

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA**

**“ANTONIO NARRO”**

UNIDAD LAGUNA

DIVISIÓN DE CARRERAS AGRONÓMICAS



**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO  
ELECTROQUÍMICO DE COMPUESTOS DE  
COORDINACIÓN DE ZN(II) CON LIGANTES DIIMINICOS**

**POR**

**LUIS JAVIER SALOMÓN VICTORIANO**

**TESIS**

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO EN PROCESOS AMBIENTALES**

**TORREÓN, COAHUILA, MÉXICO**

**MARZO DEL 2014**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA ANTONIO NARRO**

**UNIDAD LAGUNA**

**DIVISIÓN DE CARRERAS AGRONÓMICAS**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE  
COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE ZN(II) CON LIGANTES DIIMÍNICOS**

**TESIS**

**ELABORADA POR:**

**LUIS JAVIER SALOMÓN VICTORIANO**

**BAJO LA SUPERVISIÓN DEL COMITÉ DE ASESORÍA Y APROBADA COMO  
REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR EL GRADO DE:**

**INGENIERO EN PROCESOS AMBIENTALES**

**ASESOR PRINCIPAL:**

  
\_\_\_\_\_  
**MC. HÉCTOR MONTAÑO RODRÍGUEZ**

**ASESOR:**

  
\_\_\_\_\_  
**DR. LUIS ANTONIO ORTIZ FRAIDE**

**ASESOR:**

  
\_\_\_\_\_  
**MC. JOSÉ LUIS RÍOS GONZÁLEZ**

**ASESOR SUPLENTE:**

  
\_\_\_\_\_  
**MC. NATALIA BELÉN ORTEGA MORALES**

**COORDINADOR DE LA DIVISIÓN  
DE CARRERAS AGRONÓMICAS**

  
\_\_\_\_\_  
**DR. FRANCISCO JAVIER SÁNCHEZ RAMOS**

**TORREÓN, COAHUILA, MÉXICO.**

**MARZO DE 2014**



**Coordinación de la División de  
Carreras Agronómicas**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA ANTONIO NARRO  
UNIDAD LAGUNA  
DIVISIÓN DE CARRERAS AGRONÓMICAS

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE  
COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE ZN(II) CON LIGANTES DIIMÍNICOS  
TESIS

PRESENTADA POR:

LUIS JAVIER SALOMÓN VICTORIANO

QUE SE SOMETE A LA CONSIDERACIÓN DEL H. JURADO EXAMINADOR COMO  
REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO EN PROCESOS AMBIENTALES

PRESIDENTE:

  
MC. HÉCTOR MONTAÑO RODRÍGUEZ

VOCAL:

  
DR. LUIS ANTONIO ORTIZ FRAIDE

VOCAL:

  
MC. JOSÉ LUIS RÍOS GONZÁLEZ

ASESOR SUPLENTE:

  
MC. NATALIA BELÉN ORTEGA MORALES

COORDINADOR DE LA DIVISIÓN  
DE CARRERAS AGRONÓMICAS

  
DR. FRANCISCO JAVIER SÁNCHEZ RAMOS



Coordinación de la División de  
Carreras Agronómicas

TORREÓN, COAHUILA, MÉXICO.

MARZO DE 2014

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE  
COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE ZN (II) CON LIGANTES DIIMINICOS**



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN  
ELECTROQUÍMICA, S.C.**

Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico  
en Electroquímica (CIDETEQ) dentro del marco del proyecto SEP-CONACYT  
130500 bajo la dirección:

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade

## DEDICATORIAS

A mis padres Lorenzo Salomón López, Luciana Victoriano Olivera, por su apoyo incondicional y confianza en los momentos más difíciles de la vida, así mismo por su gran esfuerzo y apoyo para cumplir una etapa más en la vida. A mis hermanos, César Salomón Victoriano, Ana Gabriela Salomón Victoriano, Herminia Salomón Victoriano, por su compañía durante todo este tiempo, los momentos agradables que hemos tenido.

A mis abuelos Lorenzo Salomón Aguilera, Ana maría López Ortiz, Herminia Olivera Felipe, Juan Victoriano Peña por sus consejos que me otorgaron para salir adelante en una etapa más de la vida.

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la bendición de haber culminado otra etapa de mi vida

A mis padres Lorenzo Salomón López y Luciana Victoriano Olivera, así como a mis hermanos, tíos por su apoyo incondicional y su confianza.

A mi “Alma Terra Mater” por permitirme ser parte de una generación de triunfadores. A esta institución por haberme dado la oportunidad de formarme académicamente y pertenecer a una nueva generación de personas productiva para este país. **GRACIAS**

Al Dr. Luis Antonio Ortiz Frade, asesor de la tesis, por su confianza, paciencia, apoyo y su amistad durante el desarrollo de mi proyecto. **Gracias**

A mis compañeros y amigos Magín, Édgar Rubiel, Natalia, Raúl, Dolores, Mayra, Flavio, Arely, Blanca, Vane, Yazmin, Hugo, Tania, Liz, Jesús, Franco.

A mis maestros, por los conocimientos y experiencias que compartieron durante mi formación académica.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) por la oportunidad de realizar mi trabajo dentro de sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento otorgado a este trabajo en el marco del proyecto ciencia básica SEP-CONACyT CB-2009-01 No.130500.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPITULO I .....	1
INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO II .....	2
2. REVISION DE LITERATURA .....	2
1 Antecedentes.....	2
1.1 Problemática del CO <sub>2</sub> .....	2
1.2 Tecnologías aplicadas para la captura del CO <sub>2</sub> .....	3
1.2.1 La absorción química convencional.....	3
1.2.2 Absorbentes físicos.....	3
1.2.3 Membranas .....	5
1.2.4 Fijación de CO <sub>2</sub> : mineralización, Combustibles y biofijación .....	5
1.2.5 Uso de nano-partículas .....	6
1.2.6 Uso de los agentes quelantes en el medio ambiente .....	7
1.3 Anhidrasa carbónica .....	8
1.4 Compuestos biomiméticos de la enzima anhidrasa carbónica .....	11
Justificación .....	12
OBJETIVOS.....	13
Objetivo general .....	13
Objetivo específicos.....	13
Hipótesis .....	14
CAPITULO III .....	15
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	15
2.1 Reactivos .....	15
2.2 Síntesis de los complejos [ Zn(2,2-bipi) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> y [Zn(1,10-fen) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> .....	16
2.3 Síntesis de los complejos [Zn (2,2-bipi) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> y [Zn(1,10-fen) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> .....	17
2.4 Técnicas de caracterización de los compuestos de coordinación .....	18
2.4.1 Espectroscopia Infrarroja (IR) .....	18
2.4.2 Espectroscopia Raman .....	18
2.4.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	18
2.4.4 Conductividad Molar .....	18
2.4.5 Estudios electroquímicos .....	19
CAPITULO III .....	20
3.1 Caracterización IR y Raman de los complejos [Zn (1,10-fen) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> y [Zn(1,10-fen) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> .....	20
3.1.1 Espectroscopia IR del ligante 1,10-fenantrolina .....	20
3.1.2 Espectroscopia IR de los complejos [Zn(1,10-fen) <sub>3</sub> ] (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> y [Zn (1,10-fen) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> .....	21
3.1.3 Espectroscopia Raman del ligante 1,10-fenantrolina .....	24
3.1.4 Espectroscopia Raman de los complejos [Zn(1,10-fen) <sub>3</sub> ] (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> y [Zn(1,10-fen) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> .....	25
3.2 Caracterización IR y Raman de los complejos [Zn (2,2-bipi) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> y [Zn(2,2-bipi) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> .....	27
3.2.1 Espectroscopia IR del ligante 2,2 biperidina.....	27

3.2.2 Espectroscopia IR de los complejos $[Zn(2,2-bipi)_3] (BF_4)_2$ y $[Zn(2,2-bipi)_2]Cl_2$ .....	28
3.2.3 Espectroscopia Raman del ligante 2,2 biperidina.....	31
3.2.4 Espectroscopia RAMAN de los complejos $[Zn (2,2-bipi)_3] (BF_4)_2$ y $[Zn (2,2-bipi)_2]Cl_2$ .....	32
3.3 Caracterización por $^1H$ -RMN de los complejos $[Zn(1,10-fen)_3](BF_4)_2$ y $[Zn (1,10-fen)_2]Cl_2$ .....	34
3.3.1 $^1H$ -RMN del ligante 1,10-fenantrolina.....	34
3.3.2 $^1H$ -RMN del complejo $[Zn (1,10-fen)_3](BF_4)_2$ .....	36
3.3.3 $^1H$ -RMN del complejo $[Zn (1,10-fen)_2]Cl_2$ .....	38
3.4 Caracterización por $^1H$ -RMN de los complejos $[Zn (2,2-bipi)_3] (BF_4)_2$ y $[Zn (2,2-bipi)_2]Cl_2$ .....	40
3.4.1 $^1H$ -RMN del ligante 2,2 biperidina.....	40
3.4.2 $^1H$ -RMN del complejo $[Zn (2,2-bipi)_3](BF_4)_2$ .....	42
3.4.3 $^1H$ -RMN del complejo $[Zn(2,2-bipi)_2]Cl_2$ .....	45
3.5 Estudio electroquímico de los complejos $[Zn (1,10-fen)_3] (BF_4)_2$ y $[Zn (2,2-bipi)_3] (BF_4)_2$ .....	47
3.5.1 Estudio electroquímico de la sal precursora $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ .....	47
3.5.2 Estudio electroquímico del complejo $[Zn (1,10-fen)_3] (BF_4)_2$ .....	50
3.5.3 Estudio electroquímico del complejo $[Zn(2,2-bipi)_3](BF_4)_2$ .....	54
3.6 Estudio electroquímico de los complejos $[Zn (1,10-fen)_2] Cl_2$ y $[Zn (2,2-bipi)_2]Cl_2$ .....	58
3.6.1 Estudio electroquímico de la sal precursora $ZnCl_2$ .....	58
3.6.2 Estudio electroquímico del complejo $[Zn (1,10-fen)_2] Cl_2$ .....	61
3.6.3 Estudio electroquímico del complejo $[Zn(2,2-bipi)_2]Cl_2$ .....	64
CAPITULO IV.....	68
4. CONCLUSIONES.....	68
CAPITULO V.....	69
5. LITERATURA CITADA.....	69
ANEXO I.....	74
ANEXO II.....	79
ANEXO III.....	85
ANEXO IV.....	88
ANEXO V.....	89



## RESUMEN

En la actualidad las emisiones del  $\text{CO}_2$  a la atmosfera resultan perjudiciales al medio ambiente, debido al efecto invernadero que ocasiona este gas. Existen diversos métodos químicos y físicos que requieren condiciones muy controladas para eliminar este contaminante. Por lo cual ha surgido métodos alternos basados en mimetizar la enzima anhidrasa carbónica, la cual tiene la función para fijar  $\text{CO}_2$  como bicarbonato. El sitio activo de esta enzima contiene zinc (II) y anillos aromáticos de histidina. Como una variación de este sitio activo, en este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación tris y bis quelato de Zn(II) con los ligantes 2,2-bipiridina y 1,10-fenantrolina utilizando las técnicas espectroscopias de IR, Raman, Resonancia Magnética Nuclear, conductividad molar y voltamperometría cíclica. A partir de parámetros de la caracterización se pretende inferir si es posible usar estos compuestos como miméticos de la enzima anhidrasa carbónica.

**Palabras claves:** Anhidrasa carbónica, Complejos de Zn(II), quelantes, Problemática del  $\text{CO}_2$ , Síntesis.



# CAPITULO I

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad el hombre ha utilizado los recursos naturales de una forma inadecuada, para su uso personal, a través de los años ha propiciado, el crecimiento inmoderado de las industrias en los diferentes giros industriales a consecuencia de esto ha repercutido en la naturaleza y en el calentamiento global, de tal forma se están desarrollado tecnologías para poder mitigar, los contaminantes que en la actualidad existen como lo es el CO<sub>2</sub>. Por lo cual en este trabajo se propone sintetizar y caracterizar los compuestos de coordinación de Zn(II) con ligantes diiminicos 1,10-fenantrolina, y 2,2-bipiridina como moléculas con potencial uso para la fijación de CO<sub>2</sub>. Como una alternativa para poder mitigar este gas.

## CAPÍTULO II

### 2. REVISION DE LITERATURA

#### 1 Antecedentes

##### 1.1 Problemática del CO<sub>2</sub>

Desde el comienzo de la Revolución Industrial la humanidad ha realizado la quema de combustibles fósiles para generar energía. Inicialmente, el carbón ha alimentado la expansión sin precedentes y el desarrollo de la civilización. En el siglo XIX, el petróleo, aceite, seguido del gas natural en el siglo 20, comenzó a complementar al carbón. Hoy en día, juntos constituyen aproximadamente el 80% de la energía consumida en el mundo. La utilización de estas fuentes no renovables se asocia con una serie de problemas. El dióxido de carbono se considera que es un gas de efecto invernadero causando el calentamiento global. Por lo tanto, una de las prioridades ambientales más importantes es encontrar una solución económica para capturar el dióxido de carbono. Una vez capturado, el CO<sub>2</sub> puede ser secuestrado en formaciones geológicas. <sup>[1]</sup> La concentración del CO<sub>2</sub>, en la atmósfera ha aumentado a una tasa anual de aproximadamente 2 ppm, y, por tanto, el desarrollo de la captura de CO<sub>2</sub> en eficientes tecnologías, es esencial para el futuro. <sup>[2]</sup> Lo cual ha llevado a los gobiernos a promulgar reglamentos para disminuir sus emisiones a la atmósfera. <sup>[3]</sup>

En la actualidad, las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> a la atmósfera son causadas principalmente por la combustión de combustibles fósiles, en diferentes industrias. Las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> han llegado a un máximo histórico de 30,6 millones de toneladas en 2010, y aproximadamente 44% del CO<sub>2</sub> se deriva de la combustión de carbón. La producción total y el consumo de carbón en todo el mundo fueron de 3,73 millones de toneladas en 2010, lo que equivale a 3,56 millones de toneladas de petróleo. En China la producción de carbón y la participación en el consumo mundial de proporciones son 48,3% y 48,2%, respectivamente. <sup>[4]</sup>

Por estas razones, en los últimos años se han desarrollado nuevas tecnologías para la captura de CO<sub>2</sub>, las cuales se presentan a continuación:

## **1.2 Tecnologías aplicadas para la captura del CO<sub>2</sub>**

Existen en la literatura métodos para la captura del CO<sub>2</sub> y a continuación se presenta un listado de estas con sus principales características.

### **1.2.1 La absorción química convencional.**

Las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> en postcombustión se han empleado industrialmente por más de 50 años y se basan principalmente en el uso de una amina primaria alifática MEA. El proceso consiste en el paso de una solución acuosa de amina (típicamente 25-30 en peso %) por la parte superior de una torre de absorción, mientras que una corriente de gas de combustión que contiene CO<sub>2</sub> se introduce en la parte inferior. <sup>[5]</sup>

### **1.2.2 Absorbentes físicos.**

Una alternativa prometedora a la absorción química es el empleo de absorbentes físicos. Una gran variedad de adsorbentes sólidos han descritos en la literatura dentro de los cuales están, Materiales microporosos y mesoporosos, adsorbentes carbonosos, Sólidos orgánicos y Redes metal-orgánicas, las cuales se describen a continuación. <sup>[6]</sup>

**Materiales microporosos y mesoporosos.** Dentro de estos materiales las zeolitas han sido ampliamente estudiadas para la captura de CO<sub>2</sub> por adsorción física. Las zeolitas son empleadas típicamente a presiones elevadas (por encima de 2 bar) y su capacidad de adsorción se reduce por la presencia de humedad en el gas, por lo cual se requieren temperaturas muy altas de operación (a menudo en exceso de 300 °C), siendo esto una desventaja. <sup>[7,8]</sup>

**Adsorbentes carbonosos.** Los estudios de adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre carbón activado, carbón de leña y carbón virgen se han centrado sobre altas presiones. Estos materiales presentan ventajas debido a su bajo costo en comparación a otros adsorbentes sólidos (tales como las zeolitas) y que son insensibles a la humedad. <sup>[9-10]</sup>

**Sólidos orgánicos.** Estos comprenden materiales no-porosos del tipo calixareno. La estructura se caracteriza por su forma de cono moléculas que se estabilizan por puentes de hidrógeno intermoleculares y por la presencia de canales hidrófobo de dimensiones de nanómetros. <sup>[11-15]</sup>

**Redes metal-orgánicas.** En los últimos 20 años se han visto un progreso notable en el diseño, la síntesis y caracterización de Redes metal-orgánicas (RMO), debido a su diversidad química y estructural, así como a sus potenciales aplicaciones en almacenamiento de gases, intercambio iónico, separación molecular y catálisis heterogénea. <sup>[16,17]</sup> Estos sólidos cristalinos microporosos están compuestos por ligantes, puente coordinados a nodos base metálica para formar una red extendida en tres dimensiones con diámetros de poro uniformes, típicamente en el rango de 3 a 20 Å. <sup>[18,19]</sup> Los nodos consisten generalmente en uno o más iones metálicos (por ejemplo,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) coordinados a ligantes a través de un puente funcional específico (por ejemplo, carboxilato, piridina). Dentro de estas RMO, existen redes metal orgánicas con sitios abiertos de metales, que por medio de la instauración del metal proporciona un mecanismo para la separación de gases polares y no polares tales como  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .

Otro ejemplo de redes metal-orgánicas, son aquellas que funcionan en su superficie. En estas, como su nombre lo indica, se realiza una modificación de la red sobre las superficies del material poroso con grupos funcionales de alta afinidad por el  $\text{CO}_2$ , ya sea con un ligante modificado o por la coordinación de centros metálicos insaturados. Este enfoque tiene analogías con otros adsorbentes sólidos funcionalizados, sin embargo, la naturaleza cristalina de metal marcos orgánicos prevé un nivel molecular del control en el ajuste de las propiedades de separaciones de gases.

### **1.2.3 Membranas**

La tecnología de separación por membranas, se proyecta para alcanzar una alta eficiencia de captura de  $\text{CO}_2$  debido a su extracción selectiva en mezclas de gases, a su bajo consumo de energía y a la flexibilidad de configuraciones en las plantas industriales en relación con amina convencional. Los materiales constitutivos son típicamente clasificado como inorgánicos (cerámicos, óxidos metálicos, metales, tamices moleculares, capas delgadas de Pd y armazones organometálicos) y orgánicos (acetato de celulosa, polisulfona, poliamida, poliimida entre otros).<sup>[20]</sup>

### **1.2.4 Fijación de $\text{CO}_2$ : mineralización, Combustibles y biofijación**

La transformación química del  $\text{CO}_2$  a combustibles, a productos químicos de alto valor agregado, a materiales de construcción o carbonatos minerales, representa una alternativa prometedora para el Captura de este gas. El reto radica en el hecho de que el  $\text{CO}_2$  es un compuesto altamente estable, que contiene una baja cantidad de energía química, de tal manera que los procesos naturales de conversión pueden ser lentos e ineficientes como resultado. Un método recientemente descrito para la mineralización directa implica la producción de cemento a través de la reacción de  $\text{CO}_2$  con calcio y magnesio en el agua de mar. Por otro lado el  $\text{CO}_2$  también puede ser utilizado para producir combustibles

tales como metanol, ácido fórmico, carbonato de dimetilo, formiato de metilo, hidrocarburos, materiales poliméricos y productos químicos farmacéuticos. Dada la magnitud de las emisiones de  $\text{CO}_2$  surge la necesidad de desarrollar catalizadores eficaces. <sup>[21]</sup>

### 1.2.5 Uso de nano-partículas

La separación y el almacenamiento del  $\text{CO}_2$  en forma geológica como carbonatos minerales ha sido visto como un método viable para reducir la concentración de  $\text{CO}_2$  de la atmósfera. La mineralización del  $\text{CO}_2$  a las sales minerales como el calcio, carbonato proporciona un almacenamiento estable del  $\text{CO}_2$ . En la literatura se informó de un método que involucra la catálisis de la hidratación reversible del  $\text{CO}_2$  utilizando nanopartículas de níquel. <sup>[22]</sup>

La figura 1.2 muestra el mecanismo de la generación del grupo hidroxilo en la superficie de las nanopartículas de Ni. Estos hidroxilos son grupos atacados por la molécula de dióxido de carbono para formar iones de bicarbonato en la superficie del Ni que se desplaza entonces por la molécula de agua, que luego pierde iones de hidrógeno y se regenera el hidroxilo en la superficie de Ni.

Sin embargo, este método presenta como desventaja que la preparación del material requiere condiciones muy controladas.

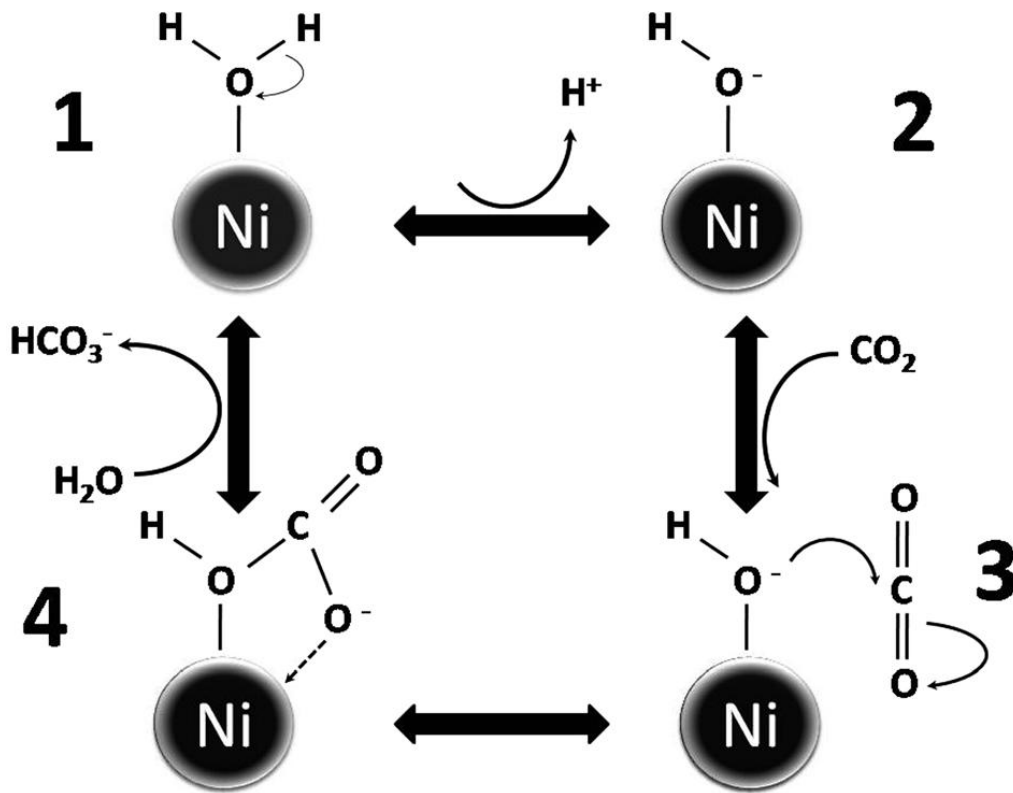


Figura 1.2 Mecanismo de reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> por NiNPs.

### 1.2.6 Uso de los agentes quelantes en el medio ambiente

A partir de la década de 1970 se realizaron investigaciones acerca de los agentes quelantes en el medio ambiente, así mismo las investigaciones de aguas naturales, lagos y ríos se iniciaron en la década de 1960, pero tomaron importancia hasta los años 1970. a partir de 1990 los quelantes han propiciado su incremento debido, principalmente a el uso de una propuesta de agentes quelantes para la recuperación de suelos contaminados, tanto para la extracción de metales, fitorremediación, absorción por las plantas, lavado de suelos, remediación electrocinética <sup>[23]</sup> Las plantas silvestres son capaces de crecer en presencia de metales pesados <sup>[24-26]</sup> Los agentes quelantes son agentes potentes para solubilizar metales pesados de los suelos contaminados. En la literatura se ha reportado que se está investigando dos métodos de uso de agentes quelantes: quelante asistida ex-situ de lavado de suelos y fitoextracción asistida quelante <sup>[27]</sup>



Otra enfoque innovador para capturar CO<sub>2</sub> consiste en mimetizar el sitio activo de una enzima de Zn (II) conocida como anhidrasa carbónica, la cual como indica su nombre cataliza la captura de CO<sub>2</sub>. Algunos aspectos de esta enzima y de sus compuestos miméticos se describen a continuación

### 1.3 Anhidrasa carbónica

La anhidrasa carbónica (AC) E.C 4.2.1.1<sup>\*1</sup>, también llamada carbonato deshidratasa, fue descrita por primera vez en el eritrocito *en* 1933. <sup>[28]</sup> Pertenece a la familia de las metaloenzimas que contienen en su sitio Activo una molécula de zinc (II) que coordina con los anillos imidazol de 3 residuos de histidina: His 94, His 96 e His 119. La AC presenta una actividad de liasa, es decir, enzimas que catalizan reacciones de eliminación no hidrolítica, no oxidante o la lisis de un sustrato; son reacciones que generan un doble enlace a través de la eliminación de moléculas de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>. La función más estudiada de esta enzima es catalizar la ionización del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) para formar el ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). <sup>[29]</sup>

La figura 1.3 muestra el sitio activo de la anhidrasa carbónica, en donde se observa el ion Zn (II) coordinado con los anillos imidazol de histidina 94, 96 y 119 de la parte proteica de la enzima. También se puede observar coordinación de una molécula de agua con el centro metálico, dando como resultado una geometría tetraédrica entorno al Zn(II). Adicionalmente se puede observar estabilización por puentes de hidrogeno de los anillos himidazolicos con los grupos carboxilo de la parte proteica.

---

<sup>1</sup> Nomenclatura de la unión internacional de bioquímica y biología molecular  
<http://www.chem.qmul.ac.uk/iubmb/enzyme/>

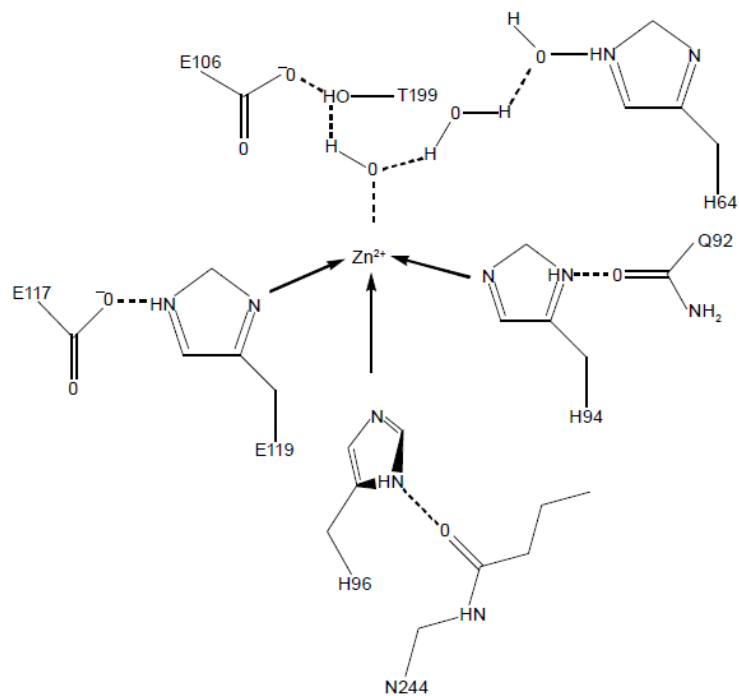


Figura 1.3. Sitio activo de la enzima anhidrasa carbónica.

La figura 1.4 muestra el mecanismo catalítico de la anhidrasa carbónica. La hidratación del  $CO_2$  se lleva a cabo de la siguiente manera: el carbonilo del  $CO_2$  es atacado por un grupo hidroxilo unido con el  $Zn(II)$  para formar una molécula de  $HCO_3^-$  unida al zinc (II); posteriormente, la hidrólisis produce la liberación del  $HCO_3^-$ . Enseguida el  $H^+$  se transfiere al residuo de Histidina (H64) para regenerar la especie catalítica activa el que contiene al zinc (II) unido nuevamente al hidroxilo, completando así el ciclo catalítico.

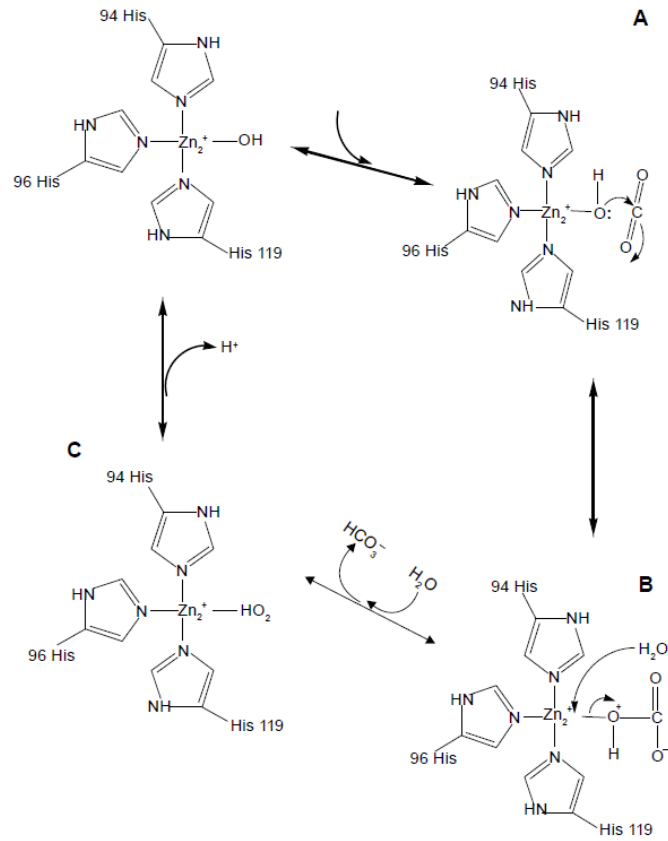


Figura 1.4 Mecanismo Catalítico de la enzima anhidrasa carbónica

## 1.4 Compuestos biomiméticos de la enzima anhidrasa carbónica

En la literatura existe una gran variedad de compuestos que pueden fijar  $\text{CO}_2$ , con distintos metales de transición y por diferentes rutas que no implican estrictamente hablando un mecanismo biomimético con la enzima anhidrasa carbónica. [30-33] En este sentido Kitajima y colaboradores encontraron un mecanismo biomimético para una serie de compuesto de coordinación hidroxilo del tipo  $[\text{LM}(\text{OH})]_n$  ( $n=1, 2$ ) con metales divalentes  $\text{M}(\text{II})=\text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$  y  $\text{Zn}$ , donde  $\text{L}=\text{tris}(\text{pirazoly})\text{borato}$ , según la figura 1.5. Se encontró que estos compuestos existe una sustitución de los grupos  $\text{OH}$ , ya sea puente o terminales por una molécula de  $\text{CO}_2$  el cual probablemente por ataque nucleofílico del grupo hidroxilo genere el ion bicarbonato el cual queda unido en forma puente, promovido por el medio de reacción hidrofóbico ( tolueno). El orden reactividad de los complejos hidroxilo hacia fijación  $\text{CO}_2$  se presenta el orden  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} = \text{Co} > \text{Mn} > \text{Fe}$ , la cual no se ajusta a la orden de las actividades conocidas de metales sustituidos anhidrasas carbónica. [34]

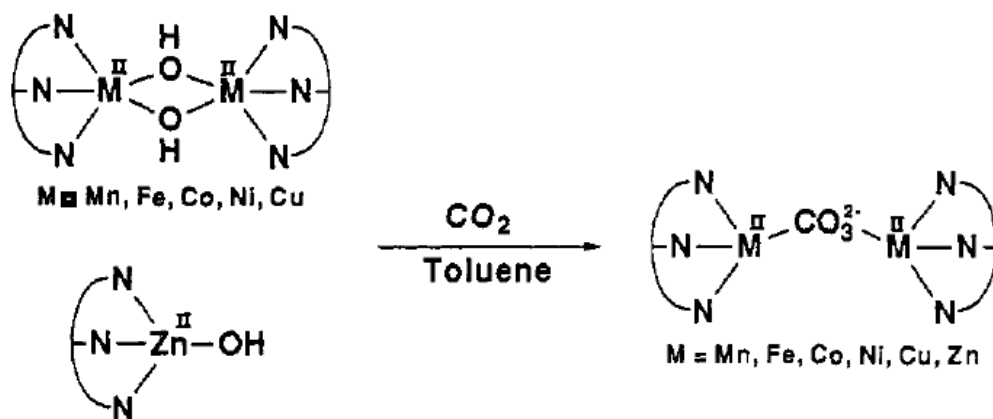


Figura 1.5 Complejos biomiméticos a la enzima anhidrasa carbónica

Sin embargo en este estudio no se exploró el efecto de la modificación de los ligantes en la posible actividad biomimética. Lo antes expuesto despierta el interés en sintetizar compuestos de coordinación de Zn(II) con ligantes diimínicos coordinados que pudieran mimetizar a la enzima anhidrasa carbónica con el objetivo de obtener sistemas que fijen CO<sub>2</sub> atmosférico

### **Justificación**

En la actualidad, el incremento del CO<sub>2</sub> es uno de los principales gases del efecto invernadero, por lo cual en este trabajo se propone realizar la síntesis de compuestos de coordinación de Zn(II) para su potencial uso como sustancias biomiméticas de la enzima de la anhidrasa carbónica para la fijación del CO<sub>2</sub>

## OBJETIVOS

### Objetivo general

Sintetizar y caracterizar los compuestos de coordinación de Zn (II) con ligantes diimínicos 1,10-fenantrolina, y 2,2'-bipirina para un potencial uso para la fijación de CO<sub>2</sub>.

### Objetivo específicos

- ✚ Caracterizar con técnicas espectroscópicas de IR, Raman, RMN los ligantes 1,10- fenantrolina y 2,2'-bipiridina
- ✚ Sintetizar los compuesto tris  $[ML_3]^{2+}$  y bis  $[ML_2]^{2+}$  quelato de Zn(II) con el ligante 2,2'-bipiridina
- ✚ Sintetizar los compuestos tris  $[ML_3]^{2+}$  y bis  $[ML_2]^{2+}$  quelato de Zn(II) con 1,10- fenantrolina
- ✚ Caracterizar con técnicas espectroscópicas de IR, Raman, RMN tris  $[ML_3]^{2+}$  y bis  $[ML_2]^{2+}$  quelato de Zn (II) con el ligante diimínico 1,10- fenantrolina
- ✚ Caracterizar con técnicas espectroscópicas de IR, Raman, RMN tris  $[ML_3]^{2+}$  y bis  $[ML_2]^{2+}$  quelato de Zn(II) con el ligante diimínico 2,2'- bipiridina
- ✚ Estudiar con respuesta electroquímica del compuesto tris  $[ML_3]^{2+}$  y bis  $[ML_2]^{2+}$  quelato de Zn(II) con el ligante 1,10-fenantrolina mediante la técnica de voltamperometría cíclica

- ✚ Estudiar con respuesta electroquímica del compuesto tris  $[ML_3]^{2+}$  y bis  $[ML_2]^{2+}$  quelato de Zn(II) con el ligante 2,2'-bipiridina mediante la técnica de voltamperometría cíclica.

## Hipótesis

Las técnicas espectroscópicas y electroquímicas podrán ser utilizadas para evidenciar la formación de compuestos de coordinación tris  $[ML_3]^{2+}$  y bis  $[ML_2]^{2+}$  quelato de Zn (II) con los ligantes diimínicos 1,10-fenantrolina y 2,2'-bipiridina.

## CAPITULO III

### 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Este trabajo se realizó en las instalaciones del Centro de Investigación y de desarrollo tecnológico en electroquímica, en el laboratorio de electroquímica molecular. En sanfandila, pedro Escobedo, Querétaro.

#### 2.1 Reactivos

Para el desarrollo del presente trabajo se utilizaron diversos reactivos químicos, de diferente pureza. A continuación se presenta una lista de los de los reactivos empleados:

- 2,2-bipiridina,  $C_{10}H_8N_2$  (Sigma)
- Tetrafluoroborato de zinc hexahidrato  $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  (Aldrich)
- Cloruro de zinc granular  $ZnCl_2$ , 99.5 % (J.T. Baker)
- 1,10-fenantrolina monohidrato,  $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ , (Aldrich )
- Bromuro de potasio , KBr, (Acros organics)
- Metanol HPLC, 99.8 % ,  $CH_3OH$ , (J.T. Baker )
- Dimetilformamida-  $d_7$  99.5 atom. %d (Aldrich con TMS como referencia)
- Dimetilsulfoxido- $d_6$  99.5 atom %D, label (Aldrich con TMS como referencia)
- $D_2O$  D, 99.9% Cambridge Isotope Laboratories, Inc.
- Eter de etílico, 99.98%  $(C_2H_5)_2O$  (J.T. Baker)
- Tetrametil silano (TMS)
- Ferroceno, 98% (aldrich )
- Cloruro de potacio (kcl)
- Acetonitrilo (MeCN)
- Exafluorofosfato de tetrabutil amonio (TBAPF<sub>6</sub>)
- Dimetil sulfoxido (DMSO)



## 2.2 Síntesis de los complejos [Zn(2,2-bipi)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> y [Zn(1,10-fen)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>

**Síntesis del complejo [Zn(1,10-fen)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.(1)** Para la síntesis de este complejo se procedió de la siguiente manera: Se pesa 0.238g (1 mmol) de la sal [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y se disuelven en 50 ml de metanol, posteriormente se le adiciona gota a gota una disolución previamente preparada de 0.5943g (3mmol) del ligante 1,10-fenantrolina en 25 ml de metanol. La reacción se deja en agitación durante dos horas, al término de este tiempo, se procedió a separar el metanol con un rotavapor, hasta obtener un precipitado. Posteriormente se filtra el producto y se lava con éter etílico. Posteriormente se procede a realizar un Análisis elemental de los elementos %C, %H, %N: encontrado para cada uno de ellos los siguientes porcentajes: ZnC<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub> %C, 55.32, %H, 2.83, %N, 10.90. Calculado %C, 55.46, %H 3.10, %N, 10.77.  $\Lambda(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})= 407$  en acetonitrilo electrolito 2:1

**[Zn (2,2-bipi)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. (2)** ) Para la síntesis de este complejo se procedió de la siguiente manera: Se pesa 0.476g (2 mmol) de la sal [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y se disuelven en 50 ml de metanol, posteriormente se le adiciona gota a gota una disolución previamente preparada de 0.9372 g (6 mmol) del ligante 2,2-bipiridina en 25 ml de metanol. Posterior mente se procede a realizar un Análisis elemental de los elementos %C, %H, %N: encontrado para cada uno de ellos los siguientes porcentajes: ZnC<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub> %C, 51.0, %H 3.0, %N, 11.94. Calculado %C, 50.92, %H 3.41, %N, 11.87.  $\Lambda(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})= 273$  en acetonitrilo electrolito 2:1

### 2.3 Síntesis de los complejos $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_2]\text{Cl}_2$ y $[\text{Zn}(\text{1,10-fen})_2]\text{Cl}_2$

**$[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (3)** Para la síntesis de este complejo se procedió de la siguiente manera: Se pesa 1.28 g (9.4 mmol) de la sal  $\text{ZnCl}_2$  y se disuelven en 5 ml de metanol, posteriormente se le adiciona gota a gota una disolución previamente preparada de 2.91 g (18.6 mmol) del ligante 2,2-bipiridina en 7 ml de metanol. La reacción se dejó en agitación durante 24 horas, al término de este tiempo, se procedió separar el metanol para la obtención del producto. Posteriormente se procedió a la filtración del producto y al lavado en éter etílico y metanol en una relación de 1:1. Posteriormente se procede a realizar un Análisis elemental de los elementos %C, %H, %N: encontrado para cada uno de ellos los siguientes porcentajes:  $\text{ZnC}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_{2.5}$  %C, 48.7, %H 4.0, %N, 11.48. Calculado %C, 48.6, %H 4.28, %N, 11.34

**$[\text{Zn}(\text{1,10-fen})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (4)** Para la síntesis de este complejo se procedió de la siguiente manera: Se pesa 1.28g (9.4 mmol) de la sal  $\text{ZnCl}_2$  y se disuelven en 5 ml de metanol, se le agrega gota a gota una disolución de 2.91 g (14.7 mmol) del ligante 1,10-fenantrolina en 7 ml de metanol. La reacción se dejó en agitación durante 24 horas, al término de este tiempo, se procedió separar el metanol para la obtención de un precipitado. El producto se filtra y se lava con éter etílico y metanol en una relación de 1:1. Posteriormente se procede a realizar un Análisis elemental de los elementos %C, %H, %N: encontrado para cada uno de ellos los siguientes porcentajes:  $\text{ZnC}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_3$  %C, 52.8, %H 3.7, %N, 10.5. Calculado %C, 52.3, %H 4.02, %N, 10.17

## 2.4 Técnicas de caracterización de los compuestos de coordinación

### 2.4.1 Espectroscopia Infrarroja (IR)

Los espectros IR se obtuvieron en un intervalo de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  en pastillas de KBr grado espectroscópico en un equipo FTIR NexusThermo-Nicolet.

### 2.4.2 Espectroscopia Raman

Los experimentos de espectroscopia Raman se obtuvieron con un espectrofotómetro marca Thermo Scientific con un láser de longitud de onda de 780nm con una potencia de 4mW en un intervalo de 100 a  $3500\text{ cm}^{-1}$

### 2.4.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los experimentos de RMN fueron adquiridos con un espectrómetro Anasazi EFT-60, la frecuencia de trabajo para observar los núcleos de  $^1\text{H}$  fue de 60 MHz. Las muestras fueron disueltas DMF- $d_7$  o DMSO- $d_6$  y como referencia se utilizó TMS.

### 2.4.4 Conductividad Molar

Las medidas de conductividad se realizaron en un equipo pH-metro/conductímetro 542 Corning Pinnacle, con un electrodo de placas paralelas marca Corning modelo M542, con un valor de constante de celda de  $1\text{ cm}^{-1}$ , empleando una solución estándar de cloruro de potasio (KCl), Cole Palmer. Se utilizaron disoluciones en concentración  $1 \times 10^{-3}\text{ M}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada y MeCN. Se determinó la conductividad específica  $\kappa$  ( $\text{S cm}^{-1}$ ) y se calcula la conductividad molar  $\Lambda$  ( $\text{S cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) utilizando la siguiente fórmula:

$$\Lambda = \frac{1000\text{ cm}^3}{1\text{ L}} \frac{\kappa}{C_M}$$

### 2.4.5 Estudios electroquímicos

Los experimentos electroquímicos, se realizaron con un potenciostato-galvanostato EG&G PAR modelo 263A. Se utilizó como electrolito soporte  $\text{TBAPF}_6$  0.1 M disuelto en DMSO. En todas las mediciones electroquímicas se utilizó un arreglo de tres electrodos, como electrodo de trabajo se empleó un electrodo comercial de platino con diámetro de 2mm, como electrodo auxiliar se usó un alambre de platino y como pseudo-referencia se utilizó un alambre de plata. Las disoluciones fueron burbujeadas con nitrógeno antes de realizar cada experimento y en presencia de ferroceno 1 mM como estándar interno. Todos los potenciales se reportan con respecto al par ferricinio-ferroceno ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), de acuerdo con la convención IUPAC .

## CAPITULO III

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización IR y Raman de los complejos $[\text{Zn}(\text{1,10-fen})_3](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Zn}(\text{1,10-fen})_2]\text{Cl}_2$

##### 3.1.1 Espectroscopia IR del ligante 1,10-fenantrolina

La figura 3.1 muestra el espectro IR del ligante 1,10-fenantrolina, donde se puede apreciar señales en valores de frecuencias de vibración  $\nu$  ( $=\text{C-H}$ ) en 3077, 3057 y 3014  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  ( $\text{C=C}$ ) +  $\nu$  ( $\text{C=N}$ ), en 1600, 1561, 1508 y 1476  $\text{cm}^{-1}$ . Adicionalmente se registraron una serie de señales atribuidas a la deflexión fuera del plano  $\delta$  ( $\text{C-H}$ ) en 819,794, y 735  $\text{cm}^{-1}$ , y las señales de sobretonos del patrón de sustitución en 2003 y 1936  $\text{cm}^{-1}$ .

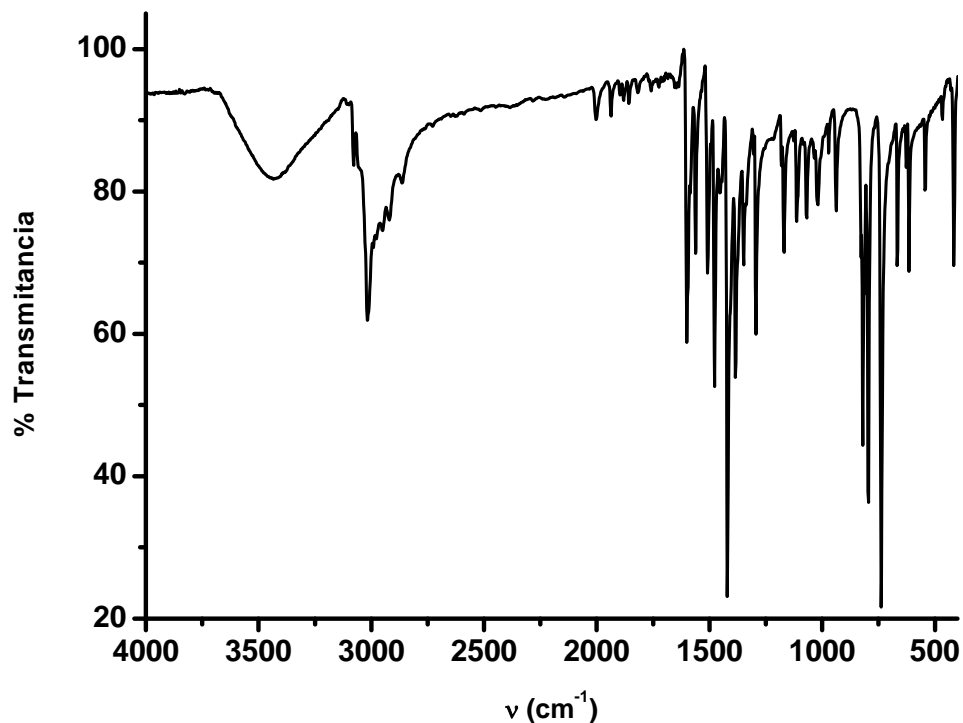


Figura 3.1 Espectro IR del ligante 1,10-fenantrolina en pastilla de KBr

### 3.1.2 Espectroscopia IR de los complejos $[\text{Zn}(\text{1,10-fen})_3](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Zn}(\text{1,10-fen})_2]\text{Cl}_2$

La figura 3.2 muestra el espectro IR del complejo  $[\text{Zn}(\text{1,10-fen})_3](\text{BF}_4)_2$  donde se puede apreciar las frecuencia de las vibraciones  $\nu$  (=C-H),  $\nu$  (C=C) +  $\nu$  (C=N) , deflexión fuera del plano  $\delta$ (C-H), así como las vibraciones relacionadas al ion  $\text{BF}_4^-$ .

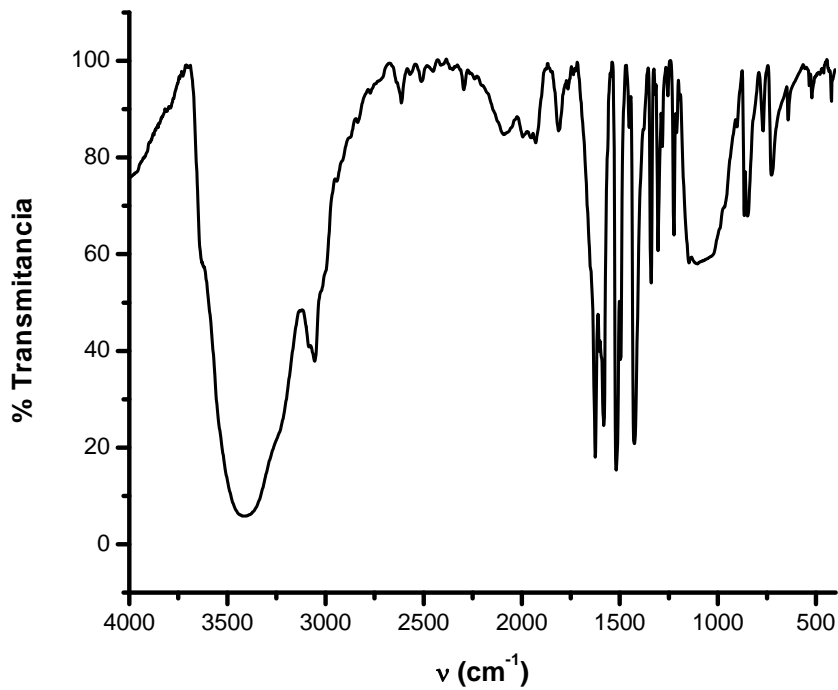


Figura 3.2 Espectro de IR del complejo  $[\text{Zn}(\text{1,10-fen})_3](\text{BF}_4)_2$  en pastilla de KBr

La figura 3.3 muestra el espectro IR del compuesto  $[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_2]\text{Cl}_2$  donde también se pueden observar las frecuencia de vibración del ligante 1,10-fenantrolina.

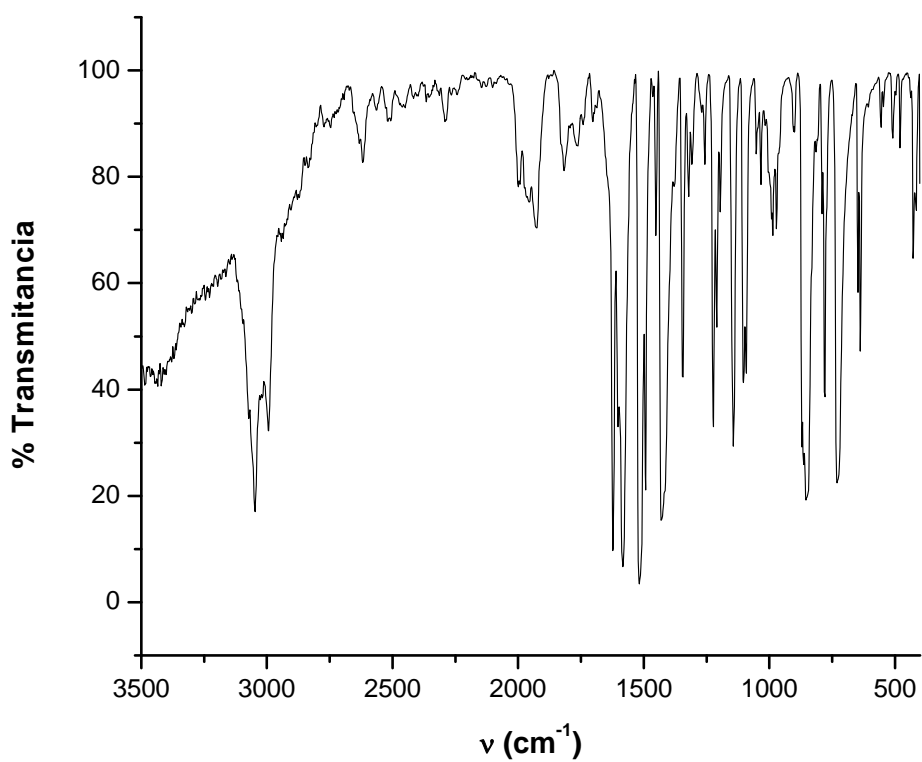


Figura 3.3 Espectro de IR del complejo  $[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_2]\text{Cl}_2$  en pastilla de KBr.

En la tabla 3.1 se presenta un resumen de los valores de las frecuencias de vibración del ligante libre y de sus respectivos complejos de Zn(II). Un análisis de los valores de esta tabla revela un cambio en las frecuencias de vibración  $\nu$  (C=C) +  $\nu$  (C=N) en los compuestos  $[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_3](\text{BF}_4)_2$  y  $[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_2]\text{Cl}_2$ , confirmando así la coordinación del Zn(II).

Tabla 3.1. Frecuencias registradas por IR del ligante 1,10 fenantrolina, y de los compuestos de coordinación  $[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_3](\text{BF}_4)_2$  y  $[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_2]\text{Cl}_2$ .

Compuesto			
	1,10 fenantrolina	$[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_3](\text{BF}_4)_2$	$[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_2]\text{Cl}_2$
Asignación	Señal ( $\text{cm}^{-1}$ )	Señal ( $\text{cm}^{-1}$ )	Señal ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu$ (=C-H)	3014, 3057 y 3077	3053	3049 y 3073
$\nu$ (C=C) + $\nu$ (C=N)	1600, 1561 1508 y 1476	1627, 1582 1519 y 1423	1623, 1581 1515 y 1426
$\delta$ (C-H)	819,794, y 735	840, 763, y 721	849, 778, y 730
Tera-sust. 1,2,3,4	2003 y 1936	1924 y 1808	1928 y 1814
Otras señales		$\text{BF}_4^-$ 1058 $\text{cm}^{-1}$	



### 3.1.3 Espectroscopia Raman del ligante 1,10-fenantrolina

La figura 3.4 muestra el espectro Raman del ligante 1,10-fenantrolina donde se registran una serie de señales de dispersión Raman con frecuencias de vibración en 224 y 408 y  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la región de la huella dactilar. Adicionalmente se registran 5 señales principales en 712, 1042, 1292, 1403 y 1446  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones del esqueleto de carbón de los anillos aromáticos (C=C) que presentan una polarizabilidad alta.

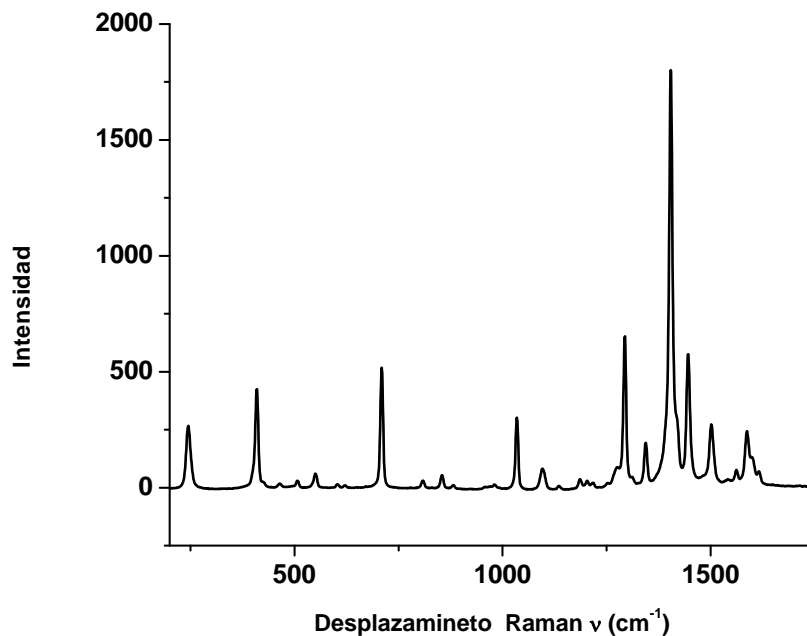


Figura 3.4 Espectro de Raman de la 1,10-fenantrolina

### 3.1.4 Espectroscopia Raman de los complejos $[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_3](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_2]\text{Cl}_2$

En la figura 3.5 y 3.6 se presenta el espectro Raman de los complejos de  $[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_3](\text{BF}_4)_2$  y  $[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_2]\text{Cl}_2$  correspondientes a la región de la huella dactilar y a vibraciones del esqueleto de carbón de los anillos aromáticos (C=C).

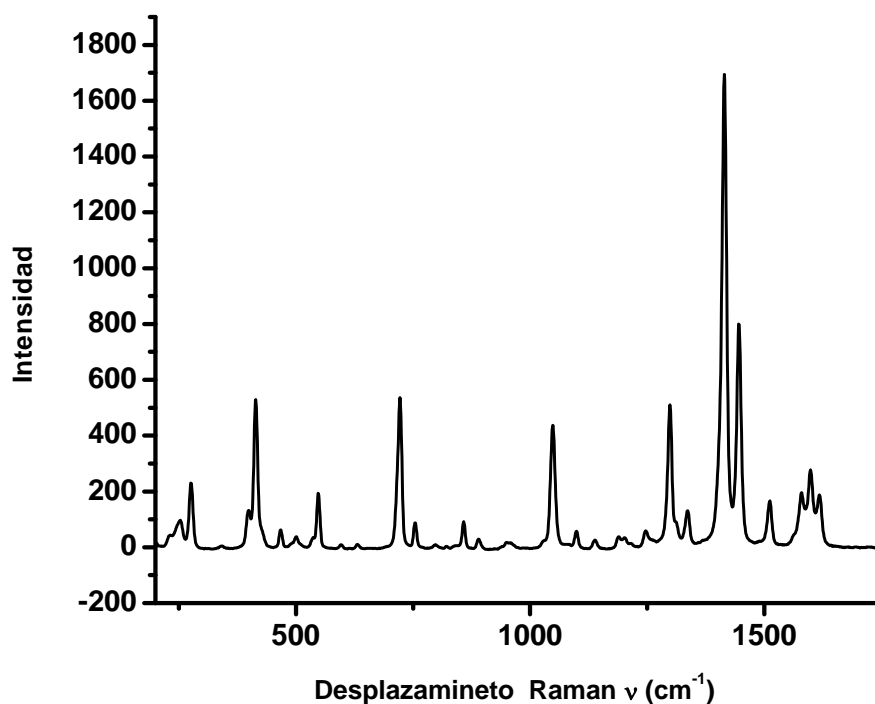


Figura 3.5 muestra el espectro Raman del complejo  $[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_3](\text{BF}_4)_2$ .

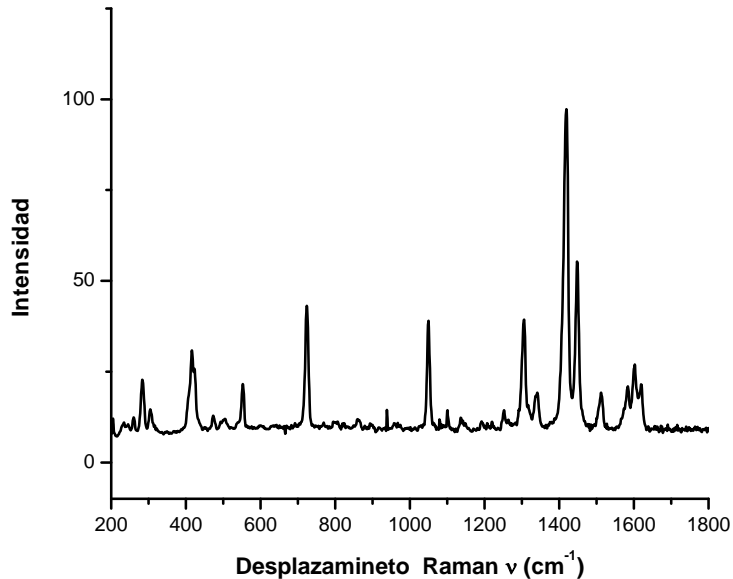


Figura 3.6 Espectro de Raman de  $[Zn(1,10\text{ fen})_2]Cl_2$

Tabla 3.2. Muestra En general las señales en los compuestos de coordinación presentan valores de frecuencias hacia mayor energía y de menor intensidad debido a la coordinación del metal.

Tabla 3.2. Frecuencias registradas por Raman del ligante 1,10-fenantrolina, y de los compuestos de coordinación  $[Zn(1,10\text{-fen})_3](BF_4)_2$  y  $[Zn(1,10\text{-fen})_2]Cl_2$ .

Compuesto			
	1,10 fenantrolina	$[Zn(1,10\text{-fen})_3](BF_4)_2$	$[Zn(1,10\text{-fen})_2]Cl_2$
Asignación	Señal ( $cm^{-1}$ )	Señal ( $cm^{-1}$ )	Señal ( $cm^{-1}$ )
Huella Dactilar	224 y 408	275 y 415	286 y 418
Vibraciones del esqueleto de carbono (C=C)	712,1042, 1292, 1410 y 1453	722, 1051, 1301 1418 y 1453	726, 1045, 1311 1428 y 1461

## 3.2 Caracterización IR y Raman de los complejos $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_2]\text{Cl}_2$

### 3.2.1 Espectroscopia IR del ligante 2,2 bipiridina

La figura 3.7 muestra un espectro típico de IR del ligante 2,2-bipiridina, obtenido en pastilla de KBr. Se registran las frecuencias de vibraciones  $\nu$  ( $=\text{C-H}$ ) en  $3052\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu$  ( $\text{C=C}$ ) +  $\nu$  ( $\text{C=N}$ ), en  $1579$ ,  $1555$ ,  $1451$  y  $1416\text{ cm}^{-1}$ . Del mismo modo se aprecian señales atribuidas a la deflexión fuera del plano  $\delta$  ( $\text{C-H}$ ) en  $759$ ,  $652$ , y  $618\text{ cm}^{-1}$ , y sobretonos del patrón de sustitución orto en  $1985$ ,  $1965$ ,  $1189$ ,  $1871$  y  $1860\text{ cm}^{-1}$

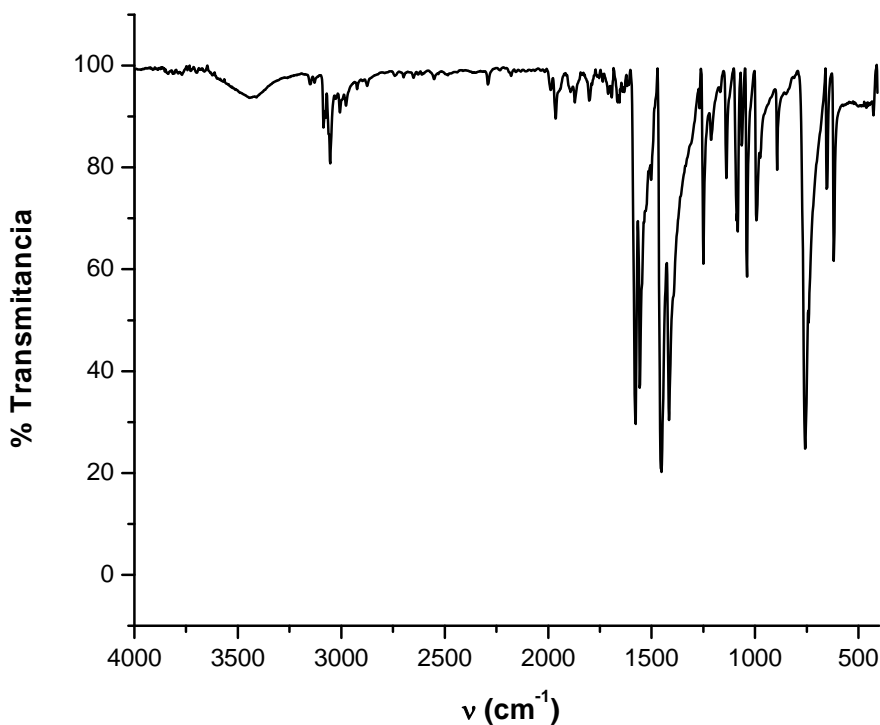


Figura 3.7 Espectro de IR del ligante 2,2-bipiridina en pastilla de KBr

### 3.2.2 Espectroscopia IR de los complejos $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_2]\text{Cl}_2$

En las figuras 3.8 y 3.9 se presentan los espectros IR de los complejos  $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$  y  $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_2]\text{Cl}_2$ . En ambos casos se observan las señales características del ligante diiminico 2,2-bipiridina hacia mayores valores de energía con respecto al ligante libre, evidenciando así la coordinación del Zn(II) en ambos compuestos. Cabe resaltar que en ambos casos las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N})$  se observan dobleteadas, ver tabla 3.3.

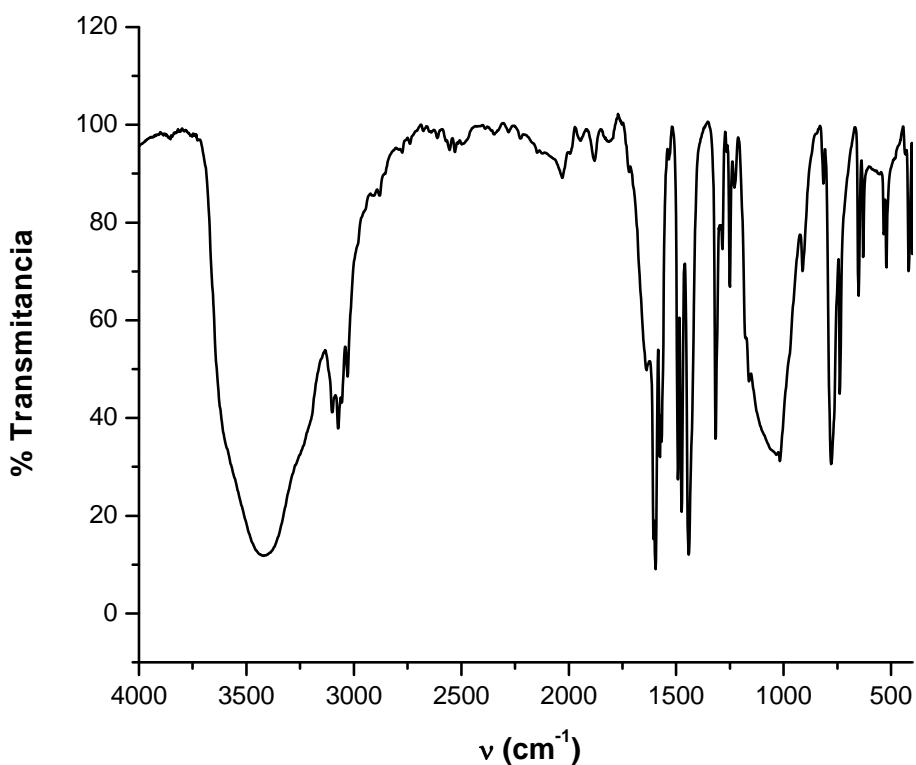


Figura 3.8 Espectro de IR del complejo  $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$  en pastilla de KBr.

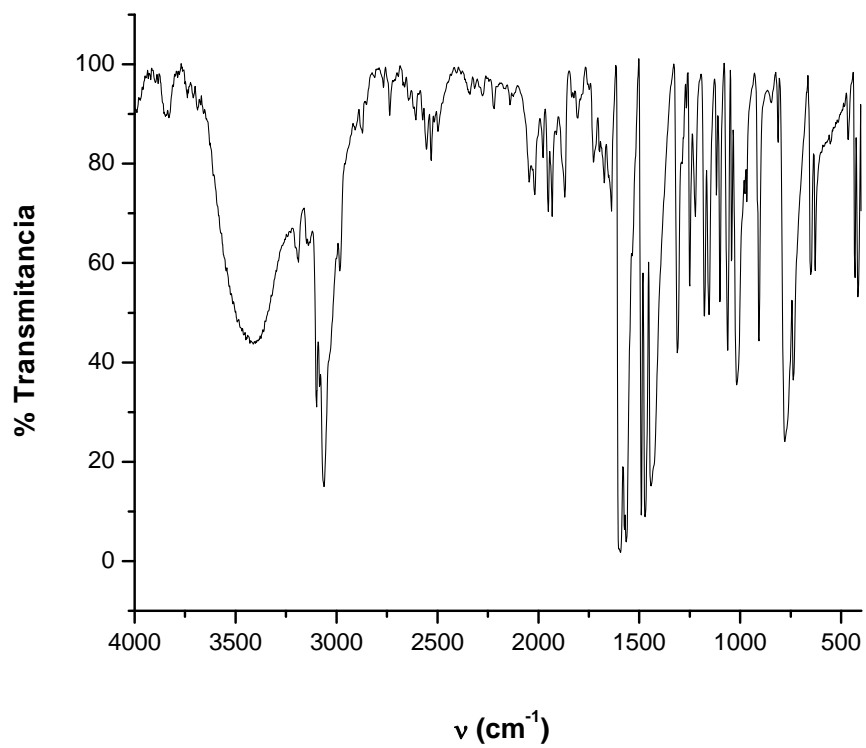


Figura 3.9 muestra el espectro de IR del complejo  $[\text{Zn} (2,2\text{-bipi})_2]\text{Cl}_2$

Tabla 3.3. Frecuencias de vibración IR del ligante 2,2-bipiridina y de los compuestos  $[Zn(2,2-bipi)_3](BF_4)_2$  y  $[Zn(2,2-bipi)_2]Cl_2$

Compuesto			
	2,2 bipiridina	$[Zn(2,2-bipi)_3](BF_4)_2$	$[Zn(2,2-bipi)_2]Cl_2$
Asignación	Señal ( $cm^{-1}$ )	Señal ( $cm^{-1}$ )	Señal ( $cm^{-1}$ )
$\nu (=C-H)$	3053, 3061, 3074 y 3085	3028, 3054, 3073 y 3101	3060, 3098, 3137 y 3187
$\nu (C=C) + \nu (C=N)$	1579, 1557 1451 y 1415	1606, 1596, 1575, 1567, 1492, 1474 y 1444	1602, 1592, 1575, 1562, 1489, 1470, 1441 y 1424
$\delta (C-H)$	759, 652 y 618	778, 763, 653 y 629	773, 736, 649 y 626
<i>Orto sust.</i>	1985, 1965, 1189, 1871 y 1860	2048, 2028, 1990, 1946 y 1880	2045, 2017, 1977, 1952 y 1867
<i>Otras señales</i>		$BF_4^-$ 1058 $cm^{-1}$	

### 3.2.3 Espectroscopia Raman del ligante 2,2 bipiridina

La figura 3.10 muestra el espectro Raman del ligante de 2,2 bipiridina. En este se observan señales de dispersión Raman con frecuencias de vibración en 215 y 599  $\text{cm}^{-1}$  representativas de la región de la huella dactilar. En valores de frecuencia más alta se registran en 755, 987, 1039, 1227, 1292, 1436, 1476, 1562 y 1582  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones de los anillos aromáticos (C=C) de alta polarizabilidad.

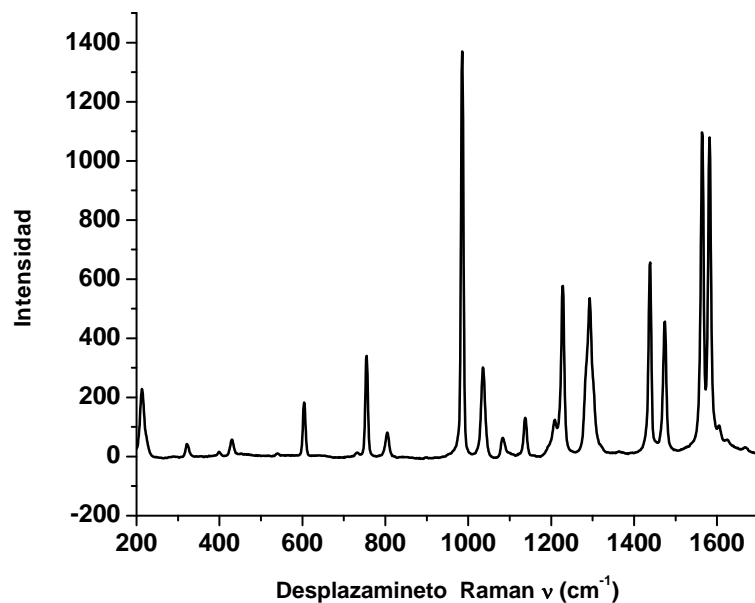


Figura 3.10 Espectro de Raman del ligante 2,2-bipiridina



### 3.2.4 Espectroscopia RAMAN de los complejos $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_2]\text{Cl}_2$

Las figuras 3.11 y 3.12 muestran el espectro Raman de los compuestos  $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$  y  $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_2]\text{Cl}_2$  donde se puede apreciar la frecuencia de vibraciones de la región de la huella dactilar del compuesto de coordinación y las vibraciones de los anillos aromáticos (C=C), ver tabla 3.4. Las señales registradas presentan valores de frecuencias mayores a las registradas con la 2,2-bipiridina libre atribuido a la formación del compuesto de coordinación.

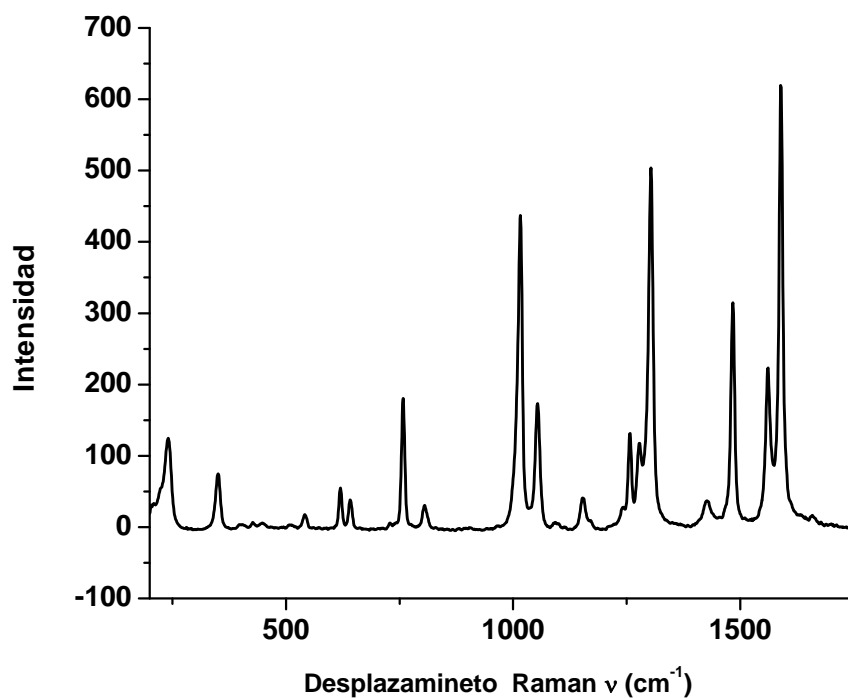


Figura 3.11 Espectro de Raman del complejo  $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$

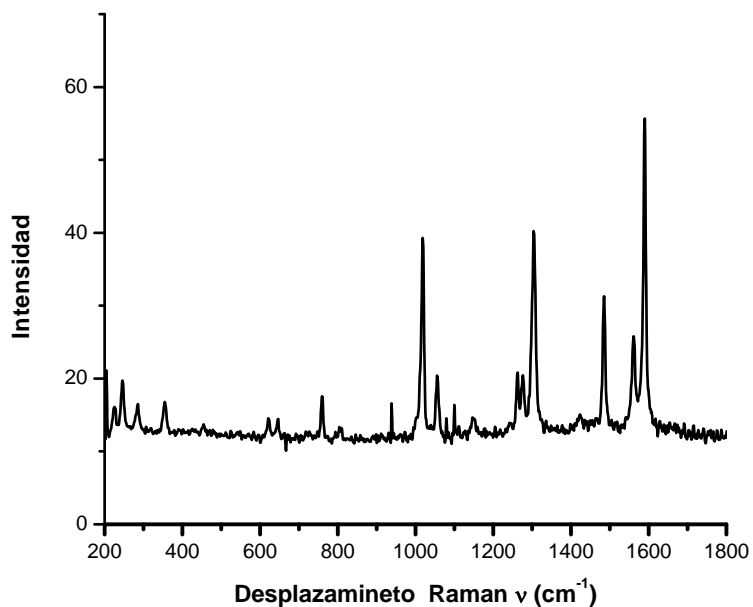


Figura 3.12 Espectro de Raman de  $[Zn(2,2-bipi)_2]Cl_2$

Tabla 3.4. Frecuencias registradas por Raman del ligante 2,2 biperidina,  $[Zn(2,2-bipi)_3](BF_4)_2$  y  $[Zn(2,2-bipi)_2]Cl_2$

Compuesto			
	2,2-biperidina	$[Zn(2,2-bipi)_3](BF_4)_2$	$[Zn(2,2-bipi)_2]Cl_2$
Asignación	Señal ( $cm^{-1}$ )	Señal ( $cm^{-1}$ )	Señal ( $cm^{-1}$ )
Huella Dactilar	215 y 599	237 y 351	249 y 361
Vibraciones del esqueleto de carbono (C=C)	755, 987, 1039, 1227, 1293, 1436, 1476, 1562 y 1582	763, 1020, 1056, 1260, 1307, 1452, 1489, 1561 y 1593	759, 1022, 1057, 1262, 1311, 1491, 1563 y 1596

### 3.3 Caracterización por $^1\text{H}$ -RMN de los complejos $[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_3](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_2]\text{Cl}_2$

#### 3.3.1 $^1\text{H}$ -RMN del ligante 1,10-fenantrolina

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del ligante 1,10-fenantrolina se presenta en la figura 3.13, donde se aprecian cuatro señales en la región aromática que integran para dos hidrógenos cada una, correspondientes a dos dobletes dobleteados con valores de desplazamiento químico  $\delta(\text{H}_1) = 9.19$  ppm  $\delta(\text{H}_3) = 8.57$  ppm, un doble de dobles  $\delta(\text{H}_2) = 7.80$  ppm y un singulete  $\delta(\text{H}_4) = 8.04$  ppm. Las constantes de acoplamiento medidas para este sistema de spines son  $J_{1-2} = 4.3$  Hz,  $J_{1-3} = 1.7$  Hz  $J_{2-3} = 8.1$  Hz. La asignación de cada hidrogeno se puede observar en la figura 3.13

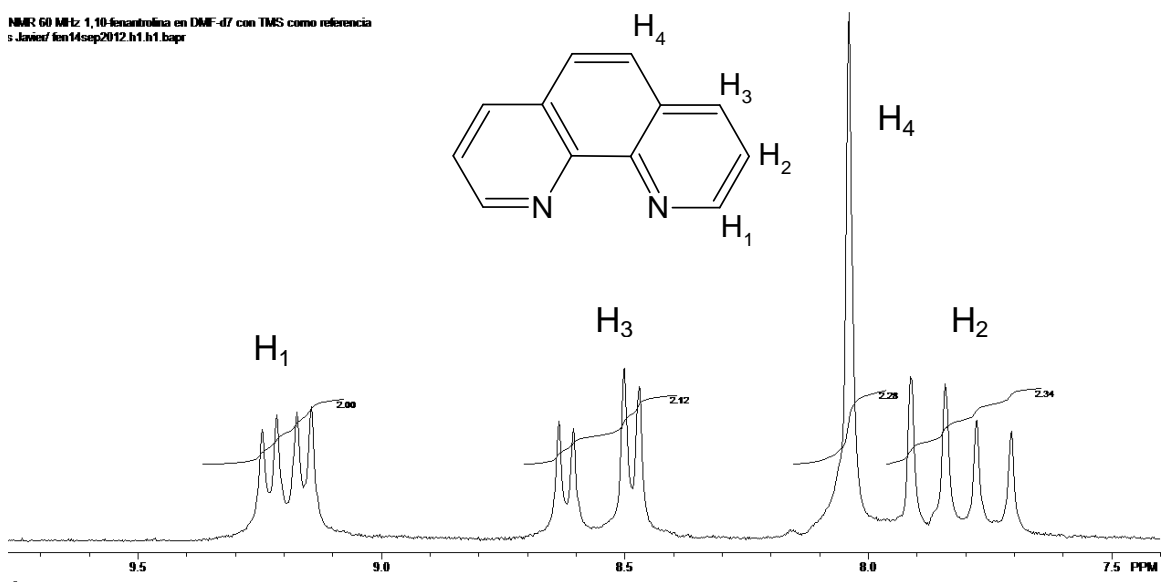


Figura 3.13.  $^1\text{H}$ -RMN del ligante 1,10-fenantrolina  $\text{DMF-d}_7$ , TMS como referencia

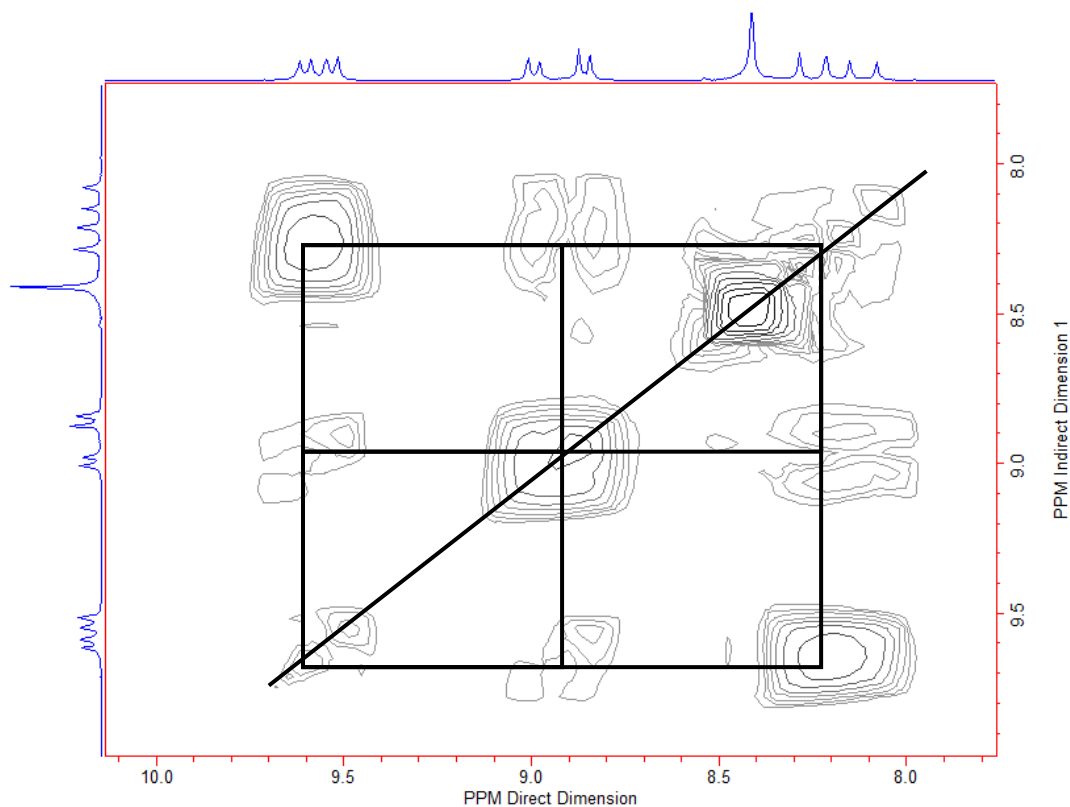


Figura 3.14 Experimento COSY del ligante 1,10-fenantrolina disuelta en DMF- $d_7$ , TMS como referencia.

El acoplamiento de los hidrógenos antes descrito se confirmó mediante un experimento de correlación homo nuclear H-H COSY, ver figura 3.14.

### 3.3.2 $^1\text{H}$ -RMN del complejo $[\text{Zn}(\text{1,10-fen})_3](\text{BF}_4)_2$

En la figura 3.15 se observa el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de los complejos  $[\text{Zn}(\text{1,10-fen})_3](\text{BF}_4)_2$ , donde se pueden apreciar las señales características de los protones del ligante 1,10-fenantrolina, indicando su presencia en los compuesto, la asignación se resume en la figura 3.1. El acoplamiento de los se confirmo mediante un experimento de correlación homo nuclear H-H COSY, ver figura 3.16. Los valores de desplazamiento químico en este compuesto en y el ligante libre presentan variaciones debido a la coordinación del  $\text{Zn}(\text{II})$ .

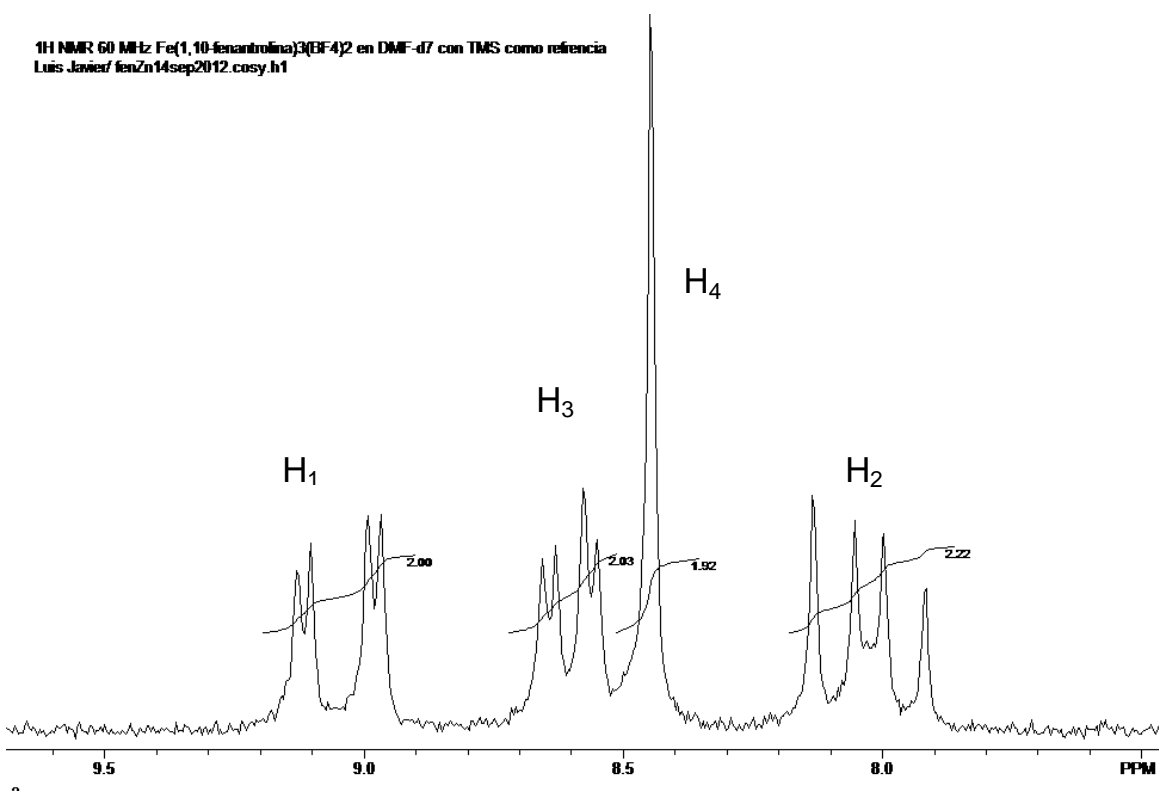


Figura 3.15  $^1\text{H}$ -NMR del del complejo  $[\text{Zn}(\text{1,10-fen})_3](\text{BF}_4)_2$  en  $\text{DMF-d}_7$ , TMS como referencia.

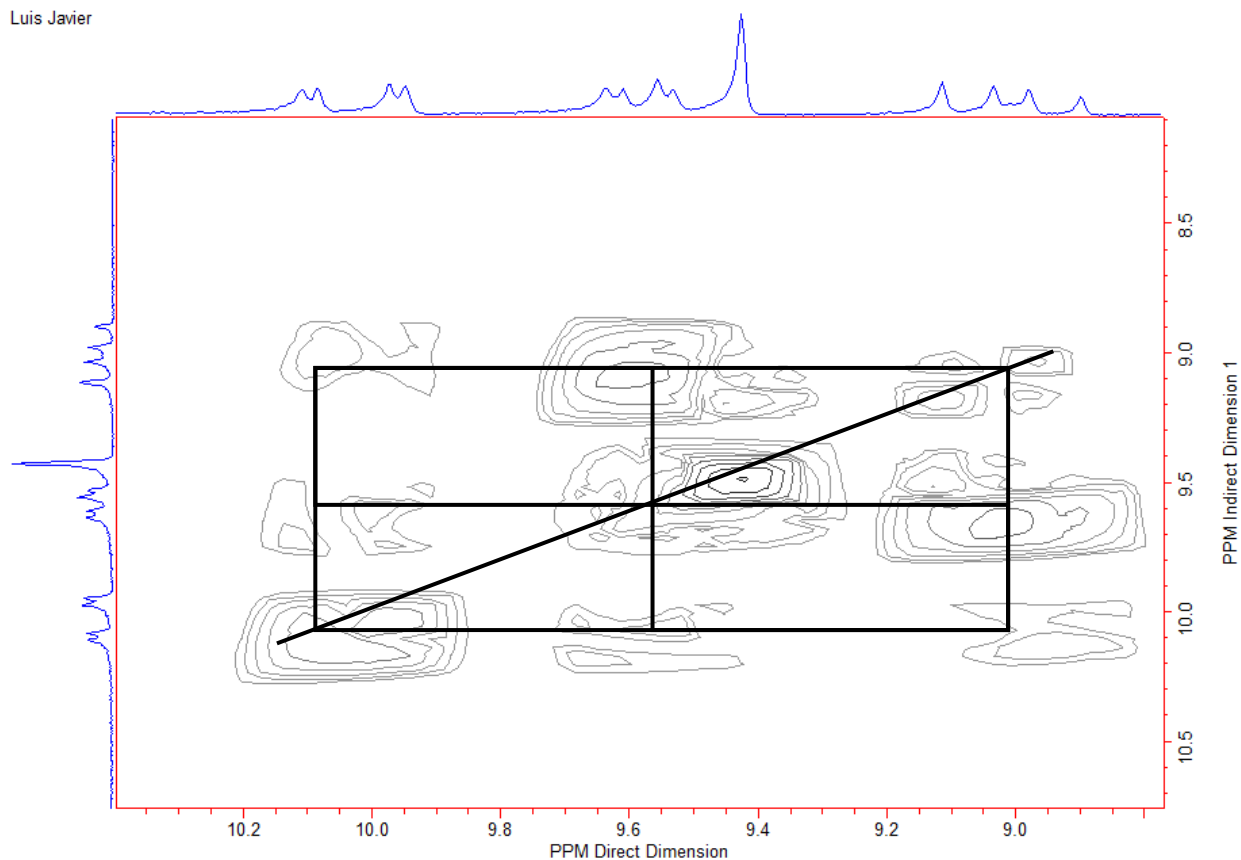


Figura 3.16 Experimento COSY del complejo  $[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_3](\text{BF}_4)_2$  en  $\text{DMF-d}_7$ , TMS como referencia.

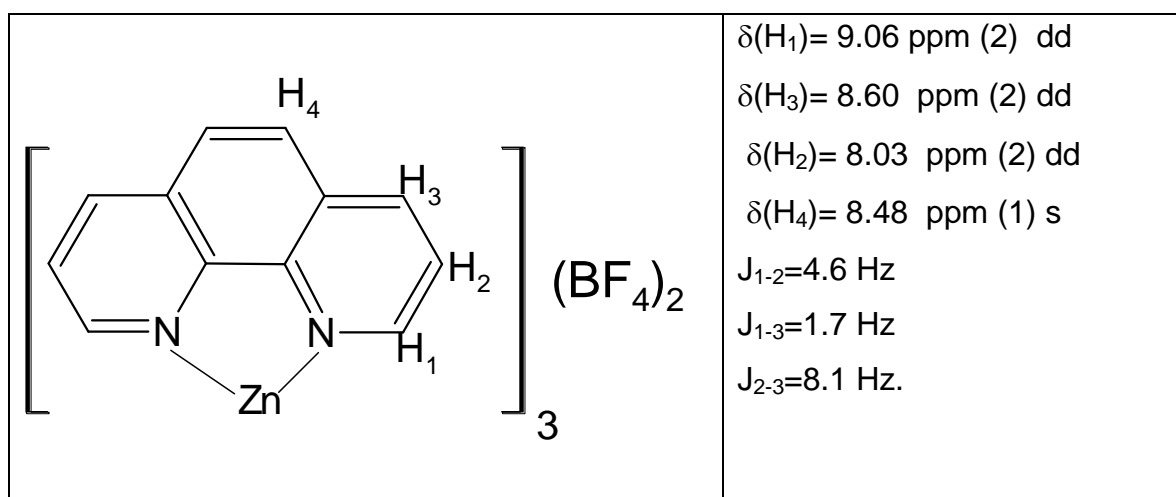


Figura 3.17 Asignación de los hidrógenos  $[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_3](\text{BF}_4)_2$  en  $\text{DMF-d}_7$ , TMS como referencia.

### 3.3.3 $^1\text{H}$ -RMN del complejo $[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_2]\text{Cl}_2$

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del complejo  $[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_2]\text{Cl}_2$  se presenta en la figura 3.18, en la cual se registran las señales correspondientes a los protones del ligantes diiminico. Cabe resaltar que este compuesto los Hidrógenos  $\text{H}_1$  y  $\text{H}_3$  presentan los mismos valores de desplazamiento químico con multiplicidad de doblete. Las señales para el resto de los protones de la 1,10-fenantrolina presentan la misma multiplicidad observada en el ligante libre. La confirmación del acoplamiento de este sistema de espines se confirmó con un experimento COSY, ver figura 3.19.

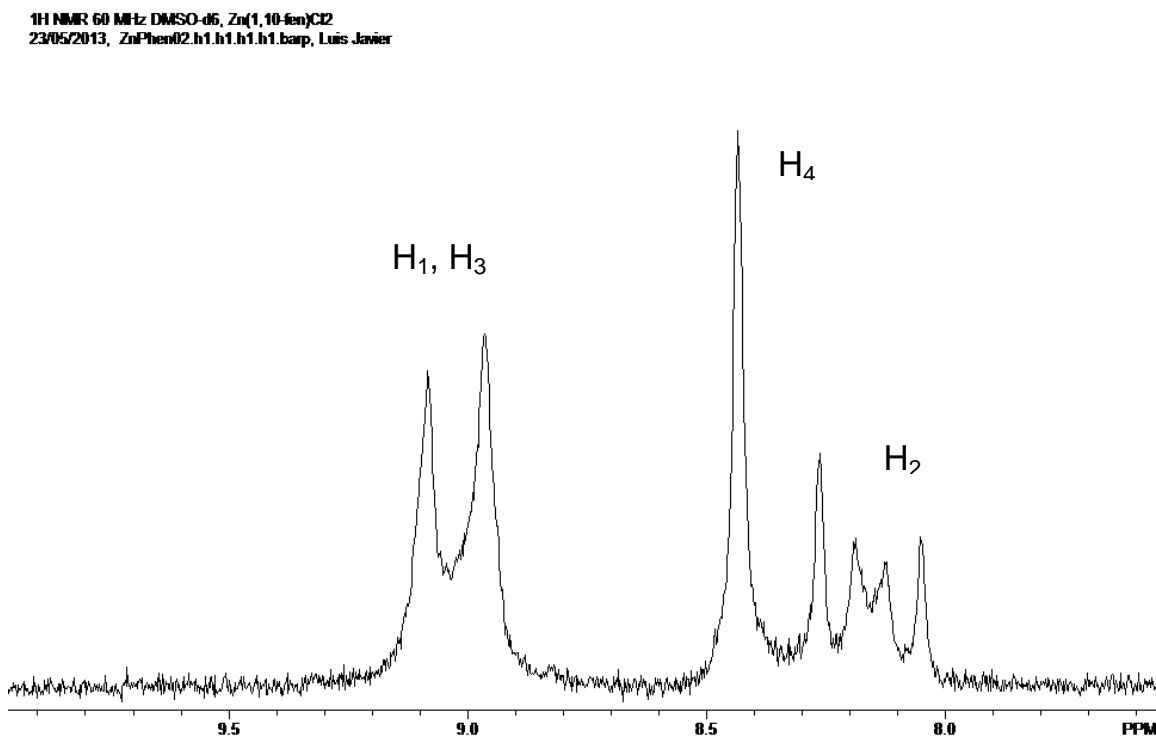


Figura 3.18  $^1\text{H}$ -NMR del complejo  $[\text{Zn}(1,10\text{ fen})_2]\text{Cl}_2$  en DMSO- $d_6$ , TMS como referencia.

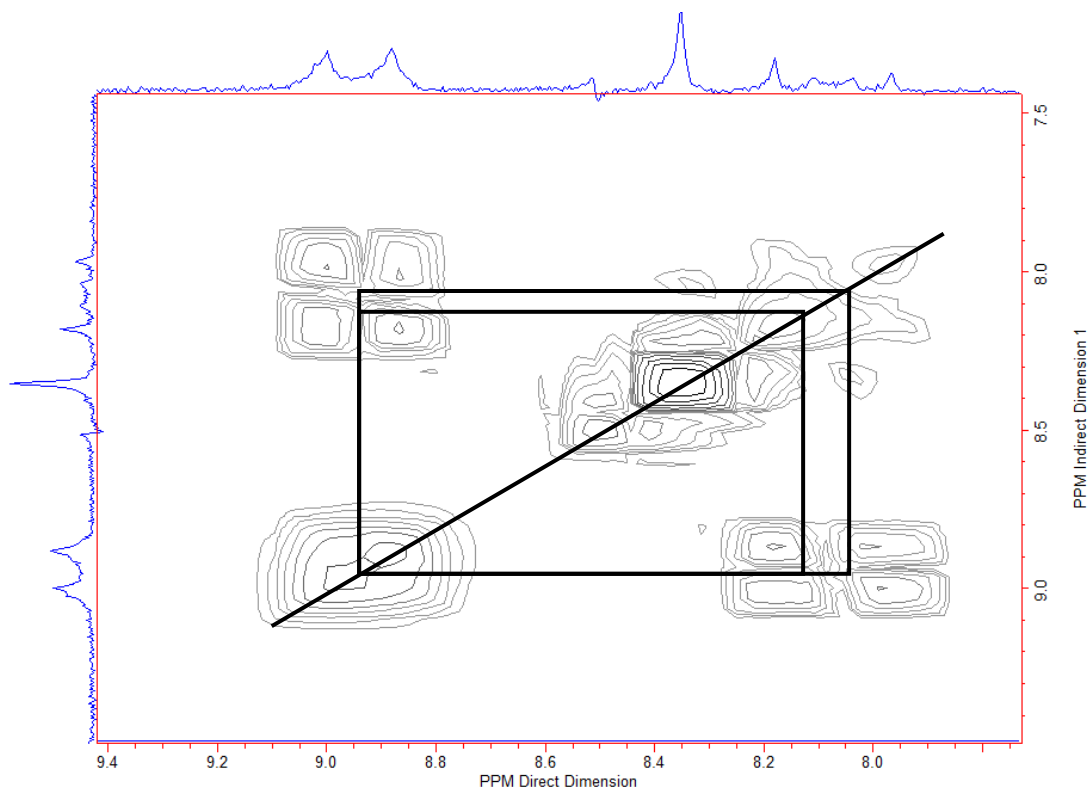


Figura 3.19 Experimento COSY del complejo  $[Zn(1,10-fen)_2]Cl_2$  en  $DMSO-d_6$ , TMS como referencia.

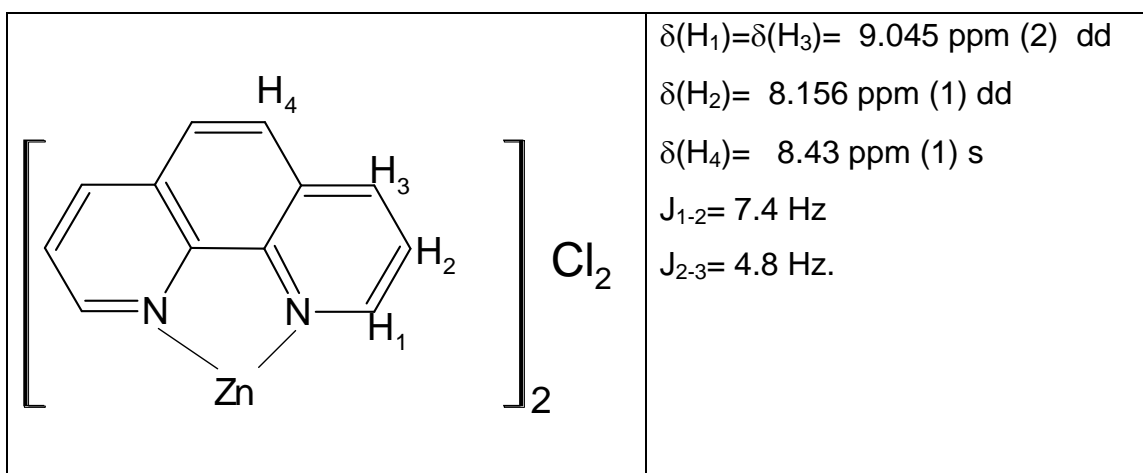


Figura 3.20. Asignación de los hidrógenos  $[Zn(1,10-fen)_2]Cl_2$  en  $DMSO-d_6$ , TMS como referencia.



### 3.4 Caracterización por $^1\text{H}$ -RMN de los complejos $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_2]\text{Cl}_2$

#### 3.4.1 $^1\text{H}$ -RMN del ligante 2,2 bipyridina

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del ligante 2,2-bipiridina, se presenta en figura 3.21, en el cual se observan 3 grupos de señales en la región aromática con una integración 1:2:1 respectivamente. Una inspección más detallada permite distinguir un doblete ( $\text{H}_1=8.24$  ppm), un doblete dobleteado ( $\text{H}_4=8.83$  ppm) y un doble de dobles ( $\text{H}_2=7.71$  ppm) y un triplete dobletado ( $\text{H}_3=8.37$  ppm), estas asignaciones se pueden ver en la figura 3.21. Las constantes de acoplamiento medidas para este sistema de espines son  $J_{1-2}=5.3$  Hz,  $J_{2-3}=7.4$  Hz  $J_{2-4}=1.3$  Hz,  $J_{3-4}=7.4$  Hz y  $J_{3-1}=1.8$  Hz. La signación del sistema de espines confirmo mediante un experimento COSY, ver figura 3.22

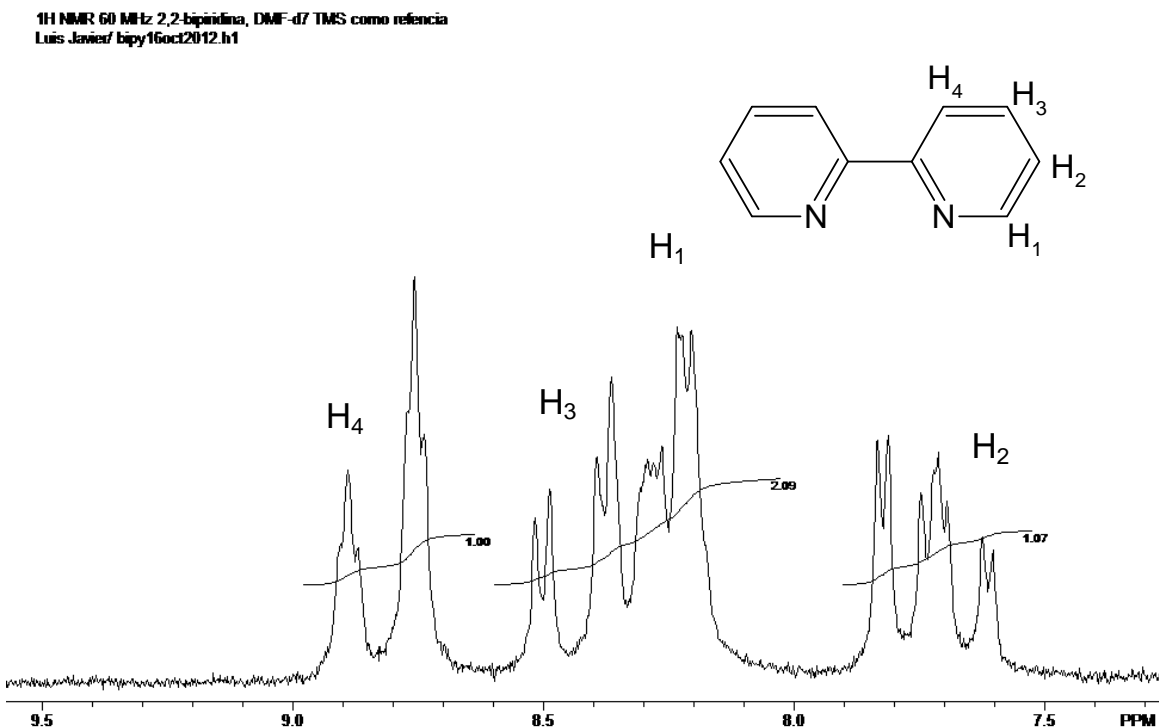


Figura 3.21  $^1\text{H}$ -RMN del ligante 2,2 -bipiridina DMF- $d_7$ , TMS como referencia

Experimento COSY 1H-1H 60 MHz birridina en DMF deuterada con TMS  
Luis Javier

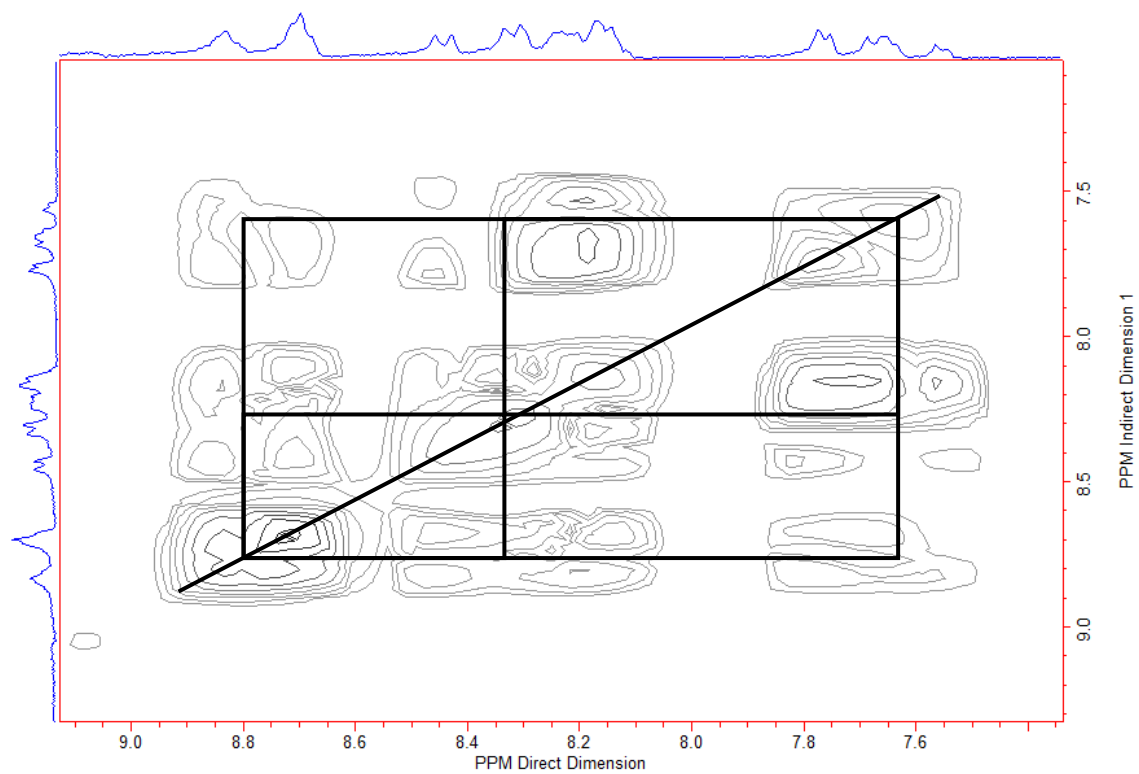


Figura 3.22 Experimento COSY del ligante 2,2-bipiridina disuelta en DMF-d<sub>7</sub>, TMS como referencia.

### 3.4.2 $^1\text{H}$ -RMN del complejo $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$

En la figura 3.23 se presenta el espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo tris quelato  $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$ , en el cual se observan las señales características de los protones del ligantes diiminico. Cabe resaltar que en este caso la multiplicidad de los espines se observa mas definida, debido a efectos de coordinación del metal. El acoplamiento de los espines de los núcleos de  $^1\text{H}$ , se confirma con su respectivo experimento de correlación homo nuclear H-H COSY, ver figura 3.24. La asignación de cada hidrógeno se presenta en la figura 3.25.

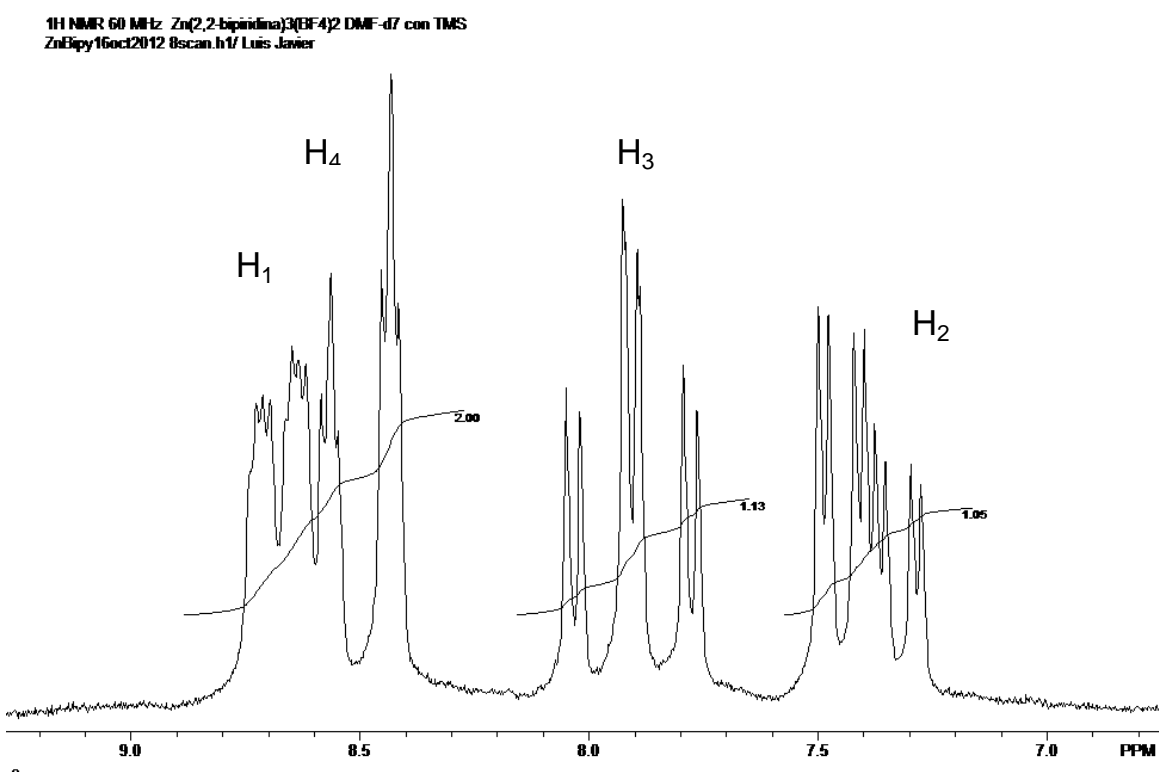


Figura 3.23  $^1\text{H}$ -NMR del complejo  $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$  en  $\text{DMF-d}_7$ , TMS como referencia

Experimento COSY 1H-1H 60 MHz Zn(bipiridina)3 en DMF deuterada con TMS  
Luis Javier

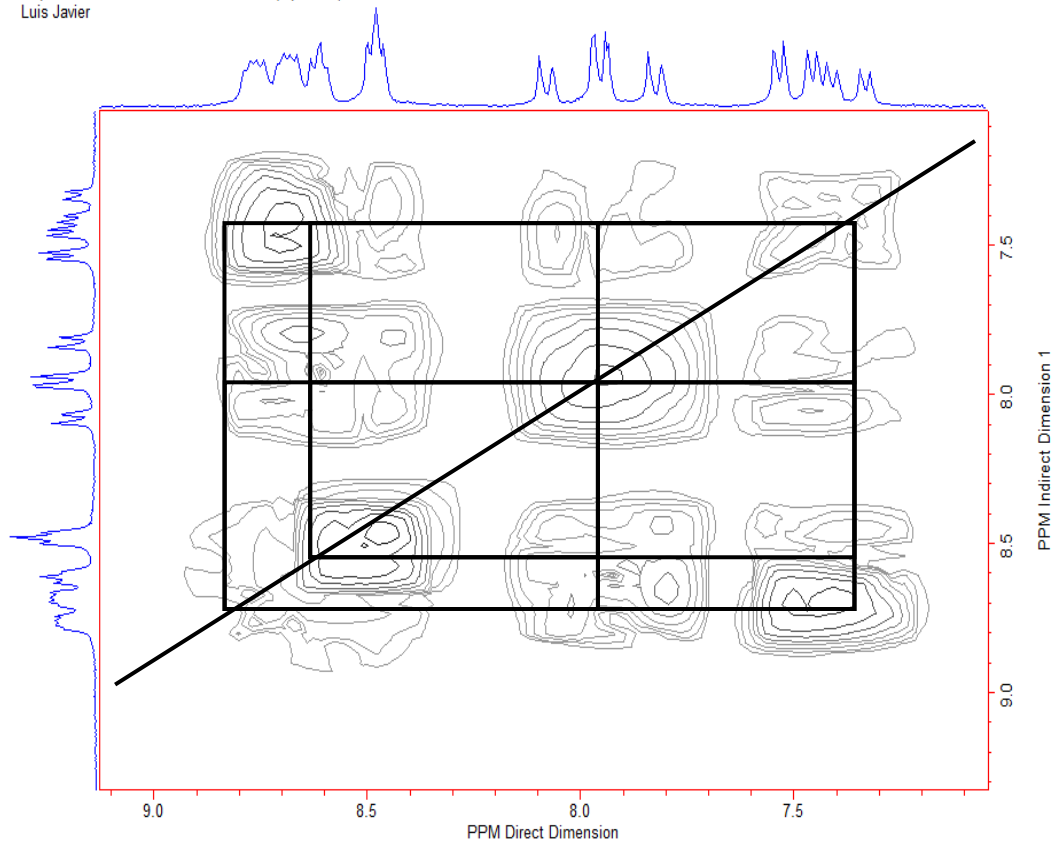


Figura 3.24 Experimento COSY del complejo  $[Zn(2,2-bipy)_3](BF_4)_2$  en DMF- $d_7$ , TMS como referencia.

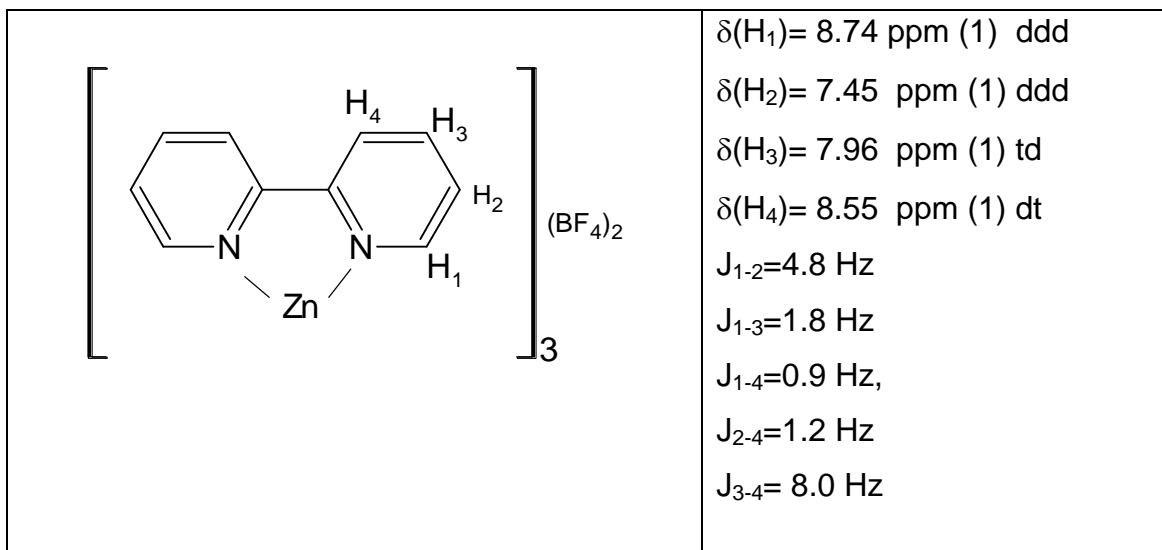


Figura 3.25. Asignación de los hidrógenos  $[\text{Zn}(\text{2,2' bipyridina})_2]\text{Cl}_2$  en  $\text{DMF-d}_7$ , TMS como referencia.

### 3.4.3 $^1\text{H}$ -RMN del complejo $[\text{Zn}(2,2\text{-bipi})_2]\text{Cl}_2$

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del complejo  $[\text{Zn}(2,2\text{-bipi})_2]\text{Cl}_2$  se presentan señales aromáticas del ligante diimínico, ver figura 3.26 Se puede distinguir un doblete que integra para dos hidrógenos,  $\text{H}_1$  y  $\text{H}_4$ , un doble de dobles que integra para un protón,  $\text{H}_2$  y un triplete doblado, que integra para un hidrógeno,  $\text{H}_3$ . Los acoplamientos se confirman mediante un experimento COSY, ver en la figura 3.27. Los valores de desplazamientos químico, junto con sus constantes de acoplamiento se presentan en la figura 3.28.

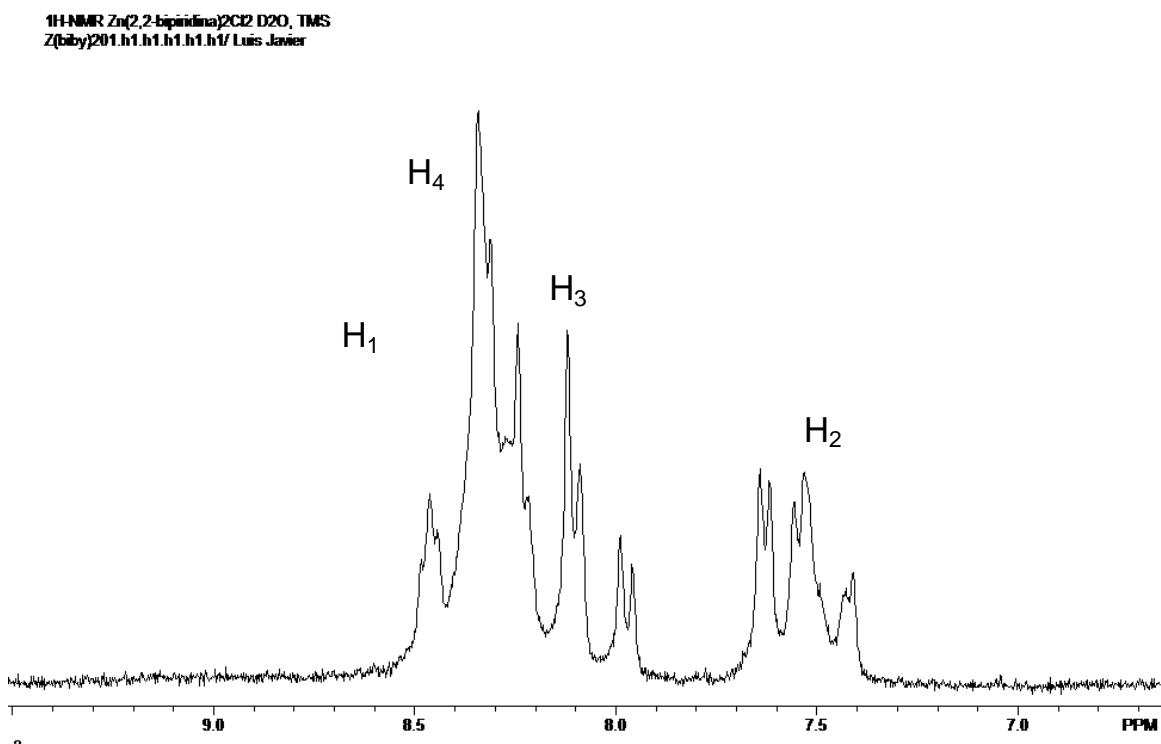


Figura 3.26  $^1\text{H}$ -NMR del complejo  $[\text{Zn}(2,2\text{-bipi})_2]\text{Cl}_2$  en  $\text{D}_2\text{O}$ , TMS como referencia.

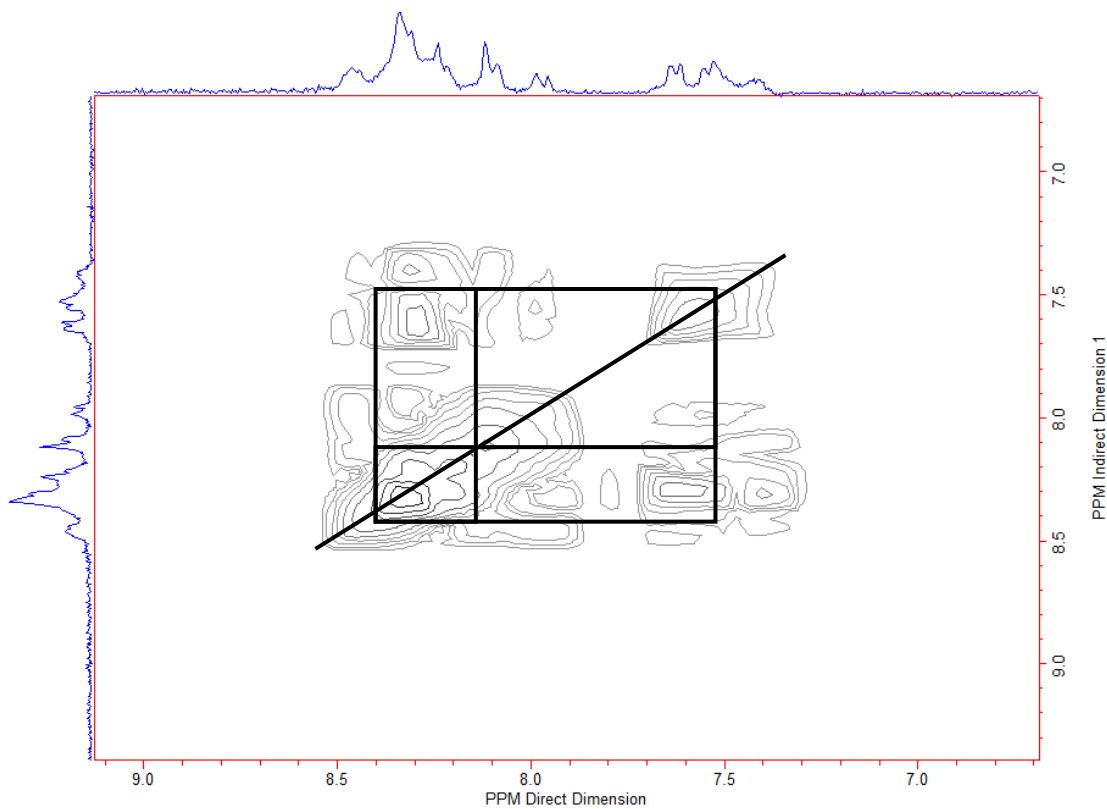


Figura 3.27 Experimento COSY del complejo  $[Zn(2,2\text{-bipi})_2]Cl_2$  en  $D_2O$ , TMS como referencia.

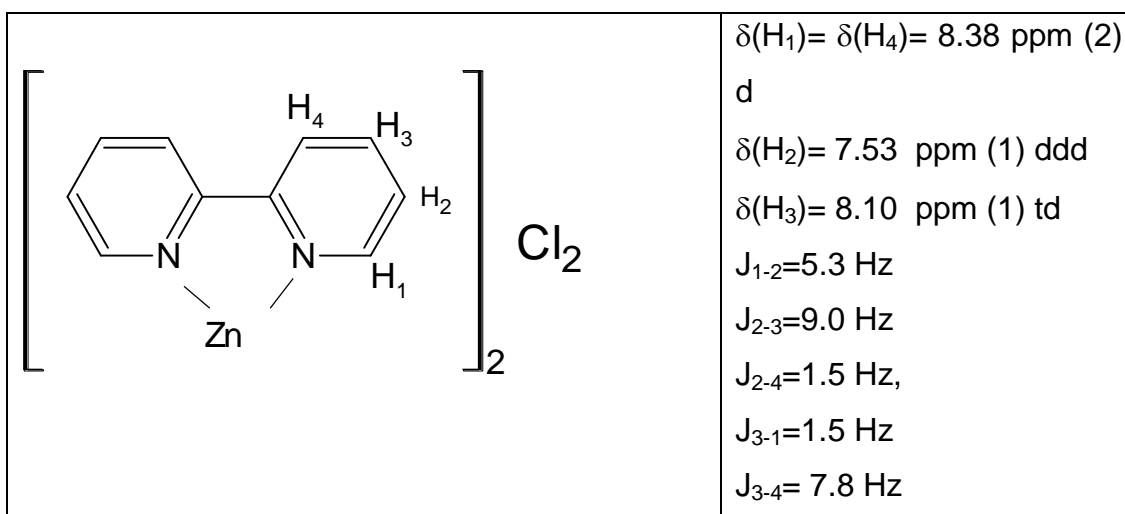


Figura 3.28 Asignación de los hidrógenos  $[Zn(2,2\text{-bipi})_2]Cl_2$  en  $D_2O$ , TMS como referencia.

### 3.5 Estudio electroquímico de los complejos $[\text{Zn}(\text{1,10-fen})_3](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$

#### 3.5.1 Estudio electroquímico de la sal precursora $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

El voltamperograma para una disolución de  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $1 \times 10^{-3}$  M en DMSO y en presencia de  $\text{TBAPF}_6$  0.1M, a una velocidad de barrido de 50 mV/s, se muestra en la figura 3.29. Cuando el barrido se inicia en dirección negativa se observa una señal de reducción  $I_c$  una señal de oxidación  $II_a$ , con valores de potenciales de pico  $E_{pc}(I_c) = -1.308$  V/Fc- $\text{Fc}^+$  y  $E_{pa}(II_a) = -0.72$  V/Fc- $\text{Fc}^+$  respectivamente.

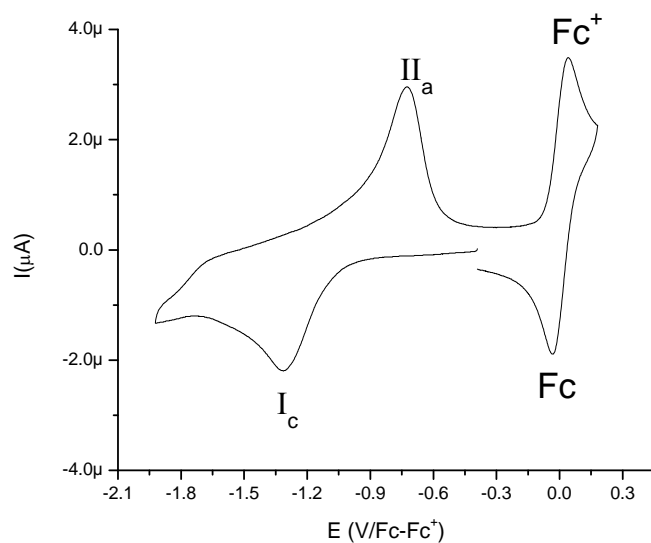


Figura 3.29 Voltamperograma cíclico de  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $1 \times 10^{-3}$  M en presencia de  $\text{TBAPF}_6$  0.1M en DMSO. Velocidad de barrido de 50 mV/V.ET= Pt



Posteriormente se realizó un estudio a diferentes velocidades de barrido de 50 mv/s a 1000mv/s, ver figura 3.30, a partir de estos se registran sus respectivos valores de corrientes de pico ( $I_{pc}$ ) y potenciales de pico ( $E_{pc}$ ) para el proceso  $I_c$ ,

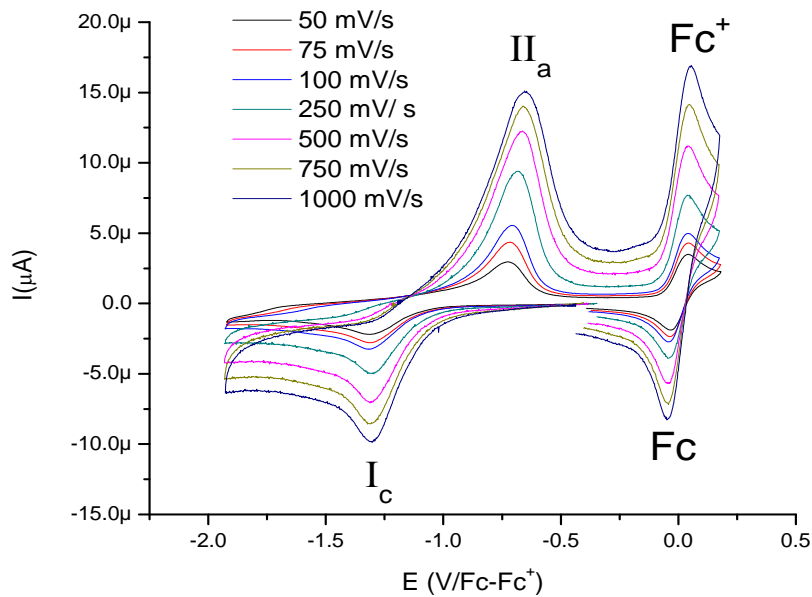


Figura 3.30 voltamperograma cíclico de la sal  $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  a diferentes velocidades de barrido en presencia de  $TBAPF_6$  0.1M en DMSO.

La tabla 3.5. Muestra una gráfica  $i_{pc}(I_c)$  vs  $v^{1/2}$ , permite concluir que el proceso está controlado por difusión, ver figura 3.31.

Tabla 3.5 Valores de  $I_{pc}$  y  $E_{pc}$  del proceso  $I_c$  de la sal  $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$

Velocidad (V/s)	Proceso $I_c$	
	$E_{pc}$ (V/Fc-Fc <sup>+</sup> )	$I_{pc}$ ( $\mu A$ )
<b>0.05</b>	-1.308	-1.98
<b>0.075</b>	-1.302	-2.35
<b>0.100</b>	-1.311	-2.72
<b>0.250</b>	-1.308	-4.46
<b>0.500</b>	-1.322	-5.82
<b>0.750</b>	-1.313	-7.31
<b>1.000</b>	-1.305	-8.79

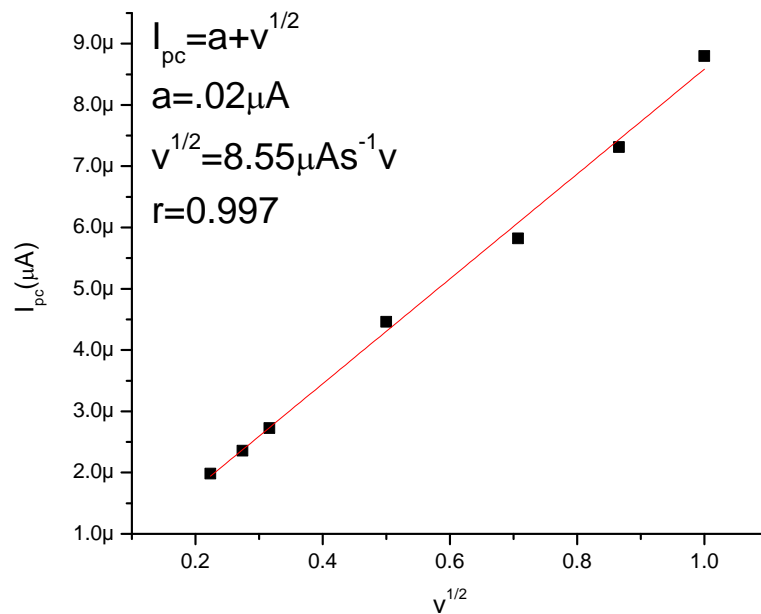
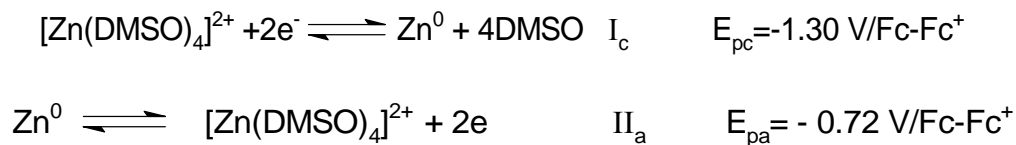


Figura 3.31 Grafica  $I_{pc}$  vs  $v^{1/2}$  del proceso  $I_c$  para  $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

A partir de lo antes descrito y basado en las propiedades coordinantes del DMSO nos permite proponer las siguientes reacciones electroquímicas para la sal precursora  $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ .



### 3.5.2 Estudio electroquímico del complejo $[Zn(1,10-fen)_3](BF_4)_2$

La figura 3.32 muestra un voltamperograma cíclico del compuesto de  $[Zn(1,10-fen)_3](BF_4)_2$  en concentración 1 mM en DMSO +  $TBAPF_6$  0.1 M. Cuando el barrido de potencial se inicia desde circuito abierto hacia dirección negativa se observa dos señales de reducción  $I_c$  y  $II_c$  y una señal de oxidación  $I_a$  con valores de potenciales de pico  $E_{pc}(I_c)=-1.74$  V/Fc- $Fc^+$  y  $E_{pc}(II_c)= -1.84$  V/Fc- $Fc^+$  y  $E_{pa}(II_a)=-0.72$  V/Fc- $Fc^+$ .

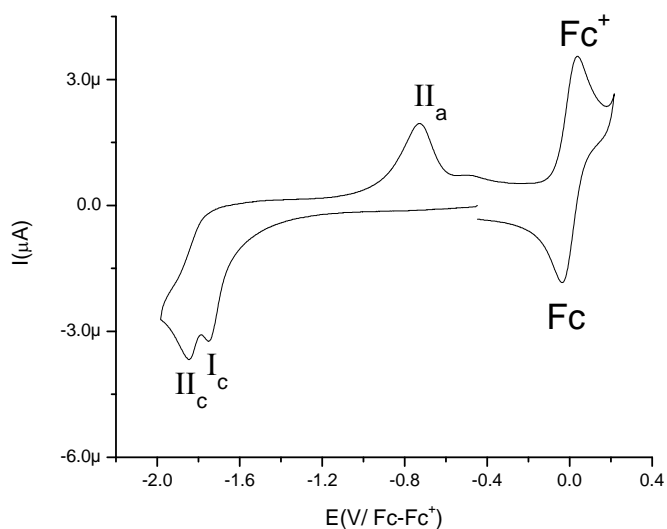


Figura 3.32 Voltamperograma cíclico de  $[Zn(1,10-fen)_3](BF_4)_2$  en presencia de  $TBAPF_6$  0.1M en DMSO. Velocidad de barrido de 50 m/V. ET= Pt

Se realizó un estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido, del cual se registraron los diferentes valores de corrientes y de potenciales de pico para los procesos  $I_c$  y  $II_c$ , ver la tabla 3.6. Así mismo a partir de las gráficas  $I_p$  vs  $v^{1/2}$  para ambos procesos, figuras 3.34 y 3.35, se concluye que estos se encuentran controlados por difusión.

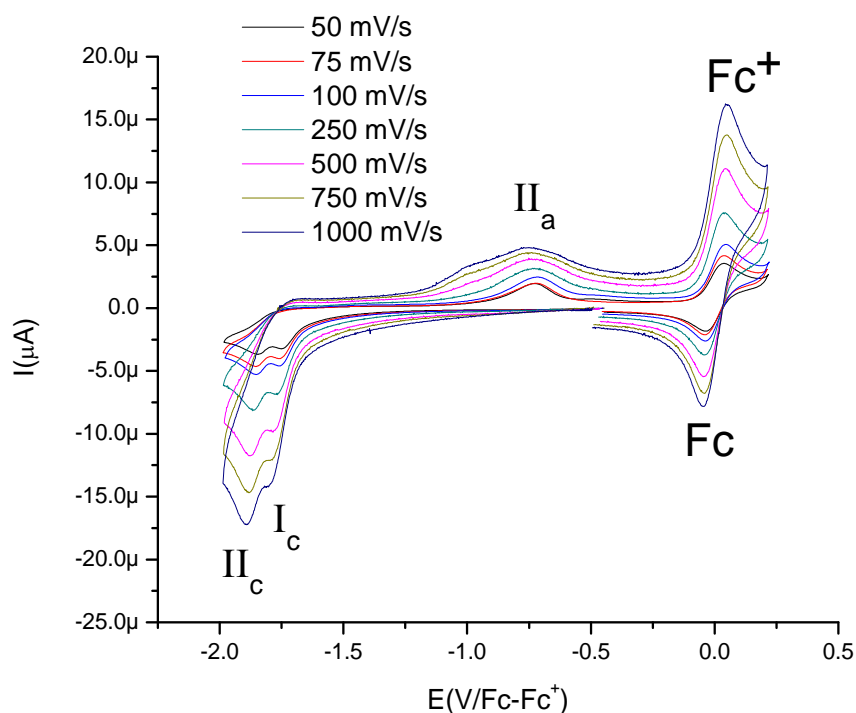


Figura 3.33 Voltamperograma cíclico de  $[Zn(1,10\text{-fen})_3](BF_4)_2$   $1 \times 10^{-3}$  M en DMSO y presencia de  $TBAPF_6$  0.1M, a diferentes velocidades de barrido.

Tabla 3.6 Valores de  $I_{pc}$  y  $E_{pc}$  para los procesos  $I_c$  y  $II_c$  del complejo  $[Zn(1,10\text{-fen})_3](BF_4)_2$

Velocidad (V/s)	Proceso $I_c$		Proceso $II_c$	
	$E_{pc}$ V/Fc-Fc <sup>+</sup>	$I_{pc}$ ( $\mu$ A)	$E_{pc}$ E/Fc-Fc <sup>+</sup>	$I_{pc}$ ( $\mu$ A)
<b>0.05</b>	-1.744	-2.74	-1.844	-3.35
<b>0.075</b>	-1.756	-3.35	-1.861	-4.11
<b>0.100</b>	-1.742	-3.52	-1.847	-4.87
<b>0.250</b>	-1.754	-6.09	-1.891	-6.86
<b>0.500</b>	-1.762	-8.38	-1.838	-9.91
<b>0.750</b>	-1.756	-10.2	-1.858	-15.5
<b>1.000</b>	-1.783	-12.8	-1.864	-15.4

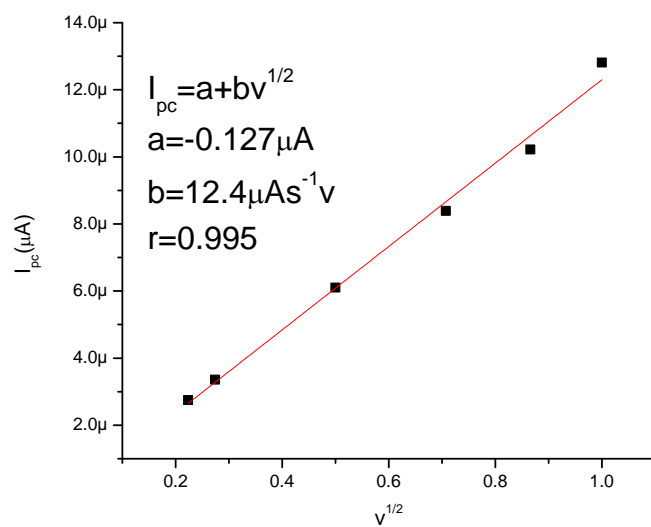


Figura 3.34 Grafica  $I_{pc}$  vs  $v^{1/2}$  del proceso  $I_c$  para el complejo  $[Zn(1,10-fen)_3](BF_4)_2$

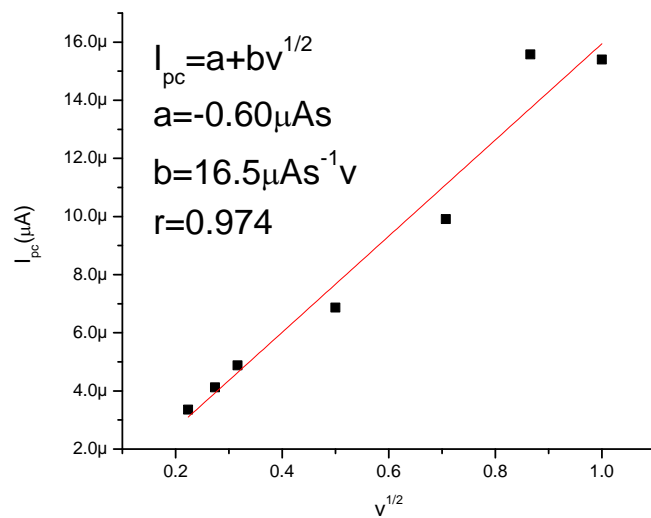
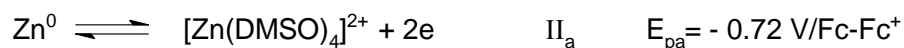
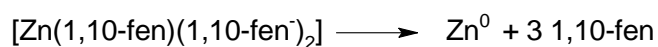
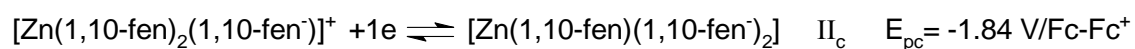
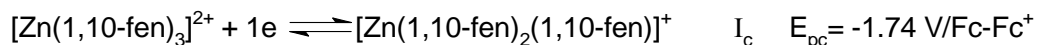


Figura 3.35 Gráfica  $I_{pc}$  vs  $v^{1/2}$  del proceso  $II_c$  para el complejo  $[Zn(1,10-fen)_3](BF_4)_2$

A partir de las pendientes de las ecuaciones de las figuras 3.34 y 3.35, se puede inferir que ambas reacciones electroquímicas intercambian el mismo número de electrones, considerando que los coeficientes de difusión no cambian. En base a este hecho y en la literatura es posible proponer el siguiente mecanismo electroquímico para el compuesto  $[\text{Zn}(1,10\text{-fen})_3](\text{BF}_4)_2$ .



### 3.5.3 Estudio electroquímico del complejo $[\text{Zn}(2,2\text{-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$

La respuesta voltamperométrica para el compuesto de  $[\text{Zn}(2,2\text{-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$  se presenta en la figura 3.36. En esta figura se observa dos señales de reducción  $\text{I}_c$  y  $\text{II}_c$ , así como una señal de oxidación  $\text{II}_a$  con valores de potenciales de pico  $E_{pc}(\text{I}_c) = -1.448 \text{ V}/\text{Fc-Fc}^+$ ,  $E_{pc}(\text{II}_c) = -1.88 \text{ V}/\text{Fc-Fc}^+$  y  $E_{pa}(\text{II}_a) = -0.75 \text{ V}/\text{Fc-Fc}^+$  respectivamente.

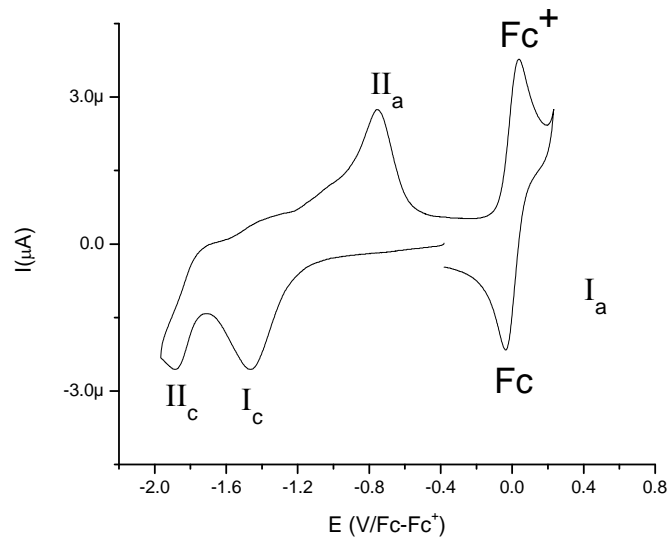


Figura 3.36 Voltamperograma cíclico del complejo  $[\text{Zn}(2,2\text{-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$   $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  en presencia de  $\text{TBAPF}_6$   $0.1 \text{ M}$  en  $\text{DMSO}$ . Velocidad de barrido  $50 \text{ mV/s}$ . ET= Pt

Posteriormente se realizó un estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido, ver figura 3.37. En este se puede apreciar que la señal  $I_c$  incrementa con la velocidad de barrido, mientras que la señal  $II_c$  solo se parecía hasta una velocidad de 75 mV/s.

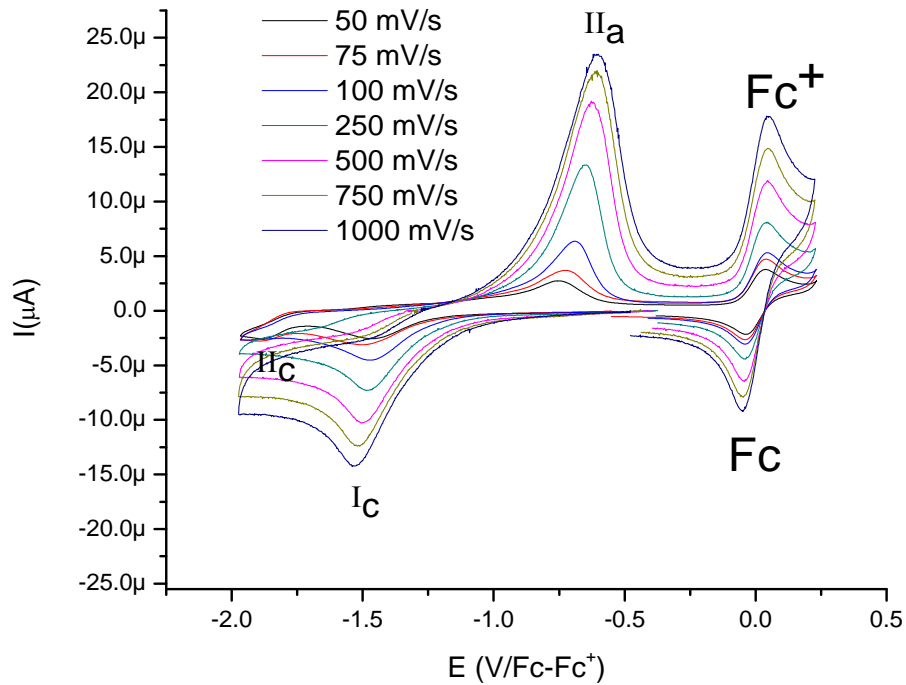


Figura 3.37 voltamperograma cíclico de  $[Zn(2,2-bipy)_3](BF_4)_2$   $1 \times 10^{-3}$  M en presencia de  $TBAPF_6$  0.1M en DMSO a diferentes velocidades de barrido. ET=Pt



En la tabla 3.7 se presentan los respectivos valores de potenciales de corrientes de pico. La construcción de una gráfica  $I_{pc} v^{1/2}$ , ver figura 3.38, permite concluir que el proceso  $I_c$  está controlado por difusión.

Tabla 3.7 Valores de  $I_{pc}$  y  $E_{pc}$  del proceso  $I_c$  del complejo  $[Zn(2,2-bipi)_3](BF_4)_2$

Velocidad (V/s)	Proceso $I_c$	
	$E_p$ (V/ $Fc-Fc^+$ )	$I_{pc}$ ( $\mu A$ )
<b>0.05</b>	-1.448	-2.05
<b>0.075</b>	-1.500	-2.74
<b>0.100</b>	-1.462	-4.11
<b>0.250</b>	-1.477	-6.34
<b>0.500</b>	-1.514	-8.57
<b>0.750</b>	-1.526	-10.4
<b>1.000</b>	-1.506	-12.5

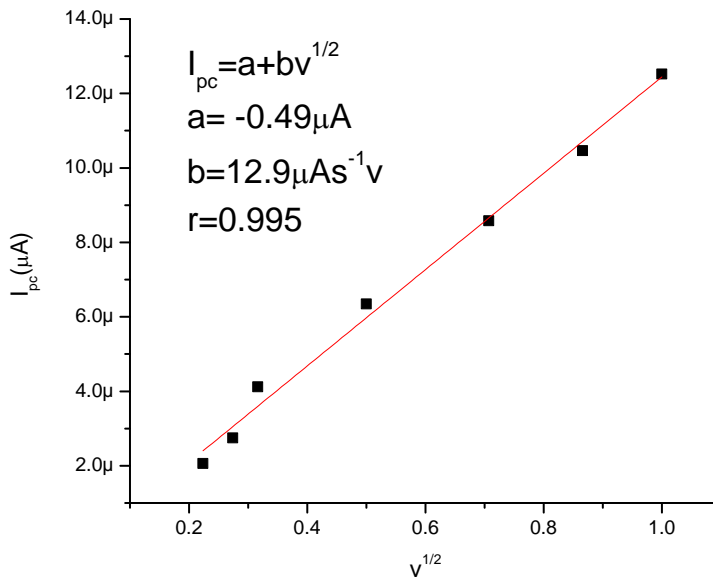
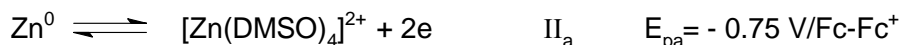
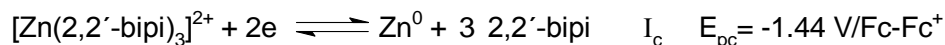


Figura 3.38. Gráfica  $I_{pc}$  vs  $v^{1/2}$  del proceso  $I_c$  para el complejo  $[Zn(2,2-bipi)_3](BF_4)_2$

A continuación se detalla en el mecanismo de reacción electroquímica para este compuesto:



A partir de una gráfica donde se comparan los voltamogramas de la sal precursora  $\text{ZnBF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y de los complejos  $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$  y  $[\text{Zn}(\text{1,10-fen})_3](\text{BF}_4)_2$  se puede inferir que la coordinación de los ligandos disminuye se desplazan los potenciales hacia valores más negativos en la reducción del Zinc(II). También es posible concluir que el complejo con el ligante 1,10-fenantrolina presenta una mayor estabilidad debido a que este presenta al valor más negativo en su proceso de reducción.

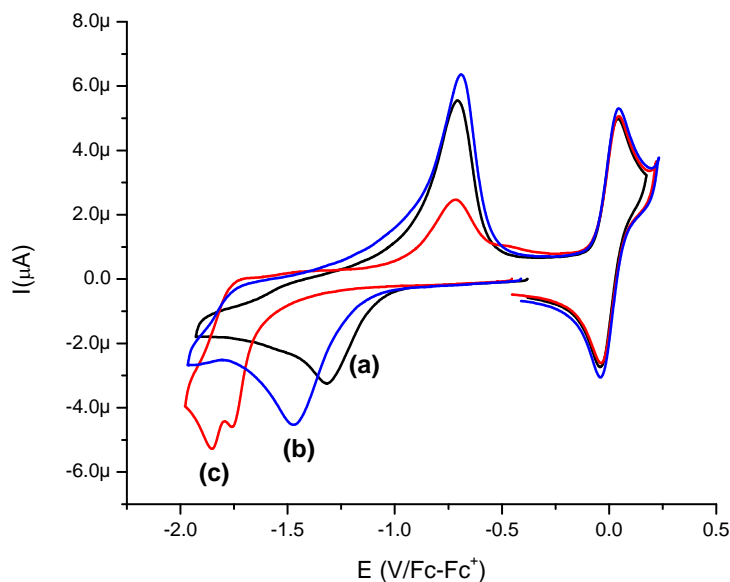


Figura 3.39 Voltamperograma cíclico de la sal precursora (a)  $\text{ZnBF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y de los complejos (b)  $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$  y (c)  $[\text{Zn}(\text{1,10-fen})_3](\text{BF}_4)_2$  en concentración  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{DMSO} + \text{TBAPF}_6 \text{ 0.1M}$ ,  $\text{vel} = 50 \text{ mV/s}$  y  $\text{ET} = \text{Pt}$

### 3.6 Estudio electroquímico de los complejos $[\text{Zn}(\text{1,10-fen})_2]\text{Cl}_2$ y $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_2]\text{Cl}_2$

#### 3.6.1 Estudio electroquímico de la sal precursora $\text{ZnCl}_2$

Los voltamperogramas obtenidos para una disolución  $1 \times 10^{-3}$  M de la sal precursora  $\text{ZnCl}_2$  se presenta en la figura 3.40. En este caso se observa una señal de reducción  $I_c$  una señal de oxidación  $II_a$  con valores  $E_{pc}(I_c) = -1.342$  V/ $\text{Fc-Fc}^+$  y  $E_{pa}(II_a) = -0.77$  V/ $\text{Fc-Fc}^+$

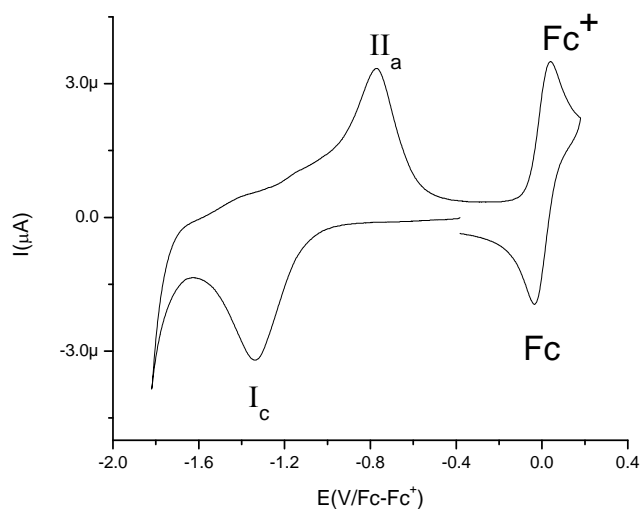


Figura 3.40 Voltamperograma cíclico de  $\text{ZnCl}_2$   $1 \times 10^{-3}$  M en presencia de  $\text{TBAPF}_6$  0.1M en DMSO. Velocidad de barrido de 50 m/V, ET= Pt

Los experimentos voltamperometricos a diferentes velocidades de barrido indican que el proceso está controlado por difusión, ver figuras 3.41, 3.42 y tabla 3.8.

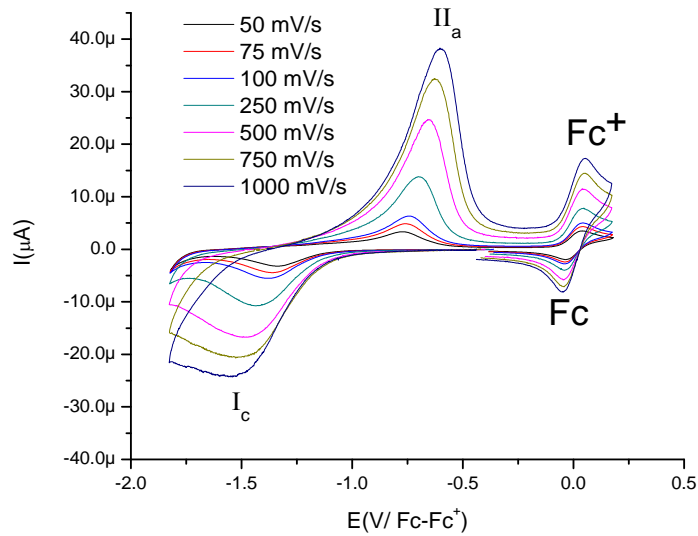


Figura 3.41 Voltamperograma cíclico de  $\text{ZnCl}_2$   $1 \times 10^{-3}$  M en presencia de  $\text{TBAPF}_6$  0.1M en DMSO. a diferentes velocidades de barrido, ET= Pt

Tabla 3.8 Valores de  $I_{pc}$  y  $E_{pc}$  del proceso  $I_c$  de la sal  $\text{ZnCl}_2$

Velocidad (V/s)	Proceso $I_c$	
	$E_{pc}$ (V/Fc-Fc <sup>+</sup> )	$I_{pc}$ ( $\mu\text{A}$ )
<b>0.05</b>	-1.318	-2.96
<b>0.075</b>	-1.358	-4.00
<b>0.100</b>	-1.374	-5.14
<b>0.250</b>	-1.421	-10.0
<b>0.500</b>	-1.469	-15.7
<b>0.750</b>	-1.487	-19.7
<b>1.000</b>	-1.519	-23.1

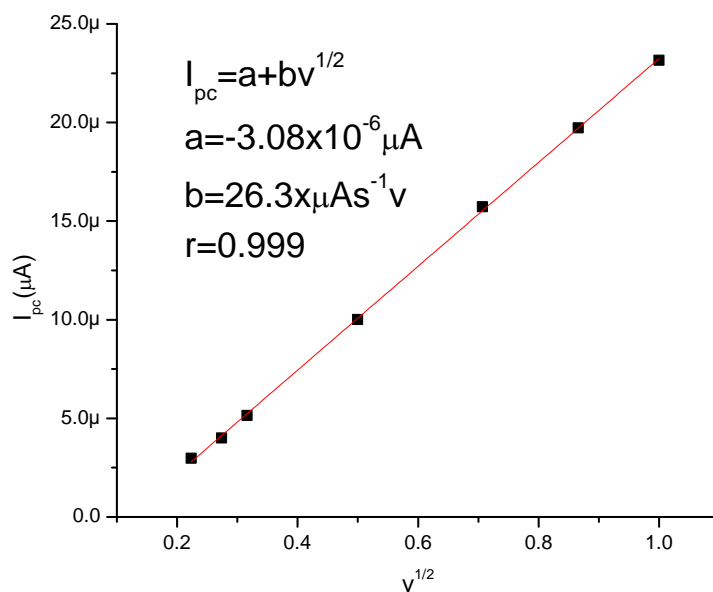
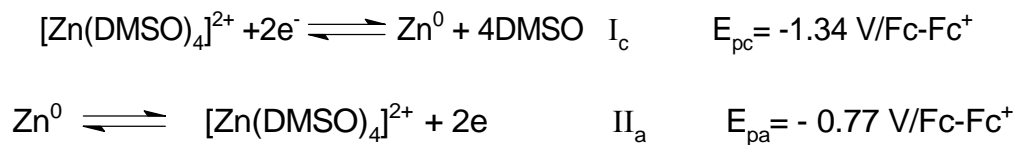


Figura 3.42 Gráfica  $I_{pc}$  vs  $v^{1/2}$  del proceso  $I_c$  para la sal de  $\text{ZnCl}_2$ .

Este comportamiento es muy similar al observado en las sal de  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , lo cual nos lleva a proponer el siguiente mecanismo



### 3.6.2 Estudio electroquímico del complejo $[Zn(1,10\text{-fen})_2]Cl_2$

En la respuesta voltamperométrica del complejo bis quelato de 1,10-fenantrolina  $[Zn(1,10\text{-fen})_2]Cl_2$  este presenta señal de reducción  $I_c$  con un valor de  $E_{pc}(I_c) = -1.850\text{ V}/Fc-Fc^+$  y dos señal de oxidación  $II_a$  y  $III_a$  con un valores de potencial de pico anódico  $E_{pa}(II_a) = -0.80\text{ V}/Fc-Fc^+$  y  $E_{pa}(III_a) = -0.47\text{ V}/Fc-Fc^+$  respectivamente.

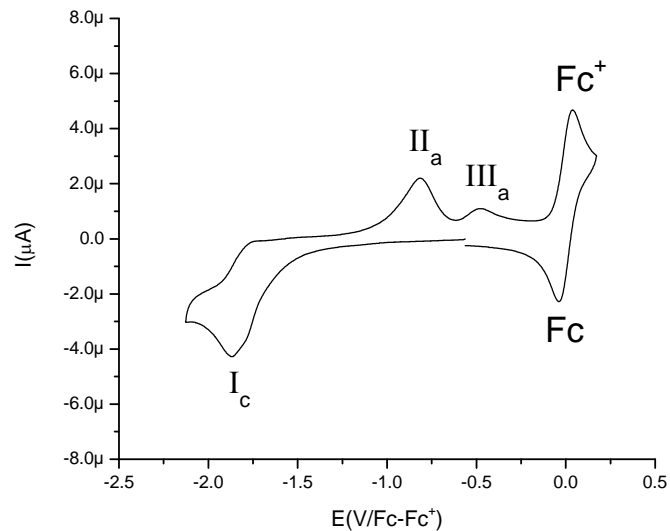


Figura 3.43 Voltamperograma cíclico del complejo  $[Zn(1,10\text{-fen})_2]Cl_2$   $1 \times 10^{-3}\text{ M}$  en presencia de  $TBAPF_6$   $0.1\text{ M}$  en  $DMSO$ . Velocidad de barrido de  $50\text{ m/V}$ ,  $ET=Pt$ .

Al realizar un estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido se observa que las señales  $I_c$  y  $II_a$  presentan un incremento con la velocidad de barrido, lo cual no se observa para la señal  $III_a$ , tal como se aprecia en la figura 3.44. Para el proceso  $I_c$  se observa una relación lineal  $I_{pc}$  vs  $v^{1/2}$ , ver tabla 3.9 y figura 3.45.

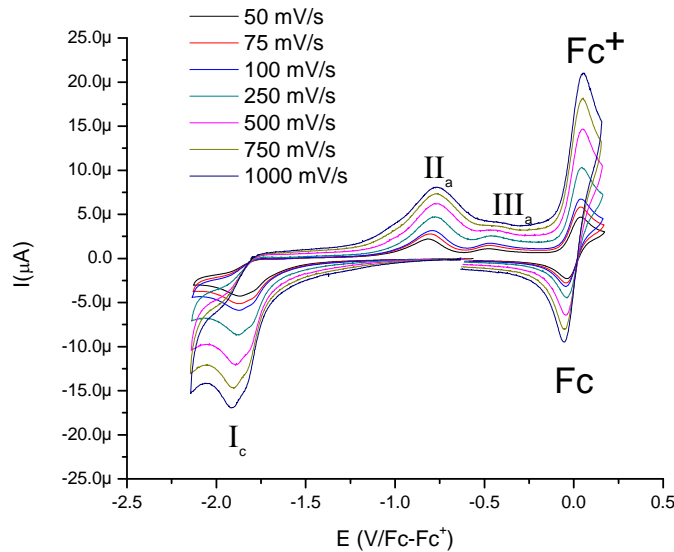


Figura 3.44 Voltamperograma cíclico de complejo  $[Zn(1,10-fen)_2]Cl_2$  en concentración  $1 \times 10^{-3} M$  en DMSO en presencia de  $TBAPF_6$   $0.1 M$ , a diferentes velocidades de barrido,  $ET=Pt$ .

La tabla 3.9 Valores de  $I_{pc}$  y  $E_{pc}$  para proceso  $I_c$  del complejo  $[Zn(1,10-fen)_2]Cl_2$

Velocidad (V/s)	Proceso $I_c$	
	$E_{pc}$ (V/Fc-Fc <sup>+</sup> )	$I_{pc}$ ( $\mu A$ )
<b>0.05</b>	-1.850	-3.80
<b>0.075</b>	-1.885	-4.52
<b>0.100</b>	-1.876	-5.87
<b>0.250</b>	-1.872	-7.96
<b>0.500</b>	-1.892	-11.0
<b>0.750</b>	-1.895	-13.0
<b>1.000</b>	-1.914	-16.1

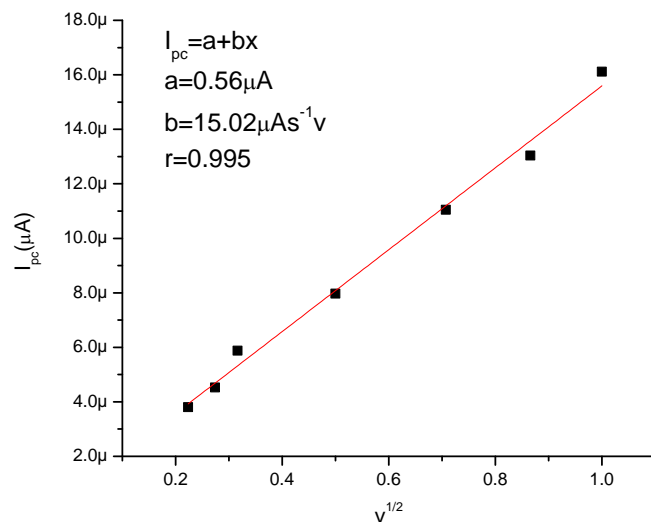
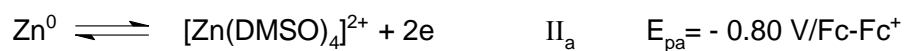
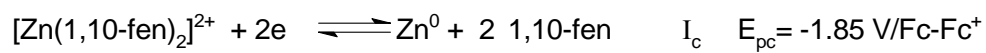


Figura 3.45. Gráfica  $I_{pc}$  vs  $v^{1/2}$  del proceso  $I_c$  para el complejo  $[Zn(1,10-fen)_2]Cl_2$

Basándonos en los argumentos antes expuestos es posible proponer el siguiente mecanismo electroquímico:





### 3.6.3 Estudio electroquímico del complejo $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_2]\text{Cl}_2$

Finalmente se realizó un estudio electroquímico del complejo  $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_2]\text{Cl}_2$  en las mismas condiciones ya descritas anteriormente. Cuando el barrido desde potencial de corriente nula hacia dirección negativa se observa nuevamente una señal de reducción  $I_c$  y una señal de oxidación  $II_a$  con sus respectivos potenciales de pico  $E_{pc}(I_c) = -1.516 \text{ V}/\text{Fc}-\text{Fc}^+$  y  $E_{pa}(II_a) = -0.78 \text{ V}/\text{Fc}-\text{Fc}^+$  respectivamente.

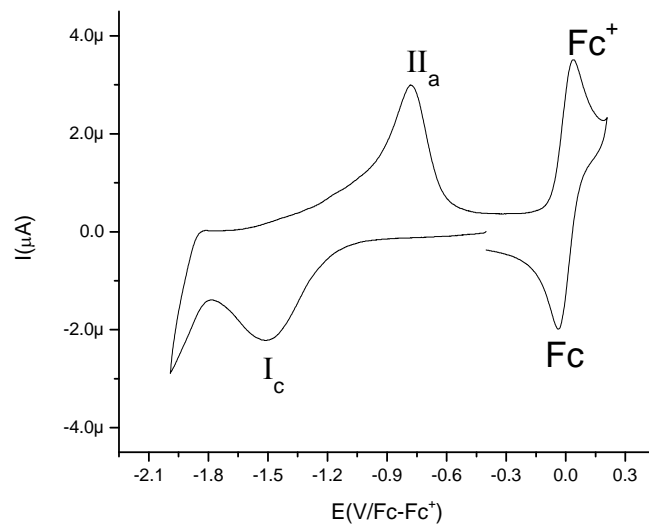


Figura 3.46 Voltamperograma cíclico del complejo  $[\text{Zn}(\text{2,2-bipi})_2]\text{Cl}_2$ ,  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{DMSO} + \text{TBAPF}_6$   $0.1 \text{ M}$ , velocidad de barrido de  $50 \text{ mV/V}$ ,  $\text{ET}=\text{Pt}$ .

A partir de la serie de voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido es proponer que el proceso  $I_c$ , está controlado por difusión, ver tabla 3.10 y figuras 3.46 y 3.47.

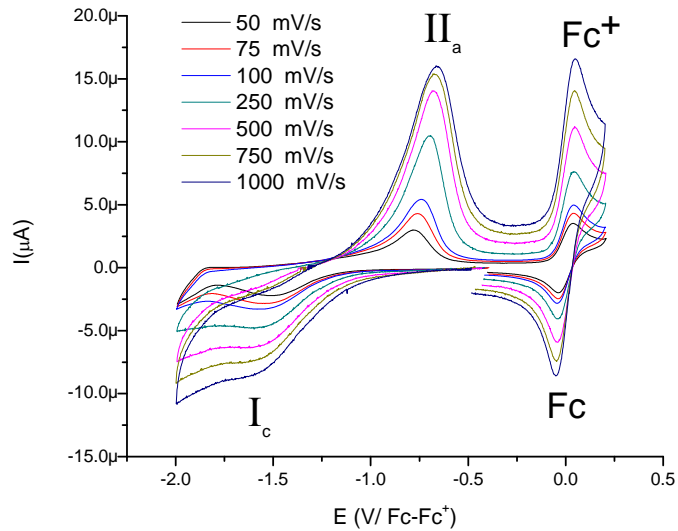


Figura 3.47 Voltamperogramas cíclicos del complejo  $[Zn(2,2-bipi)_2]Cl_2$ ,  $1 \times 10^{-3} M$  en DMSO + TBAPF<sub>6</sub> 0.1M, a diferentes velocidades de barrido, ET=Pt.

Tabla 3.10 Valores de  $I_{pc}$  y  $E_{pc}$  del proceso  $I_c$  del complejo  $[Zn(2,2-bipi)_2]Cl_2$

Velocidad (V/s)	Proceso $I_c$	
	$E_{pc}$ (V/Fc-Fc <sup>+</sup> )	$I_{pc}$ ( $\mu A$ )
<b>0.05</b>	-1.516	-2.00
<b>0.075</b>	-1.508	-2.40
<b>0.100</b>	-1.532	-2.66
<b>0.250</b>	-1.573	-4.36
<b>0.500</b>	-1.535	-5.33
<b>0.750</b>	-1.538	-6.53
<b>1.000</b>	-1.588	-8.13

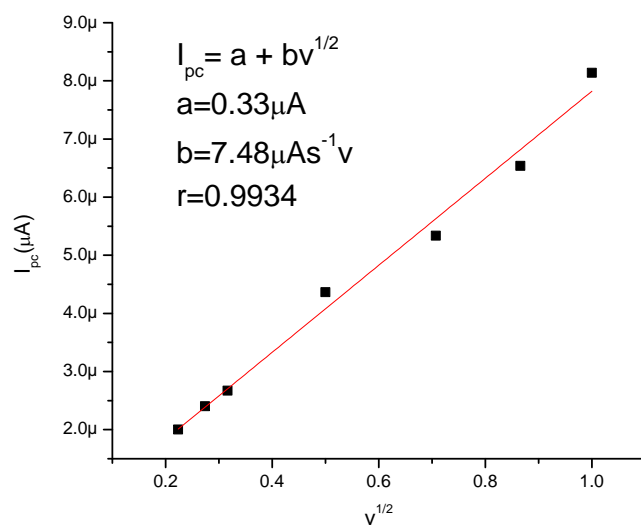
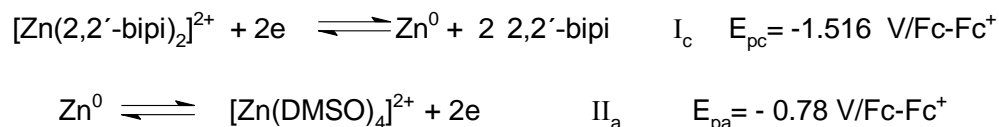


Figura 3.48 Gráfica  $I_{pc}$  vs  $v^{1/2}$  del proceso  $I_c$  para el complejo  $[Zn(2,2-bipi)_2]Cl_2$

A continuación se presenta el mecanismo que describe el comportamiento electroquímico del complejo  $[Zn(2,2-bipi)_2]Cl_2$ :



A partir de una comparación de la respuesta voltamperométrica de las sal precursora  $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$  y de los complejos  $[Zn(2,2-bipi)_2]Cl_2$  y  $[Zn(1,10-fen)]Cl_2$  se concluye que la coordinación de los ligantes diimínicos se desplaza los potenciales hacia valores más negativos en la reducción del Zinc(II), indicándonos también que el complejo con el ligante 1,10-fenantrolina presenta una mayor estabilidad debido a que este presenta el valor más negativo en su proceso de reducción.

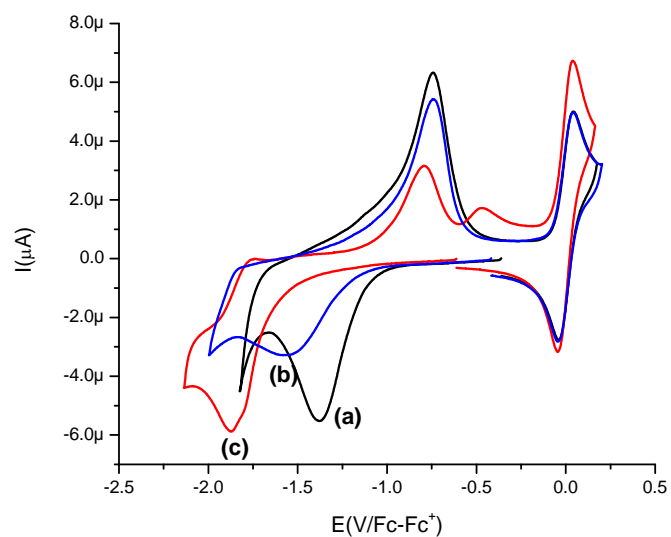


Figura 3.49. Voltamperograma cíclico de las sal precursora (a)  $\text{ZnCl}_2$  y de los complejos (b)  $[\text{Zn} (2,2\text{-bipi})_2]\text{Cl}_2$  y (c)  $[\text{Zn} (1,10\text{-fen})_2]\text{Cl}_2$  en concentración  $1 \times 10^{-3}$  M en  $\text{DMSO} + \text{TBAPF}_6$  0.1M, vel= 50 mV/s y ET=Pt

## CAPITULO IV

### 4. CONCLUSIONES

- Fue posible obtener un compuesto de  $[\text{Zn}(1,10\text{-fenantrolina})_3] (\text{BF}_4)_2$  .  $[\text{Zn}(2,2 \text{ bipyridina})_3] (\text{BF}_4)_2$  y  $[\text{Zn}(1,10\text{-fenantrolina})_2]\text{Cl}_2$  y  $[\text{Zn}(2,2 \text{ bipyridina})_2]\text{Cl}_2$
- Mediante técnicas de IR, Raman y RMN fue posible identificar la composición química de los compuestos obtenidos
- En voltamperometría cíclica fue posible verificar la oxidación de la formación de los complejos obtenidos.

### Perspectivas

- ✚ Sintetizar un compuesto de  $[\text{ML}_2]^{2+}$  con la sal precursora de Zn(II) con 1,10- fenantrolina 2,2 bipyridina
- ✚ Caracterizar los complejos obtenidos mediante las técnicas espectroscópicas de IR, Raman, RMN, análisis elemental y voltamperometría cíclica.
- ✚ Obtener un complejo de una estructura tetraédrica.
- ✚ Poner a reaccionar el  $\text{CO}_2$  con el  $[\text{ML}_2]^{2+}$  obtenido, para verificar cual es el comportamiento de dichos complejos y la reacción química de estos mismos.
- ✚ Acoplarlo a un proceso de la industria para disminuir las emisiones del  $\text{CO}_2$

## CAPITULO V

### 5. LITERATURA CITADA

Goeppert,A., Surya Prakash, G.R.Y Olah,G.A. (2012) Silica Nanoparticles as Supports for Regenerable CO<sub>2</sub> Sorbents Energy Fuels

Kun-Yi Andrew Lin, Ah-Hyung Alissa Park (2011) Effects of Bonding Types and Functional Groups on CO<sub>2</sub> Capture using Novel Multiphase Systems of Liquid-like Nanoparticle Organic Hybrid Materials Environ. Sci. Technol.

Franchi R, Harlick P. y Sayari A. (2005) Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 2. Development of a High-Capacity, Water-Tolerant Adsorbent for CO<sub>2</sub> *Ind. Eng. Chem. Res.*

Yi ,Q. Lu, B. Feng, J. Wu, Y. Li,W. (2012) Evaluation of Newly Designed Polygeneration System with CO<sub>2</sub> Recycle Energy Fuels

Li ,J.R. Kuppler, J.R. Zhou,H.C. (2009) Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks *Chem. Soc. Rev*

M. M. Abu-Khader, (2006) Recent Progress in CO<sub>2</sub> Capture/Sequestration: A Review Energy Sources Part A

Peter, J.E. Harlick.P. y Sayari,A. (2006) Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silicas. 3. Triamine Silane Grafting for Enhanced CO<sub>2</sub> Adsorption *Ind. Eng. Chem. Res.*

Chue ,K.T. Kim ,J.N., Yoo ,Y.J. ,Cho ,S.H Y Yang,R.T, (1995) Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO<sub>2</sub> Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption *Ind. Eng. Chem. Res*

- Sunho CH., Jeffrey H., Christopher, D. Y Jones, W. (2009) Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources ChemSusChem
- Mazumder , S., van Hemert, P., Busch ,A., Lobo, KH., Tejera-Cuesta , P. (2006) Flue gas and pure CO<sub>2</sub> sorption properties of coal: A comparative study Int. J. Coal Geol
- Praveen K. Thallapally ,B. ,McGrail ,P., Atwood, J.L., Gaeta , C., Tedesco, C. Y Neri, P. (2007) Carbon Dioxide Capture in a Self-Assembled Organic Nanochannels Chem. Mater
- Praveen K., Thallapally, B., McGrail, P., Dalgarno, J.S., Schaef, H .T., Tian, J. Y Atwood, J.L. (2008) Gas-induced transformation and expansion of a non-porous organic solid Nature Mater
- Furukawa, H. y Yaghi, M.O. (2009) Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications J. AM. CHEM. SOC
- Babarao ,R. Y Jiang, J. (2008) Molecular Screening of Metal–Organic Frameworks for CO<sub>2</sub> Storage Langmuir
- Babarao ,R. Y Jiang, J. (2009) Unprecedentedly High Selective Adsorption of Gas Mixtures in *rho*Zeolite-like Metal–Organic Framework: A Molecular Simulation Study Chem. Soc
- Batten, S. R. Y Robson, R. (1998) Einander durchdringende Netze: geordnete, periodische Verschlingung Angew. Chem. Int. Ed
- A. Stein. (2003) Advances in Microporous and Mesoporous Solids—Highlights of Recent Progress Adv. Mater

Natarajan, S. y Mandal, S. (2008) Offene Gerüststrukturen von Übergangsmetallen *Angew. Chem*

Rosi, N.L., Kim, J., Banglin, M., Chen, B., O'Keeffe, M. Y Yaghi, O.M. (2005) Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units *J. Am. Chem. Soc*

A. D. Ebner y Ritter, J. A. (2009) State-of-the-art Adsorption and Membrane Separation Processes for Carbon Dioxide Production from Carbon Dioxide Emitting Industries *Sci. Technol.*

Yu, K.M., Kerry, I. Curcic, J.G., Chi, S., Tsang, E. (2008) Recent Advances in CO<sub>2</sub> Capture and Utilization

Bhaduri, G. A. Y Siller, L. (2013) Nickel nanoparticles catalyse reversible hydration of carbon dioxide for mineralization carbon capture and storage *Catal. Sci. Technol*

Peters, 1999; Nowack et al., 2006

Antonovics, J., Bradshaw, A. D., and Turner, R. G. (1971) Heavy metal tolerance in plants. *Adv. Ecol. Res.* 7, 1-85.

Ernst, W. H. O., Verkleij, J. A. C., and Schat, H. (1992) Metal tolerance in plants. *Acta Bot. Neerl.* 41, 229-248.

Macnair, M. R. (1993) Genetics of metal tolerance in vascular plants. *New Phytol.* 124, 541-559.



- Tandy,S.,Ammann,A.,Schulin, R. Y Nowack,B. (2006) Biodegradation and speciation of residual SS-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in soil solution left after soil washing Environmental Pollution
- Meldrum,N.U. Y Roughton, F. J. W. (1993) CARBONIC ANHYDRASE. ITS PREPARATION AND PROPERTIES. Jp.physoc.org
- Espinosa- Monroy, L., Sierra –Vargas M. P.(2010) Anhidrasa carbónica, nuevas perspectivas Neumol Cir Torax, Vol. 69, No. 4.
- Garcia-espana, E., gaviña, P., latorre, J., soriano, C. y verdejo,B. (2004)  $\text{CO}_2$  fixation by copper(II) complexes of a terpyridinophane aza receptor j. am. chem. soc.
- Yang, J., Ma,F.J., Liu, Y.Y.,Ma ,J.C.y Batten,S.R. (2008) A Series of Cu(II) Complexes Based on Different Bis(imidazole) Ligands and Organic Acids: Formation of Water Clusters and Fixation of Atmospheric Carbon Dioxide crystal growth & design
- Liu, X., Zhang, S. y Ding,Y. ( 2012) Synthesis, characterization and properties of a  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-carbonato-bridged bis(phosphinoferrocenyl) copper(I) complex from CO}_2$  fixation Inorganic Chemistry Communications
- Xavier,F.R., Peralta, R. A, Bortoluzzi , A.J.,Drago, V., Castellano, E.E., Haase ,W., Tomkowicz, Z.Y Neves, A. (2011) Bioinspired  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cd}^{\text{II}}$  and  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Hg}^{\text{II}}$  complexes: Synthesis, characterization y promiscuous catalytic activity evaluation Journal of Inorganic Biochemistry
- Kitajima,N.,Hikichi, S., Tanaka, M.Y Moro-oka,Y. (1993) Fixation of Atmospheric  $\text{CO}_2$  by a Series of Hydroxo Complexes of Divalent Metal Ions

and the Implication for the Catalytic Role of Metal Ion in Carbonic Anhydrase. Synthesis, Characterization, and Molecular Structure of  $[LM(OH)]_n$  ( $n = 1$  or  $2$ ) and  $LM(pCO_3)ML$  ( $M(I1) = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ;  $L = HB(3,5-iPr_2Pz)_3$ ) *J. Am. Chem. SOC.*

## **ANEXO I.**

### **Voltamperometría cíclica**

La voltamperometría cíclica es una herramienta muy popular para el estudio de reacciones electroquímicas. Su versatilidad, combinada con el fácil manejo, ha dado resultado en su amplio uso en electroquímica, química inorgánica, química orgánica y bioquímica. En esta se pueden realizar estudios básicos de procesos redox, adsorción sobre superficies y mecanismos de transferencia de electrones. En esta técnica se utiliza una celda que consta de tres electrodos sumergidos en una disolución que contiene el analito y un electrolito soporte. Uno de los electrodos es un micro electrodo o electrodo de trabajo cuyo potencial se varia linealmente con el tiempo. El segundo electrodo es un electrodo de referencia (normalmente uno de calomelanos saturado o de pata/cloruro) cuyo potencial permanece constante durante el experimento y el tercer electrodo es un electrodo auxiliar que normalmente es un espiral de un alambre de platino o una piscina de mercurio que sirve simplemente para conducir la electricidad desde la fuente de la señal a través de la disolución al micro electrodo [17]



Figura 1. Celda electroquímica con sus respectivos electrodos

El experimento consiste en aplicar un voltaje entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia, inmersos en una disolución no agitada, midiendo la corriente resultante la cual es proporcional a la velocidad de electrólisis. Así mismo, el potencial aplicado puede ser considerado como una señal de excitación, cuya forma se muestra en la figura 2.

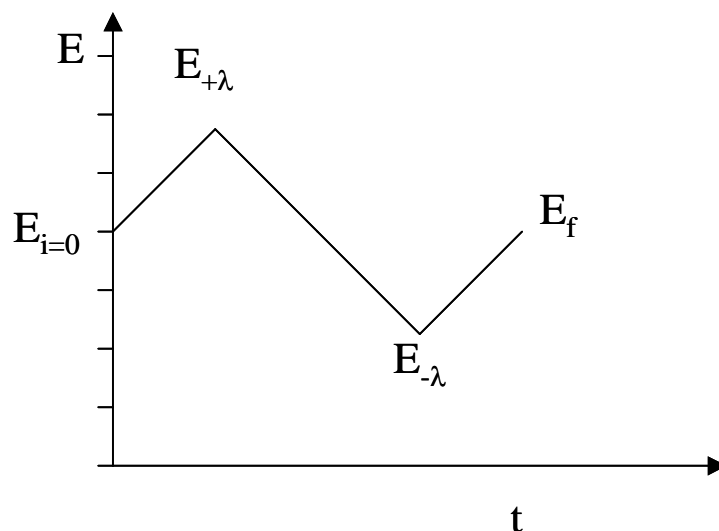


Figura 2. Señal típica de excitación para la voltametría cíclica

El barrido del potencial se realiza desde un potencial inicial, en el cual no existe electrólisis ( $E_{i=0}$ ), hacia un valor de potencial a  $E_{+\lambda}$ , una vez alcanzado este valor se invierte el barrido del potencial hasta el potencial  $E_{-\lambda}$  para después llegar a  $E_f$ . En la figura 3 se muestra un voltamperograma típico en donde (a) se aplica un potencial inicial  $E_{i=0}$  el cual se selecciona tal que se evite cualquier electrólisis del compuesto a estudiar cuando se comienza el barrido. En el tramo (b)-(c) se inicia la oxidación de la sustancia para que posteriormente en el punto al gradiente máximo (d), donde la concentración de la especie que se oxida cerca del electrodo tiene un valor igual a cero. Inmediatamente la corriente decae, debido al incremento de la capa de difusión  $\delta$  hasta el punto (f), en donde se llega al punto de inversión. Posteriormente el potencial es tal que la especie electrolizada puede ser regenerada en su forma original. En este momento se produce una corriente catódica que va hasta (j), en donde se establece nuevamente un gradiente máximo. Dicha corriente decae hasta el punto (k), debido al incremento en la capa de difusión y finalmente el proceso termina en el punto donde retorna al punto inicial.

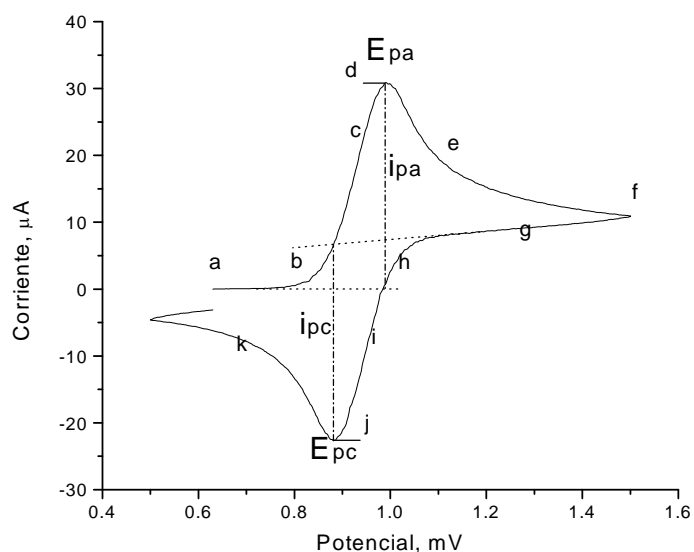


Figura 3. Voltamperograma cíclico

Algunos parámetros importantes a medir de un voltamperograma cíclico son la corriente de pico anódica ( $I_{pa}$ ), la corriente de pico catódica ( $I_{pc}$ ), el potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) y el potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ). Cuando un proceso electroquímico ya sea de oxidación o de reducción se encuentra en el gradiente máximo, la velocidad de electrólisis es máxima. En este punto se dice que el proceso se encuentra limitado por difusión, siendo una prueba de este hecho la dependencia lineal entre la corriente y la raíz de la velocidad de barrido (ecuación 1), la cual se conoce como relación de Randles-Sevcik.

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (1)$$

Por otro lado, si la reacción electroquímica no presenta complicaciones cinéticas o químicas, las diferencias de potenciales de pico anódico y catódico  $\Delta E_p$  son cercanas a 0.059 V (ecuación 2.)

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.059 \quad (2)$$

Un parámetro que suele utilizarse para caracterizar cualitativamente un sistema es el potencial de media onda  $E_{1/2}$  (ecuación 3), el cual para sistemas rápidos es igual al potencial normal de un sistema  $E^\circ$ . Este valor representa la energía requerida para llevar a cabo un proceso de oxidación o reducción con respecto al electrodo de referencia empleado.

$$E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2 \quad (3)$$

## ANEXO II

### Espectroscopia de resonancia magnética Nuclear

Debido a los complejos de Zn (II) presentan capas d completas, estos suelen tener un comportamiento diamagnético que permite elucidar su estructura mediante la técnica de RMN, de la cual a continuación se presenta una breve descripción. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 60 MHz, es una de las técnicas más potentes de las que dispone el químico para la evaluación de estructuras y de las especies químicas, también es útil para la determinación cuantitativa de las especies absorbentes. Los cuatro núcleos que han sido de más interés para los químicos son  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , y  $^{31}\text{P}$ .

Núcleo	Relación Giromagnética (radiación $\text{T}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	Abundancia Isotópica, %	Sensibilidad Relativa <sup>a</sup>	Frecuencia De absorción, MHz <sup>b</sup>
$^1\text{H}$	$2,6752 \times 10^8$	99,98	1,00	200,00
$^{13}\text{C}$	$6,7383 \times 10^7$	1,11	0,016	50,30
$^{19}\text{F}$	$2,5181 \times 10^8$	100,00	0,83	188,25
$^{31}\text{P}$	$1,0841 \times 10^8$	100,00	0,066	81,05

Tabla 1. Propiedades de los cuatro importantes núcleos que tienen un número cuántico de espín de  $\frac{1}{2}$ .

Para explicar las propiedades de ciertos núcleos, es necesario suponer que giran alrededor de un eje y de este modo tienen la propiedad de espín. Los núcleos con espín tienen un momento angular  $p$ . Además la componente observable máxima de este momento angular esta cuantida y debe ser un múltiplo entero o semientero de  $h/\pi$ , donde  $h$  es la constante de Planck. El número máximo de componentes de espín o valores de  $p$  para un núcleo en particular, depende de su número cuántico de espín  $I$ . Se encuentra entonces



que un núcleo tendrá  $2I + 1$  estados discretos. La componente del momento angular de estos estados en cualquier dirección elegida tendrá los valores de  $I, I - 1, I - 2, \dots, -I$ . En ausencia de un campo externo, los distintos estados tienen energías idénticas.

Los cuatro núcleos que han sido de más interés para químicos orgánicos y bioquímicos son  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , y  $^{31}\text{P}$ , y serán los únicos cuatro que consideremos. El número cuántico de espín de esos núcleos es  $1/2$ . Por lo tanto cada núcleo tiene dos estados de espín, que corresponden a  $I = \pm 1/2$ . Los núcleos más pesados tienen números de espín que varían desde cero, que implica que no tienen componente de espín neto, hasta por lo menos  $9/2$ .

Puesto que un núcleo posee carga, su espín origina un campo magnético análogo al campo que se produce cuando una corriente eléctrica fluye a través de la bobina. El momento magnético resultante  $\mu$  se orienta a lo largo del eje del espín y es proporcional al momento angular  $p$ . De este modo,

$$\mu = \gamma P \quad (1)$$

Donde la constante de proporcionalidad  $\gamma$  es relación giromagnética, la cual difiere para cada núcleo. Como se verá, la relación giromagnética es también un factor en la constante de proporcionalidad en la relación entre la frecuencia de la energía absorbida y la intensidad del campo magnético tal como se muestra en la ecuación (7) las relaciones giromagnéticas para los cuatro elementos

Con los que trataremos se encuentran en la tabla 1. La unidad del SI para estas constantes es el radian tesla<sup>-1</sup>, segundo<sup>-1</sup>. La interacción entre el espín nuclear y el momento magnético conduce a una serie de estados cuánticos magnéticos observables  $m$ , dados por,

$$m = I, I - 1, I - 2, \dots, -I \quad (2)$$

De esta forma, los núcleos que se consideran tienen dos números cuánticos magnéticos,  $m = \pm 1/2$ . Obsérvese las reglas para determinar los números cuánticos nucleares son similares a las de los números cuánticos electrónicos.

Como se indica en la tabla (1) cuando un núcleo con un número cuántico de espín de un medio se somete a un campo magnético se orienta en una de las dos direcciones posibles con respecto al campo, en función de su estado cuántico magnético. La energía potencial  $E$  de un núcleo en estas dos orientaciones, o estados cuánticos, viene dada por

$$E = \frac{\gamma m \hbar}{2\pi} B_0 \quad (3)$$

La energía para el estado de menor energía  $m = +1/2$  véase en la tabla (1)

Viene dada por

$$E_{+1/2} = \frac{\gamma m \hbar}{4\pi} B_0 \quad (4)$$

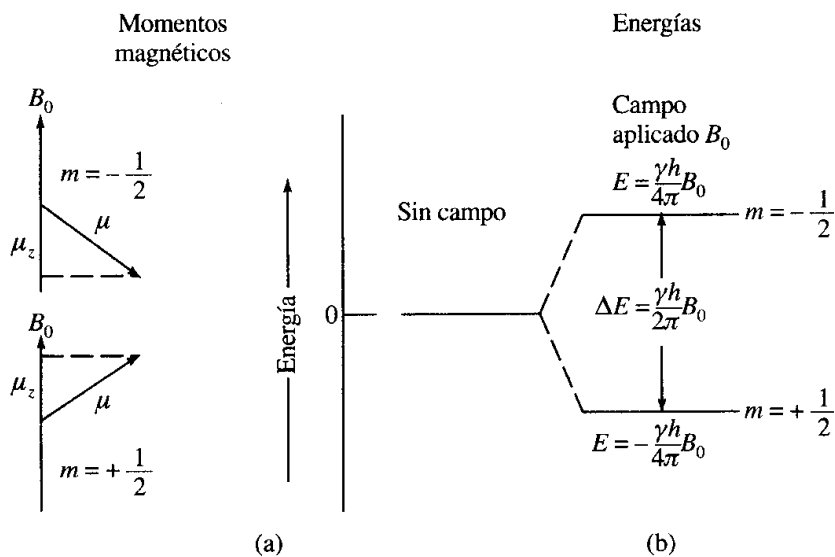


Figura 1 . Distribución de energía del spin nuclear  $I=1/2$  (a) sin campo y (b) con campo magnético.

Para el estado  $m=-1/2$  la energía es

$$E_{-1/2} = \frac{\gamma m \hbar}{4\pi} B_0 \quad (5)$$

De este modo, la diferencia de energía  $\Delta E$  entre los dos viene dada por

$$\Delta E = -\frac{\gamma \hbar}{4\pi} - \left( -\frac{\gamma \hbar}{4\pi} B_0 \right) = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} B_0 \quad (6)$$

Como otros tipos de espectroscopia, las transiciones entre los niveles de energía se pueden producir por absorción o emisión de radiación electromagnética de una frecuencia  $\nu_0$  que corresponda a la energía  $\Delta E$ . así sustituyendo la relación de Planck  $\Delta E = h\nu_0$  en la ecuación (6) se obtiene la frecuencia de la radiación necesaria para producir la transición.

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (7)$$

Como se sugirió en un párrafo anterior, la frecuencia de una transición magnética es proporcional a la intensidad del campo aplicado  $B_0$  una constante de proporcionalidad de

$$\frac{\gamma}{2\pi} \quad (8)$$

Una de las aplicaciones más importante de los espectros (RMN) es de protón, como de la identificación y la elucidación estructural de moléculas , un espectro (RMN) al igual que el espectro infrarrojo pocas veces basta por sí mismo para la identificación de un compuesto, sin embargo si se utiliza junto con otras informaciones tales como los espectros de masa, infrarrojo, ultravioleta y el análisis elemental es una herramienta poderosa e indispensable para la caracterización de compuestos puros a su vez se ha utilizado para la determinación de grupos funcionales tales como los grupos hidroxilo, carboxilo, olefinas, hidrógenos, acetilénicos, aminas y amidas. Las aplicaciones de la (RMN)  $^{13}\text{C}$  mas importante y extendida son la determinación de especies orgánicas y bioquímicas estas determinaciones se basan en el desplazamiento químico

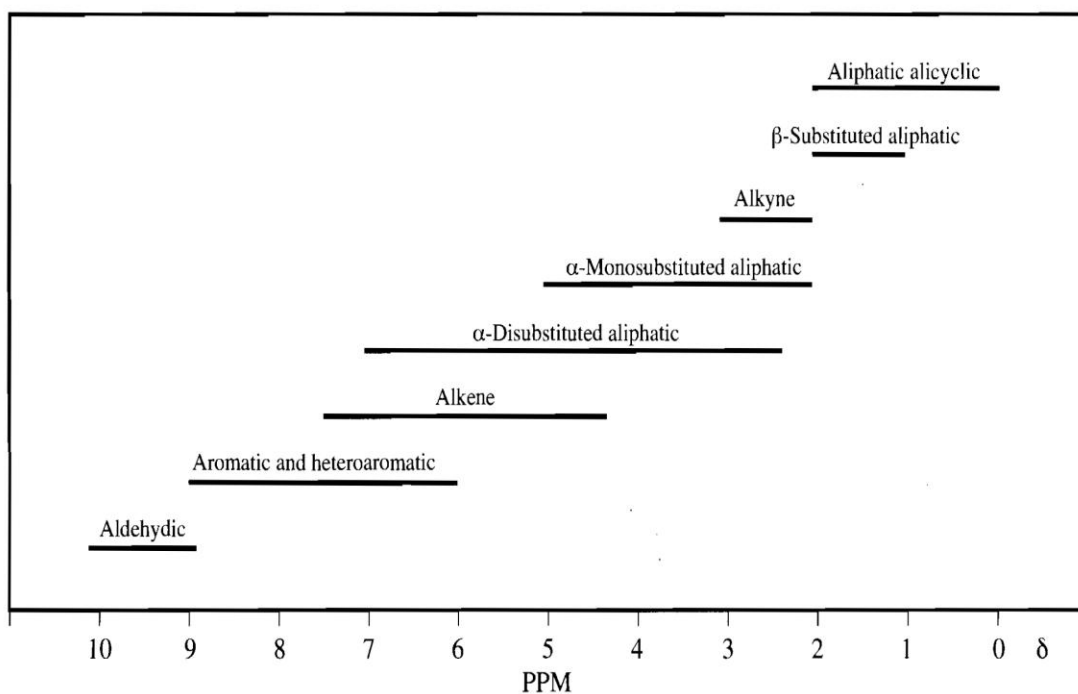


Figura 3. Regiones generales de los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$ - RMN.

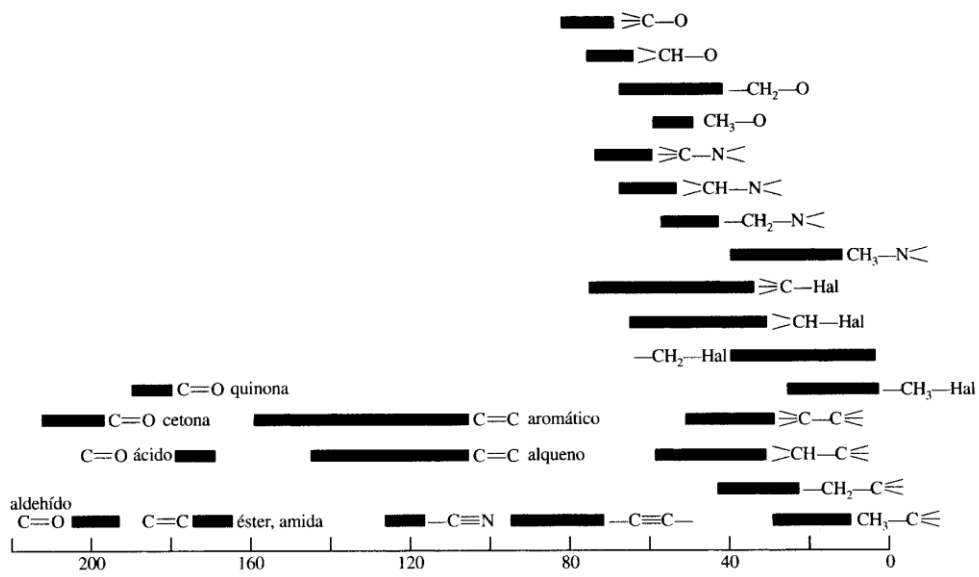


Figura 4. Regiones generales de los desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$ -RMN.

## ANEXO III

### Espectroscopia infrarroja

La espectroscopía de absorción y reflexión en el infrarrojo medio es la principal herramienta para la determinación estructural de especies orgánicas y bioquímicas. [18] La Figura 1 muestra un espectro típico IR, donde en el eje de las ordenadas se puede observar la transmitancia y en el eje de las abscisas se observa las frecuencias de vibración características de los grupos funcionales contenidos en una molécula. En la tabla 1 se muestran algunos ejemplos de números de onda para distintos grupos funcionales con sus respectivas intensidades de absorción. Es importante recalcar que a pesar de analizar una muestra pura, el simple espectro IR, no es suficiente para identificar totalmente una molécula.

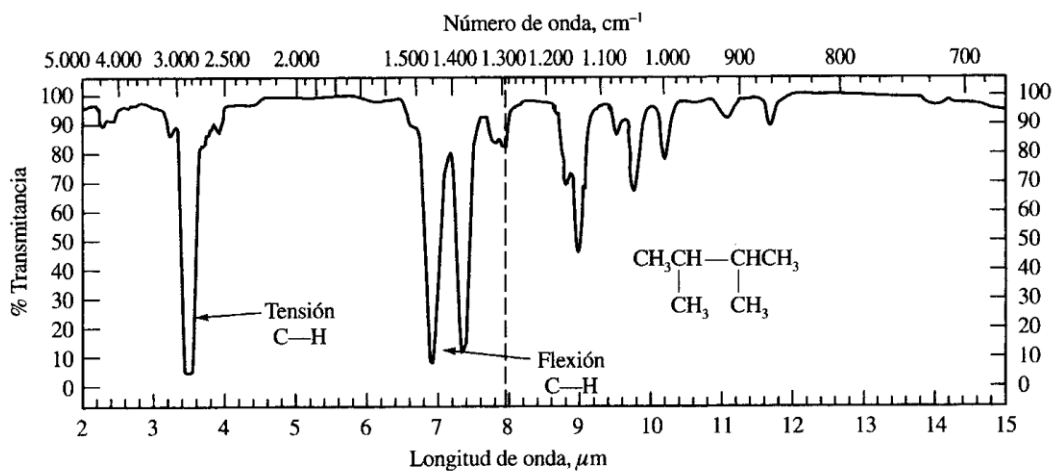
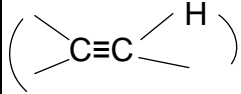


Figura 1. Espectro típico de IR de un compuesto alifático

Tabla 1 Ejemplos de frecuencias para distintos grupos funcionales con sus respectivas intensidades de absorción

Enlace	Tipo de compuesto	Intervalo de frecuencia	Intensidad
C-H	Alcanos	2850-2970 1340-1470	Fuerte Fuerte
C-H	Alquenos	3010-3095 675-995	Media Fuerte
C-H	≡Alquinos (-C≡C-H) 	330	Fuerte
C-H	Anillos aromáticos	3010-3100 690-900	Media Fuerte
O-H	Alcoholes y fenoles (monómeros)	3590-3650	Variable
	Alcoholes y fenoles (unidos por puentes de hidrogeno)	3200-3600	Variable, a veces ancha
	Ácidos carboxílicos (monómero)		
	Ácidos carboxílicos ( unidos por puentes de hidrogeno)	3500-3650	Media
		2500-2700	Ancha
N-H	Aminas, amidas	3300-3500	Media
C=C	Alquenos	1610-1680	Variable
C=C	Anillos aromáticos	1500-1600	Variable
C≡C	Alquinos	2100-2260	Variable
C-N	Aminas, amidas	1180-1360	Fuerte
C≡N	Nitratos	2210-2280	Fuerte
C-O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, esterés.	1050-1300	Fuerte
C=O	Aldehídos, acetonas, ácidos carboxílicos, esterés	1690-1760	Fuerte
NO <sub>2</sub>	Nitroderivados	1500-1570 1300-1370	Fuerte Fuerte

## ANEXO IV

### Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente laser de radiación monocromática visible o infrarroja. La excitación espectral se realiza con radiación cuya longitud de onda está muy alejada de los picos de absorción del analito. La intensidad o potencia de un pico Raman normal depende de forma compleja de la polarizabilidad de la molécula de la intensidad de la fuente y de la concentración del grupo activo además de otros factores. Esta técnica suele ser superior a la del infrarrojo para la investigación espectroscópica de sistemas inorgánicos debido a que se pueden utilizar disoluciones acuosas, además las energías vibracionales de enlaces metal-ligando se encuentra por lo general entre 100 y 700  $\text{cm}^{-1}$ . Otra de las aplicaciones de estos espectros, es el estudio en sistemas biológicos [19]



## ANEXO IV

### Conductividad Molar

Los compuestos de coordinación están constituidos por un átomo central rodeado por átomos o moléculas denominados ligantes, que pueden tener carga o no, de lo que resulta que el compuesto en conjunto pueda ser neutro o iónico. Las sustancias que en disolución se disocian en iones son conocidas como electrolitos, estos conducen la corriente eléctrica en disolución. La magnitud de esta capacidad de conducir la corriente depende de la concentración de iones en disolución, de su carga y tamaño, de la temperatura, así como de la constante dieléctrica del disolvente. A partir de una disolución 1 mM ( $C_M$ ) y de una medición de conductividad específica  $\kappa$  ( $S\ cm^{-1}$ ) se calcula la conductividad molar  $\Lambda$  ( $S\ cm^2\ mol^{-1}$ ). En la literatura este valor se ha relacionado con el tipo de electrolito, tal como se observa en la tabla 1.

$$\Lambda = \frac{100\ cm^3}{1L} \frac{\kappa}{C_M}$$

Tabla 1. Tipos de electrolitos según su conductividad molar

Disolvente	Constante dieléctrica	$\Lambda$ ( $S\ cm^2\ mol^{-1}$ ).			
		1:1	2:1	3:1	4:1
Agua	78.4	118-131	235-273	408-435	560
Nitrometano	35.9	75-95	150-180	220-260	290-330
Nitrobenceno	34.8	20-30	50-60	70-82	90-100
Acetona	20.7	100-140	160-200		
Acetonitrilo	36.2	120-160	220-300	340-420	
Dimetilformamida	36.7	65-90	130-170	200-240	
Metanol	32.6	80-115	160-220		
Etanol	24.3	35-45	70-90		

## ANEXO V

### Abreviatura

- Diiminicos = es la unión de dos iminas
- M= metal
- L= ligante o ligandos
- Tris = es la unión de tres moleculas de 1,10 fen o 2,2 bipi
- Bis = es la unión de tres moleculas de 1,10 fen o 2,2 bipi
- $[Zn(1,10-fen)_3](BF_4)_2$ . = la unión de una sal con 1,10-fen, 2,2 bipi
- $[Zn(2,2-bipi)_2]Cl_2 \cdot 2.5H_2O$ . = la unión de una sal con 1,10-fen, 2,2 bipi
- IR= Espectroscopia infrarroja
- Raman= espectroscopia Raman
- RMN= Resonancia Magnética Nuclear
- DMF- $d_7$ = dimetil formamida en presencia deuterado
- DMSO-  $d_6$  = dimetil sulfoxido en presencia deuterado
- TMS= tetrametil silano
- KBr = bromuro de potasio
- $cm^{-1}$ = número de onda
- mA= microamper
- E (V/Fc-Fc+)= potencial
- $I_{pc}$  = corriente del pico catódico
- $E_{pc}$  = potencial pico catódico
- TBAPF<sub>6</sub> = hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
- KCl= cloruro de potasio
- MeCN= acetonitrilo
- DMSO= dimetilsulfoxido