron con agua y se enviaron a análisis diferentes para su caracterización.

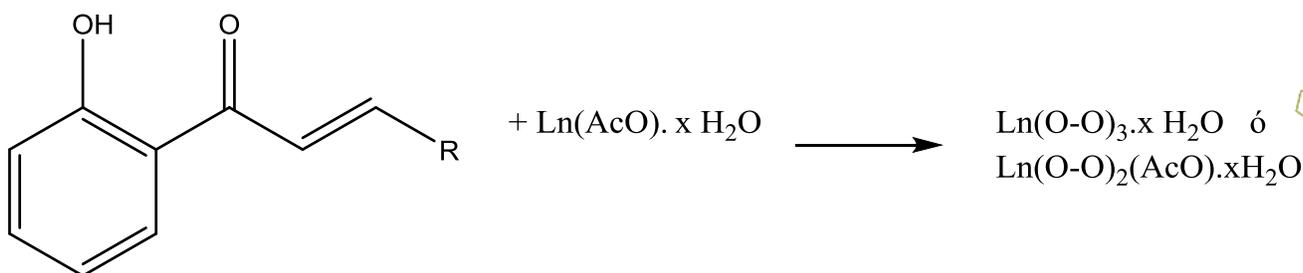


Figura 2. Esquema general de reacción para la síntesis de compuestos de coordinación.

Mediciones: Los momentos magnéticos se determinaron a partir de los valores de susceptibilidad magnética obtenidos para las muestras sólidas en una balanza de Gouy marca Johnson Matthey, a temperatura ambiente. Los espectros electrónicos se obtuvieron en un espectrofotómetro Agilent 8453 de arreglo de diodos y los de fluorescencia en un fluorímetro Varian, Cary Eclipse.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los análisis elementales para cada uno de los sólidos obtenidos. Como puede verse, para el neodimio y el erbio, se obtuvieron los tris quelatos de cada uno de los ligantes, mientras que para el disprosio y el praseodimio, con ambos ligantes se obtuvieron complejos con dos equivalentes del ligante tipo β dicetonato y un equivalente de acetato. Es necesario considerar la presencia de moléculas de agua en la composición de todos los complejos, y se presume que éstas se encuentren coordinadas, ya que estos iones suelen presentar números de coordinación superiores a seis.

Tabla. 1 Resultados de Análisis Elemental para compuestos de coordinación y ligantes.

Clave	Fórmula química	Calculado		Observado	
		%C	%H	%C	%H
L _B	C ₁₅ H ₁₂ O ₂	80.34	5.39	80.835	5.25
L _A	C ₂₃ H ₁₆ O ₂	85.16	4.97	82.39	4.34
NdL _B	Nd(C ₁₅ H ₁₁ O ₂) ₃ * 2H ₂ O	63.59	4.39	62.92	3.65
NdL _A	Nd(C ₂₃ H ₁₅ O ₂) ₃ * H ₂ O	73.19	4.18	72.66	3.62
ErL _B	Er(C ₁₅ H ₁₁ O ₂) ₃ * H ₂ O	63.21	4.13	63.22	2.84
ErL _A	Er(C ₂₃ H ₁₅ O ₂) ₃ * 3H ₂ O	69.56	4.31	69.4	3.89
DyL _B	Dy(C ₁₅ H ₁₁ O ₂) ₂ (CH ₃ COO)* 4H ₂ O	51.93	4.49	50.97	3.48
DyL _A	Dy(C ₂₃ H ₁₅ O ₂) ₂ (CH ₃ COO)* 2H ₂ O	63.75	4.12	63.305	3.345
PrL _B	Pr(C ₁₅ H ₁₁ O ₂) ₂ (CH ₃ COO)* 4H ₂ O	53.49	4.63	52.475	3.13
PrL _A	Pr(C ₂₃ H ₁₅ O ₂) ₂ (CH ₃ COO)* 2H ₂ O	65.31	4.22	65.86	3.33

El espectro de IR para el ligante L_B presenta las principales bandas: en 1636 cm⁻¹ se encuentra la banda correspondiente al carbonilo, en 1568 cm⁻¹ se encuentra la banda correspondiente al enlace C=C y se confirma en 975 y 994 cm⁻¹, para la banda de tensión del enlace C=C-H en 3027 y 3047 cm⁻¹. En 3266 cm⁻¹ se asocia a la banda de estiramiento para el grupo hidroxilo.

Para el ligante L_A se citan a continuación las bandas más importantes: en 1635 cm⁻¹ se encuentra la banda correspondiente al carbonilo, en 1575 cm⁻¹ se encuentra la banda correspondiente al enlace C=C y se confirma en 973 y 997 cm⁻¹, para la banda de tensión del enlace C=C-H en 3047 cm⁻¹.

En la Tabla 2 se muestran las principales absorciones en el espectro electrónico tanto de los ligantes como de los complejos obtenidos, todos en solución usando cloroformo como disolvente.

Tabla 2 Resultados de espectroscopia de UV- Visible para compuestos de coordinación y ligantes.

Clave	Fórmula química	λ _{máx} (nm)	ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)
L _B	C ₁₅ H ₁₂ O ₂	318	29 757
L _A	C ₂₃ H ₁₆ O ₂	254	87 620
NdL _B	Nd(C ₁₅ H ₁₁ O ₂) ₃ * 2H ₂ O	318, 340	70 234, 47 070
NdL _A	Nd(C ₂₃ H ₁₅ O ₂) ₃ * H ₂ O	428	124 740
ErL _B	Er(C ₁₅ H ₁₁ O ₂) ₃ * H ₂ O	319, 347	32 600, 18 189
ErL _A	Er(C ₂₃ H ₁₅ O ₂) ₃ * 3H ₂ O	435, 371, 354	16 516, 12 021, 10 900
DyL _B	Dy(C ₁₅ H ₁₁ O ₂) ₂ (CH ₃ COO)* 4H ₂ O	252, 320	55 495, 28 752
DyL _A	Dy(C ₂₃ H ₁₅ O ₂) ₂ (CH ₃ COO)* 2H ₂ O	433, 371	23 892, 18 442
PrL _B	Pr(C ₁₅ H ₁₁ O ₂) ₂ (CH ₃ COO)* 4H ₂ O	320, 347	35 725, 20 140
PrL _A	Pr(C ₂₃ H ₁₅ O ₂) ₂ (CH ₃ COO)* 2H ₂ O	431, 373, 355	6 872, 5 090, 4 619

La formación de los complejos se confirmó mediante la determinación de la susceptibilidad magnética utilizando una balanza de Gouy. Los valores de momento magnético obtenidos, caen en los intervalos esperados para los correspondientes iones lantánidos [9] y se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de momento magnético efectivo y el número de electrones desapareados.

Compuesto	μ_{effec} (MB)	Electrones desapareados
$\text{Nd}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.07	3
$\text{Nd}(\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.99	3
$\text{Er}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9.63	3
$\text{Er}(\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9.49	3
$\text{Dy}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11.19	5
$\text{Dy}(\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10.87	5
$\text{Pr}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.93	2
$\text{Pr}(\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.73	2

Se han realizado hasta el momento estudios preliminares de la fluorescencia en disolución tanto de los ligantes como de los complejos. A partir de las longitudes de onda de máxima absorción para cada uno de los ligantes y los complejos, se han obtenido espectros de emisión en disoluciones de cloroformo. Se ha encontrado que los complejos conservan las propiedades de fluorescencia de los ligantes, y en algunos casos, la incrementan, como puede apreciarse en la Figura 3.

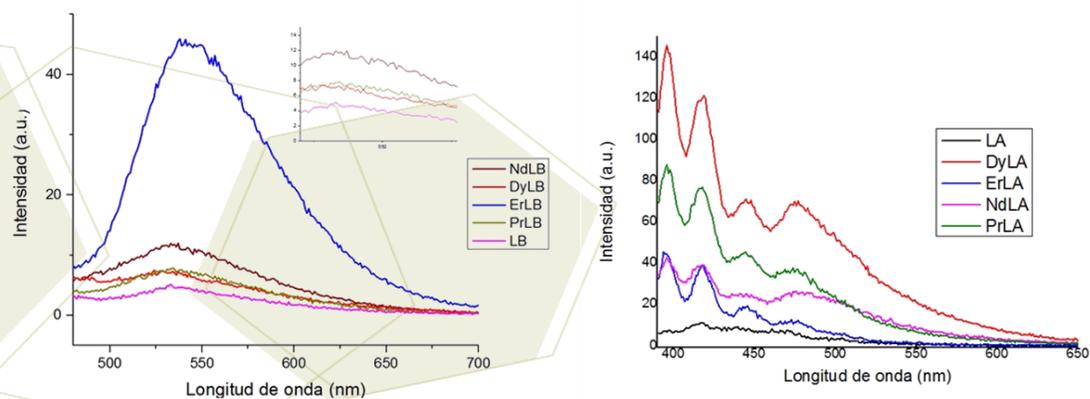


Figura 3. Espectros de emisión en solución de CHCl_3 de los ligantes LB y LA junto con la de sus complejos con iones lantánidos.

4. Conclusiones

Se han podido sintetizar diferentes compuestos de coordinación fluorescentes utilizando dos diferentes ligantes tipo chalcona con cuatro metales diferentes. Se han podido caracterizar utilizando técnicas como análisis elemental, susceptibilidad magnética y espectroscopía UV-visible.

5. Agradecimientos

Agradecemos a la DGAPA-UNAM por el apoyo económico brindado a través del proyecto PAPIIT IN 222615.

6. Referencias

- [1] Bünzly, J.C., Svetlana E.V. **2010**, Basics of lanthanide photophysics en P. Hänninen and H. Härmä (eds) *Lanthanide luminescence: Photophysical, Analytical and Biological aspects*. Springer Ser Fluoresc © Springer- Verlag. Berlin Heidelberg. ISBN 978-3-642-21022-8.
- [2] Xu, L.-J., Xu, G.-T., Chen, Z.-N., *Coord. Chem. Rev.* **2014**. 273, 47-62.
- [3] Olea Román, D., **2011**. Estudio de propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación con lantánidos y ligantes bencimidazólicos, UNAM. México D.F.
- [4] Valeur, B. **2001** *Molecular Fluorescence, Principles and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. pp.375-394.
- [5] Cotton, S. **2006** *Lanthanide and Actinide Chemistry*, 1st Ed, John Wiley & sons Ltd., New York.
- [6] Aliaga-Alcalde, N., Marques-Gallego, P., Kraaijkamp, M., Herranz-Lancho, C., et al, **2010**. *Inorg. Chem.*, 49, 9655- 9663.
- [7] Aliaga-Alcalde, N., Rodríguez, L., Ferbinteanu, M., Hofer, P., Weyhermuller, T., **2012**. *Inorg. Chem.* 45, 3458- 3465.
- [8] Menelaou, M., Ouharrou, F., Rodríguez, L., Roubeau, O., Teat, S. J., Aliaga-Alcalde, N. **2012**, *Chemistry A European Journal.*, 24, 1789- 1795.
- [9] Van Vleck, J.H. **2000**, *The Theory of Electronic and Magnetic Suceptibilities*, Oxford Univesity Press; Oxford, **2000**. p. 334- 337.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis de fuleren[60]isoxazolinas y su reactividad frente a derivados metálicos

Hernández Calva, Adriana; Arroyo Carranza, Maribel; Ramírez Monroy, Armando

Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio 103G, C.U., C.P. 72570, Puebla, Pue., México.

e-mail: slmarroyo@hotmail.com; armirez99@gmail.com

Resumen

En este trabajo presentamos los resultados de la síntesis del compuesto 3-(2-hidroxi-3,5-di-*ter*-butilfenil)-4,5-fuleren[60]isoxazolina (**7**), el cual ha sido obtenido por diferentes rutas sintéticas: a partir de la aldoxima 2-hidroxi-3,5-di-*ter*-benzaldehído (**1**), a partir de la aldoxima 2-metoxi-3,5-di-*ter*-benzaldehído (**2**) a través del cloruro de hidroximoilo **4** y de la fuleren[60]isoxazolina **6**, y a partir del cloruro de hidroximoilo **3** a través de la fuleren[60]isoxazolina **5**. De esta manera se obtienen primero, en buenos rendimientos, las fuleren[60]isoxazolinas **5** y **6**, precursoras de la fuleren[60]isoxazolina **7**. Finalmente, se presentarán los avances del estudio de la reactividad de este derivado de fulereno C₆₀ **7** frente a diversos complejos metálicos como [Ru(η^6 -*p*-cimeno)Cl₂]₂ y [ReBr(THF)(CO)₃]₂.

1. Introducción

La química y funcionalización de fulereno C₆₀ se ha enfocado principalmente en su notable carácter aceptor de electrones,¹ llevando así a la síntesis de una variedad de fulerenos modificados químicamente con átomos o grupos funcionales que permiten su coordinación a metales de transición generando así derivados de coordinación de fulereno C₆₀ con sistemas donador-aceptor, en donde los procesos de transferencia de carga mejoran las propiedades superconductoras, electroquímicas y magnéticas en los complejos de fulereno.² Las reacciones de cicloadición son de los métodos más eficientes para la funcionalización de fulereno C₆₀, entre ellas encontramos principalmente cicloadiciones [1+2] (**II**), [2+2] (**III**), [4+2] (**IV**) y [3+2] (**V**), Figura 1.^{1,3,4} En nuestro grupo de investigación nos hemos enfocado en las reacciones de cicloadición [3+2] con especies 1,3-dipolares como los óxidos de nitrilo (RCNO), que conducen a la formación preferente de un monoadducto fuleren[60]isoxazolina.⁵ Los óxidos de nitrilo se generan *in situ* a partir de aldoximas y cloruros de hidroximoilo,⁶ y pueden unirse covalentemente a los enlaces [6,6] de fulereno C₆₀. De esta manera se logra la construcción de fulerenos químicamente modificados con grupos potencialmente coordinantes, y al aumentar la sustitución del anillo aromático unido a de la fuleren[60]isoxazolina, los compuestos presentan mayor solubilidad en una gran variedad de disolventes, lo que puede redundar en una mayor reactividad frente a complejos de metales de transición.

2. Sección experimental

En todos los casos previamente a las síntesis de los derivados fuleren[60]isoxazolina, se llevaron a cabo las síntesis de los precursores de óxidos de nitrilo: aldoximas **1** y **2** y cloruros de hidroximoilo **3** y **4** bajo las condiciones de síntesis reportadas en la literatura. Una vez aisladas y caracterizadas estas especies se llevó a cabo la funcionalización de fulereno C₆₀ bajo atmósfera de nitrógeno, en tolueno seco y agitación a temperatura ambiente.

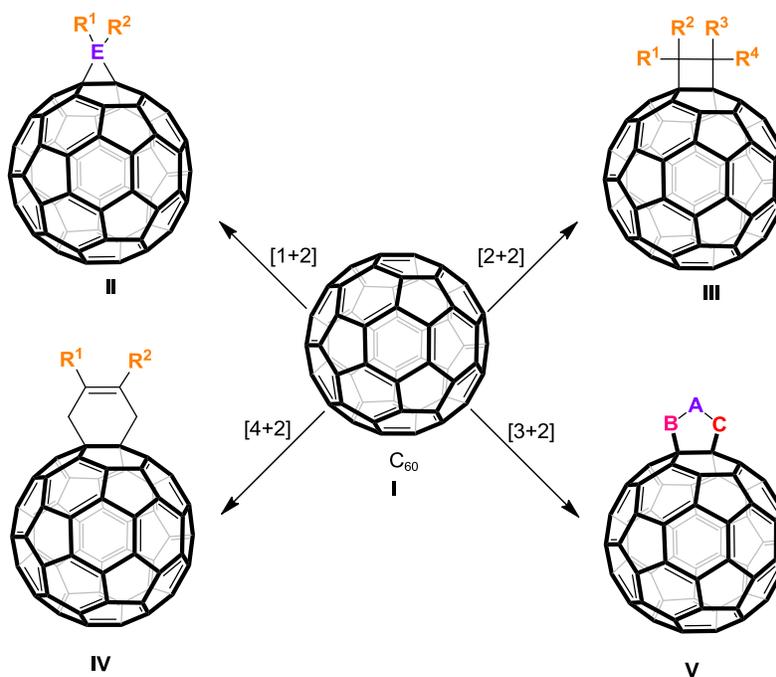


Figura 1. Principales cicloadiciones para la funcionalización de fulereno C₆₀

Síntesis de: aldoxima 2-hidroxi-3,5-di-*ter*-butilbenzaldehído (**1**) y aldoxima 2-metoxi-3,5-di-*ter*-butilbenzaldehído (**2**). Se llevó a cabo de acuerdo a la metodología reportada en la literatura, a partir de 0.56 equivalentes del aldehído correspondiente disueltos en una mezcla H₂O/MeOH 1:2, seguido de la adición de 1 equivalente de hidrócloruro de hidroxilamina NH₂OH·HCl y 0.55 equivalentes de carbonato de sodio Na₂CO₃, manteniéndose la reacción en agitación a temperatura ambiente por 4 horas y obteniéndose los productos **1** y **2** en rendimientos del 67% y 92%, respectivamente.

Síntesis de: cloruro de 3,5-di-*ter*-butil-5-cloro-2-oxo-3,6-ciclohexadien-hidroxicarbimidoilo (**3**) y cloruro de 3,5-di-*ter*-butil-2-metoxibencimoilo (**4**). Se llevó a cabo en DMF, a partir de 1 equivalente de la aldoxima correspondiente y 2 equivalentes de *N*-clorosuccinamida (NCS), manteniéndose la reacción en agitación por 3 horas en baño María a 50 °C. Después de este tiempo el producto de reacción fue extraído

con diclorometano, lavado con agua fría y secado bajo vacío por varias horas a temperatura ambiente. Se obtuvieron así los productos **3** y **4** en rendimientos del 63% y 98%, respectivamente.

Síntesis de 3-(3,5-di-*ter*-butil-5-cloro-2-oxo-3,6-ciclohexadienil)-4,5-fuleren[C₆₀]isoxazolina (5) y 3-(2-metoxi-3,5-di-*ter*-butilfenil)-4,5-fuleren[C₆₀]isoxazolina (6). Se llevó a cabo a partir de 1 equivalente fulereno C₆₀, 1 equivalente del cloruro de hidroximoilo correspondiente, disueltos en tolueno seco y 0.1 mL de Et₃N. La mezcla de reacción fue agitada durante 15 minutos para el cloruro **3**, y 3 horas para el cloruro **4**, después el crudo de reacción fue concentrado bajo presión reducida, para su separación por cromatografía en columna empacada con gel de sílice, usando como eluyente una mezcla tolueno:hexano. Se obtuvieron así los derivados fuleren[60]isoxazolina **5** y **6** en rendimientos del 31% y 27%, respectivamente.

Síntesis del compuesto 3-(2-hidroxi-3,5-di-*ter*-butilfenil)-4,5-fuleren[60]isoxazolina (7)

Método A. One-pot reaction. En un matraz Schlenk se adicionó 1 equivalente de fulereno C₆₀, 1 equivalente de la aldoxima 2-hidroxi-3,5-di-*ter*-benzaldehído (**1**), 2 equivalentes de *N*-clorosuccinimida (NCS) y 0.1 mL de Et₃N, en tolueno seco. La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente durante 48 horas, después el crudo de reacción se concentró bajo presión reducida y el producto fue separado por cromatografía en columna empacada con gel de sílice, usando como eluyente una mezcla tolueno:hexano. El producto aislado fue secado bajo vacío obteniéndose finalmente el derivado fuleren[60]isoxazolina **7** en rendimiento del 10%.

Método B: Deshalogenación de 3-(3,5-di-*ter*-butil-5-cloro-2-oxo-3,6-ciclohexadienil)-4,5-fuleren[C₆₀]isoxazolina 5. La mezcla del monoadocto **5** disuelto en tolueno y virutas de zinc metálico se llevó a reflujo por 48 horas, en seguida la mezcla de reacción fue filtrada y llevada a sequedad lográndose la conversión de la fuleren[60]isoxazolina **5** al derivado fuleren[60]isoxazolina **7** en un 60%.

Método C: Desprotección de 3-(2-metoxi-3,5-di-*ter*-butilfenil)-4,5-fuleren[C₆₀]isoxazolina 6. El monoadocto **6** se disuelve en cloruro de metileno seco y se adiciona BBr₃ en exceso, se mantiene bajo agitación a temperatura ambiente por 12 horas. Después de este tiempo se adiciona una disolución sobresaturada de Na₂CO₃, agitando por 15 minutos. La mezcla es colocada en un embudo de separación para la extracción del producto, el cual fue lavado con agua. Finalmente la fase orgánica es secada sobre gel de sílice y llevada a sequedad, dando así la 3-(2-hidroxi-3,5-di-*ter*-butilfenil)-4,5-fuleren[60]isoxazolina (**7**), en un rendimiento del 96%.

3. Resultados y discusión

Las rutas sintéticas para la funcionalización de fulereno C_{60} a las fuleren[60]isoxazolininas **5**, **6** y **7** se esquematizan en la Figura 2. En todos los casos se obtuvieron como productos sólidos cristalinos cafés, los cuales fueron analizados por espectroscopía IR, RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$. Por espectroscopía IR se observaron las bandas características de los sustituyentes con los que se funcionalizó el fulereno C_{60} . Por RMN de 1H se observaron las señales esperadas para los hidrógenos del anillo aromático y sus sustituyentes en el monoadducto correspondiente. Por RMN de $^{13}C\{^1H\}$ se observó a campo bajo en la zona de 130 a 160 ppm una variedad de señales de carbono, evidencia de la pérdida de simetría de la esfera de fulereno C_{60} debida a la funcionalización, además aparecen las señales de los carbonos del fragmento orgánico adicionado y de los carbonos del fulereno sobre los cuales se llevó a cabo la adición.

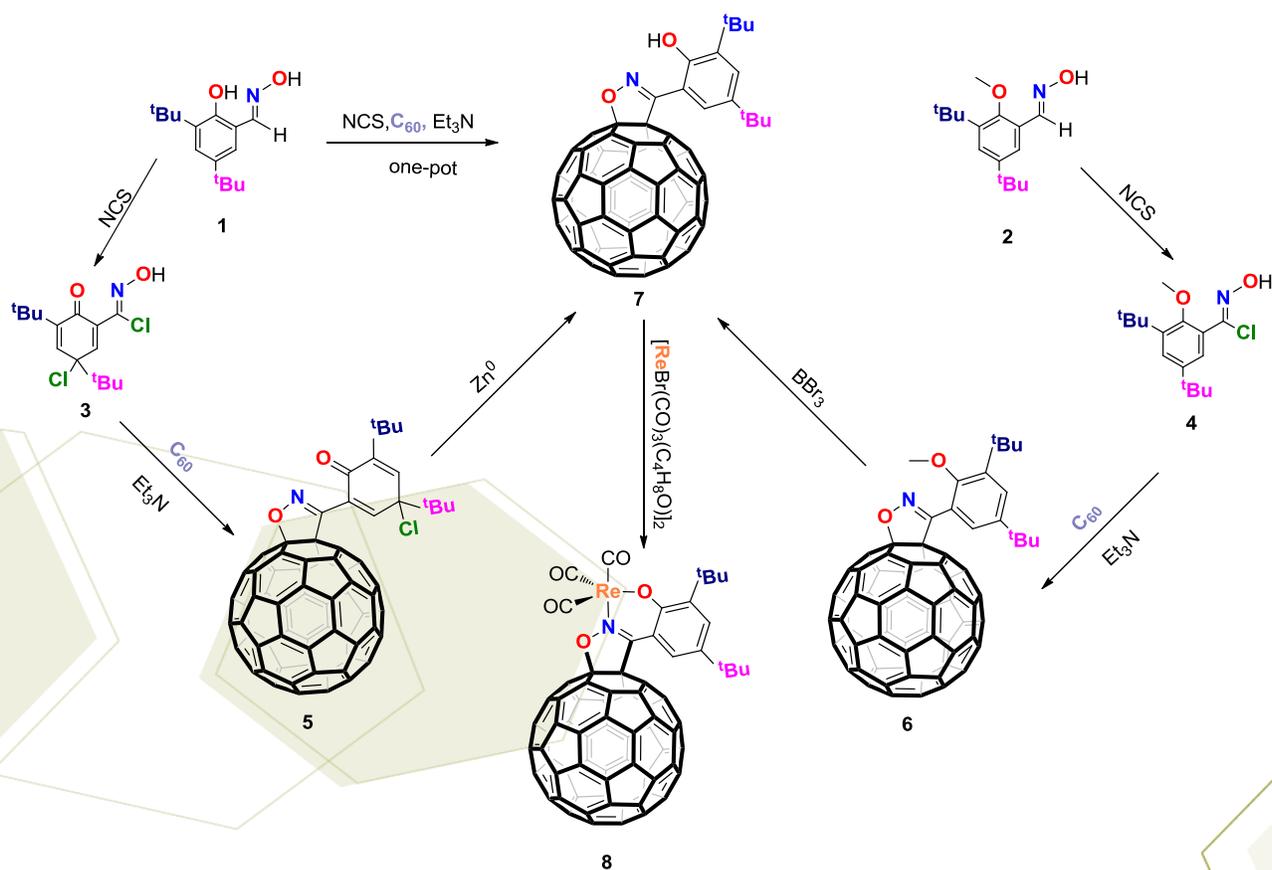


Figura 2. Esquema general para la funcionalización de fulereno C_{60}

El caso de la conversión de la 3-(3,5-di-*ter*-butil-5-cloro-2-oxo-3,6-ciclohexadienil)-4,5-fuleren[C_{60}]isoxazolina (**5**) a la 3-(2-hidroxi-3,5-di-*ter*-butilfenil)-4,5-fuleren[60]isoxazolina (**7**), es especialmente interesante debido a que de una manera sencilla se logra la descloración del anillo, transformación del grupo cetona a hidroxilo y adquisición de la aromaticidad. Los espectros de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ de **5** y **7**, mostrados en las Figuras 3 y 4 corroboran esta transformación.

También se iniciaron los estudios de reactividad entre la fuleren[60]isoxazolina **7** y el complejo $[ReBr(THF)(CO)_3]_2$ observándose la formación de un producto de color naranja, cuyo espectro de IR muestra bandas de carbonilos metálicos y el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ muestra que el producto contiene fulereno.

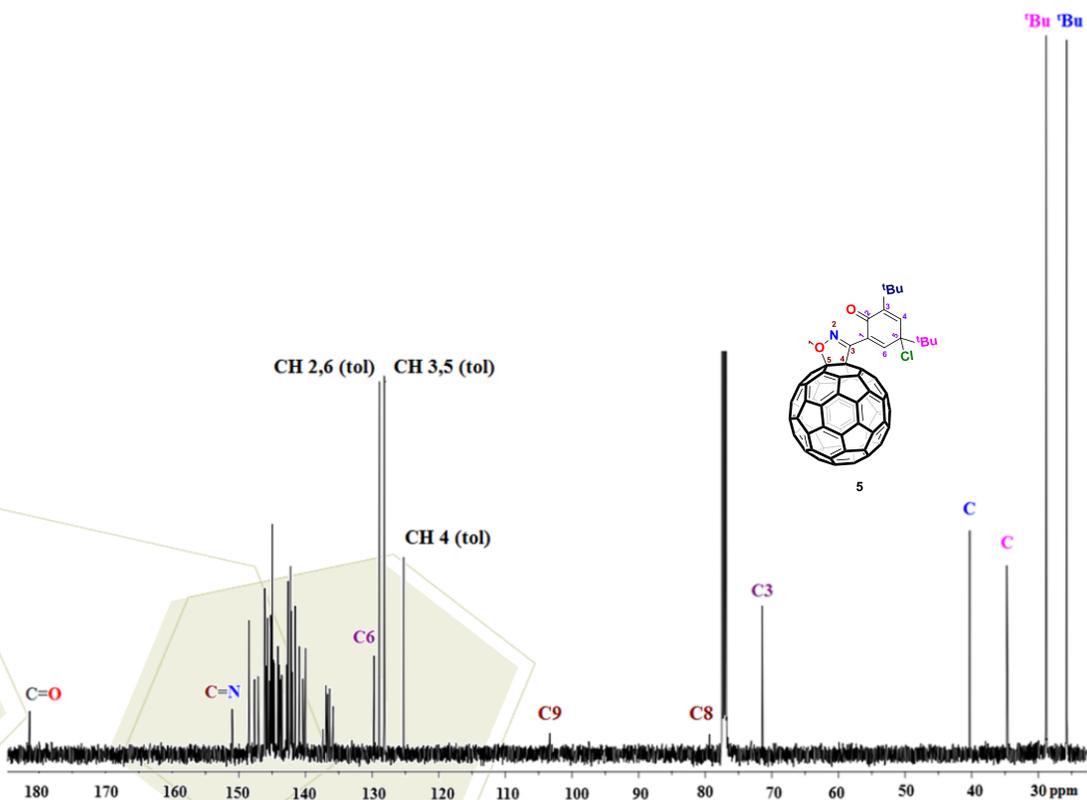


Figura 3. Espectro de RMN $^{13}C\{^1H\}$ de **5** en $CDCl_3:CS_2$ 1:2 a 125 MHz

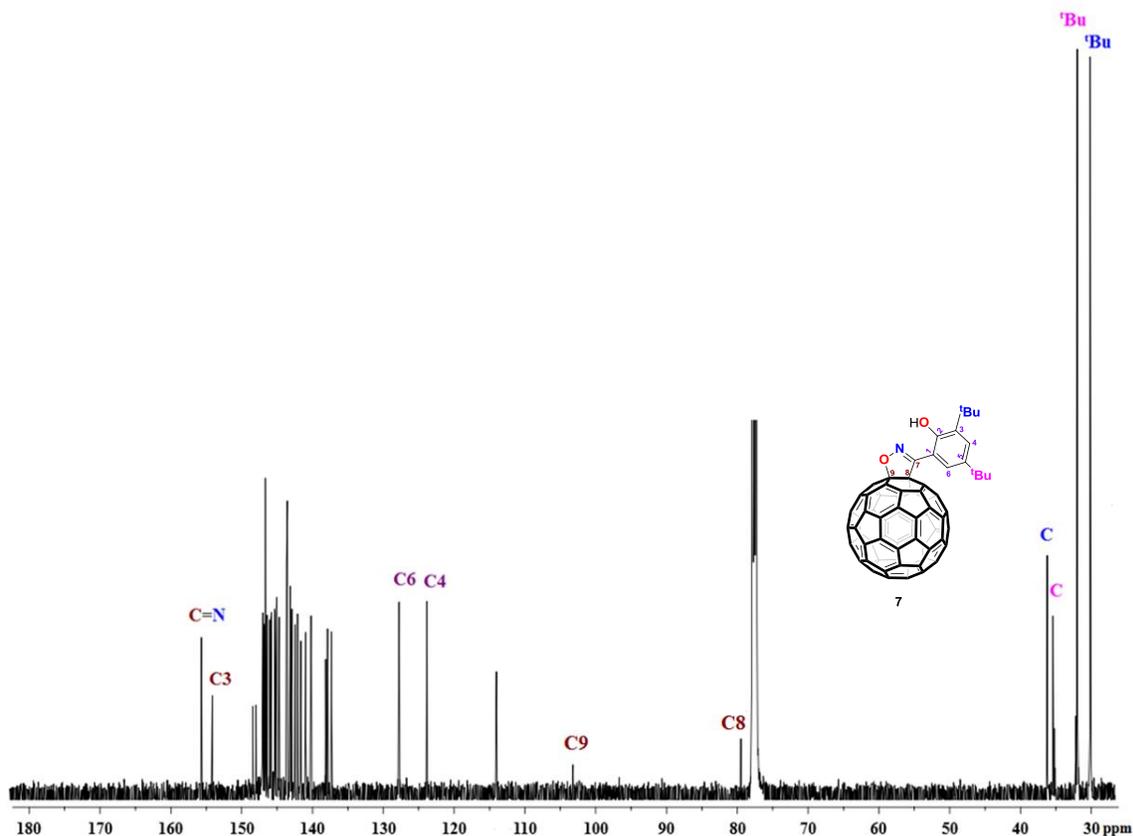


Figura 4. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **7** en $\text{CDCl}_3:\text{CS}_2$ 1:2 a 125 MHz

4. Conclusiones

La caracterización de los productos aislados confirma la síntesis de nuevos derivados: una aldoxima **2**, dos cloruros de hidroximoilo **3** y **4**, y tres fuleren[60]isoxazolinonas **5**, **6** y **7**.

Todas las rutas sintéticas mostradas son viables para la funcionalización de fulereno C_{60} en una de las posiciones [6,6] con fragmentos orgánicos potencialmente coordinantes y, dependiendo del precursor del óxido de nitrilo, unas rutas son más favorables que otras en cuanto a tiempos y rendimientos de reacción, los cuales fueron optimizados.

En relación con la reactividad de los derivados fuleren[60]isoxazolinonas frente al dímero organometálico $[\text{ReBr}(\text{THF})(\text{CO})_3]_2$ se tiene evidencia de la formación de un compuesto fulereno de renio con ligandos carbonilos.

5. Agradecimientos

Se agradece a CONACYT por la beca otorgada.

6. Referencias

- [1] Hirsch A., **2002** “*The Chemistry of the fullerenes*”, Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [2] Giacalone, F.; Martín, N. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5136-5190.
- [3] Tagmatarchis, N.; Prato, M. *Struc. Bond.* **2004**, *109*, 1-39.
- [4] Hirsch, A., *Top. Curr. Chem.* Springer, **1999**, *199*, 1-65.
- [5] Suzuki, T.; Li, Q.; Khemani, K. C.; Wudl, F.; Almarsson, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7300-7301.
- [6] Torsell, K. B. G., **1988**, *Nitrile Oxides, Nitrones, and Nitronates in Organic Synthesis*; VCH: New York.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis y caracterización de compuestos tipo pinza derivados de una imina clorada y metales del grupo 10

Rosas-Ortiz, Jaime Alberto¹; Pioquinto-Mendoza, José Roberto¹; Flores-Álamo, Marcos²; Morales-Morales, David¹

¹ Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, Coyoacán, México D.F., México.

² USAI Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, Coyoacán, C.P. 04510, México D.F., México.

e-mail: jaimearo13@yahoo.com.mx, damor@unam.mx

Resumen

El poder de la química organometálica moderna yace en el control de las propiedades de los centros metálicos por modificaciones sistemáticas de los ligantes. Esto es especialmente importante cuando los complejos formados son empleados para facilitar transformaciones orgánicas. En este sentido, los compuestos tipo pinza han atraído la atención debido a sus características de robustez y alta estabilidad térmica cuando son utilizados en catálisis homogénea. En un principio, la estructura, aparentemente simple de estos complejos no anticipó la amplia variedad de posibles funcionalizaciones en la estructura fundamental del complejo. Así, se ha encontrado que se puede realizar una modulación fina de su reactividad haciendo variaciones en su estructura, esto es, modificando los sustituyentes sobre el anillo aromático y sobre los átomos donadores. Es así que en el presente trabajo se presenta la síntesis y caracterización de una imina que tiene como base el resorcinol (**3**) a partir de la cual se obtuvieron dos ligantes tipo pinza (**2**) y sus respectivos complejos con níquel (**1**). Con el apoyo de RMN y difracción de rayos X de monocristal se pudo comprobar que tales complejos son de naturaleza no simétrica.

1. Introducción

El poder de la química organometálica moderna yace en el control de las propiedades de los centros metálicos por modificaciones sistemáticas de los ligantes. Esto debido a que las características de los mismos, tales como propiedades electrónicas y estéricas, pueden influir ampliamente en la naturaleza de las especies reactivas y dictar el curso de la reacción. En efecto, en el área de la catálisis homogénea, una apropiada elección de ligantes es de suma importancia para la modulación de la actividad catalítica y estereoselectividad de los complejos metálicos [1].

Los ligantes tipo pinza son un ejemplo fundamental de un diseño simple que ha posibilitado el desarrollo de un amplio y diverso portafolio de investigación con complejos que los contienen. Su estructura básica

incorpora un átomo al ligante central que soporta una carga formal negativa la cual forma un enlace fuerte hacia un centro metálico dado. Este es flanqueado por dos cadenas o anillo situados en posición *orto* los cuales contienen átomos donadores neutros que se unen dativamente al metal (Figura 1) [2].

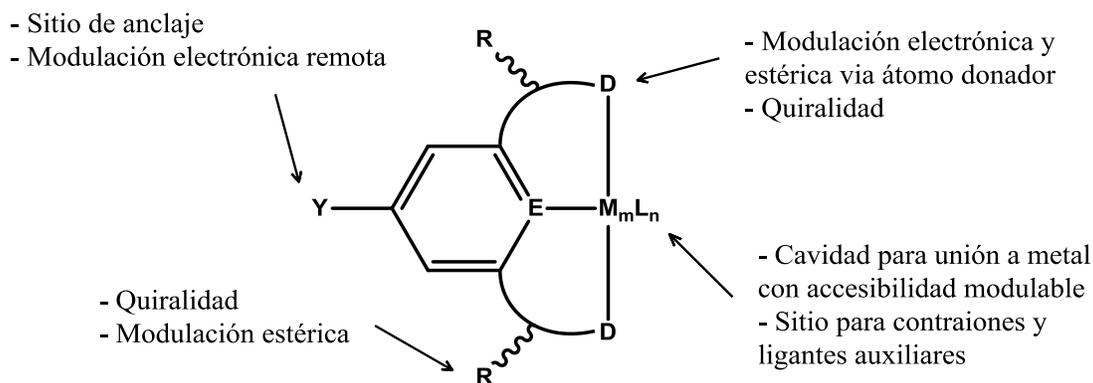


Figura 1. Complejo tipo pinza de base arilo.

Se ha desarrollado un creciente interés en los complejos tipo pinza de níquel debido a que este metal es relativamente económico, no tóxico y fácilmente disponible [3]. Los primeros complejos tipo pinza de níquel fueron basados en ligantes 1,3-bis-(fosfinometil)fenilo [4]. Sin embargo, en años recientes han surgido importantes descubrimientos en la química de los complejos basados en nuevos ligantes relacionados tales como $PC_{sp^3}P$, POCOP y $POC_{sp^3}OP$, POCN, PNP y NNN los cuales han sido empleados para facilitar una gran variedad de transformaciones orgánicas. Tales hallazgos han subrayado la posibilidad de una modulación fina de la reactividad de tales complejos a través de modificaciones en los átomos donadores y en el esqueleto del ligante [5].

En este contexto, los grupos de Guan, Goldberg, Peruzzini y Hazeri han estudiado la reactividad de $(POCOP)Ni(H)$ [6] y $(PCP)Ni(H)$ [7] como una función de los sustituyentes en P mientras que el grupo de Zargarian se ha enfocado en el estudio de estructuras y reactividades de complejos de níquel tipo PCP y POCOP neutros y catiónicos como una función de diferentes sustituyentes en P y en el esqueleto (aromáticos y alifáticos) [8]. El impacto de los sustituyentes en el anillo sobre la estructura y reactividad de complejos PCP y POCOP-Ni no ha sido examinado de una manera sistemática pero esta cuestión está empezando a atraer interés. Por ejemplo, el grupo de Morales-Morales ha reportado la síntesis de sistemas tipo POCOP basados en 4-*n*-dodecilresorcinol [9] y 1,3-dihidroxinaftaleno [10] y examinaron la efectividad de este último en acoplamientos del tipo Suzuki-Miyaura mientras que el grupo de Huang ha estudiado el homoacoplamiento de halogenuros de bencilo por $(R-POCOP^R)NiX$ ($X = Cl, Br, I$) para determinar la influencia de los sustituyentes R y R' en el anillo y en P en dicha reacción [11].

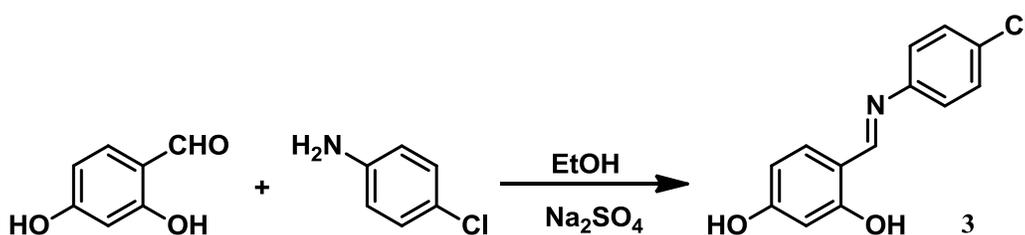
El grupo de Zargarian ha mostrado que en el complejo catiónico $[(POCOP)Ni(NCMe)]^+$ los sustituyentes en P tienen mayor influencia sobre la estructura y reactividad con respecto a los sustituyentes cloruro en las posiciones 3 y 5 (con respecto al átomo de carbono metalado) [12]. Este grupo de investigación también encontró una fuerte correlación entre el potencial redox del complejo $(R-POCOP)NiBr$ y la naturaleza

electrónica de los sustituyentes del anillo localizados en la posición *para* con respecto al carbono níquelado. Una influencia notable fue observada en el espectro electrónico de los complejos que poseen sustituyentes electroattractores -COOMe en las posiciones 3 o 4. [5].

Es así que en este trabajo se plantea la síntesis complejos tipo pinza de níquel derivados del resorcinol con un sustituyente imina clorada.

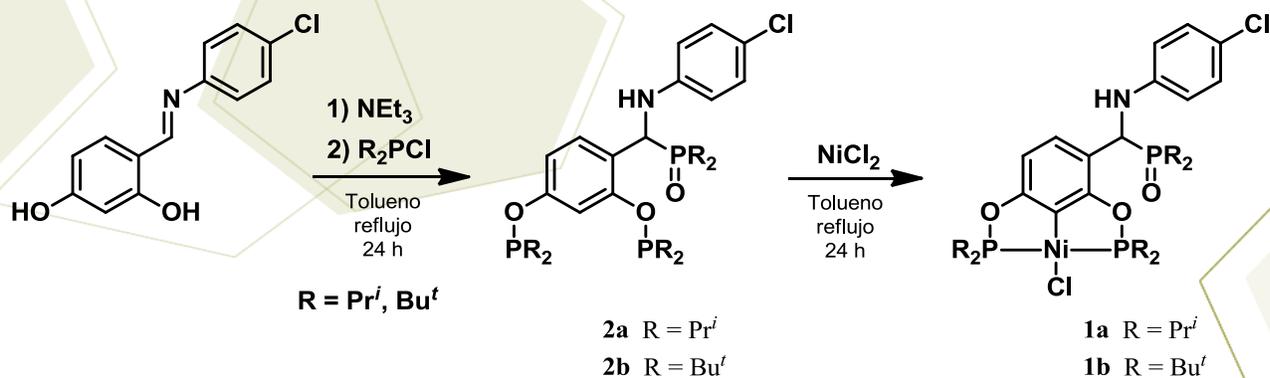
2. Sección experimental

La síntesis de la imina (**3**) se realizó por la reacción de condensación del aldehído y la amina respectivos utilizando etanol como medio de reacción de manera análoga a lo reportado en la literatura [13] (Esquema 1).



Esquema 1

El ligante fosfinito (**2**) se obtuvo por la reacción de la imina y una base con la posterior adición de una clorodialquilfosfina empleando tolueno como disolvente. El complejo tipo pinza (**1**) se produjo por la reacción del fosfinito previamente sintetizado y la sal de níquel. En ambos casos se siguió la metodología previamente descrita por nuestro grupo de trabajo [9,10] (Esquema 2).



Esquema 2

3. Resultados y discusión.

La imina clorada (**3**) fue caracterizada por resonancia magnética nuclear. En el espectro de RMN de ^1H se observa la señal simple correspondiente al protón imínico a δ 8.47 ppm (Figura 2); adicionalmente, la formación de este compuesto se corroboró por la señal presente a δ 162 ppm en la RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [14](Figura 3).

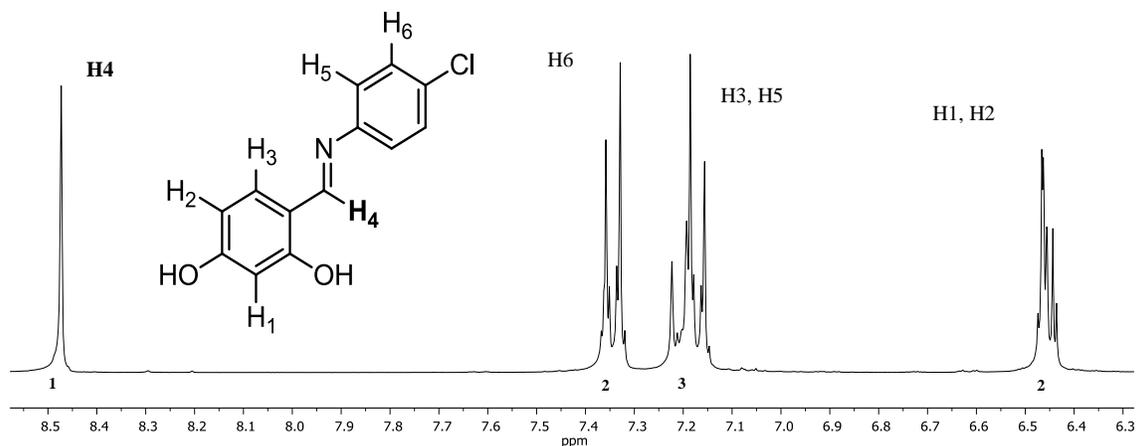


Figura 2. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3**.

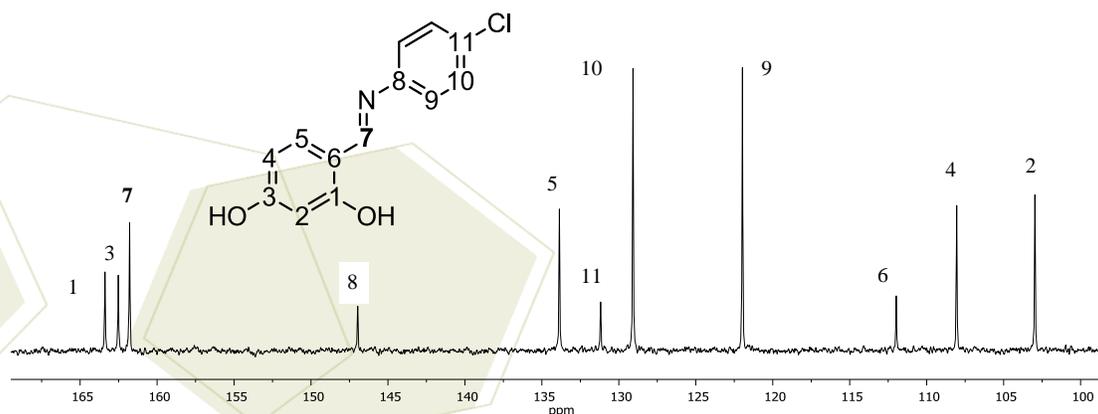


Figura 3. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **3**.

El compuesto **3** fue también caracterizado por espectroscopia de infrarrojo ($\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{N}} = 1615 \text{ cm}^{-1}$) [14] y espectrometría de masas FAB^+ , este último mostró el ión molecular en $[\text{M}]^+ = 248 \text{ m/z}$. Además, se obtuvieron cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal el cual mostró la existencia de puentes de hidrógeno intramoleculares ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$) e intermoleculares ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$) (Figura 4).

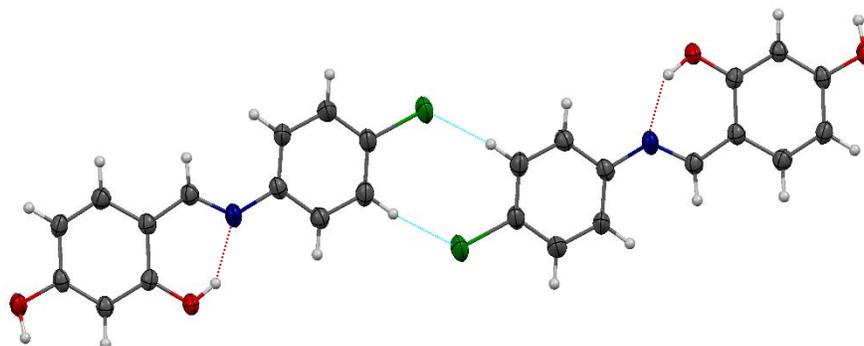


Figura 4. Representación ORTEP de la estructura de **3** al 50 % de probabilidad.

Los ligantes (**2**) así como los complejos tipo pinza (**1**) fueron caracterizados por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Tabla 1). Para los ligantes se observan dos grupos de señales: las correspondientes a los átomos de fósforo del grupo fosfinito a mayores frecuencias y aquellas del óxido de fosfina a menores ($\delta \approx 60$ ppm) [15]; el espectro de los complejos también mostró estos dos grupos de señales. Para el grupo de señales de tipo fosfinito se observó un corrimiento a mayor frecuencia al pasar del ligante al complejo debido a la desprotección que experimenta el átomo de fósforo al coordinarse al níquel.

Tabla 1. Desplazamientos químicos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **1** y **2**.

R	δ Fosfinito 2 (ppm)	δ Compuesto pinza 1 (ppm)
Pr ⁱ	137.8, 149.4, 55.9	185.5, 189.2, 57.2
Bu ^t	146.7, 154.8, 66.1	190.0, 192.9, 66.5

Debido a la naturaleza no simétrica del complejo **1** los átomos de fósforo de tipo fosfinito son química y magnéticamente distintos, por tal motivo en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observan dos señales, éstas a su vez se observan dobles debido al acoplamiento de ambos núcleos que se encuentran en posición *trans* entre sí (Figura 5). Un patrón de señales, constantes de acoplamiento y desplazamientos similares se ha observado en compuestos tipo pinza análogos [9, 16].

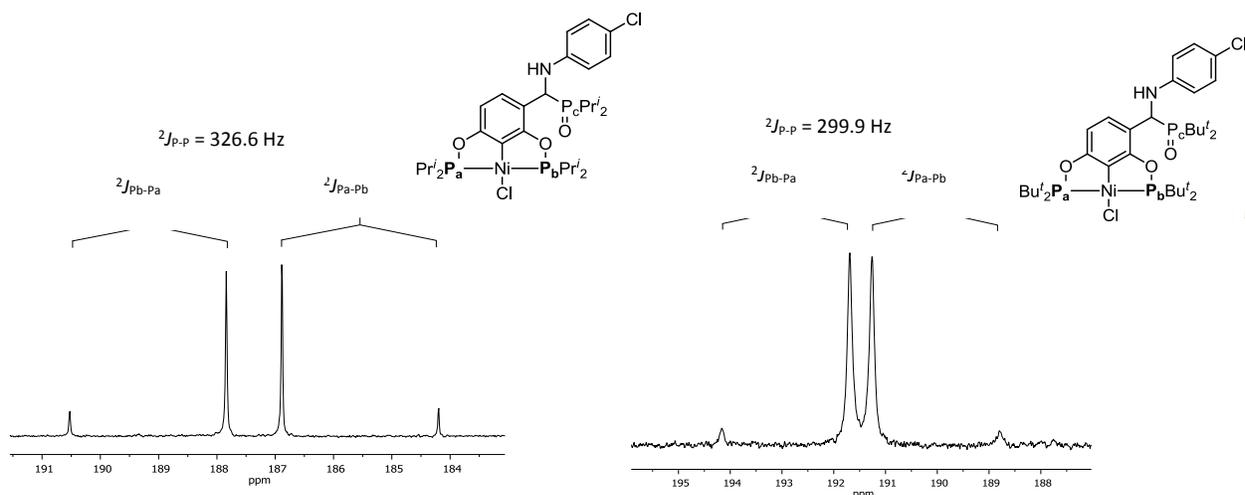


Figura 5. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **1**.

También, fue posible obtener cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal del complejo tipo pinza **1a**. Dicho análisis mostró una geometría plana cuadrada distorsionada en el átomo de níquel (Figura 6 y Tabla 2).

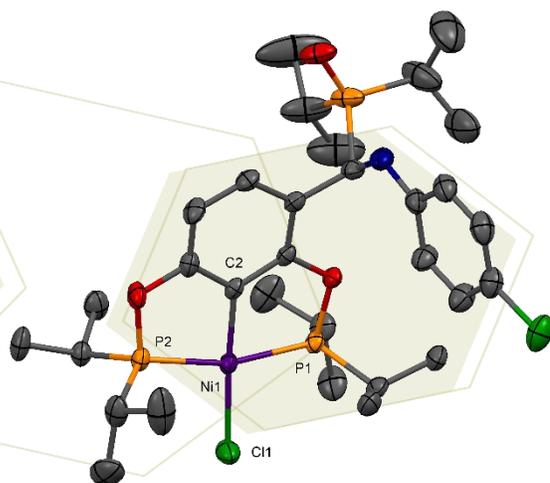


Figura 6. Representación ORTEP de la estructura de **1a** al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y las moléculas de disolvente (DMSO) han sido omitidos por claridad.

Tabla 2. Distancias (Å) y ángulos (°) representativos para **1a**.

Ni(1)-P(1)	2.1432(10)
Ni(1)-P(2)	2.1633(10)
Cl(1)-Ni(1)	2.1903(10)
C(2)-Ni(1)	1.876(3)
P(1)-Ni(1)-P(2)	164.47(4)
C(2)-Ni(1)-Cl(1)	175.97(11)
C(2)-Ni(1)-P(1)	82.86(11)
C(2)-Ni(1)-P(2)	82.23(11)
P(1)-Ni(1)-Cl(1)	94.40(4)
P(2)-Ni(1)-Cl(1)	100.71(4)

4. Conclusiones

Se sintetizó y caracterizó por diferentes técnicas un compuesto derivado del resorcinol con un sustituyente imina clorada (3).

Esta imina sirvió como precursor para la síntesis de dos compuestos tipo pinza de naturaleza no simétrica (1) lo cual fue comprobado por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y difracción de rayos X de monocristal.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología-CONACYT por el financiamiento otorgado y a los técnicos académicos del Instituto de Química-UNAM por el apoyo en la realización de los diferentes análisis. JARO agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología-CONACYT la beca de maestría otorgada (Becario 308214).

6. Referencias

- [1] Niu, J.-L.; Hao, X.-Q.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5135-5150.
- [2] Morales-Morales, D.; Jensen, C. M. Eds. **2007**, *The Chemistry of Pincer Compounds*. Elsevier, Países Bajos.
- [3] Chen, T.; Yang, L.; Li, L.; Huang, K.-W. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 6152-6157.
- [4] a) Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024; b) Grove, D. M.; van Koten, G.; Zoet, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1379-1380; c) Grove, D. M.; van Koten, G.; Ubbels, H. J. C.; Zoet, R. *Organometallics* **1984**, *3*, 1003-1009.
- [5] Vabre, B.; Spasyuk, D. M.; Zargarian, D. *Organometallics* **2012**, *31*, 8561-8570.
- [6] a) Chakraborty, S.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 582-586. b) Chakraborty, S.; Patel, Y. J.; Krause, J. A.; Guan, H. *Polyhedron* **2012**, *32*, 30-34. c) Zhang, J.; Medley, C. M.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics* **2010**, *29*, 6393-6401. d) Chakraborty, S.; Zhang, J.; Krause, J. A.; Guan, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8872-8873. e) Huang, F.; Zhang, C.; Jiang, J.; Wang, Z.-X.; Guan, H. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3816-3825.
- [7] a) Boro, B. J.; Duesler, E. N.; Goldberg, K. I.; Kemp, R. A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5081-5087. b) Schmeier, T. J.; Hazari, N.; Incarvitoa, C. D.; Raskatovb, J. A. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1824-1826. c) Rossin, A.; Peruzzini, M.; Zanobini, F. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4447-4452.
- [8] a) Castonguay, A.; Spasyuk, D. M.; Madern, N.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, D. *Organometallics* **2009**, *28*, 2134-2141. b) Castonguay, A.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, D. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3177-3184.
- [9] Solano-Prado, M. A.; Estudiante-Negrete, F.; Morales-Morales, D. *Polyhedron* **2010**, *29*, 592-600.
- [10] Estudiante-Negrete, F.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *387*, 58-63.
- [11] Chen, T.; Yang, L.; Li, L.; Huang, K.-W. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 6152-6157.
- [12] Castonguay, A.; Spasyuk, D. M.; Madern, N.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, D. *Organometallics* **2009**, *28*, 2134-2141.
- [13] a) Yelamaggad C. V.; Tamilenth V. P. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6403-6409. b) Sung Jin Bae, Young Mi Ha, Yun Jung Park. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2012**, *57*, 383-391. c) Zilong Tang, Weiwen Chen, Zhonghua Zhu, Hanwen Liu. *Synthetic Communications* **2012**, *42*, 1372-1383.
- [14] Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M., **2009**. *Structure determination of organic compounds, tables of spectral data*. Springer-Verlag, Alemania.
- [15] Kühl, O., **2008** *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy, A concise introduction for the synthetic organic and organometallic chemist*. Springer-Verlag, Alemania.
- [16] Estudiante-Negrete, F., **2015**. *Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de nuevos compuestos fosfinito tipo pinza derivados del 1,3-naftoresorcinol y metales del grupo 10*. Tesis de doctorado. UNAM.

**Estudios de reactividad de compuestos de osmio frente al ligante
O-etilditiocarbonato**

Castillo Andrade, José de Jesús; Ramírez Monroy, Armando; Arroyo Carranza, Maribel

Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio 103G, C.U., C.P. 72570, Puebla, Pue., México.

e-mail: sagitarius_end@hotmail.com; slmarroyo@hotmail.com

Resumen

Históricamente ha habido gran interés en ligantes donadores de azufre en complejos con metales de transición, entre éstos se encuentran los ligantes *O*-alquilditiocarbonatos, $^{-}S_2COR$, que resultan interesantes debido a la variedad de formas estructurales que pueden presentar al coordinarse a centros metálicos de las series de transición. Este trabajo presenta la reactividad del ligante *O*-etilditiocarbonato frente a complejos pentacoordinados de osmio(IV) de formulación $[Os(SC_6F_5)_4(P(C_6H_4X-4)_3)]^1$ ($X = F, CH_3, H$) y $[Os(SC_6F_4H-4)_4(P(C_6H_4F-4)_3)]^2$. Las reacciones entre $[Os(SC_6F_5)_4(P(C_6H_4X-4)_3)]$ ($X = F, CH_3, H$) y $KS_2COCH_2CH_3$ originan como producto mayoritario de las tres reacciones al compuesto de osmio(IV) $[Os(SC_6F_5)_2(S_2COCH_2CH_3)_2]$ **1**, además se aíslan los compuestos de osmio(III) $[Os(SC_6F_5)(S_2COCH_2CH_3)_2(P(C_6H_4X-4)_3)]$ ($X = CH_3$) **3** y ($X = H$) **6**, y los compuestos de osmio(IV) $[Os(SC_6F_5)(SOC_6F_4)(S_2COCH_2CH_3)(P(C_6H_4X-4)_3)]$ ($X = F$) **2**, ($X = CH_3$) **4**, y ($X = H$) **7**. Por otra parte, la reacción del compuesto $[Os(SC_6F_4H-4)_4(P(C_6H_4F-4)_3)]$ frente a $KS_2COCH_2CH_3$ origina como producto principal el compuesto de osmio(IV) $[Os(SC_6F_4H)_2(S_2COCH_2CH_3)_2]$ **8**. Todos los productos fueron aislados por cromatografía en columna y caracterizados por espectrometría de masas-FAB y espectroscopía IR. Para los complejos **4** y **7**, se llevaron a cabo estudios del comportamiento fluxional a través de espectroscopía de RMN de ^{19}F a temperatura variable, y los compuestos **1** y **8** se estudiaron por RMN y estudios de difracción de rayos-X de monocristal.

1. Introducción

Los ligantes ditiocarbónicos se obtienen fácilmente por la adición de nucleófilos uninegativos a CS_2 bajo una gran variedad de condiciones experimentales. Entre este tipo de ligantes se encuentran los ditiocarbonatos, ditiocarbamatos, ditiofosfatos y sus análogos con selenio, los diselenofosfatos. Estos ligantes ditiocarbónicos son entidades uninegativas y en el caso del *O*-etilditiocarbonato como en otros, se consideran varias estructuras de resonancia, donde se observa que la carga negativa se encuentra deslocalizada sobre los dos átomos de azufre.³

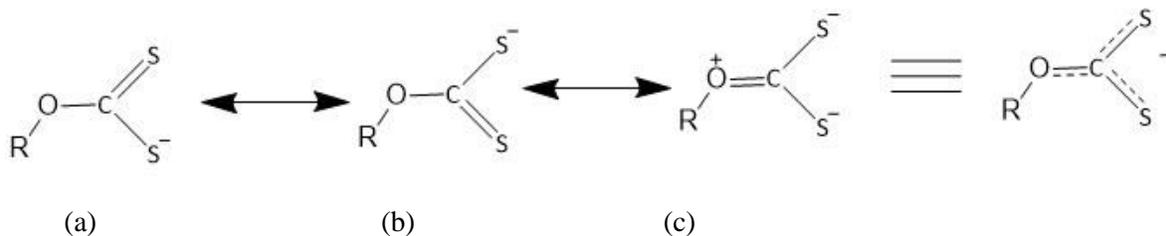


Figura 1 Deslocalización de carga del ligante *O*-alquilditiocarbonato

Los ligantes *O*-alquilditiocarbonatos, ROCS_2^- , son también conocidos con el nombre de xantatos y son una clase importante de los ligantes llamados 1,1-ditioalatos que han sido estudiados. Los ligantes xantatos forman compuestos insolubles en agua con la mayoría de los metales de transición y por esto son extensamente utilizados en la separación y determinación cuantitativa de cationes metálicos. Además de esto son comúnmente usados como colectores en el proceso de flotación de minerales de sulfuro; así como precursores sintéticos para la generación de nanopartículas de sulfuros metálicos.⁴ Los xantatos como ligantes son muy estudiados debido a sus variadas características estructurales, debido a que pueden coordinarse al centro metálico de forma *unidentada*, *bidentada quelato* o *bidentada puente*.⁵ Gracias a esto, se les han dado un gran número de aplicaciones, por ejemplo al combinarse con un centro metálico de las series de los metales de transición se ha creado una gran variedad de complejos usados en el área clínica como anticancerígenos y antitumorales.⁶

Varios de los complejos metálicos con ligantes ditioácidos reportados han mostrado tener actividad biológica y catalítica, algunos son utilizados como fungicidas y pesticidas, además de anticancerígenos, por mencionar algunos usos. En este contexto es interesante explorar el estudio de la química de los complejos tiolato de osmio(IV), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}$; $\text{X} = \text{F}, \text{CH}_3, \text{H}$ y $\text{Z} = \text{H}$; $\text{X} = \text{F}$) frente al ligante *O*-etilditiocarbonato.

2. Sección experimental

La reacción general de los complejos de osmio(IV), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$, ($\text{X} = \text{F}, \text{CH}_3, \text{H}$) frente al ligante *O*-etilditiocarbonato se llevó a cabo de la siguiente manera: Se disuelve el complejo de osmio(IV) en acetona en agitación constante bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente y en seguida se adiciona el compuesto *O*-etilditiocarbonato de potasio. La mezcla de reacción es monitoreada por la técnica de cromatografía en capa fina, una vez observado que ya no hay presencia de materia prima, se procede a la purificación de los productos por la técnica de cromatografía en columna utilizando gel de sílice como soporte y como eluyente un sistema hexano-diclorometano. Después del aislamiento de los productos de reacción, se procedió a su caracterización por diversas técnicas analíticas y espectroscópicas, lo cual permitió establecer la identidad química de los productos aislados de las tres reacciones 1-7. El compuesto que no contiene fosfina, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **1**, se forma en las tres reacciones como el producto mayoritario.

La reacción del complejo de osmio(IV), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3)]$, frente al ligante *O*-etiliditiocarbonato se llevó a cabo de la manera siguiente: Se disuelve el complejo de osmio(IV) en acetona en agitación constante bajo atmósfera inerte a temperatura ambiente, seguido de la adición del compuesto *O*-etiliditiocarbonato de potasio. La mezcla de reacción fue monitoreada por la técnica de cromatografía en capa fina, una vez observado que ya no está presente el complejo precursor de osmio, se procede a la purificación por la técnica de cromatografía en columna utilizando gel de sílice como soporte y un sistema hexano-diclorometano como eluyente. Se aisló únicamente el compuesto **8**, debido a que los otros se obtuvieron en cantidades muy pequeñas. Se procedió a su caracterización por diversas técnicas analíticas y espectroscópicas, lo cual permitió establecer la identidad química del producto aislado como $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **8**.

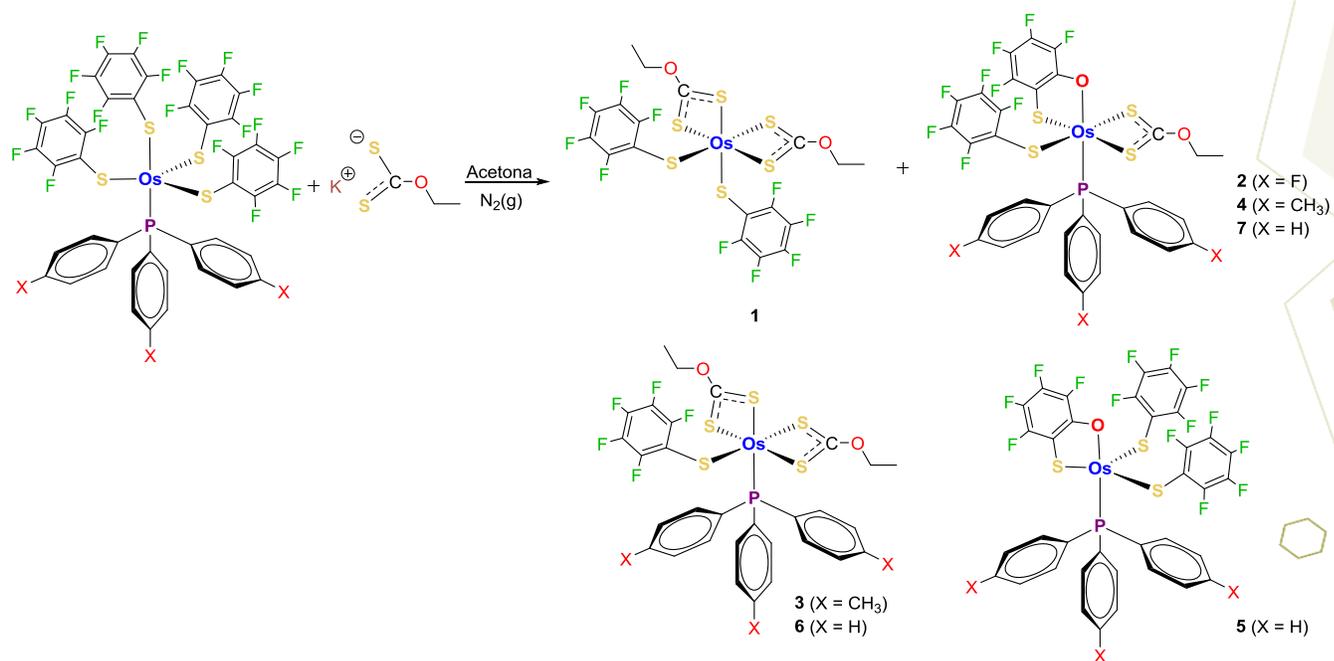
3. Resultados y discusión

Los resultados de las reacciones de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{CH}_3, \text{H}$) frente a *O*-etiliditiocarbonato de potasio se resumen en el Esquema 1. El producto de osmio(IV) sin fosfina, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **1**, es el mayoritario en las tres reacciones. Se observa que las tres reacciones forman otro producto de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{X} = \text{F}$) **2**, ($\text{X} = \text{CH}_3$) **4**, y ($\text{X} = \text{H}$) **7**, resultante de la sustitución de dos ligantes perfluorotiolato por un *O*-etiliditiocarbonato y de la ruptura de un enlace carbono-flúor *orto* en uno de los ligantes perfluorotiolato del complejo precursor, probablemente debida a la presencia de trazas de agua en los reactivos. En dos de las reacciones se aisló un tercer producto de osmio(III), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{X} = \text{CH}_3$) **3** y ($\text{X} = \text{H}$) **6**, el cual implica la reducción del centro de osmio y la sustitución de tres ligantes perfluorotiolatos por dos ligantes *O*-etiliditiocarbonato. Adicionalmente, en la reacción a partir de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$, se forma el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **5**, previamente obtenido en nuestro laboratorio a través de otro método.

De la reacción del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-F})_3)]$ frente a *O*-etiliditiocarbonato de potasio se aisló únicamente el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **8**, aunque también se observó la formación de otros productos en trazas.

Todos los compuestos fueron aislados puros y caracterizados por determinación de puntos de fusión, espectrometría de masas-FAB y espectroscopía IR.

Los compuestos **1** y **8** se estudiaron adicionalmente por RMN de ^1H y ^{19}F , y por estudios de difracción de rayos-X de monocristal. La Figura 2 muestra una de estas estructuras. Las estructuras encontradas en disolución coinciden con las encontradas en el estado sólido para **1** y **8**.



Esquema 1. Reacción de los complejos $[Os(SC_6F_5)_4(P(C_6H_4X-4)_3)]$ frente a $KS_2COCH_2CH_3$

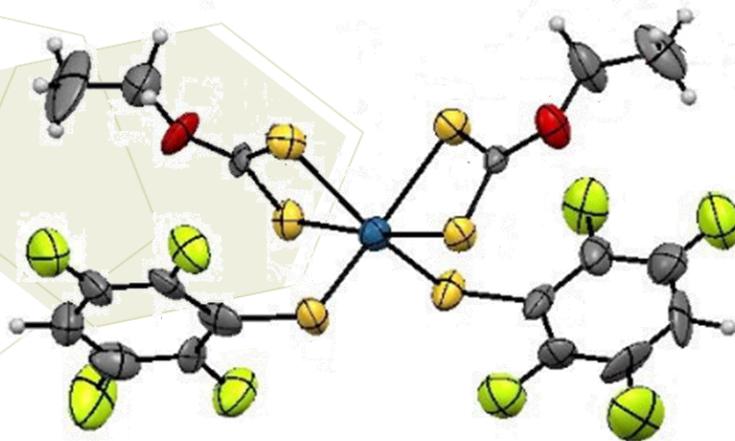


Figura 2. Estructura de rayos-X de $[Os(SC_6F_4H-4)_2(S_2COCH_2CH_3)_2]$ 8

Los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ **2** ($\text{X} = \text{F}$), **4** ($\text{X} = \text{CH}_3$) y **7** ($\text{X} = \text{H}$) fueron identificados utilizando espectroscopía de RMN de ^{19}F , la cual nos brinda información acerca de los átomos de flúor presentes en la molécula; así para estos compuestos, en el espectro de RMN de ^{19}F se observa un juego de señales con integrales relativas de 2:1:2 pertenecientes a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* de los grupos pentafluorotiofenolato, además de otro juego de señales con integrales relativas de 1:1:1:1 correspondientes a los cuatro átomos de flúor inequivalentes del anillo $^{2-}\text{OSC}_6\text{F}_4$. Para los complejos **4** y **7**, se llevaron a cabo adicionalmente estudios del comportamiento fluxional a través de espectroscopía de RMN de ^{19}F a temperatura variable.

Los compuestos paramagnéticos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{X} = \text{CH}_3$) **3** y ($\text{X} = \text{H}$) **6**, fueron asignados con base en la observación del ion molecular en la espectrometría de masas FAB^+ , el cual presenta la distribución isotópica esperada, así como por la presencia de otros picos correspondientes a varios fragmentos de la molécula.

Conclusiones

Las reacciones de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-X})_3)]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{CH}_3, \text{H}$) frente a *O*-etiliditiocarbonato de potasio generalmente procedieron hacia la formación de tres nuevos complejos:

- En la formación del producto mayoritario, se sustituyen dos tiolatos y una fosfina de la materia prima por dos *O*-etiliditiocarbonatos, manteniéndose el estado de oxidación del osmio(IV), para formar el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **1**.
- Otra forma de reactividad es la sustitución de dos ligantes tiolato por un ligante *O*-etiliditiocarbonato, además de la ruptura de un enlace C-F y formación de enlaces C-O y Os-O, dando lugar a un ligante $^{2-}(\text{OSC}_6\text{F}_4)$, manteniéndose así el estado de oxidación del metal en (IV), y formándose los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-X})_3)]$ **2** ($\text{X} = \text{F}$), **4** ($\text{X} = \text{CH}_3$) y **7** ($\text{X} = \text{H}$).
- Finalmente, para la formación de los compuestos paramagnéticos, se da la sustitución de tres ligantes tiolato por dos ligantes *O*-etiliditiocarbonato, reduciéndose el estado de oxidación del átomo de osmio de (IV) a (III), dando lugar a los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-X})_3)]$ **3** ($\text{X} = \text{CH}_3$) y **6** ($\text{X} = \text{H}$) y muy probablemente con la formación del producto de oxidación $\text{F}_5\text{C}_6\text{SSC}_6\text{F}_5$.

La reacción del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-F})_3)]$ frente a *O*-etiliditiocarbonato de potasio forma el producto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **8**, análogo a **1**, sin embargo, es probable que también genere especies análogas a **2-7**, que no fueron aisladas debido a su muy bajo rendimiento.

5. Agradecimientos

Se agradece a la VIEP-BUAP por la beca otorgada, al M. C. Vladimir Carranza por el registro de los espectros de masas y al Dr. Ángel Mendoza por los estudios de difracción de Rayos-X.

6.- Referencias

- [1] Arroyo, M.; Mendoza, C.; Bernès, S.; Torrens, H.; Morales-Rojas, H. *Polyhedron* **2009**, 28, 2624.
- [2] Abasq, M.-L.; Pickett, C. J.; Richards, R. L.; Arroyo, M.; Chamizo, J. A.; Calderón, A.; Sosa, P.; Torrens, H. *Polyhedron* **1996**, 3623.
- [3] Coucouvanis, D. *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, 233.
- [4] Kaur, I.; Singh, K.; Kaur, G.; Sachar, R.; Gupta, V. K.; Kant, R. *Journal of Crystallography* **2014**, 2014, 1.
- [5] Tiekink, E. R. T.; Haiduc, I. *Prog. Inorg. Chem.* **2005**, 54, 127.
- [6] Eberhard, A.; Wolfgang, F.; Gerhard, S.; Margot, Z. *J. Med. Chem.* **2005**, 48, 79250.

Estudio comparativo de la reactividad de compuestos calcogenados frente al $\text{ReBr}(\text{CO})_5$

Espinosa-López, Ingrid A.¹; Salas-Martin, Karla P.¹; Zúñiga-Villarreal, Noé.¹ *

¹Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, México, D.F.

ingrid.astrid.el@gmail.com, alraq@gmail.com, zuniga@unam*

Resumen

Con el objeto de conocer la influencia de la cadena entre los grupos $[-\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2]$ y el poder nucleofílico del calcógeno de los grupos fosfinoilo, fijamos nuestra atención en una familia de compuestos que tienen un fragmento triazólico como cadena espaciadora. Los compuestos triazólicos resultantes, $[4,5-\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)_2\text{TzH}]$ (E = O, S), presentan diferentes sitios de coordinación, lo cual les confiere una química variada. En este trabajo el estudio comparativo del poder nucleofílico de dos triazoles calcogenados (O y S) frente a $\text{ReBr}(\text{CO})_5$. Para llevar este estudio fue necesario sintetizar los compuestos triazolicos siguiendo el procedimiento reportado en la literatura [1].

1. Introducción

Los carbonilos metálicos son compuestos que ocupan un lugar primordial en la química organometálica de los metales de transición [2]. Estos pueden fungir como precursores de otros complejos en bajos estados de oxidación y los carbonilos que permanecen coordinados al centro metálico estabilizan la molécula contra la oxidación o descomposición térmica [3]. Las aplicaciones de los carbonilos metálicos han abarcado una amplia gama en diversas áreas de la química, entre algunas de ellas: síntesis orgánica [4], bioorganometálica[5] y catálisis homogénea [6]. Por otro lado los compuestos que contienen 1,2,3- triazoles han atraído la atención debido a sus múltiples aplicaciones en distintas áreas como farmacia [7], en ciencia de materiales[8] y también se han utilizado como antibióticos[9]. La diversidad de la química de los triazoles se debe a los diferentes sitios de coordinación que poseen, es decir, sus modos de coordinación como se muestra en la **Figura 1** [10].

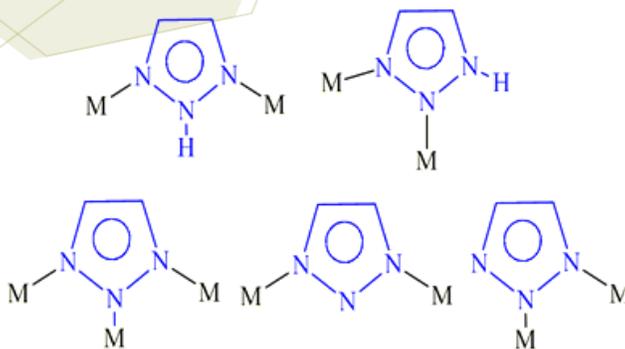
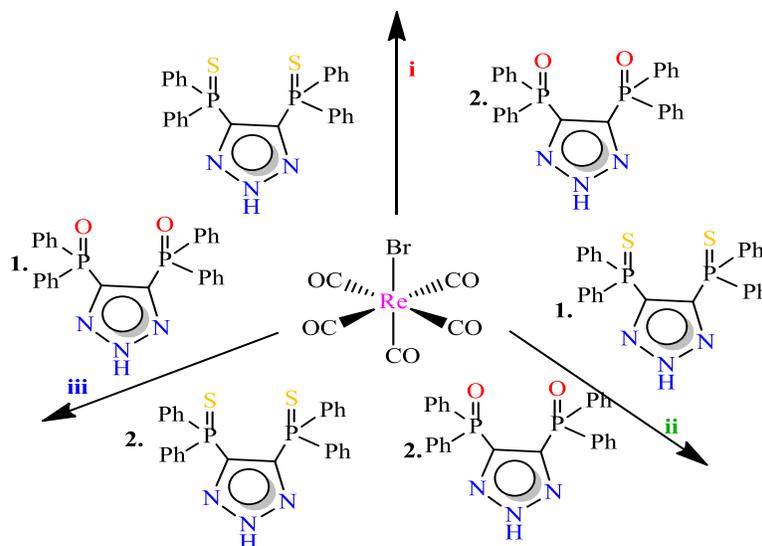


Figura 1. Modos de coordinación que presenta el ligante triazólico.

En nuestro grupo de investigación se ha estudiado la química de compuestos carbonílicos de renio frente a los compuestos $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NH}(\text{E})\text{PPh}_2]$ los cuales han presentado una reactividad interesante debido al tipo de cadena espaciadora entre las funciones $[-\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2]$ como al poder nucleofílico del calcógeno. Con base en esto nace el interés de establecer un estudio comparativo del poder nucleofílico de los triazoles frente a $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ a través de tres diferentes rutas como se muestra en la **Esquema 1**.



Esquema 1. Rutas sintéticas.

- i. Se adicionan los tres reactivos *in situ*.
- ii. Se hace reaccionar el $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ con el triazol azufrado y posteriormente con el de oxígeno.
- iii. Se hace reaccionar el $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ con el triazol de oxígeno y después el azufrado.

De estas rutas propuestas se reportan los resultados para la Ruta i, donde los reactivos se adición *in situ*.

2. Sección experimental

Las reacciones y manipulaciones de la ruta y de la síntesis del 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol, así como la de sus precursores se hicieron en atmósfera de N_2 , utilizando técnicas Schlenk y línea de vacío. Los reactivos utilizados para la síntesis de los ligantes triazólicos fueron de Sigma-Aldrich y el bromopentacarbonilrenio de Strem Chemicals.

Los disolventes que se emplearon fueron secados según los procedimientos reportados en la literatura, desoxigenando con ciclos de vacío- N_2 [11].

Se realizó la síntesis de los compuestos 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol de acuerdo con lo informado en la literatura [1].

1. Ruta Ri

En un schlenk de 100 mL, previamente tratado con ciclos de vacío-N₂ y con una barra de agitación magnética se adicionaron en contraflujo de N₂ 0.1 mmoles de [4,5-(P(S)Ph₂)₂TzH], 0.1 mmoles de [4,5-(P(O)Ph₂)₂TzH] y 0.1 mmoles de ReBr(CO)₅. Se agregaron 50 mL de Tolueno y se inició el calentamiento a reflujo bajo atmósfera de N₂. La reacción se monitoreó por IR, siguiéndola en la zona de carbonilos (1600-2100 cm⁻¹), para esto se tomaron alícuotas de 0.3 mL cada 15 minutos. La mitad de la alícuota se depositó en un schlenk para evaporar a presión reducida el tolueno de la reacción y agregar diclorometano para obtener el espectro; la otra mitad de la alícuota se midió directamente en tolueno. Se detuvo el calentamiento cuando el patrón de bandas en la zona de carbonilos no cambió.

El crudo de reacción se filtró en atmósfera de N₂ y se obtuvieron dos fracciones: la fracción insoluble en tolueno, sólido beige, que fue el producto mayoritario y la fracción soluble en tolueno que, después de evaporarlo a presión reducida, resultó un sólido café aceitoso, siendo el producto minoritario.

3. Resultados y discusión.

La espectroscopía de infrarrojo se realizó tanto en modalidad de disolución y como en ATR, el equipo utilizado fue un espectrofotómetro Bruker Alpha. En la **Figura 2** se muestran los cambios en el patrón de bandas más relevante en la $\nu(\text{CO})$ cm⁻¹ del seguimiento de reacción.

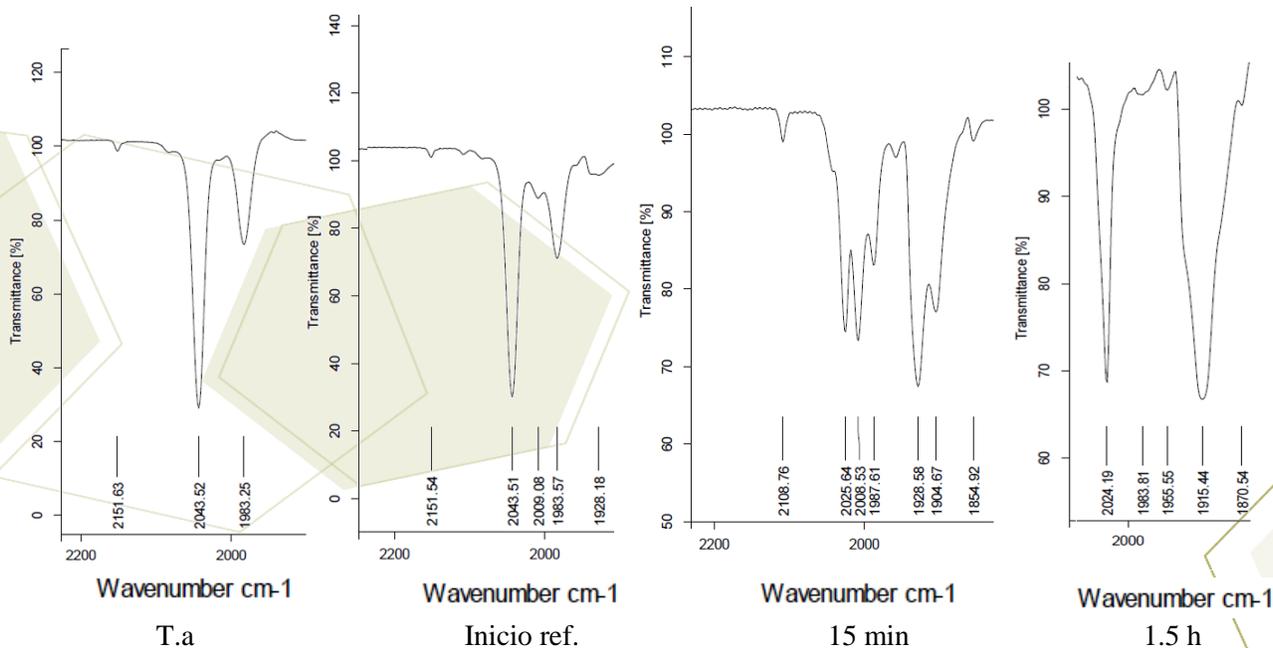


Figura 2. Seguimiento de reacción en $\nu(\text{CO})$ cm⁻¹ en Tolueno

Como observamos a la 1.5 h de iniciado el reflujo se dejan de observar cambios en el patrón de bandas $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$, sin embargo, se monitoreó por 1 h más.

La Frac-b, fracción insoluble en tolueno, es un sólido beige que descompone a los 150 °C. Para ésta se propone una especie mononuclear como se muestra en la **Figura 3**, en donde tenemos presentes tres carbonilos en la esfera de coordinación, ya que en el IR en CH_2Cl_2 presenta tres bandas en la $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ que se presentan en la **Tabla 1** y también observamos en ATR las bandas 1437 m (C-N), 1106 m (P-Ph), 686 (P-S), 536 (P-SRe) que indican que el ligante azufrado está coordinado. El rendimiento de este complejo mononuclear fue del 65.3%

La fracción insoluble en hexano, Frac-a, es un sólido café claro con un punto de fusión 83-86 °C, se obtuvo un espectro de IR en CH_2Cl_2 y un ATR, se propone una especie con dos carbonilos en la esfera de coordinación y de igual forma se observa la banda de (P-S), 536 (P-SRe) en el ATR de la fracción evidenciando la presencia del ligante triazólico.

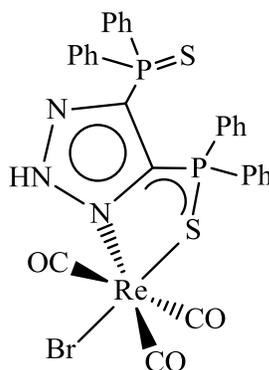


Figura 3. Estructura molecular propuesta para el complejo mayoritario.

Tabla 1. Bandas de IR en $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$

Fracciones	IR en $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \text{ cm}^{-1}$	IR en Tolueno cm^{-1}	ATR cm^{-1}
Frac-a	2023 mf, 1915 mf	2024 mf 1912 mf	2018 f 1895 mf 1096 m 1119 m 984 m 686 m 533 m
Frac-b	2028 mf 1916 f 1894 f	2029 mf 1928 f 1901 f	2022 f 1914 mf 1893 mf 1437 f 1106 m 686 m 536 m

4. Conclusiones

Con la ruta Ri, la ruta *one-pot*, podemos concluir que el poder nucleofílico del [4,5-(P(S)Ph₂)₂TzH] en comparación a [4,5-(P(O)Ph₂)₂TzH] es mayor frente al ReBr(CO)₅ en tolueno.

6. Referencias

- [1] Gomora Figueroa A., 2005, *Estudio sobre la periodicidad en compuestos metálicos coordinados con ligantes de tipo 4,5-Bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3, triazol* [calcógeno = O, S, Se], Universidad Nacional Autónoma México, México D.F.
- [2](a) Pruchnik, F. P., **1990**. *Organometallic Chemistry of the Transition Elements* J. P. Fackler, Jr. Ed.; Modern Inorganic Chemistry; Plenum Press: New York.
- (b) Mingos, D. M. P.; Crabtree, R. H., **2007**. *Comprehensive Organometallic Chemistry III* Elsevier.
- [3] Elschenbroich, **2006**. *Ch. Organometallics*; Wiley-VCH: Weinheim,
- [4] Kuninobu, Y.; Kikuchi, K.; Takai, K. *Chem. Lett.* 2008, 37, 740.
- [5] Abram, U.; Alberto, R. J. *Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 1486.
- [6](a) Takahashi, K.; Yamashita, M.; Ichihara, T.; Nakano, K. y Nozaki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 4488. (b) Duddle, B.; Rajesh, K.; Blacque, O.; Berke, H. J. *Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 8168.
- [7] Melda, M. Tornoe, C. W. *Chem. Rev.* 2008, 108, 2952.
- [8] Rozkiewicz, D. I.; Janezewski, D.; Verboom, W.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 5293
- [9] Genin, M. J.; Allwine, D. A.; Anderson, D. J.; Barbachyn, M. R.; Emmert, D. E.; Garmon, S. A.; Graber, D. R.; Grega, K. C.; Hester, J. B.; Hutchinson, D. K.; Morris, J.; Reischer, R. J.; Ford, C. W.; Zurenco, G. E.; Hamel, J. C.; Schaadt, R. D.; Stapertand, D.; Yagi, B. H. *J. Med. Chem.* 2000, 43, 953.
- [10] Aromí, G.; Barrios, L. A.; Roubeau, O.; Gamez, P. *Coord. Chem. Rev.* 2011, 255, 485-546
- [11] Perrini, D; Amarego, W.L. F., **1998**. *Purification of Laboratory Chemicals*. Pergamon Press; Oxford Inglaterra.

Reactividad de compuesto carbonílicos frente a triazoles

Salas-Martin, Karla P¹.; Espinosa-López, Ingrid A¹.; García-Montalvo, Verónica¹.; Zúñiga-Villarreal N.*¹

¹Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, México, D.F.

e-mail: alarakq@unam.mx, ingrid.astrid.el@gmail.com, vgm@unam.mx, zuniga@unam.mx.

Resumen

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de reactividad de compuestos carbonílicos de manganeso y renio frente a los triazolatos bifuncionalizados $K[4,5-(P(E)Ph_2)_2Tz]$ (E = O (**1**), S (**2**), Se (**3**)). Las condiciones de reacción fueron determinantes para la nuclearidad de los complejos obtenidos; la cual, a su vez, fue establecida por el modo de coordinación de los ligantes triazólicos. Se propusieron mecanismos de reacción para las transformaciones reportadas. Los complejos obtenidos se caracterizaron por métodos espectroscópicos estándares.

1. Introducción

La química de los complejos carbonílicos del grupo 7 ha sido sustancialmente explorada frente a compuestos del tipo $HN[P(E)R_2]_2^-$ (E = O, S, Se), donde dos grupos fosfinoilo, $-P(E)Ph_2$, se unen a través de un fragmento NH [1]. Los compuestos $[4,5-(P(E)Ph_2)_2TzH]$, en los que los grupos fosfinoilo se encuentran unidos a través de un triazol (E = O, S, Se) fueron reportados por primera vez por Trofimenko y usados en la preparación de complejos con metales de transición (Pd, Ni, Rh, Co) y transición interna (La, U) [2]. Los patrones de coordinación observados con estos metales incluyen la formación de heterociclos de siete o cinco miembros dependiendo del metal y del calcógeno presente en el bis(calcogenofosfinoil)triazol; además de fungir como puentes entre dos metales.

La multifuncionalidad de los 4,5-bis(difenilfosfinoil)1,2,3-triazoles, $[4,5-(P(E)Ph_2)_2TzH]$ (E = O, S, Se) hacen de estos un tipo interesante de compuestos para la preparación de complejos carbonílicos de manganeso y renio debido a su variedad de modos de coordinación así como a la presencia de átomos donadores duros y blandos.

En este trabajo se describen las reacciones de compuestos carbonílicos del grupo 7, $MnBr(CO)_5$ y $ReBr(CO)_5$, con los triazolatos de potasio $K[4,5-(P(E)Ph_2)_2Tz]$ (E = O, S, Se). Las estructuras obtenidas incluyen complejos mono- y dinucleares de manganeso y renio mostrando una variedad de modos de coordinación.

2. Sección experimental

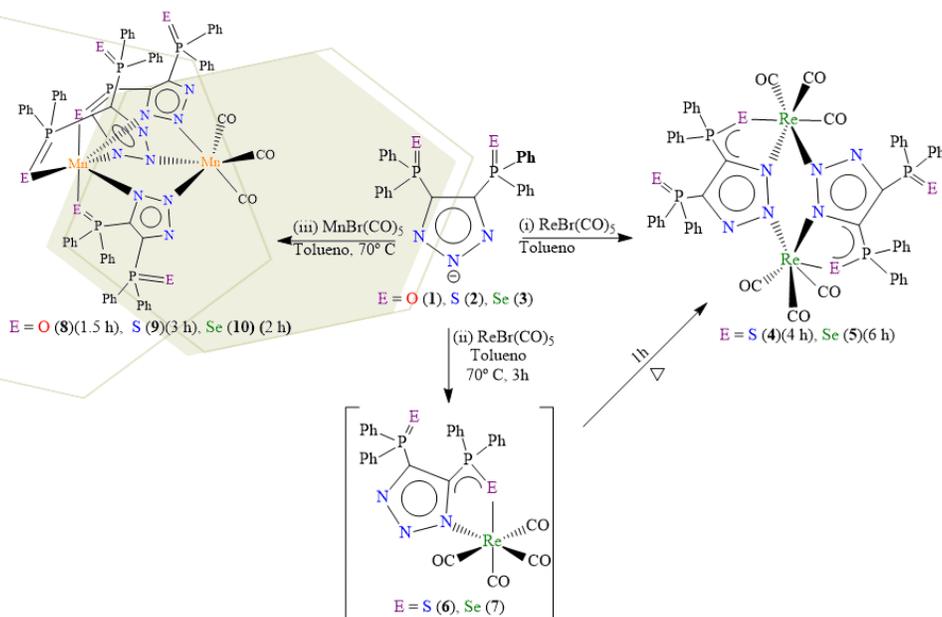
Las manipulaciones experimentales se hicieron bajo atmósfera de nitrógeno empleando técnicas estándar de Schlenk y línea de vacío. Los disolventes empleados fueron comprados en Aldrich y secados previo a su uso mediante métodos encontrados en la literatura. El $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ y el $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ se compraron en Aldrich y se trabajó con ellos sin mayor purificación. Los triazolatos de potasio $\text{K}[4,5(\text{P}(\text{E})\Phi_2)_2\text{tz}]$ (tz = triazol, $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) se sintetizaron de acuerdo a la literatura.[2], [3]

Todas las reacciones se hicieron empleando como disolvente tolueno anhidro y los reactivos se adicionaron en cantidades equimolares. El seguimiento del avance de las reacciones se llevó a cabo por espectroscopía de infrarrojo en la zona de carbonilos metálicos $\nu(\text{CO})$, tomando muestras cada 15 minutos, una vez que ya no cambia el patrón de bandas en el IR se consideró que terminó la reacción. Para identificar los intermediarios de reacción también se hicieron seguimientos por RMN- ^{31}P .

Los complejos de renio fueron purificados mediante placa preparativa, con una mezcla de elución Hexano/ CH_2Cl_2 (20:80) mientras que los de manganeso, se purificaron por diferencia de solubilidad.

3. Resultados y discusión.

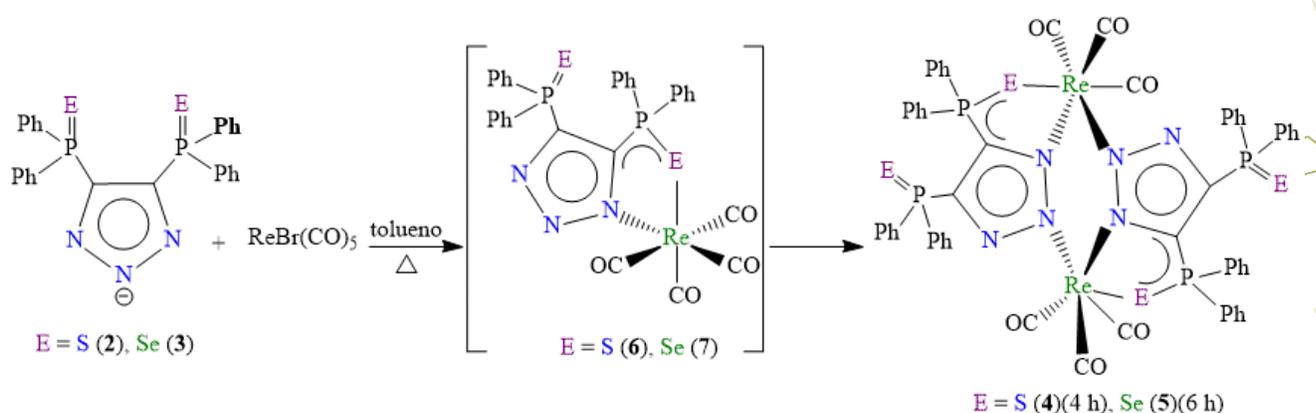
Los complejos (3) y (4) fueron sintetizados adicionando $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ a una suspensión de los triazolatos correspondientes de selenio y azufre en tolueno. (**Esquema 1**). Las reacciones se llevaron a cabo a reflujo de tolueno.



Esquema 1. Esquema general de reacción de los triazolatos frente a $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ y $\text{MnBr}(\text{CO})_5$.

Los complejos de renio (4) - (7) presentan dos señales dobles en ^{31}P -RMN, lo que corresponde a una coordinación asimétrica del triazolato a los centros metálicos. Es importante resaltar que el control de temperatura es determinante, ya que si la reacción procede a temperatura de reflujo se tiene los complejos dinucleares (4) y (5). Los complejos (6) y (7) se detectaron al inicio por ^{31}P -RMN y por IR. Posteriormente se optimizaron las condiciones de reacción para aislarlos.

Para conocer el poder nucleofílico de ambos triazolatos se hizo un seguimiento de reacción por ^{31}P -NMR a 70°C de la reacción mostrada en el **Esquema 2**.



Esquema 2. Esquema de formación de los complejos dinucleares

El resultado del estudio mostró que el compuesto (7) se forma más rápidamente comparado con su análogo azufrado (6). Y se observó que para la formación del complejo (5) la reacción no es selectiva ya que se forman otros subproductos de reacción, esto se ve reflejado en el menor rendimiento del dinuclear selenado (5), se puede concluir, entonces, que el triazolato selenado fue más nucleofílico ya que reaccionó más rápidamente para la formación de (7), sin embargo, la reacción no es selectiva para la formación de (5).

Por otro lado, se observó la formación de complejos dinucleares de valencia mixta (8), (9) y (10) (**Esquema 1**). Estos compuestos se obtuvieron a partir de los triazolatos calcogenados [4,5-(P(E)Ph₂)₂TzK] (E = O (1), S (2), Se (3), Tz = triazol) con MnBr(CO)₅ y son solubles en cloruro de metileno. El espectro de masas de (9) y (10) revela los picos correspondientes a la pérdida de los tres grupos carbonilo [M⁺-CO]. Para comprobar el paramagnetismo de los complejos se hicieron estudios de RPE en donde el complejo (8) a 77 K mostró una señal isotrópica con desdoblamiento hiperfino centrada en $g_{\parallel} = 1.99\text{ G}$ y una señal débil en $g_{\perp} = 4.85\text{ G}$. El complejo (9) presentó una señal isotrópica en $g_{\parallel} = 2.04$ y una señal con desdoblamiento hiperfino en $g_{\perp} = 4.16\text{ G}$, un espectro análogo se presentó el complejo (10) mostrando una señal isotrópica en $g_{\parallel} = 2.0$ y otra señal centrada en $g_{\perp} = 4.85\text{ G}$ con desdoblamiento hiperfino. Estos estudios tenían que ser completados y conocer el número de electrones desapareados de cada complejo, para lo cual se midió la susceptibilidad magnética (χ) de cada complejo y posteriormente se calculó el μ_{eff} . Para el compuesto

dinuclear oxigenado (**8**) se obtuvo un $\mu_{\text{eff}} = 1.72$ MB. Para (**9**) y (**10**) se obtuvieron valores de 1.81 y 1.67 MB respectivamente. Estos valores corresponden a sistemas con un electrón desapareado. Con esto se corroboró que los complejos dinucleares de valencia mixta (**8**), (**9**) y (**10**) tienen un átomo de Mn(II) con configuración electrónica d^5 de bajo espín ya que cada complejo tiene un electrón desapareado.

4. Conclusiones

Los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)1,2,3- triazolatos son compuestos que funcionan como ligandos adecuados para estudiar la reactividad y el comportamiento estructural de los complejos de renio y de manganeso de forma sintética y comparativa al permitir la estabilización del enlace M-E (M = Re, Mn; E = Se, S, O) en los compuestos formados. Existen diferencias notables en el comportamiento entre los complejos de renio y de manganeso obtenidos, lo que se ve reflejado en la diversidad estructural obtenida con ambos centros metálicos.

La relación entre la dureza de los calcógenos que contienen los ligandos usados y los metales quedó de manifiesto a través de los diversos modos de coordinación. En relación al tiempo de reacción, se observó una mayor rapidez para reaccionar por parte del $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ con los triazolatos de azufre y de selenio en comparación con el $\text{ReBr}(\text{CO})_5$.

5. Agradecimientos

Agradezco a mi asesor el Dr. Noé Zúñiga Villarreal por su apoyo durante este proyecto.

A todos mis compañeros del laboratorio 3 C.

A todos los técnicos del Instituto de Química.

A CONACyT por la beca otorgada para realizar este proyecto.

6. Referencias

- [1] (a) Zúñiga-Villarreal, N.; Germán-Acacio, A.; Lemus-Santana, A. A.; Reyes-Lezama, M.; Toscano, R. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2827-2832. (b) Zúñiga-Villarreal, N.; Reyes-Lezama, M.; Espinosa-Pérez, G. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 54-58. (c) Rodríguez-Palacios, R., Reyes-Lezama, M., Márquez-Pallares, L., Lemus-Santana, A. A., Sánchez-Guadarrama, O., Höpfl, H., Zúñiga-Villarreal, N. *Polyhedron*. **2010**, *29*, 3103-3110.
- [2] (a) Rheingold, A. L.; Liable-Sands, M.; Trofimenko, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3321-3324. (b) Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M.; Trofimenko, S. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *330*, 38-43.
- [3] Trofimenko, S.; Rheingold, A. L.; Incarvito, C. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3506-3509.

Platinum and iridium complexes from Si-H bond activation of the phosphinodi(benzylsilane) “PSi₂” pincer-type ligand

Cuevas Chávez, Cynthia Alaidé ¹; Montiel Palma, Virginia¹

¹ Instituto de Investigaciones en Ciencias Básicas y Aplicadas, Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, C. P. 62209, México.

e-mail: cynthia_cuevas@uaem.mx

Abstract

Novel phosphinodi(benzylsilane) Platinum-(II) and Iridium-(III) complexes were synthesized and characterized by multinuclear NMR and IR spectroscopy as well as X-ray diffraction crystallography. The coordination chemistry of the proligand $\text{PhP}\{(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{SiMe}_2\text{H}\}_2$ towards Pt and Ir centers is described.

1. Introduction

The use of multidentate ligands in transition-metal chemistry offers widespread applications due to the possibility of varying the anchoring points and thus modulating the properties of the metal center. Silicon is a strong σ donor and exerts a strong *trans* influence,^[1] and these properties make it an excellent choice for incorporation into the skeleton of multidentate ligands.^[2] Indeed, an increasing number of reports of phosphorus-silicon multidentate ligands stemming from the pioneering work of Stobart is found in the literature.^[3] The coordination chemistry of ligands exhibiting only one Si in combination with either one, two, or three phosphorus atoms has been explored towards a wide range of metal transition complexes. On the other hand, bis(silyl) compounds are known to induce specific properties with major influence in catalysis.^[4] Thus we sought to synthesize the phosphinodi(benzylsilane) compound $\text{PhP}\{(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{SiMe}_2\text{H}\}_2$ (**1**) and study its reactivity towards low valent Pt and Ir precursors. For the Pt derivative, a novel *trans*-bis(silyl)phosphine platinum-(II) complex was formed despite the strong *trans* influence of Si atoms. A mixture of two isomeric dihydride octahedral Ir-(III) complex was formed for Ir precursors. In the latter, the phosphinodibenzylsilane coordinates through the phosphorus but one Si atom leading to a redistribution of silicon substituents in the other one resulting in a chlorosilyl complex.

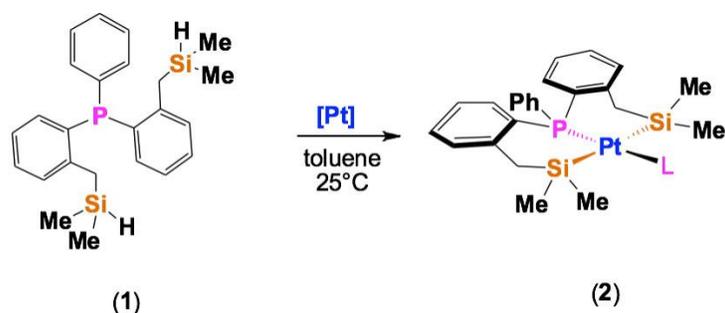
2. Experimental methodology

All manipulations were performed under argon atmosphere using standard Schlenk methods or in MBraun glove box. Anhydrous, oxygen-free solvents were obtained by distillation and dried with the proper desecant reagent. Nuclear magnetic resonance spectra were recorded on Bruker AV 300, 400 and 500 MHz spectrometers. Infrared spectra were recorded on Bruker Alpha FT-IR equipped with a Platinum single reflection ATR module and FT-IR NICOLET 6700 spectrometers. Data for complex (**2**) were collected at

low temperature (100 K) on a SuperNova, Dual, Cu at zero, EosS2 diffractometer. The structure was solved with the ShelXS structure solution program using Patterson Method and refined with the ShelXS refinement package using Least Squares minimization.

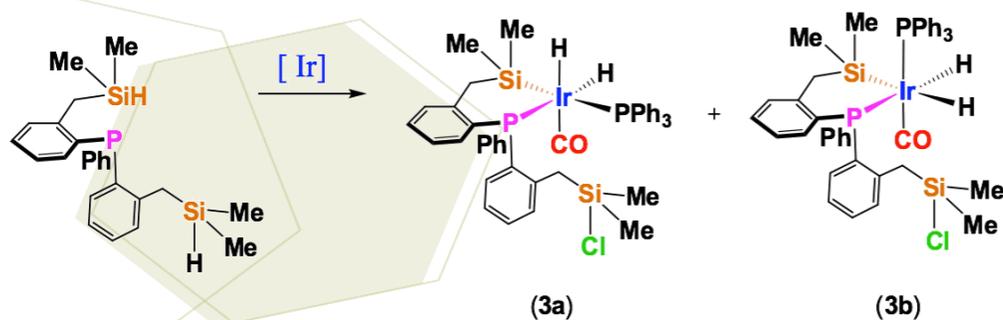
3. Results and discussion

Ligand (**1**) is prepared from a dilithiation of Ph₂P(o-tolyl) with *n*-BuLi in the presence of TMEDA followed by addition of ClMe₂SiH. Its main NMR spectroscopic data has been previously reported.^[5] Reaction of (**1**) with a low-valent platinum precursor led after workup to complex (**2**) in high yield (**Scheme 1**). Full spectroscopic characterization is further described including solution NMR, IR and X-Ray diffraction data.



Scheme 1. Synthesis of the *trans*-bis(silyl)phosphine platinum-(II) complex (**2**).

The reactivity of (**1**) towards Vaska's complex led to a mixture of two non exchangeable isomers in modest yield (37 %). (**Scheme 2**)



Scheme 2. Synthesis of dangling chlorosilyl dihydride Ir-(III) complex (**3**) as a mixture of two non exchangeable isomers.

For the major product (**3a**), at 213 K the ³¹P{¹H} NMR spectrum in toluene-*d*₈ displays two doublets corresponding to an AX system pattern at δ 2.64 and 7.02 for the phosphinodi(benzylsilane) and coordinated PPh₃ with a ²J_{PP} coupling constant of 18.2 Hz indicative of two different phosphorus in a *cis* disposition (**Figure 1**).

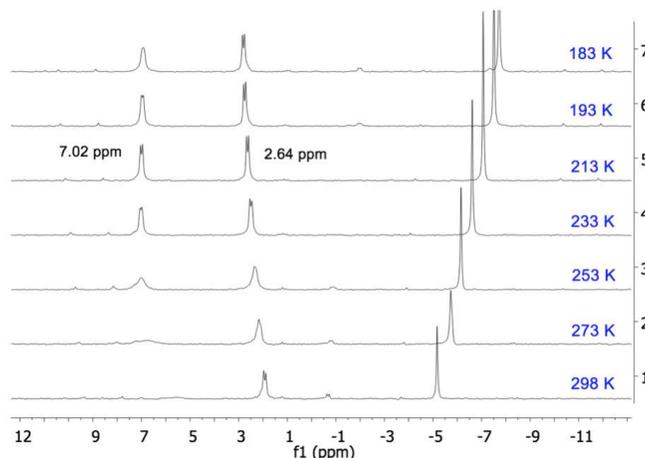


Figure 1. Variable temperature $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra corresponding to dyhydride octahedral Ir-(III) complex (**3**).

At 293 K, the ^1H NMR spectrum in C_6D_6 exhibits two signals both as doublet of doublet of doublets in a 1:1 integration ratio in the hydride zone. Both signals correlate to each other in the ^1H - ^1H COSY NMR spectrum. The more shielded signal at $\delta -10.5$ with two $^2J_{\text{HP}}$ different coupling constants of 112.4 and 17.6 Hz corresponding to a *trans* and a *cis* position between both nuclei respectively, collapses into a doublet upon ^{31}P selective decoupling experiments; likewise the signal at $\delta -9.03$ with $^2J_{\text{HP}}$ 24.0 Hz and $^2J_{\text{HP}}$ 11.6 Hz coupling constants indicative of *cis* position each other. In addition, both hydride signals display a smaller coupling constant of ca. 2.0 Hz due to HH coupling (**Figure 2**).

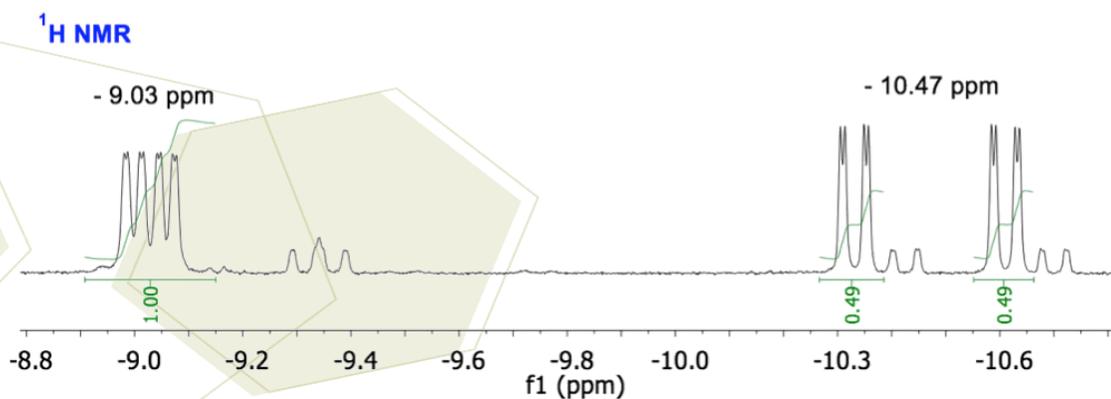


Figure 2. Hydride zone in the ^1H NMR (400 MHz) spectrum corresponding to dyhydride octahedral Ir-(III) complex (**3**).

In the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum, the deshielded signal observed at $\delta 180.77$ as a triplet with a $^2J_{\text{CP}}$ coupling constant of 4.0 Hz, is assigned to the carbonyl group carbon which collapses into a singlet upon ^{31}P decoupling (**Figure 3**). Indeed, the IR spectrum displays two bands at 1964 and 2090 cm^{-1} .

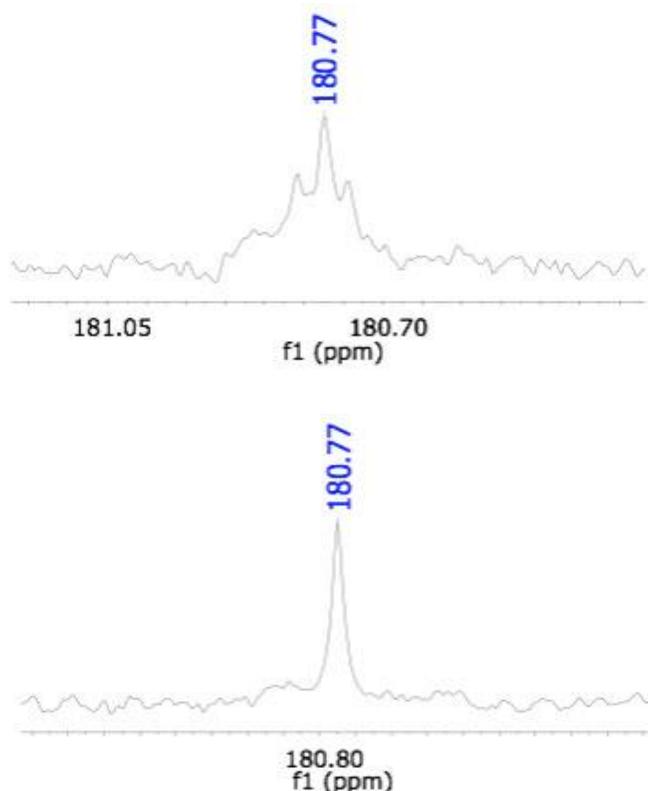


Figure 3. Low field region $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (above) and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ (below) NMR spectra (125.7 MHz) of dyhydride octahedral Ir-(III) complex (**3**).

The former is stronger than the latter and is characteristic of ν_{CO} and ν_{IrH} , respectively (**Figure 4**). The HMQC ^1H - $^{29}\text{Si}\{^{31}\text{P}\}$ NMR spectrum shows two ^{29}Si signals at δ 5.91 and 29.78 in which only the former correlates with both ^1H hydride signals at δ -10.47 and δ -9.03 suggesting the coordination of (**1**) to the metal center in a bidentate fashion through a phosphorus and a silicon atom alike **1** (**Figure 5**). By comparison with literature data, the signal at δ 29.78 is almost identical to that of the Me_3SiCl free hydrosilane which possess a similar chemical environment.^[6] Additionally, no peaks due to SiH hydrogens are present in the ^1H NMR spectrum.

Migration of a chloro ligand bounded to a transitional metal center ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) onto a Si atom to form a chlorosilyl pincer-type complex has been reported.^[7] Though formation of (**3**) could be rationalized by Si-H oxidative addition to the Ir-(I) precursor followed by a σ -complex-assisted-metathesis (with a single four-center transition state),^[8] these and other proposed mechanisms will be discussed.

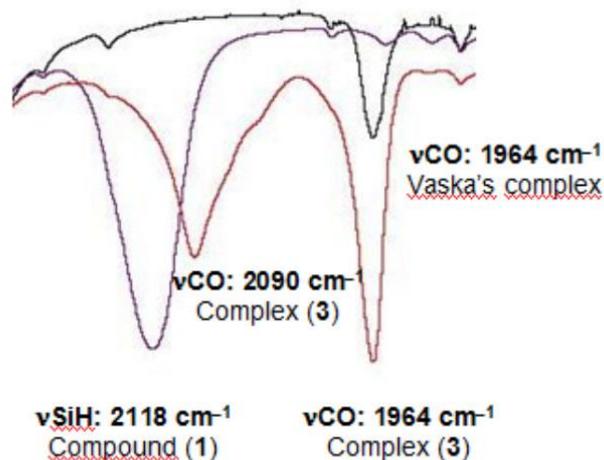


Figure 4. Overlap IR spectra in C_6D_6 solution at around 2000 cm^{-1} of Vaska's complex, compound (2) and dyhydride octahedral Ir-(III) complex (3).

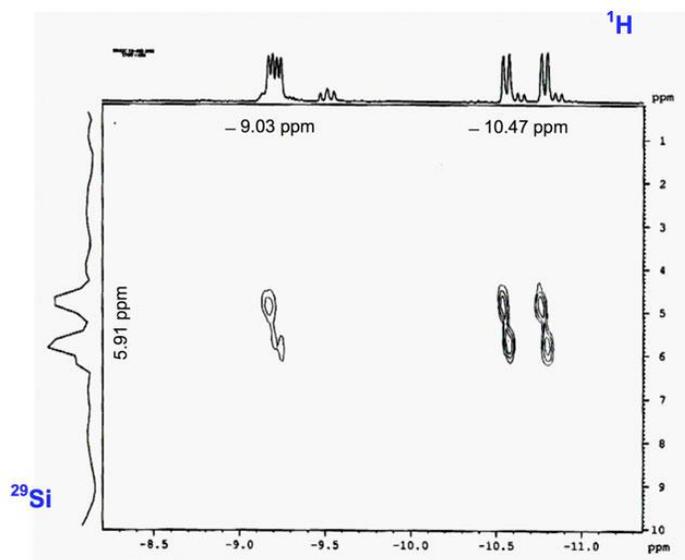


Figure 5. Region of the HMQC 1H - $^{29}Si\{^{31}P\}$ NMR experiment at 298 K showing correlation of the silicon signal of (3) corresponding to the coordinated fragment to both high field 1H resonances.

4. Conclusions

Novel phosphinodi(benzylsilane) Platinum-(II) and Iridium-(III) complexes were synthesized and characterized by spectroscopy and crystallography methods. Whilst in the mononuclear Pt complex the $\text{PhP}\{(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{SiMe}_2\text{H}\}_2$ ligand acts in a tridentate fashion with both silicon atoms in a *trans* position despite the strong *trans* influence stemming from them. For the Ir derivative the ligand coordinates through the phosphorus and only one silicon atom; leading to a dangling chlorosilyl dihydride octahedral complex.

5. Acknowledgements

Financial support from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología is gratefully acknowledged.

6. References

- [¹] (a) Collier, M. R.; Eaborn, C.; Jovanovic, B.; Lappert, M. F.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W.; Truelock, M. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 613. (b) Zhu, J.; Lin, Z.; Marder, T. B. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9384.
- [²] (a) *The Chemistry of Pincer Compounds*; Morales-Morales, D.; Jensen, C.; Eds. Elsevier Science: Amsterdam, **2007**. (b) Van Koten, G.; Milstein, D. *Top Organomet. Chem.* **2013**, 40, Special Issue on *Organometallic Pincer Chemistry* (c) Albrecht, M.; Lindner, M. M. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8733. (d) Van Koten, G.; Albrecht, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3750. (e) Balakrishna, M. S.; Chandrasekaran, P.; George, P. P. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 241, 87. (f) Kameo, H.; Ishii, S.; Nakazawa, H. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 11386.
- [³] (a) Holmes-Smith, R. D.; Osei, R.D.; Stobart, S. R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1983**, 861. (b) Joslin, F. L.; Stobart, S. R. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2221. (c) Gossage, R. A.; McLennan, G. D.; Stobart, S. R. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1729.
- [⁴] (a) Tobita, H.; Hasegawa, K.; Minglana, J. J. G.; Luh, L-S.; Okazaki, M.; Ogino, H. *Organometallics* **1999**, 18, 2058. (b) Tobita, H.; Yamahira, N.; Ohta, K.; Komuro, T.; Tobita, H. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1136. (c) Corey, J. Y. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 863. (d) Lachaize, S.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8492.
- [⁵] Montiel-Palma, V.; Muñoz-Hernández, M. A.; Cuevas-Chávez, C. A.; Vendier, L.; Grellier, M.; Sabo-Etienne, S. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9798.
- [⁶] Blinka, T. A.; Helmer, B. J.; West, R. *Adv. Organomet. Chem.* **1984**, 23, 193.
- [⁷] (a) Whited, M. T.; Deetz, A. M.; Boerma, J. W.; DeRosha, D. E.; Janzen, D. E. *Organometallics* **2014**, 33, 5070. (b) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A. *Inorg. Chem.* **2013**, 52(20), 12108. (c) Bleeke, J. R.; Thananathanachon, T.; Rath, N. P. *Organometallics* **2008**, 27, 2436.
- [⁸] Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2578.

Estudio Estructural de complejos de coordinación y tipo pinza derivados de iminas fluoradas

Pioquinto Mendoza, José Roberto¹; Flores Álamo Marcos²; Toscano, Rubén A¹;

Morales Morales David¹

¹Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Circuito exterior s/n CP 04510, Cd Universitaria, Coyoacán, México D.F. ²USAI, Facultad de Química UNAM, Ed. B., Av Universidad 3000, Coyoacán, México D.F.

e-mail: mail r_pioquinto_12@hotmail.com. damor@unam.mx.

Resumen

En el presente resumen se describe la síntesis de 4 iminas fluoradas derivadas del 2,4-dihidroxibenzaldehído, además de la evaluación de su comportamiento coordinante frente al ión de Pd(II), mientras que por otra parte se detalla la funcionalización de estas iminas a ligantes fosfinito y su respectiva coordinación al ión Ni(II). Todos los compuestos aquí descritos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas como Infrarrojo (IR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H, ¹³C{¹H} ¹⁹F{¹H} y ³¹P{¹H}, Espectrometría de Masas y difracción de rayos-X de monocristal, confirmando con ello una gran versatilidad de este tipo de compuestos para formar complejos de coordinación y organometálicos de tipo pinza.

1. Introducción

En las últimas décadas los compuestos fluorados han ganado mucho interés, debido a sus innumerables aplicaciones en química, tales como estudios supramoleculares, diseño de nuevos compuestos y como materiales de partida para la síntesis de nuevas moléculas con diversas funciones biológicas [1-3]; por otro lado, las bases de schiff son un grupo importante de moléculas nitrogenadas de suma importancia debido a su fácil síntesis los hace unos ligantes potencialmente disponibles hacia la coordinación de metales de transición con posibles aplicaciones en catálisis, como agentes antibacteriales y antifúngicos.

Por otro lado, la consideración de poder llevar a cabo procesos de síntesis orgánica de potencial relevancia industrial de manera más eficiente, con mayor selectividad y en un número de pasos menor, ha sido uno de los motores principales en el desarrollo de la Química orgánica moderna y la catálisis, siendo esto especialmente cierto para el caso de la catálisis homogénea. De esta forma, catalizadores más activos y robustos han sido puestos en el mercado y empleados de manera exitosa en diversas transformaciones químicas importantes como por ejemplo, en la industria farmacéutica y de los polímeros. Dentro de esta clase de complejos, los compuestos tipo pinza (Figura 1) han cobrado gran importancia en la última década, [4] esto en gran parte debido a la notable estabilidad térmica que estas especies exhiben, logrando ser estables a temperaturas a las cuales los requerimientos energéticos para la activación de enlaces más

robustos ser alcanzados, como por ejemplo enlaces C-Cl en reacciones de acoplamiento cruzado, o la activación de enlaces C-H en alcanos. [5]

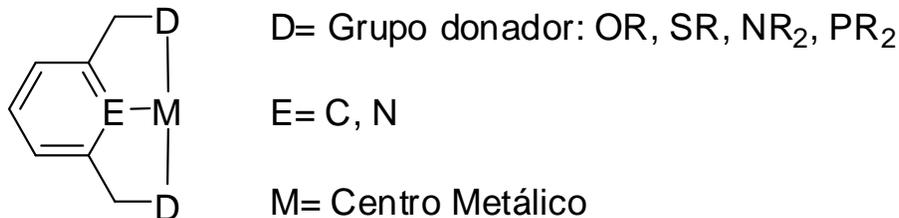
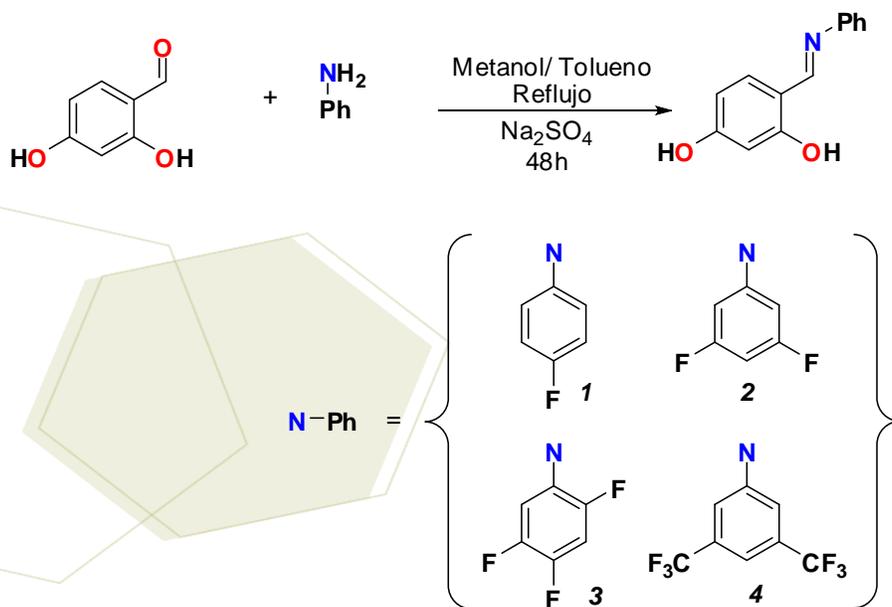


Figura 1

En el presente trabajo se describe la síntesis de diversas iminas fluoradas y su funcionalización a ligantes tipo pinza, así como sus complejos de coordinación y organometálicos.

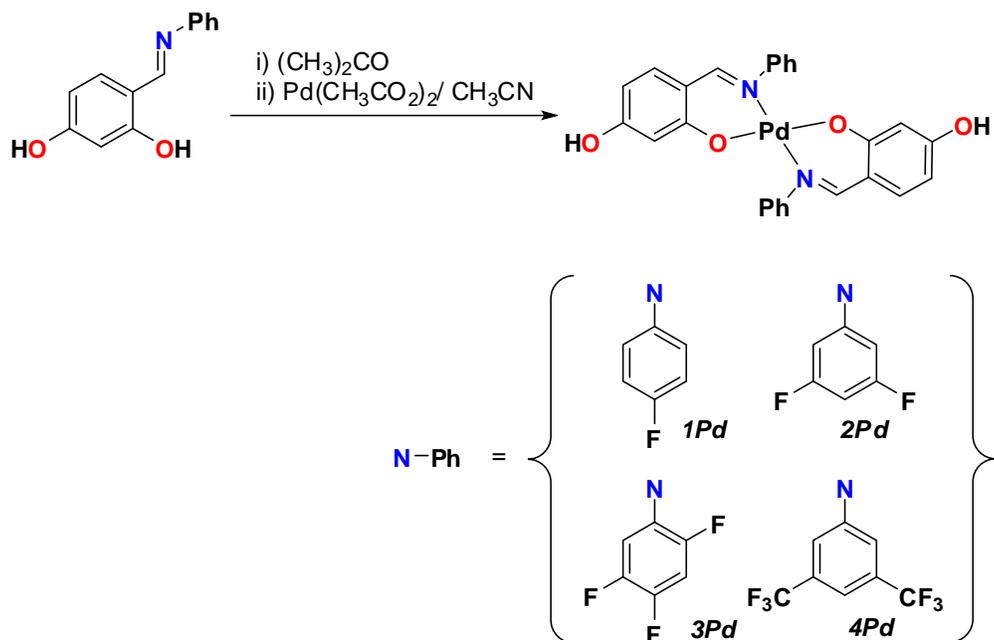
2. Sección experimental

Las iminas fluoradas se sintetizaron de acuerdo al esquema 1, obteniéndose con buenos rendimientos.



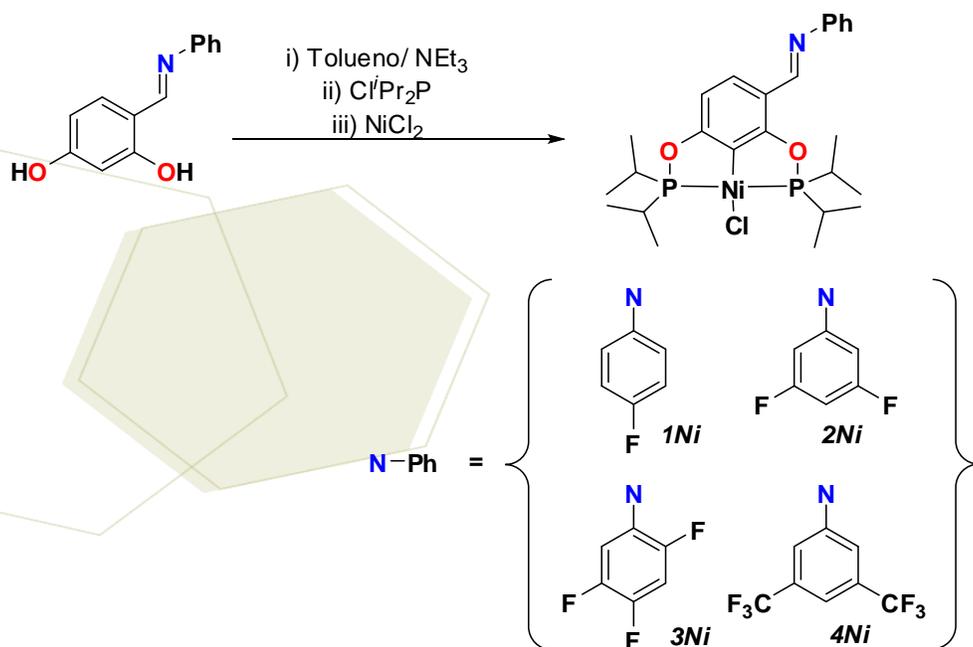
Esquema 1. Síntesis de iminas fluoradas.

Los complejos de coordinación **1Pd–4Pd** se sintetizaron de acuerdo al esquema 2, obteniéndose sólidos anaranjados con buenos rendimientos.



Esquema 2. Síntesis de los complejos de Coordinación 1Pd–4Pd.

Por último, los complejos organometálicos de Níquel tipo pinza fueron sintetizados de acuerdo al esquema 3.



Esquema 3. Síntesis de complejos organometálicos tipo pinza 1Ni–4Ni.

3. Resultados y discusión

Las iminas **1–4** fueron caracterizadas por Infrarrojo (IR), Resonancia Magnética nuclear (RMN) de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, Espectrometría de masas (DART) y Difracción de Rayos X de monocristal, en la tabla 1 se muestran las frecuencias de IR y los desplazamientos químicos del fragmento imina de los compuestos **1–4**.

Tabla 1. Datos Espectroscópicos de IR y RMN para el grupo imina de los compuestos **1–4**.

Compuesto	Infrarrojo (ν en cm^{-1})		RMN de ^1H (δ en ppm)	RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ en ppm)
	C=N	C=C		
1	1624	1589	8.73	163.6
2	1629	1602	8.81	164.8
3	1622	1588	8.86	165.9
4	1629	1600	8.98	166.3

En las figuras 2–4 se muestran las estructuras moleculares obtenidas por Difracción de Rayos-X de monocristal para las iminas **1, 3 y 4**.

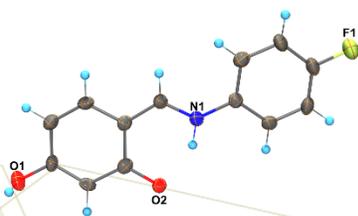


Figura 2.

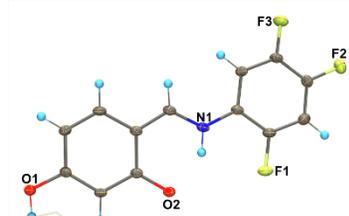


Figura 3

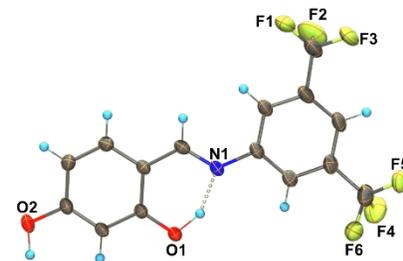


Figura 4.

En la celda unitaria de las iminas **1, 3 y 4** se observaron puentes de hidrógeno intramoleculares entre el átomo de nitrógeno de la imina y el grupo hidroxilo en posición orto.

Por otra parte los complejos de coordinación de Paladio(II) **1Pd–4Pd** fueron caracterizados por IR, RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, Espectrometría de masas y Difracción de Rayos X de monocristal; en las figuras 5–7 se muestran las estructuras moleculares de los complejos **1Pd, 3Pd y 4Pd**.

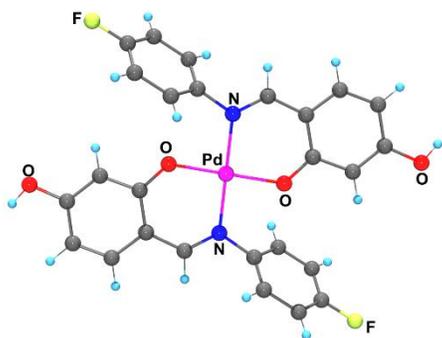


Figura 5

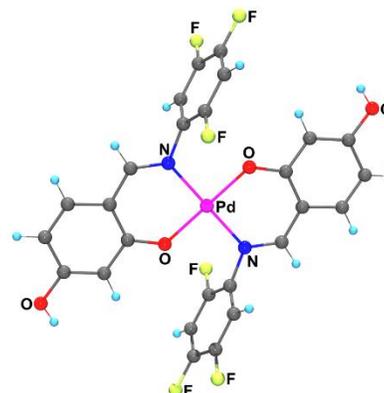


Figura 6

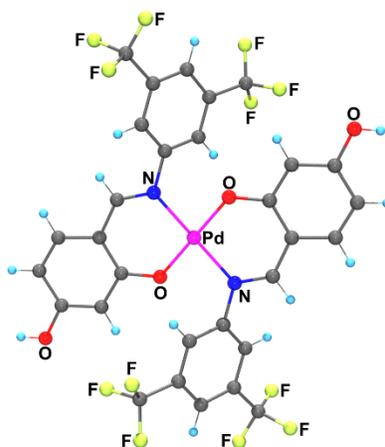


Figura 7

La geometría local alrededor del ión de Pd(II) fue cuadrada distorsionada, cuyas distancias de enlace N–Pd y O–Pd son similares para complejos descritos en la literatura, además en la celda unitaria para cada complejo se observaron interacciones por puente de hidrógeno entre el grupo –OH y disolvente de cristalización como DMSO y H₂O.

Por último los complejos de Níquel tipo pinza fueron caracterizados por RMN de de ¹H, ¹⁹F{¹H} y ³¹P{¹H} y difracción de rayos-X de monocristal, en las figuras 8 y 9 se muestran las estructuras moleculares de los complejos **2Ni** y **3Ni** en donde se confirma la formación de un complejo tipo pinza con geometría cuadrada distorsionada alrededor del ión de Níquel.

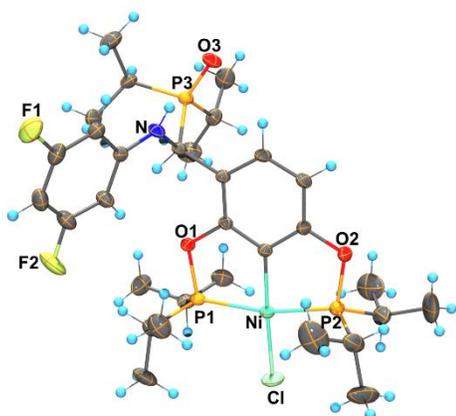


Figura 8

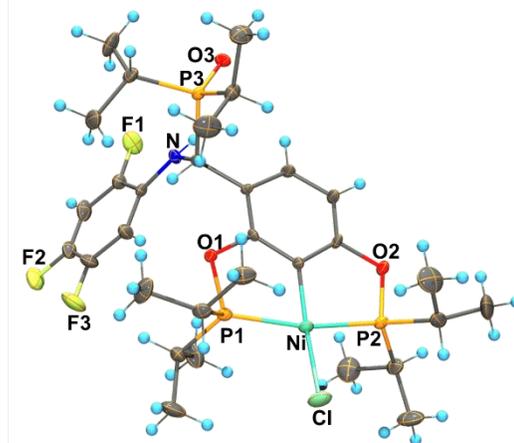


Figura 9

4. Conclusiones

Bajo las condiciones de reacción utilizadas se confirmó que los ligandos se coordinaron en su forma desprotonada para dar lugar a los complejos de coordinación de Pd(II) exhibiendo una geometría cuadrada distorsionada alrededor del centro metálico de paladio, mientras que en los complejos tipo pinza estos ligandos mostraron un comportamiento tridentado hacia Ni(II), en donde la geometría local alrededor del átomo de Ni(II) fue cuadrada distorsionada.

5. Agradecimientos

Al CONACyT por el financiamiento otorgado beca posdoctoral No Convenio **247328**.

6. Referencias

- [1] Bagryanskaya, I. Y.; Gatilov, Y. V.; Maksimov, A. M.; Platonov, V.E.; Zibarev, A. V. *J. Fluorine Chem.*, **2005**, *126*, 1281–1287.
- [2] Bi, H.; Ye, K.; Zhao, Y.; Yang, Y.; Liu, Y.; Wang, Y. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 1180–1184.
- [3] (a) Huang, D. H.; Poon, S. F.; Chapman, D.F.; Chung, J.; Cramer, M.; Reger, T. S.; Roppe, J. R.; Tehrani, L.; Cosford, N. D. P.; Smith, N. D.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 5473–5476. (b) Hennessy, E. J.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7371–7375. (c) Damon, D. B.; Dugger, R.W.; Hubbs, S. E.; Scott, J. M.; Scott, R.W. *Org. Process Res. Dev.* **2006**, *10*, 472–480.
- [4] a) Morales-Morales, D. *Mini Rev. Org. Chem.* **2008** *5*, 141–152. b) Morales-Morales, D.; Jensen, C. M. **2007**, *The Chemistry of Pincer Compounds*. Elsevier, Amsterdam. c) van der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759–1792. d) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837–1857. e) Morales-Morales, D. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2004**, *48*, 338–346. f) Albretch, M.; van Koten. G. *Angew. Chem Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750–3781.
- [5] Lide, D. R. **1991**, (Ed) *CRC Handbook of Chemistry and Physics. 71st Ed.* CRC Press. U.S.A.

Ligantes tipo pinza ditópicos: estudio de su reactividad frente a metales del grupo del platino

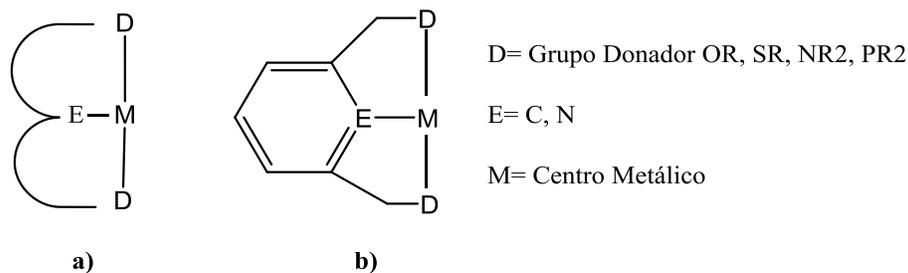
Castillo García Antonio Aldair¹; Pioquinto Mendoza José Roberto¹; Toscano Rubén A¹;
Morales Morales David.¹

¹Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Circuito exterior s/n CP 04510, Cd Universitaria, Coyoacán, México D.F.

e-mail damor@unam.mx.

1. Introducción

En los últimos años el diseño y desarrollo de complejos tipo pinza (esquema 1) han tenido gran relevancia dentro de la química organometálica, esto debido a sus notables propiedades catalíticas¹, siendo la más importante su estabilidad térmica, la cual es vital en procesos con altos requerimientos energéticos, tales como la activación de enlaces C-Cl, en reacciones de acoplamiento cruzado, o la activación de enlaces C-H en alcanos².



Esquema 1. Estructura de complejos metálicos tipo pinza

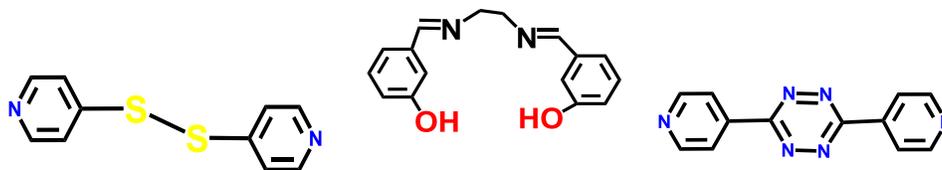
De este tipo de complejos, destacan los complejos pinza tipo POCOP³ (esquema 2), los cuales son de especial interés debido a su práctica síntesis, manteniendo e incluso incrementando la reactividad en este tipo de sistemas⁴.



Esquema 2. Ejemplos de complejos metálicos tipo pinza POCOP

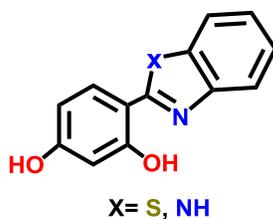
Por otra parte, la evolución de los procesos catalíticos demandan también una mayor selectividad, además del diseño de nuevos catalizadores capaces de llevar a cabo dos o más procesos en una misma reacción, en otras palabras, realizar procesos tipo tándem⁵. De esta manera, la síntesis de complejos metálicos con

ligantes ditópicos⁶ (esquema 3), representa una importante vía para llevar a cabo este tipo de procesos, debido a la potencial cualidad de dichos ligantes para incluir diferentes centros metálicos en su estructura.



Esquema 3. Algunos fragmentos presentes en ligantes ditópicos

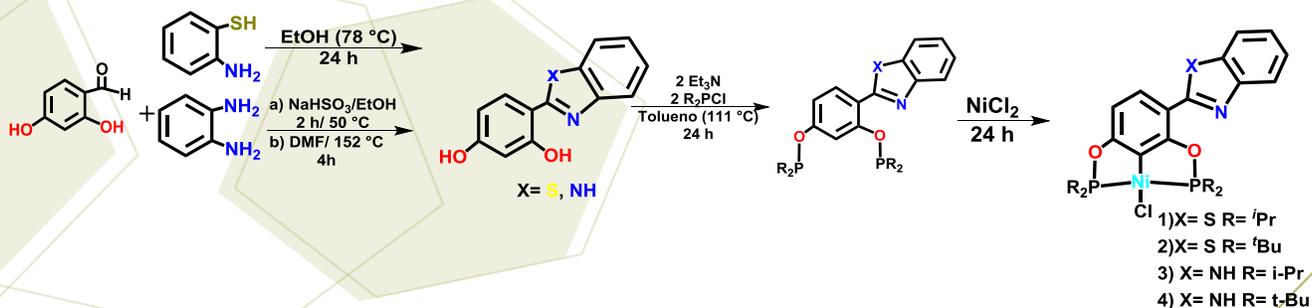
En el presente proyecto se reporta la síntesis y caracterización de complejos pinza tipo POCOP (figura 1) con fragmentos altamente funcionalizables, como son los fragmentos derivados del benzotiazol y benzimidazol (esquema 4).



Esquema 4. Ligantes ditópicos derivados del benzotiazol y benzimidazol

2. Sección experimental

La síntesis de compuestos organometálicos tipo pinza POCOP de níquel con ligantes ditópicos que incluyen fragmentos derivados del benzotiazol y benzimidazol, se realizó siguiendo la metodología ilustrada en el esquema 5, la cual involucra inicialmente la desprotonación del β -resorcilaldehído, posteriormente la adición de clorofosfinas y finalmente la adición del precursor metálico.



Esquema 5. Metodología experimental de la síntesis de complejos tipo pinza POCOP de níquel con ligantes ditópicos.

3. Resultados y discusión.

Se llevó a cabo la síntesis de los complejos metálicos tipo pinza con ligantes ditópicos con fragmentos de tipo benzotiazol y benzimidazol, de los cuales se presenta la caracterización de RMN ³¹P{¹H} (figura 1) de **1** y **2**, observando los desplazamientos químicos en regiones características para grupos fosfinitos unidos al centro metálico (190-200 ppm), así como la RMN de ¹H de **2** (figura 2), donde se asignan los protones

correspondientes al ligante ditópico, lo cual fue confirmado inequívocamente mediante el experimento bidimensional COSY.

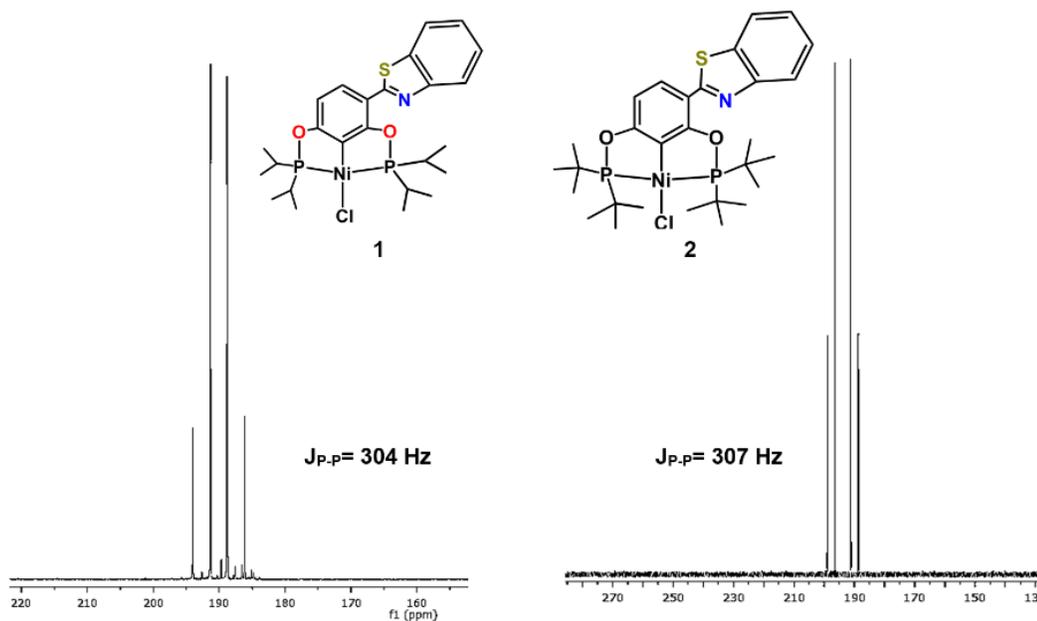


Figura 1. Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 1 y 2

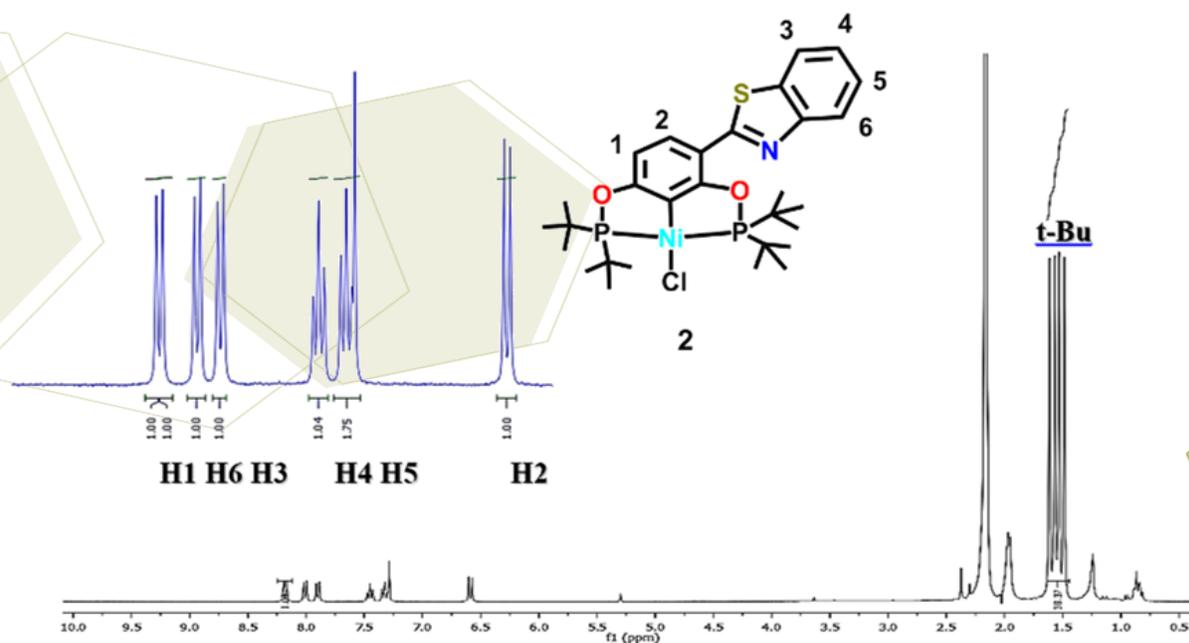


Figura 2. Espectro de RMN ^1H de 2

En el caso del compuesto **2**, se logró la elucidación de su estructura cristalina a partir de difracción de rayos X de monocristal, la cual se presenta en la figura 3, mencionando las distancias y ángulos de enlace más importantes de la estructura (tabla 1).

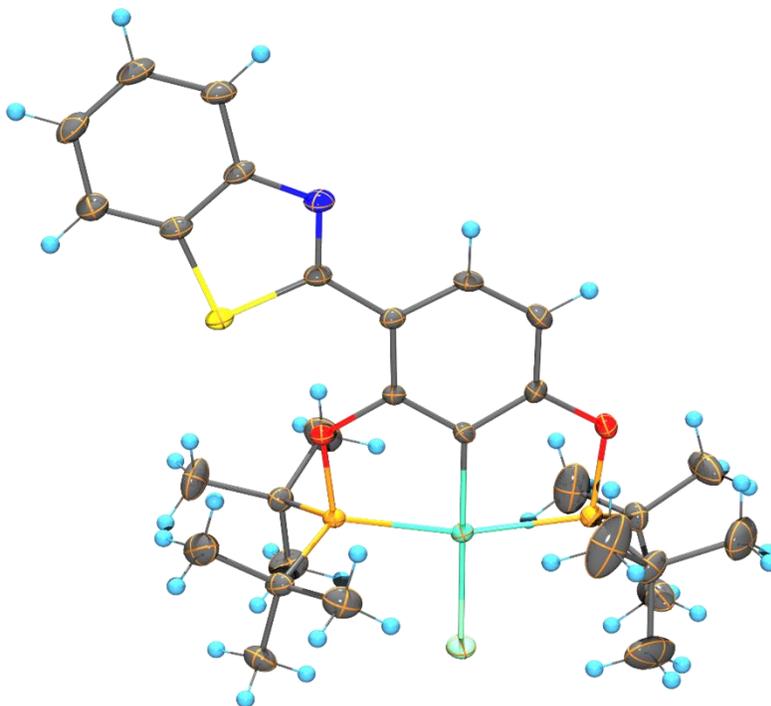
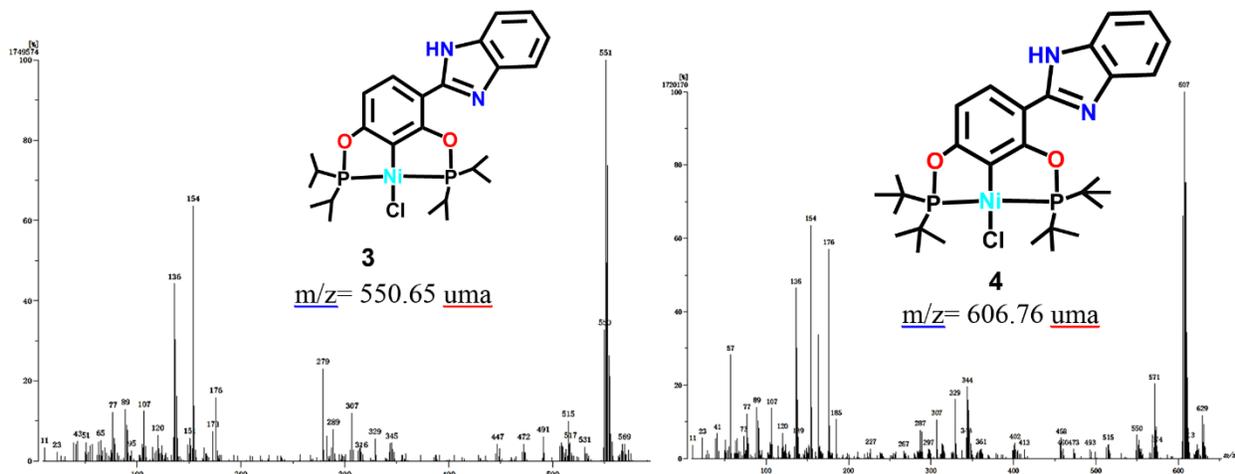


Figura 3. Representación ORTEP de **2**

Tabla 1. Distancias y ángulos de enlace seleccionados de **2**.

Enlace	Distancia	Enlace	Ángulo
Ni(1)-P(1)	2.1763(11)	C(2)-Ni(1)-P(2)	82.11(10)
Ni(1)-P(2)	2.1685(11)	C(2)-Ni(1)-P(1)	82.19(11)
Ni(1)-C(1)	1.889(3)	P(2)-Ni(1)-P(1)	164.31(4)
Ni(1)-Cl(1)	2.2051(10)	C(2)-Ni(1)-Cl(1)	179.43(11)
S(1)-C(7)	1.755(4)	P(2)-Ni(1)-Cl(1)	98.16(4)
N(1)-C(7)	1.299(4)	P(1)-Ni(1)-Cl(1)	97.53(4)
P(1)-O(1)	1.656(3)	O(1)-P(1)-Ni(1)	105.27(9)
P(2)-O(2)	1.662(2)	O(2)-P(2)-Ni(1)	105.17(9)

Se presenta también la caracterización de **3** y **4** a partir de la espectrometría de masas, mediante la técnica FAB⁺, la cual se ilustra en la figura 4



4. Conclusiones

Se han sintetizado y caracterizado complejos de níquel tipo pinza POCOP con fragmentos del tipo benzotiazol (**1** y **2**) y benzimidazol (**3** y **4**), obteniendo la estructura cristalina en el caso de **2**. Se llevará a cabo la síntesis de los complejos análogos de paladio y platino, además de buscar la funcionalización del fragmento ditópico.

5. Referencias

1. a) Morales-Morales, D. *Mini Rev. Inorg. Chem.* **2008**, *3*, 141. b) Morales-Morales, D.; Jensen, C.M. Eds *The Chemistry of Pincer Compounds* Elsevier, Amsterdam, **2007**. c) van der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem Rev.* **2003**, *103*, 1759. d) Singleton, J.T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837.
2. Lide, D.R. (Ed). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 71st Ed, CRC Press, U.S.A. **1991**.
3. Schnetmann, I. G.; White, P. S.; Brookhart, M. *Organometallics*, **2004**, *23*, 1766.
4. Espinosa-Jalapa, N. A.; Hernández-Ortega, S.; Le-Goff, X. F.; Morales-Morales, D. Djukic, J. P.; Le Lagadec, R. *Organometallics* **2013**, *32*, 2661.
5. a) Goldman, A.S.; Roy, A.H.; Huang, Z.; Ahuja, R.; Schinski, W.; Brookhart, M. *Science* **2006**, *312*, 257. b) Reger, D.L.; Pascui, A.E.; Smith, M. D.; Jezierska, J.; Ozarowski, A. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 1487. c) Kim, T. K.; Lee, K. J.; Choi, M.; Park, N.; Moon, D. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 4130.
6. Karisov, B. I. *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 1.. 4.- Goldman, A.S.; Roy, A.H.; Huang, Z.; Ahuja, R.; Schinski, W.; Brookhart, M. *Science* **2006**, *312*, 257.

Compuestos de coordinación con derivados carboxilados de bencimidazoles, estudio de sus propiedades químicas, estructurales y biológicas

Barrera Guzmán Víctor Adán, Barba Behrens Norah Yolanda, Rodríguez Hernández Edgar Omar, Contreras Theurel Rosalinda

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F., 04510, México. Tel/fax: +52-55-622-3810.

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N.

Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, C.P. 07360 México, D.F. Teléfono: 5747 3800.

norah@unam.mx

Resumen

Existe un gran número de compuestos de coordinación con el bencimidazol y sus derivados. En los últimos años se ha observado un gran interés en el estudio de compuestos de coordinación a partir de ligantes derivados del bencimidazol y metales de la primera y segunda serie de transición. Un grupo de ligantes con características especiales son los derivados carboxilados, ya que éstos pueden formar compuestos mononucleares y polinucleares en donde el número de ligantes varía al igual que las geometrías que se estabilizan alrededor del ion metálico, todo esto gracias a la presencia de los átomos de oxígeno como donadores de electrones, además del nitrógeno imidazólico del anillo. Recientemente en nuestro grupo de investigación se han logrado sintetizar compuestos de coordinación con derivados bencimidazólicos en la posición del carbono 2, los cuales han demostrado tener actividad biológica tanto microbiana como citotóxica. En el presente trabajo se usó, entre otros, el ligante ácido 2-bencimidazolpropiónico (Hbzpr), utilizando como materia prima sales metálicas de elementos de la primera y segunda serie de transición, obteniendo diversos compuestos de coordinación tanto mononucleares como polinucleares, presentando dos modos de coordinación: bidentada (quelato) y tipo puente. Dichos compuestos se caracterizaron por las distintas técnicas espectroscópicas: infrarroja (IR), ultravioleta-visible (UV-Vis-NIR), y difracción de rayos-X (cuando fue posible), así como por análisis elemental y cálculo del momento magnético efectivo. Dichos compuestos por su geometría y el ligante utilizado son buenos candidatos a fármacos en cuanto a actividad citotóxica y/o bactericida. Además, como una segunda parte del trabajo se realizó la síntesis de compuestos de coordinación de rutenio utilizando el ligante carboxilado antes mencionado (Hbzpr), así como dos ligantes azufrados, el ácido (bencimidazolil-2-sulfanil) acético (Hbza) y el ácido 4-(2'bencimidazolil)-3-tiobutanoico (Hbztb), dichos compuestos presentan una geometría octaédrica (tipo piano-stool) y la fórmula general: $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{N-O})(\text{Cl})]$; donde N-O se refiere al ligante derivado del bencimidazol sustituido en la posición dos.

1. Introducción

El imidazol (Figura 1), que es una molécula heterocíclica aromática; se encuentra formada por un anillo de cinco miembros con tres átomos de carbono y dos átomos de nitrógeno en la posición 1 y 3; estos átomos de nitrógeno son equivalentes porque poseen un par de electrones libres (correspondientes a cada nitrógeno) fuera del sistema aromático, dando como resultados un tautómero entre N(1)--H--N(3); estos electrones que se encuentran afuera del anillo le confieren al anillo imidazólico la posibilidad de formar

compuestos de coordinación con iones metálicos.[1,2,3]. Hoy en día se sabe que una de las propiedades más importantes que presentan los imidazoles (y sus derivados) es su actividad biológica, ya que forman parte esencial de diversas moléculas orgánicas y biomoléculas que participan en un sinnúmero de funciones a nivel bioquímico en los seres vivos. [4, 5, 6, 7]

Un ejemplo de lo anterior es el 1H-benzimidazol (bz), el cual es un anillo bicíclico en el que el benceno se ha fusionado a los carbonos 4 y 5 del imidazol, en las últimas décadas se han visto notables avances en el combate de parásitos y bacterias; se ha encontrado que los benzimidazoles tienen actividad antiinflamatoria, como inhibidores de la angiogénesis, antioxidante, antitumoral y antiviral. La introducción de los benzimidazoles ha tenido un fuerte impacto en el combate de importantes infecciones intestinales y sistémicas contra nematodos; dentro de los fármacos más importantes se encuentran el tiabendazol [8], el mebendazol [9], el albendazol [10], el flubendazol [11], y el carbendazim [12].

Recientemente en nuestro grupo de investigación se han logrado sintetizar compuestos de coordinación con derivados benzimidazólicos en la posición del carbono 2 [13, 14,] los cuales han demostrado tener actividad biológica tanto microbiana (*Escherichiacoli*; *Salmonella typhi*; *Staphylococcus aureus* y *Micrococcus luteus*) como citotóxica (HeLa (cervicouterino), PC3 (próstata), SKALU1 (pulmón) y HCT-15 (colon). En la figura 1 se muestran algunos de los ligantes benzimidazólicos así como un ejemplo de compuesto de coordinación que demostró tener buena actividad citotóxica, cabe destacar que la geometría tetraédrica así como la presencia de halógenos en la esfera de coordinación demostraron ser factores importantes en la actividad biológica de los complejos.

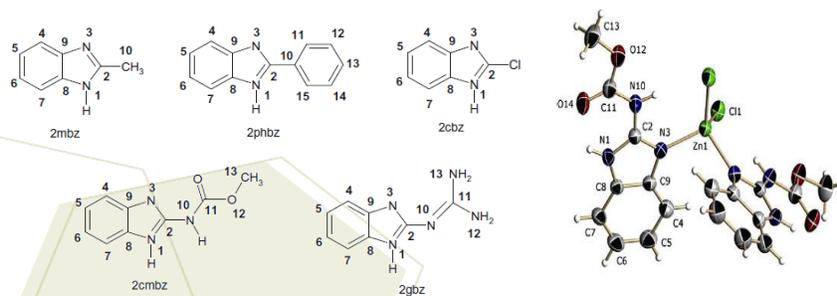
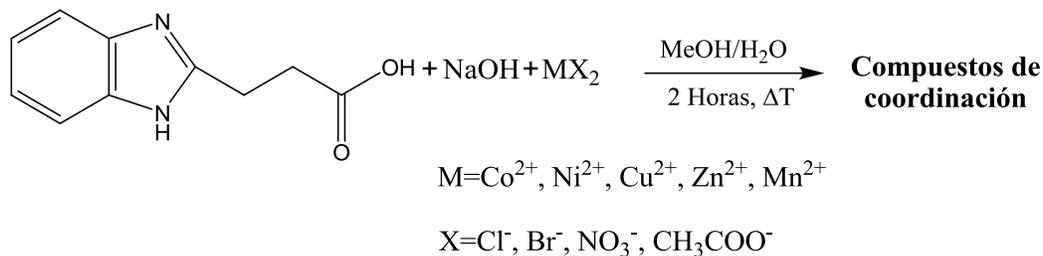


Figura 1. Ligantes benzimidazólicos sustituidos en la posición 2 (izquierda), compuesto de coordinación de zinc con el ligante 2-benzimidazolcarbamato (derecha).

2. Sección experimental

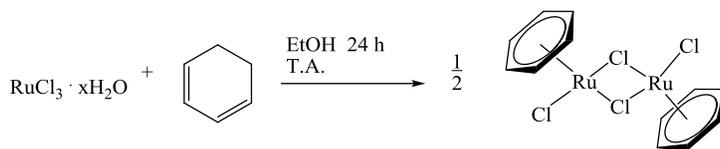
La síntesis de los compuestos de coordinación a partir de sales metálicas de la primera serie de transición se llevó a cabo por medio de la desprotonación in situ del Hbzpr; dicha desprotonación se realizó en medio acuoso con NaOH. En todos los casos se pesaron 1 mmol (0.04 g) disueltos en agua destilada, por separado se pesó 1 mmol (0.1922 g) de Hbzpr, este último se agregó a la disolución de NaOH y se agitó mientras se calentaba ligeramente hasta que se disolvió por completo el Hbzpr, la disolución final tenía un pH= 7; por

separado se pesó 1 mmol de la sal metálica y se disolvió en metanol; por último se mezcló la disolución de sal metálica con la disolución de ligante desprotonado, esta mezcla de reacción se calentó ligeramente con agitación durante dos horas. Dicha mezcla de reacción se dejó en evaporación lenta hasta obtener un precipitado o cristales, dichos productos se filtraron al vacío y se lavaron con metanol y agua destilada. En el esquema siguiente se ejemplifica la metodología realizada:

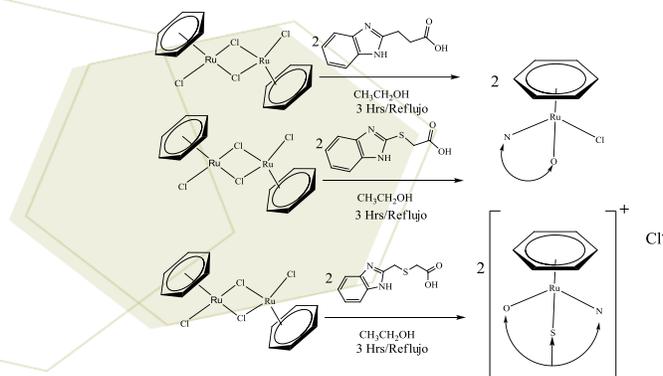


La síntesis de los compuestos de coordinación a partir de rutenio se realizó con una metodología en dos pasos, se partió de un precursor de rutenio $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ y los distintos ligantes carboxilados (Hbzpr, Hbzsa y Hbzbtb) en estequiometría 1:2 (M:L), el siguiente esquema muestra las reacciones llevadas a cabo en cada uno de los pasos:

Paso 1:



Paso 2:



3. Resultados y discusión

De las reacciones hechas con el ligante ácido 2-benzimidazolpropionico y sales metálicas de la primer serie de transición se obtuvieron distintos compuestos de coordinación tanto de tipo mononuclear como polinuclear. En la tabla 1 se mencionan los compuestos más relevantes obtenidos en este trabajo, así como su caracterización por espectroscopía infrarroja y ultravioleta-visible.

Tabla 1. Datos de espectroscopía infrarroja (cm⁻¹) y UV-Vis-NIR (reflectancia difusa en sólidos) (cm⁻¹) de los compuestos de coordinación obtenidos con el Hbzpr.

Compuesto	Bandas infrarrojo (cm ⁻¹)				Señales UV-Vis-NIR (cm ⁻¹)
	ν(N-H)	ν(C=C)	ν _{as} (COO)	ν _s (COO)	Transiciones d-d
Hbzpr	3160	1633	1547	1401	-----
bzpr	3174	1635	1567	1411	-----
1. [Co(bzpr)(μ-bzpr)] ₂ ·2H ₂ O	3185	----	1588	1416, 1372	ν ₂ = 8333, ν ₃ = 17963
2.- [Ni ₅ (bzpr) ₈ (OH) ₂].12H ₂ O	3181	1590	1563	1418, 1393	ν ₁ =24273, ν ₂ =14552, ν ₃ =8547
3.- [Ni ₅ (bzpr) ₆ (OH) ₃ (H ₂ O) ₂].12H ₂ O	3297	1624	1601	1456, 1396	ν ₁ =25089, ν ₂ =15088, ν ₃ =9717
4. [Cu(bzpr)(μ-OH)] ₂	3185	1619	1569	1453	ν ₁ = 14388
5. [Cu(bzpr)(μ-AcO)] ₂	3179	----	1561	1453, 1420	ν ₁ = 15147
6.- [Cu ₃ (bzpr) ₄ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂ ·4.5H ₂ O	3186	----	1573	1384	ν ₁ =15228 Hombro=12536
7. - [Cu ₄ (bzpr) ₄ (H ₂ O) ₂ O ₂](NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	3180	1598	1567	1453, 1407	ν ₁ =14522,
8.- [Zn(bzpr) ₂].H ₂ O	3179	1624	1593	1415, 1379	-----
9.- [Mn(bzpr) ₂].2H ₂ O	3178	----	1556	1404	-----
10.- [Zn(bzpr)(μ-Cl)] ₂ ·H ₂ O	3289	1623	1545	1454	-----

Cabe destacar que para los compuestos de coordinación: [Co(bzpr)(μ-bzpr)]₂·2H₂O, [Ni₅(bzpr)₈(OH)₂].12H₂O, [Cu₃(bzpr)₄(H₂O)₂](NO₃)₂·4.5H₂O y [Cu₄(bzpr)₄(H₂O)₂O₂](NO₃)₂·3H₂O se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos X por monocristal obteniendo las siguientes estructuras:

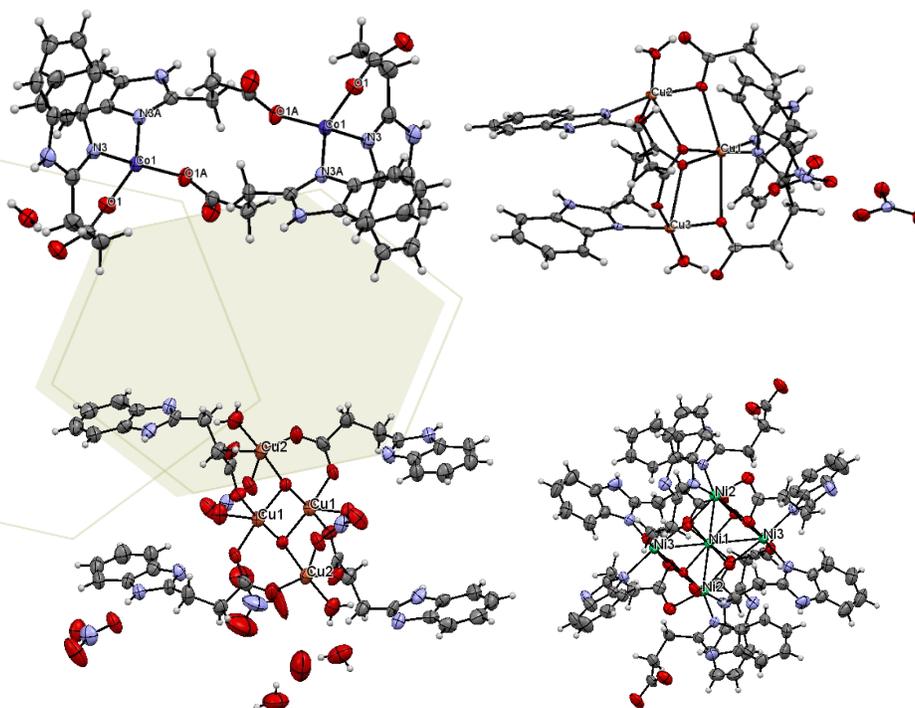


Figura 2. Estructuras cristalinas de los compuestos [Co(bzpr)(μ-bzpr)]₂·2H₂O (arriba-izquierda), [Cu₃(bzpr)₄(H₂O)₂](NO₃)₂·4.5H₂O (arriba-derecha), [Cu₄(bzpr)₄(H₂O)₂O₂](NO₃)₂·3H₂O (abajo-izquierda) y [Ni₅(bzpr)₈(OH)₂].12H₂O (abajo-derecha)

En el caso de los compuestos de rutenio se obtuvieron resultados satisfactorios para tres compuestos de coordinación:

$[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{bzpr})(\text{Cl})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{bza})(\text{Cl})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{bztb})(\text{Cl})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, los cuales fueron caracterizados por las técnicas de Espectroscopía Infrarroja, Espectroscopía UV-Vis-NIR, Análisis elemental y conductividad eléctrica. Los resultados más sobresalientes se encuentran en las siguientes tablas:

Tabla 2. Datos de espectroscopía infrarroja (cm^{-1}) de los compuestos de coordinación de rutenio obtenidos con los ligantes Hbzpr, Hbza y Hbztb.

Vibración (cm^{-1})	ν (N-H)	ν (C=C)	ν (C=N)	ν_{as} (COO)	ν_{s} (COO)	$\Delta\nu$	ν (C-S)	ν (C-N)
Hbzpr	3160	1633	1590	1547	1401	146	----	1276
Hbza	3112	1618	1574	1510	1457	53	741	1273
Hbztb	3104	1621	1585	1536	1446	90	755	1275
$[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{bzpr})(\text{Cl})]$	3061	1621	----	1551	1313	238	----	1274
$[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{bza})(\text{Cl})]$	3061	1619	1593	1501	1305	196	745	1276
$[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{bztb})\text{Cl}]$	3062	1614	1595	1535	1315	220	746	1278

Tabla 3. Datos de análisis elemental de los compuestos de coordinación de rutenio obtenidos con los ligantes Hbzpr, Hbza y Hbztb.

Compuestos	% C (Exp/calc)	% N (Exp/calc)	% H (Exp/calc)	% S (Exp/calc)
$[\text{Ru}(\eta^6\text{C}_6\text{H}_6)(\text{bzpr})(\text{Cl})]2\cdot\text{H}_2\text{O}$	43.50/43.70	6.61/6.40	3.25/4.35	-----
$[\text{Ru}(\eta^6\text{C}_6\text{H}_6)(\text{bza})(\text{Cl})]2\cdot\text{H}_2\text{O}$	38.73/39.34	7.90/6.12	2.61/3.74	8.20/7.00
$[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{bztb})\text{Cl}]3\cdot\text{H}_2\text{O}$	38.72/39.22	6.09/5.71	3.13/4.32	5.50/6.54

4. Conclusiones

La función bioquímica y fisiológica de los iones metálicos en los seres vivos es un asunto de gran importancia; por esta razón la química bioinorgánica trata de correlacionar la actividad biológica de un sistema inorgánico con sus características estructurales, electrónicas y químicas; por ende se realizó la síntesis de los compuestos de coordinación con las sales metálicas de la primera serie de transición, en el caso de los compuestos de rutenio en la literatura existe una amplia gama de compuestos que han demostrado tener una buena actividad citotóxica en distintas líneas celulares, con esto se puede concluir lo siguiente:

- Los compuestos sintetizados con ácido 2-bencimidazolpropionico (Hbzpr) y sales metálicas de la primera serie de transición presentan tres modos de coordinación: bidentada (quelato), tipo puente y bidentada por los oxígenos del grupo carboxilato, en los dos primeros casos los átomos donadores de

pares de electrones son el nitrógeno del anillo bencimidazolico y el oxígeno del grupo carboxilato, mientras que en el caso observado del compuesto $[\text{Cu}_4(\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se observa una coordinación bidentada por los oxígenos del grupo carboxilato.

- El ligante Hbzpr presenta una gran versatilidad en la formación de compuestos ya que con lo expuesto en este trabajo quedo demostrado que es factible la formación de compuestos mononucleares y polinucleares de distintos tipos.
- Para los compuestos de coordinación de rutenio a partir del precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ y los ligantes ácido (bencimidazolil-2-sulfanil) acético (Hbza) y el ácido 4-(2'bencimidazolil)-3-tiobutanóico (Hbzbtb) se propone una estructura de piano-stool y una geometría pseudo-octaédrica con modos de coordinación bidentada y tridentada de los ligantes utilizados respectivamente; esto con base en la evidencia encontrada a partir de las técnicas de espectroscopía infrarroja, análisis elemental y conductividad eléctrica.
- Cabe destacar que todos los compuestos sintetizados hasta al momento son estables a las condiciones ambientales.

5. Agradecimientos

Se agradece el financiamiento a los siguientes proyectos: DGAPA: IN22713 Y CONACyT: CB2012-178851.

Así también a CONACyT por el apoyo recibido: número de beca: 391800 y número de CVU: 387482

6. Referencias

- [1] Kurdziel K., Głowiak T., Jezierska J.; *Inorganic Chemistry Communications*, **2003**, 6, 459–461.
- [2] Premkumar T., Govindarajan S.; *Thermochimica Acta*, **2002**, 386, 35–42.
- [3] Montes-Ayala J., Escartín-Guzmán C., Castillo-Blum S.E., Rodríguez-Hernández E.O., Bernès S., Rosales-Hoz Ma.J., Barba-Behrens N.; *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2005**, 99, 1676–1684.
- [4] Głowiak T., Kurdziel K.; *Journal of Molecular Structure*, **2000**, 516, 1–5.
- [5] Castillo-Blum S. E., Barba-Behrens N.; *Coordination Chemistry Reviews*, **2000**, 196, 3-30
- [6] Drożdżewski P., Pawlak B., Głowiak T.; *Polyhedron*, **2002**, 21, 2819–2825.
- [7] Drożdżewski P., Pawlak B.; *Spectrochimica Acta Part A*, **2004**, 60, 1527–1532.
- [8] El-On. J., *Acta Trop.*, **2003**, 85, 243.
- [9] Casado N., Moreno M. J., Urrea-Paris M. A., Rodríguez-Caabeiro F., *Parasitol. Res.*, **2002**, 88, 153.
- [10] Yoshimura H., *Reprod. Toxicol.*, **2003**, 17, 377.
- [11] Kawalek J. C., Rew R. S., Heaver J., *Int. J. Parasitol.*, **1984**, 14, 173.
- [12] Meaney M., Allister J., McKinstry B., McLaughlin K., Brennan G. P., Forbes A. B., Fairweather I., *Parasitol. Res.*, **2007**, 100, 1091.
- [13] Lopez-Sandoval H., Londoño-Lemos M. E., Garza-Velasco R., Poblano-Melendez I., Granada-Macias P., Gracia-Mora I., Barba-Behrens N.; *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2008**, 102, 1267-1276
- [14] Sánchez-Guadarrama O., López-Sandoval H., Sánchez-Bartéz F., Gracia-Mora I., Höpfl H., Barba-Behrens N., *Journal of inorganic Biochemistry*, **2009**, 103, 1204-1213.



EXTENSOS DE QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

Estudio de la interacción entre derivados de azobenceno y éteres corona

Sánchez-Bulás, Tania; Cruz-Vásquez, Octavio; Campos, Myriam; Torres, Luis Alfonso;
Tiburcio, Jorge; Rojas Aguilar, Aarón

Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508,
Col. San Pedro Zacatenco, México D. F.; C.P. 07360.

e-mail: arojas@cinvestav.mx.

Resumen

El presente trabajo propone el estudio termoquímico sistemático de derivados del azobenceno y éteres corona, moléculas de interés en química supramolecular, utilizando técnicas como calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA), y con la finalidad de conocer las interacciones que se presentan en solución entre las especies en estudio, se hace uso de la calorimetría de titulación isotérmica (ITC). Los resultados en conjunto por DSC y TGA permitieron derivar la entalpía de sublimación, $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}_m$, que es una magnitud indispensable para derivar las entalpías de solvatación de las especies en solución. Por otro lado, los datos aportados por ITC nos revelan que la interacción de mayor magnitud se presenta en el sistema 18-corona-6:yoduro de 4-(fenilazo)anilinio.

1. Introducción

El reconocimiento molecular es fundamental en las interacciones intermoleculares que resultan entre una molécula anfitrión y otra llamada huésped. Es importante conocer la naturaleza y la magnitud de dichas interacciones para tener una mejor comprensión del complejo supramolecular formado. Un estudio termoquímico aporta datos importantes que pueden ser asociados a la estabilidad de las estructuras químicas y de los sistemas que se generan cuando huésped y anfitrión interactúan entre sí.

A partir del descubrimiento de los éteres corona en 1967 por Pedersen [1], se abrió un nuevo campo en el estudio de macrociclos al observarse su capacidad para formar complejos estables con diferentes sales y cationes, mediante interacciones ión-dipolo entre el catión y la carga negativa de los oxígenos que se encuentran ordenados simétricamente en la estructura del anillo.

Por otro lado, los azobencenos son un derivado del diazeno (HN=NH) en donde ambos hidrógenos son reemplazados por grupos fenilo [2] y se puede presentar en su conformación *cis* o *trans*. La isomerización *trans* \rightarrow *cis* ocurre mediante irradiación con luz UV-Vis y este proceso es reversible a partir de radiación o térmicamente. La propiedad de los azobencenos de ser fotosensibles ha sido utilizada en el estudio de una variedad de polímeros, materiales con superficie modificada, proteínas, máquinas moleculares, dispositivos holográficos y como quelantes de iones metálicos [3].

En 1978 Izatt y colaboradores reportaron el estudio de la asociación para el 18-corona-6 con cationes arenadiazonio y anilinio, encontrando que los factores electrónicos y estéricos son determinantes para que se lleve a cabo la asociación [4]. También, propusieron que la interacción entre el ión anilinio y el

18-corona-6 se realiza de forma tripodal vía enlaces de hidrógeno. El descubrimiento de dicha asociación dio origen a nuevas áreas de estudio en la química supramolecular.

En conjunto, los derivados de azobenceno y éteres corona son la base de sistemas supramoleculares de interés y aunque existen algunos estudios previamente reportados donde se determinan algunos parámetros termodinámicos tanto para el azobenceno [5] y algunos éteres corona [6-9], no se ha desarrollado un estudio termoquímico sistemático de éstos compuestos que permita profundizar en el conocimiento de sus características energéticas. De mayor interés es el indagar sobre la estabilidad en disolución de los complejos de asociación que se logren formar entre diferentes éteres corona y derivados de azobenceno, con la posibilidad de aprovechar la fotosensibilidad de éstos últimos.

2. Sección experimental

Los compuestos utilizados son productos comerciales de la marca Sigma-Aldrich. En la mayoría de los casos la pureza comercial no resultaba óptima para el estudio termoquímico, por lo que se procedió a una purificación utilizando la técnica de sublimación y/o recristalización hasta alcanzar una pureza adecuada para este trabajo.

Para la determinación de la pureza, y de los parámetros de fusión T_{fus} y $\Delta_{fus}H_m^\circ$, de los compuestos en estudio se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC7 de la marca Perkin-Elmer que trabaja bajo el principio de compensación de potencia y balance de temperatura. Dicho equipo permite la obtención de una curva calorimétrica en donde el área bajo la curva y el perfil de ésta permite la determinación de la pureza, temperatura y entalpía de fusión.

El estudio de los complejos de asociación entre éteres corona y derivados de azobenceno se realiza utilizando un Nano ITC de la marca TA Instruments. El equipo muestra la serie de curvas de flujo de calor generadas a partir de una serie de inyecciones secuenciales de un titulante en una celda que contiene un titulado, dichas curvas son integradas y normalizadas en concentración para generar una isoterma de asociación. Ajustando dicha isoterma a un modelo apropiado (sitios de asociación independientes, sitios de asociación secuenciales, etc.) podemos obtener los valores de la estequiometría de la asociación n , la constante de asociación K_a y la entalpía de asociación ΔH_a para uno o más sitios [10].

3. Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra los resultados derivados de los experimentos realizados con los derivados de azobenceno. Como se puede observar en dicha tabla la tendencia general es que el azobenceno es quien posee el valor más pequeño tanto de entalpía de vaporización, $\Delta_{vap}H_m^\circ$, como de entalpía de sublimación, $\Delta_{sub}H_m^\circ$. Sin embargo, en el caso de el 4-aminoazobenceno y 4-(dimetilamino)azobenceno el valor de $\Delta_{sub}H_m^\circ$ incrementa en comparación con la estructura del azobenceno. Pero en el caso *N,N'*-dimetil-4,4'-azodianilina el incremento de $\Delta_{sub}H_m^\circ$ es aún mayor en comparación con el azobenceno. Los resultados observados nos hacen pensar que es debido a la presencia de grupos electrodonadores que la cohesión del estado sólido se incrementa viéndose reflejado a su vez en un incremento de los valores de entalpía de sublimación.

Tabla 1. Datos termoquímicos de los derivados de azobenceno.

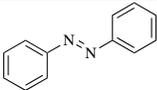
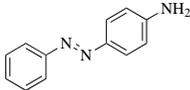
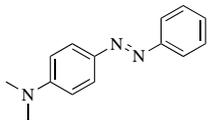
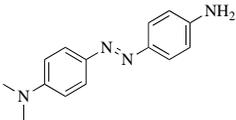
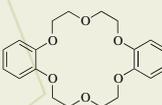
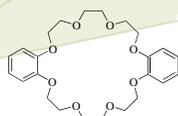
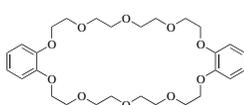
Nombre	Estructura	$\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ/$ (kJ·mol ⁻¹)
Azobenceno		65.9 ± 0.4	88.3 ± 0.6
4-amino Azobenceno		85.1 ± 1.5	109.2 ± 1.6
4-(dimetilamino) Azobenceno		82.9 ± 0.3	107.1 ± 0.2
N,N'-dimetil- 4,4'-azodianilina		102.4 ± 1.0	134.9 ± 1.2

Tabla 2. Datos termoquímicos de los éteres corona.

Nombre	Estructura	$\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ/$ (kJ·mol ⁻¹)
18-corona-6		98.2 ± 3.0	139.7 ± 3.6
Dibenzo-18- corona-6		154.1 ± 3.0	190.6 ± 3.6
Dibenzo-24- corona-8		190.4 ± 3.0	232.9 ± 3.6
Dibenzo-30- corona-10		186.9 ± 3.9	255.7 ± 5.3

En el caso de los éteres corona la Tabla 2 muestra los valores de $\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ$ y $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ$ derivados a partir de los experimentos realizados para dichos compuestos. Se observa que el 18-corona-6 es quien presenta el valor de $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ$ más pequeño en comparación con el resto de los compuestos presentados en la

tabla. Si la entalpía de sublimación del 18-corona-6 es dividido entre 6 que es el número de grupos éter en la molécula, se obtiene un valor de $23.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ que puede ser asociado a la aportación energética de cada grupo a la entalpía de cambio de fase. La misma contribución es confirmada cuando se comparan las entalpías de sublimación entre el dibenzo-18-corona-6 y el dibenzo-24-corona-8, obteniendo una diferencia de $42.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. El análisis de los datos cristalográficos de los éteres corona en estudio deja ver que cada oxígeno perteneciente a los grupos éter posee en promedio 3 enlaces de hidrógenos, así que tomando en cuenta los valores previamente analizados es posible deducir que en promedio, cada enlace de hidrógeno posee una valor energético cercano a $8.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ lo cual enlaces de hidrógeno débiles. Por otro lado, si se compara la entalpía de sublimación entre el 18-corona-6 y el dibenzo-18-corona-6 se obtiene una diferencia de $50.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ la cual puede ser directamente atribuida a la presencia de los dos grupos aromáticos presentes en el dibenzo-18-corona-6.

En lo que concierne al estudio de la interacción en solución entre los derivados del azobenceno y los éteres corona, a través de los experimentos de titulación isotérmica, como primer paso se procedió a la protonación del 4-aminoazobenceno tal como se muestra en la Figura 1, basándonos en los reportes previos sobre la existencia de interacción entre el ión amonio y éteres corona [4].

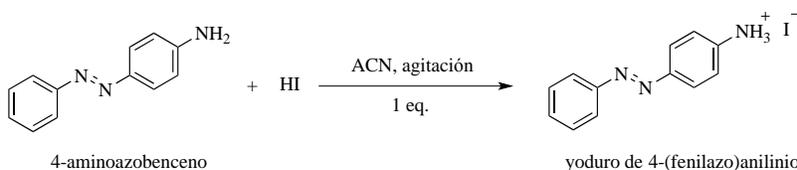


Figura 1. Protonación del yoduro de 4-(fenilazo)anilinio.

Una vez obtenido yoduro de 4-(fenilazo)anilinio, éste se utilizó para realizar una serie de experimentos de titulación mediante ITC con diferentes éteres corona. Para dichos experimentos, se prepararon soluciones 5 mM de éter corona que fue utilizado como titulante y 0.85 mM de yoduro de 4-(fenilazo)anilinio utilizado como titulado. Todas las soluciones fueron preparadas con MeOH grado HPLC verificando que no hubiera precipitación de los compuestos después de la preparación de las soluciones.

Los datos obtenidos en esta serie de experimentos nos muestran que sí existe una interacción efectiva entre 18-corona-6, dicitlohexano-18-corona-6 y benzo-18-corona-6 con el yoduro de 4-(fenilazo)anilinio. Los valores de K_a , $\Delta_a H$ y $\Delta_a G$ nos hacen notar que el complejo de asociación más estable es el que se forma con el 18-corona-6, debido a que el ión amonio del derivado del azobenceno tiene la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno con los oxígenos del éter corona favorecidos por la geometría que poseen ambos compuestos. En el caso del complejo formado con el dicitlohexano-18-corona-6 la situación no es muy diferente y la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno se mantiene. Por otro lado, el complejo formado con el benzo-18-corona-6 presenta una menor estabilidad comparado con los anteriores donde la diferencia radica en la presencia de un anillo bencénico. Lo anterior se repite en los experimentos de titulación con el dibenzo-18-corona-6 el cual posee dos anillos bencénicos y donde no se presente asociación alguna.

4. Conclusiones

Se ha verificado a través de los valores de entalpía de sublimación para los derivados de azobenceno que los grupos electrodonadores (grupos aminos) tienen un efecto importante en las interacciones intermoleculares que se presentan en el estado sólido para éstos compuestos. En el caso de éteres corona, y considerando el mismo parámetro se ha podido cuantificar la aportación energética que tienen tanto los anillos aromáticos como los grupos éter a las diferentes estructuras de los éteres corona. Los parámetros termodinámicos obtenidos para la formación de los complejos de asociación entre el 4-aminoazobenceno protonado y el 18-corona-6, dicitclohexil-18-corona-6 y benzo-18-corona-6 respectivamente, muestran que los anillos aromáticos no promueven la estabilidad de los complejos. No obstante, es necesario continuar con un estudio termoquímico más completo, particularmente en solución, que nos ayudarán a tener una mejor comprensión de la relación energía-estructura para los compuestos en estudio y su potencial aplicación en la generación de sistemas supramoleculares.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Conacyt el apoyo económico a los proyectos 104299 y 128411. T.S.B. y O.C.V. agradecen al Conacyt sus correspondientes becas de doctorado 487639 y 266192.

6. Referencias

- [1] Pedersen, C.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 7017-7036.
- [2] Hartley, G.S. *Nature*, **1937**, *281*, 281-282.
- [3] Dhammika-Bandara, H.M.; Burdette, S.C. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1809-1825.
- [4] Izatt, R.M.; Lamb, J.D.; Rossiter, B.E.; Izatt, N.E.; Christensen, J.J. *J. Chem. Soc.; Chem. Comm.*, **1978**, 386-387.
- [5] Cingonali, A.; Berchiesi, G. *J. Thermal Anal.*, **1974**, *6*, 87-90.
- [6] Solov'ev, V. P.; Govorkova, L.V.; Raevskii, O.A. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science. (Engl. Transl.)*, **1986**, *35*, 632-633.
- [7] Vasiel'ev, V.P.; Borodin, V.A.; Kopnyshev, S.B. *Russian Journal of Physical Chemistry*, **1922**, *66*, 1104-1107.
- [8] Bianchi, A.; Giusti, J.; Paoletti, P. *Thermochimica Acta*, **1985**, *90*, 109-114.
- [9] Ren, F.; Yang, X.Y.; Gao, S.; Ren, D.H. *Thermochimica Acta*, **2001**, *375*, 85-91.
- [10] Grosseohme, N.E.; Spuches, A.M.; Wilcox, D.E. *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2010**, *15*, 1183-1191.



EXTENSOS DE CATÁLISIS

Nanopartículas de paladio estabilizadas por alcaloides en glicerol: diseño de materiales catalíticos respetuosos con el medio ambiente

Reina, Antonio¹; Martin, Erika²; Teuma, Emmanuelle¹; Gómez, Montserrat¹

¹ Université de Toulouse 3 – Paul Sabatier, Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée UMR CNRS 5069, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France

² Depto. de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, 04510, D.F., México
e-mail: reina@chimie.ups-tlse.fr

Resumen

Las nanopartículas metálicas (MNPs) se han convertido en el centro de atención de la comunidad científica debido a sus propiedades y a sus múltiples aplicaciones en microelectrónica, materiales y catálisis entre muchas otras. Recientemente, ha surgido el concepto de “nanocatálisis”, combinación de catálisis coloidal y catálisis basada en la ingeniería de nano-objetos, presentando superficies definidas y control de la composición química en la superficie. Con la finalidad de estabilizar MNPs en disolución, la naturaleza de los ligandos y del disolvente juega un rol esencial para evitar tanto la aglomeración como la lixiviación. El empleo de disolventes orgánicos volátiles (VOCs) conlleva la difícil separación de los productos de la fase catalítica, así como el impacto ambiental. Por su parte, el glicerol, que proviene de la biomasa y se obtiene en grandes cantidades como subproducto en la producción de biodiesel, permite inmovilizar el catalizador, facilitando la extracción de los compuestos orgánicos [1,2]. Nuestro grupo de investigación ha estabilizado PdNPs en glicerol utilizando fosfinas como TPPTS (sal trisódica de tris-(3-sulfofenil)-fosfina) y derivados de PTA (1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano) como estabilizantes, obteniendo resultados destacables para un amplio panel de reacciones (hidrogenación, acoplamiento C-C y C-X...), con rendimientos elevados (>90%) y compuestos orgánicos libres de metal [3,4]. Con el objetivo de emplear ligandos procedentes de la biomasa, sustituir las fosfinas y abordar procesos enantioselectivos, se utilizaron alcaloides de tipo cincona como estabilizantes (cinconidina CD, cinconina CN, quinidina QD y quinina QN) para los cuales se obtuvieron partículas pequeñas (entre 0.8 y 2nm) y bien dispersas. La reactividad de estos nanomateriales en procesos de hidrogenación ha resultado ser similar a la observada para PdNPs estabilizadas con fosfinas. En este trabajo presentaremos la síntesis y caracterización (RMN, IR, TEM, XRD) de PdNPs estabilizadas con TPPTS y alcaloides en glicerol y algunos resultados en aplicaciones catalíticas.

1. Introducción

Desde hace poco más de tres décadas, las nanopartículas metálicas, incluidos los óxidos metálicos, han generado un enorme interés entre toda la comunidad científica por su tamaño y configuración electrónica que les otorga asombrosas propiedades para una gran variedad de procesos. En particular las MNPs se han utilizado durante mucho tiempo en catálisis heterogénea, dando lugar a importantes aplicaciones industriales, entre las cuales destaca su uso para el refinamiento del petróleo [5]. La nanocatálisis puede combinar las ventajas de la catálisis homogénea y heterogénea ya que permite conservar la reactividad molecular y en superficie, confiriéndole a los sistemas una versatilidad inigualable.

Además de los disolventes orgánicos comunes, los líquidos iónicos (LI) han demostrado su capacidad para estabilizar sistemas coloidales, en particular aquellos LI basados en derivados de imidazolio [6]. Debido a su costo elevado y a su controvertido impacto ambiental, nos encontramos en la necesidad de

buscar disolventes más amigables con el medio ambiente. En este contexto, el glicerol representa una elegante alternativa debido a sus atractivas propiedades y a que proviene de la biomasa como deshecho en la producción de Biodiesel. El glicerol se caracteriza por su presión de vapor despreciable, gran capacidad para solubilizar una amplia variedad de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos y baja miscibilidad con otros disolventes, además de su bajo costo [1-2]. Sin embargo, a diferencia de los líquidos iónicos, en glicerol el uso de estabilizantes es necesario para evitar la aglomeración de las nanopartículas. Estos estabilizantes pueden ser polímeros, surfactantes o ligandos. Las monofosfinas solubles en glicerol como TPPTS y los derivados de PTA han demostrado su valía para estabilizar PdNPs en dicho medio [3,7]. Sin embargo debido al alto costo y toxicidad de los ligandos fosforados y buscando también procesos enantioselectivos, hemos decidido usar ligandos ópticamente puros provenientes de la biomasa tal como los alcaloides de tipo cincona [8].

2. Sección experimental

Aspectos generales: El glicerol fue tratado a 80 °C bajo presión reducida durante 18h previo a su uso. Todas las reacciones catalíticas se llevaron a cabo utilizando técnicas Schlenk estándar bajo atmósfera inerte. Se utilizó un espectrómetro Bruker Avance 300 a 293 K para la adquisición de espectros de RMN (299.7 MHz para RMN ¹H, 75.5 MHz para RMN ¹³C y 121 MHz para RMN ³¹P). Los análisis por cromatografía de gases se llevaron a cabo en un instrumento GC Perkin Elmer Clarus 500 con detector de ionización de flama, utilizando una columna SGE BPX5 con una composición de 5% de fenilmetilsiloxano. Los espectro de IR se obtuvieron en el intervalo entre 4000 y 400 cm⁻¹ en un instrumento Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR. Las imágenes TEM se obtuvieron en un microscopio de transmisión electrónica JEOL JEM 1400 y las imágenes de alta resolución HR-TEM en un microscopio JEOL JEM 2100F a 200 kV equipado con un analizador X PGT (detección de elementos ligeros, 135 eV de resolución).

Síntesis de nanopartículas de paladio en glicerol: 0.05 mmol de precursor de paladio (Pd(OAc)₂; [PdCl₂(cod)] cod = 1,5.ciclooctadieno; [Pd(ma)(nbd)] ma = anhídrido maleico, nbd = norbornadieno y [Pd₂dba₃] dba = dibencilidenacetona) y 0.05 mmol de ligando (TPPTS, Cinconidina (CD), Cinconina (CN), Quinidina (QD) y Quinina (QN)) se disolvieron en 5 mL de glicerol y la mezcla se agitó a temperatura ambiente en una botella Fisher-Porter bajo argón. A continuación, el sistema se presurizó con 3 bar de hidrógeno a 80 °C durante 18 h, obteniéndose una disolución coloidal negra.

3. Resultados y discusión.

Tras la correspondiente optimización de diferentes parámetros (concentración, relación Pd/estabilizante, temperatura), se obtuvieron NP pequeñas, de alrededor de 2 nm, bien dispersas en glicerol, utilizando TPPTS y diferentes alcaloides como estabilizantes (Fig. 1). La caracterización completa se hizo por análisis elemental, IR, HR-TEM, EDX y XRD.

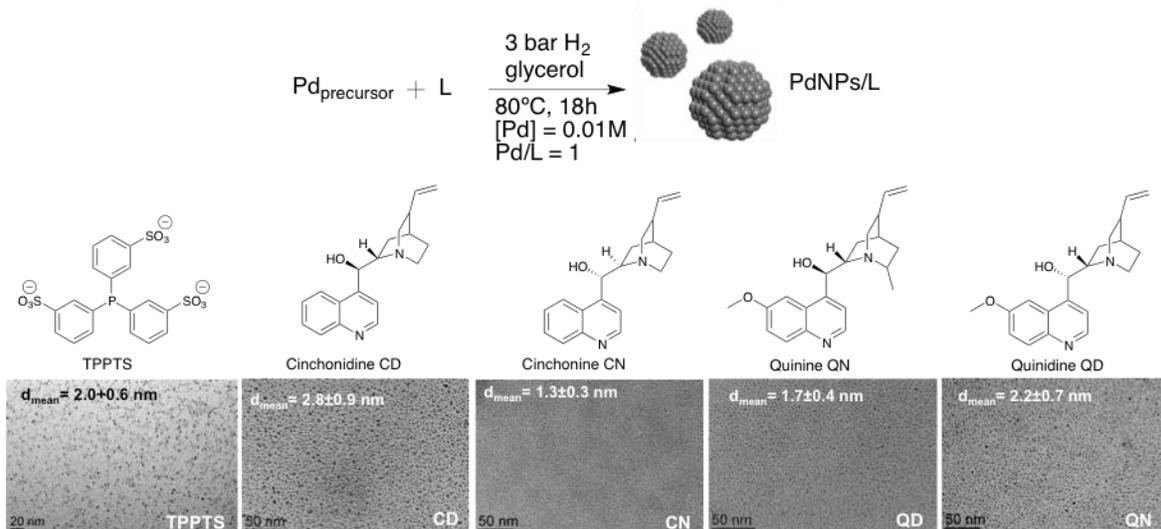


Figura 1. Síntesis de PdNPs en glicerol (arriba), estructura de los estabilizantes (en medio) e imágenes TEM de PdNPs estabilizadas en glicerol con TPPTS, cinconidina, cinconina, quinidina y quinina.

El seguimiento de la síntesis de PdNPs/TPPTS por RMN ^{31}P demostró que bajo las condiciones sintéticas no hay modificación alguna del ligando. Además, un estudio sencillo de labilidad, también seguido por RMN ^{31}P , demostró que la cinconidina, que se coordina a la superficie metálica por interacción π , es un ligando más robusto que la TPPTS que se coordina por interacción dadora σ a través del átomo de fósforo.

Al utilizar el sistema catalítico estabilizado por TPPTS en reacciones de acoplamiento C-C de tipo Heck, Suzuki y Sonogashira se obtuvieron excelentes conversiones y quimio-selectividades, aislando los productos en rendimientos elevados (> 90%) para diferentes sustratos, incluyendo aquellos con grupos funcionales amina y alcohol. Además, se han sintetizado una gran variedad de compuestos mediante acoplamiento C-heteroátomo (C-N, C-S, C-P). Por su parte, los sistemas estabilizados por alcaloides fueron eficientes para este tipo de transformaciones, pero con actividades inferiores respecto al sistema PdNPs/TPPTS. Sin embargo, los sistemas PdNPs/alcaloide mostraron una excelente actividad, incluso superando la observada con el sistema PdNPs/TPPTS, en procesos de hidrogenación (C=C, C \equiv C, NO $_2$) y deshalogenación de sustratos bromados y clorados (Fig 2.). Hasta el momento, no se ha logrado obtener excesos enantioméricos para la hidrogenación de sustratos proquirales.

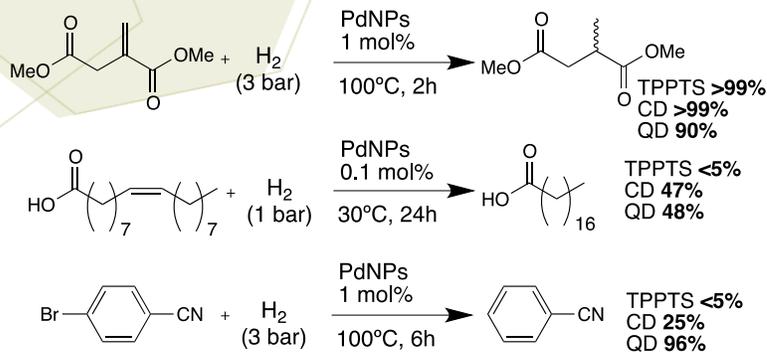


Figura 2. Reacciones de hidrogenación y deshalogenación con PdNPs estabilizadas por TPPTS, cinconidina y quinidina.

Los sistemas catalíticos en glicerol son particularmente interesantes ya que la fase catalítica puede ser reutilizada al menos diez veces sin pérdida de actividad ni selectividad (Fig. 3), siendo el contenido de paladio en los productos aislados inferior a 0.01 ppm (análisis por ICP-MS).

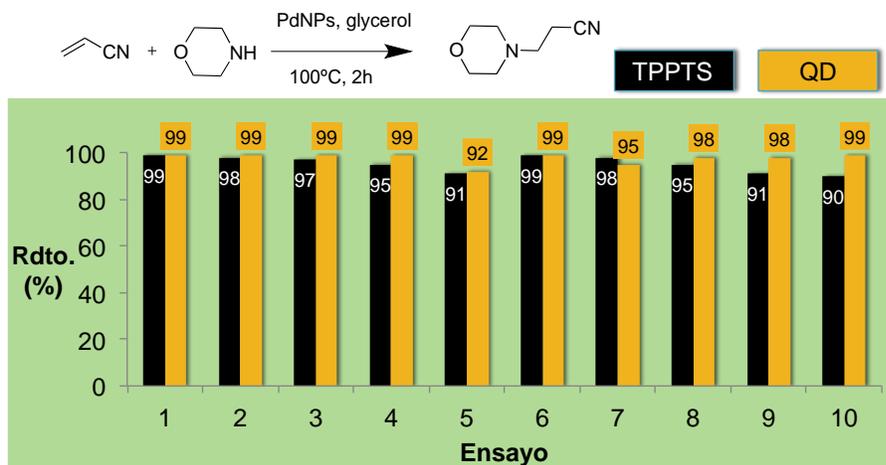


Figura 3. Reciclaje de la fase catalítica para la reacción de acoplamiento cruzado C-N entre acrilonitrilo y morfolina catalizada por PdNPs estabilizadas por TPPTS y quinidina.

El comportamiento dual de los sistemas catalíticos basados en nanopartículas metálicas (reactividad molecular y de superficie, según las condiciones de reacción) nos permitió abordar la síntesis de heterociclos vía procesos multi-etapa empleando metodologías “one-pot”. Los compuestos heterocíclicos se encuentran en una gran variedad de productos naturales. Estos procesos pueden incluir reacciones tándem de carbonilación/ciclización, para la síntesis de ftalimidias, acoplamiento/ciclización o incluso ambos procesos de forma secuencial para la síntesis de bis(heterociclos), incluyendo etapas de hidrogenación, todas ellas catalizadas por paladio. Cabe resaltar los altos rendimientos aislados obtenidos para los diferentes productos (Fig. 4).

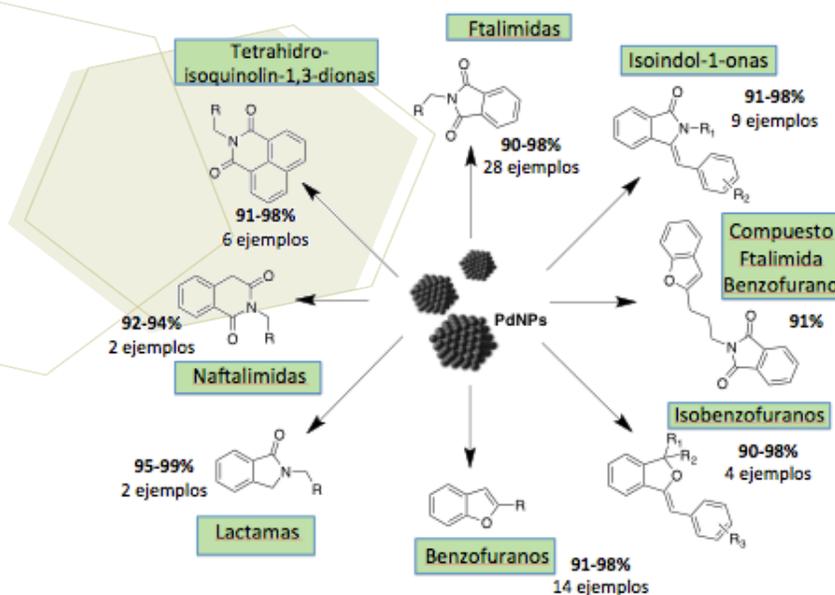


Figura 4. Síntesis de heterociclos catalizadas por PdNPs/TPPTS vía procesos multi-etapa utilizando metodologías “one-pot”.

4. Conclusiones

En esta investigación se ha logrado estabilizar e inmovilizar nanopartículas de paladio en glicerol que demostraron ser muy activas en reacciones de acoplamiento C-C y C-heteroátomo e hidrogenación, así como en la síntesis de heterociclos vía procesos multi-etapa de tipo “one-pot”. Los sistemas catalíticos basados en PdNPs estabilizadas por alcaloides de la familia cincona provenientes de la biomasa, en medio glicerol, resultaron en particular apropiados para procesos de hidrogenación y deshalogenación. Este comportamiento puede estar relacionado con la robustez (no-labilidad) de estos ligandos en la superficie metálica, lo que impide la desorción de paladio y en consecuencia los sistemas PdNPs/alcaloide favorecen la reactividad superficial. Además los diferentes sistemas catalíticos pudieron ser reciclados al menos diez veces sin pérdida de actividad.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al CNRS, a la Universidad de Toulouse 3 – Paul Sabatier y a French-Mexicain International Laboratory (LIA) LCMCMC por el soporte económico. A.R. agradece a Conacyt por el financiamiento de la beca doctoral.

6. Referencias

- [1] Chahdoura, F., Favier, I., Gómez, M. *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 10884-10893
- [2] Díaz-Álvarez, A.E., Francos, J., Lastra-Barreira, B., Crochet, P., Cadierno, V. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 6208-6227.
- [3] Chahdoura, F., Pradel, C., Gómez, M. *Adv. Synth. Catal.*, **2013**, *355*, 3648-3660.
- [4] Chahdoura F., Mallet-Ladeira, S., Gómez, M. *Org. Chem. Front.*, **2015**, *2*, 312-318.
- [5] Bell, A. T., *Science* **2003**, *299*, 1688-1691; b) Scott, S. L., Crudden, C. M., Jones, C. W., **2003**, *Nanostructured catalysts*, Kluwer Academics/Plenum Publishers, New York, USA; Zhou, B., Hermans, S., Somorjai, G., **2004**, *Nanotechnology in catalysis*, Kluwer Academics/Plenum Publishers, New York, USA.
- [6] a) Favier, I., Madec, D., Gómez, M., in *Metallic nanoparticles in ionic liquids. Applications in catalysis*, chapter 5 in *Nanomaterials in catalysis* (Eds. K. Philippot, P. Serp), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, **2013**, pp. 203-249; b) Dupont, J., Scholten, J. D., *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780-1804; c) Olivier-Bourbigou, H. Magna, L., Morvan, D., *Appl. Catal., A* **2010**, *373*, 1-56; d) Antonietti, M., Kuang, D., Smarsly, B., Zhou, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4988-4992.
- [7] Chahdoura, F., Favier, I., Pradel, C., Mallet-Ladeira, S., Gómez, M., *Catal. Commun.*, **2015**, *63*, 47-51
- [8] Zuo, X., Liu, H., Guo, D., Yang, X., *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 7787-7804.

Complejos de iridio con ligantes nitrogenados y su aplicación en catálisis por transferencia de hidrógeno

Ibarra-Vázquez, María Fernanda¹; Villagómez-Vega, Lidia E.¹; Velázquez-Ordóñez, Celso²; Manríquez-González, Ricardo³; Alvarado-Rodríguez, José Guadalupe⁴; Cortes-Llamas, Sara A.¹; Rangel-Salas, Irma Idalia¹

¹Dpto. Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421 Olímpica, 44330, Guadalajara, Jalisco, México.

²Dpto. de Ciencias Naturales y Exactas, CUValles, Universidad de Guadalajara, Carr. Guadalajara- Ameca Km.45.5, 46600, Ameca, Jalisco, México.

³Dpto. de Madera, Celulosa y Papel, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Km 15.5, Autopista Guadalajara- Nogales, Predio las Agujas, 45020, Zapopan, Jal., México.

⁴Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Universitaria, km 4.5 Carretera Pachuca-Tulancingo, 42184, Pachuca, Hgo., México.

e-mail: iirangel@yahoo.com.mx; fernanda.ibarra.vazquez@gmail.com

Resumen

Existe una gran variedad de ligantes utilizados exitosamente para la formación de complejos organometálicos con metales de transición, entre los más comunes se encuentran los carbenos *N*-heterocíclicos (NHCs) y algunos triazenuros, muchos de los complejos reportados principalmente con metales como el iridio, rodio y rutenio son estables al aire y han sido utilizados para llevar a cabo reacciones de hidrogenación, el cual es uno de los métodos más eficaces para la reducción de dobles enlaces del tipo: C=C, C=O y C=N de una gama de sustratos muy grande[1-3]. En este trabajo se presenta un estudio comparativo de cuatro complejos triazenuro y tres complejos carbenos NHCs de iridio, los cuales se han utilizado como promotores catalíticos en reacciones de hidrogenación por transferencia, siendo la principal finalidad generar alcoholes a partir de cetonas. Por medio de los análisis realizados por RMN-¹H y CG/EM se han obtenido resultados alentadores, principalmente para la reducción de dos sustratos: ciclohexanona y acetofenona.

1. Introducción

El uso de hidrógeno diatómico en reacciones de hidrogenación presenta desventajas debido a la inversión que se requiere en equipos, el uso de altas presiones y el riesgo de explosión; por tanto, otras rutas se han considerado principalmente para la hidrogenación de alquenos y cetonas. Para cetonas y ésteres existen una variedad de reducciones estequiométricas disponibles, pero el uso de reactivos como hidruros de boro y aluminio a gran escala no es conveniente. Otro método, en particular para la preparación de alcoholes a partir de cetonas implica la transferencia de hidrógeno a partir de un donante de hidrógeno, el ejemplo clásico es la reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley aplicado comercialmente, que utiliza cantidades estequiométricas de Al(OiPr)₃ para producir acetona y los alcóxidos de los alcoholes deseados[4].

En la versión catalítica de esta reacción, el empleo de complejos de iridio, rodio y rutenio que contienen ligantes dinitrógeno se conoce desde hace muchos años y se reportan actividades muy altas (turnover number, TON, por encima de un millón) [5].

Los complejos de iridio se encuentran entre los más importantes para catalizar las reacciones de

transferencia de hidrógeno, recientemente catalizadores de iridio han demostrado ser útiles para la activación de alcoholes por la eliminación temporal del átomo de hidrógeno [6].

En particular, se ha centrado gran interés en el uso de complejos carbenos NHCs de iridio como catalizadores activos, en donde el estado de oxidación del centro metálico en los complejos puede ser de Ir(I) o Ir(III), sin embargo, los complejos de iridio con ligantes no carbénicos también son eficaces catalizadores [7].

2. Sección experimental

Los espectros de RMN de ^1H , fueron obtenidos en los equipos: Jeol 600 MHz (Modelo: ECA600) para análisis de muestras líquidas y sólidas además en el espectrómetro VARIAN GEMINI 2000 de 200 MHz para la obtención de algunos espectros de RMN de ^1H . La caracterización por cromatografía de gases/masas se llevó a cabo en un equipo Shimadzu QP2010 Ultra, Columna SHRXI-5MS, 30 m, diámetro interno 250 μm , espesor de partícula 0.25 μm , Polaridad: poco polar, Flujo: 26 mL/min, gas de arrastre, portador o de acarreo: Helio. Las reacciones de catálisis por transferencia de hidrógeno se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno utilizando la técnica Schlenk.

2.1 Síntesis de complejos triazenuro 1-4

Para la síntesis de los ligantes se utilizó el método de adición reversible de aminas a sales de diazonio, los procedimientos se siguieron como anteriormente fueron reportados [8-11].

La síntesis de complejos se llevó a cabo por medio de la reacción de sustitución de ligante y la ruptura del dímero $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ (Figura 1), utilizando Et_3N para la formación del triazenuro. Los complejos sintetizados fueron cristalizados en acetonitrilo.

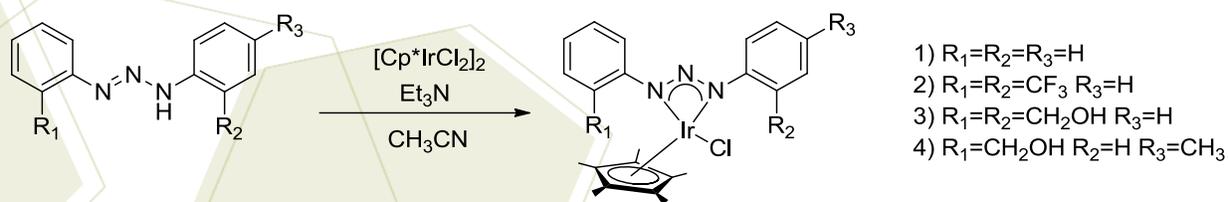


Figura 1. Síntesis de complejos 1-4.

2.2 Síntesis de complejos carbenos NHCs 5-7

Se sintetizaron los ligantes por medio de una reacción de adición nucleofílica del imidazol al epóxido para su apertura y la formación del grupo hidroxilo como producto siguiendo algunos procedimientos anteriormente reportados [12], en cuanto a la síntesis de complejos se procedió por la desprotonación de los ligantes por medio de NaH para enseguida adicionar el precursor de iridio $[\text{IrCp}^*(\text{O}-i\text{Pr})_2]_2$ sintetizado *in situ* (Figura 2).

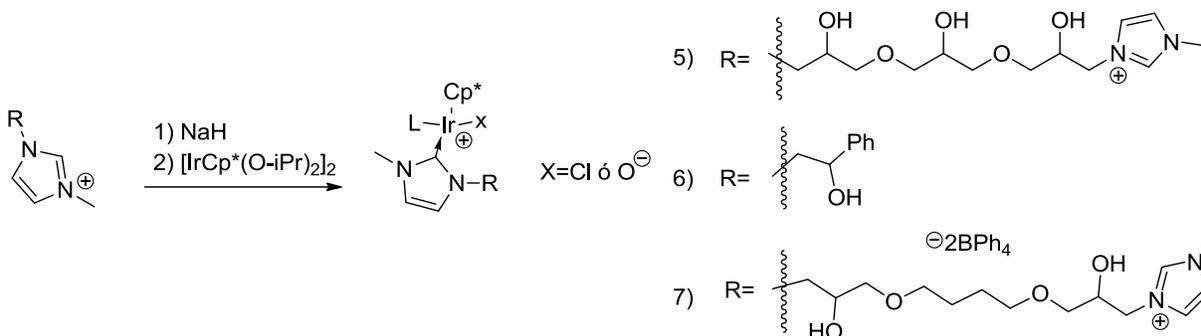


Figura 2. Síntesis de complejos 5-7.

2.3 Experimentación típica de catálisis

Se optó por llevar a cabo las reacciones bajo condiciones similares a las reportadas para procesos semejantes, bajo atmósfera inerte, se adiciona 2 mmol de sustrato en 8 mL de isopropanol, se lleva a 80 °C y se adiciona KOH (0.2 mmol) y el catalizador correspondiente (0.02mmol) [13]. Se dio seguimiento por medio de RMN-¹H y CG/EM. En el caso de los complejos 5-7 la síntesis de los catalizadores activos se hizo *in situ* siguiendo el procedimiento reportado por Yves Chauvin y colaboradores [14].

3. Resultados y discusión

Los resultados de las reacciones catalíticas fueron alentadores, los complejos con ligantes triazenuro mostraron mejores porcentajes de conversión que los sintetizados con carbenos NHCs, los porcentajes de conversión y los valores de TON y TOF se muestran en las Tablas 1 y 2.

En el caso de los complejos 2 y 5 se observó una alta actividad desde la primera hora de reacción para la reducción de ciclohexanona, sin embargo al pasar el tiempo el porcentaje disminuye (Figura 3), probablemente debido a la descomposición de los complejos, actualmente se realizan pruebas de reacción a tiempos más cortos con la finalidad de determinar la máxima conversión lograda por estos complejos.

Tabla 1. Porcentajes de producto/ reactivo obtenidos a diferentes tiempos en el proceso catalítico determinados por integración de señales de RMN-¹H.

Complejo	Tiempo de reacción (h)	Temperatura (°C)	Acetofenona (%)	1-Feniletanol (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	5	80	5	95	95	17
2	0.5	80	10	90	90	183
3	5	80	4	96	96	19
4	5	80	4	96	96	19
5	5	80	66	34	34	6.8
6	2.5	80	57	43	43	17.2
7	5	80	71	29	29	5.8

Tabla 2. Porcentajes de producto/ reactivo obtenidos a diferentes tiempos en el proceso catalítico determinados por CG-EM.

Complejo	Tiempo de reacción (h)	Temperatura (°C)	Ciclohexanona (%)	Ciclohexanol (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	4.5	80	48	52	52	12
2	1	80	35	65	65	57
3	5	80	51	49	49	8
4	5	80	48	52	52	17
5	1	80	42	58	58	58
6	6	80	69	31	31	5.2
7	6	80	54	46	46	7.7

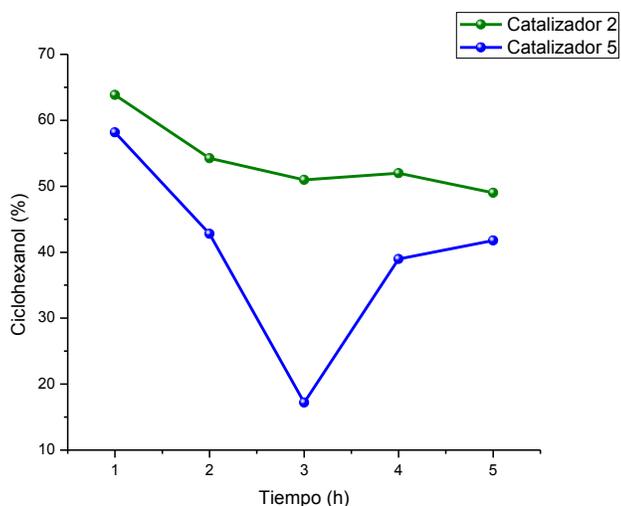


Figura 3. Actividad de los complejos 2 y 5 en la reacción de transferencia de hidrógeno para la formación de ciclohexanol. Condiciones de reacción: 2 mmol de sustrato, 0.02 mmol de complejo, 8mL de iPrOH, reflujo, N₂.

4. Conclusiones

Por medio de los análisis realizados por RMN-¹H y CG/EM para las reacciones catalíticas de transferencia de hidrógeno en cetonas, se obtuvieron resultados alentadores, que demostraron la capacidad y el potencial catalítico de los complejos sintetizados mostrando mayor actividad para los complejos con ligantes triazenuro. Los complejos 3 y 4 lograron una conversión de 96% para la reducción de acetofenona en 5 horas, mientras que para la conversión de ciclohexanona a ciclohexanol el mayor porcentaje de conversión lo mostró el complejo 2 con un 65% en 1 hora de reacción.

5. Agradecimientos

A CONACYT por el financiamiento otorgado con el proyecto 175828.
A CINVESTAV en especial a la Dra. Ángeles Paz Sandoval y su grupo de investigación.
Al Dr. Fernando Antonio López Dellamary.
A la Q. Martha Irene Moreno Brambila.

6. Referencias

- [1] Cornils, B.; Hermann, W.A., **2002**. *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*, 2nd edn. VCH, Weinheim.
- [2] Vries, J.G., **2007**. *The handbook of homogeneous hydrogenation*, 2nd edn. VHC, Weinheim.
- [3] Sakaguchi, S.; Yamaga, T., *J.Org. Chem.*, **2001**, 66,4710-4712.
- [4] De Grauw, C. F.; Peters, J. A.; van Bekkum, H.; Huskens, J. *Synthesis (Stuttg)*. **1994**, 1007–1017.
- [5] Mestroni, G.; Zassinovich, G. *J. Organomet.* **1980**, 198, 87–96.
- [6] Saidi, O.; Williams, J. M. J. *Top Organomet. Chem.* **2011**, 34, 77–106.
- [7] Hillier, A. C.; Lee, H. M.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics*. **2001**, 20, 4246–4252.
- [8] Hartman, W. .; Dickey, J. B. *Org. Synth.* **1934**, 14, 24.
- [9] Örnér, M. H.; Ilva, Å. S.; Enner, H. F. *Anal. Sci.* **2006**, 22, 295–296.
- [10] Ibarra-Vázquez, M. F.; Cortés Llamas, S. A.; Ríos-Moreno, G. Tesis de licenciatura, *Síntesis y caracterización de 1,3-bis-{2-(hidroximetil)fenil}triazeno para su uso potencial como ligante hacia elementos metálicos*. Universidad de Guadalajara, México, **2012**.
- [11] Nuricumbo-Escobar, J. J.; Campos-Alvarado, C.; Rocha-Alonso, F.; Ríos-Moreno, G.; Morales-Morales, D.; Höpfl, H.; Parra-Hake, M. *Inorg. Chim. Acta.* **2010**, 363, 1150–1156.
- [12] Arnold, P. L.; Rodden, M.; Davis, K. M.; Scarisbrick, A. C.; Blake, A. J.; Wilson, C. *Chem. Commun. (Camb)*. **2004**, 888, 1612–1613.
- [13] Jiménez, M. V.; Fernández-Tornos, J.; Pérez-Torrente, J. J.; Modrego, F. J.; Winterle, S.; Cunchillos, C.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Organometallics* **2011**, 30, 5493–5508.
- [14] Hintermair, U.; Gutel, T.; Slawin, A.M.Z.M; Cole-Hamilton, D.J.; Santini, C.C.; Chauvin, Yves. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 2407–2414.

Síntesis y actividad catalítica de un compuesto de rodio (I) con trifenilfosfina y un carbeno *N*-heterocíclico funcionalizado con urea como ligantes

Barrueta Morales, Horacio Marcelo; Rivera Martínez, María Guillermina¹

¹Laboratorio de Química Inorgánica, Unidad de Investigación Multidisciplinaria, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, campo 4, UNAM. Km. 2.5 de la Carretera Cuautitlán-Teoloyucan, San Sebastián Xhala, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México, C.P. 54714.
e-mail: grm@unam.mx

Resumen

Teniendo como antecedente en los trabajos de nuestro grupo de investigación que los compuestos neutros [Rh(COD)(CNH)Cl] (COD=1,5-ciclooctadieno, CNH=carbeno *N*-heterocíclico), presentan una baja actividad catalítica, se sintetizó el complejo iónico con trifenilfosfina y un carbeno *N*-heterocíclico funcionalizado con urea como ligante de fórmula [Rh(COD)(CNH)PPh₃]SO₃CF₃. En la síntesis se observó una reacción de óxido-reducción alterna, a pesar de utilizar atmósfera inerte, sin embargo, se logró obtener el compuesto deseado, como se demuestra en la caracterización por resonancia magnética multinuclear (¹H, ³¹P y ¹³C), análisis elemental y espectrometría de masas. Se realizaron pruebas de actividad catalítica en la reacción de hidrosililación de una cetona α, β-insaturada con trietilsilano. Adicionalmente, se sintetizaron dos complejos de rodio iónicos análogos, uno funcionalizado con amida y otro no funcionalizado, de acuerdo al método reportado por nuestro grupo de investigación; también fueron usados como catalizadores en la reacción de hidrosililación mencionada, para su comparación con el funcionalizado con urea. Los tres catalizadores mostraron una selectividad similar entre ellos, pero una mejora en la actividad catalítica fue presentada por el complejo funcionalizado con urea.

1. Introducción

El reconocimiento molecular es el conjunto de fenómenos controlados por interacciones específicas y de naturaleza no covalente de las entidades químicas que se reconocen dentro de un ambiente químico complejo^[1]. Dentro de la química inorgánica, con el propósito de imitar los procesos biológicos; el reconocimiento molecular, inspirado en fenómenos de la naturaleza, como el sistema de respiración o reacciones enzimáticas, ha impulsado la investigación dentro del proyecto “Reconocimiento molecular en catálisis”, el cual propone en el presente trabajo, estudiar el efecto que genera la formación de puentes de hidrógeno en catálisis. Es importante mencionar que el reconocimiento molecular ha sido ampliamente aplicado en síntesis, como en química supramolecular, pero muy poco en catálisis^[2], de ahí la importancia de contribuir con conocimiento en el área.

La reducción selectiva de compuestos carbonílicos α, β-insaturados a través de una catálisis de hidrosililación homogénea en presencia de complejos organometálicos de rodio ha sido un método muy efectivo. ^[3] Un ejemplo, es el uso de sustancias como el clorotris(trifenilfosfin)rodio(I)^[4] o el hidrotetrakis(trifenilfosfin)rodio(I)^[5], para catalizar reacciones de hidrosililación efectuadas por monohidrosilanos y obtener la correspondiente cetona alifática. En el año de 2004, Crabtree *et al* comenzaron la síntesis de compuestos organometálicos de rodio con la finalidad de aplicarlos a catálisis y mejorar su actividad catalítica en comparación a los complejos con fosfinas en la hidrosililación homogénea, demostrando una mejor selectividad mediante reconocimiento molecular por puente de hidrógeno al usar ligantes carbeno *N*-heterocíclicos funcionalizados con grupos donadores de hidrógeno^[3].

2. Sección experimental

La síntesis de los catalizadores (figura 1): no funcionalizado (A), funcionalizado con amida (B) y funcionalizado con urea (C), se llevaron a cabo siguiendo el método por reportado por Crabtree *et al*^[3]. Es importante mencionar que los catalizadores A y B ya habían sido reportados previamente^[3], sólo se sintetizaron con fines comparativos en la parte de catálisis y el correspondiente con urea es el que se reporta, para lo cual se requirió de modificaciones en el proceso de purificación.

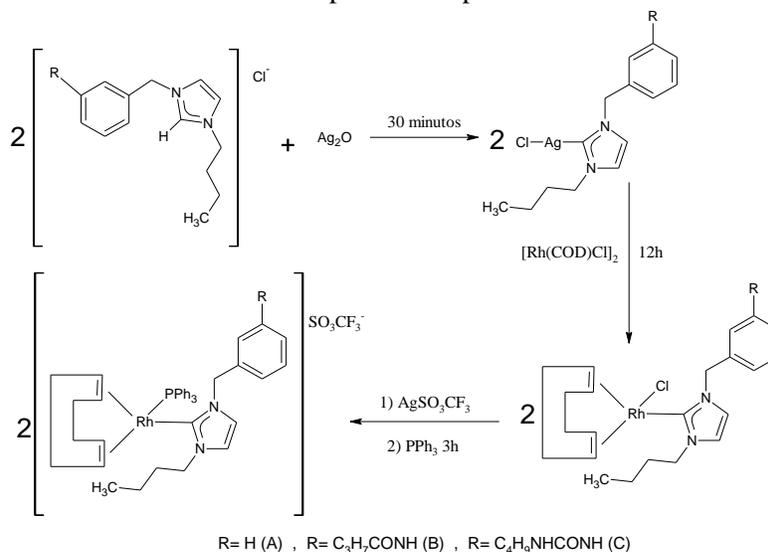


Figura 1. Síntesis de los catalizadores de rodio (I) A, B y C.

2.1 Síntesis del catalizador funcionalizado con urea (C).

La síntesis del complejo se llevó a cabo en dos etapas, siguiendo el esquema de reacciones ilustradas en la figura 1. En la primera etapa se obtiene el complejo de rodio neutro, mediante las primeras dos reacciones de la figura 1 y en la segunda etapa se obtiene el complejo iónico correspondiente de acuerdo a la última reacción de la figura 1.

Etapa 1. En un matraz de bola se colocaron 0.6106mmol de Ag₂O y 1.2186mmol del ligante carbeno *N*-heterocíclico funcionalizado con urea en 10mL de acetona, la reacción se mantuvo en agitación por 30 min. en ausencia de luz. Después se agregaron 0.5540mmol del dímero de rodio [RhCODCl]₂ y 5mL de acetona, la reacción se dejó en agitación durante 12h. Posteriormente, se evaporó el disolvente a presión reducida, el sólido obtenido fue purificado a través de una cromatografía en columna de sílica gel con el eluyente hexano:acetona (2:1). El complejo fue caracterizado mediante resonancia magnética nuclear de ¹H, se obtuvo un rendimiento de 35.69%.

Etapa 2. Se llevó a cabo en atmósfera inerte, mediante la técnica Schlenk; para ello se requirió secar previamente el disolvente a utilizar, este fue diclorometano y el desecante CaH₂. En un matraz Schlenk de bola se agregaron 0.4342mmol del complejo de rodio (I) neutro obtenido en la etapa 1 y 0.4417mmol de AgSO₃CF₃ en 15mL de diclorometano seco; dejándose en agitación por 30 minutos a temperatura ambiente. Se filtró la mezcla de reacción con una cánula, después se agregaron 0.4340mmol de trifenilfosfina y se mantuvo en agitación por 2h. Posteriormente, se evaporó el disolvente y el sólido obtenido se pasó por una cromatografía en columna de sílica gel con el eluyente hexano:acetona (2:1). El sólido obtenido se lavó 5

veces con una mezcla de hexano:tolueno (2:1) en caliente para eliminar las trazas de óxido de trifenilfosfina (OPPh_3) que se formaron durante la reacción. Por último, se caracterizó el compuesto organometálico y se calculó el rendimiento, obteniendo 75.99%.

2.2 Catálisis

Las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte, utilizando como disolvente THF seco, el desecante empleado fue sodio metálico y benzofenona como indicador. En un matraz Schlenk se colocaron 100mmol de 4-fenil-3-buten-2-ona, y 100mmol de Et_3SiH con 5mL de disolvente. A continuación se agregó 1mmol del catalizador organometálico y 5mL disolvente al matraz Schlenk (figura 2). La reacción se mantuvo en reflujo por 24h en un baño de arena estabilizado en temperatura. El seguimiento de la reacción se realizó mediante resonancia magnética nuclear de protón, tomando dos muestras una a las 2h de reacción y la otra después de 24h. Por último, se realizó una cromatografía en columna con sílica gel, empleando como eluyente hexano:acetona para separar los productos del medio de reacción y se cambió la polaridad de la columna con acetona para recuperar el catalizador. La mezcla de productos fue analizada mediante RMN de ^1H .

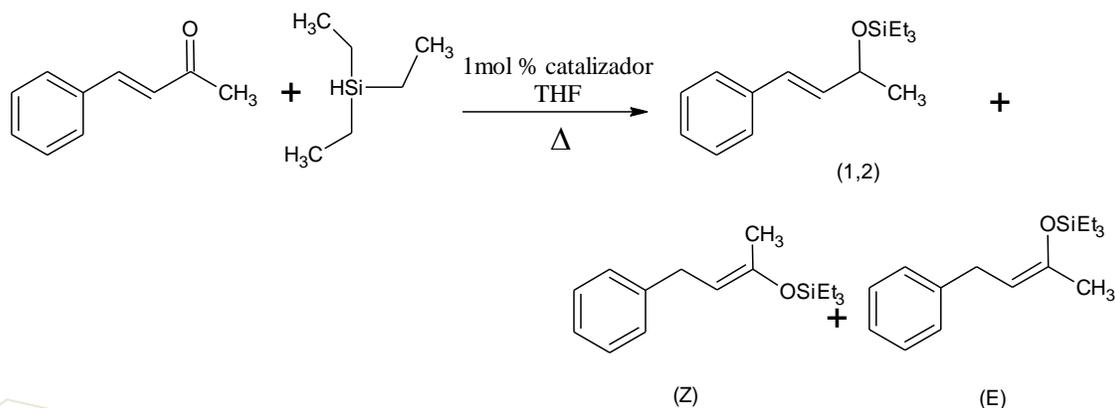


Figura 2. Reacción de hidrosililación catalítica de una cetona α , β -insaturada.

3. Resultados y Discusión

Para la primera etapa de la síntesis del **catalizador C**, funcionalizado con urea, se agregó un 3% de excedente del ligante y la sal de plata con respecto al dímero de rodio para asegurar que se efectúe la reacción. Se obtuvieron **0.2497g** del producto final que representa un **35.69%** de rendimiento. En la segunda etapa, se obtuvieron **0.2646g** del producto final que representa un **75.99%** de rendimiento.

El espectro de resonancia magnética nuclear de protón y fósforo revelaron que el compuesto después de pasarlo por columna estaba impuro con óxido de trifenilfosfina (OPPh_3), por lo que se llevaron a cabo pruebas de solubilidad a temperatura ambiente y en caliente del **compuesto C** impuro y del OPPh_3 reactivo analítico (adquirido de la compañía Sigma-Aldrich). Se determinó así, que el sistema ideal para eliminar las impurezas presentes era la mezcla hexano:tolueno (2:1) en caliente; la resonancia magnética nuclear de ^{31}P del compuesto después de este tratamiento, presenta solo un doblete, asignado a la fosfina unida al rodio (27 ppm) y como ausente el singulete en 30ppm correspondiente al óxido de trifenilfosfina.

Para la caracterización del nuevo **complejo organometálico C** se realizaron pruebas de solubilidad, encontrándose que el compuesto es soluble en disolventes polares como acetona, diclorometano, metanol, isopropanol, n-butanol, THF, acetonitrilo, tolueno, cloroformo, N, N-dimetilformamida, acetato de etilo, ligeramente soluble en tolueno y benceno, e insoluble en no polares como hexano. El comportamiento del

sólido es muy parecido al ya reportado complejo organometálico B, este resultado es el esperado ya que al funcionalizarlo con urea le da mayor polaridad en comparación al complejo B. También se midió el punto de fusión del **compuesto C**:

Tabla 1. Punto de Fusión.

Prueba	Punto de Fusión (°C)
1	107-108°
2	107-108°
3	106-108°
4	107-108°

Al observar que el punto de fusión (Tabla 1) es constante y toda la materia de análisis funde al mismo intervalo de temperatura, de 1-2°C, se concluye que el sólido es puro y corresponde a esta nueva especie química. Cabe destacar que el sólido comienza un proceso de descomposición antes de fundir entre 88 y 90 °C, se observa que pasa de su color amarillo a un tono naranja-café.

El análisis de Espectrometría de Masas mediante FAB⁺ del **catalizador C** muestra el ión molecular [C₄₅H₅₅ON₄PRh]⁺ en 801(m/z⁺) y los fragmentos principales: [RhCOD(CNH-urea)]⁺, [Rh(CNH-urea)] y [CNH-urea]⁺.

En la figura 4 se presenta el espectro de RMN de ¹H del **catalizador C**, cuyas principales señales se describen a continuación. δ(ppm, CDCl₃): 1.7 (CH₂, COD); 2.2 y 2.4 (3CH₂, COD); 3.2 (CH₂-N, imidazol), 3.8 y 4.1 (2CH, COD); 4.2 (CH₂-N, urea); 4.7 y 4.9 (2CH, COD); 5.5 (1H-CH₂, bencilo); 6.0 (NH-C, urea); 6.4 (1H-CH₂, bencilo); 6.8 y 6.9 (2CH (back-carbeno), imidazol); 9.0 (benceno-NH, urea).

Como se observa la presencia de la fosfina y la urea en el **catalizador C** provoca que las señales de hidrógeno comunes, como la del ciclooctadieno (COD), se muevan, este fenómeno se debe a que los hidrógenos ahora no son magnéticamente equivalentes, además de las nuevas señales en el espectro de los hidrógenos que forman parte del grupo funcional urea.

De igual forma se llevó a cabo un análisis elemental del **complejo organometálico C** en el Analizador Elemental Perkin Elmer modelo PE2400 de la Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación (USAI), Facultad de Química, UNAM (*Gas acarreador, Helio; Temp. de la columna cromatográfica, 82.2°C; Detector, Conductividad Térmica; Temp. del reactor de combustión, 975°C; Temp. del reactor de reducción, 501°C; Presión, 116.2mmHg; Compuesto de calibración, Cistina reactivo analítico Perkin Elmer*). Los resultados generados para el **compuesto C** son % experimental(teórico): Carbono, 55.73(58.10); Hidrógeno, 5.99(5.83); Nitrógeno, 6.67(5.89); Azufre, 3.34(3.37), por lo que el porcentaje en peso de los átomos en la molécula sintetizada coinciden con el porcentaje esperado de cada átomo teórico en la molécula [C₄₅H₅₅ON₄PRh]SO₃CF₃.

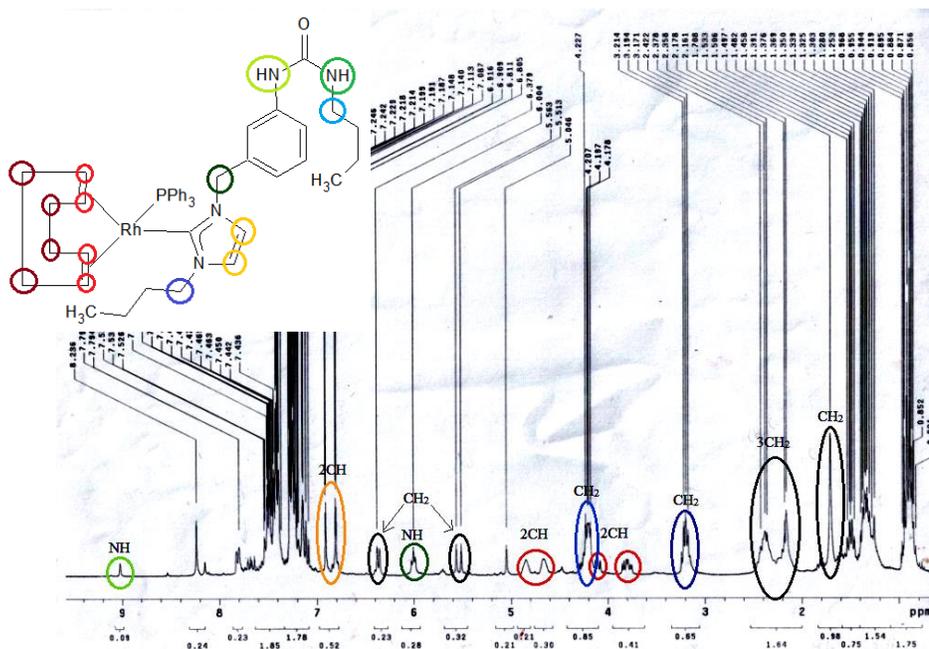


Figura 4. Espectro de RMN de ^1H para (C).

Una vez caracterizado el **complejo C**, se pusieron a prueba los tres complejos organometálicos en reacciones orgánicas, realizando una hidrosililación catalítica de una acetona α,β -insaturada, la 4-fenil-3-buten-2-ona en presencia de trietilsilano (Et_3SiH), en un baño de arena ($103^\circ\text{-}105^\circ\text{C}$) y THF como disolvente en una atmósfera de N_2 , los resultados de estos experimentos se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados de las reacciones de Hidrosililación catalítica con los tres complejos organometálicos.

Catalizador	Catálisis	Z	Relación estequiométrica			M.P	Eficiencia
			E	[1,2]			
A	1	1.0	2.4	2.6	3.4	63.83%	
B	1	1.0	1.0	1.4	1.3	72.34%	
C	1	1.0	1.0	1.1	0.7	81.58%	

M.P. (Materia Prima), $103^\circ\text{-}105^\circ\text{C}$, THF, N_2 .

Los catalizadores sintetizados dieron resultados prometedores, el **catalizador A** (compuesto no funcionalizado) mostro una eficiencia por arriba del 60%, pero su selectividad se inclina por la formación de los isómeros E y [1,2] de la 4-fenil-3-buten-2-ona. Sin embargo, los catalizadores funcionalizados con puentes de hidrógeno, **catalizadores B** y **C**, se observan algunas diferencias; para el **catalizador C** se generan los tres productos esperados casi en relación estequiométrica 1:1 pero con una eficiencia por arriba del 80%, mientras que para el **catalizador B** la eficiencia es por arriba del 70% y su producto mayoritario es el isómero [1,2]. Lo que indica que los grupos funcionales por puente en las condiciones estudiadas afectan la actividad catalítica, pero no hay mejoras en la selectividad.

4. Conclusiones

A través de la síntesis del compuesto organometálico C y los dos compuestos ya reportados, se conoció la diferencia entre ellos como catalizadores en la reacción de hidrosililación catalítica, además de

la influencia del grupo urea en el sistema para la reducción de una cetona α , β -insaturada. Las modificaciones a la técnica de síntesis y purificación de los complejos organometálicos fueron parte importante para lograr su aislamiento y reducción de las impurezas presentes, así como la determinación de punto de fusión, pruebas de solubilidad, análisis de RMN multinuclear, Análisis Elemental y Espectrometría de Masas del nuevo complejo sintetizado (C) para su completa caracterización. En la medición de la hidrosililación catalítica se concluye que la formación de puentes de hidrógeno entre el ligante y la materia prima favorece la eficiencia en la formación de los productos pero aún la selectividad no es clara, por lo que se propone la modificación de las variables de reacción para encontrar las condiciones óptimas de estos catalizadores.

5. Agradecimientos

Principalmente a la Dra. María Guillermina Rivera Martínez por el apoyo incondicional durante todo el desarrollo del trabajo de investigación y durante mi estancia en el Laboratorio donde trabajé. A la Universidad Nacional Autónoma de México, por el apoyo financiero de ésta investigación y por ser el sustento de la investigación científica en todo el país. A la DGAPA, por otorgarme una beca a través de del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), proyecto *IN216814*. Y a mis padres, que son el pilar de mis logros.

6. Referencias

- [1] Robles, J. **1997**. *Rec. molecular: Diseño y síntesis de una nueva familia de módulos estructurales*. Instituto de Productos Naturales y Agrobiología. Tesis de Doctorado, Universidad de la Laguna. España. Revisado el 30 de Junio del 2015 [<ftp://tesis.bbt.ull.es/ccppytec/cp56.pdf>]
- [2] Legon, A. C., Roberts, S. M. **1993**. *Principles of Molecular Recognition*, Springer-science Business Media. UK.
- [3] Rivera, G., Crabtree, R.H. *Journal of Molecular Catalysis*, **2004**, 222, 59-73.
- [4] Ojima, I., Kogure, T. *Organometallics*, **1982**, 1, 1390-1399.
- [5] Chan, T. H., Zheng, G.Z. *Organometallics*, **1995**, 14, 70-79.

Efecto aniónico en la reacción de hidrosililación catalítica de estireno y pentafluoroestireno

Rodríguez Molina, José Manuel; Rivera Martínez, María Guillermina

Laboratorio de Química Inorgánica, Unidad de Investigación Multidisciplinaria, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, campo 4, UNAM. Km. 2.5 de la Carretera Cuautitlán-Teoloyucan, San Sebastián Xhala, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México, C.P. 54714.
e-mail: grm@unam.mx

Resumen

Se desarrollaron experimentos de hidrosililación catalítica de vinilbencenos con trietilsilano, particularmente pentafluoroestireno y estireno; utilizando catalizadores organometálicos de rodio con trifenilfosfina y carbenos *N*-heterocíclicos como ligantes y como aditivos diferentes sales iónicas: tetrafluoroborato de sodio (NaBF₄), tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de sodio (NaBARF) y tetrafenilborato de sodio (NaTFB). Se utilizaron como precursores catalíticos complejos de fórmula general [Rh(COD)(CNH)Cl] (COD=1,5-ciclooctadieno, CNH=carbeno *N*-heterocíclico); los cuales en presencia de triflato de plata y trifenilfosfina forman complejos con fórmula general [Rh(COD)(CNH)(PPh₃)]SO₃CF₃, se estudiaron dos diferentes carbenos uno “fluorado” y otro “no fluorado”. Los resultados obtenidos con el catalizador “fluorado” y el “no fluorado”, mostraron una selectividad similar en conjunto con cada una de las 3 sales, aunque diferentes entre ellas. En contraste, si existe un efecto de la sal en la actividad catalítica de la reacción de hidrosililación de pentafluoroestireno, siendo la sal NaTFB quien da rendimientos inferiores al 100%, contrario a los casos con NaBF₄ y NaBARF que después de dos horas de reacción dan 100% de rendimiento. En el caso de estireno, también hay similar selectividad con los dos catalizadores, pero diferente actividad con cada una de las sales utilizadas como aditivos. Sin embargo, la interacción de la sal con los sustratos se hace evidente, ya que NaBF₄ presenta una selectividad invertida a la observada con pentafluoroestireno, como consecuencia de la diferente polaridad del anillo aromático. La actividad catalítica vario dependiendo de la sal agregada como aditivo, cuando se usa NaBF₄ la reacción de hidrosililación de estireno, se lleva a cabo en una hora, con NaBARF 2 horas, y con NaTFB más de 2 horas, dando rendimientos menores al 100% en 2 horas (67.7-71.7%).

1. Introducción

Actualmente, la investigación y desarrollo de catalizadores de nueva generación, conduce al estudio de buscar que los catalizadores además de acelerar un proceso, tengan una alta selectividad en los productos, son motivo de gran interés.

Particularmente, los carbenos *N*-heterocíclicos fluorados coordinados a metales de transición han sido explorados en catálisis y en reacciones como la activación de enlaces, entre otras.^[1,2]

En el presente trabajo se desarrollaron experimentos de hidrosililación catalítica de vinilbencenos, tales como: pentafluoroestireno y estireno; utilizando catalizadores organometálicos con ligantes carbenos *N*-heterocíclicos y como aditivos diferentes sales iónicas.

Se estudiaron dos catalizadores uno “fluorado” y otro “no fluorado” (figura 1), este último diseñado para ser control en los experimentos. Los catalizadores fueron utilizados en su forma iónica preparada *in situ* a partir del complejo neutro y la adición de triflato de plata y trifenilfosfina para dar los complejos iónicos expresados en la figura 2.

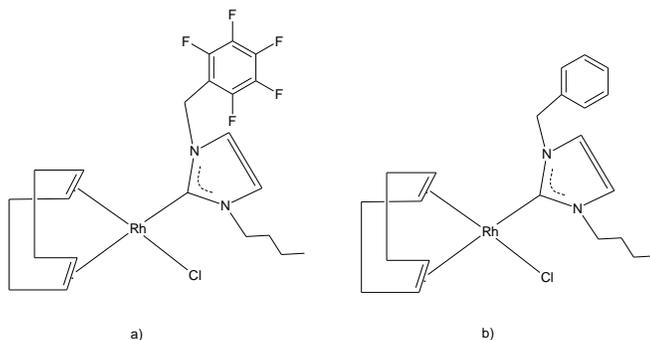


Figura 1. Complejos neutros precursores de iónicos: a) “fluorado”; b) “no fluorado”.

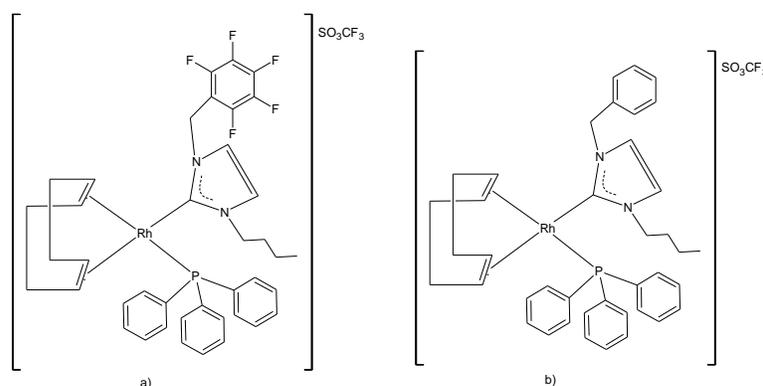


Figura 2. Estructura de los catalizadores iónicos formados *in situ*: a) catalizador “fluorado” [Rh(cod)(CNH-2)(PPh₃)]Tf; b) catalizador “no fluorado” [Rh(cod)(CNH-3)(PPh₃)]Tf.

En cuanto a los aditivos, se utilizaron: tetrafluoroborato de sodio (NaBF₄), tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de sodio (NaBARF) y tetrafenilborato de sodio (NaTFB), ver figura 3. Éstos fueron empleados con la finalidad de favorecer las interacciones intermoleculares, entre sustrato y catalizador.

El uso de un catalizador catiónico, está fundamentado en lo reportado en la literatura donde se presenta que éstos, muestran una mejor actividad en la hidrosililación de 1-alcenos que sus análogos neutros. [3,4]

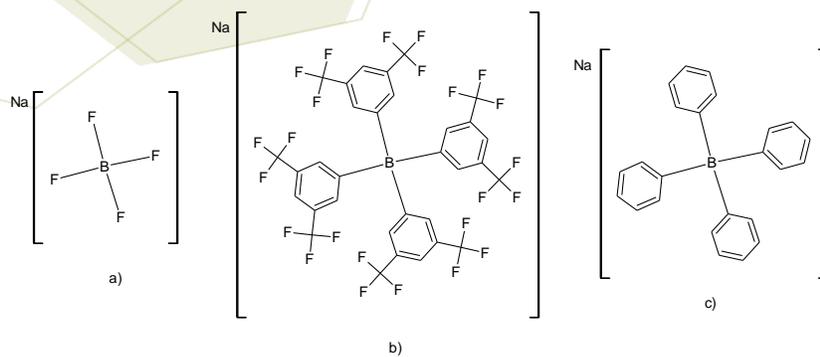


Figura 3. Estructura química de las sales iónicas: a) NaBF₄; b) NaBARF y c) NaTFB

2. Sección experimental

En un matraz Schlenk, se colocó el catalizador correspondiente (1.8169×10^{-5} mmol “catalizador fluorado” y 2.1722×10^{-5} mmol del “catalizador no fluorado”); AgSO_3CF_3 , PPh_3 (utilizando de estos reactivos la misma cantidad molar que el catalizador); la sal iónica correspondiente ($\text{NaBF}_4/\text{NaBARF}/\text{NaTFB}$) empleada en el doble de la cantidad molar utilizada para los reactivos anteriores; más los sustratos vinilbenceno (estireno/pentafluorobenceno) y $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Si}$, en una proporción molar 100 veces mayor a la del catalizador.

Las series catalíticas estudiadas fueron:

1. Hidrosililación de pentafluoroestireno con NaBF_4 como aditivo.
2. Hidrosililación de pentafluoroestireno con NaBARF como aditivo.
3. Hidrosililación de pentafluoroestireno con NaTFB como aditivo
4. Hidrosililación de estireno con NaBF_4 como aditivo.
5. Hidrosililación de estireno con NaBARF como aditivo.
6. Hidrosililación de estireno con NaTFB como aditivo.

Todas las reacciones catalíticas fueron llevadas a cabo en condiciones de atmósfera inerte con una línea doble, vacío/nitrógeno gaseoso, N_2 . Las condiciones de reacción, correspondientes a cada serie catalítica son: reflujo por 2 horas en 10 mL de THF anhidro (disolvente). Terminada la reacción se eliminó el disolvente a presión reducida en un rotavapor. El avance de reacción durante la catálisis se monitoreo a cada hora mediante RMN de ^1H , por el mismo método espectroscópico se caracterizaron los productos obtenidos y fueron comparados con los reportados por Ojima.^[5]

3. Resultados y discusión

Series: 1, 2, 3.

El análisis de productos se hizo con base a los espectros de resonancia magnética nuclear de protón, la identificación de productos se llevó a cabo considerando lo reportado en la literatura para este tipo de compuestos.^[3,6]

En la tabla 1 se muestran los resultados experimentales de la hidrosililación de pentafluoroestireno. Podemos notar que aunque existe una pequeña diferencia entre los resultados con el catalizador “fluorado” y el “no fluorado”, los resultados son muy similares para los dos catalizadores empleados con cada una de las 3 sales, lo que indica una poca influencia del sustituyente fluorado en la reacción. En contraste, si existe un efecto de la sal dentro de la reacción de hidrosililación de pentafluoroestireno, afectando directamente la actividad catalítica, siendo la sal NaTFB quien a dos horas impide que la reacción termine, dando rendimientos inferiores al 100%, contrario a los casos con NaBF_4 y NaBARF .

Tabla 1: Resultados de la reacción de hidrosililación catalítica de pentafluoroestireno con trietilsilano.

Serie catalítica	Sal	Proporción de los productos $\pm \sigma$		%R
		A	C	
1 ^a	NaBF ₄	1	: 1.5 \pm 0.2	100
1 ^b	NaBF ₄	1	: 1.2 \pm 0.14	100
2 ^a	NaBARF	1	: 1.5 \pm 0.3	100
2 ^b	NaBARF	1	: 1.8 \pm 0.3	100
3 ^a	NaTFB	1	: 1.1 \pm 0.16	72.1
3 ^b	NaTFB	1	: 1.24 \pm 0.03	68

^a reacción con catalizador “fluorado”; ^b reacción con catalizador “no fluorado”.

Series: 4, 5, 6.

La caracterización de los productos obtenidos de la hidrosililación de estireno, se hizo con base a los espectros de resonancia magnética nuclear de protón, la identificación de productos se llevó a cabo considerando lo reportado en la literatura. [6]

Se observa en la tabla 2, el comportamiento de los catalizadores en la hidrosililación de estireno con sales como aditivo y se nota nuevamente una baja influencia del sustituyente fluorado en las reacciones, pero sí un efecto mayor de la sal en el sistema, comparado con pentafluoroestireno.

Tabla 2: Resultados de la reacción de hidrosililación catalítica de estireno con trietilsilano.

Entrada de reacción	Sal	Proporción de los productos $\pm \sigma$		%R
		A	C	
4 ^a	NaBF ₄	1	: 0.6 \pm 0.1	100
4 ^b	NaBF ₄	1	: 0.8 \pm 0.2	100
5 ^a	NaBARF	1	: 1.3 \pm 0.3	100
5 ^b	NaBARF	1	: 1.3 \pm 0.3	100
6 ^a	NaTFB	1	: 1.5 \pm 0.02	66.7
6 ^b	NaTFB	1	: 1.6 \pm 0.5	71.7

^aReacción con catalizador “fluorado”; ^b reacción con catalizador “no fluorado”.

NaBF₄ presenta una selectividad invertida a la observada con pentafluoroestireno, esto es debido probablemente al cambio de polaridad de los sustratos, ya que el pentafluoroestireno, tiene una polaridad positiva y el estireno, negativa.

La actividad catalítica varía dependiendo de la sal agregada como aditivo, cuando se usa NaBF₄ la reacción de hidrosililación de estireno, se lleva a cabo en una hora, con NaBARF 2h, y con NaTFB más de 2h, dando rendimientos menores al 100% en 2h (67.7-71.7%).

4. Conclusiones

Se encontró que un sustituyente fluorado tiene poca influencia en la eficiencia del catalizador bajo las condiciones estudiadas.

Se observó un efecto de las sales en las reacciones catalíticas realizadas, principalmente se observaron cambios en la actividad catalítica. Sin embargo, se propone mejorar las condiciones de reacción que nos lleven a desarrollar una catálisis aún más efectiva en cuanto a actividad y selectividad.

5. Agradecimientos

Este trabajo estuvo apoyado por la DGAPA mediante el programa PAPIIT con el proyecto IN216814, agradezco la beca recibida para la realización de este trabajo.

6. Referencias

1. Schneider, H.-J.; Yatsimirski, A., **2000**, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley: New York, USA, 94.
2. Acosta-Ramírez A., Morales –Morales D., Serrano-Becerra J. M., A. Arévalo A., Jones W. D., García J. J., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2008**, 14, 288.
3. Takeuchi R., Yasue H., *Organometallics*, **1996**, 15, 2098.
4. Geuther A., Hermann M., *Liebigs Ann. Chem.*, **1855**, 95, 211.
5. Ojima, Z. Li, Zhu J., **1998**, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley and Sons, Chichester,
6. Takeuchi R., Yasue H., *Organometallics*, **1996**, 15, 2098.

Síntesis de catalizadores núcleo-coraza $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$ para aplicación como cátodos en celdas de combustible con alta tolerancia a la presencia de etanol.

Sánchez-Padilla, Nora M.¹; M. Montemayor, Sagrario²; Rodríguez-Varela, F.J.¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México

²Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna No. 140, Col. San José de los Cerritos, 25294 Saltillo, Coahuila, México².

e-mail: javier.valera@cinvestav.edu.mx.

Resumen

En este trabajo se sintetizó el catalizador con estructura núcleo-coraza $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$ (donde C = Vulcan XC-72), siguiendo una ruta de síntesis de dos etapas. La primera fue la obtención del núcleo del óxido de hierro por un método de coprecipitación utilizando ácido cítrico como surfactante. En la segunda etapa, para la deposición de la coraza de Pt, se utilizó el método de impregnación-reducción utilizando NaBH_4 como agente reductor. Mediante XRD se confirmó la presencia de las fases de interés en el catalizador con tamaño de cristalita de 4.3 nm. La evaluación electroquímica se realizó en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M) y alcalino (KOH 0.5 M). El $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$ mostró una alta actividad catalítica para la Reacción de reducción del Oxígeno (RRO), entregando densidades de corriente similares a las del catalizador monometálico Pt/C, sintetizado con fines comparativos. Además, el material núcleo-coraza mostró alta tolerancia a la presencia de etanol 0.5 M en ambos electrolitos. En medio ácido, presentó un desplazamiento del potencial de inicio de la RRO menor que el Pt/C. En medio alcalino, la región cinética y la región mixta de los barridos lineales de potencial no se ven afectadas por la presencia del combustible. La alta actividad catalítica mostrada por el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$ puede ser atribuida a la formación de la estructura núcleo-coraza del material y a la optimización del uso del platino debido a este arreglo.

1. Introducción

Ante el inminente cambio climático es necesario desarrollar dispositivos de conversión de energía eficientes y renovables [1]. Las celdas de combustibles son alternativas prometedoras debido a que presentan eficiencias superiores al 50 %. Sin embargo, enfrentan ciertos desafíos. Por ejemplo, la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO), llevada a cabo en el cátodo de la celda de combustible, es muy lenta y sigue siendo el mayor reto para científicos [2]. Por ello, algunos esfuerzos están enfocados en el desarrollo de nuevos catalizadores con el objetivo de mejorar la actividad catalítica del Pt, ya sea empleando co-catalizadores o desarrollando estructuras novedosas como las llamadas núcleo-coraza. Además, el cátodo de una celda es susceptible de sufrir envenenamiento, cuando en lugar de H_2 se utilizan moléculas orgánicas como combustible. Entonces ocurre un fenómeno denominado *crossover*, en el cual el combustible atraviesa la membrana polimérica y llega hasta el cátodo. Por lo tanto, el catalizador en el cátodo llevará a cabo la RRO, pero también oxidará la fracción de combustible presente. Por lo tanto, es importante que el catalizador sea altamente tolerante a la presencia de moléculas orgánicas. En este trabajo se sintetizó un catalizador con estructura núcleo-coraza de tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$ siguiendo una ruta de síntesis de dos etapas y utilizando ácido cítrico como surfactante en el núcleo para mejorar la monodispersidad y asegurar la

formación de una estructura núcleo-coraza. El material fue caracterizado por XRD y su actividad catalítica para la RRO en ausencia y presencia de etanol fue evaluada mediante técnicas electroquímicas.

2. Sección experimental

Para sintetizar los catalizadores se utilizaron los reactivos mostrados en la Tabla 1. Todos los materiales fueron utilizados tal y como se recibieron de los proveedores. Para los experimentos de este proyecto se utilizó agua desionizada.

Tabla 1. Reactivos utilizados.

Nombre	Proveedor	Pureza/ presentación
FeCl ₃ •6H ₂ O	Aldrich	97 %
FeCl ₂ •3H ₂ O	Aldrich	99 %
Ácido cítrico monohidratado	Aldrich	99.5 %
H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	Aldrich	37.5 % de Pt
Vulcan XC-72	Cabot Corp.	NA
NaBH ₄	Aldrich	12 % en peso, solución en NaOH 14 M
NH ₄ OH	Aldrich	Solución 30 %
Etanol	Aldrich	Anhidro
HNO ₃	J. T. Baker	69 – 70 %
H ₂ SO ₄	Aldrich	18 M

La primera etapa de la síntesis consistió en la obtención del núcleo mediante un método de coprecipitación modificado. Se preparó una mezcla con los precursores de hierro Fe²⁺:Fe³⁺ en una relación molar 1.5:2 la cual se añadió al solvente y agente precipitante NH₄OH. La relación molar NH₄OH:Fe₃O₄ utilizada fue de 14:1. Después de 5 min, se añadió ácido cítrico (AC) en relación molar surfactante:Fe₃O₄ de 5:1. La mezcla se dejó agitando por 1 h, se calentó a 95 °C e inmediatamente se retiró del calor para enfriar bajo agitación continua. Una vez a temperatura ambiente, se neutralizó el pH con una solución HNO₃ 10 %. Se lavaron las partículas con agua y acetona de manera intercalada, para con ayuda de un magneto recuperarlas por decantación, para posteriormente secarlas. Las partículas se identificaron como Fe₃O₄(AC).

Para la obtención de la nanoestructura núcleo-coraza, segunda etapa de la síntesis, se siguió un método de impregnación-reducción utilizando NaBH₄ como agente reductor. Las partículas de Fe₃O₄(AC) se suspendieron en una solución acuosa con agitación magnética conteniendo al precursor de Pt en la concentración deseada para obtener un material M:Pt de 1:1 (% at.). La mezcla se agitó durante 10 min y enseguida se le agregó lentamente el agente reductor en relación molar NaBH₄: Pt⁴⁺ de 2:1. Después se añadió el Vulcan XC-72, manteniendo agitación durante 1 h. De este modo se obtuvo el catalizador Fe₃O₄@Pt/C, con una relación Fe₃O₄@Pt:Vulcan de 20:80 (% e.p.). Con fines comparativos, se sintetizó un catalizador de Pt/C (relación Pt:Vulcan de 20:80 % e.p.) siguiendo la ruta de impregnación-reducción.

2.1 Evaluación de la actividad electrocatalítica

La evaluación de los materiales se realizó en media celda electroquímica, con un montaje de tres electrodos conectados a un potenciostato. Como electrodo de trabajo se utilizó un carbón vítreo (área geométrica = 0.196 cm²) pulido en acabado espejo e incrustado en un soporte de Teflón montado en un sistema de disco rotatorio; el electrodo auxiliar fue una placa de Pt; el electrodo de referencia fue de Ag/AgCl en una solución saturada de KCl. Para la preparación de las tintas catalíticas que se emplean para

obtener los electrodos de trabajo se realizaron dispersiones con 5 mg de cada catalizador, 1 mL de propanol y 10 μL de Nafion. Se colocaron en un baño ultrasónico por 30 min, se tomó una alícuota de 20 μL y se depositó sobre el carbón vítreo que es utilizado como electrodo de trabajo. Se dejó evaporar el solvente para obtener una película delgada.

La activación del catalizador se realizó mediante voltamperometría cíclica (VC) en electrolito saturado con N_2 (en medio ácido se utilizó H_2SO_4 0.5 M y en medio alcalino KOH 0.5 M). Se aplicó un potencial entre -0.147 y 1.003 V vs Ag/AgCl en medio ácido y entre -0.903 y 0.303 V vs Ag/AgCl en medio alcalino, a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} por 40 ciclos. Enseguida de la activación, se adquirieron 3 voltamperogramas a una velocidad de 20 mV s^{-1} . Para evaluar la actividad catalítica de los electrocatalizadores para la RRO, se realizaron pruebas de barridos lineales de potencial (BLP) en electrolito saturado con O_2 . El barrido de potencial fue en el sentido catódico a una velocidad de 5 mV s^{-1} . Con el propósito de obtener parámetros cinéticos y mecanísticos, así como evaluar el efecto de la difusión de O_2 en el desempeño electrocatalítico de los cátodos, se emplearon cinco velocidades de rotación ($\omega = 400, 800, 1200, 1600$ y 2000 rpm). El potencial de los BLP se presenta en V vs. SHE (electrodo estándar de hidrógeno, por sus siglas en inglés).

3. Resultados y discusión.

La Figura 1(a) muestra el patrón de difracción del núcleo de Fe_3O_4 , un material de color negro que es atraído fuertemente hacia un campo magnético. Se observan los picos característicos de la magnetita, un óxido férrico-ferroso ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS19-0629) con estructura cúbica y fase espinela inversa. Se observan también picos asociados al cloruro de sodio a $2\theta=32^\circ$, un subproducto de la reacción difícil de remover. El tamaño de cristalita calculado mediante la ecuación de Scherrer en el pico (311) es de 8 nm. La figura 1(b) confirma la presencia del ácido cítrico usado como surfactante para la obtención de Fe_3O_4 , ya que se observan bandas asociadas a estiramientos O-H, C=O y C-O, grupos funcionales presentes en la estructura del ácido cítrico.

La figura 1(c) muestra el patrón de difracción de rayos X del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$. En éste se observan los picos asociados a la magnetita, al grafito presente en el soporte (Vulcan XC-72) y al Pt, un metal con estructura cúbica centrada en las caras. El tamaño de cristalita calculado con la ecuación del Scherrer a partir del pico (111) del Pt, indica un tamaño de 4.3 nm. Este valor ha sido reportado en la literatura dentro del intervalo de tamaño óptimo para la RRO [3].

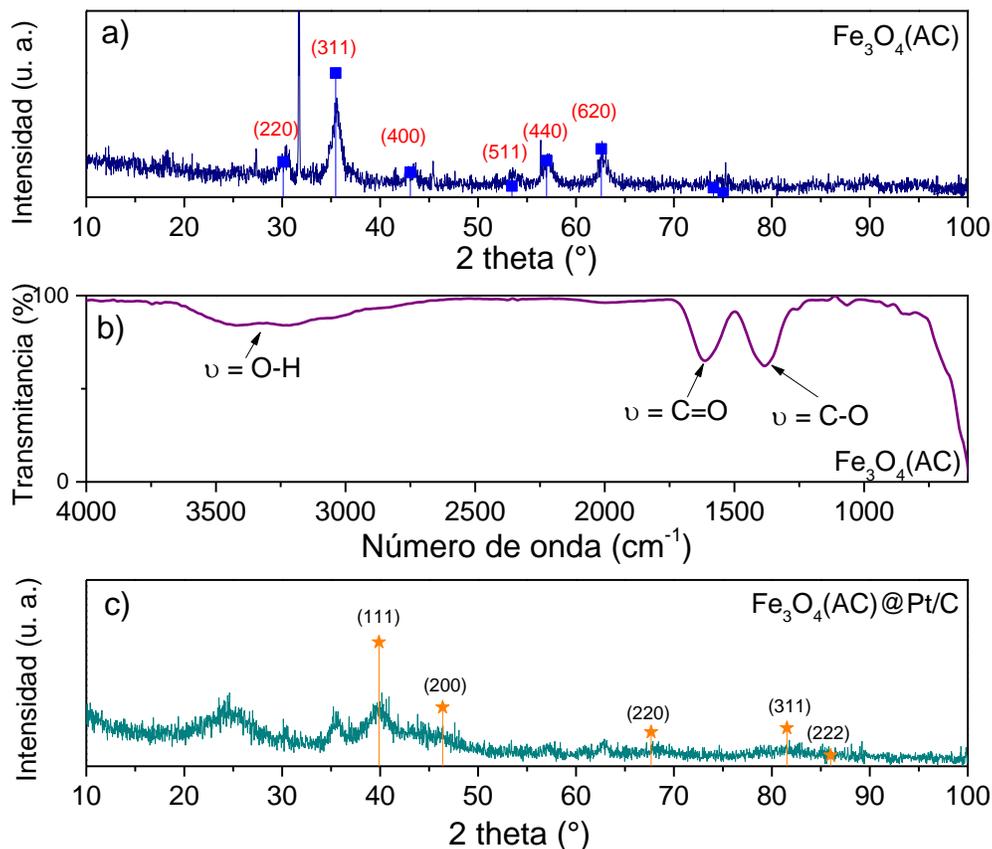


Figura 1. Patrones de difracción de Fe₃O₄(AC) (a), espectro infrarrojo de Fe₃O₄(AC) (b) y patrón de difracción de Fe₃O₄@Pt (c).

El desempeño del catalizador Fe₃O₄@Pt para la RRO en medio ácido y alcalino es presentado en las figuras 2(a) y (b), respectivamente. Se observan las tres regiones características de reducción: cinética, mixta y controlada por la difusión. La densidad de corriente de la RRO se ve influenciada por la velocidad de rotación, es decir, se incrementa por el transporte de masa que se controla a través del electrodo rotatorio [4]. El catalizador Fe₃O₄@Pt/C presenta alta actividad catalítica para la RRO. El potencial de inicio en medio ácido es de 0.8 V vs SHE (figura 2a) y de 0.1 V vs SHE en medio alcalino (figura 2b). La densidad de corriente de la RRO es de alrededor de 4.5 mA cm⁻² en ambos medios a ω=2000 rpm. Los valores de potencial y densidades de corriente de Fe₃O₄@Pt/C en medio ácido, son similares a los obtenidos del catalizador Pt/C en medio ácido (figura 2c).

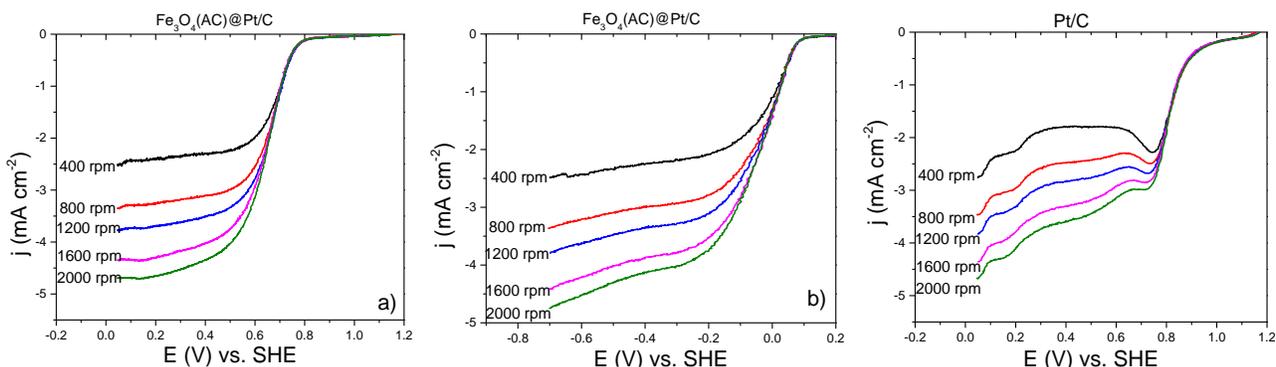


Figura 2. BLP con electrolito saturado con O_2 de $Fe_3O_4@Pt/C$ en medio ácido (a), $Fe_3O_4@Pt/C$ en medio alcalino (b) y Pt/C en medio ácido (c).

La figura 3 muestra el comportamiento de $Fe_3O_4@Pt/C$ durante la RRO en ausencia y presencia de etanol, tanto en medio ácido (a) como alcalino (b). La misma figura presenta las curvas de polarización de la RRO en Pt/C en ausencia y presencia de etanol (c). El catalizador núcleo-coraza muestra una alta tolerancia a la presencia del alcohol. En medio ácido se observa un ligero desplazamiento del potencial de inicio de la RRO con densidades de corriente positivas muy pequeñas asociadas a los procesos de oxidación del etanol. En medio alcalino, la región cinética y la región mixta de los BLP no se ven afectadas por la oxidación de dicho combustible. Mientras tanto, en medio ácido las corrientes asociadas a la oxidación del etanol en Pt/C son altas y el potencial de inicio de la RRO se desplaza a potenciales significativamente más negativos (figura 3c), lo que indica la baja tolerancia del catalizador monometálico a la presencia del etanol.

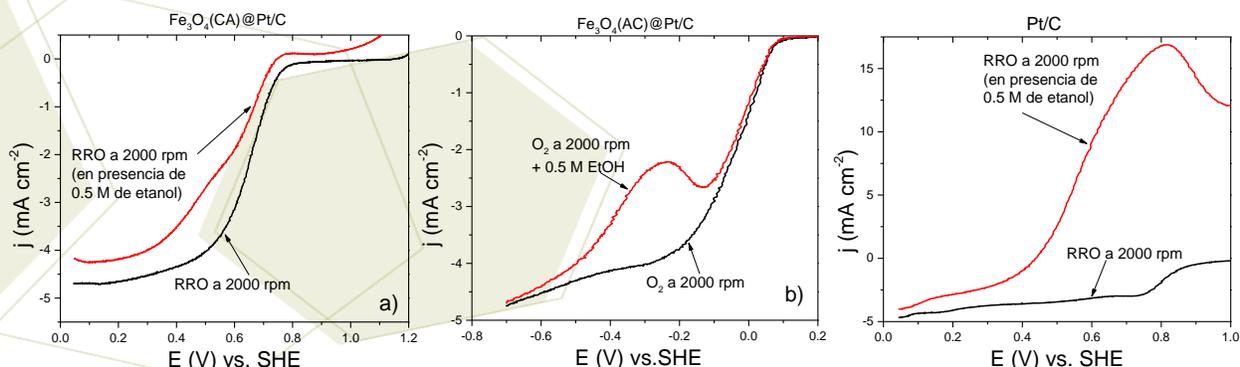


Figura 3. BLP con electrolito saturado con O_2 en presencia de 0.5 M de etanol de $Fe_3O_4@Pt/C$ en medio ácido (a), $Fe_3O_4@Pt/C$ en medio alcalino (b) y Pt/C en medio ácido (c).

4. Conclusiones

Se sintetizó un núcleo de magnetita con ácido cítrico como surfactante. El análisis por DRX mostró la obtención del material deseado, mientras que el estudio mediante FT-IR confirmó la presencia del ácido cítrico. Los patrones de difracción del catalizador $Fe_3O_4@Pt/C$ mostraron reflexiones característicos de magnetita y Pt. El catalizador $Fe_3O_4@Pt$ presentó alta actividad catalítica para la RRO con desempeño

similar al de Pt/C en medio ácido. Además, el catalizador núcleo-coraza mostró alta tolerancia a la presencia de etanol. Catalizadores con estructuras núcleo-coraza, utilizando núcleos de bajo costo como la magnetita, son una alternativa viable para ser utilizados como co-catalizadores para aumentar el desempeño del Pt en la RRO y al mismo tiempo disminuir la cantidad de éste en electrodos de celdas de combustible.

5. Agradecimientos

Se agradece el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) a través de los proyectos 252079, 241526 y 252003. NMSP agradece al Conacyt por beca de maestría. Los autores agradecen al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por las facilidades otorgadas para el uso de algunas de sus instalaciones.

6. Referencias

- [1] Shafiee, S., Topal, E. *Energy Policy*, **2009**, 37, 181-189.
- [2] Mukerjee, S., Srinivasan, S. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1993**, 357, 201–224.
- [3] Gottesfeld, S. **2008**, *Fuel Cells Catalysis, a surface science approach*, Wiley. Canada.
- [4] Suarez-Alcántara, K., Solorza-Feria, O. En: F.J. Rodríguez Varela, O. Solorza, E. Hernández (Editores), Capítulo 3, **2010**, *Celdas de Combustible*, Canada.

Estudio de la desorción de catalizadores zirconoceno soportados sobre sílica en la polimerización de etileno

Comparán-Padilla, Víctor E.^{1*}; Pérez-Camacho, Odilia^{1*}; Cadenas-Pliego, Gregorio¹; Collins, Scott²; McIndoe, Scott²

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna H. 140, San José de los Cerritos, Saltillo, C.P. 25294, Coahuila, México.

²Department of Chemistry, University of Victoria, Victoria, BC Canada.
e-mail: victor.comparan@ciqa.edu.mx.

Resumen

Los catalizadores basados en metallocenos han contribuido al desarrollo de nuevos polímeros, ya que combinan alta actividad catalítica con excelente estereorregularidad [1] produciendo poliolefinas de diferentes grados, con microestructura y peso molecular controlados. [2] Con el fin de ser utilizados en procesos a nivel industrial, los metallocenos han sido heterogenizados en soportes inorgánicos. [3] La sílica porosa (SiO_2) ha mostrado ser uno de los mejores soportes para catalizadores metallocenos, sin embargo, la desorción del catalizador durante el proceso de polimerización, es la principal desventaja de este método, afectando la morfología y densidad de masa del polímero, debido a que el catalizador que pasa a la fase homogénea forma partículas de polímero de muy baja densidad de masa aparente “finos”. [4]

El propósito de este trabajo es estudiar y cuantificar el efecto del “leaching” o desorción de los complejos ($^n\text{BuCp}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$) y ($^n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2$) soportados sobre sílica, en la polimerización de etileno en “slurry” o suspensión.

Ambos sistemas catalíticos fueron soportados a diferentes relaciones Al:Zr sobre SiO_2 , previamente modificada con MAO, con base al método reportado para metallocenos clásicos, [3] donde su desorción o “leaching” se midió de acuerdo a la actividad catalítica mostrada por los sistemas previamente filtrados. El comportamiento del aluminohidruro de zirconoceno difiere de su precursor dicloruro de zirconoceno, en la polimerización de etileno, ya que el aluminohidruro es significativamente más activo y permite obtener polietileno con mayor peso molecular. Por otra parte, la desorción de ambos complejos es muy similar, cuando son probados en reacciones de polimerización de etileno a condiciones similares. La activación de $^n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2$ con MAO se estudió adicionalmente, utilizando la técnica de espectrometría de masas por ionización en electrospray (ESI MS).

1. Introducción

Los catalizadores metallocenos han contribuido en el avance y transformación de la industria de las poliolefinas. Con el uso de los catalizadores metallocenos se pueden producir diferentes grados de poliolefinas con un control preciso de su microestructura, peso molecular (MW) y distribución de peso molecular (MWD), así como copolímeros con una incorporación homogénea de comonomero. [5]

Aunque la mayoría de los catalizadores metallocenos en fase homogénea tienden a ser más activos, presentan serios problemas de operación en los reactores de polimerización a nivel industrial, debido principalmente a la baja densidad de masa aparente de los polímeros obtenidos (partículas muy finas) lo que dificulta el procesamiento de los materiales. [1] Por lo anterior, es bien conocida la necesidad de soportar o heterogenizar el sistema activo. La sílica porosa (SiO_2) ha dado los mejores resultados para este propósito,

donde el complejo puede ser estabilizado manteniendo su actividad. El método más usual para soportar complejos metallocenos, es a través de la previa modificación de la sílica con metilaluminoxano (MAO). [6] La desorción del catalizador de la superficie de la sílica, es una de las principales desventajas de este método, afectando la morfología y la densidad de masa aparente del polímero, ya que el catalizador desanclado del soporte, todavía es activo en solución, en presencia de MAO adicional. [4]

Se ha comprobado que los compuestos alquil-aluminio son los principales causantes de la desorción de los metallocenos soportados en sílica, ya que son capaces de romper el enlace Si-O-metalloceno del soporte. [7] La desorción puede ser disminuida con la remoción del trimetilaluminio (TMA) presente en la solución de MAO, [4] sin embargo, se ha encontrado que las condiciones de soporte también influyen en la dispersión homogénea del catalizador, lo cual disminuye el grado de desorción de los sistemas. En éste trabajo se estudiaron las condiciones de soporte de los complejos $n\text{BuCp}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$ y $n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2$, a diferentes relaciones Al:Zr, relacionados al grado de desorción del catalizador, en la polimerización de etileno y se estudió la activación del zirconoceno a diferentes relaciones MAO/ $n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2$, mediante la técnica de espectrometría de masas por ionización en electrospray (ESI MS), relacionada a la desorción.

2. Sección experimental

Preparación del complejo $n\text{BuCp}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$

El complejo $n\text{BuCp}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$ fue sintetizado de acuerdo a lo reportado por Stephan y colaboradores para otros zirconocenos con algunas modificaciones al método original. [8] En un schlenk de 100 mL, se adicionaron (0.759 g, 1.876 mmol) del complejo $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, el cual se disolvió en 20 mL de éter etílico y se agregaron 2.2 equivalentes de LiAlH_4 (4.127 mL, 4.127 mmol) a 0°C, dejándose reaccionar por 15 minutos a estas condiciones. Transcurrido el tiempo de reacción se retiró el baño a 0°C y se dejó reaccionar durante 15 minutos más a temperatura ambiente. La mezcla se filtró, el éter etílico se evaporó a vacío y el complejo $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$ se extrajo con 60 mL de tolueno.

Tratamiento térmico de la sílica PQ y su modificación con MAO

La sílica PQ fue tratada térmicamente en una mufla a 600°C durante 6 h. Posteriormente fue extendida en un tubo de vidrio de 60 cm de largo y 5 cm de diámetro pasándole una corriente ligera de oxígeno con calentamiento, en un horno tubular a 600°C por 2 horas, y por último, se enfrió a vacío y se guardó bajo atmósfera de Ar. Posteriormente 2 gr de ésta sílica se suspendieron en 30 mL de tolueno, y a 0 °C se adicionaron 15 mL de una solución de MAO (sin TMA) al 10% en tolueno. La mezcla se puso a temperatura ambiente, y se calentó a 50°C por 2 h con agitación constante. Finalmente se dejó enfriar a temperatura ambiente agitándose por 3 hr más. Por último, la sílica fue filtrada y lavada con 30 mL de tolueno 3 veces y se secó a vacío por 6 h, quedando como un polvo de color blanco.

Heterogenización del precatalizador sobre la sílica PQ modificada con MAO

La cantidad correspondiente de $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$ fue disuelta en tolueno y adicionada al matraz que contenía la sílica modificada con MAO, a una temperatura de 0°C, se prepararon soportes en relaciones Al:Zr (180-350). Posteriormente, la mezcla se dejó reaccionar por 12 hr a temperatura ambiente. Por último, la sílica modificada se filtró y se lavó cinco veces con tolueno, dejándola secar a vacío por 6 h. El producto obtenido fue un polvo color rosa el cual fue almacenado en un contenedor Schlenk con atmósfera de argón. El contenido de circonio (%Zr) se analizó por espectrometría de plasma (ICP).

Procedimiento de polimerización

El catalizador soportado fue activado utilizando una solución de MAO al 10% en peso en tolueno, la cantidad de MAO depende de la relación Al:Zr requerida, esto fue llevado a cabo en un matraz Schlenk de 100 mL y fue transferido al reactor con ayuda de una jeringa con lock. Las polimerizaciones fueron llevadas a cabo en un reactor Parr de 600 mL, equipado con control de temperatura. Previo a cada reacción, el reactor fue calentado a 90°C durante 1 hr con una solución de AlEt₃/tolueno, para remover las trazas de humedad. Las condiciones de reacción para todas las corridas fueron: 42 psi de presión de etileno, 200 mL de isoocetano, 5 mL de una solución de MMAO al 13% en peso en isoparE (Akzo-Nobel) como scavenger, 500 RPM, tiempo de reacción 1 hr y a una temperatura de 70°C. Las polimerizaciones fueron detenidas mediante una rápida despresurización del etileno y posteriormente se desactivaron con 20 mL de metanol acidificado (10% HCl). Después, los polímeros fueron lavados con metanol, filtrados y secados a vacío.

Reacciones de polimerización filtrando el sistema catalítico

Se siguió la misma metodología que en la reacción de polimerización, adicionando el catalizador a través de un filtro de acero inoxidable de 7µm.

3. Resultados y discusión

La tabla 1 muestra las condiciones de soporte de los complejos ⁿBuCp₂ZrH₃AlH₂ (Exp. 1 y 2) y ⁿBuCp₂ZrCl₂ (Exp. 3 y 4) y los resultados de las polimerizaciones de etileno, con los dos sistemas. Los soportes de ambos metalocenos se llevaron a cabo a dos concentraciones, donde las menores relaciones Al:Zr 180 y 150 mostraron mayor contenido de Zr (%) en la composición de los catalizadores soportados (determinado por ICP), lo cual era de esperarse, puesto que una menor relación Al:Zr corresponde a un mayor contenido de zirconoceno inicial. Las reacciones de polimerización fueron llevadas a cabo bajo condiciones similares, utilizando 0.8-2 mmol de Zr, con una relación Al:Zr ~ 2600 de exceso de MAO como cocatalizador. Los cuatro sistemas mostraron altas actividades catalíticas, arriba de 2000 Kg PE/mol Zr, sin embargo, el complejo aluminohidruro (Exp. 1 y 2) mostró mayores actividades en comparación con el dicloruro (Exp. 3 y 4) lo cual coincide con lo reportado, [9] ya que los aluminohidruros pueden ser más fácilmente activados por la presencia de los hidruros puenteados. El peso molecular (M_w) de los polietilenos obtenidos (Exp. 1 y 2), aumenta conforme la concentración de Zr en el soporte disminuye, mientras que la dispersidad de las masas moleculares (Đ) disminuye.

Tabla 1. Polimerización de etileno utilizando los catalizadores ⁿBuCp₂ZrH₃AlH₂ y ⁿBuCp₂ZrCl₂ soportados sobre MAO-SiO₂ activados con MAO adicional.

Exp	Al:Zr	Zr (%)	[Al]/[Zr]	PE (g) ^a	A Kg PE/mol Zr-h ^c	M _w ^b	Đ ^b	T _m (°C)
1	180	0.24	2580	8.38	4610	69500	3.25	132.2
2	280	0.15	2640	10.0	5160	149500	2.34	133.3
3 ^c	150	0.40	2600	5.81	2860	-	-	-
4 ^c	330	0.18	2600	1.74	2150	-	-	-

^a A = Actividad en Kg PE/mol Zr-h. ^b Determinado por GPC en g/mol, Đ = M_w/M_n. ^c ⁿBuCp₂ZrCl₂ fue soportado sobre MAO-SiO₂ (17.4 % Al, PQ SiO₂ MS 3040).

Lo anterior coincide con la actividad catalítica, en los aluminohidruros, donde al disminuir la concentración de zirconio en el soporte, la actividad se incrementa, lo cual ha sido atribuido a la desactivación bimolecular del sistema, donde en ese rango de concentraciones no se observa el efecto de desactivación bimolecular

para el sistema dicloruro, y la actividad catalítica es más alta a mayor contenido de zirconio. Las temperaturas de fusión (T_m) son características de polietilenos lineales de alta densidad, obtenidos con metallocenos, donde sólo unas muestras fueron determinadas para verificación.

Con la finalidad de cuantificar la desorción o “leaching” de los catalizadores soportados, se realizaron reacciones de polimerización de etileno bajo condiciones similares a las de la tabla 1, filtrando el sistema catalítico a través de un filtro de acero inoxidable de 7 μm , previo a su adición al reactor de polimerización. Mediante este procedimiento es posible separar la fase homogénea y heterogénea del catalizador, siendo la fase homogénea la que pasa a través del filtro y polimeriza dentro del reactor. Cabe mencionar, que recientes estudios acerca del “leaching” de catalizadores de sitio único soportados sobre sílica, han demostrado que la desorción es promovida por el Me_3Al presente en la solución de MAO, [4] sin embargo, también ha sido reportado que un contenido de metalloceno arriba del 1 % en peso en el soporte, también provoca un alto contenido de leaching en los sistemas soportados. [7] Por tal motivo, los catalizadores utilizados en este trabajo, fueron soportados a bajos contenidos de Zr.

La tabla 2 muestra los resultados de las polimerizaciones en fase homogénea (Exp. 6 y 7 con $^n\text{BuCp}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$ y Exp. 7 y 8 con $^n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2$) en donde se observa que las actividades en solución corresponden a un 20% - 27% de la actividad total del catalizador sin filtrar, lo cual indica que aún a bajas relaciones de Zr, se observa cierto porcentaje de desorción o “leaching” a pesar del bajo contenido de Zr en los soportes, la actividad en solución sigue siendo alta. Para el caso del aluminohidruro (exp. 5 y 6), el peso molecular más alto y la dispersidad (\mathcal{D}) más estrecha se obtuvieron con el catalizador con el más bajo contenido de Zr en el soporte (exp. 6). Además, se puede observar un ligero incremento en la temperatura de fusión (T_m), provocado por el incremento del peso molecular y la disminución de la dispersidad, comportamiento similar al de los experimentos de la tabla 1.

Tabla 2. Polimerización de etileno con los catalizadores $^n\text{BuCp}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2^a$ y $^n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2^e$ soportados sobre MAO-SiO₂ después de ser filtrados.

Exp	Al:Zr	Zr (%)	[Al]/[Zr] ^b	PE (g)	A Kg PE/mol Zr-h ^c	%A Solución ^c	M _w ^d	\mathcal{D}^d	T _m (°C)
5 ^a	180	0.24	2590	3.02	1240	26.8	69500	3.47	133.1
6 ^a	280	0.15	2670	1.75	883	23.6	180800	2.50	136.1
7 ^e	150	0.40	2600	1.16	575	20.1	-	-	-
8 ^e	330	0.18	2600	0.40	484	22.5	-	-	-

^a $^n\text{BuCp}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$ sobre MAO-SiO₂ (12.7 %Al, PQ SiO₂ MS 3040), Polimerización: 200 mL isoocatano, 70°C, 500 rpm, 42 psi C₂H₄, 1 hora de rxn. ^c A = Kg PE/mol Zr-h y % Actividad (fase homogénea) expresado como un porcentaje de la actividad total (reportada en tabla1). ^d Determinado por GPC en g/mol, $\mathcal{D} = M_w/M_n$. ^e $^n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2$ sobre MAO-SiO₂ (17.4 %Al, PQ SiO₂ MS 3040).

A pesar de que la desorción de catalizadores metallocenos soportados y activados con MAO, está bien documentada, poco es conocido acerca de este fenómeno desde una perspectiva química. Los resultados de análisis tales como XPS, DRIFT, UV *vis* a complejos metallocenos, no son concluyentes, mientras que métodos como RMN en estado sólido, tienen una sensibilidad insuficiente, al menos para catalizadores a base de MAO. [10] Motivo por el cual, decidimos utilizar la técnica ESI MS por su sensibilidad inherente, además de proveer información sobre la composición química de las especies formadas.

Mediante esta técnica se estudiaron ambos catalizadores $^n\text{BuCp}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$ y $^n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2$, con el propósito de comparar la activación de ambos complejos en solución. El aluminohidruro mostró ser inestable térmicamente en su forma activa, durante su preparación, por lo que no fue posible estudiarlo mediante

espectrometría de masas (ESI MS), bajo éstas condiciones, donde se requiere mayor control en la atmósfera inerte. El zirconoceno soportado en sílica ${}^n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ a dos diferentes concentraciones de Zr (0.4 y 0.15 % en peso) se activó a diferentes relaciones Al:Zr y se analizó la presencia de los iones positivos formados por ESI MS, después de filtrado y sin filtrar.

La figura 1a muestra el ión positivo del catalizador soportado, después de ser activado con un exceso de MAO, el espectro está dominado por picos que surgen de la unión de $[\text{Me}_2\text{Al}]^+$ y otros compuestos de Al presentes en el MAO (ej. $\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2$) y la grasa de silicón (* y †), [11] como contaminante. Por tal motivo, se preparó de nuevo dicho catalizador en ausencia de grasa de silicón. La figura 1b muestra los resultados del nuevo catalizador, en donde se observa una disminución en los picos del contaminante (* y †). Los iones dominantes presentes en dicho espectro (figura 1b) corresponden al producto de la activación C-H $[(^n\text{BuCp}_2\text{Zr})_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})]^+$ con m/z 713 y una cantidad comparable de $[(^n\text{BuCp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2)]^+$ con m/z 419, además de trazas de los iones m/z 347 ($[(^n\text{BuCp}_2\text{ZrMe})^+]$) y m/z 331.

Las cantidades relativas de los complejos mono- y di-nuclear desadsorbidas desde el soporte, son comparables y algo consistentes con la relación Al:Zr utilizada para preparar el catalizador soportado (entre 150:1 a 280:1). Evidentemente, una parte significativa del catalizador metaloceno soportado, está presente como el producto dinuclear de la activación C-H $[(^n\text{BuCp}_2\text{Zr})_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})]^+$, que es susceptible a la lixiviación en presencia de MAO adicional.

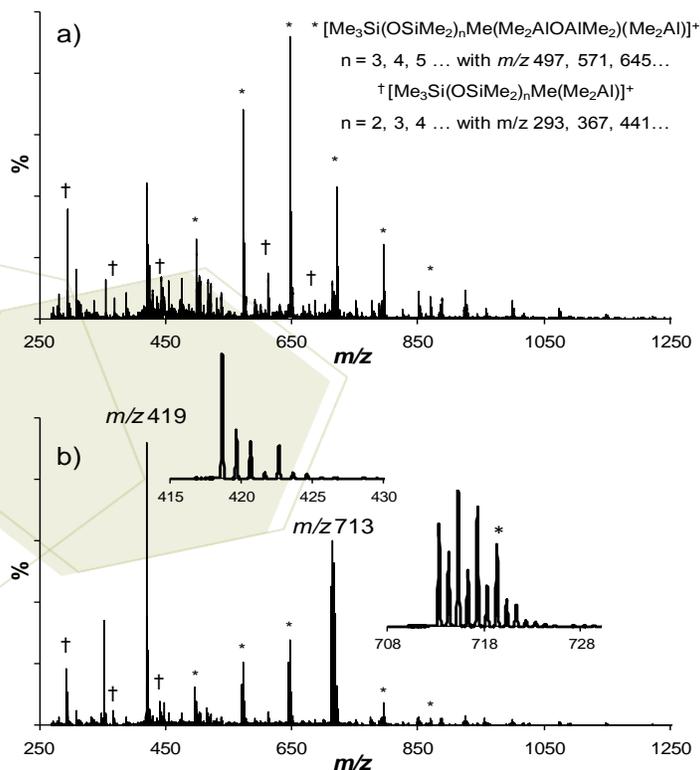


Figura 1. Espectro de ESI MS del ión positivo a) 50 mg del catalizador ${}^n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ (0.40 % Zr) activado con un exceso de MAO (Al:Zr 500:1) durante 30 min a 25°C, después fue filtrado y preparado en solución con PhF a $[\text{Al}] = 0.05\text{M}$. b) 10 mg de un lote diferente del mismo catalizador soportado (0.15 % peso Zr) activado con MAO (Al:Zr 900:1). * y † picos generados por la grasa de silicón.

4. Conclusiones

Se comprobó la reducción del fenómeno de desorción o “leaching” en un 70% en complejos metallocenos ${}^n\text{BuCp}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ y ${}^n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$, en polimerizaciones de etileno, en catalizadores con contenidos de Zr abajo del 0.40%. La desorción del catalizador es independiente del tipo de complejo soportado, siendo muy similares en el aluminohidruro y su precursor dicloruro de zirconoceno. Mediante ESI MS fue posible tener una aproximación sobre la composición química de las especies activas en solución, formadas en la activación del ${}^n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ a diferentes relaciones Al:Zr con MAO adicional, y establecer la relación entre la cantidad de Zr en el soporte y su grado de desorción.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT su apoyo a través de los proyectos 167901 y 6209. También agradecen a Maricela García por el soporte técnico. Scott Collins y Scott McIndoe agradecen al Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) y Nova Chemicals de Canada sus apoyo.

6. Referencias

- [1] Carrero, A., Van Grieken, R., Suárez, I., Paredes, B., *Polym. Eng. Sci.*, **2008**, *48*, 606-616.
- [2] Kaminsky, W., *Macromolecules*, **2012**, *45*, 3289-3297.
- [3] Ribeiro, M. R., Deffieux, A., Portela, M. F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*, 1224-1237.
- [4] Turunen, J. P. J., Pakkanen, T. T. J., *Appl. Polym. Sci.*, **2006**, *100*, 4632-4635.
- [5] Kaminsky, W., Funck, A., Haehnsen, H., *Dalton Trans.*, **2009**, 8803-8810.
- [6] a) Panchenko, V. N., Zakharov, V. A., Paukshtis, E. A., *J. M. Catalysis A: Chem.*, **2005**, *240*, 33-39. b) Welborn, C. Jr., US Patent 4,808,561, **1989**, 9 pp.
- [7] a) Kaminsky, W., Strubel, C., *J. M. Catalysis A: Chem.*, **1998**, *128*, 191-200. b) Kaminsky, W., Winkelbach, H., *Topics in Catalysis*, **1999**, *7*, 61-67. c) Chien, J. C., He, D., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1991**, *29*, 1603.
- [8] Etkin, N., Stephan, D. W., *Organometallics*, **1998**, *17*, 763-765.
- [9] Charles, R., González, R., Morales, E., Revilla, J., Elizalde, L., Cadenas, G., Pérez, O., Collins, S., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2009**, *307*, 98-104.
- [10] Babushkin D. E., Panchenko V. N., Timofeeva M. N., Zakharov V. A., Brintzinger H. H., *Macromol. Chem. Phys.K*, **2008**, *209*, 1210-1219.
- [11] a) Trefz, T. K., Henderson, M. A., Wang, M., Collins, S., McIndoe, J. S., *Organometallics*, **2013**, *32*, 3149-3152. b) Trefz, T. K., Henderson, M. A., Linnolahti, M., Collins, S., McIndoe, J. S., *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 2980-2991.

Soportes poliméricos para la heterogenización de aluminohidruros de zirconocenos

Zertuche-Martínez, Sergio A.,¹ Peralta Rodríguez, René D.,¹ García Zamora, Maricela,¹ Pérez Camacho, Odilia.¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, Col. San José de los Cerritos Saltillo, C.P. 25294, Coahuila, México

Email: sergio_checo30@hotmail.com

Resumen

En el presente trabajo, se sintetizaron partículas esféricas de poli(estireno-ácido acrílico) entrecruzadas con divinilbenceno P(S-DVB-AA) las cuales se utilizaron como soportes de derivados de metalocenos, para la polimerización y copolimerización de etileno y 1-hexeno. Las partículas esféricas de P(S-DVB-AA) se obtuvieron mediante polimerización en miniemulsión, con diámetros promedio de 61 nm. El aluminohidruro de zirconoceno soportado, (nBuCp)₂ZrH₃AlH₂/MAO/P(S-DVB-AA), se probó en la polimerización y copolimerización de etileno y 1-hexeno, mostrando actividades catalíticas altas (1,000-2,600 KgPE / (mol Zr*h)), los polietilenos obtenidos se caracterizaron mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹³C, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y los pesos moleculares fueron calculados mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

1. Introducción

Los avances en la polimerización de etileno se deben al implemento de nuevos sistemas catalíticos, donde uno de los ejemplos más relevantes son los sistemas basados en metalocenos del grupo IV de metales de transición (Ti, Zr ó Hf) activados con metilaluminoxano (MAO). En fase homogénea, específicamente los sistemas R-Cp₂ZrCl₂/MAO (Zirconocenos/MAO, R= alquilo) mostraron actividades catalíticas arriba de 3,000 kg de PE/mol de Zr, sin embargo, la pobre morfología de los polímeros (partículas muy finas, de baja densidad de masa aparente) hacen difícil su aplicación. Desde el estudio de los primeros catalizadores Ziegler-Natta clásicos, se observó un mejoramiento en la morfología de los polímeros, cuando los sistemas eran soportados o heterogenizados en partículas inorgánicas o insolubles en el medio de reacción, por tal motivo la heterogenización de los complejos metalocenos también resultó en una mejora en la morfología de los polímeros producidos, siendo la sílica porosa el soporte más adecuado para la inmovilización de estos complejos. [1] Sin embargo, bajo ciertas condiciones, los sistemas soportados presentan desorción o lixiviación hacia la fase homogénea (“leaching” en Inglés) lo cual vuelve a causar la formación de partículas finas de baja densidad de masa aparente, provocando problemas en la producción del polímero. [2] Lo anterior se ha tratado de resolver probando soportes de mayor resistencia mecánica y al ataque químico del trimetilaluminio (TMA) contenido en el cocatalizador (MAO). En los años 90 Müllen y colaboradores reportaron por primera vez la obtención de partículas de PS entrecruzado, tipo core-shell conteniendo una capa de polioxido de etileno o propileno, las cuales fueron utilizadas como soportes de metalocenos. [3]

En el presente trabajo se prepararon partículas esféricas de terpolímeros de poli(estireno-divinilbenceno-ácido acrílico) P(S-DVB-AA) utilizando un surfactante polimerizable (Hitenol BC30) mediante el método de polimerización en miniemulsión, formando partículas tipo core-shell, con grupos poliéteres en la capa superficial, los cuales pueden retener o inmovilizar catalizadores basados en

aluminohidruros de zirconocenos ($(n\text{-BuCp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$). Los aluminohidruros de zirconoceno soportados fueron probados en la polimerización y copolimerización de etileno y 1-hexeno, mostrando altas actividades catalíticas.

2. Sección experimental

Los terpolímeros P(S-DVB-AA) se sintetizaron a partir de estireno, divinilbenceno y ácido acrílico (Sigma-Aldrich), con una relación molar de (92:5:3), mediante el método de polimerización en miniemulsión utilizando un surfactante polimerizable (HITENOL BC30), hexadecano como agente hidrófobo y como iniciador el 2,2' azobis (2-metilbutironitrilo) (V-59). Las miniemulsiones se formaron sometiendo la pre emulsión a la acción de ultrasonido en un equipo Sonics de 500 Watts al 81 % de potencia, cada muestra se colocó en un baño de hielo, para evitar el aumento de la temperatura, durante un tiempo de ultrasonificación de 3 minutos. Posteriormente, la polimerización se llevó a cabo en un baño de aceite a 72 °C, con agitación magnética durante 16 horas a 400 rpm. Los látex obtenidos se purificaron mediante diálisis, y se liofilizaron. El polímero seco se caracterizó por DSC (Diferential Scanning Calorimetry) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las partículas del látex seco se suspendieron en tolueno, se sonificaron por 30 min en un baño de ultrasonido de 40 W y posteriormente se adicionaron 20 ml de una solución de MAO sin TMA (trimetilaluminio) al 15% en tolueno a 0 °C, y la solución se agitó durante 12 horas a temperatura ambiente. Posteriormente el sólido se lavó cinco veces con 20 ml de tolueno, eliminando el exceso de MAO, y las partículas se secaron por 6 hr a vacío. Las partículas modificadas con MAO, P(S-DVB-AA/MAO) fueron re-suspendidas en 20 ml de tolueno, la solución se enfrió a 0 °C, y se adicionó el aluminohidruro de $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$ en tolueno (2.48×10^{-3} mol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 12 horas, y posteriormente las partículas fueron lavadas cinco veces con 20 ml de tolueno, y se secaron a temperatura ambiente por 6 horas con alto vacío. El catalizador soportado se probó en la polimerización y copolimerización en “slurry” de etileno y 1-hexeno a 70 °C y 289 KPa (42 psi) de presión de etileno. Se utilizó iso-octano, como disolvente y diferentes relaciones de MAO adicional como co-catalizador. Los polímeros y copolímeros obtenidos se caracterizaron por GPC (Gel Permeation Chromatography), DSC y RMN de ^{13}C . Cabe señalar que todas las reacciones, incluyendo las polimerizaciones en miniemulsión de látex de poliestireno fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de Ar.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se describe la preparación del soporte polimérico P(S-DVB-AA) (a), su modificación con MAO (b), y el soporte del aluminohidruro de zirconoceno ($(n\text{-BuCp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$) (c).

La figura 2 muestra las micrografías de SEM de los látex obtenidos de acuerdo a la reacción representada en la figura 1(a) utilizando el surfactante HITENOL BC30. Los diámetros promedios de partículas (D_p) fueron calculados en 62 nm medidos en el dispersor de luz y de 59 nm medidos por SEM

(Fig. 2), donde se observa la morfología esférica de las partículas. El tamaño de partícula resultó ser más pequeño, en comparación con otros trabajos realizados por Villasana y col.[4], lo cual se atribuyó al carácter iónico del surfactante utilizado,[5] donde los valores de potencial Z de -48 mV, indican un sistema coloidal estable, cuyos valores pequeños se atribuyen también al carácter iónico del surfactante. [6]

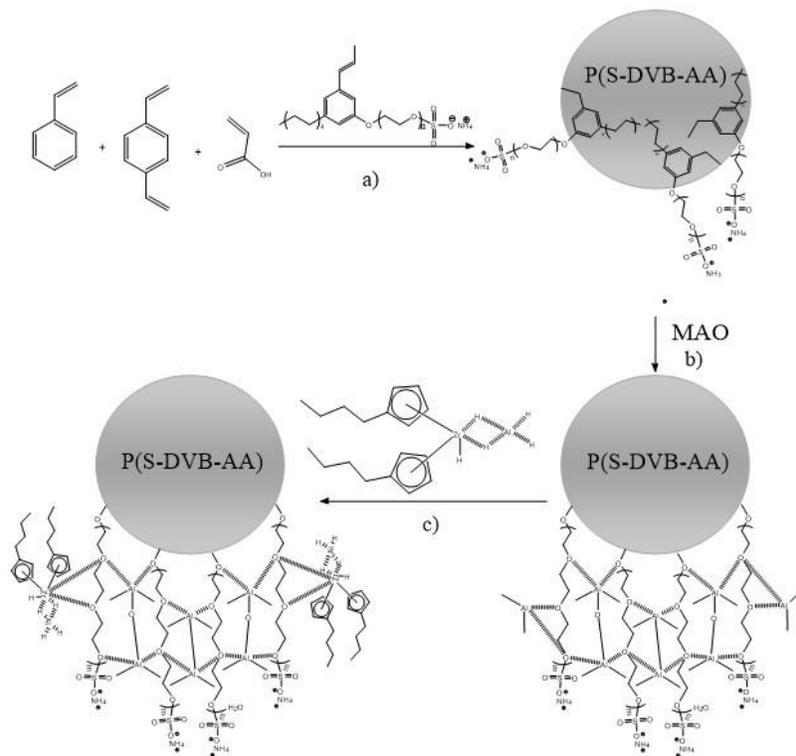


Figura 1. a) Preparación del soporte polimérico P(S-DVB-AA), b) modificación con MAO y c) soporte del $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$.

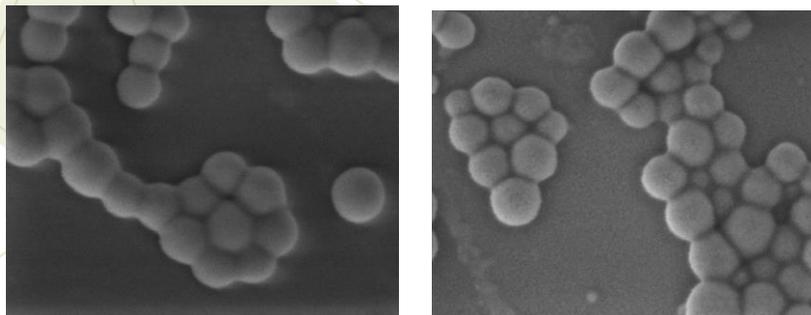


Figura 2. Imágenes por SEM de las partículas de P(S-DVB-AA).

Las partículas esféricas de P(S-DVB-AA)/MAO soportadas con el complejo $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$, fueron caracterizadas por ICP-AES (Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy) mostrando contenidos de Al y Zr de 14.73% y 1.85% respectivamente.

Con base a éstos resultados se establecieron las condiciones de polimerización y copolimerización de etileno y 1-hexeno, utilizando relaciones Al/Zr ~ 1550 para la activación del sistema, cuyos resultados se muestran en la Tabla 3.1. Todas las reacciones mostraron actividades promedio mayores a 1000 Kg PE/mol Zr, donde es conocido la dificultad en la reproducibilidad de la actividad en los sistemas heterogéneos, sin embargo, los pesos moleculares de los homopolímeros (HDPE) obtenidos, mostraron ser muy similares 106,879 g/mol y 102,501 g/mol, así como los índices de dispersidad de las masas molares ($\bar{D} = 1.8$).

Tabla 3.1 Condiciones de polimerización y características de los polietilenos obtenidos

Exp.	Polímero	Cat (g)	Al/Zr	PE (g)	Actividad (kg PE/mol Zr*h)	Mw (g/mol)	\bar{D} (Mw/Mn)	Tm (C)
1	HDPE	0.021	1548	10.2	2669	106879	1.8	133
2	HDPE	0.021	1531	5.1	1344	102501	1.8	-
3	PE-HEX	0.020	1553	3.8	1029	74801	1.9	126
4	PE-HEX	0.021	1555	3.8	1010	132613	2.7	126

Para los copolímeros PE-HEX (Exp. 3 y 4, Tabla 3.1), donde se utilizó 1-hexeno como comómero, se obtuvo reproducibilidad en la actividad catalítica del sistema, con un promedio de $1,114.21 \pm 190$ kg PE/(mol Zr*h), sin embargo, los pesos moleculares variaron considerablemente, un 50%, (74,801 g/mol y 132,613 g/mol) así como los índices de dispersidad (\bar{D}), lo anterior puede ser debido a que el sistema en presencia del comómero (1-hexeno) pudo haber sufrido desorción hacia la fase homogénea mostrando dispersidades de masas molares más grandes de 2.7 (Exp. 4, Tabla 3.1). En cuanto a las temperaturas de fusión de los polímeros, como era de esperarse, los copolímeros (PE-HEX) presentaron temperaturas de fusión más bajas ($T_m = 126$ °C), comparadas con el HDPE ($T_m = 133$ °C) debido a la presencia de cadenas de cuatro carbonos, como ramificaciones, en la cadena principal de polietileno, $\alpha\beta\gamma$ (Fig. 3).

La figura 3 muestra el espectro de RMN de ^{13}C del polímero obtenido en el Exp. 4 (PE-HEX), donde se observan los picos correspondientes a carbonos terciarios en 35 ppm y a los carbonos de las ramificaciones provenientes de la incorporación del 1-hexeno en la cadena polimérica.

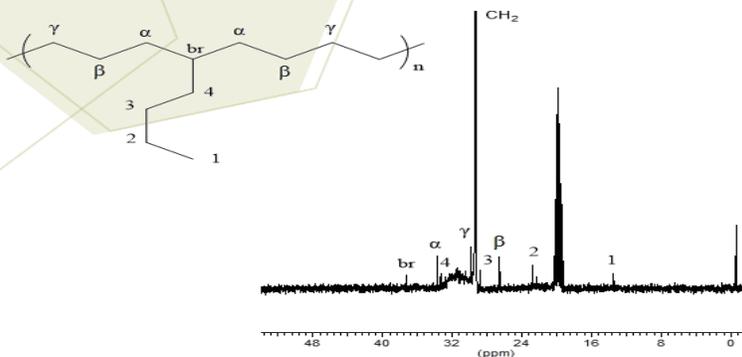


Figura 3. Espectro de RMN de ^{13}C en *tetra*-cloro-etano/Tol- d_8 a 100 °C, del copolímero obtenido en el Exp. 4, Tabla 3.1

4. Conclusiones

- Se prepararon latex de terpolímeros de P(S-DBV-AA), utilizando el surfactante polimerizable de carácter iónico HITENOL BC30, con el cual se obtuvieron partículas esféricas, con un diámetro de $\approx 60.5 \pm 4$ nm.
- El sistema catalítico de sitio único (n-BuCp)₂ZrH₃AlH₂ logró ser heterogenizado y estabilizado en las nanopartículas de P(S-DVB-AA), con contenido de Al y Zr de 14.43% 1.85 % en peso, respectivamente.
- El sistema soportado mostró alta actividad catalítica en la síntesis de polietilenos lineales HDPE y LLDPE (PE-HEX) con altas actividades catalíticas entre 1,000 y 2,660 kg PE/mol Zr*h, y altas masas moleculares, con distribuciones masas moleculares ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2$), características de sistemas metalocenos.

5. Referencias

- [1] N. Nenov, M. Koch, M. Klapper, and K. Müllen *Polym. Bull.*, **2002**, 47, 5, 391–398.
- [2] D. Bianchini, F. C. Stedile, and J. H. Z. Dos Santos *Appl. Catal. A Gen.*, **2004**, 261, 1, 57–67.
- [3] R. Dorresteyn, S. Nietzel, D. Joe, Y. Gerkmann, G. Fink, M. Klapper, and K. Müllen *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2014**, 52, 4, 450–459.
- [4] C. Isabel Villasana Salvador "Síntesis de Soportes Orgánicos Mediante Polimerización en Miniemulsión Utilizando Surfactante Polimerizable Aplicado a la Polimerización de Etileno en Slurry" **2013**, Tesis de maestría, CIQA.
- [5] A. M. Atta, A. K. F. Dyab, and H. a. Al-Lohedan *J. Surfactants Deterg.*, **2012**, 1–13.
- [6] B. G. Zanetti-ramos, E. Lemos-senna, and H. Cramail. *Materials Science and Engineering.*, **2008**, vol. 28, pp. 526–531.

Polimerización radicalica de estireno catalizada por el complejo $Cp^*RuCl_2P[4-C_6H_4-(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3]_3$ y AIBN en $scCO_2$

Rosales-Velázquez, Claudia Patricia;¹⁾ Torres-Lubián, José Román;¹⁾ Maldonado-Textle, Hortensia;¹⁾ Saldívar-Guerra, Enrique²⁾

1) Departamento de Síntesis de Polímeros, claudia-rosales@hotmail.com; roman.torres@ciqa.edu.mx; hortensia.maldonado@ciqa.edu.mx 2) Departamento de Procesos de Polimerización, enrique.saldivar@ciqa.edu.mx; Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo Coah., C.P. 25294, México.

Resumen

Se estudió la polimerización en dispersión de estireno en $scCO_2$ por ATRP inversa usando el catalizador $Cp^*RuCl_2P[4-C_6H_4-(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3]_3$ (**1**), AIBN como iniciador y un copolímero en bloque de poliestireno y politrifluorometacrilato (PSt-b-PTDFM) como estabilizador estérico. Se obtuvieron conversiones de hasta un 97%, con pesos moleculares de aproximadamente de 15,752 g/mol. El análisis de RMN de PSt da evidencia de la funcionalización de final de cadena con el derivado de fragmento de AIBN usado como un iniciador. Se estudió el efecto de la presión (9-44.1 MPa), la temperatura (90-130 °C) y el volumen ocupado de la celda (1.5-5 mL) en el rendimiento de la polimerización, masa molar y la morfología de poliestireno. Los polímeros se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), cromatografía por tamaño de exclusión (SEC) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El promedio del número de partícula y la distribución en el tamaño de partícula se determinaron midiendo los diámetros de 300-550 partículas en las imágenes SEM. Los resultados de los análisis mostraron que la polimerización en dispersión de PSt se llevó a cabo con éxito mediante el uso del catalizador y tensoactivo con segmentos fluorados.

1. Introducción

El dióxido de carbono en condiciones supercríticas ($scCO_2$) ha recibido gran atención como alternativa para los disolventes orgánicos convencionales, debido a que es amigable con el medio ambiente, barato, no tóxico, no flamable, reciclable y tiene un punto crítico conveniente (TC = 31.1 °C, PC = 73.8 bar) [1]. Además, algunas propiedades de dióxido de carbono supercrítico como la densidad, coeficiente de difusión, la viscosidad y parámetro de solubilidad se pueden ajustar continuamente variando la presión y temperatura, especialmente en la región cercana a su punto crítico. Técnicas de polimerización heterogénea, incluyendo polimerización en dispersión, han empleado el CO_2 porque es un pobre disolvente para la mayoría de los polímeros, pero bueno para la mayoría de los monómeros. Por lo tanto la polimerización por radicales libres de monómeros comunes se puede lograr en $scCO_2$ sólo a través de procesos de polimerización heterogéneos [2].

En la polimerización en dispersión el monómero y el iniciador son solubles en la fase continua, pero el polímero resultante es insoluble como resultado el polímero insoluble se estabiliza mediante un tensoactivo adecuado, lo que resulta en micropartículas esféricas, monodispersas desde 0.1 μm a 10 μm de diámetro [3]. Los estabilizadores efectivos en la polimerización en dispersión en $scCO_2$ son copolímeros en bloque de naturaleza anfifílica conteniendo uno de los bloques de naturaleza CO_2 filicos (bloque perfluorados ó polisiloxano) y el otro bloque CO_2 fobico, que se orienta y se adsorbe en la superficie de la partícula del polímero orgánico [4]. Estudios de polimerización por ATRP y sus variantes (ARGET, ICAR, REVERSE) realizados en $scCO_2$ son escasos, sin embargo, el interés por el uso de este disolvente verde en la

polimerización radicalica controlada está creciendo. Algunos informes recientes sobre la ATRP en scCO_2 son: la síntesis de poli(2,2,2-trifluoroetilmetacrilato) por ATRP [5], la síntesis de PMMA por ATRP utilizando un catalizador unido a un ligante polimérico que tiene una doble función, la formación de complejos y la estabilización de la partículas crecientes de PMMA [6] y la síntesis de copolímeros de injerto bien definidos de P(MMA-co-HEMA) con poli (ϵ - caprolactona) por medio de ATRP en scCO_2 en conjunción con la polimerización de apertura de anillo enzimática [7].

2. Sección experimental

Materiales. Estireno (St, 99% Aldrich) destilado a vacío sobre hidruro de calcio, 2,2-Azobisisobutironitrilo (AIBN) se recristalizó dos veces a partir de metanol, dióxido de carbono gas grado investigación, INFRA, tensoactivo de (PSt-b-TDFMA), (PTDFM-b-PSt) y (PTEFM-b-PSt) [8].

Polimerización en Dispersión de PSt usando PSt-b-PTDFM como tensoactivo.

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor cilíndrico de acero de 25 ml de volumen. El reactor se cargó con AIBN (3.9 mg, 2.37×10^{-5} mol), catalizador Ru (III) $\text{Cp}^*\text{RuCl}_2\text{P}[4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{(CF}_2)_5\text{CF}_3]_3$ **1** (3.9mg, 2.41×10^{-5} mol), surfactante (PSt-b-PTDFM, $\text{Mn}(\text{th}) = 27226$, 39 mg, 1.44×10^{-6} mol) y una barra magnética bajo, posteriormente se des gasifica con un ciclo de vacío-nitrógeno, después se adicionan (772 mg, 7.42×10^{-3} mol) de estireno bajo atmosfera de N_2 . Para presurizar el reactor se utilizó y una bomba automática Teledayne ISCO modelo 500D, que permite el aumento de la presión hasta un valor deseado. El reactor se calentó a 130°C usando una manta de calentamiento, las reacciones fueron realizadas a diferentes presiones. Al final del tiempo de reacción, el reactor fue enfriado a temperatura ambiente y despresurizado lentamente hasta presión atmosférica, y el crudo de reacción se disolvió en cloroformo precipitando el polímero en metanol. El PSt fue secado bajo vacío y el rendimiento se determinó gravimétricamente.

Caracterización del Polímero.

El peso molecular de los polímeros fue determinado usando un equipo Hewlett Packard 1100 Cromatografía de exclusión (SEC). Se usaron tres columnas PLgel 5-10 μm (tamaños de poro 10^6 , 10^5 , 10^3 ; 300×7.5 mm) y una columna guard PLgel 10 μm (50×7.5 mm). Se usó tetrahidrofurano como eluyente a 1.0 mL min^{-1} at 40°C . Los pesos moleculares se determinaron en relación a patrones de poliestireno (1×10^6 - 400 Daltons). La morfología de las partículas de polímero fueron determinadas usando microscopia electrónica de barrido (SEM) (JEOL-5410LV).

El tamaño de partícula promedio en número se determinó por la medición de los diámetros de 300-550 partículas en las imágenes de SEM, utilizando el software ImageJ 1.41.

Los espectros de RMN fueron obtenidos en un equipo Bruker Avance III 500MHz en CDCl_3 como disolvente a 25°C .

3. Resultados y discusión

Los resultados del estudio de polimerización de estireno variando la presión en el sistema se muestran en Tabla 1. Las otras variables como la temperatura, el tiempo de reacción, la carga del reactor (relación peso de St/volumen de reactor = 6,0 %) y tipo de estabilizador estérico de PSt-b-PTDFM se mantuvieron constantes.

Tabla-1. Resultados de la polimerización de St por ATRP inversa en scCO₂ variando la presión. ^{a)}

Entrada	Presión (MPa)	Conversión (%) ^{b)}	Mn(RMN) ^{c)}	Mn(SEC) ^{d)}	IPD	Dn (µm) ^{e)}	PSD	Tg
1	9	68	6246	15752	1.3	0.17	1.2-	N
2	16.5	29	4160	9448	1.8	0.21	3.3	94
3	28.9	11	2080	2702	3.8	0.55	1.45_	99
4	44.1	5	1040	1986	4.6	N	N	94

a). Temperatura = 130°C, tiempo de reacción = 20 h., estabilizador estérico St-*b*-PTDFM (composición molar 81/19 y Mn(SEC) = 27226. b). Determinada gravimetricamente c). Mn(RMN) = (Int Ar/5) / (Int AIBN/6) x 104 d). Determinada por SEC. e) Dn= diámetro de partícula, PSD =distribución en el tamaño de partícula, N= no determinado, Tg=temperatura de transición vítrea.

Se puede observar (experimentos 1 al 4), que la conversión final y los pesos moleculares Mn (SEC) disminuyen al aumentar la presión de CO₂, y los valores de polidispersidad aumentaron con la presión. Esto indica que las partículas de PSt se estabilizan mejor a una presión de 9 MPa. El efecto de la presión tiene consecuencias sobre la densidad de la fase continua y esto sobre la morfología de las partículas de PSt, Figura 1, donde a menor presión se obtuvo una distribución de tamaño de partícula más estrecho, demostrando que se tuvo mayor estabilidad del sistema a una presión más baja.

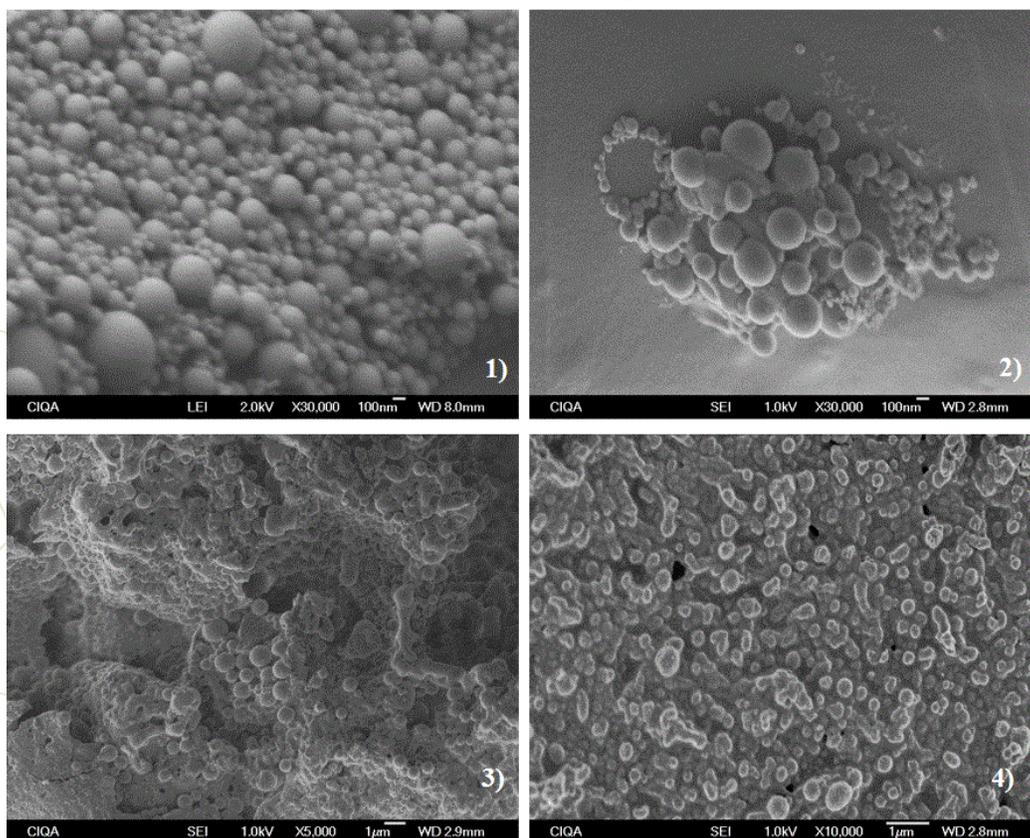


Figura 1: Imágenes de SEM para PSt, (1) 9 MPa, (2) 16.5 MPa, (3) 28.9 MPa, (4) 44.1 MPa) con un 3% de PSt-*b*-PTDFM.

De la literatura se conocen algunos surfactantes compatibles en scCO₂ que se pueden disolver a condiciones relativamente suaves (Temperatura T <100 °C y presiones P <200 bar) [9], la perfluoración no es un requisito esencial.

DeSimone reportó la polimerización de St en $scCO_2$ observando un pequeño incremento en la conversión y en Mn con el aumento de la presión de CO_2 [10]. En este trabajo nosotros encontramos un efecto contrario debido, posiblemente, a que el catalizador (1) al contener fosfinas perfluoradas se aleja de las partículas en crecimiento por su naturaleza CO_2 filica, impidiendo el crecimiento de las cadenas a mayor presión.

Continuando con el estudio de la polimerización de St en $scCO_2$, se estudió del efecto de la temperatura, manteniendo constantes la presión y el tiempo de reacción los resultados se resumen en la Tabla 2.

Tabla-2. Resultados de la polimerización de St por ATRP inversa en $scCO_2$, variando la temperatura. ^{a)}

Entrada	Temperatura (°C)	Conversión (%) ^{b)}	Mn(RMN) ^{c)}	Mn(SEC) ^{d)}	IPD	Dn (µm) ^{e)}	PSD	Tg
1 ^{f)}	130	68	6246	15752	1.3	0.17	1.2	N
5 ^{g)}	110	48	8798	13508	1.1	0.20	1.6	N
6 ^{g)}	90	10	7476	7023	1.3	1.44	6.3	N

a). Presión= 9 MPa, tiempo de reacción = 20 h., b). Determinada gravimetricamente c). $Mn(RMN) = (Int Ar/5) / (Int AIBN/6) \times 104$ d). Determinada por SEC. e) Dn= diámetro de partícula, PSD = distribución en el tamaño de partícula. N = no determinado. f) estabilizador estérico PSt-*b*-PTDFM 81/19. g) estabilizador estérico PSt-*b*-PTDFM 77/23.

Los resultados obtenidos muestran que al disminuir la temperatura de reacción disminuyen los pesos moleculares y la conversión. Esto es lógico para una reacción que procede vía radicales libres pues requiere de considerable energía para la activación de los enlaces. Sin embargo se puede concluir que la estabilidad de la fase de reacción está optimizada entre 110 y 130°C ya que la dispersidad en el tamaño de partículas (PSD) fue menor a 130°C, Figura 2. La distribución de pesos moleculares también mostró una mejora a temperatura 110°C.

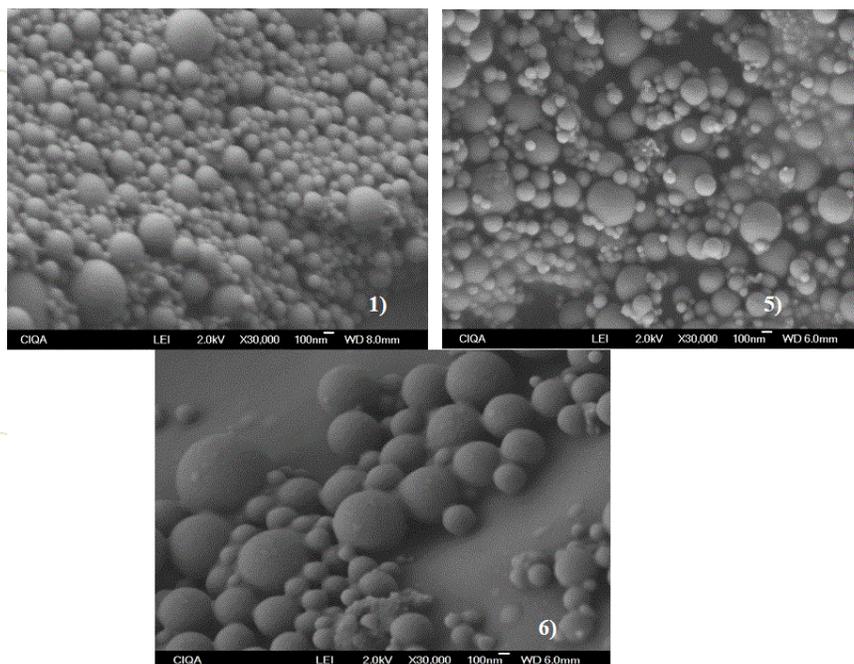


Figura 2: Imagen de SEM para PSt (1) 130 °C, (5) 110 °C, (6) 90 °C a una presión de 9 MPa con un 3% de PSt-*b*-PTDFM,

Posteriormente se llevaron a cabo nuevos ensayos variando ahora el volumen efectivo ocupado de la celda de reacción, esto es, el volumen de la celda ocupado con los reactivos, puesto que algunos estudios reportados en la literatura han mostrado que es una variable que afecta el resultado de la reacción. [11] Se estableció una relación entre el peso de St contra el volumen de reactor, carga (Cg), de; 6.0, 17 y un 20 % en peso, manteniendo la temperatura, el tiempo de reacción, la presión constantes y el estabilizador estérico de PSt-*b*-PTDFM en dos diferentes composiciones, los resultados se muestran en Tabla 3.

Tabla-3. Resultados de la polimerización de PSt por ATRP reverse en scCO₂, variando la carga de la celda. ^{a)}

Entrada	Cg (% w/v)	Conversión (%) ^{b)}	Mn (SEC) ^{c)}	IPD	Dn (µm) ^{d)}	PSD	Tg
1 ^{e)}	6	68	15752	1.3	0.17	1.2-	N
7 ^{f)}	17	55	1193	1.1	N	N	57
8 ^{f)}	20	97	1296	1.1	N	N	62

a). Presión= 9 MPa, Temperatura= 130°C, tiempo de reacción = 20 h., b).Determinada gravimetricamente c). Determinada por SEC. d) Dn= diámetro de partícula, PSD =distribución en el tamaño de partícula. PSD =distribución en el tamaño de partícula, N= no determinado, Tg=temperatura de transición vítrea, e) estabilizador estérico PSt-*b*-PTDFM 81/19. f) estabilizador estérico PSt-*b*-PTDFM 83/17.

Se puede observar que la conversión primero disminuyó y después aumentó marcadamente. En el experimento 8 se obtuvo PSt con un rendimiento cercano al 100 % obteniéndose como un sólido seco. Si bien la conversión aumentó, los pesos moleculares no, presentando valores de alrededor de 1000 Daltons. El análisis de ¹H y ¹³C-RMN de éstos polímeros muestran que hubo incorporación de CO₂ a la estructura del polímero generando un copolímero de estireno-carbonato, cuya caracterización está en proceso.

4. Conclusiones

Se logró realizar la polimerización de St en scCO₂ vía ATRP inversa con un catalizador de Ru(III) aplicado por primera vez en esta técnica. En general los pesos moleculares observados fueron bajos, en el mejor de los casos fue de 15,000 Daltons, esto posiblemente a que la estabilización de las partículas no es la adecuada cuando los Mn's crecen por arriba 15,000. También se encontró, bajo ciertas condiciones, que los pesos moleculares fueron bajos debido a que existe una reacción con el CO₂ que lo incorpora en la cadena e inhibe el crecimiento molecular.

Se encontró que las mejores condiciones de presión en el reactor de scCO₂ fue a 9MPa, que se encuentra un poco por arriba del punto crítico del CO₂ (31.1°C y 7.38 MPa), a estas condiciones se obtuvo mejor rendimiento, polímeros funcionalizados de acuerdo ATRP, dispersidad de los Mn's estrechos y mejor distribución de tamaño de partículas mostrando la mejor fase del sistema de dispersión.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del proyecto CB-2009-131103 conacyt, y el soporte instrumental del laboratorio nacional de grafenos proyecto conacyt 232753.

6. Referencias

- [1] Jungin Shin, D. W. C., Won Bae, and Hwayong Kim *Korean J. Chem. Eng.*, **2010**, 27, 1613.
- [2] Nil Baran Acarali et al. *J.Chem.Soc.Pak.*, **2015**, Vol. 37,.
- [3] Ruiz, J. A. R.; Cloutet, E.; Dumon, M. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 126, 38.
- [4] Yang, Y. Z. a. X. *Fluid Phase Equilib* **2012**, **318**, 102
- [5] Bruno Grignard, C. J., Cedric Calberg, Robert Jerome, Wenxin Wang.; Steven M. Howdle, A. C. D. *Macromolecules* **2008**, 41, 8575.
- [6] Grignard, B. J., C.; Calberg, C.; Jerome, R.; Wang, W.; Howdle, S. M.; Detrembleur, C. *Chemical Communications* **2008**, 314.
- [7] Villarroya, S. Z., J.; Thurecht, K. J.; Howdle, S. M *Macromolecules* **2006**, 39, 9080.
- [8] Rosales, C. *Tesis de Maestria, Centro de Investigacion en Quimica Aplicada* **2010**.
- [9] Cooper, A. I. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, 10, 207.
- [10] Canelas, D. A.; DeSimone, J. M. *Macromolecules* **1997**, 30, 5673.
- [11] McHale, R.; Aldabbagh, F.; Zetterlund, P. B.; Okubo, M. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, 208, 1813.



**EXTENSOS DE
QUÍMICA BIOINORGÁNICA**



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} derivados del tioconazol

Crisóstomo Lucas, C., Barba Behrens, N.

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, 04510, México, D.F.

carmelacrisostomo@yahoo.com.mx
norah@unam.mx

Resumen

El diseño de una variedad de compuestos de coordinación derivados de bencimidazol e imidazol, son de interés ya que estas moléculas se han coordinado a diferentes metales de transición lo cual es relevante ya que dependiendo del centro metálico, se observa distinta reactividad y actividad biológica de dichos compuestos.

Para el caso particular del tioconazol, es el ingrediente principal de medicamentos para tratamientos de hongos y bacterias, por lo que la formación de compuestos de coordinación con esta molécula pueden tener aplicación biológica.

El presente trabajo muestra la síntesis de compuestos de coordinación de Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} derivados de tioconazol que posteriormente puedan funcionar como agentes anticancerígenos, antifúngicos y antibacterianos.

1. Introducción

En los últimos años los compuestos derivados de heterociclos como azoles y benzazoles con diferentes sustituyentes y sus compuestos de coordinación con metales de transición han tenido relevancia en el área biológica debido a las aplicaciones que presentan como agentes antibacteriales y antifungicidas. antitumorales, antivirales y citotóxicos [1-5].

En el caso particular de derivados de imidazoles, los nitroimidazoles como metronidazol, tinidazol, ornidazol, secnidazol han sido ampliamente estudiados ya que estos compuestos pueden actuar como ligantes quelatos dependiendo del sustituyente que contenga en anillo.

Otro tipo de imidazoles utilizados son el fluconazol, miconazol, butoconazol, clotrimazol y tioconazol, este grupo de imidazoles son componentes de fármacos empleados para el tratamiento de la Candidiasis Vulvovaginal (VCC) que es una infección vaginal causado por el hongo *Candida albicans*.

Para el caso particular del tioconazol, es el ingrediente principal de medicamentos para tratamientos de hongos y bacterias, sin embargo, existen pocos ejemplos de complejos derivados de este ligante⁸. Debido a lo anterior, en la actualidad se continúa en el desarrollo de nuevos compuestos de coordinación qderivados de este ligante que puedan tener actividad biológica y presentar una aplicación farmacológica.

2. Sección experimental

La síntesis de los compuestos de coordinación se llevó a cabo en condiciones suaves de reacción, como temperatura ambiente y reflujo (figura 1).

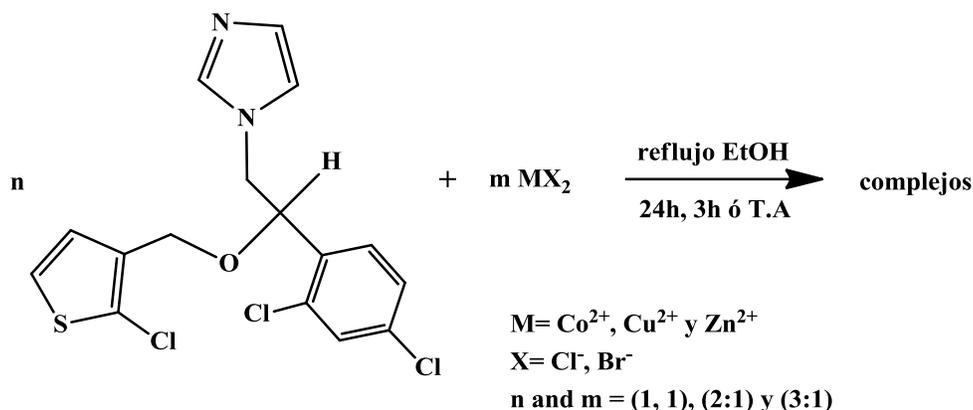


Figura 1.- Síntesis de complejos Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} con tioconazol.

3. Resultados y discusión

Síntesis de compuestos de coordinación de Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} con el ligante tioconazol.

Compuestos de cobalto(II)

En el caso de la reacción con las sales $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y CoBr_2 se obtuvieron dos compuestos en condiciones similares de reacción.

La formación de los compuestos se llevó a cabo en una relación 1:1 de la sal metálica y el ligante, tanto a temperatura ambiente como a reflujo de EtOH durante 24hr.

Al hacer el análisis por infrarrojo (figura 2) se observan las vibraciones principales que están presentes en el tcnz, las cuales se desplazan a mayor energía debido a la coordinación de ión Co(II) . El espectro de UV-vis de los compuestos **1** y **2** presentan dos bandas típicas de una geometría tetraédrica que se debe a las transiciones: $\nu_2 \text{ } ^4\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow ^4\text{A}_2(\text{F})$ at 7647 cm^{-1} para **1** y 7443 cm^{-1} para **2**, y $\nu_3 \text{ } ^4\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow ^4\text{A}_2(\text{F})$ at 16197 cm^{-1} para **1** y 16299 cm^{-1} para **2**, además una TC en 34000 cm^{-1} . La susceptibilidad magnética de estos compuestos es de $\mu_{\text{eff}} = 4.51 \text{ BM}$ para **1** y $\mu_{\text{eff}} = 4.80 \text{ BM}$ para **2**. Ambos compuestos mostraron valores de conductividad en acetona: $2.43 \text{ } \mu\text{S}$ y $2.71 \text{ } \mu\text{S}$ que indican ser no electrolitos.

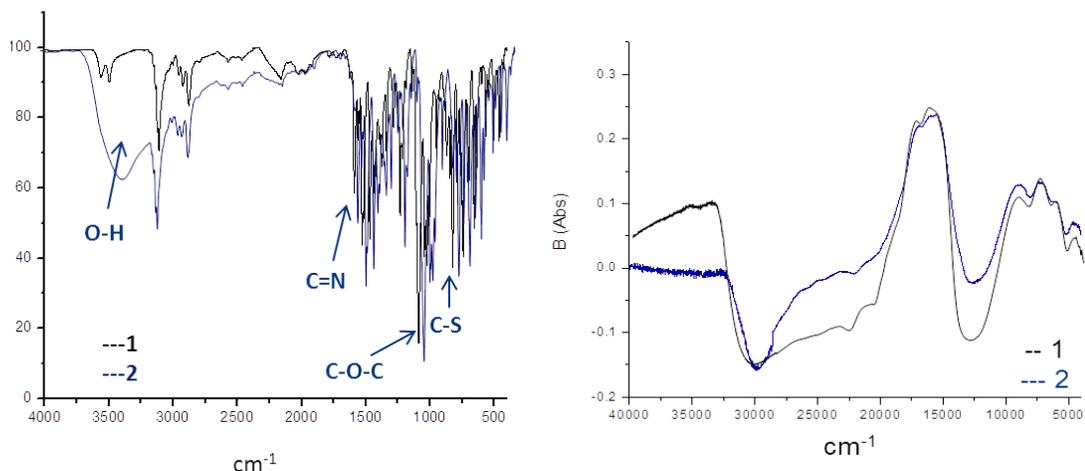


Figura 2.- Espectro de IR y UV-vis-NIR de los compuestos 1 y 2.

En la tabla 1 se muestran datos físicos de los compuestos y la fórmula propuesta de acuerdo al análisis elemental.

Tabla 1. Propiedades físicas y análisis elemental de los complejos de Co(II).

Compuesto	Color/ Rendimiento (%)	p.f. (°C)	Análisis elemental exp/calcd
[Co(tcnz) ₂ Cl ₂] (1)	Sólido azul rey cristalino (74)	>300	C=42.73/42.27 H=2.41/2.88 N= 6.62/6.16 S=7.09/7.05
[Co(tcnz) ₂ Br ₂] 2H ₂ O (2)	Sólido azul rey cristalino (60)	>300	C=37.30/37.31 H=2.21/2.94 N=5.56 5.44 S=5.83/ 6.23

Compuestos de cobre(II)

La síntesis de los compuestos de cobre(II) se llevo a cabo en tiempos cortos de reacción de 3h a reflujo y a temperatura ambiente durante 30min usando como disolvente EtOH. En ambos casos, el compuesto 3 y 4, la formación de estos compuestos requiere tres equivalentes de tcnz.

Los espectros electrónicos de UV-vis-NIR (figura 3) en estado sólido muestran una sola banda para el compuesto 3 en 16232 cm⁻¹ y en 16525 cm⁻¹ para 4, por la única transición $v_1 \ ^2T_2(D) \leftarrow ^2E(D)$. Esto es típico de compuestos con una geometría octaédrica.

La susceptibilidad magnética de estos compuestos es de $\mu_{\text{eff}} = 1.83$ BM para 3, $\mu_{\text{eff}} = 1.5$ BM para 4. Los valores de conductividad en acetona: 3.12 μS y 8.47 μS , respectivamente que indican ser no electrolitos.

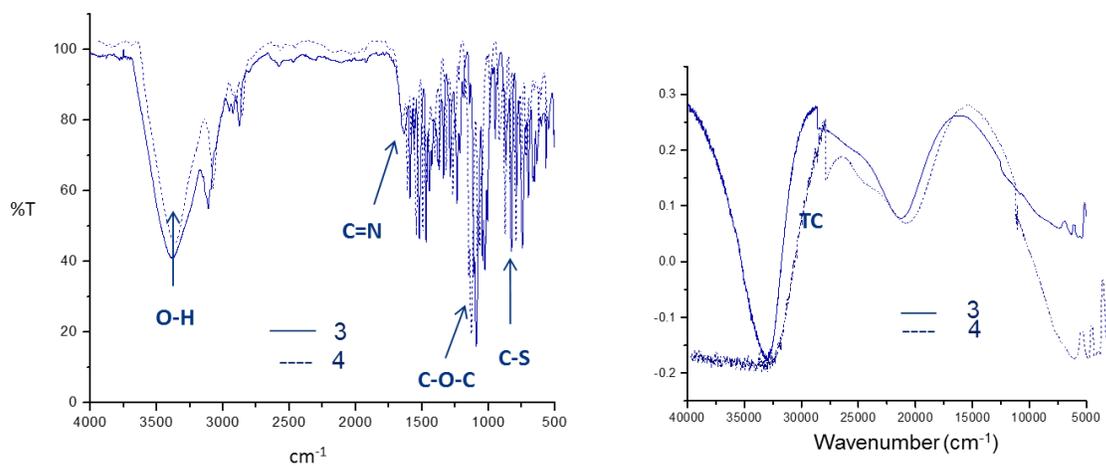


Figura 3.- Espectro de IR y UV-vis-NIR del compuesto 3 y 4.

Los compuestos de cobre(II) presentan características físicas diferente (tabla 2), el análisis elemental es congruente con las estructuras propuestas.

Tabla 2. Propiedades físicas y análisis elemental de los compuestos de Cu(II).

Compuesto	Color/ Rendimiento (%)	p.f. (°C)	Análisis elemental exp/calcd
[Cu(tcnz) ₄ Cl ₂]·8H ₂ O (3)	Sólido azul intenso cristalino (46)	>300	C=41.91/42.02 H= 3.20/3.75 N= 6.52/6.13 S= 6.41/7.01
[Cu(tcnz) ₄ Br ₂]·6H ₂ O (4)	Sólido azul intenso cristalino (56)	>300	C=40.49/39.71 H= 3.08/2.81 N= 6.06/5.79 S= 6.62/6.63

Compuestos de zinc(II)

La formación de los compuestos de coordinación derivados de las sales de ZnCl₂ y ZnBr₂ se realizó en condiciones de reflujo de EtOH durante 24hr usando una estequiometría 1:1 de tcnz y sal metálica. En la figura 4, se presentan los espectros de infrarrojo, donde se observan las bandas relevantes correspondientes al tcnz, las cuales son similares en desplazamiento. Igual que en los casos anteriores, las mediciones de conductividad son: 2.93 μS y 2.86 μS que corresponden a complejos neutros.

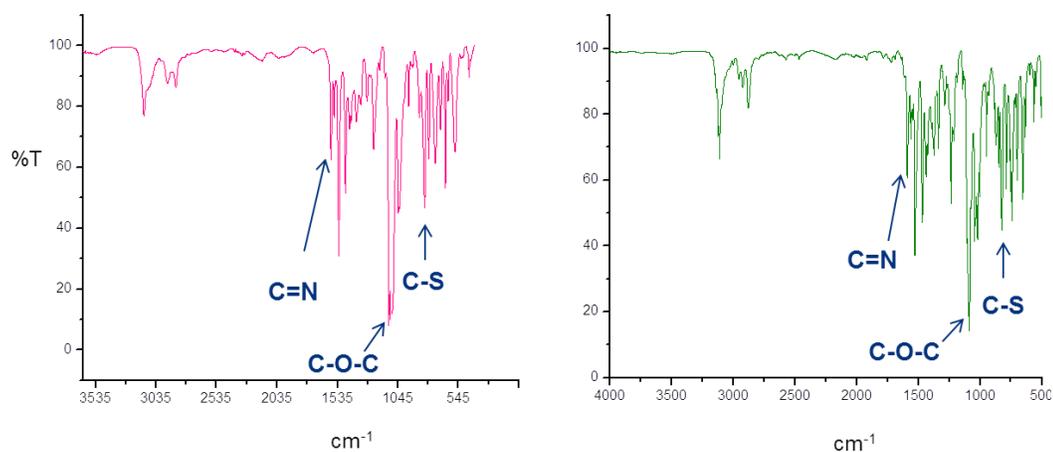


Figura 4.- Espectro de IR de los compuestos 5 y 6 respectivamente.

En la tabla 3 se puede observar las características físicas de cada compuesto y el análisis elemental teórico y experimental para las fórmulas propuestas. La estructura de estos compuestos se corroboró por difracción de Rayos X (figura 5).

Tabla 3. Propiedades físicas y análisis elemental de los complejos de Zn(II).

Compuesto	Color/ Rendimiento (%)	p.f. (°C)	Análisis elemental exp/calcd
[Zn(tcnz) ₂ Cl ₂].0.5H ₂ O (5)	Sólido blanco cristalino (70)	>300	C=41.47/41.74 H=2.39/2.96 N= 6.48/6.09 S= 6.10/6.97
[Zn(tcnz) ₂ Br ₂] (6)	Sólido blanco cristalino (76)	>300	C=38.66/38.41 H=2.26/2.69 N= 6.04/5.60 S= 6.43/6.41

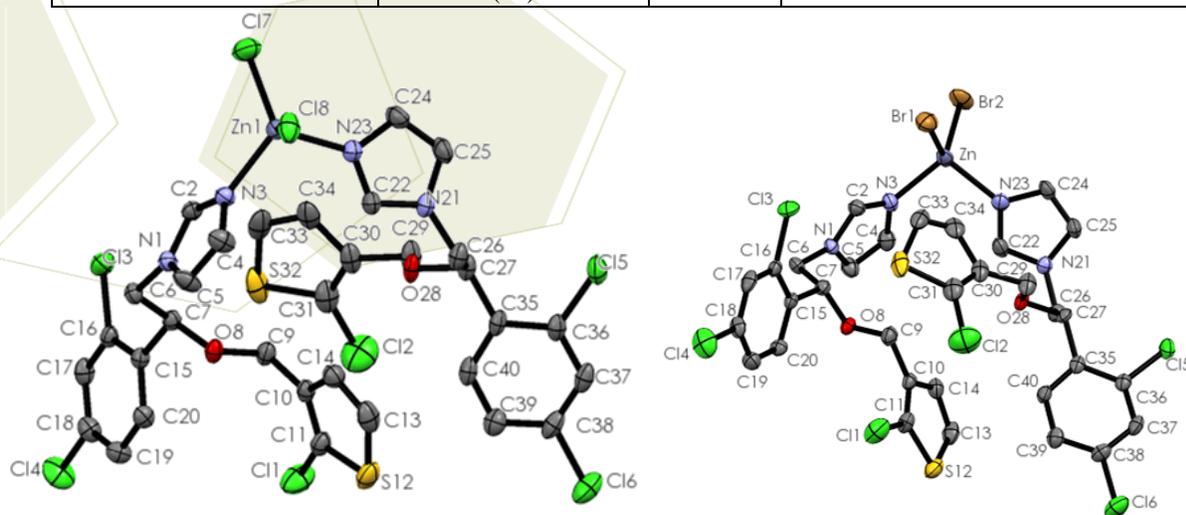


Figura 5.- Estructuras de Rayos X de los compuestos 3 y 4.

4. Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de nueve compuestos de coordinación de Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} con el ligante tioconazol, en rendimientos superiores al 50%.

La coordinación del tioconazol en los compuestos, es a través del átomo de nitrógeno del anillo del imidazol, comportándose como un ligante monodentado.

Los compuestos de Co^{2+} son isoestructurales con los derivados de Zn^{2+} presentando una geometría tetraédrica, mientras que los compuestos de Cu^{2+} presentaron una geometría octaédrica.

5. Agradecimientos

AGRADECIMIENTOS: Al apoyo otorgado al proyecto **DGAPA IN222713**

6. Referencias

- [1] López-Sandoval H., Londoño-Lemos M.E., Garza-Velasco R., Poblano-Meléndez I., Granadas-Macías P., Gracia-Mora I., Barba-Behrens N., *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1267-1276.
- [2] Sánchez-Guadarrama O., López-Sandoval H., Sánchez-Bartéz F., Gracia-Mora I., Hopfl, H., Barba-Behrens N., *J. Inorg. Biochem.* **2009** *103*, 1204-1213.
- [3] Betanzos-Lara S., Gómez-Ruiz C., Barrón-Sosa L.R., Gracia-Mora I., Flores-Alamo M., Barba-Behrens N., *J. Inorg. Biochem.*, **2012**, *114*, 82-93.
- [4] Betanzos-Lara S., Gracia-Mora I., Granada-Macías P., Flores-Álamo M., Barba-Behrens N., *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *397*, 94-100.
- [5] Alfaro-Fuentes I., López-Sandoval H., Mijangos E., Duarte-Hernández A.M., Rodríguez-López G., Bernal-Uruchurtu M.I., Contreras R., Flores-Parra A., Barba-Behrens N., *Polyhedron* **2014**, *67*, 373-380.

Mineralización de tejidos biológicos mediante soluciones ~1 M de ácido silícico puro

Hidalgo-López, Marco Antonio¹, Salazar-Hernández, Ma. Mercedes²; González-García Gerardo¹; Gutiérrez, J. Alfredo¹

¹Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato. Col. Noria Alta. Guanajuato, Gto., 36050

²Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, División de Ingenierías. Universidad de Guanajuato. Col. San Javier, Guanajuato, Gto., 36000
e-mail: jagutier@ugto.mx.

Resumen

Se preparan soluciones de ácido silícico ~1 M eluyendo ortosilicato de sodio en una columna empacada con una resina ácida. Con estas soluciones se pueden mineralizar (silicificar) diversos tejidos biológicos como son: pericardio bovino, caña de maíz, caña de sorgo, caña de girasol silvestre, madera, algodón y papel filtro. Los tejidos se sumergen en la solución de ácido silícico por periodos de alrededor 42 h, seguidas por un lavado abundante con agua destilada y secado a 60 °C por 24 h, para finalizar con una calcinación a una rampa de calentamiento de 2 °C/min a 500 o 600 °C por 3 h, para eliminar la materia orgánica. Los materiales corresponden a sílice pura (espectroscopia en el infrarrojo) y mantienen la misma estructura microscópica del tejido original (microscopía óptica y electrónica de barrido). Los materiales se analizaron mediante adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K mostrando áreas superficiales que van de 4 a 360 m²/g y tamaños de poros en el orden de los microporos (< 2 nm) y mayoritariamente de los mesoporos (3 – 11 nm). Se estudió la cinética de polimerización de la solución, encontrando que es de orden 2.

1. Introducción

La *biomimesis* o *biónica* es la imitación o la inspiración en fenómenos naturales con el propósito de resolver un problema, obtener algún beneficio o simplemente comprender a la propia naturaleza. Como ejemplos recientes tenemos el Velcro®, inspirado en los cardos, o la climatización de alta eficiencia que adopta los diseños de los nidos de las termitas, o las fibras sintéticas de alta resistencia que imitan fibras naturales muy resistentes como la del gusano de seda, la tela de araña, el algodón, etc. Una vertiente de la biomimesis es aquella donde, literalmente, se obtienen copias o moldes a nivel microscópico de los tejidos de organismos vivos, reproduciendo las elaboradas microestructuras consistentes en conductos, canales, placas, etc. y que permiten al organismo realizar funciones vitales como son el soporte, la distribución de fluidos e incluso, la particular morfología y apariencia externa. Estas intrincadas microestructuras trasferidas a un material inorgánico pueden ser aprovechables, lo anterior derivado de los fenómenos fisicoquímicos y texturales inherentes al molde inorgánico, tales como área superficial, tamaño y volumen de los poros o cavidades, etc. La mera impregnación o mojado del tejido con una solución de un agente precursor del material inorgánico, y las subsecuentes reacciones de solvólisis, condensación, etc. del proceso sol-gel, pueden conducir a que la sustancia inorgánica formada quede ordenada de acuerdo a las características micro-estructurales del tejido original. La misma naturaleza nos muestra como después de largos periodos de tiempo y por particulares condiciones de temperatura y humedad, ocurre la fosilización de materiales biológicos como se observa en los bosques petrificados; otro ejemplo es el proceso natural llamado mineralización, el cual permite la formación de estructuras protectoras de carbonatos en corales y animales

de concha, o de sílice en diversos organismos animales y vegetales (en este caso particular se habla de la silicificación). De este modo, cualquier mineralización inducida de forma deliberada es otra forma de concebir la biomimesis. Existen muchos ejemplos ya reportados de mineralización y un caso particularmente interesante es el reporte de W. Peng y colaboradores [1] que, usando como plantilla alas de mariposa, logran preparar un material formado de cristales de magnetita (Fe_3O_4). Este material es una copia fiel de la estructura del ala de mariposa, solo que en lugar de quitina, está formado por Fe_3O_4 y, al igual que alas de mariposa, tiene la propiedad de la iridiscencia, esto es, el fenómeno óptico donde el tono o color en una superficie, varía de acuerdo al ángulo de observación. El material posee además de las propiedades magnéticas del Fe_3O_4 , propiedades fotónicas debido a su forma cristalina y de forma muy interesante, el hueco de banda (band gap) fotónica puede desplazarse al rojo mediante la variación en la fuerza en un campo magnético externo.

En el presente estudio se pretende, mediante el uso inédito de soluciones acuosas de ácido silícico muy concentradas (~1 M), impregnar diversos tejidos biológicos con el propósito de silicificarlos y seguidamente estudiar las propiedades texturales de los materiales obtenidos de sílice pura. Se tiene la hipótesis que, mediante este método dirigido, los moldes de SiO_2 mantienen la estructura microscópica de canales, placas y todo tipo de cavidades del tejido original, y en este sentido se obtienen materiales porosos, con propiedades similares a las de otros materiales porosos de sílice, los cuales son obtenidos por métodos sol-gel convencionales, ampliamente documentados y a los que se atribuye gran cantidad de aplicaciones [2]. Dado que hay pocos estudios sobre soluciones de ácido silícico muy concentradas se consideró adecuado realizar un estudio preliminar del proceso de condensación que conduce a la gelificación de tales soluciones de ácido silícico puras.

2. Sección experimental

Preparación de ácido silícico ~1 M. Una solución de 40 mL silicato de sodio 1.49 M se eluye en una columna de una resina de intercambio catiónico de 1.7 meq/mL. Se colecta la fracción con pH entre 3 y 4 (35 – 45 mL) y que permanece líquida hasta por unas 90 horas, antes de comenzar a gelificar.

Silicificación de tejidos. Se sumergen los tejidos en la solución fresca de ácido silícico hasta el momento en que la solución se torna opalescente (unas 42 horas a 20 °C); los tejidos son removidos de la solución, lavados con agua destilada y secados en un horno a 60° C por 24 hrs. Posteriormente se calcinan a 500° C o 600° C por tres horas, utilizando una rampa de calentamiento de 2° C por minuto.

Caracterización química y textural de los materiales de sílice. Se utilizó la espectroscopía en el IR, microscopía óptica y electrónica para conocer la morfología de los materiales antes y después de la silicificación, y se estudiaron de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para establecer propiedades texturales como área superficial específica, volumen y tamaño de poro.

Estudio de la cinética de dimerización del ácido ortosilícico. En una solución fresca de ácido silícico se determinó a lo largo de 100 horas la desaparición de $\text{Si}(\text{OH})_4$ mediante el método del molibdato de amonio/metol, los experimentos se hicieron por triplicado. Los datos se trataron de acuerdo al método integral.

3. Resultados y discusión

El primer material estudiado fue tejido de pericardio bovino, que después del proceso de silicificación, da lugar a un molde inorgánico prácticamente idéntico al original, como lo muestra la

microscopía electrónica de barrido (SEM, figuras 1 y 2). Durante la calcinación de este tejido animal, además de CO_2 se liberan óxidos ácidos de N y S, por lo que en los estudios iniciales se decidió emplear sólo tejidos vegetales al tener una combustión más “limpia”, eliminando mayoritariamente CO_2 y agua.



Figura 1. Tejido nativo de pericardio bovino (25000X).

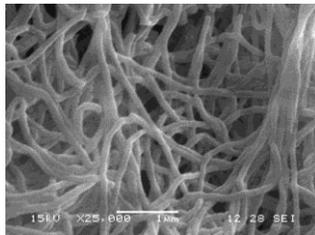


Figura 2. Material de SiO_2 obtenido de pericardio.

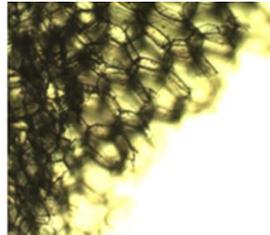


Figura 3. Tejido nativo de girasol (40X).

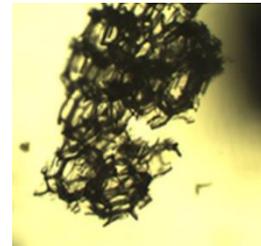


Figura 4. Material de SiO_2 obtenido de girasol (40X).

Para los tejidos vegetales seleccionados se tomó en cuenta su fácil acceso (pudiendo ser un desecho industrial) y que tuvieran aspecto poroso o esponjoso; así se eligieron: centro de caña de maíz, centro de caña de sorgo, centro del olote de maíz, centro del tallo del girasol silvestre. Para establecer un contraste en la porosidad, también se estudiaron otro tipo de materiales, en apariencia con mayor o menor porosidad que los anteriores; de este modo se eligió a madera de pinabete (también llamado casuarina), viruta de pino, celulosa de papel filtro y de algodón. Las figuras 3 y 4 (microscopía óptica) muestran el caso del tejido de girasol donde se mantiene la estructura de macroporos hexagonales.

Los materiales de sílice preparados de las cañas de sorgo, girasol y maíz, así como de madera de pinabete se muestran en la figura 5 (SEM).

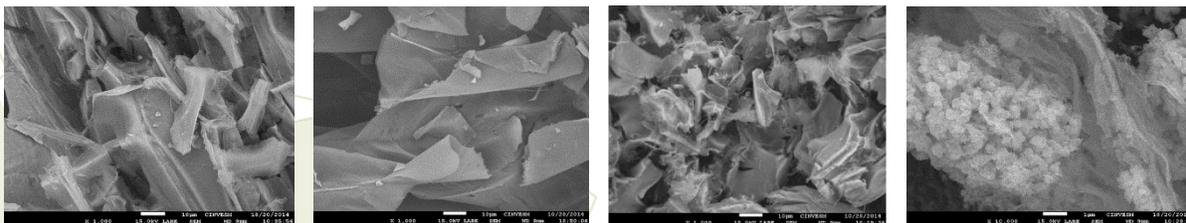


Figura 5. Diferentes materiales de sílice obtenidos de diversos vegetales. Izq. a der.: sorgo (1000X), girasol (1000X), maíz (1000X), pinabete (10000X).

Contra lo que se esperaba de la apariencia esponjosa de las cañas mencionadas, estas parecen al microscopio tener un aspecto de láminas planas de baja porosidad, en tanto que la madera de pinabete de apariencia no-porosa en el material nativo, muestra una textura rugosa que sugiere porosidad. Lo anterior se confirma por los estudios de fisorción de N_2 (tabla 1). Los materiales de las cañas de sorgo, maíz y girasol muestran áreas superficiales muy pequeñas y de hecho corresponden a materiales prácticamente no porosos. Los materiales obtenidos de las fibras de celulosa provenientes de papel filtro y algodón dan las áreas más elevadas y sus isothermas de fisorción de N_2 y curvas de distribución de poros son característicos de materiales microporosos ($d < 2 \text{ nm}$).

Tabla 1. Resultados de los análisis de las isothermas de fisisorción de nitrógeno (BET, BJH) para los materiales de sílice obtenidos por la silicificación de diversos tejidos vegetales y calcinados a 600 °C.

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Tamaño medio de poro (nm)	Volumen medio de poro (cm ³ /g)
Sorgo	12.76	4.58	0.014
Maiz	25.54	3.07	0.022
Girasol	4.09	10.83	0.015
Papel filtro	227.21	2.94	0.142
Agodón	358.29	2.12	0.056
Pinabete	178.01	3.50	0.175

La madera de pinabete da un área superficial considerablemente mayor que los materiales obtenidos de las cañas, con tamaño de poro promedio (d) de 3.5 nm y que sugiere un material mesoporoso (2 nm <d< 50 nm). Esto se confirma con su isoterma de fisisorción típica (figura 6) y su distribución de poros trimodal (figura 7).

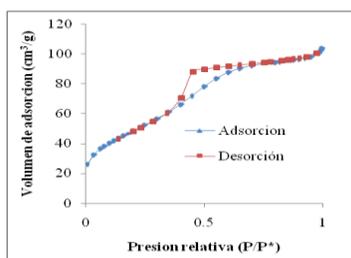


Figura 6. Isoterma de fisisorción para la sílice de madera de pinabete

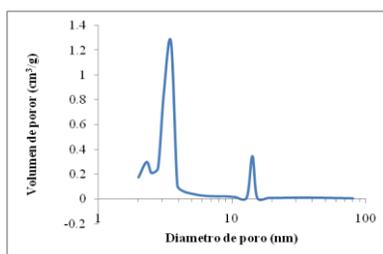


Figura 7. Distribución de poros para la sílice de madera de pinabete

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ /g)
pino-500	41.03	2.10	0.043
pino-600	36.93	1.49	0.025
pinabete-500	284.38	1.17	0.167
pinabete-600	53.38	2.65	0.072

Tabla 2. Resultados estudios de fisisorción de tejido de pino y pinabete, calcinados a 500 y 600 °C.

De estos resultados se evidencia que los tejidos leñosos son los más prometedores al dar lugar a sílices mesoporosas con distribución homogénea de poros. Por esta razón se realizó un estudio de silicificación utilizando otro lote de madera de pinabete y viruta de pino, pero ahora se usaron dos temperaturas de calcinación: 500 y 600. Los resultados se muestran en la tabla 2.

El estudio de la cinética de consumo de Si(OH)₄ en las soluciones de ácido silícico muestra que tiene un orden de reacción 2 y una constante de velocidad global K = 1.425 h⁻¹ M⁻¹.

4. Conclusiones

La silicificación de tejidos biológicos con ácido silícico permite obtener moldes de SiO₂ de estos, los cuales reproducen las características texturales a nivel micro- y nanoscópico lo que redundará en sílices micro- y mesoporosas. Los materiales vegetales leñosos son los más prometedores al originar sílices mesoporosas, las cuales tienen un gran interés académico y tecnológico [2]. El estudio cinético del consumo de Si(OH)₄ sugiere que esto ocurre por la colisión de dos moléculas para formar ácido disilícico con una constante de velocidad global K = 1.425 h⁻¹ M⁻¹

5. Referencias

- [1]. W. Peng, S. Shu, W. Wang. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 2072-2080.
- [2]. Lebeau, B.; Galarneau, A.; Linden, M. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 3661-3662.

Estudios electroquímicos y espectroscópicos de compuestos de coordinación de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) con tinidazol

Castro Ramírez, Rodrigo¹; Zimmerman, Mathew²; Brumaghim, Julia²; Barba Behrens, Noráh Y.¹

¹Depto. Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Coyoacán, México D. F., 04510, México.

²Chemistry Department, Clemson University, Clemson, SC 29634-0973, U.S.A.
e-mail: norah@unam.mx.

Resumen

El tinidazol es ampliamente utilizado como agente antiparasitario gracias a la posibilidad de generar especies reactivas de oxígeno (ROs) [1]. En el presente trabajo se muestran compuestos de coordinación de metales de transición encontrados en sistemas biológicos, como son, Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} con el tinidazol. Los compuestos sintetizados fueron caracterizados empleando diversas técnicas analíticas y espectroscópicas, mostrando una gran diversidad estructural determinada, principalmente, por la sal metálica empleada. Las estructuras de rayos X muestran gran diversidad en la geometría de los compuestos y las interacciones inter e intramoleculares, reportadas previamente [2]. Por otro lado, se emplearon técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica y diferencial de pulsos para determinar la generación de las especies reactivas de oxígeno tanto en el tinidazol como en los compuestos de coordinación. Los estudios electroquímicos aunados a pruebas de interacción con el ADN por electroforesis en gel sugieren una considerable sinergia de efectos entre el centro metálico empleado y el tinidazol, pudiendo esto ser indicativo de una importante actividad antineoplásica.

1. Introducción

El tinidazol (1-(2-etilsulfoniletil)-2-metil-5-nitro-imidazol) es un compuesto derivado del 5-nitroimidazol que se comporta como ligante monodentado donador por el nitrógeno(3) del anillo imidazólico, como se ha reportado para compuestos de Cu^{II} y Zn^{II} (Figura 1) [2].

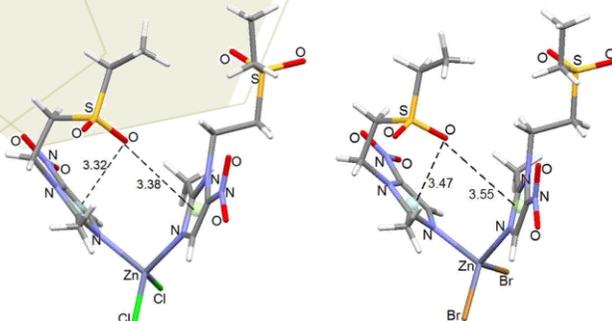


Figura 1. Estructura de rayos X para los compuestos $[\text{Zn}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Zn}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$. Ambos compuestos muestran interacciones intramoleculares por libre - π .

Así mismo, el tinidazol es empleado para el tratamiento de enfermedades provocadas por bacterias anaerobias y protozoarios como son: tricomoniasis, giardiasis y amebiasis [3]. El mecanismo de acción de este compuesto en los microorganismos se muestra en la Figura 2, donde el paso determinante involucra la generación de un radical aniónico nitro, altamente reactivo, gracias a una reducción de un sólo electrón dando lugar a la forma citotóxica del tinidazol [4].

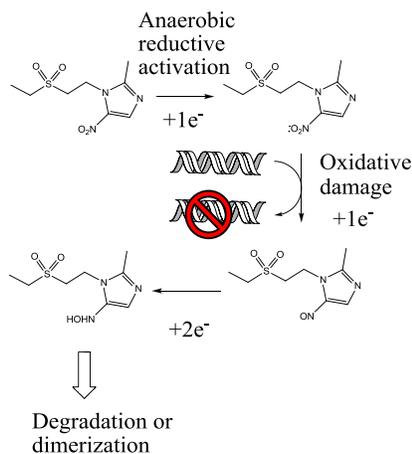


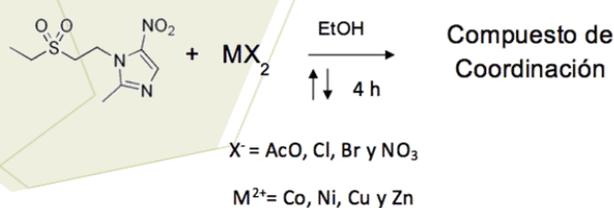
Figura 2. Mecanismo de acción del tinidazol.

En el presente trabajo se muestra la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación con diversos centros metálicos y el tinidazol, así como, algunos estudios iniciales de voltamperometría y daño al ADN con la finalidad de estudiar la potencial actividad antihelmíntica de dichos compuestos.

2. Sección experimental

2.1 Síntesis y caracterización de los compuestos de coordinación

Los compuestos de coordinación se obtuvieron en una relación 1:2 (Ligante:Metal) de acuerdo al siguiente esquema general de síntesis:



Se pesó la cantidad equivalente a 2 mmol de tinidazol y 1mmol de la sal metálica correspondiente (acetatos, bromuros, cloruros y nitratos de los metales de transición). Ambos se disolvieron en etanol y se dejaron a reflujo por 4 horas. Tras la aparición del precipitado se filtró haciendo lavados con etanol frío. El producto de cada reacción fue almacenado adecuadamente para su posterior caracterización por medio de espectroscopía de infrarrojo, análisis elemental y espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR. Empleando una mezcla de etanol/acetona 1:1 se disolvieron los compuestos de coordinación y se dejaron a cristalizar por evaporación lenta del disolvente. En aquellos compuestos donde se obtuvieron cristales adecuados se obtuvo su estructura por difracción de rayos X de monocristal.

2.2 Estudios electroquímicos

Los experimentos de voltamperometría cíclica se realizaron en acetonitrilo desgasificado con hexafluorofosfato de n-tetrabutilamonio (100 mM) como electrolito soporte a una velocidad de barrido de 100mV/s. Se trabajó en el intervalo de -1.6 a 1.6 V con un electrodo carbono vítreo como electrodo de trabajo, un electrodo de Pt como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl (+0.197 V vs ENH) como electrodo de referencia.

2.3 Estudios de daño al ADN por electroforesis en gel.

H₂O desionizada, buffer MOPS (10 mM), NaCl (130 mM), etanol (20 mM), ascorbato (0.125-11.25 μM) y diferentes concentraciones de compuestos de Cu^{II} (0.1-9 μM) se mezclaron y se dejó reposar por 5 minutos. Se añadió plásmido (pBSSK; 0.1 pmol en solución de 130 mmol de NaCl) a la mezcla de reacción y se dejó reposar por 5 min. Por último se agregó H₂O₂ (50 μM) y se dejó reaccionar por 30 min. Las muestras se colocaron en gel de agarosa al 1% en buffer TAE. El ADN dañado fue separado por electroforesis en gel (140 V por 30 min.). Los geles se tiñieron con bromuro de etidio y resueltos bajo luz UV.

3. Resultados y discusión

Trece compuestos de coordinación se sintetizaron con tinidazol como ligante. La Tabla 1 muestra el análisis elemental de estos compuestos, donde se aprecia que el porcentaje calculado y encontrado corresponde para la fórmula propuesta.

Tabla 1. Análisis elemental para los compuestos de coordinación con tinidazol.

Compuesto	%Carbono enc/calc	%Hidrógeno enc/calc	%Nitrógeno enc/calc	%Azufre enc/calc
[Co(tnz) ₂ Br ₂]	27.23/27.01	3.48/3.69	11.99/11.82	8.43/8.99
[Co(tnz) ₂ (NO ₃) ₂]	28.32/28.36	3.68/3.87	16.32/16.55	8.86/9.44
[Ni(tnz) ₂ Br ₂]	26.76/27.05	3.53/3.69	11.82/11.84	8.19/9.01
[Cu(tnz) ₂ Br ₂]	26.98/26.86	3.56/3.66	11.60/11.75	8.74/8.94
[Cu(tnz) ₂ (NO ₃) ₂]	28.86/28.19	3.76/3.84	16.12/16.45	8.90/9.39
[Cu(tnz) ₂ (μ-Cl)Cl] ₂	30.68/30.62	4.13/4.18	13.28/13.40	10.01/10.20
[Cu(tnz)(μ-AcO) ₂] ₂ ·H ₂ O	32.57/32.91	4.15/4.60	9.56/9.60	6.88/7.32
[Zn(tnz) ₂ Cl ₂]	30.55/30.57	4.09/4.17	13.37/13.38	9.92/10.18
[Zn(tnz) ₂ Br ₂]	26.80/26.82	3.54/3.66	11.86/11.74	8.31/8.93

Las propiedades magnéticas y electrónicas de los compuestos de coordinación nos permiten proponer una geometría para cada uno de ellos. De manera ilustrativa la figura 3 muestra el espectro UV-Vis-NIR para el compuesto [Ni(tnz)₂Br₂] mostrando dos transiciones electrónicas correspondientes a Ni^{II} tetraédrico.

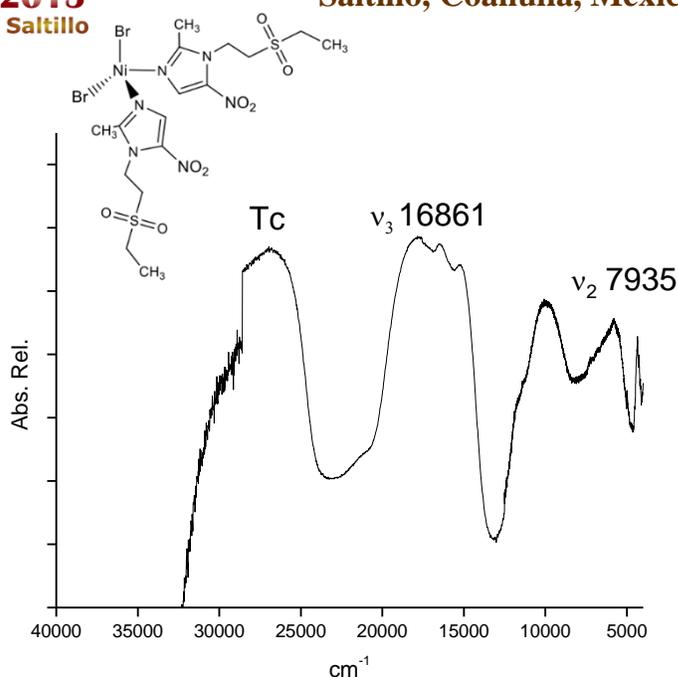


Figura 3. Espectro UV-Vis-NIR para el compuesto tetraédrico $[\text{Ni}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$.

Un análisis similar se llevó a cabo con el resto de los compuestos las transiciones electrónicas encontradas, así como el momento magnético efectivo y la geometría propuesta se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2. Transiciones electrónicas, momento magnético efectivo y geometría propuesta para los compuestos de coordinación.

Compuesto	$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2(\text{cm}^{-1})$	$\nu_3(\text{cm}^{-1})$	μ_{ef} (M.B)	Geometría
$[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$	${}^4\text{T}_2(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ 4261 (calc)	${}^4\text{T}_2(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ 7216	${}^4\text{T}_2(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ 15580	4.73	Tetraédrica
$[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$	${}^4\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ 8398	${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ 17999 (calc)	${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ 19493	5.4	Octaédrica
$[\text{Ni}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$	${}^3\text{T}_2(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$ -	${}^3\text{A}_2(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$ 7935	${}^3\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$ 16861	3.6	Tetraédrica
$[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$	${}^2\text{E}(\text{D}) \leftarrow {}^2\text{T}_2(\text{D})$ 11700	NA	NA	1.93	Tetraédrica
$[\text{Cu}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$	${}^2\text{T}_{2g}(\text{D}) \leftarrow {}^2\text{E}_g(\text{D})$ 15100	NA	NA	1.99	Octaédrica
$[\text{Cu}(\text{tnz})_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$	$d_{z^2} \leftarrow d_{x^2-y^2}$ 15236	NA	NA	1.7	BPT
$[\text{Cu}(\text{tnz})(\mu\text{-AcO})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{z^2}$ 14488	NA	NA	1.5	PBC

Para algunos de los compuestos de coordinación fue posible obtener cristales óptimos para difracción de rayos X. A continuación se muestran las estructuras resueltas para los compuestos $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$ y $[\text{Cu}(\text{tnz})_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (Figura 4).

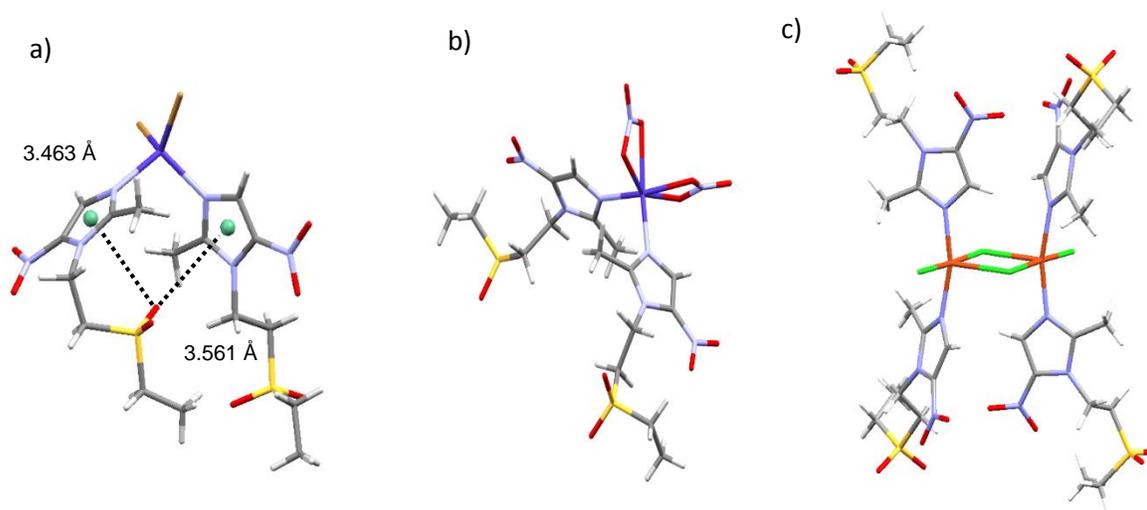


Figura 4. Estructura de rayos X para los compuestos a) $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$ b) $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$ y c) $[\text{Cu}(\text{tnz})_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$.

La Figura 4.a muestra interacciones intramoleculares por libre- π entre el grupo sulfonilo y el anillo aromático de ambas moléculas de tinidazol. Este tipo de interacción ha sido reportada previamente y brinda estabilidad al compuesto [2].

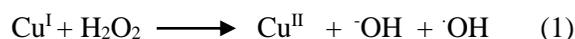
Los estudios electroquímicos de voltamperometría cíclica nos brindan información de los procesos de óxido-reducción atribuibles al centro metálico y al ligante tinidazol. En este sentido los compuestos con Cu^{II} resultaron ser los más electroquímicamente activos. Podemos apreciar en la Tabla 3 ondas correspondientes al cambio de estado de oxidación del centro metálico y una onda reversible correspondiente a la generación del radical aniónico nitro en el tinidazol, tanto en el compuesto de Cu^{II} como en el tinidazol sólo [5,6].

Tabla 3. Potenciales electroquímicos (vs ENH) de los estudios de voltamperometría cíclica de los compuestos de Cu^{II} .

Compuesto	E_{p_a} (V)	E_{p_c} (V)	ΔE (V)	$E_{1/2}$ (V)
Tinidazol	-1.28 ^a	-1.37 ^a	0.09 ^a	-1.3 ^a
$[\text{Cu}(\text{tnz})\mu(\text{AcO})_2]_2$	-1.28 ^a , -0.41 ^b , -0.11 ^c	-1.37 ^a , -0.99 ^b , -0.61 ^c	0.09 ^a , 0.58 ^b , 0.5 ^c	-1.33 ^a , -0.70 ^b , -0.36 ^c
$[\text{Cu}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$	-1.27 ^a , -0.42 ^b , 0.79 ^c	-1.37 ^a , -0.89 ^b , 0.47 ^c	0.10 ^a , 0.47 ^b , 0.32 ^c	-1.32 ^a , -0.65 ^b , 0.63 ^c
$[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$	-1.28 ^a , -0.45 ^b , 0.35 ^c	-1.37 ^a , -0.92 ^b , 0.29 ^c	0.09 ^a , 0.47 ^b , 0.06 ^c	-1.33 ^a , -0.68 ^b , 0.32 ^c
$[\text{Cu}(\text{tnz})_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$	-1.28 ^a , -0.45 ^b , 0.35 ^c	-1.38 ^a , -0.93 ^b , 0.27 ^c	0.10 ^a , 0.48 ^b , 0.08 ^c	-1.32 ^a , -0.69 ^b , 0.31 ^c

^a Potencial $\text{RNO}_2/\text{RNO}_2^-$ ^b Potencial Cu^{+0} o $\text{Cu}^{2+/0}$ ^c Potencial $\text{Cu}^{2+/+}$.

Los estudio de electroforesis en gel se llevaron a cabo en los compuestos $[\text{Cu}(\text{tnz})\mu(\text{AcO})_2]_2$ $[\text{Cu}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$ y $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$ con la finalidad de probar la habilidad de promover daño al ADN por la formación de radical OH^\cdot , dada la reacción (1), y el radical aniónico nitro del tinidazol.



Los tres compuestos de Cu^{II} fueron capaces de dañar al ADN, la concentración efectiva media (EC_{50}) y el potencial de media onda para los compuestos evaluados se muestra en la Tabla 4. La concentración encontrada para estos compuestos resultó ser menor o cercana a aquella del Cu^{I} lábil (adición de CuSO_4

bajo las mismas condiciones; véase sección experimental), así mismo, los valores de EC₅₀ resultaron ser menores a de 4.2 – 100 μM reportados para la citotoxicidad del tinidazol [7].

Tabla 4. Concentración efectiva media y potencial redox de media onda (vs ENH) para los compuestos de Cu^{II}

Compuesto	EC ₅₀ (μM)	E _{1/2} (V)
[Cu(tnz)(μ-AcO) ₂] ₂ ·H ₂ O	1.04 ± 0.01	0.33
[Cu(tnz) ₂ (NO ₃) ₂]	1.87 ± 0.01	0.63
[Cu(tnz) ₂ Br ₂]	3.33 ± 0.01	0.78

4. Conclusiones

Se obtuvieron nueve compuestos de coordinación con diversos centros metálicos. En todos ellos el ligante tinidazol se coordina de forma monodentada por el nitrógeno imidazólico. La geometría que presentan estos compuestos se debe, principalmente, al anión empleado. Los compuestos con halogenuros de mostraron una geometría tetraédrica. Por otro lado, el nitrato mostró una coordinación bidentada formando un quelato con el centro metálico; esto tiene como resultado una estructura octaédrica distorsionada. De los metales empleados el que presentó mayor versatilidad estructural es el Cu^{II} con dos compuestos dinucleares pentacoordinados, [Cu(tnz)₂(μ-Cl)Cl]₂ (bipirámide trigonal) y [Cu(tnz)μ(AcO)₂]₂ (pirámide de base cuadrada), un compuesto tetraédrico y uno octaédrico. Aunado a dicha versatilidad estructural, estos compuestos mostraron un interesante comportamiento electroquímico. Con los estudios de voltamperometría cíclica se encontró la generación del radical aniónico nitro y la estabilización de diversos estados de oxidación para el cobre en los compuestos de coordinación. Debido a estas dos propiedades los compuestos de cobre(II) resultaron ser eficientes en el daño al ADN a bajas concentraciones. Estos estudios iniciales indican una posible actividad citotóxica de los compuestos de Cu^{II}, sin embargo, no es posible determinar en esta instancia si el daño es llevado a cabo por el radical aniónico en el tinidazol o por un radical hidroxilo formado por una reacción tipo Fenton.

5. Agradecimientos

Se agradece al proyecto CONACyT CB2012-178851 por el apoyo.

6. Referencias

- [1] Fung, H.; Doan, T. L. *Clin. Ther.* **2005**, *27*, 1859-1884.
- [2] Alfaro-Fuentes, I.; López-Sandoval, H.; Mijangos, E.; Duarte-Hernández, A. M.; Rodríguez-López, G.; Bernal-Uruchurtu, M. I.; Contreras, R.; Flores-Parra, A.; Barba-Behrens, N. *Polyhedron*. **2014**, *67*, 373-380.
- [3] Nord, C. E. *J. Antimicrob. Chemother.* **1982**, *10*, 35-42.
- [4] G. Reysset. *Anaerobe*. 1996, *2*, 59-69.
- [5] Bollo, S.; Jara-Ulloa, P.; Zapata-Torres, G.; Cutiño, E.; Sturm, J. C.; Núñez-Vergara L. J.; Squella, J. A. *Electrochim. Acta*. **2010**, *55*, 4558-4566.
- [6] Mandal, P. C. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *570*, 55-61.
- [7] Foroumadi, A.; Rineh, A.; Emami, S.; Sivoshi, F.; Massarrt, S.; Safari, F.; Rajabalian, S.; Falahati, M.; Lotfali, E.; Shafiee, A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *180*, 3315-3320.

Síntesis de Silicato de Calcio Hidratado Mediante Intercambio Iónico. Evaluación de su Bioactividad *In Vitro*

Estrada Flores, Sofía¹; Martínez Luévanos, Antonia¹; García Lobato, Marco Antonio¹

¹Departamento de Materiales Cerámicos de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Boulevard Venustiano Carranza esquina con Ing. José Cárdenas Valdés, Col. República, C.P. 25280, Saltillo Coahuila, México

e-mail: sofiaestrada@uadec.edu.mx.

Resumen

En la actualidad, el desarrollo de nuevos materiales cerámicos es un campo altamente investigado, destacando el área de los silicatos de calcio, cuya importancia radica en su aplicación en biomateriales, específicamente como reparadores o sustitutos óseos. Por esta razón, en el presente trabajo se investiga sobre la síntesis de silicato de calcio hidratado ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y su evaluación como material bioactivo. La síntesis del silicato de calcio hidratado se llevó a cabo mediante el método de hidrólisis e intercambio iónico, partiendo de soluciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y Na_2SiO_3 , mientras que el test de bioactividad se realizó siguiendo el método de inmersión en SBF. El producto fue caracterizado por FTIR-ATR, MEB y DRX, así como por adsorción/desorción de N_2 por la técnica BET. Después de las pruebas de bioactividad, la muestra se caracterizó por FTIR-ATR y MEB. Los resultados de la caracterización química y estructural de la muestra indican la formación de un silicato de calcio hidratado; por otra parte, los resultados de las pruebas de bioactividad *In Vitro* indican que la muestra de silicato de calcio obtenida induce significativamente la formación de hidroxiapatita.

1. Introducción

En las últimas dos décadas la investigación sobre el desarrollo de nuevos biomateriales se ha incrementado considerablemente; vidrios, materiales compuestos e hidroxiapatita sintética ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), son algunos de los materiales más comúnmente sintetizados para su uso en aplicaciones médicas [1].

Dentro del área de los biomateriales cerámicos, destaca considerablemente la familia de los silicatos de calcio debido a sus propiedades altamente bioactivas. Investigaciones recientes han comprobado el carácter bioactivo de compuestos como la wollastonita (CaSiO_3), la pseudowollastonita ($\alpha\text{-CaSiO}_3$), el silicato de calcio hidratado ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y el silicato dicálcico (Ca_2SiO_4), entre otros [2].

Una de las características principales de un biomaterial es su carácter bioactivo, esto se refiere a la capacidad de unirse químicamente al tejido óseo o incluso al tejido blando [3]. Existen pruebas para comprobar esta característica de los materiales, la más común es la prueba de inmersión en solución SBF (Simulated Body Fluid), la cual es una solución que simula las condiciones del plasma sanguíneo. En esta prueba se busca la formación de hidroxiapatita, mineral precursor del hueso, sobre la superficie del material [4].

Además de su alta bioactividad, los silicatos de calcio poseen buena degradabilidad y biocompatibilidad, por lo que pueden ser usados para remplazar tejidos óseos dañados. Otras aplicaciones clínicas son el uso en pulpotomía, reparación de raíces de dientes, apicogénesis, etc [5].

A pesar de que los silicatos exhiben buenas características bioactivas, la estructura que poseen afecta el proceso de formación de hidroxiapatita, por esta razón se prefiere que el material cerámico sintetizado presente una alta área superficial específica y porosidad controlada [6]. Estas propiedades, también son útiles para otras aplicaciones tales como la adsorción y fotodegradación de colorantes orgánicos [7].

Por esta razón, en el presente trabajo se investiga la síntesis de un silicato de calcio hidratado (SCH) por el método de intercambio iónico asistido por ultrasonido, y la evaluación *in vitro* de sus propiedades bioactivas.

2. Sección experimental

2.1. Síntesis del silicato de calcio. Se prepararon soluciones 0.2 M de nitrato de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y meta-silicato de sodio (Na_2SiO_3). La solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fue llevada a pH de 11.5 con NaOH 1 M; posteriormente se le adicionó SDS como surfactante en una concentración menor a su concentración crítica micelar. En un vaso de precipitados se colocaron 100 ml de la solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y lentamente se adicionaron 100 ml de la solución de Na_2SiO_3 , la mezcla se agitó durante 15 minutos con un equipo de ultrasonido marca Ultrasonic Processor SONICS y se utilizó a una amplitud del 20% con una potencia de 750W. La reacción fue llevada a cabo a una temperatura de 85 °C.

El producto obtenido se lavó con 500 ml de agua desionizada y posteriormente con 200 ml de etanol, y se dejó secar en una estufa a una temperatura de 80 °C por 24 horas. Una vez seco, se procedió a su caracterización por FTIR-ATR, DRX y por la técnica BET de adsorción de N_2 .

2.2. Evaluación de la bioactividad *in vitro*. Las pruebas de bioactividad se realizaron mediante el método de inmersión en solución SBF [2]. Para esto se pesó 0.1 g de la muestra obtenida y se colocó en un tubo de polipropileno, al cual se le adicionó 50 ml de solución SBF. El tubo con la muestra y la solución se colocó en una incubadora a una temperatura de 37 °C por 21 días. Terminado este periodo, la muestra se filtró y se lavó con 50 ml de agua, después se secó en una estufa a 100 °C por 24 horas.

Finalmente se procedió a su caracterización por FTIR-ATR y microscopía electrónica de barrido, con el fin de observar la presencia o ausencia de una nueva fase de fosfato de calcio sobre la superficie del silicato. El análisis semicuantitativo se realizó por espectroscopia de energía dispersa (EDS) sobre la nueva fase formada.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización química y estructural de la muestra. En la *figura 1* se muestra el difractograma de la muestra de silicato sintetizada. En la figura se observan las señales de difracción en 29.42, 31.99, 35.92, 49.91 y 55.34 de 2θ . El espectro de difracción coincide con el de un silicato de calcio hidratado según lo reportado por M. Mehrali *et al.* [8].

En la *figura 2* se presenta el espectro infrarrojo de la muestra sintetizada. Las bandas de 958 cm^{-1} y 1205 cm^{-1} corresponden al estiramiento asimétrico del enlace Si-OH y al estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si, respectivamente. En 1406 cm^{-1} se observa la señal correspondiente al estiramiento asimétrico del C-O del grupo CO_3^{2-} ; una banda ancha y de poca intensidad se observa en 3525 cm^{-1} debido al estiramiento del -OH del agua ($\text{Si-O}\cdots\text{H}_2\text{O}$).

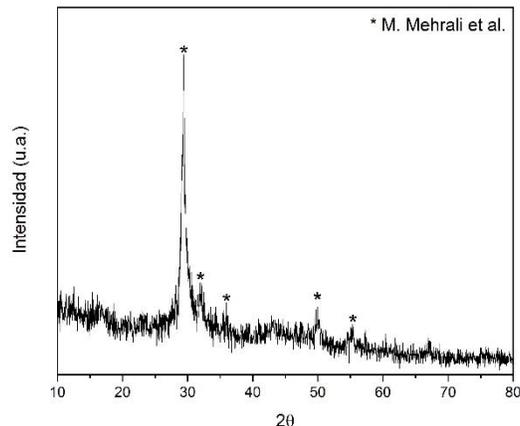


Figura 1. Difractograma de la muestra de SCH sintetizada

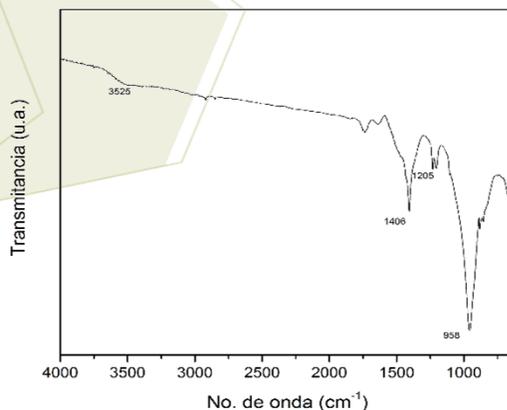


Figura 2. Espectro de FTIR de la muestra de SCH sintetizada

En la *figura 3* se muestra la isoterma de adsorción/desorción de N_2 del silicato de calcio hidratado, la forma de la curva de histéresis es característica de un material mesoporoso, cuyo diámetro de poro se

encuentra en el rango de 2 a 50 nm [9]. El valor del área superficial específica obtenida fue de 343.99 m²/g. La muestra sintetizada presenta un valor de área superficial específica sumamente alto en comparación con trabajos reportados anteriormente [1, 7]. En la figura también se observa la distribución de volumen de poro, la gráfica indica que el material posee una mayor cantidad de mesoporos.

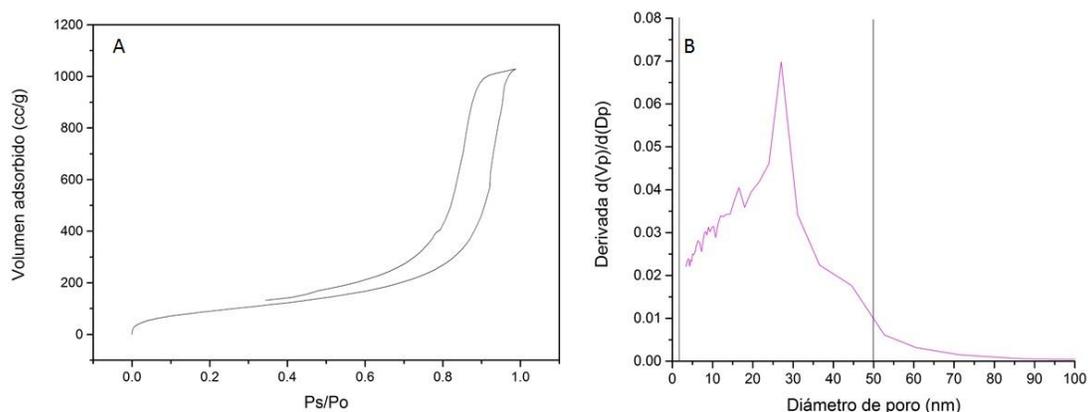


Figura 3. A) Isotherma de adsorción/desorción y B) Distribución de volumen de poro del SCH sintetizado

3.2 Resultados de las pruebas de bioactividad *in vitro*. En la figura 4 se presenta el espectro infrarrojo del silicato de calcio antes y después del contacto con la solución SBF.

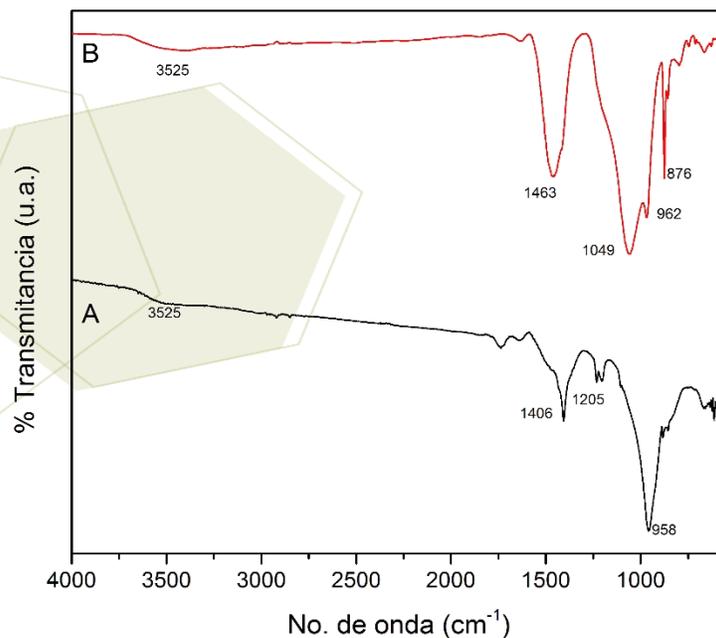


Figura 4. Espectro infrarrojo del silicato de calcio hidratado A) antes y B) después de las pruebas de bioactividad

En el espectro de infrarrojo del silicato de calcio bioactivado se observa una banda delgada y de mediana intensidad en 876 cm^{-1} y otra más intensa y ancha en 1463 cm^{-1} , estas corresponden al estiramiento C-O del grupo CO_3^{2-} de una hidroxiapatita carbonatada donde los grupos CO_3^{2-} sustituyen a los grupos PO_4^{3-} . Las bandas de 962 y 1049 cm^{-1} corresponden al estiramiento P-O de la hidroxiapatita [1, 10, 11].

En la *figura 5* se presenta el espectro de energía y las micrografías de la muestra sintetizada después de 21 días de estar en contacto con la solución SBF. Se puede apreciar la formación de aglomerados de partículas con la morfología típica de la hidroxiapatita sobre la superficie del material sintetizado. El análisis semicuantitativo de la relación Ca/P, realizado sobre la superficie del material, fue de 1.67, lo cual indica la formación de hidroxiapatita [3].

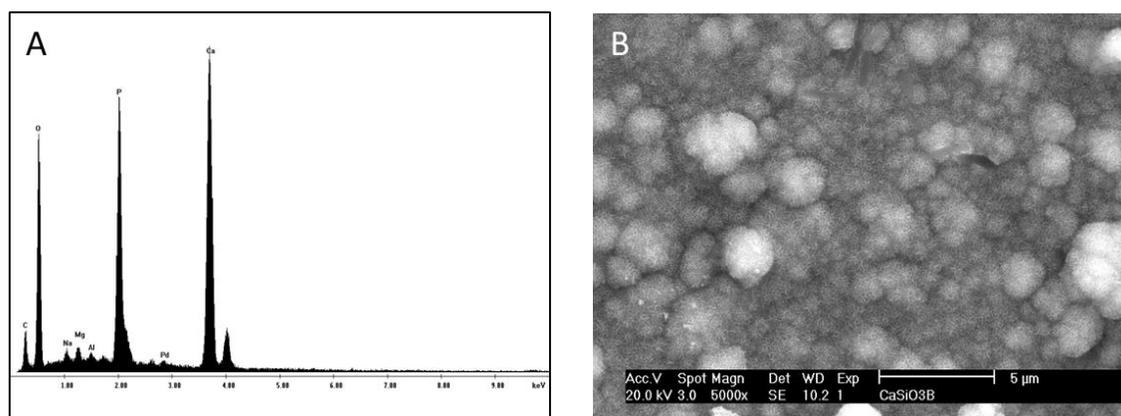


Figura 5. A) Espectro de energía del silicato de calcio hidratado y B) Micrografía de dicha muestra a 1000X después de 21 días en contacto con solución SBF.

4. Conclusiones

Se sintetizó un silicato de calcio hidratado libre de impurezas, con alta área superficial específica y mesoporoso. De acuerdo con los resultados de las pruebas de bioactividad *In Vitro*, el material sintetizado resulta ser un excelente candidato para aplicaciones como biocerámico en la fabricación de prótesis óseas, para relleno óseo, y cementos dentales.

5. Referencias

- [1] Siriphannon, P., Kameshima, Y., Yasumori, A., Okada, K., Hayash, S. *Journal of the European Ceramic Society*, **2002**, 22, 511–520.
- [2] Yoruc Hazar, A.B. *Ceramics International*, **2007**, 33, 687–692.
- [3] Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., Lemons, J.E., **2004**, *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Elsevier Academic Press, E.U.A.
- [4] Somiya, S., Aldinger, F., Claussen, N., Spriggs, R.M., Uchino, K., Koumoto, K., Kaneno, M. **2003**, *Handbook of Advanced Ceramics, Volume II: Processing and their Applications*, Elsevier Academic Press, E.U.A.
- [5] Prati, C., Gandolfi, M.G. *Dental Materials*, **2015**, 31, 351–370.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

- [6] Giardina, M.A., Fanovich, M.A. *Ceramics International*, **2010**, *36*, 1961-1969.
- [7] Maeda, H., Ishida, E.H. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, *185*, 858-861.
- [8] Mehdi, M., Seyed, F., Seyed, S., Saeid B., Mohammad, M., Hendrik, S., Cornelis, M., Nahrizul, A., Bin, K., Noor, A., Abu, O. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2014**, *21*, 735-742.
- [9] Coulter Corporation, Manual product COULTER SA 3100 Series Surface Area and Pore Size Analyzers, E.U.A., 1996.
- [10] Medvecky, L., Giretova, M., Sopcak, T. *Materials Letters*, **2013**, *100*, 137-140.
- [11] Yu, H., Zhang, H., Wang, X., Gu, Z., Li, X., Deng, F. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2007**, *68*, 1863-1871.

Obtención de un Silicato de Calcio Hidratado por Síntesis Mecanoquímica

Herrera Alonso, Alejandra Estefanía¹; Martínez Luévanos, Antonia¹

¹ Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Coahuila
José Cárdenas Valdez s/n, Col. República Oriente, Saltillo, Coahuila de Zaragoza
Correo electrónico: alejandra_herrera_alonso@uadec.edu.mx.

Resumen

El silicato de calcio es un material con diversas aplicaciones, por ejemplo, en el área biomédica, para implantes dentales y en osteointegración, y en el área de la construcción, tuberías, plantas petroquímicas, óptica, electrónica. Debido a sus buenas propiedades de alta bioactividad y biocompatibilidad, se tiene un gran interés en su obtención por diversos métodos de síntesis. En este trabajo se realizó la síntesis de un silicato de calcio hidratado por el método de mecano-síntesis a partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ y Na_2SiO_3 ; se evaluó el efecto del tiempo de molienda y la cantidad de agua adicionada en la síntesis sobre la composición química y estructura del producto obtenido. Mediante FTIR-ATR y Difracción de Rayos X se determinó que la cantidad de agua afecta en la composición química y estructura cristalina del silicato de calcio obtenido se determinó también que el tiempo de molienda no afecta en la mecano-síntesis.

1. Introducción

La palabra material proviene del latín “*materialis*” y hace referencia a la materia. Los materiales se clasifican en 5 grupos metales, cerámicos, semiconductores, materiales compuestos y polímeros. Los materiales tienen gran importancia en la vida cotidiana por eso surge la necesidad de comprender sus propiedades y características y así poderlas modificar. [1]

Un material cerámico es la combinación de sólidos inorgánicos no metálicos especialmente arcillas, se producen por la acción de la temperatura. La industria de los cerámicos se considera la más antigua. Son materiales duros, tienen resistencia a altas temperaturas, y a la corrosión y a agentes químicos, se les considera como aislantes eléctricos. Algunas de sus desventajas son su fragilidad, ya que se fracturan fácilmente y tienen muy poca elasticidad.

Este tipo de materiales se clasifican según su naturaleza, materia prima y proceso al que ha sido sometido. Algunos ejemplos son los materiales cerámicos porosos entre los que se describen: arcillas, diferentes tipos de lozas, refractarios, materiales cerámicos impermeables como: greses cerámicos y porcelana.

Entre los métodos para procesar cerámicos encontramos generalmente prensados, compactaciones, moldeos, trituraciones, extrusiones, entre otras.

La cerámica tradicional es también conocida como la química de los silicatos ya que las materias primas clásicas que intervienen en su composición son arcilla: $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, sílice (SiO_2) y feldespato $(\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ o $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2)$ contienen como elemento sílice. [2]

Por sus características los Silicatos de Calcio por ejemplo en aplicaciones biomédicas [3] también son aplicados en el área de la construcción como fase de unión de la pasta del cemento, adsorción de metales pesados, aunque el Silicato de Calcio también presenta desventajas como es su baja densidad. [4]

Existen diferentes tipos de silicatos de calcio por ejemplo la Tobermorita $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es un silicato de calcio hidratado cristalino importante debido a su importancia en los materiales de construcción. [5] Los Silicatos de Calcio hidratados son utilizados en áreas muy diversas pero principalmente en aplicaciones biomédicas por sus características bioactivas y biocompatibles y su capacidad de osteointegración con los

huesos, otra de sus ventajas en cuanto a propiedades médicas es que puede ser adherido a placas metálicas para su posterior aplicación en prótesis metálicas. [6]

Una manera de sintetizar $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es por el método de mecanoquímica, basada en reacciones isotérmicas de los sólidos, donde se transfiere energía de un sistema mecánico de bolas de alta energía hacia este material, permitiendo así que se lleve a cabo la reacción. La eficiencia de la molturación depende de la dureza y densidad de los elementos de carga, así como del tamaño de las mismas. La dureza y la tenacidad a la fractura de las bolas es fundamental, la distribución de tamaños de las bolas es también importante con el fin de lograr la adecuada distribución de tamaños en la molienda [7].

El objetivo de este trabajo fue encontrar las mejores características para la síntesis de un silicato de calcio hidratado por el método de síntesis mecanoquímica, así como comparar sus diferencias en cuanto a la cantidad de agua adicionada en el proceso.

2. Sección experimental

2.1 Equipo y reactivos:

En la mecano-síntesis de silicatos de calcio se utilizaron como reactivos $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ y Na_2SiO_3 (marca aldrich $\geq 99.0\%$ y $44\% - 47\%$ respectivamente). Se utilizó un molino de bolas marca Fritsch modelo Pulverisette 6.

2.2 Metodología:

Los experimentos de síntesis mecanoquímica para silicatos de calcio se llevaron a cabo con una relación masa carga 1: 10.

En un primer grupo de experimentos se investigó el efecto del tiempo de molienda sobre la estructura química del producto obtenido. En un segundo grupo de experimentos se evaluó el efecto del tipo y cantidad de solvente. En las Tablas 1 y 2 se muestran las condiciones experimentales utilizadas para cada síntesis.

Tabla 1. Condiciones experimentales para la síntesis de silicatos de calcio. Efecto del tiempo de molienda.

Muestra	Tiempo (horas)
M5	1
M2	2
M6	4

Tabla 2. Condiciones experimentales para la síntesis de silicatos de calcio hidratado con un tiempo de síntesis constante. Efecto de la cantidad y tipo de solvente.

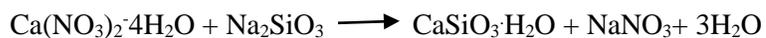
Muestra	Solvente (ml)
M4	5 EtOH
M8	10 Agua
M7	15 EtOH

El procedimiento utilizado consistió en pesar cantidades pre-establecidas de cada una de los reactantes, los cuales se colocaron en un deware de zirconia y a continuación se adicionó el solvente según fue el caso. Posteriormente se procedió a la molienda, una vez finalizado el tiempo de molienda se procedió a extraer la muestra y a realizar la separación de sólido del líquido llevando a cabo lavados con EtOH y agua, utilizando un sistema de filtración a vacío. Las muestras se secaron a 80°C durante 14 horas.

Los productos obtenidos se caracterizaron por Espectroscopia Infrarroja y se realizó su comparación mediante Difracción de Rayos X.

3. Resultados y discusión

Se propone la siguiente reacción para la síntesis del silicato de calcio: [6]



En las Figuras 1 y 2 se muestran los resultados obtenidos por la técnica de Espectroscopia Infrarroja.

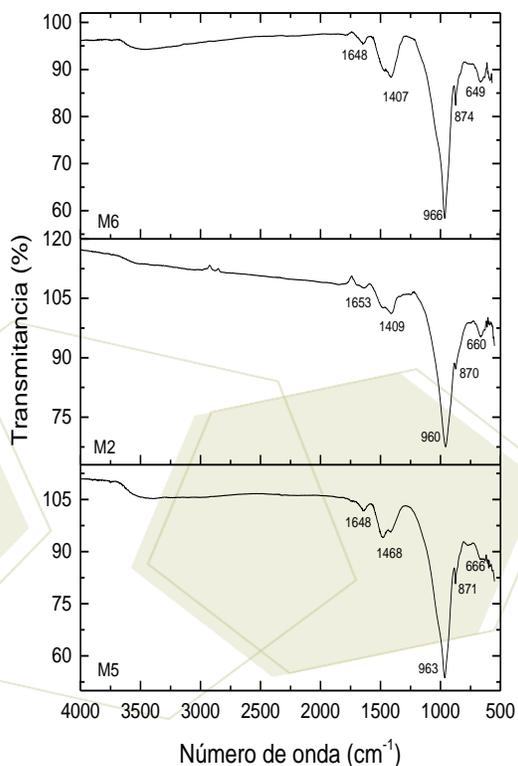


Figura 1. Espectros infrarrojos de las muestras de silicato. Efecto del tiempo.

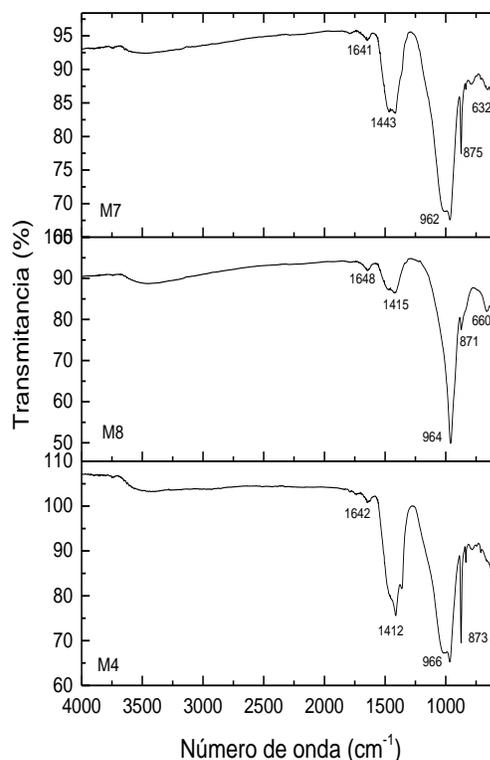


Figura 2. Espectros infrarrojos de las muestras de silicato. Efecto de la cantidad y tipo de solvente.

La Tabla 3 muestra las bandas características de un silicato de calcio.

Tabla 3. Longitudes de onda características de los silicatos de calcio.

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
1630	Flexión del OH
1400-1500	CO ₃ ²⁻
965	Si-OH
856	C=O
600-744	Flexión de Si-O-Si

La longitud de onda característica de la flexión del Si-O-Si se presenta aproximadamente en 643 cm⁻¹ la cual es presentada en todos los espectros excepto en la muestra M4 lo cual indica que posiblemente con la adición de 5 ml de etanol no se lleva a cabo la conversión a óxido de silicio, pero si de un silanol ya que la banda en 965 cm⁻¹ indica la presencia de un enlace Si-OH y esta banda es presentada por todas las muestras. [7]

Las bandas entre 1400-1500 cm⁻¹ son características de los CO₃²⁻ y vibraciones fuera del plano alrededor de los 856 cm⁻¹. [3]

La banda a 1630 cm⁻¹ representa la flexión del OH. En las muestras las bandas a esta longitud de onda se encuentran a intensidades muy similares por lo que podemos decir que la adición de agua o etanol no afecta significativamente en las bandas del espectro infrarrojo. En la muestras M5 se nota un desplazamiento de 60 unidades en la banda de 1468 cm⁻¹ y un leve desplazamiento en la banda de 666 cm⁻¹.

Se realizó un análisis con ayuda del software Match para identificar las fases cristalinas presentes. En la Figura 3, se presenta el difractograma de la muestra M2. En la Figuras 4 se presenta un difractograma de un silicato de calcio hidratado por la técnica de coprecipitación. En la Figura 5 se muestran difractogramas de un estudio ya realizado de otro silicato de calcio hidratado por síntesis asistida por ultrasonido.

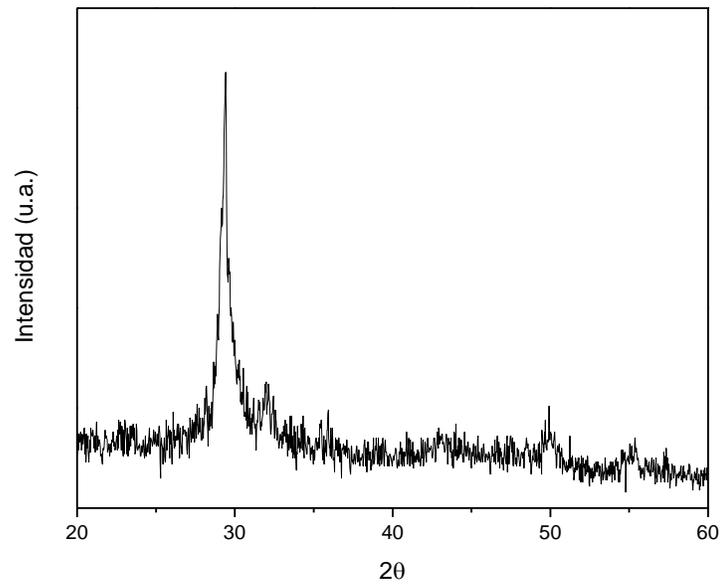


Figura 3. Diffractograma del Silicato de Calcio hidratado.

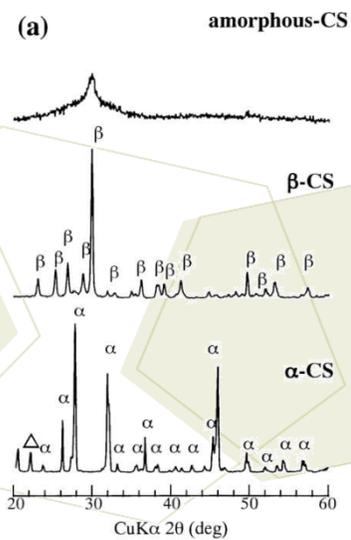


Figura 4. Diffractograma de un CaSiO_3 amorfo.
(Sirphannon y col., 2002).

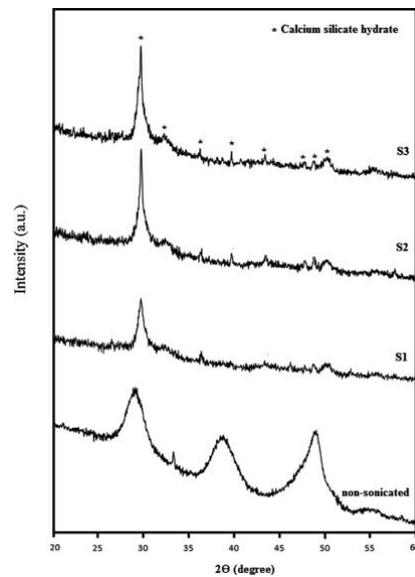


Figura 5. Diffractograma del un Silicato de Calcio hidratado.
(Mehrali y col., 2014)

Mehrali y col., 2014 realizaron la síntesis de Silicato de Calcio hidratado por el método de intercambio iónico empleando radiación ultrasónica y utilizando como solvente agua, un tiempo de agitación de 10

minutos a 85°C; ellos obtuvieron un Silicato de Calcio hidratado. Considerando ambas informaciones, se considera que la muestra M2 corresponde a un CaSiO_3 hidratado.

4. Conclusiones

Por medio de una síntesis mecanoquímica se logra sintetizar un Silicato de calcio hidratado, no se encontró diferencia con respecto al tiempo de molienda. Al agregar solvente a la síntesis se afecta la aparición de la banda característica de la flexión de Si-O-Si.

Por la técnica de Difracción de Rayos X se pudo determinar que se obtuvo un silicato de calcio hidratado para la muestra M2, así como la eficiencia de la técnica de mecanosíntesis debido al corto tiempo en que puede llevarse a cabo en comparación con otras técnicas como co-precipitación y sin la necesidad de solventes o surfactantes en comparación con la técnica de ultrasonido.

5. Agradecimientos

Al Departamento de Materiales Cerámicos de la Facultad de Ciencias Químicas por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

6. Referencias

Las referencias deberán listarse en orden de aparición en el texto (interlineado sencillo). El formato a seguir es de acuerdo a los siguientes ejemplos:

Libros

- [1] Askeland, D., **1998**. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, C.V., International Thomson Editores S.A. de. Estados Unidos de América.
- [2] Malagón E., **2005**. *Materiales Cerámicos. Propiedades, Aplicaciones y Elaboración*. Edición de la Universidad Nacional Autónoma de México. México, Distrito Federal.
- [3] Flores Guía, T. E. Síntesis de biomateriales SiO_2 -PDMS, SiO_2 -PDMS- TiO_2 , SiO_2 -Poliamida y SiO_2 -PDMS-Poliamida por Sol-Gel: evaluación de la bioactividad y biocompatibilidad in vitro y desarrollo de recubrimientos en AISI 316L por Dip-Coating, **2014**. tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Coahuila.
- [4] Long L. H., Chen L. D., Bai S. Q., Chang J., Lin K. L. *Journal of European Ceramic Society*, **2006**, 26, 1701- 1706.
- [5] Mostafa N. Y., Kishar E. A., Abo-El-Enein, S. A. *Journal of alloys and compounds*, **2009**, 473, 538-542.
- [6] Mehrali M., Shirazi S. F., Baradaran S., Metselaar H. S., Kadri A. B.; Osman N. A. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2014**, 21, 735-742.
- [7] Quispe J. *Revista de investigación de Física*. **1999**, 2, 1728-2977.
- [8] Rodríguez Alemán, C. Desarrollo de recubrimientos de biomateriales compuestos de Polímero-(Náilon 6/66, PMMA y Quitosan)-Wollastonita sobre Acero Inoxidable 316L por Dip-Coating, **2012**. tesis de maestría. Universidad Autónoma de Coahuila.
- [9] Xue W., Bandyopadhyay A., Bose, S. *Acta Biomaterialia*. **2009**, 5, 1686-1696.

Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad antiproliferativa de complejos de cobre (II) de aminas y amidas derivadas del citral y ácido geránico

Morales Chávez, Sergio D.¹; Robles Zepeda, Ramón E.²; Gálvez Ruiz, Juan C.³

¹Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales. ²Departamento de Ciencias Químico Biológicas. ³Departamento de Ciencias de la Salud, Universidad de Sonora, México.
e-mail: sergiod.moralesc@hotmail.com

Resumen

En la actualidad el cáncer es uno de los padecimientos más importantes a nivel mundial y, día a día, se realiza la búsqueda de nuevas alternativas para combatir esta enfermedad. En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de ligantes bidentados derivados de dos productos naturales, el citral y el ácido geránico, y la formación de sus complejos de cobre (II). Hasta el momento, se han obtenido cuatro derivados del citral, dos iminas y dos aminas, y tres del ácido geránico del tipo amida, a partir de las diaminas; etilendiamina, fenilendiamina y ciclohexanodiamina. Todos los ligantes fueron caracterizados por RMN e IR y evaluados sobre distintas líneas celulares cancerosas humanas y de ratón, donde presentaron IC_{50} entre 2 y 12.5 $\mu\text{g/mL}$. Además, también se han obtenido los complejos de cobre (II) de las aminas derivadas del citral y se han caracterizado por UV-Vis e IR, indicando la formación de los complejos y la coordinación por parte de los grupos amina de los ligantes, evidenciado por un desplazamiento de las bandas NH de los ligantes de 3321 a 3214 cm^{-1} . Las modificaciones realizadas sobre el citral ($IC_{50} > 12.5 \mu\text{g/mL}$) y ácido geránico ($IC_{50} > 12.5 \mu\text{g/mL}$), han sido positivas al aumentar su actividad antiproliferativa.

1. Introducción

El cáncer es uno de los padecimientos más importantes a nivel mundial y una de las principales causas de mortalidad en niños y adultos. En el año 2008, la Organización Mundial de la Salud (OMS) registró 7.6 millones de muertes por causa de algún tipo de cáncer, lo que representa el 13% de las defunciones a nivel mundial [1].

La OMS define a esta enfermedad como un proceso descontrolado en el crecimiento y diseminación de células que puede aparecer en cualquier lugar del cuerpo e invadir el tejido circundante y provocar metástasis en puntos distantes del lugar de origen [2]. Estas características convierten al cáncer en un padecimiento muy agresivo y mortal si no se detecta en sus etapas tempranas y se realiza un tratamiento adecuado. Actualmente los medicamentos utilizados y las terapias de radiación no son cien por ciento efectivos, y representan un alto costo económico además de producir diversos efectos secundarios que dañan al paciente tanto física como emocionalmente. Por esta razón, es necesaria la búsqueda constante de métodos alternativos que ayuden a combatir esta enfermedad.

Las plantas son una de las principales fuentes de sustancias terapéuticas debido a que contienen compuestos con una gran diversidad química, los cuales pueden ser potenciales agentes anti-tumorales. Estos productos naturales con actividad anticancerígena se han considerado como prototipos para la elaboración de fármacos con mayor estabilidad, potencia y menor toxicidad, empleando una farmacomodulación, esto es, una optimización dirigida sobre la estructura de los compuestos [3]. Además, estas modificaciones permiten un mayor espectro de usos y aplicaciones los cuales también pueden llevar a la obtención de fármacos más activos.

Entre las diferentes clases de fármacos empleados para el tratamiento del cáncer se encuentran los compuestos bioinorgánicos. La introducción de iones metálicos en las estructuras de moléculas biológicas permite modificar las características y las propiedades biológicas y farmacológicas de estas, hasta el punto que pueden tener una aplicación farmacológica superior a los productos originales.

Los complejos de coordinación de cobre presentan propiedades biológicas importantes que están determinadas, en gran medida, por la naturaleza de los ligantes y los átomos donadores unidos al ion metálico. Uno de los estudios más importante sobre compuestos bioinorgánicos de cobre ha sido el de las casiopeínas (Figura 1). Estos compuestos inhiben el crecimiento de células cancerosas, incluso más que el *cis*-platino [4]. Sin embargo, la línea de investigación de compuestos de coordinación con ligantes biorgánicos ha sido una de las menos estudiadas.

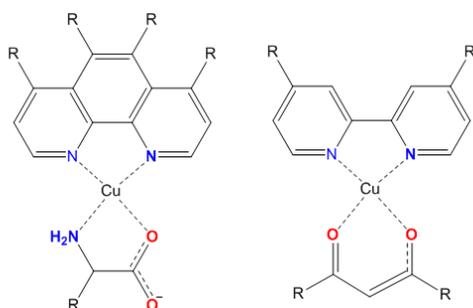


Figura 1. Estructura general de las casiopeínas.

Por otro lado, diversas plantas del estado de Sonora muestran actividad antiproliferativa, tal es el caso de *Aloysia sonorensis* [5]. En algunas especies del género *Aloysia* se ha determinado que estas poseen compuestos del tipo monoterpenos monocíclicos y bicíclicos, diterpenos kaurenos, sesquiterpenos y compuestos polifenólicos como flavonoides y feniletanoides [6,7]. Hasta el momento, se han caracterizado algunos de los compuestos responsables de la actividad antiproliferativa de *A. sonorensis*, entre estos se han identificado algunos compuestos del tipo terpénico, como la piperitona, 1,8 cineol y citral, los cuales poseen actividad antitumoral [5].

Por lo anterior, nuestro objetivo fue llevar a cabo la síntesis de derivados del citral y del ácido geránico, con el fin de estudiar a mayor profundidad la relación estructura-actividad de estos compuestos activos y que, además, nos permitan llevar a cabo la formación de compuestos de coordinación de cobre con el interés de aumentar la actividad anticancerígena. En este estudio, realizamos la modificación de los compuestos citral y ácido geránico, formando compuestos del tipo imina, amina y amida, utilizando las diaminas, etilendiamina, fenilendiamina y ciclohexanodiamina (Figura 2).

2. Sección experimental

2.1. Caracterización de los compuestos

Los análisis de RMN se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker modelo Avance 400, que opera a 400 MHz, usando tetrametilsilano como referencia interna y como disolvente cloroformo deuterado. Los análisis por infrarrojo se realizaron mediante la técnica ATR utilizando un espectrómetro Perkin Elmer spectrum two. El análisis de UV-Vis de los complejos se llevó a cabo en metanol a una concentración de 50 μ M, el espectro de cada una de las muestras se comparó con el espectro del ligante libre y del CuCl₂.

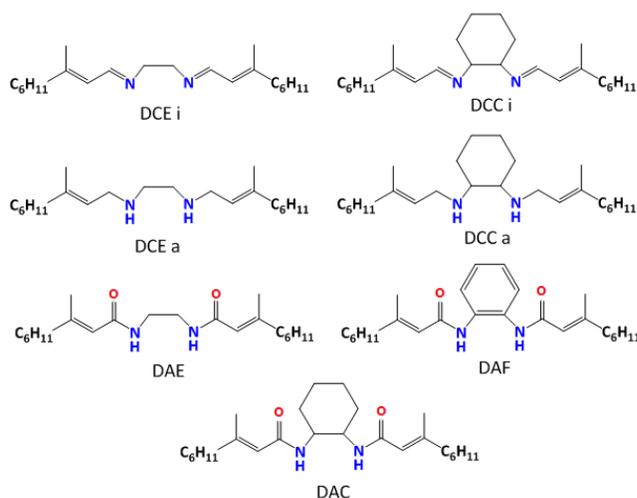


Figura 2. Derivados de los compuestos naturales. Derivados del citral: DCEi, DCEa, DCCi, DCCa. Derivados del ácido geránico: DAE, DAC, DAF.

2.2. Síntesis de derivados del citral

Los derivados tipo imina se sintetizaron utilizando hexano anhidro a temperatura ambiente, empleando una relación molar 1:2 (citral: diaminas) en agitación constante por 24 h y en presencia de sulfato de magnesio (MgSO_4). Al término de la reacción, se filtró y evaporó el solvente en un evaporador rotatorio. Para los derivados tipo amina se realizó un proceso de reducción con NaBH_4 , a una relación molar 1:1 de la imina y el borohidruro en etanol anhidro con agitación constante durante 24 h, después se agregó una solución de HNO_3 diluido, dejándose en agitación por 3 h, para posteriormente filtrar y evaporar el solvente. **DCE i:** $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.35 – 8.03 (m, 1H), 5.98 (s, 1H), 5.09 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 3.72 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H), 2.13 (s, 3H), 1.87 (d, $J = 13.6$ Hz, 3H), 1.66 (s, 3H), 1.59 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 161.12, 150.29, 132.10, 124.65, 123.31, 61.76, 40.08, 26.91, 25.62, 17.62, 17.15. Rendimiento 98%. **DCE a:** $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 5.25 (s, 1H), 5.09 (s, 1H), 3.29 – 3.15 (m, 2H), 2.73 (d, $J = 3.3$ Hz, 2H), 2.16 – 1.91 (m, 5H), 1.72 (s, 1H), 1.68 (s, 3H), 1.64 (s, 1H), 1.62 (s, 1H), 1.60 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 137.79, 131.64, 124.25, 122.94, 49.14, 47.30, 39.75, 26.62, 25.83, 17.81, 16.42. Rendimiento 93%. **DCC i:** $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.11 (dd, $J = 17.1, 7.8$ Hz, 3H), 6.03 (dt, $J = 11.3, 6.2$ Hz, 3H), 5.09 (s, 3H), 3.32 (s, 3H), 2.11 (s, 10H), 1.88 (s, 11H), 1.84 (d, $J = 3.2$ Hz, 4H), 1.67 (s, 10H), 1.59 (s, 12H), 1.47 (s, 4H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 158.67, 149.04, 132.07, 125.37, 123.67, 71.64, 40.25, 31.17, 26.23, 25.75, 23.01, 17.73, 17.20. Rendimiento 81%. **DCC a:** $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 5.26 (s, 1H), 5.10 (s, 1H), 3.25 – 3.10 (m, 1H), 2.70 (s, 1H), 2.12 – 1.96 (m, 1H), 1.71 (s, 1H), 1.68 (s, 1H), 1.64 (s, 1H), 1.60 (s, 1H), 1.31 (s, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 137.38, 131.66, 124.38, 123.73, 56.46, 44.84, 39.85, 28.23, 26.71, 25.91, 23.61, 22.59, 17.88, 16.45. Rendimiento 65%. Los análisis de IR de los derivados se resumen en la Tabla 1.

2.3. Síntesis de derivados del ácido geránico

La síntesis de los derivados tipo amida se realizó utilizando el agente acoplante dicitclohexilcarbodiimida (DCC) y el aditivo el 1-hidroxibenzotriazol (HBOt). La reacción se realizó con una relación molar 2:1.1 del ácido geránico y la correspondiente diamina, el agente acoplante y el aditivo se agregaron en la misma relación a la del ácido carboxílico. La reacción se llevó a cabo en tetrahidrofurano

(THF) por un periodo de 24 h. Posteriormente, se filtró y evaporó el solvente, y se realizaron lavados con acetato de etilo y cloroformo. Para los productos con fenilendiamina y ciclohexanodiamina se realizó una purificación por cromatografía en columna de sílica gel utilizando una fase móvil de cloroformo: metanol (99:1).

DAE: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 6.34 (s, 1H), 5.57 (s, 1H), 5.10 (d, $J = 26.1$ Hz, 1H), 3.43 (s, 3H), 2.12 (d, $J = 11.9$ Hz, 8H), 1.83 (s, 1H), 1.68 (s, 4H), 1.60 (s, 4H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 168.30, 154.53, 132.34, 123.18, 117.85, 40.78, 40.13, 26.76, 26.13, 18.33, 17.71. Rendimiento 91%. **DAC:** $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 6.29 (s, 1H), 5.59 (s, 1H), 5.11 (d, $J = 20.2$ Hz, 1H), 4.08 (s, 1H), 2.15 (t, $J = 12.2$ Hz, 7H), 1.87 (d, $J = 25.8$ Hz, 3H), 1.71 – 1.55 (m, 7H), 1.53 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 167.92, 154.62, 132.48, 123.39, 118.34, 50.59, 40.98, 33.22, 28.83, 26.31, 25.86, 18.49, 17.87. **DAF:** $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 5.70 (s, 1H), 5.12 (t, $J = 21.5$ Hz, 1H), 2.30 – 2.08 (m, 6H), 1.91 (s, 1H), 1.70 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 1.62 (d, $J = 9.6$ Hz, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 166.19, 156.50, 132.43, 130.65, 125.63, 125.26, 123.13, 118.10, 41.04, 26.20, 25.74, 18.60, 17.77. Rendimiento 73%. Los análisis de IR de los derivados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Datos de infrarrojo de los ligantes y complejos de cobre

Compuestos	NH	C=O	C=N	OH
Citral	-	1682	-	-
DCE i	-	-	1647	-
Cu:DCE i	-	-	1622	-
DCE a	3321	-	-	-
Cu:DCE a	3215	-	-	-
DCC i	-	-	1644	-
Cu:DCC i	-	-	1630	-
DCC a	3303	-	-	-
Cu:DCC a	3180	-	-	-
A. Geránico	-	1694	-	2976
DAE	3305	1630	-	-
DAF	3209	1621	-	-
DAC	3288	1619	-	-

2.4. Formación de los complejos de cobre

La obtención de los complejos de cobre se llevó a cabo utilizando cloruro de cobre monohidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y los ligantes tipo amina e imina. La reacción se llevó a cabo a una relación molar 1:1 a temperatura ambiente y con agitación constante. Los complejos a partir de ligantes tipo amina se realizaron en una solución hidroalcohólica: primeramente, el cloruro de cobre se disolvió en una solución metanol-agua (9:1) y se agregó gota a gota el ligante disuelto en metanol y se dejó en agitación por un periodo de 24 h, después se evaporó el solvente obteniendo un sólido color azul. Los complejos tipo imina se realizaron en una solución alcohólica en condiciones anhidras. Para esto, se disolvió el cloruro de cobre en metanol anhidro y se le agregó la solución del ligante gota a gota previamente disuelto en metanol anhidro, la reacción se llevó a cabo bajo atmósfera de N_2 .

2.5. Evaluación de la actividad antiproliferativa

La evaluación de las moléculas modificadas se llevó a cabo sobre distintas líneas celulares cancerosa humanas; LS-180 (colon), HeLa (cervicouterino), A-549 (pulmón), PC-3 (próstata) y la línea celular normal ARPE (epitelio retinal). Estas células se incubaron a una concentración de 10,000 células/mL en placas de 96 pozos de fondo plano en presencia de diferentes concentraciones (0.0 - 12.5 µg/mL) de los derivados. Los cultivos celulares se mantuvieron a una temperatura de 37°C, en una atmósfera de 5% de CO₂ y una humedad relativa del 80-90% en una incubadora isoterm (Fisher Scientific, USA) por un periodo de 48 horas. Una vez transcurrido dicho tiempo de incubación, se añadió el reactivo de MTT y se incubó por 4 horas para evaluar la proliferación celular.

3. Resultados y discusión

3.1. Síntesis

Las síntesis de los derivados del citral, del tipo imina se llevó a cabo por medio de una de sustitución nucleofílica en hexano anhidro lo cual induce un ambiente óptimo para la reacción ya que este no presenta un efecto de solvatación sobre las especies que se forman, por otro lado las aminas se sintetizaron por medio de una aminación reductiva utilizando NaBH₄ y ácido diluido para separar los boratos y finalizar la reacción, este último paso ayudo a la obtención de un producto con mayor rendimiento y pureza. En ambos casos existe una diferencia clave que es el carácter nucleofílico de las diaminas en donde la etilendiamina presenta un mayor efecto nucleofílico que la ciclohexanodiamina y esta característica se refleja claramente en los rendimientos donde la primera muestra en todas la reacciones mayores del 90%, mientras que en la ciclohexanodiamina presentan rendimientos del 60 a 80%.

En los derivados del ácido geránico, la reacción se realizó a través del uso de los reactivos dicitlohexilcarbodiimida y hidroxibenzotriazol los cuales son utilizados ampliamente en la formación de amidas, esto gracias a la formación de un éster activo, el cual es más reactivo. En nuestro caso estos ayudaron ampliamente en la formación de los derivados; en la reacción con etilendiamina, esta fue rápida y con buenos rendimientos, sin embargo en la reacciones con ciclohexanodiamina y fenilendiamina, la reacción fue más lenta y de menor rendimiento, esto debido al menor efecto nucleofílico que presentan, sin embargo la formación del éster activo ayudo a la formación de los derivados que a diferencia de una reacción convencional en donde estos no se llegan a formar.

3.2. Evaluación de la actividad antiproliferativa

La evaluación de la actividad antiproliferativa de los ligantes tipo imina, amina y amida, así como los compuestos citral y ácido geránico, se llevaron a cabo utilizando concentraciones a partir de 12.5 µg/mL y como control DMSO (Tabla 2). Los resultados mostraron que los ligantes sintetizados presentan una mayor actividad antiproliferativa que los compuestos citral y ácido geránico, entre los cuales las aminas destacan con la mayor actividad con IC₅₀ entre 2.05 y 8.69 µg/mL mientras que el citral no mostró un gran efecto en la mayor concentración probada. En comparación entre las líneas celulares cancerosas vemos que la mayor inhibición de la proliferación celular fue sobre la línea de cáncer de próstata, así mismo también se presenta un efecto distinguible en la línea celular normal ARPE indicando que los ligantes tiene un cierto grado de toxicidad lo que puede reducirse al llevar a cabo la formación de complejos con cobre.

3.3. Síntesis de complejos de cobre II

La obtención de los complejos de cobre se llevó a cabo utilizando cloruro de cobre monohidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y los ligantes tipo amina e imina. Los productos obtenidos presentaron un color verde y azul para los complejos formados a partir del DCC i y DCE i, respectivamente. Los análisis de los espectros de IR de cada uno de los complejos nos indican un desplazamiento de la banda correspondiente al grupo ya sea imina (1650 cm^{-1}) o amina ($\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$), indicando que la coordinación del metal es a través de estos grupos (Tabla 1).

Tabla 2. Actividad antiproliferativa de los derivados del citral y el ácido geránico.

	IC ₅₀ (µg/mL)				
	ARPE	LS-180	HELA	A-549	PC-3
DAE	9.53	>12.5	>12.5	>12.5	10.12
DAF	7.32	>12.5	10.56	>12.5	9.44
DAC	10.30	>12.5	9.55	>12.5	8.38
DCE^a	2.05	2.70	2.56	4.07	2.54
DCEⁱ	>12.5	>12.5	>12.5	>12.5	>12.5
DCC^a	2.55	3.72	2.49	8.69	2.47
DCCⁱ	>12.5	>12.5	>12.5	>12.5	>12.5
Citral	>12.5	>12.5	>12.5	>12.5	ND
A. Geránico	>12.5	>12.5	>12.5	>12.5	ND

^A (Amina), ^I (Imina), ND (No determinado).

En los espectros de UV-Vis de los complejos se observan bandas de alta intensidad que entre $50000\text{-}33333 \text{ cm}^{-1}$ asociados al ligante y una banda alrededor de 15151 cm^{-1} nm de baja intensidad correspondiente a la transición d-d del metal. En comparación con los espectros del ligante se observa efecto batocrómico y en comparación con el CuCl_2 observamos un efecto hipsocrómico de la banda de transición del metal (Tabla 3). Estos datos y la presencia de una única banda alrededor de los 15000 cm^{-1} nos indican la formación de complejos octaédricos.

Tabla 3. Datos del espectro electrónico

Complejo	Banda (cm^{-1})	Geometría (sugerida)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12870	
Cu:DCE i	15220	Octaédrica
Cu:DCE a	15037	Octaédrica
Cu: DCC i	15698	Octaédrica
Cu:DCC a	14992	Octaédrica

4. Conclusiones

Los cambios llevados a cabo sobre los compuestos naturales, citral y ácido geránico, han llevado a la obtención de compuestos con mayor actividad antiproliferativa, siendo los compuestos del tipo amina los de mayor actividad antiproliferativa. Estos compuestos pueden formar complejos con cobre por su naturaleza de ligantes quelantes. La coordinación por parte de los ligantes se lleva a cabo por el nitrógeno de los grupos amino e imino lo cual se ve reflejado en los datos de IR y así mismo con los datos de los espectros electrónicos vemos que los complejos presentan una geometría octaédrica.

5. Referencias

- [1] Instituto Nacional de Estadísticas y Geografía, (2010). Instituto Nacional de Estadísticas y Geografía, censo **2008**.
- [2] Organización Mundial de la Salud, **2000**. *General guidelines for methodologies on research and evaluation of traditional medicine*. World Health Organization Geneva.
- [3] Gordaliza M. **2006**. Farmacomodulación de compuestos naturales. *Organización de Farmacéuticos Ibero-Latinoamericanos* 16;4: 13-14
- [4] Bravo, M.E., Dávila, S., Flood, J., Muciño, M., Mendoza, A., García, J., Moreno, R., Ruiz, L. *J. Mex. Chem. Soc.* **2012**, 56(1): 85-92.
- [5] Morales S.D. **2012**. Aislamiento y caracterización de los compuestos responsables de la actividad antiproliferativa de *A. sonorensis*. *Tesis de Maestría*. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora.
- [6] Da Silva, C.C, Vandresen, F., De Oliveira, C., Kato, L., Tanaka, C., Ferreira, H. *Biochemical Systematics and Ecology*. **2006**, 34: 593-595.
- [7] De Oliveira, C.M.A. Da Silva, C.C. Heleno, D.F., Fátima Lemes, G., Elisangela, S. *Biochemical Systematics and Ecology*. **2005**, 33: 1191-1193.

Inmovilización de la enzima *horseradish peroxidase* (HRP) en matrices de sílice obtenidas a partir de ácido silícico mediante un proceso sol-gel

Zamarripa Torres, Rubén Emilo¹; García de la Rosa, Luis Ángel¹; Gutiérrez, J. Alfredo².

¹Unidad Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Guanajuato del IPN, Av. Mineral de Valenciana No. 200, Industrial Puerto Interior, Silao, Gto., 36275

²Departamento de Química, DCNE, Universidad de Guanajuato. Noria Alta s/n. Guanajuato, Gto., 36050.
e-mail: jagutier@ugto.mx

Resumen

Se estudió a la sílice como matriz sólida huésped de la peroxidasa de rábano (enzima *horseradish peroxidase*, HRP), utilizando como fuente de la sílice a soluciones de ácido silícico puro ~0.8 M, las cuales se preparan a partir de ortosilicato de sodio (Na_4SiO_4) mediante intercambio iónico en columna. Por el proceso sol-gel, el ácido silícico se auto-condensa formando sílice polimérica. Para preparar el HRP encapsulado en la matriz silíceo (HRP/SiO_2), HRP se disuelve en agua con ácido silícico ~0.8 M en su fase sol (partículas coloidales suspendidas en agua, sin formación de gel o sólido) por tiempos variables y esta solución se deja gelificar por 24 horas más, tras lo cual se seca a TA con alto vacío, dando así lugar al material HRP/SiO_2 . La actividad enzimática se estudia colocando 5 mg del material HRP/SiO_2 en contacto con solución acuosa de diclorhidrato de N-fenil-o-fenilendiamina (FFDA) y H_2O_2 al 3 %, monitoreando el crecimiento de la absorbancia de la señal a λ_{max} 485 nm en función del tiempo, originada por la oxidación catalítica de FFDA. Se pueden destacar los siguientes resultados: 1) HRP/SiO_2 mantiene la misma actividad enzimática de la HRP libre, aunque con menor velocidad por el encapsulamiento. 2) En general los mejores resultados se obtienen con 96 horas de pre-gelificado del ácido silícico previo al mezclado con la solución de HRP. 3) Es posible controlar la velocidad de reacción enzimática al variar la relación molar HRP/SiO_2 . 4) La actividad enzimática de HRP/SiO_2 no desaparece tras varios meses en refrigeración a 5 °C, aunque disminuye hasta 44% tras 6 meses, y hasta 10 % tras 9 meses.

1. Introducción

Hay un creciente interés en la inmovilización de enzimas en matrices porosas inertes debido a los beneficios que esto representa con respecto a sus formas puras o aisladas: mejora su estabilidad y facilita su separación del medio de reacción y su reutilización; la matriz le imparte cierta protección a la enzima contra alteraciones en su ambiente (pH, temperatura, agentes desnaturizantes, etc.). Las enzimas inmovilizadas en matrices sólidas se han utilizado como biosensores y reactores enzimáticos, pero se pueden presentar algunos problemas como son: la inactivación de la enzima por desnaturización durante el proceso de encapsulado, la rápida pérdida de la actividad enzimática dentro de la matriz huésped, o una inadecuada porosidad de la matriz que limita o impide la entrada del sustrato y salida de productos, a la vez que puede ser incapaz de evitar que la enzima se pierda por lixiviación.[1] Los materiales basados en sílice han adquirido gran popularidad en los últimos años como matrices para la inmovilización de enzimas en virtud de que SiO_2 es una sustancia inorgánica químicamente robusta, hidrofílica y biocompatible, poseyendo también buenas resistencias mecánica y térmica (comparadas con las de la mayoría de los polímeros orgánicos). Además su síntesis es relativamente sencilla y, como se muestra en este trabajo, esta puede ser muy económica y amigable con sistemas biológicos al evitar durante la preparación del material la presencia

de agentes nocivos o bio-degradantes como los alcoholes, o condiciones desnaturalizantes como calor o pH extremo. Al ser hidrofílica, la sílice también funciona como reservorio de agua, ayudando esto a mantener la actividad biológica no sólo de enzimas, sino otros sistemas biológicos como anticuerpos y hasta células, que pueden también ser encapsuladas en materiales inorgánicos bio-compatibles, como la sílice.

En nuestro laboratorio venimos preparando soluciones puras de ácido silícico de elevada concentración (0.8 a 1.0 M) y que estudiamos para diversos fines. Estas soluciones tienen la inesperada particularidad de gelificar muy lentamente (después de 96 horas a unos 22 °C para ~0.8 M) y la velocidad de la gelificación depende fundamentalmente de la concentración y la temperatura, o de la presencia de solutos o agentes adicionales en el medio; estas soluciones de ácido silícico puro tienen un pH 3.5 – 4. Dado que las enzimas son moléculas sensibles a condiciones extremas de pH, temperatura, alcohol, etc., se consideró que estas soluciones de ácido silícico podrían ser buenos precursores de sílice para encapsular sistemas biológicos debido a su pH no muy ácido y dado que sólo eliminan agua por la autocondensación espontánea y que se puede ejemplificar con la dimerización del ácido ortosilícico: $(\text{OH})_3\text{Si-OH} + \text{HO-Si}(\text{OH})_3 \rightarrow (\text{OH})_3\text{Si-O-Si}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$. En adelante, cada uno de los fragmentos silanol en el ácido disilícico, Si-OH, hace lo mismo al reaccionar con otras moléculas o partículas que también poseen grupos silanol libres, pasando por la fase sol (partículas coloidales suspendidas en agua) hasta la solidificación de la solución (gelificación). Además del agua y los diferentes oligómeros y polímeros de ácido polisilícico generados en el proceso sol-gel (totalmente inocuos), no hay otros agentes en el medio que sean agentes bio-degradantes. Para probar la efectividad del ácido silícico puro en el encapsulado de un sistema biológico, se tomó como modelo a la enzima *horseradish peroxidase*, HRP (figura 1).[2] Aunque este modelo ya ha sido probado por una metodología similar,[3] consideramos que nuestro sistema tiene la ventaja de la pre-gelificación que el sistema que admite hasta por 96 horas sin formación de sólidos, lo que da la posibilidad de obtener materiales cuya actividad depende de ese tiempo y que podría relacionarse con una parcial inactivación enzimática durante el encapsulado.

2. Sección experimental

Se prepara inicialmente una solución de ácido silícico ~0.8 M [equivalente a $\text{Si}(\text{OH})_4$, o SiO_2] eluyendo una solución 1.7 M de ortosilicato de sodio (Na_4SiO_4) grado industrial, en una columna de intercambio iónico (resina Dowex 50W-X8, H+ malla 20 – 50 marca Baker). Se colecta la fracción que eluye entre pH 3 y 4. Por otro lado se prepara una disolución de 10 mg de HRP en 1 mL de solución búfer de fosfatos (pH 7, 0.1 M); con esta solución y la de ácido silícico pre-gelificada, se hacen las 12 mezclas que muestra la tabla 1. Las mezclas se dejan gelificar por 24 horas más a 5 °C, tras lo cual se secan a TA con alto vacío dando así lugar a materiales HRP/ SiO_2 ; se almacenan a 5 °C. La actividad enzimática se estudia colocando 5 mg del material HRP/ SiO_2 en contacto con 3 mL de solución acuosa de diclorhidrato de N-fenil-o-fenilendiamina- 5×10^{-4} M (FFDA) y 3 gotas de H_2O_2 al 3%. Inmediatamente y durante 600 segundos se monitorea por espectroscopia electrónica el crecimiento de la absorbancia en la señal a λ_{max} 485 nm, que corresponde al producto de la oxidación de ADFA, y esto se contrasta con solución de HRP pura y con un blanco de sílice pura preparada del mismo modo anterior, pero sin HRP.

Tabla 1. Los diferentes materiales HRP/SiO₂ preparados.

	tiempo de pre-gelificado (horas)			volumen de ácido silícico 0.79 M (μL)	volumen de solución HRP 1X10 ⁴ ppm en búfer pH 7, (μL)	% W _{HRP} /W _{SiO2}
	48	72	96			
clave material	I-48	I-72	I-96	209	33.6	3.37
	II-48	II-72	II-96	1045	33.6	0.67
	III-48	III-72	III-96	2090	33.6	0.34
	IV 48	IV-72	IV-96	4180	33.6	0.17

3. Resultados y discusión.

La solución de “ácido silícico”, en realidad corresponde a una mezcla de varios oligómeros, y que para las soluciones frescas tienen una concentración 0.02 M de ácido ortosilícico, es decir del monómero Si(OH)₄. [4] De este modo, la concentración 0.8 M se refiere a equivalentes de Si(OH)₄ [o de SiO₂] sin tomar en cuenta que la mayor parte de la solución contiene oligómeros del ácido silícico; al mantener estas soluciones en reposo a temperatura ambiente (22 °C) se observan cambios sólo después de unas 48 – 72 horas cuando se aprecia un aspecto opalescente-azulado lo que indica la presencia de partículas coloidales (sol); después del cuarto día comienzan a gelificar y tras 5 días completos el contenido del recipiente está totalmente solidificado. La adición de la solución HRP en búfer de fosfatos al ácido silícico pre-gelificado agiliza la gelificación de tal modo que después de 24 horas ya se tiene una apreciable solidificación en la mezcla y al aplicar alto vacío para llevar a cabo el secado, ocurre la vitrificación del material.

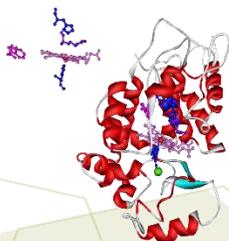


Figura 1. Estructura de la metaloenzima proteínica α-helicoidal HRP; arriba a la izquierda se muestra el centro metálico tipo Fe-Heme (co-factor).^[2]



Figura 2. Aspecto del material HRP/SiO₂

Al probar la actividad catalítica de los diversos materiales HRP/SiO₂ se observa en primer lugar, que una vez encapsulados en la sílice, estos mantienen la capacidad de oxidar catalíticamente a la FFDA, pero lo hacen de manera más lenta que la HRP libre en solución acuosa. Lo anterior evidentemente se debe a que HRP está atrapado en la matriz de sílice, lo que limita la velocidad de intercambio con el sustrato FFDA al ser un sistema heterogéneo o de dos fases y en el caso de HRP en solución se trata de una sistema homogéneo o de una sola fase; la sílice pura, desde luego, no tiene la capacidad de oxidar catalíticamente a la FFDA. Estos resultados los muestra la figura 3. En segundo lugar se observa que a mayor concentración de HRP en la matriz de sílice (ver tabla 1) hay una mayor velocidad de oxidación catalítica de la FFDA, de tal modo que estas siguen el siguiente orden en los materiales HRP/SiO₂: I > II > III > IV; esto se ejemplifica en la figura 4 para los materiales de la serie I. Por otro lado, la mejor actividad catalítica se observa para aquellos materiales HRP/SiO₂ donde el ácido silícico fue pre-gelificado por 48 ó 96 horas, según lo ejemplifican los materiales de la serie I (figura 5) y de la serie II (figura 6).

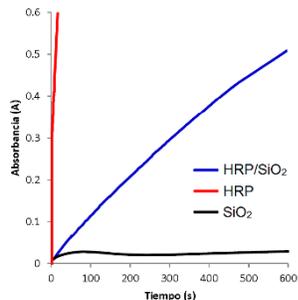


Figura 3. Oxidación catalítica del FFDA por HRP/SiO₂ y HRP libre. Blanco: SiO₂

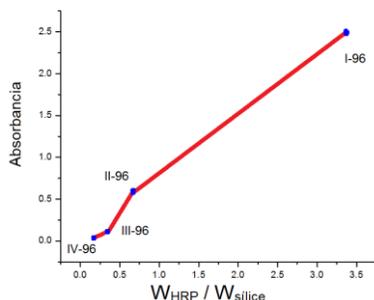


Figura 4. Lecturas de Absorbancia por la oxidación catalítica de FFDA a 150 segundos por materiales HRP/SiO₂ con pre-gelificación de 96 horas.

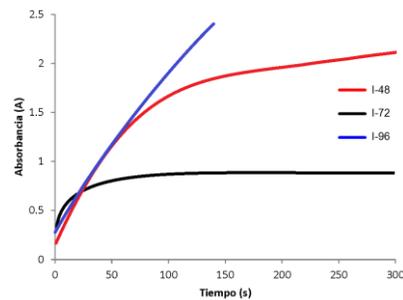


Figura 5. Oxidación catalítica de FFA por materiales HRP/SiO₂ de la serie I

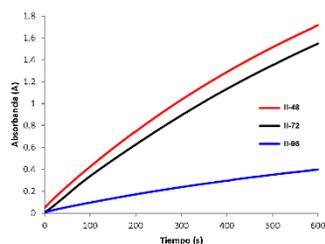


Figura 6. Oxidación catalítica de FFDA por materiales HRP/SiO₂ de la serie II

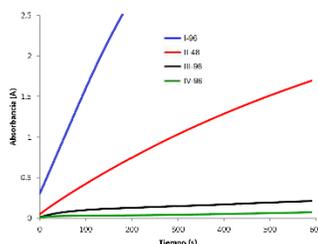


Figura 7. Oxidación catalítica de FFDA por los mejores materiales HRP/SiO₂ de las series I – IV.

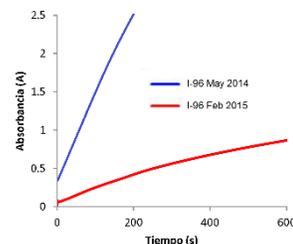


Figura 8. Actividad catalítica de HRP/SiO₂ I-96 inicial (línea azul), y después de 9 meses (línea roja).

No obstante, los materiales que en general tienen mejor actividad son aquellos pre-gelificados por 96 horas según muestra la figura 7. Por último, al almacenar los materiales en refrigeración a 5 °C, estos mantienen su actividad catalítica, pero va disminuyendo con el tiempo de tal modo que en algunos casos baja un 44% tras 6 meses, y en otros llega a ser de sólo un 10 % tras 9 meses (ver figura 8).

4. Conclusiones

1) HRP/SiO₂ mantiene la actividad enzimática de la HRP libre, aunque con menor velocidad por el encapsulamiento. 2) La pre-gelificación por 96 horas da la mejor actividad catalítica de la HRP. 3) La velocidad de reacción enzimática depende de la relación HRP/SiO₂. 4) La actividad enzimática de HRP/SiO₂ disminuye al cabo de varios meses en refrigeración a 5 °C, aunque no desaparece totalmente.

5. Agradecimientos

Recursos para proyecto Universidad de Guanajuato DAIP-2014.

6. Referencias

- [1]. Tran, D. N.; Balkus, K. J. **2011**. *Perspective of Recent Progress in Immobilization of Enzymes*. American Chemical Society, U. S. A.
- [2]. Chattopadhyay; K. Mazumdar, S. *Biochem.* **2000**, *39*, 263-270.
- [3]. Bhatia, R. B.; Brinker, C. J. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2434-2441.
- [4]. Hidalgo López, M. A. **2015**. *Preparación de Materiales Porosos por Mineralización (Silicificación) de Tejidos Biológicos mediante Soluciones de Ácido Silícico Puro*. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, Departamento de Química, DCNE. Universidad de Guanajuato.

Síntesis y Evaluación de la actividad antibacteriana de 3 derivados de la 2- furaldehído tiosemicarbazona 5 sustituidos con trifluorometilfenolatos y sus compuestos de coordinación con Cu^{2+} en ensayo con *Staphylococcus aureus* y *Escheria coli*

Moreno Rodríguez, Adriana¹, Bautista Martínez, Juan Luis¹, Torrens Miquel, Hugo²

¹Área de Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma “Benito Juárez” de Oaxaca, Av. Universidad S/N Oaxaca, Oax.

²Laboratorio 209, Química Inorgánica, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

e-mail: arimor10@hotmail.com

Resumen

Actualmente, la resistencia a antimicrobianos en la mayoría de los patógenos bacterianos prevalentes se ha convertido en un problema clínico, epidemiológico y de salud pública reconocido en todo el mundo, inicialmente el problema fue resuelto con el descubrimiento o síntesis de nuevas sustancias que eran capaces de controlar las bacterias con este fenómeno como los aminoglucósidos, macrólidos, glicopéptidos, entre otros. Sin embargo, no es suficiente y cada vez aparecen nuevos mecanismos bacterianos complicados de controlar por estas moléculas, por lo que se requieren de nuevos compuestos con aplicaciones terapéuticas, dentro de este grupo se encuentran las tiosemicarbazonas las cuales han demostrado tener propiedades biológicas y químicas, además de que se ha establecido que estas moléculas afectan a la enzima ribonucleótido reductasa (RNR), enzima cuya función es catalizar un paso limitante en la síntesis y reparación del ADN, es por esta razón que se han destacado como agentes antibacterianos, antitumorales, antivirales, antiprotozoarios y antifúngicos es por ello que recae la importancia en la síntesis y evaluación de la actividad antibacteriana de derivados de la 2-furaldehído tiosemicarbazona 5 sustituidos con trifluorometiltiofenolatos y su complejo con cobre, evaluando su actividad in vitro con *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*. La síntesis es realizada a partir de aldehídos con un grupo tiol para obtener la tiosemicarbazona correspondiente para posteriormente, realizando el complejo con cobre. Los resultados del diámetro de inhibición del crecimiento para *Staphylococcus aureus*, fue de 1.6 cm con una concentración de 12.5 $\mu\text{g/mL}$ del compuesto 5-[(2-trifluorometil) feniltio]- 2 furaldehído tiosemicarbazona y de 1.6 cm para *Escherichia coli* a 25 $\mu\text{g/mL}$, sin embargo los complejos de coordinación con cobre de las cinco tiosemicarbazonas no presentan halos de sensibilidad apreciable en ambas bacterias, por lo que se sugiere que la coordinación de la tiosemicarbazona no es determinante para potencializar su actividad biológica.

1. Introducción

Desde que a finales de la década de los años 30 y principios de los 40 del siglo XX, se inicia la carrera y descubrimiento de los antibióticos, con esto se pensó que las enfermedades infecciosas serían eliminadas. En la actualidad se presenta un gran problema, son muchos los agentes causales de enfermedad que han generado resistencia a los antibióticos. Este fenómeno obliga a las empresas farmacéuticas y a los gobiernos a invertir grandes sumas de dinero en el descubrimiento de nuevos fármacos, representando además un gran problema el hecho de que muchos de estos medicamentos debe suministrarse a dosis muy elevadas conllevando a un mayor número de reacciones adversas. [3,4]

La resistencia bacteriana es un fenómeno creciente caracterizado por una refractariedad parcial o total de los microorganismos al efecto del antibiótico generado principalmente por el uso indiscriminado e irracional de éstos y no sólo por la presión evolutiva que se ejerce en el uso terapéutico. Según la Organización Mundial de la Salud, en la actualidad los hospitales corren el riesgo de nuevamente enfrentar epidemias de

enfermedades infecciones que no se puedan tratar, tales como la neumonía, la tuberculosis, la meningitis, la fiebre tifoidea y la disentería. Todo debido a la resistencia a los antibióticos.

Desde el principio de la era antibiótica los fenómenos de resistencia a estas sustancias han sido descritos. Cabe destacar la importancia inicial de cepas de *Staphylococcus aureus* capaces de degradar la penicilina y la posterior aparición de esta misma bacteria con resistencia a la meticilina. Se ha encontrado que la prevalencia de organismos patógenos humanos resistentes a los antibióticos es cada vez mayor [5] por lo que se requieren de nuevos compuestos con aplicaciones en medicina, dentro de este grupo se encuentran las tiosemicarbazonas,

Tiosemicarbazonas

Las semicarbazonas y Tiosemicarbazonas son compuestos obtenidos de la condensación de aldehídos o cetonas con semicarbazida o tiosemicarbazida respectivamente que mediante la eliminación de una molécula de agua da origen al enlace imino [6]. Una de las reacciones más importantes de las tiosemicarbazidas es una condensación en la que es una disolución acuosa o una alcohólica con aldehídos o bien una cetona, formando así una tiosemicarbazona [7].

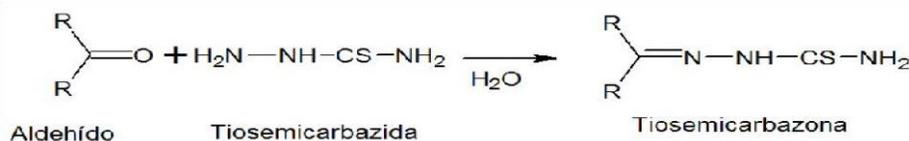


Fig.2 reacción general de síntesis de semicarbazonas y Tiosemicarbazonas

Tiosemicarbazonas como agentes antibacterianos

Los primeros datos sobre el uso potencial de tiosemicarbazonas como agentes terapéuticos provienen de los estudios de Dogmak y colaboradores [8], que descubrieron la existencia de tiosemicarbazonas activas in vitro frente a *Mycobacterium tuberculosis*, lo que posteriormente sería confirmado en estudios in vitro.

Los estudios sobre la actividad biológica de tiosemicarbazonas han demostrado un amplio rango terapéutico, funcionando como antitumorales, antivíricos, antiparasitarios, antifúngicos y antibacterianos actividad relacionada con la presencia de anillos heterocíclicos en la molécula. Las tiosemicarbazonas heterocíclicas ejercen su acción biológica en células de mamíferos inhibiendo la ribonucleótido reductasa esta enzima se encuentra presente en todas las células vivas teniendo como función catalizar un paso limitante en la síntesis y reparación del ADN, siendo esta enzima la única vía para nuevos bloques de ADN, por lo cual juega un papel muy importante en todas las células y la supervivencia de los organismos.

Algunas tiosemicarbazonas presentan actividad in vitro contra células tumorales, sin embargo su solubilidad en agua es baja, por esto para algunos investigadores fue importante encontrar nuevas tiosemicarbazonas que disminuyan este problema [9].

Tiosemicarbazonas y complejos

El estudio de las Tiosemicarbazonas como reactivos analíticos ha sido en los últimos años un campo muy fecundo de investigación. Estos compuestos se comportan como buenos reactivos analíticos de los cationes de metales de transición y en muchos casos son comunes sus reacciones con iones Ag(I), Ag(II), Cu(II) y Pd(II) [10].

Los compuestos de coordinación obtenidos a partir de las tiosemicarbazonas presentan un mecanismo de acción peculiar, debido a que los metales de transición actúan a nivel de la enzima ribonucleótido reductasa, responsable del paso crucial de la síntesis de DNA y consecuentemente en la división celular [11]. Greenbaum y colaboradores [12] sugieren otro mecanismo de acción de las tiosemicarbazonas unidas a

metales, en donde se debe presentar una inhibición en múltiples pasos¹³. Apareciendo las tiosemicarbazonas como ligantes versátiles ya que pueden coordinarse a los metales como moléculas neutras o, después de la desprotonación como ligantes aniónicos y pueden adoptar una amplia variedad en modos de coordinación, formando ligantes coordinados a través del átomo de azufre o el nitrógeno de la azometina (C=N) también llamada imina¹⁴, esta capacidad de formar ligantes coordinados aumenta cuando existen grupos donadores de electrones unidos al átomo de carbono del grupo imina (C=N)¹⁵. Klayman y colaboradores observaron que los grupos tiocarbonilo (C=S) son necesarios para la actividad biológica¹⁶.

2. Sección experimental

Síntesis inorgánica

Los reactivos que se utilizaran para sintetizar la tiosemicarbazona y los compuestos de coordinación fueron adquiridos de la casa comercial sigma-aldrich.

Para la obtención de la 5-[(2-trifluorometil) feniltio]- 2 furaldehído tiosemicarbazona es realizada a partir de 2 bromo-5-furaldehído en los que se tiene bajo atmósfera de Nitrógeno con -(2-trifluorometil) tiofenol, para así obtener el aldehído y llevarlo a reaccionar con tiosemicarbazona, mediante catalisis acida, permaneciendo a reflujo por un periodo de tiempo definido con agitación constante y de esta forma obtener el compuesto deseado.

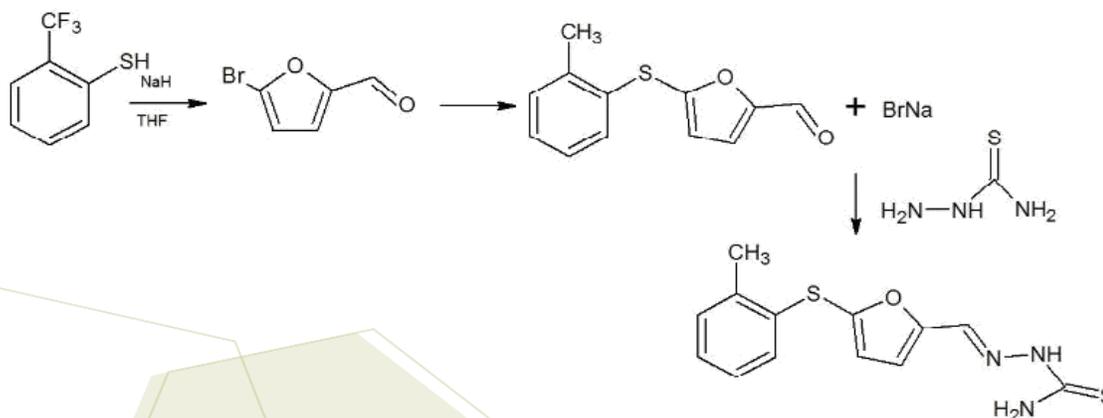


Figura 2: Ruta de síntesis para 5-[(2-trifluorometil) feniltio]- 2 furaldehído tiosemicarbazona

Obteniendo así el compuesto de coordinación con Cu^{+2} , para posteriormente ser determinar la resistencia en por método de Kirby Bauer con *Staphilococcus aureus* y *Escherichia coli*, para correlacionar la actividad de acuerdo a la cantidad de peptidoglicano presente en la membrana o capsula bacteriana.

Síntesis del compuesto de coordinación con Cu^{2+}

Para sintetizar este compuesto se necesita hacer reaccionar acetato cuprico y 5-[(2-trifluorometil) feniltio]- 2 furaldehído tiosemicarbazona. Con agitación constante y un periodo de tiempo definido.

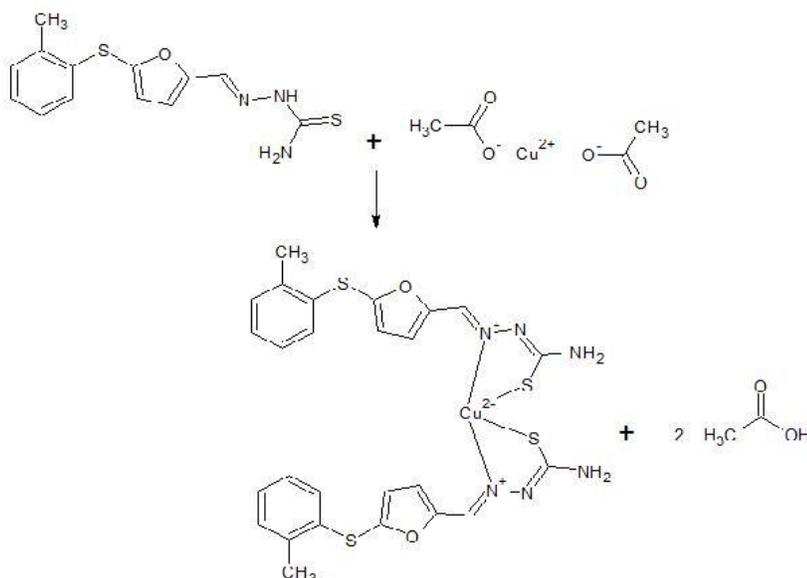


Figura 3: Reacción de síntesis del compuesto de coordinación con Cu^{2+}

Ensayos antibacterianos

Las cepas de bacterias de la especie *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli* aisladas de muestras clínicas, se obtuvieron del laboratorio de microbiología clínica de la facultad de ciencias químicas, UABJO.

Se determinó la resistencia del compuesto 5-[(2-trifluorometil) feniltio]- 2 furaldehído tiosemicarbazona y su complejo con Cu^{2+} por el método de Kirby y Bauer con *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*, para correlacionar la actividad de acuerdo a la cantidad de peptidoglicano presente en la membrana o capsula bacteriana.

Las pruebas de los compuestos sintetizados se realizaron a diferentes concentraciones identificándolas con letras las cuales se rotularon del A al F llevabando concentraciones de 100, 50, 25, 12.5, 6.25 y 3.12 $\mu\text{g}/\text{ml}$ respectivamente. Utilizando como referencia los fármacos Dicloxacilina y Trimetoprima/sulfametozaxol.

3. Resultados y discusión

Características del 5-[-2- (trifluorometil)feniltio]-2-furaldehído tiosemicarbazona IR (cm⁻¹): 3409 NH, 3115 NH, 1592.39 C=C, 1032 C-O, 1496.78 C-H, 1313.34 C=S, 1180.66 C-F₃, 732.15 ORTO, 770.95 ORTO, ¹H NMR: 7.94(C₂), 7.75 (d C₄), 7.45 (t C₅), 7.1 (d C₁₁), ¹³F NMR (ppm):58(s), ¹³C :178.5(C₁), 141(C₂), 154.9(C₃), 105(C₄), 113.8(C₅), 134(C₆), 125(C₉), 125.7(C₁₀). Masas alta resolución ión positivo: masa experimental 346.0278 gr/mol, masa teórica 346.0290 gr/mol composición experimental C₁₃H₁₀F₃N₃O₂S₂Cu masa teórica 408.9 gr/mol con una composición elemental de C=38.18 %, H=2.46 %, F=13.94 %, N= 10.28, O= 3.91%, S= 15.68 % Cu=15.54 complejo con Cu: IR (cm⁻¹): 3409 NH, 3115 NH, 1592.39 C=C, 1032 C-O, 1496.78 C-H, 1313.34 C=S, 1180.66 C-F₃, 732.15 ORTO, 770.95 ORTO

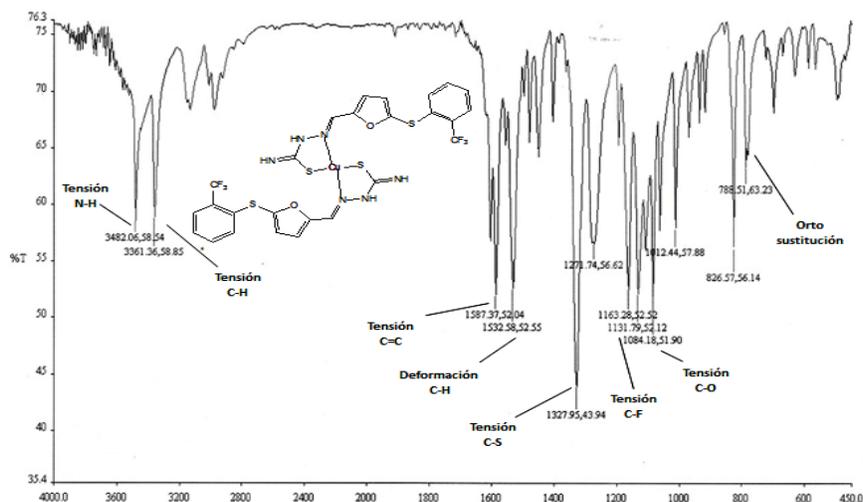


Figura 1. Espectro de Infrarrojo de 5-[2-(trifluorometil)feniltio]-2-furaldehído tiosemicarbazona complejada con Cu^{2+}

La 5-[(2-trifluorometil) feniltio]- 2 furaldehído tiosemicarbazona presentó una CMI de 12.5 $\mu\text{g/ml}$ sobre *S. aureus* mientras que para *E. coli* la CMI fue de 50 $\mu\text{g/ml}$. Para la 5-[(3-trifluorometil) feniltio]- 2 furaldehído tiosemicarbazona se obtuvo una CMI de 3.12 $\mu\text{g/ml}$ sobre *S. aureus* y para *E. coli* fue de 25 $\mu\text{g/ml}$. En tanto que la 5-[(4-trifluorometil) feniltio]- 2 furaldehído tiosemicarbazona presenta para *S. aureus* una CMI de 25 $\mu\text{g/ml}$, mientras que para *E. coli* no se presenta CMI.

4. Conclusiones

- De los 3 compuestos sintetizados, la 5-[(3-trifluorometil) feniltio]- 2 furaldehído tiosemicarbazona presenta mayor actividad antimicrobiana con una CMI de 12.5 $\mu\text{g/ml}$ sobre *S. aureus* y para *E. coli* fue de 50 $\mu\text{g/ml}$.
- Al encontrarse como estructura complejada, no se muestra actividad antibacteriana, por lo que en este caso no es necesario encontrar la molécula complejada, siendo la forma más activo el ligante.

5. Referencias

- [1].Thamdrup V,Borge K (Editors).The Microbial Threat.Recommendations of European Union Conference on The Microbial Threat,Copenhagen 1998.Denmark:Ministry of Health and Ministry of Food,Agriculture and Fisheries.
- [2].World Health Organisation.Global Strategy for Containment of Antimicrobial Resistance.WHO 2001,Geneva, Switzerland.
- [3].Cashat-Cruz M, Silva-Bustamante S. Infecciones nosocomiales en pediatría. Un problema actual. (Bol Med Hosp Infant Mex 1997; 54: 91-97
- [4]. Coria LJJ, González SN, Saavedra BMA. "Definiciones de infecciones nosocomiales en peiatría con propósito de vigilancia". En: Coria Lorenzo, Gómez Barreto y Saavedra Barrios. Avances en el control de infecciones nosocomiales en el paciente pediátrico, Ed. Medicina & Mercadotecnia, Primera Edición, 2000, 13-35 5. Resistencia bacteriana, Otto Alberto Sussmann P., Lorenzo Mattos., Andrés Restrepo.
- [5] Tudor Rosu, Aurelian Gulea, Anca Nicolae, Rodica Georgescu. Complexes of 3dn metal ions whit Thiosemicarbazones: sintesis and antimicrobial activity molecules 2007.
- [6] [www. quimicaorganica.org/aldehidos-y-cetonas_1.html](http://www.quimicaorganica.org/aldehidos-y-cetonas_1.html).
- [7] Domagk, G; Behnisch, R.; Mietzsch, F.; Schmidt, H. Naturwisswnschaften, 33, 315, 1946

- [8] Art. Coordinación de 2-pirazinaformamida 4N-etiltiosemicarbazona con iones metálicos divalentes de los grupos
- [9] E. Bermejo, A. Castiñeiras, R. Rodríguez-Riobó. Departamento de química inorgánica, universidad de Santiago de Compostela, España.
- [10] Padhyé, S.; Kauffman, G.B. *Coord. Chem. Rev.* 1985, 63, 127-143.
- [11] Louis. A. Y., J. M. T., *Metal Complexes as Enzymes Inhibitors. Chem. Rev.* 99 (1999) 2711.
- [12] Abram. U., Braband. H., Pereiros. G. G., Sánchez. A., Vásquez. L. E. M., *Síntesis y caracterización de complejos de tiosemicarbazonas derivadas de di-2-piridilcetona y aceptores del grupo 7. QIESO4* (2004).
- [13] Romulo. P. T., Alexandre. J. S. G., G. L. J., Antonio. R. F., Antonio. J. A., Thiago. M. A., *Tiosemicarbazonas: Metodos de Obtenção, Aplicatiões sinteticas E impotância biológica. Quim, Nova.* 6 (2005) 1030.
- [14] Lobana. S. T., *Stereochemical trends of metal Derivates of some Heterocyclic-2-thiones and Thiosemicarbazones. Chem. Sci.* 3 (2000)323.
- [15] Basuali. P. I., Bhattacharya. S., *Thiosemicarbazone complexes of the platinum metals. A Story of Variable Coordination modes. Chem. Sci.* 4 (2002) 255.
- [16] Martínez. J., Adrio. L. A., Antelo. J. M., Ortigueira. J. M., Pereira. M. T., López. T. M., Vila. J. M., *Synthesis, Characterization and Solid state Structures of Thiosemicarbazone palladacycles: Influence of Hydrogen Bonding in the Molecular arrangement. J. organometallic Chem.,* 691 (2006) 2891.



EXTENSOS DE
QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL

Estudio teórico de la conformación de [1,3,5]-heterociclohexanos y sus aductos $N \rightarrow BH_3$

Suárez-Moreno, Galdina Vanessa; Xotlanhua-Flores, Alfonso; Vela, Alberto; Contreras, Rosalinda; Flores-Parra, Angelina*

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Gustavo A. Madero, San Pedro Zacatenco, C.P 07360, México, D. F.

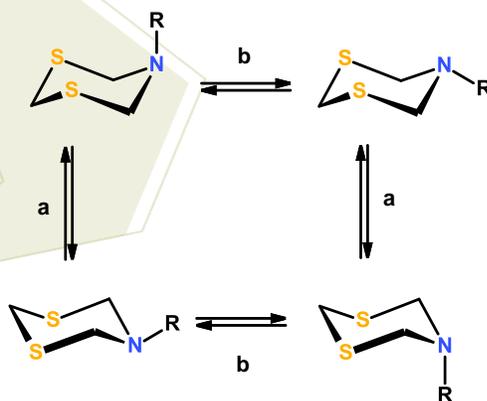
e-mail: aflores@cinvestav.mx

Resumen

En este trabajo se reportan los resultados del estudio teórico de [1,3,5]-heterociclohexanos con la teoría de funcionales de la densidad (DFT) y el funcional híbrido B3LYP con la base 6-311+G*. Se determinó la geometría de menor energía de los diferentes conformeros silla de los [1,3,5]-ditiазinanos, [1,3,5]-tiadiazinanos y [1,3,5]-triazinanos N-R (R = H, CH₃, NR \rightarrow BH₃ y NHR⁺) y se analizaron sus cargas NBO. Además se calcularon los puntos críticos y el gradiente de densidad reducida con el funcional PBE y el conjunto de base DZVP. El análisis de los resultados permitió proponer que las interacciones hidruro-protón, hidruro-azufre e hidruro-nitrógeno estabilizan la conformación preferida de estos [1,3,5]-heterociclohexanos.

1. Introducción

Los [1,3,5]-heterociclohexanos nitrogenados como los ditiазinanos, tiadiazinanos y triазinanos no han sido estudiadas a fondo a pesar de sus múltiples aplicaciones. Los [1,3,5]-triazinanos han sido empleadas en la desulfuración de aceite [1]. Las [1,3,5]-tiadiazinanos se utilizan como fungicidas y pesticidas [2,3] y los [1,3,5]-ditiазinanos tienen aplicación en la industria farmacéutica [4]. Estos compuestos nitrogenados tienen un comportamiento fluxional en donde intervienen (a) la inversión del anillo y (b) la del átomo de nitrógeno, Esquema 1. La energía de activación (ΔG^\ddagger) en la inversión del anillo ha sido cuantificada experimentalmente y se encontró que es inversamente proporcional al tamaño de los N-sustituyentes [5-7].



Esquema 1. Comportamiento fluxional, a) inversión del anillo, b) inversión del átomo de nitrógeno.

De estudios por difracción de rayos-X y experimentos de RMN de [1,3,5]-ditiазinanos se sabe que los anillos adoptan una conformación de silla con el N-sustituyente en posición axial. Además, se sabe que el conformero preferido del N,N'-dimetil[1,3,5]-tiadiazinano presenta un grupo metilo en posición axial, mientras que en el N,N',N''-trimetil-[1,3,5]-triazinano dos conformaciones son posibles, una con un grupo metilo en axial y otra con dos grupos en posición axial. Sin embargo, los experimentos de RMN de

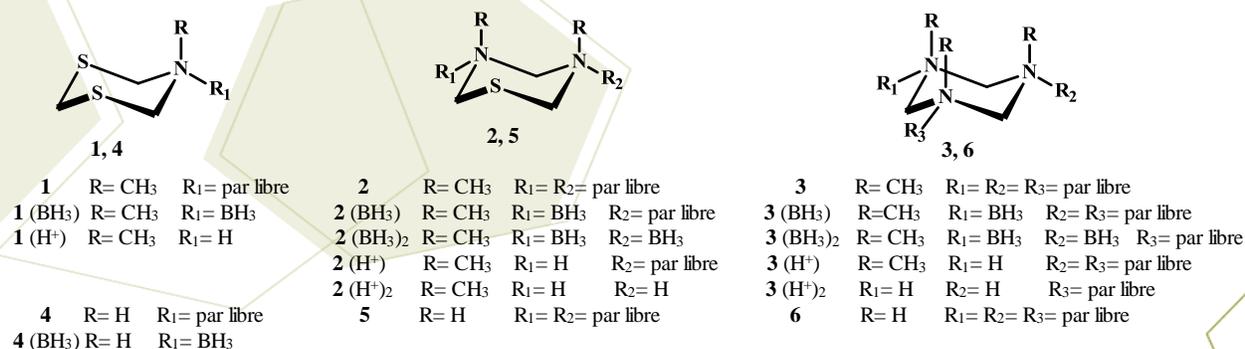
temperatura variable muestran que el conformero preferido en los N,N',N''-trialquil-[1,3,5]-triazinanos tiene un solo N-sustituyente en posición axial [8]. Estos resultados dejan claro que los pares de electrones libres del azufre y el nitrógeno en los [1,3,5]-heterociclohexanos influyen en su preferencia conformacional. En este trabajo se discutirán los resultados del estudio de la estructura electrónica y conformacional de [1,3,5]-ditiazinanos, [1,3,5]-tiadiazinanos y [1,3,5]-triazinanos N-sustituídos al nivel de teoría B3LYP/6-311+G*. Nuestro interés es encontrar la explicación de los factores que determinan la conformación preferida.

2. Sección experimental

Los cálculos de estructura electrónica se realizaron con el paquete computacional Gaussian 03 [9] y las estructuras se visualizaron con el programa GaussView 5.03 [10]. Todas las geometrías se optimizaron sin restricción de simetría y se examinaron a través del análisis de frecuencia vibracional para determinar si los conformeros corresponden a un mínimo de energía. Los cálculos se basaron en la parametrización de las longitudes de enlace C-N y S-C y en los ángulos C-S-C, C-N-C, N-C-S y S-C-S con frecuencias de vibración positiva, utilizando el funcional híbrido B3LYP [11,12], con la base estandarizada 6-311+G*. Los puntos críticos y el gradiente de densidad reducida se calcularon utilizando la teoría Kohn-Sham implementada en deMon2k [13] utilizando el funcional PBE [14] en conjunto con la base DZVP [15]. Para el montaje variacional de la densidad electrónica en la función auxiliar generada, se estableció automáticamente el GEN-A2* [16,17] que contiene funciones s, p y d.

3. Resultados y discusión.

Los [1,3,5]-heterociclohexanos con cadenas lineales son aceites que rara vez cristalizan, por lo tanto, el análisis de su estructura se ha basado principalmente en estudios de RMN [5-8]. Para obtener más información decidimos realizar el análisis teórico de los diferentes conformeros silla de una serie de [1,3,5]-ditiazinanos, [1,3,5]-tiadiazinanos y [1,3,5]-triazinanos teniendo N-R (R = H, CH₃, NR→BH₃ y NHR⁺), Esquema 2.



Esquema 2. Compuestos estudiados.

En este estudio se consideró el grupo [N-H, 4-6] porque es un átomo pequeño con electronegatividad (2.2) muy cercana a la del metilo (2.3), por lo tanto con un efecto electrónico sin impedimento estérico. Se eligió el análisis de los derivados N-CH₃ 1-3 por ser el metilo un grupo simétrico y pequeño [6, 17-20], además de que los resultados teóricos se pueden comparar con los datos experimentales.

Se sabe que la presencia de grupos boranos coordinados al nitrógeno en los [1,3,5]-heterociclohexanos congelan la conformación del anillo por interacciones protón-hidruro. Los cálculos de los aductos $\text{NR} \rightarrow \text{BH}_3$ permitieron estudiar estas interacciones. La coordinación $\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$ cancela el efecto electrónico de los pares libres del nitrógeno y permite el análisis del efecto estereoelectrónico en la conformación preferida. Con el fin de analizar la diferencia de energía entre los conformeros del mismo compuesto, hemos asignado un valor de energía de cero al de menor energía y reportamos solamente la diferencia de energía entre ellos.

1. [1,3,5]-ditiazinanos

El análisis de la energía de los conformeros N-R, axial y ecuatorial, de los ditiazinanos **1** y **4**, determinó que el conformero con el grupo en la posición axial es aproximadamente de 23 a 26 kJ mol^{-1} más estable que el conformero con el grupo en ecuatorial. El análisis de las cargas sugiere que esta diferencia de energía se debe a la orientación del par de electrones libre del nitrógeno. Cuando el par de electrones se encuentra en ecuatorial tiene un efecto atractivo que estabiliza al anillo al disminuir la carga en los átomos de S (+0.152 y +0.215), C4 (-0.670 y -0.674) y C6 (-0.282 y -0.304) para el conformero axial y ecuatorial respectivamente. Los resultados establecen la siguiente tendencia **4** > **1** indicando que el conformero con el grupo en axial es más estable cuando el tamaño de R es menor.

En los ditiazinanos **1**(BH_3) y **4**(BH_3), el conformero $\text{R}_{\text{ax}}(\text{BH}_3)_{\text{ec}}$ es aproximadamente de 33 a 37 kJ mol^{-1} más estable que $\text{R}_{\text{ec}}(\text{BH}_3)_{\text{ax}}$. La diferencia de energía para **1** $\text{R}_{\text{ax}}(\text{BH}_3)_{\text{ec}}$ y **4** $\text{R}_{\text{ax}}(\text{BH}_3)_{\text{ec}}$ varía con el tamaño del sustituyente. Es importante resaltar que aunque los grupos CH_3 y BH_3 son del mismo tamaño, el conformero $\text{R}_{\text{ax}}(\text{BH}_3)_{\text{ec}}$ es más estable que $\text{R}_{\text{ec}}(\text{BH}_3)_{\text{ax}}$, esta diferencia se explica al analizar las interacciones hidruro-protón que presentan. Si consideramos que las distancias menores de 2.65 Å tienen un efecto estabilizante, encontramos que el conformero $\text{R}_{\text{ax}}(\text{BH}_3)_{\text{ec}}$ tiene seis interacciones $\text{H}^{\delta-} \cdots \text{H}^{\delta+}$, mientras que el conformero $\text{R}_{\text{ec}}(\text{BH}_3)_{\text{ax}}$ sólo cuatro, Figura 1.

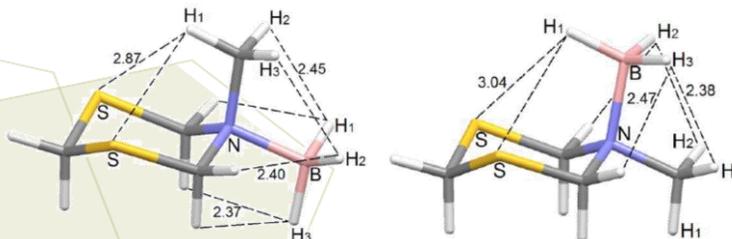


Figura 1. Interacciones $\text{H}^{\delta-} \cdots \text{H}^{\delta+}$, C-H \cdots S y B-H \cdots S.

Cuando se protona al átomo de nitrógeno (H^+) se cancela la interacción electrónica del par libre con los átomos de azufre y como era de esperarse el conformero $\text{R}_{\text{ec}}(\text{H})_{\text{ax}}$ es 10.4 kJ mol^{-1} más estable que $\text{R}_{\text{ax}}(\text{H})_{\text{ec}}$. El análisis de la distribución de carga en estos heterociclos indica que la diferencia de energía se debe a interacciones estéricas.

2. [1,3,5]-tiadiazinanos

El análisis de los compuestos **2** y **5** mostró que el conformero $\text{R}_{1\text{ax}}\text{R}_{2\text{ax}}$ es más estable que los conformeros $\text{R}_{1\text{ec}}\text{R}_{2\text{ax}}$ con un $\Delta E = 3.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\text{R}_{1\text{ec}}\text{R}_{2\text{ec}}$ con $\Delta E = 15 \text{ kJ mol}^{-1}$. Las cargas atómicas del tiadiazinano **2** con $\text{R}_{1\text{ax}}\text{R}_{2\text{ax}}$, S = +0.069; $\text{R}_{1\text{ec}}\text{R}_{2\text{ax}}$, S = +0.128; $\text{R}_{1\text{ec}}\text{R}_{2\text{ec}}$, S = +0.196 y **5** con $\text{R}_{1\text{ax}}\text{R}_{2\text{ax}}$, S = +0.071; $\text{R}_{1\text{ec}}\text{R}_{2\text{ax}}$, S = +0.121; $\text{R}_{1\text{ec}}\text{R}_{2\text{ec}}$, S = +0.174, se observa como el átomo de azufre incrementa su carga al disminuir los pares de electrones libres de los átomos de nitrógeno en ecuatorial. Esto se interpreta como la

estabilización del anillo por efecto electrónico de los pares libres del nitrógeno sobre el azufre. Mientras que en las conformaciones $R_{1ec}R_{2ax}$ y $R_{1ec}R_{2ec}$ aumenta la energía por efecto de la repulsión electrónica entre los pares libres del nitrógeno y el azufre en posición axial.

Para el monoadducto $2(BH_3)$ de los tiadiazinanos se propusieron cuatro conformeros $R_{ax}R_{ax}R_{1ec}$, $R_{ax}R_{ec}R_{1ec}$, $R_{ax}R_{ec}R_{1ax}$, $R_{ec}R_{ec}R_{1ax}$. Del análisis se determinó que el conformero más estable es $2 R_{ax}R_{ax}BH_{3ec}$. Mientras que los conformeros de mayor energía son el $2 R_{ax}R_{ec}BH_{3ax}$ ($\Delta E = 19 \text{ kJ mol}^{-1}$) y el $2 R_{ec}R_{ec}R_{1ax}$ con un $\Delta E = 35 \text{ kJ mol}^{-1}$.

En los derivados de diboranos solo se tienen tres conformeros silla. El más estable es $R_{ax}R_{ax}BH_{3ec}BH_{3ec}$. Estos grupos se estabilizan por interacciones $H^{\delta-} \cdots H^{\delta+}$ con el N-CH₃ y los protones del anillo. El conformero $R_{ax}R_{ec}BH_{3ax}BH_{3ec}$ es menos estable que $R_{ax}R_{ax}BH_{3ec}BH_{3ec}$ por 15 kJ mol^{-1} . La estabilización del conformero $R_{ax}R_{ec}BH_{3ax}BH_{3ec}$ se atribuye a interacciones atractivas protón-hidruro entre los dos sustituyentes axiales. En el conformero $R_{ec}R_{ec}BH_{3ax}BH_{3ax}$ los grupos BH_3 producen un efecto desestabilizador por impedimento estérico, $\Delta E = 67 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($R=CH_3$). Figura 2.

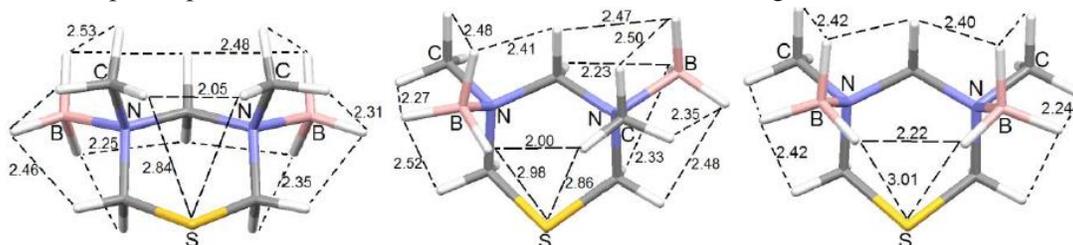


Figura 2. Interacciones estabilizantes proton-proton, proton-hidruro e hidruro-hidruro.

El análisis de tres interacciones [protón-protón, hidruro-protón e hidruro-hidruro con el átomo de azufre] en los tres conformeros del compuesto $2(BH_3)_2$ es bastante interesante. La cercanía de los átomos de hidrógeno se facilita por su interacción a través de un contacto de tres centros con el azufre. Los protones pueden interactuar con un par de electrones del azufre, mientras que dos hidruros lo hacen con el orbital “d” vacío del azufre [21]. Los puntos críticos y el gradiente de densidad reducida de los conformeros $R_{ax}R_{ax}BH_{3ec}BH_{3ec}$, $R_{ax}R_{ec}BH_{3ax}BH_{3ec}$ y $R_{ec}R_{ec}BH_{3ax}BH_{3ax}$ se muestran en la figura 3.

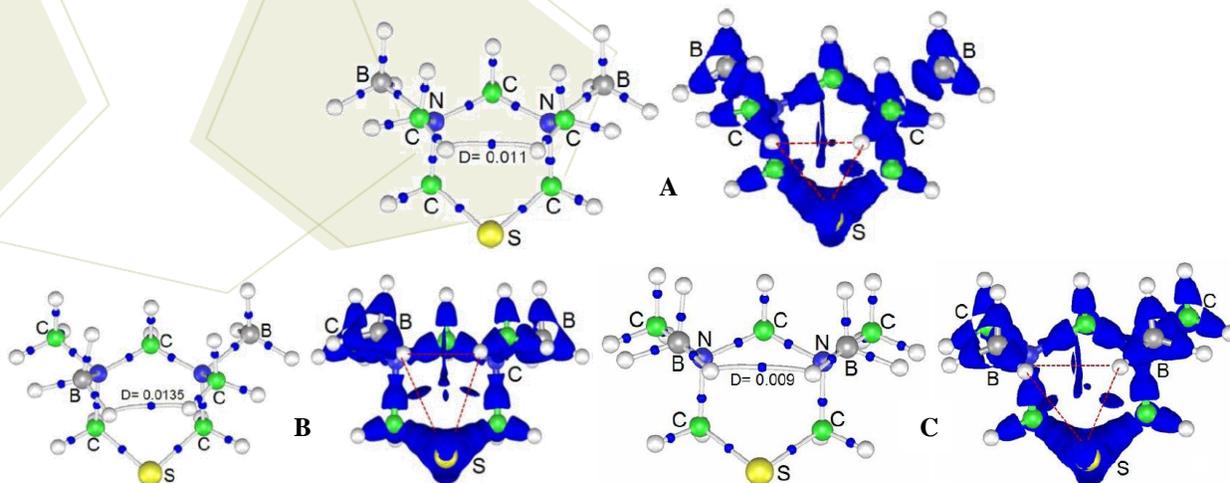
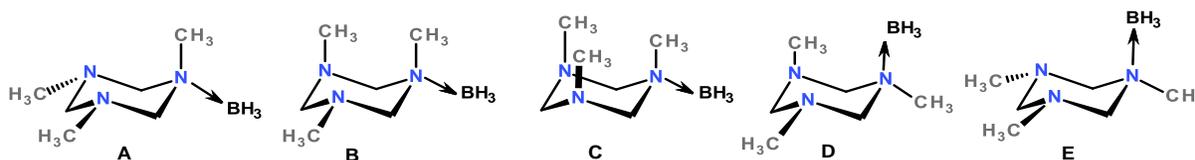


Figura 3. Puntos críticos y gradiente de densidad reducida de $2(BH_3)_2$.

3. [1,3,5]-triazinanos

El análisis teórico de estos heterociclohexanos confirma que el conformero más estable es **6**, con tres protones en axial. En este grupo los efectos estéricos son mínimos y solamente las interacciones electrónicas determinan su estabilidad. En el compuesto **3**, el efecto estérico determina que el conformero $R_{ax}R_{ec}R_{ec}$ en donde $R = CH_3$ es más estable ($E = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$) que cuando se tiene a los tres grupos CH_3 en axial ($\Delta E = 25.5 \text{ kJ mol}^{-1}$).

En los aductos $N \rightarrow BH_3$ de los triazinanos se propusieron cinco conformeros. El conformero más estable es $2(BH_3)$ con $R_{ax}R_{ec}R_{ec}BH_{3ec}$ ($R = CH_3$), siendo el conformero $R_{ec}R_{ec}R_{ec}BH_{3ax}$ el de mayor energía con un $\Delta E = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$, Esquema 3.



Esquema 4. Conformeros del compuesto **3**(BH_3).

En los derivados de diborano, el conformero $R_{ax}R_{ax}R_{ec}BH_{3ec}BH_{3ec}$ ($R = CH_3$) es el más estable por interacciones protón-protón. Cuando se tiene $R_{ax}R_{ec}R_{ec}BH_{3ax}BH_{3ec}$ la energía disminuye $\Delta E = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ por interacciones protón-hidruro, seguido del conformero $R_{ax}R_{ec}R_{ec}BH_{3ax}BH_{3ax}$, $\Delta E = 49 \text{ kJ mol}^{-1}$ con interacciones hidruro-hidruro y protón-hidruro, Figura 4.

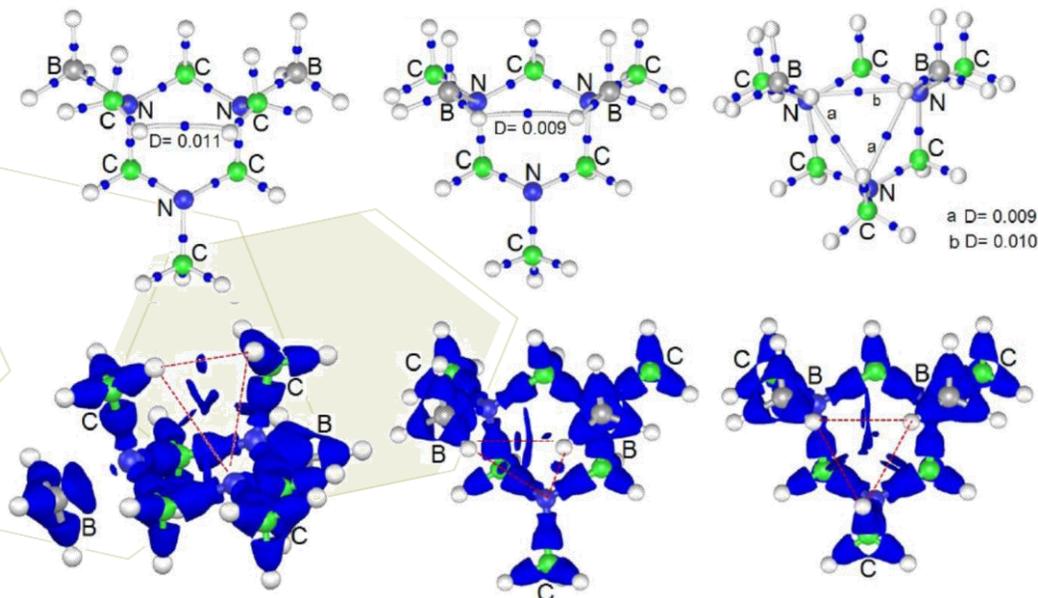


Figura 4. Puntos críticos y gradiente de densidad reducida del conformero más estable del compuesto **3** (BH_3)₂.

4. Conclusiones

Se obtuvieron satisfactoriamente las estructuras optimizadas de diferentes conformeros silla de los [1,3,5]-heterociclohexano. La preferencia axial de los grupos N-alquilo, en los [1,3,5]-ditiazinanos, [1,3,5]-tiadiazinanos y [1,3,5]-triazinanos se atribuye al efecto electroattractor del par libre en ecuatorial que disminuye la carga atómica del azufre y minimiza la repulsión entre pares solitarios axiales. Los cálculos

de los aductos $N \rightarrow BH_3$ confirman la preferencia del grupo BH_3 por la posición ecuatorial en los heterociclohexanos, la estabilización de estos compuestos de debe a las interacciones hidruro-protón. Es notable encontrar interacciones protón-protón e hidruro-protón facilitadas por un sistema tricéntrico en el que participa el azufre.

5. Agradecimientos

Conacyt por la beca posdoctoral asignada en la convocatoria estancias posdoctorales nacionales-2013(2) y al Cinvestav por el uso de la supercomputadora Xiuhcoatl HPC-clúster.

6. Referencias

- [1] Bakke, J. M., Buhaug, J. B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, *43*, 1962-1965.
- [2] Chande, M. S., Dravid, R. N., Shetgiri, N. P., *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.*, **1988**, *100*, 42.
- [3] Yadav, S., Dhar, L., Vaish, A., Sharma, S., *J. Agric. Food Chem.*, **1994**, *42*, 811-813.
- [4] Katritzky, A. R., Rees, C. W., *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, **1984**, *3*, 1084.
- [5] Angiolini, L., Duke, R. P., Jones, R. A., Katritzky, A. R., *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1972**, 674-680.
- [6] Cadenas-Pliego, G., PhD Thesis, Chemistry Department Cinvestav, Mexico, **1995**.
- [7] Jewett, J. G., Breeyear, J. J., Brown, J. H., Bushweller, C. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 308-323.
- [8] Jones, R.A.Y., Katritzky, A.R., Snarey, M., *J. Chem. Soc. (B)*, **1970**, 135-138.
- [9] Frisch, M.J. and *etal.*, *Gaussian 03*, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [10] Dennington, R., Keith, T., Millam, J.; *GaussView*, Version 5.0, Semicem Inc., Shawnee Mission KS, **2009**.
- [11] Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377.
- [12] Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [13] Köster, A.M., Calaminici, A.P., Casida, M.E., Domínguez-Soria, V.D., Flores-Moreno, R., Geudtner, G., Goursot, A., Heine, T., Ipatov, A., Janetzko, F., Martin del Campo, J., Patchkovskii, S., Reveles, J.U., Salahub, D.R., Vela, A.; *deMon2k* (Version 3). The DeMon Developers, Cinvestav, Mexico City, **2011**.
- [14] Perdew, P., Burke, K., Ernzerhof, M.; *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, 3865-368.
- [15] Godbout, N., Salahub, D.R., Andzelm, J., Wimmer, E.; *Can. J. Chem.*, **1992**, *70*, 560-571.
- [16] Köster, A.M., del Campo, J.M., Janetzko, F., Zuñiga-Gutierrez, B.; *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 114106-114108.
- [17] Dunlap, B., Connolly, J.W.D., Sabin, J.R.; *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, 3396-3402.
- [18] Flores-Parra, A., Sánchez-Ruiz, S.A., Guadarrama-Pérez, C., Nöth, H., Contreras, R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 2069.
- [19] Güizado-Rodríguez, M., Flores-Parra, A., Sánchez-Ruiz S.A., Tapia-Benavides, R., Contreras, R., Bakmutov, V. I.; *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3243.
- [20] Flores-Parra, A., Cadenas-Pliego, G., Martínez-Aguilera, L.M.R., García Nares, M.L., Contreras, R.; *Chem. Ber.*, **1993**, 863.
- [21] Esparza-Ruiz, A., Peña-Hueso, A., Hernández-Díaz, J., Flores-Parra, A., Contreras, R., *Crystal Growth & Design*, **2007**, *7*, 2031-2040.



EXTENSOS DE QUÍMICA DE MATERIALES

Determinación del grado de hidrofobicidad en materiales pétreos sometidos a tratamientos de conservación

Soto Fuentes, Josué Albano¹, Cervantes Jáuregui, Jorge¹, Álvarez Guzmán, Gilberto¹, Zárraga Núñez, Ramón¹ y Salazar Hernández, Ma. Del Carmen²

¹Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato. Universidad de Guanajuato. Guanajuato, Gto., 36050. ²UPIIG-IPN, Av. Mineral de Valenciana No. 200 Col. Fraccionamiento Industrial Puerto Interior, C.P. 36275 Silao de la Victoria, Guanajuato México. jASF0388@gmail.com, jauregi@ugto.mx, g.alvarez@ugto.mx, rzarraga@ugto.mx

Resumen

En este estudio se evalúan formulaciones consolidante-hidrofugante que han sido desarrolladas como una alternativa para la conservación de materiales empleados en la construcción de edificios de valor histórico. En virtud de las características de la formulación, se deben de evaluar además de pruebas que tienen que ver con la resistencia mecánica, las asociadas con el carácter hidrofóbico. Para ello se recurre al análisis detallado de los valores de ángulo de contacto estático y dinámico.

1. Introducción

Las causas del deterioro de los materiales que forman monumentos históricos pueden ser externas o internas. Las principales causas externas serían el agua, los componentes atmosféricos y el efecto de los microorganismos o biodeterioro. La acción del agua sobre los minerales puede originar procesos muy diversos, tanto físicos, como químicos. En el caso de los monumentos, su acción se podrá ver potenciada por factores climáticos y de composición del aire. El proceso de consolidación de materiales pétreos de edificios históricos, suele aplicarse cuando estos han alcanzado un grado importante de deterioro. Con dicho proceso se pretende mejorar la resistencia mecánica del material pétreo, respetando la transpiración de la piedra evitando el transporte de fluidos y de sales disueltas. El consolidante debe penetrar adecuadamente y adherirse entre la parte deteriorada y la sana, recubriendo paredes de poros y fisuras. Son líquidos transparentes para no modificar el color y brillo natural de la piedra, poco viscoso y tener baja tensión superficial.

Existen varias sustancias que han sido aplicadas como consolidantes, desde resinas poliméricas hasta el uso de los alcoxisilanos. Desde 1920, Laurie propuso el uso del tetraetóxisilano como agentes consolidantes en piedra de origen ígnea. Su uso se basa en el principio, de que el alcóxido de silicio mediante un proceso sol-gel forma una red polimérica de sílice amorfa que funcionará como una nueva matriz de cementante [1]. A fin de lograr mayor compatibilidad con la matriz mineral, se ha propuesto el desarrollo de formulaciones que empleando aditivos como sílice coloidal y cadenas de siloxano modifiquen las propiedades del gel respecto a su porosidad y su rigidez [2, 3, 4]. Con tal composición, se pretende que en un solo tratamiento, el material sea consolidado y a la vez adquiriera una protección hidrófoba. En este estudio, canchales deteriorados de edificios históricos de Guanajuato fueron sometidas a proceso de consolidación con la formulación previamente desarrollada evaluándose los resultados tanto desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas como del grado de hidrofobicidad.

2. Sección experimental

Las canterías estudiadas provienen de la Basílica Colegiata de Nuestra Señora de Guanajuato, del Oratorio de San Felipe Neri y del Monumento al General Sóstenes Rocha, edificios de la ciudad de Guanajuato, Patrimonio Cultural de la Humanidad. Los edificios, de distintas épocas constructivas y estilos arquitectónicos, fueron edificados en los siglos XVII, XVIII y XX respectivamente. Los materiales de construcción (canteras) de Basílica y Sóstenes provienen de yacimientos de la localidad. En el otro caso la piedra empleada para reemplazar la existente durante más de dos siglos, fue extraída de un sitio diferente. Dos son rosas y la otra gris. El estudio comprendió las siguientes actividades: caracterización química, física y mineralógica. Se evaluaron tanto la resistencia al corte como la absorción de agua y la dureza siendo clasificadas de acuerdo a estas propiedades. Se determinó el ángulo de contacto y se caracterizaron por FTIR, RMN de ^{29}Si y ^{27}Al en estado sólido, difracción de rayos-X y se determinaron sus propiedades de textura. Posteriormente se aplicó la formulación y se evaluó el desempeño. La formulación basada en TEOS/SiO₂/PDMS-OH se preparó de acuerdo a lo reportado en [3]. La sílice coloidal fue obtenida por el método de Stöber y consiste de partículas esféricas de 180 nm de diámetro promedio. La aplicación de la formulación fue realizada con brocha.

3. Resultados y discusión

Se han estudiado extensivamente tres materiales de tres monumentos de la ciudad, denominados como Basílica, sostenes y Compañía. La composición mineralógica de Basílica y Sostenes es muy similar al proceder del mismo banco, existiendo gran diferencia respecto a Compañía en el contenido de feldespatos y cuarzo. El porcentaje de feldespatos en Compañía rebasa el 60%. La RNM de ^{29}Si en estado sólido (MAS) mostró las diferencias en composición respecto a regiones de desplazamiento químico de feldespatos (-80 a -95 ppm).

La medición de absorción de agua se efectuó por el método de Tubo de Karsten en canteras sin tratar y tratadas. Mientras que las canteras de Basílica y Sóstenes presentan un promedio de absorción de agua de 3 a 4.5% en peso, en el material de Compañía es de 18%. El tratamiento reduce el ingreso del agua a porcentajes menores del 1%. De igual manera, hay una diferencia muy importante en la dureza: Mientras que la dureza Brinell en Basílica y Sóstenes oscila entre los grupos clasificados entre 180 y 240, en Compañía es de 126-156. Las canteras rosas absorben poco agua y su dureza Brinell es adecuada, pero la cantera de Compañía absorbe 5 veces más agua y es más blanda, lo que de entrada predispone a que el material, ya ubicado en el monumento, debe de requerir un tratamiento en el corto plazo. El tratamiento mejora la resistencia mecánica sensiblemente.

Con el fin de evaluar el grado de hidrofobicidad, se hizo especial énfasis en los valores del ángulo de contacto estático y dinámico a los materiales tratados siendo valorados en tres distintos medios (agua, diiodometano y formamida). Se ilustran resultados del cálculo de la energía libre de hidrofobicidad y de la histéresis de materiales tratados con la formulación, datos derivados de la determinación de los ángulos citados.

Tabla 1. Ángulo de contacto estático. Empleo de la ecuación de Young y Método de Van Oss para el cálculo de la Energía Libre de Hidrofobicidad (ΔG_{iwi}). Caso de la Compañía.

Ángulo de Contacto Promedio			
<i>Muestra</i>	θ_{H_2O}	θ_{CH_3NO}	$\theta_{CH_2I_2}$
16	115.4	58.2	54.8
41	107.8	57.6	78.1
44	106.3	53.4	47.5

Ángulo de Contacto Promedio Radianes			
<i>Muestra</i>	$\theta_r H_2O$	$\theta_r CH_3NO$	$\theta_r CH_2I_2$
16	2.014	1.015	0.956
41	1.882	1.006	1.362
44	1.855	0.932	0.828

Tabla 2. Cálculo de la Energía Libre de Hidrofobicidad (ΔG_{iwi}).

Cantera	γ_s^{LW}	γ_s^-	γ_s^+	γ^{AB}	γ	ΔG_{iwi}
16	31.58	11.16	5.12	15.12	46.70	-20.85
41	18.50	5.52	11.37	15.85	34.35	-18.39
44	35.68	5.40	3.95	9.23	44.91	-36.81

Tabla 3. Ángulo de Contacto Dinámico. Método diferencia de volúmenes. Ángulo de gota de colocación y de gota de succión y cálculo de la Histéresis. Caso de la Compañía

Cantera	Monumento	Ángulo θ_a	Ángulo θ_r	Histéresis
32	<i>Compañía</i>	94.8	68.1	26.7
22	<i>Compañía</i>	79.4	51.7	27.8
39	<i>Compañía</i>	103.5	88.6	15.0

4. Conclusiones

Al aplicar el tratamiento con la formulación propuesta, es necesario evaluar varias propiedades del material. Es evidente la reducción del agua absorbida y el incremento en la resistencia mecánica. La evaluación del grado de hidrofobicidad desde la perspectiva del cálculo de la energía libre de hidrofobicidad, con valores negativos y los datos de la histéresis, que indican la poca adherencia de la gota con la superficie, muestran resultados de una evaluación positiva de la formulación consolidante-hidrofugante desarrollada.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

5. Agradecimientos

Se agradece el apoyo de la DAIP-UG, proyecto 020/2012.

6. Referencias

- [1] Wheeler, G, **2005**. *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*, The Getty Conservation Institute. Canada.
- [2] Zárraga, R., Cervantes, J., Salazar-Hernández, C., Wheeler. *Journal of Cultural Heritage*, **2010**, *11*, 138-144.
- [3] Salazar-Hernández, C., Cervantes, J., Alonso, S. Alonso. *J. of Sol-Gel Science and Technol.* **2010**, *54*, 77-82.
- [4] Salazar-Hernández, C., Puy Alquiza, M., Salgado, P., Cervantes, J. *J. of Applied Organometal. Chem.* **2010**, *24*, 481-488.

Efectos de la composición de la mezcla y espesor de la película de la capa activa en la eficiencia de conversión de energía de celdas solares orgánicas

Ramírez-Gómez, M. A.¹; González-Juárez, E.¹; Romero-Borja, A.³; Espinosa-Roa, A.³; Melgoza-Ramírez, M.³; Güizado-Rodríguez, M.¹; Barba, V.²; Rodríguez, M.³; Maldonado, J. L.³

¹Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) y ²Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Av. Universidad No. 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México. ³Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. Loma del Bosque # 115, Col. Lomas del Campestre, C.P. 37150, León, Guanajuato, México.

e-mail: marco.ramirez@uaem.mx.

Resumen

Se presenta la síntesis por polimerización oxidativa con FeCl_3 de poli(3-hexiltiofeno) P3HT. La caracterización fisicoquímica del polímero fue realizada por técnicas como RMN de ^1H , FT-IR, DSC-TGA, GPC, UV-vis, voltamperometría cíclica, AFM y espectroscopía de fluorescencia. Se fabricaron y evaluaron las eficiencias de celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVs) con arquitectura de hetero-unión de volumen (BHJ), basadas en mezclas de P3HT (material donador), un compuesto derivado de boro M1 y el derivado de fullereno PC_{71}BM (material aceptor) en la capa fotoactiva. Se determinó que la relación P3HT:M1:PC₇₁BM óptima en dicha capa es 1:1:4, ya que se obtuvo una mejor eficiencia de conversión de energía (PCE) de 1 %. Se estableció una relación entre la velocidad de depósito del polímero por *spin-coating* y el espesor de la capa activa a través de los espectros de absorción y se corroboró por AFM. Se encontró que entre 900 y 1000 rpm, el espesor obtenido fue de ~ 100 nm, logrando una PCE de 1 %.

1. Introducción

Los dispositivos OPVs son fuentes de energía alterna prometedoras debido a su peso ligero, flexibilidad mecánica, facilidad de procesamiento y bajo costo [1]. Se han investigado dos formas de incorporar los materiales en la capa activa en estas celdas: el primero involucra multicapas de materiales donador-aceptor y el segundo está basado en materiales compuestos o mezclas que contienen moléculas donadoras y aceptoras, llamados materiales de hetero-unión de volumen, siendo este último el arreglo más eficaz. En una celda solar típica BHJ, la capa activa está formada por un polímero conjugado, como material donante, y una molécula pequeña, que podría ser un derivado de fullereno, PCBM, como material aceptor [2]. Para completar la arquitectura del dispositivo se adicionan capas colectoras de electrones o huecos, el uso de aditivos en la capa activa, entre otras y diferentes electrodos. Uno de los polímeros conjugados con una mayor eficiencia de conversión de energía (5 % de PCE) es el P3HT [3], debido a su rango de absorción, baja banda prohibida, regiorregularidad, estabilidad y microestructura. En las últimas décadas ha crecido el interés en el estudio de los polímeros conjugados debido a sus relevantes propiedades ópticas y electrónicas [4]. Además de sus prometedoras aplicaciones en dispositivos electrocrómicos [5], biosensores [6], supercapacitores electroquímicos [7], anticorrosión [8], transistores con películas de polímero [9-11], diodos emisores de luz poliméricos [12,13] fotodetectores poliméricos y celdas solares orgánicas [14], entre otros. El politiofeno es un polímero conjugado con excelentes propiedades térmicas y alta estabilidad en el medio ambiente, también presenta un aumento en la conductividad eléctrica cuando es dopado [15]. Para mejorar la eficiencia de las celdas solares se han agregado otros componentes en la capa activa como el derivado de boro M1 [16]. Para un mayor éxito de las celdas OPVs es necesario, aparte de la búsqueda de una mayor

eficiencia de conversión, incrementar su tiempo de vida y tener una tecnología adecuada para el almacenamiento de la energía eléctrica producida. Para lograr el incremento en eficiencias de conversión es necesario enfocar esfuerzos globales en tres direcciones: 1) Síntesis de nuevos materiales orgánicos capaces de absorber la mayor cantidad de luz solar, principalmente en la región visible y cercano al infrarrojo (calor), foto-generando cargas eléctricas y posibilitando el transporte interno de las mismas, 2) Aumento de la eficiencia combinando diferentes materiales con novedosas arquitecturas e ingenierías de las celdas y métodos de fabricación y, 3) Comprensión fundamental de los fenómenos físico-químicos involucrados (estudios espectroscópicos) y el funcionamiento global de las celdas OPVs.

2. Sección experimental

La reacción de la síntesis química de los politiofenos, derivado del monómero del 3-hexiltiofeno (3-HT) se realizó a través de una polimerización oxidativa con cloruro férrico en condiciones anhidras, como se describe a continuación: se enfrió a 0 °C una solución de 19.7 g (117.6 mmol) de FeCl₃ en 100 mL de cloroformo, a la cual se añadió gota a gota una solución de 5.0 g (29.4 mmol) de monómero de 3-hexiltiofeno en 80 mL de cloroformo. Después de 20 h de agitación, el copolímero se filtró; para eliminar la sal férrica, se lavó el producto polimérico con una mezcla de NH₃ (ac)/MeOH (150 mL) durante 1 h. Después de este paso, el polímero se filtró y se lavó de nuevo con metanol. La parte soluble del polímero neutro se extrajo con cloroformo como disolvente en un sistema Soxhlet; el disolvente se evaporó y el producto se obtuvo como un sólido de plástico de color. Finalmente se secó para obtener una masa constante y para obtener el derivado del polímero. Al final de la síntesis, se obtuvieron 4.25 g (87 %) de polímero soluble en cloroformo. Del análisis de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ/ppm (señales anchas) = 0.90 (3H, H_c), 1.34 (6H, H_{γ-ε}), 1.60 (2H, H_β), 2.56, 2.64, 2.80 (2H, H_α), 7.00 (1H, H_d). La señal de 2.80 ppm corresponde a la configuración de las diadas, cabeza-cola (*Head-Tail*, HT) y la de 2.56 a la de cabeza-cabeza (*Head-Head*, HH). La integral de estas señales da el porcentaje de cabeza-cola y cabeza-cabeza del P3HT. IR ν (cm⁻¹): 2923, 2856 (tensión C-H), 2168, 2026, 1977 (sobretonos aromáticos), 1660 (tensión C=C), 1457 (deformación asimétrica CH₃, flexión simétrica tijera CH₂), 1370 (deformación simétrica CH₃, tensión C-C, tensión C-S-C), 1074 (banda de deformación C-H en el plano del tiofeno), 830 (C-H fuera del plano del anillo tiofénico), 726 ((CH₂)_n balanceo), 661 (deformación del anillo de tiofeno C-H fuera del plano). Se determinó mediante voltamperometría cíclica, los niveles HOMO = -7.06 eV, LUMO = -4.58 eV y el band gap = 2.48 eV del P3HT sintetizado. Mediante espectroscopía de fluorescencia se pudo determinar que la longitud de onda máxima de emisión del P3HT en THF fue λ_{máx} = 570 nm.

2.1. Fabricación de dispositivos OPVs

Las celdas solares orgánicas fueron fabricadas en diferentes concentraciones de materiales en su capa activa empleando el método de hetero-unión de volumen (BHJ). Se fue depositando capa sobre capa mediante la técnica de *spin-coating* a diferentes rpm y después de cada deposición de película, al sustrato se le aplicó un tratamiento térmico o *annealing* en una estufa a 80 °C durante 10 min. El cátodo utilizado fue *Fields metal*, el cual se depositó en un recipiente sobre una parrilla calentada a 95 °C, aproximadamente. La fundición de este material fue depositada sobre la película orgánica mediante goteo en un área previamente delimitada de 0.0314 cm², la cual representa el área fotoactiva probada para estos dispositivos fotovoltaicos. En la Figura 1, se muestra la arquitectura de la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos construidos en este trabajo.

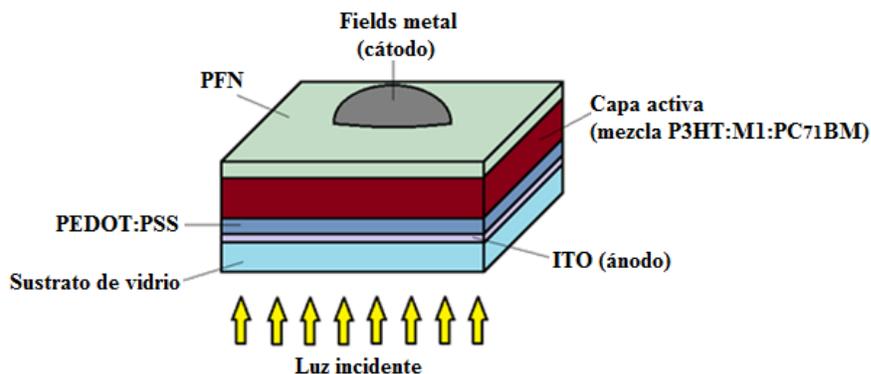


Figura 1. Estructura de una celda solar orgánica de hetero-unión de volumen.

Antes de depositar las películas correspondientes sobre los sustratos de vidrio recubiertos con óxido de In-Sn (ITO, 5-15 Ω), éstos fueron cortados en la geometría deseada para la fabricación de las celdas solares orgánicas. Todos los sustratos de vidrio ITO se limpiaron con solución de jabón en un baño ultrasónico, seguidos de enjuagues con agua destilada, acetona y etanol. El tiempo de duración de cada ciclo de lavado fue de 15 min. Los sustratos se secaron en un horno a 80 °C durante 1 h. Los sustratos fueron expuestos además a plasma de oxígeno durante 5 min para eliminar impurezas. Se utilizó una capa colectora de huecos entre el ITO y la capa activa, el polímero PEDOT-PSS (poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato) y una capa colectora de electrones entre la capa activa y el cátodo, el polímero PFN poli[(9,9-bis(3'-(N,N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)]. Como materiales donadores de electrones en las capas activas, los semiconductores orgánicos P3HT y la molécula 6-nitro-3-(E)-3-(4-dimetilaminofenil)alilideno)-2,3-dihidrobenczo[d]-[1,3,2]-oxazaborol M1, fueron mezclados con un material aceptor de electrones, el [6,6]-fenil C₇₁ ácido butírico metil ester, PC₇₁BM, Figura 2.

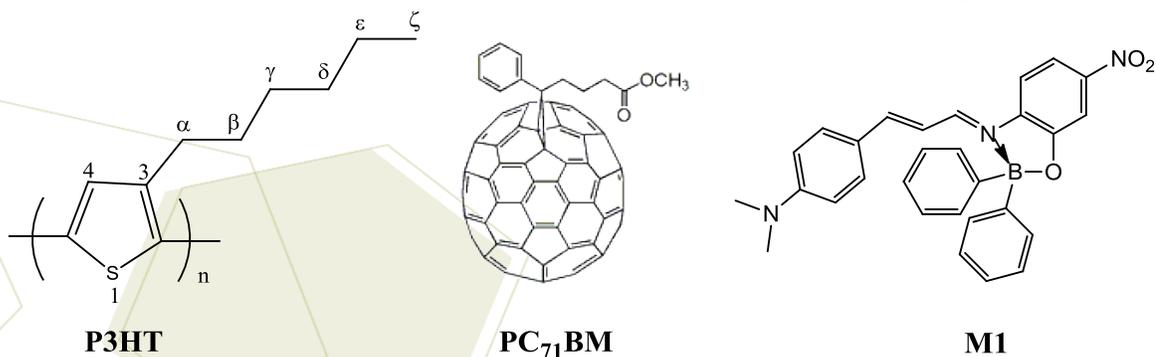


Figura 2. Estructuras moleculares de los materiales donadores y aceptor de electrones utilizados en las capas activas de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos fabricados [16, 17].

La configuración de las mezclas de capas activas de los dispositivos fabricados fueron P3HT:M1:PC₇₁BM (relación en peso 1:1:1 a 1:1:5 variando la relación de PC₇₁BM). Adicionalmente, se utilizó un P3HT comercial marca Rieke Metals, Inc. grado electrónico, obteniendo con un arreglo P3HT:PC₆₁BM (1:1) una $\eta = 1.94\%$, con un $V_{oc} = 0.63$ V, una densidad de corriente $J_{sc} = 6.33$ mA/cm² y un FF = 0.49. Todas las mezclas fueron preparadas en clorobenceno como disolvente con una concentración de 20 mg/mL cada una.

2.2. Caracterización de las celdas OPVs

La caracterización de una celda solar orgánica está basada en la medida de su eficiencia de conversión de energía (PCE) bajo la condición AM1.5 (iluminación estándar en la superficie de la Tierra cuando el ángulo cenit del Sol está a 48° y que corresponde entre 800-1000 W/m²) [17]. Los parámetros usualmente utilizados para calcular la eficiencia eléctrica son: el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), el voltaje de máxima potencia (V_m), la densidad de corriente de máxima potencia (J_m) y el factor de llenado (FF). Para lograr altas eficiencias de conversión eléctrica se requiere obtener los máximos valores de V_{oc} , J_{sc} y FF . La eficiencia eléctrica (η) y el factor de llenado (FF) son descritos en las ecuaciones (1) y (2) respectivamente, donde P_{in} es la intensidad de iluminación incidente.

$$\eta = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{in}} \quad (1) \quad FF = \frac{V_m J_m}{V_{oc} J_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} J_{sc}} \quad (2)$$

Las celdas son probadas bajo una lámpara de xenón o halógeno que simula el Sol y que es calibrada con una celda de referencia a 100 mW/cm². Posteriormente, se obtienen las curvas J - V mediante un medidor fuente de corriente-voltaje Keithley 2400 conectado a una computadora. La información es procesada por un software LabVIEW.

3. Resultados y discusión

Mediante los espectros de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) se determinó la regiorregularidad del polímero sintetizado (% de diadas HT y HH). A través de FT-IR se encontraron las bandas características del polímero. Por cromatografía de permeación en gel, GPC, se determinó la distribución de pesos moleculares. Con el análisis termogravimétrico (TGA-DSC) se analizó el comportamiento térmico del polímero. Por UV-vis se obtuvieron los espectros de absorción y se determinó la longitud de onda máxima y el coeficiente de absortividad. En la Tabla 1, se condensa la información obtenida de la caracterización fisicoquímica del P3HT.

Tabla 1. Caracterización del P3HT sintetizado.

Peso Molecular			Estabilidad Térmica			Configuración Diadas (%)		Absorción (disolvente: tolueno)	
\overline{Mn}	\overline{Mw}	IPD	T _g (°C)	T _d (°C)	Pérdida en peso (%)	HT	HH	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$\epsilon_{m\acute{a}x}$ (cm ⁻¹ M ⁻¹)
7 359 ± 1.8%	137 377 ± 0.05 %	18.6 ± 1.8 %	83.4	474.8	66.1	52	48	412	251,417

En cuanto a los dispositivos fotovoltaicos fabricados y caracterizados, la configuración de su construcción fue ITO/PEDOT:PSS/P3HT:M1:PC₇₁BM/PFN/Fields metal. En la Tabla 2 se muestran los mejores resultados obtenidos de la caracterización de dichos dispositivos.

Tabla 2. Resultados de OPVs con P3HT:M1:PC₇₁BM en las capas activas.

ESTRUCTURA DEL DISPOSITIVO P3HT : M1 : PC ₇₁ BM	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	FF	η [%]
1:1:1	0.41	0.97	0.27	0.11
1:1:2	0.80	1.96	0.24	0.38
1:1:3	0.90	2.72	0.24	0.58
1:1:4	0.90	3.73	0.30	1.00
1:1:5	0.15	0.16	0.23	0.006

Los datos de corriente-voltaje de cada una de las celdas se usaron para construir las curvas J-V características (Figura 3). Seleccionando las celdas con mejores desempeños como los que se muestran en la Tabla 2, se graficaron los comportamientos de las celdas solares orgánicas.

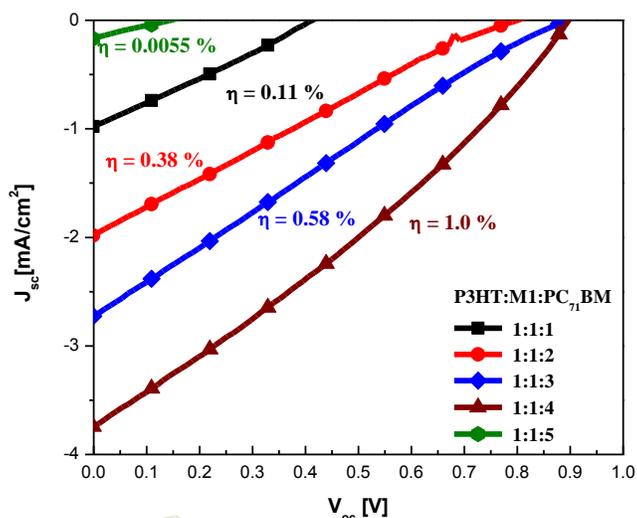


Figura 3. Curvas J-V de los dispositivos OPVs.

Con la capa activa con configuración P3HT:M1:PC₇₁BM se encontró que conforme se incrementaba la relación en peso del fullereno PC₇₁BM, se incrementaba la eficiencia; los mejores resultados fueron con la relación 1:1:4, ya que con la relación 1:1:5 la eficiencia decrecía drásticamente, con lo cual se puede suponer que con esta última relación hay una saturación en la interacción entre el polímero y el fullereno. Se depositaron las películas mediante *spin-coating* de las mezclas utilizadas en solución variando las velocidades de giro del equipo de 900 a 1500 rpm. Se pudo establecer una relación matemática entre sus espectros de absorción y el espesor medido mediante AFM para determinar una aproximación y optimizar las mejores condiciones de deposición. Por lo que se encontró que la mejor eficiencia se obtuvo cuando la velocidad en el *spin-coating* estaba entre 900 - 1000 rpm, ya que daba un espesor aproximado de 100 nm, lo cual fue corroborado por AFM. El espesor típico de la capa activa de las celdas solares fotovoltaicas orgánicas debe de ser optimizado a ~100 nm para una mejor disociación de los excitones (pares electrón-hueco) y evitar, en mayor medida una recombinación, lo que impide que los electrones y los huecos lleguen a sus electrodos respectivos y decaiga la eficiencia en estos dispositivos OPVs.

4. Conclusiones

El P3HT es un polímero conductor ampliamente utilizado para el diseño, fabricación y análisis de celdas solares. Utilizando la polimerización oxidativa con FeCl_3 se obtiene un polímero a través de un método versátil, fácil y de bajo costo. Se determinó que la relación óptima P3HT:M1:PC₇₁BM en la capa activa de la celda solar es 1:1:4, ya que con ésta se obtuvo una PCE de 1 %, esta eficiencia se logró utilizando entre 900 - 1000 rpm en el *spin-coating* logrando el espesor de ~ 100 nm confirmado por UV-vis y AFM.

5. Agradecimientos

Agradecemos al Centro de Investigaciones Químicas, CIQ, de la UAEM por la caracterización espectroscópica. Así también al Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. (CIO), en especial a todos los miembros del Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) y el proyecto CONACyT-SENER 153094.

6. Referencias

- [1] Xu, T., Yu, L., *Mater. Today*, **2014**, 17 (1), 11-15.
- [2] Mühlbacher, D., Scharber, M., Morana, M., Zhu, Z., Waller, D., Gaudiana, R., Brabec, C. *Adv. Mater.* **2006**, 18 (21), 2884-2889.
- [3] Kim, H., Nam, S., Jeong, J., Lee, S., Seo, J., Han, H., Kim, Y. *Korean J. Chem. Eng.*, **2014**, 31(7), 1095-1104.
- [4] Raj, K., Moskowitz, R., *J. Magn. Mater.* **1990**, 85 (1-3), 233-245.
- [5] Sonmez, G., Shen, C. K. F., Rubin, Y., Wudl, F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43 (12), 1498-1502.
- [6] Dore K., Dubus S., Ho H. A., Levesque, I., Leclerc M., Brunette, M., Corbeil, G., Boissinot, M., Boivin, G., Bergeron, M. G., Boudreau, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (13), 4240-4244.
- [7] Villers D., Jobin D., Soucy C., Cossement D., Chahine R., Breau L., Belanger D., *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150 (6), A747-A752.
- [8] Tüken T., Yazici B., Erbil M., *Prog. Org. Coat.*, **2004**, 51 (3), 205-212.
- [9] Ong B. S., Wu Y. L., Liu P., Gardner S., *Adv. Mater.*, **2005**, 17 (9), 1141-1144.
- [10] Yang H. C., Shin T. J., Yang L., Cho K., Ryu C. Y., Bao Z. N., *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 671-676.
- [11] Ong B. S., Wu Y., Liu P., Gardner S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3378-3379.
- [12] Breggren M., Inganas O., Rasmusson J., Gustafsson G., Andersson M. R., Wennerstrom O., Hjertberg T., *Nature*, **1994**, 372, 444-446.
- [13] Ahn S. H., Czae M., Kim E. R., Lee H., Han S. H., Noh J., Hara M., *Macromolecules*, **2001**, 34 (8), 2522-2527.
- [14] Brabec C., *J. Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2004**, 83, 273-292.
- [15] Alcazar D., Wang F., Swager T. M., Thomas E. L., *Macromolecules*, **2008**, 41 (24), 9863-9868.
- [16] Del-Oso, J. A., Maldonado, J. L., Ramos-Ortíz, G., Rodríguez, M., Güizado-Rodríguez, M., Escalante, J., Frontana-Uribe, B. A., Pérez-Gutiérrez, E., Santillan, R. *Synthetic Met.* **2014**, 196, 83-91.
- [17] Pérez Gutiérrez, E., Maldonado J. L., *Entreciencias*, **2013**, 1(1), 29-48.

Compuestos de coordinación mono- y dinucleares con benzazoles 2-sustituidos, estudio de sus propiedades magneto-estructurales

Yoe, Francisco¹; Flores-Álamo, Marcos¹; Morales, Francisco²; Escudero, Roberto²; Cortes-Hernández, Hector³; Castro, Miguel³; Barba-Behrens, Norah¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F. 04510, México; ²Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F. 04510, México; ³Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F. 04510, México.

e-mail: norah@unam.mx

Resumen

El diseño de sistemas magnéticos de dimensionalidad discreta, complejos mononucleares, dinucleares y trinucleares, a partir de compuestos de coordinación son una alternativa que se emplea en la síntesis de nuevos materiales. Su interés radica en las posibles aplicaciones que se plantean como catalizadores, dispositivos analógicos, escudo de frecuencias, ordenadores cuánticos, sensores, sondas, etc. Este tipo de propiedades se pensaba que eran exclusivas de los compuestos de mayor nuclearidad (cúmulos y polímeros). En este contexto se ha observado que los benzazoles 2-sustituidos pueden formar compuestos de coordinación de diferente nuclearidad en donde moléculas pequeñas, e incluso los ligantes hacen la función de puente entre los iones metálicos. No obstante son pocos los ejemplos de compuestos mononucleares en donde se estudian las propiedades magnéticas que presentan. En este trabajo se sintetizaron derivados benzazoles 2-sustituidos, al igual que sus compuestos de coordinación con metales de transición. Los estudios de las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación de cobalto(II) y níquel(II) presentaron acoplamientos magnéticos débiles. Utilizando la teoría de funcionales de la densidad (DFT) se encontró que los compuestos mononucleares presentan acoplamientos magnéticos mediante interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno, entre los complejos, mientras que en los compuestos dinucleares el acoplamiento magnético se debe a la hiperconjugación de orbitales del ligante puente con los orbitales de los iones metálicos.

1. Introducción

El bencimidazol y sus derivados han revolucionado la clínica médica y veterinaria en los últimos 25 años, principalmente por su actividad antiprotozoaria y antihelmíntica. Adicionalmente se sabe que los bencimidazoles son partes cruciales en la estructura y funcionamiento de moléculas de importancia biológica[1-3]. Se ha observado que los compuestos de coordinación con ligantes benzazolicos[4] y sus derivados[5], pueden presentar acoplamientos magnéticos. El estudio y comprensión de los aspectos fundamentales de estos compuestos con propiedades magnéticas poco usuales, y su relación estructural es necesario para el diseño de nuevos materiales. Los materiales metal-orgánicos (MOF's) han experimentado un enorme desarrollo debido a sus propiedades estructurales y posibles aplicaciones[6] en el campo del magnetismo[7], catálisis[8] y fotoluminiscencia[9].

Los sistemas discretos se conforman por compuestos mononucleares, dinucleares y trinucleares. Los compuestos de coordinación mononucleares con diferentes iones metálicos, generalmente no presentan acoplamientos magnéticos porque la distancia entre los átomos metálicos es más de 7 Å y no hay un camino reconocido por donde pueda ocurrir el acoplamiento magnético. En las últimas dos décadas, los ejemplos de compuestos de coordinación mononucleares que se comportan como imanes moleculares han ido en aumento. Se ha observado que estos compuestos deben sus propiedades magnéticas al empaquetamiento del sólido-cristalino que adopta cada compuesto, así como a las interacciones intermoleculares débiles (puentes de hidrógeno, interacciones de apilamiento, entre otras)[10]. Hoy en día, no ha sido del todo entendido, como afectan al magnetismo las interacciones intramoleculares (hay pocos estudios sobre estos compuestos[11]) y los factores que dominan los acoplamientos magnéticos.

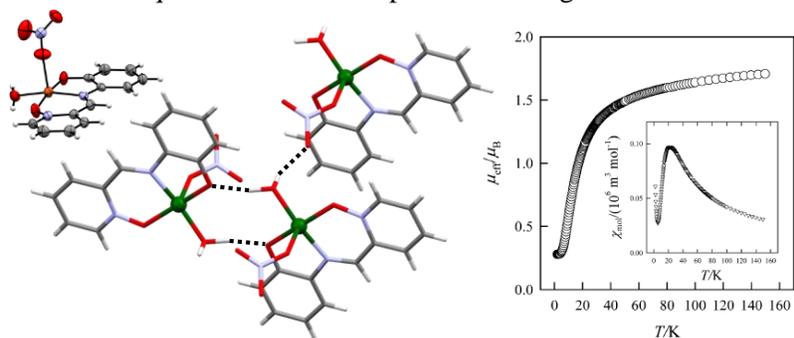


Figura 1. El compuesto $[\text{Cu}(\text{poxap})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ así como su estudio magnético a temperatura variable, en el que se evidencia su acoplamiento antiferromagnético[12].

Los compuestos dinucleares son relativamente comunes en la naturaleza; los cuales exhiben acoplamientos magnéticos debido a las moléculas puente. A continuación se ejemplifica con el compuesto $[\text{Ni}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-AcO})_2(\text{AcO})_2(\text{bz})_4]$ [4], figura 2.

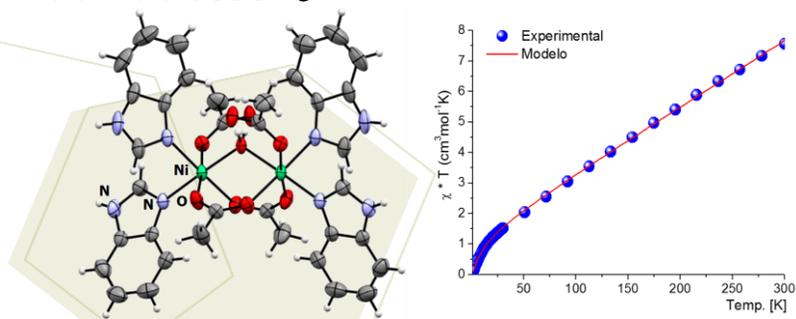
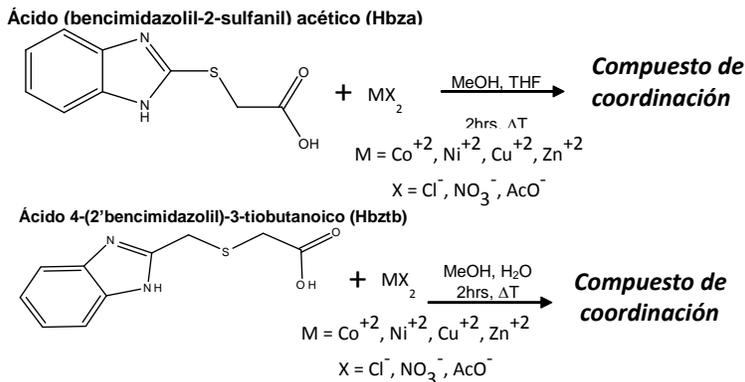


Figura 2. Estructura del compuesto $[\text{Ni}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-AcO})_2(\text{AcO})_2(\text{bz})_4]$. El estudio de susceptibilidad magnética a temperatura variable presenta un ligero acoplamiento antiferromagnético con un constante de $J = -4.06 \text{ cm}^{-1}$ [4].

2. Sección experimental

Para la obtención de los compuestos de coordinación con las diferentes sales metálicas, se sintetizaron mediante el método reportado en la literatura. En el siguiente esquema se ilustra la metodología que se utilizó en la síntesis de los compuestos.



Esquema 1. Método de síntesis de los compuestos de coordinación.

3. Resultados y discusión

Los compuestos sintetizados se caracterizaron mediante diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas. En la tabla 1, se muestran aquellos que se presentaron algún tipo de acoplamientos magnéticos (antiferromagnético).

Tabla 1. Datos de análisis elemental (%), UV-VIS-IR de los compuestos de coordinación.

Compuesto de Coordinación	Carbono		Nitrógeno		Hidrógeno		UV (cm ⁻¹)
	Exp.	(Calc.)	Exp.	(Calc.)	Exp.	(Calc.)	
1. [Co ₂ (μ-bza) ₂ (bza) ₂]·H ₂ O	44.50	(44.53)	11.54	(11.54)	3.81	(3.73)	ν ₂ = 8050, ν ₃ = 17125
2. [Co(bztb) ₂]·2H ₂ O	47.48	(47.71)	11.12	(11.13)	3.51	(4.00)	ν ₁ = 10900, ν ₃ = 18400
3. [Ni(bztb) ₂]·3H ₂ O	43.73	(43.16)	10.04	(10.07)	3.64	(4.71)	ν ₁ =9500, ν ₂ =16430, ν ₃ =25000

El compuesto [Co₂(μ-bza)₂(bza)₂]·H₂O (1), se trata de un compuesto dinuclear de cobalto(II) (figura 3). Donde el ligante ácido (bencimidazolil-2-sulfanil) acético, Hbza, se encuentra coordinado en dos formas distintas (como quelato y puente).

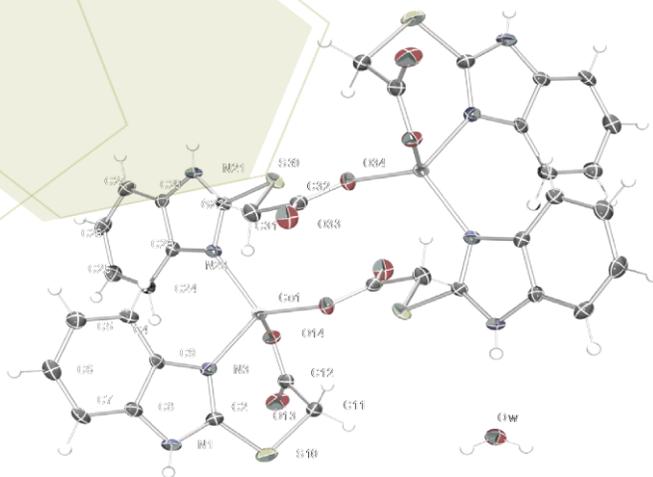


Figura 3. Estructura de compuesto [Co₂(μ-bza)₂(bza)₂]H₂O, resuelta por difracción de rayos-X.

Se realizó la medida de susceptibilidad magnética a temperatura variable en un magnetómetro Quantum Design MPMS Squid, de una temperatura de 2 K a 300 K y de 300 K a 2K, a un campo de 1000 Oe [0.1T] (Figura 4).

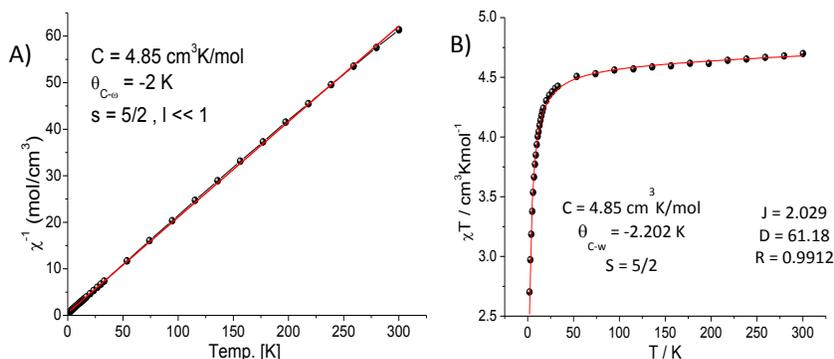


Figura 4. Medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable, A) $1/\chi$ Vs. T y B) χT Vs T, del compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Para encontrar el camino del acoplamiento magnético, se realizaron los cálculos teóricos mediante la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), usando el funcional de intercambio híbrido de tres parámetros de Becke y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr (B3LYP). Con un conjunto base gaussianas 6-311+G(d,p), implementados en el software Gaussian09. Se encontró que en el compuesto de coordinación, el Orbital HOMO-18, se observa dicho camino. Que se promueve por la hiperconjugación de los orbitales p_z del ligante, con los $d_{x^2-y^2}$ de los átomos de cobalto(II), como se observa en la figura 5.

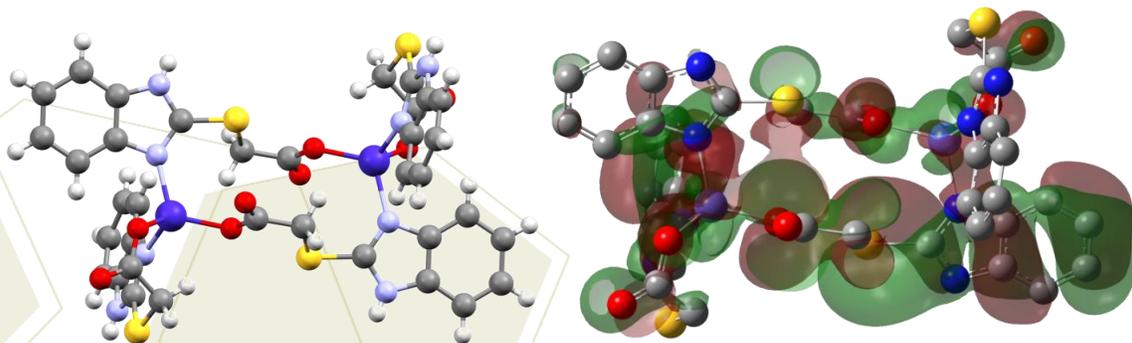


Figura 5. Orbital de intercambio magnético para el compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Los compuestos sintetizados con el ligante ácido 4-(2-bencimidazolil)-3-tiobutanoico (H-bztb) se observó que son compuestos mononucleares octaédricos. Los compuestos de cobalto(II) y níquel(II), se logro resolver su estructura por difracción de monocristal (figura 6).

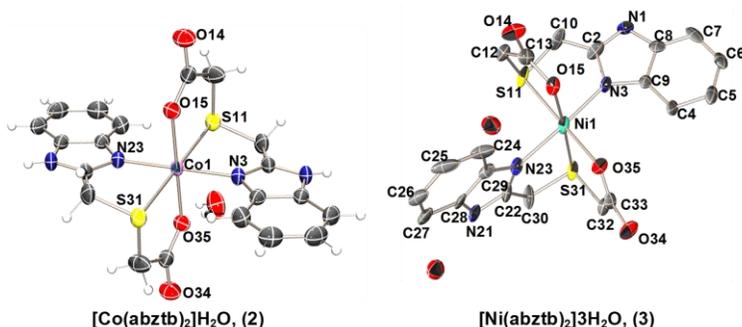


Figura 6. Estructura de los compuesto de cobalto (II) y níquel (II) con el ligante ácido 4-(2-benzimidazolil)-3-tiobutanoico por difracción de rayos -X.

En ambos compuestos se determinó la susceptibilidad magnética a temperatura variable, figura 7. Se observa que el comportamiento magnético se rige por la ley de Curie-Weiss, así mismo se observa el acoplamiento magnético a baja temperatura (de carácter antiferromagnético).

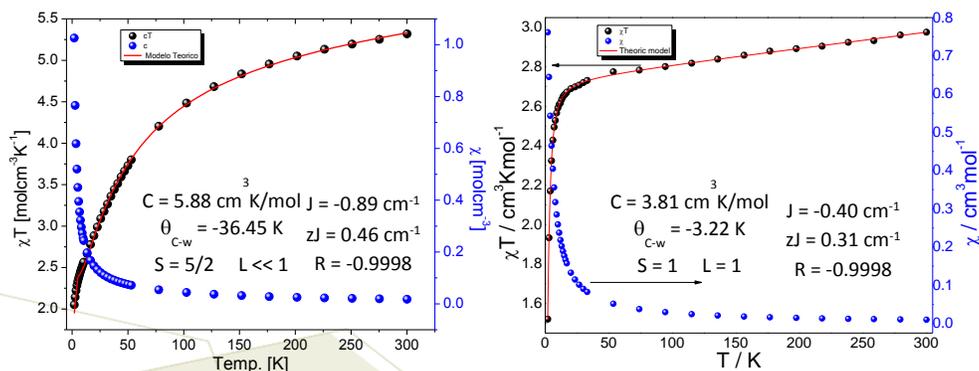


Figura 7. Medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable A) χT Vs T (negro) y χ Vs T (azul), del compuesto de cobalto(II); B) χT Vs T (negro) y χ Vs T (azul), del compuesto de níquel(II).

De ambos compuestos se realizaron los cálculos teóricos, empleando la metodología descrita en el compuesto dinuclear. Para el compuesto $[\text{Co}(\text{bzbtb})_2]\text{H}_2\text{O}$, se encontró por medio del cálculo teórico que la interacción a través de un puente de hidrógeno muestra una contribución energética de -0.607 eV (-14 kcal/mol) reflejándose en el acortamiento de las distancias $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (2.07 Å), por lo que esta interacción contribuye al acoplamiento magnético. En el HOMO-68, figura 8, se muestra el orbital extendido que modela el camino de intercambio magnético. En este, se aprecian los orbitales que participan en hiperconjugación: en el átomo de cobalto(II) es el orbital $d_{x^2-y^2}$, mientras que del ligante son los orbitales p_z de los heteroátomos (N, O).

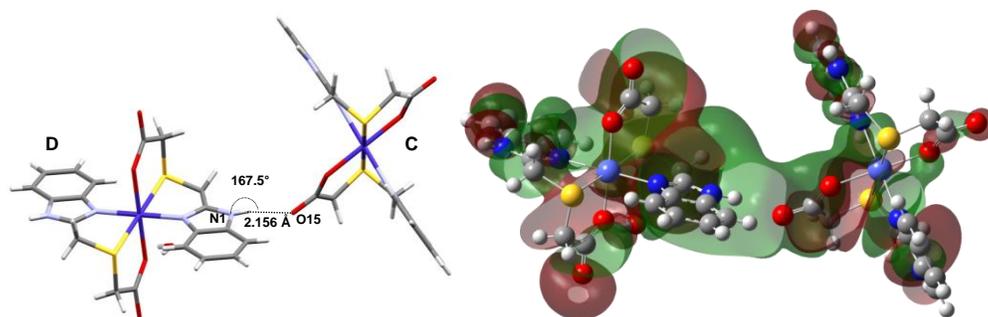


Figura 8. Izq., puente de hidrógeno en el sistema dinuclear $[\text{Co}(\text{bztb})_2]_2$; derecha, orbital molecular (MO) en el que se observa el orbital extendido, a un umbral 0.001 au.

Mientras que para el compuesto $[\text{Ni}(\text{bztb})_2]3\text{H}_2\text{O}$, se observa un arreglo cristalino diferente, ya que las moléculas del compuesto interactúan entre si mediante las moléculas de agua. Mediante el cálculo teórico se demuestra que la interacción entre los dos compuestos de coordinación A y C a través de las moléculas de agua puede considerarse significativa. En el HOMO-10, se muestran el orbital extendido que modela el camino de intercambio magnético. Se observa que el átomo de níquel(II) participa con el orbital $d_{x^2-y^2}$, mientras que los átomos del ligante (N, O), así como los oxígenos de las moléculas de agua participan con los orbitales p_z , figura 6.

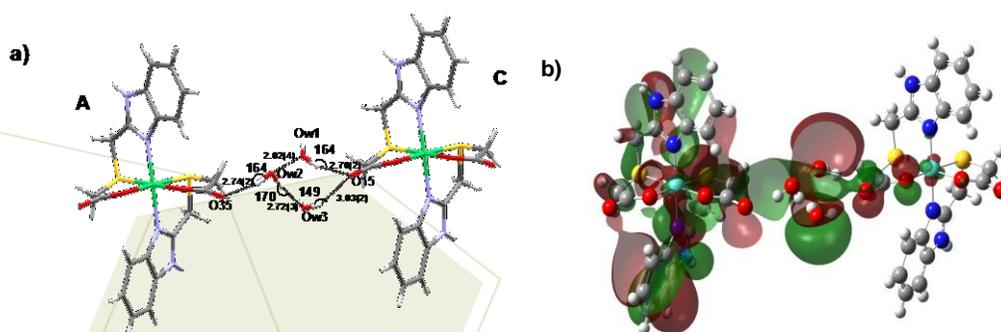


Figura 9. a) Puentes de hidrógeno en el sistema dinuclear $[(\text{Ni}(\text{bztb})_2)_2(3\text{H}_2\text{O})]_2$, b) Orbital molecular (MO) en el que se observa el orbital extendido, a un umbral 0.001 au.

4. Conclusiones

- ✓ Se obtuvieron compuestos de diferente nuclearidad (mononucleares y dinucleares) con los ligantes benzazolicos 2-sustituidos.
- ✓ El compuesto dinuclear de cobalto con el ligante Hbza, presenta un ligero acoplamiento antiferromagnético producto de la hiperconjugación de los orbitales del ligante (p_z) con los del átomo metálico ($d_{x^2-y^2}$).
- ✓ Los compuestos mononucleares con el ligante ácido (4-benzimidazol)-3-tibutanoico (Hbzbtb) presentaron acoplamientos antiferromagnéticos. Utilizando los cálculos teóricos se propone que las moléculas de disolvente son las responsables de este acoplamiento magnético..

5. Agradecimientos

A CONACYT por la beca otorgada para la realización de los estudios de doctorado con el número de registro: **206027**; y por el apoyo brindado a través del proyecto **CB2012/178851**. Al igual que al proyecto **DGAPA IN222713** por el apoyo brindado para la realización de este trabajo

6. Referencias

- [1]. Wilcoxon, K. M., Zhu, Y., Connors Jr., P. J., Saunders, J., Gross, T. D., Gao, Y., Reinhart, G. J., Struthers, R. S., Chen, C. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2002**, 2179-2183.
- [2]. Sivasankara-Nair, M., Neelakantan, M. A., Sunu, S. S. *Indian Journal of Chemistry*, **1999**, 1307-1309.
- [3]. Yurdakul, S., Kurt, M. *Journal of Molecular Structure*, **2003**, 181-190.
- [4]. Yoe Reyes, F. J., **2009**, Síntesis y caracterización estructural y espectroscópica de nuevos compuestos polinucleares del bencimidazol con los iones Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} . Tesis de Maestría. México.
- [5]. Rodríguez Hernández, E. O. **2009**, Síntesis y estudio de la actividad biológica de los compuestos de coordinación de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} . Informe de trabajo Maestría. México.
- [6]. Chui, S. S. Y., Lo, S. M. F., Charmant, J. P. H., Orpen, A. G., Williams, I. D. *Science*, **1999**, 1148-1150.
- [7]. Ghosh, A. K., Ghoshal, D., Zangrando, E., Ribas, J., Ray Chaudhuri, N. *Inorg. Chem.* **2005**, 1786-1793.
- [8]. Gomez-Lor, B., Gutiérrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M. A., Ruiz-Valero, C., Snejko, N. *Inorg. Chem.* **2002**, 2429-2432.
- [9]. Tracy, H. J., Mullin, J. L., Klooster, W. T., Martin, J. A., Haug, J., Wallace, S., Rudloe, I., Watts, K. *Inorg. Chem.*, **2005**, 2003-2011.
- [10]. Oshio, H., Yamamoto, M., Hoshino, N., Ito, T. *Polyhedron*, **2001**, 1621-1625.
- [11]. Bertrand, J. A., Black, T. D., Eller, P. G., Helm, F. T., Mahmood, R. *Inorg. Chem.*, **1976**, 2965-2970.
- [12]. Baran, P., Boča, R., Breza, M., Elias, H., Fuess, H., Jorík, V., Klement, R., Svoboda, I. *Polyhedron*, **2002**, 1561-1571.

Preparación de materiales híbridos de organosílice con imidazol (UGM-IMI) mediante un proceso sol-gel no acuoso y el estudio de sus propiedades adsorbentes de iones metálicos

Sotelo Rodríguez, Georgina¹; Salazar-Hernández, Ma. Mercedes²; González-García Gerardo¹; Gutiérrez, J. Alfredo¹

¹Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato. Col. Noria Alta. Guanajuato, Gto., 36050

²Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, División de Ingenierías. Universidad de Guanajuato. Col. San Javier, Guanajuato, Gto., 36000
e-mail: jagutier@ugto.mx

Resumen

Se prepararon materiales porosos híbridos de organosílice utilizando una ruta sol-gel no acuosa. Esta ruta consiste en la solvólisis con acetona no anhidra de una solución en un medio orgánico (dietilenglicol-cloroformo) que contiene al precursor de la sílice (mezcla de alcoxisilanos derivados de dietilenglicol) y el agente funcionalizante (trimetoxisilano-ⁿpropil-imidazol). La organosílice obtenida (UGM-IMI) presenta áreas superficiales en el orden de los 270 m²/g o menores y tamaños de poro característicos de materiales mesoporosos (4.5-9.2 nm). Estudios realizados por RMN CP-MAS de ¹³C y ²⁹Si en el estado sólido permiten establecer la naturaleza química de la sílice UGM-IMI. Posteriormente se estudiaron las propiedades adsorbentes de metales de grupo 11. Los resultados de este estudio revelan que el material tiene capacidad de adsorción de iones en el orden Cu(II) ≈ Ag(I) > Au(III). Se considera que el material tiene la potencial capacidad de interactuar formando carbenos [C=M], o bien por coordinación clásica uniéndose a los nitrógenos del imidazol [M-N].

1. Introducción

Poco tiempo después del descubrimiento de rutas sol-gel para preparar materiales mesoporosos ordenados (MMO), se encontró que era relativamente sencillo injertar grupos orgánicos unidos covalentemente a la superficie de estos, dando inicio al auge de la química de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos; estos tienen características diferentes a los materiales orgánicos e inorgánicos separados, y vienen originando nuevos derroteros en la Química de los Materiales, tanto en el ámbito científico como en el tecnológico [1]. De los materiales híbridos, son los basados en sílice los más ampliamente estudiados y para prepararlos usualmente se recurre a las rutas sol-gel convencionales, esto es, mediante la hidrólisis de alcoxisilanos y trialkoxi-órgano silanos en medios acuosos (método directo o por co-condensación). De forma alternativa estos materiales se pueden preparar injertando los grupos orgánicos sobre la matriz silíceo preparada con antelación, por la reacción de trialkoxi-órgano silanos con los grupos silanol (Si-OH) en la superficie de la sílice (método de post-síntesis o injertado) [2]. Hasta ahora no se conocen reportes de la preparación de materiales híbridos basados en sílice por rutas no-hidrolíticas, o no-acuosas; en ambos casos se realizan en un medio disolvente orgánico, anhidro para el primer caso, no-anhidro para el segundo. Por lo anterior, este grupo de trabajo ha venido desarrollando un método sol-gel no-acuoso que se basa en el uso de mezclas de alcoxisilanos que reaccionan con acetona produciendo materiales porosos de sílice no-ordenados (denominados sílices UGM), pero que se comportan de forma muy similar a los MMO. Hemos comprobado que es posible producir sílices UGM híbridas, al incluir en la mezcla de

alcoxisilanos a trialcoxi-órgano silanos y de este modo la función orgánica queda incorporada covalentemente a la matriz silícea [3]. En este trabajo reportamos la síntesis de un material denominado UGM-IMI el cual lleva los fragmentos $\text{-}^n\text{propil-N-imidazol}$ unidos a la sílice. Seguidamente estudiamos la capacidad de adsorción-desorción de los iones: Cu(II), Ag(I), Au(III).

2. Sección experimental

Síntesis de alcoxisilanos del dietilenglicol. Para preparar UGM-IMI en primer lugar se obtiene una mezcla de alcoxisilanos por reacción de una sílice reactiva (silica gel, sílice de cáscara de arroz, etc.) con dietilenglicol (KOH como catalizador). La mezcla de reacción se extrae con CHCl_3 y se le adiciona el agente de funcionalización trimetoxisilano- n -propil-N-imidazol en relación estequiométrica 4:1 o 10:1 (alcoxisilanos / silano). Enseguida se agrega acetona (1% de humedad) se mezcla y se deja en reposo y al cabo de 4 días se recolecta por filtración el polvo formado el cual se lava con etanol-HCl, y finalmente se seca en la estufa a 60 °C.

Caracterización de UGM-IMI. La identificación química de la sílice híbrida se hace mediante FT-IR, RMN CP-MAS de ^{13}C y ^{29}Si . La caracterización textural se realiza mediante microscopía electrónica de barrido y estudio de las isotermas de fisisorción de nitrógeno (BET, BJH).

Estudios de adsorción-desorción de Cu(II), Ag(I), Au(III). El material UGM-IMI se puso en contacto con soluciones acuosas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 y $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ midiendo la caída en el valor de la concentración de la solución utilizada mediante espectroscopía de absorción atómica. Posteriormente el material con el ion metálico adsorbido se trata con soluciones desacomplejantes.

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra la ruta preparativa de la sílice UGM-IMI. El agente de funcionalización se prepara a partir de la reacción del amiduro sódico del imidazol (obtenido por desprotonación del imidazol con NaH) con el reactivo comercial trimetoxisilano- n -propil-yodo. La mezcla de alcóxidos del dietilenglicol en realidad abarca unas 7 diferentes unidades SiO_4 de acuerdo a RMN de ^{29}Si en CDCl_3 y en la figura 1 solo se indican algunas especies factibles

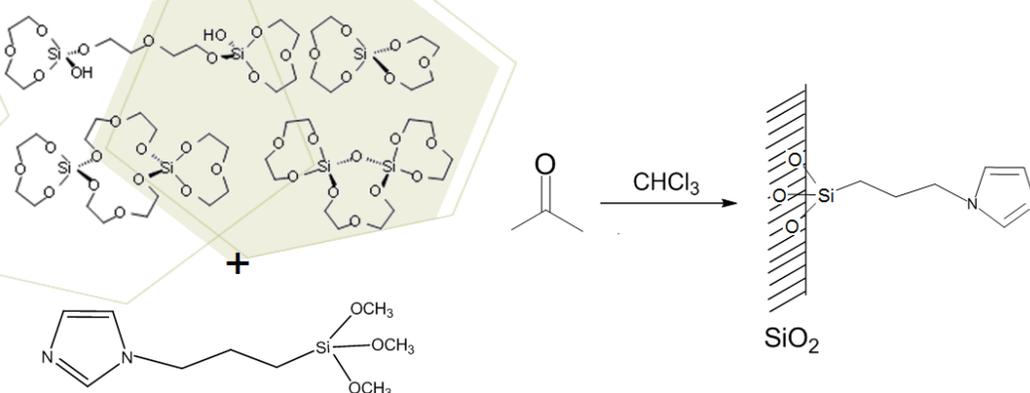


Figura 1. Preparación de UGM-IMI por una ruta sol-gel no acuosa.

UGM-IMI fue caracterizado mediante espectroscopia en el IR y RMN CP-MAS de ^{13}C y ^{29}Si al estado sólido. La Figuras 2 muestra el espectro de silicio-29 y se aprecian los grupos esperados para UGM pura y UGM-IMI en diversos grados de funcionalización, en particular los ambientes $\text{T}^3 \text{O}_3\text{Si-C}$ de los átomos de silicio de la sílice unidos a los fragmentos orgánicos, e incluso se aprecian grupos $\text{T}^2 \text{O}_2\text{SiC}(\text{OH})$,

es decir, de algunos átomos de silicio unidos al fragmento orgánico y a un grupo silanol. La Figura 3 muestra el espectro de carbono-13 y se aprecian las 6 señales esperadas para el fragmento ¹propil-N-imidazol unido a la sílice.

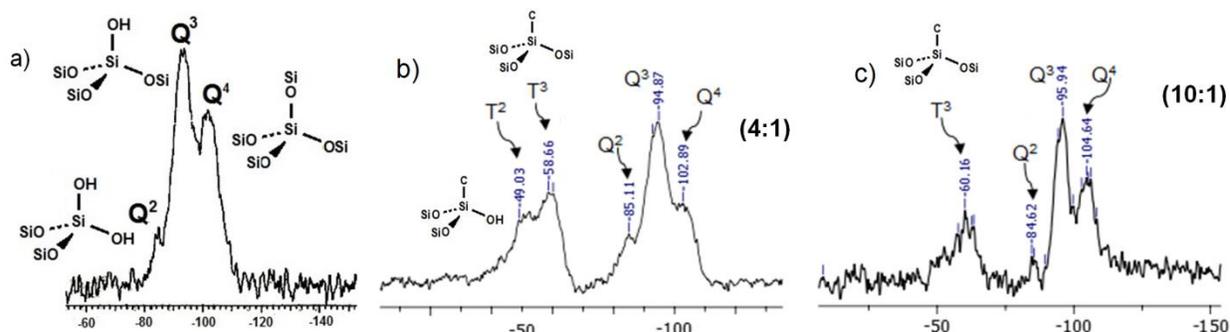


Figura 2. Espectros de RMN ²⁹Si CP-MAS de: a) sílice UGM sin funcionalizar, b) sílice UGM-IMI-4 en relación 4 SiO₂/1 agente funcionalizante c) sílice UGM-IMI-10 en relación 10 SiO₂/1 agente funcionalizante

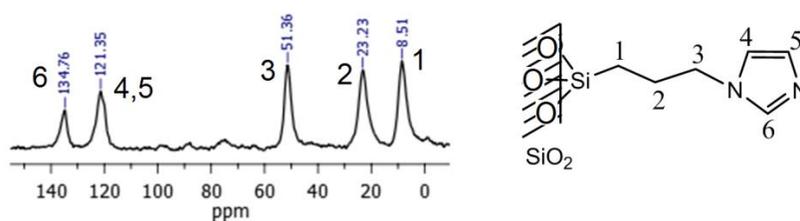


Figura 3. Espectros de ¹³C RMN CP-MAS de sílice UGM-IMI-4.

La Figura 4 muestra micrografías de UGM-IMI-10 1000X, 10000X y 40000X que exhibe el aspecto de polvo fino formado por aglomerados de partículas unos 300 a 1000 nm.

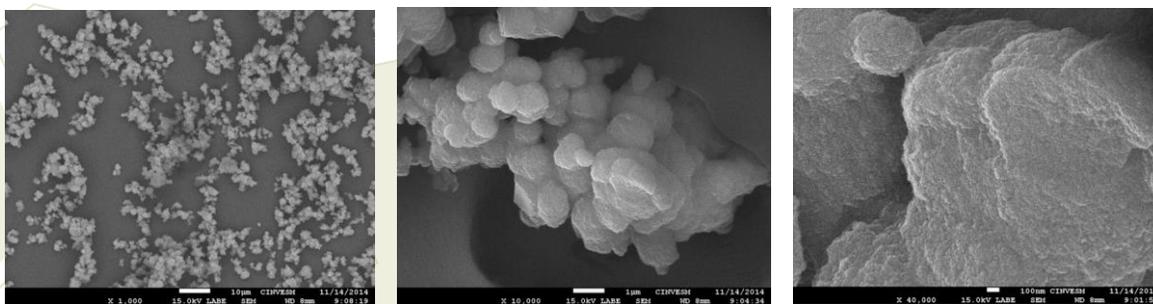


Figura 4. Micrografías SEM de sílice UGM-IMI-10

Los estudios de fisisorción de nitrógeno de UGM-IMI-10 muestran una isoterma que sugiere un material de características tanto meso- como macroporosas (Figura 5) y esto se hace evidente con los resultados de distribución de poros (BJH, Figura 6), donde se aprecia un pico entre 3 y 4 nm (mesoporos) y luego una banda ancha entre 10 y arriba de 100 nm; los mesoporos abarcan entre 2 y 50 nm; por arriba de 50 nm se trata de macroporos. La Tabla 1 resume los resultados de los análisis de la isoterma de fisisorción de UGM-IMI-10.

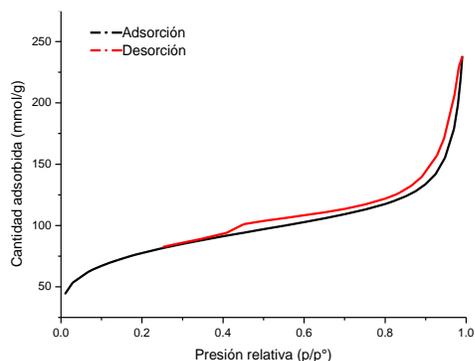


Figura 5. Isotherma de fisiorción de N₂ a 77 K de sílice UGM-IMI-10.

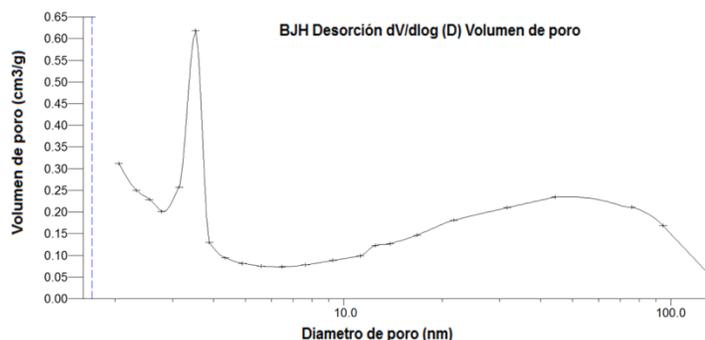


Figura 6. Distribución de tamaños de poros de UGM-IMI-10 según el análisis por el modelo BJH de la isoterma.

Tabla 1. Análisis por los modelos BET y BJH de la isoterma de fisiorción de N₂ de la sílice UGM-IMI-10.

Muestra	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Tamaño medio de poro (nm)	Volumen medio de poro (cm ³ g ⁻¹)
UGM IMI-10	272.87	4.69	0.32

Los estudios de adsorción y desorción de iones Cu(II), Ag(I) y Au(III) en base a porcentaje molar (g de ion/mol de material) se resumen en la tabla 2. Se toma como base para el peso molecular la relación SiO₂/agente modificante. Para el caso de UGM-IMI 4 la fórmula molecular es Si₅O_{9.5}C₆H₉N₂; idealmente, cada mol de material aporta un ligante imidazol.

Tabla 2. Capacidad de adsorción-desorción de iones metálicos del grupo 11 por UGM-IMI-4

	Cu(II)	Ag(I)	Au(III)
Adsorción por UGM-IMI-4 porcentaje molar	69.0	58.2	40.5
Desorción por UGM-IMI-4 porcentaje molar	26.1	10.7	25.0
Metal retenido porcentaje molar	42.9	47.5	15.5

4. Conclusiones

Se ha logrado la síntesis de materiales híbridos basados en sílice denominados UGM-IMI que poseen grupos funcionales "propil-N-imidazol. Estos materiales pueden adsorber iones metálicos del grupo 11, pero esto no es totalmente irreversible ya que el material retiene un porcentaje importante de estos.

5. Referencias

- [1]. Schubert, U.; Husing, N.; Lorenz, A. *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 2010-2027.
- [2] Sánchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M. *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3559-3592.
- [3]. Saldaña Piña, N. *Estudio sobre la remoción de cobre de efluentes acuosos provenientes de la industria minera mediante materiales mesoporosos polifuncionalizados*. Tesis Universitaria de Licenciatura en Química. Universidad de Guanajuato, **2013**

Síntesis de oligoferrocenilchalconas conjugadas y estudio de sus propiedades ópticas

Cerón Castelán, Jesús Emmanuel¹; Vázquez García, Rosa Angeles¹; Coreño Alonso, Juan¹;
Coreño Alonso, Oscar²; Aleman Ayala, Karina¹; Salazar Pereda, Verónica¹

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área Académica de Química, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Cd. Universitaria, C.P. 42184, Pachuca, Hgo., México.

²Universidad de Guanajuato, Departamento de Ing. Civil, Juárez #77, Col. Centro, 36000 Guanajuato, Guanajuato, México.

e-mail: salazar@uaeh.edu.mx.

Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis de ferrocenichalconas conjugadas derivadas del 2,5-bisocil(oxi)tereftaldehído y diacetilferroceno en estequiometrías (1:1, 1:2 y 2:1), a través de reacciones de policondensación. La estructura molecular de los compuestos fue confirmada por medio de técnicas espectroscópicas de RMN de ¹H y FT-IR. Las propiedades ópticas fueron medidas por medio de UV-vis y fluorescencia en solución. El valor de band gap (E_{gop}) muestra valores de 2.3, 2.2 y 2.3 eV respectivamente, indicando que los compuestos se encuentran en el rango de los semiconductores orgánicos.

1. Introducción

En 1951 el descubrimiento del primer compuesto sándwich conocido como ferroceno tuvo como inicio una nueva área de investigación, que hoy en día ha servido para enriquecer los conocimientos sobre los enlaces químicos. [1]



Figura 1. Ferroceno

Los polímeros son moléculas de elevado peso molecular, cuya estructura comprende la repetición múltiple de unidades con peso molecular bajo denominadas monómeros.[2] Estos polímeros, que abarcan materiales como el caucho, los adhesivos, los plásticos, las fibras sintéticas y naturales, las proteínas, los polisacáridos (como el almidón y la celulosa) y los ácidos nucleicos (compuestos esenciales para la vida), tienen aplicaciones en física, química y biología, además que han encontrado aplicación directa en todas las áreas y actividades de nuestra vida cotidiana.[3]

Un tipo de polímeros que en los últimos años han sido de gran interés son aquellos que contienen dentro de su estructura metales, llamados polímeros organometálicos, que incluyen a casi todos los metales de la tabla periódica. Sin embargo, una nueva clase de compuestos organometálicos denominados metalocenos son los que sin lugar a dudas han despertado un mayor interés por sus propiedades físico-químicas. Estos constituyen una nueva fuente de polímeros con propiedades significativamente diferentes de las de los polímeros orgánicos convencionales; ya que presentan una mayor conductividad eléctrica, un mejor comportamiento magnético, una mayor estabilidad térmica, una gran respuesta en óptica no lineal (ONL) y transferencia casi sin pérdidas de energía a altas temperaturas como superconductores.[4]

El descubrimiento del primer compuesto organometálico, denominado ferroceno (por contener hierro y por su analogía con el benceno), condujo al desarrollo de la química organometálica moderna. A partir de su descubrimiento grandes esfuerzos se están realizando para la obtención de polímeros que contengan al ferroceno en sus cadenas ya que se ha descubierto que presentan una muy buena respuesta como materiales en ONL [5]

2. Sección experimental

En un matraz balón de 250 ml se colocan 0.1 g (0.37 mmol) de diacetilferroceno en 20 ml de metanol como disolvente, a continuación se le adiciona una solución metanólica saturada de hidróxido de sodio (NaOH) en atmósfera inerte.

La mezcla de reacción se agita durante 5 min, a continuación se adicionan 0.144 g (0.37 mmol) de 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído. La reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente se filtra a vacío y se lava el sólido obtenido con metanol frío. Cuyo producto resultante se seca con pentano. **(Figura 2)**

En la tabla 1 se muestran las reacciones que tuvieron lugar, así como su respectiva estequiometría, resaltando que el procedimiento para cada reacción es el descrito anteriormente.

Reacción	Estequiometría	
	Diacetilferroceno	2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído
1	1	1
2	2	1
3	1	2

Tabla1. Datos estequiométricos de las reacciones experimentales.

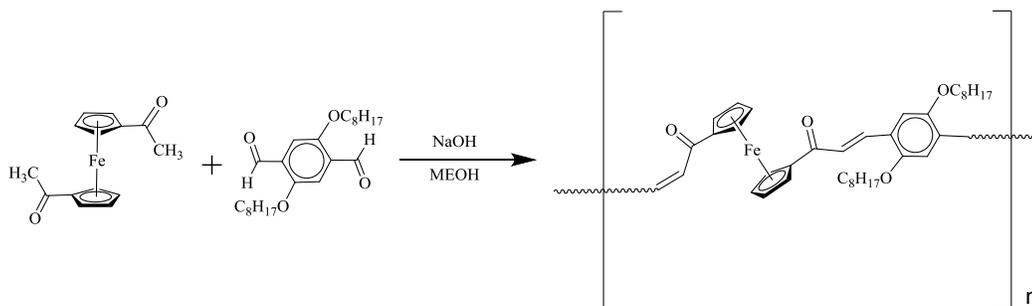


Figura 2. Reacción del diacetilferroceno con 2,5-bis(octil(oxi)tereftaldehido [1:1], [1:2] y [1:3].

3. Resultados y discusión

Los compuestos fueron caracterizados químicamente por técnicas espectroscópicas de FT-IR y RMN de ^1H .

En la tabla 2. Podemos observar las bandas de caracterización en el espectro de infrarrojo, de cada compuesto obtenido dependiendo su estequiometría.

Reacción	Estequiometría	Bandas en el espectro de infrarrojo.(cm^{-1})				
		C=O, C=C	CH, de Cp y Ph	CH de grupo metilénico	C-H, C=C del ferroceno	Ph-O
1	1:1	1656 y 1596	2924.8	2855.1	1450.6, 1378.5, 824.8 y 651.77	1210
2	2:1	1665.8 y 1602.9	2928	2855	1423.9, 1392.9, 879.08	1245.3
3	1:2	1684.2 y 1606.3	2924.3	2852.2	1430.4, 1387., 879.6 y 697.91	1205.5

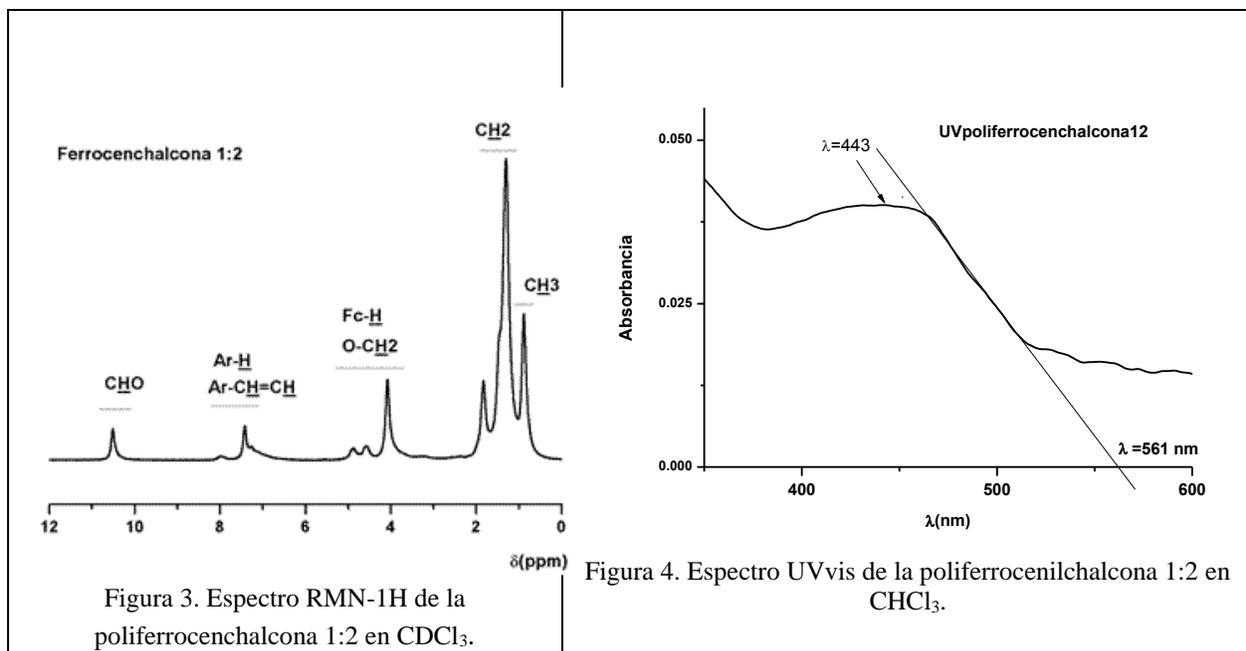
Tabla2. Bandas de caracterización de cada compuesto en el espectro de IR.

En la figura 3 se observa el espectro ^1H -RMN de la poliferrocenalcona 1:2, en el espectro se observa a 10.8 ppm una señal ancha que corresponde a los protones del grupo aldehído terminales (CHO), indicando que se trata de un polímero polidisverso, en la región de 8.1 a 6.8 ppm se observan señales anchas que corresponden a los protones vinílicos ($\text{CH}=\text{CH}$) y aromáticos (Ar-H), en la región de 4.5 a 3.8 ppm se observan señales anchas que corresponden a los protones de los grupos ferroceno (Fc-H) y metilenos unidos al oxígeno ($\text{O}\alpha\text{-CH}_2$), en la región de 2 a 1 ppm se observan señales anchas que corresponden a los protones de los grupos metileno restantes (CH_2) y finalmente a 0.8 ppm se observa una señal ancha que corresponde a los grupos metilo (CH_3) terminales de las cadenas alquílicas.

El estudio de las propiedades ópticas se determinó mediante la espectroscopia UVvis en solución de cloroformo, los picos máximos de absorción y los valores de la brecha energética (E_{gap}) óptico se muestran en la tabla 3. En el espectro de UVvis (Figura 4) se observa una banda de absorción ancha, en el rango de 350 a 600 nm, con pico máximo en 441 nm.

Compuesto	λ absorción máxima (nm)	Egap óptico (eV)
poliferrocenalcona 1:1	353	2.3
poliferrocenalcona 1:2	441	2.2
poliferrocenalcona	409	2.2

Tabla 3. Propiedades ópticas



Los compuestos muestran fluorescencia, en la figura 4 se puede observar la emisión verde de la poliferrocenalcona 1:2.



Figura 5. Fluorescencia de la poliferrocenalcona 1:2.

4. Conclusiones

A partir de la reacción de condensación aldólica entre el diacetilferroceno y el 2,5-bisocil(oxi)tereftaldehído empleando diferentes estequiometrias se lograron sintetizar 3 nuevos compuestos de tipo poliferrocenilchalconas conjugadas. El estudio de las propiedades ópticas mostró que los compuestos obtenidos presentan valores de E_{gap} óptico en el rango de los semiconductores orgánicos y propiedades de fluorescencia, lo que los hace candidatos para su posible empleo en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue soportado por el proyecto CONACyT CB157534.

6. Referencias

1. B. Kauffman, George, *Journal of chemical education*, **1983**, Volumen 60, pagina 185
2. www.iupac.org/reports/1996/6812jenkins/alphaterm.html
3. D.H. Morton-Jones. *Procesamiento de Plásticos*. Ed. Limusa. Mexico. **1999**,13- 43.
4. C.E. Carraher, C.U. Pittman. *Metal containing Polimers: An Introduction Plenum*. New York. **1985**.
5. S.R. Marder, J.W. Perry, B.G. Tiemann, W.P. Schaefer. "*Organometallics*". **1991**, 10, 1896.

Propiedades ópticas no lineales de tercer orden de derivados de politiofeno con cromóforos tipo push-pull

Güizado-Rodríguez, M.¹; Mayorga-Cruz, D.¹; Barba, V.²; Ramos-Ortiz, G.³; Rodríguez, M.³; Maldonado, J. L.³

¹Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) y ²Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Av. Universidad No. 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México. ³Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. Loma del Bosque # 115, Col. Lomas del Campestre, C.P. 37150, León, Guanajuato, México.
e-mail: marisolgüizado@uaem.mx

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis química a través de la polimerización oxidativa de 3-alquiltiofenos (alquil = hexil, octil) y tiofenos funcionalizados con los cromóforos tipo *push-pull*: rojo disperso 1 y rojo disperso 19. La caracterización fisicoquímica de los derivados de politiofeno se efectuó a través de RMN de ¹H, FT-IR, UV-vis, GPC y DSC-TGA. Se realizó el análisis óptico no lineal utilizando las técnicas barrido en Z y THG Maker-fringes utilizando un láser de onda continua de He-Ne y láseres de pulsos ultracortos de Ti:zafiro y Nd-YAG. La respuesta no lineal fue evaluada en solución y en película. Se obtuvieron índices de refracción no lineal negativos del orden de 10⁻⁴ cm²/W para el copolímero poli(3-HT-co-TRD1). Estos polímeros presentan una gran absorción de dos fotones, siendo el valor máximo 8545 GM por cadena polimérica y 233 GM (1GM = 10⁻⁵⁰ cm⁴s) por unidad monomérica repetida.

1. Introducción

Los politiofenos son polímeros conductores (π conjugados) ampliamente estudiados por su bajo costo, estabilidad térmica y al ambiente, propiedades ópticas, magnéticas y mecánicas, fácil funcionalización química, versatilidad de procesamiento (formación de películas) [1]. Sus aplicaciones prácticas y potenciales incluyen transistores de efecto de campo [2], sensores electroquímicos [3], dispositivos electrocromáticos [4], dispositivos orgánicos emisores de luz [5] y celdas solares orgánicas [6]. En 1985 empezó el desarrollo de los politiofenos debido a que se introdujo una cadena alquílica en la posición 3 que aumentó su solubilidad. La sustitución en esta posición puede ayudar también a cambiar sus propiedades fisicoquímicas [7]. La síntesis de politiofenos con sustituciones en las posiciones 3 y/o 4 genera materiales que combinan las características de las propiedades físicas del esqueleto policonjugado con las propiedades específicas de los sustituyentes. Los politiofenos presentan propiedades no lineales de segundo y tercer orden (debido a su esqueleto conjugado y sustituyentes). Por lo que para afinar estas propiedades se puede funcionalizar el tiofeno con un azo-cromóforo *push-pull*, Figura 1, que origine no-centrosimetría por la presencia de grupos donadores y aceptores conectados a través de un puente conjugado π [8-9]. Estas propiedades son importantes para aplicaciones optoelectrónicas. Uno de los métodos de análisis más importantes y populares para determinar los parámetros de no linealidad de tercer-orden es la llamada técnica de barrido en Z de un solo haz, desarrollado en 1989 por Sheik-Bahae *et al.* [10], el cual se basa en la dependencia de la respuesta que algunos materiales muestran con respecto a la intensidad de un haz de luz. Con este método se determina el índice de refracción y absorción no lineal a partir de las mediciones de barrido en Z realizadas con abertura cerrada y abierta, respectivamente. Otra técnica para determinar no

linealidades en películas delgadas es la técnica generación del tercer armónico (THG) Maker-fringes la cual permite medir la susceptibilidad no lineal de tercer-orden $\chi^{(3)}$ ya que permite medir solamente efectos electrónicos no lineales, lo cual es importante para aplicaciones fotónicas.

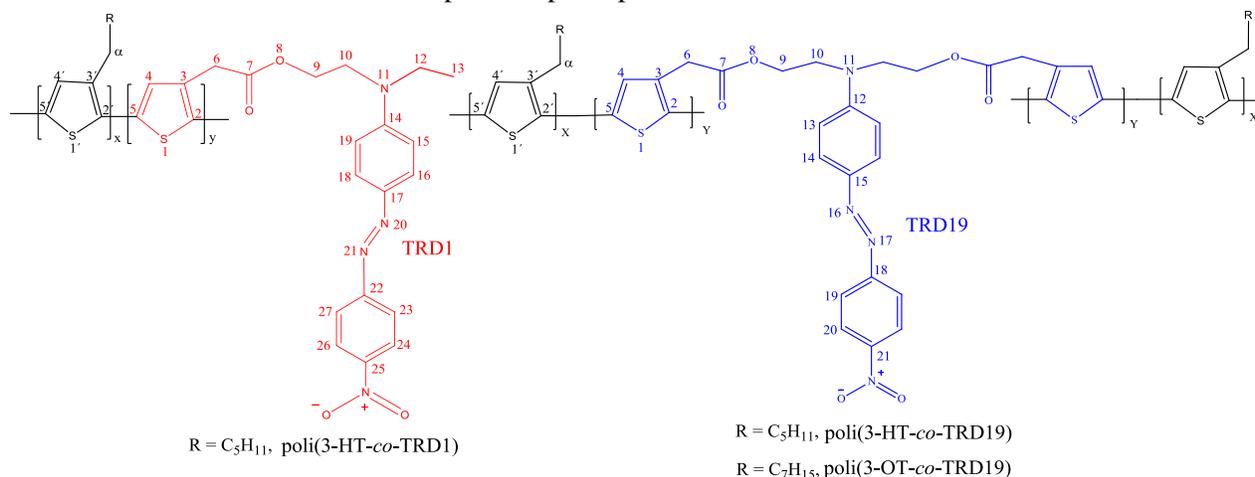


Figura 1. Estructura de los copolímeros poli(3-HT-*co*-TRD1), poli(3-HT-*co*-TRD19) y poli(3-OT-*co*-TRD19) [8, 9].

2. Sección experimental

La polimerización oxidativa de los copolímeros viene descrita en las siguientes referencias: acetato de (E)-2-(etil (4-((4-nitrofenil) diazanil) fenil) amino) etil 2-(tiofen-3-ilo), TDR1, con 3-hexiltiofeno, 3-HT, poli(3-HT-*co*-TRD1) [8]. Acetato de ((4-((4-nitrofenil) diazanil) fenil) azanodiil) bis (etano-2,1-diil) bis(2-(tiofen-3-ilo)) con 3-hexiltiofeno, poli(3-HT-*co*-TRD19) y 3-octiltiofeno, 3-OT, poli(3-OT-*co*-TRD19) [9].

Para las mediciones del índice de refracción no lineal n_2 de películas del copolímero poli(3-HT-*co*-TRD1) se implementó un arreglo experimental de barrido en Z con rendija cerrada (Figura 2a). Se utilizó un láser de He-Ne de onda continua con $\lambda = 633$ nm, diámetro ~ 0.48 mm y un máximo de intensidad óptica $P = 30$ mW. Se usaron filtros de densidad neutral para atenuar esta intensidad. El haz del láser se enfocó con unas lentes biconvexas de $F = 25$ mm, generando un haz con una cintura de $w_0 \approx 21$ mm y una distancia de Rayleigh de $Z_0 \approx 2.18$ mm. Este haz transmitido a través de la rendija se dirigió a un medidor de potencia óptica. Las películas del copolímero poli(3-HT-*co*-TRD1) se prepararon con la técnica de *drop casting*, utilizando una solución de 40 mg/mL en tolueno. El espesor de estas películas de 5.7 μm fue medido a través de microscopia holográfica digital [11].

Para las mediciones de absorción no lineal un arreglo de barrido en Z con rendija abierta se utilizó (Figura 2b). Se utilizó un amplificador regenerativo de Ti-zafiro de femtosegundos que emitía pulsos de 80 fs (velocidad de repetición de 1 kHz) a 800 nm. Estos pulsos se enfocaron dentro de un haz con un radio de cintura de 20 μm . Para las mediciones de barrido en Z, los copolímeros se analizaron en cloroformo con una concentración 3×10^{-3} M, se colocó en una celda de cuarzo de 1 mm de espesor. Para evitar la degradación de la muestra el pico de irradiación se dejó abajo de 60 GW/cm². Para verificar la validez de las mediciones, el arreglo de barrido en Z se calibró con el estándar CS₂.

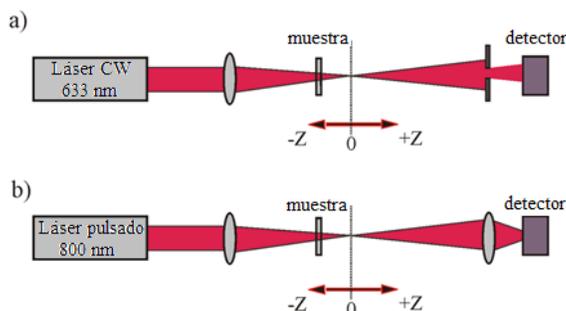


Figura 2. Arreglo de barrido en Z de un solo haz a) rendija cerrada y b) rendija abierta.

Las no linealidades de poli(3-HT-*co*-TRD19) y su análogo con 3-OT, se midieron en estado sólido disolviendo estos copolímeros en THF y depositándolos por *spin-coating* en sustratos de vidrio. Tuvieron un espesor de 283 nm para poli(3-HT-*co*-TRD19) y 405 nm para poli(3-OT-*co*-TRD19). Se utilizó la técnica de generación de tercer armónico THG Maker-fringes, para el cual se utilizó un oscilador óptico paramétrico que bombeaba un láser de Nd-YAG de pulsos ultrarrápidos de 8 nm con una velocidad de repetición de 10 Hz. Las mediciones se realizaron en ángulos desde -40° a 40° con intervalos de 0.27° .

3. Resultados y discusión

La RMN de ^1H mostró que para los copolímeros la incorporación del tiofeno funcionalizado no fue mayor del 5 %, lo cual está relacionado con la relación molar utilizada en la síntesis de los copolímeros (relación 1:0.35 para poli(3-HT-*co*-TRD19), 1:0.12 para poli(3-HT-*co*-TRD1) y poli(3-OT-*co*-TRD19). Esta incorporación fue suficiente para incrementar las propiedades no lineales de los polímeros en estado sólido. La regiorregularidad (diadas y triadas), distribución de peso molecular (M_n y M_w) y propiedades térmicas (T_d y T_g) son similares a las normalmente encontradas para politiofenos sintetizados con el mismo método regioselectivo [12, 13]. Estos valores son similares entre los polímeros, solo el poli(3-HT-*co*-TRD19) con mayor proporción de TRD19 fue más polidisperso. Las propiedades fisicoquímicas de estos copolímeros se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de los copolímeros.

Polímeros	Relación de Monómeros ^a	Peso molecular			Estabilidad térmica			Configuración					
		M_n	M_w	IP D	T_g (°C)	T_d (°C)	Pérdida de peso (%)	Diadas (%)		Triadas (%)			
								H T	H H	HT -	TT -	HT -	TT -
poli(3-HT- <i>co</i> -TRD1)	97:3	4356	13372	3.1	88	476	69.2	72	28	64	12	15	9
poli(3-HT- <i>co</i> -TRD19)	95:5	6908	26553	3.8	155	480	67.2	74	26	63	13	14	10
poli(3-OT- <i>co</i> -TRD19)	97:3	7406	21996	2.9	147	476	69.3	76	24	60	16	13	11

^a Obtenida por RMN de ^1H , relación entre monómeros incorporados en el polímero, 3-alkiltiofeno:TRD1 ó TRD19.

En la gráfica de barrido en Z se observa el signo negativo de la no linealidad (un pico seguido por un valle). Las líneas en la Figura 3 son el ajuste teórico de estas curvas utilizando la siguiente ecuación:

$$T(Z) = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0(Z/Z_0)}{[(Z/Z_0)^2 + 9] + [(Z/Z_0)^2 + 1]} \quad (1)$$

La Tabla 2 muestra los valores obtenidos del índice de refracción no lineal. Estos valores de n_2 tienen un buen ajuste con los datos experimentales de barrido en Z.

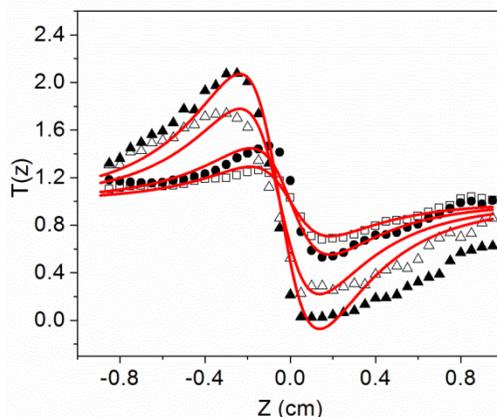


Figura 3. Curvas de barrido en Z-scan de poli(3-HT-co-TRD1) en película a diferentes intensidades (I_0 : W/cm²): 0.0059 (cuadrados), 0.0119 (círculos), 0.0238 (triángulos blancos), d) 0.0297 (triángulos negros).

Durante estas mediciones se observaron anillos de difracción en las películas, los cuales se atribuyen a un fenómeno óptico conocido como automodulación de fase. El origen de esta respuesta no lineal es térmico debido a la baja intensidad del láser empleado. El máximo valor de $n_2 = -4.1 \times 10^{-4}$ da un valor de $\text{Re } \chi^{(3)} = -5 \times 10^{-3}$ esu.

Table 2. Índices de refracción no lineal del copolímero poli(3-HT-co-TRD1) a diferentes intensidades ($\lambda = 633$ nm).

I_0 (W/cm ²)	n_2 [cm ² /W × 10 ⁻⁴]
0.0059	-4.1
0.0119	-3.1
0.0238	-2.7
0.0297	-2.9

Cuando se midió la respuesta no lineal a través de barrido en Z con rendija abierta del copolímero poli(3-HT-co-TRD1), figura 4, se realizó con el láser de alta intensidad utilizando pulsos de femtosegundos a 800 nm. Este tipo de absorción no linealidad, excitando lejos de la banda de absorción, tiene su origen en procesos de absorción de dos fotones. Utilizando la siguiente ecuación:

$$T(Z) = 1 + \frac{1}{2\sqrt{2}} \beta \frac{I_0 L_{eff}}{1 + (Z/Z_0)^2} \quad (2)$$

se encontró que el coeficiente de absorción no lineal de este copolímero poli(3-HT-co-TRD1) es $\beta = -0.419$

cm/GW, mientras que para poli(3-HT-co-TRD19) y poli(3-OT-co-TRD19) son $\beta = -0.63$ y -0.54 cm/GW, respectivamente. A partir de este coeficiente de poli(3-HT-co-TRD1) se calculó la componente imaginaria de tercer orden no lineal $\text{Im } \chi^{(3)}$ (esu) = $10^{-7} n^2 c \lambda \beta / (96 \pi^2)$ (cm/W) [14], siendo -2.38×10^{-13} esu. Por otro lado, los valores de la sección transversal de absorción de dos fotones son 5725, 8545 y 6920 GM para toda la cadena polimérica, 232, 233 y 194 GM por unidad monomérica básica repetida de los copolímeros en el orden antes citado. Este valor es comparable con el medido en solución para el P3HT, $\sigma_{2PA} = 300$ GM por unidad repetida en las similares condiciones experimentales [15].

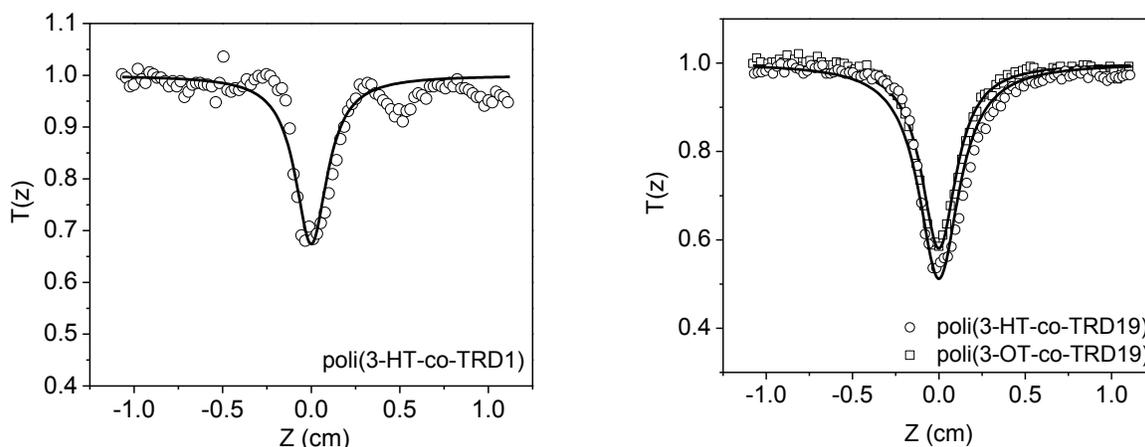


Figura 4. Mediciones de barrido en Z con abertura abierta de los copolímeros en cloroformo (3×10^{-3} M) con excitación de femtosegundos con un pico de intensidad de excitación 22 GW/cm^2 .

De los datos de THG Maker-Fringes, Figura 5, los valores de susceptibilidad no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$ para poli(3-HT-co-TRD19) y poli(3-OT-co-TRD19) fueron 6.7 y 3.2×10^{-12} esu.

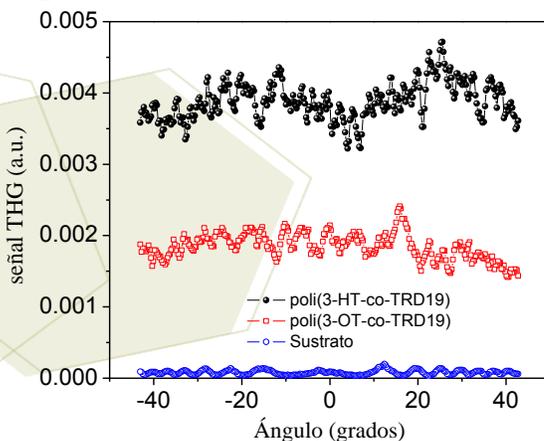


Figura 5. Patrones de THG Maker-fringes a ~ 433 nm para películas delgadas de los copolímeros.

4. Conclusiones

En este trabajo se ha mostrado como las características de los politiofenos pueden modificarse añadiendo grupos funcionales como los azo-cromóforos *push-pull*, rojo disperso 1 o rojo disperso 19 (aunque la incorporación fue menor del 5 %). La polimerización oxidativa con cloruro férrico es un método de síntesis fácil, de bajo costo y versátil. Estos polímeros son estables ($T_d = 476$ a 480 °C), tienen una aceptable

polidispersidad (IPD = 2.9 a 3.8), una regiorregularidad HT = 72 a 76 %. El análisis de las películas del copolímero poli(3-HT-co-TRD1) a través de barrido en Z, permitió determinar los índices de refracción no lineal negativos en el rango de -2.7 a $-4.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{W}$ a bajas intensidades de un láser He-Ne de onda continua con lo cual se determinó un valor muy grande de susceptibilidad no lineal $\text{Re } \chi^{(3)} = -5 \times 10^{-3}$. Una explicación es que a 633 nm es que la absorción está combinada por un alto coeficiente termo-óptico. Este material se puede aplicar en *optical limiting* a bajas intensidades. Además, en este análisis se observaron patrones de automodulación de fase. Por otro lado, análisis barrido en Z con pulsos ultrarrápidos a longitudes de onda del infrarrojo cercano permitieron medir, para los copolímeros en cloroformo, valores grandes de la sección transversal de absorción de dos fotones de 232 a 194 GM por unidad monomérica repetida.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACyT por los proyectos CB2007-81383-Q y 132946, además de becas de doctorado de M. Chávez-Castillo y A. de la Garza-Rubí, a PROMEP/103.5/07/2674. Así como al Centro de Investigaciones Químicas (CIQ-UAEM) por el análisis espectroscópico.

6. Referencias

- [1] Jaymand, M., Hatamzadeh, M., Omidi, Y. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, in press.
- [2] Nielsen, C. B., McCulloch, I. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 2053-2069.
- [3] Zanardi, C., Terzi, F., Seeber, R. *Anal. Bioanal. Chem.* **2013**, *405*, 509-531.
- [4] Xu, C., Zhao, J., Wang, M., Cui, C., Liu, R. *Thin Solid Films* **2013**, *527*, 232-238.
- [5] Vashchenko, A. A., Vitukhnovsly, A. G., Taidakov, I. V., Tananaev, P. N., Vasnev, V. A., Rodlovskaya, E. N., Bychkovsky, D. N. *Semiconductors*, **2014**, *48* (3), 377-380.
- [6] Xu, T., Yu, L. *Mater. Today*, **2014**, *17* (1), 11-15.
- [7] Wang, H.-J., Chen, C.-P., Jeng, R.-J. *Materials* **2014**, *7*, 2411-2439.
- [8] De la Garza Rubí, R. M. A., Güizado-Rodríguez, M., Mayorga-Cruz, D., Basurto-Pensado, M. A., Guerrero-Álvarez, J. A., Ramos-Ortiz, G., Maldonado, J. L. *Opt. Mat.*, **2015**, *46*, 366-372.
- [9] Chávez-Castillo, M., Ledesma-Juárez, A., Güizado-Rodríguez, M., Castellón-Urbe, J., Ramos-Ortiz, G., Rodríguez, M., Maldonado, J. L., Guerrero-Álvarez, J. A., Barba, V. *Int. J. Polym. Sci.*, **2015**, 1-11.
- [10] Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Van Stryland, E. W. *Opt. Lett.* **1989**, *14* (17) 955-957.
- [11] Marbán-Salgado, J. A., Mayorga-Cruz, D., Uruchurtu-Chavarín J., Sarmiento-Martínez, O. *Opt. Pura Apl.* **2013**, *46* (1), 49-54.
- [12] Gonçalves, V. C., Balogh, D. T. *Eur. Polym. J.*, **2006**, *42*, 3303-3310.
- [13] Della-Casa, C., Fraleoni-Morgera, A., Lanzi, M., Costa-Bizzarri, P., Paganin, L., Bertinelli, F., Schenetti, L., Mucci, A., Casalboni, M., Sarcinelli, F., Quatela, A. *Eur. Polym. J.*, **2005**, *41*, 2360-2369.
- [14] Liu, X., Matsumura, K., Tomita, Y., Yasui, K., Kojima, K., Chikama, K. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 073102-1 - 073102-9.
- [15] Szeremeta, J., Kolkowski, R., Nyk, M., Samoc, M. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26197-26203.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Obtención verde de recubrimientos a base de PMMA reforzado con Al_2O_3 , Nanotubos de Carbono, SiO_2 y TiO_2

Ortiz Reyes, Julia María; Sáenz Galindo, Aidé; Martínez Luevanos, Antonia;
Barajas Bermúdez, Leticia

Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias Químicas. Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales.
Blvd. V. Carranza esq. José Cárdenas Valdés, C.P. 25280, Tel. (844) 4169213. Universidad Autónoma de Coahuila. Saltillo
Coahuila. México.
e-mail: aidesaenz@uadec.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo de investigación se estudió la obtención de cuatro diferentes recubrimientos reforzados a base de PMMA empleando el método en solución, como disolvente verde se utilizó acetato de etilo, los refuerzos utilizados fueron: Al_2O_3 , Nanotubos de Carbono, SiO_2 y TiO_2 , agregando 1 % en peso de cada uno de los refuerzos, la dispersión de los recubrimientos fue asistida por ultrasonido, a temperatura ambiente, posteriormente se aplicaron sobre sustrato de vidrio comercial, por medio de la técnica Dip-coating, los recubrimientos “verdes” obtenidos se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), encontrando que el PMMA conserva su estructura química sin afectación y por microscopía óptica, se logró comprobar la dispersión de los refuerzos en la matriz polimérica.

1. Introducción

Desde hace décadas surgió la posibilidad de combinar compuestos orgánicos e inorgánicos y obtener nuevos materiales con mejores propiedades que sus materias primas. Actualmente, los híbridos orgánico-inorgánicos son considerablemente atractivos por que presentan propiedades como homogeneidad molecular, transparencia, flexibilidad y durabilidad [1], pero una parte muy importante es la depositación selectiva de películas líquidas delgadas en sustratos en una amplia variedad de aplicaciones, que van desde la biotecnología hasta la electrónica. Una de las características deseables de tales procesos de recubrimiento, incluye que estos tengan un fácil almacenamiento, alta uniformidad y velocidades de recubrimiento muy altas. Una técnica de deposición particularmente simple es el recubrimiento por Dip-coating, que comprende la inmersión y la posterior retirada de un sustrato a partir de un depósito de líquido a velocidad constante [2], esta técnica posee características muy superiores en comparación con otros métodos de deposición. Por ejemplo, es barato, simple, los materiales preliminares son de alta pureza, y el recubrimiento es de aplicación más fácil para los sustratos que son voluminosos y complejos [3]. Samarah *et al* en 2015 prepararon recubrimientos a base de polimetilmetacrilato-siloxano por medio del proceso sol-gel y realizaron recubrimientos sobre acero al carbón por la técnica Dip-coating [4]. Sugumaran *et al* en 2014 obtuvieron películas delgadas compuestas de alcohol polivinílico (PVA)- TiO_2 y PMMA- TiO_2 las cuales se prepararon mediante el método por Dip-coating para estudiar el comportamiento dieléctrico del recubrimiento [5], sin embargo aunque se utiliza una técnica fácil y rápida la preparación de las soluciones es costosa por lo que en este trabajo de investigación se prepararon compuestos utilizando acetato de etilo como solvente y se empleó la técnica Dip-coating para la elaboración de los recubrimientos, tipo híbridos.

2. Sección experimental

2.1 Reactivos

Se utilizaron los siguientes reactivos: polimetilmetacrilato PMMA, Acetato de etilo (Fisher), NTCPM industriales modificados con ácido acético, óxido de silicio SiO_2 (Aldrich), óxido de titanio TiO_2 (Aldrich), óxido de zirconia ZrO_2 (Aldrich), óxido de aluminio Al_2O_3 (Aldrich).

2.2 Metodología

Obtención del nanomaterial de PMMA con NTCPM/ácido acético, Al_2O_3 , Nanotubos de Carbono, SiO_2 y TiO_2 . Para llevar a cabo obtención de los recubrimientos se disolvió en un vaso de precipitados con agitación magnética, 0.5 g de PMMA en 10 mL de acetato de etilo hasta disolución total, aparte de hicieron las dispersiones de los refuerzos poniendo cada uno en un tubo diferente se agregaron 1 % de los siguientes compuestos: NTCPM/ácido acético, Al_2O_3 , Nanotubos de Carbono, SiO_2 y TiO_2 con 5 ml de acetato de etilo y se dejaron en el ultrasonido durante 15 min. Los refuerzos se mezclaron con el PMMA y se sometieron a un baño de ultrasonido durante 30 min obteniendo una suspensión. Posteriormente se realizaron los recubrimientos por Dip-coating en una sola capa.

La caracterización, llevada a cabo fue mediante espectroscopia FT-IR empleando un espectrofotómetro de marca PerkinElmer Spectrum GX 32 scanner, esto para obtener información de los cambios en la estructura química del PMMA, y se utilizó un Microscopio electrónico Celestron modelo 44340 para observar el tipo de dispersión que presenta el refuerzo inorgánico dentro la matriz polimérica.

3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos de la mezcla en solución, dan como resultado los materiales que a continuación se describen: Las mezclas de PMMA/refuerzo (TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , NTCPM) se analizaron por espectroscopia FT-IR(ATR), como se muestran en la figura 1, las bandas características de la función carbonilo en 1700 cm^{-1} correspondiente al PMMA y 1100 cm^{-1} del grupo C-O, lo que nos indica en todas las mezclas no existe una modificación de la estructura del PMMA.

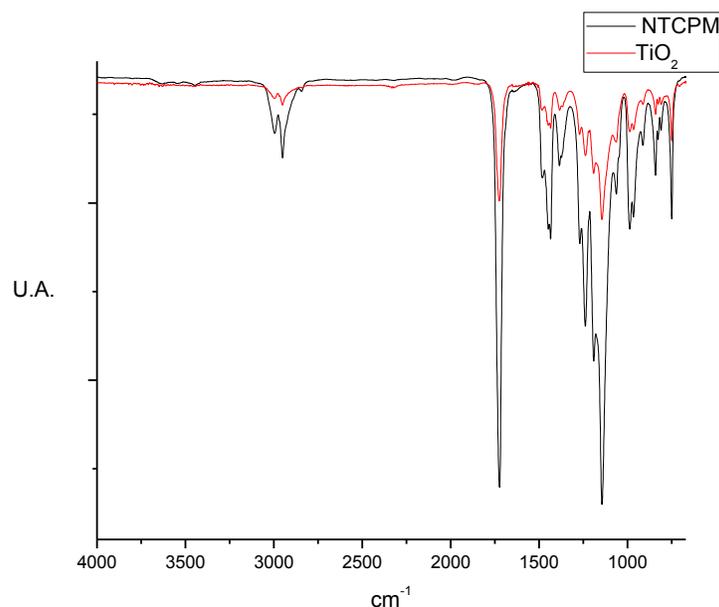


Figura 1. Espectro de FT-IR(ATR) de los materiales obtenidos mediante mezclado en solución.

Para caracterizar los materiales obtenidos se tomó una microscopía óptica a los recubrimientos depositados sobre vidrio por la técnica Dip-coating a 40 aumentos, con el fin de observar su morfología superficial, observándose en la figura 2, que en el caso de b)PMMA/NTCPM-ácido acético y d) PMMA/TiO₂ se presentan en ambos casos una buena dispersión en toda la matriz polimérica lo que es indicativo de la afinidad del refuerzo al PMMA, para a) correspondiente al Al₂O₃ este presentó aglomerados lo que nos indica que no existe una buena distribución del óxido de aluminio, esto puede ser debido al tamaño de partícula del Al₂O₃, y en el caso del recubrimiento f), PMMA/ZrO₂ se presentó la formación de agujas las cuales están dispersas en toda la matriz polimérica

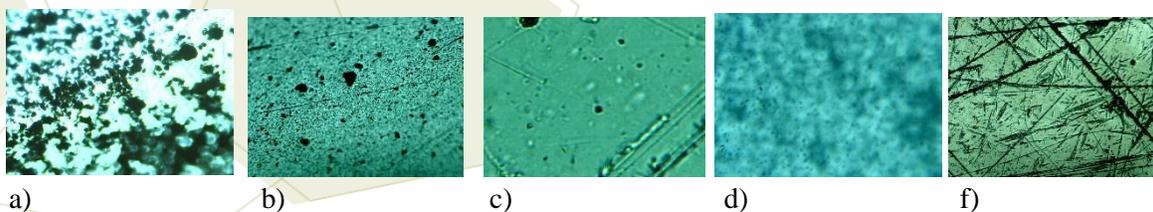


Figura 2. Microscopías óptica de los compuestos obtenidos por mezclado en solución donde a) PMMA/Al₂O₃ b)PMMA/NTCPM-ácido acético c)PMMA/SiO₂ d)PMMA/TiO₂ f)PMMA/ZrO₂

4. Conclusiones

Analizando los resultados se puede concluir que se obtuvieron diversos materiales por medio de mezclado en solución y que las películas obtenidas por Dip-coatin tienen muy diversas características, esto debido a la naturaleza y tamaño de partícula del refuerzo que se le añadió y con respecto al espectro de IR(FTR), se observan las bandas características de los grupos funcionales del PMMA, los cuales no presentaron ninguna

afectación, así mismo en la mayoría de los recubrimientos se encontró una buena dispersión, cabe destacar que se empleó en todos los casos un solventes “verde”.

5. Agradecimientos

Se agradece al CONACyT por la beca No. 280916/241448, otorgada a la M.C. Julia María Ortiz Reyes, dentro del posgrado en Ciencia y Tecnología de Materiales, así como al apoyo financiero través del proyecto Ciencia Básica SEP-CONACyT con No. SEP-CB-2011-01-167903.

6. Referencias

- [1] B. Parada, C. Ortiz, E. Vera (2). *Recubrimientos híbridos obtenidos por sol-gel y aplicados por el método de inmersión dip-coating*. IBEROMET XI X CONAMET/SAM. **2010**. Chile.
- [2] B.J. Brasjena, A.W. van Cuijka, A.A. Darhubera. *Dip-coating of chemically patterned surfaces*. Chemical Engineering and Processing, 565–568, 50 (**2011**).
- [3] Toktam Rezayi, Mohammad H. Entezari. *Achieving to a superhydrophobic glass with high transparency by a simple sol-gel-dip-coating method*. Surface & Coatings Technology .(**2015**).
- [4] Samarah Vargas Harb, Bianca Machado Cerrutti, Sandra Helena Pulcinelli, Celso Valentim Santilli, Peter Hammer. *Siloxane-PMMA hybrid anti-corrosion coatings reinforced by lignin*. Surface & Coatings Technology ,9–16275, (**2015**).
- [5] Sugumaran, C.S. Bellan. *Transparent nano composite PVA-TiO₂and PMMA-TiO₂thin films: Optical and dielectric properties*. Optik 125, 5128–5133 (**2014**).

Materiales de sílica-alúmina como adsorbentes, catalizadores ácidos en polimerización y soportes catalíticos

Martínez-Rosales, J. Merced, Peñaflor, Tania, Vallejo-Montesinos Javier, Villegas-Gasca, Antonio, Ramírez Oliva, Eulalia, López-Valadez, Genaro, Torres-Rodríguez, Norma y Cervantes- Jáuregui, Jorge

¹Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato. Guanajuato, Gto., 36050, México.
e-mail: jauregi@ugto.mx

Resumen

Materiales de sílica-alúmina (en relación molar 1:3 Si/Al) obtenidos a partir de co-precipitación de soluciones de sulfato de aluminio, TEOS o sílice coloidal, han sido usados como catalizadores ácidos en polimerización por apertura de anillo de ciclosiloxanos tales como D₃, D₄ y D₄H₄ así como en la síntesis de polisiloxanos con grupos laterales voluminosos^{1, 2}. Estos materiales, se emplean también como soportes de catalizadores metálicos para reacciones de hidrosililación catalítica heterogénea. Se han preparado los sistemas catalíticos Pt/SiO₂Al₂O₃ y Fe/SiO₂Al₂O₃. Los catalizadores son evaluados en la reacción modelo de fenilacetileno con diferentes silanos terciarios. A diferentes tiempos y en función del sistema catalítico y del silano empleado, las reacciones se completan mostrando en los dos casos la misma distribución de productos.

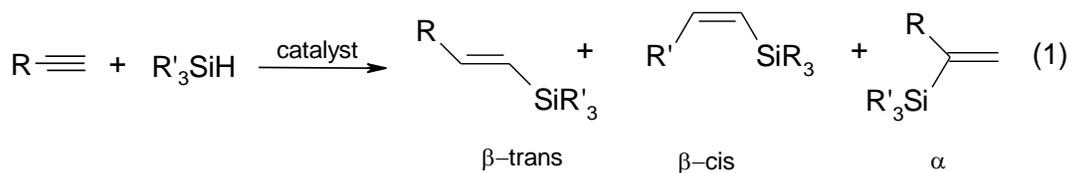
1. Introducción

La hidrosililación catalítica, considerada una de las rutas de síntesis más importantes en la química sintética e industrial de organosilanos y polisiloxanos funcionalizados, ha empleado tradicionalmente como catalizadores complejos de platino³. En tiempos recientes, se ha intensificado la búsqueda de catalizadores más económicos y desde luego suficientemente activos para una variedad de reacciones. El hierro ha sido estudiado por algunos grupos y muy recientemente Marciniec y colaboradores han reportado complejos homogéneos de carbonilos de hierro (0)⁴ y Trovitch lo ha extendido a complejos de manganeso⁵.

En nuestro caso, hemos estudiado previamente sistemas heterogéneos como Ru/MgO y Pt/MgO que habiendo sido sintetizados por el método sol-gel mostraron actividad en la reacción modelo de hidrosililación de fenilacetileno con diferentes silanos terciarios⁶. Otros sistemas catalíticos que hemos estudiado en reacciones similares han sido Pt/SiO₂⁷, Pt/Mg(OH)₂, Pt/MgO y Pt/MgO aglomerado⁸. Se presentan estudios iniciales sobre la síntesis de Pt/SiO₂Al₂O₃ y Fe/SiO₂Al₂O₃ y su evaluación en la misma reacción modelo. La sílica-alúmina (Si/Al 1:3 en relación molar) fue empleada como soporte y sintetizada de acuerdo a procedimiento previamente reportado por co-precipitación empleando sulfato de aluminio grado técnico, amoníaco y sílice coloidal⁹.

2. Sección experimental

Los sistemas catalíticos empleados en la reacción de hidrosililación fueron preparados por impregnación incipiente usando PtCl₂ o FeCl₂.4H₂O (Aldrich Chemical). Las muestras impregnadas fueron secadas a 110°C y calcinadas en aire a 500°C por 4 h y posteriormente reducidas en atmósfera de H₂ por 2 horas. Se emplearon tres concentraciones tanto de Pt como de Fe. La reacción modelo usada fue la hidrosililación de fenilacetileno con R₃SiH (R= Ph, Ph₂Me and PhMe₂) (ecuación 1). Las propiedades de textura fueron obtenidas por fisisorción de nitrógeno (Micrometric ASAP2000). Las muestras fueron desgasificadas a vacío por 2h a 200 °C.



Las reacciones de hidrosilación se efectuaron bajo atmósfera de nitrógeno. En el procedimiento general en un matraz de dos bocas unido a un condensador se adicionan 25 mg del catalizador soportado (0.15, 0.5 y 1.0 % para el caso de Pt, 1, 3 y 5% para Fe) adicionando cantidades equimolares del silano y posteriormente del acetileno. La mezcla de reacción se agitó a 65-70 °C a diferentes tiempos dependiendo del silano empleado. El seguimiento de la reacción se realizó por FTIR, observando la desaparición de la banda que corresponde a la frecuencia de vibración Si-H a 2100 cm⁻¹). La distribución de isómeros fue estimada por NMR de ¹H por integración de las señales de los protones vinílicos. La caracterización de los productos se realizó por RNM de ¹H, ¹³C y ²⁹Si en un espectrómetro Bruker Ascended 500 MHz empleando como disolvente CDCl₃ con 0.05 % de TMS.

3. Resultados y discusión

El catalizador Pt/SiO₂Al₂O₃ fue sintetizado y evaluado en la reacción modelo considerándolo como el referente para la evaluación primaria del catalizador de hierro. Las isotermas de adsorción-desorción (Figura 1) mostraron tanto en este sistema como en el de hierro ser del tipo IV (sólidos mesoporosos). Las Tablas 1 y 2 ilustran las propiedades de textura de los dos catalizadores impregnados.

Tabla 1. Propiedades de textura Pt/SiO₂Al₂O₃

Prueba	% Pt	S _{BET} (m ² /g)	V _P (cc/g)	D _P (Å)
1	0.15	289	0.98	13.9
2	0.5	322	1.02	13.7
3	1.0	302	0.98	13.8

Tabla 2. Propiedades de textura Fe/SiO₂Al₂O₃

Prueba	% Fe	S _{BET} (m ² /g)	V _P (cc/g)	D _P (Å)
1	1% Fe	432.7	0.619	55.2
2	3% Fe	401.5	0.565	54.1
3	5% Fe	391.6	0.511	50.0

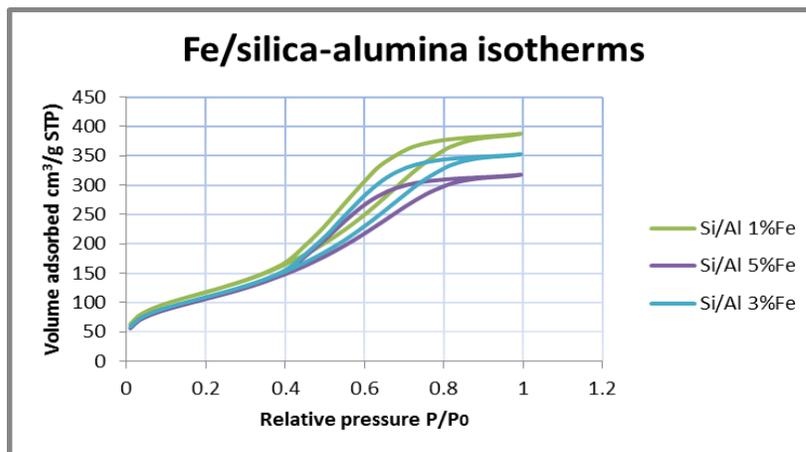


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores de Fe/SiO₂Al₂O₃

En las Tablas 3 y 4 se presentan datos ilustrativos de las reacciones de hidrosililación efectuadas con los dos sistemas catalíticos heterogéneos. Como se ha indicado, el seguimiento de la reacción se realizó mediante el seguimiento de la desaparición de la banda de alargamiento del enlace Si-H. En estos experimentos se mantuvo la misma temperatura y concentración de catalizador y reactantes. Los tiempos de reacción fueron en cierta medida dependientes del impedimento estérico del grupo sustituyente en el silano. En algunos casos se decidió solamente valorar los catalizadores empleando el silano menos voluminoso (PhMe₂SiH). El sistema con hierro muestra actividad aunque los tiempos de reacción son más largos que con el sistema de platino. Por otro lado, es importante citar que la distribución de isómeros es en esencia la misma para los dos catalizadores, los isómeros *trans* y *gem* en proporciones que dependen igualmente, del volumen del sustituyente.

Tabla 3. Resultados de reacciones de hidrosililación con Pt/SiO₂Al₂O₃

	catalizador	% Pt	R ₃ SiH	Tiempo h	% producto		
					<i>trans</i>	<i>gem</i>	<i>cis</i>
1	Pt/SiO ₂ Al ₂ O ₃	1.5	HSiMe ₂ Ph	3	70	30	---
2			HSiMePh ₂	12	40*	20*	---
3			HSiPh ₃ *	26	---	---	---
4	Pt/SiO ₂ Al ₂ O ₃	0.5	HSiMe ₂ Ph	3	70	30	---
5	Pt/SiO ₂ Al ₂ O ₃	1.0	HSiMe ₂ Ph	3	70	30	---
6			HSiMePh ₂	6	75	25	---
7			HSiPh ₃	24	45	55	---

Intentos preliminares de empleo del catalizador de hierro en otra reacción para observar si se mantenía la actividad fue positivo, limitándose a una reacción más, en función de las cantidades de reactivos empleadas. La caracterización de los productos se realizó mediante RNM de ¹H, ¹³C y ²⁹Si, coincidiendo con datos previos ya reportados en la literatura⁶. Respecto a la RNM de ¹H de por ejemplo la reacción de hidrosililación con PhMe₂SiH, se observan los dos dobletes entre 6.6 y 7 ppm, con una constante de acoplamiento de 19 Hz, que corresponde al isómero *trans* (6.6-7ppm) y al isómero *gem* (5.6-6ppm) con una constante de acoplamiento de 3 Hz. Debe señalarse que solamente se identificó el isómero *cis* para el caso de la reacción antes citada y ello fue mediante el empleo de la RNM de ²⁹Si (isómeros *trans*, *gem* y *cis* a -10, -8 y -14 ppm, respectivamente).

Tabla 4. Resultados de reacciones de hidrosililación con Fe/SiO₂Al₂O₃

	Catalizador	% Fe	R ₃ SiH	Tiempo h	% producto		
					<i>trans</i>	<i>gem</i>	<i>cis</i>
1	Fe/SiO ₂ Al ₂ O ₃	5	HSiMe ₂ Ph	24	70	30	---
2	Ciclo 1		HSiMe ₂ Ph	20	70	30	
3	Ciclo 2		HSiMe ₂ Ph	38	70	30	
4	Fe/SiO ₂ Al ₂ O ₃	3	HSiMe ₂ Ph	12	70	30	---
	Ciclo 1			13	70	30	
	Ciclo 2			27	70	30	
5	Fe/SiO ₂ Al ₂ O ₃	1	HSiMe ₂ Ph	15	70	30	---
6	Ciclo 1		HSiMe ₂ Ph	17	70	30	

Intentos preliminares de empleo del catalizador de hierro en otros ciclos catalíticos fueron positivos, limitándose a un ciclo más, en función de las cantidades de reactivos empleadas. La caracterización de los productos se realizó mediante RNM de ¹H, ¹³C y ²⁹Si, coincidiendo con datos previos ya reportados en la literatura⁶. Respecto a la RNM de ¹H de por ejemplo la reacción de hidrosililación con PhMe₂SiH, se observan los dos dobletes entre 6.6 y 7 ppm, con una constante de acoplamiento de 19 Hz, que corresponde al isómero *trans* (6.6-7ppm) y al isómero *gem* (5.6-6ppm) con una constante de acoplamiento de 3 Hz. Debe señalarse que solamente se identificó el isómero *cis* para el caso de la reacción antes citada y ello fue mediante el empleo de la RNM de ²⁹Si (isómeros *trans*, *gem* y *cis* a -10, -8 y -14 ppm, respectivamente).

4. Conclusiones

Los sistemas catalíticos heterogéneos Pt/SiO₂Al₂O₃ y Fe/SiO₂.Al₂O₃ fueron sintetizados y evaluados en la reacción modelo de hidrosililación del fenilacetileno con diferentes silanos. Los resultados indican que los catalizadores son activos y que la distribución de productos es similar aunque los tiempos de reacción son mayores para el sistema con hierro. Si bien los resultados son alentadores, es importante verificar los procedimientos de impregnación con el fin de descartar efectos del soporte, esto en virtud de los resultados generados a distintos tiempos de reacción. Las pruebas iniciales de reciclaje del catalizador tienden a ilustrar que a concentraciones de hierro de 1% el catalizador es aún activo. La extensión a otras reacciones de hidrosililación, como lo es la hidrosililación de alquenos se encuentra dentro de las etapas de continuación de esta investigación.

5. Agradecimientos

Se agradece el apoyo de la Dirección de Investigación y Posgrado, Universidad de Guanajuato proyecto 020/2012.

6. Referencias

- [1] Vallejo-Montesinos, J, Villegas, A., Jacobo-Azuara, A., Martínez, JM, Ramírez, E. and Cervantes, J. . *J. of Inorganic and organometallic polymers* (2012), 22, 1332-1340
- [2]. Vallejo-Montesinos, J., Villegas, A., Jacobo-Azuara, A., Martínez, JM, Ramírez-Oliva, E., Romero-Izquierdo, A., and Cervantes, J. *Applied Organometallic Chemistry* (2012), 26, 362-368
- [3] Marciniak B.; Gulinski J.; Urbaniak W. in *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Marciniak B., Ed., Pergamon; **2002**.
- [4] Marciniak, B.; Kownacka, A.; Kownacki, I.; Hoffmann, M.; Taylor, R. *J. Organomet. Chem.* (2015, accepted for publication).
- [5] Trovitch, R.J. *Abstracts, 46th Silicon Symposium, UC-Davis*. Junio 21-24, 2015.
- [6] Jiménez, R.; López, J. M.; Cervantes, J. *Can. J. Chem.* **2000**, 78, 1491
- [7] Jiménez, R.; Martínez-Rosales, J. M.; Cervantes, J. *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 1370.
- [8] Ramírez-Oliva, E., Hernández, D., Martínez-Rosales, J.M., Aguilar-Elguezabal, A., Herrera-Pérez, G., and Cervantes, J. *ARKIVOC*, **2006**, V, 126-136.
- [9] Peñaflor, T. *Tesis de Licenciatura en QFB*. Universidad de Guanajuato (2014).

Caracterización del fosfato de cobre a través del análisis: infrarrojo, termogravimétrico, microscopia electrónica y de rayos X

Fernández Sánchez, Lilia¹; Gutiérrez Arzaluz, Mirella¹

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química Aplicada. Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, C. P 02200, México, D. F.

E-mail: lfs@correo.azc.uam.mx

Resumen

El precipitado de fosfato de cobre obtenido por los alumnos del laboratorio de química en la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo, microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X de polvos. A través del análisis termogravimétrico se determinó la pérdida de 3 moléculas de agua en el rango de temperaturas de 23°C a 363.19°C y en el espectro infrarrojo se observan señales de agua en la estructura del sólido en: la banda fuerte y ancha de modo de vibraciones de tensión en 3347 cm⁻¹ (agua en la red cristalina) y en el modo de deformación de los enlaces del agua en 1630 cm⁻¹ (agua estructural). La difracción de rayos X de polvos sugiere una simetría del cristal, centrosimétrica en un sistema cristalino ortorrómbico, se pretende estimar el tamaño de los cristales empleados aplicando la ecuación de Scherrer. Se concluye que el fosfato de cobre (II) se encuentra tri-hidratado Cu₃(PO₄)₂·3H₂O. El conocimiento de la estructura del fosfato de cobre permite realizar cálculos estequiométricos más exactos en el análisis gravimétrico de cobre en un analito.

1. Introducción

Los compuestos de cobre (II) muestran estructuras cristalinas con diversos ligandos y/o agua en su estructura que les da el color [1] como el sulfato de cobre pentahidratado CuSO₄·5H₂O azul Figura 1 [2.3]

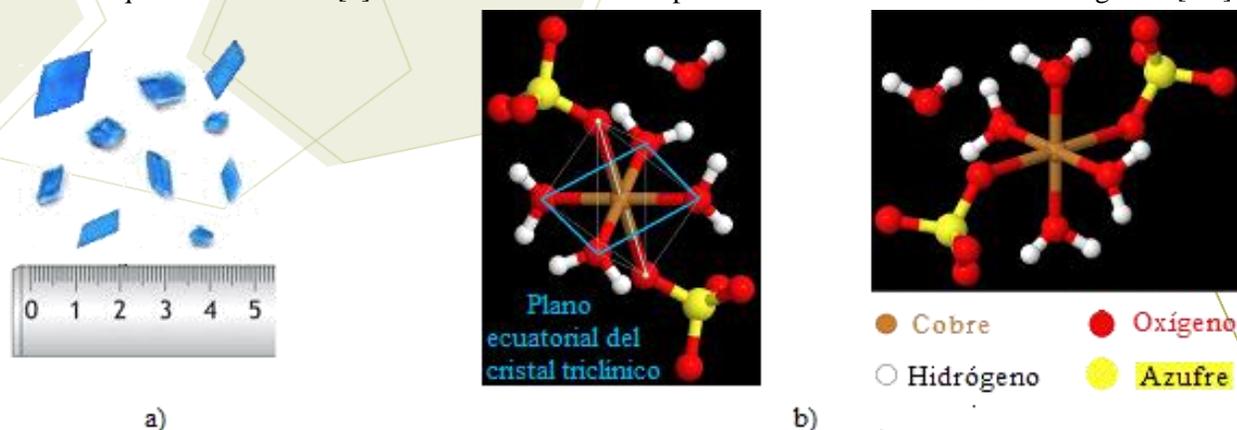


Figura 1. Estructura cristalina del CuSO₄·5H₂O. a) Cristal macroscópico. b) 4 H₂O coordinadas al Cu y una libre

En la Figura 2 se puede observar los enlaces establecidos tridimensionalmente entre todos los átomos de una porción del cristal. Es posible encontrar un patrón de construcción tridimensional en esta estructura que cristaliza en el sistema triclínico.

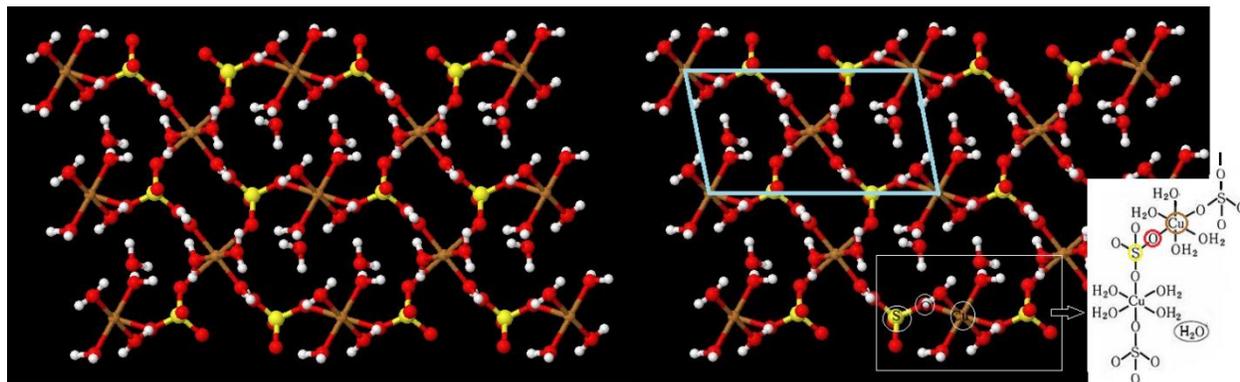


Figura 2 estructura cristalina del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

La Figura 3 muestra el sistema cristalino triclínico y la celda unidad del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que posee las tres aristas de distinta longitud ($a \neq b \neq c$) y los ángulos diferentes entre sí ($\alpha \neq \beta \neq \gamma$) [4], en el cual el cobre ocupa todos los vértices, centros de las caras alternos y centros de las aristas alternos; y el azufre ocupa los huecos pseudotetraédricos alternos, como puede observarse en la representación de su celda unitaria.

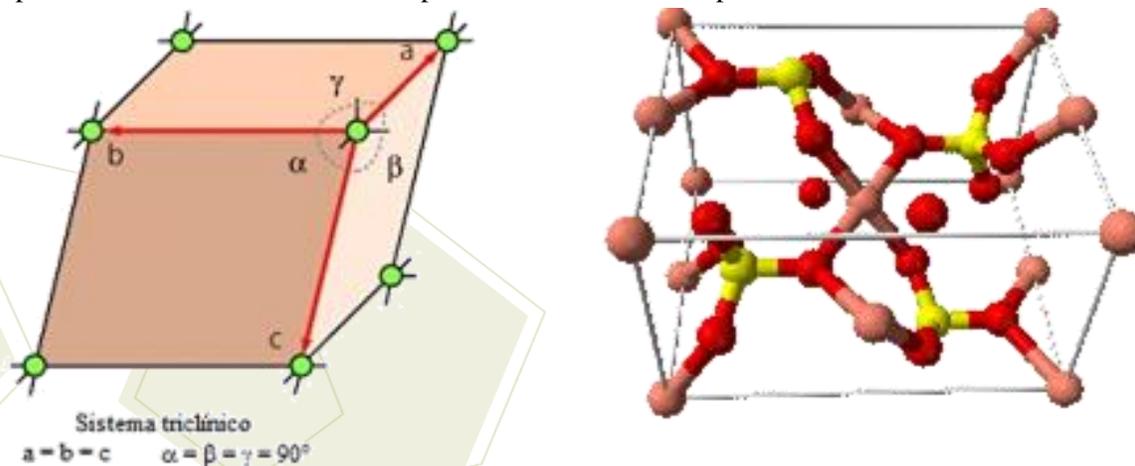


Figura 3. a) Sistema cristalino triclínico al que corresponde el $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y b) Celda unitaria

Otros compuestos de cobre también presentan estructuras cristalinas coloridas por sus ligandos coordinados al cobre el ión central y en las micrografías electrónicas de barrido SEM. La tabla 1 muestran nanoestructuras caprichosas como nanoflores, microsferulitos, agregados framboidales y nanoláminas [5] como la atacamita de color verde $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ y la cornetita de color azul $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$.

Tabla 1. Formas caprichosas de las nanopartículas de compuestos de cobre (II)

Fórmula	Imagen	Morfología de las Nps	Parámetro(s) de control
$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_2$ ATACAMITA 	 	Microesferulito formado por cristales poliédricos	pH = 7
$\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_2$ CORNETTA 	 	<p>Microesferulitos integrados por placas cuadrangulares dispuestas radialmente</p> <p>Detalle de microesferulitos integrados por placas cuadrangulares dispuestas radialmente</p>	pH = 5.5
CORNETTA $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_2$		Agregado framboidal	pH = 8.5

La estructura cristalina de fosfatos de metales de transición o alcalinos muestran estructuras ortorrómbicas o triclínicas como lo indican los datos de difracción de RX (Figura 4).

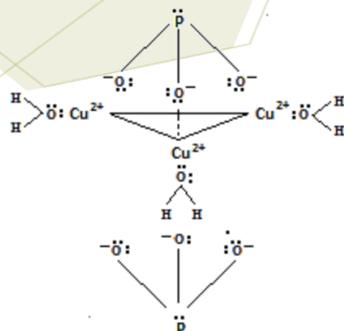


Figura 4. $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ posible estructura centrosimétrica, ortorrómbica (bipirámide trigonal).

2. Sección experimental

El fosfato de cobre se obtuvo de la reacción entre el sulfato de cobre y fosfato de sodio se lavó y secó el producto precipitado de color azul, se obtuvo un espectro IR (Figura 5), un análisis termogravimétrico (TGA) (Figura 6), Rayos X RX (Figura 7) y se obtuvieron las micrografías de barrido MEB Figura 8. El equipo usado en la espectroscopia IR fue un Espectrómetro Alpha FT-IR. El análisis termogravimétrico fue realizado en el laboratorio de materiales de la UAMA con un equipo TGA con detector DTG60. Los Rayos X se realizaron en la Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación USAI de la Universidad autónoma metropolitana UNAM y las micrografías de barrido electrónico en los laboratorios de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco UAMA, División de CBI, Área de Química Aplicada.

3. Resultados y discusión

La Figura 5 muestra el espectro IR del $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. En la región de $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aparecen bandas de los estiramientos (vibraciones de tensión) de la molécula de H_2O . Entre $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ se ve una banda en 1630 cm^{-1} asignada a los modos de deformación (flexión) del H_2O . En la región de $670\text{-}653\text{ cm}^{-1}$ se ven bandas asociadas a los modos vibracionales del H_2O . En la región de $1200\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ aparecen bandas correspondientes a los estiramientos (vibraciones de tensión) y deformación del PO_4 Tabla 2 [6].

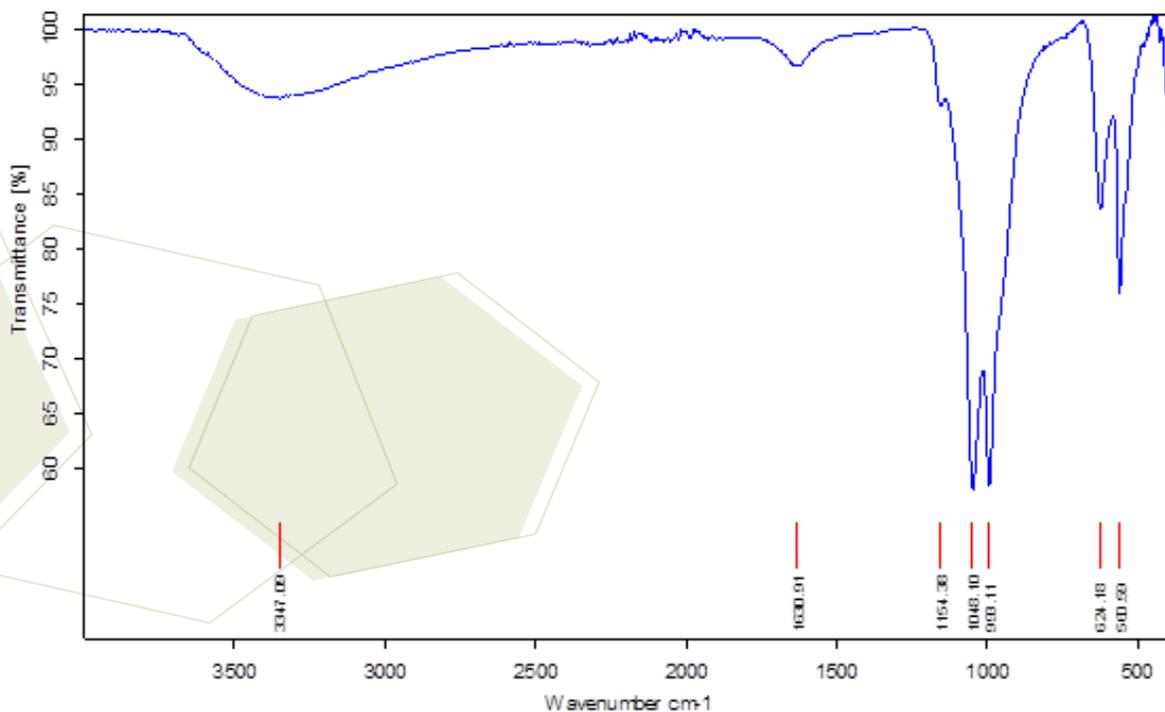


Figura 5. Espectro IR del fosfato de cobre

Tabla 2. Asignación de las bandas de IR (cm^{-1}) del $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$

Asignación		Bandas del $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.		
$\nu_{\text{st}}(\text{H-O-H})$	Banda fuerte y ancha. Modo de vibraciones de tensión	3347.09 cm^{-1} (f)		
$\delta(\text{H-O-H})$	Modo de deformación de los enlaces del agua	1630.91 cm^{-1} (d)		
$\nu_{\text{st}}(\text{PO}_4)_{\text{as}}$	Modos de vibración de tensión asimétrica	1154.3 (d)	1048.1 (f)	993(f)
$\nu_{\text{st}}(\text{PO}_4)_{\text{s}}$	Modo de vibración de tensión simétrica	685 (d)		
$\delta(\text{PO}_4)_{\text{as}}$	Modos de vibraciones de deformación asimétrica	624 (m)	580 (m)	560 (d)

Las intensidades de las bandas se denotan como f (fuerte), m (media) y d (débil).

El análisis termogravimétrico de la curva de descomposición térmica de una muestra (1.85 mg) de fosfato de cobre se muestra en la Figura 6. Se ha obtenido mediante calentamiento a $20^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de N_2 Figura 7. En el intervalo de temperaturas comprendido entre la ambiente y 363.19°C con 1.66 mg de masa residual, muestra una disminución de masa de aproximadamente el 10.27% que puede ser asignada a la pérdida de 3 moléculas de agua presentes en el compuesto, en buen acuerdo con la disminución de masa teórica de 12.4%

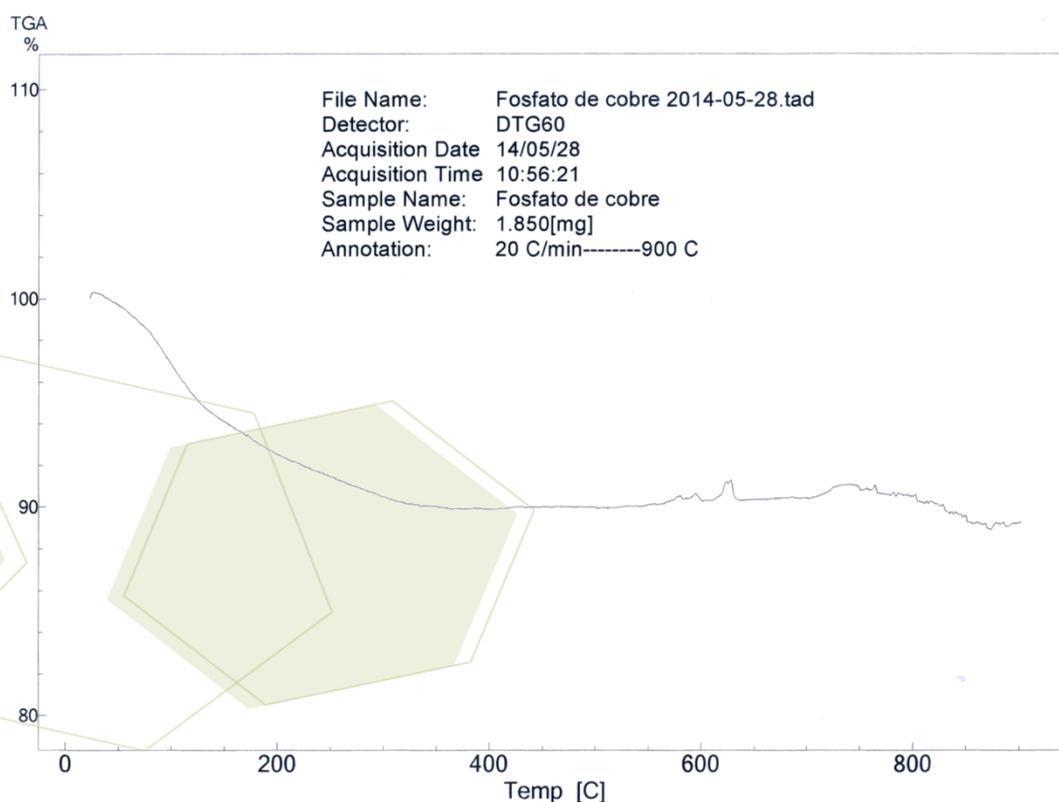


Figura 6. Análisis termogravimétrico del fosfato de cobre

File Name: C:\TADData\Fosfato de cobre

[File Information]		Cell: Platinum	
File Name: Fosfato de cobre 2014-05-28.tad		Sample Weight: 1.850[mg]	Molecular Weight: 0.00
Sample Name: Fosfato de cobre		[Data]	
Acquisition Date 14/05/28		Temp	Temp
Acquisition Time 10:56:21		C	C
Detector: DTG60		DTA	TGA
Serial No: 170623800063		23.03	23.54
Operator: Georgina Flores		363.19	359.46
Atmosphere: Nitrogen		901.14	913.94
Flow Rate: 50[ml/min]			
Annotation: 20 C/min-----900 C			

Figura 7. Datos TG de la muestra de fosfato de cobre. Masa 1.85 mg, temperatura inicial 23°C, temperatura final 901.14°C.

Las Figuras 8 y 9 muestran el difractograma de rayos X de polvos que muestra la estructura cristalina del $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e imágenes en las micrografías electrónicas de barrido de nanoflores y un nanoperro.

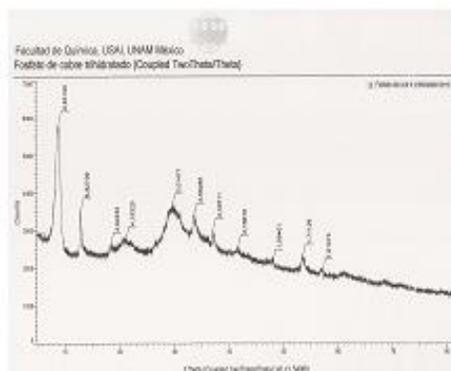


Figura 8. Difractograma de RX muestra un sistema cristalino ortorrómbico centrosimétrico.

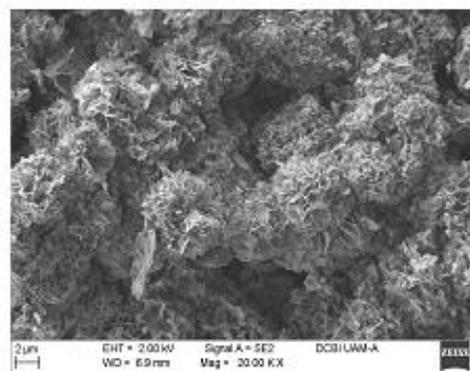


Figura 9. Micrografía del $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mostrando nanoflores, nanolechugas y un nanoperro.

4. Conclusiones

El precipitado de $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ obtenido por los alumnos en el laboratorio se analizó por espectroscopia IR, TGA, RX y MEB encontrándose que contiene 3 moléculas de agua en su fórmula molecular. Estos resultados justifican modificar la masa molar del precipitado en los cálculos gravimétricos. El conocimiento de la microestructura del $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ revela un sistema cristalino e imágenes caprichosas de las nanopartículas que toman patrones encontrados en la naturaleza.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Difracción de Rayos X y al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A por los análisis realizados.

6. Referencias

- [1] Brown, T. L., LeMay Jr. H. E., Bursten, B. E., Burdge, J. R. **2004**. *Química. La ciencia central*, Pearson Educación, 9ª Ed., México, 968–976.
- [2] Oriana D'Alessandro, O., Curia, M. V., Briand, L. E. *Formación Universitaria*, **2009**, 2(1), 3-6.
- [3] García, B. D. *Dimetilsulfuro*, **2013**,
- [4] Chang, R. **1999**. *Química*, McGraw-Hill ed., 6ta. Edición, México, 428-441.
- [5] López-Acevedo, M. V., Fernández-Trejo, L. A. Cristalización de fosfatos de cobre en gel de sílice. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. Sec. Geol.*, **2010**, 104, 5-13.
- [6] Nakamoto K. **1997**. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds and Coordination Compounds*. John Willey & Sons 5th ed. New York.

Síntesis y caracterización de películas delgadas de ZnS dopadas con Mn utilizando diferentes complejantes por el método DBQ

Alvarez Coronado, Elsa Guadalupe; González López, Luis Alfredo

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México

e-mail: elsa.alvarez@cinvestav.edu.mx

Resumen

Se obtuvieron películas delgadas de ZnS dopadas con Mn sobre sustratos de vidrio usando el método de deposición por baño químico. Para la deposición se utilizó acetato de zinc como fuente de zinc, acetato de manganeso como fuente de manganeso, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido nitriloacético (NTA) como agentes complejantes y tioacetamida como precursor de azufre. Se varió el tipo de complejante con la finalidad de observar los efectos en la morfología, propiedades ópticas y eléctricas de las películas resultantes. El análisis morfológico mostró que todas las películas presentan agregados esféricos. Sin embargo, el mecanismo de crecimiento está influenciado por el tipo de complejante utilizado. Al emplear NTA se obtienen agregados más grandes que cuando se utiliza EDTA. Por último se comprueba que el efecto de tipo de complejante (EDTA y NTA) ejerce su función principalmente al controlar el suministro de iones metálicos, de tal manera que al utilizar EDTA se obtiene una mayor adición de Mn en las películas de ZnS. Como consecuencia de la adición de Mn se presentaron cambios en las propiedades ópticas, las cuales se reflejaron en una reducción de la energía de banda prohibida; esto también produjo un aumento en la resistencia eléctrica de las películas.

1. Introducción

El ZnS es un semiconductor importante, debido a su alta transmitancia óptica, alto índice de refracción y amplia energía de banda prohibida (3.6 a 3.9 eV) [1-5]. Por estas características, el ZnS es ampliamente utilizado en celdas solares, dispositivos optoelectrónicos y electroluminiscentes [2,4-6]. En años recientes, la modificación del ZnS se ha convertido en un tema de investigación de gran interés. El ZnS puede ser dopado con elementos que operan como centros luminiscentes ópticamente activos, lo cual, a su vez modifica la microestructura, propiedades y aplicaciones de estas películas [4].

Uno de los elementos dopantes de interés es el Mn, debido a sus propiedades luminiscentes. El ZnS:Mn ha sido considerado el material electroluminiscente más efectivo para películas delgadas en dispositivos optoelectrónicos [2]. Para la obtención de películas delgadas de ZnS sin dopar y dopadas se puede emplear el método de deposición por baño químico (DBQ) [3,7-9]. Este método ofrece la posibilidad de depositar películas delgadas a baja temperatura en condiciones atmosféricas, a un bajo costo de fabricación y alta

reproducibilidad a gran escala. Para la deposición de películas delgadas de ZnS:Mn por DBQ, se requiere de complejantes que retengan los iones metálicos durante el proceso de reacción y posteriormente formar una película delgada homogénea [10]. Existen diversos estudios donde se ha empleado hidracina y amoníaco en un medio alcalino como agentes complejantes [11,12]; estos complejantes generan beneficios como lo es: un mayor crecimiento en la película depositada sobre el sustrato y buena adhesión (vidrio-película delgada) [13]. Sin embargo, existen diversos inconvenientes al utilizar este tipo de complejos ya que son altamente volátiles, tóxicos y cancerígenos. Por lo tanto, se han hecho esfuerzos considerables para reemplazar estos complejantes por otros que no sean tóxicos tales como EDTA- Na_2 (ácido etilendiaminotetracético disódico) [12]. El EDTA tiene la capacidad de retener a los iones de Mn y Zn, teniendo una constante de formación (K_f) para el Mn de 13.89 y para el Zn de 16.5. Otro agente complejante es el NTA (ácido nitriloacético), teniendo valores de K_f para el Mn de 7.46 y para el Zn de 10.45 [14]. No hay informes de una comparación directa de las propiedades de este tipo de películas delgadas. Por lo tanto, el objetivo principal de este trabajo es mejorar el crecimiento de las películas y comparar el efecto de los diferentes agentes complejantes en la composición, morfología, propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas obtenidas.

2. Sección experimental

La deposición de las películas de ZnS y ZnS:Mn fué realizada sobre sustratos de vidrio, los cuales fueron sometidos a un proceso previo de lavado. Para el proceso de DBQ, se prepararon soluciones de $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$ con una concentración constante de 0.1 M. La relación de mezcla en solución Zn:Mn fue de 0.9:0.05 y 0.9:0.1. A las soluciones previas se les adicionó el complejante (0.1 M, de EDTA ó NTA). Por último se adicionó tioacetamida 0.1 M y agua desionizada para completar un volumen total de 40 ml. Para la deposición de las películas se sumergieron los sustratos dentro del baño de reacción con una temperatura de 80 °C. Después de 3 horas de reacción, los sustratos se retiraron del baño de reacción, se enjuagaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente.

A las películas obtenidas se les realizó un análisis de su morfología superficial mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) el cual cuenta con un detector para espectroscopia por dispersión (EDS) que permite estimar el contenido elemental de la película delgada.

La transmitancia óptica de las películas delgadas se determinó con un espectrofotómetro UV-Vis que opera en un rango de longitudes de onda desde 250 hasta 800 nm. A partir de los valores de transmitancia óptica de las películas, se determinó el coeficiente de absorción y posteriormente se estimó el valor de la energía de banda prohibida (E_g). La resistividad de las películas delgadas, se calculó a partir del método de cuatro puntas.

3. Resultados y discusión

La inspección de la morfología se llevó a cabo sobre la superficie de las películas delgadas de ZnS y ZnS dopadas con Manganeso, cuyas micrografías se presentan en la Figura 1, donde se observa que éstas presentan una distribución de agregados esféricos. Nótese en la Figura 1(a) y 1(b) que las películas de ZnS usando como complejante NTA y EDTA, respectivamente; no presentan un cambio morfológico

significativo; sin embargo el tamaño de agregados crece de 179 nm con EDTA a 340 nm utilizando el acomplejante NTA. Este efecto ocurre también para las películas dopadas con Manganeso. De acuerdo con la Tabla 1, obsérvese que la relación Zn/Mn disminuye al utilizar NTA como acomplejante. Esto se atribuye a que existe un efecto importante en el tipo de acomplejante ya que la función principal es el control de suministros de iones metálicos, en este caso el complejo Mn-EDTA es más estable que el Mn-NTA debido a esto el acomplejante EDTA retiene más iones metálicos; esto se ve reflejado en el contenido de porcentaje atómico ya que al usar NTA la reacción ocurre a mayor velocidad, por lo que no se logra adicionar mayor cantidad de Mn. Por otro lado, al usar EDTA la reacción ocurre a una menor velocidad, provocando que se incorporen mejor los iones de Mn al sustrato. De tal manera que al utilizar EDTA, la película presenta un mayor contenido de Mn cuando se emplea 10 % de precursor de Mn en solución (véase Tabla 1).

Tabla 1. Cuantificación del porcentaje atómico de las películas ZnS, ZnS dopado con manganeso 5 y 10%. Efecto del tipo de acomplejante.

Películas delgadas	NTA			EDTA		
	Zn	S	Mn	Zn	S	Mn
ZnS	58.4	41.6	-----	56.8	43.2	-----
5 %	52	46	2	52	46	2
10 %	54	43	3	53	40	7

Otro efecto notable es la reducción de la transmitancia óptica al usar NTA como acomplejante (ver recuadro interior de la Figura 2 (a)), esto se puede atribuir a que la reacción es muy rápida y existe mayor probabilidad de formar hidróxidos metálicos haciendo que la película sea opaca. Por otro lado, al usar EDTA las películas obtenidas presentan una transmitancia mayor, excepto por la película dopada con 10 % de Mn, ésta presenta una transmitancia inferior a las demás películas, atribuido a que tiene un mayor contenido de Mn. Así mismo, se observa que los valores de energía de banda prohibida al utilizar el acomplejante EDTA disminuyen comparándolo con el acomplejante de NTA como se observa en la Tabla 2; esto se le atribuye a que las películas con EDTA retienen más porcentaje atómico de manganeso. El efecto en la disminución de la relación Zn/Mn también afecta la resistividad de las películas. Específicamente la resistividad disminuyó de 9.03×10^{-8} a $1.61 \times 10^{-8} \Omega/\square$ y de 7.04×10^{-8} a $3.02 \times 10^{-7} \Omega/\square$ para NTA y EDTA respectivamente.

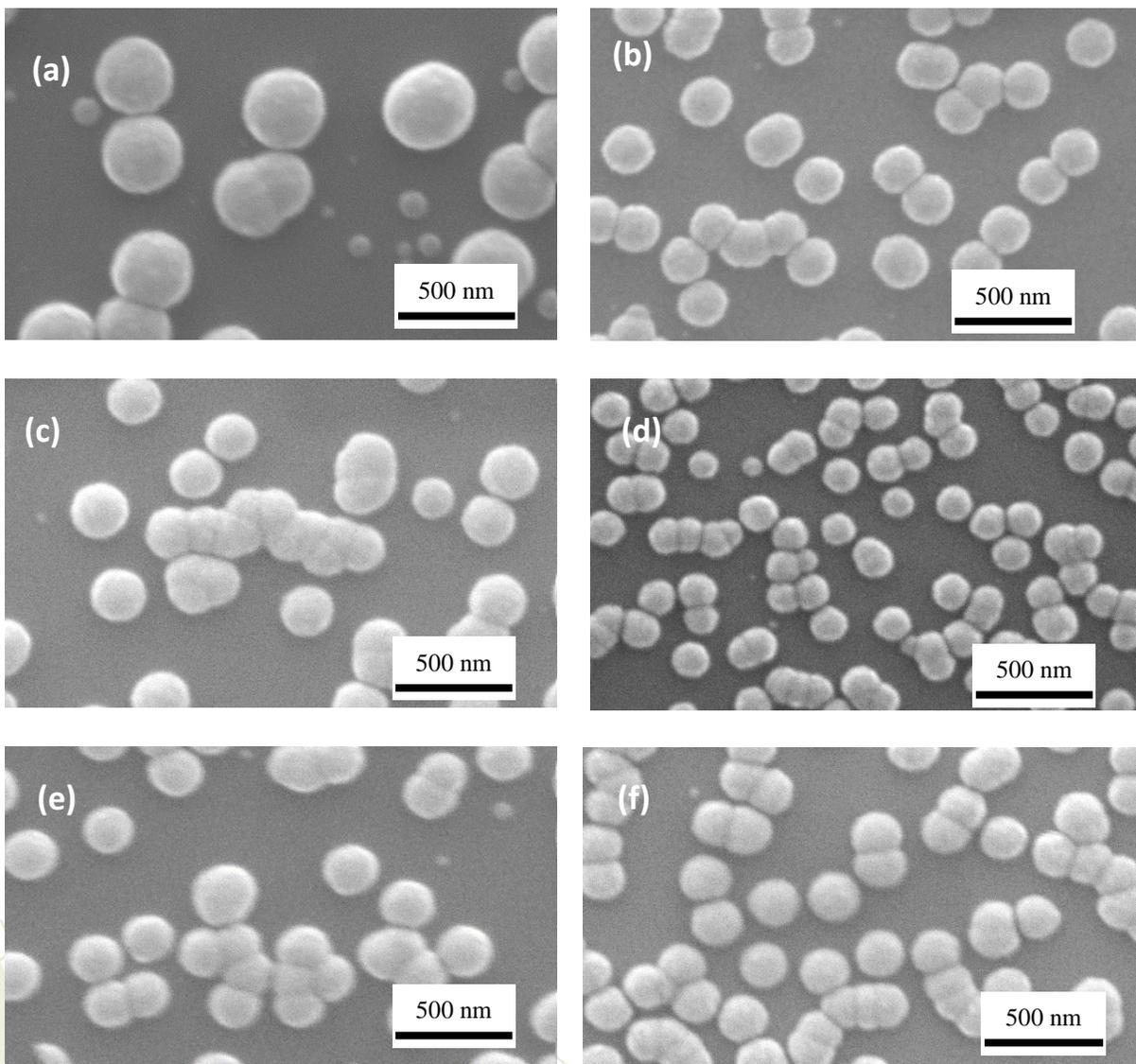


Figura 1. Micrografías de películas delgadas (a) ZnS-NTA; (b) ZnS-EDTA; (c) ZnS dopado con 5% Mn- NTA; (d) ZnS dopado con 5 % Mn-EDTA; (e) ZnS dopado con 10 % Mn-NTA y (f) ZnS dopado con 10 % Mn-EDTA.

Tabla 2. Resultados obtenidos de las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas obtenidas.

Películas delgadas	NTA			EDTA		
	T (%)	Eg (eV)	Resistencia (Ω/\square)	T (%)	Eg (eV)	Resistencia (Ω/\square)
ZnS	75.40	3.83	9.03×10^8	80.07	3.78	7.04×10^8
5 % Mn	76.39	3.79	1.73×10^8	79.54	3.74	4.28×10^7
10 % Mn	74.81	3.78	1.61×10^8	69.33	3.66	3.02×10^7

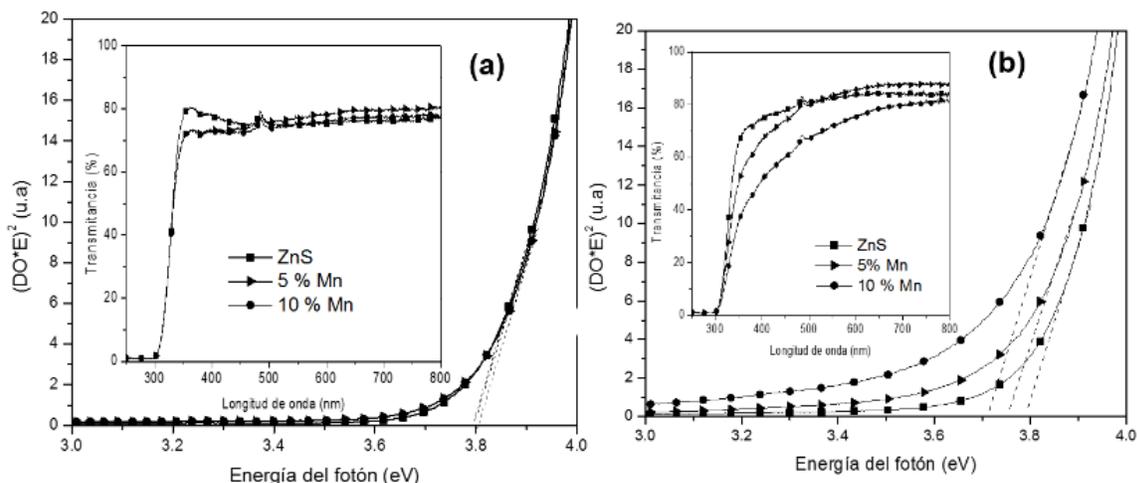


Figura 2. Gráfico para determinar el ancho de banda prohibida; (recuadro interior) Espectro de transmitancia óptica, (a) Películas delgadas usando como complejo NTA y (b) Películas delgadas usando como complejo EDTA.

4. Conclusiones

La deposición de películas delgadas de ZnS y ZnS:Mn fue posible mediante el método de baño químico. Se observó la influencia del tipo de acomplejante, produciendo un cambio en el porcentaje atómico del contenido de Manganese en las películas obtenidas. Por lo tanto, éstas fueron afectadas en sus propiedades ópticas. Específicamente, la transmitancia óptica disminuyó al utilizar NTA. La película que obtuvo una menor energía de banda prohibida fue la de ZnS:Mn de 10 % de precursor de Mn con un valor de 3.66 eV usando EDTA como acomplejante. Así mismo hubo una disminución de la resistencia eléctrica al ser dopadas con Mn de 7.04×10^8 a $4.28 \times 10^7 \Omega/\square$. También se concluye que el EDTA y NTA funcionan como agentes acomplejantes para obtener películas delgadas de ZnS y ZnS:Mn. Por lo tanto es posible sintonizar tanto sus propiedades ópticas como eléctricas para ser utilizados en dispositivos optoelectrónicos.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por CONACYT con la beca doctoral No. 253699 y con el proyecto No. CB-2009-01-134572.

6. Referencias

- [1] Kumar R., Baghel R., Chandra V., Chandra B., Superlattices and Microstructures, **2015**, 84, 132–143.
- [2] Krsmanović R.M., Jovanović D.J., Antić Ž., Bártová B., Milivojević D., Dramićanin M.D., Brik M.G., Journal of Luminescence, **2014**, 146, 133–140.
- [3] Muthukumar S., Ashokkumar M., Materials Letters, **2013**, 93, 223–225.
- [4] Pan Q., Yang D., Zhao Y., Ma Z., Dong G., Qiu J., Journal of Alloys and Compounds, **2013**, 579, 300–304.
- [5] Murugadoss G., Journal of Luminescence, **2012**, 132, 2043–2048.
- [6] Kripal R., Gupta A. Mishra S., Srivastava R., Pandey A., Prakash S., Spectrochimica Acta Part A, **2010**, 76, 523–530.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

- [7] Stefan M., Popovici E., Pana O., Indrea E., Journal of Alloys and Compounds, **2013**, 548, 166–172.
- [8] WookShin S., Kang S., Ho J., Moholkar A., Moon J., Yong J., Hyeok J., Solar Energy Materials & Solar Cells, **2011**, 95, 856–863.
- [9] Hodes G. **2002**, *Chemical solution deposition of semiconductor films*. Marcel Dekker Inc. New York.
- [10] Liu J., Wei A., Zhao Y. Journal of Alloys and Compounds, **2014**, 588, 228–234.
- [11] Wook S., Agawane G.L, Gil M., Moholkar A.V., Moon J., Hyeok J., Yong J. Journal of Alloys and Compounds, **2012**, 526, 25– 30.
- [12] Ubale A., Sakhare Y.S., Bombatkar S.M. Materials Research Bulletin, **2013**, 48, 3564–3571.
- [13] Vidal J., Vigil O., López N., Zelaya O. Materials Chemistry and Physics, **1999**, 61, 139-142.
- [14] <http://www.nist.gov/srd/nist46.cfm>



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Efecto del uso de Na₂EDTA como agente acomplejante en el depósito y obtención de películas delgadas de Zn_{1-x}Cd_xS

Carreón Moncada, Iyali; Ramírez Ceja, David; González López, Luis Alfredo

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México

e-mail: iyalicm@gmail.com

Resumen

En las últimas décadas, las películas delgadas de ZnS dopadas con elementos metálicos han sido ampliamente estudiadas debido al importante rol que han desempeñado en la tecnología fotovoltaica y optoelectrónica. El depósito por baño químico (DBQ) es una de las técnicas más usadas para la obtención de este tipo de compuestos. La mayoría de los depósitos vía DBQ emplean soluciones precursoras de reacción alcalinas; sin embargo, esto favorece la formación de Zn(OH)₂ y ZnO, en lugar de obtener ZnS. Para evitar la formación de estos compuestos indeseables, es preferible emplear soluciones ácidas y en ocasiones utilizar un agente acomplejante que sea capaz de retener los iones metálicos en solución hasta que existan iones S²⁻ disponibles para la obtención del sulfuro metálico. En el presente trabajo, se prepararon dos diferentes tipos de películas delgadas de ZnS dopadas con Cd sobre sustratos de vidrio sodo-cálcico, las cuales se crecieron en una solución ligeramente ácida empleando la técnica de DBQ. Para la preparación del primer tipo de películas se utilizó un baño con Zn(CH₃COO)₂ (acetato de zinc) como fuente de iones Zn²⁺, Cd(CH₃COO)₂ (acetato de cadmio) como fuente de iones Cd²⁺ y C₂H₅N₃S (tioacetamida) como fuente de iones S²⁻. Para la obtención del segundo tipo de películas se empleó un baño con las mismas fuentes de iones Zn²⁺, Cd²⁺ y S²⁻, en el que adicionalmente se utilizó la sal disódica del ácido diamintetraacético (Na₂EDTA) como agente acomplejante. Las películas preparadas resultaron de añadir proporciones de Cd en solución iguales a 0, 0.025, 0.050 y 0.075. Se estudiaron y compararon los efectos de utilizar Na₂EDTA, sobre la morfología superficial, contenido elemental y en las propiedades ópticas de cada una de las películas depositadas. Los resultados más sobresalientes fueron la reducción de la transmitancia óptica, así como el incremento de la energía de banda prohibida al usar Na₂EDTA.

1. Introducción

El ZnS es un calcogenuro metálico ampliamente estudiado para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, electroluminiscentes, dispositivos fotovoltaicos como las celdas solares, entre otros [1]. Sin embargo, para poder emplear el ZnS como parte de una celda solar, generalmente es necesario incorporar en la matriz de ZnS un metal que le proporcione a la película resultante las características y propiedades adecuadas, por ejemplo una mayor conductividad, cristalinidad o uniformidad en el depósito; lo anterior con el propósito de lograr una correcta unión entre las películas adyacentes que forman una celda solar. El Cd, es un metal que ha sido utilizado desde décadas atrás para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos, al emplearlo como metal dopante es posible proveer a las películas de ZnS las características antes mencionadas, así como promover la formación de partículas uniformes que compongan una película altamente homogénea y densa [2]. Una de las técnicas más eficientes y económicas para el depósito de películas delgadas de ZnCdS es el depósito por baño químico (DBQ). En esta técnica, el calcogenuro metálico se deposita en forma de película sobre sustratos inmersos en una solución diluida que contiene los

iones Zn^{2+} , Cd^{2+} , S^{2-} , OH^- y un agente acomplejante, los cuales mediante reacciones iónicas, de complejación y precipitación forman el $ZnCdS$.

El Na_2EDTA es una sal ampliamente estudiada y utilizada para separar metales pesados de suelos y del agua potable, se emplea también para suministrar nutrientes a plantas y para tratar el envenenamiento en seres humanos y animales [3,4]. Sin embargo, además de sus usos médicos y foliares, en los últimos años ha sido empleado como agente acomplejante en el DBQ, debido a la gran afinidad que tiene por la gran mayoría de los metales. Esto ha permitido prescindir de acomplejantes tóxicos como el amoníaco o el hidrato de hidracina [5,6], haciendo el proceso menos tóxico para el ambiente y las personas que lo llevan a cabo. Esta sal, posee 4 constantes de disociación dadas por los 4 grupos carboxilatos presentes en la molécula, además posee 2 átomos de nitrógeno con pares de electrones libres que son capaces de formar enlaces parciales con los iones metálicos, por lo tanto, el Na_2EDTA se comporta como un acomplejante hexadentado. Su capacidad de acomplejar iones metálicos se extiende en casi toda la escala de pH (0-10) [7]. Esto lo hace un acomplejante ideal para los iones Zn^{2+} y Cd^{2+} . En el presente trabajo se estudió el efecto de la adición de Na_2EDTA en películas delgadas de $ZnCdS$, obtenidas mediante la técnica de DBQ en un medio ligeramente ácido, lo que permitió prescindir de una fuente externa de iones OH^- , los cuales son necesarios en depósitos a pH alcalino, por lo que de esta manera se evita en gran manera la formación de $Zn(OH)_2$ y ZnO .

2. Sección experimental

Utilizando la técnica de DBQ se prepararon dos tipos de películas delgadas de $Zn_{1-x}Cd_xS$ con bajo contenido de cadmio sobre sustratos de vidrio sodo-calcico, para el primer tipo (F1) de películas se emplearon soluciones de $Zn(CHCOO)_2$ 0.1M y $Cd(CHOO)_2$ 0.1M como precursores metálicos, C_2H_5NS 1M como fuente de iones S^{2-} . Para el segundo tipo de películas delgadas (F2) se emplearon las mismas fuentes de iones Zn^{2+} , Cd^{2+} y S^{2-} , en el que adicionalmente se utilizó Na_2EDTA 0.5M ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2$) como agente acomplejante. De esta manera se obtuvieron películas delgadas homogéneas y uniformes. Ambos depósitos se llevaron a cabo a 80 °C y 40 minutos de depósito, en una solución ligeramente ácida, con proporciones de precursores metálicos en solución iguales a $X=0.025, 0.050, 0.075$, donde $X=Cd(CHOO)_2/[Cd(CHOO)_2+Zn(CHOO)_2]$. Bajo estas condiciones fue posible investigar los efectos del Na_2EDTA sobre las propiedades de las películas delgadas depositadas. La caracterización morfológica se realizó empleando un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB); el análisis cualitativo se llevó a cabo usando la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva por rayos X (EDAX); la técnica de espectroscopia Uv-Vis se utilizó para determinar la transmitancia óptica y la energía de banda prohibida.

3. Resultados y discusión

Las películas de ZnS obtenidas mediante DBQ, empleando la formulación F1, se conforman de partículas y grandes agregados semiesféricos de aproximadamente 1 μm de tamaño. Este tipo de partículas y agregados son característicos de una nucleación por descomposición de complejo tioacetamida-metal (T-M) que ocurre en el seno de la solución y sobre la superficie del sustrato. Cuando el calcogenuro se forma en el seno de la solución se genera una gran cantidad de núcleos, los cuales, debido a las altas temperaturas (para DBQ), colisionan rápidamente entre si formando partículas de grandes tamaños y sobre éstas inicia el crecimiento de los agregados en solución. Simultáneamente ocurre que el complejo T-M nuclea la superficie del sustrato, lo que tiene como consecuencia la generación de agregados de grandes tamaños debido a la acumulación de complejos. Si bien estos complejos tienden a romperse, provocan que los agregados superficiales posean formas y tamaños irregulares con poca área superficial, por lo tanto, poseen poca área

de contacto y se presenta una gran cantidad de poros e irregularidades, ver Figura 1(a).

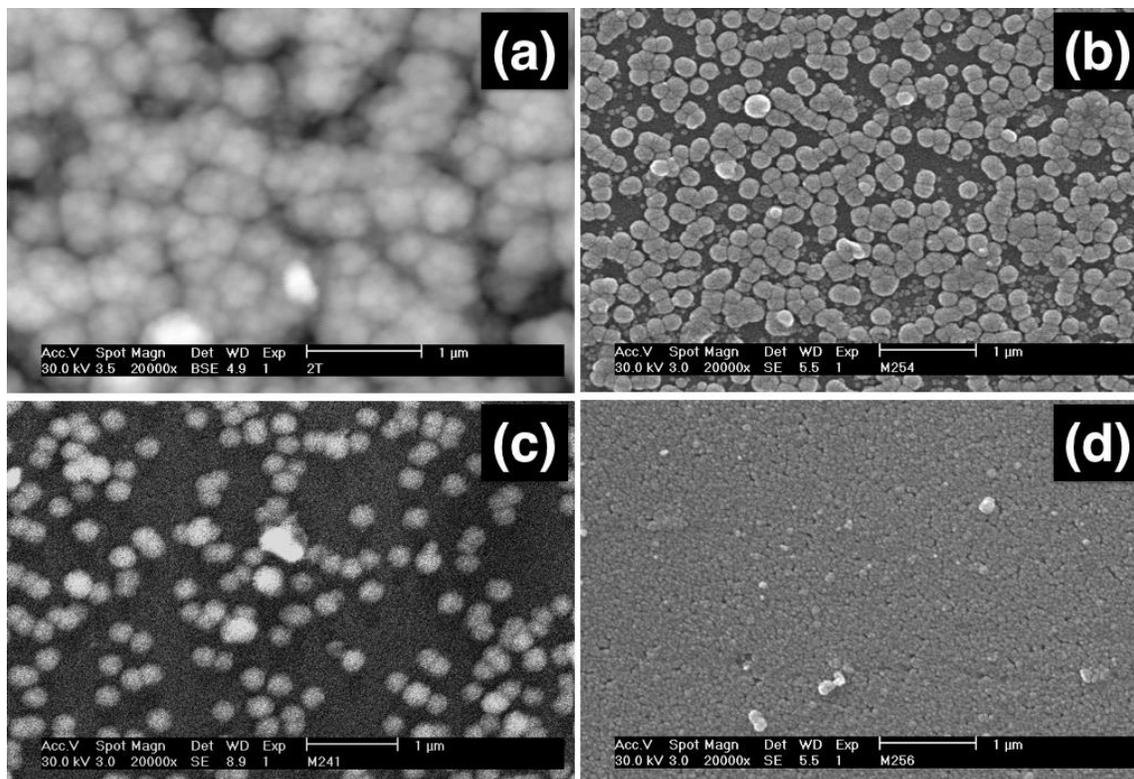


Figura 1. Imágenes de MEB de las películas de ZnS y $Zn_{1-x}Cd_xS$ depositadas sin emplear agente acomplejante, (a) y (c), así como películas de ZnS y $Zn_{1-x}Cd_xS$ empleando Na_2EDTA como agente acomplejante, (b), (d).

Por otro lado, con la formulación F2, las partículas y agregados superficiales de ZnS tienden a crecer homogéneamente y reducir su tamaño hasta aproximadamente los 100 nm. Esta reducción de tamaño permite que haya mayor área superficial y de contacto entre las partículas y agregados, por tanto, la película es mas densa y compacta, con una reducción significativa de la cantidad de poros presentes, ver Figura 1(b). En este caso, la morfología sigue conservando una forma esférica definida y las partículas tienden a crecer en forma de agregados aplanados paralelos al sustrato. Esto se puede atribuir a la adición de Na_2EDTA , que al formar los complejos metálicos permite que haya una liberación paulatina de iones metálicos, con lo cual se puede controlar en cierta manera el tamaño de las núcleos generados, permitiendo que estos se adhieran a la superficie del sustrato de manera regular y homogénea. Adicionalmente, al adherirse los núcleos a la superficie del sustrato, las partículas y agregados crecen preferencialmente mediante el mecanismo de ion por ion, el cual, provoca que la película se componga de capas y partículas con poco volumen en lugar de formar esferas de grandes volúmenes. Los mecanismos de nucleación y crecimiento propuestos, descomposición de complejo y ion por ion, se ilustran en la Figura 2 [8].

Al adicionar Cd a la solución precursora de reacción, se puede observar que el tamaño de los agregados superficiales disminuyen considerablemente en ambos casos. Con la formulación F1, el tamaño de partícula se reduce a aproximadamente 527 nm, ver Figura 1(c) y cuando se emplea la formulación F2 se reduce hasta 27 nm, ver Figura 1(d). Sin embargo, sigue siendo notable la diferencia entre los tamaños y formas de los

agregados superficiales por efecto de la adición de Na_2EDTA al baño de reacción. Para el caso de la formulación F1, ver Figura 1(c), la reducción del tamaño de partícula se atribuye totalmente a la adición de iones Cd^{2+} en el baño de reacción, ya que al poseer menor constante del producto de solubilidad ($K_{ps} \text{Cd}^{2+} = 2 \times 10^{-27}$; $K_{ps} \text{Zn}^{2+} = 1.2 \times 10^{-24}$) [9] es capaz de reaccionar más rápido y formar una gran cantidad de núcleos estables que se adhieren fácilmente a la superficie del sustrato, al haber una gran cantidad de núcleos, el tamaño de partícula tiende a reducirse.

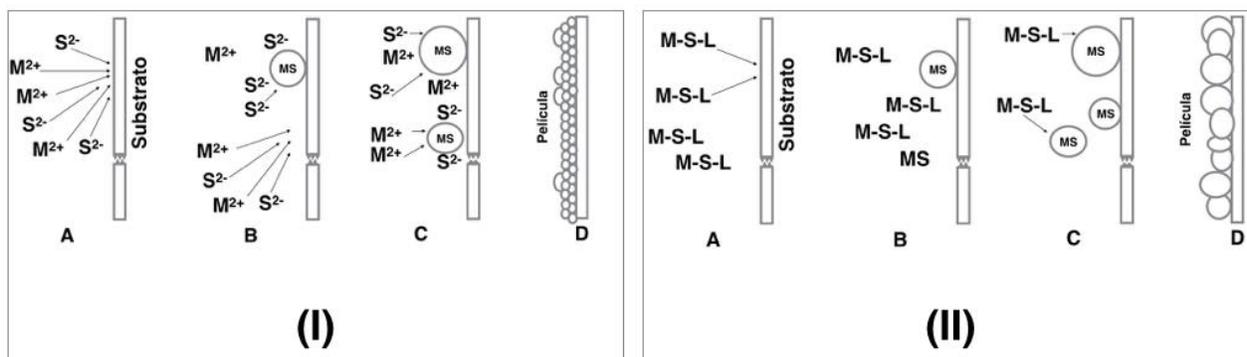


Figura 2. Diagramas esquemáticos que ilustran los pasos propuestos en los mecanismos de descomposición de complejos (I) y el mecanismo de ion por ion. (II).

Al usar la formulación F2, Figura 1(d), las partículas y agregados superficiales son de menores tamaños, con gran área superficial, lo que permite que se agreguen de forma regular y compacta, obteniendo así películas densas y muy homogéneas con una mínima cantidad de poros y defectos superficiales. En este caso, la reducción del tamaño de partícula no solo se debe a la inclusión de iones Cd^{2+} , sino a la adición de Na_2EDTA , el cual, al retener los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} en solución, permite que estos reaccionen a una velocidad moderada y constante con los iones S^{2-} provenientes de la tioacetamida, de esta manera es posible formar una mayor cantidad de núcleos, por lo tanto el tamaño de partícula será aún menor que en el caso de prescindir del Na_2EDTA . Este efecto se debe principalmente a la diferencia en las constantes de estabilidad ($K_f \text{Cd}^{2+} = 2.9 \times 10^{16}$ $K_f \text{Zn}^{2+} = 3.2 \times 10^{16}$) [10], al ser menos estable, el complejo de Cd-EDTA puede romperse con mayor facilidad, liberando una mayor cantidad de iones Cd^{2+} que de iones Zn^{2+} , formando así núcleos de CdS sobre los cuales se depositan iones Zn^{2+} , S^{2-} y Cd^{2+} , los cuales, al paso del tiempo de reacción formarán el compuesto ternario ZnCdS y una mezcla de compuestos binarios de ZnS y CdS. Los compuestos del tipo MS depositados en forma de películas delgadas empleando el método de DBQ se caracterizan por ser compuestos no estequiométricos, es decir, presentan vacancias de S. Lo cual se debe a la liberación de iones S^{2-} a partir del precursor de azufre, que usualmente requiere de una hidrólisis para la liberación del ion calcógeno. En este tipo de reacciones no todo el precursor se transforma en iones S^{2-} , sino que existen reacciones paralelas donde se forman compuestos secundarios que reducen la concentración de iones S^{2-} libres en solución. Es así que si se observa la Tabla 1 se puede notar como la relación azufre/metal (S/M) es de alrededor de 0.7 para ambos casos, sin embargo, al emplear Na_2EDTA como agente acomplejante, se favorece un incremento en la cantidad de iones S y Cd en la película.

Tabla 1. Contenido elemental de las películas de $Zn_{1-x}Cd_xS$ obtenidas empleando los dos tipos de depósito.

Proporción de iones metálicos en solución	Contenido elemental (%At)					
	F1			F2		
	S	Zn	Cd	S	Zn	Cd
X						
0	38.85	61.12	0	41.38	58.62	0
0.025	42.30	40.80	16.90	43.06	38.18	18.76
0.050	42.05	38.10	18.84	43.67	29.89	26.44
0.075	42.46	30.88	26.66	43.14	20.63	36.23

Este incremento está directamente relacionado con el decremento de iones Zn, los cuales forman complejos altamente estables con el ion $EDTA^{2-}$ e impiden que este ion sea liberado a la solución, reduciendo así su contenido en la película. Con el propósito de conocer las propiedades ópticas de las películas depositadas, se obtuvieron las curvas de transmitancia óptica para cada una de las películas depositadas de $Zn_{1-x}Cd_xS$ en el rango de 250-800 nm empelando las formulaciones F1 y F2, los espectros obtenidos se muestran en la esquina superior izquierda de la Figura 5 (a) y (b).

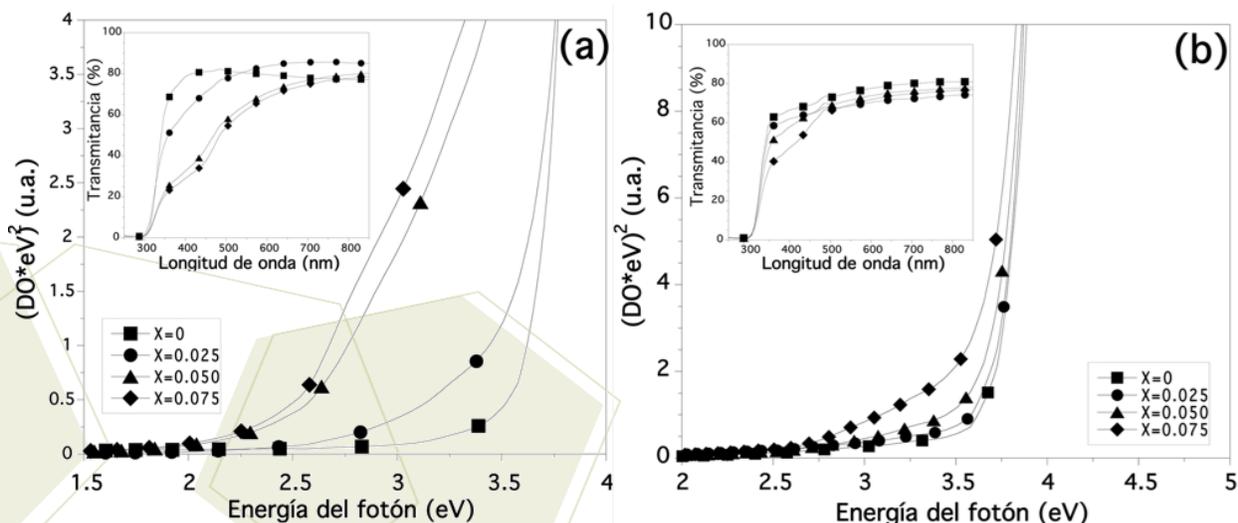


Figura 5. Imágenes que ilustran los gráficos de transmitancia y la estimación de la energía e banda prohibida para las películas obtenidas (a) sin emplear Na_2EDTA y (b) empleando Na_2EDTA como agente acomplejante.

A partir de estos espectros se puede inferir que las películas depositadas empleando la formulación F1 son mas opacas que usando la formulación F2. Esta reducción en el porcentaje de transmitancia óptica, ver Tabla 2, se debe al reducido tamaño de agregados, los cuales al estar densamente empaquetados absorben y reflejan mas energía lumínica de la que transmiten.

Tabla 2. Valores de Transmitancia y de energía de banda prohibida de cada una de las películas depositadas.

Proporción de iones metálicos en solución	Transmitancia (%)		Energía de Banda prohibida (eV)	
	F1	F2	F1	F2
X				
0	80	66	3.61	3.71
0.025	79	62	3.53	3.70
0.050	62	61	2.66	3.67
0.075	59	58	2.59	3.62

Al usar la formulación F2 los agregados formados son de grandes tamaños, los cuales dejan entre si una alta cantidad de poros o espacios vacíos a través de los cuales fácilmente puede atravesar la energía lumínica que se hace incidir sobre la muestra, incrementando así el porcentaje de transmitancia óptica de las películas. Otra de las características importantes que se pueden observar en los espectros es la forma de las curvas. Para el caso de la Figura 5(a) se puede observar que a proporciones iguales o mayores a 0.05, la curva muestra dos pequeños hombros cercanos a los 350 y 500 nm, esto quiere decir que las partículas y agregados formados presentan segregaciones en los bordes de grano de los compuestos binarios ZnS y CdS que no lograron difundirse para formar el compuesto ternario. Caso contrario a las curvas de la Figura 5(b), en las cuales se observa un solo borde de absorción con un ligero desplazamiento hacia mayores longitudes de onda conforme se incrementan las proporciones de Cd en solución, lo cual indica que el Na₂EDTA ayuda a obtener el compuesto ternario con una reducción en la segregación de compuestos binarios, ya que al mantener a los iones metálicos suspendidos en solución y liberándolos gradualmente favorece la nucleación homogénea mediante el mecanismo de ion por ion, permitiendo que a los núcleos se adhieran iones tanto de Zn²⁺ como de Cd²⁺ y S²⁻. A partir de los datos de la transmitancia óptica se estimaron los valores gráficos de la energía de banda prohibida, la cual se obtiene graficando la energía del fotón (eV) con respecto al cuadrado de la densidad óptica de la película por la energía del fotón $(DO \cdot eV)^2$. De la curva así obtenida se extrapola hacia el eje x la primer sección recta de la curva, donde $(DO \cdot eV)^2 = 0$, encontrando así la estimación de la energía de banda prohibida. Las curvas obtenidas se muestran en la parte central de la Figura 5(a) y (b). En ellas se muestra un efecto similar a los espectros de transmitancia, es decir, al usar la formulación F1 los valores de energía de banda prohibida descienden considerablemente al incrementar la proporción de iones metálicos a 0.05, lo cual se debe a la segregación de los compuestos binarios, donde predomina la presencia de CdS. Cuando se emplea la formulación F2, se tiene mayor control del depósito, logrando obtener el compuesto ternario, esto se relaciona a la forma mas definida de las curvas, así como al decremento gradual de los valores de energía de banda prohibida.

4. Conclusiones

Empleando las formulaciones descritas se lograron obtener películas delgadas de Zn_{1-x}Cd_xS en un medio ligeramente ácido, las cuales mostraron diferencias significativas en la morfología superficial, así como en las propiedades ópticas. Lo cual se atribuye directamente al uso del agente acomplejante Na₂EDTA, el cual favorece la nucleación homogénea mediante el mecanismo de ion por ion. De esta forma es posible obtener películas altamente compactas formadas de agregados de tamaños muy reducidos, menores a 500 nm. Los espectros de transmitancia óptica, así como los gráficos de estimación de la energía de banda prohibida ayudan a inferir que las películas depositadas empleando Na₂EDTA se conforman en su mayor parte del compuesto ternario, con una mínima segregación de compuestos binarios, los que favorece el

cambio gradual en los valores de energía de banda prohibida. De esta manera es posible tener mayor control en la modulación de la energía de banda prohibida de las películas.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo al proyecto a través de la beca 243106 y al proyecto CB-2009-01-134572.

6. Referencias

- [1] Shin, S.W., Kang, S.R., Gurav, K.V., Yun, J.H., Moon, J.H., Lee, J.Y., Kim, J.H., *Solar Energy*, **2011**, 85, 2903–2911.
- [2] Roushdy, N., Farag, A.A.M. Abdel Rafea, M., El-Shazly, O., El-Wahidy, E.F., *Superlattices and Microstructures*, **2013**, 62, 97–109.
- [3] Jelusic M., Vodnik, D., Lestan D., *Ecological Engineering* **2014**, 73, 429–438.
- [4] Huang, Y., Keller, A.A., *Water Research*, **2015**, 80, 159-168.
- [5] Iwashita, T., Ando, S., *Thin Solid Films*, **2012**, 520, 7076–7082.
- [6] Antony, A., Murali, K.V., Manoj, R., Jayaraj, *Materials Chemistry and Physics*, **2005**, 90, 106–110.
- [7] Brown, T.E., LeMay, H.E., Bursten, B.E., Woodward, P., Murphy, C. **2012**, *Chemistry The Central Science 12th Edition*, Pearson. Estados Unidos de América.
- [8] Hodes G., **2003**, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*. MerceL Dekker, Estados Unidos de América.
- [9] Doña, J.M., Herrero, J., *Thin Solid Films*, **1995**, 268, 5-12.
- [10] Skoog, D.A., West, D., Holler, F.J., Crouch., S.R., **2014**, *Fundamentals of Analytical Chemistry 9th Edition*, Brooks/Cole. Estados Unidos de América.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

**Compuestos orgánicos de boro luminiscentes derivados de salicilidenbenzoilhidrazonas:
síntesis, caracterización, estructura y propiedades fotofísicas**

Rodrigo Chan-Navarro,¹ Víctor M. Jiménez-Pérez,^{1*} Blanca M. Muñoz-Flores.¹

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ciudad Universitaria, Av. Universidad s/n. C. P. 66451, Nuevo León, México.

e-mail: vjimenez74@hotmail.com

Resumen

En este trabajo de investigación se sintetizaron cuatro ligantes orgánicos tridentados y cuatro nuevos complejos de boro, los cuales fueron completamente caracterizados por RMN (¹H, ¹³C, ¹¹B), espectroscopía de IR, UV-vis. La estructura de rayos X de monocristal para los complejos **5** y **6** demostraron que el átomo de boro adopta una geometría tetraédrica. Las propiedades fotofísicas de los complejos se determinaron en solución.

1. Introducción

Los materiales orgánicos luminiscentes han recibido una considerable atención en los últimos dos décadas debido a su potencial aplicación en dispositivos opto-electrónicos tales como: materiales emisores y de transporte de electrones para diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs), agentes de tinción para la generación de bioimágenes, así como materiales foto-sensibles [1], desde que el primer complejo organometálico luminiscente (8-hidroxiquinolina de aluminio (Alq₃)) fue empleado en 1987, como capa emisora en la fabricación de dispositivos electroluminiscentes. Sin embargo, se tiene algunos inconvenientes, como la emisión verde y una pobre emisión térmica en dispositivos electroluminiscentes [2]. Recientemente se han realizado diversos esfuerzos para el diseño y síntesis de nuevos compuestos de boro ya que han presentado la ventaja de tener una buena solubilidad en disolventes orgánicos, una excelente eficiencia luminosa y fácil deposición sobre el sustrato por medio de evaporación térmica directa. En particular, la atención se ha incrementado en complejos organometálicos con elementos del grupo principal derivados de bases de Schiff, ya que estas moléculas presentan una gran variedad de estructuras e interesantes conformaciones, además de que el grupo -C=N- es capaz de donar un electrón para interactuar con iones metálicos para dar lugar a la formación de un número ilimitado de complejos con diferentes propiedades optoelectrónicas [3] con potenciales aplicaciones [4]. Nosotros estamos interesados en la síntesis, caracterización [5], actividad catalítica y biológica [6] de complejos con elementos del grupo principal [7] derivados de ligantes orgánicos con átomos donadores tipo ONO [8]. En este trabajo de investigación se presenta la síntesis, caracterización y la determinación de las propiedades luminiscentes de cuatro nuevos complejos de boro derivados de bases de Schiff. Las estructuras cristalinas obtenidas por difracción de rayos-X en monocristal son también reportadas. Los complejos de boro(III) y sus respectivos ligandos orgánicos tridentados fueron caracterizados completamente por resonancia magnética nuclear (RMN ¹H, ¹³C, ¹¹B), espectroscopias de UV-vis, IR, fluorescencia, espectrometría de masas, así como análisis elemental.

2. Sección experimental

2.1 Materiales y equipos

Todos los materiales de partida fueron adquiridos de la casa comercial de productos químicos Aldrich. Los solventes fueron utilizados sin previa purificación. Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Electrothermal Mel-Temp y los valores están dados sin corregir. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 FT-IR equipado con un accesorio ATR Pike Miracle™ con un cristal de reflexión simple de ZnSe. Los espectros de ultravioleta-visible fueron adquiridos con un espectrofotómetro Shimadzu 2401 UV/Vis y las mediciones de emisión fueron realizadas en un espectrofotómetro de luminiscencia Perkin-Elmer LS-50B. Los experimentos de ^1H , ^{13}C y ^{11}B fueron adquiridos en un Bruker advance DPX-400. Los desplazamientos químicos (ppm) son reportados usando como referencia interna tetrametilsilano (TMS) para ^1H , ^{13}C . Para los experimentos de RMN de ^{11}B fue usado como referencia externa trifloruro de boro-dietileterato. Los espectros de masas fueron adquiridos en un sistema LC/MS/MS AB Sciex API 2000™ y los datos están dados en una relación masa/carga (m/z), de los correspondientes fragmentos con respecto al pico base.

2.2 Difracción de rayos X

Los datos cristalográficos se colectaron en un difractor Enraf-Nonius CAD-4 equipado con un detector Kappa CCD (λ Mo $K\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$, monocromador de grafito, $T=293 \text{ K}$, con barrido $\omega/2\theta$). Los cristales fueron montados en tubos Lindeman. Las correcciones de absorción se llevaron a cabo por SHELX-A. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos utilizando el programa SHELXS-97 [9] y refinadas contra F^2 en todos los datos por una matriz completa de mínimos cuadrados con SHELXL-97 [10]. Todas las manipulaciones de software se realizaron bajo el entorno del programa WIN-GX.

2.3 Caracterización fotofísica

Para la caracterización fotofísica, se utilizó tetrahidrofurano (THF) grado espectroscópico recién destilado y las soluciones se estudiaron tal como se prepararon, con el fin de evitar el efecto de solvolisis o fotodegradación [11]. Los espectros de absorción se midieron en un espectrofotómetro Shimadzu 2401PC. La banda de energía prohibida (E_g) fue determinado a partir de la intersección con el eje de la X de la tangente del espectro de absorción, a una absorbancia de 0.1. Los espectros de emisión se obtuvieron con un espectrofluorómetro Perkin-Elmer LS50B, excitando a 10 nm por debajo de la banda de absorción de longitud de onda más larga. Los espectros de excitación se obtuvieron fijando la longitud de onda de emisión con el máximo pico de fluorescencia. Los rendimientos cuánticos de fluorescencia (Φ) en solución fueron determinados de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura [12]. Los tiempos de vida de la fluorescencia fueron obtenidos a temperatura ambiente por el método de recuento de fotón único correlacionado (TCSPC por sus siglas en inglés) con un instrumento Horiba Jobin Yvon Temprow con un láser nanoled de excitación de 375 y 460 nm.

2.4 Síntesis de ligantes 1-6

2.4.1. (*E*)-*N'*-(4-(dietilamino)-2-hidroxisaliciliden) benzohidrazina (**1**)

El ligante **1** se sintetizó a partir de 0.193g (1.0 mmol) de 4-dietilamino salicilaldehído y 0.136 g (1.0 mmol) de benzoilhidrazina en dimetilformamida (DMF) como disolvente. La mezcla de reacción se sometió

a reflujo por 5 minutos. Concluido este tiempo, se dejó enfriar a temperatura ambiente, y posteriormente se adicionó en un vaso de precipitado provisto con hielo triturado y 1 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado. El precipitado obtenido se filtró a vacío y se lavó con hexano. El producto se obtuvo como un sólido verde (0.26 g), con un rendimiento del 85 %, p.f = 219 °C. IR_{νmax} (ATR): 3032, 3174, 1625, 1587, 1517 cm⁻¹. UV/Vis (THF): λ_{abs/max}, ε_{max}*10⁴: 362 nm, 6.5 M⁻¹cm⁻¹. Fluorescence (THF): λ_{fluor}: 452 nm. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 1.09 (6H, t, *J* = 6.8 Hz, H-16), 3.34 (4H, s, H-15), 6.14 (1H, s, H-3), 6.28 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5), 7.19 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-6), 7.54 (2H, m, H-11,13), 7.58 (1H, m, H-12), 7.93 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-10,14), 8.44 (1H, s, H-7), 11.52 (1H, s, NH), 12.83 (1H, s, OH) ppm. RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.5 (C-16), 43.8 (C-15), 97.5 (C-3), 103.6 (C-5), 106.4 (C-1), 127.4 (C-10,1), 128.4 (C-11,13,12), 131.6 (C-6), 133.2 (C-9), 150.0 (C-7), 150.1 (C-4), 159.8 (C-2), 162.2 (C-8) ppm. Análisis elemental calculado para C₁₈H₂₁N₃O₂: C; 69.43. H; 6.80. N; 13.49, Encontrado: C; 69.44. H; 7.06. N; 13.57.

2.4.2.(*E*)-*N'*-(4-(metoxi)-2-hidroxisaliciliden) benzohidrazina (**2**)

El ligante **2** se preparó siguiendo el mismo procedimiento para el ligante **1** a partir de 0.152 g (1.0 mmol) de 4-metoxisalicilaldehído y 0.152 g (1.0 mmol) de benzoilhidrazina en dimetilformamida (DMF) como disolvente. El producto se obtuvo como un sólido blanco (0.25 g) con un rendimiento del 91 %, p.f = 181 °C. IR_{νmax} (ATR): 3527, 3050, 3180, 1624, 1601, 1506, 1284 cm⁻¹. UV/Vis (THF): λ_{abs/max}, ε_{max}*10⁴: 330 nm, 4.2 M⁻¹cm⁻¹. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 3.77 (3H, s, H-15), 6.53 (1H, s, H-3), 6.54 (1H, s, H-5), 7.43 (1H, d, *J* = 8 Hz, H-6), 7.54 (2H, st, H-11,13), 7.60 (1H, st, H-12), 7.93 (2H, d, *J* = 8 Hz, H-10,14), 8.55 (1H, s, H-7), 11.65 (1H, s, NH), 12.02 (1H, s, OH) ppm. RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 55.3 (C-15), 101.2 (C-3), 106.5 (C-5), 111.7 (C-1), 127.6 (C-10,14), 128.5 (C-11,13), 131.2 (C-6), 131.9 (C-12), 132.9 (C-9), 148.8 (C-7), 159.4 (C-4), 162.1 (C-2), 162.6 (C-8) ppm. RMN HETCOR [δ_H/δ_C]: 3.77/55.3 (H-15/C-5), 6.53/101.2 (H-3/C-3), 6.54/106.5 (H-5/C-5), 7.54/128.5 (H-11,13/C-11,13), 7.60/131.9 (H-12/C-12), 7.93/127.6 (H-10,14/C-10,14), 8.55/148.8 (H-7/C-7). RMN ¹H/¹H COSY [δ_H/δ_H]: 7.43/6.53 (H-6/H-3), 7.43/6.54 (H-6/H-5), 7.93 (H-10,14/H-11,13). APCI-MS *m/z* (%): 270.80 (M⁺ 1), 77.00 (73), 105.00 (63), 150.00 (50), 95.00 (44), 135.00 (21), 107.00(13). Análisis elemental calculado para C₁₅H₁₄N₂O₃· H₂O: C; 62.49. H; 5.59. N; 9.72, Encontrado: C; 62.69. H; 5.82. N; 9.51.

2.4.3. (*E*)-*N'*-(4-(dietilamino)-2-hidroxisaliciliden)-4-nitrobenzohidrazina (**3**)

El ligante **3** se preparó siguiendo el mismo procedimiento para el ligante **1** a partir de 0.181 g de 4-nitrobenzoil hidracina (1.0 mmol) y 0.193 g de 4-dietilamino salicilaldehído (1.0 mmol) en dimetilformamida (DMF) como disolvente. El producto se obtuvo como un sólido rojo (0.19 g), con un rendimiento del 98 %, p.f = 225 °C (lit. 230 °C) [13]. IR_{νmax} (ATR): 3358, 3176, 2979, 1629, 1590, 1516 cm⁻¹. UV/Vis (CHCl₃): λ_{abs/max}, ε_{max}*10⁴: 352 nm, 2.02 M⁻¹cm⁻¹. Fluorescencia (CHCl₃): λ_{fluor}: 412nm. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 1.10 (6H, t, *J* = 6.8 Hz, H-16), 3.35 (4H, s, H-15), 6.12 (1H, s, H-2), 6.28 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-4), 7.24 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5), 8.37 (2H, m, H-11,13), 8.14 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-10,14), 8.45 (1H, s, H-7), 11.30 (1H, s, NH), 12.09 (1H, s, OH) ppm. RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.5 (C-16), 43.8 (C-15), 97.4 (C-2), 103.8 (C-4), 106.3 (C-6), 123.7 (C-10,14), 129.0 (C-11,13), 131.6 (C-5), 138.9 (C-12), 149.2 (C-9), 150.4 (C-3), 150.7 (C-7) 159.8 (C-1), 160.5 (C-8) ppm.

2.4.4.(*E*)-*N'*-(4-(metoxi)-2-hidroxisaliciliden)-4-nitrobenzohidrazina (**4**)

El ligante **4** se preparó siguiendo el mismo procedimiento para el ligante **1**, a partir de 0.181 g de 4-nitrobenzoil hidracina (1.0 mmol) y 0.152 g de 2-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (1.0 mmol) en DMF. El

producto se obtuvo como un sólido amarillo (0.17 g) con un rendimiento del 95 %, p.f = 219°C (lit. 228°C) [14]. IR_{vmax} (ATR): 3331, 3198, 2976, 1624, 1598, 1599, 1281 cm⁻¹. UV UV/Vis (CHCl₃): λ_{abs/max}, ε_{max}*10⁴: 344 nm, 1.50 M⁻¹cm⁻¹. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 3.78 (3H, s, H-15), 6.51 (1H, s, H-2), 6.54 (1H, s, H-4), 7.48 (1H, d, *J* = 8 Hz, H-5), 8.38 (2H, d, H-11,13), 8.16 (2H, d, *J* = 8 Hz, H-10,14), 8.58 (1H, s, H-7), 11.45 (1H, s, NH), 12.27 (1H, s, OH) ppm. RMN¹³C{¹H} (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 55.3 (C-15), 101.1 (C-2), 106.2 (C-4), 111.7 (C-6), 123.7 (C-10,14), 129.1 (C-11,13), 131.0 (C-5), 149.3 (C-7), 149.5 (C-9), 159.4 (C-3), 160.9 (C-1), 162.3 (C-8) ppm.

2.5 Síntesis de Complejos de Boro 5-8

2.5.1.(*E*)-*N'*-(4-(dietilamino)-2-hidroxisaliciliden)benzohidrohidato-fenil-boro (**5**)

El complejo **5** se sintetizó a partir de cantidades equimolares del compuesto **1** (1.0 mmol) y ácido fenilborónico(1.0 mmol) en benceno como disolvente. La mezcla de reacción se llevó a reflujo por 48 horas. El precipitado obtenido se filtró a vacío, se lavó con hexano y se recristalizó en una mezcla acetato/hexano (1:1), obteniendo un sólido amarillo (0.33 g), con un rendimiento del 84%, p.f = 153°C. IR_{vmax} (ATR): 3036, 1608, 1528, 1183, 1136, 697, 613 cm⁻¹. UV/Vis (THF): λ_{abs/max}, ε_{max}*10⁴: 394 nm, 3.80 M⁻¹cm⁻¹. Fluorescencia (THF): λ_{fluor/max}: 452 nm. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 1.23 (6H, t, *J* = 7.2 Hz, H-16), 3.43 (4H, m, H-15), 6.40 (1H, dd, *J* = 2.4, 8.8 Hz, H-5), 6.29 (1H, d, H-3), 7.15 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-6), 7.19 (1H, da, H-12), 7.20 (1H, sa, H-m), 7.43 (2H, m, H-11,13), 7.46 (2H, m, H-o), 7.52 (1H, st, H-p), 8.11 (1H, s, H-7), 8.15 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-10,14) ppm. RMN ¹³C{¹H}(100 MHz,CDCl₃) δ: 12.6 (C-16), 44.8 (C-15), 99.2 (C-3), 105.8 (C-5), 107.8 (C-1), 127.6 (C-12), 127.3 (C-m), 132.4 (C-i), 128.2 (C-10,14), 128.4 (C-o), 131.1 (C-11,13), 132.0 (C-p), 154.6 (C-9), 132.5 (C-6), 144.9 (C-7), 158.4 (C-4),167.7 (C-2), 169.9 (C-8) ppm. RMN HETCOR [δ_H/δ_C]: 1.23/12.6 (H-16/C-16), 3.43/44.8 (H-15/C-15), 6.40/105.8 (H-5/C-5), 6.29/99.2 (H-3/C-3), 7.15/132.5 (H-6/C-6), 7.19/127.6 (H-12/C-12), 7.20/127.3 (H-m/C-m), 7.43/131.1 (H-11,13/C-11,13), 7.46/128.4 (H-o/C-o), 7.52/132.0 (H-p/C-p), 8.15/128.2 (H-10,14/C-10,14), 8.11/144.9 (H-7/C-7). RMN ¹H/¹H COSY [δ_H/δ_H]: 6.29/6.40 (H-3/H-5), 7.15/6.40 (H-6/H-5), 7.46/7.20 (H-o/H-m), 8.15/7.43 (H-10,14/H-11,13). RMN de ¹¹B (128 MHz, CDCl₃) δ: 7.5 ppm. APCI-MS: *m/z* (%): 397.90 (30) [M⁺1], 320.00 (5) [M⁺-C₆H₅], 292.30 (100) [M⁺-C₆H₅N₂], 173.00 (33), 145.10 (16), 118.40 (17), 91.20 (15), 77.00 (11), 62.70 (6). Análisis elemental calculado para C₂₄H₂₄BN₃O₂: C; 72.56. H; 6.09. N; 10.58. Encontrado: C; 72.57. H; 6.34.N; 10.53.

2.5.2.(*E*)-*N'*-(4-(metoxi)-2-hidroxisaliciliden)benzohidrohidato-fenil-boro (**6**)

El complejo **6** se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento que para el complejo **5**, a partir de cantidades equimolares del ligante **2** (1.00 mmol) y ácido fenilborónico (1.0 mmol) en benceno como disolvente. Obteniendo un sólido verde (0.30 g) con un rendimiento del 84%, p.f = 151 °C. IR_{vmax} (ATR): 3055, 3005, 2939, 2837, 1615, 1553, 1360, 1289, 1137, 1121, 915 cm⁻¹. UV/Vis (THF): λ_{abs/max}, ε_{max}*10⁴: 363 nm, 9.90 M⁻¹cm⁻¹. Fluorescencia (THF): λ_{fluor/max}: 439 nm. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 3.88 (3H, s, H-15), 6.55 (1H, dd, *J* = 2.4, 8 Hz, H-5), 6.73 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-3), 7.19 (1H, d, *J* = 2 Hz H-12), 8.17 (2H, m, H-10,14), 7.29 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-6), 7.21 (2H, m, H-11,13), 7.49 (2H, m, H-m), 7.56 (1H, m, H-p), 7.39 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-o), 8.23 (1H, s, H-7) ppm. RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃) δ: 55.7 (C-15), 102.9 (C-15), 109.5 (C-5), 112.0 (C-1), 158.6 (C-9), 128.5 (C-10,14), 127.5 (C-11,13), 128.5 (C-m), 132.7 (C-p) 131.1 (C-o), 128.0 (C-12), 133.5 (C-i), 132.1 (C-6), 145.2 (C-7), 158.9 (C-4), 166.9 (C-2), 171.7 (C-

8) ppm. RMN HETCOR [δ_H/δ_C]: 3.88/55.7 (H-15/C-15), 6.55/109.5 (H-5/C-5), 6.73/102.9 (H-3/C-3), 7.19/128.0 (H-12/C-12), 8.17/128.5 (H-10,14/C-10,14), 7.29/132.1 (H-6/C-6), 7.21/127.5 (H-11,13/C-11,13), 7.49/128.5 (H-m/C-m), 7.56/132.7 (H-p/C-p), 7.39/131.1 (H-o/C-o), 8.23/145.2 (H-7/C-7). RMN $^1H/^1H$ COSY [δ_H/δ_H]: 6.73/6.55 (H-3/H-5), 7.49/7.56 (H-3/H-5), 7.48/7.57 (H-m/H-p), 7.21/8.17 (H-11,13/H-10,14), 7.49/7.39 (H-m/H-o). RMN de ^{11}B (128 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.7 ppm. APCI-MS: m/z (%): 357.20 (100) [M^+], 279.20 (60) [$M^+-C_6H_5$], 254.20 (12), 239.10 (12), 210.00 (6), 180.30 (16), 150.50 (11), 117.20 (18), 105.30 (24), 77.20 (44). Análisis elemental calculado para $C_{21}H_{17}BN_2O_3$: C; 70.81. H; 4.81. N; 7.86, Encontrado: C; 70.05. H; 5.10. N; 8.05.

2.5.3(E)-N'-(4-(dietilamino)-2-hidroxisaliciliden)-4-nitrobenzohidrazidato-fenil boro (7)

El complejo **7** se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento que para el complejo **5**, a partir de cantidades equimolares del ligante **3** (1.00 mmol) y ácido fenilborónico (1.0 mmol) en benceno como disolvente. Obteniendo un sólido naranja (0.38 g) con un rendimiento del 87%, p.f = 278°C. IR $_{\text{vmax}}$ (ATR): 3028, 2972, 1610, 1593, 1342, 1245, 1185, 1144, 821, 670 cm^{-1} . UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{abs/max}}$, $\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$: 458 nm, 2.60 $M^{-1}cm^{-1}$. Fluorescencia (THF): $\lambda_{\text{fluor/max}}$: 598 nm. RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.24 (6H, t, $J = 7.2$ Hz, H-16), 3.46 (4H, m, H-15), 6.32 (1H, dd, $J = 2.4, 8.8$ Hz, H-5), 6.39 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3), 7.17 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6), 7.21 (1H, m, H-p), 7.22 (2H, m, H-m), 7.41 (2H, m, H-o), 7.54 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-10,14), 7.71 (2H, d, $J = 5.6$ Hz, H-11,13), 8.15 (1H, s, H-7) ppm. RMN $^{13}C\{^1H\}$ (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.6 (C-16), 44.9 (C-15), 99.1 (C-3), 106.3 (C-5), 107.8 (C-1), 149.7 (C-9), 131.0 (C-10,14), 128.9 (C-11,13), 127.5 (C-m), 127.9 (C-p), 130.8 (C-o), 134.0 (C-12), 131.3 (C-i), 132.9 (C-6), 146.1 (C-7), 155.2 (C-4), 158.9 (C-2), 167.5 (C-8) ppm. RMN HETCOR [δ_H/δ_C]: 1.24/12.6 (H-16/C-16), 3.46/44.9 (H-15/C-15), 6.39/99.1 (H-3/C-3), 6.32/106.3 (H-5/C-5), 7.22/127.5 (H-m/C-m), 7.21/127.9 (H-p/C-p), 7.41/130.8 (H-o/C-o), 7.54/131.0 (H-10,14/C-10,14), 7.71/128.9 (H-11,13/C-11,13), 7.17/132.9 (H-6/C-6), 8.15/146.1 (H-7/C-7). RMN $^1H/^1H$ COSY [δ_H/δ_H]: 1.24/3.46 (H-16/H-15), 6.32/7.17 (H-5/H-6), 6.39/6.32 (H-3/H-5), 7.22/7.41 (H-m/H-o), 7.54/7.71 (H-10,14/H-11,13). RMN de ^{11}B (128 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.6 ppm. APCI-MS m/z (%): 443.00 (100) [M^+], 365.00 (8) [$M^+-C_6H_5$], 337.50 (78) [$M^+-C_6H_5N_2$], 319.20 (7), 291.00 (41) [$M^+-C_6H_5N_2NO_2$], 173.30 (12), 91.30 (6). Análisis elemental calculado para $C_{24}H_{23}BN_4O_4$: C; 65.18. H; 5.24. N; 12.67, Encontrado: C; 67.22. H; 5.70. N; 11.62.

2.5.4(E)-N'-(4-(metoxi)-2-hidroxisaliciliden)-4-nitrobenzohidrazidato-fenil boro (8)

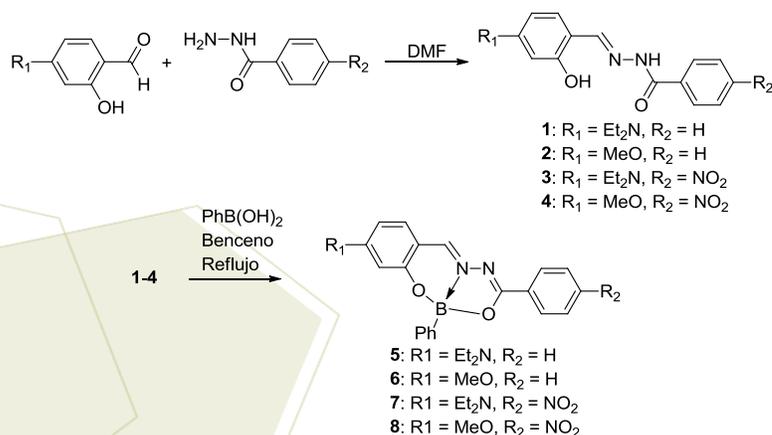
El complejo **8** se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento que para el complejo **5**, a partir de cantidades equimolares del ligante **4** (1.00 mmol) y ácido fenilborónico (1.0 mmol) en benceno como disolvente. Obteniendo un sólido amarillo (0.38 g) con un rendimiento del 94%, p.f = 242 °C. IR $_{\text{vmax}}$ (ATR): 3019, 3056, 1612, 1536, 1342, 1228, 1176, 1025, 701 cm^{-1} . UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{abs/max}}$, $\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$: 412 nm, 2.90 $M^{-1}cm^{-1}$. Fluorescencia (THF): $\lambda_{\text{fluor/max}}$: 502 nm. RMN 1H (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 3.88 (3H, s, H-15), 6.70 (1H, sa, H-3), 6.79 (1H, dd, $J = 2.4, 8.0$ Hz, H-5), 7.24 (2H, st, $J = 8.0$ Hz, H-p), 7.18 (1H, m, H-m), 7.60 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 8.32 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-10,14), 7.78 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-o), 8.38 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-11,13), 9.01 (1H, s, H-7) ppm. RMN $^{13}C\{^1H\}$ (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 56.0 (C-15), 102.8 (C-3), 109.4 (C-5), 111.1 (C-1), 149.9 (C-9), 124.2 (C-10,14), 129.3 (C-11,13), 127.6 (C-m), 130.6 (C-p), 134.0 (C-o), 138.6 (C-12), 132.5 (C-i), 133.7 (C-6), 149.4 (C-7), 158.0 (C-4), 162.3 (C-2), 168.5 (C-8) ppm. RMN HETCOR [δ_H/δ_C]: 3.88/56.0 (H-15/C-15), 6.70/102.8 (H-3/C-3), 6.79/109.4 (C-5), 7.18/127.6 (H-m/C-m),

7.24/130.6 (H-p/C-p), 7.60/133.7 (H-6/C-6), 8.32/124.2 (H-10,14/C-10,14), 7.78/134.0 (C-o), 8.38/129.3 (H-11,13/C-11,13), 9.01/149.4 (H-7/C-7). RMN $^1\text{H}/^1\text{H}$ COSY [$\delta_{\text{H}}/\delta_{\text{H}}$]: 6.70/6.79 (H-3/H-5), 6.79/7.60 (H-5/H-6), 7.18/7.24 (H-m/H-p). RMN de ^{11}B (128 MHz, CDCl_3) δ : 7.9 ppm. APCI-MS m/z (%): 402.50 (100) [M^+1], 324.10 (53) [$\text{M}^+1\text{-C}_6\text{H}_5$], 283.40 (33) [$\text{M}^+1\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHN}_2$], 277.80 (47) [$\text{M}^+1\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHN}_2\text{NO}_2$], 238.60 (13), 235.00 (13), 160.20 (20), 117.30 (16), 95.20 (16), 77.20 (22). Análisis elemental calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{BN}_3\text{O}_5$: C; 62.87. H; 4.02. N; 10.47, Encontrado: C; 62.60. H; 4.14. N; 10.02.

3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis

Las salicilidenbenzohidrazinas **1-4** fueron preparadas por la condensación del apropiado análogo del salicilaldehído con la benzohidrazina (Esquema 1) y aisladas con rendimientos cuantitativos del 85 al 98%. Los complejos de boro(III) **5-8** fueron obtenidos por la condensación entre el ácido fenilborónico y el correspondiente ligante (**1-4**) a reflujo en benceno. Los materiales sintetizados resultaron ser solubles en solventes orgánicos comunes tales como: éter, cloroformo, tetrahidrofurano y acetato de etilo. Todos los complejos fueron estables en estado sólido y fueron caracterizados por RMN (^1H , ^{13}C y ^{11}B), espectroscopia de IR, UV-vis, fluorescencia, espectrometría de masas y análisis elemental. Todos los materiales fueron recrystalizados en soluciones de diclorometano/hexano (2:8) y acetato de etilo/hexano (1:1); pero sólo para los materiales **1**, **2**, **5** y **6** se obtuvieron monocristales de buena calidad para su caracterización estructural por difracción de rayos-X.



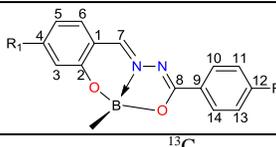
Esquema 1. Síntesis de los ligandos **1-4** y los complejos de boro **5-8**.

3.2 Caracterización espectroscópica y espectrométrica

La presencia del enlace de coordinación $\text{N} \rightarrow \text{B}$ fue evidenciado por RMN de ^{11}B para los compuestos **5-8**. Observándose una señal simple ancha entre 7.6 y 7.0 ppm típica para átomos de boro tetracoordinados (Tabla 1) [15]. Asimismo, las señales resonantes de ^{11}B de **5-8** se encuentran desplazadas a frecuencias bajas con respecto al ácido fenilborónico ($^{11}\text{B} = 9.3$ ppm) [16] debido al incremento de la densidad electrónica alrededor del átomo de boro. En el espectro de RMN ^{13}C para los complejos de boro(III) se observa que la señal asignada al C7 se desplaza a bajas frecuencias (144.9-149.4 ppm) con respecto a sus ligandos (148.8-150.7 ppm) propio de la coordinación al átomo de boro. El espectro de RMN

^1H confirmó la formación de las bases de Schiff **1-4** con señales en el rango de 8.11 a 9.01 ppm, típicas de un protón imínico. El análisis del espectro de IR reveló que la banda de estiramiento C=N para los complejos **5-8** fueron desplazadas a menor número de onda en comparación con los ligandos, demostrando una disminución en la longitud del enlace cuando el enlace coordinado es formado.

Tabla 1
Datos espectroscópicos seleccionado para RMN de ^1H , ^{11}B , ^{13}C (ppm) e IR (cm^{-1}) para los complejos de boro(III) **5-8** y sus ligandos **1-4**.



Comp.	^1H (H-7)	C-2	C-4	C-7	C-8	^{11}B	IR C=N
1	8.44	159.8	150.1	150.0	162.2	-	1587
2	8.55	162.1	159.4	148.8	162.6	-	1601
3	8.45	159.8	150.4	150.7	160.5	-	1590
4	8.58	160.9	159.4	149.3	162.3	-	1598
5	8.11	167.7	158.4	144.9	169.9	7.5	1528
6	8.23	166.9	158.9	145.2	171.7	7.7	1553
7	8.15	158.9	155.2	146.1	167.5	7.6	1593
8	9.01	162.3	158.0	149.4	168.5	7.9	1536

3.3 Difracción de rayos X

3.3.1 Complejos de boro

Las estructuras cristalinas de los complejos **5** y **6** revelaron que las moléculas presentan un átomo de boro tetracoordinado y la formación de tres anillos fusionados con el enlace de coordinación N→B con longitudes de enlace de 1.561 (2) y 1.571 (2) Å para **5** y **6**, respectivamente (figura 2). El átomo de boro adopta una típica geometría tetraédrica. El carácter tetraédrico de ambos átomos son de 82.1 y 82.7 % [17], lo cual no permite que la molécula sea completamente plana y como consecuencia, la deslocalización electrónica no es óptima. La longitud del enlace C=O para **1** y **2** son 1.236(1) y 1.241(2) Å, respectivamente, lo cual sugiere que están en forma ceto mientras en **5** y **6** son cercanos a un enlace simple [**5**:1.339(2), **6**:1.334(1) Å] debido a la formación del nuevo enlace B-O. Es importante notar que el complejo **6** tiene una estructura más plana que **5**, esto es deducido del valor del ángulo diedro entre los dos anillos aromáticos presentes en las moléculas, el cual es 16.9° para **5** y 6.2° para **6**. El átomo de boro en ambos derivados presenta una gran desviación (θ) del plano del saliciliden-imino, 0.488 Å para **5** y 0.749 Å para **6**. Es probable que estos parámetros quizás afecten la respuesta luminiscente como ha sido reportado por las propiedades ópticas no lineales de fenilboronatos derivados de salicilideniminofenoles [18].

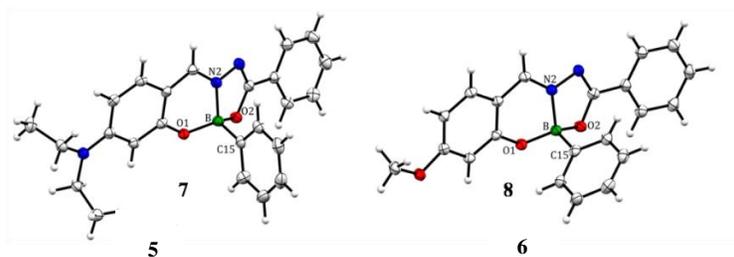


Figura 1. Estructura molecular de rayos X de los complejos **5** y **6**. Los parámetros de desplazamiento anisotrópico están representados a un nivel probabilidad del 50%.

3.4 Propiedades fotofísicas

3.4.1 Complejos de boro(III)

Las propiedades ópticas de los complejos de boro(III) (insertados) **5-8** y sus ligantes **1-4** fueron obtenidos en tetrahidrofurano (Tabla 2). La figura 2 muestra el espectro de absorción de estos compuestos. En general, los ligantes presentan un pico principal en la región del UV debido a las transiciones electrónicas HOMO-LUMO a través de la molécula. Una banda adicional es observada en la región de onda corta, la cual puede ser relacionada a orbitales moleculares ocupados de baja energía a el LUMO como previamente se reportó para moléculas similares [19]. En el caso de **3** y **4** un hombro a 385 nm es evidente y es atribuido a transiciones electrónicas n-p* de los sustituyentes nitro. Cuando el complejo de boro(III) es formado, las bandas son desplazadas hacia la región de baja energía debido a la formación del sistema diimino, en concordancia con los resultados de RMN de ^1H .

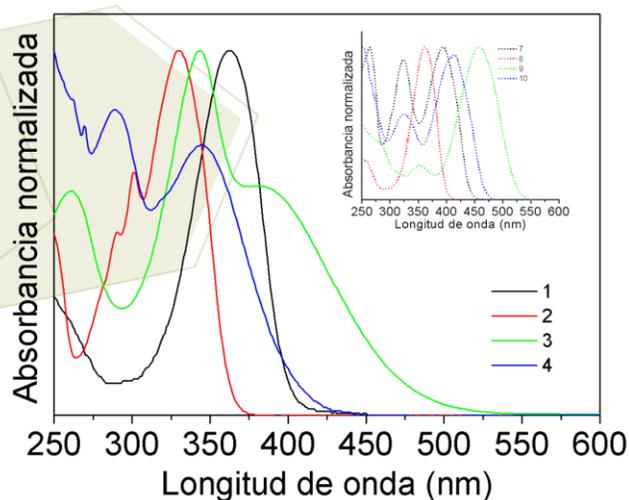


Figura 2. Propiedades de absorción de los ligantes **1-4** y sus complejos **5-8** en THF.

Tabla 2.

Parámetros fotofísicas para los compuestos **1-4** y los complejos de boro(III) **5-8**.

Comp.	λ_{abs} [nm]	$\epsilon \cdot 10^4$ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	E_g [eV]	λ_{em} [nm]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	Φ [%]	τ [ns]	$K_{\text{rad}} \times 10^9$ [s ⁻¹]	$K_{\text{nr}} \times 10^9$ [s ⁻¹]
1	362	6.5	3.03	453	5549	0.32	0.01	0.32	99.7
2	330	4.2	3.38	-	-	-	-	-	-
3	343	5.7	2.49	411	4824	0.75	1.36	0.0055	0.73
4	345	1.8	2.97	-	-	-	-	-	-
5	394	3.8	2.71	452	3257	0.34	0.03	0.110	33.2
6	363	9.9	3.02	439	4770	0.31	0.11	0.028	9.06
7	458	2.6	2.34	598	5111	0.10	0.56	0.002	1.78
8	412	2.9	2.58	502	4352	0.15	0.09	0.017	11.09

Los compuestos **2** y **4** no emiten bajo las condiciones experimentales, pero el espectro de fluorescencia de los ligantes **1** y **2**, y de los complejos **5-8** son presentados en la figura 3. Con respecto al ligante **1**, una banda ancha a 453 nm es observado. El espectro de fluorescencia de su complejo **5** es prácticamente idéntico y ocurre lo mismo con su espectro de excitación, contrario a lo observado en el espectro de UV-Vis. Esto sugiere que el acomplejamiento afecta la geometría del estado basal pero no del estado excitado. El comportamiento del par ligando/complejo **3/7** es completamente diferente. El ligante **3** presenta un pico principal a 412 nm y una réplica vibronica a 431 nm, mientras que el complejo **7** muestra una banda ancha centrada a 598 nm, con un desplazamiento hacia la región del rojo de 186 nm con respecto a **3**. Esto implica que el acomplejamiento con el boro afecta fuertemente la geometría del estado excitado del fluoróforo saliciliden cuando se encuentra *para* nitro substituido. Un comportamiento interesante es el hecho que la emisión puede ser modulada de la región del azul (**6**) a la región del verde (**8**) y al rojo (**7**) variando el sustituyente en la posición *para* de los anillos aromáticos externos. De manera general, el rendimiento cuántico fluorescente es relativamente bajo para todas las moléculas; por debajo del 1% con valores de tiempo de vida en el rango de 10⁻¹⁰ a 10⁻¹¹ s. Debido al carácter *push-Pull* de las moléculas, la transferencia de carga de los grupos donadores MeO o Et₂N al grupo aceptor (NO₂), como previamente fue reportado por Farfán et al. [19] es también posible y podría ser responsable del bajo rendimiento cuántico.

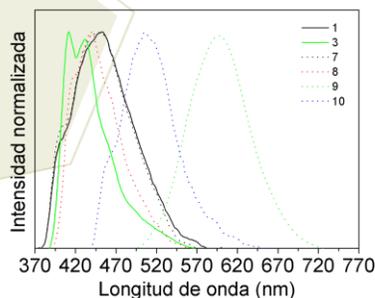


Figura 3. Espectro de emisión de los compuestos **1, 3, y 5-8** en THF.

4. Conclusiones

En resumen cuatro nuevos complejos de boro(III) derivados de nuevas salicilidenbenzoilhidrazinas fueron sintetizados. Todos los materiales fueron completamente caracterizados por métodos espectroscópicos. La absorción, fluorescencia de emisión y tiempos de vida para todos los compuestos,

excepto 2 y 4 fueron estudiados en THF. Se encontró que todos los compuestos estudiados presentan rendimientos cuánticos de emisión fluorescente por debajo del 1% atribuido principalmente al fenómeno de conversión interna predominante tal como lo indicó los grandes valores de desplazamiento Stocks'. La desviación del átomo de boro del plano-salicilidenimino quizá afecta la respuesta luminiscente.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT (Convenio: 156450) por el apoyo financiero otorgado para la realización de este proyecto de investigación y al PAICYT (Convenio: CN886-11), así como al CONACYT por las beca doctoral otorgada para R.A.C.N.

6. Referencias

1. Rao, Y. L.; Wang S. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12263-12274.
2. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.
3. Barba, V.; Vazquez, J.; López, F.; Santillan, R.; Farfán, N. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2351-2357.
4. Beachell, H. C.; Beistel, D. W. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1028-1032.
5. (a) Li, D.; Zhang, H.; Wang, C.; Huang, S.; Guo, J.; Wang, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4319-4328; (b) Li, D.; Zhang, Z.; Zhao, S.; Wang, Y.; Zhang, H. *Dalton Trans* **2011**, *40*, 1279-1285; (c) Li, D.; Yuan, Y.; Bi, H.; Yao, D. D.; Zhao, X. J.; Tian, W. J.; et al. *Inorg Chem* **2011**, *50*, 4825-4831.; (d) Li, D.; Wang, K.; Huang, S.; Qu, S. N.; Liu, X. Y.; Zhu, Q. X.; et al. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15298-304.
6. Reyes, H.; Muñoz, B. M.; Farfán, N.; Santillan, R.; Rojas-Lima S.; Lacroix, P. G.; et al. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2898-2903.
7. Muñoz, B. M.; Santillan, R.; Rodríguez, M.; Méndez, J. M.; Romero, M.; Farfán, N.; et al. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1321-1334.
8. Donia, A. M.; El-Boraey, H. *Thermochim Acta* **1994**, *237*, 195-201.
9. Sheldrick, G. M. SHELX-97: Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures; Universität Göttingen: Göttingen, Germany **1997**.
10. Williams, A. T. R.; Winfield, S. A.; Miller, J. N. *Analyst.* **1983**, *108*, 1067-1107.
11. Felouat, A.; D'Aleo, A.; Fages, F. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4446-4455.
12. Williams, A. T. R.; Winfield, S. A.; Miller, J. N. *Analyst* **1983**, *108*, 1067-1071.
13. Cariati, U.; Caruso, R.; Centore, W.; De Maria, A.; Panunzi, B, et al. *Inorg Chem*, **2002**, *41*, 6597-6603.
14. Bessy, R.B.N.; Prathapachandra, K.M.R.; Suresh. *Spectroch Acta Part A*, **2008**, *71*, 1253.
15. Barba, V.; Vazquez, J.; López, F.; Santillan, R.; Farfán, N. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2351-2357.
16. Beachell, H. C.; Beistel, D. W. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1028-1032.
17. Höpfl, H. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *581*, 129-149.
18. Reyes, H.; Muñoz, B. M.; Farfán, N.; Santillan, R.; Rojas-Lima, S.; Lacroix, P. G.; et al. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2898-2903.
19. Muñoz, B. M.; Santillan, R.; Rodríguez, M.; Méndez, J. M.; Romero, M.; Farfán, N.; et al. *J. Organomet Chem* **2008**, *693*, 1321-1334.

Determinación de la temperatura de solución del constituyente $Fe_{23}(C, B)_6$ en un acero al boro mediante análisis dilatométrico

Contreras-Briseño, Adrián ¹; Soria-Aguilar, Ma. de Jesús ² Carrillo-Pedroza, Francisco Raúl ²; Gutiérrez-Castañeda, Emmanuel ³

¹ Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Posgrado en Ciencia y Tecnología de Materiales, Blvd. V. Carranza y José Cárdenas, C.P. 25280, Saltillo, Coahuila;

² Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Metalurgia, Carr. 57 Km. 5, C.P. 25710, Monclova, Coahuila.

³ Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
e-mail: adrian_contreras996@hotmail.com.

Resumen

El análisis del ensayo de dilatometría realizado a un acero al boro con aplicaciones agrícolas, permitió establecer las temperaturas de inicio y fin de la transformación austenítica Ac_1 y Ac_3 , respectivamente, y la temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s , además de la temperatura de austenización homogénea (Ac_h) que es donde ocurre la solución del constituyente $Fe_{23}(C,B)_6$. Este estudio, permitió determinar, que al graficar los valores del incremento en la dilatación derivados en función del tiempo, se observan variaciones en las pendientes de la curva, las cuales se asocian a los cambios de fase y solución de carburos. El inicio de la transformación austenítica (Ac_1) se observa a la temperatura de 755 °C y el fin de la transformación austenítica (Ac_3) se observa a la temperatura de 887 °C. Por otro lado, se aprecia que la solución del componente $Fe_{23}(C, B)_6$ ocurre en el intervalo de temperaturas entre 1148 a 1179 °C, dando lugar a la zona austenítica homogénea (γ_h).

1. Introducción

La templabilidad que el Boro le confiere al acero ha sido conocida durante los últimos años. Se ha encontrado que el boro tiene una gran influencia en las propiedades mecánicas del acero, a través del control microestructural, lo que causa un aumento en la templabilidad al retardar la nucleación heterogénea de ferrita en las superficies de los granos de austenita, [1] mientras que la transformación de martensita y bainita no se verán afectadas durante el temple [2]. Las cantidades habituales de boro que se adicionan al acero para mejorar la templabilidad, están en el rango de 10-30 ppm. En general, se supone que el boro tiende a segregarse a los límites de grano de la austenita primaria, lo que ha sido confirmado en una serie de investigaciones. Estos autores han reportado que para una composición que contiene 0.13 % en peso de carbono y 10 ppm de Boro, este último precipita como el constituyente $M_{23}(CB)_6$ en un rango de temperatura aproximado de 740 a 770 °C. Otros investigadores reportaron que la precipitación de $M_{23}(CB)_6$ tiene lugar entre 839 y 713 °C [3]. Las diferencias que existen entre las temperaturas críticas y temperaturas de transición de equilibrio, podrían ser propiciadas por la difusión y el efecto de arrastre del límite de grano sobre los elementos de aleación [4]. El componente $M_{23}(CB)_6$ se ha reportado que disuelve a los 1100 °C [5] y que precipita lentamente en el interior del grano a 700 °C durante el temple [6].

2. Sección experimental

Se maquinaron muestras de un acero al Boro para obtener probetas de 3 mm de diámetro y 10 mm de longitud. Posteriormente se ensayaron en un dilatómetro marca Netzsch modelo Dil 402-E. La Figura 1 muestra la rampa de calentamiento de 10°C/minuto hasta alcanzar la temperatura de 1200°C. Una vez alcanzada esta temperatura, se mantuvo la muestra por un lapso de 3 minutos para después enfriarlas rápidamente con una velocidad de enfriamiento aproximado a 37°C/segundo. La dilatación durante el calentamiento y el enfriamiento se registró mediante los componentes propios del dilatómetro por cada 0.01 segundo. Los resultados obtenidos se procesaron y se graficaron en diferentes opciones, primero se graficó el incremento en la dilatación contra la temperatura (durante el calentamiento), posteriormente se graficó la derivada del incremento en función del tiempo (en dirección del calentamiento), y por último se graficó la derivada del incremento en función del tiempo (en dirección del enfriamiento).

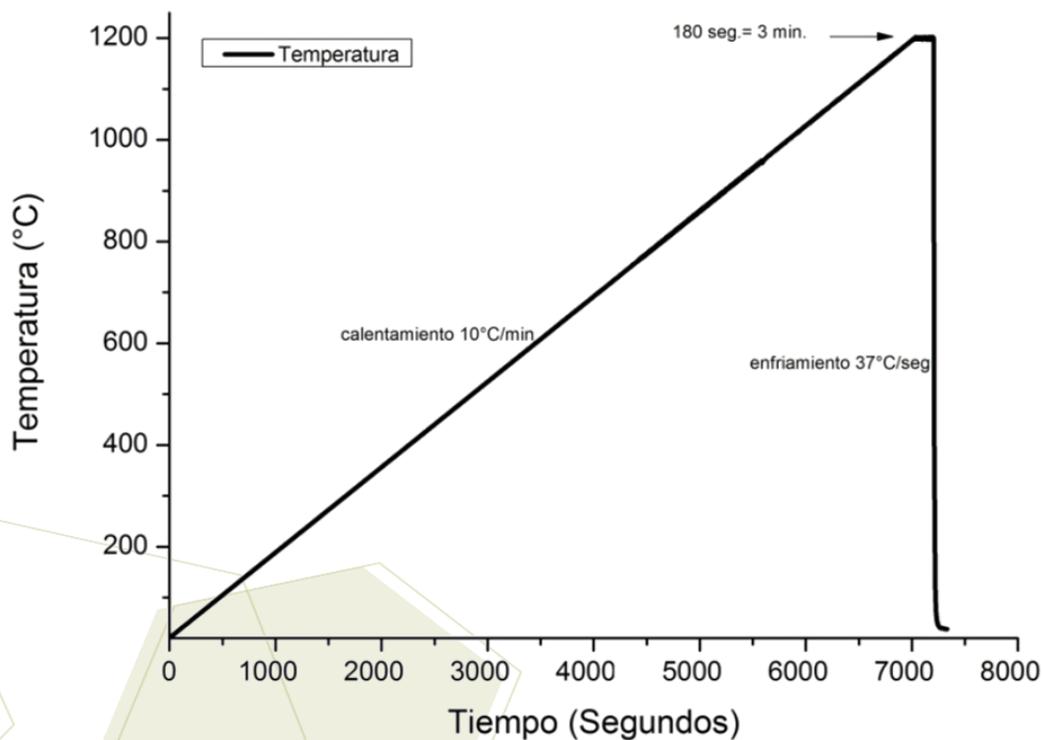


Figura 1. Rampas de calentamiento y enfriamiento.

3. Resultados y discusión

Durante el calentamiento del ensayo dilatométrico, el incremento en la dilatación de la probeta se mantiene constante mostrando una pendiente positiva hasta llegar a la temperatura de 755 °C, tal como se muestra en la Figura 2. Posteriormente, la pendiente disminuye ligeramente, alejándose de la pendiente proyectada mostrada con una línea punteada, quedando expuesto el punto Ac_1 (inicio de la transformación austenítica) a 755°C, cuando vuelve a tomar la linealidad esto es a los 887°C este punto es considerado como Ac_3 (fin de la transformación austenítica). En este intervalo de temperaturas es posible mediante la regla de la palanca, conocer la fracción de austenita transformada (f_γ) en función de la temperatura. [7] [8].

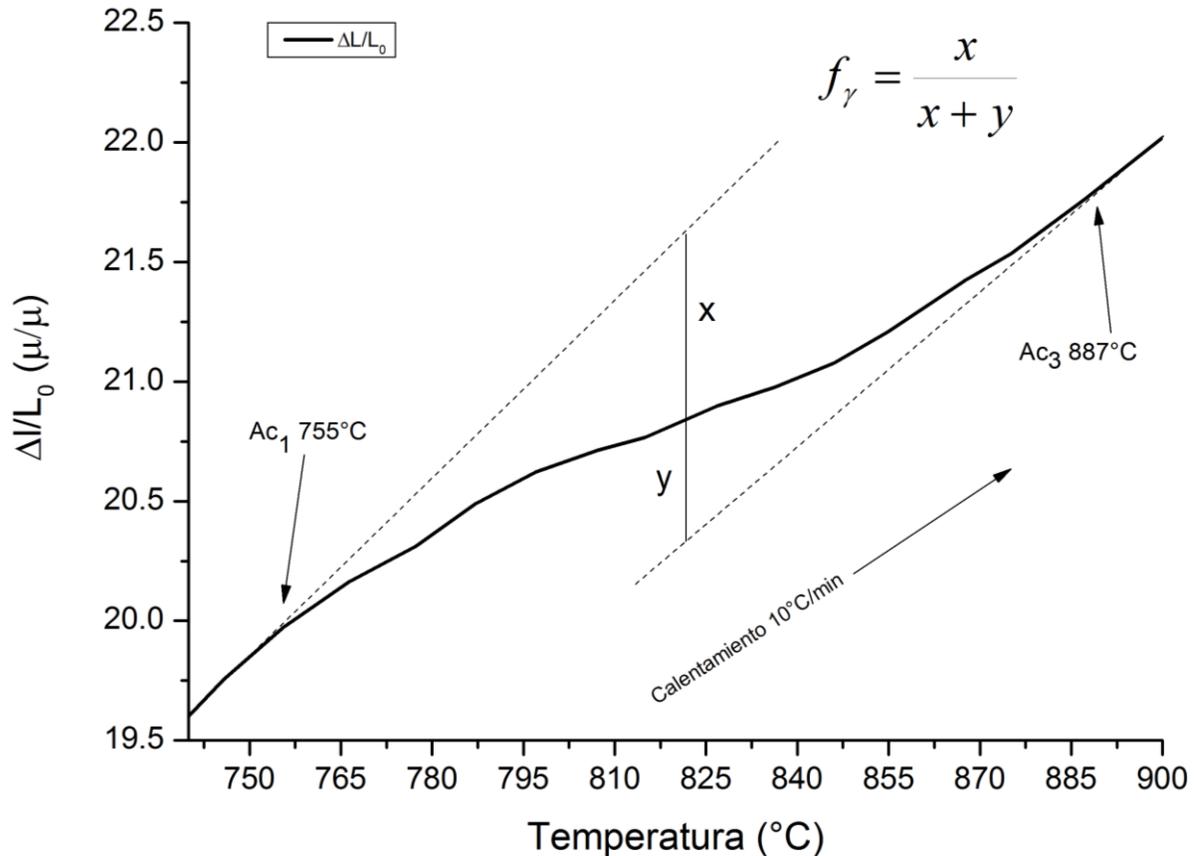


Figura 2. Temperaturas de austenizado en la curva dilatométrica.

La Figura 3 muestra la derivada de los valores resultantes del ensayo dilatométrico en función del tiempo y en dirección del calentamiento. La línea azul muestra la velocidad puntual de la dilatación, la cual puede considerarse constante [9], sin embargo, los cambios de mayor magnitud en las pendientes de dicha curva, pueden ser correlacionados con los cambios que ocurren en la pendiente de la curva dilatométrica (línea negra) correspondientes al inicio y fin de la transformación austenítica. Por otro lado, a temperaturas superiores a Ac_3 ocurren otros cambios en la pendiente de la velocidad de dilatación. Estos cambios pueden ser atribuibles al cambio de dimensiones del constituyente $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ al entrar en solución en la matriz austenítica. Por lo tanto, es factible decir que dicha correlación permite observar la temperatura en la cual ocurre la solución de componente $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$, lo que da lugar a la zona denominada como austenita homogénea, la cual está delimitada en el intervalo de temperaturas entre 1148 a 1179°C .

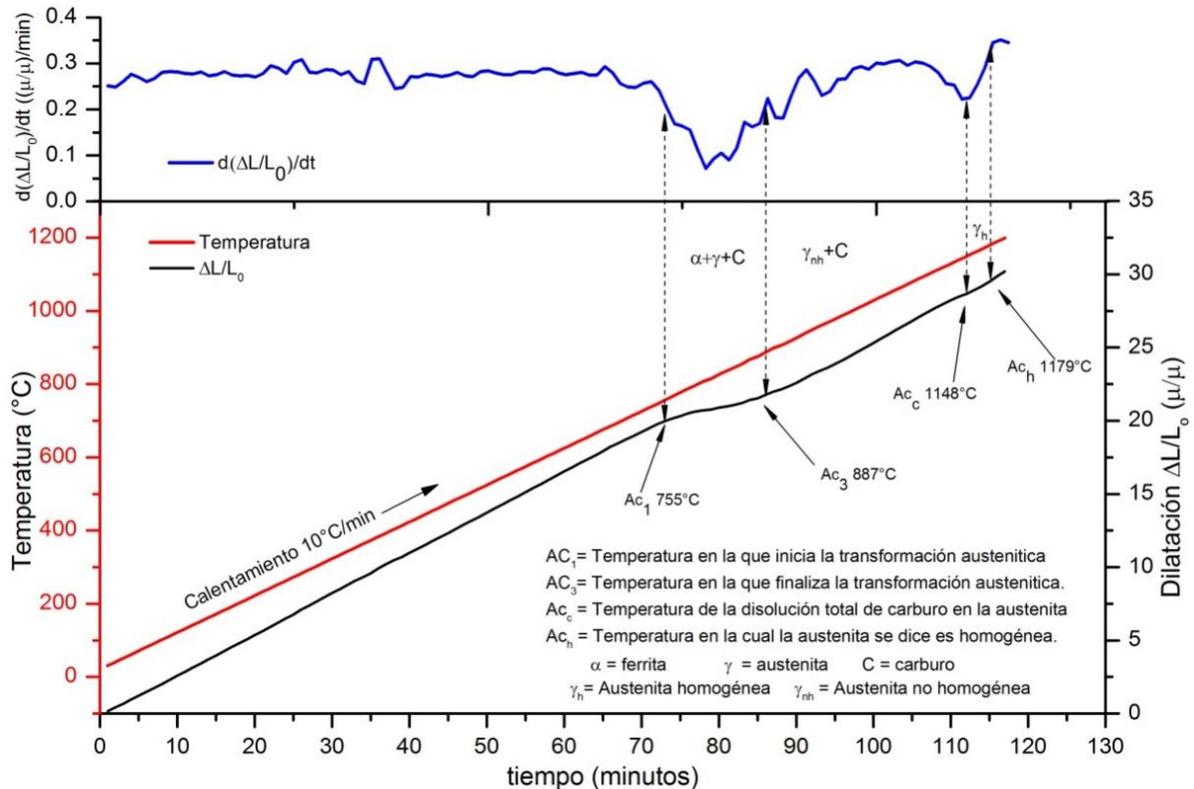


Figura 3. Relación de la curva dilatométrica y su derivada respecto al tiempo.

En la Figura 3 se observan las tres regiones de interés, así, en el intervalo de 755 a 887 °C se encuentra la región de la transformación austenítica, la cual incluye ferrita, austenita y carbono ($\alpha+\gamma+C$). En el intervalo de 887 a 1148 °C se encuentra la austenita no homogénea + carbono ($\gamma_{nh} + C$). Y en el intervalo entre 1148 a 1179 °C se localiza la región de austenita homogénea (γ_h), que es donde ocurre la solución del componente $Fe_{23}(C, B)_6$ que según algunos autores sucede después de los 1100 °C [5] [10] [11].

La transformación martensítica ocurre a partir de una temperatura de fase de homogenizado (austenita) seguido de un enfriamiento rápido. En la Figura 4 se puede observar cómo se relaciona los cambios en la pendiente de la velocidad en la contracción (línea azul) con los cambios en la pendiente de la curva de contracción (línea negra) y se obtienen los puntos M_s (inicio de la transformación martensítica) y M_f (fin de la transformación martensítica) en la intersección con la curva de la temperatura (línea roja) [12]. En la curva de la derivada (línea azul) se puede observar que en el intervalo de 4 a 5 segundos la pendiente se aproxima a cero indicando una velocidad constante de contracción. Por otro lado, la relación que guarda con la curva de la temperatura (línea roja) en el intervalo de temperaturas 888 a 710 °C podría asociarse con la precipitación del constituyente $Fe_{23}(C, B)_6$ como se ha reportado por algunos investigadores, exponiendo así los puntos P_i (inicio de la precipitación) y P_f (fin de la precipitación).

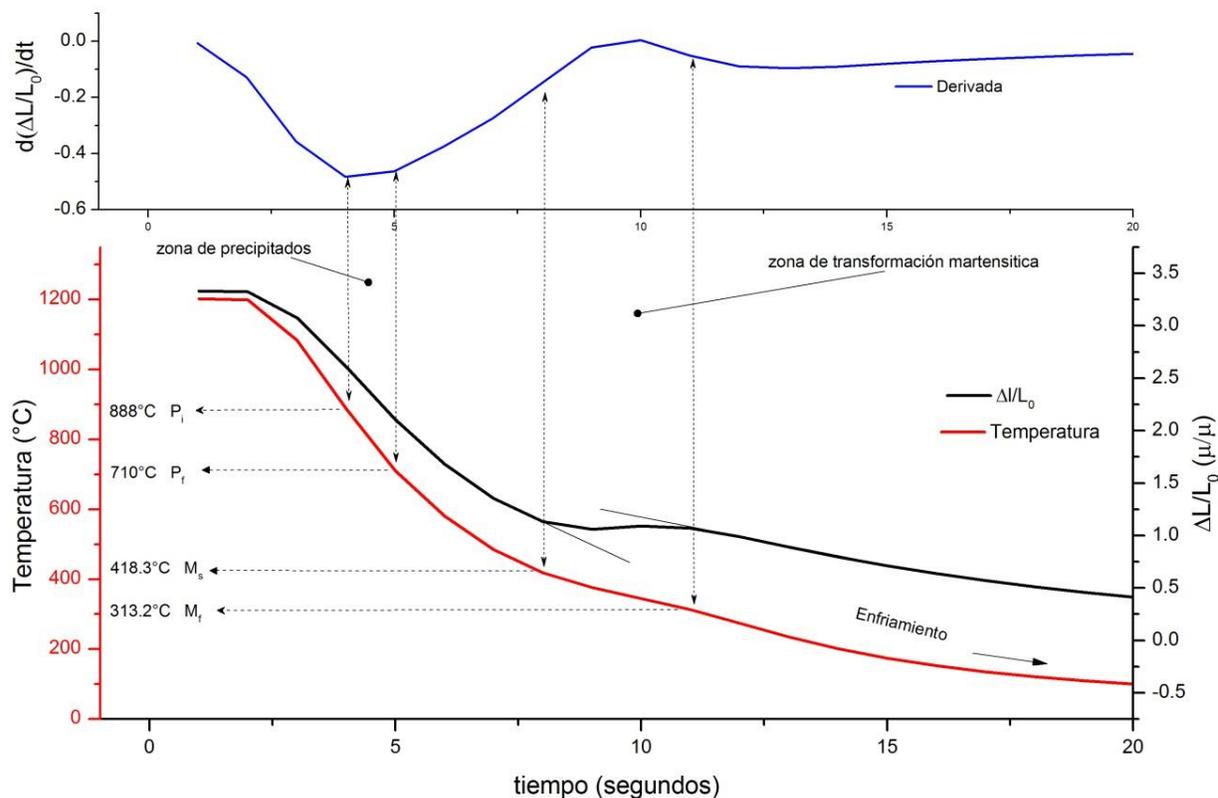


Figura 4. Relación de la curva dilatométrica en enfriamiento y su derivada en función del tiempo.

También se puede observar, que al realizar las proyecciones de las pendientes de la curva de dilatación (línea negra), estas permiten observar los puntos donde se pierde continuidad dando lugar al punto M_s (inicio de la transformación martensítica) en $418.3\text{ }^\circ\text{C}$ y M_f (fin de la transformación martensítica) en $313.2\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual está asociado con la transformación sin difusión característica de la transformación martensítica, la cual ocurre cuando la celda unitaria cambia de cubica centrada en las caras a cubica centrada en el cuerpo, propiciando la tetragonalidad también característica de la transformación martensítica

4. Conclusiones

Utilizar la derivada del incremento en la dilatación en función del tiempo, contribuyó a suponer una velocidad puntual de la dilatación, de esta manera en la etapa de calentamiento, se asoció una disminución en la velocidad de la dilatación con el inicio de la transformación de fase ferrita (cubica centrada en el cuerpo) a fase austenítica (cubica centrada en las caras), Sin embargo, a temperaturas superiores donde la celda unitaria se mantiene cubica centrada en las caras en fase austenítica, la disminución de la velocidad de dilatación se relaciona con la solución del componente $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ reportado en trabajos de investigación que disuelve a temperaturas superiores a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (en el calentamiento), propiciando la fase austenítica homogénea, posteriormente en la etapa del enfriamiento dicho constituyente precipitara entre 888 y $710\text{ }^\circ\text{C}$.

5. Agradecimientos

ACB, MJSA, FRCP, desean expresar su agradecimiento AHMSAB de CV, por las facilidades otorgadas para la realización del presente estudio, ACB desea expresar su agradecimiento al CONACYT por la beca otorgada para la realización de sus estudios de posgrado.

6. Referencias

- [1] A. Deva, S. K. De, V. Kumar, M. Deepa y B. Jha, *International Journal of Metallurgical Engineering*, **2013**, vol. 2, 47-51.
- [2] J. Tungtrongpaioj, V. Uthaisangsuk y W. Bleck, *Journal of Metals, Materials mid Minerals*, **2009**, Vols. 219, 29-38,
- [3] B. Singh y G. Sahoo, Identifying boron distribution in a Nb-B containing structural steel, **2013**, vol. 2, n° 2, 230-237.
- [4] S. I. Kim y Y. Lee, Influence of cooling rate and boron content on the microstructure and mechanical properties of hot rolled high strength interstitial free steels, **2012**. vol. 18, n° 5, 735-744,
- [5] L. Lanier, G. Metauer y M. Moukass, *Microchimica Acta*, **1994**, Vols. 2114-115, 353-361.
- [6] V. Astini, Y. Prasetyo y . E. Baek , *Met. Mater. Int.*, **1994**, vol. 18, n° 6, 923-931.
- [7] J. Z. Zhao, . C. Mesplont y . B. C. De Cooman, *ISIJ International*, **2001**, vol. 41, n° 5, 429-497.
- [8] O. Chang Seok, H. Heung Nam, L. Chang Gil, L. Tae Ho y K. Sung Joon, *Metals and Materials International*, **2004**, vol. 10, n° 5, 399-406.
- [9] B. Pawtowski, . P. Bala y . R. Dziurka, *Archives of Metallurgy and Materials*, **2014**, vol. 59, n° 3.
- [10] C. Garciaa de Andres, F. Caballero y C. Capdevila, «Application of dilatometric analysis to the study of solid-solid phase transformations in steels,» *Department of Physical Metallurgy*.
- [11] C. Garcia de Andres, J. Jimenez y L. Alvarez, *Metallurgical and Materials Transactions* , 1996, vol. 27.
- [12] S. Ghasemi Banadkouki y . D. P.Dunne, «Formation of ferrite products during continuous cooling of a Cu-bearing HSLA steel,» *Reserch Online University of Wollongong*, 2006.

Estudio de la geometría de contacto en uniones moleculares de porfirina sobre una superficie de Au (111) por análisis de conductancia

Sánchez Muñoz, Esteban¹; Aguilar-Sánchez, Rocío¹; Borguet, Erick²; Garate Morales, José Luis¹; Li, Zhihai²

¹Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, Av. San Claudio S/N, Puebla, México, CP 72570,

²Departamento de Química, Temple University, 1801 N. Broad Street, Philadelphia, PA 19122 USA
van903@hotmail.com

Resumen

Las porfirinas han sido ampliamente estudiadas por sus propiedades electroquímicas para entender la transferencia de carga. La relación de las propiedades de transporte de carga se puede estudiar por mediciones de single molecular conductance SMC (conductancia unimolecular). Los estudios más comunes de SMC involucran transporte entre diferentes grupos ancla (-NO₂, -CN, -COOH) en posiciones transversales en la molécula [1]. Pocas investigaciones han sido hechas usando porfirinas en posición horizontal sobre el sustrato en un ambiente electroquímico [2]. Estudios recientes han mostrado que el efecto plantilla de autoensamble puede ser usado para orientar moléculas en uniones metal-molécula-metal, así que el transporte perpendicular al plano de la molécula puede también ser usado fácilmente [3]. Para este estudio se usaron las moléculas de porfina y 5, 10, 15, 20-tetra(4-piridil)porfirina (TPyP), las cuales fueron autoensambladas sobre Au (111) en un ambiente electroquímico y se verificó por STM (scanning tunneling microscopy, posteriormente se hicieron mediciones de SMC donde se observaron valores de conductancia muy cercanos para ambos sistemas siendo 0.13 G₀ y 0.1 G₀ respectivamente. Es decir, la conductancia de transporte no depende de los grupos ancla presentes cuando las moléculas están adsorbidas de modo paralelo al sustrato.

1. Introducción

Las uniones moleculares han motivado el interés científico por sus propiedades y aplicaciones prácticas, el concepto consiste en fabricar uniones entre las moléculas que permitan el fenómeno de transporte de carga, este fenómeno no está completamente entendido, debido a numerosos factores que pueden afectar esa transferencia de carga como por ejemplo el proceso de fabricación, la estabilidad del dispositivo, la geometría de contacto, la conformación de la molécula, el número exacto de moléculas que se estudian o examinan y las condiciones de medición [4]. Para resolver las preguntas sobre cómo afectan estos factores es que se han diseñado diferentes métodos para entender el fenómeno de transporte de carga o Transferencia electrónica (TE), dentro de los que destacan métodos litográficos, electrodeposición, creación de nanogaps controlados [5], rompimiento de uniones mecánicamente controladas MCBJ (mechanically controlled break junctions) [2], microscopia de barrido túnel STM [2], microscopia de fuerza atómica ATM (Atomic Force Microscopy) [4].

Una de las técnicas que en la pasada década proporcionó mayores ventajas con respecto a la técnica de MCBJ fue la desarrollada por Xu y Tao [7] en el 2003 para investigar las propiedades eléctricas formando uniones unimoleculares en la cual usaban un equipo de STM, esta técnica al día de hoy es la más utilizada para las mediciones de conductancia, la técnica consiste en medir la conductancia de una sola molécula

formando repetidas veces una unión molecular, en la cual la molécula está directamente ensamblada a un electrodo de Au, y una punta de Au que funciona también como otro electrodo (teniendo así el sistema metal-molécula-metal). Esta técnica nos permite identificar la conductancia de las moléculas ensambladas en los electrodos, ya que se ha demostrado que el comportamiento de la conductancia entre una punta de Au y el sustrato de Au (contacto Au-Au) decrece de manera cuantizada en múltiplos de G_0 ($= 2e^2/h$) conforme la punta se va alejando del sustrato hasta que se rompe la unión Au-Au (fig. 1).

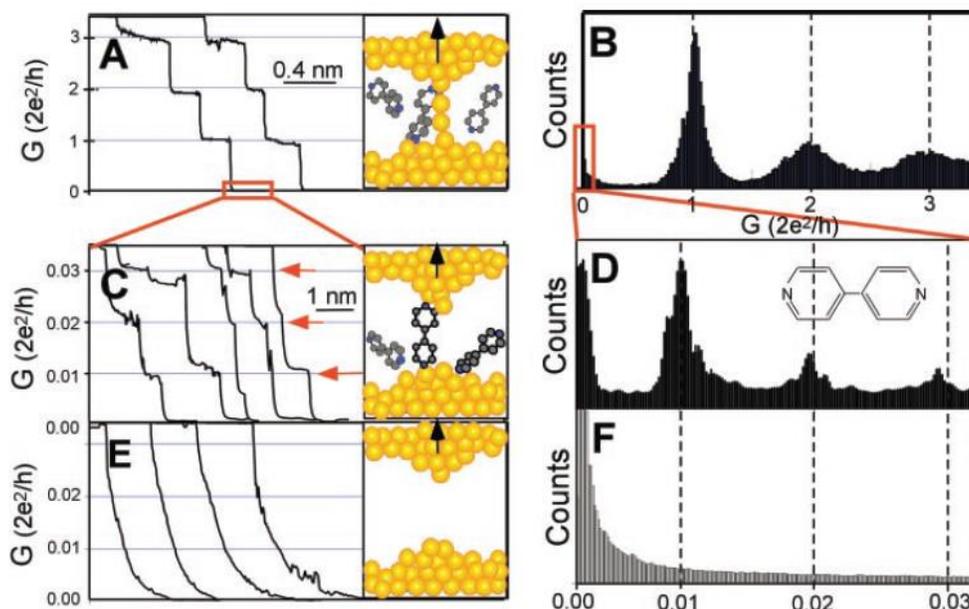


Figura 1. A) Conductancia Au-Au, B) histograma correspondiente de A construido de 1000 repeticiones, C) Conductancia de la unión Au-molécula-Au después de que se ha roto por completo la unión Au-Au, D) Histograma de C construido a partir de 1000 repeticiones y donde se muestran picos en 0.01, 0.02 y 0.03 G_0 los cuales se atribuyen al contacto de 1, 2 y 3 moléculas respectivamente, E y F) histograma en ausencia de moléculas, ningún contacto es observado.

En el sistema metal-molécula-metal pueden existir variaciones de la conductancia, esto debido a que el entorno, las propiedades de la molécula o su orientación pueden afectar al fenómeno de transporte de carga ya que la molécula puede o no ensamblarse de manera eficiente.

2. Sección experimental

Análisis por STM de la porfina sobre Au (111)

Para el experimento se utilizó una punta de W cortada electroquímicamente con una solución de NaOH 1M utilizando un anillo de platino como electrodo a un voltaje de 0.4V, después la punta de W fue cubierta con polietileno.

El cristal de Au (111) así como la celda y anillo de teflón empleados fueron previamente limpiados con solución piraña ($H_2O_2:H_2SO_4$ relación 1:3) y después lavados exhaustivamente con agua ultra pura ($>18.5 M \Omega cm$).

El cristal de Au (111) fue alineado térmicamente usando una flama de H y enfriado en agua ultra pura rica en H. Después el cristal de Au (111) fue sumergido por 30 s en una solución de 0.1 mM de porfina en H.

CHCl_3 , luego es retirado de la solución y secado con argón a temperatura ambiente.

La celda y el aro de teflón se ensamblan junto con el cristal de Au (111) modificado con la porfina a un plato de STM y se adiciona HClO_4 0.1mM como electrolito hasta cubrir la celda, como electrodo y contra electrodo se utilizaron dos alambres de Pt.

El plato con la celda y el electrodo de Au se montan en la cabeza del STM y antes de hacer la conexión eléctrica se retira con cuidado de no tocar el electrodo de trabajo la solución de H_2SO_4 con una pipeta Pasteur previamente limpiada con solución piraña y lavada con agua ultra pura ($>18.5 \text{ M } \Omega\text{cm}$), una vez retirada la solución se conecta eléctricamente el plato de STM a la cabeza del microscopio, se adiciona nuevamente H_2SO_4 0.1mM por el lado del electrodo de referencia hasta cubrir la celda, esto se realiza para tener un potencial controlado al inicio del experimento.

Las condiciones electroquímicas fueron las siguientes, potencial de la punta $-0.500 \text{ V}_{\text{Pt}}$, potencial de la muestra $-0.300 \text{ V}_{\text{Pt}}$, potencial de voltaje $-0.200 \text{ V}_{\text{Pt}}$.

Análisis por STM de TPyP sobre Au (111)

Se realiza el mismo procedimiento de limpieza del electrodo de Au (111) y de la celda como se describió previamente en el experimento anterior.

El plato con la celda y el electrodo de Au se montan en la cabeza del STM y antes de hacer la conexión eléctrica se retira con cuidado de no tocar el electrodo de trabajo la solución de H_2SO_4 con una pipeta Pasteur previamente limpiada con solución piraña y lavada con agua ultra pura ($>18.5 \text{ M } \Omega\text{cm}$), una vez retirada la solución se conecta eléctricamente el plato de STM a la cabeza del microscopio, se adiciona nuevamente H_2SO_4 0.1 M por el lado del electrodo de referencia hasta cubrir la celda, después se retira una mínima porción de la solución que se encuentra en la celda y se agrega una gota de TPyP 0.2mM en una solución de 0.1 M de H_2SO_4 .

Las condiciones electroquímicas fueron las siguientes, potencial de la punta $-0.500 \text{ V}_{\text{Pt}}$, potencial de la muestra $-0.550 \text{ V}_{\text{Pt}}$, potencial de voltaje $-0.100 \text{ V}_{\text{Pt}}$.

Análisis de Conductancia de TPyP utilizando la técnica STM break junctions

El procedimiento de montaje de la celda y modificación del electrodo es el que se describió anteriormente para los análisis de STM de la molécula de TPyP.

En el análisis de conductancia se sustituyó la punta de W por una punta de Au cortada mecánicamente la cual fue cubierta con polietileno.

Las condiciones del análisis de conductancia fueron las siguientes, Potencial de la punta de Au $-500 \text{ mV}_{\text{Pt}}$, potencial de la muestra $-600 \text{ mV}_{\text{Pt}}$, potencial de polarización $100 \text{ mV}_{\text{Pt}}$, barrido de 1.5 a 3.0 nm, dirección ascendente, duración 0.5 s, curvas obtenidas 3098.

3. Resultados y discusión

De acuerdo a las imágenes y el arreglo que se observa sobre el electrodo de Au (111) (figura 2) podemos decir que la molécula de porfina se encuentra ordenada de manera paralela al sustrato, por lo tanto las condiciones óptimas para que la porfina tenga un arreglo definido son a un potencial de $-300 \text{ mV}_{\text{Pt}}$ utilizando HClO_4 0.1mM como electrolito de fondo (figura 2A y 2B).

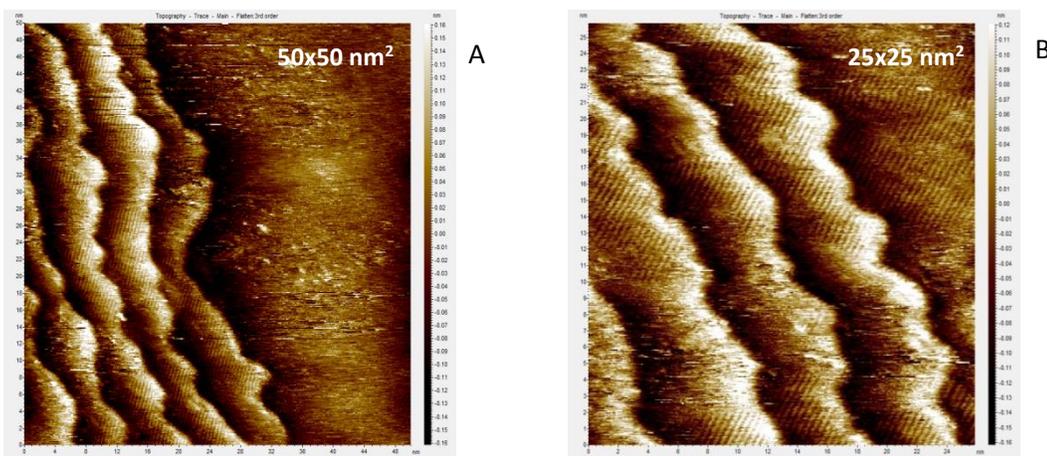
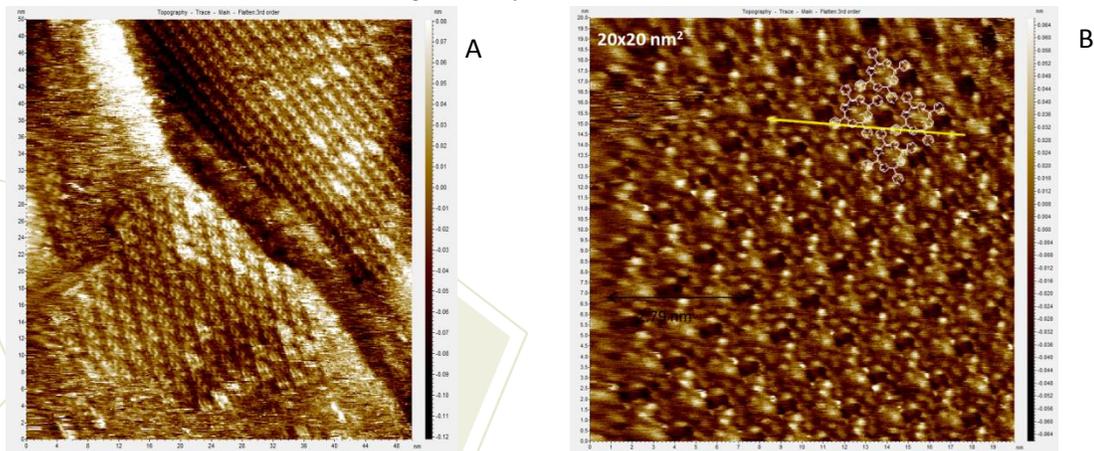


Figura 2. Imagen de la molécula de porfina sobre un electrodo de Au (111) escala 50x50 nm², B) Imagen del mismo experimento a una escala de 25x25 nm².

Para el caso de la TPyP podemos observar que tiene un arreglo definido sobre el electrodo de Au, a un potencial de -550 mV_{Pt} en H₂SO₄ 0.1 M (figura 3A y 3B).



En la figura 4 A podemos observar el histograma construido a partir de las 3099 curvas recolectadas en el análisis de conductancia, en esa grafica podemos observar 2 picos, el más alto corresponde a la conductancia de la unión Au-Au del electrodo-punta el cual tiene un valor de 1G₀ y otro pico más pequeño con un valor de 0.1 G₀ el cual se atribuye al valor de conductancia de la unión Au-porfina-Au ya que previo a este experimento se realizó un experimento de control donde el electrodo de Au se encontraba libre de la molécula de porfirina (figura 4B) y solo se observa un pico correspondiente a la conductancia de la unión Au-Au con un valor de 1G₀.

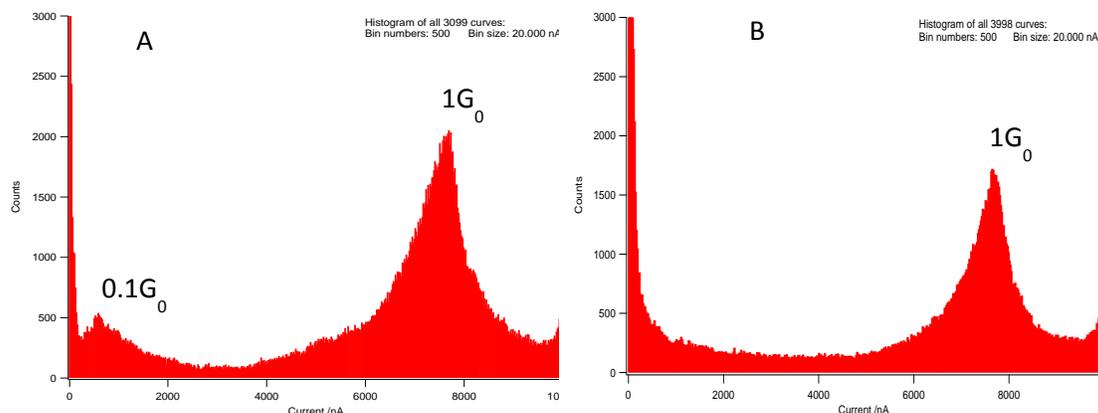
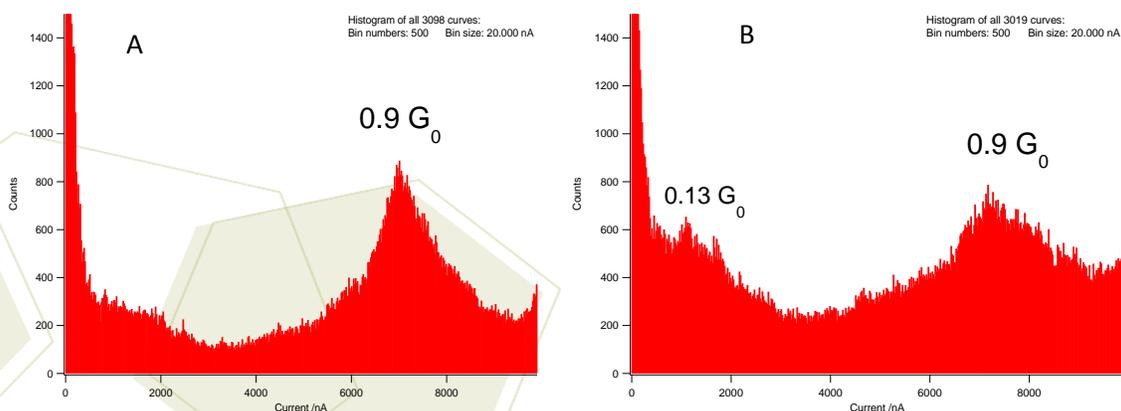


Figura 4. A) Histograma de las 3099 curvas obtenidas en el análisis de conductancia de la molécula de porfina, B) Histograma del contacto Au-Au construido partir de 3998 curvas.

Como se puede observar en la figura 5 el pico más alto el cual se atribuye al contacto Au-Au se encuentra desplazado a un valor $0.9 G_0$,

Posterior al experimento de TPyP de conductancia donde la porfirina se encontraba en solución cuando se realizó el análisis de SMCBJ, se realizó otro pero el procedimiento se modificó para que en esta ocasión solo se encontrara una monocapa sobre el electrodo Au (111) y el electrolito estuviera libre de TPyP (figura 5B).



4. Conclusiones

El análisis de STM bajo control de potencial nos muestra que para el caso de la molécula de porfina existe un potencial adecuado en donde la molécula puede adsorberse sobre el electrodo de Au (111) y mantener una configuración paralela al sustrato.

Los análisis de STM y SMCBJ nos permitió estudiar las propiedades eléctricas de la porfina para tener así una mejor comprensión de moléculas derivadas de él, ya que en este análisis solo se pueden ver las propiedades del núcleo de la porfirina, pudiendo así tener un análisis de base para la construcción de porfirina más complejas con sustituyentes que tengan propiedades específicas (donadores o aceptores π ,

aislante, asimétricas, etc.) y relacionar como afectan al núcleo de la porfirina.

Por otra parte el estudio de la molécula de TPyP nos revela que al ser preadsorbida al electrodo Au (111) los valores de conductancia de la unión Au-TPyP-Au no varían mucho con respecto a los obtenidos para la porfirina ya que están en valores de conductancia de $0.13 G_0$ y $0.1 G_0$ respectivamente, de modo que el grupo funcional de la piridina aporta poco para obtener un valor mayor de conductancia. Al mismo tiempo este análisis nos permitió ver el efecto que tiene la TPyP al ser adsorbida de manera paralela al sustrato, ya que en el experimento de SMCBJ se pudo observar una pequeña disminución en la conductancia de la unión Au-Au, este decremento en la conductancia probablemente se deba a la interferencia de la TPyP la cual no permite que se realice un contacto completo entre la punta y el electrodo de Au.

5. Agradecimientos

Professor Erick Borguet (Temple University)
Dr. Zhihai Li (Ball State University)
Sepidhe Asfari (Temple University)
Dra. Rocío Aguilar (Buap)
Dr. Jose Luis Garate (Buap)
CONACyT (290749, 243030)

6. Referencias

- [1] Zhihai Li, Manuel Smeu, Mark A. Ratner, and Eric Borguet, Effect of Anchoring Groups on Single Molecule Charge Transport through Porphyrins, *J. Phys. Chem. C*, 117, 14890–14898 (2013).
- [2] Quirina Ferreira, Ana M. Braganca, Luís Alcacer, and Jorge Morgado, Conductance of Well-Defined Porphyrin Self-Assembled Molecular Wires up to 14 nm in Length, *J. Phys. Chem. C*, 118, 7229–7234 (2014)
- [3] Sepideh Afsari, Zhihai Li, and Eric Borguet, Orientation-Controlled Single-Molecule Junctions, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 9771–9774 (2014).
- [4] Yu, H.; Luo, Y.; Beverly, K.; Stoddart, J. F.; Tseng, H.-R.; Heath, J. R., The Molecule–Electrode Interface in Single-Molecule Transistors. *Angewandte Chemie* 2003, 115 (46), 5884–5889.
- [5] Strachan, D. R.; Smith, D. E.; Johnston, D. E.; Park, T.-H.; Therien, M. J.; Bonnell, D. A.; Johnson, A. T., Controlled fabrication of nanogaps in ambient environment for molecular electronics. *Applied Physics Letters* 2005, 86 (4), -.
- [6] Connelly, L. S.; Meckes, B.; Larkin, J.; Gillman, A. L.; Wanunu, M.; Lal, R., Graphene Nanopore Support System for Simultaneous High-Resolution AFM Imaging and Conductance Measurements. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2014, 6 (7), 5290–5296.
- [7] Xu, B.; Tao, N. J., Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. *Science* 2003, 301 (5637), 1221–1223.

Síntesis de nanopartículas magnéticas de $\text{Co}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para aplicaciones biomédicas

Sánchez, J¹; Reyes Rodríguez, Pamela Yajaira¹; Cortés Hernández, Dora Alicia¹; Escobedo Bocardo, José Concepción¹; Almanza Robles, José Manuel; Hurtado López, Gilberto².

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P. 25900, Coahuila, México. ²Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo #140, CP 25294, Saltillo, Coah. México
e-mail: h_javiersanchez@hotmail.com

Resumen

La utilización de nanopartículas magnéticas (NPMs) para el diagnóstico de varios tipos de enfermedades es una de las opciones más prometedoras hoy en día. Una gran cantidad de investigaciones en este tema están enfocadas en reducir la cantidad de NPMs a utilizar a través de la modificación del núcleo magnético de óxido de hierro mediante la incorporación de otros elementos con reconocidas propiedades magnéticas. En este trabajo se reporta la síntesis de NPMs ($\text{Co}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x=0-1.0$) por el método de sol-gel a partir de precursores de Fe, Ga, Co y tetraetilenglicol (TEG) como medio de reacción. El material sintetizado fue identificado mediante difracción de rayos X (DRX) como una estructura cristalina de espinela inversa a todas las concentraciones estudiadas. Sus propiedades magnéticas fueron evaluadas mediante magnetometría de muestra vibrante (MMV), encontrándose valores de magnetización de saturación entre 23.1 y 63.1 emu/g, así como valores de campo coercitivo menores a los 326.3 Oe. Mediante pruebas de inducción magnética en estado sólido se encontró que para algunas muestras ($x=0.5$ y 0.6) no se presentó un incremento en la temperatura del medio utilizado (H_2O) bajo la acción de un campo magnético alterno usando concentraciones de la suspensión de NPMs de 3.0, 4.5, 6.0 y 10.0 mg/mL. De los resultados anteriormente presentados se considera que estas NPMs podrían ser potencialmente utilizables como agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética para la detección de diferentes tipos de cáncer. Lo anterior, al combinar una respuesta magnética medible y la ausencia de un incremento en la temperatura bajo un campo magnético.

1. Introducción

La magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) son los principales óxidos de hierro que caen bajo la categoría de nanomateriales magnéticos y junto con las ferritas mixtas, que son formadas a partir de óxidos de hierro y otros iones de metales de transición (Cu, Co, Mn y Ni), presentan la propiedad de superparamagnetismo [1]. Estas ferritas mixtas poseen estructura en forma de espinela y son una importante clase de compuestos que tienen propiedades electrónicas, magnéticas y catalíticas [2] y pueden ser adaptadas para funciones biológicas específicas.

Para aplicaciones *in vivo* las NPMs deben reunir tres requisitos básicos: (1) la superficie debe ser biocompatible, (2) que no sean citotóxicas y (3) que las partículas se encuentren dispersas sin formar aglomerados. Idealmente la modificación de la superficie debe proporcionar una buena estabilidad coloidal, biocompatibilidad y funcionalidad química para la fijación de ligandos bioreconocibles. La biocompatibilidad es la capacidad del material de ser muy bien tolerado por el cuerpo humano. El material biocompatible no debe interferir con las funciones normales del organismo, debe ser posible su funcionalización con una o más moléculas, debe conservar sus propiedades magnéticas por un período

razonable de tiempo en medio acuoso y sometido a variaciones de pH, no debe ser eliminado con demasiada rapidez del torrente sanguíneo y debe formar dispersiones estables que impidan su agregación [3]. Las NPMs de magnetita y maghemita tienen una excelente biocompatibilidad con una toxicidad casi nula [4], además de que se ha demostrado que el hierro liberado por las nanopartículas en su degradación es metabolizado por el cuerpo, reduciendo el potencial de citotoxicidad a largo plazo [5] y se sabe que la dosis letal de la magnetita es alta (DL50 en ratas, 400 mg/kg) y que partículas de magnetita recubiertas con polímero no son tóxicas de acuerdo a las pruebas realizadas en animales [6].

La técnica de imágenes de resonancia magnética (IRM) es una potente herramienta no invasiva que ha mostrado gran valor en el diagnóstico precoz del cáncer, la obtención de imágenes de las funciones cerebrales, la formación de imágenes vasculares, el seguimiento a implantes y el descubrimiento de fármacos. Las ventajas de la IRM incluyen la formación de imágenes seguras sin el uso de radiación de alta energía, la penetración en tejidos profundos, una elevada resolución espacial para los tejidos blandos y un seguimiento eficaz de los portadores de un fármaco tanto *in vitro* como *in vivo*. La introducción de agentes de contraste en IRM es esencial para descubrir los cambios patológicos a nivel molecular, tal como la apoptosis, la entrega de genes y las interacciones moleculares. Moléculas paramagnéticas pequeñas basadas en gadolinio (Gd^{3+}) o manganeso (Mn^{2+} y Mn^{3+}) y óxidos de hierro superparamagnéticos son las dos principales categorías de agentes de contraste para aplicaciones en imágenes clínicas. Una de las principales características de los agentes de contraste basados en NPMs es que tienen una relajación muy alta, que es esencial en la formación de imágenes de pequeños cambios patológicos y de seguimiento de vehículos para la administración de fármacos *in vivo* [7]. NPMs biocompatibles como la magnetita han permitido obtener mejores resultados en la técnica de IRM que los presentados por los agentes de contraste basados en gadolinio, además de permitir realizar un seguimiento en la distribución de las partículas después de su introducción en el área a tratar [1].

Estudios recientes en el área se han enfocado en el desarrollo de NPMs basadas en la estructura del óxido de hierro y la incorporación de algunos elementos como el Co, Ni y Zn, entre otros, con la finalidad de obtener una mejora en sus propiedades magnéticas y biocompatibles, haciéndolas adecuadas para su utilización en el tratamiento de cáncer por hipertermia magnética y como agentes de contraste en IRM. En base a estos requisitos, en este trabajo se propuso la incorporación de los iones de galio y cobalto como componentes de NPMs que puedan ser potencialmente utilizables en el área biomédica, ya que se ha encontrado que el galio puede ser un potente inhibidor de la resorción ósea y ha resultado efectivo en el control del cáncer relacionado con hipercalcemias [8-10], mientras que se espera que los iones de Co contribuyan eficientemente a una respuesta positiva en las propiedades magnéticas globales del material, en comparación con las presentadas por las NPMs basadas en Fe y Ga [11].

2. Sección experimental

Cantidades estequiométricas de las sales metálicas de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ga(NO_3)_3 \cdot H_2O$ y $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en una relación molar de 2:1 de Fe:Ga-Co ($Co_xGa_{1-x}Fe_2O_4$, $x = 0-1.0$) se adicionaron a un vaso de precipitados que contenía 5 mL de TEG. La mezcla se agitó magnéticamente por 2 h a 40 °C y una vez transcurrido este tiempo la temperatura de la mezcla se incrementó hasta los 80 °C con el fin de promover la reacción de policondensación y la formación del gel. Este gel se dejó reposar durante 2 h a temperatura ambiente y posteriormente se secó en una estufa a 95 °C por 72 h, obteniéndose el gel seco al cual se le llamó precursor. Este precursor se calcinó en una mufla a 500 °C por un tiempo de 60 min en

atmósfera de aire, posteriormente se trituró el material en un mortero de ágata y se lavó repetidas ocasiones con etanol y se dejó secar a temperatura ambiente.

Los polvos magnéticos del material fueron caracterizados por las técnicas de DRX, MMV y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) a fin de evaluar la estructura cristalina, propiedades magnéticas y grupos funcionales presentes y posteriormente se procedió a evaluar la capacidad de calentamiento del material mediante la aplicación de un campo magnético alterno AC. Se evaluaron suspensiones acuosas de cuatro concentraciones del material magnético (3.0, 4.5, 6.0 o 10.0 mg/mL) por un tiempo de 10 min utilizando viales de vidrio de 4 mL de capacidad en los cuales se introdujeron las cantidades de material indicadas previamente y 2 mL de agua desionizada. Las muestras fueron agitadas vigorosamente y colocadas en un baño ultrasónico por un tiempo de 5 min con el fin de dispersar completamente las partículas en el volumen final del líquido. Posteriormente estas muestras fueron colocadas en una incubadora a 36.5°C por un tiempo de dos h con el fin de estandarizar la temperatura de la suspensión. Para estas pruebas se utilizó un equipo de inducción magnética marca AMBRELL modelo EasyHeat a una potencia de entrada de 200.2 A, un campo magnético de 10.2 KA/m y una frecuencia de 354 KHz.

3. Resultados y discusión

En la figura 1a) se presenta el comportamiento térmico del precursor magnético (gel seco) sintetizado a un contenido de Co de $x = 0.5$, en donde se puede observar que el material presenta una pérdida en peso de aproximadamente el 10% a una temperatura cercana a los 200 °C y que podría corresponder a moléculas de agua ligadas a la superficie del gel y la posible presencia de puentes de hidrógeno existentes durante el conformado de la red polimérica del TEG. La segunda pérdida en peso es de aproximadamente el 70% del peso total de la muestra y corresponde al gel polimérico, el cual se elimina entre las temperaturas de 200 y 400 °C. A partir de los 400 °C el material no presenta posteriores pérdidas en peso, por lo que se establece que 500 °C podría ser la temperatura de tratamiento térmico adecuada para la obtención del material. En la figura 1b) se presenta el comportamiento térmico del material una vez que se ha calcinado a 500 °C y se puede observar una pérdida en peso de aproximadamente 2.5% y que correspondería a moléculas de agua y materia orgánica remanentes aún no eliminadas. También se aprecia que a temperaturas aproximadas de 600 y 1000 °C el material presenta ligeras pérdidas en peso que podrían estar relacionadas con algún cambio de fase.

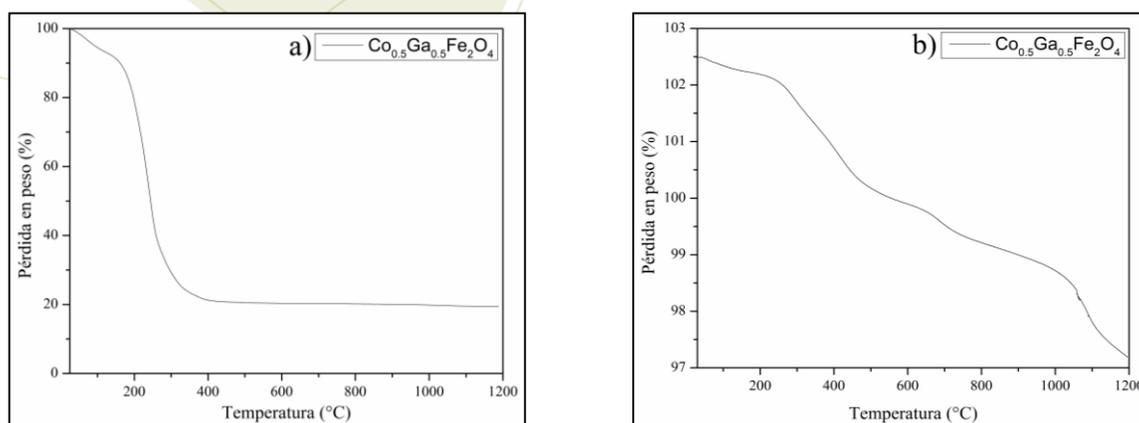


Figura 1. Comportamientos térmicos de a) precursor magnético (gel seco) y b) NPMs calcinadas a 500 °C.

La figura 2 muestra los difractogramas del material sintetizado a contenidos de cobalto de $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7$ y 0.9 . Se identificó la fase $\text{Fe}_{1.4}\text{Ga}_{1.6}\text{O}_4$ (JCPDS 74-2228) para la muestra que no posee cationes de Co y la aparición de hematita (JCPDS 33-0664) como fase secundaria cuando el contenido de Co es $x = 0, 0.3$ y 0.9 . La aparición de hematita podría obedecer a la capacidad limitada del solvente para incorporar la totalidad de los cationes de Fe^{3+} en la estructura de la espinela, propiciado por la formación de una red polimérica de cadenas mucho más largas debido a que posee una cantidad 3 veces mayor de grupos $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{-O}$ que los que posee el etilenglicol (EG), el cual no promueve la aparición de la fase hematita a ninguna cantidad de Co evaluada [12]. Se observa también que conforme se incrementa el contenido de Co existe un ligero desplazamiento de las reflexiones hacia ángulos menores, lo cual podría deberse a que los cationes de Co incorporados poseen un radio iónico similar al del galio, por lo que la sustitución química predicha no implicaría cambios significativos en el parámetro de red, alcanzando la formación de un estado ordenado debido al esfuerzo para reducir al mínimo la energía libre de Gibbs del cristal [13].

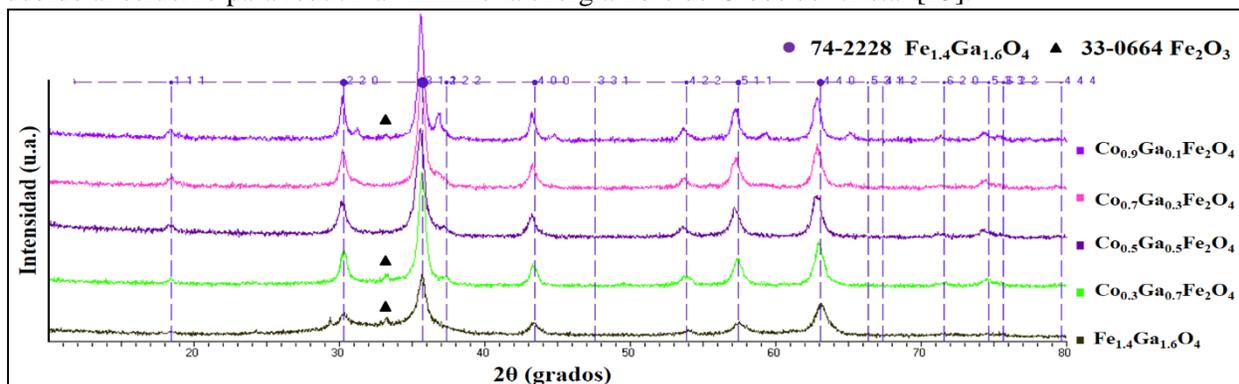


Figura 2. Patrones de DRX de NPMs que poseen contenidos de Co de $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7$ y 0.9 .

Tabla 1. Propiedades magnéticas y diámetro promedio de las NPMs que poseen contenidos de Co de $x = 0$ a 1.0 .

Muestra	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	Scherrer (nm)
GaFe_2O_4	23.0	2.23	92.24	8.40
$\text{Co}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$	23.1	4.81	188.5	10.0
$\text{Co}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	31.7	4.30	135.4	11.1
$\text{Co}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	50.6	5.49	125.2	12.4
$\text{Co}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	58.0	6.79	155.3	12.4
$\text{Co}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	51.8	5.45	130.0	10.5
$\text{Co}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	63.1	7.63	147.8	13.6
$\text{Co}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	53.3	8.05	194.2	13.2
$\text{Co}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	52.8	11.0	326.3	14.0
$\text{Co}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	49.6	9.31	237.2	17.2
CoFe_2O_4	52.6	7.24	169.1	17.5

En la Tabla 1 se enlistan las propiedades magnéticas y el diámetro promedio de la cristalita calculado utilizando la ecuación de Scherrer. En estos valores se observa una tendencia de incremento de la magnetización de saturación (M_s) conforme se incrementa el contenido de cationes de Co incorporados, mientras que la magnetización remanente (M_r) y el campo coercitivo (H_c) son más elevados que los presentados por el uso de EG [12], lo cual está relacionado con la cristalinidad de las partículas, la temperatura de calcinación y el tamaño de las partículas de acuerdo con la teoría de Stoner-Wohlfarth del dominio único simple [14]. Se obtuvieron diámetros de cristalita con una distribución de tamaño en un rango de 8 a 17 nm y se considera que este aumento es debido a la influencia de una red polimérica desordenada durante la policondensación.

En la figura 3 se presenta la caracterización del material magnético por la técnica de FT-IR. En este espectro se puede observar la presencia de las bandas de absorción características del enlace M-O a longitudes de onda entre 600 y 400 cm^{-1} y que corresponden a los complejos tetraédricos y octaédricos de la espinela. Se detectaron además los grupos funcionales -OH y C-H del TEG a longitudes de onda de aproximadamente 3500 y 2800 cm^{-1} , respectivamente, ya que este compuesto aún se encuentra como parte residual después del tratamiento térmico, de acuerdo con lo observado en el análisis térmico presentado previamente.

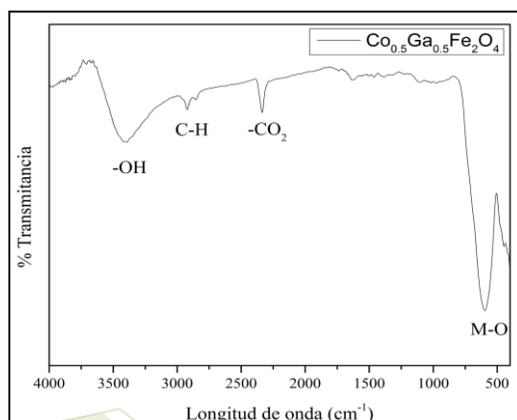


Figura 3. Espectro de FT-IR para las NPMs con un contenido de Co de $x = 0.5$.

En la figura 4 se presenta la evaluación de la capacidad de calentamiento del material a contenido de Co de a) $x = 0.5$ y b) $x = 0.6$ al estar bajo la acción de un campo magnético AC de 10.2 kA/m. En estas gráficas se puede observar que el material no propicia un incremento de la temperatura del medio utilizado (H_2O), disminuyendo ésta gradualmente. Se tiene conocimiento de que las partículas que presentan la propiedad de superparamagnetismo poseen sub-dominios muy pequeños, razón por la cual el calentamiento debido a las pérdidas por histéresis no puede ocurrir al no existir paredes de dominios. Cuando eso sucede, el campo magnético AC suministra energía y ayuda a que los momentos magnéticos superen la barrera de energía (E), de acuerdo con la relación $E = KV$, donde K es la constante de anisotropía y V es el volumen del núcleo magnético. Esta energía es disipada cuando el momento de la partícula se relaja a su orientación de equilibrio (relajación de Néel), además de que el calentamiento también puede ser debido al movimiento Browniano en el líquido portador. En este caso, la barrera de energía para la reorientación de una partícula se determina por la fricción de rotación en el líquido circundante [15]. Se asume que el campo magnético aplicado no fue suficiente para que los momentos magnéticos de las partículas superaran el valor de E ,

probablemente debido a una menor cantidad de anisotropía o al bajo volumen del núcleo magnético, no existiendo la relajación de Néel y por consiguiente la ausencia de movimiento Browniano.

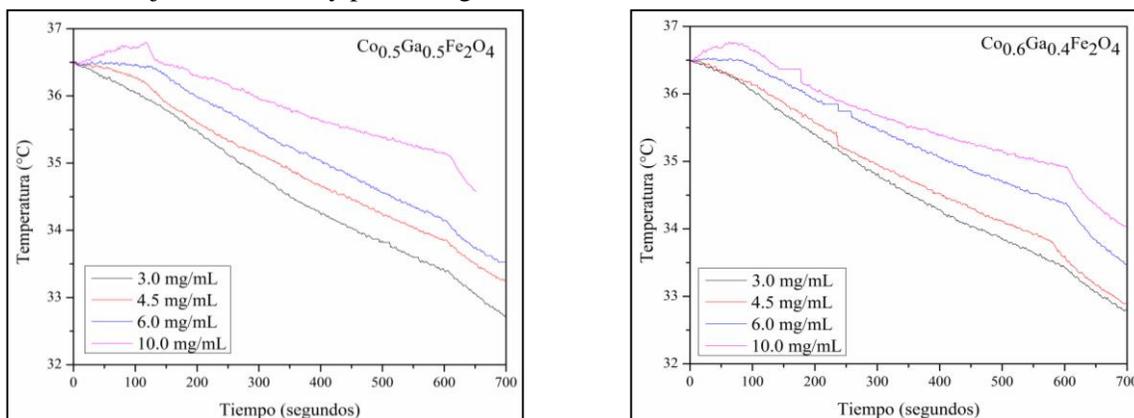


Figura 4. Gráficas de inducción magnética para contenidos de Co de a) $x = 0.5$ y b) $x = 0.6$.

4. Conclusiones

Es posible la obtención de NPMs a partir de precursores de Fe, Ga y Co por medio de una reacción de policondensación utilizando el método de sol-gel y TEG como medio de reacción. Es posible también incorporar cantidades graduales de cationes de Co dentro de la estructura cristalina de la espinela de Fe-Ga y, a contenidos de Co de $x = 0.5$ y 0.6 , se promueve el desarrollo de propiedades magnéticas adecuadas para su uso en áreas médicas. Bajo la acción de un campo magnético AC se encontró que las NPMs obtenidas no presentaron la capacidad de incrementar la temperatura del medio, no existiendo los fenómenos de histéresis y relajación responsables del calentamiento probablemente influenciado por el tamaño de las partículas y/o una mínima anisotropía magnética. De acuerdo con estos resultados se concluye que estas NPMs pueden ser potencialmente utilizables en áreas biomédicas como agentes de contraste en IRM.

5. Referencias

- [1] Mahmoudi M, Sant S, Wang B, Laurent S, Sen T. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2011**, *63*, 24-46.
- [2] Dey S, Roy A, Das D, Ghose J. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *270*, 224-229
- [3] Medeiros S, Santos A, Fessi H, Elaissari A. *Int. J. Pharm.* **2011**, *403*, 139-161
- [4] Baker I, Zeng Q, Li W, Sullivan C. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 08H106
- [5] Rosen J, Chan L, Shien D, DDS, DMSc, Gu F. *Nanom.: Nanotech. Biol. Med* **2012**, *8*, 275-290
- [6] Aqil A, Vasseur S, Duguet E, Passirani C, Benoit J, et al. *C. Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 3191-3199
- [7] Ai H. *Advanced drug delivery reviews.* **2011**; *63*, 772-88.
- [8] Bockman R, Boskey A, Blumentha N, Alcock N, Warrel R. *Calcif. Tissue Int.* **1986**, *39*: 376-381
- [9] Donnelly R, Bockman R, Doty S, Boskey A. *Bone and Mineral*, **1991**, *12*, 167-179
- [10] Repo M, Bockman R, Betts F, Boskey A, Alcock N, Warrell R.. *Calcif. Tissue Int.* **1988**, *43*, 300-306
- [11] Sánchez J, Cortés D, Escobedo J, Jasso R, Zugasti A. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **2014**, *25*, 2237-42
- [12] Sánchez J. Cortés D, Escobedo J. *Primer avance de tesis doctoral.* 2013, 19-21
- [13] Pollert E. *Reactivity of Solids*, **1988**, *5*, 279-291.
- [14] Jiang C, Liu R, Shen X, Zhu L, Song F. *Powder Technology*, **2011**, *211*, 90-94
- [15] Mornet S, Vasseur S, Grasset F, Veverka P, et al. *A. Prog. Sol. State Chem.* **2006**, *34*, 237-47.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Aprovechamiento del poliestireno expandido como recubrimiento anticorrosivo.

De la Cruz Flores, Esdras David¹; Ortiz Delgado, Luis Alejandro¹,

Castro Martínez, María Eugenia¹

¹Instituto Tecnológico Superior de Comalcalco. Carretera Vecinal Comalcalco-Paraíso Km 2 Ranchería Occidente 3ra. Sección, Comalcalco, Tabasco. México C.P. 86650.
e-mail: realldavid@hotmail.com

Resumen

La corrosión es un problema que afecta a distintas actividades, como lo son la industria química, petrolera, naval, de construcción civil, automovilística, conservación de monumentos históricos, la metalúrgica, incluso las viviendas se ven afectadas por la corrosión. Esta problemática genera grandes costos para las industrias y los hogares ya que continuamente es necesario invertir en productos para prevenir y controlar la corrosión. Otro problema detectado en la actualidad es la gran cantidad que se demanda de unigel (poliestireno expandido), ya sea como productos de embalaje o productos de uso doméstico como vasos o platos, esto se debe al ritmo y tipo de vida que llevan las personas, es decir, se utilizan y después se desechan a la basura. El unigel genera impactos ambientales negativos ya que no es biodegradable, por lo que los basureros están llenos de este material. Se tiene la idea de reciclar el unigel para volverlo un esmalte líquido para que sea usado como anticorrosivo, al no ser biodegradable, se cree que posea características que permita que los metales tengan una vida útil más prolongada, es decir que prevenga la corrosión y por ende su deterioro. Para ello se llevó a cabo un desarrollo experimental para evaluar la capacidad anticorrosiva de este esmalte, comparándola con la capacidad anticorrosiva de esmaltes comerciales. Se obtuvieron resultados positivos de este esmalte hecho de poliestireno expandido, ya que se determinó que posee una capacidad anticorrosiva que tiende a ser mejor que el de los productos comerciales.

1. Introducción

Los problemas generados por la corrosión son frecuentes en muchas actividades, tales como la industria química, petrolífera, petroquímica, naval, de construcción civil, automovilística, conservación de monumentos históricos, en las viviendas, entre otras [1]. Por esta razón, la economía se ve afectada por enormes costos a causa de la corrosión y se estima que corresponden del 2 al 4% del producto interno bruto de un país industrializado, lo que muestra la relevancia de adelantar investigaciones en este campo [2]. Una de las técnicas más utilizadas para el control y prevención de la corrosión es el uso de recubrimientos, debido a su bajo costo, disponibilidad, facilidad de aplicación y mantenimiento en comparación con otras técnicas [3].

Hoy en día, la diversidad de impactos ambientales que son generados por las crecientes demandas de recursos provenientes del sector industrial, así como el diseño de nuevos materiales, procesos y productos, ha provocado un aumento en la cantidad y diversidad de residuos generados por las empresas [4]. Este mismo fenómeno sucede en los hogares de todo el mundo, pues debido al ritmo y tipo de vida que las personas llevan, la mayoría de los productos y alimentos vienen envueltos en recipientes de unigel o por el hecho de no tener tiempo de lavar los trastes, las personas compran vasos y platos de unigel para usarlos y desecharlos [5]. El reciclaje y aprovechamiento de los residuos plásticos y materiales sintéticos a nivel

mundial se ha convertido en una de las grandes tendencias en materia de investigación, no solo desde el punto de vista de la minimización de las cantidades generadas, sino también desde la reutilización de los mismos para disminuir la presión y demanda sobre los recursos naturales [6].

Es por ello, que la manipulación y tratamiento de desechos como los plásticos y sus derivados es un factor fundamental, para remediar diversos problemas generados al medio ambiente [7]. Entre los polímeros que poseen una gran demanda a nivel mundial se encuentra el poliestireno expandido (EPS) más conocido en nuestro país como unicef. Este útil, versátil, pero contaminante material, tiene un sin número de utilidades en nuestra vida diaria, lo que hace que su producción, y por ende su uso y posterior disposición como residuo, aumente cada día [8]. En los últimos años se han adelantado investigaciones encaminadas a su reciclaje y aprovechamiento para la obtención de resinas utilizadas como materia prima en el reprocesamiento de estas, [9] & [10].

Los métodos de control y prevención de la corrosión son muy importantes en la actualidad, sin ellos sería sumamente difícil mantener el ritmo de producción industrial, ya que estos permiten extender la vida útil de muchos materiales (especialmente metales) y equipos logrando una mayor eficiencia y un ahorro significativo en los costos de reparación y mantenimiento de las industrias [11].

2. Sección experimental

Para llevar a cabo las pruebas de corrosión se utilizó la metodología (NACE, 1984) la cual es conocida como el método de pérdida de peso [12]. Este método consiste en la inmersión total de una pieza metálica en un ambiente corrosivo. Este método es uno de los más usados en estudios de oxidación y corrosión para determinar el grado de afectación en los metales. Esto se debe a que los resultados obtenidos por este método son considerados confiables, al asemejarse a resultados obtenidos en pruebas de planta. Esta técnica es de las más simples y de las que más se implementan para la estimación de la corrosión en planta y equipos, para ello se utiliza un cupón de corrosión o en dado caso piezas metálicas como varillas la cual se pesa, después, esta es introducida en el medio ácido, en este caso ácido sulfúrico 0.1 N, para luego ser removido después de un período de tiempo de exposición razonable. La pieza metálica, es entonces limpiada de todos los productos secundarios de la corrosión y es pesado, estos datos son utilizados posteriormente para hacer distintos cálculos como la pérdida de espesor y el promedio de la tasa de corrosión en dicho periodo. Se evaluó el esmalte anticorrosivo obtenido a partir de poliestireno expandido, comparándolo con dos esmaltes comerciales.

3. Resultados y discusión

Observamos que los promedios del esmalte de poliestireno, Comex 100 y Berel Qualik son casi iguales y que el promedio de la muestra blanco parece tener una diferencia significativa con los esmaltes analizados (véase Tabla 1), también observamos que el esmalte de poliestireno tiene una pérdida de peso lento, mientras que el esmalte de Berel Qualik, Comex 100 y la muestra blanco presentan una pérdida de peso más acelerada (véase Figura 1). Con base en este análisis gráfico simple, se tienen las siguientes sospechas: Los tipos de esmalte Comex 100, Berel Qualik y Poliestireno retardan la pérdida de peso de las piezas metálicas y el tipo de esmalte de poliestireno es la que permite una mejor protección a la pérdida de peso de las piezas metálicas.

Tabla 1. Análisis básico de los datos de experimento de la pérdida de peso.

Tipos de Esmaltes	DÍAS					Total	Promedio
	1	5	10	15	20		
Unidades de medida	Gramos (g)						
Esmalte de Poliestireno	53.95	53.91	53.84	53.77	53.68	269.15	53.83
Esmalte Comex 100	54.38	53.55	52.93	52.85	52.83	266.54	53.31
Esmalte Berel Qualik	54.63	54.61	53.87	53.63	53.60	270.34	54.07
Muestra blanco	52.57	51.45	51.45	51.39	51.36	258.22	51.64
Total	215.53	213.52	212.09	211.64	211.47	1064.25	
Promedio	53.88	53.38	53.02	52.91	52.87		53.21

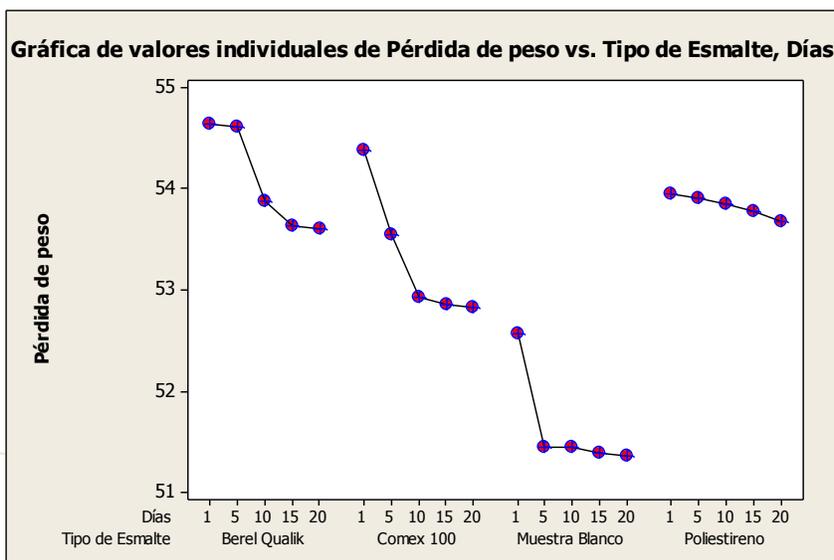


Figura 1. Diagrama de dispersión de la pérdida de peso contra los tipos de esmalte y los días.

Posteriormente se analizó la desviación estándar para medir el grado de variabilidad. Como se puede observar la desviación estándar menor la tiene el Esmalte de poliestireno por lo que este esmalte es el que presenta mayor control de la calidad al sufrir una pérdida de peso constante y mínima con el paso de los días (véase Figura 2).

Nivel	N	Media	Desv.Est.
Esmalte Poliestireno	5	53.830	0.108
Comex	5	53.308	0.689
Berel	5	54.068	0.515
Testigo	5	51.644	0.519

Figura 2. Desviación estándar del experimento realizado de la pérdida de peso.

Antes de iniciar el experimento se midió los pesos de las piezas metálicas, esto para ver cuál fue la capacidad protectora del recubrimiento, al finalizar el experimento se retiró el esmalte a cada pieza metálica, se limpió y después se colocó al sol para que se eliminara el exceso de humedad, se pesó nuevamente las piezas para ver cuál fue el peso perdido. Se observa que la pieza que perdió menor peso fue la que estaba recubierta con el esmalte de poliestireno expandido (véase Tabla 2), para comprobarlo se llevó a cabo un diagrama de Pareto (véase Figura 3), el cual nos muestra que se cumple la regla de 80:20 que se refiere a que los grupos que sumen 80% o más, tienen mayor responsabilidad del efecto producido en una investigación.

Tabla 2. Pesos perdidos por las piezas metálicas

Muestra	Peso inicial	Peso final	Peso perdido de la pieza metálica	Pérdida de peso
Unidad de medida	Gramos (g)			%
Poliestireno	53.01	52.44	0.57	15.45
Berel Qualik	54.41	53.14	1.27	34.42
Comex 100	54.26	52.41	1.85	50.13
Sumatoria			3.69	100

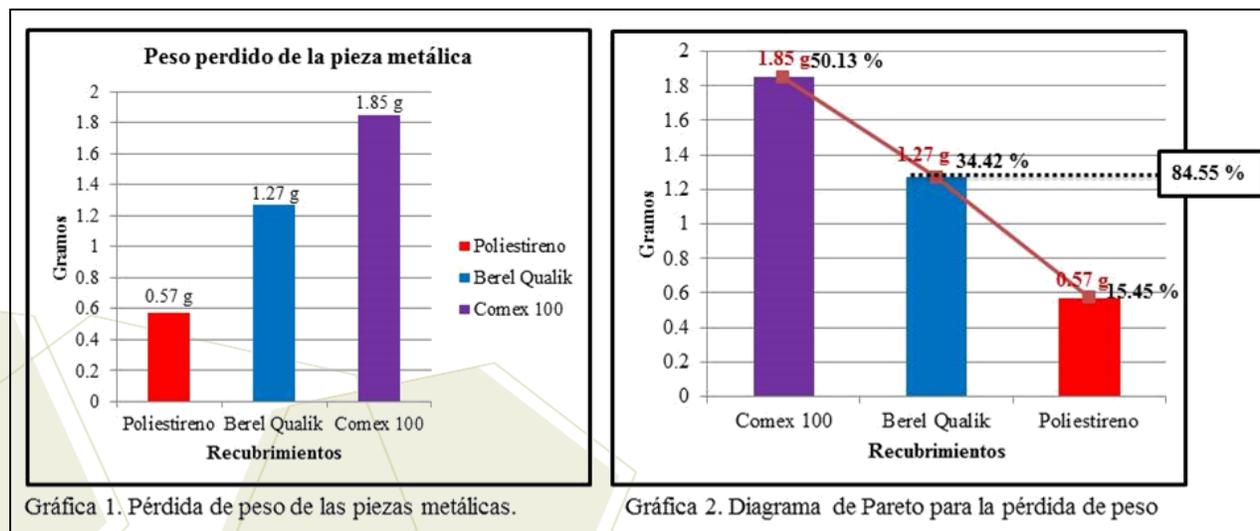


Figura 3. Graficado del peso perdido y diagrama de Pareto para la pérdida de peso.

En este caso entre los recubrimientos Comex 100 y Berel Qualik suman 84.55 % por lo que estos esmaltes son los que tienen una mayor responsabilidad en la pérdida de peso por la corrosión, es decir, estos esmaltes son los menos indicados para utilizarlos como recubrimientos anticorrosivos. Mientras que el Recubrimiento de poliestireno expandido muestra un 15.45 % por lo que de los tres esmaltes puestos en prueba, el de poliestireno es el más adecuado para utilizarlo como recubrimiento anticorrosivo.

4. Conclusiones

Por medio de los análisis llevados a cabo, se determinó que el esmalte que posee un mayor control de la calidad es el esmalte de Poliéstireno Expandido, al ser el que posee una menor desviación estándar. Estos resultados estadísticos nos muestran que los esmaltes comerciales y el de poliestireno al parecer controlan la corrosión exteriormente, sin embargo al retirar el esmalte de las piezas metálicas y pesarlas se

obtuvo que el esmalte que ofreció una mejor protección contra la corrosión de la pieza metálica fuera el esmalte de poliestireno expandido, esto se demostró con el diagrama de Pareto. Por lo cual con este proyecto de investigación se logró comprobar que el recubrimiento anticorrosivo obtenido a partir de poliestireno expandido, es una alternativa para controlar la corrosión y conservar el medio ambiente.

5. Agradecimientos

Agradecemos a la Profesora María Eugenia Castro Martínez debido a que de ella surgió la idea de realizar un esmalte a base de Poliestireno expandido, con el fin de darle un uso adecuado a los desechos de este tipo de material. Al Profesor Darwin de la Fuente Vicente, el cual nos ayudó al análisis de datos de manera estadística. Al Profesor Javier Hernández Guzmán, el cual nos asesoró para la estructura de este proyecto entregado para la asignatura de Gestión de recursos para proyectos ambientales.

6. Referencias

- [1] Giudice, A. & Pereira, A. (1999). *Pinturas anticorrosivas para sustratos de y Acero*. Congreso internacional de tintas. 2(2), 493-502.
- [2] Vallejo, J. (2006). *Conocimiento y prevención de la corrosión*. Tesis de Ingeniería Mecánica. Guatemala. Universidad de San Carlos Guatemala.
- [3] Gudze, M. & Melchers, R. (2008). *Análisis operacional de la corrosión en barcos*. Corros. Sci., 50, 3296–3307
- [4] López, R. (2012). *El poliestireno expandido y su impacto medio ambiental*. Sostenibilidad y medio ambiente. 2 (187), 50-51.
- [5] Subramanian, P.M. (2000). *Plásticos reciclados en los US. Conservación y Reciclaje*. 28, 253–263.
- [6] Arvanitoyannis, I. S. & Bosnea, L. A. (2001). *Reciclados de materiales de polímeros usados como empaque de alimentos*. Food Reviews International, 17:3, 291-346.
- [7] Kim, J. (2002). *Reciclaje de poliestireno expandido usando catalizadores*. Polymer Degradation and Stability, 76: 1, 61-67.
- [8] Pachon, D. & Uribe, Z. (2008). *Utilización de poliestireno post-consumo como aditivo de pinturas tipo laca piroxilina*. Tesis de Ingeniería Química. Colombia. Universidad Industrial de Santander.
- [9] Song, H., Shen, X. & Meng, X. (2010). *Producción de tubos de carbón y poliestireno compuestos*. Journal of Dispersion Science and Technology, 31:11, 1465-1468.
- [10] Suyama, K., (2010). *Reciclaje de los derivados del poliestireno usando medios de aminoalcoholes*. Polymer Degradation and Stability, 95, 1588-1592.
- [11] Benítez, I. & Vélez, J. (2013). *Anticorrosivo a partir de poliestireno expandido reciclado*. Tesis de Ingeniería Química. Cartagena de Indias. Universidad de Cartagena.
- [12] NACE Technical Committee T-2C Report (withdrawn). "Criteria for Adequate Cathodic Protection of Coated, Buried, or Submerged Steel Pipe Lines and Similar Steel Structures." Houston, TX: NACE, 1984.

Nuevos cementos a base de vidrio reciclado

Avila-López, Ulises¹; Escalante-García, J Iván¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México
e-mail: ivan.escalante@cinvestav.edu.mx.

Resumen

Se realizó un estudio para caracterizar la viabilidad de uso de residuos sólidos urbanos de vidrio y caliza, activados con NaOH y Na₂CO₃ para preparar matrices cementicias. La investigación consta de dos etapas, en la primera, se utilizó el Método de Taguchi para identificar las condiciones óptimas experimentales que maximizaran la resistencia a la compresión; así como determinar la contribución de los factores experimentales mediante análisis de varianza. Los factores considerados fueron la relación CaO/SiO₂, fracción de ligante con preactivación, tipo de activador alcalino, concentración de Na₂O, relación agua/ligante y temperatura de curado. En la segunda etapa se modificó el activador propuesto por las condiciones óptimas. Los resultados mostraron que el activador alcalino más efectivo fue la mezcla Na₂CO₃/NaOH que permitió alcanzar 60 MPa de resistencia a la compresión a los 28 días de curado, mientras que el menos favorable fue el NaOH con 30MPa. La resistencia decreció con el incremento de la relación CaO/SiO₂. Los principales productos de reacción identificados en todos los sistemas por DRX, análisis térmico, microscopía electrónica de barrido y resonancia magnética nuclear, fueron: pirssonita (Na₂Ca(CO₃)₂·2H₂O), gaylussita (Na₂Ca(CO₃)₂·5H₂O), gel tipo silicato de calcio hidratado (C-S-H), gel tipo silicato de calcio y sodio hidratado (N-C-S-H) y gel de sílice; estos finamente intermezclados. El Na₂CO₃ favoreció la formación de microestructuras densas y el NaOH promovió microestructuras heterogéneas. Las condiciones óptimas de formulación química para maximizar la resistencia a la compresión fueron: relación CaO/SiO₂ de 0.5, fracción con preactivación de 40%, Na₂CO₃/NaOH como activador, con 9% de Na₂O, relación agua ligante de 0.3 y temperatura de curado de 40 °C.

1. Introducción

La cantidad de residuos sólidos urbanos (RSU) per cápita ha crecido en los últimos años, el promedio europeo per cápita es de 492 kg/año, que es 4 veces más que un ciudadano en África, pero la mitad de un ciudadano norteamericano. Las proyecciones de crecimiento de población indican que para el año 2025 habrá más de 4, 300 millones de habitantes en zonas urbanas y que la cantidad de residuos sólidos urbanos incrementará de 1,300 a 2,200 millones de toneladas anuales. El vidrio ha sido usado por la humanidad por miles de años con propósitos diversos; los de la familia de composición química SiO₂-CaO-Na₂O representan más del 95% del producido mundialmente y el 90% se usa en contenedores. El vidrio ocupa en promedio el 4.5% de los RSU y aunque es 100% reciclable más del 70% se confina por diversas razones, como la diversidad de colores, que complican la logística de reciclaje en la industria vidriera. Una alternativa de reciclaje del vidrio de desecho es en aplicaciones con cemento Pórtland; sin embargo, existe el riesgo potencial de reacciones expansivas como la de álcali-sílice, que colapsan los concretos endurecidos. Por otro lado, la caliza es la roca sedimentaria más abundante e importante empleada comercialmente en la industria del concreto. Los reportes sobre el uso de caliza en cementos activados por álcalis son escasos y los resultados son variados. Las investigaciones de vidrio y caliza se han enfocado en su uso como remplazo

parcial del cemento Pórtland, como agregado, micro relleno o como constituyentes menores en la manufactura de cementos compuestos.^[1, 2, 3, 4] Este trabajo presenta resultados sobre la activación alcalina de vidrio de RSU con caliza, analizando las propiedades mecánicas, productos de reacción y microestructura de los nuevos cementos.

2. Materiales y método experimental

2.1. Materiales

Se prepararon pastas (mezcla de material cementicio + agua) de los cementos compuestos usando vidrio de RSU y caliza. La caliza se utilizó para compensar la deficiencia de CaO del vidrio y favorecer la formación de CaO-SiO₂-H₂O (C-S-H), el cual es el principal promotor de las propiedades mecánicas en el cemento Pórtland. La Tabla 1 lista la composición de las materias primas; éstas fueron molidas para obtener dos tamaños: hasta pasar el tamiz No. 50 y 325. Los activadores alcalinos fueron soluciones de NaOH, Na₂CO₃ y Na₂CO₃/NaOH.

Tabla 1. Composición química (% en peso) del vidrio y caliza por fluorescencia de rayos X.

Componente	SiO ₂	CaCO ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	ZrO
Vidrio	70.34	12.76	13.58	1.52	0.35	0.525	0.397	0.226
Caliza	1.44	97.29	0.132	0.318	0.457	0.106	0.124	-

2.2. Diseño de Experimentos

Se empleó el método de Taguchi que usa arreglos ortogonales (AO) para estandarizar el diseño de experimentos; estos son un conjunto de tablas útiles para diseñar diversas combinaciones experimentales y que permiten reducir el tiempo y número de pruebas necesarias. Se seleccionó un AO L₁₅ (5¹X3⁶) y cuatro repeticiones. Los factores analizados y sus respectivos niveles se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Factores y niveles seleccionados para el diseño experimental.

Factor	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5
Relación CaO/SiO ₂	0	0.5	1	1.5	2
% con PAQ*	0	30	40	-	-
Orden de PAQ*	Caliza (CLZ)	Vidrio (VD)	Mezcla (CLZ-VD)	-	-
Activador alcalino	NaOH	Na ₂ CO ₃ /NaOH	Na ₂ CO ₃	-	-
% Na ₂ O	6	9	12	-	-
Agua/Cementante (A/C)	0.3	0.4	0.5	-	-
Temperatura de curado	20 °C	40 °C	60 °C	-	-

*PAQ: Preactivación química; una fracción de las materias primas (% con PAQ) fue adicionada al total de la solución activadora y se mezclaron durante 5 min, posteriormente se adicionaron las materias primas restantes.

3. Resultados y discusión

3.1. Resistencia a la compresión

El método de Taguchi utiliza la señal ruido (S/R) como una característica de rendimiento, en lugar de los promedios, para interpretar los resultados con la característica de rendimiento deseada. La S/R expresa la dispersión en torno a un valor objetivo y se mide en decibeles (dB).^[5] En el presente estudio la resistencia

a la compresión se evaluó con la característica de “mayor es mejor”; para maximizar la resistencia a la compresión; su ecuación es la siguiente:

$$S/R = -10 \log_{10} \left[\frac{1}{n} \sum_{j=r}^n \frac{1}{Y_{ij}^2} \right] \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde: S/R es el rendimiento estadístico; n el número de repeticiones para las condiciones experimentales; Y_{ij} resultado de la prueba i , experimento j ; r número de repetición.

La Figura 1 muestra los valores de la señal ruido para los niveles de cada factor; la mayor S/R de cada factor se consideró como la condición óptima. Las condiciones óptimas (CO) fueron: CaO/SiO_2 : 0.5, %PAQ: 40, orden de PAQ: adicionar primero el vidrio, activador: $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$, % Na_2O : 9, A/C: 0.3, y temperatura de curado: 40°C , respectivamente. Para calcular la contribución de cada factor en el desarrollo de la resistencia a la compresión y el rendimiento de las condiciones óptimas se utilizó el análisis de varianza (ANOVA). Los factores con el mayor efecto sobre las propiedades mecánicas, con un nivel de confianza del 95%, a 28 días de curado fueron: la temperatura de curado (44%), relación CaO/SiO_2 (37%), % Na_2O (12%) y el %PAQ (4%). La contribución de los factores restantes fue mínima, menor al 4%, y se agruparon como error. El rendimiento en resistencia a la compresión calculado de las condiciones óptimas fue de 41.9 ± 10.9 MPa a 28 días de curado. El intervalo de confianza relativamente amplio se debió a la variedad de valores de resistencia entre pruebas y repeticiones.

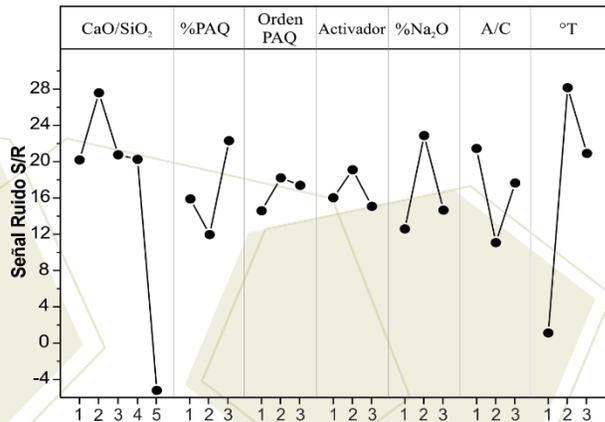


Figura 1. Gráficos de respuesta del efecto promedio de la señal ruido para cada factor.

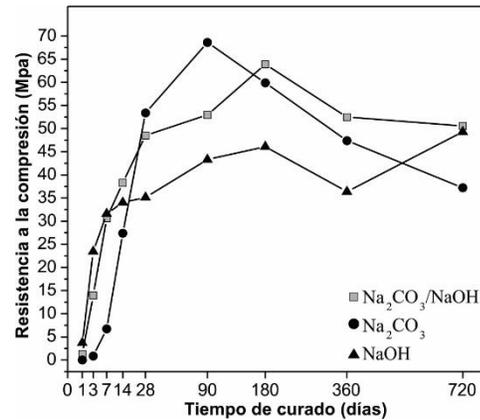


Figura 2. Efecto del agente activador sobre la resistencia a la compresión.

La Figura 2 muestra la resistencia a la compresión vs. Tiempo para cementos activados con $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$, Na_2CO_3 y NaOH . El sistema preparado con las CO ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$) desarrolló una resistencia de 48.5 MPa a 28 días (dentro del intervalo de confianza). El sistema activado con Na_2CO_3 desarrollo mejores propiedades que el sistema con las CO a 28 y 90 días de curado; sin embargo, en fechas posteriores su resistencia decreció en un 46%, mientras que la resistencia del sistema con las CO presentó una resistencia de 50.6 MPa a 720 días. El mayor pH en los sistemas activados con NaOH en el medio activador, promovió la disolución del vidrio y la formación de gel de sílice y C-S-H, favoreciendo las propiedades mecánicas en menor tiempo respecto al sistema con menor pH (Na_2CO_3). Sin embargo, el alto

pH promovió la formación de capas densas de productos de reacción sobre las partículas de las materias primas, limitando el avance de las reacciones y las propiedades mecánicas. Cabe mencionar que el cemento Pórtland convencional alcanza aproximadamente 30-40MPa a los 28 días.

3.2. Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 3 presenta los patrones de difracción del sistema con las CO ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$), y los sistemas activados con Na_2CO_3 y NaOH ; se incluyeron los datos de la caliza y el vidrio como referencia. El vidrio mostró un halo amorfo en $15-40^\circ 2\theta$, mientras que la caliza presentó reflexiones de calcita (CaCO_3), las cuales aparecen en los sistemas preparados. Los cementos reaccionados por 28 días presentaron un halo amorfo en $20-35^\circ 2\theta$, el desplazamiento relativo al vidrio indica la formación de nuevos compuestos y estructuras, como el gel de sílice y el C-S-H. Se identificaron también reflexiones características de la gaylussita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y pirssonita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); posiblemente formadas por los altos contenidos de Na en las etapas iniciales de las reacciones. La identificación de reflexiones del C-S-H se complica por la sobreposición de sus reflexiones características ($7.63-7.7$, $29.01-30.07$, $31.67-32.24$, $38.96-39.20$, $42.22-44.45$, $49.49-50^\circ 2\theta$) [6, 7] con las de la calcita, gaylussita y pirssonita. No obstante, las propiedades mecánicas sugieren la formación de C-S-H.

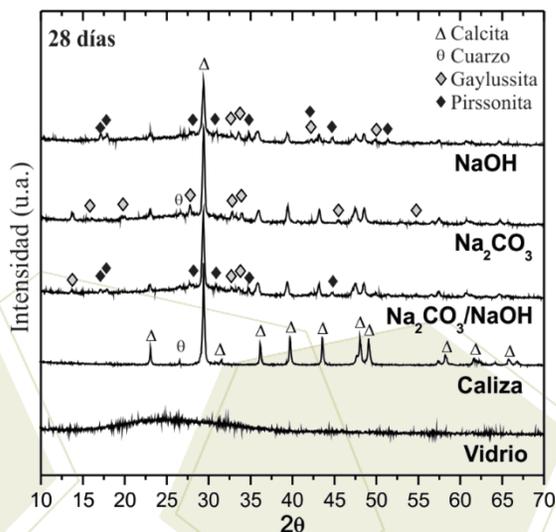


Figura 3. Patrones de difracción de sistemas activados con $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$, Na_2CO_3 y NaOH a 28 días de curado.

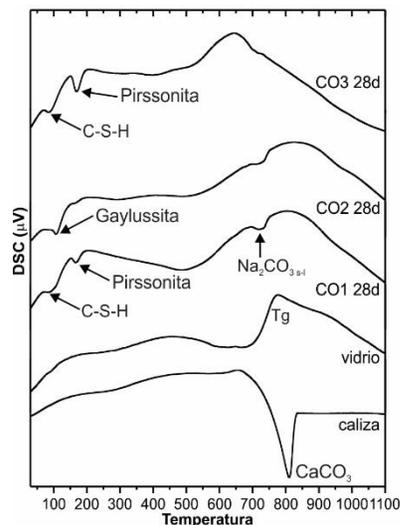


Figura 4. Termogramas de sistemas activados con $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ (CO1), Na_2CO_3 (CO2) y NaOH (CO3) con 28 días de curado.

3.3. Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Los termogramas de DSC de los sistemas analizados se presentan en la Figura 4. El pico endotérmico en 90°C indica la formación de C-S-H; [8, 9, 10] los picos endotérmicos en 106 y 168°C se asocian a la descomposición de gaylussita y pirssonita en carbonato doble de baja temperatura ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$). El pico endotérmico en 730°C fue difícil de discernir, debido a que puede corresponder a la descomposición o fusión de los carbonatos. Los resultados de los diversos cementos fueron relativamente similares, con excepción del sistema CO2 (Na_2CO_3), para el que se dificultó identificar la descomposición del C-S-H, lo cual pudo deberse a la sobre posición con picos de gaylussita.

3.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La Figura 5 muestra la microestructura del sistema preparado con las CO a 28 días de curado. A 28 días, la microestructura presentó una morfología heterogénea con microporosidad y partículas sin reaccionar; la mayoría de las partículas de vidrio presentaron anillos de productos de reacción. A 360 días de curado, la cantidad de partículas sin reaccionar decreció significativamente y la microestructura fue menos heterogénea. La densificación de la matriz indica la reacción progresiva del vidrio y la difusión y precipitación de productos de reacción. La ausencia de productos de reacción entorno a las partículas de caliza indica que las reacciones se desarrollaron por el mecanismo de disolución-precipitación.

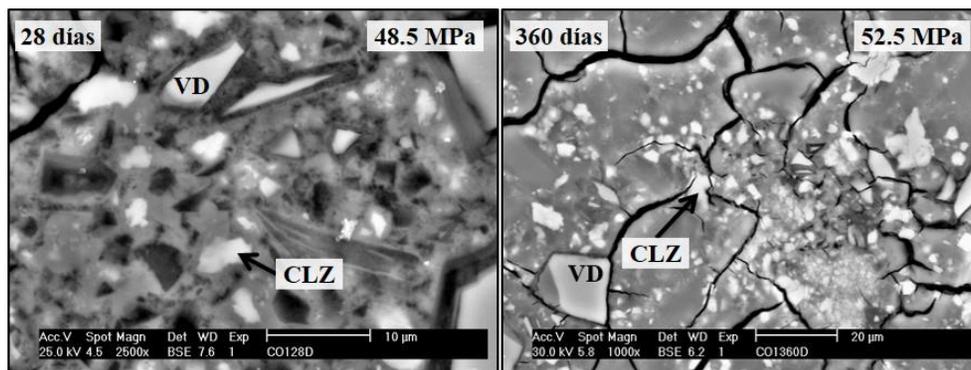


Figura 5. Microestructura del sistema con las condiciones óptimas ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$) con 28 días de curado.

3.5. Resonancia Magnética nuclear

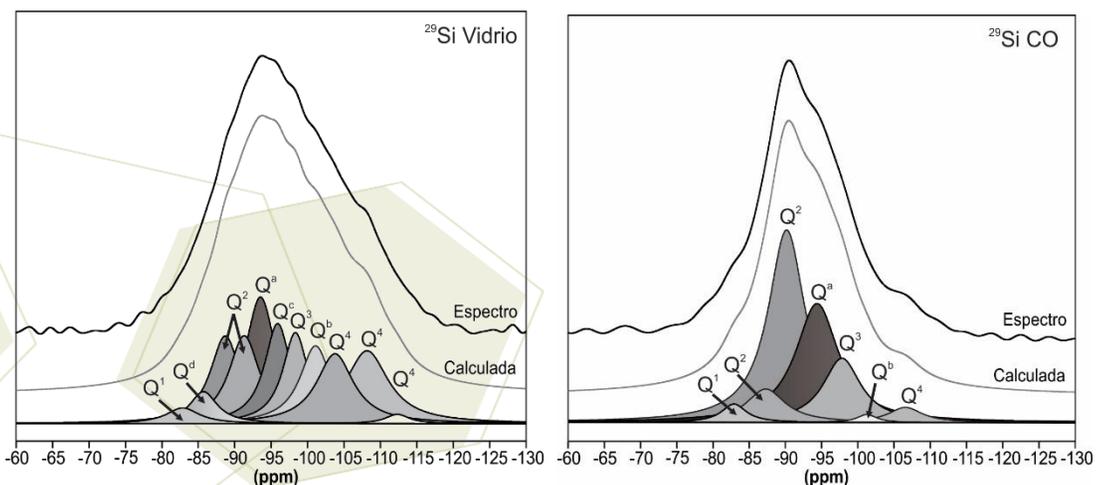


Figura 6. Deconvolución del espectro del vidrio y del sistema con las condiciones óptimas con 7 días de curado.

La Figura 6 muestra los espectros ^{29}Si y la deconvolución de los espectros del vidrio y del sistema con las CO a 7 días de curado. El espectro del vidrio está conformado por 11 señales, de las cuales 7 corresponden a estructuras tridimensionales Q^3 y Q^4 , representando el 71.7% del total del área bajo la curva del espectro calculado. Varias señales correspondieron a una combinación, como: Q^a (Q^2+Q^3), Q^b ($\text{Q}^3+\text{Q}^{4(1Al)}$), Q^c ($\text{Q}^3+\text{Q}^{3(1Al)}$) y Q^d ($\text{Q}^2+\text{Q}^{2(1Al)}$). En el sistema con las CO el número de señales decreció a 7, respecto al vidrio, lo que indica que los productos de reacción presentan mayor ordenamiento estructural que el vidrio. La señal de las estructuras Q^3 y Q^4 decrecieron sustancialmente en el sistema reaccionado, lo que indica que estas estructuras fueron la fuente principal de los núcleos de Si. El medio alcalino provocó el rompimiento de los enlaces Si-O-Si de dichas unidades, las especies SiO_4 pasaron a solución,

recondensaron y precipitaron formando nuevas estructuras. La señal principal del sistema con las CO correspondió a la estructura Q^2 (-90 ppm), que fue distinta a las señales Q^2 observadas en el vidrio (-88 y -91 ppm), esto sugiere que también las estructuras Q^2 del vidrio disolvieron para formar nuevos compuestos con estructuras del mismo tipo, mientras que la formación de nuevas estructuras Q^3 y Q^4 dependería del grado de saturación del medio activador con Si.

Las señales Q^1 y Q^2 (-82, -87 y -90 ppm) identificadas en el sistema CO son señales características de geles con características cementicias tipo C-S-H y $Na_2O \cdot CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (N-C-S-H). Las señales Q^3 y Q^4 indican la formación de estructuras tridimensionales cíclicas (gel de sílice), los Q^3 pueden también representar tetraedros que unen capas de Q^2 ; estas pueden incorporar Al, Ca y Na en los productos de reacción, aunado a la señal procedente del vidrio sin reaccionar.

4. Conclusiones

Mediante el análisis de varianza se determinó que los factores de mayor influencia sobre el desarrollo de las propiedades mecánicas a 28 días fueron: la temperatura de curado, relación CaO/SiO₂, %Na₂O y el %PAQ. Las condiciones óptimas permitieron predecir resistencias a la compresión de 41.9 ±10.9 MPa a 28 días de curado; mediante ratificación experimental, la resistencia real obtenida fue de 48.5 MPa a 28 días.

Los principales productos de reacción fueron C-S-H, N-C-S-H y gel de sílice; así como las fases cristalinas gaylussita ($Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$) y pirssonita ($Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$). El uso de activadores con NaOH favoreció el desarrollo mecánico en etapas iniciales de curado. La resistencia de la formulación óptima desarrolló resistencias ligeramente mayores a las del cemento Pórtland convencional, convirtiéndolo en una opción promisoría como cemento alternativo.

5. Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el financiamiento del proyecto CB2012/184424 y la beca otorgada a Ulises Avila López.

6. Referencias

- ¹ Caijun S., Keren Z. *Resources Conservation and Recycling*. **2007**, 52, 234-247.
- ² Federico L. M., Chidiac S. E. *Cement and Concrete Research*. **2009**, 31, 606-610.
- ³ McNally G. H., **1998**. *Soil and rock construction materials*. E & FN Spon, London and New York.
- ⁴ Oates A. H. J., **1998**, *Lime and limestone: Chemistry and technology, production and uses*. Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto.
- ⁵ Prabir, K. C. and Reeta, D. *Materials Research*, **2008**, 11(2), 159-164.
- ⁶ Escalante-García J. I., Fernandez A. F., Gorokhovskiy A., Fraire P. L., Mendoza-Suarez G. *Journal of the American Ceramic Society*. **2003**, 86(12), 2148-2153.
- ⁷ Mette M., Duncan H., Mette S., Lise F. K., Yuanzheng Y. *Cement and Concrete Research*, **2011**, 41, 359-364.
- ⁸ Sik K. M., Jun Y., Lee C., Eun O. J. *Cement and Concrete Research*, **2013**, 54, 208-214.
- ⁹ Ben H. M., Le S. G., Winnefeld F., Lothenbach B. *Cement and Concrete Research*. **2011**, 41, 301-310.
- ¹⁰ Wang S-D, Scrivener L.K. *Cement and Concrete Research*, **1995**, 25, 561-571.

Lead free tetragonal perovskite $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$: The synthesis, structural and microstructural characterization

Herrera, Guillermo¹; Reyes, Armando²; Paraguay-Delgado Francisco²; Fuentes-Cobas, Luis²

¹Catedra CONACYT assigned to Department of Physics of Materials. Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) S. C., Av. Miguel de Cervantes 120, Parque Industrial, Chihuahua, C.P 31109, Chihuahua, México

² Department of Physics of Materials. Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) S. C., Av. Miguel de Cervantes 120, Parque Industrial, Chihuahua, C.P 31109, Chihuahua, México.

e-mail: guillermo.herrera@cimav.edu.mx

Resumen

The lead-free perovskite $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ (BCZT) was prepared by the Pechini polymeric precursor method. This work report the preparation of BCZT and their characterization. For the synthesis we propose the novel use of chelate agents such as: $TiO(C_5H_8O_2)_2$ and $Zr(C_5H_8O_2)_2$ as a precursor materials. Other important aspect was the chelation of Ba and Ca cations through ethylenediaminetetraacetic acid. To achieve the polymerization process, ethylene-glycol was incorporated to the solution. The obtained gel was dried at 60 °C during 2 h and it was analyzed by X-ray diffraction (XRD); its amorphous phase was confirmed. Then, the powders were annealed at 700 °C during 1h in order to stabilize the tetragonal crystal phase with spacial group P4mm. For the sintered sample at 1200 °C during 5 h, we confirmed the presence of tetragonal crystal phase only. In comparison with the sample heated 1275 °C during 5 h, the coexistence of tetragonal and rhombohedra (R3c) crystal phases was confirmed. The chemical composition was evaluated by energy dispersive spectroscopy and by electron energy loss spectroscopy through the Ba $M_{4,5}$ -edges, Ca $L_{2,3}$ -edges, Zr $M_{2,3}$ -edges, Ti $L_{2,3}$ edges and O K-edge. The atomic multiplet theory, including the crystal field effects has been successfully applied to study the Ti and Ca $L_{2,3}$ edge that shows an only one oxidation state (Ti^{4+} and Ca^{2+}) in O_h symmetry with a crystal field energy of 2.15 eV and -0.9 eV, respectively. The scanning electron micrographs reveals for the sample heated at 700 °C, there are-well-developed grains; the average grain size was 58.7 ± 2.8 nm. In comparison, the sample sintered at 1275 °C shows the presence of grains with polygon-shape with the size in the micron range. Atomic force microscopy was used to compare and to evaluate the roughness of the samples. The ferroelectric properties were also determined in the sintered samples.

1. Introducción

En la búsqueda de poder igualar o mejorar las propiedades ferro eléctricas así como evitar la presencia de materiales tóxicos en la perovskita de $Pb(Zr,Ti)O_3$ también llamado PZT [1], se ha tenido que considerar que sus altos valores de piezoelectricidad son el resultado de la coexistencia de dos fases cristalinas en la llamada frontera de fase morfo trófica. En este contexto se propone la síntesis de un cerámico con la siguiente composición $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$, también conocido como el BCZT que es libre de plomo con propiedades piezo eléctricas comparables al PZT. En un trabajo reciente Liu et al. [2] reportan un valor muy alto del coeficiente de piezoelectricidad $d_{33} = 600$ pC/N para el BCZT. Valor que incluso es más alto que para el PZT debido a que la estequiometria de este material se localiza en donde coexisten tres fases cristalinas a temperatura ambiente; la cubica para eléctrica, la romboédrica ferro eléctrica y la

tetragonal. Este punto se le conoce como la frontera de fase morfo trófica. Otro aspecto, es la preparación de este material, desde la ruta por estado sólido hasta rutas de química suave como el sol-gel. En particular el método de Pechini es una ruta donde dos aspectos se deben de considerar: el primero de ellos es la quelación de los cationes en la conformación del sol y el segundo es la polimerización de los complejos metálicos para conformar el gel. Usualmente en este método se usan n-butóxido de Ti y n-propóxido de Zr que suelen mezclarse con un agente quelante como la acetilacetona. Además de considerar los acetatos de bario y calcio. Esto abre la posibilidad de explorar otros materiales de partida donde el Ti y el Zr ya este quelados como es el caso de $\text{TiO}(\text{AcAc})_2$ y $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$. Estas dicetonas estabilizan los coloides en un intervalo de pH de 1 a 10 [3] reducen la velocidad de hidrólisis y evitan la precipitación de la solución final [3]. Considerando estos antecedentes, en este trabajo se reporta la síntesis del compuesto BCZT por el método del precursor polimérico de Pechini. El primer objetivo es verificar si las condiciones experimentales reproducen al compuesto BCZT considerando al $\text{TiO}(\text{AcAc})_2$ y al $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ como materiales de inicio, además de quelar al catión de Ba y de Ca con el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). El segundo objetivo es caracterizar y corroborar la estructura y composición química del BCZT a través de los análisis térmicos, la difracción de los rayos X (DRX); análisis global de la dispersión energía de los rayos X (EDS) y la espectroscopia por pérdida de energía de los electrones (por su acrónimo en inglés EELS). La microestructura se monitorea por las microscopias de barrido (MEB) y de transmisión (MET), la evaluación de la rugosidad se realizó por la microscopia de fuerza atómica (MFA). En la siguiente etapa se evaluaron las propiedades ferro eléctricas como el coeficiente de piezoelectricidad d_{33} , así como, los parámetros de la histéresis ferro eléctrica: polarización de saturación (P_s), polarización remanente (P_r) y campo coercitivo (H_c).

2. Sección experimental

Para preparar 0.5 g del precursor de Ba-Ca-Ti-Zr-O, en 100 ml de agua destilada se disolvieron 0.516 g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Alfa Aesar, 99.999%) durante 15 min con agitación magnética a 60 °C. 2.8 g de EDTA (Alfa Aesar, 99%) se agregaron a la solución de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, manteniéndose la agitación durante 20 min en la cual se observa una solución turbia. Luego se agrega 2 ml de NH_4OH para obtener una solución transparente (pH =8). A esta solución se le agregan 0.051 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en agitación durante otros 10 min. Esta solución se le etiqueta con la letra A. Por otro lado, en 30 ml de etanol (J. T. Baker) a una temperatura de 50 °C se agregan 0.483 g de $\text{TiO}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$ y se agita durante 5 min. Para obtener una solución amarilla transparente se le agregan 4 ml de NHO_3 (J. T Baker). Luego se incorporan 0.115 g de $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$ sin observar ninguna afectación a la transparencia de la solución en agitación durante 10 min a 50 °C. A esta solución se le etiqueta con la letra B. La solución A se mezcla con la solución B gota a gota manteniendo la agitación a 20 °C. Después se añade el $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ y el $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ el cual inducirá la polimerización. La proporción molar entre estos es 3:1. Gradualmente se sube la temperatura hasta los 75 °C para evaporar y activar la polimerización. Se añaden 2 ml de NH_4OH manteniendo un pH de 4. En 2 h se observa una resina transparente que se expande cambiando a un color café-negro. Esta resina se calienta a 160 °C durante 2 h. El producto se muele durante 10 min. Los polvos se tratan térmicamente a 700 °C durante 1 h con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. En esta etapa se obtienen polvos de color blanco y queda estabilizada la fase tetragonal como se discute en la sección de DRX. Estos polvos se compactan en pastillas con un diámetro de 7.68 mm y espesor de 1mm. Las pastillas se sinterizan a 1200 °C y 1275 °C durante 5 h.

3. Resultados y discusión

En la primera etapa es monitoreada la estabilización de la fase tetragonal del precursor Ba-Ca-Ti-Zr-O. El panel (i) de la figura 1 muestra la curva termogravimétrica (TG) y la de calorimetría diferencial de barrido (CDB). En la etapa de pérdida en masa de ~39.0 % (TG); el pico endotérmico en ~183 °C y el pico exotérmico en ~253 °C (CDB) son debidos a la evaporación de agua, etanol, hidróxido de amonio y la combustión del ácido cítrico. La siguiente etapa de pérdida en masa de ~19.1 % (TG) se debe a la descomposición térmica de los compuestos quelados por el ácido cítrico y el rompimiento de los compuestos de EDTA en carbonatos y nitratos. El pico localizado (CDB) entre 400 °C y 600 °C se asocia con la liberación de gases de N_xO_y , O_2 y CO_2 [4] El máximo en ~490 °C se relaciona a la combustión de los nitratos y los componentes orgánicos residuales. En ~580 °C se da la completa descomposición de la parte orgánica. El pico exotérmico en ~ 597 °C se atribuye al inicio de la cristalización y para 700 °C se ha estabilizado la estructura cristalina tetragonal con grupo espacial P4mm. Tal como se muestra en el panel (b) de la Figura 1.

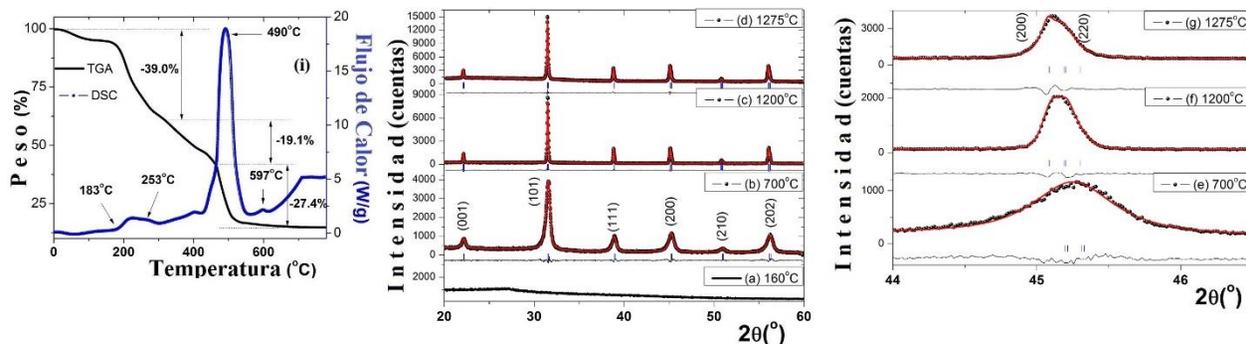


Figura 1. (i) Análisis térmicos por TG y CDB. Patrones de DRX (a) fase amorfa; (b) refinamiento de la fase tetragonal estabilizada en la escala nanométrica; (c) refinamiento de los patrones luego de la sinterización a 1200 °C durante 5 h; (d) sinterización a 1275 °C durante 5h. (e-f) Análisis de la evolución del doblete (002)_t y (202)_t.

En el panel (a) de la Figura 1 se muestra un patrón de DRX para los polvos obtenidos después de la síntesis la cual elucida el estado amorfo del precursor. En el panel (c) y (d) se presentan los resultados de las muestras sinterizadas. Estos patrones (línea con círculos) presentan una única fase cristalina; los resultados obtenidos por su refinamiento (línea continua) a través del método de Rietveld usando el paquete de FullProf [5] indican una única fase cristalina tetragonal (líneas verticales que son las posiciones de Bragg) con grupo espacial P4mm. La evolución de la fase tetragonal se muestra en los paneles (e-g). A 700 °C la forma de las reflexiones son anchas, debidas al tamaño del cristal ~50 nm determinado por la ecuación de Scherrer. En la etapa de sinterización el cristal ha crecido en la escala de las micras, por ello su estrechez en el ancho de las reflexiones. En esta evolución se observa un desplazamiento de la reflexiones hacia ángulos bajos, lo que indica que la celda se ha expandido.

En nuestra siguiente etapa de caracterización monitoreamos la estequiometría de la composición BCZT por EDX. Los resultados en % en peso y % atómico están de acuerdo con los cálculos para estabilizar una única fase cristalina véase la Tabla 1. Así mismo se aprovechó para monitorear la evolución microestructural por microscopía electrónica de barrido. El panel (a) de la Figura 2 muestra una distribución de partículas con forma redonda y con un tamaño de ~ 50 nm. Este valor fue determinado por el análisis de 5 histogramas (Image J) generados en 5 micrografías. En la etapa de sinterización se notó el crecimiento de los granos con

forma poligonales y con tamaños en el intervalo de 10-12 μm , véase Figura 2 (b-c). Con estos resultados se puede ver la presencia de porosidad intergranular, el cual será un factor en las propiedades ferro-eléctricas.

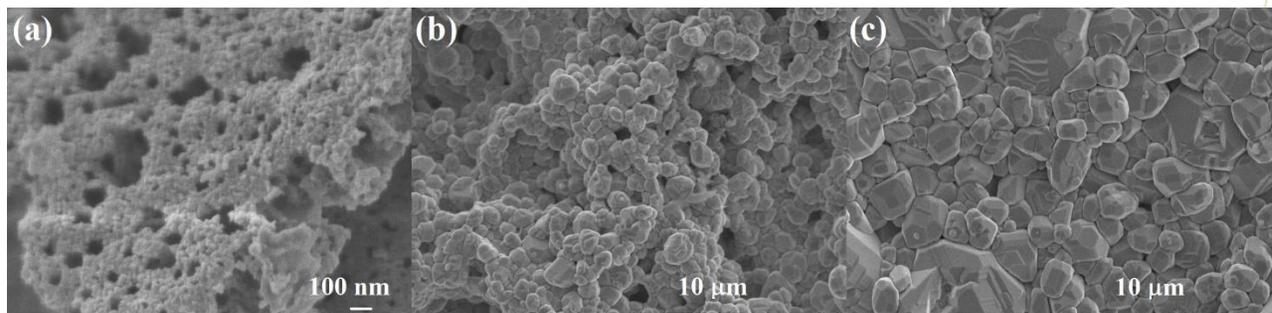


Figura 2. Evolución microestructural por MEB (a) micrografía para la muestra a 700 °C; (b) micrografía para la muestra sinterizada a 1200 °C (c) micrografía para la muestra sinterizada a 1275 °C.

Nuestra siguiente caracterización consiste en corroborar las líneas espectrales $M_{2,3}$ del Zr, $M_{4,5}$ del Ba (no mostrados), $L_{2,3}$ del Ti y del Ca, así como, las características de la línea K del Oxígeno por EELS. Los resultados experimentales están en acorde con lo publicado en la literatura [6]. La interpretación de la línea $L_{2,3}$ se realizó con un cálculo multiplete que incluye los efectos de campo cristalino usando el código CTM4XAS [7]. En el panel (a) de la Figura 3 se muestra la estructura de la línea $L_{2,3}$ del Ti^{4+} (configuración $3d^0$) dominada por el desdoblamiento espín-orbita L_3+L_2 debido a las transiciones de los electrones de las capas $2p_{3/2}$ (461 eV) y $2p_{1/2}$ (466 eV) a los orbitales d desocupados en la banda de conducción. También se puede notar el desdoblamiento en las componentes L_3 y L_2 debido a los efectos del campo cristalino, es decir, la presencia de los orbitales t_{2g} y e_g en simetría octaédrica O_h . El valor del campo cristalino usado en el cálculo es $10Dq = 2.15$ eV. Una interpretación semejante fue usada para la línea $L_{2,3}$ del Ca^{2+} . Sin embargo, el valor de $10Dq$ usado fue -0.9 eV; de acuerdo a lo que reporta F. M. F. de Groot y col. [8] el valor negativo se debe a la coordinación octaédrica del ion de Ca. En los paneles (a) y (b) de la Figura 3 se observan los resultados experimentales (línea con puntos) y el traslape del perfil calculado (línea continua). Las líneas verticales indican la posición con intensidad relativa de cada transición desde su estado base. Las siete transiciones observadas se convolucionaron con una función Lorentziana (indicada en la parte superior para el Ti^{4+}), en el caso del Ca^{2+} fue 0.2 eV. El ancho de la Lorentziana emula el tiempo de vida de la transición. Luego estas se convolucionan con una función Gaussiana con un ancho a la altura media de 1.0 eV, el cual se asocia a la resolución del detector. Por otro lado, el desdoblamiento del campo cristalino también se refleja en la estructura de la línea K del Oxígeno (Figura 3c). Esta línea se caracteriza por las transiciones de los estados 1s del Oxígeno a los estados desocupados 2p del Oxígeno. Las etiquetas A, B y C se atribuyen a la hibridización entre los estados 2p del Oxígeno y 3d del Ti. Las etiquetas D y E se atribuyen a la hibridización de los estados 2p del Oxígeno con los 3d del Ca y 5d de Ba. La separación entre las etiquetas A y B es de aproximadamente 2.2 eV, valor que coincide con el desdoblamiento del campo cristalino de la línea $L_{2,3}$ del Ti. Este valor es una de las evidencias de la hibridización de los orbitales 2p del Oxígeno con los orbitales 3d del Ti.

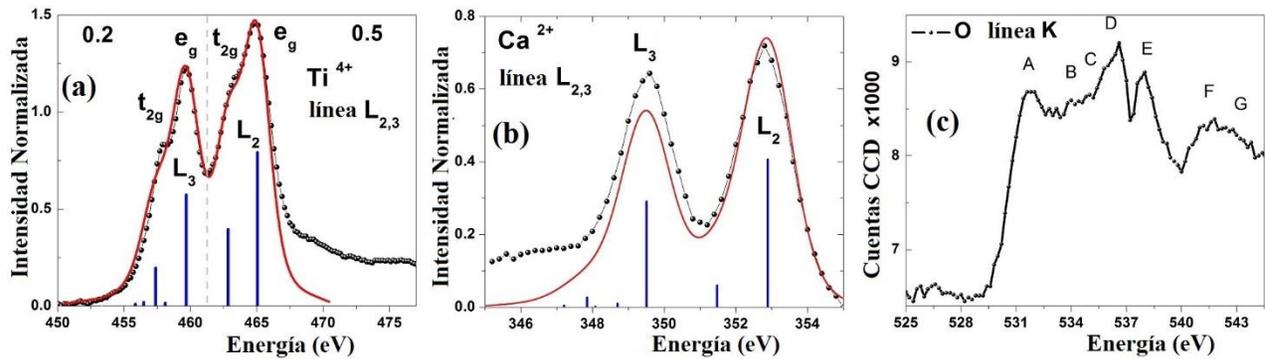


Figura 3. Análisis de los espectros por pérdida de energía de los electrones para las línea espectral $L_{2,3}$ de (a) Ti^{4+} y (b) $L_{2,3}$ del Ca^{2+} . (c) Proyección de la densidad de estados del Ba, Ti, Zr y Ca en la línea K de Oxígeno.

La rugosidad de la superficie de las muestras tratadas térmicamente fueron realizados por MFA (Figura 4a), esta confirman la presencia de poros en la etapa de estabilización de la fase tetragonal con un tamaño de partículas en la escala nanométrica. Este resultado se confirmó por MET obteniéndose una distribución homogénea de formas circulares y de un tamaño en promedio de ~ 40 nm (Figura 4b). Las muestras sinterizadas exhiben formas poligonales, manteniendo la presencia de porosidad. Este resultado sustenta lo observado por MEB. El coeficiente de piezoelectricidad, $d_{33} = 45$ pC/N determinado para la muestra sinterizada a 1200 °C está en acuerdo con lo reportado en la literatura [9]. Sin embargo, la presencia de la porosidad se hace evidente en la muestra sinterizada a 1275 °C con una disminución del $d_{33} = 130$ pC/N.

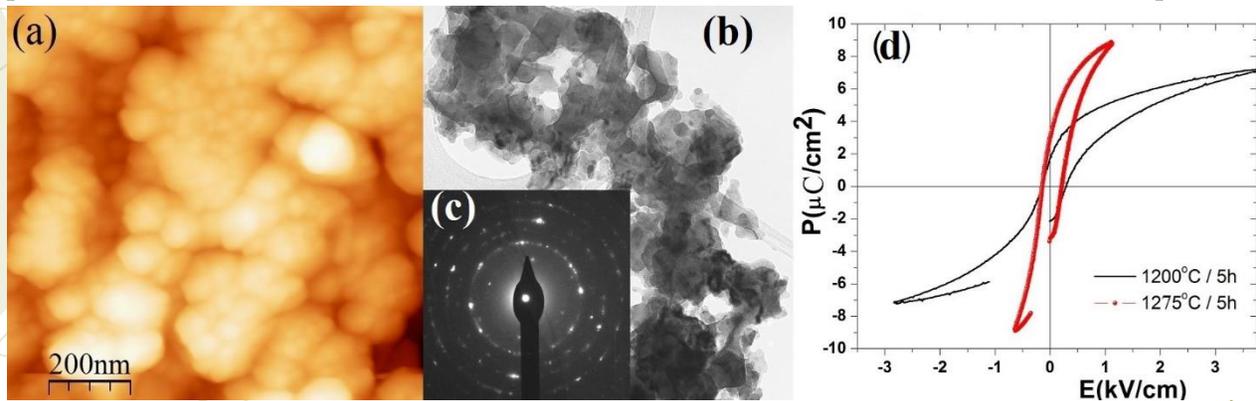


Figura 4. (a) Micrografía por MFA para la muestra a 700 °C. (b) Micrografía MET (c) difracción de electrones de área selecta, ambos para la muestra a 700 °C. (d) Curvas de histéresis ferro eléctrica para las muestras sinterizadas.

Por otro lado, las cantidades determinadas para Pr, Ps y Hc (Figura 4d) disminuyen a medida que el material es sinterizado a mayor temperatura. Esto es debido a que disminuye la densificación del material.

Tabla 1. Microanálisis global por EDX/MEB, valores experimentales (Exp.) y calculados (Cal.) Los valores se promediaron sobre 5 microanálisis.

Elemento	Exp. % peso	Cal. % peso	Exp. % atómico	Cal. % atómico
Ba L	54.3	54.25	17.9	18.00
Ti K	17.5	18.90	16.6	17.90
O K	21.6	21.07	61.2	60.00
Zr L	4.9	4.00	2.4	1.99
Ca K	1.7	1.76	1.9	1.99

4. Conclusiones

Se obtuvo el compuesto libre de plomo BCZT incorporando el Ti y Zr quelados: $\text{TiO}(\text{AcAc})_2$ y $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ como materiales precursores. Para evitar la precipitación del Ba en forma de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ se usó EDTA. Los refinamientos de los patrones DRX mostraron la coexistencia de las fases tetragonal y romboedrales en la muestra sinterizada a 1275 °C. La composición química del material está en acuerdo con los valores en % en peso. La microestructura confirmó la presencia de porosidad debido a la cual disminuyeron las propiedades piezoeléctricas del material. Esto demanda trabajar en la densificación del material a través de una molienda para lograr una mayor densificación en la etapa de sinterización. Se encontró un buen acuerdo en la interpretación EELS para la línea $L_{2,3}$ del Ti^{4+} y Ca^{2+} en simetría O_h usando el cálculo multiplete con efectos del campo cristalino.

5. Agradecimientos

G. Herrera agradece el apoyo SNI I-CONACyT. GH, AR and LF agradecen el apoyo del proyecto Cátedra CONACyT No. 2563. Los autores también expresamos nuestro agradecimiento al M. en C. D. Lardizabal-Gutiérrez, M. en C. Pedro Pizá, M. en C. Karla Campos y al M. en C. Oscar Solis-Canto.

6. Referencias

- [1] Setter, N. Damjanovic, D. Eng, L. Fox, G. Gevorgian, S. Hong, S. Kingon, A. Kohlstedt, H. Park, N. Y. Stephenson, G. B. Stolitchnov, I. TagansteV, A. K. Taylor, D. V. Yamada, T. Streiffer, S. *J. Appl. Phys.* **2006** 100 051606.
- [2] Liu, W. Ren, X. *Phys. Rev. Lett.* **2009** 103 257602.
- [3] Brinker, C. J. Scherer, G. W. **1990**. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press. USA
- [4] Harizanov, O. A. *Mater. Lett.* **1998** 34 232-236.
- [5] Rodríguez-Carvajal, J. Roisnel, T. *Commission on powder diffraction, international union of crystallography. Newsletter* **1998** 20 35.
- [6] Völtzke, D. Gablenz, S. Abicht, H.-P. Schneider, R. Pippel, E. Woltersdorf, J. *Mater. Chem. Phys.* **1999** 61 110-116.
- [7] Stavitski, E. de Groot, F.M.F. *Micron* **2010** 41 687-694.
- [8] de Groot, F.M.F. Fuggle, J.C. Thole, B.T. Sawatzky, G. A. *Phys Rev B* **1990** 41 928-937.
- [9] Reyes-Montero, A. Pardo, L. López-Juárez, R. Gonzalez, A. M. Cruz, M. P. Villafuerte-Castrejón, M. E. *J. Alloys. Compds.* **2014** 584 28-33.

Electrodos de pasta de carbón modificados con nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno para la detección de arsénico y plomo

Vidal García, Gabriela¹; Rangel Méndez, José René¹; Cházaro Ruiz, Luis Felipe¹

¹Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, División de Ciencias Ambientales, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4ª sección C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México
e-mail: luis.chazaro@ipicyt.edu.mx

Resumen

En este trabajo se estudian electrodos de pasta de carbón modificados con nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno (MWCNT-N), y su posible aplicación en la detección de arsénico, plomo y cadmio. En los experimentos de electroanálisis se ha empleado Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada, con la cual se ha detectado a especies de arsénico en un medio electrolítico de NaNO_3 a pH 2.5. Debido a la naturaleza electroquímicamente irreversible de este metaloide, se han explorado distintos medios electrolíticos, a diferentes pHs de trabajo y con distintas condiciones de microelectrólisis, lo cual se discutirá durante la presentación de este trabajo.

1. Introducción

El arsénico y plomo son elementos tóxicos que aun en concentraciones mínimas pueden causar efectos adversos al cuerpo humano, por tal razón la Organización Mundial de la Salud (WHO) recomienda 10 ppb de arsénico y plomo como las concentraciones máximas en agua para uso y consumo humano [1]. Entre los métodos que se emplean para la detección y cuantificación de especies de arsénico y plomo en medios acuosos, destacan los electroanalíticos porque presentan la ventaja, de que una vez desarrollados, puedan aplicarse en campo, mediante el uso de dispositivos portátiles acoplados a sensores electroquímicos. Estos últimos, deben contener un agente capaz de pre-concentrar al analito de interés [2]. Es por ello que recientemente se han estudiado sensores electroquímicos que contienen nanopartículas metálicas, grafeno o nanotubos de carbono, que actúan como agentes modificantes y pre-concentradores [3]. Con respecto a los MWCNT-N, se sabe que se han empleado como materiales adsorbentes para la remoción de cadmio y plomo [4]; no obstante, también se ha empleado para la elaboración de sensores electroquímicos para la detección de colina [5] y prometazina [6].

2. Sección experimental

Para la isoterma de adsorción se pesaron 0.01 g MWCNT-N y se les adicionó 20 mL de una solución de As(V), posteriormente se ajustó el pH con NaOH y HCl 0.1 M hasta alcanzar el equilibrio (pH=7) a temperatura constante (25 °C). Después se filtraron los MWCNT-N y mediante ICP-OES se determinó la concentración de la muestra. Finalmente, mediante el Modelo de Langmuir se calculó la capacidad máxima de adsorción (q_{max}).

Los experimentos de electroanálisis se realizaron en una celda con arreglo de tres electrodos. El electrodo de trabajo consistió de pasta de carbón modificada con MWCNT-N, un sistema de Ag/AgCl/KCl como electrodo de referencia y una barra de carbón vítreo como electrodo auxiliar.

Las soluciones electrolíticas se prepararon a partir de un estándar de As(V) y NaNO_3 0.1 M como electrolito

soporte a pH=2.5. La detección de arsénico se realizó mediante la técnica de Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada aplicando un pulso de -0.7 V por 120 segundos, posteriormente se realizó un barrido de -0.7 a 0.3 V.

3. Resultados y discusión

En la **Figura 1** se muestra el ajuste de los datos experimentales que se obtuvieron con la isoterma de adsorción, se confirmó que los MWCNT-N adsorben arsénico, alcanzándose una q_{\max} de 60.07 $\mu\text{g/g}$. Esto indica que si los MWCNT-N adsorben arsénico, entonces es factible que el electrodo modificado con dicho material pueda pre-concentrar arsénico y por consiguiente favorecer su detección electroquímica

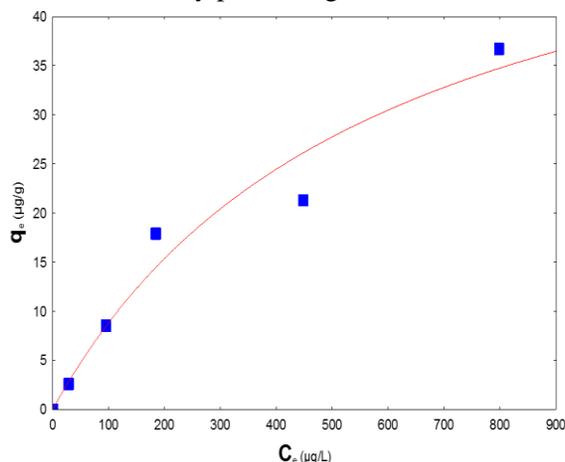


Figura 1. Isoterma de adsorción de As (V) en MWCNT-N a 25°C y pH=7.

En la **Figura 2** se muestra el ajuste lineal de corriente en función de la variación de concentración de arsénico para el electrodo de pasta de carbón modificado con 10% de MWCNT-N (E-10% MWCNT-N), del cual se obtuvo una R^2 de 0.98, con un intervalo de detección de 5 a 100 ppb con una sensibilidad de 0.002 $\mu\text{A/ppb}$.

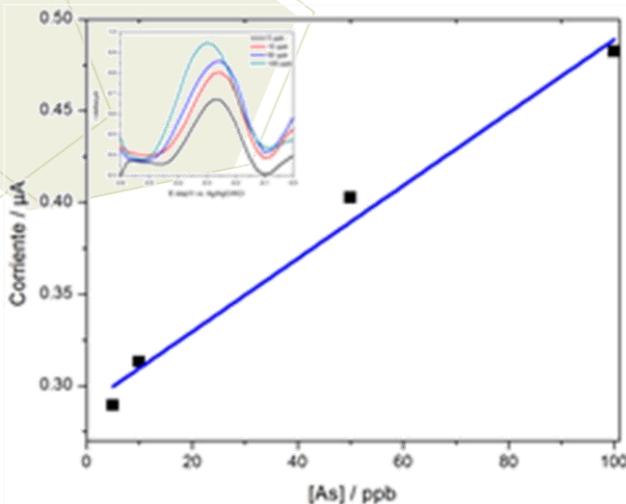


Figura 2. Curva de calibración de As(V) + NaNO_3 0.1 M a pH=2.5 en E-10% MWCNT.

Además, se encontró que E-10% MWCNT-N es más sensible que un electrodo con menor concentración de MWCNT.N, es decir, un electrodo con 5% de modificación da una sensibilidad de $1.0 \times 10^{-5} \mu\text{A/ppb}$, valor 200 veces menor en comparación con un electrodo modificado al 10%. Básicamente, la curva de calibración muestra que el E-10% MWCNT-N detecta arsénico y actúa como un agente pre-concentrador del analito, el cual brinda respuestas más definidas al aumentar la concentración de arsénico. Por lo tanto, el electrodo es capaz de reducir y oxidar al arsénico sobre su superficie.

Adicionalmente, se determinó que mediante Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadra, el electrodo E-10% MWCNT-N detecta cadmio y plomo.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos con la isoterma de adsorción sirvieron como punto de partida para el diseño del electrodo de trabajo. Se logró detectar arsénico a la concentración estipulada por la Organización Mundial de la Salud como valor recomendado en agua potable. El electrodo es capaz de detectar no sólo arsénico sino también cadmio y plomo; sin embargo, es indispensable continuar optimizando las condiciones de detección (pH e influencia de otros iones) para determinar el alcance del electrodo.

5. Agradecimientos

A los técnicos académicos de la División de Ciencias Ambientales Dulce Partida Gutiérrez, Elizabeth Cortés Cedillo y Ma. Del Carmen Rocha Medina; así como al LANBAMA y LINAN por facilitar el uso de sus instalaciones.

A la beca académica otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-297931). Este trabajo de investigación fue financiado por el proyecto SEP-CONACYT Ciencia Básica No. 169634.

6. Referencias

- [1] World Health Organization, **2011**. *Guidelines for drinking water quality*, WHO Press. Switzerland.
- [2] Brett, C.M.A. *Pure and Applied Chemistry*, **2001**, 73, 1969-1977.
- [3] Aragay, G. & Merkoçi A. *Electrochimica Acta*, **2012**, 84, 49-61.
- [4] Pérez, N.V., Muñoz, E., Díaz, P. & Rangel, J.R. *J. Nanopart.Res.*, **2010**, 12, 467-480.
- [5] Keihan, A.H., Sajjadi, S., Sheibani, N. & Moosavi-Movahedi, A.A. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2014**, 204, 694-703.
- [6] Primo, E.N., Oviedo, M.B., Sánchez, C.G., Rubianes, M.D. & Rivas, G.A. *Bioelectrochemistry*, **2014**, 99, 8-16.

Tetrahidroboratos alcalinos y aminas bidentadas; la combinación adecuada para obtener agentes reductores

Gálvez Ruíz, Juan Carlos¹; Aguilar Martínez, Milagros²; Ortiz López, Francisco²; Pérez-Martínez, César²; Jiménez Silva, Yazmín²; Félix Báez, Genaro²

Universidad de Sonora ¹ Departamento de Ciencias de la Salud, Blvd. Bordo Nuevo, S/N, Ciudad Obregón, C.P. 85040

²Departamento de Ciencias Químico Biológicas, Blvd. Luis Encinas y Rosales, S/N, Hermosillo, C. P. 83000.
e-mail: anisolborano@guayacan.uson.mx.

Resumen

La combinación de aminas bidentadas, tanto alifáticas como aromáticas, con tetrahidroboratos de litio y sodio ha llevado a obtención de una variedad importante de complejos de coordinación del tipo $MBH_4 \cdot nL$ (M= metal, L= ligante) con propiedades reductoras y quimioselectividad por aldehídos. La caracterización de los compuestos obtenidos ha sido llevada a cabo mediante diferentes técnicas espectroscópicas y de análisis. En general, hemos encontrado la modificación del ambiente químico de los tetrahidroboratos influye de manera importante en sus propiedades reductoras, por ejemplo, las aminas bidentadas con mayor rigidez estructural generan complejos más estables y fáciles de manejar y el átomo de litio favorece la solubilidad de los complejos en solventes orgánicos. Además, la forma de coordinación preferida del grupo $[BH_4]^-$ es bidentada, y aunque en solución su comportamiento es fluxional, ésta forma de coordinación puede ser responsable de las propiedades reductoras de los complejos. Con la finalidad de generar materiales con mejores propiedades, hemos introducido centros quirales en la estructura de las aminas y también se han soportado estos complejos en fase sólida con muy buenos resultados.

1. Introducción

La modificación de compuestos con la finalidad de obtener derivados que puedan presentar propiedades específicas, es una de las estrategias más empleadas en la química. Los tetrahidroboratos alcalinos son los agentes reductores más ampliamente utilizados, a pesar de que pueden resultar poco selectivos. Por lo anterior, es importante modificar estos compuestos para obtener derivados que puedan ser agentes reductores regio-, estero- y quimioselectivos. En nuestro grupo de trabajo hemos estudiado la modificación de los tetrahidroboratos de litio y sodio con aminas bidentadas con la idea de controlar el poder reductor de estos compuestos, y hemos encontrado que la formación de complejos con aminas aromáticas, que pueden estabilizar al metal e influir en la forma de coordinación del grupo $[BH_4]^-$ a éste, modificando su capacidad reductora. Estos cambios provocan que el complejo sea más quimioselectivo y muestre preferencia por un grupo funcional en particular. Sin embargo, los complejos reductores del tipo $MBH_4 \cdot nL$ (M=metal, L=ligante), reportados hasta el momento [1] no llevan a cabo reacciones de reducción enantioselectiva. La presencia de centros quirales en la estructura de estos compuestos podría ayudar a que las reacciones de reducción ocurran de manera estereoselectiva, lo que puede ser de gran utilidad en la síntesis de un gran número de compuestos quirales de una manera más sencilla y eficiente. Debido a esto, se abordó recientemente, la incorporación de centros quirales en las aminas y la formación de los complejos reductores.

Por otro lado, aún y cuando las aminas bidentadas han mejorado la estabilidad y selectividad de los

complejos reductores, el uso de estos ligantes implica un proceso de purificación después de las reacciones de reducción. Con esto en mente se ha utilizado la síntesis orgánica en fase sólida para anclar estos complejos reductores. Esta técnica fue empleada por primera vez en 1960 para la obtención de péptidos [2]. Por lo antes mencionado, se planteó el uso de aminas aromáticas bidentadas (con y sin centros quirales) y la resina de Merrifield y Wang para la síntesis de agentes reductores soportados en fase sólida que presenten estabilidad y selectividad mayor.

En este trabajo se mencionarán los avances respecto a la preparación de complejos reductores basados en tetrahidrobóratos de litio y sodio y aminas bidentadas con centros quirales y el soporte de los mismos en fase sólida.

2. Sección experimental

Para la síntesis de los complejos reductores se utilizaron las diferentes aminas bidentadas y se hicieron reaccionar con LiBH_4 o NaBH_4 . En un matraz de fondo redondo, se preparó una solución de la amina en THF anhidro en presencia de LiBH_4 o NaBH_4 en relación 1:3. La reacción se mantuvo en agitación magnética por 45 minutos con corriente de nitrógeno a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución fue filtrada y concentrada, obteniendo así el complejo de interés

Para preparar los complejos con aminas quirales, primero se sintetizaron las iminas proquirales haciendo reaccionar acetofenona con diferentes diaminas (1,2-fenilendiamina o etilendiamina) en relación 2:1, respectivamente. En un matraz de fondo redondo se colocaron 20 mL de etanol y se añadió la cetona y la amina en cuestión, manteniendo la reacción en reflujo y agitación magnética durante 8 horas. Después, se concentró la solución utilizando un evaporador rotatorio y tras una posterior purificación se obtuvo la imina proquiral de interés. La reducción de las iminas proquirales fue llevada a cabo siguiendo la metodología reportada por Corey y col [3]. En un matraz de fondo redondo se colocaron 20 mL de THF y se adicionó la imina proquiral a reducir, $(\text{CH}_3)_2\text{S-BH}_3$ y (R)-(+)-2-Metil-CBS-oxazaborolidina en proporción 1:1.33:0.13 respectivamente; la reacción se mantuvo en agitación magnética por 3 horas. Después, la solución se trató con 10 mL de una solución metanol/HCl y se mantuvo en agitación por 15 minutos, posteriormente la solución fue filtrada y concentrada en un evaporador rotatorio. Tras una purificación por columna cromatográfica de 10 cm, utilizando como fase estacionaria sílica gel 60 Å y como fase móvil soluciones de metanol-diclorometano y cloroformo-hexano, se obtuvieron las aminas quirales de interés.

Las resinas quelantes tipo R-amina- MBH_4 (M: litio o sodio) se obtuvieron a partir de la resina de Merrifield con 1% DVB y un cargado de 2 mmol/g, la cual se colocó en un vial de 20 mL y se suspendió en DMF, después se adicionaron los compuestos a soportar junto con el K_2CO_3 y se mantuvo en agitación por un periodo de 4 horas. Finalmente, se filtró y se realizaron una serie de lavados para eliminar el exceso de reactivos. En la obtención del complejo reductor se tomó la resina quelante y se suspendió en THF en un vial de 20 mL, enseguida se adicionó el tetrahidrobórato deseado y se dejó en agitación por un intervalo de 4 a 8 horas. Por último, se filtró y realizaron una serie de lavados [4]. Las resinas quelantes tipo R-diamina-amina- MBH_4 se obtuvieron a partir de la resina de Merrifield con 1% DVB y un cargado de 0.8 mmol/g, la cual se colocó en un vial de reacción de 20 mL y se suspendió en DMF, después se adicionaron los compuestos a soportar (tereftaldehído, diamina y amina) para obtener el tamaño deseado del espaciador. Finalmente, se filtró y se realizó una serie de lavados para eliminar el exceso de reactivos. En la obtención

del complejo reductor se tomó la resina quelante y se suspendió en THF en un vial de 20 mL, después se adicionó el tetrahidrobórato alcalino. Por último, se filtró y realizó una serie de lavados para eliminar los componentes que no reaccionaron.

3. Resultados y discusión

Mediante la adición de una solución de amina [2,2'-bipiridina (**1**), 1,2-fenilendiamina (**2**), 1,10-fenantrolina (**3**) y 2,2'-dipiridilamina (**4**)] a una de borohidruro de litio, se obtuvieron cuatro complejos reductores. Analizando los resultados por IR en estado sólido, se encontró que los compuestos obtenidos son del tipo amina-LiBH₄ ya que se observan los estiramientos B-H, alrededor de 1650 y 2600cm⁻¹, y las diversas bandas correspondientes a las aminas. Además, se encontró que los hidruros del grupo [BH₄]⁻ no reaccionan con los protones del grupo amino de la 1,2-fenilendiamina y de la 2,2'-dipiridilamina, debido a los estiramientos N-H encontrados alrededor de 3300cm⁻¹.

Aún y cuando en todos los complejos se observa que el tetrahidrobórato actúa como ligante bidentado, hay que notar que el patrón de bandas del estiramiento B-H es diferente, por ejemplo, la forma y número de las bandas de estiramiento B-H en los complejos **1** y **3** (intensas y dobles alrededor de 2100 a 2200cm⁻¹), es diferente a las observadas en los compuestos **2** y **4**, donde aparece una banda doble y una intensa con hombro para el grupo [BH₄]⁻. Esto podría indicar que tenemos dos tipos de estructuras bidentadas en los complejos, una para los complejos **1** y **3** y otra para el resto, lo cual puede estar asociado al tipo de amina empleada. Estos resultados son importantes porque servirían para predecir el tipo de complejo que obtendríamos dependiendo de la amina utilizada. Estos resultados se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Bandas importantes de IR (en cm⁻¹) para los derivados de LiBH₄ y aminas en estado sólido.

Bandas	Complejo 1	Complejo 2	Complejo 3	Complejo 4
Grupo [BH ₄] ⁻	2292.6 y 2226.3 (i)	2292.4 y 2225.9 (m)	2291.6 y 2227.1 (i)	2392, 2308.9 y 2262 (m)
Anillo aromático	760 (i)	749 (i)	731 y 766; 802 (i)	765 y 732 (i)
Estiramiento N-H		3387 y 3365 (i)		3328 (m)
Amina	3422 (a); 3058; 1417; 1040 (i)	1633 y 1592 (i); 1502 y 1459 (i); 1274 y 1249 (i)	3422; 2963; 1516; 1423; 1262	1608; 1531; 1234; 990

(i) intensa, (m) intensidad media, (a) ancha.

Con la finalidad de generar complejos reductores estereoselectivos, se prepararon 2 iminas proquirales producto de la reacción entre etilendiamina y acetofenona (**5**), 1,2-fenilendiamina y acetofenona (**6**) en rendimientos del 95 y 55% respectivamente. La imina **5** es un sólido de color amarillo claro con un punto de fusión de 102.6-104.2 °C. La imina **6** es un sólido de color amarillo brillante con un punto de fusión de 120.4-122.8 °C. La caracterización estructural de las iminas sintetizadas fue llevada a cabo utilizando las técnicas de IR, RMN (^1H y ^{13}C) y análisis elemental. Por medio de reacciones de reducción asimétrica, utilizando $(\text{CH}_3)_2\text{S-BH}_3$ y (R)-(+)-2-Metil-CBS-oxazaborolidina, fue posible obtener las aminas bidentadas quirales correspondientes. La reducción **5** y **6** resultó en la formación de las aminas **7** y **8**, con rendimientos del 85 y 80%, respectivamente. La caracterización estructural de las aminas quirales fue llevada a cabo utilizando las técnicas de IR, RMN (^1H y ^{13}C) y análisis elemental. Basándonos en el mecanismo de las reacciones de reducción catalizadas por oxazaborolidinas, es muy probable que al utilizar una (R)-oxazaborolidina se haya obtenido las aminas quirales correspondientes con un exceso del enantiómero (S, S) [5]. En RMN ^1H y RMN ^{13}C solo se observó un juego de señales indicando que las aminas obtenidas son simétricas.

Utilizando las aminas quirales **7** y **8** y los tetrahidroboratos de litio y sodio, fue posible la formación de diversos complejos tipo $\text{MBH}_4 \cdot n\text{L}$ (Figura 1). La reacción de **7** con LiBH_4 y NaBH_4 dio lugar a la formación de los complejos **7-Li** y **7-Na**, respectivamente con rendimientos del 75 y 45%, respectivamente, mientras que con la reacción de **8** con LiBH_4 y NaBH_4 se formaron los complejos **8-Li** y **8-Na** con rendimientos del 64 y 35%.

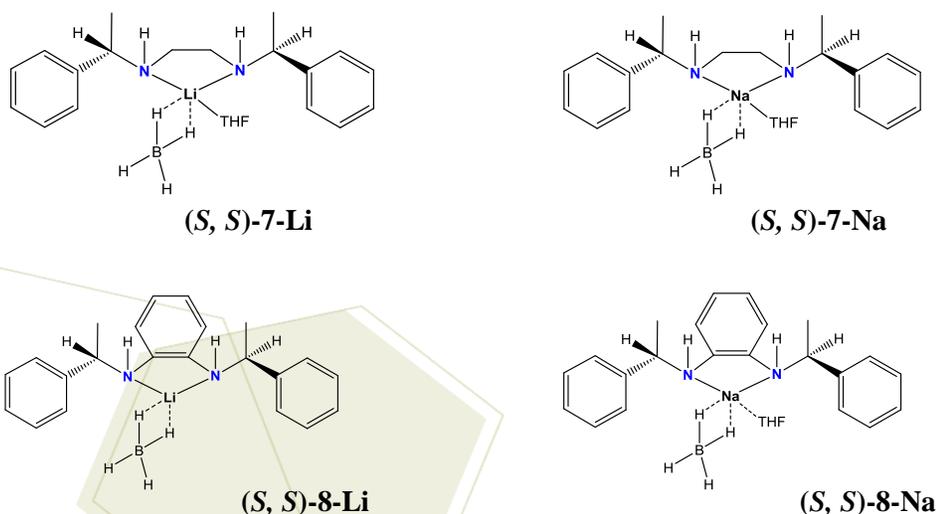


Figura 1: Posible estructura de los complejos tipo $\text{MBH}_4 \cdot n\text{L}$ obtenidos.

Para mejorar los procesos de purificación en las reacciones de reducción, se preparó una biblioteca integrada por 72 compuestos soportados en la resina de Merrifield, de los cuales 4 son resinas quelantes tipo R-amina, 8 complejos reductores del tipo R-amina- MBH_4 (sin modificación del espaciador) (Figura 2), 20 resinas quelantes tipo R-diamina-amina y 40 complejos reductores tipo R-diamina-amina- MBH_4 , (Figura 3) La estructura de las resinas se determinó basándose en los resultados obtenidos de diferentes técnicas espectroscópicas (infrarrojo y fluorescencia), termogravimetría, así como también en el empleo de algunos métodos colorimétricos (prueba de Kaiser) y cuantitativos (método de Volhard). También, se determinó la capacidad reductora de los complejos reductores tipo R-amina- MBH_4 y la habilidad de las resinas quelantes tipo R-amina como sensores de metales.

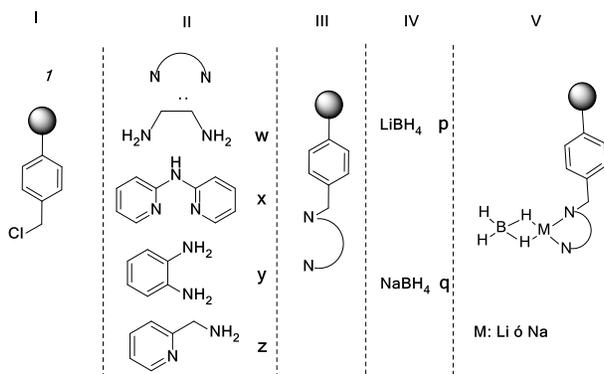


Figura 2. Ruta de síntesis de los complejos tipo R-amina-MBH₄ (M: Li, Na).

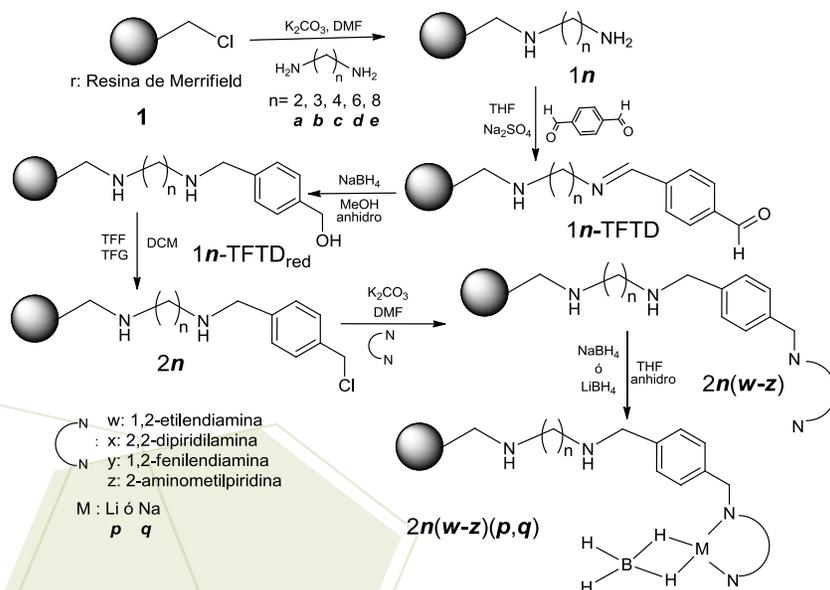


Figura 3. Ruta de síntesis de los complejos tipo R-diamina-amina-MBH₄.

4. Conclusiones

La modificación del ambiente químico de los tetrahidroboratos influye de manera importante en sus propiedades reductoras. La forma de coordinación preferida del grupo [BH₄]⁻ es bidentada, y aunque en solución su comportamiento es fluxional, esta forma de coordinación puede ser responsable de las propiedades reductoras de los complejos. La incorporación de centro quirales en las aminas permitió la generación de complejos con potenciales propiedades estereoselectivas y el anclaje de los complejos a la fase sólida permitirá facilitar los procesos de reducción y la purificación de los componentes.

5. Agradecimientos

Se agradece a CONACyT por las becas otorgadas a MAM, FOL, CPM, YJS y GFB, además del apoyo a los proyectos 47139 y 152057 y a la Universidad de Sonora, por las instalaciones.

6. Referencias

- [1] Gálvez-Ruiz, J. C; Nöth, H; Warchhold, M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 251-266. Aguilar-Martínez, M; Félix-Baéz, G; Pérez-Martínez, C; Noth, H; Flores-Parra, A; Colorado, R; Gálvez-Ruiz, J. C. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 1973-1982.
- [2] Merrifield, R. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85(14), 2149–2154. Merrifield, R. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86(2), 304–305.
- [3] Corey E., Helal C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1986-2012.
- [4] Aguilar-Martínez, M; Vargas-Durazo, J; Ochoa-Lara, K. L.; Santacruz-Ortega, H; Galvez-Ruiz, J. C. *Z. Anor. Allg. Chem.* **2013**, 639(7), 1166-1172.
- [5] Byung T. *J. Chem. Soc.*, **2009**, 38, 443-452.

Intercalation of thiazole in layered solids: intermolecular interactions and magnetic properties

Lemus-Santana, Adela¹; Echevarría, Frank²; González, Marlene¹; Rodríguez-Hernández, Joelis^{2,3} Reguera, Edilso¹

¹Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, Instituto Politécnico Nacional, México

²Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, La Habana Cuba.

³Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México D.F. México.
e-mail: alemuss@ipn.mx

Abstract

Thiazole molecule was intercalated between layers of $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ with $T = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$. The formed hybrid inorganic-organic 3D solid crystallizes in the orthorhombic unit cell, in the $Pmna$ space group and it remains stable on heating up to 185°C . From this temperature, the intercalated molecules evolve. Their crystal structure was solved and refined from powder X-ray diffraction data, complemented with structural information from IR and UV-vis spectroscopies. Intercalates molecules were found coordinated through their N atom to the available axial positions of the metal T while the Ni atom preserves the planar coordination geometry. In the interlayers region, molecules coordinated to neighboring layers remain interacting through dipolar and quadrupolar interactions.

1. Introduction

The intercalation of organic molecules in layered inorganic solids is a convenient route to obtain hybrid porous materials with flexible framework sensible to external stimuli and with adjustable pore windows and pore volume [1]. Such hybrid porous solids have attractive properties for gas adsorption and separation [2], as molecular magnets [3] and show many other functionalities [4]. The intercalation of organic molecules in layered solids is an appropriate model to study the non-covalent interactions between neighboring molecules. The intercalated molecules remain confined to a small volume where they combine restrained configurations, highly defined orientations, with still some degrees of freedom, conditions otherwise difficult to achieve in bulk, and interact with a limited number of neighboring molecules. The tetracyanonickelate ion, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, form 2D solids of formula unit $T(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ when react with divalent transition metals (T). These kind of inorganic layers have shown conformational flexibility which responds to steric and electronic requirements from the molecules bonded to T metal. When the intercalated molecule (L) remain coordinated to the T metal, 3D porous frameworks of formula unit $T(\text{L})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ are obtained.

Tetracyanonickelate layers can be also regarded as molecular building blocks, which induce transformations in the intercalated organic molecules to form a new 3D solid with unknown properties.

In this contribution, thiazole molecule is intercalated in layers of $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ($T = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) in order to study the interaction between neighboring molecules and to characterize the 3D structure and related physical properties of the formed solids. Their structure was solved and refined from X-ray diffraction (XRD) powder data complemented with information from IR and UV-Vis spectroscopies. The interaction between thiazole molecules was studied from the refined crystal structure and low temperature magnetic measurements.

2. Experimental

The samples to be studied were prepared by the precipitation method, mixing diluted neutral aqueous solutions of $K_2[Ni(CN)_4]$, thiazole (Tzle) and of the involved divalent metals ($T = Mn, Fe, Ni$), in appropriate molar ratio. The IR and UV-Vis spectra were collected in the ATR and integration sphere modes, respectively, using Perking Elmer equipment. XRD powder patterns were collected at room conditions in Bragg-Brentano geometry with Cu K α 1 radiation using a D8 Advance diffractometer (from Bruker). Crystal structures were solved using SHELXS program [5] from extracted intensities according to Le Bail method [6]. Structure refinement was carried out with Rietveld method using FULLPROF program [7] and pseudo-Voigt peak shape function. The magnetic data were recorded in the 2–300 K temperature and from -4T to 4T at 2 K ranges, respectively, using a MPMS3 SQUID magnetometer (from Quantum Design). The region below 25 K was fitted using ANISOFIT program in order to estimate the ZFS parameters for Mn, Fe and Co.

3. Results and discussion

The four solids under study were obtained by the precipitation method. The thiazole molecule has a complex vibrational spectrum by the presence of many bending and combinations bands in the ring vibrations. Nevertheless, the comparison of thiazole IR spectrum before and after the complex formation reveals changes of intensity and frequency of the absorption bands (Figure 1). Such changes were ascribed to the formation of a coordination bond through the more basic pyridinic N atom while the thiol S atom remains uncoordinated. The recorded UV-Vis spectra (Figure 2) complemented the information derived from IR spectroscopy. In the visible spectral region appears absorption bands that correspond to d-d transitions of the involved T metals (Fe, Co, Ni) in octahedral coordination.

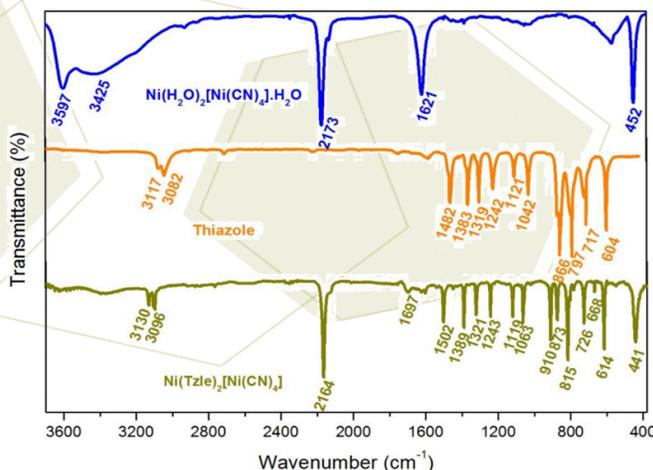


Figure 1. IR spectra for the inorganic layered compound, the thiazole molecule and a hybrid compound obtained.

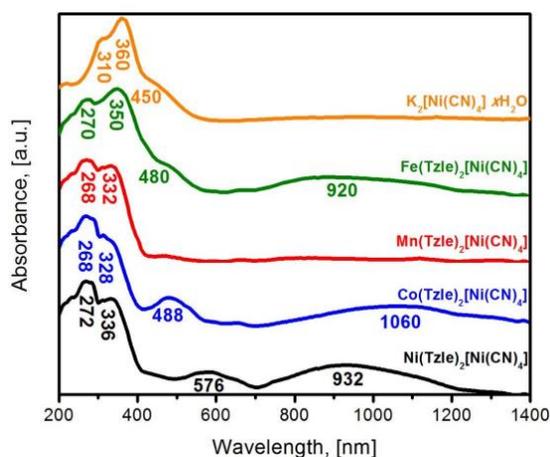


Figure 2. UV-vis spectra for the series of thiazole intercalated solids.

The four thiazole intercalated solids crystallize with an orthorhombic unit cell in the Pmna space group, with cell parameters (in Å): Mn: $a = 7.521(2), b = 6.923(2), c = 14.340(3)$; Fe: $a = 7.442(2), b = 6.848(2), c = 14.227(3)$; Co: $a = 7.414(2), b = 6.831(2), c = 14.186(3)$; Ni: $a = 7.373(2), b = 6.783(2), c = 14.145(3)$. Within

the unit cell volume two formula units, $T(\text{Tzle})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, are accommodated ($Z=2$). The initial atomic positions to be refined, within the $Pmna$ space group, were proposed from the refined crystal structure for the imidazole analogue [3]. Thiazole molecule occupies the axial positions for the metal T; and the Ni atom preserves its planar coordination to CN ligands. The layers adopt an undulated or rippled sheets configuration. In the interlayer region, neighboring thiazole molecules are interacting through their dipole and quadrupole moments. The dipole moments of neighboring molecules are disposed with an antiparallel orientation, which is an attractive coupling. It seems, the cooperative dipolar interaction of thiazole molecules in the interlayer region is determining both, their coplanar stacking, and the observed rippled sheet configuration for the layers (Figure 3).

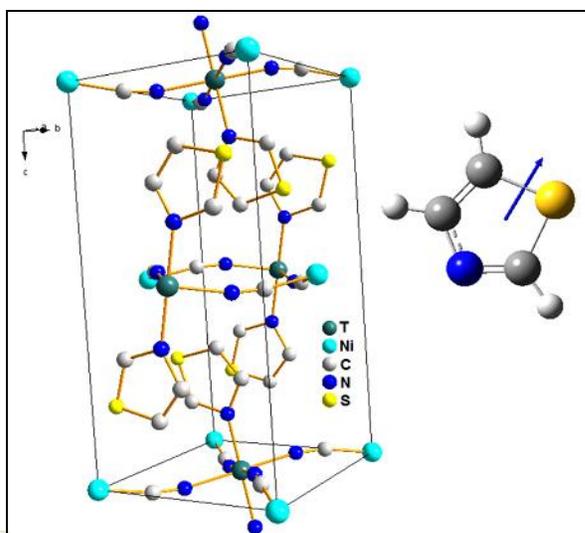


Figure 3. Effective magnetic moment versus temperature for the series of thiazole intercalated solids, $T(\text{Tzle})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ with $T = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$.

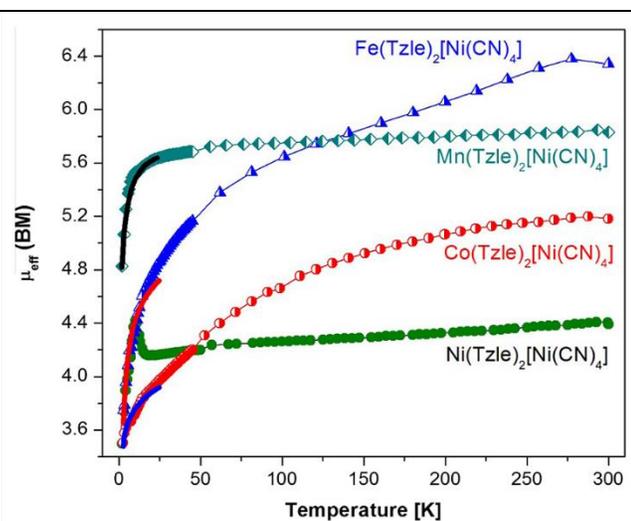


Figure 4. Effective magnetic moment versus temperature for the series of thiazole intercalated solids, $T(\text{Tzle})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ with $T = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$.

The presence of spin-orbit is sensed by the value of the effective magnetic moment (μ_{eff}) in the paramagnetic region, which can be calculated from the recorded magnetic susceptibility (χ_M) curve, according to: $\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{\chi_M T}$ [8]. Table 1 summarizes the values found for μ_{eff} , at room temperature, for the four metals.

Table 1. Magnetic susceptibility values (in Bohr magneton unit) at room temperature (300 K) for $T(\text{Tzle})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$

Metal (T^{2+})	Exp. values	Expected value (spin + orbit)	Expected value (spin only)	Unpaired electrons
Mn^{2+}	5.83	5.9	5.92	5
Fe^{2+}	6.33	5.1-5.5	4.9	4
Co^{2+}	5.18	4.1-5.2	3.87	3
Ni^{2+}	4.39	2.8-4.0	2.83	2

As expected, for Fe and Co the calculated values for μ_{eff} suggest the presence of spin-orbit coupling (Table 1, Figure 4).

4. Conclusions

Thiazole molecules were intercalated in the series of layered solids, $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ with $T = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$. The intercalated molecules occupy the axial coordination positions for the metal T , which results with a distorted octahedral coordination. The Ni atom preserves its planar coordination to four C end of CN groups. In the interlayers region molecules coordinated to neighboring layers are found interacting between them through their dipolar and quadrupolar moments. That cooperative dipolar and quadrupolar interactions between neighboring molecules make possible the existence of a stable 3D structure for the formed series of thiazole-intercalated materials, where the layers remain separated by bimolecular pillars. In addition to the structural study, the distortion for the octahedral coordination environment for the metal T , is also detected as spin-orbit coupling, with a pronounced temperature dependence for Fe and Co. This study shed light on the intermolecular interactions of thiazole molecules intercalated in 2D solids and contributes to understand the nature and properties of this type of hybrid inorganic-organic materials.

5. Acknowledgments

J.R.-H. thanks to SECITI-CLAF by the support provided for a postdoctoral fellowship through the project 025/2014. This study was partially supported by CONACyT (Mexico) Projects 2011-01-174247, 2011-01-166387, and FON.INST./75/2012.

6. References

- [1] X.-Y. Wang, Z.-M. Wang, S. Gao, *Chem. Commun.* **2007** 1127
- [2] Z.-H. Xuan, D.-S. Zhang, Z. Chang, T.-L. Hu, X.-H. Bu, *Inorg. Chem.* **2014** 53 8985
- [3] M. González, A.A. Lemus-Santana, J. Rodríguez-Hernández, M. Knobel, E. Reguera, *J. Solid State Chem.* **2013** 197 317
- [4] F. Geng, R. Ma, Y. Ebina, Y. Yamauchi, N. Miyamoto, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2014** 136 5491
- [5] G.M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, Institute fur Anorg, Chemie, Göttingen, Germany, 1997.
- [6] A.L. Le Bail, ESPOIR: A Program for Solving Structures by Monte Carlo from Powder Diffraction Data, in EPDIC-7, Barcelona, 2000, <http://www.cristal.org/sdpd/espoir/SS>.
- [7] J. Rodríguez-Carvajal, FULLPROF 2005 Program, Institute Louis Brillouin, Saclay, France, 2005
- [8] R.S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, Saunders College Publishing, Gainesville, 1962. 2nd ed.

Análisis de los procesos fisicoquímicos de degradación en los materiales constructivos de la Basílica de San José y de Nuestra Señora del Sagrado Corazón en la Ciudad de México

Torres Garibay Luis Alberto¹, Gómez Arreola Ignacio², Rocha Martínez Rubén³, Thomas Gutiérrez Gloria Aslida⁴, Carrillo Gómez María de Lourdes⁵

Universidad de Guadalajara , Centro Universitario de Arte Arquitectura y Diseño Extremo Norte de la Calzada. Independencia 5075, Huentitán El Bajo, C.P.41300, Guadalajara , Jalisco, México.

e-mail: cmaradelourdes@ymail.com

Resumen

La Basílica de San José y de Nuestra Señora del Sagrado Corazón reedificada en 1872, presenta problemas de tipo intrínsecos como extrínsecos, que le han generado serios problemas estructurales. La deformidad de las arcillas que constituyen el subsuelo, así como los hundimientos diferenciales provocados por la extracción de los mantos acuíferos como resultado del crecimiento de la mancha urbana han sido factores de deterioro en los inmuebles históricos del centro histórico de la Ciudad de México. Por otra parte los materiales constructivos utilizados en la edificación también sufren con el tiempo deformaciones físicas y transformaciones desde el punto de vista químico, es decir sufren degradaciones que impiden que cumpla su función para la que fueron creados; es por ello la necesidad de realizar análisis que permitan conocer el estado en que se encuentran. Mediante el análisis de espectroscopia infrarrojo , permite conocer el estado de viabilidad de los mismos y las reacciones generadas en la degradación.

1. Introducción

La Basílica de San José y de Nuestra Señora del Sagrado Corazón, se encuentra ubicada en la calle de Ayuntamiento No. 29. ,en la colonia Centro, Delegación Cuauhtémoc, en la Ciudad de México. Se levanta en el corazón del antiguo barrio indígena de San Juan Moyotlán,(uno de los cuatro barrios de Tenochtitlan), ubicado fuera de la traza española de la Ciudad de México ; sitio donde fray Pedro de Gante construyera en el siglo XVI, la Capilla de Indios del Señor San José, siendo el primer, templo de indios.[1]

La planta del edificio tiene una conformación de cruz latina

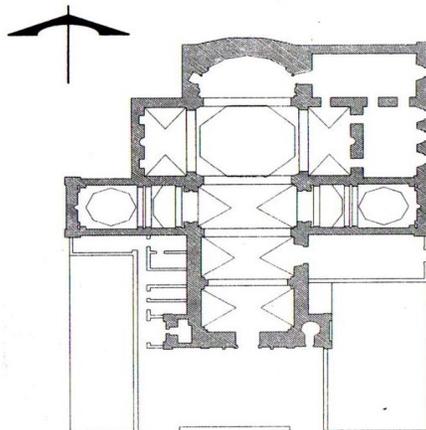


Figura 1 Plano corte de planta archivo de CONACULTA

Desde el punto de vista arquitectónico revela un gran interés, tanto por la época de construcción como por los procesos constructivos a los que ha sido sometida y los materiales empleados durante los siglos XVII, XVIII y XIX

La Ciudad de México por su extensión esta asentada en diferentes tipos de suelo que van desde terrenos compactos, areno-limosos con alto contenido de grava, hasta depósitos de areno – arcillosos que son muy débiles.

De acuerdo a la zonificación geotécnica de la Ciudad de México, la zona donde se encuentra ubicado el Templo, es la zona III, que corresponde a la “Zona Lacustre” integrada por depósitos de arcilla altamente compresible, separados por capas arenosas con contenido diverso de limo o arcilla. Las capas arenosas son de consistencia firme a muy Dura y de espesores variables de centímetros a varios metros. Los depósitos lacustres suelen estar cubiertos superficialmente por suelos aluviales y rellenos artificiales de restos arqueológicos, cimentaciones antiguas, grietas, variaciones fuertes de estratigrafía o cualquier otro factor que pueda originar asentamientos diferenciales de importancia [2]

Los sismos han contribuido de manera importante a la afectación de estos inmuebles, principalmente cuando se encuentran ubicados en suelos lacustres. Los temblores de subducción que son ricos en frecuencias bajas (periodos largos) que son los que más afectan a la zona de arcillas lacustres[3]

Por otra parte los problemas de construcción que presenta son diversos y de sumo interés, pues requiere una investigación del subsuelo, topográficos, constructivos, estructurales para poder hacer un estudio sistemático, el cual conlleve a un diagnóstico adecuado para su ejecución en el ámbito de la restauración y mantenimiento de Monumentos Históricos

En la conservación y mantenimiento del patrimonio arquitectónico es importante el conocimiento de los materiales constructivos que se emplearán para su conservación, debido a que los edificios históricos, a través de sus materiales y sistemas constructivos, están sujetos a sufrir con el transcurso del tiempo la acción de diferentes agentes que los van alterando. Esta alteración puede ser mediante la afectación de su apariencia estética (o sea de tipo visual y conceptual) y por la acción de agentes físicos, químicos, biológicos y

humanos que producen deterioro (es decir, una degradación física o química en la materia o elemento constructivo, habiendo en ellos una pérdida progresiva de la propiedad útil). La acción de estos agentes puede presentarse actuando de manera aislada e individual. Por lo tanto la alteración va a depender tanto de la composición del material de construcción como de la naturaleza del agente que está actuando sobre el mismo. La forma correcta de evitar la degradación de los materiales es comprendiendo el mismo proceso que la produce y, consecuentemente, previniéndola [4].

La necesidad de conocer las propiedades de los materiales, el uso de las técnicas y sistemas constructivos, tanto tradicionales como contemporáneos en la conservación, así como en la restauración de edificios históricos es de suma importancia, pues de estos factores dependerá el resultado de una adecuada intervención.

Las Ciencias como la química, física y biología han contribuido en el conocimiento de los materiales y los tipos de deterioro que se pueden presentar en una edificación; además de precisar el agente o los agentes que están produciendo dichos deterioros, con el fin de combatirlos o erradicarlos.

Resulta de suma importancia el decidir el tipo de materiales que se emplearán, de naturaleza orgánica o inorgánica; pues son ellos los que “*encierran, contienen, soportan todos los valores*” Cuando se va a intervenir una edificación es deseable que los materiales que se utilicen sean similares a los que se emplearon originalmente, sin embargo no siempre es posible por las características en que se encuentre la edificación; por lo que es necesario recurrir a la utilización de los materiales contemporáneos.

El uso de materiales constructivos contemporáneos en la restauración de bienes inmuebles no demerita las características históricas, artísticas y arquitectónicas si son razonablemente usadas. Sin embargo se requiere del respeto a los materiales originales de una obra arquitectónica histórica, que obliga a conocer las características intrínsecas y extrínsecas de los materiales así como la compatibilidad de los mismos con otros materiales [5].

Por medio de los estudios analíticos químicos, podemos entender el proceso de degradación que se produce en las canteras que forman parte de columnas y elementos decorativos en las estructuras de los edificios antiguos, así como el efecto de las lluvias ácidas generadas también por la contaminación.

2. Sección experimental

Para determinar el estado de deterioro en que se encuentran los materiales constructivos del edificio, se realizó un muestreo de diversos puntos del mismo, para posteriormente analizarlas por medio de un espectrofotómetro Infrarrojo Perkin Elmer STR Spectrum gx. Serie 59102.

Las muestras se analizaron en fase sólida, pulverizando y formando una pastilla con KBr. Las muestras fueron tomadas de:

- a) Bóveda de cañón central
- b) Sillares de columna de las Capillas, lado oriente (Bautisterio) y poniente



Figura 2 Degradación de la cantera de los sillares y pérdida de material
Fotografías Lourdes Carrillo Gómez

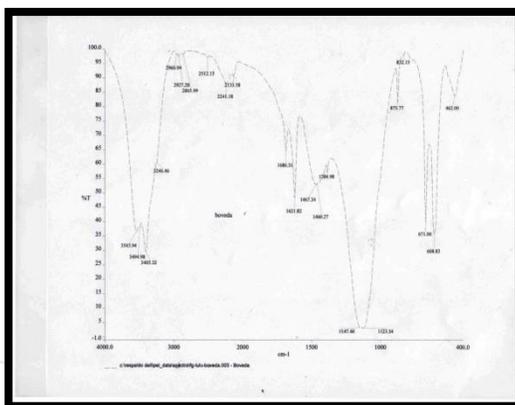


Figura 3 Espectro de muestra de la Bóveda

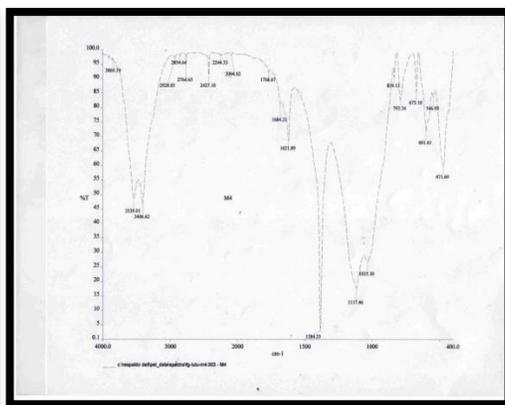


Figura 4 Espectro de muestra de los sillares de cantera

3. Resultados y discusión

Se presentan los espectros de infrarrojo más representativos de las muestras que se analizaron

Tabla 1 Muestra obtenida del material de muros y sillares de las columnas

Al-O-H y OH de H ₂ O	Si - H	Si-O	Si-O-Si	Si - OH	Si-O-Al
3696 cm ⁻¹	2427 cm ⁻¹	1111.99cm ⁻¹	1027cm ⁻¹	838cm ⁻¹	592.89cm ⁻¹

Tabla 2 Muestra obtenida de la bóveda de cañón de la nave central

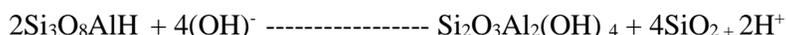
Al - O - H y OH de H ₂ O	Ca SO ₄	S- H	Si - OH
3539 - 3400 cm ⁻¹	1147-1123 cm ⁻¹	1621 cm ⁻¹	875.77 cm ⁻¹

Dentro de los procesos de degradación en materiales pétreos encontramos un proceso importante, la *Caolinización* y que consiste en la acción de compuestos ácidos portadores de iones H^+ que puede ser aportado también por la humedad, penetra en las estructuras de los feldespatos

($Si_3O_8Al_k$), y desplaza a los átomos de los elementos alcalinos y alcalinotérreos



Los aluminosilicatos desprovistos de sus átomos metálicos, se fragmentan uniéndose a grupos $(OH)^-$ de la humedad, para equilibrarse .



Al final del proceso de caolinización, se obtiene una estructura mineralógica distinta la original.[5]

4. Conclusiones

Los deterioros encontrados en la Basílica de San José y de Nuestra Señora del Sagrado Corazón son principalmente de carácter extrínsecos, causados por diversos agentes como son la humedad, el desplazamiento de suelo, por efectos de la naturaleza como son los sismos y el tipo de suelo que han provocado grietas en muros, columnas y bóvedas

El estudio analítico mediante la espectroscopia infrarrojo realizado en diversas muestras, ha permitido identificar las bandas características de caolinita como pruebas del proceso de degradación que presenta la cantera al caolinizarse [6]

La presencia de sulfato de calcio hidratado, evidencia la presencia yeso como un producto de degradación en las muestras obtenidas de los muros de bóveda y muros analizados.

5. Agradecimiento

Al CONACULTA por permitir el acceso a sus archivos históricos , de mantenimiento topográficos y de planimetría

Al CINVESTAV ,al Departamento de Química , al Dr. Felipe González Bravo por permitir realizar el análisis de muestras por Infrarrojo, a la Dra. Blanca Rosa Díaz Sánchez por el proceso de las muestras.

6. Referencias

- Ramírez Jasso A. **1994** *Basílica de San José y de Nuestra Señora del Sagrado Corazón Guía Artística e Histórica*, Arquidiócesis de México ;,México p 1-13
- Arnal Simón L, Bentacourt Suárez M **2010**“*Reglamento de construcciones para el Distrito Federal* “ Ed. Trillas , México p,143
- Santoyo Villa Enrique, Ovando Shelley E, Mooser F, León Plata E **2005** *Síntesis Geotécnica de la cuenca del Valle de México*, TGC Geotecnia e Ingeniería, México, p.73-78
- Torres Montes L.**2005** *El examen científico de artefactos arqueológicos*. Cuadro teórico General en Anales de Antropología . Tomo I, Vol. XVIII, México, p.22



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Benítez Barranco A. **2002** *Contemporáneos en Restauración de Edificios Históricos El Templo de San Agustín de la Ciudad de Puebla*, Tesis de la Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla, Puebla, México. P.81- 101

Fernández París J. M **1987** *Diagnóstico del edificio antiguo y sus condicionantes Parte I : Consideraciones técnicas sobre los materiales en edificios antiguos* Curso de mecánica y técnica de de los edificios antiguos COAM, Madrid, p. 257-286

Sanjuero J. y Alves Cas **2006** *Degradación de rocas graníticas empleadas como material de construcción en edificios históricos de A. Coruña (NW España)* Cuadernos Lab. Xeolóxico de Laxe, Coruña ,España Vol. 31, p. 11-28

Buenrostro Zagal José Francisco, **2003** *Estudio de los proceso de obtención de amonoalunita a partir del caolín para su transformación a alúmina*, Tesis de la Universidad Autónoma Metropolitana , Iztapalapa, México p.7 – 27



EXTENSOS DE QUÍMICA AMBIENTAL



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Alteraciones morfológicas y fisiológicas inducidas en la germinación del frijol común (*Phaseolus vulgaris* L.) variedad Pinto Saltillo por la presencia de nanopartículas de Fe₂O₃, TiO₂ y ZnO

Arreaga-Tovar, Nelson Alexander¹; Fernández-Luqueño, Fabián¹,
Acosta-Gallegos, Jorge Alberto²

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Programa de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía. Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México

²Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias, Campo Experimental Bajío. Carretera Celaya-San Miguel de Allende Km 6.5 S/N, Celaya, Guanajuato, México.

e-mail: nelson.arreaga@cinvestav.edu.mx

Resumen

El aumento de las concentraciones y variedades de nanopartículas (NPs) en el ambiente es un hecho verificado en la actualidad y la incertidumbre sobre sus posibles efectos nocivos en la salud del humano y de los ecosistemas es creciente. Esta investigación evalúa los efectos de las NPs de Fe₂O₃, TiO₂ y ZnO, abundantes globalmente en efluentes al ambiente, en la germinación de *P. vulgaris* variedad Pinto Saltillo. Se agregaron 10 o 15 mL de suspensión acuosa de cada NPs en concentraciones de 3 y 6 g L⁻¹ a cajas Petri conteniendo 25 semillas, en cuatro replicas. Después de nueve días de incubación (25°C) se determinó el porcentaje de germinación. Los datos se analizaron mediante ANOVA utilizando la prueba de Duncan o Tamhane (P≤0.05) con el software IBM SPSS 22. Las plántulas expuestas a Fe₂O₃ NPs 6 g L⁻¹ presentaron porcentajes de germinación de 51 y 59% respecto al control en los niveles de 10 y 15 ml de suspensión, respectivamente, a nueve días después de la siembra (DDS). Las plántulas expuestas a TiO₂ no presentaron efectos significativos en la germinación. El tratamiento con 15 mL de ZnO NPs en ambas concentraciones aumentó el porcentaje de germinación de 37 a 47% respecto al control. Adicionalmente, en los tratamientos con NPs de ZnO en ambas concentraciones se observó un efecto osmoprotector ya que las plántulas de los tratamientos con NPs de Fe₂O₃, TiO₂ y el Control presentaron desprendimiento de los cotiledones del eje de la plántula y descomposición en ambos volúmenes de administración de los tratamientos. Así, las NPs de Fe₂O₃ alteran la germinación del frijol dependiendo de la concentración, provocando un efecto fitotóxico; las de TiO₂ son inocuas y las de ZnO promueven la germinación con efecto fitoestimulante y osmoprotector.

1. Introducción

El aumento de las concentraciones y variedades de nanopartículas (NPs) manufacturadas en el ambiente es un hecho verificado en la actualidad [1] y la preocupación por la incertidumbre sobre sus posibles efectos nocivos en la salud del humano, de los cultivos y animales de granja, así como en los ecosistemas es creciente. El frijol común (*Phaseolus vulgaris* L.) constituye un buen modelo de estudio para conocer los efectos potenciales de la acumulación de NPs en el ambiente, en particular aquellas de origen antropogénico, ya que como reflejo de su importancia a nivel nacional dentro de los productos agrícolas forrajeros y de su valor para la dieta de los mexicanos, existe una extensa superficie sembrada para su producción, que lo hace susceptible a recibir efluentes contaminados con NPs de origen antropogénico

(NPAs) vía suelo, agua o por deposición desde el aire.

Actualmente existen 13 publicaciones que abordan el sistema de estudio *Phaseolus* – NPAs, incluyendo el análisis de NPAs que han generado efectos fitotóxicos como las de Ag [2, 3, 4, 5], Cu [6] y CuO [7]; inocuas como las de CeO₂ [8], Al [9] y TiO₂ [10,11]; y aquellas que varían en sus efectos de acuerdo con la variedad de frijol o las condiciones experimentales, como las de Fe [12] y ZnO [7, 13]. Sin embargo, no se han encontrado investigaciones publicadas que estudien el efecto de NPAs sobre la germinación y el desarrollo del frijol común variedad Pinto Saltillo.

Debido a lo anteriormente expuesto, en este trabajo se evaluaron de los efectos de las nanopartículas de Fe₂O₃, TiO₂ y ZnO, tres de las NPAs con mayor abundancia en los efluentes al ambiente a nivel global (Figura 1), en la germinación de *P. vulgaris* variedad Pinto Saltillo. Lo anterior a través del estudio *in vitro* del efecto de las NPs sobre el porcentaje de germinación y el desarrollo inicial, reflejado en variables de vigor, peso fresco y seco de las plántulas obtenidas.

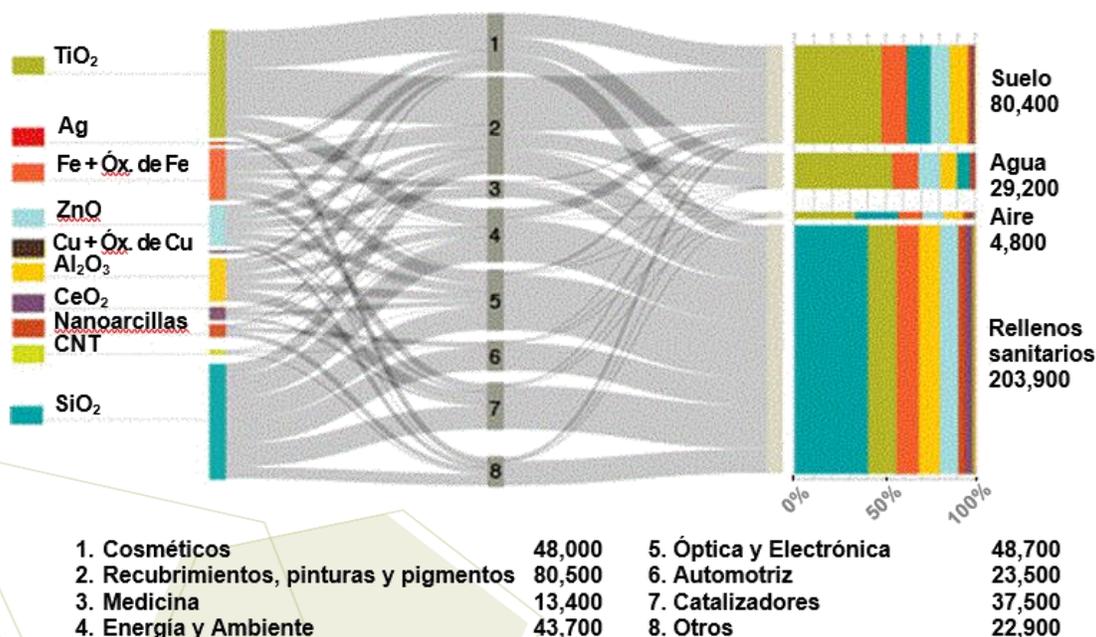


Figura 1. Flujo global de NPAs en 2010 (t año⁻¹) desde la manufactura hasta las aplicaciones y su eventual disposición o liberación al ambiente, considerando rangos altos de producción y liberación. Etapas del ciclo de vida desde la izquierda (producción de NPAs) hacia la derecha (disposición final o liberación). Traducido de Keller y cols. [1].

2. Sección experimental

Las semillas de frijol común variedad Pinto Saltillo utilizadas fueron proporcionadas por el INIFAP Celaya (Celaya, Guanajuato), obtenidas en el Campo Experimental Bajío, de la cosecha 2011. Las NPs fueron provistas por ID-nano (Investigación y Desarrollo de Nanomateriales, S.A. de C.V., San Luis Potosí, S.L.P., México). Las NPs se emplearon en las condiciones que se recibieron del proveedor i.e. no se les dio tratamiento alguno. En los experimentos se utilizaron las siguientes NPAs: óxido de hierro (α -Fe₂O₃, CAS 1309-37-1), dióxido de titanio (TiO₂, CAS 1317-70-0) y óxido de zinc (ZnO, CAS 1314-13-2); las características de estas NPAs se presentan en la Tabla 1; **Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Se prepararon suspensiones acuosas de cada una de las NPs en concentraciones de 3 y 6 g L⁻¹, se aplicaron volúmenes de 10 o 15 mL por unidad experimental (UE), en cajas Petri cada una con 25 semillas de frijol común variedad Pinto Saltillo, en 4 repeticiones. A cada UE del tratamiento Control solo se les añadió el volumen correspondiente de agua destilada. Se mantuvieron en incubación nueve días (25°C) después de lo cual se determinó el porcentaje de germinación. Se analizaron los datos mediante ANOVA utilizando la prueba de Duncan (P≤0.05) con el paquete estadístico IBM SPSS 22.

Tabla 1. Características de las nanopartículas utilizadas en los experimentos.

	Nanopartículas		
	Óxido de Hierro	Dióxido de Titanio	Óxido de Zinc
Fase de óxido	Hematita	99% Anatasa	Wurtzita
Estructura cristalina	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
Formula	α -Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO
Color	Rojo ocre	Blanco	Marfil
Tamaño de partícula (nm)	80 – 94	<50	<50
Peso molecular	159.690	79.866	81.400
Punto de fusión (°C)	1,565	1,843	1,975
Densidad (g cm ⁻³)	5.420	4.230	5.606
Propiedad magnética	Antiferromagnética débil	Ferromagnética débil	Ferromagnética débil

3. Resultados y discusión

Cuando se administraron 15 mL de suspensión de NPs por unidad experimental se observó que después de 9 DDS el tratamiento con Fe₂O₃ NPs 6 g L⁻¹ presentó porcentajes de germinación significativamente inferiores al Control, traducidos en una disminución de la germinación del 41.2%. Por otro lado, los tratamientos con ZnO NPs en concentraciones de 3 y 6 g L⁻¹ generaron un aumento de la germinación del 47.4% y 37.1%, respectivamente. La administración de 10 mL de suspensión de NPs UE⁻¹ después de 9 DDS solo resultó consistente la disminución del porcentaje de germinación observado en el tratamiento con Fe₂O₃ NPs 6 g L⁻¹, siendo 49.1% menor respecto al control. El porcentaje de germinación a los 9 DDS se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Porcentaje de germinación de semillas de frijol (*Phaseolus vulgaris* L.) al día 9, tratadas con diferentes nanopartículas.

Tratamiento [‡]	15 mL UE ⁻¹ [†]	10 mL UE ⁻¹ [†]
Fe ₂ O ₃ 3 g L ⁻¹	37.50 ^{ab}	25.00 ^{ab}
Fe ₂ O ₃ 6 g L ⁻¹	28.50 ^a	15.00 ^a
TiO ₂ 3 g L ⁻¹	60.50 ^{cd}	31.00 ^{bc}
TiO ₂ 6 g L ⁻¹	61.00 ^{cd}	33.50 ^{bc}
ZnO 3 g L ⁻¹	71.50 ^d	36.50 ^{bc}
ZnO 6 g L ⁻¹	66.50 ^d	41.50 ^c
Control	48.50 ^{bc}	29.50 ^{bc}

[†] n = 56, ANOVA, Duncan (P≤0.05).

[‡] Letras diferentes indican diferencias estadísticas entre tratamientos.

Al momento no se han encontrado reportes sobre los efectos de las Fe_2O_3 NPs en frijol, sin embargo, los resultados son congruentes con los hallazgos de Feizi y cols. [14] en trigo (*Triticum aestivum* L.), quienes encontraron que concentraciones de estas NPs por encima de 0.1 g L^{-1} reducen la tasa de germinación de las semillas. Mientras que Lee y cols. [15] reportaron que utilizando NPs de magnetita (nFe_3O_4) en concentraciones de $0.4, 2$ y 4 g L^{-1} estas eran fitotóxicas para la germinación y la elongación de la raíz en *Arabidopsis thaliana*.

El porcentaje de germinación en el tratamiento de TiO_2 NPs, en concentraciones de 3 y 6 g L^{-1} , fue estadísticamente igual al Control. Resultados similares fueron reportados por Song *et al.* [10] en frijol, para concentraciones de hasta 5 g L^{-1} y por Jacob *et al.* [11] para concentraciones de 0.03 g L^{-1} .



Figura 2. Semillas germinadas representativas de los 7 tratamientos aplicados en nivel de 10 mL UE^{-1} a 9 DDS.

La inspección visual de las plántulas obtenidos a 9 DDS utilizando volúmenes de 10 mL de suspensión de NPs UE^{-1} muestra que los tratamientos realizados con NPs de ZnO en ambas concentraciones presentan un efecto fitoestimulante, reflejado en un mayor crecimiento y vigor, comparadas con los otros

tratamientos. Al comparar las plántulas de las UE expuestas a 10 mL de suspensión de ZnO en concentración de 3 o 6 g L⁻¹ (Figura 2e y f) con las del control (Figura 2; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**g) se observa que adicionalmente estas NPs ejercen un efecto osmoprotector, ya que las plántulas del tratamiento Control presentan una unión débil de los cotiledones al eje de la plántula y descomposición; un efecto similar aunque menos evidente se observa en el tratamiento con TiO₂ 6 g L⁻¹ (Figura 2d). Este efecto podría relacionarse con un incremento de proteínas con dedos de zinc (estructuras de unión a DNA que requieren de zinc para su actividad de unión), las cuales son una superfamilia de proteínas que participan en numerosas actividades de crecimiento y desarrollo de las plantas y también se sabe que regulan mecanismo de resistencia para diversos estreses bióticos y abióticos [14].

Dimpka *et al.* [7] reportaron que el tratamiento con ZnO NPs ejerce un efecto fitoestimulante al contrarrestar los efectos nocivos del nano-CuO, mientras que Dimkpa *et al.* [13] señalan que tratamientos con nano-ZnO equivalentes a 0.5 – 1 g Zn kg⁻¹ de sustrato producen efectos nocivos traducidos en la inhibición del crecimiento tanto de la raíz como del tallo en *P. vulgaris*. Estas diferencias podrían explicarse en relación al tamaño de las NPs utilizadas, ya que mientras en los estudios mencionados se utilizan NPs con tamaños señalados como <100 nm, en el presente trabajo se realizaron con NPs declaradas en tamaños <50 nm.

4. Conclusiones

Las Fe₂O₃ NPs alteran significativamente la germinación del frijol común de manera dependiente de la concentración, produciendo un efecto fitotóxico. Mientras que las NPs de TiO₂ no producen efectos significativos en el proceso de germinación de *P. vulgaris*. Finalmente, las NPs de ZnO generan un efecto fitoestimulante durante la germinación del frijol común al aumentar el porcentaje de germinación en función de la dosis, al conferir una protección frente al exceso de humedad que provoca su ahogamiento en los volúmenes de tratamiento utilizados.

5. Agradecimientos

La investigación fue financiada a través del Proyecto 151881 de Investigación Básica SEP-CONACYT 2010-2012, intitulado “Efecto de nanopartículas sobre el crecimiento, desarrollo y rendimiento de plantas cultivadas”. A-T NA recibió beca de maestría del CONACYT. F-L F y A-G JA recibieron apoyo del Sistema Nacional de Investigadores. Al Cinvestav Unidad Saltillo. Al Ing. José Manuel Chávez Bravo del SNICS-SAGARPA y al Dr. Sergio Moreno Limón de la FCB-UANL.

6. Referencias

- [1] Keller, A. A., Mcferran, S., Lazareva, A., Suh, S. *J. Nanoparticle Res.*, **2013**, *15*, p. 1692.
- [2] Lee, W. M., Il Kwak, J., An, Y. J. *Chemosphere*, **2012**, *86*, pp. 491-499.
- [3] Salama, H. M. H. *International Research Journal of Biotechnology*, **2012**, *3*, pp. 190-197.
- [4] Najafi, S., Heidari, R., Jamei, R. *Technical Journal of Engineering and Applied Sciences*, **2013**, *3*, pp. 2812-2816.
- [5] Najafi, S., Heidari R., Jamei, R. *Bull. Env. Pharmacol. Life Sci.*, **2014**, *3*, pp. 72-76.
- [6] Lee, W. M., An, Y. J., Yoon, H., Kweon, H. S. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2008**, *27*, pp. 1915-1921.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

- [7] Dimkpa, C. O., McLean, J. E., Joan, D. W., Anderson, A. J. *Ecotoxicology*, **2015**, *24*, pp. 119-129,.
- [8] Majumdar, S., Peralta-Videa, J. R., Bandyopadhyay, S., Castillo-Michel, H., Hernandez-Viezcas, J. A., Sahi, S., Gardea-Torresdey, J. L. *Journal of Hazardous Materials*, **2014**, *278*, p. 279–287.
- [9] Doshi, R., Braidia, W., Christodoulatos, C., Wazne, M., O'Connor, G. *Environmental Research*, **2008**, *106*, pp. 296-303.
- [10] Song, U., Shin, M., Lee, G., Roh, J., Kim, Y., Lee, E. J. *Biol. Trace Elem. Res.*, **2013**, *155*, p. 93–103.
- [11] Jacob, D. L., Borchardt, J. D., Navaratnam, L., Otte, M. L., Bezbaruah, A. N. *International Journal of Phytoremediation*, **2013**, *15*, pp. 142-153.
- [12] Jahanara, F., Sadeghi, S. M., Ashouri, M. *International Journal of Agriculture and Crop Sciences*, **2013**, *5*, pp. 572-578.
- [13] Dimkpa, C. O., Hansen, T., Stewart, J., McLean, J. E., Britt, D. W., Anderson, A. J. *Nanotoxicology*, En prensa pp. 1-8.
- [14] Feizi, H., Moghaddam, P. R., Shahtahmassebi, N., Fotovat, A. *Annual Review & Research in Biology*, **2013**, *3*, pp. 752-761.
- [15] Lee, C. W., Mahendra, S., Zodrow, K., Li, D., Tsai, Y.-C., Braam, J. and Alvarez, P. J.J. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2010**, *29*, pp. 669–675
- Gupta, S.K., Rai, A.K., Kanwar, S. S., Sharma, T. R. *PLoS ONE*, **2012**, *7*, e42578.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Efecto de nanopartículas de ZnO, TiO₂ y Fe₂O₃ sobre la germinación de maíz

Uresti Durán, Nancy¹; Sánchez Castro, Esther¹; Vega Sánchez, María C.²;
Fernández-Luqueño, Fabián¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Programa de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía. Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P. 25900, Coahuila, México

²Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Blvd. Antonio Narro s/n. Buenavista, Saltillo, C.P. 25315, Coahuila, México
e-mail: fabian.fernandez@cinvestav.edu.mx

Resumen

En las últimas décadas la producción de nanopartículas artificiales (NPs) ha aumentado al igual que su liberación; por tal motivo, surge la preocupación de evaluar los riesgos medioambientales de estos materiales al entrar en contacto con los diferentes componentes de los ecosistemas. En este trabajo se evaluó el efecto de NPs de ZnO, TiO₂ y Fe₂O₃ a concentraciones de 3 y 6 g L⁻¹, sobre la germinación del maíz y sobre el peso fresco y seco de sus epicótilos, hipocótilos y cotiledones. El ensayo se realizó en cajas Petri con 25 semillas adicionadas con 10 mL de la suspensión correspondiente (cuatro replicas), posteriormente se mantuvieron en una incubadora durante siete días a temperatura controlada (21±0.5 °C). Los porcentajes de germinación fueron superiores al 90% y no se encontraron diferencias significativas con respecto al control, por lo que las suspensiones de NPs no afectaron la germinación del maíz. Adicionalmente, se determinó que las NPs de Fe₂O₃ a 3 g L⁻¹ y las NP de ZnO a 3 y 6 g L⁻¹ aumentaron significativamente el peso fresco de los epicótilos, comparados con el tratamiento control. Por el contrario, las NPs de Fe₂O₃ y TiO₂ a 3 g L⁻¹ disminuyeron significativamente el peso fresco de los cotiledones, mientras que las NPs de TiO₂ a 3 g L⁻¹ también disminuyeron significativamente el peso seco de los hipocótilos, comparados con el tratamiento control. Las NPs afectan significativamente algunas variables durante la germinación del maíz; la respuesta del cultivo está en función del tipo y concentración de las NPs.

1. Introducción

La nanociencia es un área emergente de la ciencia que se ocupa del estudio de los materiales de muy pequeñas dimensiones, esta ciencia a menudo se centra en la síntesis de nanopartículas (NPs) [1] y su rápido desarrollo abrió nuevas posibilidades en el campo de la ciencia y la tecnología; sus aplicaciones abarcan desde la electrónica y comunicaciones, hasta agricultura, química, biología, bioquímica, medicina, etc. Esto aumentó el uso de nanomateriales en procesos industriales, lo que probablemente conducirá a una mayor exposición de NPs en el ambiente.

Algunas de las NPs más utilizadas en los procesos industriales son los óxidos metálicos empleados principalmente en revestimientos, pinturas, pigmentos, electrónica, óptica, cosmética, energía, medio ambiente, etc. En 2010, la sílice, óxido de titanio, alúmina y óxidos de hierro y zinc dominaron el mercado en términos de flujo de masa a través de la economía mundial [2]. El volumen de producción de NPs y su diversidad de aplicaciones ha crecido ampliamente en la última década y se proyecta que seguirá creciendo [3]. Las NPs están en el ambiente por procesos naturales y antropogénicos [4].

El uso y producción de estos materiales se ha incrementado exponencialmente y se estima que de las más de 290, 000 toneladas de NPs producidas globalmente en 2010, entre 63 y 91% terminó en vertederos (Figura 1), con un balance liberado en los suelos (8–28%), cuerpos de agua (0.4–7%) y la atmósfera (0.1–1.5%) [5].

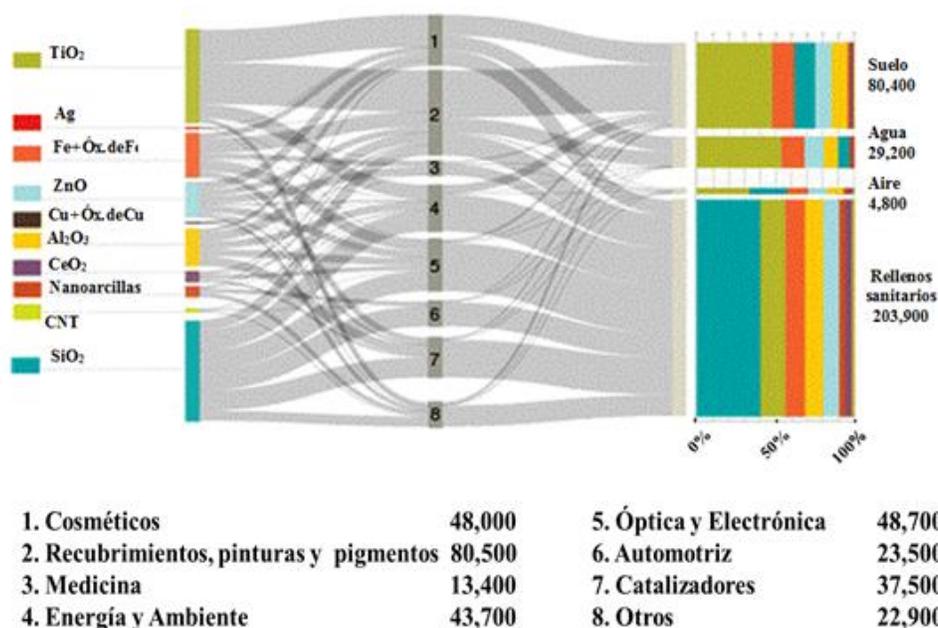


Figura 1. Flujo de NPs en 2010 (toneladas métricas año⁻¹) desde la manufactura hasta las aplicaciones y su eventual disposición o liberación al ambiente, considerando rangos altos de producción y liberación. Etapas del ciclo de vida desde la producción de NPs (izquierda) hasta la disposición final o liberación (derecha) [5].

El tamaño, forma, composición química, área específica y naturaleza química de las NPs determinan sus propiedades catalíticas, así como la de los materiales complejos, donde las NPs hayan sido incorporadas. El impacto de las NPs de óxidos metálicos está relacionado con su química y sus propiedades físicas, por lo que se deben desarrollar herramientas predictivas para la evaluación de riesgos [6].

2. Sección experimental

El experimento se llevó a cabo en el laboratorio Interacciones Ambiente-Planta del Cinvestav, Unidad Saltillo. Las pruebas se realizaron en una incubadora con agitación orbital (modelo. INO 650M). La semilla fue proporcionada por la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro (UAAAN) a través del Instituto Mexicano del Maíz, quien nos proporcionó la semilla de maíz variedad Antonio Narro 210 (VAN-210) de la cosecha 2013.

2.1 Tratamientos

Se utilizaron suspensiones en concentraciones de 3.0 y 6.0 g L⁻¹ de cada una de las NPs y el control fue agua destilada estéril. En la Tabla 1 se presentan los tratamientos empleados en el ensayo de germinación.

Tabla 1. Tratamientos del experimento de germinación de maíz.

Nanopartícula (NPs)	Concentración (g L ⁻¹)	Clave
ZnO	3.0	Zn-3
ZnO	6.0	Zn-6
TiO ₂	3.0	Ti-3
TiO ₂	6.0	Ti-6
Fe ₂ O ₃	3.0	Fe-3
Fe ₂ O ₃	6.0	Fe-6
Control	-	Ctrl

2.2 Unidades experimentales

El método por el cual se evaluó el porcentaje de germinación es el planteado por la Asociación Internacional de Ensayos de Semillas [7]. Se realizó en cajas Petri acondicionadas con base en el manual de calidad de la semilla de la SAGARPA [8], a cada caja Petri se le colocaron 25 semillas de maíz y se añadieron 10 mL de la suspensión correspondiente y en el caso del control se agregaron 10 mL de agua destilada estéril. Posteriormente se incubaron por siete días en una incubadora con agitación orbital (modelo. INO 650M) de la marca VICHÍ de México, S.A de C.V. a temperatura controlada (24±0.5°C).

2.3 Caracterización de la germinación

Se midieron variables como porcentaje de germinación, peso fresco y seco de las plántulas. Siete días después de montar el experimento se realizó el conteo final en donde se cuantificaron las semillas que germinaron y formaron plántulas normales y semillas sin germinar. Se calculó el porcentaje de germinación con base en el promedio de las repeticiones; el porcentaje mínimo de germinación debe de ser del 85% [9]. Los resultados se expresaron en porcentaje de plántulas normales. A los siete días también se realizó la determinación del peso fresco de la plántula, posteriormente se cortaron y pesaron los cotiledones, epicótilos e hipocótilos de las plántulas contenidas en cada unidad experimental. Para la determinación del peso seco las muestras se secaron a peso constante a 70 °C por 72 h. El mismo procedimiento se realizó para las semillas no germinadas.

3. Resultados y discusión

Los porcentajes de germinación fueron superiores al 90% y no se encontraron diferencias significativas con respecto al control, por lo que las suspensiones de NPs no afectaron la germinación del maíz (Figura 2), resultado que coincide con lo reportado por Lok *et al* (2013) [10].

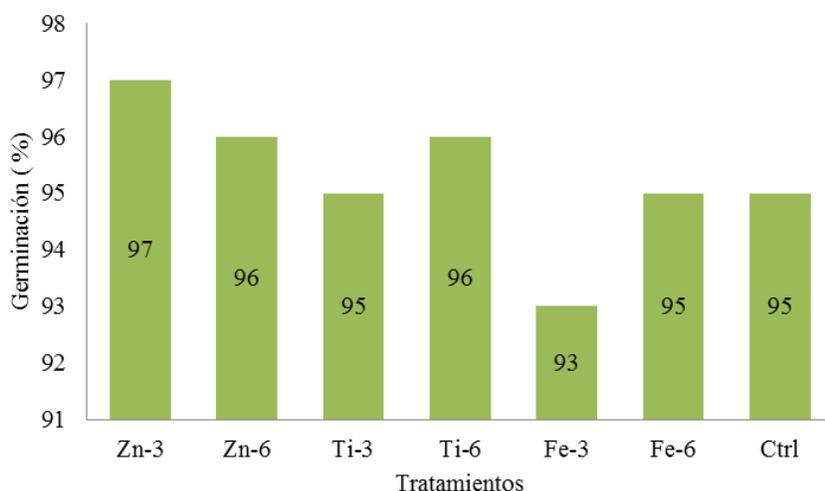


Figura 2. Porcentaje de germinación de semillas de maíz tratadas con dosis crecientes de NPs de ZnO, TiO₂ y Fe₂O₃ (n=12). La descripción de los tratamientos está en la Tabla 1.

Se determinó que las NPs de Fe₂O₃ a 3 g L⁻¹ y las NP de ZnO en ambas concentraciones aumentaron significativamente el peso fresco de los epicótilos (Tabla 2), lo que se refleja en un mayor crecimiento y vigor, comparados con el tratamiento control. Por el contrario, las NPs de Fe₂O₃ y TiO₂ a 3 g L⁻¹ disminuyeron significativamente el peso fresco de los cotiledones, mientras que las NPs de TiO₂ a 3 g L⁻¹ también disminuyeron significativamente el peso seco de los hipocótilos, comparados con el tratamiento control.

Lo anterior coincide con lo reportado por Zheng *et al* en 2005 [11], ellos observaron un aumento en la producción de biomasa por efecto del zinc. Sin embargo existen diferentes reportes tanto de efectos tóxicos como estimulantes [12, 13] y está en función del tipo y concentración. La disminución en los hipocótilos adicionados con el tratamiento Ti-3 también fueron observados por con Ruffini *et al* en 2010 [14], ya que observaron inhibición en el crecimiento de la raíz de maíz a concentraciones del 4%.

Tabla 2. Peso fresco y seco de epicótilos, hipocótilos y cotiledones de semillas de maíz germinadas a los 7 días.

Tratamientos	Variables					
	Peso fresco (g)			Peso Seco (g)		
	Epicótilos	Hipocótilos	Cotiledones	Epicótilos	Hipocótilos	Cotiledones
Zn-3	4.53 ^a	3.83 ^{ab}	9.39 ^a	0.51 ^a	0.75 ^{bc}	4.84 ^{ab}
ZO-6	4.56 ^a	3.92 ^a	8.96 ^{abc}	0.48 ^a	0.76 ^{bc}	4.44 ^b
Ti-3	3.72 ^c	3.12 ^c	8.59 ^{cd}	0.48 ^a	0.66 ^c	4.45 ^b
Ti-6	3.57 ^c	3.39 ^{abc}	9.43 ^a	0.48 ^a	0.79 ^{ab}	4.89 ^a
Fe-3	4.60 ^a	3.27 ^{bc}	8.41 ^d	0.45 ^a	0.90 ^a	4.46 ^b
Fe-6	4.46 ^{ab}	3.21 ^{bc}	8.65 ^{bcd}	0.47 ^a	0.81 ^{ab}	4.75 ^{ab}
Control	3.79 ^{bc}	3.51 ^{abc}	9.16 ^{ab}	0.44 ^a	0.81 ^{ab}	4.59 ^{ab}

n = 12, ANOVA, DMS ($P \leq 0.05$). Letras iguales en cada columna representan igualdad estadística. La descripción de los tratamientos está en la Tabla 1

4. Conclusiones

Las NPs de ZnO, TiO₂ y Fe₂O₃ a concentraciones de 3 y 6 g L⁻¹ no afectaron significativamente el porcentaje de germinación de semillas de maíz variedad VAN210, comparadas con el tratamiento control. Sin embargo, las NP's si afectaron significativamente el peso de los epicótilos, hipocótilos y cotiledones, comparados con el tratamiento control. La respuesta del cultivo está en función del tipo y concentración de NPs empleadas.

5. Agradecimientos

La investigación fue financiada por el Cinvestav, Unidad Saltillo y los Fondos de Investigación Básica SEP-CONACYT 2010-2012, quienes financiaron el Proyecto 151881, intitulado "Efecto de nanopartículas sobre el crecimiento, desarrollo y rendimiento de plantas cultivadas".

6. Referencias

- [1] Krumpfer, J., W. Schuster, T., Klapper, M., Müllen, K., Nano Today. **2013.** 8, 417-438.
- [2] Keller, A., McFerran, S., Lazareva, A., Suh, S. J., Nanoparticle Res. **2013.** 15, 1692-1694.
- [3] Grue`re, G.P., Food Policy. **2012.** 37, 191-198.
- [4] Uskoković, V., Biomed Nanotechnol. **2013.** 9, 1441-1470.
- [5] Keller, A., McFerran, S., Lazareva, A., Suh, S. J., Nanoparticle Res. **2013.** 15, 1692-1694.
- [6] Nabeshi, H., Yoshikawa, T., Arimori, A., Yoshida, T., Tochigi, S., Hirai, T., Akase, T., Nagano, K., Abe, Y., Kamada, H., Tsunoda, S., Itoh, N., Yoshioka, Y., Tsutsumi, I., Nanoscale Res. **2011.** 93



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

- [7] International Seed Testing Association (ISTA). *Seed Sci. and Tech.* **1985**. *13*, 299-335.
- [8] Chavez, J. Padilla, J. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (Sagarpa). **2014**.
- [9] Araya, R., Martínez, K., López, A., Murillo, A., FAO. **2013**. 631.
- [10] Lok, R., Brajesh, D., *Sci. Total Environ.* **2013**. *452*. 321-333.
- [11] Zheng, L. Hong, F. Lu, S. Liu, C., *Biol. Trace Elem. Res.* **2005**. *104*, 83-92
- [12] Lin, D., Xing, B., *Environ. Pollut.* **2007**. *150*, 243-250.
- [13] Prasad, T. Sudhakar, P. Sreenivasulu, Y. Latha, P. Munaswamy, V. Reddy, K. Sreeprasad, Sajanlal, P. Pradeep, T., *J. Plant Nutr.* **2012**. *35*. 905-927.
- [14] Ruffini, M., Giorgetti, L., Cremonini, R., *J. Nanopart.* **2011**. *13*, 2443-2449.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Remoción de cromo hexavalente de una solución residual de cromado mediante electrocoagulación

Hernández Sánchez Luis David¹, Carrillo Pedroza Francisco Raúl¹, Soria Aguilar Ma. de Jesús¹, Gamiño Arroyo Zeferino², González Zamarripa Gregorio¹, Ramos Cano Juan¹

¹Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Carr. 57 Km. 5, Monclova, Coahuila, 25710, México.

² Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto., 36050, México.
e-mail: raul.carrillo@uadec.edu.mx

Resumen

El cromo es un metal ampliamente usado en la industria de recubrimientos metálicos. Sin embargo, es uno de los elementos que, como cromo hexavalente, es altamente nocivo para la salud. Existen diferentes métodos para la remoción del cromo hexavalente presente en aguas residuales. Uno de ellos, es la electrocoagulación. El presente trabajo muestra los resultados de la remoción de cromo de una solución residual de un proceso de recubrimiento de acero, empleando electrocoagulación con electrodos de acero y de cobre. Los resultados muestran que este método permite remover más del 99% del cromo total de la solución, empleando condiciones relativamente bajas de voltaje, principalmente con electrodos de acero, y en tiempos muy cortos (20 minutos). El producto sólido final obtenido después de la electrocoagulación es fácilmente recuperable y removido, dado que tiene características magnéticas que permiten su separación de la solución acuosa mediante atracción magnética.

1. Introducción

El agua es el constituyente más importante del organismo humano, la contaminación de los recursos hídricos superficiales es un problema cada vez más grave, debido a que se estos se usan como destino final de residuos domésticos e industriales, sobre todo en las áreas urbanas. Estas descargas son las principales responsables de la alteración de la calidad de las aguas naturales, que en algunos casos llegan a estar tan contaminadas que su potabilización resulta muy difícil y costosa. La contaminación causada por la presencia de metales y metaloides, es en la actualidad uno de los problemas ambientales más importantes. Especies metálicas como el cromo, el mercurio, el cobre, el níquel y el cadmio, además del arsénico (estrictamente un metaloide), forman parte de la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU [1,2].

El cromo (VI) es un contaminante frecuente en aguas residuales industriales que son provenientes de procesos como galvanoplastia, tintura de cueros o manufactura de pinturas. Debido a sus múltiples propiedades carcinogénicas y mutagénicas, su concentración en agua potable ha sido regulada a 0,05 mg/L en diversos países. El tratamiento convencional del cromo hexavalente es su reducción a Cr (III), especie menos tóxica y menos móvil en el medio ambiente. Sin embargo, existen diferentes procesos tales como precipitación química, extracción con disolventes, intercambio iónico, ósmosis inversa o adsorción, y la electrocoagulación [3, 4].

La electrocoagulación es un método donde se puede generar un agente floculante por medio de la

electrólisis oxidante de un ánodo de sacrificio, generalmente de hierro o aluminio [5]. En este proceso, no se añaden agentes químicos coagulantes o floculantes, reduciendo la cantidad de lodos que posteriormente deban ser tratados o dispuestos. Este método ha sido exitosamente empleado en el tratamiento de aguas residuales de la industria textil, aguas urbanas, así como en la remoción de metales pesados. Las reacciones químicas que ocurren durante el proceso de electrocoagulación son [6,7]:

En el ánodo, la oxidación del metal:
$$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^- \quad (1)$$

En el cátodo, la reducción del agua:
$$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \quad (2)$$

Los iones de hierro e hidróxido generados por los electrodos reaccionan para formar un hidróxido de hierro:
$$\text{Fe}^{+2} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \quad (3)$$

Los flóculos de hidróxido de fierro pueden actuar como adsorbentes de iones metálicos contenidos en el agua, siendo entonces removidos. Por otra parte, en el cátodo puede producirse la reducción de iones como el cromo hexavalente a cromo trivalente [6]. Asimismo, la reacción de generación de iones hidróxido puede generar un incremento en el pH el cual induce la coprecipitación de los metales en forma de sus hidróxidos, promoviendo la remoción de los contaminantes del agua [7].

2. Sección experimental

Las pruebas se realizaron usando como solución agua residual de una planta cromadora de acero. Las muestras contenían 458 mg / L de cromo como Cr (VI) (ácido crómico), Fe Total = 40 mg / L y $\text{SO}_4^{2-} = 350 \text{ mg / L}$, a pH 3. Para la electrocoagulación, se adaptó un vaso de precipitados de 350 mL, en el cual se introdujeron dos electrodos, el ánodo de acero comercial, y el cátodo de cobre. Estos se conectaron a una fuente de poder con control de voltaje. Se agregó la solución de cromo y se agitó mediante un agitador magnético, controlando la temperatura de la solución mediante la parrilla de agitación y calentamiento. La Figura 1 muestra una fotografía que representa el reactor con los electrodos. Los parámetros de la celda fueron: 10 V, con una separación entre electrodos de 0.5 cm.



Figura 1. Aparato experimental para la electrocoagulación de cromo.

Las variables medidas fueron tiempo de muestreo y la temperatura, tomando muestras para análisis

de la concentración de cromo (analizado por espectroscopía de absorción atómica, Perkin Elmer 3100). Tomando en cuenta el pH de la solución, se considera que el cromo está en forma de cromo hexavalente, de acuerdo al diagrama de distribución de especies mostrado en la Figura 2. En solución, el Cr (VI) se encuentra como CrO_4^{2-} , HCrO_4^- o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, dependiendo tanto del pH del medio como de la concentración total del Cr (VI), como se puede observar en el diagrama de distribución de especies de la Figura 2. Para aguas residuales industriales, a $\text{pH} > 1$, se ha observado la desprotonación del Cr (VI). Por encima de $\text{pH} 7$ sólo existen iones CrO_4^{2-} en solución en todo el intervalo de concentración. A pH entre 1 y 6 el HCrO_4^- es predominante.

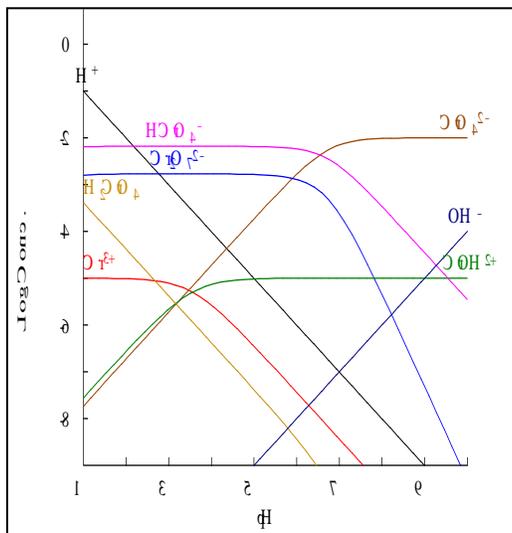


Figura 2. Diagrama de distribución de especies de cromo.

3. Resultados y discusión

La Figura 3a muestra el efecto del tiempo de tratamiento en la remoción de cromo mediante electrocoagulación. Se puede observar como el cromo es removido de 458 mg/L a 12 mg/L, muy rápidamente en los primeros 6 minutos de tratamiento, de manera casi lineal. La figura 3b es un acercamiento a bajas concentraciones de cromo, después de los primeros 6 minutos. En ambas figuras también se muestra la evolución del pH. Se observa que el pH de la solución se va incrementando paulatinamente hasta pasar de un pH inicial ácido (igual a 3) a un pH de 7 en esos 6 minutos iniciales, hasta llegar a pH de 7, donde se tienen muy bajas concentraciones de cromo (menor a 1 mg/L). Se observa que el cromo sigue disminuyendo ya de manera muy lenta.

La Figura 4 muestra la disminución del cromo con respecto al tiempo a diferentes temperaturas. En la Figura 4a se puede observar que la disminución del metal ocurre de manera muy rápida, en los primeros 6 minutos, observándose que la temperatura afecta en la forma en cómo ocurre la remoción. Se observa que a 10 °C la pendiente es casi lineal; al aumentar la temperatura, las pendientes se van curvando, decreciendo en forma exponencial. Esto indica que la velocidad de reacción depende de la concentración del cromo en la solución. Para validar esta hipótesis, se analizó la cinética de la velocidad para diferentes órdenes de reacción, encontrándose que el modelo cinético que más se ajusta a los datos experimentales es del orden 1. La Figura 4b muestra el gráfico del modelo cinético de orden 1 con respecto al tiempo. La Tabla 1 muestra los valores encontrados para la constante de velocidad aparente K para cada temperatura, y donde se puede observar el coeficiente de correlación R^2 , el cual indica el nivel de ajuste de los datos.

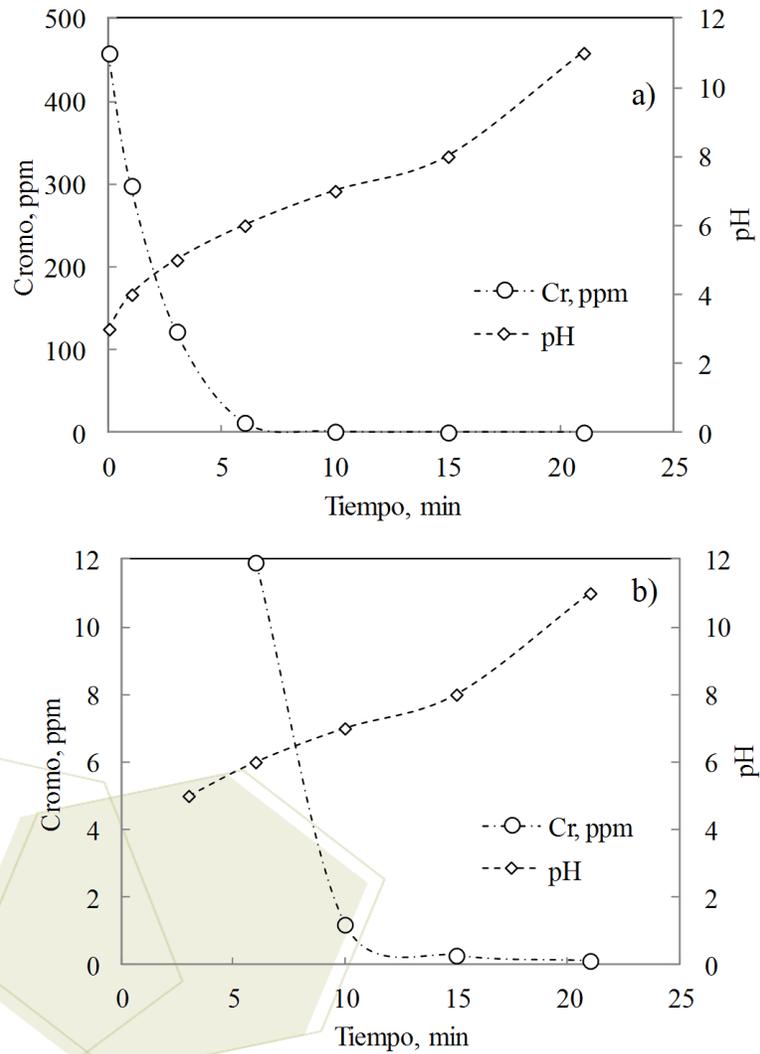


Figura 3. a) Efecto del tiempo de tratamiento en la concentración de cromo y en el pH de la solución. b) La misma figura en el rango de concentración menor a 50 ppm.

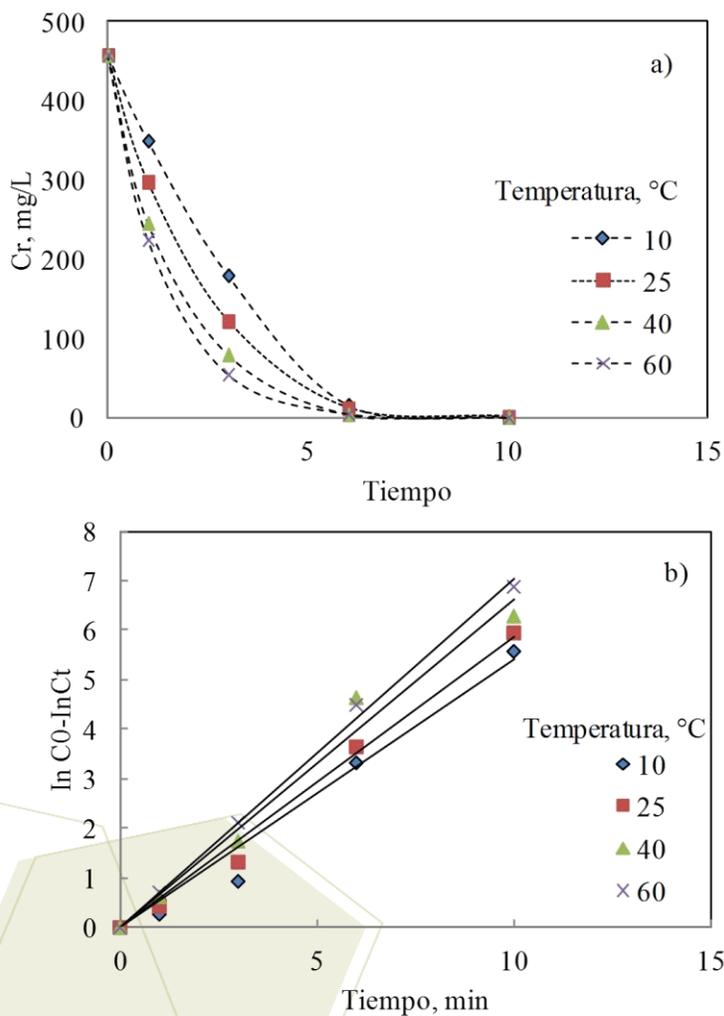


Figura 4. a) Remoción de cromo con respecto al tiempo a diferentes temperaturas. b) Representación del modelo cinético de primer orden para la remoción de cromo a diferentes temperaturas.

Tabla 1. Constantes de velocidad de reacción y coeficiente de correlación para cada temperatura.

T, °C	K	R ²
10	0.539	0.974
25	0.588	0.990
40	0.662	0.979
60	0.705	0.997



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten comprobar la eficiencia del método de electrocoagulación para la remoción de cromo contenido en aguas residuales de la industria del cromado del acero. De acuerdo a los resultados, la velocidad de remoción del cromo sigue una cinética de primer orden, donde se observa cierta dependencia con la temperatura.

5. Agradecimientos

Luis David Hernández agradece al programa Verano de la Ciencia de la Región Centro por la beca otorgada para este trabajo.

6. Referencias

- [1] Nriagu J.O. and Nieboer E. **1981**, *Chromium in the Natural and Human Environments*, vol. 20, John Wiley & Sons, New York.
- [2] Kurniawan A., Chan G.Y.S., Lo W.H., Babel S., *Chem. Eng. J.* **2006**, *118*, 83-90.
- [3] Mohan D., Singh K.P. and Singh V. K. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *135*, 280–295
- [4] Hu J., I. Lo M. and Chen G. *Water Sci. Technol.* **2004**, *50* (12), 139–146.
- [5] Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J., Cocke D.L., *J. Hazard. Mat.*, **2004**, *B114*, 199-204.
- [6] Rajeshwar K. and Ibanez J.G., **1997**, *Environmental Electrochemistry*, Academic Press, UK.
- [7] Adhoum N., Monser L., Bellakhal N., Belgaied J. *J. Hazard. Mater.* **2004**, *B112*, 207–213



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Recuperación de metales contenidos en el catalizador envejecido obtenido del proceso de hidrodeseintegración catalítica de hidrocarburos

Orozco Núñez, Sylvia Isabel*; Gamero Melo, Prócoro; Vargas Gutiérrez Gregorio

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo- Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México.

*e-mail: sylviaiorozco@yahoo.com

Resumen

El proceso de hidrodeseintegración catalítica de hidrocarburos pesados de la refinería “Miguel Hidalgo” ubicada en el estado de Hidalgo, México, genera una cantidad anual estimada de 3250 toneladas de un catalizador envejecido (CE) rico metales tales como V, Mo, Ni y Al. Este material es manejado como residuo peligroso y su disposición implica altos costos de confinamiento. En este trabajo se describe un método que permite la recuperación de V y Mo contenido en el catalizador envejecido calcinado (CEC) a una temperatura de 950 °C. En una primera etapa el CEC es sometido a un proceso de lixiviación de las especies metálicas. La experimentación a condiciones hidrotérmicas utilizando microondas como fuente de energía se basó en el arreglo ortogonal Taguchi $L_9(3)^4$. Las variables involucradas y los niveles de experimentación en este estudio fueron: el tipo de MOH (Li, Na y K), la temperatura (850, 900 y 950°C) y el tiempo (90, 105 y 120 min) de calcinación y el tiempo (90, 105 y 120 min) de lixiviación hidrotérmica. Para recuperar los metales, en una segunda etapa del estudio, el lixiviado resultante se sometió a un proceso de electrólisis exhaustiva, utilizando una celda electrolítica constituida por un ánodo de grafito, un cátodo de carbón vítreo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. La electrólisis se realizó de forma pulsada a – 1.88 V por 50 ms y 0 V por 25 ms durante 2h. Los resultados estadísticos obtenidos del estudio de lixiviación, muestran que el procedimiento para realizar la extracción de V y Mo es: hidrotratamiento de CEC a una temperatura de 110 °C durante 105 min, utilizando 25 mL de una disolución de NaOH 0.388 M/g de CEC. A estas condiciones, la extracción de V y Mo resultó ser de 97.45 y 84.02 % respectivamente. La electrólisis exhaustiva del lixiviado en condiciones básicas a pH 8 permitió electrodepositar el 99% del vanadio en disolución en forma metálica. Dando como resultado un método económica y tecnológicamente viable.

1. Introducción

La existencia de altas concentraciones de metales en crudos pesados y en fracciones residuales del petróleo resulta en una rápida desactivación de los catalizadores utilizados en procesos subsecuentes. El hidrotratamiento catalítico permite remover nitrógeno, azufre, metales y otros elementos que afectan el tiempo de vida útil de los catalizadores [1]. La cantidad generada de catalizadores envejecidos (CE) de hidroprocesamiento (150,000 a 170,000 ton/año a nivel mundial) resalta la necesidad de encontrar procesos que permitan reducir el volumen de los materiales considerados inútiles y de generar procesos que den la oportunidad de reutilizarlos [2].

Con relación al reúso de los CE, la comunidad científica reporta tratamientos principalmente enfocados a la recuperación de los metales (V, Mo, Al, Ni) atrapados en ellos. Entre los métodos reportados se encuentra la regeneración; la lixiviación ácida, básica y biológica; y la

extracción con solventes. En todos los tratamientos se utilizó calentamiento convencional y se reporta un tratamiento previo del catalizador para remover los hidrocarburos adsorbidos en ellos. Las técnicas van desde la calcinación por un periodo de 6 a 24 h, hasta la extracción con solventes (naftas) [3]. Por otro lado, los metales se recuperaron en forma de óxido y los rendimientos van del 90 al 95% en tiempos de reacción desde 5 a 12 h a temperaturas cercanas a 200 °C y tamaños de partícula menores a 90 μm . Para aumentar el porcentaje de recuperación, se reporta la lixiviación ácida in situ mediante electrólisis exhaustiva a corriente constante, que ofrece un 66% de recuperación en 2h [3].

En la Refinería “Miguel Hidalgo”, Hidalgo, México, se procesa el 24% de crudo total que se refina en México (325,000 barriles/día) y está catalogada como una de las principales procesadoras de aceite crudo. Uno de los procesos de los que hace uso es el hidrotratamiento de hidrocarburos pesados que genera una cantidad anual estimada de 3250 toneladas de un catalizador envejecido [4]. El objetivo del presente trabajo fue definir las bases para establecer un proceso, técnica y económicamente, viable para recuperar el V y Mo contenido en el CE generado en las plantas mexicanas de hidrodesintegración catalítica de hidrocarburos pesados.

2. Sección experimental

2.1. Materiales y equipo

Se recuperó un lote de 20 kg del catalizador envejecido (extrudados negros (3 mm largo, 1 mm de ancho los más grandes) con fuerte olor a hidrocarburos). El material se cuarteó conforme la Norma Mexicana NMX-AA-015-19851 y se obtuvo una muestra representativa de CE de 1 kg. Ésta se molió hasta obtener un tamaño de partícula menor a 150 μm . El polvo se sometió a un proceso de calcinación a 450 °C por 2 h. Para realizar la caracterización morfológica y química, se utilizaron muestras representativas de CE. Los agentes activantes utilizados fueron: el NaOH 98.4% el LiOH·H₂O 98% Sigma Aldrich[®], y el KOH, grado reactivo CTR[®] y todas las disoluciones se hicieron con agua desionizada Fermont[®]. Para ajustar el pH de las disoluciones se utilizó H₂SO₄ 95–98% Jalmek.

El método de lixiviación asistida con microondas se realizó en un digestor MARS marca CEM en reactores de teflón de 100 mL para obtener 50 mL de licor madre. El análisis electroquímico se realizó en un potenciostato/galvanostato PARSTAT 4000 que trabaja con VersaStudio 2.43.3.

2.2. Técnicas de caracterización fisicoquímica

La composición química se determinó por fluorescencia de rayos X (FRX), utilizando un espectrofotómetro BRUKER modelo S4 PIONNER que trabaja con SPECTRA plus. La caracterización morfológica y el microanálisis de superficie se analizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB) y Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), utilizando un MEB Philips XL30 ESEM equipado con sistema de microanálisis por EDS marca EDAX, modelo Génesis 4000.

2.3. Pretratamiento del catalizador envejecido

La muestra seca del CE se molió durante 6h. El polvo se tamizó con malla 100 (tamaño de partícula $\leq 150 \mu\text{m}$). Para remover hidrocarburos adsorbidos, carbón, azufre y convertir las especies metálicas a su forma oxidada, el CE se calcinó en una primera etapa a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h y en una segunda etapa se calcinó a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. Al producto resultante se denomina CEC.

2.4. Lixiviación asistida por microondas de especies metálicas

Los parámetros que se mantuvieron constantes para realizar el estudio de lixiviación de acuerdo con el arreglo ortogonal $L_9(3)^4$ seleccionado fueron: el volumen del reactor (100 mL), la cantidad de CEC (2 g) y de disolución (50 mL), y la agitación inducida y la temperatura de lixiviación ($110 \text{ }^\circ\text{C}$). Las variables fueron: temperatura (T_{cal}) y el tiempo de calcinación (t_{cal}), el tipo de MOH ($M = \text{Li, Na y K}$) y el tiempo de lixiviación (t_{lix}). El factor de respuesta fue el contenido de metales lixiviados. La 0 muestra la matriz de experimentos construida de acuerdo con el arreglo ortogonal.

Tabla 1. Experimentos de la etapa de lixiviación básica.

Experimento	T_{cal}	t_{cal}	MOH	t_{lix}
1	850	90	Li	90
2	850	105	Na	105
3	850	120	K	120
4	900	90	Na	120
5	900	105	K	90
6	900	120	Li	105
7	950	90	K	105
8	950	105	Li	120
9	950	120	Na	90

2.5. Recuperación de especies metálicas por vía electroquímica

Para recuperar las especies metálicas por vía electroquímica se utilizó una celda dividida cuyo electrodo de trabajo fue carbón vítreo (CV), el electrodo de referencia utilizado fue Ag(s)/AgCl y como electrodo auxiliar se utilizó un lápiz de grafito. El comportamiento electroquímico se determinó por voltamperometría cíclica en donde las variables analizadas fueron: la velocidad de barrido y el pH de la disolución. Con las técnicas de paso de potencial y de corriente se determinaron las condiciones necesarias para formar un depósito estable sobre la superficie del conductor electrónico. La morfología de los electrodepositos se analizó por MEB. La composición química se caracterizó por EDS.

3. Resultados y discusión

3.1. Composición química del catalizador envejecido

La composición química del CE se resume en la 0. En ella se observa que el CE está constituido principalmente por óxidos de Al, Mo, Si, Ni, Fe y V. Los óxidos cuyo porcentaje fue menor del 1% fueron los de Co, Zn, Cu, Ti, P, Mg, K, Cr y Ca. Las pérdidas por ignición de presenta el CE a una temperatura de $950 \text{ }^\circ\text{C}$, después de 2 h son del 45.55%. Analizados los resultados, el contenido de V_2O_5 (29.44%) y de MoO_3 (8.9%) sugiere que el CEC, es una fuente comercialmente atractiva de metales.

Tabla 2. Composición química del catalizador gastado.

Fe ₂ O ₃	NiO	SiO ₂	MoO ₃	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
2.329	4.427	8.28	8.90	29.44	43.8

3.2. Lixiviación básica asistida por microondas

La lixiviación básica asistida por microondas se llevó a cabo a las condiciones de operación que se describen en la Tabla 1. Del proceso se obtuvieron dos productos: el licor madre, pH 14, y un sólido insoluble de color gris claro. Después de separar por filtración el licor madre y lavar el sólido con agua caliente, éste se secó y se obtuvieron entre 0.5 – 0.7 g de polvo remanente. Con base en los datos obtenidos por ICP, se calculó el porcentaje de los elementos extraídos del CEC. En la Tabla 3 se resumen los resultados. El análisis estadístico permitió seleccionar las condiciones de extracción con microondas, que fueron: calcinación a 950°C por 2 h y lixiviar con NaOH a 110 °C por 105 min. A estas condiciones, la extracción de vanadio y molibdeno fue del 97.45 y 84.02 % respectivamente.

Tabla 3. Resultados de la lixiviación asistida por microondas.

Experimento	Extracción, %				
	Ni	Mo	V	Al	Si
1	0.03	98.84	90.49	2.16	3.34
2	0.02	52.83	62.20	4.11	7.74
3	0.03	78.84	84.30	1.14	4.23
4	0.03	79.32	90.76	1.80	3.75
5	0.03	92.78	85.89	1.50	11.62
6	0.02	50.67	56.37	1.36	4.66
7	0.02	52.32	51.95	2.95	0.97
8	0.02	83.32	96.59	1.74	1.34
9	0.01	64.50	61.22	0.58	1.73

3.3. Recuperación de V por vía electroquímica

El estudio electroquímico de Mo y V se obtuvo por voltamperometría cíclica. En la Figura 1 se muestra que el pH influye drásticamente. A pH 14, se observó la leve presencia de los procesos de reducción. Diagramas de Pourbaix, mostraron que a este mismo pH se forman especies solubles tanto de V como de Mo, que impiden la electrodeposición. Por esta razón, se ajustó el pH a 8. Este pH favorece la electrodeposición de MoOx y de V metálico sobre el carbón vítreo. En la voltamperometría (Figura 1) se pueden observar la reducción de los iones Mo⁶⁺ a -1.4 V. La formación de MoOx es un proceso irreversible y forma una capa de color negro en la superficie del conductor electrónico.

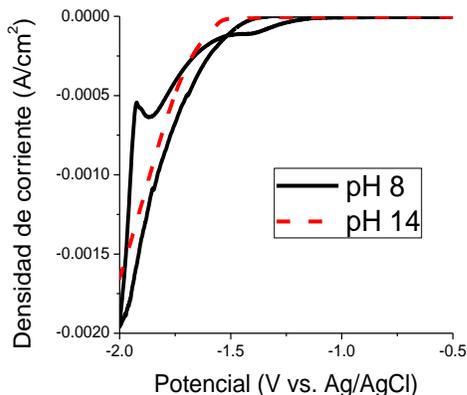


Figura 1. Voltamperometría cíclica, CV/lixiviado, $v = 10 \text{ mV/s}$ a diferentes valores de pH.

En el caso del V^{5+} , el proceso de reducción se observa a -1.88 V , es de carácter difusivo y el lazo de nucleación se presenta a -1.51 V . Al realizar la electrodeposición a -1.51 V , los óxidos de vanadio se formaron y adsorbieron en la superficie electrodo. Dependiendo del tiempo de electrodeposición, se depositó V_2O_3 al principio de la electrólisis y después de 10 min, éste se convirtió en VO. Dado que la meta de este trabajo es obtener el vanadio de forma elemental, se realizaron cronoamperometrías a diferentes potenciales y fue a -1.88 V donde la reducción se favoreció. La cronoamperometría (CA) a -1.88 V (Figura; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** 2a) muestra la formación de burbujas de hidrógeno sobre la superficie del electrodo a partir de los 100 s. Terminada la prueba, la superficie del conductor electrónico quedó modificada con V^0 . A valores más positivos, no hay la formación de burbujas de hidrógeno y el electrodeposito en el carbón vítreo resultó ser una mezcla de óxidos.

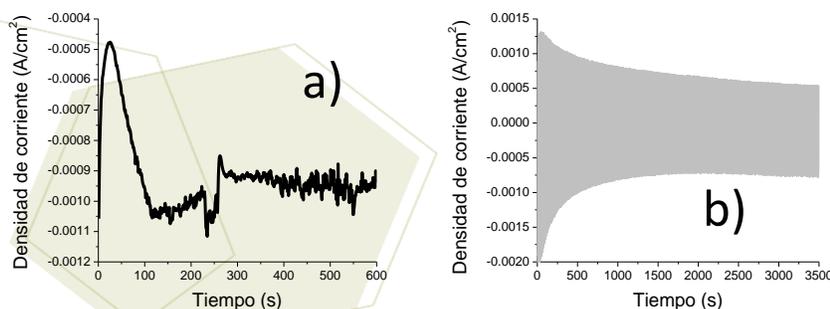


Figura 2. a) Cronoamperometría CV/licor básico, -1.88 V vs Ag/AgCl, 5 min. b) Cronoamperometría pulsada CV/licor básico, $-1.88 \text{ V}-0 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl, 2h.

Para evitar la formación de burbujas, la electrólisis se hizo en pulsos de 50 ms a -1.88 V y 25 ms a 0 V por 2 h. La gráfica (Figura 2b) muestra que no se forman por lo que la superficie electroactiva no se disminuye y ello aumenta el rendimiento de la electrólisis. La caracterización de la disolución final por ICP después de las dos horas de electrodeposición mostró que el 99% del V y el 5% del Mo quedaron adsorbidos en la superficie de CV. El conductor electrónico se modificó con vanadio elemental.

3.3.1. Caracterización de los electrodepositos

La caracterización del depósito se hizo por MEB y EDX. La Figura 3a muestra que el material electroreducido se deposita en forma de lascas. La Figura 3b muestra el mapeo del depósito, el cual está compuesto principalmente de V y una capa de MoOx.

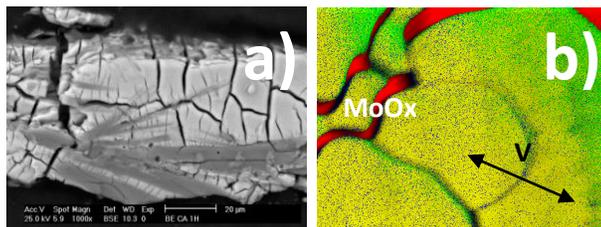


Figura 3. Caracterización por SEM y EDX del depósito sobre la superficie de carbón vítreo. a) 25 kV 1000x BSE 10.3 y e) mapeo de vanadio, oxígeno y molibdeno.

En el caso del molibdeno, la literatura [5] refiere que éste forma aleaciones anómalas por vía electroquímica, sin embargo, en este sistema -aunque se forma la capa de óxido molibdeno- ésta no reacciona con el vanadio y la disolución sólida no se forma. Por tal razón, el depósito tiene una capa de óxido que está cubierta por el vanadio reducido sobre ella.

4. Conclusiones

Se confirmó que la eficiencia de la lixiviación depende de la temperatura y tiempo de calcinación así como de la naturaleza del hidróxido utilizado y el tiempo que se aplica en la lixiviación con microondas. En cuanto al sistema electroquímico se validó que el pH del lixiviado influye sobre la posibilidad y eficiencia de la electrodeposición del vanadio en forma metálica.

El método propuesto en este trabajo ofrece un proceso viable para la extracción y recuperación de vanadio incluso utilizando un tamaño de partícula casi dos veces mayor al reportado en la literatura y, por otro lado, permite recuperarlo en su forma elemental mientras que todos los procesos reportados lo recuperan como V_2O_5 .

5. Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al CONACYT, por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. Referencias

1. Juárez J., "Proceso para el hidrotreatmento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo", WO 2005005581 A1, enero, 20, 2005.
2. Marafi, M. y col. *Resources, Conservation and Recycling*, **2008**,53, 1–26.
3. Marafi, M. y col. *Applied Catalysis B*, **2007**, 71, 199–206.
4. Martínez L., La Refinería Miguel Hidalgo [en línea]. México: PEMEX Refinación. Disponible en: <http://www.ref.pemex.com/octanaje/17miguel.htm>.
5. Orozco S. y col. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, 8, 5698 – 5709.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Composición de las partículas suspendidas respirables PM_{2.5} en las Zonas Metropolitanas de la Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey

Salvador Blanco¹, Akira Mizohata², Becki Jiménez¹, Gabriel Aguilar¹, Ángeles Benítez¹,
Marisela Pablo¹, Faviola Altúzar¹

¹Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, Periférico 5000, Insurgentes Cuicuilco, Coyoacán, C.P.04530, D.F.
MÉXICO

²Osaka Prefecture University, 1-2 Gakuen-cho, Nakaku, Sakai, Osaka 599-8570, JAPAN

e-mail: salvador.blanco@inecc.gob.mx

Resumen

Las partículas suspendidas respirables con diámetros menores a 2.5 μm (PM_{2.5}), está formada de una mezcla compleja de sustancias químicas, considerada como la fracción más nociva para la salud humana, además de provocar impactos al cambio climático a corto plazo. En los periodos de octubre de 2012 a febrero de 2013, se realizaron mediciones en la Ciudad de México, de agosto a octubre de 2014 en Guadalajara y de diciembre de 2014 a marzo de 2015 en Monterrey. Se utilizó equipo Slit Jet Air sampler, colectando muestras simultáneas en teflón y en filtros de fibra de cuarzo. Se usaron diversas técnicas analíticas para identificar las fuentes probables de emisión. Los filtros se acondicionaron y su pesaje se realizó por gravimetría; por cromatografía de iones se pudieron determinar 12 especies. El análisis de fluorescencia de rayos X permitió la cuantificación de 17 de 31 elementos. En el Centro de las Ciudades de México, Guadalajara y Monterrey, el promedio de concentración de PM_{2.5} fue de 41 (+/- 12), 16 (+/- 7) y 30 (+/- 13) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. El análisis comparativo con respecto a la concentración natural de la corteza, mostró la presencia de elementos característicos del suelo como el Al, Si y Ti, sin embargo el suelo de Monterrey mostró mayor calcio por ser de tipo calizo. Fueron identificados en las tres áreas metropolitanas elementos pesados Cr, Mn, Cu, Zn, Br y Pb de procesos industriales y azufre y sulfato como principal indicador de la quema de combustibles fósiles en este estudio. Así mismo se observó la presencia de potasio procedente de la quema de leña y carbón vegetal. Estos resultados muestran las aportaciones de las principales fuentes de emisión en cada zona metropolitana brindando elementos para su atención en programas de control y reducción de la contaminación del aire local.

1. Introducción

Las partículas suspendidas son de los contaminantes denominados criterio de la atmósfera de mayor relevancia en México. Está constituido por partículas sólidas y líquidas suspendidas en el aire que varían de tamaño y composición dependiendo de la fuente de emisión.

Las partículas con diámetro menor a 2.5 μm (PM_{2.5}), conocidas como fracción fina respirable, puede ingresar hasta los pulmones, alcanzando los bronquios, por lo que tienen un mayor impacto a la salud (Badillo, 2010). Con respecto a su origen las partículas pueden ser primarias o secundarias. Las primeras se refieren a las que son generadas directamente de una fuente ya sea natural o antropogénica como la quema de combustibles fósiles, quema de biomasa, polvos fugitivos de caminos pavimentados y no pavimentados, actividades de la construcción, etc.; las segundas son aquellas que se forman en la atmósfera como

consecuencia de la reacción y/o mezcla de gases y partículas primarias. Las $PM_{2.5}$ se componen en mayor parte de partículas secundarias, siendo sus precursores los óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de azufre (SO_2), compuestos orgánicos volátiles (COV) y el amoníaco (NH_3) (Badillo, 2010).

En relación con los efectos a la salud, las $PM_{2.5}$ inciden principalmente sobre el sistema respiratorio y cardiovascular, incrementando el riesgo de una embolia o un infarto, o bien provocando la aceleración de la aterosclerosis (endurecimiento de las arterias) cuando hay una exposición crónica a este contaminante (Manzanares et al., 2011). Las $PM_{2.5}$ ocupan el noveno lugar en la lista de los factores de riesgo asociados con los índices de mortalidad a nivel mundial, principalmente por enfermedades cardiovasculares (López y Pérez, 2014). Así mismo, se ha identificado que los compuestos orgánicos presentes en las partículas tienen posibles efectos mutagénicos y carcinogénicos (Mancilla et al., 2014). En México existe una Norma Oficial Mexicana (NOM-025-SSA1-2014) que recientemente ha actualizado las concentraciones de protección de la salud de la población de $45 \mu g/m^3$ en periodos de 24 horas.

En 2014, el INECC publicó un estudio sobre el impacto económico por la reducción de los niveles de $PM_{2.5}$ en las tres principales zonas metropolitanas mexicanas, en el que se concluyó que si se cumplieran los límites recomendados por la normatividad mexicana, se evitarían impactos con un valor económico de 27 mil millones de pesos (o de hasta 45 mil millones de pesos si se adoptaran los límites de la Organización Mundial de Salud). Se destaca que si en el ejercicio realizado se hubieran incluido los costos que se evitarían por tratamiento de enfermedades crónicas y agudas y la pérdida de la productividad por malestares respiratorios, el beneficio sería mayor, ya que únicamente se consideraron las muertes prematuras (López y Pérez, 2014). Por otra parte, en cuanto a los efectos al ambiente, se sabe que cuando las partículas se depositan en la superficie terrestre, pueden provocar una serie de daños debido a todos los compuestos asociados a las partículas. Por ejemplo, se ha observado una reducción en la fotosíntesis, cambios en la salinidad del suelo, reducción del crecimiento, disminución de los procesos reproductivos, reducción de la presencia de microorganismos, entre otros (Manzanares et al., 2011). Además, se ha reportado que durante su permanencia en la atmósfera, las partículas provocan la disminución de la visibilidad, además de impactar en el cambio climático.

2. Sección experimental

Muestreo de partículas suspendidas

Se utilizó un muestreador de partículas suspendidas Slit-Jet Air Sampler, de diseño japonés que operó a 30 litros por minuto por periodos de 24 horas. Este instrumento cuenta con dos cabezales independientes que fraccionan el ingreso de partículas por su tamaño, en menores o iguales a $2.5 \mu m$ de diámetro y en mayores a 2.5 y menores a $10 \mu m$. En una línea de succión se colocaron filtros de teflón y en la otra, filtros de cuarzo. En este resumen solo se muestran los datos de $PM_{2.5}$.

Los muestreos se llevaron a cabo de octubre de 2012 a febrero de 2013 en las áreas centrales, de la Ciudad de México, de agosto a octubre de 2014 en la Ciudad de Guadalajara y de diciembre de 2014 a marzo de 2015 en Monterrey.

Determinación gravimétrica

Para la cuantificación de la masa, las muestras colectadas en los filtros de teflón, se analizaron mediante gravimetría para determinar la concentración de las partículas suspendidas en aire ambiente. El pesaje de los filtros se realizó en el Laboratorio de Acondicionamiento y Pesaje de Filtros del INECC, empleando una ultra microbalanza analítica (CAHN C-35, con una resolución mínima de 1.0 μg , incertidumbre de ± 0.005 mg, precisión de 1.0 μg y exactitud de 0.0012%) según procedimiento interno para bajo volumen (INECC PT-APF-01). a condiciones controladas de temperatura de 22°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) y humedad relativa de 40% ($\pm 5\%$).

Determinación de aniones y cationes

Se cuantificaron los aniones: fluoruro, cloruro, nitrito, sulfato, bromuro, nitrato y fosfato y seis cationes: litio, sodio, amonio, potasio, magnesio y calcio.

Las especies químicas de aniones y cationes fueron extraídas de los filtros de cuarzo muestreados, con agua desionizada mediante sonicación por 60 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente las muestras se agitaron en un cuarto frío a 4°C por 12 horas; a 100 revoluciones por minuto. El material extraído fue analizado mediante cromatografía líquida de intercambio iónico con el equipo marca Dionex DX-500 para aniones y para cationes con el equipo Dionex ICS 1600, bajo el procedimiento interno de análisis establecido en los Laboratorios de PT-CLAR-003 e INECC PT-CLAR-004, respectivamente.

Determinación de elementos ligeros y pesados por Fluorescencia de Energía Dispersiva de Rayos X

Para la determinación de 16 elementos: Aluminio, Silicio, Fósforo, Azufre, Cloro, Potasio, Calcio, Titanio, Vanadio, Cromo, Manganeseo, Hierro, Níquel, Cobre, Zinc, Bromo y Plomo, se utilizó un equipo de fluorescencia de rayos-X (XRF por energía dispersiva) marca Thermo Scientific modelo ERD QUANT'X, para muestras obtenidas en filtros de teflón de 47 mm de diámetro. Los análisis se realizaron conforme al Procedimiento Estándar de Operación de RTI International (2009), que se utiliza para la especiación química de 280 estaciones de monitoreo la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA).

3. Resultados y discusión

Las concentraciones de $\text{PM}_{2.5}$ fueron de 41 (+/- 12), 16 (+/- 7) y 30 (+/- 13) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el periodo de muestreo de octubre de 2012 a febrero de 2013 en la Ciudad de México, de agosto a octubre de 2014 en Guadalajara y de diciembre de 2014 a marzo de 2015 en Monterrey, respectivamente, observándose que la Ciudad de México y Monterrey fueron los más elevados, posiblemente atribuido a la época del año de seca fría en la que prevalecen la capa de mezclado a baja altura por mayor tiempo, rebasando la concentración de protección de la salud de la población de 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 11 ocasiones la Ciudad de México y 4 veces Monterrey, establecida en la NOM-025-SSA1-2014. (Figura 1).

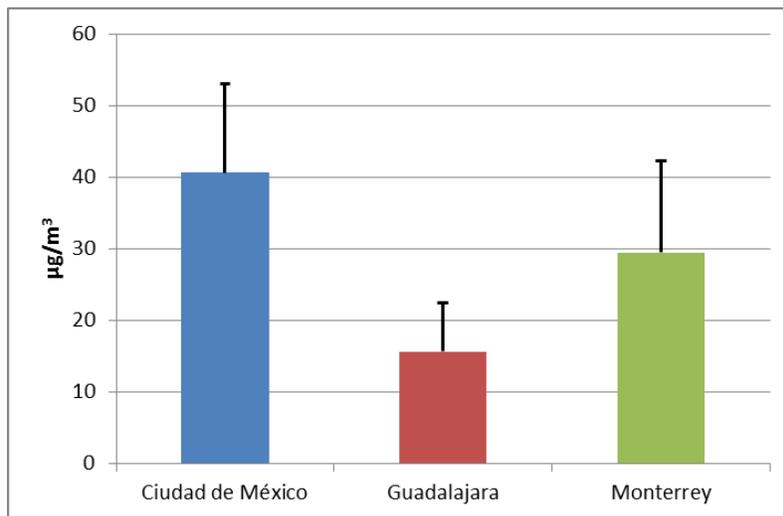


Figura 1. Concentraciones promedio de PM_{2.5} en el Centro de las Ciudades de México, Guadalajara y Monterrey

En la Figura 2, se muestra la composición elemental analizada en la fracción PM_{2.5}, de 17 elementos, mediante un análisis de comparación con respecto a la composición natural promedio de la corteza terrestre, para conocer los casos de contribución antropogénica, esto es muy útil a falta de normas o criterios ambientales para establecer niveles críticos de contaminación atmosférica para dichos elementos. Se observaron para los elementos del suelo, tales como Al, Si, Ti que se tuvieron valores menores a 3 veces de enriquecimiento para las tres ciudades, sin embargo para Monterrey el Ca está enriquecido hasta 36 veces, esto influenciado por el tipo de suelo calizo de la región y las actividades de explotación mineral, a cielo abierto. Con respecto al Fe enriquecido, se debe probablemente a la contribución de la industria siderúrgica de la región.

Los indicadores de Ni y V están incrementados en la Ciudad de México y en segundo lugar en Monterrey, atribuible a la quema de diésel. Elementos como el cromo y manganeso son superiores en Monterrey por su industria de fundición, aunque también están representados en Guadalajara y Monterrey. El cloro tiene un origen mixto, por un lado de contribución natural de sales minerales, pero también de emisiones industriales llegando hasta 1000 veces de enriquecimiento en Monterrey. Elementos enriquecidos como el cobre, zinc y plomo se han reportado procedentes de las emisiones de las actividades de refinación del petróleo que desde otras regiones han contribuido a la contaminación atmosférica de la Ciudad de México (Moreno et. al., 2008), también por valores superiores a la media natural de 1000 veces para la Ciudad de Monterrey.

En cuanto al azufre elemental, este se encuentra a elevados niveles en las tres ciudades, pero al doble de enriquecimiento en Monterrey con respecto a la Ciudad de México y Guadalajara, por el contenido de azufre en los combustibles fósiles.

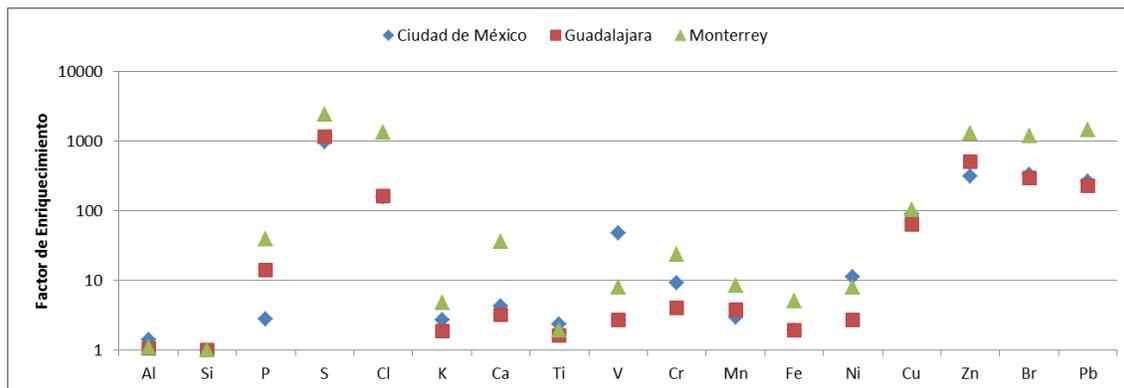


Figura 2. Factores de enriquecimiento con respecto a las concentraciones naturales

Por otro lado las emisiones de SO_2 emitido principalmente por la quema de combustibles pesados, incluyendo el diésel, sufre una conversión de gas a partícula, al igual que las emisiones de NO_2 de las emisiones vehiculares, formando partículas secundarias de sulfato y nitrato de amonio. Resalta que las concentraciones promedio de sulfato son equivalentes entre Guadalajara y Monterrey, con influencia mixta industrial y vehicular a diésel y la Ciudad de México que tiene los máximos valores con amplia variación con probable mayor impacto del diésel, con respecto a las concentraciones reportadas para NO_2 (Figura 3). Finalmente se observa en la Figura 2, que el potasio elemental está ligeramente enriquecido en la Ciudad de México por un factor de 3 y en la Ciudad de Monterrey por 5 veces. Potasio regularmente es un elemento del suelo, presente preferentemente en la fracción gruesa respirable, es decir entre 2.5 y 10 μm de diámetro aerodinámico, no obstante al estar presente en partículas menores a 2.5 μm , es atribuible a la combustión de biomasa, catión que también se cuantificó por cromatografía de iones (Figura 3).

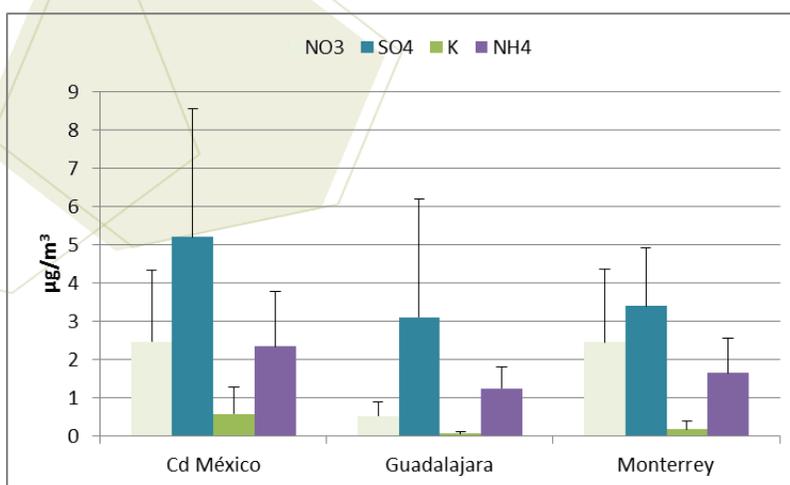


Figura 3. Concentraciones promedio de los iones nitrato, sulfato, potasio y amonio contenidos en $\text{PM}_{2.5}$ del centro de las Ciudades de México, Guadalajara y Monterrey



7º Encuentro de Química Inorgánica EQI-2015 Saltillo, Coahuila, México

4. Conclusiones

La Ciudad de Guadalajara, probablemente por la época de muestreo, en verano-otoño, tuvo la menor concentración de $PM_{2.5}$, pero al igual que las otras dos ciudades, con aportes mixtos de fuentes de emisión. Se observaron en las tres ciudades indicadores de la quema de combustibles, de erosión y resuspensión del suelo y de la formación de partículas secundarias.

Componentes del suelo que por acción mecánica contribuyen a la formación de $PM_{2.5}$, se nota la influencia del suelo calizo de la región de Monterrey.

Se identificaron elementos pesados de contribución industrial en las tres Ciudades, con mayor aporte en Monterrey y Ciudad de México.

La quema de biomasa y de carbón mineral ocurre con mayor incidencia en Monterrey y en la Ciudad de México.

5. Agradecimientos

Este estudio forma parte del “Proyecto de cooperación científica sobre mecanismos de formación de ozono, compuestos orgánicos volátiles y $PM_{2.5}$ y escenarios de medidas de control” por lo que se agradece al Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, a la Universidad de Ehime de Japón, a la Agencia de Cooperación Internacional y a la Agencia de Ciencia y Tecnología por el financiamiento de este proyecto. Así mismo se agradece a la Secretaría de Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal, Secretaría de Medio Ambiente y Desarrollo Territorial del Gobierno del Estado de Jalisco y a la Secretaría de Desarrollo Sustentable del Gobierno del Estado de Nuevo León por su amable participación.

Un especial reconocimiento al LF. J. Heriberto Vélez Garza por su valiosa participación en los muestreos y a la Ing. Alejandra Miranda por su apoyo en las extracciones acuosas para análisis de iones.

6. Referencias

Badillo Castañeda C.T. **2012**. Caracterización del Contenido de Metales en Partículas $PM_{2.5}$ en dos zonas del Área Metropolitana de Monterrey. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Nuevo León. 114 pp.

Moreno T., Querol X., Pey J., Minguillón M. C., Pérez N., Alastuey A., Bernabé R. M., Blanco S., Cárdenas B., Eichinger W., Salcido A. and Gibbonse W. **2008**. Spatial and temporal variations in inhalable CuZnPb aerosols within the Mexico City pollution plume. *Journal of Environmental Monitoring*. **10**, 370–378.

Manzanares E.L., López G. M.A., Pérez I.K. y Garibay V. **2011**. Guía metodológica para la estimación de emisiones de $PM_{2.5}$. INE, México. 103 pp.

López M.T. y Pérez I.K. **2014**. Valoración económica de los beneficios a la salud de la población que se alcanzarían por la reducción de las $PM_{2.5}$ en tres zonas metropolitanas mexicanas. INECC, México. 51 pp.



7° Encuentro de Química Inorgánica EQI-2015 Saltillo, Coahuila, México

Concentraciones de carbono negro como forzador del clima de las campañas de medición de PM_{2.5} en las Zonas Metropolitanas de la Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey Salvador Blanco¹, Akira Mizohata² y Becki Jiménez¹

¹Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, Periférico 5000, Insurgentes Cuicuilco, Coyoacán, C.P.04530, D.F. MÉXICO

²Osaka Prefecture University, 1-2 Gakuen-cho, Nakaku, Sakai, Osaka 599-8570, JAPAN

e-mail: salvador.blanco@inecc.gob.mx

Resumen

El carbono negro o carbono elemental, está considerado como el segundo mayor contaminante atmosférico tras el dióxido de carbono (CO₂), responsable del 16% del calentamiento global y también tiene efectos en la salud. México tiene una participación activa en estrategias globales para su reducción. En los periodos de octubre de 2012 a febrero de 2013, se realizaron mediciones en la Ciudad de México, de agosto a octubre de 2014 en Guadalajara y de diciembre de 2014 a marzo de 2015 en Monterrey. Se utilizó equipo Slit Jet Air sampler a un flujo de 30 L/min, colectando muestras simultáneas en membranas de teflón y en filtros de fibra de cuarzo. Para la determinación de carbono orgánico y elemental se utilizó el equipo analizador de carbono orgánico y elemental (DRI, 2001, Atmoslytic Inc.), cuyos resultados se compararon con la medición de carbono negro con el equipo transmisómetro Soot Scan™ modelo OT21 (Magee Sci.). En las campañas de PM_{2.5} realizadas, el promedio mayor de concentración fue el de la Ciudad de México (41 µg/m³), seguido de Monterrey (30 µg/m³) y Guadalajara (16 µg/m³), cuyos porcentajes de carbono gráfico fueron de 14%, 7% y 12% respectivamente, sin embargo con respecto al carbono total la atmósfera más reactiva fue Monterrey (CO/CE=2.3), en tanto las Ciudades de Guadalajara y Ciudad de México son equivalentes con CO/CE= 1.5 y 1.6, respectivamente. De la comparación de los métodos de reflectancia térmica-óptica con el de atenuación de luz, se compararon los resultados obteniendo gran correspondencia mayor al del 94%. Esta forma de medir carbono negro es una buena aproximación no destructiva de la muestra para áreas urbanas a bajo costo.

1. Introducción

Entre los contaminantes climáticos de vida corta (CCVC), están el carbono negro, el metano, el ozono troposférico y los hidrofluorocarbonos. El carbono negro es el componente principal del hollín. Se produce como resultado de la combustión incompleta de los combustibles fósiles y de la biomasa; por la quema residencial de combustibles sólidos, como el carbón, la madera y el estiércol, y en algunas instalaciones industriales, como los hornos ladrilleros tradicionales. Cuando las partículas de carbono negro quedan suspendidas en la atmósfera, contribuyen al calentamiento global mediante la absorción de la radiación solar entrante que vuelve a emitir en forma de calor. Las partículas de carbono negro contribuyen de manera directa con un forzamiento radiativo de 0.9 W/m², siendo la segunda especie química de interés en cambio climático después del CO₂, sus partículas tienen un periodo de vida corto en la atmósfera, medido en horas o semanas y llegan a calentar la atmósfera en un periodo de veinte años hasta 3,200 veces más que el CO₂. También afecta a la formación de nubes y los patrones de pluviosidad. Cuando el carbono negro se deposita en la superficie de la tierra, puede facilitar la fusión del hielo y la nieve, lo que hace que cobre especial importancia en las regiones más frías. El carbono negro es responsable del 16% del calentamiento

global (CCAC, 2014).

Bond et. al. (2004) realizaron estimaciones globales y encontró que las emisiones domésticas son dominantes en los países en desarrollo, mientras que las emisiones del transporte y la industria tienen más importancia en países desarrollados. Los efectos en la salud, están en discusión sin embargo se asocian con problemas respiratorios, bajo peso al nacer, infartos y cáncer pulmonar. La Organización Mundial de la Salud, estima que la contaminación del aire en los hogares y la contaminación por partículas incluido el carbono negro en el medio ambiente, causaron en 2010 más de 3.7 millones de muertes prematuras.

Este contaminante tiene la capacidad de afectar el crecimiento de las plantas de varias maneras: depositándose en sus hojas, lo que produce un aumento de su temperatura; oscureciendo la luz solar que llega a la Tierra, y modificando los patrones de lluvia, lo que puede tener consecuencias de largo alcance para los ecosistemas.

El Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático, reconoce que el carbono negro es un importante agente causante del calentamiento global. Una valoración realizada en 2011, coordinada por la UNEP y la Organización Meteorológica Mundial (OMM), identificó 16 medidas de mitigación de CCVC de aproximadamente ciento treinta controles ya existentes. El estudio concluyó que se implementan a nivel global hasta 2030 con el fin de reducir las emisiones de carbono negro en cerca de 80%. Las medidas están dirigidas a los sectores, doméstico y de transporte que ofrecen el mayor potencial para reducir las emisiones de carbono negro (UNEP and WMO, 2011).

En México se estima que en 2010, se emitieron a la atmósfera 0.0351 millones de toneladas de BC. El sector energía incluye las emisiones provenientes de: petróleo y gas, generación eléctrica y emisiones fugitivas; es el mayor contribuyente, con el 44%. Es seguido por las emisiones residenciales de quema de leña con el 19%, de desechos con el 16%, de transporte con el 10%, del sector agropecuario con el 9% y del sector forestal e industrial con el 1% cada una (ENCC, 2013).

En México existe gran necesidad de generar información sobre las concentraciones de carbono negro de las partículas suspendidas en aire ambiente, que resulta de suma importancia para contar con una línea base para evaluar las estrategias que México adopte para su mitigación.

El presente trabajo tiene el objetivo de presentar resultados recientes de los niveles de concentración ambiental de carbono elemental o carbono negro contenido en la fracción respirable fina $PM_{2.5}$ obtenido de muestras colectadas en las tres principales urbes del país, Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey, así como la comparación de resultados de un método de referencia y un método utilizado basado en la atenuación de luz como conceptualmente se define el carbono negro.

2. Sección experimental

Muestreo de partículas suspendidas

Se utilizó un muestreador de partículas suspendidas Slit-Jet Air Sampler, de diseño japonés que operó a 30 litros por minuto por periodos de 24 horas. Este instrumento cuenta con dos cabezales independientes que fraccionan el ingreso de partículas por su tamaño, en menores o iguales a $2.5 \mu m$ de diámetro y en mayores a $2.5 \mu m$ y menores a $10 \mu m$. En una línea de succión se colocaron filtros de teflón y en la otra, filtros de cuarzo. En este resumen solo se muestran los datos de $PM_{2.5}$.

Los muestreos se llevaron a cabo de octubre de 2012 a febrero de 2013 en las áreas centrales, de la Ciudad de México, de agosto a octubre de 2014 en la Ciudad de Guadalajara y de diciembre de 2014 a marzo de 2015 en Monterrey.

Determinación gravimétrica

Para la cuantificación de la masa, las muestras colectadas en los filtros de teflón, se analizaron mediante gravimetría para determinar la concentración de las partículas suspendidas en aire ambiente. El pesaje de los filtros se realizó en el Laboratorio de Acondicionamiento y Pesaje de Filtros del INECC, empleando una ultra microbalanza analítica (CAHN C-35, con una resolución mínima de 1.0 µg, incertidumbre de ± 0.005 mg, precisión de 1.0 µg y exactitud de 0.0012%) según procedimiento interno para bajo volumen (PT-APF-01), a condiciones controladas de temperatura de 22°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) y humedad relativa de 40% ($\pm 5\%$).

Determinación de carbono negro y carbono elemental

La determinación de carbono negro se realizó en filtros de teflón y de cuarzo que fueron analizados con el equipo transmisor Soot Scan™, Magee modelo OT21 que determina los valores de atenuación de luz transmitida a través del filtro con muestra, que fue expuesto a luz transmitida a la longitud de onda en la región infrarroja a 880nm, mediante el procedimiento interno de análisis establecido en los Laboratorios de INECC PT-CQP-002.

La determinación de carbono elemental con analizador Térmico-óptico DRI, modelo 2001 (Atmoslytic Inc), se llevó a cabo en los filtros de cuarzo, mediante un proceso químico, basado en la oxidación diferencial del carbono orgánico (CO) y del carbono elemental (CE), mediante una rampa de temperaturas, la parte orgánica es volatilizada en las primeras temperaturas (140, 280, 480 y 580 °C) y la parte elemental se volatiliza en las últimas temperaturas (580, 740 y 840°C) de operación del equipo. El análisis de carbono se llevó a cabo mediante procedimiento interno de análisis establecido en los Laboratorios de INECC PT-003.

3. Resultados y discusión

Los niveles de concentración de partículas suspendidas PM_{2.5} promedio fueron de 41 (+/- 12), 16 (+/- 7) y 30 (+/- 13) µg/m³ para la Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey, respectivamente, observándose claramente que la Ciudad de México y Monterrey fueron los más elevados, rebasando las concentraciones de protección de la salud de la población de 45 µg/m³ en 11 ocasiones la Ciudad de México y 4 veces Monterrey, establecidas en la NOM-025-SSA1-2014.

El material de carbono total con respecto a la concentración de PM_{2.5}, representó en promedio el 44%, el 38% y el 31% para las Ciudades de México, Guadalajara y Monterrey en este orden, cuya fracción de carbono elemental, también con relación a la concentración de partículas fue de 14%, 12% y 7%, respectivamente. Las concentraciones de carbono elemental promedio fueron de 5.3 (+/- 1.6) µg/m³ para el DF, 1.9 (+/- 0.7) µg/m³ para Guadalajara y 2.0 (+/- 0.8) µg/m³ en Monterrey.

El cociente de Carbono Orgánico / Carbono Elemental proporciona un indicio sobre la reactividad de la atmósfera siendo este cuantificado para la Ciudad de México de 1.61, para Guadalajara de 1.46 y para Monterrey de 2.32, dicho índice refleja que las emisiones son de características urbanas con contribución vehicular, sin embargo en Monterrey se nota la contribución mixta de emisiones industriales de la localidad (Pandis, 1994). Cuando se compara a las concentraciones de carbono elemental con dicho cociente, se puede observar mejor las similitudes y diferencias que comparten las atmósferas de las localidades bajo estudio basadas en las emisiones características de cada Ciudad (Figura 1).

En la Ciudad de México, se presentaron resultados inherentes a las emisiones de la quema de diésel a concentraciones más allá de los $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de carbono elemental y a concentraciones menores por la acción combinada de quema de gasolina y diésel. En Guadalajara se observaron niveles de concentración entre 1 y $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de carbono elemental de la quema de diésel y gasolina en tanto que para Monterrey entre 1 y $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ derivan de la quema de combustibles pesados y por la actividad de automotores (Figura 1).

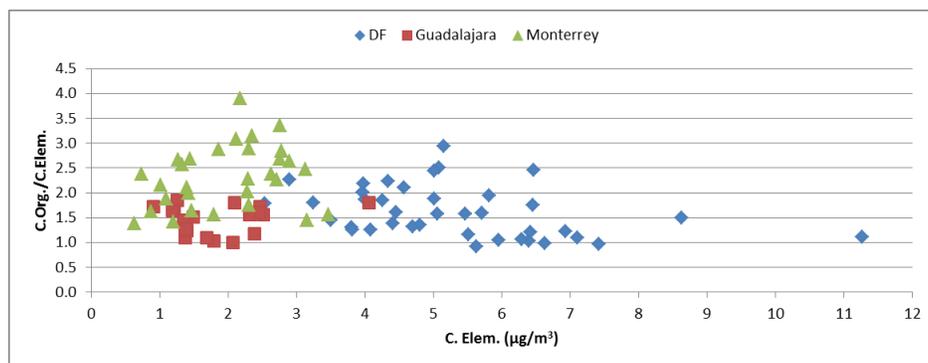


Figura 1. Indicador de reactividad atmosférica del Centro de las Ciudades de México, Guadalajara y Monterrey

Del análisis de correlación del carbono elemental con la concentración de $\text{PM}_{2.5}$, carbono orgánico, elementos ligeros del suelo, metales pesados y aniones y cationes, se observó para las tres ciudades que la correlación fue significativa para la concentración de $\text{PM}_{2.5}$, carbono orgánico y metales pesados de origen industrial como Br y Pb. En Guadalajara y Monterrey, se correlacionó con los elementos del suelo Al, Ti, Ca y Fe. Es importante señalar que para las tres localidades el potasio elemental y en forma de catión, se correlacionaron con el carbono negro, atribuible a la quema de biomasa y carbón vegetal.

Es claro que el indicador de carbono negro asociado con otros indicadores nos aporta información valiosa tanto de la formación y transformación de las partículas suspendidas en el ambiente tanto de su origen y fuentes potenciales de su emisión, así como de su periodo de residencia en el ambiente.

Sin embargo realizar análisis de carbono por técnicas químicas de termorreflectancia óptica y otras, requiere de laboratorios equipados y de personal técnico altamente especializado. Por ello en el presente estudio se realizaron a las muestras análisis simultáneos de dos matrices de colección, en cuarzo y en teflón, la cuantificación por atenuación de luz infrarroja a 880 nm de longitud de onda, con correspondencia significativa en la medición de la concentración para carbono elemental de muestras de Guadalajara y Monterrey. La cuantificación de carbono negro por Sootscan con respecto al método de referencia TOR fue efectiva en las matrices de colección tanto para cuarzo como para teflón (Figura 2).

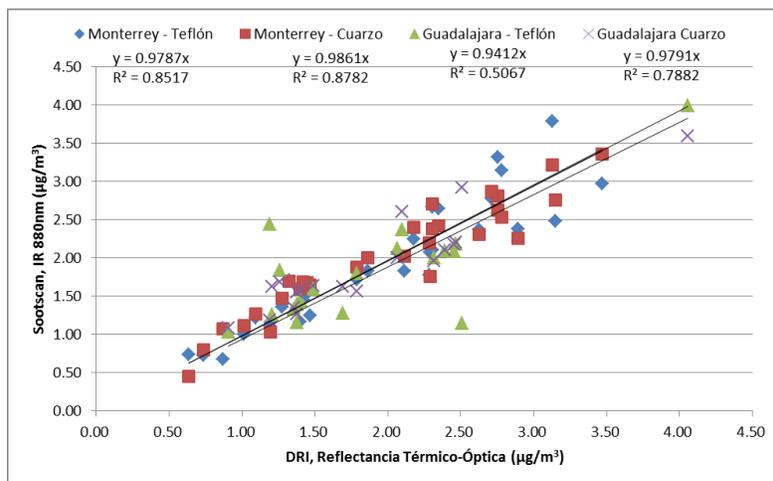


Figura 2. Comparación de carbono elemental y carbono negro entre las metodologías de análisis de TOR y Sootscan en las matrices de colección de teflón y cuarzo en muestras de Guadalajara y Monterrey

4. Conclusiones

La quema de combustibles fósiles es la principal fuente de las emisiones de carbono negro en las tres ciudades, sin embargo las emisiones de este contaminante guardan la misma proporción en Guadalajara y Ciudad de México aunque el parque vehicular en esta última es mucho mayor. En Monterrey, además de la combustión de automotores, otra fuente es la industria, sin embargo parece que aporta más carbono orgánico que carbono negro, además de que existe la quema de biomasa como contribuyente adicional.

Se presenta una metodología de análisis de carbono alterna para el análisis de carbono negro por atenuación de luz, sin embargo es deseable determinar y confirmar con mayor profundidad el coeficiente de absorción de masa para cada localidad.

Este estudio aporta información sobre las concentraciones de carbono negro de las partículas suspendidas en aire ambiente, que resulta de suma importancia para dar inicio en el sentido de establecer una línea base para evaluar las estrategias que México adopte para la mitigación de carbono negro.

5. Agradecimientos

Este estudio forma parte del “Proyecto de cooperación científica sobre mecanismos de formación de ozono, compuestos orgánicos volátiles y PM_{2.5} y escenarios de medidas de control” por lo que se agradece al Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, a la Universidad de Ehime de Japón, a la Agencia de Cooperación Internacional y a la Agencia de Ciencia y Tecnología por el financiamiento de este proyecto. Así mismo se agradece a la Secretaría de Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal, Secretaría de Medio Ambiente y Desarrollo Territorial del Gobierno del Estado de Jalisco y a la Secretaría de Desarrollo Sustentable del Gobierno del Estado de Nuevo León por su amable participación.

Un especial reconocimiento al Ing. Gabriel Aguilar y al LF. J. Heriberto Vélez Garza por su valiosa participación en los muestreos y a la Ing. Ivone Yareni Bernal por su apoyo en los análisis con Sootscan.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

6. Referencias

Bond T.C., Streets D.G., Yarber K.F., Nelson S.M., Woo J., and Klimont Z. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *Journal of Geophysical Research*, **2004**, *109*, D14203, doi:10.1029/2003JD003697.

Climate and Clean Air Coalition to reduce short lived climate pollutants (CCAC), **2014**. *Annual Report*, París, Francia.

ENCC, **2013**. *Estrategia Nacional de Cambio Climático. Visión 10-20-40*. Gobierno de la República. México.

United Nations Environmental Programme and World Meteorology Organization (UNEP and WMO). **2011**. *Integrated assessment of black carbon and tropospheric ozone. Summary for decision makers*. Washington D.C. USA.

Desecantes moleculares obtenidas a partir de la ceniza obtenida como producto de combustión del carbón mineral

Roque-Rangel, Diego; Gamero-Vega Karen, Orozco-Núñez, Sylvia; Meléndez Rodríguez Hugo; Gamero-Melo, Prócoro*

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México. Tel: +52 (844) 438-9600
e-mail: pgamero@cinvestav.mx;

Resumen

Se estudió la activación básica de la CV realizada de acuerdo con el arreglo ortogonal Taguchi $L_9(3)^4$ a condiciones hidrotérmicas utilizando microondas como fuente de energía. Los factores variables y los niveles de experimentación involucrados fueron tipo (Li, Na, K) y concentración del hidróxido metálico (55.8, 74.4, 93.0 meq/g), la temperatura (125, 150, 175 °C) y el tiempo de lixiviación hidrotérmica (4, 8, 16 h). De los resultados de la caracterización química y mineralógica de la CV se pudo concluir que la composición es muy parecida a la de muestras tomadas en fechas anteriores. La homogeneidad de la CV, la convierte en una buena alternativa para ser utilizada como materia prima de algún proceso productivo. Del estudio de activación básica de la CV se concluyó que las condiciones óptimas para la amorfización de la CV implican el tratamiento hidrotérmico de 3.6 g de CV con 74.43 meq de KOH disueltos en 21 mL de agua, a una temperatura de 125 °C durante 4h. A estas condiciones se tuvo el 93.1 % de rendimiento de material amorfo con respecto a la CV. Con esta información como antecedente y utilizando reactivos grado industrial para hacer los ajustes necesarios en la composición química de la mezcla reactante, se llevó a cabo la síntesis a nivel piloto de la zeolita W en un solo paso. La zeolita W resultante fue utilizada en la formulación de un adsorbente que tiene una capacidad de adsorción de agua mayor que la que tienen las mallas moleculares comerciales utilizadas industrialmente para el secado de gas natural húmedo dulce.

1. Introducción

En Coahuila, México se producen cerca de 2 millón ton/año de ceniza volante (CV), material que se confina en campo abierto, poniendo en riesgo los ecosistemas circundantes. Por su composición química, la CV generada por la Carboeléctrica “José López Portillo” ubicada en Nava, Coahuila; puede ser una fuente de materia prima de bajo costo para la obtención de alúmina, sílice y zeolitas, especies activas utilizadas en la formulación de productos de alto valor comercial como adsorbentes, intercambiadores iónicos y catalizadores, entre otros [1]. Las zeolitas son intercambiadores iónicos y adsorbentes altamente hidrofílicos debido a la abundancia de cationes extra-estructura que le confieren alta polaridad a su superficie. Las zeolitas, particularmente las de alto contenido de aluminio, tienen alta afinidad por el agua a bajas presiones. La superficie de las zeolitas interactúa fuertemente con las moléculas de agua de manera tal que muchas veces se requieren temperaturas altas (>200 °C) para desorberlas [2]. No obstante que la zeolitización de la CV ha sido reportada en la literatura científica [3], no se ha reportado un estudio detallado del efecto de las variables involucradas en el proceso de amorfización de la CV, proceso implicado en la formación de las especies precursoras de las zeolitas. Hasta donde es de nuestro conocimiento no se ha reportado la síntesis a nivel de planta piloto de la zeolita W a partir de ceniza volante y reactivos grado industrial. Tampoco se

ha reportado la aplicación de esta zeolita en la formulación de adsorbentes de agua. Son precisamente estos huecos en el conocimiento lo que motivó el desarrollo del estudio que aquí se presenta.

2. Sección experimental

Se recuperó un lote de 200 kg de ceniza volante de la carboeléctrica “José López Portillo” ubicada en el municipio de Nava en Coahuila, México. Mediante el método de cuarteo descrito en la Norma Mexicana NMX-AA-015-1985 [4], se obtuvo una muestra representativa de CV de 4 Kg. Se eliminaron las partículas retenidas en la malla 150. La fracción de tamaño de partícula menor de 150 μm se secó a 120 °C durante 3h para eliminar la humedad; esta muestra además de utilizarse para la caracterización física y química de la CV, se utilizó como materia prima para llevar a cabo los experimentos de amorfización. La CV seca almacenó en una bolsa de polietileno, dentro de un contenedor de polipropileno, en un lugar fresco y libre de humedad.

2.1 Activación hidrotérmica de la ceniza volante

La amorfización de la CV consiste en destruir las estructuras cristalinas que la conforman, induciendo la formación de una fase amorfa susceptible de ser transformada en nuevos materiales. La transformación se llevó a cabo mediante el método hidrotérmico que consiste en poner en contacto la CV con soluciones de un hidróxido metálico de diferente naturaleza y concentración. La mezcla resultante se calentó a diferentes condiciones de tiempo, temperatura y presión. Los factores y niveles de experimentación evaluados en la amorfización hidrotérmica fueron: MOH donde M= Li, Na y K; concentración de MOH (0.0558, 0.07443 y 0.09304 eq); temperatura (125, 150 y 175 °C) y tiempo de reacción (4, 8 y 16h). En la **Tabla 1** se muestran las condiciones a las que se corrieron los nueve experimentos indicados por la matriz correspondiente al arreglo ortogonal $L_9(3)^4$ propuesta por Taguchi.

2.2 Zeolitización de la ceniza volante a nivel de planta piloto

Manteniendo una relación en peso KOH/CV de 0.33 y relaciones molares SiO_2/KOH , $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1.64, 17.08 y 3.90, respectivamente se sintetizó la zeolita W primero en un reactor Parr™ de acero inoxidable de 1L de volumen en el que se utilizó el 57 % de su capacidad. Este experimento fue realizado utilizando KOH grado reactivo, agua desmineralizada, una temperatura de 175 °C, un tiempo de cristalización de 16h y el sistema de reacción fue agitado a 500 rpm. El producto obtenido fue rotulado como ZW-AMR. Con la finalidad de escalar a nivel de planta piloto el procedimiento de síntesis de la zeolita W se utilizó un reactor Parr™ de 5 galones agitado a 250 rpm. En la búsqueda de aprovechar al máximo el reactor, se hicieron experimentos utilizando desde el 57 hasta el 80 % de la capacidad del reactor. En este caso, a una solución de 1.4 Kg de hidróxido de potasio grado industrial en 12.64 L de agua de la que se usa para consumo humano colocada en el reactor se le adicionaron 4.21 Kg de ceniza volante previamente secada a 110 °C, 12h. La mezcla resultante se sometió a un tratamiento hidrotérmico a 175 °C durante 16h, con agitación de 250 rpm. El producto fue recuperado, filtrado y lavado con 3L de agua por cada Kg de zeolita. El agua utilizada es la que normalmente se utiliza para consumo humano. El producto obtenido fue secado en charolas a 110 °C durante 16 h. Se obtuvieron 5.26 Kg de un polvo gris muy fino que se etiquetó como PCV1.

2.3 Preparación de un adsorbente de humedad formulado con zeolita W

Para obtener un prototipo en forma de extruidos y con características físicas similares a las que presentan los adsorbentes comerciales, se mezcló homogéneamente 20g de la zeolita W piloto con 8g de caolín previamente secados en una estufa a 110 °C por 2h. La mezcla de sólidos resultante fue adicionada a una suspensión en agua de alúmina (12g) y agua suficiente para formar una pasta extrudable. El amasado se hizo utilizando un agitador mecánico a 500 rpm durante 50 min. Después de este tiempo se tiene un material con una consistencia tal que si se intentan juntar dos esferas del mismo, éstas no se pegan. La pasta final colocada en una bolsa es impactada sobre una superficie firme durante 2 min para eliminar el aire incorporado a la masa. Para facilitar la extrusión, se lubrican las paredes del émbolo del extrusor con una mínima cantidad de aceite mineral y se coloca la pasta en el sistema de extrusión. El extrusor se coloca en la prensa, se nivela y se va aplicando fuerza, no mayor a 5 toneladas, suficiente para extruir a una velocidad tal que sea posible recuperar sin problemas el alambre formado. El material extrudido seca durante 2h a 110 °C y se calcina a 520 °C durante 2h. Los extruidos resultantes se dividen para tener un tamaño aproximado de 0.5 cm de largo. Se obtienen 40g de material extruido, mismo que se empaca en una bolsa de polietileno y ésta a su vez en un recipiente que permita su conservación.

2.4 Saturación y cuantificación del agua que interactúa con la superficie del adsorbente.

Para determinar la capacidad de adsorción (CA) se colocaron, en un matraz Erlenmeyer seco, 10g del adsorbente previamente secado a 120°C, 2h. Con ayuda de una bureta se le agregó agua desionizada gota a gota. En cada adición se agita el matraz para asegurarse de que el agua que cae se distribuya de manera homogénea en el material. Se suspende la adición de agua cuando empieza la formación de agua residual sobre la superficie del matraz. Se reporta la capacidad de adsorción en mL de agua/g de adsorbente.

3 Resultados y discusión

3.1 Propiedades fisicoquímicas de la Ceniza Volante

La ceniza volante fue analizada mediante DRX para obtener su composición mineralógica. Se pudieron identificar 3 fases cristalinas: mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), cuarzo (SiO_2) y calcita (CaCO_3); y una cuarta fase que se observó como un halo en el intervalo de 2θ de 5 a 40 °, la fase amorfa. Las proporciones en las que se encuentran cada una de estas fases, según el cálculo del área bajo la curva, son de 2.56 % de cuarzo, 4.42 % de mullita y 0.39 % de calcita, obteniendo por diferencia 92.63 % de la fase amorfa. Teniendo estas proporciones como base, se estudió el efecto de cada uno de los procesos sobre la formación de la fase amorfa.

3.2 Estudio de activación alcalina de la CV por el método hidrotérmico

Los experimentos realizados de acuerdo con el ortogonal $L_9(3)^4$ para activar la CV y los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 1**. Se incluye las fases cristalinas detectadas y la proporción de la fase amorfa calculada. Para calcular esta última se integró el área bajo la curva del difractograma, se calcularon las fases cristalinas y por diferencia se estimó la fase amorfa. Se observa la presencia de especies zeolíticas, lo que quiere decir que a las condiciones de estudio es posible zeolitizar en un solo paso la CV.

Tabla 1. Condiciones experimentales para la amorfización de la ceniza volante mediante el método hidrotérmico

Exp	MOH ¹	MOH ¹ (eq/g)	MOH/CV relación	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Fases cristalinas	% de fases cristalinas
CV	-	-	-	-	-	Q,M,C	92.63
2-AH1	NaOH	0.0558	0.6201	125	4	Q,M,C	92.84
2-AH2	NaOH	0.0744	0.8268	150	8	M,F	88.69
2-AH3	NaOH	0.0930	1.0334	175	16	A,Z,P	88.27
2-AH4	KOH	0.0558	0.8700	150	16	M,E,P	89.95
2-AH5	KOH	0.0744	1.1600	175	4	Q,M	94.78
2-AH6	KOH	0.0930	1.4500	125	8	Q,M,C	90.33
2-AH7	LiOH	0.0558	0.6507	175	8	Q,M,W	89.84
2-AH8	LiOH	0.0744	0.8676	125	16	Q,L	93.69
2-AH9	LiOH	0.0930	1.0845	150	4	Q,M,L	89.95

[M=mullita, Q=cuarzo, C=calcita, A=Analcima ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})$), F=filipsita ($\text{Na}_{0.1}(\text{NH}_4)1.01(\text{Si}_4\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_{2.37}$), P=zeolita P ($\text{Na}_{3.5}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{12.4}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{10.6}$), Z=zeolita Z-K14 ($\text{Na}_{3.6}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{8.4}\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})$), L=Carbonato de Litio ($\text{Li}_2(\text{CO}_3)$)], E=Merlinoita ($\text{Na}_{0.68}\text{K}_{4.48}\text{Ca}_{1.92}\text{Ba}_{0.32}\text{Al}_{9.28}\text{Si}_{22.7}\text{O}_{64}(\text{H}_2\text{O})_{19.4}$), W=Zeolita ABW ($\text{Li}_{0.91}(\text{Al}_{0.91}\text{Si}_{1.09}\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0.98}$).

Tomando como parámetro de respuesta el porcentaje de fase amorfa se realizó el análisis estadístico para conocer el efecto de cada uno de los parámetros variables sobre la amorfización de la CV. La conclusión de este análisis fue que las condiciones óptimas para la activación de la CV implican el tratamiento hidrotérmico de 3.6 g de CV con 74.43 meq de KOH disueltos en 21 mL de agua, a una temperatura de 125 °C durante 4h. En la corrida confirmatoria se tuvo el 93.1 % de rendimiento de material amorfo con respecto a la CV. De acuerdo con el estudio morfológico realizado por microscopia electrónica de barrido (MEB) del producto obtenido a estas condiciones son aglomerados irregulares de un material amorfo.

3.3 Zeolitización en un solo paso de la CV a nivel piloto

De los resultados de DRX obtenidos se puede observar que la zeolita W preparada utilizando el 57% del volumen de un reactor de 1000 mL, 350 rpm de agitación, KOH grado reactivo y agua desmineralizada; presenta señales más intensas del patrón de difracción de rayos X que las que presenta la zeolita PCV1 preparada con KOH grado industrial, agua de consumo humano, utilizando el 57 % del reactor piloto de 5 galones y 250 rpm. Este último lote de zeolita presenta una ligeramente mayor intensidad que la zeolita PCV2 preparada a las mismas condiciones, pero incrementando el volumen ocupado del reactor a 80% de su capacidad. El patrón de difracción de rayos X de los tres lotes de zeolita W aquí comentadas se muestra en la **Figura 2a**.

3.4 Caracterización comparativa del adsorbente experimentales

Como referencias externas de adsorbentes comerciales se utilizaron; una malla molecular comercial que se aplicó en el año 2011 (REF 1) y otra utilizada en el año 2014 (REF 2) para el secado de gas natural en varios de los complejos procesadores de Pemex Gas y Petroquímica Básica, en México. En la **Tabla 2**

se muestra la composición química de la CV, las zeolitas A y W, y los adsorbentes experimentales formulados con estas zeolitas, ZAC y ZWP respectivamente. La CV utilizada como materia prima tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.7 que resulta mayor que la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita A comercial analizada (2.4) que típicamente es utilizada como especie activa en la formulación de mallas moleculares para el secado de hidrocarburos. La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la CV es más parecida a la de la zeolita W (4.2). Es un argumento más que hace posible sintetizar esta zeolita W en un solo paso y sin la necesidad de ajustar la composición química de la mezcla de partida.

Tabla 2. Composición química de adsorbentes de referencia y experimentales, % peso

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	MgO	SO ₃	Na ₂ O	ZrO ₂	P ₂ O ₅	LOI
CV	54.51	25.19	7.013	4.191	1.613	1.27	0.794	0.58	0.357	0.063	-	4.63
Zeolita A	39.03	27.61	0.02	0.04	0.00	-	0.02	0.00	13.04	-	-	22.00
Zeolita W	41.62	16.89	5.02	2.90	16.67	0.85	0.45	0.07	0.21	0.05	-	15.13
REF 1	40.48	25.06	1.65	1.27	0.62	0.24	2.36	0.35	13.11	-	-	14.47
REF 2	48.76	25.32	1.684	1.64	0.776	0.21	1.81	0.34	6.80	0.01	1.2	11.43
ZAC	33.64	47.20	0.18	0.22	0.609	0.26	-	1.59	4.64	0.02	0.52	11.06
ZWP	35.86	34.29	3.73	1.38	13.34	0.82	0.23	1.28	0.12	0.03	0.42	8.41

La adsorción de moléculas de agua en los sitios activos del adsorbente es función del número y distribución de ellos. A cada átomo de aluminio de la estructura zeolítica está asociada una carga negativa que puede interactuar formando “puentes de hidrógeno” con el agua. Así es que entre mayor sea el contenido de aluminio en una zeolita mayor será la afinidad tendrá con las moléculas de agua.

Para aplicar las zeolitas A y W, que en este estudio fueron producidas en forma de polvo, en el proceso de secado de algún efluente se extruyó una mezcla de zeolita con caolín, usado para dispersar la zeolita, y alúmina que además de cumplir la función de promotor de resistencia mecánica funge también como adsorbente de agua. Las propiedades físicas de los prototipos resultantes se muestran en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Propiedades físicas de adsorbentes de referencia y experimentales

	Densidad compacta, gmL ⁻¹	Resistencia a la fractura, lbf/mm	Adsorción de agua, mLg ⁻¹	Área específica, m ² g ⁻¹	Volumen de Poro, cc/g	Tamaño de poro, Å
REF 1	0.78	2.9	0.38	25.85	0.0961	148.70
REF 2	0.75	2.8	0.39	30.33	0.123	162.2
ZAC	0.68	1.9	0.48	87.13	0.2782	127.7
ZWP	0.58	0.7	0.56	79.87	0.1627	81.50

Por el mayor contenido de aluminio que presenta la zeolita A con respecto a la zeolita W, es de esperarse que el prototipo ZAC tenga mayor capacidad de adsorción de agua que el prototipo ZWP. La mayor absorción de agua que presenta el prototipo ZWP está relacionado con una mayor porosidad que este último

presenta y que se refleja en su menor densidad, menor volumen y tamaño de poro. ZAC y ZWP son más efectivos que las referencias REF 1 y 2. Para corroborar esto, ambos adsorbente experimentales ZAC y ZWP, y la referencia REF2 saturados de agua, fueron analizados por termogravimetría. Los resultados de la pérdida de peso con respecto a la temperatura se muestran en la **Figura 2b**.

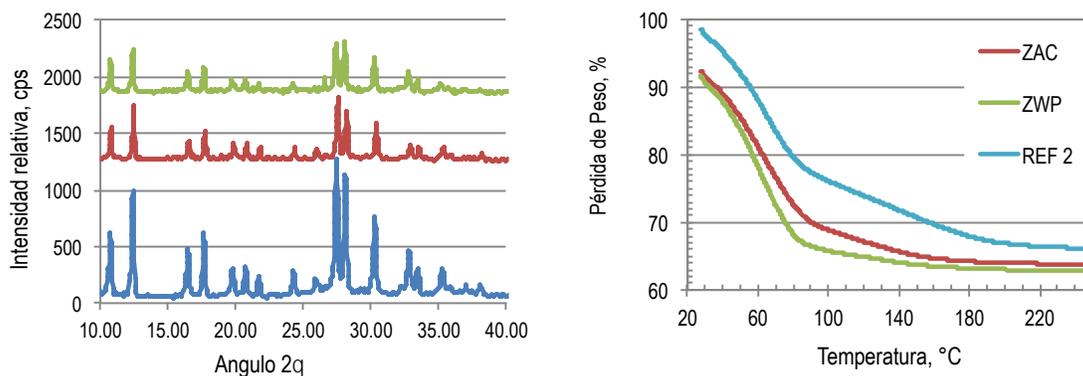


Figura 2a. Difractogramas de la zeolita W. **Figura 2b.** Desorción de agua en función de la temperatura

A temperaturas menores de 150 °C es clara la diferencia de pérdida de agua que existe entre ambos adsorbentes. Esta diferencia, confirma que la capacidad de adsorción que presentan estos adsorbentes está dada en el siguiente orden: ZWP > ZAC > REF2.

4. Conclusiones

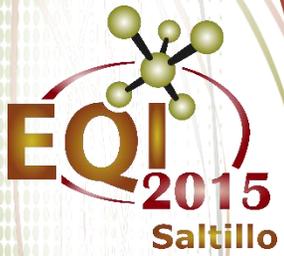
Por su composición química, se puede afirmar que la ceniza volante aquí estudiada es una buena materia prima para obtener la zeolita W que por su baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta propiedades hidrofílicas tales que la hace potencialmente útil en la formulación de adsorbentes comparables con las mallas moleculares de uso industrial en el secado de hidrocarburos. Se esperaría que el adsorbente formulado con zeolita W sea de bajo costo por el hecho de que: (a) la CV es un subproducto industrial finamente dividido, muy abundante y sin aplicación comercial alguna; (b) la síntesis de la zeolita W es en un solo paso y solo requiere agua potable e KOH grado industrial; (c) El proceso de zeolitización emplea microondas y en consecuencia se utiliza sólo la energía necesaria para el proceso de recristalización.

5. Reconocimientos

Este estudio fue realizado en el marco del proyecto 144453 “Mejora Tecnológica de material adsorbente para deshidratación de gas húmedo dulce en plantas criogénicas” financiado por el Fondo Sectorial SENER-CONACyT-HIDROCARBUROS.

6. Referencias

- [1] Gamero Melo P, Medina Ramírez A, Vargas Gutiérrez G, Almanza robles J.M. Método hidrotérmico para la síntesis directa de zeolitas a partir de ceniza volante. Patente Mexicana No. 327975 (2014).
- [2] Eng-Poh Ng, Svetlana Mintova, Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity, *Microporous and Mesoporous Materials* 114 (2008) 1–26.
- [3] A. Medina, P. Gamero, M. Almanza, A. Vargas, A. Montoya, G. Vargas, M. Izquierdo, *Journal of Hazardous Materials* 181, (2010) 91–104.
- [4] NMX-AA-015 (1985). Residuos sólidos municipales. Muestreo. Método de Cuarteo.



EXTENSOS DE NANOTECNOLOGÍA

Síntesis y caracterización de nanopartículas de Ag-Cu a partir de soluciones sintéticas cianuradas mediante la técnica de sol-gel/electrólisis

Cruz Lumbreras, Ckristian Luis Fernando¹; Soria Aguilar, Ma. de Jesús¹; García Cerda, Luis Alfonso²; Carrillo Pedroza Francisco Raúl¹; González Zamarripa, Guadalupe¹

¹ Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Carr. 57 Km. 4.5, Monclova, Coahuila, México. C. P. 25710

² Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna # 140, Saltillo, Coahuila, México. C.P. 25294

e-mail: ma.soria@uadec.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo se estudió la obtención de nanopartículas de Ag-Cu mediante la combinación de dos técnicas: un proceso de electrolisis y el método Sol-Gel. Se prepararon dos soluciones: la primera a partir de PVP y ácido cítrico disueltos en agua con una relación molar 4:1. Esta solución se empleó para obtener una solución con el primer precursor metálico mediante electrolisis con electrodos de cobre. La segunda solución se obtuvo preparando una solución sintética de cianuro de plata. Ambas soluciones se mezclaron y calentaron hasta su evaporación. El gel formado se seco en una estufa por 24 horas a 80 °C. La muestra seca se trató térmicamente en un horno mufla a 400 °C por 15 minutos, para posteriormente ser caracterizada por las técnicas de difracción de rayo X y microscopía electrónica de barrido. Los resultados muestran que hay formación de de Ag y CuO a un tamaño promedio de partícula de 54 nm. También se aprecia la formación de un compuesto bimetálico tipo $Ag_{1.2}CuO_{0.8}$.

1. Introducción

Las nanopartículas son agregados de entre unos pocos y muchos millones de átomos o moléculas. Estos pueden estar formados de átomos o moléculas iguales, o por dos o más especies diferentes, se pueden estudiar en diferentes medios, tales como en fase vapor, suspensiones coloidales, o aisladas en diferentes matrices o en superficies [1,2]. El interés en nanopartículas surge, en parte, porque constituyen un nuevo tipo de material que puede tener propiedades distintas de las de átomos y moléculas individuales o material en bulto. Una razón importante de este interés es la evolución de sus propiedades dependiente del tamaño y su estructura [2]. De hecho, tanto la forma geométrica y la estabilidad energética de los grupos puede cambiar drásticamente con el tamaño. Desde el punto de vista de aplicaciones, hay un continuo interés en este tipo de materiales debido a sus aplicaciones potenciales en campos como la catálisis y nanoelectrónica [2].

Por otra parte, la gama de propiedades de sistemas metálicos pueden ampliarse si se mezclan con otros elementos para generar compuestos intermetálicos y/o aleaciones. En muchos casos, hay una mejora en las propiedades específicas de la aleación debido a los efectos sinérgicos y la rica diversidad de composiciones, estructuras y propiedades de las aleaciones metálicas, lo cual da lugar a su aplicación en electrónica, ingeniería y catálisis.

Diferentes métodos han sido utilizados para preparar nanopartículas de Ni/NiO y Cu/Ag, entre los cuales se incluyen reducción térmica [3], molienda [4], reducción coloidal [5] y dendrímeros [6], entre otros. El método de Pechini [7] es una técnica por vía húmeda que tiene varias ventajas sobre otros métodos

(mecánico o químico). Este proceso es simple, de bajo costo y muy versátil lo que permite obtener materiales con excelente homogeneidad, control composicional a bajas temperaturas de procesamiento (entre 300 y 600°C). La idea general de este método es la distribución homogénea de cationes metálicos en una resina precursora polimérica, la cual inhibe su segregación y precipitación dentro del sistema. La posterior calcinación de este precursor resulta en la obtención de nanopartículas homogéneas a baja temperatura.

2. Sección experimental

El procedimiento experimental empleado para la realización de las pruebas efectuadas fue mediante un proceso electrolítico y por la técnica sol-gel. En general, el procedimiento consiste en disolver en primera instancia polivinilpirrolidona (PVP) en 100 ml de agua purificada, y luego se añade el ácido cítrico (AC) hasta obtener una mezcla homogénea. La solución de cobre se obtiene mediante electrólisis empleando un ánodo de cobre dentro de la solución descrita de PVP y AC. Una vez terminado el proceso electrolítico, la solución se calienta la solución a 60°C. Por otro lado, en un recipiente por separado, se disuelve hidróxido de sodio (NaOH) en 60 ml de agua purificada, cuidando que el pH sea mayor de 10. A esta solución se añade primero el cianuro de sodio (NaCN) y posteriormente, el nitrato de plata (AgNO_3) y la solución es calentada a 60°C. Finalmente, se mezclan las dos soluciones en una sola, la cual es calentada hasta evaporar el exceso de agua y favorecer la formación del gel. El gel obtenido es secado a 80 °C por un tiempo de 24 horas dentro de una estufa de secado. Posteriormente, los productos obtenidos son tratados térmicamente a 400 °C por un tiempo de 15 minutos en una mufla, para finalmente ser caracterizados por Difracción de Rayos X en un equipo Siemens D5000 en un rango de 20 a 55° en escala 2θ (0.02°/s, 25 mA y 35 kV), y observados por SEM en un equipo Hitachi S-5500 (10.2 a 10.5 A y 20 KV).

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas en este estudio empleando electrodos de Cu. La Figura 1(a) muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido de la muestra A sintetizada por el procedimiento original, la Figura 1(b) muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido de la muestra B sintetizada empleando el método modificado, el cual consiste en mezclar las dos soluciones utilizando una bureta. Para el caso de la muestra B la solución de la electrólisis de vacío en una bureta y se añadió a la solución cianurada hasta apreciar un cambio de color y registrar los mililitros añadidos. Al realizar esta prueba se añadieron los 100 ml de la solución de la electrólisis a los 60 ml de la solución cianurada y al finalizar la mezcla de ambas soluciones quedo transparente, posteriormente se realizó el proceso de sol-gel y los pasos siguientes mencionados anteriormente.

La Figura 4(c) muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido de la muestra C, la cual se efectuó de la misma manera que para la muestra B, solamente que en este caso la solución cianurada fue la que se vació en una bureta y se añadió a la solución de la electrólisis y en este caso solamente se añadieron 10 mililitros de la solución cianurada a los 100 ml de la solución de la electrólisis y la solución resultante quedo de un color celeste. Es importante establecer que en la primera muestra se logró identificar picos asociados a la formación de Ag y CuO, principalmente, los cuales, de acuerdo al análisis realizado con ayuda del software Diffract X, tienen un tamaño promedio de partícula de 54 nm. En la segunda muestra, sintetizada empleando un método modificado, además de las especies encontradas en la primera muestra, se alcanza a apreciar la formación de picos asociados al CuO, así como al compuesto $\text{Ag}_{1.2}\text{CuO}_{0.8}\text{S}$, lo cual pudiera permitir establecer, que la ruta de síntesis desarrollada en este trabajo, facilita la formación de compuestos bimetálicos durante el proceso.

Por otro lado, así como en el caso anterior, el software Diffract X, permite establecer un tamaño promedio de partícula de 54 nm. Y en la tercera muestra se aprecia solamente la formación de Ag Y Cu sin la formación de óxidos. Por otro lado, así como en el caso anterior, el software Diffract X, permite establecer un tamaño promedio de partícula de 54 nm.

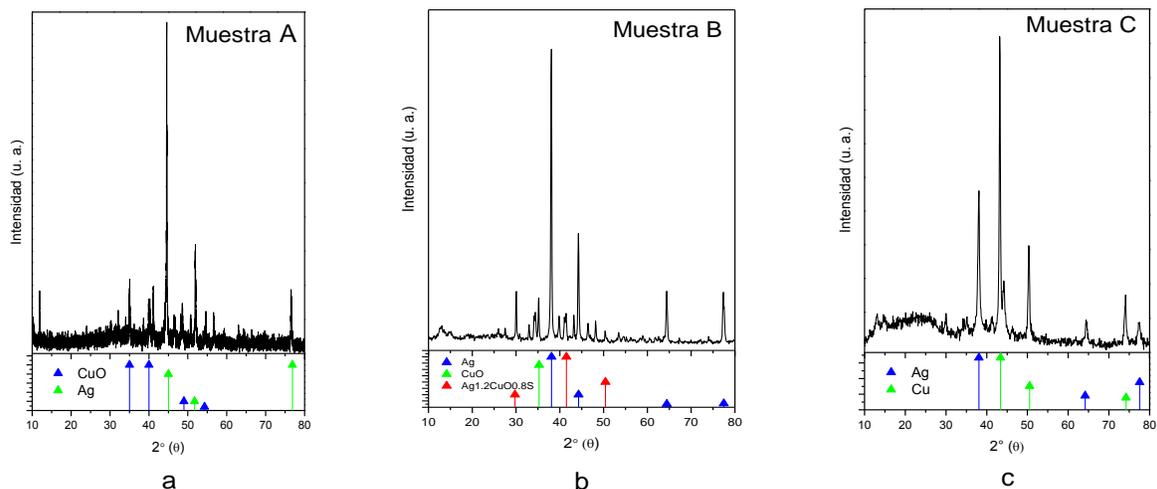


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de muestras sintetizadas a partir de AgNO_3 y electrodos de Cu.

La Figura 2 (recuadro) muestra la micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido y el análisis EDS correspondiente a las partículas encontradas en esta muestra sintetizada. Como se puede observar en la figura, se aprecia un aglomerado de partículas pequeñas, principalmente de tamaños nanométricos. El EDS presentado en la figura permite establecer, que estas partículas están compuestas principalmente de Ag y Cu, donde este último muy posiblemente aparezca en forma de óxido, tal como lo indican los difractogramas.

En la Figura 3 se muestra un mapeo de análisis químico cualitativo de las partículas mostradas en la Figura 2. Como se puede observar en esta figura, es posible apreciar la formación de partículas de Ag, Cu y probablemente partículas de CuO , así como posiblemente partículas bimetalicas.

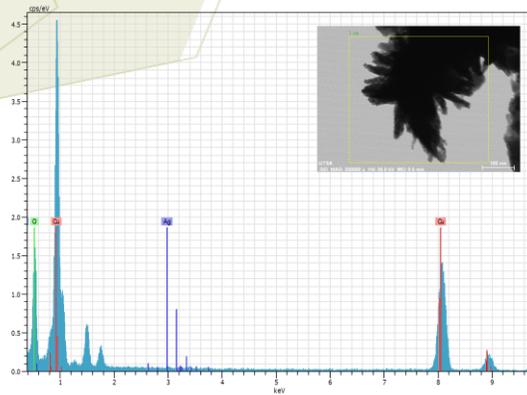


Figura 2. Análisis por microscopía electrónica de barrido (5a) y EDS (5b) de la muestra sintetizada por electrólisis y sol-gel.

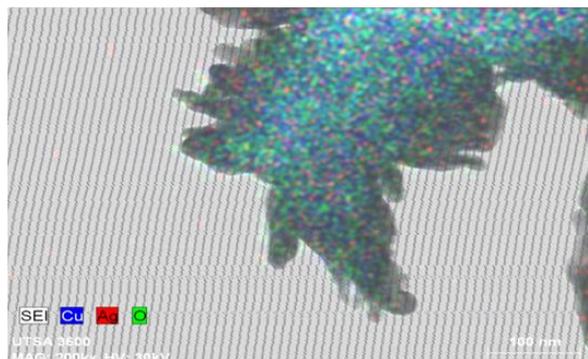


Figura 3. Mapeo químico cualitativo por EDS.

La Figura 4 muestra imágenes obtenidas por EDS para cada uno de los elementos analizados en la Figura 3. Como se puede observar en esta figura, tanto la plata como el cobre (y el oxígeno) se encuentran en la misma posición o zona, lo cual indica que los metales (y su óxido en el caso del cobre) se encuentran muy homogéneos en las partículas. Se observa que la cantidad de Cu presente es mayor que la de plata, sin embargo, la cantidad de oxígeno detectada, es mayor que la cantidad de ambos elementos cuantificados, relacionado con la formación de los óxidos de cobre identificados en los difractogramas.

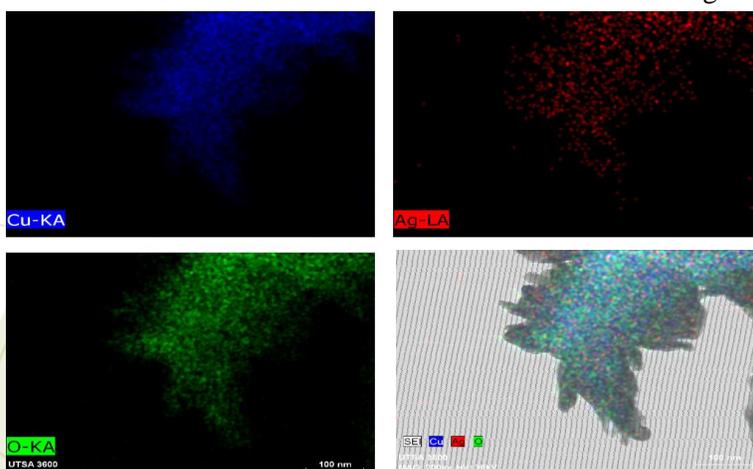


Figura 4. Mapeo químico cualitativo por EDS, por elemento.

4. Conclusiones

Los resultados muestran que es posible obtener nanopartículas de Ag-Cu combinando un proceso electrolítico y la técnica sol-gel. Obteniendo un tamaño de nanopartícula de 54 nm. Comprobar que es factible obtener nanopartículas por este método ofrece una gran ventaja, ya que es una forma más económica para obtener catalizadores utilizados para combatir la contaminación por óxidos de nitrógeno. Al realizar las prácticas se puede apreciar que el pH afecta el tamaño de nanopartícula, ya que la acidez provocaba que disminuyera y la basicidad que aumentara. Se pudo observar que la forma de mezclar las soluciones tiene efecto en los tipos de óxidos que se forma. De igual forma se observó que para la cantidad de gel formado en el proceso Sol-Gel influye la temperatura de ambas soluciones, ya que en algunas pruebas no se calentó

la solución del proceso electrolítico a 60°C como la solución cianurada.

5. Agradecimientos

Al CONACYT (Proyecto 169853) por el apoyo otorgado del cual se desprende este trabajo. También al International Center for Nanotechnology and Advanced Materials - Kleberg Advanced Microscopy Center – de la University of Texas at San Antonio (ICNAM-UTSA) por su apoyo y asistencia en la caracterización por SEM. Kkristian Luis Fernando Cruz Lumbreras agradece a CONACYT por la beca otorgada para la realización de su tesis de licenciatura así como al programa Verano de la Ciencia de la Región Centro.

6. Referencias

- [1] Jellinek J. **1999**, *Theory of Atomic and Molecular Clusters*, Ed.; Springer: Berlin.
- [2] Johnston R.L. **2002**, *Atomic and Molecular Clusters*, Taylor and Francis: London.
- [3] Mi Y., Yuan D., Liu Y., Zhang J., Xiao Y., *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, 89, 359.
- [4] Sort J., Nogués J., Amils S., Suriñach S., Baró M.D., *J. Magn. Magn. Mater.*, **2000**, 219, 53.
- [5] Bokshits Y.V., Shevchenko G.P., Gurin V.S., Ponyavina A.N., Rakhmanov S.K., *Mater. Sci. Eng. C.*, **2007**, 27, 1149.
- [6] Li G. and Luo Y., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 360.
- [7] Pechini M.P., **1967**, *US Patent No. 3330697*, July 11.

Reconocimiento enantiomérico por nanopartículas de oro estabilizadas por sales de imidazolio quirales

Lomelí-Rosales, Diego Alberto¹; Carbajal-Arízaga, Gregorio Guadalupe¹; Zamudio-Ojeda, Adalberto¹; Viveros-Ceballos, José Luis²; Ordóñez-Palacios, José Mario²; Godoy-Alcantar, Carolina²; Cortés-Llamas Sara Angélica¹

¹Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara. Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421 esq. Olímpica, C.P 44330, Guadalajara, Jalisco, México.

²Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, C.P 62209, Cuernavaca, Morelos, México

e-mail: sara.cortes@ucei.udg.mx

Resumen

Las nanopartículas de oro han llamado la atención debido a sus aplicaciones que van desde el uso cotidiano hasta el área científica en la síntesis de materiales novedosos, biosensores, anticancerígenos y catalizadores, entre otras [1, 2]. En este trabajo se presenta la síntesis de nanopartículas de oro (NPsAu) en medio acuoso bajo condiciones suaves de reacción. Para su estabilización, se utilizaron sales de imidazolio quirales provenientes del aminoácido L y D metionina. Mediante ¹³C RMN se ha observado, que los ligantes se coordinan a la superficie de la NPsAu por los átomos de azufre, dejando libres a los grupos carboxilos; dichos grupos proporcionan sensibilidad a los cambios de pH, permitiendo llevar a cabo un proceso reversible de agregación de las NPsAu en medio ácido seguido de una redispersión en pH alcalino, logrando así una purificación sencilla de las mismas al precipitarlas del medio de reacción sin presentar descomposición. Debido a la naturaleza quiral de las sales de imidazolio utilizadas, se genera un entorno quiral alrededor de las NPsAu, es decir, *nanopartículas quirales*. El objetivo final de este trabajo ha sido utilizar a las nanopartículas sintetizadas para realizar reconocimiento de moléculas quirales sencillas, tales como aminoácidos, aminoalcoholes, alcoholes y aminas en solución.

1. Introducción

El oro ha sido uno de los materiales más preciados por el hombre desde la antigüedad por sus excelentes propiedades, entre las que destacan maleabilidad, brillo y estabilidad química ya que es un metal inerte y catalíticamente inactivo en el estado denominado “bulk” (oro a escala macrométrica) [3]. En las últimas décadas, el interés por este material se ha incrementado al encontrar que el oro, en tamaño nanométrico presenta fenómenos físicos nuevos que incrementan su potencial tecnológico, para dichos fines es de gran importancia estabilizar o recubrir a toda nanoestructura por un ligante que evite la agregación de una partícula con otra, logrando así, que se conserven sus propiedades y/o características al no llegar a presentar estructuras de tamaño observable (bulk) [4].

Una característica muy evidente de las nanopartículas metálicas, es el cambio de color tan llamativo que presentan dichas partículas en solución y que es resultado del fenómeno llamado resonancia del plasmón superficial (RPS) [5], el cual ocurre porque los electrones de conducción en la superficie de una

nanopartícula metálica oscilan al interactuar con una onda electromagnética y se induce un momento dipolar el cual es compensado por una fuerza restauradora de la nanopartícula resultando en una única frecuencia de resonancia (**Figura 1**), la cual, varía con la anisotropía que puede presentar la partícula y es responsable de las propiedades y aplicaciones que dichas partículas pueden tener [6].

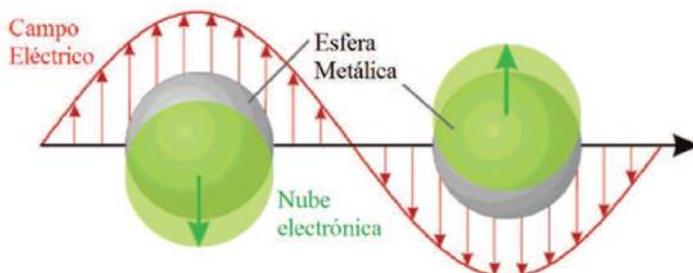


Figura 1: Representación del plasmón de superficie de una nanopartícula metálica.

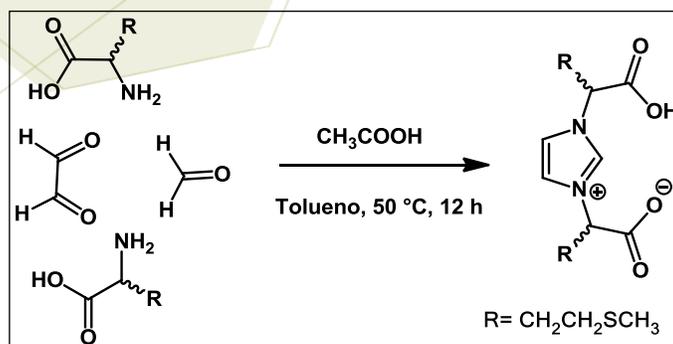
Reportes recientes han demostrado que nanoestructuras metálicas pueden producir una intensa actividad óptica [7] ya que, como es sabido, la superficie de nanopartículas puede exhibir quiralidad [8, 9]. Por otro lado, se han reportado estudios de actividad óptica para nanocúmulos de oro, plata, paladio y CdS teniendo un tamaño más o menos definido y una capa estabilizante compuesta de diferentes moléculas quirales [10]. Sin embargo, de acuerdo a nuestra revisión bibliográfica, el reconocimiento quiral sobre nanopartículas de oro no ha sido completamente explorado.

2. Sección experimental

Síntesis de las sales de imidazolio. Se sintetizaron sales de imidazolio provenientes del aminoácido metionina mediante el método A. Stark [11], lográndose obtener el par enantiomérico de dichos ligantes (Esquema 1).

Ligante **1a**: (*R, R*)-1,3-bis [1-carboxi-3-(metiltio)propil]imidazol

Ligante **1b**: (*S, S*)-1,3-bis [1-carboxi-3-(metiltio)propil]imidazol



Esquema 1: Síntesis de sales de imidazolio quirales provenientes de metionina (**1a-1b**).

Síntesis de nanopartículas de oro (NPsAu). Se lleva a cabo en agua destilada a 40 °C añadiendo 1 eq de HAuCl_4 y, bajo agitación de 1000 rpm se adicionaron 3 eq de NaBH_4 seguido de 0.5 eq del ligante correspondiente, manteniendo la agitación durante 20 minutos. Terminado el tiempo de reacción se adiciona 1 mL de HCl (0.1 M), se centrifuga y se obtiene un precipitado azul, se retira el remanente y al sólido se dispersa con 6 mL de agua y 50 μL de NaOH (0.1 M), obteniéndose una solución color rojo rubí.

El estudio de la quiralidad de las nanopartículas y el reconocimiento enantioselectivo fueron estudiados mediante Dicroísmo Circular (DC) en medio acuoso.

3. Resultados y discusión

Se sintetizaron nanopartículas de oro utilizando a los ligantes propuestos, los cuales brindan quiralidad a la superficie, teniendo centros estereogénicos específicos (*S, S*) y (*R, R*). Dichos ligantes se coordinan a la superficie metálica mediante los átomos de azufre dejando libres a los grupos carboxilo, los cuales, presentan sensibilidad a los cambios de pH permitiendo así una agregación-redispersión al ir de pH ácido a alcalino (FIGURA 2).

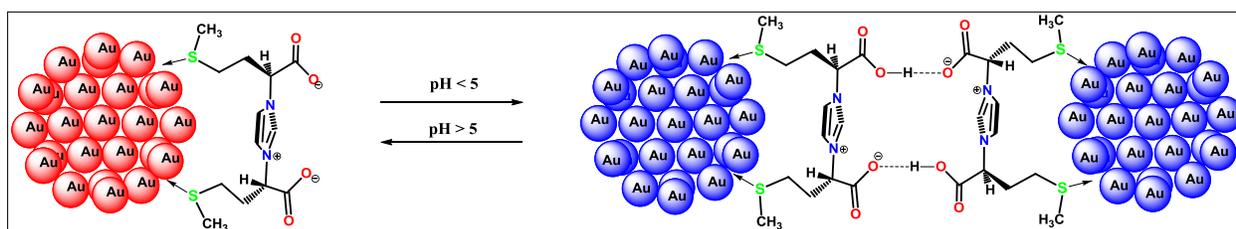


Figura 2: Representación de la coordinación del ligante hacia la superficie metálica y su proceso de agregación al variar el pH.

La caracterización de las partículas se llevó a cabo por UV vis y TEM principalmente y se obtuvieron nanoesferas de tamaño aproximado a 9 nm (Figura 3).

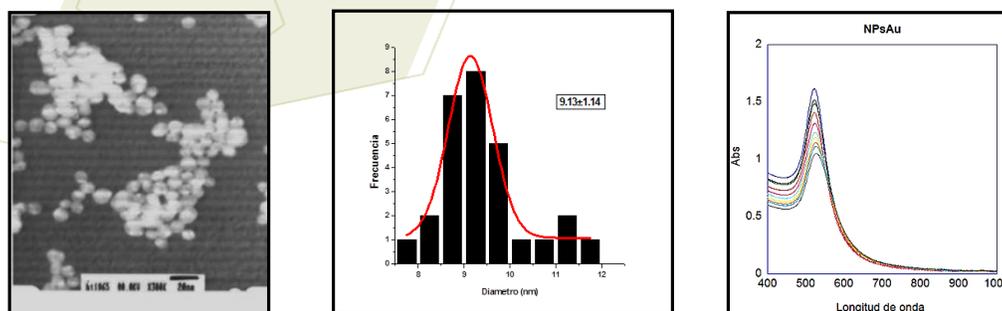


Figura 3: Para el sistema NPsAu; (izquierda) imagen de TEM, (centro) curva de distribución de tamaño, (derecha) UV-vis de las partículas en solución.

Una vez sintetizadas las nanopartículas con los enantiómeros de ligante (**1a**, **1b**) se prepararon soluciones 0.5 M en agua de los enantiómeros puros de los sustratos a estudiar (alanina, 2-aminobutanol, 2-butanol, metilbencilamina, sec-butilamina, fenilalanina, prolina, prolinol, N-acetilfenilalanina y N-acetilalanina). Las soluciones de nanopartículas fueron diluidas hasta presentar una lectura de 0.5 en absorbancia para su banda en UV-vis (condiciones óptimas para las lecturas en el equipo de DC).

Una vez ajustadas las soluciones se procedió a realizar las mezclas correspondientes de los enantiómeros de los sustratos con los enantiómeros de las nanopartículas, con el fin de elucidar el par de enantiómeros sustrato-NPsAu que presente afinidad. Todas las mezclas contenían la misma cantidad molar de sustrato y de nanopartículas con el fin de poder comparar equitativamente las interacciones que pudiesen presentarse; se leyó además un blanco, el cual consistía en cada enantiómero de cada sustrato sin nanopartículas.

Se encontró que para alanina, 2-aminobutanol y prolinol hay una respuesta por parte de las nanopartículas, ya que incrementa la intensidad de la banda en DC (esto comparando con su lectura blanco correspondiente); como ejemplo, en la Figura 4 se muestra el espectro de DC para el sistema de enantiómeros de alanina con los enantiómeros de las NPsAu, donde se puede observar en las ampliaciones que el enantiómero R de la alanina interacciona favorablemente con (*R,R*)-NPsAu, de manera contraria, S-alanina interacciona favorablemente con (*S,S*)-NPsAu, mientras que para los pares [*S*-ala + *R,R*-NPsAu] y [*R*-ala + *S,S*-NPsAu] no hubo un incremento considerable en sus lecturas de DC. Un comportamiento similar se encontró para 2-aminobutanol y prolinol.

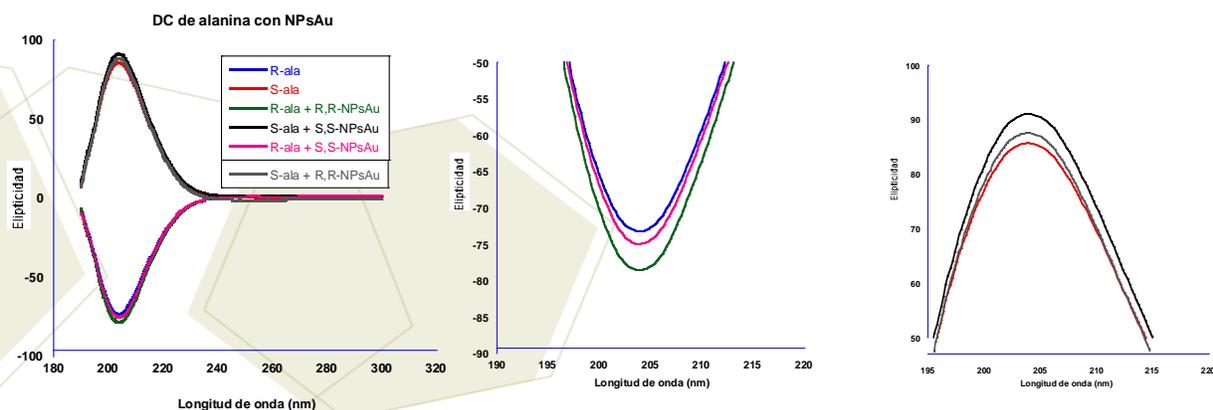


Figura 4: (Izquierda) DC para el sistema de enantiómeros de alanina con (*R,R*)-NPsAu, (centro) ampliación de las curvas de R-ala + *R,R*-NPsAu y (derecha) ampliación de las curvas de S-ala + *S,S*-NPsAu.

En la Tabla 1 se muestra una recopilación de los pares sustrato-nanopartícula de los tres sustratos antes mencionados, cada uno es un caso específico, pues como se muestra en la tabla, no se sigue un orden de interacción, es decir, un centro R puede interactuar mejor con un S, como es el caso del 2-aminobutanol.

Tabla 1: Resumen de las mejores interacciones encontradas entre enantiómeros de NPsAu y los sustratos alanina, 2-aminobutanol y prolinol.

Sustrato	NPsAu	Valor en DC
R-alanina	R, R	-5
S-alanina	S, S	+5
R-2-aminobutanol	S, S	+7
S-2-aminobutanol	R, R	-7
R-prolinol	R, R	-4
S-prolinol	S, S	+4

4. Conclusiones

Se logró la síntesis de nanoesferas de oro de 9 nm de diámetro conteniendo un entorno quiral en medio acuoso, las cuales fueron satisfactoriamente caracterizadas por TEM, UV-vis y DC, observando en este último el entorno quiral otorgado por el ligante.

Dichos centros quirales en la superficie de las nanopartículas demostraron una interacción favorable y discriminatoria por uno de los enantiómeros de los sustratos de alanina, 2-aminobutanol y prolinol. De acuerdo a las curvas obtenidas en DC, las *R,R*-NPsAu presentaron afinidad por R-alanina, S-2-aminobutanol y R-prolinol, mientras que para los enantiómeros de estos sustratos no hubo tal actividad, por el contrario, las interacciones de *S,S*-NPsAu con S-alanina, R-2-aminobutanol y S-prolinol fueron favorables, lo cual corrobora que de acuerdo al enantiómero de las nanopartículas que se desee trabajar, pueden establecerse interacciones con uno de los enantiómeros del sustrato y discriminar al otro, funcionando como sensores de quiralidad.

Los sustratos que no mostraron interacción para ninguno de sus enantiómeros puede deberse a que sus sustituyentes son grandes y el ligante no puede albergarlos, como es el caso de fenilalanina y los aminoácidos N-acetilados, que pueden estar estéricamente impedidos para interactuar. Para los alcoholes y aminas quizá no establezcan interacción alguna, o que esta sea muy débil y no se intensifiquen sus señales en DC.

5. Agradecimientos

El presente trabajo se realizó en el Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI) de la Universidad de Guadalajara bajo la dirección de la Dra. Sara Angélica Cortes Llamas y el Dr. Adalberto Zamudio Ojeda con el apoyo económico del proyecto ciencia básica CONACyT No. 180717, en

colaboración con la Dra. Carolina Godoy Alcantar del Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Se agradece a LANEM el uso del equipo de difracción circular y el apoyo económico de las becas CONACyT de maestría (CVU / Becario 552256 / 292133) y beca de movilidad nacional (290935).

6. Referencias

- [1] Yuan, Y., Yan, N., Dyson, P. J., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 11069-11074.
- [2] Templeton, A. C., Wuelfing, W. P.; Murray, R. W. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 27-36.
- [3] (a) Pina, C. D., Falletta, E., Prati, L., Rossi, M. *Chem. Soc. Rev.* **37**, **2008**, 2077-2095. (b) Corma, A., Garcia, H. *Chem. Soc. Rev.* **37**, **2008**, 2096-2126.
- [4] Kundu, S., Pal, A., Ghosh, S. K., Nath, S., Panigrahi, S. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5489-5491.
- [5] Liz-Marzan, L. *Materials Today*, **2004**, *7*, 26-31.
- [6] Porta, F., Speranza, G., Dal, V., Francescato, P., Scar, G., *Materials Science and Engineering B. Elsevier*, **2007**, *140*, 187-194.
- [7] Martínez-Guerrero, A., Alonso-Gómez, J. P., Baptiste, A., Cid, M. M., Liz-Marzán, L. M. *Nanotoday*, **2011**, *6*, 381-400.
- [8] Roy, S., Pericas, M. A., *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7*, 2669-2677.
- [9] Nasar, K., Fache, F., Lemaire, M., Beziat, J-C., Besson, M., Gallezot, P., *Mol. J., Catal.* **1994**, *87*, 107-115.
- [10] Gautier, C., B_rgi, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11079-11087.
- [11] Reynoso-Esparza, M. A., Rangel-Salas, I. I., Peregrina-Lucano. A. A., Alvarado-Rodríguez. J. G., López-Dellamary-Toral, F. A., Manríquez-González. R., Espinosa-Macías. M. L., Cortes-Llamas. S. A., *Polyhedron*, **2014**, *81*, 564-571.

Estabilización de nanopartículas de plata de morfología esférica y triangular con el ditiocarbamato derivado de la 4-(etilaminometil)-piridina

¹P. J. Reynoso-García; ¹M. Güizado-Rodríguez; ²V. Barba-López

¹Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) y ²Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Av. Universidad No. 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos.

e-mail: reynoso@uaem.mx, marisolguizado@uaem.mx

Resumen

En este trabajo se presenta la estabilización de nanopartículas (NP's) de plata (Ag) con el ditiocarbamato de estaño (DTC-Sn) derivado de la amina 4-(etilaminometil)-piridina y el dicloro dibutil estaño. La estabilización se efectúa a través de una reacción de transmetalación. La obtención de las NP's se realizó a través de la reducción de nitrato de plata con borohidruro de sodio. La solución resultante presenta un color amarillo brillante, color característico de una morfología esférica con un tamaño de ~10 nm. La síntesis del DTC-Sn se realizó disolviendo la 4-(etilaminometil)-piridina e hidróxido de potasio en metanol adicionando disulfuro de carbono y el diclorodibutil estaño a temperatura ambiente [1]. Se realizaron análisis de IR, UV-vis y microscopía electrónica de alta resolución (HR SEM) los cuales indican que las NP's de Ag se estabilizan adicionando una baja concentración del DTC-Sn. También se realizó la síntesis de nanotriángulos de plata mediante la reducción de nitrato de Ag con borohidruro de sodio con la adición de citrato trisódico y peróxido de hidrogeno [2]. La solución resultante tiene un color azul indicativo de la formación de una morfología triangular. Se utilizó la misma concentración del ditiocarbamato para la estabilidad de los nanotriángulos, logrando obtener NP's de dos tamaños; nanotriángulos entre 60-70 nm y ~5 nm.

1. Introducción

Se han desarrollado nuevos métodos de síntesis para obtener NP's de un tamaño y forma específica lo cual define sus aplicaciones. Por ejemplo, la resonancia de plasmón de superficie de las NP's se ha estudiado por sus potenciales aplicaciones en la química, óptica, magneto-óptica, fotónica, nanoingeniería, biosensores, biomédicas entre otras [3].

El interés en la síntesis de NP's metálicas protegidas a través de la funcionalización con una monocapa de algún ligante creció exponencialmente debido a las numerosas posibilidades nanotecnológicas para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos a nanoescala, sensores y biosensores, materiales resistentes a la corrosión y nuevos catalizadores. Un ejemplo es la síntesis de NP's de oro recubiertas con alquiltioles o ditiocarbamatos [4].

Esta capa protectora es necesaria para prevenir la agregación de las partículas cuando se suspenden en un líquido, y también puede servir como una plataforma sobre la que otras moléculas o partículas se pueden unir [5]. Los DTC han surgido como una alternativa a los tioles para funcionalización de las superficies de oro y plata. Estos se unen con más fuerza que los tioles al oro, y también son compatibles con una amplia gama de condiciones ambientales, son más fáciles de sintetizar por condensación de aminas con CS₂ en condiciones básicas [6].

La interacción de la radiación UV con las NP's de plata produce oscilaciones en la capa superficial de electrones de conducción formando un plasmón de superficie. Esto resulta en un pico de absorbancia producto de la resonancia del plasmón superficial; los electrones libres en la superficie de la NP interaccionan con la radiación UV dando lugar a una absorción de energía. La determinación de la frecuencia e intensidad de esta resonancia se debe al tamaño de la partícula, morfología y la función dieléctrica del medio circundante. La formación del pico típico de la resonancia de plasmón superficial de la morfología esférica es aproximadamente a 400 nm y para la morfología triangular se encuentran dos bandas una a 331 nm y la otra a 754 nm aproximadamente; corroborando la formación de NP's de plata.

2. Sección experimental

La síntesis de NP's esféricas se realizó utilizando 30 mL de NaBH_4 7.04 mM a 10 °C en agitación durante la adición de 10 mL de AgNO_3 2.35 mM a temperatura ambiente. La reacción se agita a 250-300 rpm, después de la adición de los 10 mL de nitrato de plata la solución toma un color amarillo brillante indicando la formación de las NP's de plata 0.588 mM. La agitación se detuvo después de verter todo el nitrato de plata. Con este procedimiento se obtienen NP's de plata de morfología esférica con un tamaño de NP aproximado de 10 nm; mediante un análisis de UV-vis se corroboró la formación de nanoesferas de plata (Figura 1).

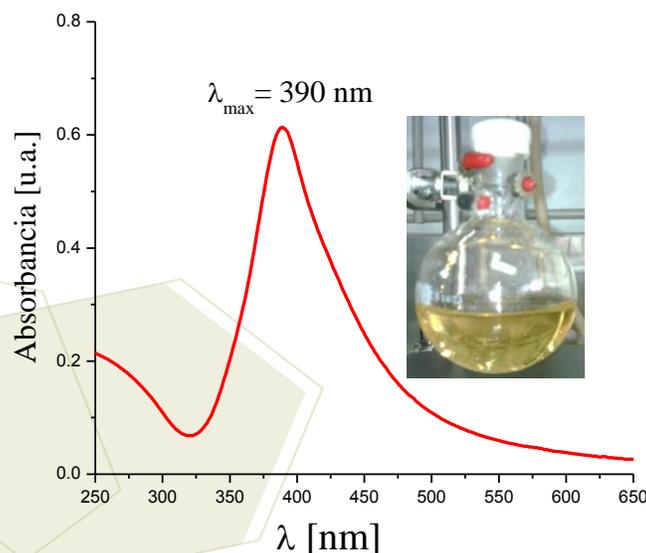


Figura 1. Espectro UV-vis de NP's de plata (morfología esférica).

La formación de la morfología triangular se realizó preparando una solución de AgNO_3 0.1 mM, 50 mL, se adicionaron 250 μL de NaBH_4 100 mM, 120 μL de H_2O_2 y 3 mL de citrato trisódico 30 mM. Se llevó a cabo la reacción a temperatura ambiente y en agitación constante, físicamente se observaron cambios en la coloración de transparente cambio a un tono amarillo e inmediatamente cambio a un tono azul el cual indica la formación de los nanotriángulos de plata el análisis UV-vis respalda la formación de nanotriángulos de plata (Figura 2).

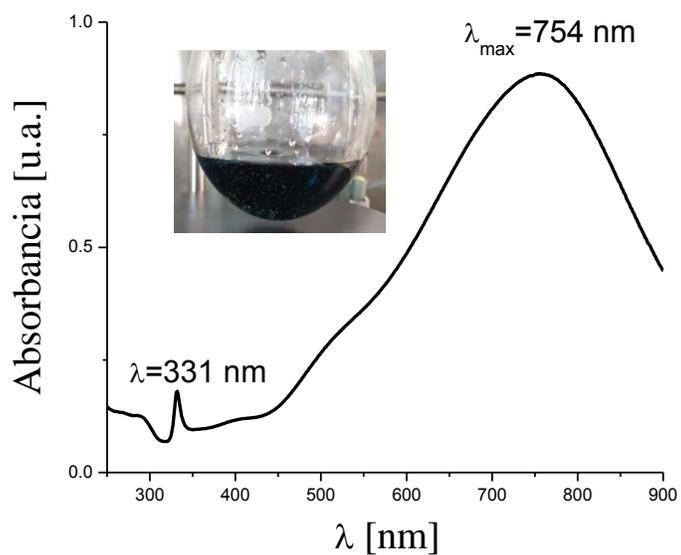


Figura 2. Espectro UV-vis de NP's de plata (morfología triangular).

La síntesis para la formación del ditiocarbamato de estaño (DTC-Sn) se realizó a partir de la amina secundaria 4-(etilaminometil)-piridina a través de la reacción con hidróxido de potasio, disulfuro de carbono, y el diclorodibutil estaño en metanol a temperatura ambiente por 2 h, obteniendo el DTC-Sn, en el análisis UV-vis se identifican los picos que indican la formación del DTC (Figura 3).

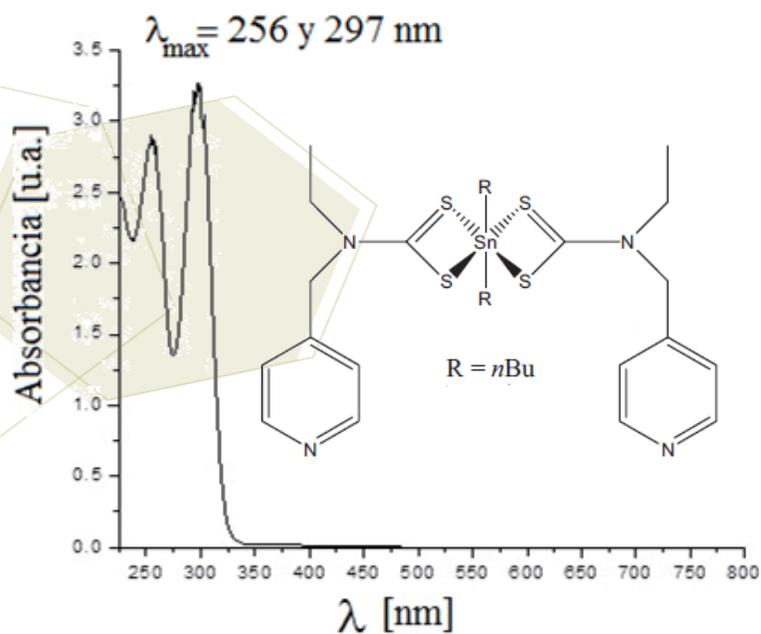


Figura 3. Espectro UV-vis del DTC-Sn.

Se adicionó el DTC-Sn a las NP's con las morfologías esférica y triangular para estabilizarlas, tomando 2 mL de la solución inicial llevando a un aforo de 10 mL con agua, de esa solución se tomaron 9 mL y se le adicionó el DTC en diferentes cantidades: 8.69×10^{-8} mmol (10 μ L), 1.73×10^{-7} mmol (20 μ L) y 2.60×10^{-7} mmol (30 μ L); por último se aforó a 10 mL con agua.

3. Resultados y discusión.

La solución de NP's de plata esféricas requiere de un estabilizador de superficie, el cual es usualmente polivinilpirrolidona (PVP); con la presencia del DTC-Sn la estabilidad de las partículas es tal que las NP's en su mayoría presentan un tamaño de 10 nm (análisis programa ImageJ) siendo éste homogéneo así como la morfología esférica, la solución se mantiene de color amarillo brillante indicando de esta manera la presencia de NP's esféricas (Figura 4).

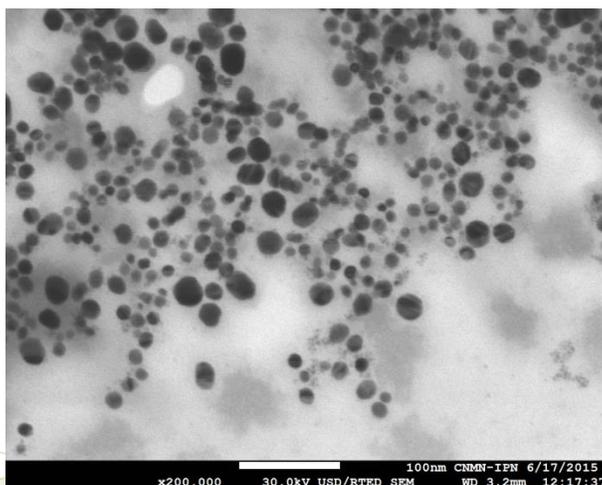


Figura 4. Imagen HR SEM escala 100 nm de NP's de Ag esféricas estabilizadas con el DTC-Sn.

Los espectros UV-vis de estas NP's de Ag nos muestran un pico a 393 nm indicando un tamaño de partícula de 10 nm; esto corrobora que el ditiocarbamato cumple la función de estabilizar las partículas al realizarse una transmetalación entre el Sn y la Ag, además de mantener el tamaño aproximado de 10 nm las partículas son homogéneas por lo que la precipitación no se presenta hasta después de 2 meses.

La solución de nanotriángulos también presenta una morfología homogénea estabilizada con el DTC-Sn, el tamaño por cada lado de estos nanotriángulos se presenta en un rango de 50-70 nm (Figura 5), la solución se presenta de un color azul representativo de la morfología triangular; es decir que la función del ditiocarbamato de estabilizar la partícula se realiza de forma similar como en las NP's esféricas.

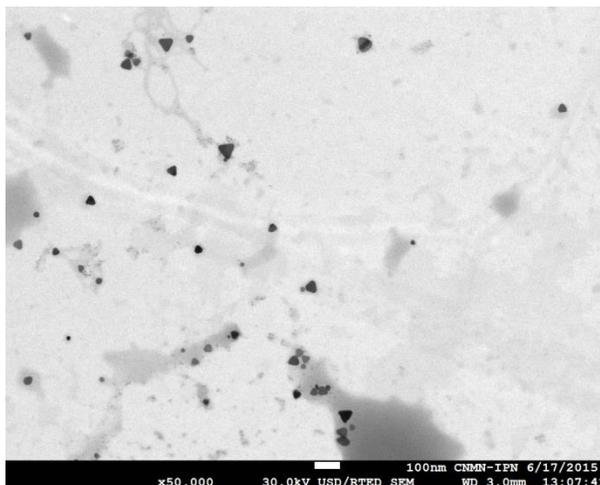


Figura 5. Imagen HR SEM escala 100 nm de NP's de Ag triangulares estabilizadas con el DTC-Sn.

Los espectros UV-vis indican una $\lambda_{\max} = 688$ nm, lo cual confirma la formación de triángulos de plata, pero con un desplazamiento hipsocrómico. Por lo tanto, al igual que con la morfología esférica el DTC-Sn está estabilizando la partícula y el tamaño es menor a 100 nm.

4. Conclusiones

Con todo lo anterior encontramos que aunque el DTC-Sn a concentraciones bajas puede estabilizar de una manera eficiente las NP's de Ag con un periodo de tiempo de 2 a 3 meses manteniendo ambas morfologías. El tamaño las NP's esféricas es ~ 10 nm y los nanotriángulos sus lados se encuentran entre los 60-70 nm, además de otros más pequeños de ~ 5 nm.

5. Agradecimientos

Agradecemos al Centro de Investigaciones Químicas, CIQ, de la UAEM por la caracterización espectroscópica.

6. Referencias

- [1] Barba, V., Arenaza, B., Guerrero, J., Reyes, R. *Heteroatom Chem.*, **2012**, 23 (5), 422-428.
- [2] Torres V. *et al. Microelectron. Eng.* **2007**, 84, 1665-1668.
- [3] Noguez, C. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 3806-3819.
- [4] Vickers, M. S., Cookson, J., Beer, P. D., Bishop, P. T., Thiebaut, B., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 209-215.
- [5] Chen, K., Robinson, H. D. *J. Nanopart. Res.* **2011**, 13, 751-761.
- [6] Tong, M. C., Chen, W., Sun, J., Ghosh, D., Chen S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 19238-19242.
- [7] Solomon, S. D., Bahadory, M., Jeyarajasingam, A. V., *J. Chem. Ed.*, **2007**, 84, 322-325.

Incorporación de nanopartículas de plata sobre diferentes tipos de nanotubos de carbono

Ortega García, Beatriz^{1,2}; Kharissova, Oxana V.^{1,2}; Kharisov, Boris^{1,2}; Dias, Rassika H.V.²; Jiechao Jiang²

¹Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. Universidad s/n, San Nicolás de los Garza García, C.P. 66455, Nuevo León, México

²The University of Texas at Arlington, Chemistry & Biochemistry Department, 700 Planetarium Place, Arlington, Texas 76019-0065, USA

e-mail: beatriz.ortega24@gmail.com

Resumen

Se llevó a cabo la funcionalización de nanotubos de carbono multipared comerciales sintetizados por la técnica de CVD y nanotubos de carbono multipared sintetizados en el laboratorio por el método de spray pirolisis; a ambos se les hizo el mismo procedimiento para la síntesis e incorporación de partículas de plata llegando a obtener nanopartículas a partir de diferentes compuestos de plata, tales como acetato de plata, óxido de plata I y nitrato de plata. Además, se realizó un método alternativo para la incorporación de partículas de plata sobre los nanotubos de carbono, el cual dio la formación de estructuras de carbono interesantes. Las muestras obtenidas se analizaron por microscopía de transmisión electrónica (MET), difracción de rayos X y espectrometría Raman.

1. Introducción

Durante la fabricación de nanocompositos se utilizan nanopartículas como "rellenos" para proporcionarle nuevas propiedades, pero sucede que existe la posibilidad de una aglomeración de las nanopartículas dentro del nanocomposito. Se sabe que la incorporación de nanopartículas metálicas u otras moléculas orgánicas, a los nanotubos de carbono le proporcionan nuevas propiedades y a la vez facilitan la dispersión dentro de una matriz polimérica [1-8]. Dentro de las nanopartículas que se incorporan al polímero que funcionan como "relleno" están los nanotubos de carbono o también las nanopartículas metálicas, entre otras. Dentro de las nanopartículas metálicas se encuentran la plata. Una de las características importantes de las nanopartículas de plata es que poseen la propiedad antibacterial, además de funcionar como un buen agente dispersante en una matriz polimérica. Se han realizado diversos métodos para la incorporación de las nanopartículas de plata a los nanotubos de carbono, como por ejemplo el método de vía húmeda [1]. En este trabajo presentaremos dos métodos para la incorporación de nanopartículas de plata a los nanotubos de carbono, haciendo una comparación entre diversos compuestos que contienen plata, además de observar si hay algún cambio en las propiedades usando diferentes nanotubos de carbono.

2. Sección experimental

Se llevó a cabo la síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple por el método de aspersión pirolítica o también llamado "catalizador flotante", utilizando como fuente de carbono tolueno y como catalizador ferroceno. La temperatura para la síntesis dentro del horno tubular fue de 760°C. Una vez obtenidos los nanotubos se procedió a la incorporación de partículas de plata partiendo de diferentes

compuestos de plata (acetato de plata, óxido de plata y nitrato de plata).

2.1 Primer método de proceso de síntesis e incorporación de partículas de plata

En este proceso se utilizaron dos tipos diferentes de nanotubos de carbono, los que fueron sintetizados en el laboratorio y nanotubos de carbono de pared múltiple comerciales sintetizados por el método de CVD. Se pesaron 0.1 g de nanotubos de carbono que se colocaron dentro de un matraz bola de 3 bocas con una capacidad de 1L, añadiendo 0.5 g de peróxido y 400 mL de etanol. Esta solución se puso en un dedo ultrasónico por 30 minutos, posteriormente se adicionó 0.2 g de surfactante volviendo a poner en ultrasonido durante 15 minutos, después se le añadió 0.2 g de acetato de plata y se puso bajo el dedo ultrasónico otra vez durante 60 minutos (Figura 1).



Figura 1. Primer método: utilizando el dedo ultrasónico.

2.2 Segundo método de proceso de síntesis e incorporación de partículas de plata

Se realizó una mezcla de tolueno, ferroceno y una solución que se preparó con etanol y nitrato de plata, luego se puso en una jeringa 25 ml, posteriormente con una bomba dosificadora de jeringa se introdujo la solución preparada llevándola hacia dentro del horno tubular a 760°C en forma de gas, durante 20 minutos (Figura 2).



Figura 2. Segundo método.

3. Resultados y discusión.

Las muestras obtenidas con los diferentes compuestos de plata se analizaron por microscopía electrónica de transmisión (MET), los nanotubos de carbono que se utilizaron primero fueron los comerciales y fue asignada la siguiente nomenclatura 1Ag (los nanotubos tratados con acetato de plata), 2Ag (nanotubos tratados con óxido de plata I) y 3Ag (nanotubos tratados con nitrato de plata). NTC/Ag corresponden a los nanotubos hechos en el laboratorio por el método de spray pirolisis y el compuesto que se usó fue nitrato de plata. También se tomaron imágenes de los dos tipos de nanotubos utilizados, antes del proceso y después del proceso de síntesis e incorporación de partículas de plata (Figuras 3 y 4).

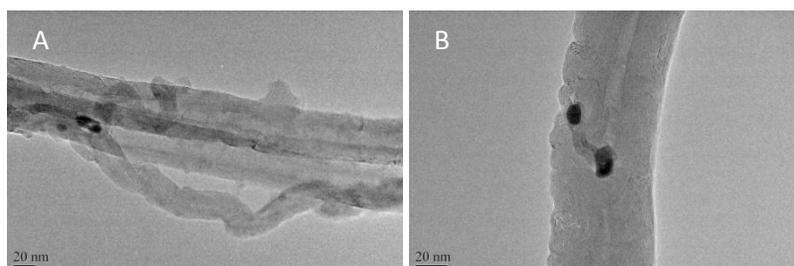


Figura 3. Imágenes de MET: A) Nanotubos de carbono comerciales antes de síntesis por el primer método. B) Nanotubos de carbono sintetizados a temperatura de 760°C.

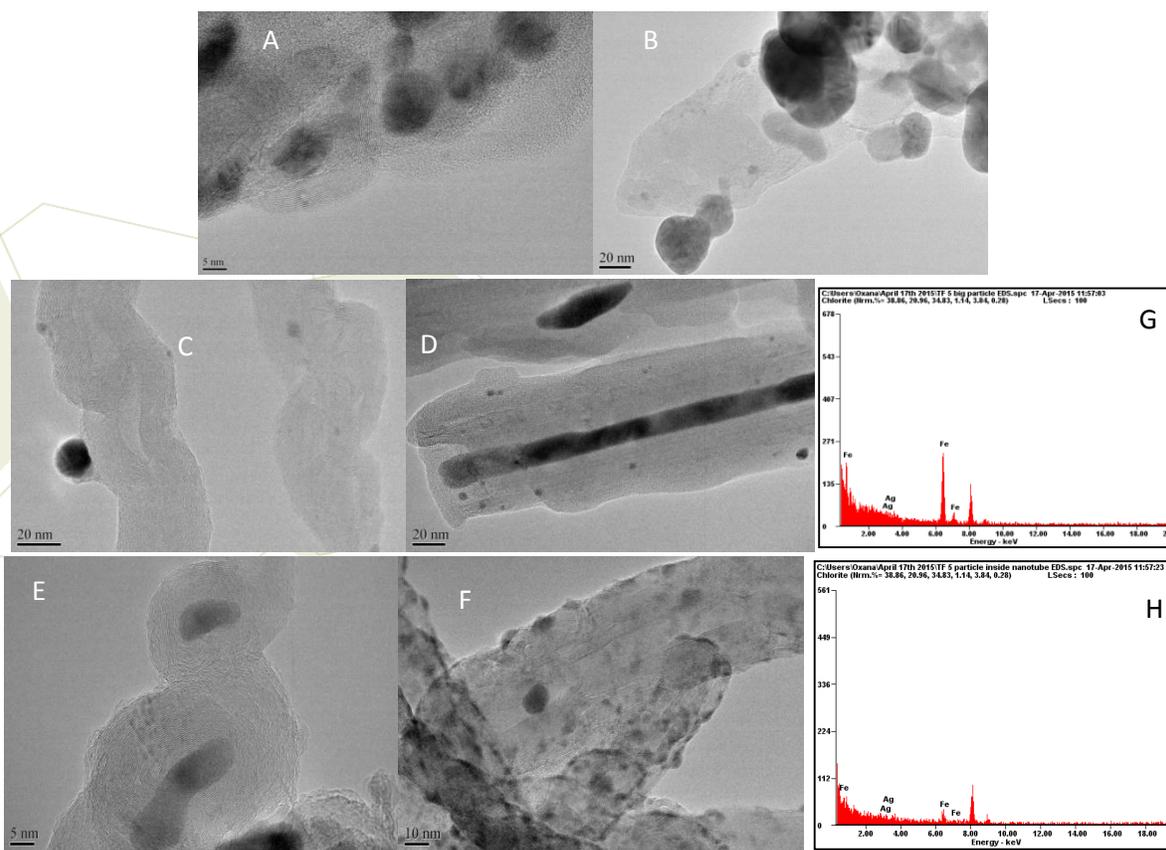


Figura 4. Imágenes de MET: primer método: A) 1Ag, B) 2Ag, C) 3Ag; Segundo método (E, F) NTC/Ag; Análisis elemental de las muestras: G) el segundo método de síntesis de CNT/Ag; H) el primer método de muestra 3Ag.

En las imágenes de MET en la Figura 4 se observan distintos tamaños de Nanopartículas, en el A) 1Ag corresponde a la muestra donde se utilizó el acetato de plata, se formaron nanopartículas de aproximadamente 12 nm, B) 2 Ag se sintetizaron con Óxido de plata I en donde hay una gran variación de tamaños desde unos cuantos nm hasta 58 nm. C) 3Ag es la muestra en donde se usó el compuesto de nitrato de plata observando tamaños de menos de 10 nm y 18 nm. D) CNT/Ag se observa en el interior del nanotubo partículas que corresponden al Fe y las que se observan por afuera pertenecen a la plata de alrededor de 5 nm. Se observa una estructura diferente en el E) recordando que ésta muestra se hizo por el segundo método, incorporando el compuesto de nitrato de plata durante la síntesis de los nanotubos de carbono.

En la Figura 5 podemos ver los patrones de difracción de rayos X correspondientes a los nanotubos de carbono comerciales con nanopartículas de plata. El pico de 38.2 para 2θ observado en el difractograma A y C corresponde a la Ag (111) y el pico de 44.3 observado en los tres difractogramas pertenece a la Ag (200). El pico que corresponde a la estructura de un nanotubo de carbono de pared múltiple aparece en 28.2 para 2θ pero de los 3 difractogramas en ninguno aparece, solamente aparece un pico cercano a esta posición, en 31. Existen 2 picos distintivos para el grafito en 26 y 55 en 2θ , donde en el inciso B y C se observan estos picos.

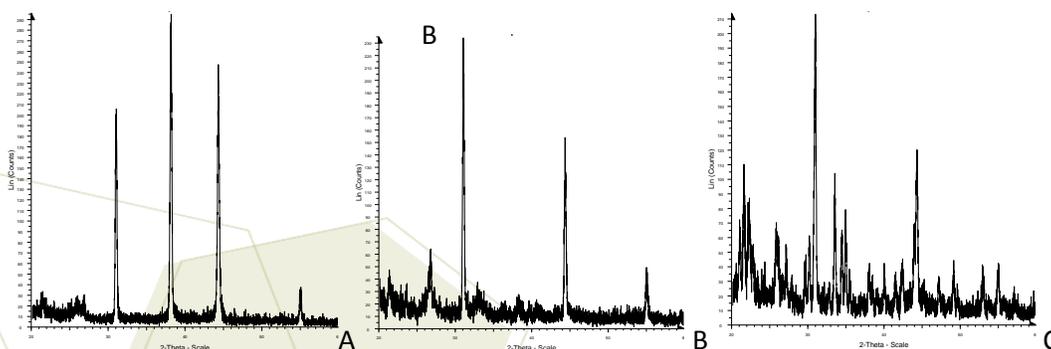


Figura 5 Patrones de difracción de rayos X del primer método de: A) 1Ag, B) 2Ag y C) 3Ag.

Se realizó el análisis de los nanotubos de carbono sintetizados por spray pirolisis antes y después del proceso de síntesis e incorporación de las nanopartículas de plata sobre los nanotubos de carbono, confirmando la adición de la nanopartículas como podemos observar en la figura 6.

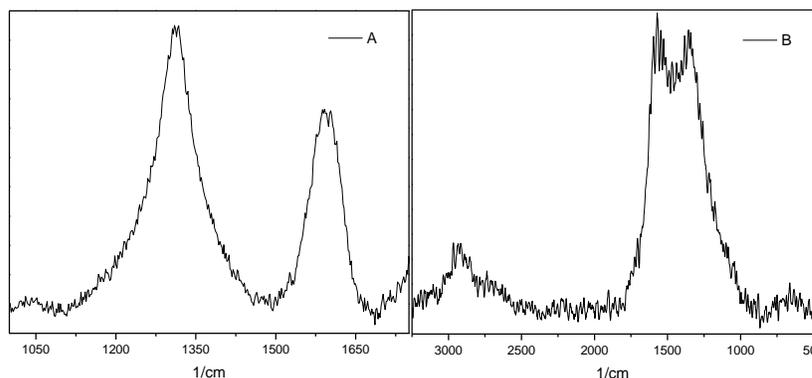


Figura 6. Espectroscopía de Raman de los nanotubos obtenidos por el segundo método: A) Nanotubos de carbono sintetizados por el método de spray pirolisis; B) Después de la adición del compuesto de nitrato de plata.

4. Conclusiones

La morfología de los nanotubos de carbono es un factor importante para la formación de las nanopartículas de plata. La distribución de tamaños de las nanopartículas de plata es uniforme sobre los nanotubos de carbono que se obtuvieron cuando se utilizó el compuesto de nitrato de plata y los nanotubos de carbono sintetizados por el método de spray pirolisis. Por este método es posible obtener los nanopartículas incorporados con CNT de tamaño de 5 nm.

Con el análisis de difracción de rayos X se compararon las estructuras de las Nanopartículas de plata obtenidas a partir de 3 diferentes compuestos y las nanopartículas que se obtuvieron más puras fueron utilizando acetato de plata.

5. Agradecimientos

Al CONACYT por el apoyo en estancia de beca mixta que permitió realizar este trabajo a la estudiante de doctorado Ortega García Beatriz.

6. Referencias

- [1] Sepahvand R., Adeli M., Astinchap B., Kabiri R., *J Nanopart Res*, **2008**, *10*:1309–1318
- [2] Dobrzańska-Danikiewicz, A.D.; Łukowiec, D.; Cichocki, D.; Wolany. W.. *Archives Mater. Sci. Eng.*, **2013**, *61*(2), 53-61.
- [3] Georgakilas, V.; Gournis, D.; Tzitzios, V.; Pasquato, L.; Guldi, D.M.; Prato, M. *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 2679–2694.
- [4] Wu, B.; Kuang, Y.; Zhang, X.; Chen, J. *Nano Today*, **2011**, *6*, 75-79.
- [5] Adjizian, J.J.; De Marco, P.; Suarez-Martinez, I.; El Mel, A.A.; Snyders, R.; Gengler, R.Y.N. .; [6] [6] Rudolf, P.; Ke, X.; Van Tendeloo, G.; Bittencourt, C.; Ewels, C.P. *Chem. Phys. Lett.*, **2013**, *571*, 44-48.
- [7] Muratore, C.; Reed, A.N.; Bultman, J.E.; Ganguli, S.; Cola, B.A.; Voevodin, A.A.. *Carbon*, **2013**, *57*, 274-281.
- [8] Ke, X.; Bittencourt, C.; Bals, S.; Van Tendeloo, G. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2013**, *4*, 77–86.



Síntesis de nanopartículas de TiO₂ mediante sol-gel asistido por microondas

Andrade Guel, Marlene Lariza; Díaz Jiménez, Lourdes; Cortés Hernández, Dora Alicia; Gamero Melo, Procoro

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P. 25900, Coahuila, México.
e-mail: marlene.andrade@cinvestav.edu.mx

Resumen

En la actualidad se cuenta con una extensa variedad de métodos y técnicas para la síntesis de TiO₂, sin embargo, es importante explorar otras alternativas que permitan reducir los tiempos de reacción y la energía requerida para el proceso, lo cual puede conducir a la obtención de un material con alta homogeneidad en la geometría, tamaño de partícula y pureza. En este trabajo se describe la síntesis de nanopartículas de TiO₂ por sol-gel asistido por microondas utilizando como precursor isopropóxido de titanio y empleando como catalizador dos ácidos diferentes: acético y clorhídrico. Se obtuvo una serie de materiales a diferentes tiempos de reacción, los cuales se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis termogravimétrico-termodiferencial (ATG/ATD). Se logró sintetizar TiO₂ mediante la síntesis sol-gel asistida por microondas, se obtuvo una serie de materiales con un tamaño de cristalita que va de 9 a 22 nm y se observó la presencia de las tres fases cristalinas (anatasa, rutilo, brookita) para los materiales empleando HCl.

1. Introducción

El uso de la radiación en el espectro de las microondas, como herramienta térmica, se ha utilizado en la síntesis orgánica como ventaja sobre los métodos convencionales. Debido a ello, su uso se ha extendido en campos como la nanotecnología que involucra la síntesis de nanomateriales como los óxidos de titanio. El empleo de las microondas para la síntesis de nanomateriales ofrece varias ventajas como un calentamiento selectivo y uniforme además de una gran rapidez en el suministro de energía, por lo que las reacciones pueden llevarse a cabo en menor tiempo que utilizando un método convencional [1].

Recientemente se ha reportado el uso de las microondas en la síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂), donde el proceso se llevó a cabo utilizando nanopartículas de TiO₂ comerciales compuestas por anatasa y rutilo. Como resultado se obtuvieron nanotubos de TiO₂ con un tamaño de 50 nm. Este tipo de morfología ha atraído especial atención debido a su alta superficie específica y su aplicación en fotocatalisis, como dispositivo electroluminiscente y como soporte de catalizadores nanométricos [2,3].

En el presente documento se presenta la síntesis de TiO₂ mediante sol-gel asistido por microondas empleando como catalizador dos ácidos diferentes: acético y clorhídrico, estos materiales fueron caracterizados por análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

2. Sección experimental

Se preparó una solución de 2 mL de isopropóxido de titanio, 30 mL de 2-propanol y 2 mL de ácido acético glacial o HCl 3M, esta solución se transfirió a un vial easyprep del microondas de digestión Mars y se programó a una potencia de 400 W a una temperatura de 80°C a diferentes tiempos de reacción (15, 30 y 60 minutos). El sol obtenido se dejó reposar por 24 horas, pasado el tiempo se añadieron 8 mL de agua para formar un gel que fue secado a 100°C por 24 horas, después el material se calcinó a 400°C por 3 horas. De esa manera se obtuvieron 6 materiales identificados como se indica en la Tabla 1.

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante DRX de polvos en un equipo Phillips PW 3040e, también se analizaron por ATG/ATD en un equipo DL402 DC (de temperatura ambiente a 1200°C).

Con el fin de observar su morfología mediante MEB se utilizó un equipo SEM XL Phillips, equipado con espectroscopía de dispersión de luz para análisis elemental.

Tabla 1. TiO₂ sintetizados por el método sol-gel asistido mediante microondas

Identificación	Condiciones de síntesis
THMW-15	HCl 15 min de reacción
THMW-30	HCl 30 min de reacción
THMW-60	HCl 60 min de reacción
TAMW-15	CH ₃ -COOH 15 min de reacción
TAMW-30	CH ₃ -COOH 30 min de reacción
TAMW-60	CH ₃ -COOH 60 min de reacción

3. Resultados y discusión

Caracterización de los materiales de dióxido de titanio

3.1.1 Análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD)

En la síntesis de TiO₂, los geles obtenidos se analizaron después del secado mediante ATG y ATD. Los resultados que se presentan en la Figura 1 corresponden a los materiales sintetizados mediante sol-gel asistido por microondas empleando HCl. El termograma presenta una primera pérdida de peso de 9%, entre temperatura ambiente y 100°C, la cual puede ser atribuida a la eliminación de agua absorbida y al solvente presente en el gel. Además se observa una segunda pérdida de peso de 100-400°C que puede ser asociada a la combustión de compuestos orgánicos y los grupos alcóxidos del titanio los cuales indican que la reacción se dio de manera incompleta. Esto está en congruencia con lo reportado por Vives y col. quien sintetizó materiales SiO₂ y TiO₂ mediante la técnica sol-gel, donde se observaron pérdidas de peso similares a las obtenidas [4]. Del análisis ATD se observa un pico endotérmico a 79°C asignado a la eliminación de agua absorbida físicamente [5], mientras que a 386 °C se tiene un pico exotérmico que es asociado a la cristalización de la fase anatasa y a la eliminación de compuestos orgánicos, además de un pico ancho centrado a 900°C asociado a la formación de la fase rutilo [6].

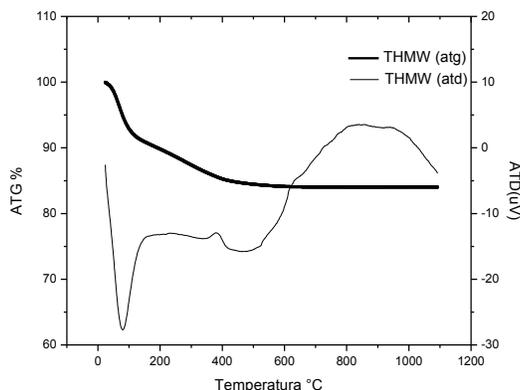


Figura 1. Termogramas de los materiales de TiO_2 empleando HCl como catalizador.

En la Figura 2 se presenta el termograma de los materiales sintetizados por sol-gel asistido por microondas utilizando ácido acético. Se observa una primera pérdida de peso (del 6 %) de temperatura ambiente a 100°C , ésto puede ser atribuido a la evaporación de agua y solvente provenientes de la síntesis. La segunda y tercera pérdidas de peso se observan entre $100\text{-}300^\circ\text{C}$ y $300\text{-}400^\circ\text{C}$, las cuales se asocian a la eliminación de compuestos orgánicos [7]. En la misma figura se muestra el análisis ATD donde se observa un pico endotérmico a 86°C asignado a la eliminación de agua absorbida físicamente, en 350°C se tiene un pico exotérmico que se asocia a la combustión de compuestos orgánicos y a la cristalización de la fase anatasa, y un segundo pico exotérmico ancho centrado en 800°C debido a la formación de la fase rutilo [8].

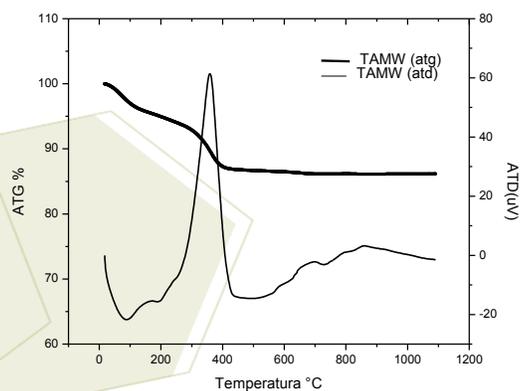


Figura 2. Termogramas de los materiales de TiO_2 empleando $\text{CH}_3\text{-COOH}$ como catalizador.

3.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 3 se presenta la comparación de los patrones de difracción de los materiales obtenidos al usar HCl como catalizador a diferentes tiempos de reacción. En dichos difractogramas se observan la presencia de las tres fases de TiO_2 . Los planos: (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (2 1 1) con los ángulos 2θ de 25.3, 38, 48 y 54, respectivamente, son representativos de la fase anatasa según la carta JCPDS 21-1272. Mientras que la fase rutilo se evidencia por el pico característico del plano (1 1 0) a un ángulo 2θ de 27.6 de acuerdo

con la carta JCPDS 21-1276. También está presente el pico característico de fase brookita en el plano (1 2 1) con un ángulo 2θ 30 según la carta JCPDS 75-1582. Lo anterior concuerda con los análisis ATG/ATD donde fue posible observar el cambio de fases cristalinas, específicamente en el ATD donde se muestran los picos exotérmicos de los cambios de fase de anatasa a rutilo.

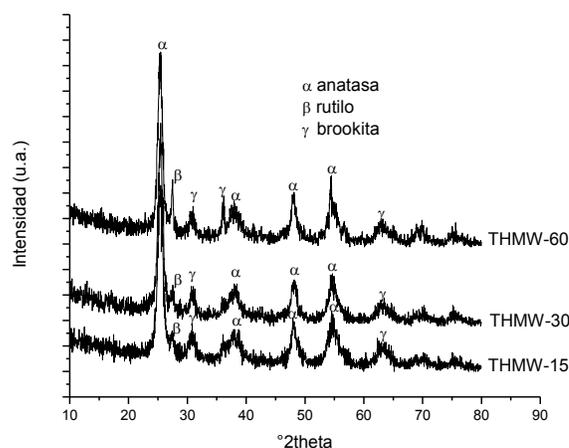


Figura 3. Patrones de DRX de los materiales sintetizados mediante la técnica de sol-gel asistido por microondas empleando HCl a diferentes tiempos de reacción.

En la tabla 2 se resumen los resultados de la cuantificación de fases correspondientes a los materiales sintetizados con HCl. Se encontró que todos los materiales presentan de 40 a 45 % de la fase anatasa, la fase brookita representa del 44 a 51%, en cambio para la fase rutilo se nota un incremento en el porcentaje de fase de un 7 % a un 14 % conforme aumenta el tiempo de exposición a la radiación de microondas, esto también se reflejado en el tamaño de cristalita que va de 9 a 16 nm.

Tabla 2. Cuantificación de fase y tamaño de partícula de los materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel asistida por microondas utilizando HCl como catalizador.

Material	Fase (%)			Tamaño de cristalita (nm)
	Anatasa	Rutilo	Brookita	
THMW-15	45.8	7.1	47.2	9
THMW-30	40.1	8.2	51.7	9
THMW-60	41.1	14.6	44.3	16

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales obtenidos usando como catalizador ácido acético, se presentan en la figura 4. Los resultados indican que la estructura presente en todos los materiales es TiO_2 con una fase anatasa, ésta fue identificada según la carta JCPDS 21-1272 con base en los picos de difracción de mayor intensidad, los cuales pertenecen a los planos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (2 1 1) con ángulos 2θ de 25.3, 37.8, 48 y 53.8. Mohammadi y col. reportan la síntesis de TiO_2 mediante sol-gel, donde encontraron la misma fase al calcinar a 500°C [9].

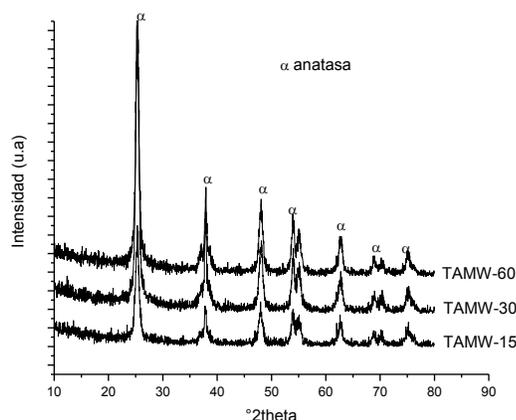


Figura 4. Patrones de DRX de los materiales sintetizados mediante la técnica de sol-gel asistido por microondas empleando $\text{CH}_3\text{-COOH}$ a diferentes tiempos de reacción.

En la Tabla 3 se muestran los resultados de la cuantificación de fases presentes en las muestras de TiO_2 , donde en los tres materiales se observa sólo la presencia de la fase anatasa, con un tamaño de cristalita que va de 11 a 15 nm.

Tabla 3. Cuantificación de fase y tamaño de partícula de los materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel asistida por microondas utilizando $\text{CH}_3\text{-COOH}$ como catalizador.

Material	Fase %	Tamaño de cristalita (nm)
	Anatasa	
TAMW-15	100	22
TAMW-30	100	11
TAMW-60	100	15

3.1.3. Microscopía electrónica de Barrido (MEB)

En la micrografía de la Figura 5a se observa que el material TAMW-60 está conformado por aglomerados, similar a lo encontrado para el material THMW-60 (micrografía 5b) que presenta una morfología irregular de aglomerados. Este tipo de morfología ya ha sido reportada anteriormente por Thangavelu y col. para materiales sintetizados con condiciones ácidas mediante la técnica sol-gel [10].

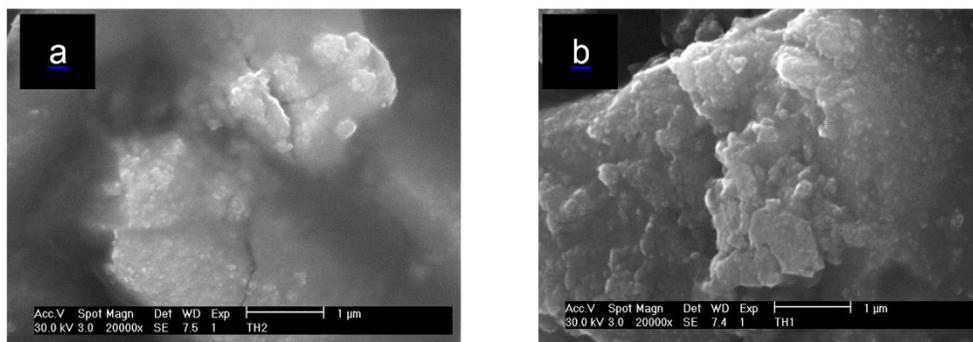


Figura 5. Micrografías de TiO_2 a) TAMW-60, b) THMW-60

3.1.4. Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de energía (MEB-EDS)

Adicional a los análisis de MEB se realizó el estudio de los materiales por MEB-EDS a fin de obtener una aproximación cuantitativa elemental de los materiales. Los datos son presentados en Tabla 4, donde se reporta la presencia de Ti en porcentaje que va de 64 a 66 % y del O con porcentajes entre 34 a 35%. Lo anterior concuerda con lo reportado por Mendoza y col. en materiales de la misma naturaleza química [11].

Tabla 4. Análisis elemental MEB-EDS de los materiales TiO₂ obtenidos mediante la síntesis sol-gel asistido por microondas.

Elemento	Material	
	THMW-60	TAMW-60
O	34.00%	35.78%
Ti	66.00%	64.22%
Total	100%	100%

4. Conclusiones

El uso del método de sol-gel asistido por microondas posibilitó la síntesis de nanopartículas de TiO₂ con un tamaño de cristalita que va de 9 a 22 nm. El análisis por DRX confirmó la obtención de TiO₂ con una fase anatasa para los materiales utilizando como catalizador el ácido acético y se observó la presencia de anatasa, rutilo y brookita para los materiales empleando como catalizador ácido clorhídrico con un buen grado de cristalinidad y pureza que fue posible obtener desde los 15 minutos de reacción.

5. Agradecimientos

Marlene Lariza Andrade Guel agradece al Conacyt por la beca otorgada No.387368

6. Referencias

- [1]González, E. González, F. *Universitas Scientiarum*, **2008**, *13*, 258-266.
- [2] Martínez, R. *Molecular Diversity*, **2010**, *14*, 3-25.
- [3]Bonamartini, A., Bondioli, F. *Journal America Ceramic Society*, **2005**, *88*, 2639-2641.
- [4] Vives, S.C. *Ceramic International*, **2008**, *34*, 37-44.
- [5] Muñoz, E. Boldú, J. Andrade, E. Bokhimi, X. López, T. *Journal America Ceramic Society*, **2001**, *84*, 392-8.
- [6]Hafizah, N. Sopyan, I. *International Journal of Photoenergy*, **2009**, *1*, 1-9.
- [7]Wu, Z. Jiang, B. Liu, Y. *Applied Catalysis B- Environmental*, **2008**, *79*, 347-355.
- [8]Avci, N. Smet, P. Poelman, H. Van, N. Van, I. *Journal Sol-Gel Science Technology*, **2009**, *52*, 424-431.
- [9] Mohammadi, M.R. Fray, D.J. *Microporous Mesoporous Material*, **2008**, *112*, 392-402.
- [10] Thangavelu, K. Annamalai, R. Arulnandhi, D. *International Journal of Engineering Sciences and Emerging Technologies*, **2013**, *4*, 90-95.
- [11] Mendoza, D. Salas, P. Angeles, C. *Revista Mexicana de Física*, **2004**, *1*, 12-16.



7º Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Efecto de nanopartículas de óxido de zinc y cobre en germinación y crecimiento de plántulas de *Solanum lycopersicum* y *Cucumis melo*

Vera-Reyes, Ileana¹; Ponce-Zambrano, Román²; Lira-Saldívar, R. Hugo²; Ruiz-Torres, Norma A.²; Méndez-Arguello, Bulmaro¹; Mendoza-Mendoza, Esmeralda¹; García-Cerda, Luis A.¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coah., C.P. 25294,

²Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro. Saltillo Coahuila., México. C.P. 25145.

e-mail: hugo.lira@ciqa.edu.mx.

1. Introducción

La nanotecnología (NT) tiene muy diversas aplicaciones en la agricultura y biotecnología, en las que ya se incorporan las disciplinas de agronanotecnología y nanobiotecnología; las cuales combinan procesamiento químico, ciencia de los materiales, ingeniería de sistemas y disciplinas ambientales [1, 2, 3]. La NT en la agricultura es incipiente, pero ya se considera la revolución industrial del siglo XXI, de forma similar con la biotecnología y la electrónica en el siglo XX [4]. En un intento por desarrollar una agricultura inteligente se ha propuesto emplear nanosensores para detectar presencia de patógenos en cultivos [5]. La importancia de las nanopartículas (NPs) en la agricultura y la industria alimentaria se debe a que con ellas se pueden elaborar nanoplaguicidas; ejemplo de eso es que las NPs de ZnO, Cu, Ag, etc., son antagonistas de microorganismos [6]. En los últimos años, estos materiales se han dirigido a mejorar la producción y preservar los cultivos agrícolas contra microorganismos fitopatógenos [7].

En el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) estamos sintetizando, caracterizando e investigando diversas NPs como promotores de crecimiento vegetal [8] y antimicrobiales [9, 10, 11]. Además, experimentamos con NPs de Zn, Cu y Fe, ya que estos metales pesados son componentes esenciales en el crecimiento de plantas, y dentro de las células son usados como cofactores de enzimas y componentes de transcripción con funciones regulatorias en la síntesis de proteínas, carbohidratos, ácidos nucleicos y lípidos. Debido a eso, otro enfoque de la NT es la producción de nanofertilizantes [12], ya que algunos metales como Zn, Cu, Fe, etc., aun y cuando son micronutrientes tienen un claro efecto en los cultivos agrícolas, por eso algunos fertilizantes modernos ya incluyen NPs en su formulación [13]. Considerando lo antes señalado, el objetivo de este trabajo fue analizar el efecto causado en la germinación y crecimiento de plantas, por la elicitación en semillas de tomate (*S. lycopersicum*) y melón (*C. melo*) con NPs de ZnO y Cu.

2. Sección experimental

2.1. Síntesis de nanopartículas de cobre y zinc. Las NPs_{Cu} se obtuvieron mediante el método de descomposición térmica reportado por Betancourt *et al.* [9]. La síntesis de NPs_{ZnO} se realizó de acuerdo a la metodología reportada por Lira-Saldívar *et al.* [14].

2.2. Bioensayos sobre germinación de semillas. Las semillas fueron elicidadas con NPsZnO y Cu en dosis de 0, 5, 10, 15 y 20 mg L⁻¹. Luego se colocaron sobre papel filtro en contenedores PET (15 x 20 cm) a 25 °C, con fotoperíodo de 16 x 8 h y regando cada 48 h con esas dosis. Las respuestas fisiológicas evaluadas fueron: germinación (%), longitud de radícula, longitud de tallo, índice de vigor, plantas anormales y semillas sin germinar; las cuales se expresaron en porcentaje. Se determinó también la longitud media de plúmula y de radícula, así como el peso seco de plantas. Los datos se sometieron a exámenes estadísticos (ANVA) y prueba de rango múltiple de Tukey (P<0.01).

2.3 Evaluación de enzimas antioxidantes. Muestras de tejido vegetal (200 mg) de plantas de tomate y melón congelado con nitrógeno líquido se trituró en un mortero; las muestras se homogenizaron en 500 µl de solución amortiguadora de fosfatos 0.2 M pH 7.8, adicionada con 0.1 mM EDTA. Luego fueron centrifugadas a 14000 g por 5 min a 4 °C. El sobrenadante se almacenó a -20 °C hasta su uso. La proteína total se cuantificó con el reactivo de Bradford (Sigma-Aldrich), utilizando albumina de suero de bovino (BSA) como estándar. La actividad de la enzima pirogalol peroxidasa se realizó de acuerdo a Kwak *et al.* [15]. Para determinar la hemo proteína catalasa que cataliza la descomposición de H₂O₂ se siguió la descomposición de esta en la absorbancia a 240 nm de acuerdo a lo señalado por Aebi [16].

3. Resultados y discusión

3.1. Germinación de semillas y crecimiento de plantas. En semillas de tomate la dosis de 5 ppm de NPsZnO promovió significativamente la germinación, así como el vigor de las plantas de tomate, reflejándose esto en mayor longitud de tallo. Respecto al testigo o control, esta dosis incrementó en 460 % la longitud de la raíz. En los otros tratamientos también se observó mayor longitud de raíz y vigor de las plantas, al compararlas con el control. Respecto a las NPsCu las dosis desde 10 ppm causaron una leve inhibición en el crecimiento de plántulas, pero este efecto no fue consistente a 15 y 20 ppm, ya que estos tratamientos ocasionaron mayor promoción de crecimiento con respecto al testigo, indicando esto un efecto de promoción de la germinación en semillas y crecimiento de plantas de dos especies hortícolas (Tabla 1). El gran potencial de diversas NPs metálicas para incrementar la producción agronómica por su efecto como fertilizante, también ha sido documentado recientemente [17].

Estos resultados sugieren que esas NPs metálicas están actuando como nanofertilizantes. El efecto de ambos elementos (Zn y Cu) en mayor germinación de semillas y más crecimiento de las plantas de tomate y melón no está claro, pero se podría relacionar con la actividad que tiene el zinc como precursor en la producción de auxinas fitoregulatoras del crecimiento, promoviendo elongación y división celular [18]. Además, se debe señalar que el Zn es uno de los ocho micronutrientes esenciales para las plantas, siendo necesario en pequeñas cantidades, pero es crucial para el buen desarrollo vegetativo [13].

La razón de la promoción de crecimiento en ambos tipos de plantas no está bien elucidada, pero se sabe que el Cu es un componente de enzimas involucradas en la fotosíntesis, así como del citocromo oxidasa que participa en reacciones del transporte de electrones en ese importante proceso. Sin embargo, se sabe que metales pesados como el Cu y Zn cusan fitotoxicidad a altas concentraciones al reaccionar rápidamente con lípidos, ácidos nucleicos, pigmentos y proteínas que causan la peroxidación de lípidos. Esto puede resultar

en daño a las membranas celulares e inactivación de enzimas, y por consiguiente en una falta de viabilidad de las células vegetales [19].

Tabla 1. Efecto de nanopartículas de óxido de zinc y cobre en la germinación y crecimiento de plántulas de *Solanum lycopersicum* y *Cucumis melo*.

Concentración (ppm) de nanopartículas de óxido de zinc en tomate						
Variables	0	5	10	15	20	P>F
Longitud de plúmula (cm)	2.805±0.30	3.265±0.21	3.275±0.24	3.005±0.55	2.83±0.13	0.3507 _N s
Longitud radicular (cm)	2.9175±0.70	13.3575±0.80	12.065±0.50	9.4975±4.54	7.3425±1.75	0.0003*
Índice de vigor de semilla	509.61±51.1	1546.28±100.3	1380.56±47.5	1110.8±535.1	1012.87±157.8	0.0007*
Germinación (%)	89±2	93±3.8	90±2.3	86±10.06	81±2.3	0.141 _{NS}
Concentración (ppm) de nanopartículas de cobre en melón						
Longitud de plúmula (cm)	2.08±0.2	2.03±0.3	1.86±0.2	2.11±0.05	2.34±0.11	0.12 _{NS}
Longitud radicular (cm)	8.91±0.6	9.12±0.9	8.06±0.2	6.91±0.1	7.17±0.9	0.008*
Índice de vigor de semilla	1056±71	959.9±61	926.67±62	842.8±78	839±124	0.04*
Germinación (%)	96±4	86.6±10	93.3±2	93.3±6	88±8	0.43 _{NS}

NS=No significancia; *Efecto significativo entre tratamientos.

3.2. Producción de especies reactivas de oxígeno (ROS). Algunas respuestas bioquímicas de las plantas de tomate y melón se evaluaron mediante la activación de catalasas y peroxidasas, ya que estos metabolitos son enzimas antioxidantes que participan en los mecanismos de defensa por descomponer el H₂O₂ en agua y oxígeno. El H₂O₂ es una molécula que se produce de forma inmediata ante condiciones de estrés, y puede actuar como una señal para la activación de los mecanismos involucrados en tolerancia a metales pesados en plantas [20]. En la Figura 1 se muestra un patrón diferencial de activación enzimática dependiendo de la especie hortícola y la concentración del tipo de NPs aplicadas. En el caso de las NPsZnO usadas con *S. lycopersicum*, permitió la activación de peroxidasas y de catalasas; pero este efecto fue mayor en los tratamientos de 10 y 20 ppm, en los cuales la germinación y crecimiento de plantas fueron reducidos o inhibidos.

Por otro lado, en el caso de las NPsCu aplicadas a *C. melo* se observó mayor actividad de catalasas comparadas con el tratamiento de NPsZnO aplicadas a *S. lycopersicum*, sugiriendo esto un posible efecto de fitotoxicidad causada por la NPs aplicadas. Kim *et al.* [21] reportaron que las NPs de Cu y Zn aplicadas a *C. sativus* causaron estrés oxidativo y disminución del crecimiento al incrementar la concentración de estas NPs. Se ha demostrado que hay diferentes factores que afectan la respuesta de fitotoxicidad, esto incluye la producción de estrés oxidativo (ROS) y la activación de los sistemas antioxidantes, entre los cuales está el tipo, la concentración, las propiedades y la forma de aplicación de las NPs. Generalmente se asume que las alteraciones en actividades enzimáticas en plantas expuestas NPs son una respuesta que tiende a mantener el equilibrio redox en las células vegetales [22].

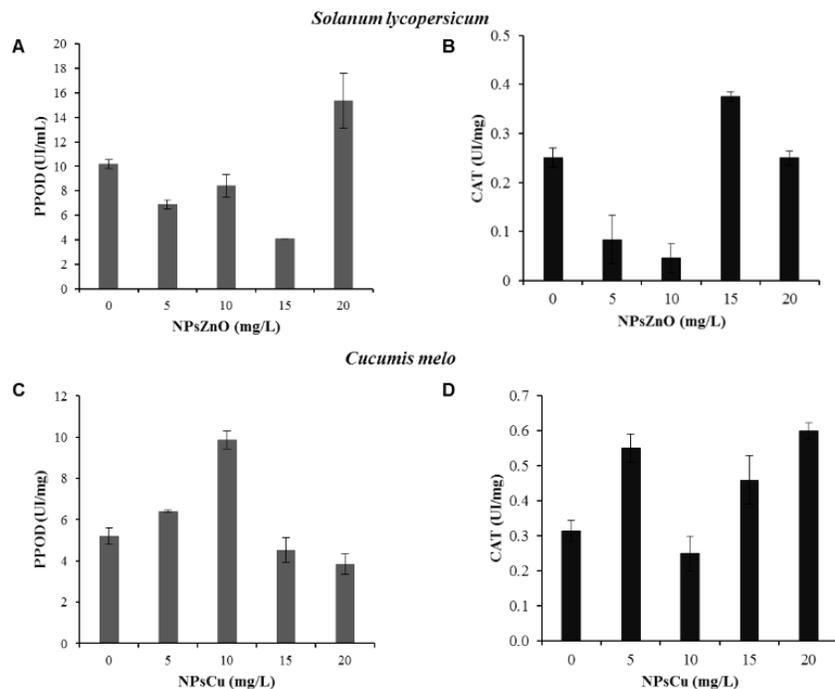


Figura 1. Efecto de las nanopartículas de Cu y Zn en la actividad de pirogalol peroxidasas (PPOD) [A, C] y catalasas (CAT) [B, D] en plantas de *S. lycopersicum* y *C. melo*.

Conclusiones

Los resultados generados con las NPs utilizadas señalan que la promoción de germinación y crecimiento de plántulas es generada principalmente por bajas concentraciones de los elementos metálicos Cu y Zn, pudiéndose atribuir ese efecto a los tamaños nanométricos de las mismas, las cuales tiene una alta reactividad en el sistema vascular y celular de las planta, permitiendo permear fácilmente a través de las paredes y membranas celulares. Es importante continuar estos ensayos para encontrar las concentraciones óptimas para cada especie agrícola de importancia económica o científica y para cada microelemento metálico. Estos resultados preliminares son importantes, ya que representan la base para la producción y formulación de nanofertilizantes comerciales, con los cuales se podrían utilizar muy pequeñas cantidades en comparación de los fertilizantes tradicionales que se aplican a los cultivos agrícolas.

Referencias

1. Korbekandi, H., Chitsazi, M.R., Asghari, G., Najafi, R.B., Badii, A., Iravani, S. **2015**. Green biosynthesis of silver nanoparticles using *Quercus brantii* (oak) leaves hydroalcoholic extract. *Pharmaceutical Biology*, 53: 807-812.
2. Maine, E., Thomas, V., Utterback, J. **2013**. Radical innovation from the confluence of technologies: Innovation management strategies for the emerging nanobiotechnology industry. *J. Eng. Technol. Manage.* 32: 1–25.
3. El-Kereti, M.A., El-feky, S.A., Khater, M.S., Osman, Y.A., El-sherbini, A. **2013**. ZnO nanofertilizer and He Ne laser irradiation for promoting growth and yield of sweet basil plant. *Recent Patents on Food, Nutrition & Agriculture*, 5: 245-249.
4. Prasad, R., Kumar, V., Prasad, K.S. **2014**. Nanotechnology in sustainable agriculture: Present concerns and future aspects. *African Journal of Biotechnology*, 13: 705-713.

5. Rameshaiah, G.N., Pallavi, J., Shabnam, S. **2015**. Nano fertilizers and nano sensors – an attempt for developing smart agriculture. *International Journal of Engineering Research and General Science*, 3: 314-320.
6. Nabawy, G.A., Hassan, A.A., Sayed, R.H., Refai, M.K. **2014**. Effect of metal nanoparticles in comparison with commercial antifungal feed additives on the growth of *Aspergillus flavus* and aflatoxin b1 production. *Journal of Global Biosciences*, 3: 954-971.
7. Saharan, V., Sharma, G. Yadav, M., Choudhary, M.K., Sharma, S.S., Pal, A., Raliya, R., Biswas, P. **2015**. Synthesis and in vitro antifungal efficacy of Cu–chitosan nanoparticles against pathogenic fungi of tomato. *International Journal of Biological Macromolecules*, 75: 346–353.
8. Méndez-Argüello, B., Lira-Saldivar R.H., Ruíz-Torres, N.A., Cárdenas-Flores, A., Ponce-Zambrano, R., Vera-Reyes I., Mendoza-Mendoza, E., García-Cerda, L.A., De los Santos, G. **2015**. Influencia de nanopartículas de óxido de zinc puras y dopadas con plata en el crecimiento y producción de biomasa en plántulas de chile. XVI Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería 2015. 21-26 de Junio. Guadalajara, Jalisco, México.
9. Betancourt, R. Reyes, P.Y., Puente, B., Ávila-Orta, C., Rodríguez, O., Cadenas, G., Lira-Saldivar, H., Garcia-Cerda, L.A. **2013**. Synthesis of copper nanoparticles by thermal decomposition and their antimicrobial properties. *Journal of Nanomaterials*. Article ID 980545.
10. Lira-Saldivar, R.H., Hernández-Suárez, M. y Carrasco-Flores, E. **2014a**. Nanotecnología en Agricultura y Alimentos. Agronotecnología. *Editorial Académica Española*. ISBN 978-3-659-08491-1.
11. Lira-Saldivar, R.H., Corrales-Flores, J., Hernández-Suárez, M., Betancourt-Galindo, R., García-Cerda, L.A., Puente-Urbina, B. **2014b**. Nanopartículas de cobre y óxido de zinc contra hongos y bacterias causantes de enfermedades en cultivos agrícolas y humanos. VII International Multidisciplinary Joint Meeting on Nanotechnology 2014. 11-12 de Junio. Pachuca, Hidalgo, México.
12. Ghormade, V., Deshpande, M.V., Paknikar, K.M. **2011**. Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants. *Biotechnology Advances*, 29: 792–803.
13. Pandey, A.C., Sanjay, S.S. Yadav, R.S. **2010**. Application of ZnO nanoparticles in influencing the growth rate of *Cicer arietinum*. *Journal of Experimental Nanoscience*, 5: 488–497.
14. Lira-Saldivar, R.H., Moreno-Leon, K., Mendoza-Mendoza, E., Hernández-Suárez, M., García-Cerda, L.A., Puente-Urbina, B. **2014**. Síntesis y efecto antifúngico de nanohíbridos zinc/plata contra los hongos fitopatógenos *Botrytis cinerea* y *Rhizoctonia solani*. 36 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales. Noviembre 5–7, Saltillo, Coah., México. Pag. 339–350.
15. Kwak, S.S., Kim, S.K., Lee, M.S., Jung, K.H., Park, I.H., Liu, J.R. 1995. Acidic peroxidases from suspension-cultures of sweet potato. *Phytochemistry*, 39: 981-984.
16. Aebi, H. **1984**. Catalase in vitro, *Methods Enzymology*. 105:121-126.
17. Liu, R., Lal, R. **2015**. Potentials of engineered nanoparticles as fertilizers for increasing agronomic productions. *Science of the Total Environment*, 514: 131–139.
18. Rehman, H. U., Aziz, T., Farooq, M., Wakeel, A., Rengel, Z. **2012**. Zinc nutrition in rice production systems: a review. *Plant and soil*, 361: 203-226.
19. Israr, M., Jewell, A., Kumar, D., Shivendra, S.V. **2011**. Interactive effects of lead, copper, nickel and zinc on growth, metal uptake and antioxidative metabolism of *Sesbania drummondii* *Journal of Hazardous Materials*, 186: 1520–1526.
20. Seth, T., Remans, E., Keunen, H. **2012**. Phytoextraction of toxic metals: a central role for glutathione. *Plant, Cell and Environment*, 35: 334-346.
21. Kim, S., Lee, S., Lee, I. **2012**. Alteration of phytotoxicity and oxidant stress potential by metal oxide nanoparticles in *Cucumis sativus*. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223: 2799-2806.
22. Rico C.M., Peralta-Videa J.R., Gardea-Torresdey J.L. **2015**. Chemistry, biochemistry of nanoparticles and their role in antioxidant defense system in plants. En: *Nanotechnology and Plant Sciences. Nanoparticles and Their Impact on Plants*. Siddiqui, H.M., Al-Whaibi, H.M., Mohammad, F. (Editors). 2015. Springer International Publishing Switzerland. ISBN 978-3-319-14502-0 (eBook).

Desarrollo del catalizador Pt-NiTiO₃ soportado sobre grafeno para su aplicación como cátodo en celdas de combustible alcalinas de consumo directo de alcohol (A-DAFC)

Hernández Ramírez, Anayantzin¹; Rodríguez Varela, Francisco Javier^{1,2}; Sánchez Castro, María Esther^{1,2}; Kunhiraman Aruna, Kalasapurayil³; Manoharan, Ramasamy³; Karthikeyan, Palanisamy³.

¹Programa de Doctorado de Nanociencias y Nanotecnología, Cinvestav Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México

²Grupo de sustentabilidad de los Recursos Naturales, Cinvestav, Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México.

³Electrochemical Energy Materials Laboratories
Nanotech Research Facility, PSG Institute of Advanced Studies, Coimbatore, India 641 004
E-mail: annahdz1230@gmail.com

Resumen

En este trabajo, se sintetizaron los catalizadores nanoestructurados Pt-NiTiO₃/C y Pt-NiTiO₃/Gr (donde C=Vulcan y Gr=grafeno) por el método de poliol asistido por microondas. La caracterización fisicoquímica de los catalizadores se llevó a cabo mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido acoplada a un sistema de microanálisis de energía de dispersión de rayos X (SEM-EDS). Se estudió la actividad electrocatalítica de estos materiales para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en medio alcalino (KOH 0.5 M) mediante la técnica de voltamperometría cíclica con disco rotatorio. Además, se evaluó su tolerancia a la presencia de combustibles líquidos como metanol y etanol. Su comportamiento fue comparado con el de catalizadores de Pt/C y Pt/Gr sintetizados por el mismo método. Los catalizadores que contienen titanato mostraron una tolerancia mayor a metanol y etanol, en relación a los monometálicos. El desempeño mostrado por Pt-NiTiO₃/C y Pt-NiTiO₃/Gr sugiere una posible aplicación como cátodos en celdas A-DAFC.

1. Introducción

En el año 2011 la Administración de Información de Energía (EIA, por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos dio a conocer que la energía consumida a nivel mundial es abastecida en un 87% por combustibles fósiles como carbón, petróleo y gas natural y estimó que esta cifra se incrementará en un 30% para el año 2035. Se sabe que las reservas de combustibles fósiles son limitadas, específicamente la relación producción/consumo hasta 2012 indicaron un promedio de 54.2 años más de abastecimiento. Además, la explotación y el uso de estos combustibles han generado un importante impacto ambiental al ser fuentes potenciales del cambio climático global, del agotamiento de la capa de ozono y la lluvia ácida [1-5]. Por ello, es necesaria la implementación de nuevas fuentes de energía que en un futuro cercano puedan sustituir a los combustibles fósiles para satisfacer las necesidades energéticas de la sociedad. Una de ellas son las celdas de combustible. La característica más importante de estos dispositivos es su capacidad de generar energía de una manera eficiente, limpia y sustentable. Su funcionamiento es esquematizado en la figura 1. El combustible es suministrado en el ánodo donde en presencia de un catalizador es oxidado liberando electrones, los cuales viajan a través de un circuito externo generando una corriente eléctrica.

Simultáneamente el oxidante es alimentado en el cátodo donde los electrones son consumidos para dar lugar a la RRO [5,7].

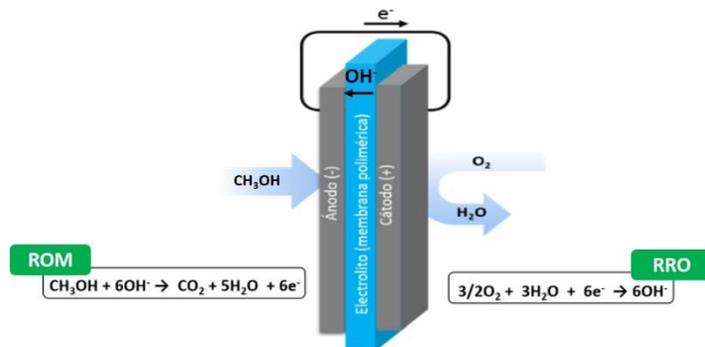


Figura 1. Representación esquemática del funcionamiento de una celda A-DAFC.

2. Sección experimental

2.1 Caracterización fisicoquímica

El análisis de la estructura cristalina de los materiales se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD) empleando un difractómetro Phillips X'Pert. La composición química de los catalizadores se determinó y cuantificó mediante el sistema de microanálisis de EDS en un microscopio Philips XL30.

2.2 Síntesis de los catalizadores Pt y Pt-NiTiO₃ soportados sobre Vulcan y grafeno

La síntesis del titanato de níquel (NiTiO₃) se llevó a cabo empleando el método de sol-gel de precursor citrato [8]. Cantidades estequiométricas de acetato de níquel, isopropóxido de titanio y ácido cítrico en una relación molar de 3:1 con respecto a los cationes metálicos se disolvieron por separado en metanol. Las soluciones de titanio (IV) y ácido cítrico fueron mezcladas bajo agitación magnética hasta lograr la transparencia del medio, y después se adicionó la solución catiónica de níquel. A fin de remover el solvente y promover la formación del complejo metal-citrato la mezcla se calentó a 90°C durante 12 h. El precursor obtenido fue sometido a un tratamiento térmico a 700 °C durante 3 h en atmósfera de aire. Por otro lado, los catalizadores se obtuvieron mediante el método de poliol asistido por microondas, con un porcentaje en peso del material soporte (Vulcan XC-72 y grafeno) del 80% con respecto a un 20% del catalizador, considerando una relación molar de 1:1 de Pt:NiTiO₃. Se pesaron las cantidades adecuadas de H₂PtCl₆·H₂O, NiTiO₃ y del soporte y se dispersaron por separado en EG mediante ultrasonido durante 30 min. Las dispersiones se mezclaron bajo agitación magnética y se ajustó el pH a 11 con una solución de NaOH en EG. Posteriormente, la mezcla se sometió a calentamiento mediante la aplicación de irradiación de microondas intercalando pulsos de encendido/apagado de 1 min cada proceso hasta alcanzar los 4 min de irradiación efectiva. Después se ajustó el pH de la solución a 2 con H₂SO₄ en EG y se mantuvo en agitación durante 1 h. El producto en la solución se separó mediante un sistema de filtración al vacío realizando operaciones de lavado con agua desionizada y al terminar se colocó en un desecador durante 12 h para remover la humedad del material. Finalmente se procedió a triturar el producto para obtener un polvo fino.

Para efectos de comparación se sintetizaron los catalizadores de Pt sobre Vulcan y Grafeno bajo las mismas condiciones experimentales descritas anteriormente.

2.3 Preparación del electrodo de trabajo y caracterización electroquímica.

Para elaborar el electrodo de trabajo se depositaron 10 μL de la tinta catalítica (dispersión de 10 mg del catalizador, 1 mL de 2-propanol y 5 μL de Nafion®) sobre un electrodo de carbon vítreo de 5 mm de diámetro.

Se estudió la actividad electrocatalítica de estos materiales para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en medio alcalino (KOH 0.5 M) mediante la técnica de voltamperometría cíclica con disco rotatorio usando una celda convencional de tres electrodos: el electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl sat.) acoplado a un capilar de Luggin y un contraelectrodo de platino. Para la evaluación de la tolerancia a la presencia de combustibles líquidos se añadieron diferentes concentraciones (0.1 y 0.5 M) de metanol y etanol.

Los potenciales están reportados con respecto al electrodo reversible de hidrógeno (RHE).

3. Resultados y discusión

En la figura 2a se presenta el difractograma de las nanopartículas de NiTiO_3 y se identifican todos los planos cristalográficos de la estructura romboédrica de esta fase. Las figuras 2b y 2d corresponden a los catalizadores Pt/C y Pt/G y pueden observarse las señales características de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras del platino correspondientes a los planos (111), (220) y (311). La señal posicionada a 25° (2θ) se asocia al material de carbono usado como soporte y corresponde al plano (002) de la estructura del grafito. Es posible notar que en los difractogramas de los catalizadores Pt- NiTiO_3 /C y Pt- NiTiO_3 /G (Figuras 2c y 2e) se presentan además las señales asociadas a la estructura cristalina del NiTiO_3 .

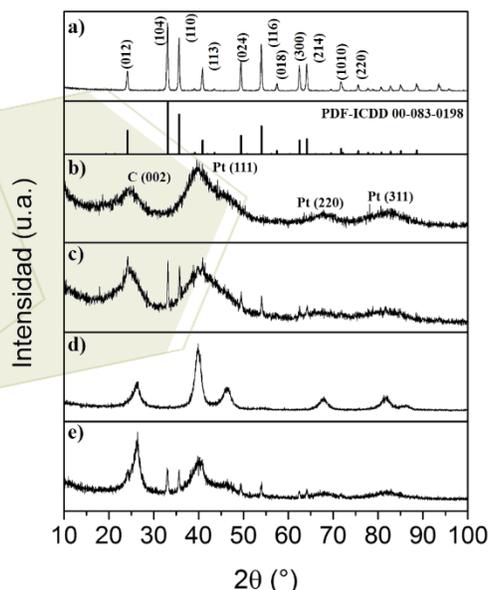


Figura 2. Difractogramas de: a) nanopartículas de NiTiO_3 , b) Pt/C, c) Pt- NiTiO_3 /C, d) Pt/G y e) Pt- NiTiO_3 /G.

Es notable que las reflexiones de los catalizadores presentan una forma ensanchada, lo que indica tamaños de cristal muy pequeños, a partir de los datos obtenidos de DRX y mediante la ecuación de Scherrer se

calculó el tamaño de cristalita, los resultados son reportados en la tabla 1. Mediante el análisis elemental de EDS se obtuvo la composición química real de los catalizadores sintetizados (Tabla 1). Como puede observarse, la carga del catalizador con respecto al soporte resultó ser muy cercana al valor nominal, con excepción del catalizador de Pt-NiTiO₃/G.

Tabla 1. Tamaño de cristalita y composición química de Pt/C, P-NiTiO₃/C, Pt/G y Pt-NiTiO₃/G.

Catalizador	Tamaño de cristalita, XRD (nm)	Composición química (% e.p.)			Relación Pt:NiTiO ₃
		Pt	NiTiO ₃	C	
Pt/C	1.7	16.39	-	83.61	-
Pt-NiTiO ₃ /C	2.3	10.37	8.65	80.98	0.95:1
Pt/G	3.9	19.97	-	80.03	-
Pt-NiTiO ₃ /G	1.4	18.39	10.63	70.97	1:1.3

En la figura 3 se muestran los voltamperogramas cíclicos de los catalizadores sintetizados, todos ellos presentan un comportamiento electroquímico típico de los catalizadores que contienen platino, observándose la región de adsorción/desorción de hidrógeno, la doble capa y la formación y reducción de óxidos.

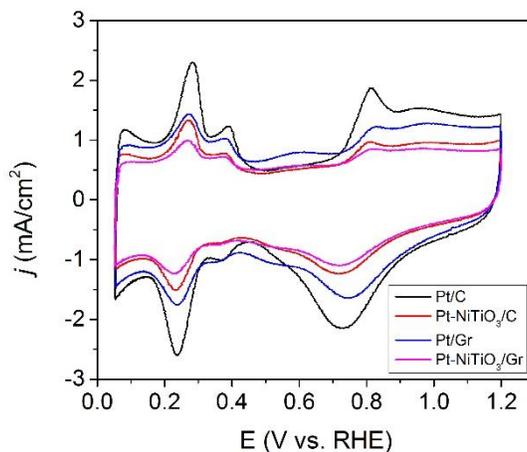


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos de los catalizadores Pt/C, Pt-NiTiO₃/C, Pt/G y Pt-NiTiO₃/G en KOH 0.5 M saturado con Ar, a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹.

Las curvas de polarización obtenidas para la RRO en cada uno de los catalizadores se presentan en la figura 4. Todas ellas muestran una región asociada al control cinético de la reacción, una región mixta y una zona controlada por procesos difusionales. La intensidad de corriente (reportada en densidad de corriente por unidad de área) se ve influenciada por el efecto de transporte de masa controlado mediante la velocidad de rotación y cabe notar que en todos los catalizadores es muy similar aunque la carga de platino difiere en cada uno de ellos. Esto indica que la presencia del co-catalizador no bloquea los sitios activos del platino y que es posible reducir la carga del metal sin afectar la actividad catalítica del mismo. Los potenciales de inicio de la RRO en cada uno de los catalizadores se presentan en la tabla 2.

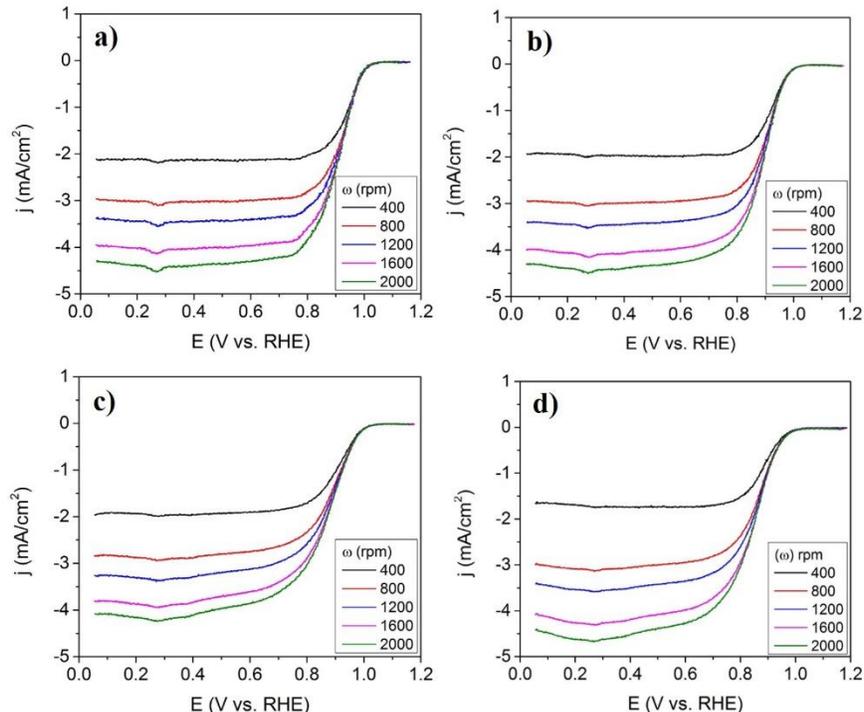


Figura 4. Curvas de polarización de: a) Pt/C, b) Pt-NiTiO₃/C, c) Pt/G y d) Pt-NiTiO₃/G en KOH 0.5 M saturado con O₂, a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹.

Tabla 2. Potencial de inicio y densidad de corriente de la RRO de los catalizadores Pt/C, P-NiTiO₃/C, Pt/G y Pt-NiTiO₃/G.

Catalizador	E _{inicio} RRO (V)	j (mA cm ⁻²)*
Pt/C	1.03	4.40
Pt-NiTiO ₃ /C	1.04	-4.38
Pt/G	1.04	-4.16
Pt-NiTiO ₃ /G	1.02	-4.62

*Valor a 0.2 V y 2000 rpm

El cruzamiento de combustibles líquidos a través de la membrana provoca la despolarización del cátodo. Por ello, es importante analizar el comportamiento electroquímico de los catalizadores en presencia de sustancias orgánicas que comúnmente son usadas como combustibles en las celdas de consumo directo de alcohol. En la figura 5 se presentan las curvas de polarización de cada uno de los catalizadores en ausencia y en presencia de metanol y etanol en diferentes concentraciones. En general, se puede observar que los catalizadores muestran una mayor tolerancia al metanol.

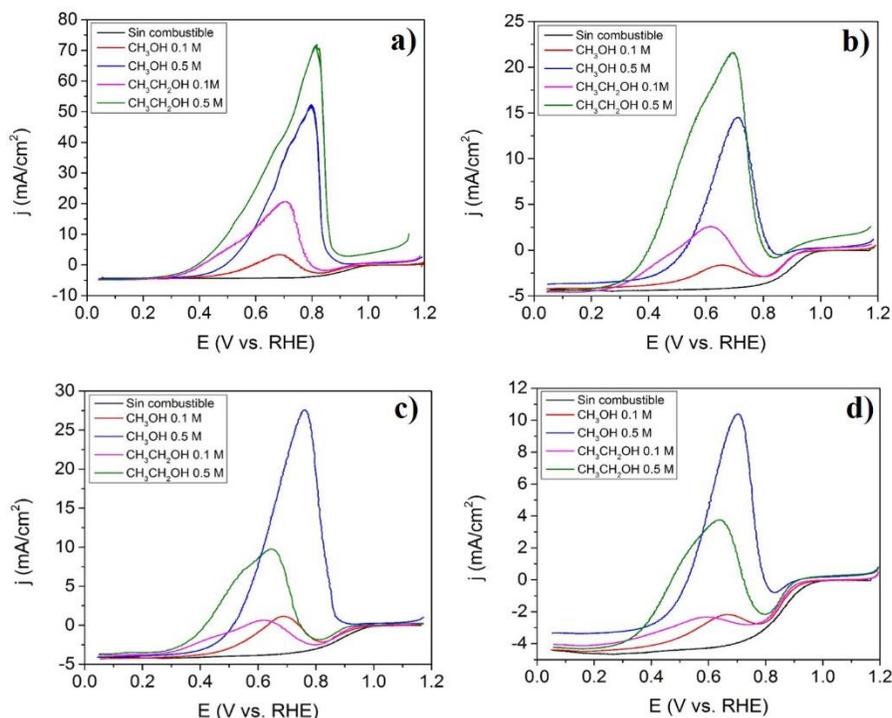


Figura 5. Curvas de polarización de: a) Pt/C, b) Pt-NiTiO₃/C, c) Pt/G y d) Pt-NiTiO₃/G en KOH 0.5 M saturado con O₂ en ausencia y presencia de CH₃OH y CH₃CH₂OH 0.1 y 0.5 M. $\omega = 2000$ rpm. Velocidad de barrido = 5 mV s⁻¹.

La alta tolerancia de los catalizadores que contienen NiTiO₃ se demuestra, ya que la densidad de corriente de oxidación de los alcoholes es menor en comparación con los catalizadores monometálicos. En la tabla 3 se concentran los datos de potencial de inicio de la RRO de cada uno de los catalizadores en ausencia y presencia de metanol y etanol 0.1 y 0.5 M. Se puede observar que los catalizadores monometálicos en presencia de metanol al 0.5 M presentan solamente un pico positivo correspondiente a la oxidación del alcohol por lo que la RRO no tiene lugar. Es interesante notar que al añadir etanol al 0.5 M al electrolito cuando se probaron los catalizadores monometálicos el Pt/C no presenta tolerancia alguna en comparación con Pt/G, lo que indica un efecto del soporte sobre la actividad catalítica hacia la oxidación de dichos alcoholes.

Tabla 3. Potencial de inicio de la RRO de los catalizadores Pt/C, P-NiTiO₃/C, Pt/G y Pt-NiTiO₃/G en ausencia y presencia de CH₃OH y CH₃CH₂OH 0.1 y 0.5M.

Catalizador	E _{inicio} RRO (V)				
	Sin combustible	CH ₃ OH 0.1 M	CH ₃ OH 0.5 M	CH ₃ CH ₂ OH 0.1 M	CH ₃ CH ₂ OH 0.5 M
Pt/C	1.03	0.96	-	0.96	-
Pt-NiTiO ₃ /C	1.04	0.93	0.93	0.98	0.90
Pt/G	1.04	0.96	-	0.95	0.93
Pt-NiTiO ₃ /G	1.04	0.96	0.92	0.93	0.92

4. Conclusiones

Se sintetizaron los catalizadores de Pt-NiTiO₃ soportados sobre Vulcan XC-72 y Grafeno mediante el método de poliol asistido por microondas. Hasta donde los autores conocen es la primera vez que este material ha sido propuesto para aplicaciones en celdas de combustible.

Los tamaños de partícula de los catalizadores obtenidos resultaron en el rango de 1.4 a 3.9 nm. La actividad catalítica de los materiales que contienen NiTiO₃ para la RRO resultó ser similar a la de los catalizadores monometálicos (Pt solo). Finalmente, se demostró que la presencia del co-catalizador aumenta la tolerancia hacia la oxidación de moléculas orgánicas comúnmente usadas como combustibles como lo son metanol y etanol, ya que presentan pequeños sobrepotenciales comparados con Pt/C y Pt/G. Además se observa un interesante efecto del soporte sobre la oxidación de los alcoholes en el caso de los catalizadores monometálicos, que es necesario estudiar posteriormente.

5. Agradecimientos

A CONACYT por financiamiento a través de los proyectos 252079, 241526 and 252003 para la realización de este proyecto y la beca de Doctorado otorgada a AHR.

6. Referencias

- [1] Alemán-Nava, G., Casiano-Flores, V., Cárdenas-Chávez, D., Díaz-Chávez, R., Scarlat, N., Mahlkechet, J., Dellemand, J., Parra, R. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2014**, 32, 140-153.
- [2] Shapira, P., Youtie, J. **2015**. *Green process for nanotechnology*. Spring. Inglaterra.
- [3] Jian, S. *International Journal of Hydrogen*. **2012**, 37, 449-470.
- [4] Dincer, I., Rosen, M. *Energy for Sustainable Development*. **2011**, 15, 136-147.
- [5] Sharaf, O., Orhan, M. *An overview of fuel cell technology*. , **2014**, 32, 810-853.
- [6] Larminie, J., Dicks, A. **2003**. *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley & Sons. Suiza.
- [7] Carrete, L., Friedrich, K., Stimming, U. *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*. **2000**, 1, 162-193.
- [8] Vijayalakshmi, R., Rajendran, V. *E-Journal of Chemistry*. **2012**, 9, 282-288.

Síntesis electroquímica de recubrimientos de grafeno sobre acero al carbón AISI 1045, a partir de óxido de grafeno y su caracterización de sus propiedades electroquímicas

Quezada Rentería, Javier Alan¹; Cházaro Ruiz, Luis Felipe¹; Rangel Méndez, José René¹

¹División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Calle Camino a la presa San José 2055, Colonia Lomas 4ta sección, San Luis Potosí, CP 78216, San Luis Potosí, México.
e-mail: luis.chazaro@ipicyt.edu.mx

Resumen

En este trabajo se obtuvieron recubrimientos de grafeno sobre piezas de acero al carbón AISI 1045, utilizando óxido de grafeno (GO) como material de partida y métodos electroquímicos para su reducción a grafeno. Los recubrimientos fueron caracterizados mediante técnicas como voltamperometría cíclica, espectroscopia de impedancia electroquímica, con el fin de estudiar si un recubrimiento de grafeno mejora la transferencia de carga del electrodo de acero, y su posible uso como un recubrimiento que proteja la pieza de acero contra la corrosión. Tras ser recubiertas con grafeno, se observó que la resistencia a la transferencia de carga (R_{CT}) del electrodo aumentaba, lo cual indica una mejor protección contra la corrosión. Este resultado concuerda con lo observado en las mediciones de potencial a circuito abierto las cuales indican el punto en que la pieza presenta la corrosión. Así mismo se observó una disminución en la corriente de picos asociados a procesos redox de productos de la corrosión de la pieza, tras ser ésta recubierta con grafeno; sin embargo la presencia de estos indica que el recubrimiento no es homogéneo, por lo que aún es necesario estudiar nuevas técnicas para la deposición del material.

1. Introducción

El grafeno es un material laminar de dos dimensiones formado exclusivamente de átomos de carbono, los cuales se encuentran enlazados en un enrejado en forma de panal de abeja con hibridación sp^2 , y un espesor de lámina de tamaño atómico (ver Figura 1a). Es poseedor de diversas propiedades como una alta área específica, elevada conductividad eléctrica, excelentes propiedades mecánicas, buena estabilidad térmica, impermeabilidad a muchas moléculas y gases, y alta transparencia óptica, excelente resistencia química, además de ser un material apto para la modificación química [1]. Gracias a esto el grafeno es ampliamente estudiado para su uso en numerosas aplicaciones. Entre ellas se encuentra su uso como un recubrimiento, el cual podría mejorar las propiedades electroquímicas del sustrato. En el caso específico de los metales, un recubrimiento de grafeno puede servir como un recubrimiento que proteja la pieza contra la corrosión. Existen algunos trabajos que evalúan el grado de protección de diferentes metales como Ni y Cu tras ser recubiertos con una película de grafeno [2,3,4], donde se ha comprobado que el recubrimiento ayuda a proteger de manera efectiva la corrosión de las piezas. Sin embargo, en estos trabajos el recubrimiento de grafeno es sintetizado mediante deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés), el cual no es método apto para la producción a gran escala. De los diferentes métodos de síntesis de grafeno, la síntesis a partir de la oxidación química de grafito es considerado el enfoque más apto para la producción de grafeno en grandes cantidades y a muy bajo costo. Consiste en producir láminas de óxido de grafeno (GO) a partir de la oxidación del grafito con agentes como HNO_3 , H_2SO_4 y $KMnO_4$. Se le conoce

como óxido de grafeno a la estructura de grafeno funcionalizada con diferentes grupos oxigenados (ver Figura 1b), lo que trae consigo una disminución en su conductividad debido a la introducción de defectos en las láminas y a la pérdida de la hibridación sp^2 . Así mismo, le dan al GO un carácter hidrofílico, gracias a la capacidad de ionización de estos grupos, lo que permite obtener láminas individuales de GO mediante un solvente adecuado y un dispersado por ultrasonido [1]. Una vez obtenidas las láminas de GO, éstas pueden ser reducidas a la estructura original de grafeno mediante la eliminación de los grupos oxigenados, lo cual puede lograrse mediante métodos químicos, térmicos y electroquímicos. Este último sobresale gracias a que no requiere el uso de reactivos tóxicos o altas temperaturas, y por lo tanto es amigable con el medio ambiente [5]. La eliminación electroquímica de los grupos oxigenados puede realizarse mediante una reducción o una oxidación de GO, resultando en la pérdida de los grupos oxigenados y en la recuperación de la estructura gráfitica [6,7].

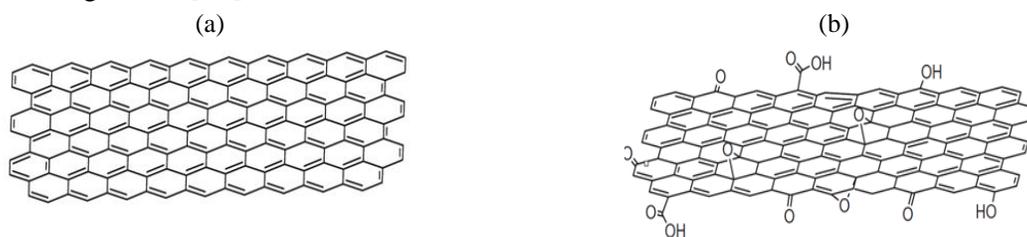


Figura 1. Representación de la estructura de grafeno (a), y del óxido de grafeno (b) [1].

A pesar de lo anterior, existen muy pocos trabajos que reporten el uso de un recubrimiento de grafeno sintetizado a partir de la reducción electroquímica de GO para la protección de piezas de acero contra la corrosión. Por ejemplo, J. Hoon y J. Myung [8], reportaron el recubrimiento de una pieza de acero con grafeno sintetizado a partir de GO mediante un método electroquímico. En su trabajo concluyen que el grafeno no ayudo a la protección de las piezas de acero contra la corrosión, posiblemente debido a que no se alcanzó una buena reducción del GO; ya que, en este trabajo, los grupos oxigenados del GO fueron removidos mediante una oxidación, y se ha demostrado que se puede alcanzar una mayor remoción mediante una reducción electroquímica [6]. Por lo tanto, aun es necesario hacer estudios para comprobar la viabilidad de un recubrimiento de grafeno sintetizado electroquímicamente. El objetivo de este trabajo es estudiar como un recubrimiento de grafeno sintetizado a partir de la reducción electroquímica de GO modifica las propiedades electroquímicas del acero, específicamente enfocándose a su resistencia contra la corrosión.

2. Sección experimental

2.1 Síntesis del recubrimiento de grafeno

El acero utilizado fue el acero al carbón AISI 1045, en piezas cilíndricas con $\frac{3}{4}$ de pulgada de diámetro de base y 1 cm de longitud; sin embargo el área utilizada para los experimentos fue solamente la base del cilindro. Las piezas fueron pulidas hasta un acabado espejo utilizando un abrasivo de alúmina con un tamaño de partícula de 5 μm . Después se depositaron diferentes volúmenes de una suspensión de GO en etanol y se dejó secar a temperatura ambiente, con el fin de obtener recubrimientos de diferentes espesores, los cuales estuvieron en función de un estimado teórico de 3, 30 y 300 capas de GO. Los recubrimientos fueron reducidos electroquímicamente a una estructura que se acerca al grafeno, mediante voltamperometría cíclica, realizando un barrido de potencial de -0.650 a -1.25 V a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} por 5 ciclos, en una solución de NaCl 0.1 M. Una vez reducidos los recubrimientos, estos fueron estudiados

electroquímicamente por diferentes técnicas electroquímicas. En todos los estudios se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos, donde la pieza de acero recubierta se utilizó como electrodo de trabajo, mientras que una placa de grafito fungió como contra electrodo. Como referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl/KCl 3 M (todos los potenciales que se reportan en este trabajo están en función de este electrodo).

2.2 Estudio electroquímico de las piezas de acero recubiertas con grafeno

Las piezas fueron estudiadas por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) utilizando una solución de NaCl 3.5 % (w/v), la cual fue desoxigenada mediante un flujo de Ar. En los experimentos de EIS se aplicó una perturbación sinusoidal de 10 mV de amplitud, a partir del potencial de circuito abierto (E_{ocv}), utilizando un barrido de frecuencias de 100 kHz a 1 mHz con 5 puntos por década. Así mismo, las piezas recubiertas fueron estudiadas utilizando un estándar de $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ en una solución amortiguada de fosfatos a pH 7, utilizando voltamperometría cíclica. Cabe mencionar que antes de cada experimento se dejó estabilizar el sistema al menos 30 minutos para obtener el E_{ocv} .

3. Resultados y discusión

En la Figura 2 se muestran los voltamperogramas de la reducción del GO depositado sobre el electrodo de acero. En ellos no se puede observar el pico de reducción del GO como ha sido reportado en otros trabajos [6]; sin embargo, es evidente que la corriente de reducción aumenta conforme se tiene una mayor cantidad de GO depositado sobre el electrodo, tomando en consideración que el área de los electrodos es igual y el medio electrolítico es el mismo, es posible relacionar éste aumento en la corriente de reducción al proceso de reducción del GO depositado sobre el electrodo.

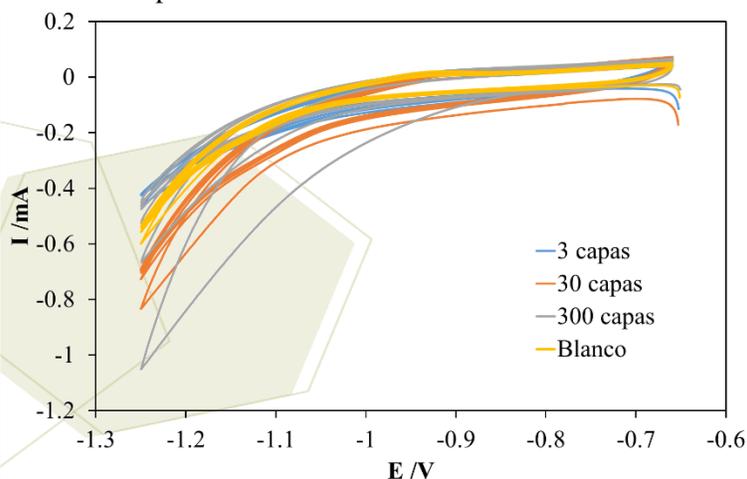


Figura 2. Voltamperogramas de la reducción de los recubrimientos de GO de diferente espesor depositados sobre un electrodo de acero al carbón AISI 1045, utilizando una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} en NaCl 0.1 M.

Una vez reducido el GO se prosiguió con la evaluación de la protección contra la corrosión. El grado de corrosión se puede evaluar mediante la resistencia a la transferencia de carga del material en un medio corrosivo, la cual se obtuvo mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. En la Figura 3 se muestran los diagramas de Nyquist de las piezas de acero recubiertas con grafeno en diferentes cantidades. En esta figura se puede observar que el diámetro del semicírculo aumenta con el número de capas de grafeno depositadas, lo cual indica un aumento en la R_{CT} .

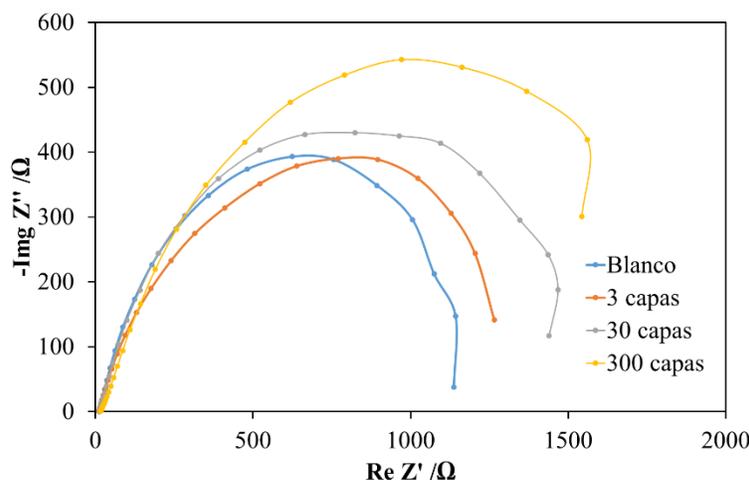


Figura 3. Diagramas de Nyquist del electrodo de acero con recubrimientos de grafeno de diferente espesor, obtenidos en NaCl 3.5 %.

Para obtener valores a partir de los diagramas de Nyquist, se verificó que los datos experimentales se ajustaran a un circuito eléctrico (a base de resistencias y capacitores), el cual describe lo que está pasando en la interfaz electrodo/solución. El circuito empleado se muestra en la Figura 4.

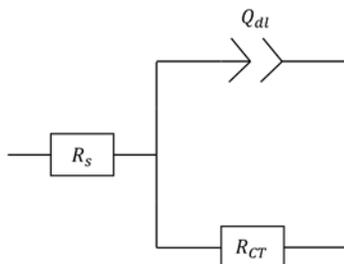


Figura 4. Circuito eléctrico equivalente utilizado para el ajuste de los datos experimentales obtenidos en la EIS.

El circuito consistió en una resistencia, R_s , que representa la resistencia de la solución, la cual está conectada en serie a un elemento de fase constante, Q_{dl} , y una resistencia, R_{CT} , conectados en paralelo. Estos representan el comportamiento de capacitor no ideal de la doble capa eléctrica, asociado a una superficie que no es perfectamente homogénea, y la resistencia a la transferencia de carga, respectivamente. Como se mencionó anteriormente, este último se ha utilizado para evaluar la resistencia a la corrosión de los materiales, donde un mayor valor de resistencia representa una mejor protección contra la corrosión. En la Tabla 1 se muestran los valores de R_{CT} obtenidos.

Tabla 1. Valores de R_{CT} del acero AISI 1045 con recubrimientos de diferente número de capas de grafeno obtenidos en NaCl 3.5 %.

	R_{CT}/Ω
Acero	1221 ± 60.2
Acero + 3 capas de Grafeno	1322 ± 30.8
Acero + 30 capas de Grafeno	1655 ± 4.9
Acero + 300 capas de Grafeno	1733 ± 2.6

Según estos resultados la resistencia aumenta en función del número de capas de grafeno depositadas, probando que el grafeno sintetizado a partir de la reducción electroquímica puede ser empleado como un recubrimiento anticorrosivo. Para estudiar cómo afecta el recubrimiento en las propiedades electroquímicas del acero se obtuvieron voltamperometrías cíclicas en un estándar de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, las cuales se muestran en la Figura 5.

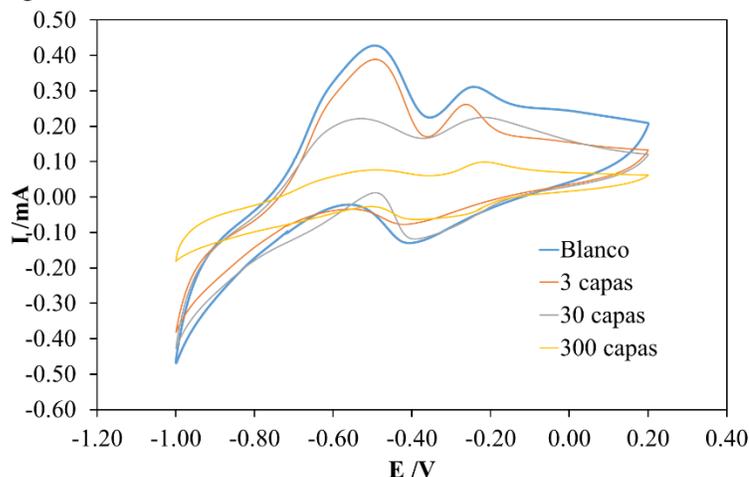


Figura 5. Respuestas voltamperométricas de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 0.001 M sobre el electrodo de acero, a 50 mVs^{-1} , con recubrimientos de grafeno de diferente espesor, obtenidos en una solución amortiguada de fosfatos 0.1 M, en soluciones saturadas de argón a temperatura ambiente.

En la Figura 5 se pueden observar los potenciales pico que pueden asociarse a la reducción y oxidación del Ru^{3+} y Ru^{2+} a -0.4 y -0.25 V respectivamente, además, se observa que la respuesta en corriente disminuye en función del espesor del recubrimiento de grafeno. Esto se debe posiblemente al carácter hidrofóbico del grafeno, lo que ocasiona que la cinética de la reacción sea más lenta, obteniéndose una menor respuesta de corriente y un desplazamiento de los picos hacia potenciales más positivos, conforme se tiene una mayor cantidad de grafeno sobre el electrodo. Por otra parte, también se presenta un pico Anódico adicional a -0.6 V, el cual está relacionado a un proceso redox de un producto de la corrosión del acero. La solución electrolítica de fosfatos es muy agresiva con la pieza de acero, produciendo rápidamente la corrosión de ésta y formando una capa superficial de óxido sobre el electrodo. El pico relacionado a la corrosión de la pieza disminuye conforme se aumenta el espesor del recubrimiento de la pieza indicando una menor corrosión; sin embargo, el hecho de que este pico no se haya suprimido es un indicador de que el recubrimiento de grafeno no es totalmente homogéneo, quedando huecos o partes sin recubrir. También se siguió el proceso de corrosión de la pieza en la solución de fosfatos con la medición del potencial a circuito abierto, ver Figura 6. Se puede observar que, en la pieza sin recubrir y la pieza recubierta con 3 capas de grafeno, el potencial a circuito abierto cae rápidamente hacia valores más negativos (-0.75 V), mientras que el acero recubierto con 30 y 300 capas de grafeno se mantiene en un valor más positivo (-0.2) durante los 30 minutos de medición. Esto indica que, a pesar de haberse depositado suficiente GO para recubrir 3 veces el área de trabajo, la técnica de depósito por gota presenta deficiencias a la hora de obtener recubrimientos homogéneos. A pesar de no estar completamente homogéneo, se observa un cambio del E_{ocv} hacia potenciales más positivos en los recubrimientos de 30 y 300 capas, lo cual indica un mayor efecto de pasivación, concordando con lo observado en los diagramas de Nyquist y los voltamperogramas del estándar de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

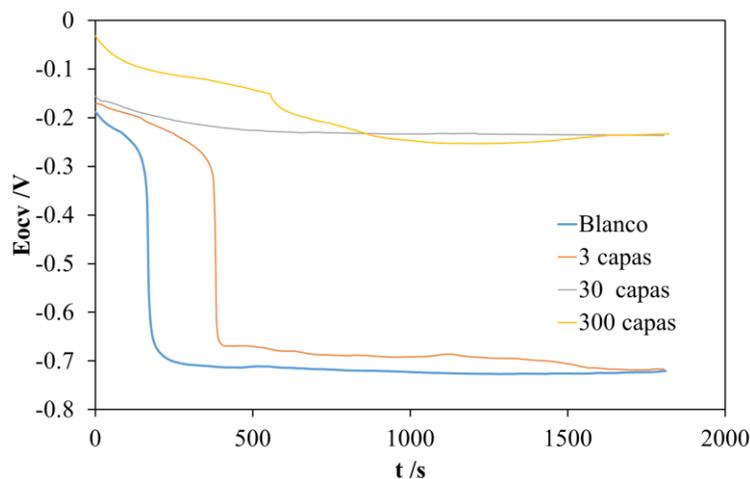


Figura 6. Mediciones del potencial a circuito abierto en una solución amortiguada de fosfatos 0.1 M a pH 7.

4. Conclusiones

El recubrimiento de grafeno obtenido a partir de la reducción electroquímica de GO es viable para la protección del acero contra la corrosión, lo cual se comprueba mediante el aumento de la R_{CT} y la disminución de la corriente de pico, en voltamperometría, asociada a los procesos redox de los productos de la corrosión. Sin embargo, la técnica para la formación del recubrimiento empleada en este trabajo no es lo suficientemente efectiva para producir un recubrimiento homogéneo, por lo que es necesario encontrar nuevas alternativas para la formación del depósito para poder evaluar correctamente la protección que brinda el recubrimiento de grafeno contra la corrosión del acero.

5. Agradecimientos

Se agradece al CONACYT por el apoyo a través de la beca doctoral 402825, y el financiamiento a través del proyecto SEP-CONACYT 169634. Así mismo, el apoyo técnico de Elizabeth Cortez, Dulce Partida, Angélica Aguilar, Juan Pablo Rodas y Guillermo Vidriales.

6. Referencias

- [1] Singh, V; Joung, D; Zhai, L; Das, S; Khondaker, S.I; Seals, S. *Progress in Materials Science*, **2011**, *56*, 1178-1271.
- [2] Kirland, N.T; Schiller, T; Medhekar, N; Birbilis, N. *Corrosion Science*, **2012**, *56*: 1-4.
- [3] Raman, R.K.S; Banerjee, P.C; Lobo, D.E; Gullapalli, H; Sumandasa, M; Kumar, A; Choudhary, L; Tkacz, R; Ajayavan, P.M; Majumder, M. *Carbon*, **2012**, *50*, 4040-4045.
- [4] Prasai, D; Tuberquia, J.C; Harl, R.R; Jennings, G.K; Bolotin, K.I. *ACS Nano*, **2012**, *6*, 1102-1108.
- [5] Pei, S; Cheng, H. *Carbon*, **2012**, *50*, 3210-3228.
- [6] Guo, H; Wang, X; Qian, Q; Wang, F; Xia, X. *ACS Nano*, **2009**, *3*, 2659-2659.
- [7] Sung, J. A; Yanwu, Z; Sun, H.L; Meryl, D. S; Tryggvi, E; Sungjin, P; Aruna, V; Jinho, A; Rodney, S. R. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2010**, *1*, 1259-1263.
- [8] Hoon, J; Myung, J. *Surface & Coatings Technology*, **2014**, *254*, 167-174.



7° Encuentro de Química Inorgánica
EQI-2015
Saltillo, Coahuila, México

Síntesis de compósitos basados en PEAD con NTC y/o nanopartículas de Cu mediante polimerización in situ con un sistema aluminohidruro de zirconoceno en fase heterogénea

Cabrera Miranda, Cristal; Pérez Camacho, Odilia; Martínez Colunga, Juan G.; García Zamora, Maricela; Comparán Padilla, Víctor E.

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna No.140, San José de los Cerritos, C.P. 25294 Saltillo, Coahuila México
e-mail: odilia.perez@ciqa.edu.mx, ccabrera1603@gmail.com

Resumen

En el presente estudio se evaluó el efecto de la incorporación de nanopartículas en una matriz polimérica de etileno, utilizando un complejo aluminohidruro de zirconoceno en fase heterogénea a dos diferentes concentraciones para la obtención in situ de los compósitos. De los estudios realizados se observó que la presencia de las nanopartículas aumenta la velocidad de consumo de etileno en la reacción de polimerización y mejora la estabilidad de los sitios catalíticos. Mientras que, respecto al comportamiento de cristalización-fusión de los materiales fue visible en todos los casos que independientemente de la concentración de zirconoceno y del tipo de nanopartícula introducida, los compósitos de polietileno de alta densidad (PEAD) sintetizados presentaron un corrimiento en su temperatura de cristalización hacia valores más altos, lo que indica que el superenfriamiento del compósito es reducido por el contenido de las nanopartículas, sin modificar la estructura cristalina de la matriz de polietileno como se observó por rayos-X. Asimismo, se estudió el efecto que tiene la adición de las nanopartículas en las propiedades térmicas de los compósitos de PEAD en comparación con los PEAD puros (sin nanopartículas) sintetizados bajo condiciones similares de reacción, mostrándose que la incorporación in situ del 17% de nanotubos de carbono mejoró significativamente la estabilidad térmica del polietileno. Los valores de conductividad eléctrica obtenidos indican que se logró alcanzar una fracción óptima de nanopartículas que forman una trayectoria conductora a través de la matriz polimérica.

1. Introducción

Los catalizadores de sitio único del grupo 4 de metales de transición, presentan actividades catalíticas altas hacia la polimerización de olefinas, donde en la mayoría de los casos el precursor catalítico es un complejo metalloceno de Ti, Zr o Hf. [1] Con el propósito de preservar las ventajas de los catalizadores en términos de actividad y control de la morfología del polímero, generalmente se recurre a su inmovilización en un soporte poroso de alta área superficial. [2] Algunos materiales inorgánicos como la sílice, arcilla, aluminio y compuestos de magnesio, además de materiales poliméricos como el poliestireno y polisiloxano pueden servir como soportes, sin embargo, la sílice ha recibido mayor atención debido a que contiene grupos hidroxilo en su superficie que pueden participar directamente en la formación de las especies catalíticas activas al reaccionar con el co-catalizador metilaluminoxano (MAO) [2, 3]. En las polimerizaciones in situ de etileno en presencia de nanopartículas, como los NTC, se ha considerado que los catalizadores metallocenos son soportados en la superficie de los nanotubos durante la reacción de polimerización [4], ya que los nanocompósitos obtenidos por éste método presentan dispersiones y propiedades físico-mecánicas mejoradas a las obtenidas por otros métodos de dispersión, en solución o

mezclado en fundido. Por ejemplo, en el trabajo de H. Fouad, *et al.* [5] se reporta la preparación de compósitos de PEAD con nanopartículas de carbono (NpC) al 2, 4 y 8% en peso mediante mezclado en fundido, donde observaron que solamente con un 2% de NpC éstas actúan como agentes nucleantes, incrementando la cristalinidad del nanocompuesto. Por otra parte, también ha sido de interés incorporar nanotubos de carbono (NTC) en matrices poliolefínicas con la finalidad de impartir ciertas propiedades eléctricas [6]. Mediante la dispersión en fundido existen parámetros como la temperatura, tiempo y velocidad de mezclado que afectan la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, alterando las características finales del material [7].

Con estas consideraciones en mente se justifica el interés de seguir desarrollando compósitos cuya sinergia matriz-relleno dé lugar a un material híbrido con propiedades sobresalientes. En este trabajo se utilizó un complejo derivado de zirconoceno, el aluminohidruro de bis(*n*-butilciclopentadienil) zirconoceno (*n*-BuCp₂ZrH₃AlH₂) para la polimerización in situ de etileno en presencia de NTC y/o nanopartículas de Cu, utilizando el (*n*-BuCp₂ZrH₃AlH₂) soportado en sílice modificada con MAO, sistema catalítico que no había sido probado anteriormente en la obtención de compósitos de PEAD/nanopartículas.

2. Sección experimental

Todos los procedimientos fueron llevados a cabo en líneas de vacío-argón con la técnica Schlenk. Los disolventes empleados fueron grado reactivo, destilados con agentes secantes apropiados. El MAO (10% tolueno) e LiAlH₄ (1M, Et₂O) fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. Los nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con 0.5 a ~3% en peso de grupos carboxilo, de diámetro externo de 50 a 80 nm y una longitud de ~10 μm fueron proporcionados por AlphaNano Technology Co., Ltd con una pureza > 95% en peso y las nanopartículas de Cu utilizadas (diámetro promedio < 10 nm) fueron sintetizadas en CIQA. Tanto los NTC como las nanopartículas de Cu fueron secadas previamente en una mufla Linder-Blue a 100 °C durante una semana y 24 h, respectivamente para remover el exceso de humedad que pudiera ocasionar la desactivación prematura del catalizador.

2.1 Caracterización de los compósitos. Las propiedades térmicas de los compósitos se determinaron mediante DSC en un equipo TA Instruments 2920 a presión constante, de 0 a 160 °C a una velocidad de 10 °C/min y en un analizador termogravimétrico modelo Q500 (TA Instruments) a una velocidad de 10 °C/min y un flujo de 50 mL/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C bajo atmósfera de N₂ y de 600–800 °C se cambió el gas a O₂. La estructura cristalina de los compósitos fue determinada por Difracción de rayos-X en un equipo Siemens, utilizando radiación CuKα (25 mA, 35 kV) a temperatura ambiente. Las propiedades eléctricas (C_v, S/cm) de los materiales sintetizados se determinaron en un equipo que consta de tres amplificadores: Lock-In Modelo SR850 (Stanford Research Systems), TEGAM, Inc. de alto voltaje modelo 2340 y un convertidor diseñado en CIQA, este sistema fue utilizado para materiales con una resistencia eléctrica mayor a 200 MΩ. Y las muestras más conductoras (resistencia < 200 MΩ) fueron medidas en un equipo Keithley modelo 2400. El contenido de Al residual y Cu se analizó en un equipo SpectrAA-250 Plus (Varian) provisto de una lámpara de cátodo hueco de Al o Cu (Varian). La dispersión y morfología de los compósitos se analizó en un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-7401F.

2.2 Reacción de polimerización. La preparación del complejo *n*-BuCp₂ZrH₃AlH₂ así como el tratamiento del soporte (sílice) se describen a detalle en un reporte previo [8]. Las reacciones de polimerización in situ

en semicontinuo se llevaron a cabo a 500 rpm en 200 mL de iso-octano (2,2,4-trimetilpentano), 42 psi de C₂H₄, una relación de activación Al/Zr (mol/mol) de 1000 y *T* constante (70 °C) en un reactor Parr 5100, provisto con un controlador de flujo másico de 0–200 mL/min (AALBORG®), agitación mecánica, controlador de temperatura digital y un sistema de adquisición de datos y control Fieldpoint 2000 (National Instruments) supervisado con una laptop con el software LabVIEW. Los NTC y/o las nanopartículas de Cu fueron dispersados previamente en iso-octano durante una hora en un baño ultrasónico Branson modelo 3510 y puestos en contacto en el reactor con 5 mL (5.6x10⁻³ mol) de *scavenger* (MMAO-7 13 wt% Al in ISOPAR-E, AkzoNobel) antes de la adición del catalizador al medio de reacción. El pre-catalizador de zirconoceno se activó con la cantidad correspondiente de MAO adicional (conservando la relación mol/mol de Al:Zr fijada) y posteriormente se introdujo al reactor (previamente curado) con la ayuda de una jeringa con *lock*. La polimerización fue terminada al cerrar la válvula de etileno, desfogar y adicionar lentamente 20 mL de MeOH acidificado (10% en volumen de HCl). Posteriormente, el polímero formado (sin o con nanopartículas) se precipitó en 600 mL de MeOH, se lavó con más MeOH y se dejó secar en una estufa de vacío durante 24 h a 60 °C.

3. Resultados y discusión

Las polimerizaciones de etileno con el complejo *n*-BuCp₂ZrH₃AlH₂ soportado en sílice modificada con MAO fueron llevadas a cabo en presencia o ausencia de nanopartículas (NTC y/o Cu) a dos niveles de concentración molar de Zr, 2.98x10⁻⁵ (**PE1**, **NT1**, **Cu1** y **NTCu1**) y 1.26 x10⁻⁵ (**PE2**, **NT2**, **Cu2** y **NTCu2**), donde las claves **PE1** y **PE2** corresponden a los polietilenos sin nanopartículas ó "blancos" a las dos concentraciones de catalizador con la finalidad de comparar la interacción de las nanopartículas con la matriz de PEAD. La carga inicial de nanopartículas que fue introducida al reactor siguiendo la metodología descrita en la sección experimental fue de ~0.8 y 0.1 g de NTC y/o Cu, respectivamente; mientras que el contenido final de las mismas que se reporta para los diferentes compósitos fue función de la actividad catalítica del complejo metaloceno. En la Figura 1a se comparan los perfiles cinéticos y las velocidades de polimerización *R_p* (Fig. 1b) de las dos series de polimerizaciones bajo condiciones similares, observándose que los experimentos que mostraron un comportamiento cinético más estable fueron **Cu1** y **NT2**, con un consumo constante de etileno, sin presentar caídas abruptas durante el tiempo de reacción ni período de desactivación del sistema. Adicionalmente, se puede apreciar que independientemente del tipo de nanopartícula introducida al medio de reacción, estas aceleran la actividad, probablemente debido al cambio de polaridad en el medio. Se observa una excepción en el experimento **NTCu2** que al compararlo con su respectivo blanco (**PE2**), sólo se aprecia un mayor consumo de etileno dentro de los primeros minutos de reacción (~6 min), posteriormente el nivel de consumo decrece y se vuelve constante hasta finalizar la polimerización por la despresurización del monómero. Es importante mencionar en este apartado, que el perfil de consumo para el experimento llevado a cabo a una [Zr] de 1.26 x10⁻⁵ M, etiquetado como **Cu2**, no es mostrado en los gráficos de la Figura 1 porque superó la capacidad del medidor de flujo (0–200 mL/min, AALBORG®) y no fue posible obtener la curva cinética, es decir fue extremadamente activo. No obstante, este detalle nos hizo percatarnos de que la actividad del sistema aluminohidruro de zirconoceno no sólo depende del tipo de nanopartícula empleada como relleno, sino también de las dimensiones de éstas y su interacción con el par iónico catalizador/co-catalizador.

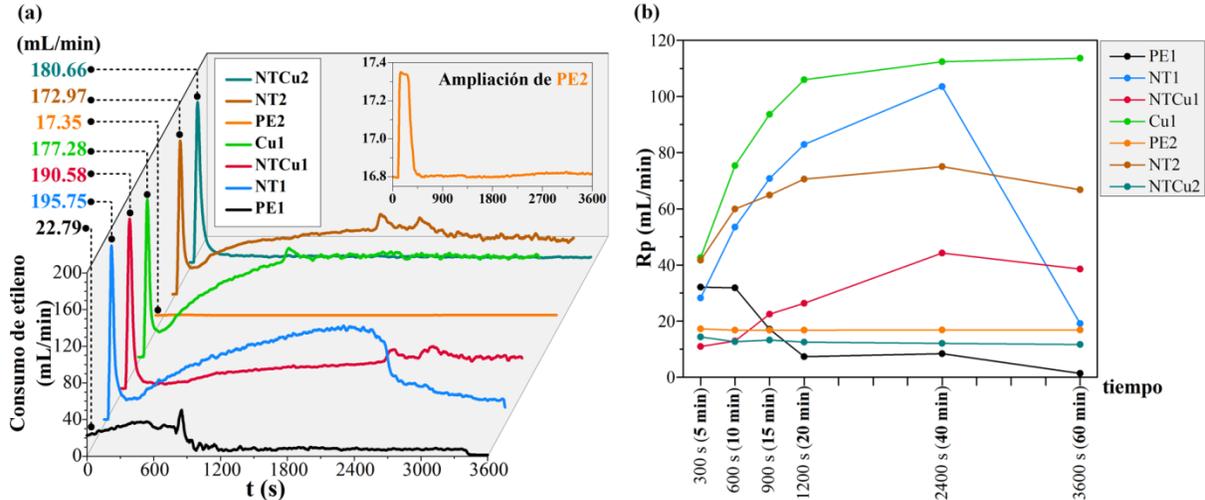


Figura 1. Perfiles cinéticos de las polymerizaciones de etileno obtenidos con $n\text{-BuCp}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2/(\text{SiO}_2/\text{MAO})$ a dos concentraciones.

Posteriormente se estudiaron diferentes propiedades físico-químicas de los nanocompuestos obtenidos con los dos tipos de nanopartículas (NTC y Cu) y su mezcla, con el propósito de conseguir el máximo beneficio al incorporar un relleno de tamaño nanométrico en una matriz termoplástica.

En la Figura 2a se reportan los termogramas de los PEAD sin y con nanopartículas donde se observa que la inclusión de los NTC y/o nanopartículas de Cu en la matriz polimérica mejora la estabilidad térmica a excepción de NTCu2, cabe señalar que el compuesto Cu2 es estable térmicamente hasta el 36% de pérdida en peso, lo cual no se ve reflejado en su valor de $T_{d, \text{máx}}$ reportado.

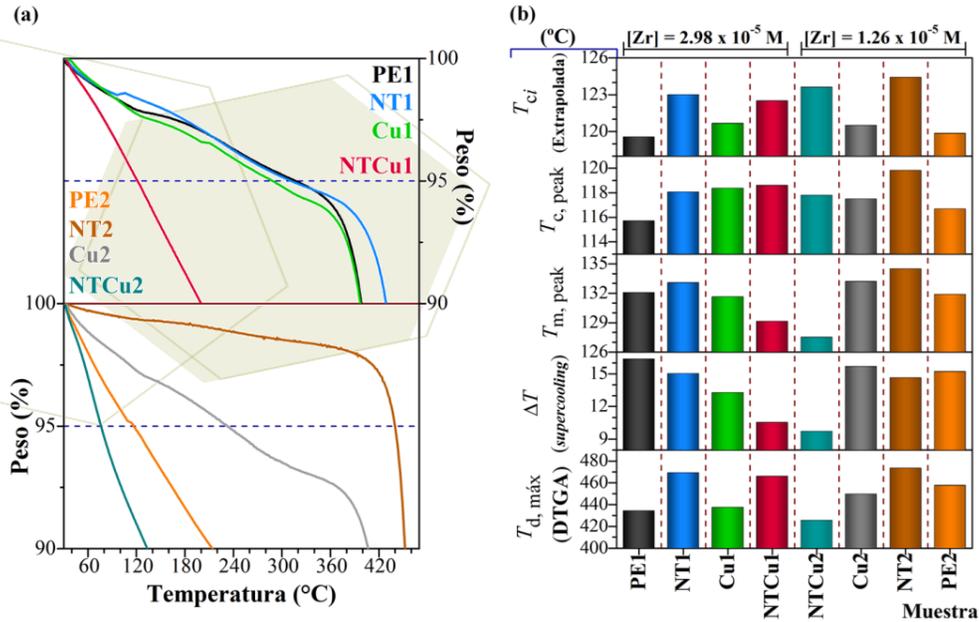


Figura 2. (a) Pérdidas en peso en función de la temperatura. (b) Temperatura a la cual la tasa de descomposición es máxima ($T_{d, \text{máx}}$, DTGA); Superenfriamiento (ΔT); Temperatura pico de fusión ($T_{m, \text{peak}}$); Temperatura pico de cristalización ($T_{c, \text{peak}}$); Temperatura de cristalización inicial-extrapolada (T_{ci}) para los diferentes experimentos.

El incremento en la temperatura de cristalización tanto inicial como pico (T_{ci} , $T_{c, peak}$) acompañado por una reducción en el grado de superenfriamiento (ΔT) para los compósitos de PEAD mostrados en la Figura 2b en comparación con su respectivo PEAD sin NTC y/o nanopartículas de Cu es una prueba fehaciente de que las nanopartículas funcionan como agentes nucleantes al ser una superficie anfitriona sobre la cual los cristales de PEAD pueden crecer. La aparición de los picos característicos para el PEAD con cristales ortorrómbicos en el intervalo 2θ entre 20 y 25° correspondiente a los planos cristalinos (110) y (200), respectivamente [9] en cada uno de los difractogramas mostrados en la Figura 3 indican la ausencia de cualquier transformación de fase por la presencia de las nanopartículas en la matriz polimérica. Mientras que, en el intervalo 2θ de 25 – 50° de acuerdo con la literatura [10] se encuentran tanto el plano cristalino (002) de mayor intensidad relacionado con la presencia de los NTC como diversos picos de difracción pertenecientes al carbono amorfo e impurezas.

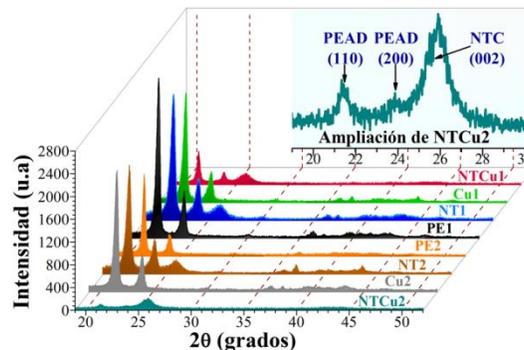


Figura 3. Patrones de difracción de los PEAD y sus compósitos obtenidos con $n\text{-BuCp}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2/(\text{SiO}_2/\text{MAO})$.

En la actualidad, los compósitos poliméricos con partículas metálicas son de interés en diversos campos para el diseño y manejo de nuevos materiales con características eléctricas cercanas a los metales, pero para lograr las condiciones de transferencia de carga eléctrica y flujo de calor en un sistema heterogéneo polímero-relleno la fase conductora deberá estar formada ya sea por partículas metálicas o de carbono que se encuentren dispersas en forma de red interconectada en el interior de la matriz polimérica [11], es decir, que se encuentra una fracción volumen de NTC idónea como para formar una trayectoria conductora a través de la matriz polimérica y es por ello que la conductividad del nanocompuesto se incrementa conforme aumenta el contenido de NTC hasta alcanzar la percolación eléctrica y la conductividad permanece más o menos constante [6]. Dicha red conductora puede apreciarse claramente en las micrografías de las muestras **NTCu2**, **NTCu1**, **NT1** y **NT2**.

Los datos reportados en la gráfica de la Figura 4 son consistentes con lo reportado recientemente por Fangming Xiang, *et al.* [6], quienes estudiaron el efecto de los nanotubos de pared múltiple funcionalizados en la morfología de fase de la mezcla inmiscible PEAD/PA6, durante su investigación ellos se percataron de la existencia de una red interconectada de NTC en el interior de la matriz polimérica. Con respecto a los resultados de conductividad para los compósitos formados o integrados por NTC y Cu se esperaba de antemano que fueran materiales con propiedades distintivas derivadas de la sinergia entre las partículas, lo cual se corroboró al ser los compósitos con mejor conductividad eléctrica, las flechas rojas en las micrografías de **NTCu1** y **NTCu2** señalan lo que aparentemente son las nanopartículas de Cu en forma de aglomerados. Por otro lado, es importante mencionar que las diminutas partículas esféricas observadas en

Cu2 pudieran ser atribuidas al Cu disperso en el PEAD, sin embargo, su localización y distribución relativa en la matriz polimérica no se puede aseverar ya que la fracción en volumen de contenido de nanopartículas es mucho más baja.

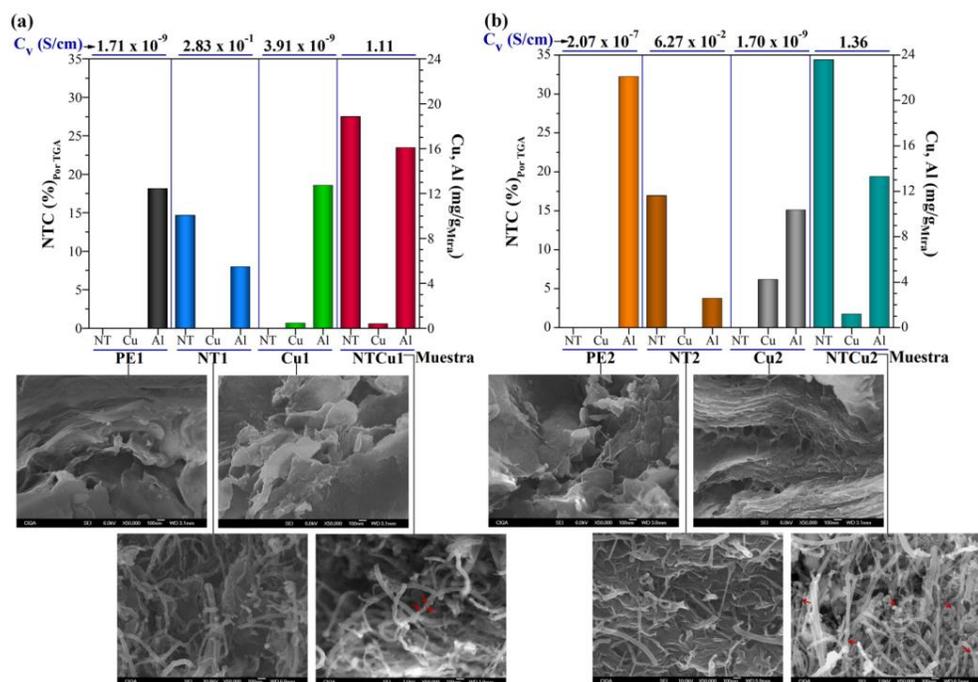


Figura 4. Conductividad volumétrica (C_v) en función del contenido y distribución de las diferentes partículas presentes en los PEAD y sus compósitos obtenidos con $n\text{-BuCp}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2/(\text{SiO}_2/\text{MAO})$.

4. Conclusiones

Se obtuvieron altas actividades catalíticas en la polimerización de etileno in situ con nanopartículas utilizando el sistema $n\text{-BuCp}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2/(\text{SiO}_2/\text{MAO})$. El análisis térmico y de rayos-X de los nanocompósitos mostraron el efecto de nucleación producido por los NTC y en casi todas las muestras se redujo el grado de superenfriamiento necesario para que ocurra la cristalización del PEAD. La mayor estabilidad térmica fue alcanzada con la introducción de ~17% de NTC (**NT2**) al sintetizar el compósito de PEAD a una $[\text{Zr}]$ de 1.26×10^{-5} M. Mediante microscopía electrónica fue posible observar de forma clara como los NTC se distribuyen en la matriz de polietileno conectándose unos a otros en una estructura tipo red responsable de otorgarle al compósito conductividad eléctrica en el siguiente orden decreciente: **NTCu2** > **NTCu1** > **NT1** > **NT2**.

5. Agradecimientos

Al proyecto CUVITO con clave 127151. El autor le agradece al CONACYT el apoyo otorgado a través de la Beca para Estudios de Doctorado No. 224316. Así como a: Q.F.B. Myriam Lozano Estrada, L.C.Q. Jesús Alejandro Espinosa Muñoz, L.C.Q. María Guadalupe Méndez Padilla, Q.F.B. Bertha Alicia Puente Urbina, M.C. Blanca Margarita Huerta Martínez y M.C. Gilberto Francisco Hurtado López por su apoyo y orientación en la caracterización de la muestras mediante SEM, AA, TGA/DSC, rayos-X, capacitación con el software EVA y pruebas de conductividad, respectivamente. Y al Dr. José Ramiro Infante Martínez por su ayuda en el manejo e interpretación del sistema de adquisición de datos y control Fieldpoint.

6. Referencias

- [1] Park S.; Woong S.; Lee K. B.; Jin D.; Hwan Y.; Do Y.; Paik H. J.; Choi I. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 47–50.
- [2] Tissie V.; Prades F.; Briquel R.; Boisson C.; McKenna T. F. L. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 91–102.
- [3] Wang W.; Fan Z.-Q.; Feng L.-X. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 2380–2387.
- [4] Trujillo M.; Arnal M. L.; Müller A. J.; Laredo E.; Bredeau St.; Boundel D.; Dubois Ph. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6268–6276.
- [5] Fouad H.; Elleithy R.; Al-Zahrani S. M.; Al-haj Ali M.; *Materials and Design* **2011**, *32*, 1974–1980.
- [6] Xiang F.; Shi Y.; Li X.; Huang T.; Chen C.; Peng Y.; Wang Y. *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 350–361.
- [7] Verge P.; Benali S.; Bonnaud L.; Minoia A.; Mainil M.; Lazzaroni R.; Dubois P. *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 677–683.
- [8] Charles R.; González R.; Morales E.; Revilla J.; Elizalde L.-E.; Cadenas G.; Pérez O.; Collins S. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2009**, *307*, 98–104.
- [9] Chiu F.-C.; Yen H.-Z.; Lee C.-E. *Polym. Test.* **2010**, *29*, 397–406.
- [10] Fayazfar H.; Dolati A.; Ghorbani M. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 6230–6235.
- [11] Mamunya Ye.P.; Davydenko V. V.; Pissis P.; Lebedev E.V. *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 1887–1897.

Dispersión de nanopartículas de CuO y TiO₂ en copolímeros de ácidos maleámicos-*bis*-acrilamida

García Zamora, Maricela; Córdova Alonso, María Teresa, Flores Guerrero, Mildred, Pérez Camacho Odilia¹

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, Col. San José de los Cerritos Saltillo, C.P 25294, Coahuila, México
e-mail: -maricela.garcia@ciqa.edu.mx.

Resumen

El estudio de dispersiones estables de nanopartículas metálicas ha ido en aumento, debido al amplio número de aplicaciones en diferentes áreas de las ciencias de los materiales, medicina, y ambiental, entre muchas otras. En el área ambiental, los compuestos capaces de atrapar partículas metálicas son de gran utilidad en la remediación de aguas o sitios contaminados por residuos metálicos o compuestos tóxicos.[1, 2] En éste trabajo se reporta la síntesis de oligómeros basados en copolímeros de poli(ácido N-4-carboxibutilmaleámico-*bis*-acrilamida) de peso molecular promedio en número de 600 g/mol, y su aplicación como agente dispersante de nanopartículas de CuO y TiO₂. El copolímero fue caracterizado por FTIR y RMN, y sus propiedades superficiales fueron determinadas calculando la concentración micelar crítica (CMC) a partir de los datos de conductividad de soluciones acuosas del copolímero a diferentes concentraciones. La dispersión de las nanopartículas se comprobó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), con microanálisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

1. Introducción

La dispersión homogénea de nanopartículas metálicas en líquidos es un requerimiento clave para diferentes aplicaciones, incluyendo la remediación de aguas contaminadas con bacterias o residuos tóxicos, en formulaciones agroquímicas, como catalizadores de alta área superficial, o como aditivos de cosméticos, por mencionar algunas [3]. La principal desventaja en el uso de nanopartículas metálicas es su fuerte tendencia a la agregación o aglomeración, en partículas secundarias de mayor tamaño, ya que es bien conocido que las propiedades de las partículas metálicas se ven favorecidas cuando su tamaño disminuye a escala nanométrica. En nanotecnología, la estabilización y dispersión de nanopartículas metálicas es una de las cuestiones más estudiadas, sobre lo cual se han desarrollado diferentes métodos [2, 4]. Las soluciones poliméricas u oligoméricas de diferentes tipos de polímeros funcionalizados o parcialmente entrecruzados han sido una opción viable para la estabilización de muchos tipos de nanopartículas metálicas como Au, Ag, CuO, TiO₂, entre otras [4]. En el presente trabajo se sintetizaron oligómeros basados en copolímeros de poli(ácido N-4-carboxibutilmaleámico-*bis*-acrilamida) aplicados a la estabilización de diferentes tipos de nanopartículas de CuO y TiO₂.

2. Sección experimental

Materiales y Equipos

El anhídrido maléico (99%), el ácido N-4-carboxiaminobutírico (98%), la N,N-metilen-*bis*-acrilamida (99%) y el persulfato de potasio (99%), fueron adquiridos en Sigma-Aldrich, y utilizados sin posterior purificación. La acetona y el metanol fueron previamente destilados. El copolímero se caracterizó por RMN en un equipo Jeol Eclipse 300MHz, y por FTIR en un equipo Nicolet Magna 550, en pastillas de KBr. El peso molecular fue determinado por GPC en un equipo GPC Alliance 2695 en tetrahidrofurano (THF) 1mg/ml. La concentración micelar crítica (CMC) fue determinada mediante curvas de tensión interfacial-concentración en soluciones de agua del copolímero en un tensiómetro SensaDyne PC500-L. La dispersión de las nanopartículas en el copolímero fue determinado en soluciones 0.1 % y 1% en peso del copolímero, con 0.005% en peso de nanopartículas, mediante análisis TEM en un microscopio Titan 80-300 FEI y el microanálisis elemental por EDS con detector EDAX.

Síntesis del ácido N-4-carboxibutilmaleámico

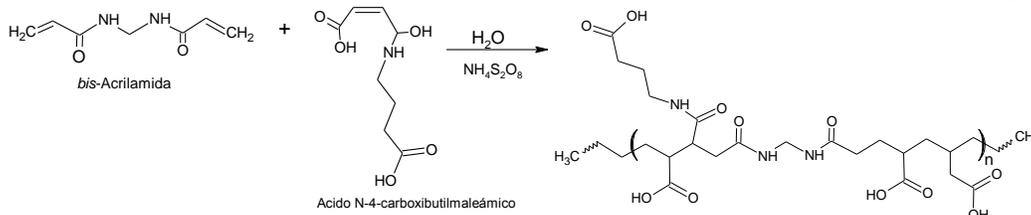
2.0 g, (0.02 mol) de anhídrido maléico fueron disueltos en 20 ml of metanol o acetona, y ésta solución fue goteada a una solución de gr (0.02 mol) de ácido 4-aminobutírico disuelto en 20 ml del correspondiente disolvente. La mezcla se agitó por 15 min, y después se calentó a 50°C por 3 hr. El ácido maleámico precipitó como un polvo blanco, el cual fue recristalizado en cloroformo/hexanos.

*Síntesis del copolímero poli(ácido N-4-carboxibutilmaleámico-*bis*-acrilamida)*

El ácido N-4-carboxibutilmaleámico y la N,N-metilen-*bis*-acrilamida fueron suspendidos en 50 ml de agua destilada, en relaciones molares (1:1). Donde se adicionó 1% (mol) con respecto a los monómeros del iniciador persulfato de amonio ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$). La solución se burbujeó con Ar por 10 min, y se refluyó durante 6 hr. Después de éste tiempo la mezcla fue liofilizada por 24 hr. El polvo obtenido fue disuelto en metanol y precipitado con hexanos. El sólido se filtró y se secó por 6 hr a vacío. Las soluciones del copolímero se prepararon en agua desionizada, al 2% y 4%, sonificando la muestra por 1 hr en un baño de ultrasonido con potencia de 40 W, dejándose posteriormente en agitación por 12 hr. Estas soluciones se utilizaron para estabilizar las nanopartículas a una concentración de 0.005% con respecto al agua. El FTIR se obtuvo en pastilla de KBr del copolímero seco, 3450 cm^{-1} (N-H), $3,300\text{ cm}^{-1}$ (OH), $2,918\text{ cm}^{-1}$ (CH_2), $2,840\text{ cm}^{-1}$ (CH_3), $1,713\text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1467 cm^{-1} (C-OH), 1016 cm^{-1} (C-O), y el espectro de RMN de ^{13}C se obtuvo en solución de DMSO- d_6 (166 MHz). 240 ppm (NH-C=O), 185 ppm y 180 ppm (C=O), 90 ppm y 75 ppm ($\underline{\text{C}}\text{H-C=O}$), 30 ppm (CH_2)

3. Resultados y discusión

La síntesis del copolímero poli(ácido N-4-carboxibutilmaleámico-*bis*-acrilamida) se describe en la figura 1, el cual fue obtenido como un sólido amarillo de consistencia blanda, parcialmente soluble en agua.



El espectro de FTIR y RMN de ^{13}C se presentan en la figura 2, los cuales muestran las señales esperadas de los grupos funcionales presentes en el copolímero. En la figura 2 a) se observan a frecuencias altas las señales correspondientes a los grupos NH y OH de los ácidos caboxílicos injertados en la cadena o las terminaciones del copolímero. En 1713, 1467 y 1016 cm^{-1} las señales de los grupos carbonilo, tensión fuera del plano del OH-C=O, y las señales C-O, respectivamente.

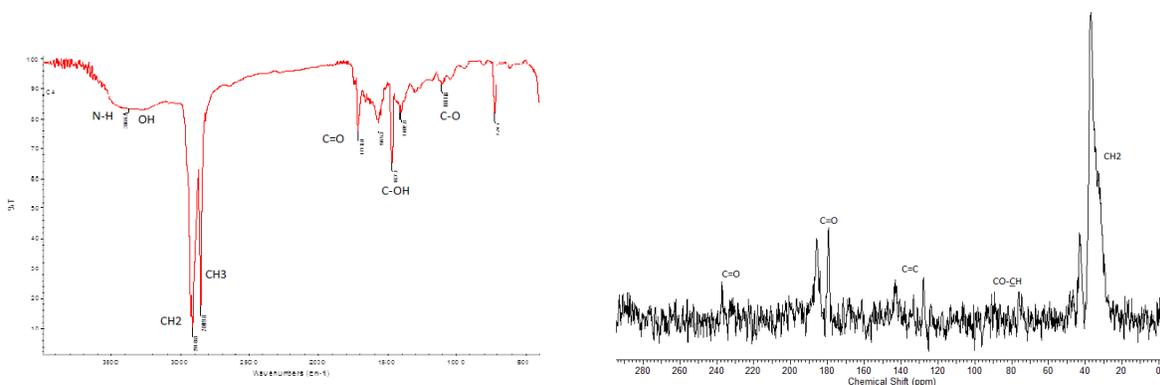


Figura 2. Caracterización del poli(ácido N-4-carboxibutilmaleámico-*bis*-acrilamida) a) FTIR en pastilla de KBr. b) RMN de ^{13}C en DMSO- d_6 (166 MHz) a temperatura ambiente.

El espectro del RMN de ^{13}C muestra una señal mayoritaria perteneciente a los carbonos de los grupos metileno en 30 ppm, señales pequeñas en la región de los grupos C-H y C=C y varios grupos C=O, en la región de los carbonilos desde 180 hasta 220 ppm, donde los carbonilos más desplazados a frecuencias altas, corresponden a los grupos amidas presentes en el copolímero. Debido a la presencia de grupos hidrofílicos (como los grupos ácidos y amidas) y grupos hidrófobos (cadenas hidrocarbonadas) el copolímero puede presentar propiedades superficiales, por lo que se determinó su concentración micelar crítica (CMC), midiendo los cambios en la tensión superficial en soluciones acuosas a diferentes concentraciones, calculando una CMC mayor de 0.6 g/ml, cuyo valor es mayor al de los surfactantes comunes o comerciales, sin embargo, bajo estas condiciones las soluciones del copolímero podrían presentar mejores propiedades de dispersión. Se probaron dos concentraciones (2% y 4% del copolímero en agua) para la dispersión de nanopartículas de CuO y TiO $_2$, donde en el caso del TiO $_2$ ninguna de éstas soluciones fue capaz de estabilizar o dispersar en tamaños nanométricos al TiO $_2$, observando una rápida aglomeración de las nanopartículas y su sedimentación. Las nanopartículas de CuO también fueron suspendidas en soluciones acuosas del copolímero bajo las mismas concentraciones, donde en éste caso, la concentración mayor (4% en peso)

mostró mejor estabilización de las nanopartículas de CuO, observando la formación de microemulsiones con partículas de forma esférica, de 10 nm de diámetro promedio, donde su correspondiente microanálisis de EDS comprueba la presencia de Cu. (Figuras 3 y 4).

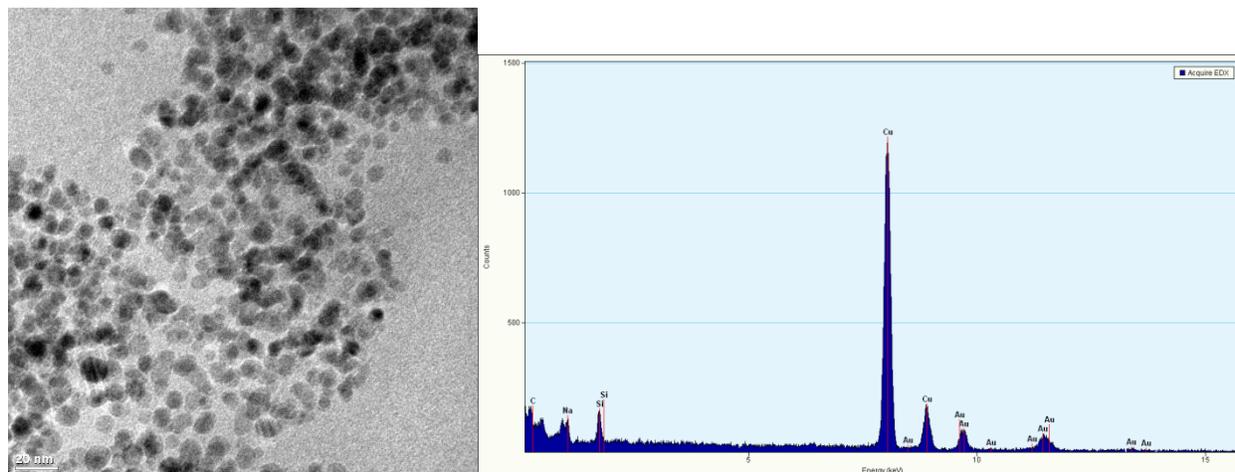


Figura 3. Microscopía de TEM de las partículas de CuO estabilizadas en la solución de 60 mg/ml de poli(ácido N-4-carboxibutilmaleámico-*bis*-acrilamida) y su respectivo microanálisis de EDS.

Como es evidente en la figura 4, la solución más diluída al 2% del copolímero, muestra la aglomeración de las partículas de CuO, las cuales no lograron dispersarse a ésta baja concentración de copolímero en solución

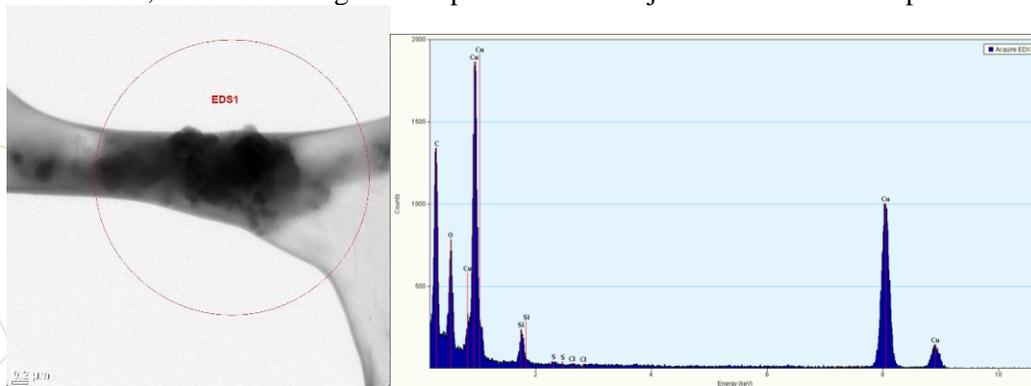


Figura 4. Microscopía de TEM de las partículas de CuO suspendidas en la solución de 10 mg/ml de poli(ácido N-4-carboxibutilmaleámico-*bis*-acrilamida) y su respectivo microanálisis de EDS.

4. Conclusiones

Las soluciones acuosas del copolímero poli(ácido N-4-carboxibutilmaleámico-*bis*-acrilamida) a concentraciones de 60mg/ml mostraron ser útiles en la estabilización de nanoesferas de 10 nm de diámetro promedio, las cuales fueron capaces de dispersar nanopartículas CuO en forma homogénea a escala nanométrica.

5. Referencias

- [1] a) Martin J. Schik, 1998 “Non-ionic Surfactants” *Surfactants Science Series, Vol. 1*, Marcel Dekker I.
b) D. Jiménez, A. Medina, J.N. Gracida, *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 26(1) 65-84, 2010

- [2] a) R. Lupitskyy, and S. Minko, *Soft Matter.*, 2010, 6, 4396-4402 b) F. Müller, W. Peukert, R. Polke, F. Stenger, *Int. J. Miner. Process*, 2004, 745S, S31-S41.
- [3] a) Dahms, Gerd, H. and Kwetkat, Klaus “Composición de agentes tensoactivos que contienen agentes tensoactivos Gemini y co-anfifilos, su obtención y empleo” *ES Patent 2, 238, 315 T3*, 2001. b) Merv Fingas, 2002 “Environmental Technology Center, Environment Canada” [www. Pwsrcac.org](http://www.Pwsrcac.org), March c) M. Larson, W.-C. Huang, M.-H. Hsiao, Y.-J. Wang, M. Nyden, S.-H. Chiou, D.-M. Liu, *Prog. Polym. Sci.*, 2013, 38, 1307-1328.
- [4] Ghulam M., Hajira T., Sultan M. y Akhtar N. *African J. Biotech.* 2013, 12(47), 6650-6660.

6. Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Salvador Fernández, el apoyo recibido a través del proyecto 6209 del Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos para la adquisición de las nanopartículas. A los técnicos Jorge Félix Espinosa, Víctor Eduardo Comparán, Beatriz Reyes, y Josefina Zamora, por su apoyo en la caracterización de los materiales, y al Dr. Enrique Díaz Barriga por la caracterización por TEM.

Estudio teórico de la reactividad de gases nobles hacia el dímero Ni₂O₂

Sharity Morales Meza,¹ Sharon Rosete Luna,² Mario Sanchez¹

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Alianza Norte 202, PIIT, Carretera Monterrey-Aeropuerto Km. 10, Apodaca, NL 66628, México.

²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Prolongación de Oriente 6, No. 1009, Col. Rafael Alvarado, C.P. 94340, Orizaba, Ver., México
e-mail: sharity.morales@cimav.edu.mx

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados teóricos obtenidos de la investigación realizada sobre la coordinación de gases nobles, X (X=He-Rn) con el dímero Ni₂O₂, utilizando las teorías DFT (PBE0) y de perturbación de Møller-Plesset de segundo orden (MP2), en combinación con el conjunto de bases def2-TZVP. Los resultados encontrados sugieren que todos los gases nobles estudiados forman coordinaciones débiles con el dímero de Ni₂O₂. Estas coordinaciones fueron caracterizadas analizando los índices de Wiberg y los orbitales moleculares. Además estudios de NBO corroboraron la presencia de enlaces de coordinación entre los átomos X-Ni, los cuales fueron caracterizados analizando los orbitales naturales y su energía de estabilización $E(2)$. El número máximo de átomos de gas noble que se puede coordinar por cada átomo de níquel es de dos. Por otro lado, al coordinarse los gases nobles a los átomos de níquel generan interacciones débiles entre ambos átomos de níquel presentes en cada estructura. Esta interacción está ausente en la estructura del dímero Ni₂O₂.

Adicionalmente, se calcularon las energías de disociación de enlace (EDEs) entre los átomos de níquel y gas noble. La energía requerida para remover uno de los cuatro átomos X es menor comparada cuando el dímero Ni₂O₂ tiene solo un átomo de gas noble coordinado.

1. Introducción

Los gases nobles tienen la reputación de ser incapaces de reaccionar químicamente. Hace algunas décadas la creencia era que los gases nobles no podían formar compuestos debido a que estos átomos eran extremadamente estables. Para todos, excepto el helio, la capacidad máxima de la capa electrónica exterior del átomo de gas noble es de ocho electrones. Este arreglo de electrones es especialmente estable, dejando al gas noble sin una tendencia a ganar o perder electrones.

Sin embargo, en 1962 Neil Bartlett demostró la reactividad de los gases nobles.¹ Bartlett y colaboradores experimentaron a temperatura ambiente con PtF₆ y xenón. Años después, se reportó el estudio de la coordinación de xenón, kriptón y argón.² La desventaja de esas especies es que son altamente reactivas y sólo se han estudiado a bajas temperaturas, en fase gaseosa o empleando técnicas de detección ultra-rápidas. No fue hasta el año 2000, cuando se reportó el primer complejo estable con xenón, [AuXe₄]²⁺[Sb₂F₁₁]²⁻. Este complejo es estable hasta -40 °C y se estudió por cristalografía de rayos X, espectroscopia Raman, cálculos *ab initio* y con la teoría de los funcionales de la densidad (DFT).³

Recientemente, dos importantes investigaciones que se han reportado en la literatura han documentado todos los complejos con gases nobles.^{4,5} Los complejos descritos se han caracterizado mediante técnicas experimentales y estudiados por métodos computacionales. Todavía hay mucho que entender sobre la reactividad de los átomos de los gases nobles y su interacción con los metales de transición. Nosotros estamos interesados en conocer la reactividad de los gases nobles con metales de transición. En este trabajo se reporta el estudio teórico de la coordinación de los átomos de He-Rn con el átomo de níquel, en específico con el compuesto Ni_2O_2 , con el fin de conocer más en detalle el comportamiento químico de los gases nobles hacia el átomo de níquel que forma parte del dímero Ni_2O_2 .

El dímero Ni_2O_2 (Figura 1) fue sintetizado por primera vez por Andrews en 1997, cuando estaba estudiando los productos de reacción de los átomos de níquel ablación-láser y oxígeno molecular aislado en argón sólido. La estructura Ni_2O_2 se caracterizó utilizando la técnica de ablación láser y la matriz FTIR.⁶ Recientemente, Alikhani *et al.* Estudiaron en detalle, tanto experimental como teóricamente la formación Ni_2O_2 .⁷ Realizaron cálculos DFT con el fin de conocer el orden de enlace de Ni-O, usando análisis (NBO) y otras técnicas.⁸⁻¹⁰ Por otra parte, el único reporte que sabemos acerca de la reactividad de xenón con el níquel es uno que se ha estudiado teóricamente a la temperatura y presiones que se encuentra en el núcleo de la Tierra.¹¹

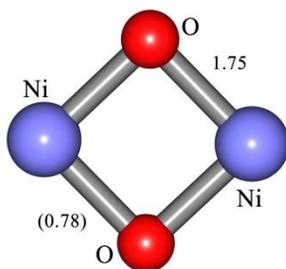


Figura 1. Dímero de Ni_2O_2 calculado a un nivel PBE0/def2-TZVP. El valor de las longitudes de enlace está dada en Å, y el valor de los índices de Wiberg está entre paréntesis.

2. Detalles computacionales

La geometría de todas las estructuras fueron optimizadas utilizando el funcional de correlación-intercambio Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE0)^{12,13} y la teoría de perturbación Møller-Plesset de segundo orden (MP2),¹⁴ en combinación con el conjunto de bases DEF2 -TZVP¹⁵ utilizando el software Gaussian 09.¹⁶ Los modos vibracionales se calcularon al mismo nivel de teoría. Las cargas naturales e índices de enlace de Wiberg se calculan a partir de un análisis NBO.¹⁰ Los resultados se visualizaron con el programa Chemcraft v1.6.

3. Resultados y discusión

Todas las estructuras fueron estudiadas utilizando las teorías DFT Y MP2. Los resultados son congruentes en ambas teorías. Como primer paso, calculamos la estructura del dímero de Ni_2O_2 , como se muestra en la Figura 1. Esta estructura tiene cuatro enlaces Ni-O con valores de 1.75 Å. Los índices de Wiberg también fueron calculados, y muestran un orden de enlace de 0.78.

La estructura de Ni_2O_2 es muy atractiva porque el átomo de níquel está acomodado con solo dos átomos de oxígeno y contienen orbitales *d* vacíos, los cuales pueden ser ocupados por electrones de especies neutras o cargadas. Considerando lo anterior, en este trabajo se estudió la reactividad del dímero antes mencionado con gases nobles (He-Rn). Los resultados sugieren que existen interacciones entre el átomo de níquel y los gases nobles, y dos es el número máximo de átomos de gases nobles que pueden coordinarse con el átomo de níquel (Figura 2)

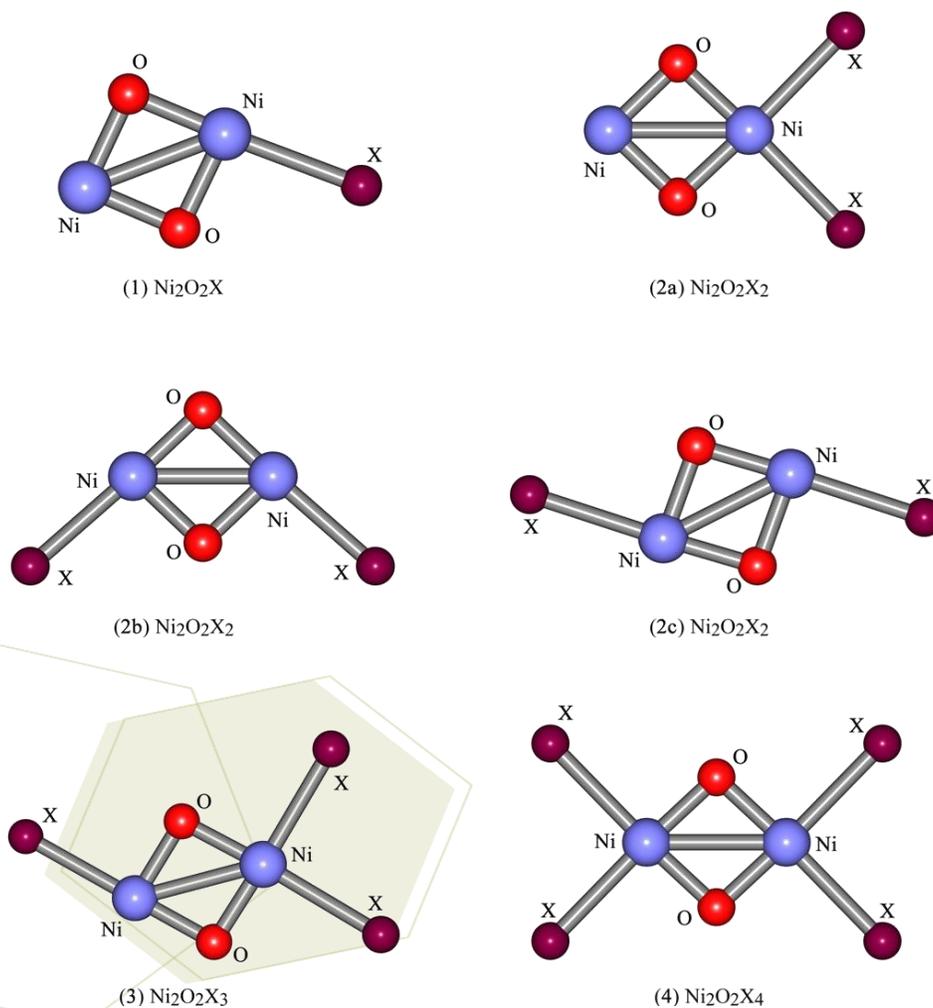


Figura 2. Uno y dos gases nobles ($\text{X}=\text{He-Rn}$) coordinado a cada átomo de níquel.

De la figura anterior, podemos ver que la estructura $\text{Ni}_2\text{O}_2\text{X}_2$ (2a-c) tiene tres isómeros, los cuales son muy cercanos en energía. Ambas teorías sugieren que la estructura más estable es la **2a** y **2b**, la diferencia de energía es casi nada. Sin embargo en la estructura **2c**, donde los átomos X se encuentran en una configuración *trans* es la menos estable de las tres (ver Tabla 1).

Tabla 1. Energías relativas para los isómeros **2a-c** calculadas con los dos diferentes niveles de teoría, MP2 y PBE0.

Isómeros	MP2 (kcal/mol)	ZPE (kcal/mol)
Ni ₂ O ₂ He ₂ (2a)	0.17	0.15
Ni ₂ O ₂ He ₂ (2b)	0.00	0.00
Ni ₂ O ₂ He ₂ (2c)	0.34	0.61
Ni ₂ O ₂ Ne ₂ (2a)	0.00	0.06
Ni ₂ O ₂ Ne ₂ (2b)	0.07	0.00
Ni ₂ O ₂ Ne ₂ (2c)	0.10	0.06
Ni ₂ O ₂ Ar ₂ (2a)	0.63	0.46
Ni ₂ O ₂ Ar ₂ (2b)	0.00	0.00
Ni ₂ O ₂ Ar ₂ (2c)	0.48	0.56
Ni ₂ O ₂ Kr ₂ (2a)	0.00	0.90
Ni ₂ O ₂ Kr ₂ (2b)	0.43	0.00
Ni ₂ O ₂ Kr ₂ (2c)	1.12	0.72
Ni ₂ O ₂ Xe ₂ (2a)	0.00	1.47
Ni ₂ O ₂ Xe ₂ (2b)	0.56	0.00
Ni ₂ O ₂ Xe ₂ (2c)	1.51	0.96
Ni ₂ O ₂ Rn ₂ (2a)	0.00	1.36
Ni ₂ O ₂ Rn ₂ (2b)	0.95	0.00
Ni ₂ O ₂ Rn ₂ (2c)	1.94	0.95

También calculamos la energía de disociación de enlace (EDE) entre el átomo de níquel y el gas noble. Por ejemplo, la máxima energía requerida para remover al helio del Ni₂O₂ es de 0.41 y 0.02 kcal/mol. Estos valores fueron calculados con ambas teorías, PBE0 y MP2, respectivamente. Estos valores son muy cercanos a cero debido a que el helio solo tiene dos electrones y estos se encuentran muy cercanos al núcleo. Incluso para el átomo de argón con diez electrones las interacciones con el átomo de níquel son de tan solo 0.74 0.49 kcal/mol, respectivamente. Los valores para las interacciones X-Ni de Ar-Rn son significativamente más altas, para el argón: 3.35, 3.30; para el kriptón: 4.94, 4.94; para el xenón: 6.97, 6.98 y para el radón: 7.62, 8.41 kcal/mol, respectivamente.

Por otro lado, y para entender más a detalle las interacciones Ni-X, realizamos un estudio NBO utilizando el método PBE0/def2-TZVP. En la Figura 3 podemos observar estos tipos de interacciones. El análisis NBO una imagen cuantitativa de cada deslocalización donador-aceptor en términos de la corrección de energía de deslocalización de segundo orden para el donador NBO. Analizando las energías $E(2)$, encontramos que el par libre donador de electrones del gas noble interactúa con diferentes orbitales atómicos del níquel. Para los primeros cuatro complejos, el par libre de electrones del He al Kr donan densidad electrónica al orbital de antienlace Ni-O, $n_X \rightarrow \sigma^*_{Ni-O}$. Para los dos restantes complejos, la interacción está de la siguiente manera $n_X \rightarrow Ni$.

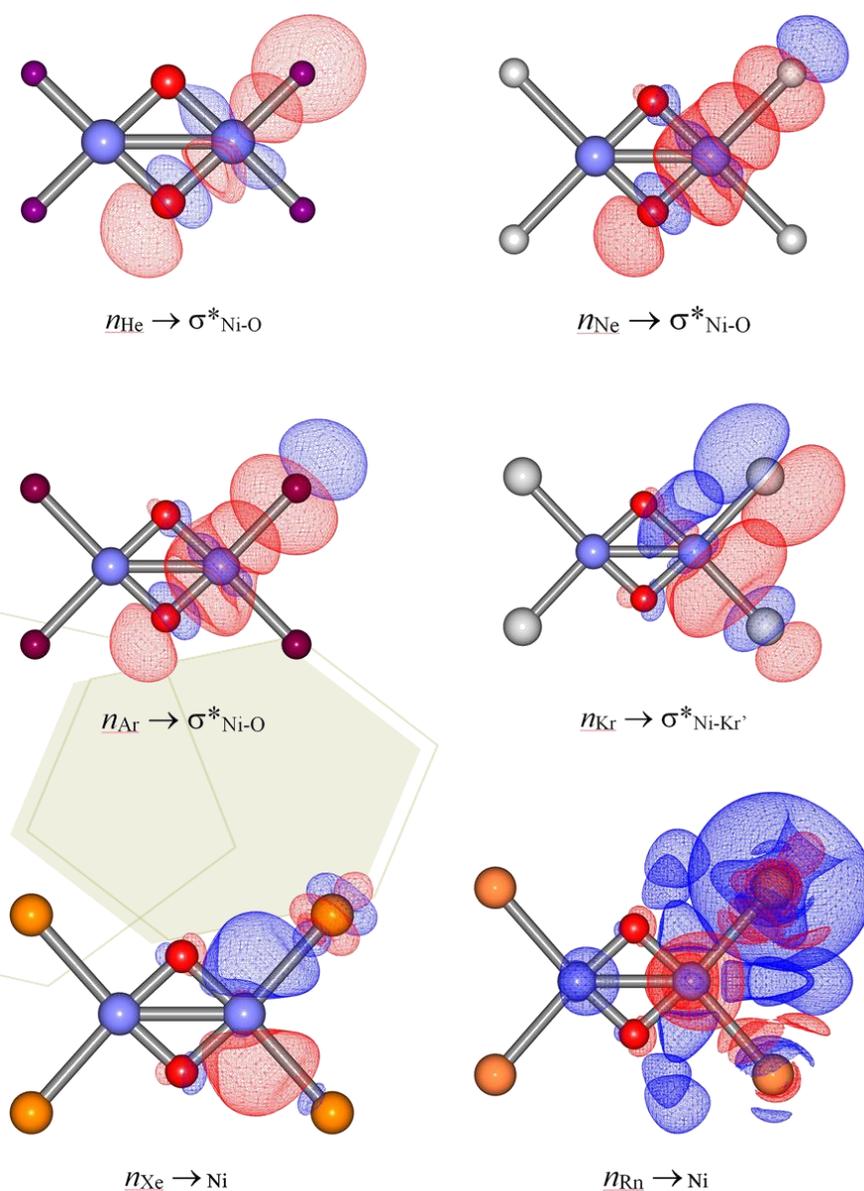


Figura 3. Orbitales donador (átomos de He-Rn) y aceptor involucrados en la formación de enlaces X-Ni

4. Conclusiones

Nuestros estudios, utilizando la teoría de funcionales de la densidad y de la teoría de la perturbación Møller-Plesset de segundo orden, sugieren que el dímero Ni₂O₂ es capaz de aceptar densidad electrónica de los gases nobles He-Rn. Tal densidad electrónica ayuda a la formación de una interacción débil entre los dos átomos de níquel, que no existen en el clúster de Ni₂O₂ (Figura 1). Esas interacciones débiles han sido corroboradas por el análisis de sus respectivos índices Wiberg y orbitales moleculares. Además, las interacciones X-Ni se han estudiado mediante el análisis de los orbitales naturales y su energía de estabilización $E(2)$.

5. Referencias

- [1] Bartlett, N. *Proc. Chem. Soc* **1962**, 6, 218.
- [2] Graham, M. A.; Perutz, R. N.; Poliakoff, M.; and Turner, J. J. *J. Organomet. Chem.* **1972**, 34, C34.
- [3] Seidel, S.; Seppelt, K. *Science* **2000**, 290, 117.
- [4] Grills, D. C.; George, W. *Adv. Inorg. Chem.* **2001**, 52, 113.
- [5] Hope, E. G. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 902.
- [6] Citra, A.; Chertihin, G. V.; Neurock, M.; Andrews, L. *J. Phys. Chem. A.* **1997**, 101, 3109.
- [7] Allouti, F.; Manceron, L.; Alikhani, M. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 3715.
- [8] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* Oxford, 1994.
- [9] Silvi, B.; Savin, A. *Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions Nature* **1994**, 371, 683.
- [10] Weinhold, F.; Landis, C. R. *Valency and Bonding: A Natural Bond Order Donor-Acceptor Perspective* Cambridge, England, UK, 2005.
- [11] Zhu, L.; Liu, H.; Pickard, C. J.; Zou, G.; Ma, Y. *Nature Chemistry* **2014**, 6, 644.
- [12] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [13] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396.
- [14] Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
- [15] Peterson, K. A.; Figgen, D.; Goll, E.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 11113.
- [16] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, M. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Wallingford CT, **2009**.

Estudio de complejos fulereno y pentaleno con berilio, y su posible aplicación como almacenadores de hidrógeno

Sharity Morales Meza,¹ Irán Fernando Hernández Ahuactzi,² María Esther Sánchez Castro,³ Mario Sánchez Vázquez¹

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Alianza Norte 202, PIIT, Carretera Monterrey-Aeropuerto Km. 10, Apodaca, NL 66628, México.

²Centro Universitario de Tonalá, Universidad de Guadalajara, Av. Nuevo Periférico No. 555 Ejido San José Tatepozco, C.P. 48525, Tonalá Jalisco, México.

³Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, C.P 25900, Coahuila, México
e-mail: sharity.morales@cimav.edu.mx

Resumen

En este trabajo de investigación se realizó un estudio teórico de diferentes complejos formados por ligantes del tipo fulereno (C_{60}) y pentaleno ($[C_8H_6]^{2-}$) coordinados al átomo de berilio. El estudio consistió en conocer la forma en que los átomos de berilio se acomodan en ambos ligantes y posteriormente evaluarlos como almacenadores de hidrógeno molecular. Para el caso de los derivados del fulereno los átomos de berilio se colocaron primero en forma de cúmulo en una zona específica del C_{60} , y después distribuidos alrededor de éste, con la finalidad de encontrar las estructuras energéticamente más estables. Se utilizaron los métodos computacionales de DFT (PBE0) y de Møller-Plesset de segundo orden (MP2) en combinación con los conjuntos de bases def2-SVP y def2-QZVP. La teoría de DFT sugiere que los complejos más estables con C_{60} y berilio, son aquellos en donde los átomos de berilio se encuentran formando cúmulos coordinados sobre una cara hexagonal del fulereno. Por otra parte, los complejos con pentaleno y berilio tienen la característica de que el átomo metálico se coordina de forma η^3 entre un carbono del enlace central C-C y dos carbonos vecinales. Una vez establecidas las estructuras de mínima energía, se procedió a evaluar su capacidad de almacenar hidrógeno molecular.

1. Introducción

A lo largo de la historia de la química pocas veces una investigación ha dado lugar a un descubrimiento tan grande y excepcional como lo son las moléculas de fulerenos[1,2], que constituye una nueva forma alotrópica del carbono, además de grafito y diamante, y poseen propiedades extraordinarias. Particularmente destaca la geometría tridimensional altamente simétrica de estas moléculas. En concreto, la más pequeña y representativa de ellas, el fulereno C_{60} (Figura 1a), posee una geometría idéntica a la de un balón de fútbol. Las sorprendentes propiedades de estos compuestos les han valido a sus descubridores, Harold Kroto, Richard E. Smalley y Robert F. Curl la obtención del premio Nobel de química en 1996. Las aplicaciones potenciales de estas moléculas pueden suponer una auténtica revolución en el mundo de la ciencia. Los fulerenos se obtuvieron por primera vez de forma casual al irradiar una superficie de grafito con un láser. Cuando el vapor resultante se mezcló mediante una corriente de helio, se formó un residuo cristalizado cuyo estudio reveló la existencia de moléculas formadas por sesenta átomos de carbono. Las

propiedades de solubilidad condicionan decisivamente la química de los fulerenos, que es muy rica y variada y se basa fundamentalmente en reacciones de adición (incorporación de átomos o grupos de átomos a la estructura). Así, los fulerenos pueden coordinarse con especies químicas como; hidrógeno, halógenos, oxígeno, metales, radicales. En la literatura existen reportes de complejos fulereno coordinados con diferentes átomos y moléculas, a diferencia de esos reportes, estamos interesados en estudiar el comportamiento químico de nuevos complejos formados de ligantes orgánicos con berilio. El berilio a diferencia de sus átomos vecinos ha sido poco estudiado debido a su toxicidad, es por ello que es de gran interés conocer a detalle su comportamiento químico. El berilio ha demostrado ser útil áreas como la electrónica y la aeronáutica, sin embargo, hay pocos reportes donde destaquen su capacidad para almacenar hidrógeno.

Por otro lado los ligantes carbocíclicos aromáticos han jugado un papel importante en el desarrollo de nuevos complejos organometálicos. Los ligantes de este tipo más utilizados son: ciclopentadienilo, areno, ciclooctatetraenilo y sistemas de anillos relacionados[3,4,5]. Aunque la investigación de los ligantes ha sido ampliamente estudiada, hay escasos reportes sobre el ligante pentaleno $[C_8H_6]^{2-}$ (Figura 1b) debido a las dificultades que presenta para ser sintetizado. El sistema bicíclico pentaleno fue aislado por primera vez hace aproximadamente unos 50 años[6]. La molécula del ligante pentaleno (Pn) posee un sistema insaturado de 8 electrones π . Estudios teóricos sugieren que la molécula tiene una estructura alterna con una simetría C_{2h} que es mejor que la análoga con simetría D_{2h} . La restricción para la molécula del pentaleno es el enlace central C-C el cual evita la distorsión planar, por lo cual es una molécula muy inestable a la hora de formar dímeros, incluso a bajas temperaturas. En consecuencia, la molécula libre sólo ha podido ser observada después de haber sido formado el dímero principal por fotodisociación, y haberlo atrapado en un medio de Ar/N₂[7]. En la literatura existen reportes de un gran número de ligantes pentalenos sustituidos que ya han sido caracterizados por métodos experimentales y teóricos. Con el fin de conocer más sobre el comportamiento químico de estos ligantes, realizamos un estudio teórico estructural y evaluamos la capacidad para almacenar hidrógeno molecular al coordinarlos con el átomo de berilio por medio de métodos computacionales.

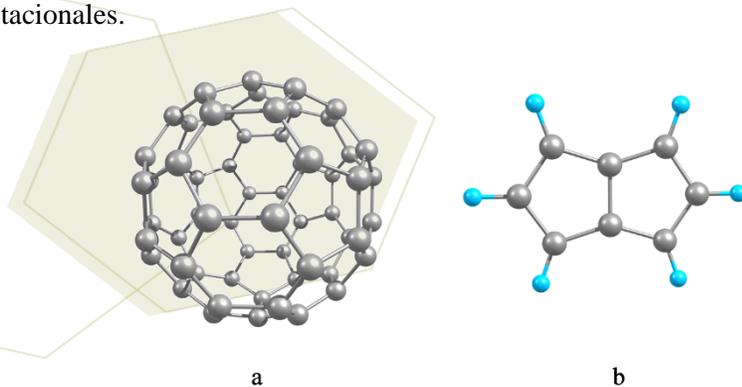


Figura 1. Ligantes orgánicos fulereno (a) y pentaleno (b)

2. Sección experimental

La geometría de todas las estructuras fueron optimizadas utilizando el funcional de correlación-intercambio Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE0)[8,9], además las estructuras con el ligante pentaleno también fueron calculadas con la teoría de perturbación Møller-Plesset de segundo orden (MP2)[10]. Se utilizaron los conjuntos de bases def2-SVP[11] y def2-QZVP[12], utilizando el software Gaussian 09[13]. Las

frecuencias vibracionales se calcularon al mismo nivel de teoría. Los resultados se visualizaron con el programa Chemcraft v1.6.

3. Resultados y discusión

En este trabajo se han llevado a cabo estudios electrónicos y estructurales de complejos organometálicos formados con ligantes orgánicos y el átomo de berilio. Todas las estructuras fueron estudiadas por medio del método de PBE0, además los complejos con el ligante pentaleno fueron calculados a un nivel de MP2.

En primer lugar formamos las diferentes estructuras que se originaban al combinar el átomo de berilio con los ligantes. Para el caso de los complejos fullereno los átomos de berilio se colocaron primero en forma de cúmulo en una zona específica del C_{60} y después distribuidos alrededor de éste, para posteriormente optimizar y encontrar las estructuras energéticamente más estables. En este tipo de complejos el número de átomos de berilio que coordinamos al ligante fue de 1 hasta 6, los resultados se muestran en la siguiente imagen (Figura 2), en donde podemos observar que los complejos más estables son aquellos en donde los berilios se encuentran en forma de cúmulos. Los cúmulos de berilio a partir de la estructura $C_{60}Be_3$ tienen una singular manera de acomodarse, ya que como podemos ver entre ellos forman diferentes tipos de pirámides triangulares, dejando la posibilidad de la existencia de enlaces Be-Be. En la Figura 2 también podemos observar las distancias de enlace ligante-berilio las cuales van desde 1.62 ($C_{60}Be$) hasta 2.04 ($C_{60}Be_6$) Å, así como también las que hay entre los átomos de berilio que van desde los 2.02-2.15 Å.

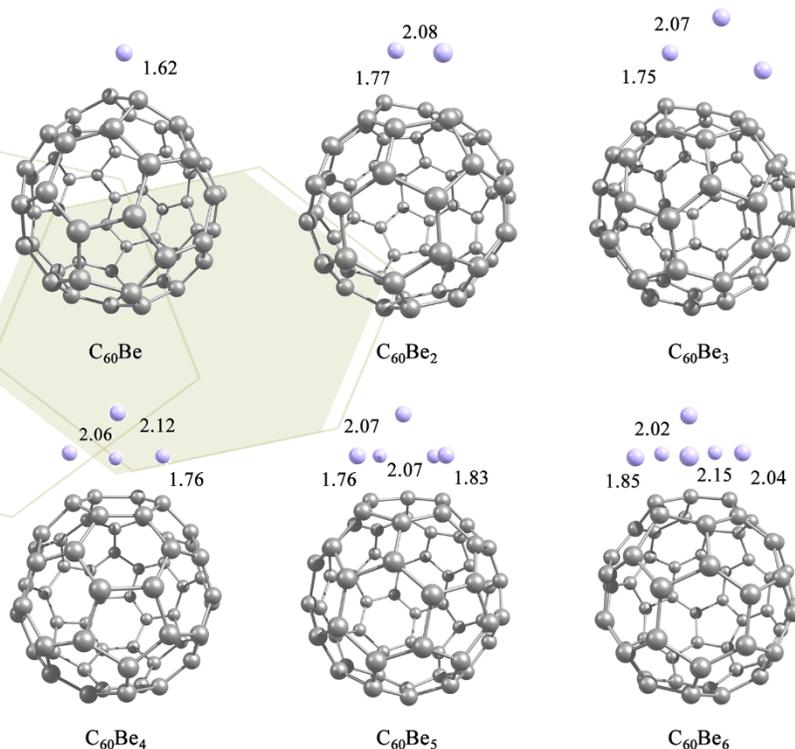


Figura 2. Complejos $C_{60}-Be_n$ ($n=1-6$) más estables y distancias de enlace en angstroms (Å) calculados con el método PBE0/def2-SVP

Continuando con nuestro trabajo de investigación, nosotros también realizamos el estudio de complejos formados con el ligante pentaleno y un átomo de berilio, se generaron diferentes estructuras, las cuales optimizamos para localizar al complejo de menor energía. El resultado que obtuvimos sugiere que el complejo más estable tienen la característica de que el átomo metálico se coordina de forma η^3 entre un carbono del enlace central C-C y dos carbonos vecinales (como se muestra en la Figura 3), también podemos observar que al formar este complejo el ligante sufre una deformación causado por el átomo de berilio, el cual desea alcanzar su máximo número de coordinación. En la estructura **Pn-Be** podemos observar las distancias de enlace (Å) de los carbonos coordinados con el átomo de berilio que son de 1.72 y 1.74 Å para C-Be del enlace central y C-Be con los carbonos vecinales, respectivamente.

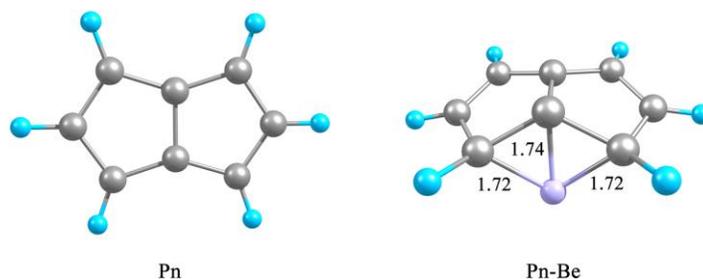


Figura 3. Estructuras del ligante pentaleno (Pn) y complejo Pn-Be más estable optimizado con el método MP2/def2-QZVP

En la última parte de nuestra investigación, evaluamos la capacidad de almacenar hidrógeno de los complejos más estables. Nuestros resultados se muestran en las Figuras 4 (complejos C_{60} -Be) y 5 (complejos Pn-Be). Para el caso de los complejos formados con el ligante fullereno y el berilio, en las estructuras $C_{60}BeH_4$, $C_{60}Be_2H_4$ y $C_{60}Be_3H_4$ los berilios logran coordinar dos moléculas de hidrógeno, mientras que para el resto de los complejos el número de moléculas de hidrógeno es de cinco.

Para el complejo formado con el ligante pentaleno y el átomo de berilio, el número máximo de moléculas de hidrógeno que se coordinan al metal es de dos, en este caso el complejo se distorsiona ligeramente con la coordinación de las moléculas de hidrógeno. Como podemos ver en la Figura 5 existe un cambio en el ángulo que se forma entre el berilio y los carbonos vecinales provocando acortamiento entre el berilio y el carbono del enlace central.

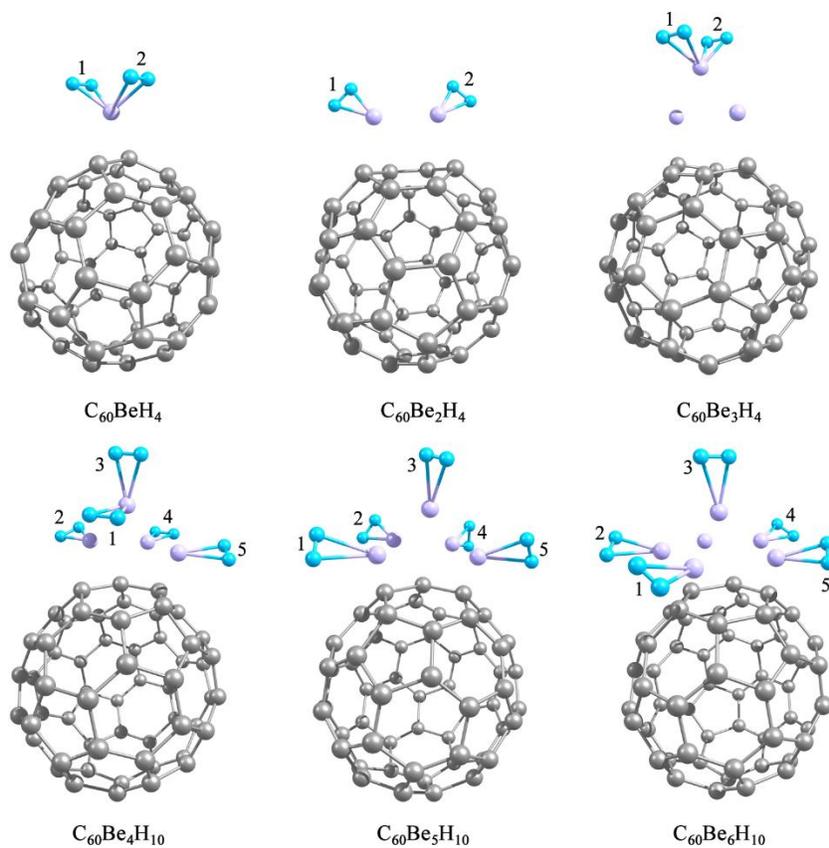


Figura 4. Número de moléculas de hidrógeno coordinadas a los complejos más estables $C_{60}-Be_n$.

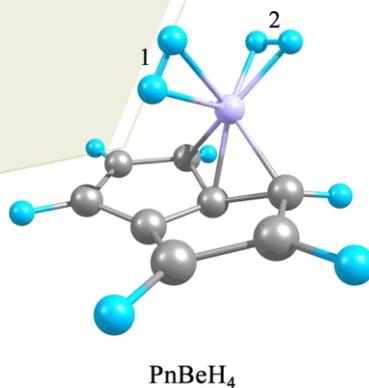


Figura 5. Número de moléculas de hidrógeno coordinadas al complejo $PnBe$.

4. Conclusiones

Nuestros estudios realizados utilizando métodos computacionales sugieren que los complejos $C_{60}Be_n$ más estables, son aquellos en donde el berilio se encuentra formando cúmulos, en comparación con aquellas que están distribuidos alrededor del ligante. El número máximo de moléculas de hidrógeno que se coordinan a los complejos es de dos cuando $Be=1-3$, y de cinco, cuando $Be=4-6$. Para el caso de los complejos $PnBe$, la estructura más estable se genera cuando el berilio se coordina a un carbono del enlace central y a dos más vecinales de este, teniendo una coordinación η^3 , en este tipo de complejos el número de moléculas de hidrógeno que se coordinan al berilio es de dos.

5. Referencias

- [1] Petrukhina, M. A.; Scott, L. T., *Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Wiley: New Jersey, **2011**.
- [2] Langa, F.; Nierengarten, J. F., *Fullerenes: Principles and Applications*. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, **2007**.
- [3] Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W., *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Pergamon Press: **1982**.
- [4] Togni, A.; Halterman, R. L., *Metallocenes*. Wiley/VCH: **1998**.
- [5] Elschenbroich, C. E.; Salzer, A., *Organometallics*. VCH: **2011**.
- [6] Le Goff, E., *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3975.
- [7] Bally, T.; Chai, S.; Neuenschwander, M.; Zhu, Z., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1869.
- [8] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- [9] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [10] Møller, C.; Plesset, M. S., *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618-622.
- [11] Leininger, T.; Nicklass, A.; Kuechle, W.; Stoll, H.; Dolg, M.; Bergner, A., *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 274.
- [12] Weigend, F.; Ahlrichs, R., *Phys. Chem.* **2005**, *7*, 3297.
- [13] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, M. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., *Gaussian 09, Revision B.01*, Gaussian, Inc. Wallingford CT, **2009**.

CIO UNISON
 UANL INIFAP UAEMor
 CIBA-IPN ORFEO-CINQA
 The University of Texas
 IPIC y T
 UDG
 CIOU UAEM CUCEI-UDG
 Clemson University
 CIQA UNAM
 FQ-UNAM
 COMIMSA
 IPN
 UGTO
 CIMAV
 CONAC y T
 University of Virginia
 BUAP
 UAEE
 UAdeC
 University of Toulouse
 Cinvestav
 Saltillo
 University of Victoria
 ITS-Irapuato UAM-Azcapotzalco
 UADY UAAAN
 CIICAp

