



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
CENTRO DE QUÍMICA
INSTITUTO DE CIENCIAS
POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS
DE COORDINACIÓN CON Cu(II), Ni(II) Y Cr(III), EL LIGANTE /-
CARNOSINA Y ÁCIDOS ORGÁNICOS**

TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:

QUÍM. LUZ NATALIA ALARCÓN HERNÁNDEZ

DIRECTORA

DRA. MARÍA GRACIELA YASMI REYES Y ORTEGA

CODIRECTOR

DR. SAMUEL HERNÁNDEZ ANZALDO

DICIEMBRE 2023





BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE QUÍMICA

INSTITUTO DE CIENCIAS

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS
DE COORDINACIÓN CON Cu(II), Ni(II) Y Cr(III), EL LIGANTE
L-CARNOSINA Y ÁCIDOS ORGÁNICOS**

TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:

QUÍM. LUZ NATALIA ALARCÓN HERNÁNDEZ

DIRECTORES

DRA. MARÍA GRACIELA YASMI REYES Y ORTEGA

CODIRECTOR

DR. SAMUEL HERNÁNDEZ ANZALDO

DICIEMBRE 2023

Contenido

Índice de figuras, Esquemas y Gráficos.....	6
Índice de tablas.....	9
Abreviaturas.....	12
Resumen.....	14
Capítulo I	
I.I. Introducción.....	15
I.III. I. Antioxidantes.....	16
I.III. II. Ligantes y su capacidad quelante	17
I.III.III. <i>l</i> -Carnosina.....	18
I.III. IV. Ácido succínico	21
I.III. V. Ácido piconílico.....	22
I.III. VI. Síntesis tradicional.....	24
I.III. VII. Síntesis directa.....	24
I.III. VIII. Ensayo de captación del radical 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (ensayo DPPH [·])/ Determinación de la actividad antioxidante	25
I. V. Objetivo general	27
I.VI. Objetivos particulares.....	27
Capítulo II	
II. I. Metodología.....	28
II.I. I. Reactivos y equipos	28
II. I. II Síntesis de compuestos de coordinación.....	28
II. I. III. Estudios cinéticos.....	30
II. I. IV Tratamiento estadístico de datos	31
Capítulo III	
III. I. Principios teóricos de las técnicas de caracterización	34
III. I. II. Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-VIS).....	35
III. I. III. Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	43
III. I. IV. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)	48
III. I. V. Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	55
III. I. VI. Espectrometría de masas (EM).....	61

III. I. VIII. Cinética química	63
III. II. Resultados y su discusión.....	66
III. II. I. Caracterización por UV-Vis.....	68
III. II. II. Caracterización por IR	71
III. II. III. Caracterización por RMN ¹ H.....	82
III. II. IV. Caracterización por EM.....	87
III. II. V. Caracterización por RPE.....	90
III.II.VI Ensayos DPPH	94
III. II. VII. Constantes de velocidad.....	95
Capítulo IV	
IV. I. Conclusiones.....	102
IV. II. Bibliografía.....	103
IV. III. Apéndices.....	108
IV. III. I. Apéndice I, Espectros de UV-Vis.....	108
IV. III. II. Apéndice II, Espectros de IR.....	111
IV. III. III. Apéndice III, Espectros EPR	114
IV. III. IV. Apéndice IV, Espectros de EM.....	118
IV.III.V Apéndice V, Espectros de RMN ¹ H	121
IV.III.V Apéndice V, Método de DPPH y Cinética	126
IV.III.VI Apéndice VI, Difracción de Rayos X	135

Índice de figuras, Esquemas y Gráficos

Esquema 1. Proceso general de inhibición de un radical mediante un antioxidante [1], ● Electrón e^-	16
Figura 1. Diaquabis(etilendiamina)cobre (II) [19]	17
Figura 2. <i>l</i> -carnosina indicando el número de los átomos y las formas tautoméricas del anillo de imidazol [3].....	18
Figura 3. a) Forma dimérica del complejo carnosina-cobre(II) con pH neutros y básicos; b) y c) complejos monoméricos con pH ácidos [10].....	19
Figura 4. Beta-alanil-L-histidina cromo(III) [12]	20
Figura 5. Ácido succínico	21
Figura 6. Vista de la estructura de succinato de níquel(II) [20].....	21
Figura 7. Estructura de succinato de cobrel(II) [17]	22
Figura 8. Ácido picolínico	22
Figura 9. Tris(picolinato)cromo(III) [22]	23
Figura 10. Complejo de níquel(II) con picolinato [23].....	23
Figura 11. Porcentaje de inhibición del anión O_2^- para cada especie a una concentración de 500 μ M [24].....	24
Esquema 2. Reacción general de síntesis tradicional para un ion metálico en estado de oxidación (II).....	24
Esquema 3. Reacción general de síntesis directa.....	24
Figura 12. Estructuras de resonancia del DPPH [28]	25
Esquema 4. Ejemplos de mecanismos de reducción del radical libre: a) HAT, b) SET-PT, c) SPLET.....	26
Figura 13. Reacción del DPPH con un antioxidante: a) DPPH oxidado, b) DPPH reducido [1]....	26
Esquema 5. Síntesis de compuestos de coordinación utilizando la metodología de síntesis tradicional para 1-6 y síntesis directa para 7	29
Figura 14. Campo magnético y eléctrico que componen la radiación [33]	34
Figura 15. Regiones del espectro electromagnético, espectroscopias y unidades de energía [35]..	35
Figura 16. Transiciones electrónicas del estado basal a diferentes estados excitados en un compuesto de coordinación [37].....	38
Figura 17. Desdoblamiento de los orbitales d en campos cristalinos de diferente geometría [19]..	39
Figura 18. Distorsión tetragonal [19].....	40

Figura 19. Configuraciones electrónicas de un d^5 en un campo cristalino octaédrico de a) campo débil y b) campo fuerte [19].....	41
Figura 20. Energía potencial contra el desplazamiento de las masas de su posición de equilibrio, a) oscilador armónico, b) oscilador anarmónico. (ν es número de onda en cm^{-1}) [33]	44
Figura 21. N, N-dimetilacetamida a) estructura de resonancia de la b) coordinación del átomo de oxígeno [33].....	46
Figura 22. Tipos de vibraciones moleculares [38], (+) balanceo fuera del plano, (-) balanceo detrás del plano.....	48
Figura 23. Zeeman electrónico, se rompe la degeneración del momento magnético de espín [33].....	49
Figura 24. Espectro de RPE hipotético de un electrón desapareado deslocalizado en tres protones equivalentes: a) acoplamiento hiperfino y sus multiplicidades, b) primera derivada de la curva de absorción [33]	50
Figura 25. Los efectos de la división de campo cero en las transiciones RPE esperadas. (A) Sin efectos de campo cero. (B) Divisiones moderadas de campo cero. Las flechas discontinuas muestran el resultado de frecuencia fija y las flechas sólidas muestran el resultado de campo fijo. (C) Grandes efectos de campo cero. [33].....	53
Figura 26. Valores de g para patrones ideales de espectros de RPE en diferentes estructuras magnéticas y electrónicas [39].....	54
Figura 27. Zeeman nuclear	55
Figura 28. a) vector de magnetización M después del pulso de radiofrecuencia (RF) a 90° , b) tiempo de relajación longitudinal T_1 , c) tiempo de relajación transversal T_2	59
Figura 29. Etapas generales de un espectrómetro de masas [37].....	61
Figura 30. Espectros de masas simulados en el programa ChemDraw que muestra los isótopos de: a) cromo, b) cobre y c) níquel.....	62
Figura 31. Fotografías bajo el microscopio de 1-Cu(II) , 2-Ni(II) , 3-Cr(III) , 4-Cr(III) , 5-Cu(II) , 6-Ni(II) y 7-Cu(II)	66
Figura 32. Espectro UV-Vis de 2-Ni(II) en disolución acuosa	69
Figura 33. Espectro de UV-Vis de 6-Ni(II) en disolución acuosa	69
Figura 34. Propuesta de los diagramas de orbitales moleculares de a) 2-Ni(II) y b) 6-Ni(II)	70
Figura 35. Espectros de IR en KBr de: arriba- <i>l</i> -carnosina (Car), en medio-ácido picolínico (Pic) y abajo- 2-Ni(II) (*anillo de imidazol, **anillo de piridina).....	73
Figura 36. Espectros de IR en KBr de: arriba- <i>l</i> -carnosina (Car), en medio-ácido succínico (Suc) y abajo- 6-Ni(II) (*anillo de imidazol).....	78

Figura 37. Espectro de RMN- ¹ H de 2-Ni(II) en D ₂ O.....	83
Figura 38. Espectro de RMN- ¹ H de 6-Ni(II) en D ₂ O	83
Figura 39. Acercamiento en la parte diamagnética del espectro de RMN- ¹ H de 2-Ni(II) , Car y Pic.....	84
Figura 40. Acercamiento en la parte diamagnética del espectro de RMN- ¹ H de 6-Ni(II) , Suc y Car.....	84
Figura 41. Espectro de masas de 2-Ni(II) por la por la técnica de bombardeo rápido de átomos (EM-FAB) ★ fragmentos de la matriz Alcohol 3-nitrobencílico/ NBA	87
Figura 42. Acercamiento del espectro de masas de 2-Ni(II) por la por la técnica de bombardeo rápido de átomos (EM-FAB), y fragmentos de la estructura propuesta	88
Figura 43. Espectro de masas de 6-Ni(II) por la por la técnica de bombardeo rápido de átomos (EM-FAB), y los fragmentos de la estructura propuesta	89
Figura 44. a) Estado singulete, b) Estado triplete (E _{ap} = energía de apareamiento)	90
Figura 45. Espectro RPE de polvos en Banda-X de 2-Ni(II) a 300 y 90 K	91
Figura 46. Espectro RPE de polvos en Banda-X de 6-Ni(II) a 300 K y 90 K.....	93
Figura 47. Gráficos de la velocidad inicial en función de la variación de la concentración de: a) Car, b) 1-Cu(II), c) 2-Ni(II), d) 3-Cr(III), e) 6-Ni(II) y f) 7-Cu(II), con concentración de DPPH constante 9.16x10 ⁻⁵ M.....	97
Figura 48. Gráficos de la velocidad inicial en función de la variación de la concentración de DPPH, manteniendo la concentración constante de: a) Car [0.053 M], b) 1-Cu(II) [0.0042 M], c) 2-Ni(II) [0.0032 M], d) 3-Cr(III) [0.0042], e) 6-Ni(II) [0.0045 M] y f) 7-Cu(II) [0.0042 M]	98
Figura 49. Espectros UV-Vis em disolución acuosa de: a) Car, b) Suc, c) Pic	108
Figura 50. Espectros de UV-Vis en disolución acuosa de: a) Nitrato de Cromo (III), b) Nitrato de Níquel (II), c) Acetato de Cobre (II).....	109
Figura 51. Espectros UV-Vis en DMSO de: a) 1-Cu(II) y b) 3-Cr(II) , y en disolución acuosa de 7-Cu(II)	110
Figura 52. Espectro de IR en KBr de: a) Car y b) 7-Cu(II)	111
Figura 53. Espectro de IR en KBr de: a) Suc y b) 5-Cu(II)	112
Figura 54. Espectro de IR en KBr de: a) Pic y b) 1-Cu(II)	112
Figura 55. Espectro de IR en KBr de: a) 3-Cr(III) y b) Pic.....	113
Figura 56. Espectro de IR en KBr de: a) Suc y b) 4-Cr(III)	113
Figura 57. Espectros EPR en Banda- X de: a) cavidad y b) dedo	114
Figura 58. Espectros EPR en Banda-X de <i>l</i> -carnosina en 90K y 300K.....	114

Figura 59. Espectros EPR en Banda-X del ácido picolínico en 90K y 300K.....	115
Figura 60. Espectros EPR en Banda-X del ácido succínico en 90K y 300K.....	115
Figura 61. Espectro EPR de polvo en Banda-X del compuesto 1-Cu(II) en 90 y 300 K	116
Figura 62. Espectro EPR en banda X con frecuencia de 9.43 GHz del compuesto 3-Cu(II) en 90 K en DMSO.....	116
Figura 63. Espectro de EPR de polvo en Banda-X del compuesto 4-Cr(III) en 90 y 300 K....	117
Figura 64. EPR de polvo en Banda-X del compuesto 7-Cu(II) en 90 y 300 K	117
Figura 65. Espectro de masas por la técnica de bombardeo rápido de átomos (EM-FAB) de 1-Cu(II) , ★ fragmentos de la matriz Alcohol 3-nitrobencílico/ NBA	118
Figura 66. Espectro de masas por la técnica de bombardeo rápido de átomos (EM-FAB) de 3-Cr(III) , ★ fragmentos de la matriz Alcohol 3-nitrobencílico/ NBA	119
Figura 67. Espectro de masas por la técnica de bombardeo rápido de átomos (EM-FAB) de 7-Cu(II) , ★ fragmentos de la matriz Alcohol 3-nitrobencílico/ NBA	120
Figura 68. Espectro de RMN- ¹ H de l-carnosina en D ₂ O ★Disolvente	121
Figura 69. Espectro de RMN- ¹ H de Ácido picolínico en MeO ★Disolvente	121
Figura 70. Espectro de RMN- ¹ H del Ácido succínico MeOD ★Disolvente.....	122
Figura 71. Espectro de RMN de ¹ H en DMSO-d ₆ de 1-Cu(II)	123
Figura 72. Espectro de RMN de ¹ H en DMSO-d ₆ de 3-Cr(III)	124
Figura 73. Espectro de RMN de 1H en D ₂ O de 7-Cu(II)	125
Figura 74. Estructura de difracción de Rayos X de 1-Cu(II)	135
Figura 75. Estructura de difracción de Rayos X de 3-Cr(III)	136

Índice de tablas

Tabla. 1. Intervalo de concentraciones de l-carnosina y los compuestos de coordinación	30
Tabla. 2. Intervalo de concentraciones de DPPH.....	31
Tabla. 3. Valores críticos de <i>Q de Dixon</i> [32].....	32
Tabla. 4. Valores de <i>t</i> para intervalos de confianza [30].....	33
Tabla. 5. Valores de coeficientes de extinción molar según su permitividad [19]	36
Tabla. 6. Tipo de enlace en complejos metálicos y como afectan el desdoblamiento de los orbitales en una geometría octaédrica [1].....	42

Tabla. 7. Tabla de correlación de infarrojos	45
Tabla. 8. Constantes giromagnéticas de distintos núcleos	56
Tabla. 9. Características físicas de las materias primas y 1-7	67
Tabla. 10. Energías y coeficientes de extinción molar ($\epsilon \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de las transiciones electrónicas observadas en los espectros de UV-Vis de los ligantes y de los compuestos 2-Ni(II) y 6-Ni(II) 68	
Tabla. 11. Constantes de fuerzas y frecuencias de vibración del ácido picolínico, l-carnosina , 1-Cu(II) y 3-Cr(III)	72
Tabla. 12. Constantes de fuerzas y frecuencias de vibración del ácido succínico, l-carnosina , 4-Cr(III) , 5-Cu(II) y 7-Cu(II)	72
Tabla. 13. Constantes de fuerzas y frecuencias de vibración del ácido picolínico, l-carnosina y 2-Ni(II) de la región $3400\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$	74
Tabla. 14. Constantes de fuerzas y frecuencias de vibración del ácido picolínico, l-carnosina y 2-Ni(II) de la región $1800\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$	75
Tabla. 15. Constantes de fuerzas y frecuencias de vibración del ácido picolínico, l-carnosina y 2-Ni(II) de la región $1000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$	76
Tabla. 16. Constantes de fuerzas y frecuencias de vibración del ácido succínico, l-carnosina y 6-Ni(II) de la región $3400\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$	79
Tabla. 17. Constantes de fuerzas y frecuencias de vibración del ácido succínico, l-carnosina y 6-Ni(II) de la región $1700\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$	80
Tabla. 18. Constantes de fuerzas y frecuencias de vibración del ácido succínico, l-carnosina y 6-Ni(II) de la región $900\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$	81
Tabla. 19. Desplazamientos químicos en ppm de las materias primas y compuestos, Disolventes deuterados: 1. D ₂ O, 2. MeOD, 3. DMSO-d ⁶	86
Tabla. 20. Porcentaje remanente y porcentaje inhibición de DPPH de las materias primas.....	94
Tabla. 21. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para DPPH, variando la concentración de 1-Cu(II)	95
Tabla. 22. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 1-Cu(II) , variando la concentración de DPPH.....	96
Tabla. 23. Constantes de velocidad de segundo ($k_{2\text{orden}}$) y primer (k'_1) orden, su geometría y densidad de carga [64]	99
Tabla. 24. Descomposición del radical DPPH en diferentes disolventes y en oscuridad durante 3 días.....	126
Tabla. 25. Absorbancias determinadas de las materias primas al reaccionar 2 min con 1ml de DPPH.....	126

Tabla. 26. Absorbancias determinadas de los compuestos 1-7 al reaccionar 2 min con 1ml de DPPH.....	127
Tabla. 27. Descomposición del radical DPPH en diferentes disolventes y en oscuridad durante 2 min.....	127
Tabla. 28. Absorbancias iniciales y finales promedios determinadas a partir de las tablas 24, 25, 26, y porcentajes de inhibición de las materias primas y de los compuestos 1-7 después de reaccionar con 1ml de DPPH.....	127
Tabla. 29. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para Car 0.053 M, variando la concentración de DPPH	128
Tabla. 30. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 1-Cu(II) 0.0042 M, variando la concentración de DPPH	129
Tabla. 31. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 2-Ni(II) 0.0032 M, variando la concentración de DPPH	129
Tabla. 32. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 3-Cr(III) 0.0042 M, variando la concentración de DPPH	130
Tabla. 33. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 6-Ni(II) 0.0045 M, variando la concentración de DPPH	130
Tabla. 34. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 7-Cu(II) 0.0042 M, variando la concentración de DPPH	131
Tabla. 35. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 9.16×10^{-5} DPPH M, variando la concentración de Car.....	131
Tabla. 36. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 9.16×10^{-5} DPPH M, variando la concentración de 2-Ni(II)	132
Tabla. 37. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 9.16×10^{-5} DPPH M, variando la concentración de 1-Cu(II)	132
Tabla. 38. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 9.16×10^{-5} DPPH M, variando la concentración de 3-Cr(III)	133
Tabla. 39. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 9.16×10^{-5} DPPH M, variando la concentración de 6-Ni(II)	133
Tabla. 40. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 9.16×10^{-5} DPPH M, variando la concentración de 7-Cu(II)	134
Tabla. 41. Datos cristalográficos y refinamiento de 1-Cu(II)	135
Tabla. 42. Datos cristalográficos y refinamiento de 3-Cr(III)	136

Abreviaturas

Palabra	Abreviatura
<i>l</i> -Carnosina	Car
Ácido succínico	Suc
Ácido picolínico	Pic
Generalmente considerados como seguro	GRAS
Ultravioleta visible	UV-Vis
Infrarrojo	IR
Difracción de rayos X	DRX
Resonancia paramagnética electrónica	RPE
Superóxido Dismutasa	SOD
Especies reactivas de oxígeno	ROS
Radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazilo	DPPH·
Transferencia de átomos de hidrógeno	HAT
Transferencia de electrones secuencial por pérdida de protones	SPLET
Resonancia magnética nuclear	RMN
Concentración aproximada	<i>ca.</i>
American Chemical Society	ACS
Ciclo del ácido cítrico	CAC
succinato deshidrogenasa	SDH
Campo cristalino	CC
Metilendioxianfetamina	MDA

Marcos metal orgánicos	MOF
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	XPS
Radio frecuencia	RF
Difracción de rayos X	DRX
Espectrometría de masas	EM
Concentración inhibidora media máxima	IC ₅₀

Resumen

La síntesis de compuestos de coordinación con iones de metales de transición *3d* y ligantes naturales con propiedades antioxidantes son de interés, ya que se ha observado que la actividad antioxidante de los compuestos de coordinación es superior a la de los ligantes libres. En este trabajo se reporta la síntesis de los compuestos **1-7** utilizando los iones metálicos Cu(II), Cr(III) y Ni(II), con los ligantes *l*-carnosina y los ácidos orgánicos succínico y picolínico. La caracterización por las espectroscopías de UV-Vis, IR, RMN ¹H, RPE y EM, permitieron confirmar que, **1-Cu(II)**, **3-Cr(III)**, **4-Cr(III)**, **5-Cu(II)** y **7-Cu(II)**, son compuestos documentados en la literatura, mientras que los compuestos **2-Ni(II)** y **6-Ni(II)** son compuestos nuevos. En **2-Ni(II)** se identificó la presencia del ligante *l*-carnosina más el ácido picolínico, y en **6-Ni(II)** también se tiene al ligante *l*-carnosina y la participación del ácido succínico. Con los datos recabados por todas las técnicas espectroscópicas fue posible proponer una estructura para **2-Ni(II)** y **6-Ni(II)**. Posteriormente a partir del método de captación del radical DPPH, se determinó la actividad antioxidante de los compuestos **1-7** y de las materias primas, siendo los compuestos **2-Ni(II)**, **3-Cr(II)**, **6-Ni(II)** y **7-Cu(II)**, los que presentaron una optimización de la inhibición del radical DPPH con porcentajes de inhibición de 7.41 %, 5.48 %, 8.2 % y 7.4 % respectivamente, después de dos minutos de reacción, empleando concentraciones 1×10^{-2} M; mientras que, las sales de los metales y los ácidos orgánicos con concentraciones superiores a 0.1 M, solo presentaron una actividad antioxidante alrededor de 1.5 %. Por último, a partir de un estudio cinético se determinó la constante de velocidad segundos orden k_{2orden} ($M^{-1}s^{-1}$). De acuerdo con los valores de la k_{2orden} , se observó que los compuestos **1-C(II)**, **2-Ni(II)**, **3-Cr(III)**, **6-Ni(II)** y **7-Cu(II)**, presentaron una k_{2orden} con un orden de magnitud superior en comparación con la k_{2orden} de la *l*-carnosina, indicando que la velocidad de inhibición del radical DPPH es más rápida en estos compuestos de coordinación, por lo que, actúan como mejores antioxidantes que la *l*-carnosina.

Capítulo I

I.I. Introducción

La síntesis de compuestos de coordinación con ligantes que poseen propiedades antioxidantes ha tomado interés, debido a que se ha observado que los compuestos de coordinación presentan un aumento en la actividad antioxidante en comparación con los ligantes sin coordinar. Entre los ligantes frecuentemente utilizados se encuentran: los péptidos, dipéptidos flavonoides, ácidos orgánicos, y combinación de estos [1, 3].

Entre los compuestos de coordinación que se han reportado con propiedades antioxidantes se encuentra el formado por *l*-carnosina y el ion Cu(II) $[\text{Cu}(\text{Car})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [7]. Este compuesto presenta la capacidad de inhibir al ion superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$, al igual que el complejo formado por el ácido picolínico y el ion Cu(II) $[\text{Cu}(\text{Pic})_2]$ [24]. El porcentaje de inhibición del complejo $[\text{Cu}(\text{Pic})_2]$ fue comparado con el obtenido para el ácido picolínico y el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, siendo un 57% para el complejo, mientras que para el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y el ácido picolínico fue del 15 y 9 % , demostrando que el complejo presenta una mayor actividad antioxidante que el ligante sin coordinar y la sal de cobre [24].

Existen varios métodos para evaluar la actividad antioxidante de los compuestos, siendo el método de captación del radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo uno de los más utilizados. Debido a que este ensayo es accesible, rápido y se obtienen resultados reproducibles [26]. Además, puede realizarse en un intervalo amplio de temperaturas de 4 a 37 °C y con mezcla de disolventes polares y no polares, sin que se vea afectado el número de radicales [25, 26]. Estas características permiten adaptar las condiciones de trabajo para un gran número de compuestos.

En este trabajo se propone la síntesis, caracterización y determinación de la actividad antioxidante de compuestos de coordinación formados con los iones metálicos Cu(II), Cr(III) y Ni(II), junto con los ligantes *l*-carnosina, y los ácidos orgánicos picolínico y succínico.

I.II. Justificación

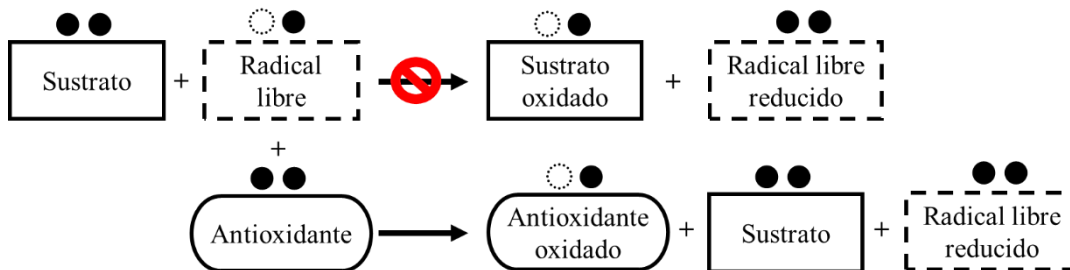
Se busca desarrollar compuestos de coordinación con ligantes naturales que posean propiedades antioxidantes y metales de transición del grupo $3d$, debido a que estos compuestos ofrecen la posibilidad de optimizar las propiedades antioxidantes del ligante libre. Para facilitar la comparación de la actividad antioxidante entre diferentes compuestos, se determina el porcentaje de inhibición de un radical y con el fin de obtener una comparación más precisa, se busca un parámetro más riguroso que identifique los cambios en las propiedades antioxidantes, como lo es la constante de velocidad de inhibición de un radical.

I.III. Antecedentes

I.III. I. Antioxidantes

Los radicales libres son especies químicas reactivas que tienen uno o más electrones desapareados. Estos se forman en el organismo durante los procesos metabólicos [1], y también son generados por agentes externos, como la contaminación ambiental y la radiación ultravioleta (UV). Dado que los radicales no reaccionan de forma selectiva, los radicales pueden reaccionar con el ADN, proteínas y lípidos, causándoles daño [2, 3].

Por otro lado, los antioxidantes son especies capaces de eliminar radicales libres, y prevenir o retrasar que oxiden un sustrato neutro. Los antioxidantes se oxidan rápidamente frente a los radicales y los radicales se reducen como se observa en el Esquema 1, el radical formado deber ser una especie estable, para evitar la reacción de propagación de radicales [1].



Esquema 1. Proceso general de inhibición de un radical mediante un antioxidante [1], ● Electrón e^-

Cuando existe un desequilibrio entre los radicales formados y los radicales reducidos por los antioxidantes, comienza el estrés oxidativo que está relacionado con muchas enfermedades, como el Alzheimer, cáncer, cataratas etc., [3].

Los antioxidantes naturales se clasifican en enzimáticos como la superóxido dismutasa; no enzimáticos, como los flavonoides y ácidos orgánicos; y antioxidantes sintéticos, tales como el hidroxianisol butilado (BHA) [1, 2].

Los compuestos de coordinación pueden clasificarse como antioxidantes sintéticos, ya que se han sintetizado complejos metálicos que actúan como antioxidantes al inhibir las especies reactivas de oxígeno (ROS) y radicales libres (R•) [2]. Se han utilizado como ligantes: péptidos, flavonoides y ácidos orgánicos, así como combinación de estos, para formar complejos quelatos. Estos compuestos pueden optimizar las propiedades antioxidantes del ligante libre mediante la formación de un sistema de conjugación a través de la transferencia intramolecular de electrones al ion metálico [2].

I.III. II. Ligantes y su capacidad quelante

Los ligantes poseen un grupo donador de un par de electrones, actúan como bases de Lewis para formar un enlace covalente coordinado o dativo con un ácido de Lewis, un átomo central que puede ser un ion metálico o un átomo deficiente en electrones [15].

Si el ligante posee más de un grupo donador y forma más de un enlace con el mismo átomo o ion central, se dice que este es un ligante quelante (Figura 1). Dependiendo del número de grupos donadores que posea el ligante, se identifican como ligantes bidentados para dos grupos donadores, tridentados para tres, así de manera consecutiva [19].

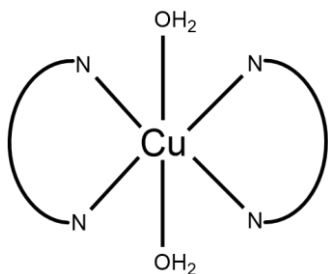


Figura 1. *Diaquabis(etilendiamina)cobre (II)* [19]

I.III.III. *l*-Carnosina

La *l*-carnosina es un dipéptido formado por los aminoácidos β -alanina y *l*-histidina (Figura 2). Se encuentra en altas concentraciones en el músculo esquelético (1.3 mg/kg en humanos) y en el tejido cerebral [4, 5].

La *l*-carnosina es un ligante polidentado que ofrece seis potenciales sitios de coordinación: los nitrógenos del anillo de imidazol N(3) y N(4), un oxígeno del grupo carboxilato O(3), el nitrógeno del grupo amino N(1), el oxígeno O(1) de la amida, y el nitrógeno del enlace peptídico N(2), como se muestra en la Figura 2 [5, 6]. La *l*-carnosina presenta dos formas tautoméricas del anillo de imidazol, donde puede estar protonado el N π del tautómero I o el N τ del tautómero II. La presencia de un ion metálico afecta el equilibrio tautomérico; en presencia del ion Cu(II), se favorece el tautómero II (Figura 2) [5].

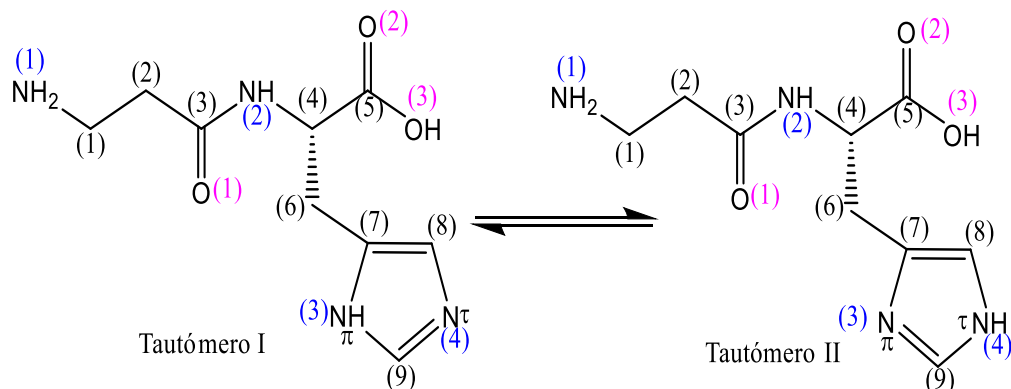


Figura 2. Formas tautoméricas de la *l*-carnosina[3]

La *l*-carnosina ha sido probada en la reducción de los efectos del estrés oxidativo inducido por etanol en el cerebro de roedores. Ozel Turkcu et al. (2010) [7], comparó los niveles de malondialdehído (MDA), que es marcador del estrés oxidativo, entre un grupo de roedores al que le fue administrado 1 mg/kg/día de *l*-carnosina y 2 g/kg/día de etanol durante 14 días, y otro grupo de roedores que solo recibió etanol. Los resultados mostraron que los niveles MDA en el grupo que fue tratado con *l*-carnosina disminuyó en aproximadamente un 40% [7]. Asimismo, en el trabajo realizado por Kim et al. (2011), reportaron que después de seis semanas de suplementar la dieta de ratas con 0.20% de *l*-carnosina los niveles de la actividad de SOD (Superóxido Dismutasa) aumentaron y la concentración de MDA disminuyó en la piel, hígado y el plasma [8].

Estos resultados indican que la suplementación con *l*-carnosina puede ayudar a prevenir las enfermedades relacionadas con el estrés oxidativo, como la diabetes, las cataratas, y trastornos neurológicos [3, 5, 8].

Debido a las propiedades antioxidantes de la *l*-carnosina ha sido de interés estudiar los compuestos de coordinación que puede formar con metales de la primera serie de transición tales como Cu(II), Ni(II), Zn(II) [5].

La preparación de cristales del complejo cobre(II)-carnosina con proteína de caballo fue reportado por primera vez por Maunthner (1913) [9]. Dobbie y Kermack en 1955 propusieron por primera vez una estructura que implicaba la unión del ion metálico con participación de los átomos de nitrógeno de la amida desprotonada, del anillo de imidazol y de la amina primaria, formando un monómero de dos anillos quelato de seis miembros [9].

Más tarde, Freeman and Szymanski determinaron la estructura del complejo cobre(II)-carnosina utilizando la técnica de difracción de rayos X, y encontraron que el complejo era un dímero (Figura 3), con una geometría pirámide cuadrada [9]. Posteriormente, A. Torreggiani et al. (1999) [10], investigaron la influencia del pH en la coordinación del ion Cu(II) con la *l*-carnosina. Concluyeron que, en disolución existen en equilibrio la forma monomérica y dimérica, pero el equilibrio se desplaza a la formación del dímero en pH neutros y básicos, mientras que en pH ácidos se tiene en mayor concentración el monómero. La especie predominante depende del pH como se observa en la Figura 3 [5, 10].

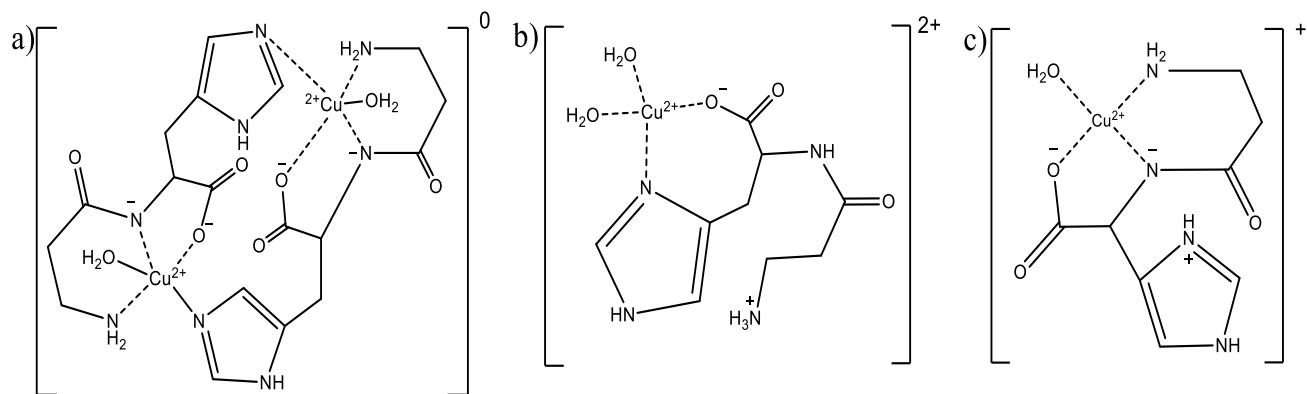


Figura 3. a) Forma dimérica del complejo carnosina-cobre(II) con pH neutros y básicos; b) y c) complejos monoméricos con pH ácidos [10]

El estudio de los complejos de Cu(II)-carnosina es relevante debido a que presentan actividad similar a la SOD, ya que tienen la capacidad de eliminar especies reactivas de oxígeno [11].

Un complejo de *l*-carnosina que también ha sido estudiado debido a que presenta características estructurales semejantes al formado con Cu(II), es el compuesto Ni(II)-Car, reportado por Xu, J et al. (2021) [6], donde el espectro de IR del compuesto Ni(II)-Car muestra que las bandas en 3062 cm^{-1} de $\nu_a\text{ NH}_3^+$ y 1512 cm^{-1} $\nu\text{ C=C}$ de anillo de imidazol ya no se observan, lo que indica la coordinación en los nitrógenos de la amina primaria y del anillo de imidazol, al igual que en los compuestos de cobre [6]. Este compuesto por sus características morfológicas puede ser usado como acarreador para de enzimas. Las enzimas encapsuladas por el compuesto Ni(II)-Car, pueden ser almacenadas durante más tiempo sin perder su actividad catalítica, al evitar la aglomeración de las moléculas de enzima, también evita que se degraden en temperaturas elevadas. También Xu et. al (2021) [6], analizó el comportamiento de la enzima Opda que es una enzima que puede catalizar la degradación de plaguicidas organofosforados, que fue encapsulada por el compuesto Ni(II)-Car, y observó que las enzimas encapsulada podían ser almacenadas durante más tiempo sin perder su actividad catalítica, en comparación con las enzimas libres. Entonces además de las posibles aplicaciones farmacológicas de los complejos con *l*-carnosina, éstas también podrían tener aplicaciones en la industria química [6].

Otro compuesto con *l*-carnosina de interés es el formado por cromo, ya que el cromo se ha encontrado que está involucrado en el proceso metabólico de los carbohidratos. Su estructura difiere de las reportadas para Ni(II) y Cu(II), ya que las estructuras con cromo suelen formar puentes hidroxilo y metoxi, como se observa en la Figura 4 [12].

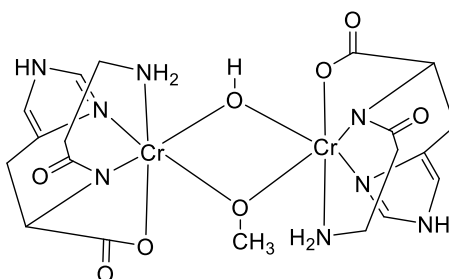


Figura 4. *Beta-alanil-L-histidina cromo(III)* [12]

I.III. IV. Ácido succínico

El ácido succínico o ácido butanodioico (Figura 5) es un ácido dicarboxílico orgánico [17] [4]. Ibert Szent-Györgyi en el año de 1937, identificó el ácido succínico en el organismo, este se encuentra en forma de anión. Además, describió la deshidrogenación de succinato a fumarato por el succinato deshidrogenasa (SDH). También identificó la participación del ácido succínico en ciertas rutas metabólicas como, en la cadena respiratoria con la donación de hidrógenos, en el ciclo del ácido cítrico (CAC), y en la eliminación de las ROS al actuar como un agente reductor [13-18].

Debido a que el ácido succínico cuenta con cuatro oxígenos de los carboxilos puede actuar como un ligante quelante [17].

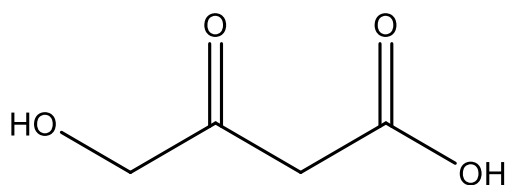


Figura 5. *Ácido succínico*

Por esta capacidad quelante el ácido succínico es utilizado para la fabricación de marcos metal-orgánico (MOF) [17], que son materiales que incorporan metales de transición en estructuras porosas como las que se observa en la Figura 6. Debido a las características estructurales de estos compuestos, tienen una potencial aplicación en el almacenamiento de hidrógeno y como catalizadores [20].

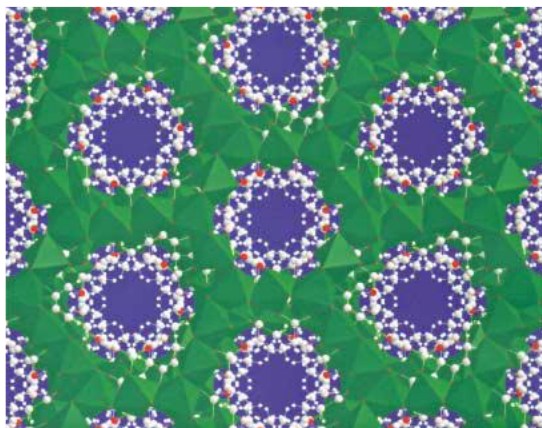


Figura 6. *Vista de la estructura de succinato de níquel(II) [20]*

Por las potenciales aplicaciones de los MOFS con ácido succínico, se han estudiado los iones Cu(II) y Cr(III) para su fabricación (Figura 7). Se encontró que el compuesto formado por el ácido succínico y ion Cu(II) es isoestructural al formado por Cr(III) [17-21].

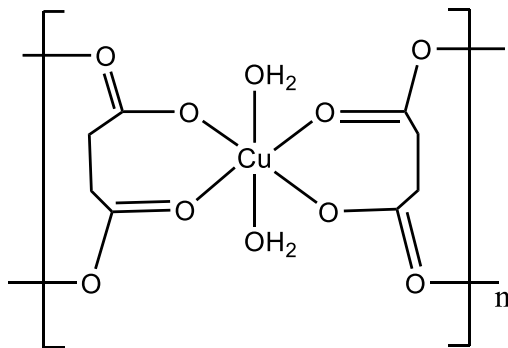


Figura 7. Estructura de succinato de cobrel(II) [17]

I.III. V. Ácido piconílico

El ácido picolínico o ácido piridin-2-carboxílico tiene un anillo de seis miembros, que contiene cinco átomos de carbono, un nitrógeno y un grupo carboxilo en la posición 2 (Figura 8) [23]. El ácido picolínico es formado en el cuerpo como un intermedio durante la degradación del triptófano, que es importante en la producción de melatonina y la serotonina [22-24].

Este ligante posee dos átomos donantes el N, y el O, por lo que, tiene la capacidad de actuar como ligante bidentado, y formar un anillo de quelato estable de cinco miembros [23].

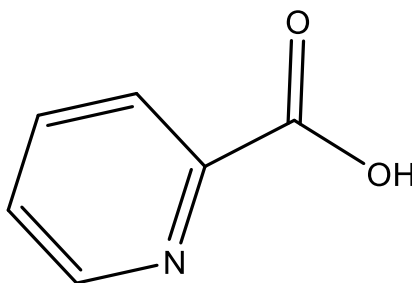


Figura 8. Ácido picolínico

Los complejos PIC-metal son utilizados como un medio para introducir metales bioactivos en sistemas biológicos [24]. Un ejemplo de esto, es el compuesto picolinato Cr(III) (Figura 9), que se administró como un suplemento nutricional por su fácil absorción en el cuerpo, además de tener influencia en procesos de pérdida de peso [22].

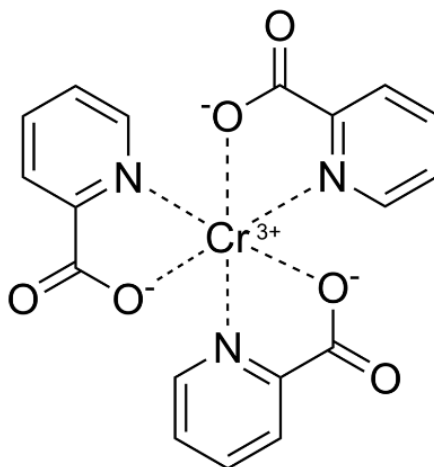


Figura 9. *Tris(picolinato)cromo(III)* [22]

También se ha utilizado el ácido picolínico para la fabricación de MOF con metales como Ni(II) (Figura 10) y Cu(II), y como fue mencionado anteriormente, tienen potencial aplicación en la industria química [23-24] .

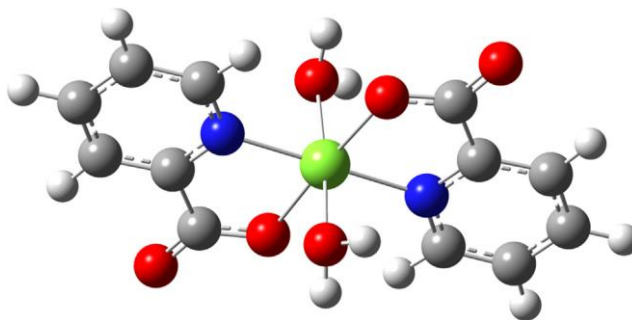


Figura 10. *Complejo de níquel(II) con picolinato* [23]

Los complejos con ácido picolínico han presentado actividad antioxidante, se observó que el complejo con Cu(II) y ácido picolínico pueden eliminar radicales superóxidos. El porcentaje de inhibición del anión $O_2^{\cdot -}$, para el complejo $Cu(Pic)_2$ fue 57%, mientras que para la sal de Cu(II) y Pic es del 15 y 9 %, respectivamente (Figura 11), demostrando que una vez formado el compuesto, existe un efecto sinérgico entre el cobre(II) y el ligante. Por tanto, el complejo presenta mayor actividad antioxidante que el ligante sin coordinar [24].

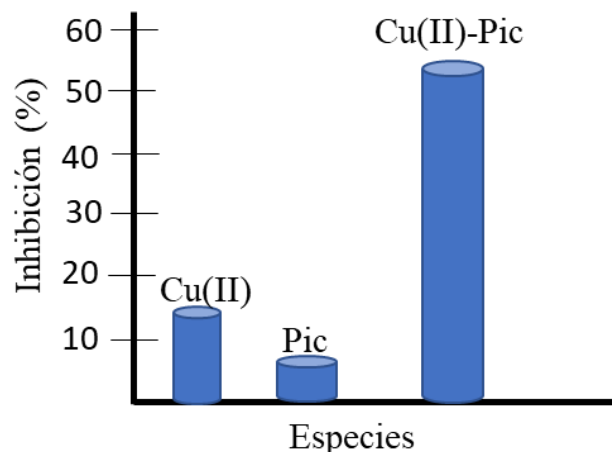
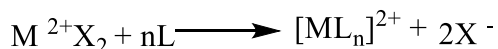


Figura 11. Porcentaje de inhibición del anión O_2^- para cada especie a una concentración de $500 \mu M$ [24]

I.III. VI. Síntesis tradicional

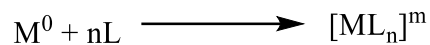
Es el método más frecuentemente utilizado para la síntesis de complejos metálicos (Esquema 2), consiste en la reacción entre una sal de un metal en disolución acuosa y un agente coordinante (ligante) [15].



Esquema 2. Reacción general de síntesis tradicional para un ion metálico en estado de oxidación (II)

I.III. VII. Síntesis directa

La síntesis directa consiste en la interacción directa en fase líquida, entre los metales en estado elemental M^0 y los ligantes L , en atmósfera inerte y en temperaturas superiores a 323 K, reaccionará el M^0 y el L para dar un compuesto de coordinación $[ML_n]^m$ de alta pureza (Esquema 3) [16].



Esquema 3. Reacción general de síntesis directa

I.III. VIII. Ensayo de captación del radical 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (ensayo DPPH[·])/ Determinación de la actividad antioxidante

Existen diversos métodos para determinar la actividad antioxidante de compuestos como: la capacidad de absorción de radicales de oxígeno (ORAC), el poder reductor férrico (FRAP), la capacidad antioxidante reductora del ion cúprico (CUPRAC) y el ensayo de captación del radical 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (ensayo DPPH). Estos métodos consisten en utilizar un compuesto colorido, que en presencia de un antioxidante el color cambia o incluso desaparece, por lo que, es posible seguir el cambio de coloración por un espectrofotómetro de ultravioleta-visible (UV-Vis) [25].

El ensayo DPPH fue desarrollado por Blois en 1958 y es ampliamente utilizado, ya que presenta la ventaja de ser un radical estable y no necesita ser generado. La estabilidad surge por la deslocalización del electrón desapareado sobre toda la molécula como se observa en la Figura 12 [26].

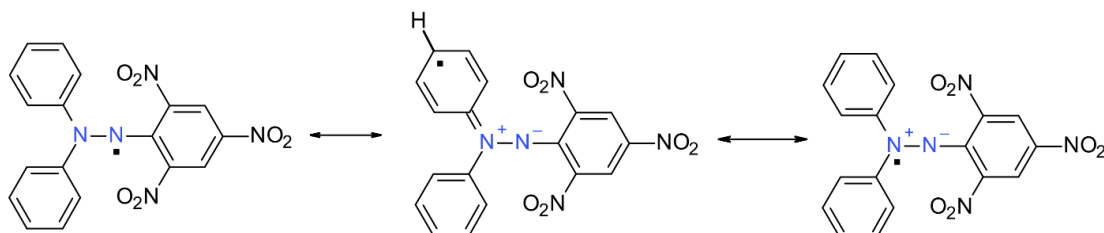
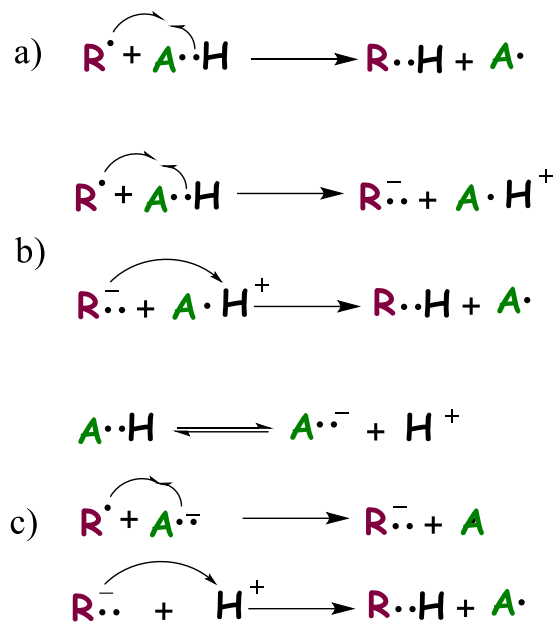


Figura 12. Estructuras de resonancia del DPPH [28]

Esta estabilidad permite que el ensayo pueda realizarse en un intervalo de temperaturas de 4 a 37 °C [25] y con mezclas de disolventes polares y no polares, sin que disminuya el número de radicales libres durante una semana, siempre y cuando se mantenga en la oscuridad la disolución de DPPH [26].

El mecanismo de acción de los antioxidantes frente al radical DPPH[·] puede darse por, transferencia de átomos de hidrógeno (HAT), transferencia de un electrón-transferencia de un protón (SET-PT) y por transferencia de electrones secuenciada por pérdida de protones (SPLET), como se muestra en el Esquema 4 [1]; donde A-H es el antioxidante con un átomo de hidrógeno; R[·] es el radical libre; A[·] es el antioxidante oxidado después de reaccionar con el radical libre, y R-H es el radical reducido [1].



Esquema 4. Ejemplos de mecanismos de reducción del radical libre: a) HAT, b) SET-PT, c) SPLET

El ensayo DPPH se monitorea con un espectrofotómetro UV-Vis, ya que el DPPH• presenta una coloración violeta que surge de la transición electrónica en $\lambda_{max} = 517$ nm, y al reaccionar con un antioxidante el color cambia de violeta a color amarillo, al reducir el radical DPPH• a una hidracina, disminuyendo el valor de absorbancia en 517 nm (Figura 13) [1].

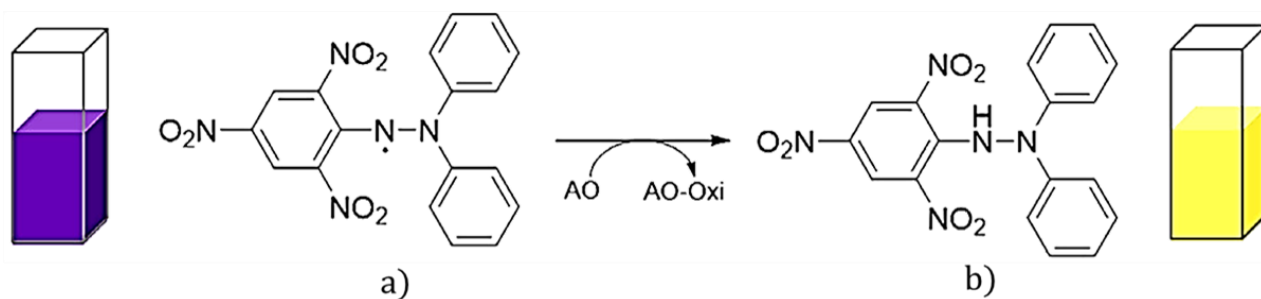


Figura 13. Reacción del DPPH con un antioxidante: a) DPPH oxidado, b) DPPH reducido [1]

El seguimiento del cambio de la absorción permite conocer el porcentaje de inhibición del radical DPPH, si los compuestos tienen actividad antioxidante, el porcentaje de radicales disminuye. Y al tomar mediciones de la absorbancia en el tiempo es posible determinar la constante de velocidad (k), que informa de la velocidad de reacción y la dependencia de la concentración del antioxidante en la reacción de inhibición del radical DPPH [27].

I. IV. Hipótesis

Los compuestos de coordinación sintetizados con iones de metales de transición Cu(II), Ni(II) y Cr(III), el ligante *l*-carnosina y ácidos orgánicos, presentarán actividad antioxidante frente al radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazilo (DPPH•) mayor que la de los ligantes libres.

I. V. Objetivo general

Cuantificar la actividad antioxidante de ligantes naturales y compuestos de coordinación sintetizados a partir de estos mismos ligantes y iones de metales de la primera serie de transición, para identificar si existe un aumento en la actividad antioxidante en los compuestos de coordinación; y caracterizarlos espectroscópicamente

I. VI. Objetivos particulares

1. Establecer las condiciones reproducibles de reacción para la obtención de compuestos de coordinación sintetizados a partir de los iones Cu(II), Ni(II) y Cr(III), y los ligantes *l*-carnosina, ácido picolínico y ácido succínico, usando los métodos de síntesis directa y tradicional.
2. Purificar y caracterizar los compuestos obtenidos mediante la determinación de su temperatura de fusión, y espectroscopías por infrarrojo (IR), ultravioleta-visible (UV-Vis), resonancia paramagnética electrónica (RPE), resonancia magnética nuclear de protón (RMN-¹H), espectrometría de masas (EM) y difracción de rayos X (DRX), y determinar cuáles compuestos han sido reportados.
3. Evaluar la capacidad antioxidante de los compuestos de coordinación a partir del método de captación del radical (DPPH).
4. Determinar la constante de velocidad de inhibición del radical DPPH de los compuestos de coordinación.

Capítulo II

II. I. Metodología

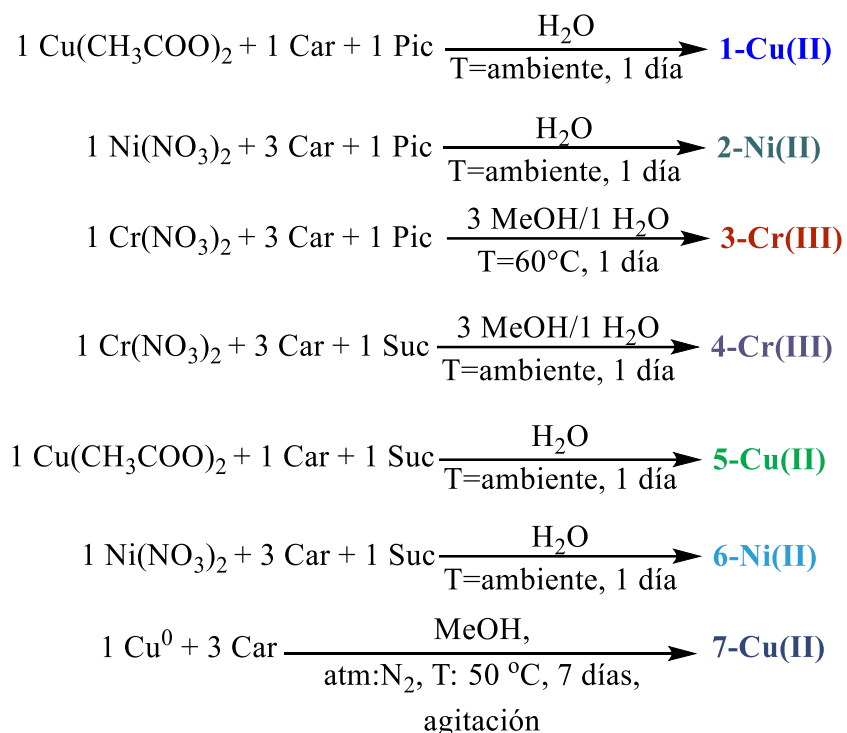
II.I. I. Reactivos y equipos

Los reactivos utilizados se adquirieron con proveedores Sigma-Aldrich, se utilizaron sin purificación antes de antes de usarlos. Los disolventes que se usaron son ACS, y se emplearon directamente.

La RPE se realizó en un espectrómetro Bruker Elexsys-500-II del laboratorio de ESFM-IPN en muestras en polvo, se midieron con frecuencia de banda-X y temperaturas de 300-90 K. Para los estudios de IR se utilizó un espectrofotómetro Nicolet-Magna-IR 750 en un intervalo de números de onda de 4000-400 cm^{-1} , y se usaron pastillas de KBr. Los espectros de UV-Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro HACH DR-4000, en la zona de 200-1100 nm, en temperatura ambiente y disoluciones con ca 1×10^{-2} a 1×10^{-4} M. Para los estudios de RMN- ^1H se empleó un espectrómetro Bruker de 500 MHz, con disolventes deuterados y se usó TMS como referencia. La temperatura de fusión se realizó en un fusiómetro marca SEV en un intervalo de temperaturas de 25 °C hasta 300 °C.

II. I. II Síntesis de compuestos de coordinación

Para la síntesis de los compuestos de coordinación se siguió la metodología de síntesis tradicional para los compuestos **1-6**, y de síntesis directa para el compuesto **7** (Esquema 5).



Esquema 5. Síntesis de compuestos de coordinación utilizando la metodología de síntesis tradicional para **1-6** y síntesis directa para **7**

Para los compuestos **1-2**, **4**, **5** y **6**, primero se disolvió la sal metálica en un vial de 10 mL en agua o metanol, de acuerdo con lo que se indica en el Esquema 5. Posteriormente se adicionó la disolución acuosa con *l*-carnosina y ácido picolínico para **1-2**, y *l*-carnosina y ácido succínico para **4-6**. Después la disolución se filtró y se dejó evaporar en temperatura ambiente, hasta observar la formación de sólidos.

Para la síntesis de los compuestos **3-7**, se adicionó la sal metálica o el metal en estado de oxidación cero, según corresponda, en un matraz de bola de 25 mL. Posteriormente se adicionó la *l*-carnosina y el ácido picolínico. Esta mezcla se calentó a 60 °C y se agitó, el tiempo indicado en el Esquema 35. Pasando el tiempo correspondiente, la disolución se dejó enfriar, se filtró y se dejó evaporar a temperatura ambiente, hasta observar la formación de sólidos.

II. I. II. Determinación de la actividad antioxidante

Para medir el porcentaje de inhibición del radical DPPH•, se siguió el cambio de la absorbancia de éste en una $\lambda_{max} = 520 \text{ nm}$, utilizando un espectrofotómetro de UV-Vis durante

2 minutos, el tiempo se tomó inmediatamente después de adicionar 2 mL de la disolución del compuesto o de las materias primas con concentraciones 8 mM a 5 M, a 1 mL de DPPH• con concentración 2.75×10^{-4} M. Este procedimiento se repitió tres veces.

Para determinar el porcentaje DPPH remanente se utiliza la Ecuación 1:

$$\text{Ec. 1.} \quad \text{DPPH remanente \%} = \left[\frac{\text{Absorbancia}_{\text{final}}}{\text{Absorbancia}_{\text{inicial}}} \right] \times 100$$

Posteriormente para determinar el porcentaje de inhibición del radical DPPH se resta el valor obtenido por la Ecuación 1 por el 100% (Ec. 2).

$$\text{Ec. 2.} \quad \text{Inhibición del radical DPPH \%} = 100\% - \text{DPPH remanente \%}$$

II. I. III. Estudios cinéticos

Las mediciones de la velocidad inicial (v_0) se realizaron a temperatura de 25 °C, en celdas de cuarzo con tapón de teflón y en un intervalo de tiempo de 15 s [29].

Para determinar las concentraciones de los compuestos que permitan observar los cambios de la absorbancia del DPPH en 15 s y que tenga una mayor reproducibilidad, se realizaron las siguientes mediciones. Se adicionan 2 mL de la disolución de los compuestos con las concentraciones de la Tabla 1 y un 1 mL de DPPH• con concentración 2.75×10^{-4} M, concentración que se mantiene constante. Se agita hasta observar una disolución homogénea, cuidando la formación de burbujas. Se mete inmediatamente la celda al equipo de UV-Vis y toma la medición con el *software kinetic* que tiene el equipo, este nos proporcionará los valores de las velocidades iniciales, v_0 .

Tabla. 1. Intervalo de concentraciones de l-carnosina y los compuestos de coordinación

Compuesto	Concentraciones (mol/L)	Concentración de DPPH (mol/L)
Car	0.095-0.075	2.75×10^{-4}
1-Cu(II)	0.0078-0.0058	2.75×10^{-4}
2-Ni(II)	0.0058-0.0018	2.75×10^{-4}

3-Cr(III)	0.0073-0.0053	2.75×10^{-4}
6-Ni(II)	0.0083-0.0063	2.75×10^{-4}
7-Cu(II)	0.0068-0.0048	2.75×10^{-4}

Posteriormente se seguirá el mismo procedimiento anterior, pero ahora se mantendrá constante la concentración del compuesto seleccionada del primer paso, esta concentración se muestra en la Tabla 2, se variará la concentración de DPPH de 2.75×10^{-4} - 0.75×10^{-4} M, con estas mediciones se determinará la dependencia de la concentración del DPPH frente a la velocidad de reacción.

Tabla. 2. Intervalo de concentraciones de DPPH

Compuesto	Concentraciones (mol/L)	Concentraciones de DPPH (mol/L) $\times 10^{-4}$
Car	0.053	2.75-0.25
1-Cu(II)	0.0042	2.75-0.25
2-Ni(II)	0.0032	2.75-0.25
3-Cr(III)	0.0042	2.75-0.25
6-Ni(II)	0.0045	2.75-0.25
7-Cu(II)	0.0042	2.75-0.25

Todas las mediciones fueron repetidas de 12 a 20 veces.

II. I. IV Tratamiento estadístico de datos

A los datos de v_0 obtenidos se les aplicó la *prueba Q* o también llamada *contraste de Dixon*, esta prueba se utiliza para un número de datos pequeños ($n = 3-12$) y nos permite descartar datos que difieran de un conjunto de datos [30]. Para determinar el valor de Q se evalúa la diferencia de

la medida sospechosa y la medida más próxima, entre el rango de las mediciones [30], como se muestra en la ecuación 3:

$$\text{Ec. 3.} \quad Q = \frac{|\text{valor sospechaos} - \text{valor más cercano}|}{(\text{valor más grande} - \text{valor más pequeño})}$$

El valor de Q obtenido es comparado con el valor tabulado (Tabla 3) y si el valor obtenido es superior al tabulado este dato es descartado y se considera como un dato anómalo, puede ser descartado con un 99%, 95% o 90% de probabilidad de que efectivamente es un dato que no pertenece al conjunto de datos [31].

Tabla. 3. Valores críticos de Q de Dixon [32]

# de muestras	Nivel de confianza		
	90%	95%	99%
8	0.554	0.615	0.725
9	0.512	0.570	0.677
10	0.477	0.534	0.639

Una vez que fueron descartados los datos anómalos con un 95% de confianza de que no pertenece al conjunto de datos, se determina el promedio de las mediciones (\bar{x}) y la desviación estándar (s), mediante el programa *Origin*. Estos datos nos proporcionan una medida del valor de v_0 más probable y como es su dispersión respecto al promedio, entre más pequeña la desviación estándar y la varianza más precisas son las mediciones [31].

A demás se calculó el intervalo de confianza utilizando la siguiente ecuación [30]:

$$\text{Ec. 4.} \quad \bar{x} \pm \frac{(t_{n-1} * s)}{\sqrt{n}}$$

n es el número de muestras y t_{n-1} es un valor tabulado (Tabla 4), que depende del grado de confianza establecido [30], se utilizó un 95% de significancia.

Tabla. 4. *Valores de t para intervalos de confianza [30]*

Grados de libertad (n-1)	95%	99%
8	2.31	3.36
9	2.26	3.25
10	2.23	3.17

Capítulo III

III. I. Principios teóricos de las técnicas de caracterización

La radiación electromagnética consta de campos eléctricos y magnéticos oscilantes perpendiculares entre sí (Figura 14). Existen diferentes formas de radiación, estas se caracterizarán por su intensidad que es proporcional a la amplitud (altura del pico), y su longitud de onda λ en nm, que es inversamente proporcional a la frecuencia de la radiación [33].

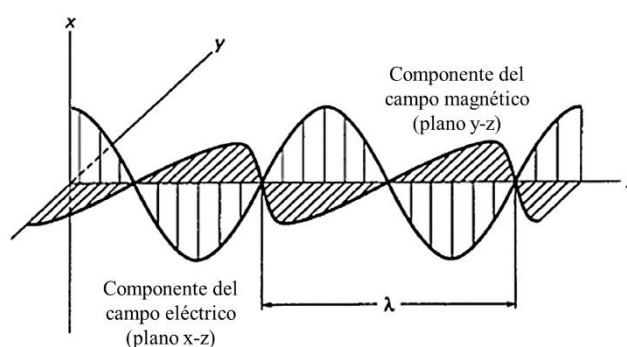


Figura 14. Campo magnético y eléctrico que componen la radiación [33]

El aumento o disminución de la longitud de onda nos informará del cambio de energía de la radiación, ya que la longitud de onda es inversamente proporcional a la energía de un fotón (Ec. 5) [34].

$$\text{Ec. 5.} \quad E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

Donde h es la constante de Planck (6.623×10^{-27} erg s) y c es la velocidad de la luz (3×10^{10} cm s⁻¹), y ν es frecuencia (s⁻¹) [33]. Al conjunto de longitudes de onda que constituyen la radiación se conoce como espectro electromagnético y dependiendo del intervalo de longitudes que abarque la radiación se clasifica en distintas regiones espectrales que tendrán diferente energía (Figura 15) [34].

Al interactuar la radiación electromagnética con la materia, esta puede experimentar cambios en su estructura magnética o electrónica, esto depende si se da la interacción con la componente magnética de la materia con el campo magnético como en RMN y RPE, o con el

componente eléctrico de la materia con el campo eléctrico como en las espectroscopias de IR y UV-Vis [33].

Radio frecuencia (RF)	Microondas		Infrarrojo cercano, Infrarrojo lejano	Ultravioleta, Visible		
<i>RMN</i>	<i>RPE</i>	<i>Microondas</i>	<i>Raman, Infrarrojo</i>	<i>UV, Visible</i>	<i>Rayos-X, XPS</i>	<i>Rayos-γ, difracción de neutrones</i>
10 ⁻⁴	10 ⁻²	1	10 ²	10 ⁴	10 ⁶	10 ⁸ 10 ¹⁰
$\tilde{\nu} (cm^{-1})$						
10 ⁴	10 ²	1	10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	10 ⁻⁸ 10 ⁻¹⁰
$\lambda (cm)$						
3x10 ⁶	3x10 ⁸	3x10 ¹⁰	3x10 ¹²	3x10 ¹⁴	3x10 ¹⁶	3x10 ¹⁸ 3x10 ²⁰
$\nu (Hz)$						

Figura 15. Regiones del espectro electromagnético, espectroscopias y unidades de energía [35]

La absorción de energía ocurre cuando la energía de la radiación que incide en la materia es igual a la diferencia entre los niveles de energía cuantizados, que corresponden a diferentes estados energéticos de la molécula, esto viene dado por la Ecuación 6 [35]:

$$\text{Ec. 6.} \quad E_2 - E_1 = \Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu = hc\tilde{\nu}$$

Donde E_2 y E_1 son las energías del estado excitado y basal respectivamente, y $\tilde{\nu}$ es número de onda. λ , ν y $\tilde{\nu}$ dan una relación inversa y directa con la energía [35]. Dependiendo de la energía incidente en la materia se darán los respectivos cambios del estado en la materia, eléctricos y/o nucleares, estos cambios darán las líneas espectrales en cada una de las espectroscopias [34].

III. I. II. Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-VIS)

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) es una espectroscopía electrónica. La interacción del sistema eléctrico molecular se da con la componente de campo eléctrico, \vec{E} , de la radiación electromagnética, en las regiones ultravioleta y visible que va desde los 200 hasta los 2000 nm. Esta interacción generará un cambio de estado electrónico con energía E_1 de una molécula que es inducido por la absorción cuantificada de la radiación, a E_2 (Ec. 7) [33]. Un

electrón en el estado basal molecular se excita a un orbital molecular de mayor energía vacío, definido como transición electrónica [33].

$$\text{Ec. 7.} \quad \Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

La absorción de la radiación incidente en la muestra se registra por el instrumento a medida que la radiación se va desplazando a lo largo de un intervalo de frecuencias del UV-Vis. Cuando la energía del fotón, $h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia (Ec. 8), tenga la energía justa ΔE para dar la transición electrónica, será absorbido, y se obtendrá una señal en el espectro de UV-Vis [34]. Los espectros de UV-Vis se reportan graficando la Absorbancia en función de la longitud de onda en nm.

Esta espectroscopía sigue la ley de Lambert-Beer: $A \propto lC \therefore \epsilon$, donde la Absorbancia (A) es la intensidad transmitida I y es proporcional a la longitud de la celda (l) que contiene a la muestra, y a la concentración molar (mol/L), por lo tanto, ϵ es una constante de proporcionalidad, a partir de esto obtenemo

/s la Ec. 8:

$$\text{Ec. 8.} \quad A = l\epsilon C$$

Además, ϵ es el coeficiente de extinción molar con unidades $\frac{L}{mol \cdot cm}$ [33], este término nos informa de la permitividad que tienen las transiciones electrónicas, y dependiendo de esto tendrán diferentes intensidades las bandas de absorción (Tabla 5) [19].

Tabla. 5. *Valores de coeficientes de extinción molar según su permitividad [19]*

Tipo de transición	$\epsilon \left(\frac{L}{mol \cdot cm} \right)$	Complejos representativos
Prohibida por espín y Laporte	$10^{-3} - 1$	Complejos octaédricos de iones d^5
	1-10	Complejos octaédricos
Permitida por espín, prohibida por Laporte	$10 - 10^2$	Complejos cuadrados planos
	$10^2 - 10^3$	Complejos hexacoordinados de simetría baja
Permitida por espín, permitida por Laporte	$10^2 - 10^3$	Transiciones de transferencia de carga
	$10^3 - 10^6$	Transmisiones en especies orgánicas

Otro factor que nos informa de la permitividad de la transición y por tanto la intensidad de la banda de absorción, es la fuerza del oscilador de intensidad integrada o factor f (Ec. 9):

$$\text{Ec. 9.} \quad f = 4.315 \times 10^{-9} \int \epsilon d\bar{\nu}$$

Donde ϵ es el coeficiente de extinción molar y $\bar{\nu}$ es el número de onda (cm^{-1}), este factor surge del concepto de fuerza de un oscilador clásico y simple para una transición electrónica. El factor f puede aproximarse a la Ec. 10, para una señal con una sola banda simétrica en un espectro UV-Vis:

$$\text{Ec. 10.} \quad f \approx (4.6 \times 10^{-9}) \epsilon_{max} \Delta\nu_{1/2}$$

Donde ϵ_{max} es la absorptividad molar del máximo de la banda de absorción y $\Delta\nu_{1/2}$ es el ancho de la altura media de la señal. Para transiciones completamente permitidas será $f=1$, y sus valores variarán de 0.1-1, su relación con el coeficiente de extinción molar es de 10,000-100,000 L/molcm^{-1} [33].

Para que una transición electrónica sea permitida, se deben cumplir con las siguientes reglas de selección [33-36]:

1. Regla de Laporte: están prohibidas las transiciones entre orbitales moleculares con la misma paridad, están permitidas las transiciones de $g \rightarrow u$ y $u \rightarrow g$ (g *gerade*, simétrico al centro de inversión, i , y u *ungerade*, antisimétrico al centro de inversión),

2. No están permitidas las transiciones entre estados con diferente multiplicidad de espín, no se puede pasar de un estado singulete a un estado triplete y viceversa. Esta regla de selección es descrita mediante la integral de momento de transición (Ec. 11):

$$\text{Ec. 11.} \quad f \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{e1} \hat{M} \psi_{e1}^* dv \right|^2 = D$$

Para que transición sea permitida la integral debe ser diferente de cero, para esto se debe cumplir que $\psi_{e1} = \psi_{e1}^*$.

3. Las transiciones en moléculas sin centro de simetría dependen de las simetrías de los estados inicial y final, la simetría del estado final debe ser A_1 para que la transición sea permitida. [33].

Las bandas de absorción que se observarán en el espectro de UV-Vis de compuestos de coordinación, corresponden a las transiciones permitidas $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ y $\sigma \rightarrow \sigma^*$ correspondientes a la distribución electrónica del ligante. Además, se observarán las bandas de transiciones $d-d$ del ion metálico, prohibidas por la regla de Laporte [33]. Porque que los orbitales d son simétricos respecto a su centro inversión (*gerade*), pero debido a las vibraciones en un compuesto de coordinación, se destruye brevemente el centro de inversión y se permite la transición, además el acoplamiento espín-órbita permite que un electrón circule a través de los orbitales d que comparten un eje [33], pero al ser prohibidas se observan en el espectro de UV-Vis con baja intensidad [19] (Figura 16).

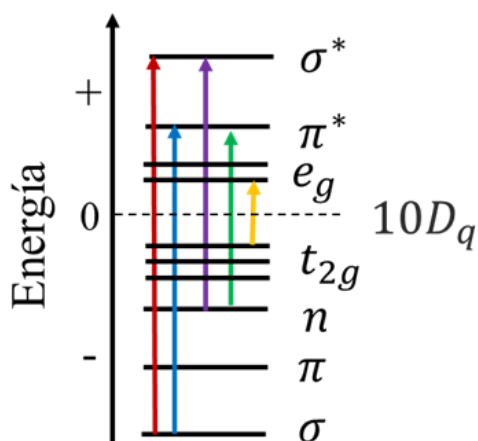


Figura 16. Transiciones electrónicas del estado basal a diferentes estados excitados en un compuesto de coordinación [37]

Las transiciones $d-d$ dan la coloración de los compuestos de coordinación, y dependen de la geometría del complejo, la naturaleza de los ligantes y estado de oxidación del ion metálico central; por tanto, los espectros electrónicos de los compuestos proporcionan información respecto a sus enlaces y estructura [19].

Para poder interpretar el espectro de UV-Vis de un compuesto de coordinación, se formularon diferentes teorías para describir el enlace en los compuestos de coordinación [33]. La primera teoría utilizada por Linus Pauling en 1930 fue la *teoría del enlace de valencia* (EV), donde los ligantes son bases de Lewis que donan pares de electrones al ion metálico, un ácido de Lewis, para formar un enlace covalente coordinado. Este modelo utiliza la hibridación de las funciones de onda de los electrones de valencia de los iones metálicos s , p y d . Este modelo describió de manera adecuada la geometría de los compuestos de coordinación, pero no explicaba

correctamente las propiedades magnéticas de los compuestos, por lo que fue sustituida por la *teoría del campo cristalino* (TCC) propuesta por Hans Bethe en 1929 [19]. Este modelo considera los ligantes como cargas puntuales negativas y al ion metálico como una carga puntual positiva y su interacción es puramente electrostática o iónica. Cuando los ligantes se aproximan al ion metálico generan el desdoblamiento de los orbitales d en diferentes niveles de energía, como resultado de la repulsión del campo negativo de los ligantes y los electrones de los orbitales d del ion metálico central [33]. A continuación, se muestra como dependiendo de la geometría se tendrán diferentes desdoblamientos de los orbitales d (Figura 17).

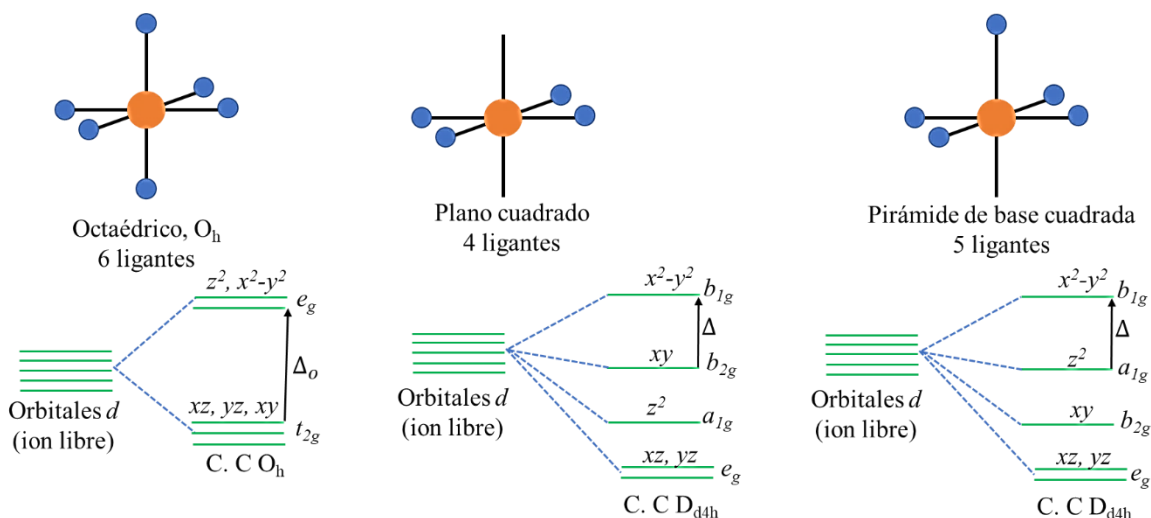


Figura 17. Desdoblamiento de los orbitales d en campos cristalinos de diferente geometría [19]

En una geometría octaédrica los orbitales que se encuentran sobre los ejes (d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$) están dispuestos de manera que los ligantes se acercan a éstos y, por lo tanto, la repulsión es más fuerte y estos orbitales serán de mayor energía, en comparación con los orbitales en los planos d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} . Por esta razón los orbitales d se dividen en dos grupos, los triplemente degenerados t_{2g} (d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}), y los doblemente degenerados e_g (d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$). La energía que separa a los orbitales t_{2g} y e_g se representa como Δ_o o $10Dq$ y esto será igual a ΔE [Ec. 8]. Si un compuesto es irradiado con una frecuencia de energía Δ_o se observará una sola transición del nivel t_{2g} al e_g [19]. El mismo principio se sigue para las otras geometrías, pero como se observa en la geometría de cuadrado plano se esperaría tener más de una sola transición electrónica, ya que en esta geometría se rompe la degeneración de los orbitales d en más niveles de energía [19]. Como se puede observar existe un mayor desdoblamiento de los orbitales d al pasar de geometrías con más alta simetría a las de menor simetría. Esto también se observa cuando la geometría octaédrica es distorsionada,

4. Naturaleza de los ligantes: basándose en datos de la variación de Δ de un gran número de complejos con diversos ligantes, fue posible hacer una lista por orden de crecimiento de la fuerza del campo cristalino y, por tanto, aumento de Δ . Esta lista se llama *serie espectroquímica*, que informa un crecimiento en la fuerza del campo ligante de izquierda a derecha:



Los ligantes que se encuentran en el extremo izquierdo se conocen como de *campo ligante débil o espín alto*, esto significa que un compuesto tendrá una configuración de electrones con el mayor número de electrones desapareados, y los ligantes del extremo derecho se conocen como de *campo ligante fuerte o espín bajo*, que es un arreglo de electrones contrario a los compuestos de espín alto (Figura 19) [36].

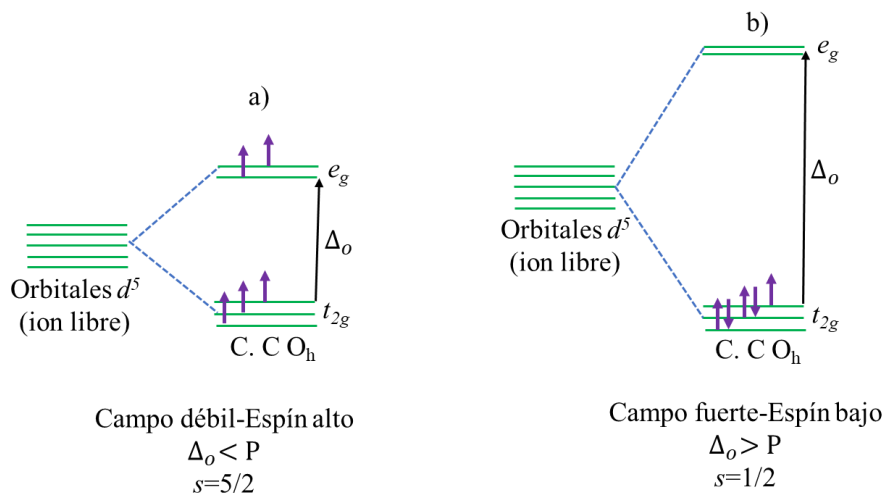


Figura 19. Configuraciones electrónicas de un d^5 en un campo cristalino octaédrico de a) campo débil y b) campo fuerte [19]

La diferencia de la fuerza de campo cristalino afectará el ordenamiento de los electrones. Por ejemplo, si se tiene un ion d^5 en un campo cristalino octaédrico que tiene un campo ligante fuerte, los electrones se quedarán en los orbitales t_{2g}^5 y tendrá un espín electrónico $s=1/2$. En este esquema, $\Delta_o > P$, donde P es la energía de apareamiento de los electrones (Figura 19-b). La separación de los orbitales d es grande con respecto a la energía de apareamiento. Si se tiene un campo débil los electrones pueden ocupar los orbitales de mayor energía $t_{2g}^3 e_g^2$ y tendrá un $s=5/2$, por lo que, el $\Delta_o < P$, como se muestra en la Figura 19-a [36].

La teoría de campo cristalino explicó de manera adecuada las transiciones prohibidas $d-d$, las diferencias de los espectros, y predecir las posibles transiciones electrónicas, pero no pudo explicar la serie espectroquímica [19, 36]. Por lo que, fue necesario aplicar la teoría de los orbitales moleculares donde se considerara interacciones covalentes. Esta teoría está respaldada por la espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (RPE) donde espectros de complejos muestran la interacción de los electrones desapareados del ion metálico con los núcleos magnéticos de los ligantes, siempre y cuando estos tengan un espín nuclear $I \neq 0$, esto informa la deslocalización de los electrones [19, 33]. En la teoría de orbitales moleculares se realiza la construcción de los orbitales moleculares a partir de las combinaciones lineales de los orbitales de los ligantes y los orbitales de valencia de ion metálico ns , np y $(n-1)d$ que tengan la simetría y energía adecuada para darse el traslape. Se tendrán enlaces tipo σ que no tendrá influencia en el desdoblamiento de los orbitales moleculares Δ . Los π estos son los responsables de las diferencias de Δ dependiendo del tipo del ligante, su influencia se resume en la Tabla 6, para el caso de un complejo octaédrico [19, 36].

Tabla. 6. Tipo de enlace en complejos metálicos y como afectan el desdoblamiento de los orbitales en una geometría octaédrica [1]

Tipo de enlace	Descripción	Ejemplos de ligantes	Efecto en Δ_o
$p_\pi - d_\pi$	Donación de electrones de orbitales p llenos del ligante a orbitales d vacíos del ion metálico, $\pi_{donadores}$	I, Br ⁻ , RO ⁻	Disminución
$d_\pi - d_\pi$	Donación de electrones de orbitales d llenos del ion metálico a orbitales d vacíos del ligante, $\pi_{aceptores}$	R ₃ P	Aumento
$p_\pi - \pi^*$	Donación de electrones de orbitales d llenos del ion metálico a orbitales π^* vacíos del ligante, $\pi_{aceptores}$	CO, CN ⁻	Aumento
$d_\pi - \sigma^*$	Donación de electrones de orbitales d llenos del ion metálico a orbitales σ^* vacíos del ligante, $\sigma_{aceptores}$	H ₂ , CH ₃ ⁻	Aumento
$\sigma - \sigma$	Enlace sigma, sin retrodonación	NH ₃	No se ve afectado

Para la interpretación de los espectros de UV-Vis Orgel y Tanabe desarrollaron diagramas para predecir el número de transiciones electrónicas permitidas, donde se representan las energías de los estados electrónicos en función de la fuerza de campo ligante [33].

III. I. III. Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía de IR al igual que la espectroscopía de UV-Vis es una espectroscopía electrónica de absorción [33]. El intervalo del espectro electromagnético que se utiliza esta en espectroscopia corresponde a región del IR que comprende las longitudes de onda 2.5 a 25 μm o 4000 a 400 cm^{-1} , ya que esta región tiene la energía necesaria para darse las transiciones vibracionales en las moléculas [33, 38]. La muestra es irradiada con un láser que abarca el intervalo de números de onda 4000 a 400 cm^{-1} y cuando la energía de la radiación coincide con la diferencia de energía entre los niveles de energía del estado vibracional basal y el estado vibracional excitado, se observará una banda en el espectro de infrarrojo, este será un gráfico del porcentaje de transmitancia %T (Ec. 12) en función del número de onda en cm^{-1} [34].

$$\text{Ec. 12.} \quad T\% = \frac{I (\text{intensidad de radiación transmitida})}{I_0 (\text{intensidad de incidente})}$$

Como se mencionó anteriormente esta espectroscopia nos dará información de las transiciones vibracionales que ocurren en una molécula. Para describir el movimiento vibracional de moléculas diatómicas se considera a la molécula conformada por dos masas A y B que están enlazadas por resorte, este resorte se puede estirar o encoger, cuando esto suceda habrá un desplazamiento de la masa A y B sacando al sistema de su posición de equilibrio, y para que el sistema vuelva a su posición inicial, habrá una fuerza restauradora de sentido opuesto a la fuerza inicial que será proporcional al desplazamiento de las masa Δr (Ec. 13) [33]:

$$\text{Ec. 13.} \quad f = -k\Delta r$$

El movimiento de estirar y regresar a su posición inicial el resorte, permite que las masas A y B oscilen, este movimiento es descrito por un oscilador armónico clásico (Ec. 14), que es un modelo ideal del enlace en una molécula diatómica, y nos informa que la energía potencial (V) es proporcional al producto de la constante de fuerza (k) y el desplazamiento de las masas de su posición de equilibrio (X) [33].

$$\text{Ec. 14.} \quad V = \frac{1}{2}kX^2$$

Una gráfica de la energía potencial del sistema en función de la distancia X , es una parábola simétrica respecto al equilibrio, r_e (distancia internuclear) como el mínimo (Figura 20-a):

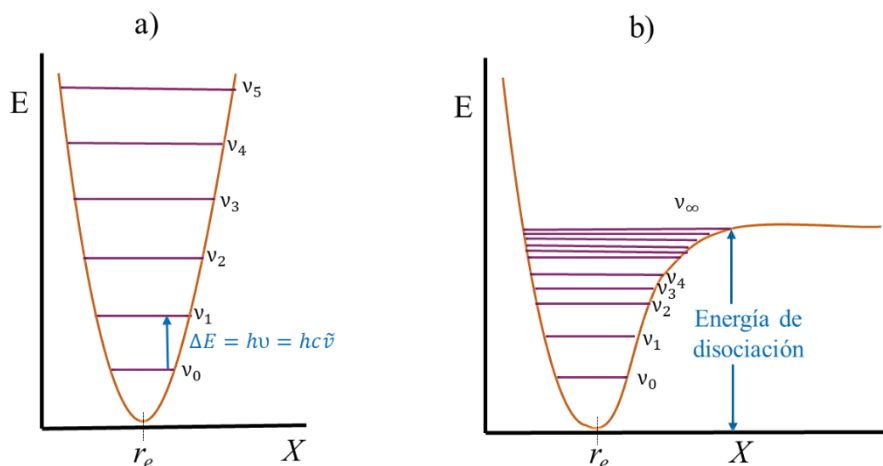


Figura 20. Energía potencial contra el desplazamiento de las masas de su posición de equilibrio, a) oscilador armónico, b) oscilador anarmónico. ($\tilde{\nu}$ es número de onda en cm^{-1}) [33]

En esta parábola, mediante un tratamiento mecanocuántico, se representarán los niveles de energía discretos y cuantizados (v), donde v tendrá valores enteros 0, 1, 2 y son los números cuánticos vibracionales permitidos para una molécula que es un oscilador armónico (Ec. 15) [33]:

$$\text{Ec. 15.} \quad E_v = hv \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Pero la curva de energía potencial de una molécula real no es una parábola, como se muestra en la Figura 20-b, donde los niveles de energía no están igualmente espaciados. Además, se permite la disociación del enlace ya que un enlace no puede alargarse infinitamente. Pero el oscilador armónico es una buena aproximación [33].

La diferencia de energía entre los niveles de energía del estado vibracional basal y el estado vibracional excitado, ΔE , es dada por la Ecuación 16:

$$\text{Ec. 16.} \quad \Delta E = \frac{h}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Donde se observa que el ΔE depende directamente de k que es la constante de fuerza que puede ser utilizado como una medida de la fuerza de enlace y la energía de disociación de un enlace [38, 35], e inversamente proporcional de μ que es la masa reducida, $\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$ [34], así que el cambio de k y μ provocará cambios en la frecuencia de absorción [35], y por tanto la aparición de las bandas de absorción observadas en el espectro de infrarrojo estarán en diferentes números de onda, la constante de fuerza serán afectada por:

1. *Hibridación del enlace*: como se observa en la Tabla 7, al aumentar la fuerza del enlace la constante de fuerza es mayor y el enlace vibra con frecuencias de mayor energía [38].
2. *Masa de los átomos*: los enlaces entre átomos de mayor masa vibran con frecuencias de menor energía y la constante de fuerza disminuye [38] (Tabla 7), así la frecuencia de vibración de estiramiento de los enlaces de los compuestos de coordinación (Metal-O, Metal-N) aparecen en la región de 600 cm^{-1} a 400 cm^{-1} debido al peso de los iones metálicos y a una menor covalencia [33, 38].

Tabla. 7. *Tabla de correlación de infarrojos*

Grupo funcional	Frecuencia (cm^{-1})	Constante de fuerza k (dyn cm^{-1})
C-C	$\nu, 1200$	1063.040
C=C	$\nu, 1650$	1803.943
C \equiv C	$\nu, 2150$	1830.735
C-H	$\nu, 3000$	3564.438
C-Br	$\nu, 600$	142.578
Ti-O	600	249
Cr-O	400	113

3. *Estado de oxidación*: al ser más positivo el estado de oxidación del ion metálico central en un compuesto de coordinación, la frecuencia de vibración de estiramiento es de mayor

energía y aumentará la constante de fuerza, por ejemplo, el compuesto $[\text{VF}_6]^{2-}$ con vanadio 4+ tiene una frecuencia de vibración en 584 cm^{-1} y k igual a $135.075 \text{ dyn cm}^{-1}$, mientras que $[\text{VF}_6]^-$ con vanadio 5+ tiene una frecuencia de vibración en 676 cm^{-1} y k igual a $182.595 \text{ dyn cm}^{-1}$ [35].

4. *Distancia del enlace*: al aumentar la distancia de un enlace la constante de fuerza disminuye [38].
5. *Efecto de resonancia*: en moléculas donde se da la conjugación de enlaces la frecuencia de vibración es de menor energía y disminuye la constante de fuerza, en comparación con un doble enlace sin conjugar; por ejemplo, la frecuencia vibración del carbonilo de la *N, N*-dimetilacetamida es de 1662 cm^{-1} que es de menor energía comparado con el carbonilo de acetona que tiene una banda de absorción en 1715 cm^{-1} (Figura 21-a) [33].
6. *Coordinación*: al formar complejos con ácidos de Lewis (iones metálicos), se observa una disminución en la frecuencia de la energía de vibración, por ejemplo, al coordinarse el oxígeno de la *N, N*-dimetilacetamida la energía de vibración del carbonilo disminuirá debido a la donación de densidad electrónica al ion metálico, debilitando el doble enlace del carbonilo (Figura 21-b) [33].

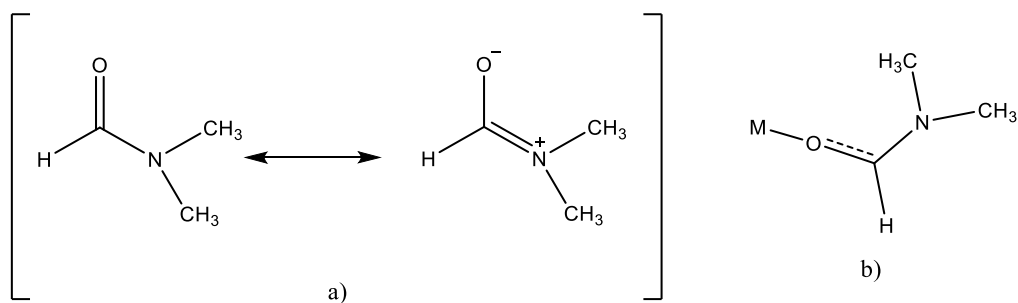


Figura 21. *N, N*-dimetilacetamida a) estructura de resonancia de la b) coordinación del átomo de oxígeno [33]

A partir de la Ecuación 15 se puede despejar la constante de fuerza, para calcularla a partir de los valores de $\bar{\nu}$ obtenidos del espectro de infrarrojo [38].

Para que se den las transiciones vibracionales la molécula debe tener un momento dipolar eléctrico, además, se deben cumplir la siguiente regla de selección [34]:

1. Solo pueden ocurrir transiciones para niveles vibracionales (ν) consecutivos $\Delta\nu=1$

Cada grupo funcional en una molécula tiene un conjunto de modos normales de vibración. Y los modos normales son el movimiento de átomos o grupo de átomos sincronizados e independientes que pueden ser excitado sin generar la excitación de cualquier otro modo normal [34]. Se determina la posición de los N átomos de una molécula a partir de sus tres coordenadas x , y y z , por lo tanto, si son N átomos habrá $3N$ coordenadas. Para especificar la orientación en el espacio lineal son necesarios dos ángulos para dar la altitud y longitud respecto al eje molecular (dos movimientos de rotación), pero si es no lineal se necesita otro ángulo, porque es necesario especificarla orientación de la molécula alrededor de la dirección definida por la altitud y la longitud (tres movimientos de rotación) [34], por lo que los modos de vibración para una molécula no lineal de N átomos es $3N-6$ y si la molécula es lineal, existen $3N-5$ modos de vibración [33].

Los modos vibracionales que son activos en el infrarrojo son los modos estiramiento (ν) y de flexión (δ) que se dividen en balanceo en el plano (γ), tijereteo en el plano (w), torsión fuera del plano (π), y estos pueden ser simétricos y antisimétricos. Se indicará como subíndice en cada una de las letras como s y as respectivamente (Figura 22) [35]. Cada uno de estos modos vibracionales tendrá una energía de vibración diferente, por lo que, un solo grupo tiene más de una banda que se observe en el espectro de infrarrojo, dando un patrón particular para cada molécula [38].

Por lo que la espectroscopia de infrarrojo nos permite distinguir entre compuestos, ya que dos moléculas diferentes con diferentes enlaces no tendrán el mismo patrón de espectro de infrarrojo [38]. También puede dar información estructural de una molécula, porque cada tipo de enlace se encuentra en ciertas posiciones de la región del infrarrojo como se muestra en la Tabla 7, si es un enlace simple doble, triple se observarán en diferentes números de onda, y cuando se observan en el espectro IR sugiere que la molécula posee ese tipo de enlace. Así que para obtener información de un espectro de infrarrojo se pueden consultar tablas de correlación de infrarrojos, que proporcionan información que se conoce donde absorben distintos grupos funcionales [38], esto permite la asignación de las bandas de absorción que se observan en el espectro.

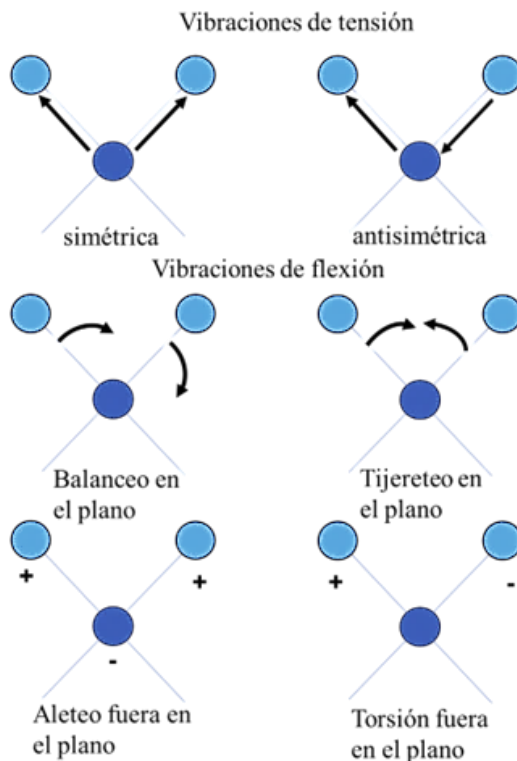


Figura 22. Tipos de vibraciones moleculares [38], (+) balanceo fuera del plano, (-) balanceo detrás del plano

III. I. IV. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

La resonancia paramagnética electrónica (RPE), es una técnica espectroscópica utilizada para caracterizar moléculas que tienen uno o más electrones desapareados, como los radicales y los compuestos de coordinación [33, 39]. Para realizar el experimento, la muestra que puede estar en estado sólido, líquido o gaseoso, es colocada en presencia de un campo magnético variable, y es irradiada con una frecuencia de microondas constante, que es perpendicular a la dirección del campo magnético variable [39]. Dependiendo del intervalo de frecuencias empleado, se denominan espectrómetros de banda-X (8-12 GHz, campo magnético 3300 G), banda-Q (34 GHz, campo magnético 12400 G), banda-W (95 GHz, campo magnético 35000 G). Una vez realizado el experimento, se recolectan los datos y se obtiene el espectro RPE, que es un diagrama donde se grafica la primera derivada de la curva absorción de la radiación de frecuencia de microondas (intensidad), frente al cambio del campo magnético en Gauss (G) o militesla (mT) (Figura 24 -b). [33, 39].

Las principales características de un espectro son: las posiciones de las curvas de absorción o frecuencias en función del campo magnético, el número, separación e intensidad relativa de las bandas, sus anchos y formas de línea. Todos estos parámetros están relacionados con la estructura magnética de los electrones desapareados de los compuestos, y sus interacciones con su orden magnético [39].

Como se menciona anteriormente esta espectroscopía se utiliza para caracterizar moléculas con electrones desapareados, por lo que, tienen un momento magnético de espín electrónico diferente de cero $\vec{\mu}_M \neq 0$. Este momento magnético interactúa con el campo magnético aplicado, generando el efecto Zeeman electrónico (Figura 23). Para un electrón desapareado ($s = \frac{1}{2}, m_s = \pm \frac{1}{2}$) surgen dos diferentes estados de diferente energía. $\beta, m_s = -\frac{1}{2}$ momento magnético del electrón que se alinea con la dirección del campo magnético de forma paralela a la dirección de las líneas del campo, y $\alpha, m_s = +\frac{1}{2}$ en la que el espín magnético se alinea con las líneas de campo magnético en dirección contraria a la dirección de las líneas del campo. Cada alineación posee una energía específica, siendo el estado β de menor energía, α de energía mayor (Figura 23) [34].

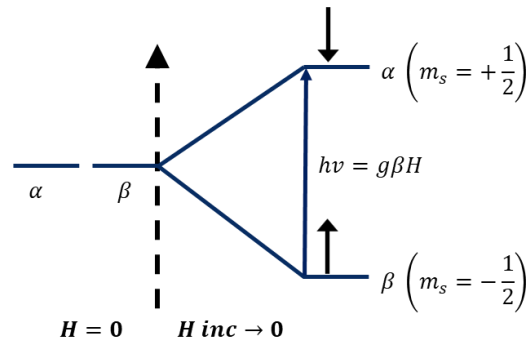


Figura 23. Zeeman electrónico, se rompe la degeneración del momento magnético de espín [33]

El Hamiltoniano que describe el Zeeman electrónico para la interacción del momento magnético de un electrón desapareado con el campo magnético aplicado está dado por la Ecuación 17 [33]:

$$\text{Ec. 17. } \hat{H} = g_e \beta \vec{H} \cdot \hat{S}$$

donde g_e para un electrón libre es 2.0023, β_e es el magnetón de Bohr electrónico que tiene un valor de $9.2174 \times 10^{-21} \text{ erg gauss}^{-1}$, \hat{S}_z es el operador de espín en la dirección z; y \vec{H} es la fuerza

del campo magnético aplicado. La energía necesaria para la transición es dada por la ecuación $\Delta E = g\beta H = h\nu$, que es la condición de resonancia electrónica. La diferencia de energía entre los estados de espín α y β corresponde a frecuencias en la región de microondas, y para que una transición esté permitida debe cumplir la siguiente regla de selección:

- El cambio del momento magnético de espín nuclear es igual a cero $\Delta m_l = 0$ y el cambio del momento magnético de espín electrónico es igual a más menos uno $\Delta m_s = \pm 1$ [33].

Cuando el espín electrónico está en presencia de un espín nuclear, este experimentará un campo magnético adicional por el momento magnético del espín nuclear. Esta interacción afecta la condición de resonancia. La interacción del espín electrónico con su espín nuclear ($I_N \neq 0$) se denomina interacción hiperfina [39]. Esta interacción provoca que se observe un desdoblamiento de las señales en el espectro de RPE, el número de señales esperadas puede predecirse utilizando las siguientes ecuaciones [33]:

1. 2^n : si el espín electrónico interacciona con n núcleos no equivalentes
2. $2nI + 1$: si el espín electrónico está deslocalizado en n núcleos equivalentes con espín nuclear $I \neq 0$ (Figura 24-a)
3. $(2nI_i + 1)(2mI_j + 1)$: si el espín electrónico está deslocalizado en un conjunto de n núcleos equivalentes con espín nuclear $I_i \neq 0$ y un conjunto de m núcleos equivalentes con espín nuclear $I_j \neq 0$.

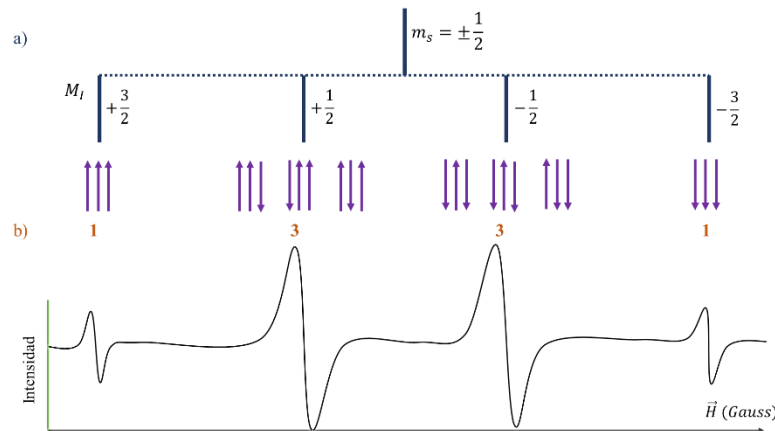


Figura 24. Espectro de RPE hipotético de un electrón desapareado deslocalizado en tres protones equivalentes: a) acoplamiento hiperfino y sus multiplicidades, b) primera derivada de la curva de absorción [33]

La intensidad de las señales dependerá de los posibles arreglos de los espines nucleares para obtener el momento de espín nuclear total M_I , si existen más posibilidades de obtener un valor de M_I , éste será más probable; por tanto, su intensidad será mayor en comparación con el resto de las señales como se muestra en la (Figura 24-b) [33].

Para describir la interacción de un espín electrónico con un espín nuclear es necesario agregar dos términos al Hamiltoniano del Zeeman electrónico (Ec. 17), siendo el segundo término el Zeeman del espín nuclear, y el tercer termino es el acoplamiento hiperfino espín electrónico-espín nuclear (Ec. 18) [39].

$$\text{Ec. 18.} \quad \hat{H} = g_e \beta_e \vec{H} \cdot \hat{S} - g_N \beta_N \vec{H} \cdot \hat{I} + a \hat{S} \cdot \hat{I}$$

El tercer término nos da la contribución de energía hiperfina de contacto o también llamada interacción de contacto de Fermi, donde a es la constante de acoplamiento hiperfino, que describe la distribución del electrón en el núcleo. Da una medida de la cantidad de densidad electrónica en el núcleo. En un sistema isotrópico la distribución es esférica [39], a reporta en unidades de energía de cm^{-1} [33].

Pero cuando no se tiene un sistema isotrópico, es necesario tratar la interacción hiperfina anisotrópica o interacción hiperfina dipolar. Esta interacción es importante en sólidos como cristales, polvos, vidrios. Esta interacción es descrita por el siguiente Hamiltoniano dipolar (Ec. 19) [39]:

$$\text{Ec. 19.} \quad \hat{H}_{dip} = -g_e \beta_e g_N \beta_N \left[\frac{\hat{S} \cdot \hat{I}}{r^3} - \frac{3(\hat{S} \cdot \mathbf{r})(\hat{I} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right]$$

Donde \hat{S} e \hat{I} tiene componentes en x, y, z , y \mathbf{r} es un vector con componentes x, y, z , que da la posición del electrón, respecto al núcleo. Como el electrón está distribuido en todo el espacio, la interacción hiperfina dipolar es un promedio de toda la distribución del electrón alrededor del núcleo, que no está igualmente distribuido en sistemas anisotrópicos [39]. Y el Hamiltoniano dipolar toma la siguiente forma:

$$\text{Ec. 20.} \quad \hat{H} = g_e \beta_e \vec{H} \cdot \hat{S} - g_N \beta_N \vec{H} \cdot \hat{I} + h \hat{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{I}$$

Donde \mathbf{A} incluye la parte isotrópica y anisotrópica de la interacción hiperfina:

$$\text{Ec. 21.} \quad A = T + a$$

Donde T es el tensor de interacción dipolar, donde un tensor es una matriz con componentes en x, y, z que describe un espacio tensorial [33].

Otra complicación que surge en sistemas anisotrópicos es la interacción dipolar de espines electrónicos. Esta interacción está presente en compuestos que tienen dos o más electrones desapareados: como en algunos complejos de iones de metales de transición [39]. El Hamiltoniano para describir esta interacción es similar a la descrita para la interacción dipolar entre el espín electrónico con el espín nuclear [33].

$$\text{Ec. 22.} \quad \hat{H}_{dip} = -g_e\beta_e \cdot (\hat{S}_1 + \hat{S}_2) + g^2\beta^2 \left[\frac{\hat{S} \cdot \hat{I}}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \mathbf{r})(\hat{S}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right]$$

\mathbf{r} es un vector de posición del electrón 1 y 2, ya que son indistinguibles con componentes x, y, z , [33].

Los dos electrones pueden estar ordenados: en el estado singulete con $S = 0$ o estado triplete con $S = 1$. Cuando dos orbitales moleculares están más cerca en energía que la diferencia entre las energías de intercambio y repulsión, surge un estado de triplete estable. Y se tendrán los casos ilustrados en la Figura 25 conocido como estado triplete anómalo [39].

En la Figura 25 inciso (A) se muestra el caso donde solo existen en la molécula interacciones de intercambio y electrostáticas, lo que provoca que las tres configuraciones $m_s = \pm 1, 0$ estén degeneradas en ausencia de un campo magnético. Y cuando interacciona con el campo magnético se rompe la degeneración del momento magnético del espín electrónico, y solo se observará una transición como para el caso para $s = 1/2$, puesto que, por regla de selección de la RPE están permitidas las transiciones $-1 \rightarrow 0$ y de $0 \rightarrow 1$. En la Figura 25-B debido a la interacción dioplo-dipolo entre los dos electrones desapareados se remueve la degeneración de los estados magnéticos en ausencia de un campo magnético, provocando el *desdoblamiento de campo cero D*, generando tres señales. La transición de campo cero entre los estados $0 \rightarrow \pm 1$, la transición no permitida $\Delta m_s = \pm 2$, y las transiciones permitidas $\Delta m_s = \pm 1$. Pero cuando el desdoblamiento de campo cero es muy grande, las transiciones permitidas estarán fuera de la región de microondas, por lo que no se observará espectro de RPE [33].

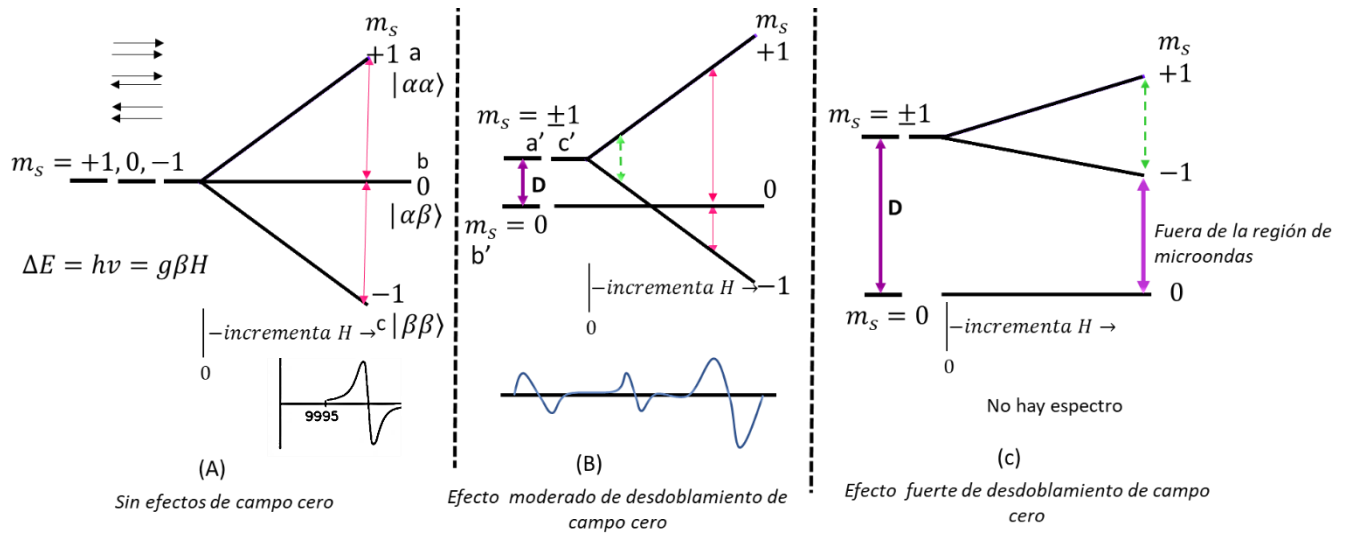


Figura 25. Los efectos de la división de campo cero en las transiciones RPE esperadas. (A) Sin efectos de campo cero. (B) Divisiones moderadas de campo cero. Las flechas discontinuas muestran el resultado de frecuencia fija y las flechas sólidas muestran el resultado de campo fijo. (C) Grandes efectos de campo cero. [33]

El Hamiltoniano para describir el desdoblamiento de campo cero es el siguiente, (Ec. 23):

$$\text{Ec. 23.} \quad \hat{H}_D = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S} \cdot \hat{S} \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$$

Donde D y E son constantes independientes. D da información de la distribución del espín electrónico promedio entre los electrones en el eje z en una simetría axial; y E es una medida de la desviación de la distribución de los electrones en el plano xy en una simetría rómbica [33, 39]

La interacción de espín-espín en moléculas con un desdoblamiento de campo cero provoca tiempos de relajación cortos, por lo que las líneas en los espectros suelen ser anchas [39].

La anisotropía del sistema también se observa en el valor de g . Cuando se tiene un valor mayor o menor al esperado para un electrón libre $g_e = 2.0023$, el acoplamiento del momento angular de espín y el momento angular orbital, conocido como acoplamiento espín-órbita, se observa [33]. Los valores de g dependen de la estructura magnética y la estructura electrónica de la molécula; dando información de la simetría local del ion de transición. En un sistema isotrópico, como en compuestos con geometrías cúbicas, octaédricas y tetraédricas, se espera un espectro con una sola señal y un solo valor de g (Figura 26-a). Para un sistema axial que se espera para compuestos octaédricos con distorsiones tetraédricas [39], se puede observar dos valores de g , g_{\parallel}

que indica que será paralelo respecto a la dirección del campo magnético, y una g_{\perp} perpendicular respecto a la dirección del campo magnético (Figura 26-b). Para un sistema rómbico con una geometría muy distorsionada se tendrán tres valores de g , cada uno correspondiente a cada orientación x, y, z (Figura 26-d) [33, 39].

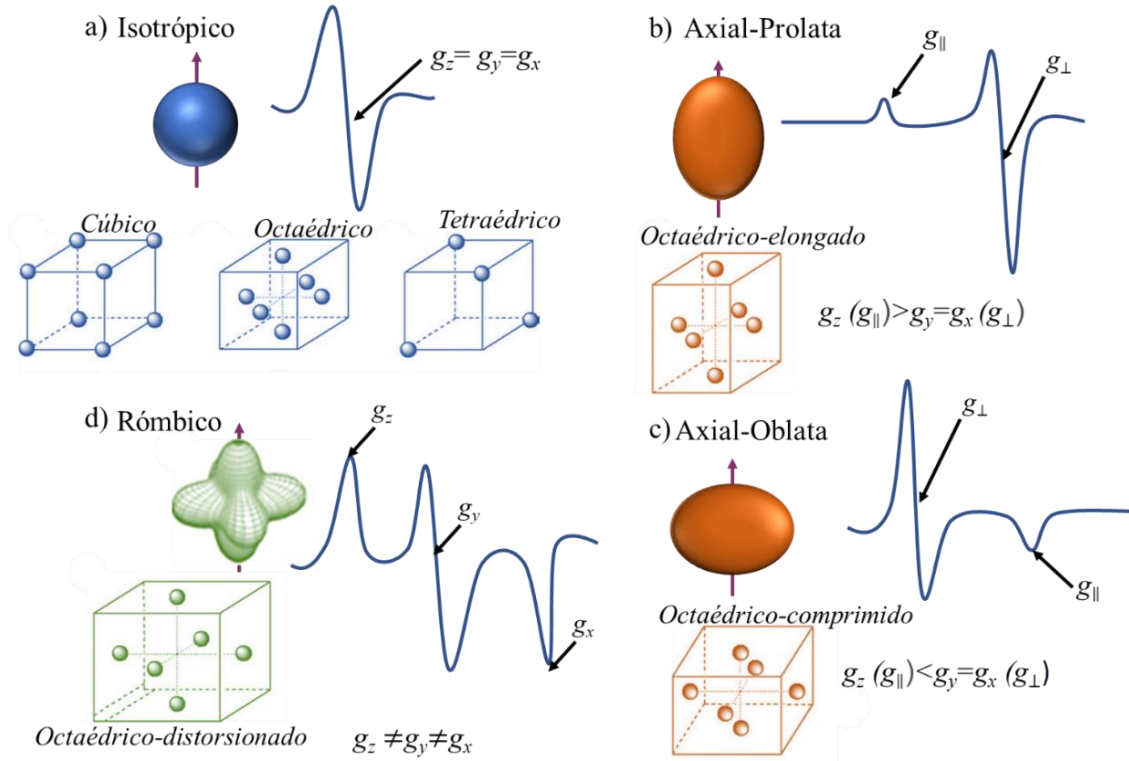


Figura 26. Valores de g para patrones ideales de espectros de RPE en diferentes estructuras magnéticas y electrónicas [39]

Cuando se tiene un cristal, este puede ser montado en el equipo de RPE y orientarlo paralelo al campo magnético en el eje z y se tendrá un valor de g , pero al posicionar el cristal en distintos ángulos respecto a los ejes del laboratorio, podemos obtener los valores de g en x e y . Pero en un espectro de polvo se tendrá un promedio de todas las señales, lo que resulta en señales anchas [39]

El Hamiltoniano que considera la anisotropía de g es el siguiente:

$$\text{Ec. 24.} \quad \hat{H} = \beta_e \hat{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{H} - g_N \beta_N \vec{H} \cdot \hat{I} + h \hat{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{I}$$

\mathbf{g} es un tensor con componentes en x, y, z .

III. I. V. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear se ocupa del estudio de moléculas con núcleos con espín nuclear diferente de cero $I \neq 0$. Las orientaciones permitidas del momento magnético nuclear en un campo magnético están indicadas por el número cuántico de momento angular de espín nuclear m_I , que toma valores de $I, (I - 1), \dots, (-I + 1), -I$. Para $I = \frac{1}{2}$ en presencia de un campo magnético externo, el espín nuclear rompe la degeneración energética por el efecto Zeeman nuclear, en $m_I = \pm \frac{1}{2}$, donde $m_I = +\frac{1}{2} = \alpha$ está orientado de forma antiparalela a las líneas del campo magnético aplicado y corresponde al estado de menor energía y $m_I = -\frac{1}{2} = \beta$ que está orientado de forma contraria, y corresponde al estado de mayor energía del Zeeman nuclear (Figura 27) [33].

El hamiltoniano correspondiente que describe el Zeeman nuclear es:

$$\text{Ec. 25.} \quad \hat{H} = -g_N \beta_N \vec{H}_0 \cdot \hat{I}_z$$

Donde g_N es el factor g nuclear, β_N magnetón nuclear, \vec{H}_0 es el campo magnético aplicado permanente, \hat{I}_z operador de espín nuclear en la dirección z .

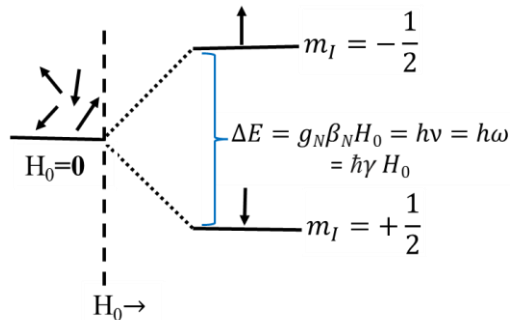


Figura 27. Zeeman nuclear

Como se observa en la Figura 27, la diferencia de energía (ΔE), entre los dos estados α y β , es directamente proporcional al producto de la constante de Planck (h) por la frecuencia (ν), y esto es igual al producto de la constante de Planck (h) por la frecuencia de Larmor (ω). La frecuencia de Larmor es la frecuencia en la que un núcleo precesa, y es directamente proporcional al campo magnético aplicado y a la constante giromagnética γ (Ec. 26) [34, 38].

$$\text{Ec. 26.} \quad \omega = \frac{\gamma H_0}{2\pi} = \frac{qH_0}{4m\pi}$$

La constante giromagnética es igual a la carga del núcleo q entre dos veces la masa del núcleo, por lo que es diferente para cada núcleo como se observa en la Tabla 8 [34].

Tabla. 8. Constantes giromagnéticas de distintos núcleos

Núcleo	γ (MHz T ⁻¹)	I_N
¹ H	42.57	½
² H	6.53	1
¹³ C	10.70	½

La radiación empleada en RMN es la de radiofrecuencia 10^6 Hz, que tiene la energía necesaria para que se dé el cambio de espín nuclear [33]. para que se dé el cambió de espín se debe cumplir la regla de selección que dice que el cambio del momento magnético de espín nuclear total debe ser igual ± 1 , $\Delta M_I = \pm 1$.

Para un núcleo aislado con espín nuclear $I = 1/2$, se esperará observar una sola señal en el espectro RMN debido al cambio de espín, pero en una molécula el número de líneas esperadas y su posición en diferentes energías de resonancia (desplazamiento químico δ), dependen del tipo de átomos vecinos al núcleo resonante, ya que estos provocarán cambios en el ambiente electrónico y magnético [34].

El desplazamiento químico δ , surge de la interacción de m_I con el campo magnético local H_{loc} , que puede ser diferente al campo magnético permanente aplicado H_0 (Ec. 27) [34].

$$\text{Ec. 27.} \quad H_{loc} = (1 - \sigma)H_0$$

Donde σ se denomina constante de apantallamiento del núcleo, es una cantidad adimensional que representa el apantallamiento por parte de los electrones. Existen dos efectos que contribuyen a la constante de apantallamiento:

La contribución local: esta contribución a la constante de apantallamiento es la suma de una contribución diamagnética y una contribución paramagnética [34], esta contribución es descrita por la ecuación de Ramsey (Ec. 28) [33].

$$\text{Ec. 28. } \sigma_{loc} = \frac{e^2}{2mc^2} \left\langle 0 \left| \frac{x^2+y^2}{r^3} \right| 0 \right\rangle - \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \sum_n \frac{\langle 0 | \hat{L}_z | n \rangle \langle n | \frac{2\hat{L}_z}{r^3} | 0 \rangle}{E_n - E_0} + \frac{\langle 0 | \frac{2\hat{L}_z}{r^3} | n \rangle \langle n | \hat{L}_z | 0 \rangle}{E_n - E_0}$$

Donde el primer término es la contribución diamagnética. El campo magnético aplicado provoca la circulación isotrópica de los electrones apareados, generando un campo magnético apuesto al campo magnético aplicado, por lo que la intensidad de campo local será menor que el aplicado, se dice que el núcleo está apantallado, y disminuirá la diferencia de energía en el Zeeman nuclear [33, 34]. La contribución diamagnética es proporcional a la densidad de electrones cerca del núcleo, por lo que si un átomo electronegativo es cercano a este núcleo disminuirá el apantallamiento [38].

El segundo término es la contribución paramagnética, este término surge por el movimiento anisotrópico de los electrones por efecto del campo magnético aplicado, es generado por el operador del momento angular orbital (\hat{L}_z) que provoca estados mezclados con el estado basal $\langle 0 |$ y el estado excitado, $\langle n |$, esto genera un campo magnético con sentido opuesto al campo magnético aplicado, por lo que la intensidad de campo local será mayor que el aplicado, se dice que el núcleo está desapantallado y aumentará la diferencia de energía en el Zeeman nuclear [33, 34].

En un espectro de RMN se grafica el desplazamiento químico δ en ppm y la intensidad de las señales, para obtener el desplazamiento químico en ppm se utiliza la Ecuación 29, donde ν es la frecuencia de resonancia del núcleo considerado y ν^0 es la frecuencia de referencia que suele ser tetrametilsilano (TMS) ambas en unidades Hz, la ventaja de esta escala es que es independiente del campo aplicado [34].

$$\text{Ec. 29.} \quad \delta = \frac{\nu - \nu^0}{\nu^0} \times 10^6$$

Un espectro NMR de ^1H el rango del desplazamiento químico va desde 0 a 15 ppm y para ^{13}C va desde 0 a 200 ppm, siendo 0 ppm la frecuencia de resonancia del compuesto de referencia (TMS) [38], pero en un espectro de ^1H de un compuesto de coordinación el rango del desplazamiento químico será de -100 a 100 ppm. Este cambio de las energías de resonancia de los protones en un compuesto de coordinación se debe a que los centros metálicos en un compuesto de coordinación retiran la densidad electrónica de los protones al tener carga positiva, y así desapantallarlos [33]. Además, los centros metálicos en un complejo pueden tener uno más electrones desapareados, estos tienen momento magnético de espín electrónico grande y su intensidad es dada por la Ecuación 30, donde g_e es el factor g de electron libre, S es el número cuántico de espín electrónico total, y μ_B es el magnetón de Bohr [33].

$$\text{Ec. 30.} \quad \mu = g_e [S(S + 1)]^{\frac{1}{2}} \mu_B$$

Este momento magnético del electrón de la molécula paramagnética interacciona con el núcleo magnético mediante dos mecanismos:

Acoplamiento de contacto de Fermi: en presencia del campo magnético el momento magnético del espín electrónico del centro paramagnético se orientará en dirección a las líneas de campo, este generará un campo magnético que puede acoplarse al campo magnético aplicado, provocando que la diferencia energía en el Zeeman nuclear aumente, el siguiente Hamiltoniano describe el acoplamiento de contacto (Ec. 31) [40]:

$$\text{Ec. 31.} \quad \hat{H} = A_c \hat{I} \cdot \hat{S}$$

Donde A_c es la constante de acoplamiento hiperfina, \hat{I} y \hat{S} son los operadores de espín nuclear y electrónico respectivamente [33].

1. Acoplamiento dipolar a través del espacio: este acoplamiento va a depender de la distancia de los momentos magnéticos de los electrones desapareados localizados en el centro metálico y el momento magnético nuclear, su intensidad de acoplamiento será inversamente proporcional a la distancia r (Ec. 32) [33]:

$$\text{Ec. 32.} \quad \hat{H}_{dip} = -g_e \beta g_n \beta_N \left[\frac{\hat{I} \cdot \hat{S}}{r^3} - \frac{3(\hat{S} \cdot r)(\hat{I} \cdot r)}{r^5} \right]$$

El número de líneas observadas en un espectro de RMN de ^1H dependerá del número de protones que tengan un ambiente electrónico y magnético diferente. El desdoblamiento de las líneas de resonancia en líneas individuales se conoce como estructura fina del espectro. La estructura fina se denomina constante de acoplamiento espín-espín J , generalmente se expresa en Hz, y es independiente de la intensidad del campo [33, 34]. Es posible determinar un patrón de la estructura fina, ya que, para un espectro de RMN de ^1H se tiene, una distribución de intensidades dadas por el triángulo de Pascal [33]. Dependiendo del número señales en la que se desdobra la señal se nombrarán doblete (2 señales), triplete (3 señales), cuadruplete (4 señales), y superiores a 4 señales se nombrarán multiplete [38].

El ancho línea de las señales de RMN dependen del tiempo de vida del estado excitado, y este dependerá de la eficiencia de los tiempos de relajación T_1 y T_2 (Figura 28) [33].

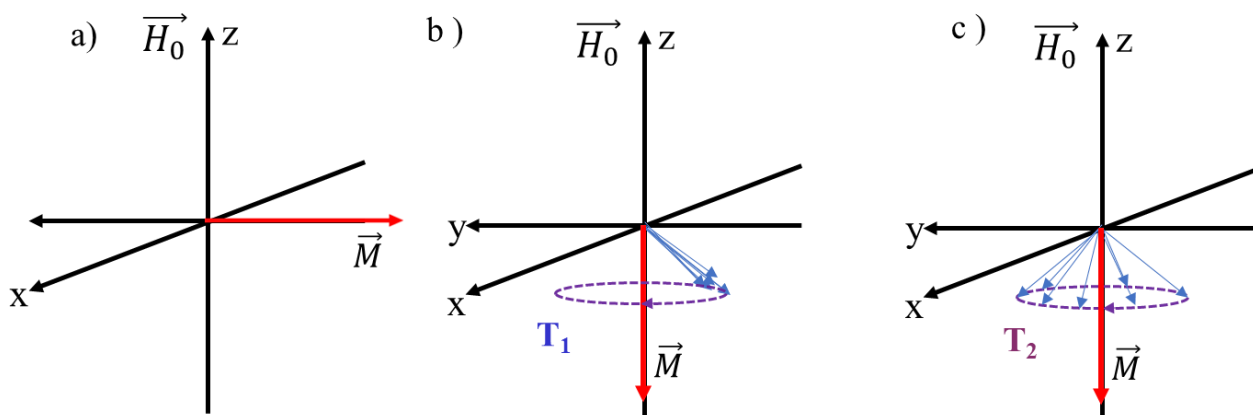


Figura 28. a) vector de magnetización \vec{M} después del pulso de radiofrecuencia (RF) a 90° , b) tiempo de relajación longitudinal T_1 , c) tiempo de relajación transversal T_2

Los tiempos de relajación provocan el retorno al equilibrio término, que tiene una distribución de Boltzmann, después de darse el cambio de espín nuclear. T_1 es el tiempo de relajación longitudinal o tiempo de relajación espín-red, y T_2 es el tiempo de relajación transversal o tiempo de relajación espín-espín [33]. El tiempo de relajación longitudinal T_1 es provocado por las fluctuaciones en los campos magnéticos locales por el movimiento de las moléculas vecinas, la variación de los campos magnéticos locales estimula el cambio de espín, este mecanismo de

relajación provoca que el vector de magnetización pase de estar en plano xy al eje z nuevamente [34]. Después del pulso de radiofrecuencia los espines están agrupados y no están en equilibrio térmico, por lo que al restablecer el sistema al equilibrio los espines comenzaran a tener una distribución aleatoria, T_2 es provocado por el proceso de intercambio donde un núcleo en un estado excitado transfiere energía a un núcleo en el estado de menos energía, en líquidos $T_2 \approx T_1$ [34].

Por el principio de incertidumbre se tiene la siguiente ecuación (Ec. 33):

$$\text{Ec. 33.} \quad \Delta E \Delta t \approx \hbar$$

Donde ΔE es $h\Delta\nu$ y Δt es T_2 (tiempo de relajación espín-espín), por lo que la Ecuación 32 pasa a la Ecuación 34:

$$\text{Ec. 34.} \quad \Delta\nu = \frac{1}{2\pi T_2}$$

La Ec. 33 nos informa que la anchura a media altura de la señal de RMN es inversamente proporcional al tiempo de relajación T_2 , cuando mayor es T_2 el rango de frecuencias será menor y la señal más fina [33, 34].

Los núcleos en moléculas diamagnéticas tienen tipos de relajación con el orden de magnitud de segundos, mientras que en los radicales tienen un orden de magnitud de 10^{-5} a 10^{-6} s y para complejos se tienen tiempos de relajación muy cortos con orden de magnitud de 10^{-7} a 10^{-13} s. Por lo que en los espectros de RMN de compuestos paramagnéticos se observan señales muy anchas, y esto hace que los espectros sean complejos y que las señales no sean posibles de asignar [33].

Los tiempos de relajación tan cortos de los compuestos de coordinación proviene de los electrones desapareados que contribuyen en la relajación del espín nuclear generando fluctuaciones del campo magnético mediante tres mecanismos:

1. Intercambio del espín electrónico, en el tiempo el espín electrónico cambia su orientación de manera aleatoria, esto genera una fluctuación de campo magnético del local promoviendo la relajación del núcleo [33, 40].

2. Mecanismo es la rotación del eje molecular, este surge debido a la rotación del momento magnético del electrón alrededor del núcleo resonante [33], este movimiento aleatorio alrededor del núcleo nuevamente genera un campo magnético local fluctuante causando la relajación nuclear a través de un acoplamiento dipolar [40], este acoplamiento también es descrito por el Hamiltoniano dipolar en la Ec. 32 [1].
3. Relajación de espín de Curie, este surge por un momento magnético electrónico inducido que se genera cuando el espín electrónico interactúa con el campo magnético permanente, dando el Zeeman electrónico (EPR), este genera un cambio poblacional de los estados de espín del electrón y el estado de menor energía (β), permanecerá más poblado en el tiempo, este campo magnético provoca campos magnéticos fluctuantes detectados por los núcleos a través del espacio [40].

III. I. VI. Espectrometría de masas (EM)

La espectrometría de masas es una técnica analítica de iones, que permite determinar el peso molecular de compuestos químicos y también suministra información del perfil isotópico de los elementos presentes en una molécula [37, 31]. El experimento de EM consta de cuatro etapas: ionización del compuesto, analizar los fragmentos ionizados, su detección y su registro, estos pasos se muestran en la Figura 29 y se describirán a continuación.

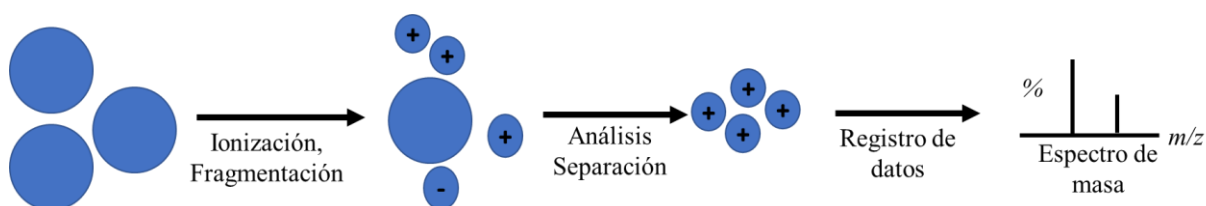


Figura 29. Etapas generales de un espectrómetro de masas [37]

Para transformar el compuesto en iones existen diversas técnicas como la ionización por impacto electrónico, la ionización química, la fotoionización, la ionización por bombardeo con átomos rápidos (F.A.B) que es la técnica empleada en este trabajo, ya que, está indicada para compuestos de alto peso molecular [37]. En esta última técnica la muestra en fase gaseosa es impactada por un haz de átomos pesados como Xe [37], generando la fragmentación de la muestra en iones positivos y negativos, Los iones más comúnmente observados en un espectro de masas $(M+H)^+$ en espectros de iones positivos y $(M-H)^-$ en el caso de iones negativos [41]. En compuestos

como sales, ácidos o bases fuertes, se disocian en especies de iones con una unidad de carga neta ($MX \rightarrow M^+, X^-$) [41]. Posteriormente, los fragmentos son separados en función de su relación masa/carga (m/z) por un analizador que está formado por campos magnéticos y eléctricos [37]. Los iones tendrán diferentes desviaciones y trayectorias antes de llegar al detector.

Un ion pesado al interactuar con el campo magnético se desviará poco en comparación con un ion ligero, y solo los iones con relación m/z adecuados llegaran al detector. Cada fragmento con distinta relación m/z aparecerá en una región de diferente peso en el espectro de masas [37]. Con la información recabada en el detector, el equipo proporcionará un espectro de masas [37], también llamado patrón de fragmentación, en el que se grafica la respuesta del detector en porcentaje de la abundancia del ion frente a la relación m/z . En el espectro es importante identificar dos picos, el *pico base* que es pico más intenso y los demás picos se expresan como porcentajes de la intensidad de este pico, y el *pico del ion molecular* que es el pico con mayor valor m/z e informa del peso molecular de la muestra [31]. El patrón de fragmentación es único, así que por comparación de espectros de masas ya reportados se puede identificar el compuesto, y con el análisis isotópico de cada pico es posible asignar al grupo funcional o fragmento al que corresponde [37]. La anchura de cada pico es proporcional a la abundancia de cada isotopo [31]. El isotopo más abundante presentará un pico con una intensidad en porcentaje mayor, como se observa en la Figura 31. De esta manera es posible identificar los isotopos de los iones de los metales de transición que tienen diferentes isótopos en compuestos de coordinación en su espectro de masas.

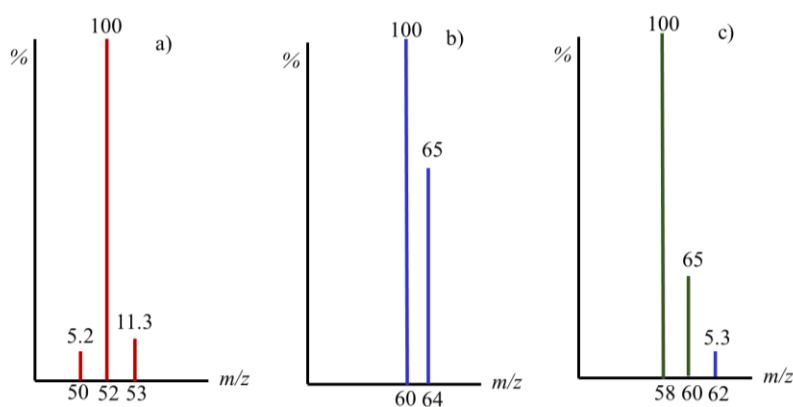
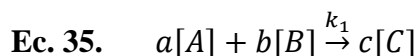


Figura 30. Espectros de masas simulados en el programa ChemDraw que muestra los isótopos de: a) cromo, b) cobre y c) níquel

III. I. VIII. Cinética química

La cinética química es el estudio de las velocidades de las reacciones químicas y los factores que las afectan [44]. Las reacciones se representan de manera general a la Ecuación 35, y la velocidad de la reacción corresponde a la Ecuación 36:



$$\text{Ec. 36.} \quad r = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = +\frac{dC}{dt} = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

Donde r es la velocidad de reacción. Este término informa que tan rápido los reactivos cambian con el tiempo, y este cambió en un tiempo $\rightarrow 0$, se representa como una diferencial negativa para los reactivos que van desapareciendo. Y son positivos para los productos porque estos se van generando [42]. k es la constante de velocidad y tiene unidades s^{-1} , $s^{-1}M^{-1}$, sus unidades dependerán del orden global de reacción, que es la suma de los órdenes parciales de reacción $\alpha+\beta$ [42]. El orden parcial de reacción α o β , indica la dependencia de la velocidad respecto a la concentración de uno de reactivos, y son la potencia a la que es elevada la concentración de los reactivos [A] o [B] [34]. Las reacciones pueden ser [43]:

- *Primer orden*, $r = k[A]^1$: es de primer orden, si la velocidad es directamente proporcional a la concentración de los reactivos elevados a la primera potencia, tiene unidades s^{-1}
- *Segundo orden*, $r = k[A]^2$; $r = k[A]^1[B]^1$: si la velocidad aumenta en un factor de cuatro si se aumenta el doble de la concentración, 2^2 , sus unidades son $M^{-1} s^{-1}$
- *Orden cero*: si la velocidad no se ve afectada por la variación de la concentración de los reactivos y tiene unidades de M/s^{-1}

Los órdenes de reacción pueden tener valores fraccionarios.

Para determinar la constante de velocidad y los órdenes parciales, se realiza una serie de experimentos donde se varía la concentración de los reactivos y se determina la velocidad de reacción para cada de las concentraciones a una temperatura de determinada, las velocidades de reacción se clasifican en [43]:

- *Velocidad promedio*: es la relación del intervalo de tiempo t_1 a t_2 cuando la concentración disminuye c_1 y c_2 (Ec.37)

$$\text{Ec. 37.} \quad \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \textit{gradiente del cambio de concentración}$$

- *Velocidad instantánea*: esta velocidad se determina cuando el cambio de la concentración y el tiempo tiende a cero ($c_2 - c_1 \rightarrow 0$, y $t_2 - t_1 \rightarrow 0$), y describe una derivada, Ec. 38:

$$\text{Ec. 38.} \quad \frac{dc}{dt} = \textit{recta tangente}$$

- *Velocidad inicial*, v_0 : se puede determinar de igual manera que la velocidad promedio. Es la velocidad instantánea, pero esta se determina los primeros segundos de reacción (2-15 s). En los primeros segundos de reacción se tiene un cambio de la concentración aproximadamente lineal [42].

Las velocidades iniciales a menudo se utilizan para analizar el comportamiento cinético de reacciones complejas donde el mecanismo de reacción tiene más de dos etapas [34] y la velocidad es afectada por las reacciones secundarias y sus intermediarios (I), como se muestra en la Ecuación 39 [43]:



Además, para evitar un tratamiento matemático complicado en las reacciones complejas, se utiliza la aproximación del estado estacionario. Esta aproximación consiste en considerar que, después del inicio de reacción, conocido como periodo de inducción inicial, la concentración de los intermediarios aumenta desde cero, pero se consume rápidamente para dar la formación de los productos. Esto hace que la concentración de I permanezca en muy bajas concentraciones constantes durante todo el tiempo de reacción. Así se aproxima a que su cambio de concentración respecto al tiempo es cero, y se puede considerar que no interviene en la velocidad de la reacción, haciendo que la Ecuación 40, pase a la siguiente expresión [42]:



Que al tener menos términos es más fácil de evaluar. Y al solo depender de la concentración de A puede ser tratada como una reacción de primer orden.

También se puede aproximar una reacción de primer orden (pseudo primer orden), colocando uno de los reactivos en una concentración muy superior a la del otro, de esta forma puede considerarse que la concentración se mantendrá constante en el tiempo de reacción, y su cambio de concentración en el tiempo se aproxima a cero.

III. II. Resultados y su discusión

En la Figura 31, se presentan fotografías bajo el microscopio de los productos obtenidos de las reacciones de síntesis tradicional y directa, y en la Tabla 9 se presentan las propiedades físicas de las materias primas y de los productos, además se presentan los rendimientos obtenidos.

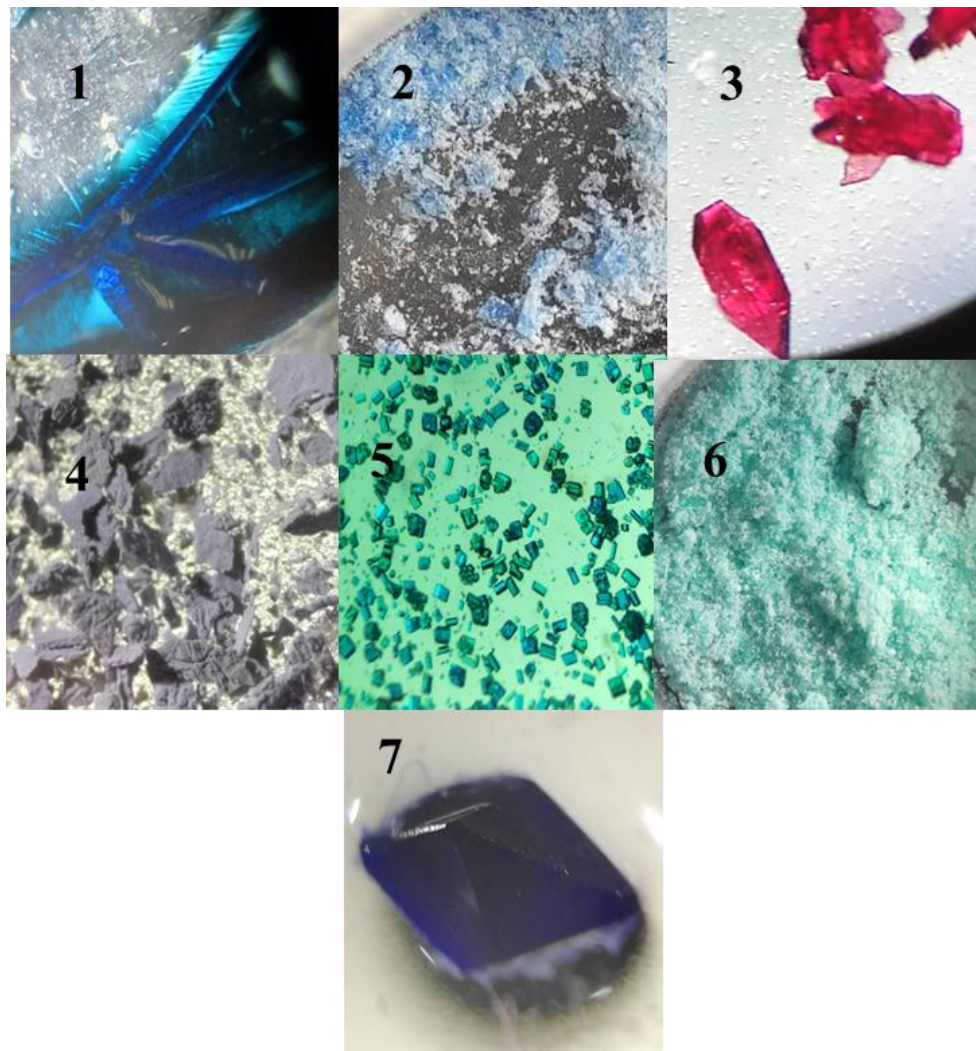


Figura 31. *Fotografías bajo el microscopio de 1-Cu(II), 2-Ni(II), 3-Cr(III), 4-Cr(III), 5-Cu(II), 6-Ni(II) y 7-Cu(II)*

Tabla. 9. Características físicas de las materias primas y 1-7

Compuesto	T.F, T.C* (°C)	Solubilidad	Rendimiento (%)	Color	Reportado
<i>l</i> -carnosina (Car)	256.76 ± 0.54	Agua		Blanco	
A. Picolínico (Pic)	137 ± 0.51	Agua, etanol		Blanco cristalino	
A. Succínico (Suc)	185.66 ± 0.08	Agua, etanol		Blanco cristalino	
Cu(CH ₃ COO) ₂	196 ± 0.56	Agua, etanol		Azul-acua	
Ni(NO ₃) ₂	56.56 ± 0.51	Agua, etanol		Verde	
Cr(NO ₃) ₂	49.75 ± 0.42	Agua, etanol		Morado	
1-Cu(II)	176.05 ± 0.13	DMSO	16.83	Azul rey	<i>Zhao, Q et al. 2006</i>
2-Ni(II)	189.9 ± 0.09	Agua	97	Azul	-
3-Cr(III)	>299.5	DMSO	46	Rojo	<i>Hakimi, M. 2013</i>
4-Cr(III)	234.5 ± 0.5 *	Insoluble	35.52	Gris	<i>Fayza, Y. 2020</i>
5-Cu(II)	267.4 ± 0.07	Insoluble	15.5	Verde	<i>Binita, M. 2013</i>
6-Ni(II)	156 ± 0.8	Agua	82	Verde-acua	-
7-Cu(II)	174.5 ± 0.05 *	Agua	26.23	Azul Marino	Torreggiani, A et al. 2000

*Temperatura de carbonización

El cambio de coloración y temperatura de fusión, informó que se llevó a cabo la coordinación de los ligantes: Car, Pic, Suc con los iones Cu(II), Ni(II) y Cr(III).

Posteriormente por la caracterización espectroscópica se determinó que **1-Cu(II)**, **3-Cr(III)**, **4-Cr(III)** y **7-Cu(II)** son compuestos ya reportados, por tanto, no se discutirán a profundidad los espectros obtenidos de UV-Vis, IR, RPE, EM y RMN ¹H, se encuentran en los apéndices I, II, III, IV, V.

Los compuestos **2-Ni(II)** y **6-Ni(II)** no están reportados por lo que se discutirán sus espectros con más detalle.

III. II. I. Caracterización por UV-Vis

En la Tabla 10 se presentan las λ_{max} de las transiciones electrónicas observadas en los espectros de UV-Vis de los ligantes Car, Pic, Suc y de los compuestos **2-Ni(II)** y **6-Ni(II)**. En los ligantes se tiene la transición de $\pi \rightarrow \pi^*$ en 202-203 nm de los dobles enlaces, y la transición de $n \rightarrow \pi^*$ en 251, 251 y 263 nm de los pares electrones libres de los átomos de O y N presentes. Estas transiciones son intensas con coeficientes de extinción molar (ϵ) de $1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, debido a que estas son permitidas por reglas de selección [49, 53].

Se realizó un análisis con gaussianas con el programa *Origin* de los espectros de UV-Vis de **2-Ni(II)** y **6-Ni(II)** que se observan en las Figuras 32 y 33, para determinar el número de las transiciones que están debajo de la curva de absorción. Se determinó la λ_{max} de cada una de las absorciones y por medio de la ecuación de Planck (Ec. 7), se determinó la energía de cada transición y con ayuda de los diagramas de Tanabe y Sugano [19], se propuso un diagrama de orbitales moleculares para **2-Ni(II)** y **6-Ni(II)** que se presentan en la Figura 34.

Tabla. 10. Energías y coeficientes de extinción molar ($\epsilon \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) de las transiciones electrónicas observadas en los espectros de UV-Vis de los ligantes y de los compuestos **2-Ni(II)** y **6-Ni(II)**

Compuesto	<i>c. a</i> mM	ϵ (M^{-1} cm^{-1})	Transición	Geom.	f (M^{-1} cm^{-1})	λ_{max} (nm)	ΔE (cm^{-1})
Car	0.0452	17.37×10^3	$\pi \rightarrow \pi^*$		3.90	202	49,537
		4.02×10^2	$n \rightarrow \pi^*$		1.13	251	39,866
Pic	0.032	8.89×10^3	$\pi \rightarrow \pi^*$		1.66	211	47,424
		6.93×10^3	$n \rightarrow \pi^*$		1.05	263	37,903
Suc	0.27	1.08×10^3	$\pi \rightarrow \pi^*$		3.9	203	49,293
		2.4×10^2	$n \rightarrow \pi^*$		1.13	266	37,618
2-Ni(II)	8.8	3.82	$d \rightarrow d$	Octaédrica	0.75	614	16,297
		2.20	$d \rightarrow d$		0.1	721	13,878
	0.0184	56.74×10^3	$\pi \rightarrow \pi^*$		15.95	202	49,537
		26.74×10^3	$\pi \rightarrow \pi^*$		6.01	221	45,278
		4.87×10^3	$n \rightarrow \pi^*$		0.8	263	38,047
	1.02×10^3	$M \rightarrow L$	1.2	314	31,868		
6-Ni(II)	11.4	1.33	$d \rightarrow d$	Octaédrica	0.05	643	15,562
		1.19	$d \rightarrow d$		0.04	722	13,859
	0.0148	23.74×10^3	$n \rightarrow \alpha^*$		0.4	202	49,537
		22.58	$\pi \rightarrow \pi^*$		4.6	298	33,579
		3.85	$n \rightarrow \pi^*$		0.2	391	25,592

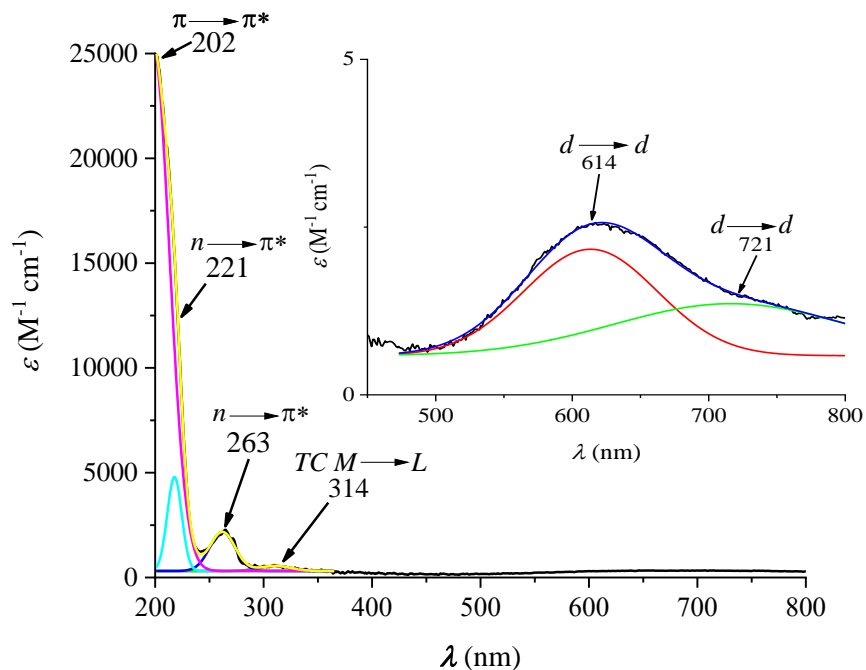


Figura 32. Espectro UV-Vis de **2-Ni(II)** en disolución acuosa con concentración 0.0184 mM, y acercamiento con concentración 8.8 mM

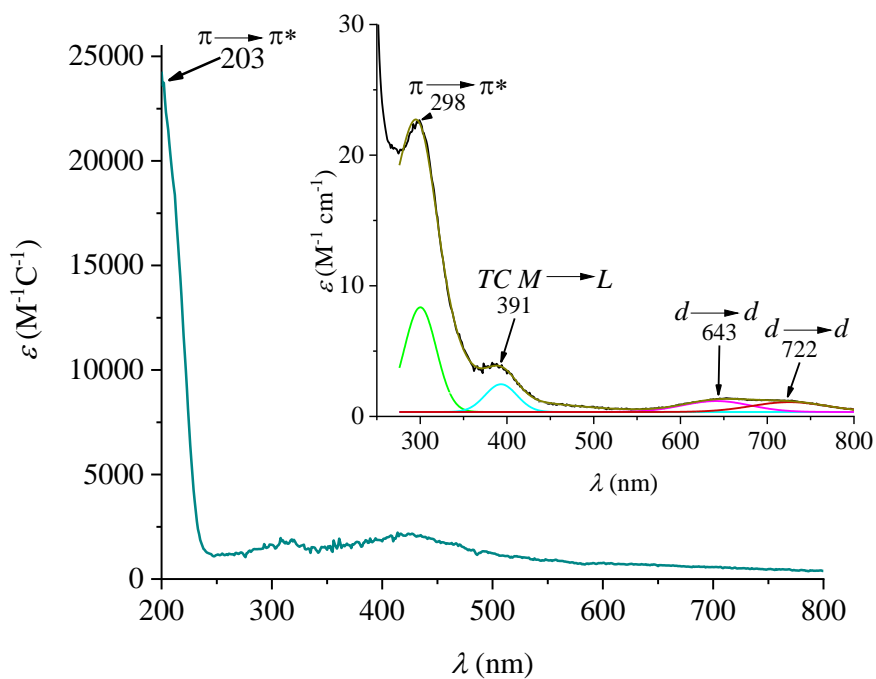


Figura 33. Espectro de UV-Vis de **6-Ni(II)** en disolución acuosa con concentración 0.0148 mM, y acercamiento con concentración 11.4 mM

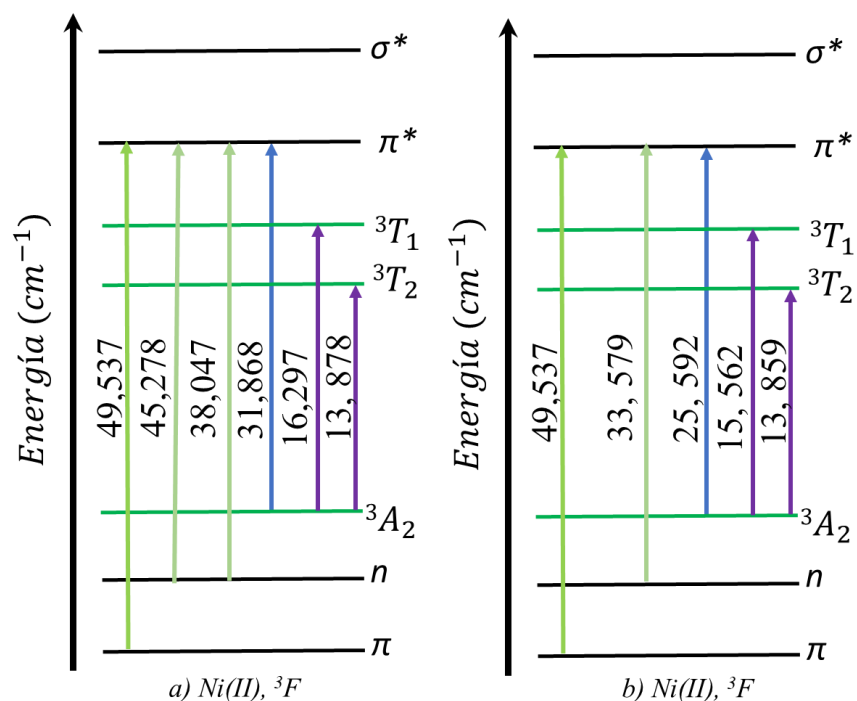


Figura 34. Propuesta de los diagramas de orbitales moleculares de a) 2-Ni(II) y b) 6-Ni(II)

Ambos compuestos tienen un ion Ni(II) con configuración electrónica $3d^8$, por lo que, les corresponde el término espectroscópico de su estado basal 3F . Las transiciones permitidas $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ en 202 nm ($49,537 \text{ cm}^{-1}$) y 263 nm ($39,047 \text{ cm}^{-1}$), en la misma longitud de onda que en los ligantes, además se tiene la aparición de las transiciones de transferencia de carga metal-ligante ($TC M \rightarrow L$) en 314 nm ($31,868 \text{ cm}^{-1}$) y 392 nm ($25,592 \text{ cm}^{-1}$), confirmando la coordinación con el ion metálico [33, 49]. Las dos transiciones $d \rightarrow d$, que son asignadas a las transiciones $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ y $^3A_2 \rightarrow ^3T_1$, en 614/643 nm ($16,297/15,562 \text{ cm}^{-1}$) y 721/722 nm ($13,878/13,859 \text{ cm}^{-1}$), son baja intensidad ya que tienen $\epsilon \text{ (M}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$ de 1×10^1 , debido a que las transiciones $d \rightarrow d$ son prohibidas por regla de Laporte [33].

De acuerdo con la literatura, estas características en la intensidad de absorción, número de bandas de absorción y la energías de las transiciones $d \rightarrow d$, la geometría más probable de los compuesto de coordinación con Ni(II) es octaédrica (O_h) [54, 55].

III. II. II. Caracterización por IR

Los espectros de los compuestos **1-Cu(II)**, **3-Cr(III)**, **4-Cr(III)**, **5-Cu(II)** y **7-Cu(II)**, se encuentra en el apéndice II. Las Tablas 11 y 12 muestran las principales vibraciones y las constantes de fuerza de *l*-carnosina (Car), ácido succínico (Suc), picolínico (Pic) y se comparan con las de los compuestos. Los espectros obtenidos, y los valores de la frecuencia de vibración observados, son semejantes a los reportados anteriormente [46, 48, 10, 17].

Tabla. 11. Constantes de fuerzas y frecuencias de vibración del ácido picolínico, *l*-carnosina, **1-Cu(II)** y **3-Cr(III)**

<i>Compuesto</i>	<i>Pic</i>		<i>Car</i>		1-Cu(II)		3-Cr(III)	
Tipo de enlace	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$k \times 10^5, \text{dyn cm}^{-1}$	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$k \times 10^5, \text{dyn cm}^{-1}$	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$k \times 10^5, \text{dyn cm}^{-1}$	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$k \times 10^5, \text{dyn cm}^{-1}$
$\nu \text{ C=O}$	1726	12.03	1647	10.95	1645	10.93	1681	11.41
$\nu \text{ C-C}$								
$\nu \text{ C=N}$	1589	11.1			1604	11.31	1608	11.37
$\nu \text{ C=C}$	1560	8.6			1558	8.58	1471	7.64
$\nu \text{ M-O}$					459	1.22	474	1.45
$\nu \text{ M-N}$					547	1.93	541	1.69

Tabla. 12. Constantes de fuerzas y frecuencias de vibración del ácido succínico, *l*-carnosina, **4-Cr(III)**, **5-Cu(II)** y **7-Cu(II)**

<i>Compuesto</i>	<i>Suc</i>		<i>Car</i>		4-Cr(III)		5-Cu(II)		7-Cu(II)	
Tipo de enlace	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$k \times 10^5, \text{dyn cm}^{-1}$	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$k \times 10^5, \text{dyn cm}^{-1}$	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$k \times 10^5, \text{dyn cm}^{-1}$	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$k \times 10^5, \text{dyn cm}^{-1}$	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$k \times 10^5, \text{dyn cm}^{-1}$
$\nu \text{ N-H}$			3248	5.80					3429	6.47
$\nu \text{ O-H}$	3041	5.12			3525	6.88	3596	7.1		
$\nu \text{ C-H}^*$			1093	0.64					1093	0.7
$\nu \text{ C-C}^*$			692	1.69					692	1.69
$\nu \text{ C=O}$	1730	12.09	1662	10.9	1550	9.7	1612	10.49	1612	10.49
$\nu \text{ C-O}$	1311	6.9			1288	6.70	1330	7.14		
$\nu \text{ M-O}$							502	1.89	502	1.89
$\nu \text{ M-N}$									443	1.30

En la Figura 35 se indican las vibraciones características de *l*-carnosina, ácido picolínico y del compuesto **2-Ni(II)** reportados en este trabajo y se comparan los espectros.

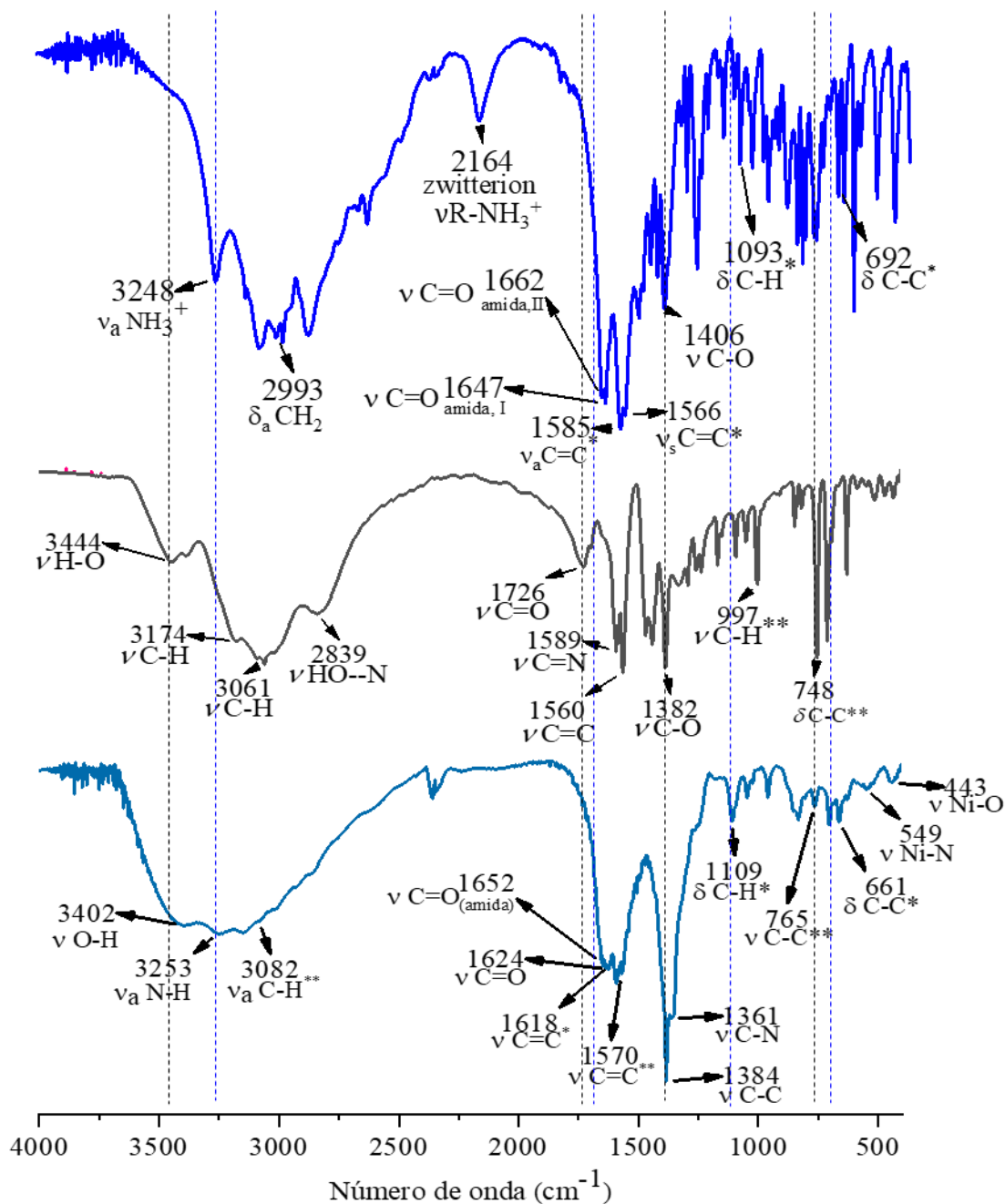


Figura 35. Espectros de IR en KBr de: arriba-*l*-carnosina (Car), en medio-ácido picolínico (Pic) y abajo-**2-Ni(II)** (*anillo de imidazol, **anillo de piridina)

En la región de más alta energía se observan bandas anchas y estructuradas para Car y Pic, en Car se observa la banda de estiramiento asimétrica y simétrica ($\nu_{a,as}$) del enlace N–H de la amina primaria protonada en 3248 y 3084 cm^{-1} , la vibración simétrica del enlace C–H en 2993 cm^{-1} y del enlace N–H del anillo de imidazol en 3120 cm^{-1} [10]. Mientras que en Pic se observa la vibración de estiramiento simétrica y asimétrica del enlace O–H del hidroxilo del ácido carboxílico en 3444 y 3381 cm^{-1} . La vibración simétrica del enlace C–H en 3253 y 3061 cm^{-1} del anillo de piridina. En **2-Ni(II)** se tiene una banda ancha, menos estructurada, en comparación con Car y Pic, pero se tienen hombros de señales traslapadas. Se logran observar las señales estiramiento asimétrica y simétrica del enlace N–H de la amina primaria protonada en 3271 y 3082 cm^{-1} , lo que sugiere que la amina primaria no participa en la coordinación con el ion Ni(II). También presenta la vibración de estiramiento del enlace O–H en 3402 cm^{-1} , informando de la presencia de agua en la esfera de coordinación con más interacciones por puentes de hidrogeno. Lo que provoca el ensanchamiento de la señal [23, 49], La pérdida de la banda en 2164 cm^{-1} que se observa en Car y corresponde a su forma de zwitterion, informa de la coordinación del átomo de oxígeno del carboxilato de Car al ion Ni(II). En la Tabla 13 se resumen las vibraciones observadas en la región de 3400 a 2000 cm^{-1} .

Tabla. 13. Constantes de fuerzas y frecuencias de vibración del ácido picolínico, l-carnosina y **2-Ni(II)** de la región 3400-2000 cm^{-1}

Tipo de enlace	Pic		Car		2-Ni(II)	
	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$k \times 10^5$, dyn cm^{-1}	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$k \times 10^5$, dyn cm^{-1}	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$k \times 10^5$, dyn cm^{-1}
ν_{as} O–H	3444	6.58			3402	6.42
ν_s O–H	3381	6.34				
ν_{as} NH_3^+			3248	5.91	3253	5.88
ν_{as} C–H _{py}	3174	5.47				
ν_{as} N–H _{Im}			3120	5.35	3153	5.40
ν_s NH_3^+			3084	5.22	3082	5.33
ν_s C–H _{py}	3061	5.09				
ν_s C–H	3014	4.94			3014	4.94
ν_s C–H			2993	4.73	2926	4.65
ν_s C–H	2839	4.38			2858	4.44
$\nu_{zwitterion}$			2164	2.57		

2-Ni(II) presenta una señal ancha con un gran número de bandas vibracionales superpuestas, esta señal abarca los números de ondas de 1700 a 1400 cm^{-1} . En esta región aparecen las vibraciones correspondientes a los doble enlaces [38]. Ambos ligantes presentan estos grupos funcionales, por lo que, es esperado el traslape de señales de enlaces semejantes en sus energías de vibración [38]. Es difícil asignar todas las señales, pero en la Tabla 14 se presentan algunas de ellas.

Tabla. 14. Constantes de fuerzas y frecuencias de vibración del ácido picolínico, l-carnosina y **2-Ni(II)** de la región 1800-1400 cm^{-1}

Tipo de enlace	Pic		Car		2-Ni(II)	
	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$k \times 10^5$, dyn cm^{-1}	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$k \times 10^5$, dyn cm^{-1}	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$k \times 10^5$, dyn cm^{-1}
ν C=O	1724	12.00				
ν C=N _{py}	1695	12.63				
ν C=O					1670	11.26
ν C=O (amida)			1663	11.17	1664	11.18
ν C=O (amida)			1653	11.03	1654	11.05
ν C=O (amida)			1648	10.97	1647	10.95
ν C=C _{Im}			1630	9.39	1637	9.47
δ N-H (amida)			1624	1.45	1624	1.45
					1618	1.40
τ H ₂ O					1593	8.81
ν C=C	1589	8.92			1579	8.71
ν C=C _{Im}			1573	8.74	1570	1.33
ν C=C _{py}	1575	8.76				9.75
δ NH ₃₊					1560	
ν N-C=O					1554	
Región de					1535	
deformación del					1529	
anillo de					1508	
imidazol y					1500	
piridina						
δ N-H _{Im}			1477	1.19	1477	1.19
ν C=C _{py}	1465	7.68			1465	7.58
ν C=C _{py} , δ C-H, δ NH _{Im}	1436	7.28			1438	7.30

En **2-Ni(II)**, el nitrógeno de amida no participa en la coordinación, esto se confirma con la presencia de la vibración de flexión del enlace N-H de la amida en 1624 cm^{-1} . La presencia del ion metálico no está promoviendo su desprotonación para darse la coordinación [5].

Posteriormente se tiene la región de distorsión del anillo de imidazol (Im) de Car y piridina (py) de Pic que abarca las frecuencias 1593 hasta 1500 cm^{-1} [10, 23], no es posible asignar exactamente cada una de las bandas vibracionales, debido al gran número de señales observadas en esta región, pero el cambio de vibraciones observadas informa que se tiene la participación en la coordinación de los nitrógenos de los anillos de ambos ligantes. En la región de 1200 a 900 cm^{-1} , las vibraciones de flexión de los enlaces C-H de los anillos presentan una disminución de su intensidad, porque la coordinación con el centro metálico está limitando el espacio en donde la molécula puede moverse, y vibra un menor número de veces, haciendo que las señales sean más anchas y de menor intensidad [49].

2-Ni(II) presenta la vibración de estiramiento del carboxilato en 1670 cm^{-1} , desplazándose hacia frecuencias de menor energía, disminuyendo la fuerza del doble enlace del carbonilo, por la coordinación del oxígeno del carboxilato con el ion Ni(II) [33].

La aparición de la vibración de torsión (τ) de agua en 1593 cm^{-1} [23], señal que no se observa en ninguno de los ligantes, informa acerca de la coordinación de una molécula de agua del medio de reacción. Esto se ve reforzado con la aparición de las vibraciones de deformación asimétrica y simétrica fuera del plano (γ) del agua en 960 y 763 cm^{-1} [23, 49]. También se observa la aparición de las vibraciones correspondientes a los enlaces Ni-N y Ni-O en 540, 449, 447 y 412 cm^{-1} (Tabla 15) [50].

Con base en toda esta información se propone la coordinación de los ligantes al ion Ni(II) a través de los átomos de oxígeno de los carboxilatos y los átomos de nitrógenos de los anillos de piridina e imidazol; además, de la coordinación de agua de la disolución de reacción.

Tabla. 15. Constantes de fuerzas y frecuencias de vibración del ácido picolínico, l-carnosina y **2-Ni(II)** de la región 1000-400 cm^{-1}

Tipo de enlace	Pic		Car		2-Ni(II)	
	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$k \times 10^5$, dyn cm^{-1}	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$k \times 10^5$, dyn cm^{-1}	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$k \times 10^5$, dyn cm^{-1}
$\nu \text{ C}=\text{C}_{\text{py}}$ $\gamma \text{ H}_2\text{O}$			978	3.38	960	5.10

ν C=C _{py}	842	2.50	848	2.54	852	2.56
	813				833	
γ H ₂ O					763	3.22
	748					
ν C-C _{py}	705	1.75			704	1.75
ν C-C _{py}	688	1.67	689	1.68		
ν C-C _{Im}			668	1.57	661	1.54
ν C-C _{Im}			650	1.49		
δ COO ⁻	624	1.57	627	1.58	629	1.59
ν Ni-N					540	2.18
ν Ni-N					449	1.50
ν Ni-O					447	1.46
ν Ni-O					412	1.24

En la Figura 36 se indican las vibraciones características de Car, Suc y del compuesto **6-Ni(II)**. Este espectro comparte similitudes con el observado para **2-Ni(II)**, de igual manera, tienen el ensanchamiento pero más pronunciado de la banda vibracional de la región de 2500 hasta 3500 cm⁻¹, por la presencia de agua en la muestra, que cubren las señales del enlace -CH₂ en 2993 cm⁻¹ y 2654-2540 cm⁻¹ de Car y Suc [51]. Los hombros que se observan sugieren la presencia de ambas vibraciones y por tanto de ambos ligantes.

La vibración de estiramiento asimétrica de la amina primaria protonada en 3259 cm⁻¹, al igual que en **2-Ni(II)** informa que el nitrógeno de amina primaria no participa en la coordinación con el ion Ni(II). En la Tabla 15 presentan con más detalle las vibraciones observadas en esta región.

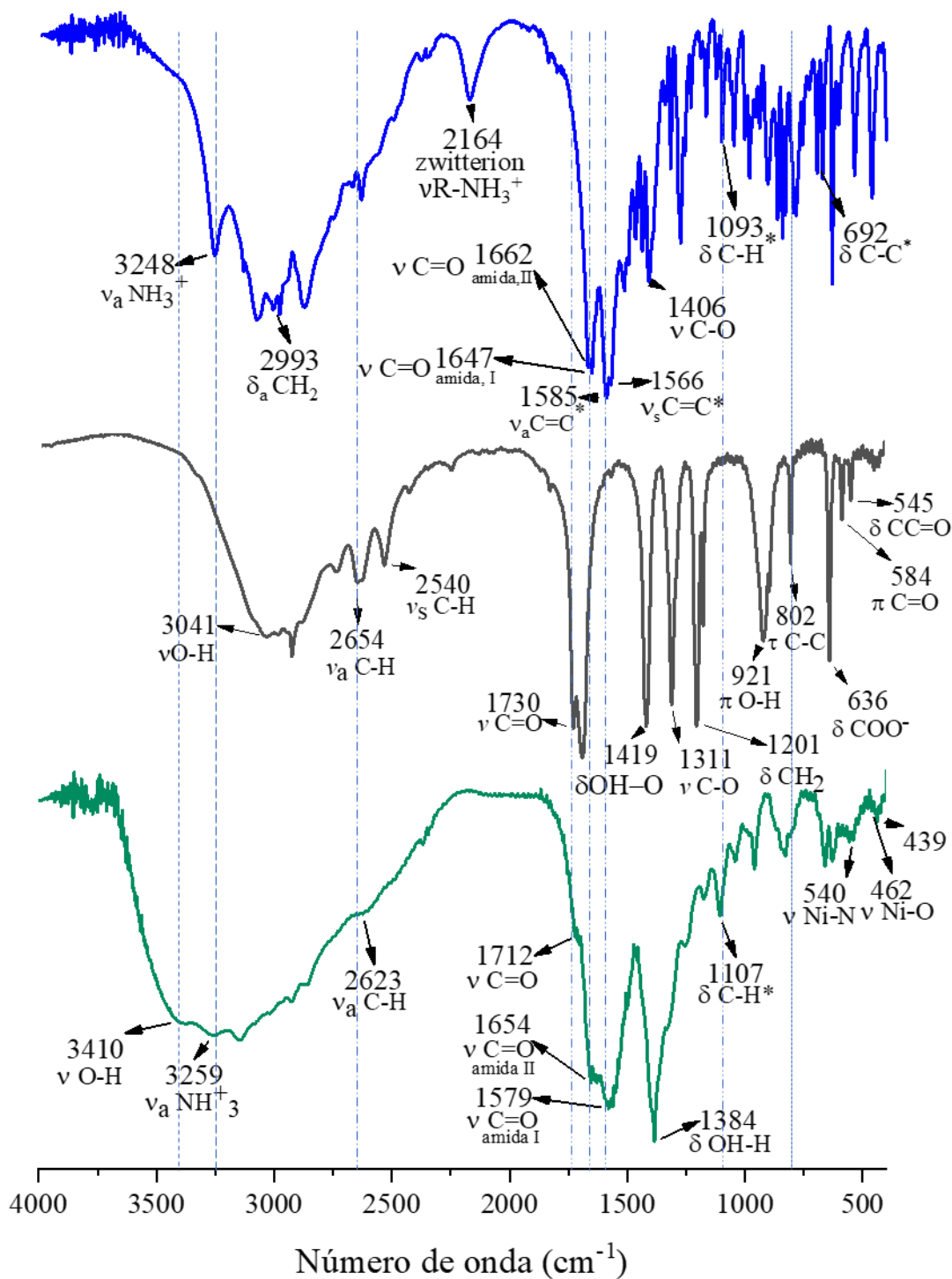


Figura 36. Espectros de IR en KBr de: arriba-*l*-carnosina (*Car*), en medio-ácido succínico (*Suc*) y abajo-6-*Ni(II)* (*anillo de imidazol)

Tabla. 16. Constantes de fuerzas y frecuencias de vibración del ácido succínico, l-carnosina y **6-Ni(II)** de la región 3400-2000 cm^{-1}

Tipo de enlace	Suc		Car		6-Ni(II)	
	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$k \times 10^5$, dyn cm^{-1}	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$k \times 10^5$, dyn cm^{-1}	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$k \times 10^5$, dyn cm^{-1}
ν O–H					3410	6.44
ν O–H	3340	6.18				
ν_{as} NH ₃ ⁺			3248	5.80	3259	5.83
ν_{as} N–H _{Im}			3120	5.35	3145	5.43
	3103					
ν_s NH ₃ ⁺			3084	5.22		
	3041					
δ_a C–H ₂	2993	4.73	2993	4.73		
ν_s C–H	2931	4.67			2927	4.65
	2889				2856	
ν_{as} C–H	2654	3.83				
	2632				2623	3.74
$\nu_{zwitterion}$			2164	2.57		

Se encuentran las señales correspondientes a las vibraciones de estiramiento del carbonilo de Suc en 1730 cm^{-1} [51], y de Car en 1654 y 1579 cm^{-1} [10], están traslapadas, por lo que se observa una sola señal ancha, se tiene un sobretono en 1712 cm^{-1} , que es asignado a la vibración de estiramiento del carbonilo de Suc coordinado. Este presenta una disminución en su intensidad en comparación con la del ligante libre, además de un desplazamiento a frecuencias de menos energía, por la coordinación del átomo oxígeno del carboxilato con el ion Ni(II) [33]. Mientras que las vibraciones de estiramiento del carbonilo del tautómero I y II de Car no presentan cambios en las frecuencias de vibración. No se favorece el tautómero II como en el complejo Cu-Car [10] (Tabla 16).

Binita. M et al. (2023) [52], reporta las vibraciones de estiramiento simétrica y asimétrica del enlace COO⁻ en 1546-1400 cm^{-1} , y la vibración de flexión del grupo metileno en 1332 cm^{-1} , para un complejo de Ni(II) coordinado al ácido succínico. La vibración de estos enlaces se observan en el espectro de **6-Ni(II)**, lo que se confirma la participación de Suc en la coordinación con el ion Ni(II) (Tabla 17).

Tabla. 17. Constantes de fuerzas y frecuencias de vibración del ácido succínico, l-carnosina y **6-Ni(II)** de la región 1700-1100 cm^{-1}

Tipo de enlace	Suc		Car		6-Ni(II)	
	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$k \times 10^5$, dyn cm^{-1}	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$k \times 10^5$, dyn cm^{-1}	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$k \times 10^5$, dyn cm^{-1}
$\nu \text{ C=O}$	1730	12.09			1712	11.84
	1693					
$\nu \text{ C=O}$						
$\nu \text{ C=O}$ (amida)			1663	11.17		
$\nu \text{ C=O}$ (amida)			1653	11.03	1654	11.05
$\nu \text{ C=O}$ (amida)			1648	10.97		
$\nu \text{ C=C}_{\text{Im}}$			1630	9.39	1637	9.47
$\delta \text{N-H}$ (amida)			1624	1.45	1629	1.46
$\nu \text{ C=C}_{\text{Im}}$			1573	8.74	1571	8.72
δNH_3^+					1560	
$\nu \text{ N-C=O}$					1552	
$\nu_{\text{as}} \text{ COO}^-$					1546	
<i>Región de deformación del anillo de imidazol</i>					1535	
					1529	
					1517	
					1500	
$\delta \text{N-H}_{\text{Im}}$			1477	1.19		
$\nu \text{ C-O}$, $\nu_{\text{s}} \text{ COO}^-$			1406	7.98	1400	7.91
$\nu \text{ C-O}$	1406					
$\delta \text{ C-C}_{\text{Im}}$, $\delta \text{ CH}_2$			1335	6.29	1332	6.27
					1255	
$\nu \text{ C-O}$	1311	6.94				
$\delta \text{ C-C}_{\text{Im}}$					1240	5.43
	1203					
$\tau \text{ C-H}_2$, $\nu \text{ C-C}$	1176	7.52			1176	7.52
$\delta \text{ C-H}_{\text{Im}}$			1093	4.22	1107	4.33

En la región de 1000 a 400 cm^{-1} , al igual que en **2-Ni(II)** se observa una disminución de la intensidad de las vibraciones, por la coordinación con el ion Ni(II) [49]. Se tiene la aparición de las vibraciones de los enlaces Ni-N y Ni-O en 520, 493, 441 y 424 cm^{-1} (Tabla 18).

Con base a lo anterior se propone la coordinación por los oxígenos de los carboxilatos presentes en Suc y Car, la coordinación del anillo de imidazol con la forma del tautómero I y II, y la presencia de agua en la esfera de coordinación.

Tabla. 18. Constantes de fuerzas y frecuencias de vibración del ácido succínico, l-carnosina y 6-Ni(II) de la región 900-400 cm^{-1}

Tipo de enlace	Suc		Car		6-Ni(II)	
	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$k \times 10^5$, dyn cm^{-1}	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$k \times 10^5$, dyn cm^{-1}	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$k \times 10^5$, dyn cm^{-1}
$\nu \text{ C}=\text{C}_{\text{py}}$			978	3.38	983	3.41
$\gamma \text{ H}_2\text{O}$					960	5.10
$\pi \text{ O}-\text{H}$	920	4.69				
$\nu \text{ C}-\text{C}$	893	2.81				
$\nu \text{ C}=\text{C}_{\text{Im}}$			848	2.54	846	2.56
$\Gamma \text{ CH}_2$					829	
$\Gamma \text{ C}-\text{C}$	802	2.27				
$\gamma \text{ H}_2\text{O}$					752	
$\nu \text{ C}=\text{C}_{\text{py}}$			689	1.68		
$\nu \text{ C}=\text{C}_{\text{Im}}$			668	1.57		
$\nu \text{ C}=\text{C}_{\text{Im}}$			650	1.49	659	1.53
$\delta \text{ COO}^-$	638	1.64	627	1.96	628	1.96
$\pi \text{ C}=\text{O}$	584	1.37	1.37		578	1.13
$\delta \text{ CC}-\text{O}^-$	545	1.19			559	1.26
$\nu \text{ N}-\text{O}$					520	2.04
$\nu \text{ Ni}-\text{O}$					495	1.83
$\nu \text{ Ni}-\text{N}$					441	1.42
$\nu \text{ Ni}-\text{N}$					424	1.31

III. II. III. Caracterización por RMN ^1H

A continuación, se presentan los espectros de RMN de ^1H obtenidos de las materias primas (apéndice V), y de los compuestos de coordinación **2-Ni(II)** y **6-N(II)**. En la Tabla 19 se presentan los desplazamientos químicos y los tiempos de relajación calculados a partir de la Ecuación 34 (t_2).

En el espectro RMN de ^1H de Car se observan señales en 2.44 y 3.01 ppm que corresponden a los protones 1 y 2 del grupo metileno $-\text{CH}_2$ [53]. Las señales 2.74 y 2.90 ppm son de los protones 4 y 4* que no son equivalentes debido a la presencia del carbono quiral que se encuentra alado del nitrógeno de amida (C(4) Figura 2) [56]. Las señales de los H del anillo de imidazol aparecen en 6.77 y 7.49 ppm 5 y 6, y en 4.24 ppm se encuentra la señal del H-3 [53].

En el espectro de RMN ^1H del ácido picolínico, se tienen las señales correspondientes a los H del anillo de piridina se observan en la región de 7.49 a 8.60 ppm [38]. Y en el espectro RMN ^1H del ácido succínico, solo se observa una señal en 2.56 ppm, ya que todos sus protones son equivalentes [38]. Todas señales se ven afectadas por la presencia del ion metálico Ni(II), como se observa en los espectros de RMN- ^1H de los compuestos **2-Ni(II)** y **6-Ni(II)** (Figuras 37 y 38). Estos presentan señales en la región paramagnética 56-43 y 63-48 ppm, esto se debe a la exposición de los espines nucleares por efecto del ion metálico al atraer densidad electrónica, así el espín nuclear interactúa con mayor fuerza con el campo magnético permanente, generando que la diferencia de energía entre el estado de menor energía y el estado excitado sea mayor (efecto Zeeman nuclear, Figura 26), por lo que, necesita frecuencias de mayor energía para darse el cambio de espín [33].

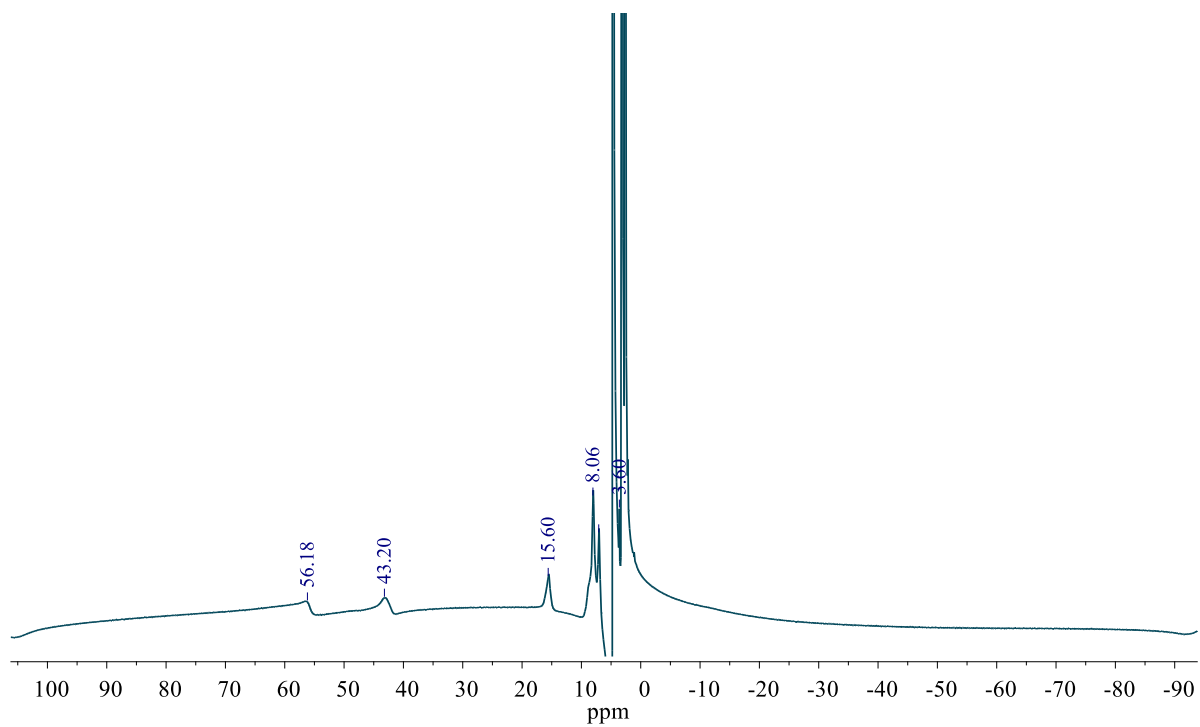


Figura 37. Espectro de RMN-¹H de 2-Ni(II) en D₂O

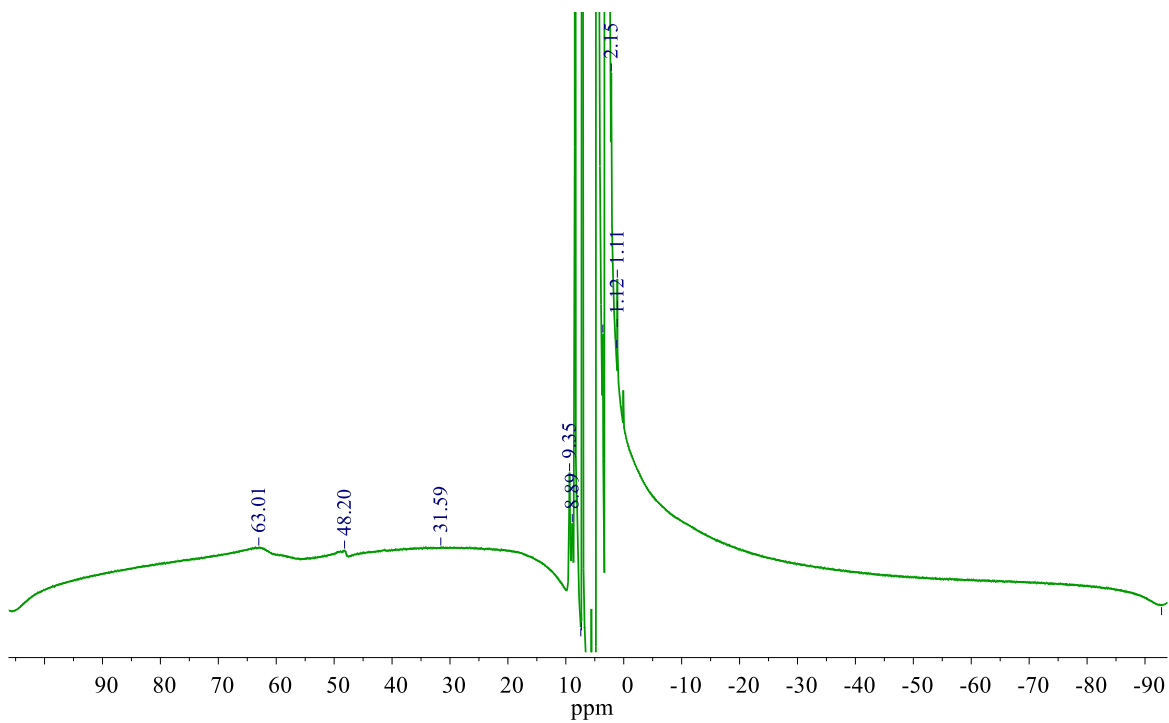


Figura 38. Espectro de RMN-¹H de 6-Ni(II) en D₂O

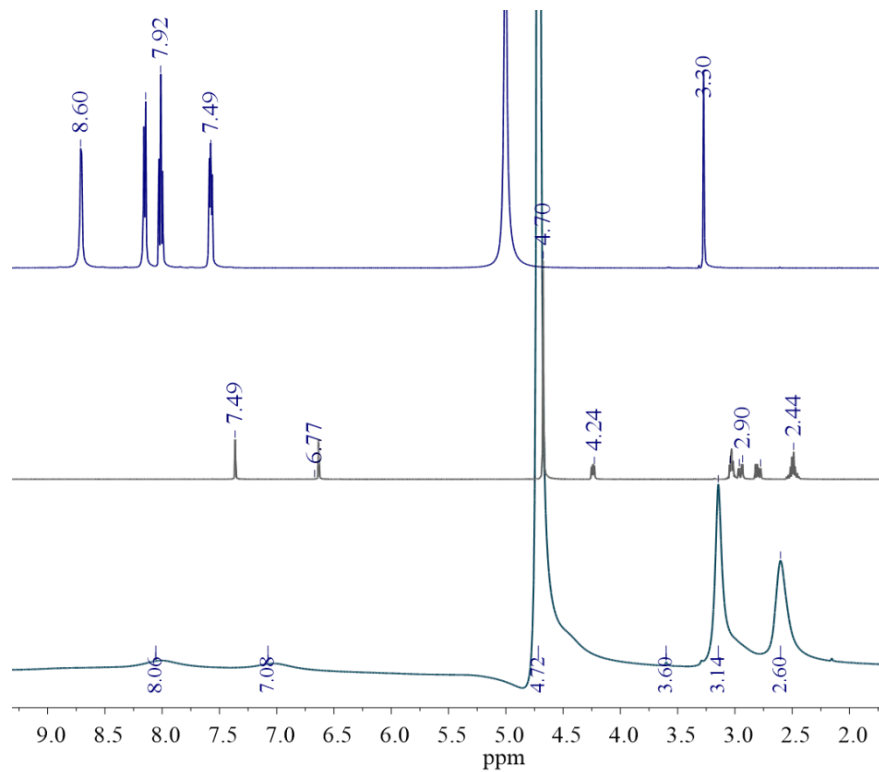


Figura 39. Acercamiento en la parte diamagnética del espectro de RMN- ^1H de 2-Ni(II), Car y Pic

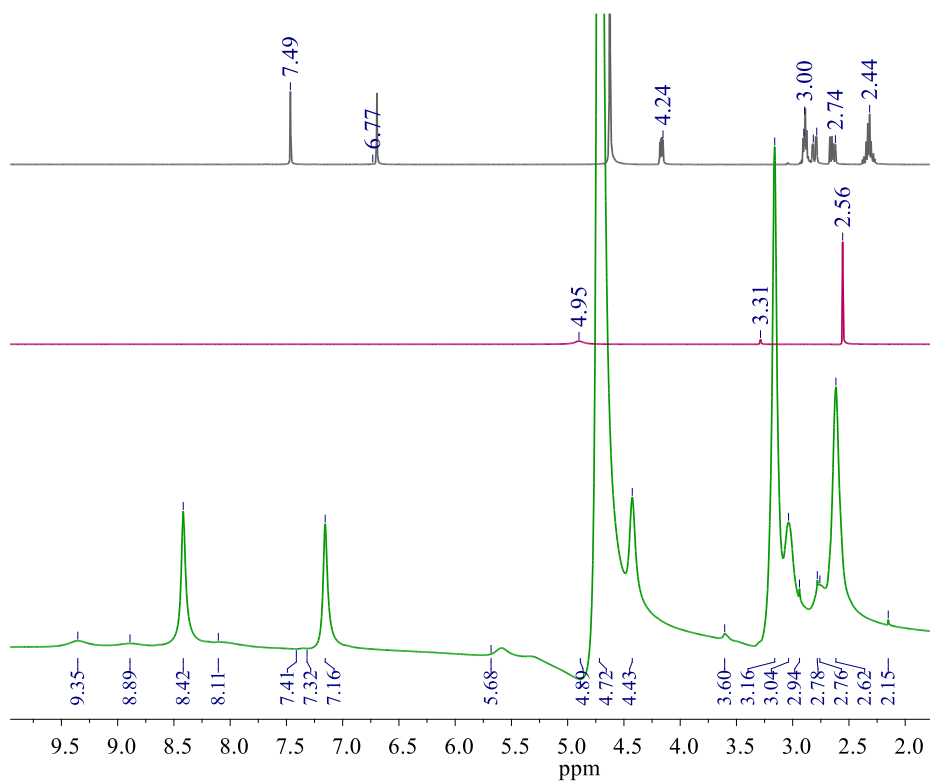


Figura 40. Acercamiento en la parte diamagnética del espectro de RMN- ^1H de 6-Ni(II), Suc y Car

También se tienen señales en la región diamagnética por lo que se realizó un acercamiento en de 1-10 ppm, y se compararon los espectros **2-Ni(II)**, Car y Suc (Figura 39) y **6-Ni(II)**, Suc y Car (Figura 40).

Se observan ligeros cambios de ($\Delta \pm 0.1$ ppm) en los desplazamientos químicos de las señales en 2 y 3 ppm, indicando que los protones de estos desplazamientos se encuentran a mayor distancia del centro paramagnético, mostrando que son menos afectados por el ion Ni(II). Confirmando que el nitrógeno de la amina primaria no participa en la coordinación con el centro paramagnético. Pero por la presencia del ion Ni(II) se dificulta una asignación certera [33].

Los núcleos en moléculas diamagnéticas tienen tipos de relajación con el orden de magnitud de segundos como se observa en Car, Suc y Pic, mientras que los compuestos que tiene iones paramagnéticos, se tienen tiempos de relajación muy cortos con orden de magnitud de 10^{-3} a 10^{-13} s, que corresponden a los obtenidos (Tabla 19) para los compuestos **2-Ni(II)** y **6-Ni(II)**, confirmando la presencia del ion Ni(II) [33].

Los tiempos de relajación tan cortos de los compuestos de coordinación proviene de los electrones desapareados que posee el centro metálico. El espín electrónico cambia su orientación de manera aleatoria, lo que genera una fluctuación de campo magnético del local, promoviendo la relajación del núcleo (t_2) [33, 40].

Tabla. 19. Desplazamientos químicos en ppm de las materias primas y compuestos, Disolventes deuterados:1. D₂O, 2. MeOD, 3. DMSO-d⁶

Compuestos	2-3 ppm	4-5 ppm	6-7 ppm	8-12 ppm	0-100 ppm	t ₂ (s)
Car ¹	2.44, 2.90, 2.93, 3.01	4.24	6.77, 7.49			0.1
Pic ²			7.49, 7.92	8.05, 8.60		0.2
Suc ²	2.56					0.5
2 ¹	2.60, 3.14		7.08	8.06	43.20, 56.18	6.7x10 ⁻³
6 ¹	2.15, 2.62, 3.16, 3.60, 2.94	4.43, 4.89, 5.77	7.16, 7.32, 7.41	8.11, 8.42, 8.89, 9.35, 9.91		1x10 ⁻³

III. II. IV. Caracterización por EM

En las Figuras 41 se muestra de espectro de masas de **2-Ni(II)**, se encontró el patrón isotópico esperado para Ni(II) (Figura 30-c) confirmando la presencia del ion Ni(II) [37], pero no se encontró una estructura que correspondiera a los fragmentos observados, por lo que se realizó un acercamiento en la región 600-400 m/z (Figura 42).

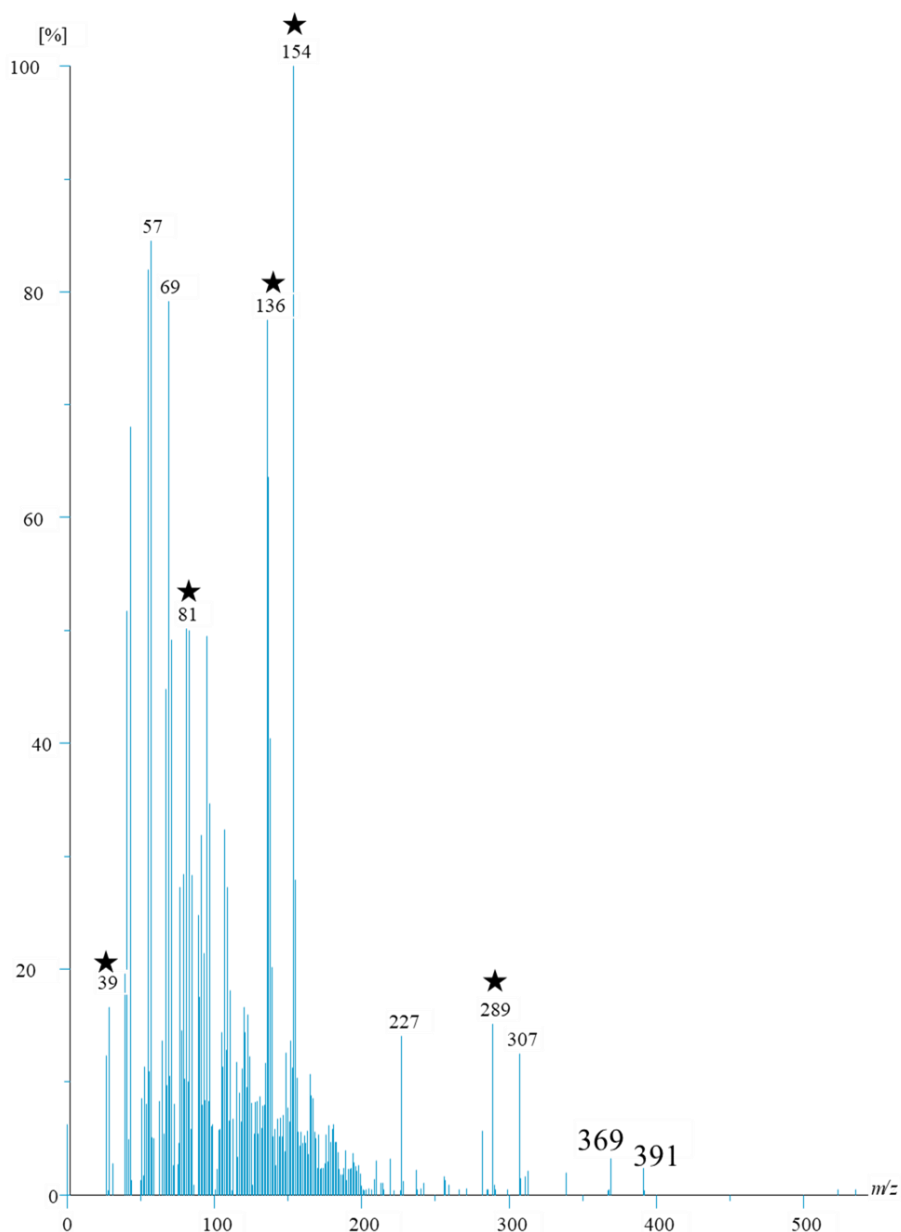


Figura 41. Espectro de masas de **2-Ni(II)** por la técnica de bombardeo rápido de átomos (EM-FAB) ★ fragmentos de la matriz Alcohol 3-nitrobenílico/ NBA

En este acercamiento se encontraron fragmentos con los que posible proponer una estructura, de acuerdo con la integración e interpretación de los datos obtenidos por UV-Vis, IR, RMN ^1H y RPE, esta estructura presenta dos ácidos picolínicos, una *l*-carnosina y una molécula de agua del medio de reacción, el primer fragmento corresponde a la estructura propuesta con la pérdida de la amina primaria protonada en forma de amoníaco [57].

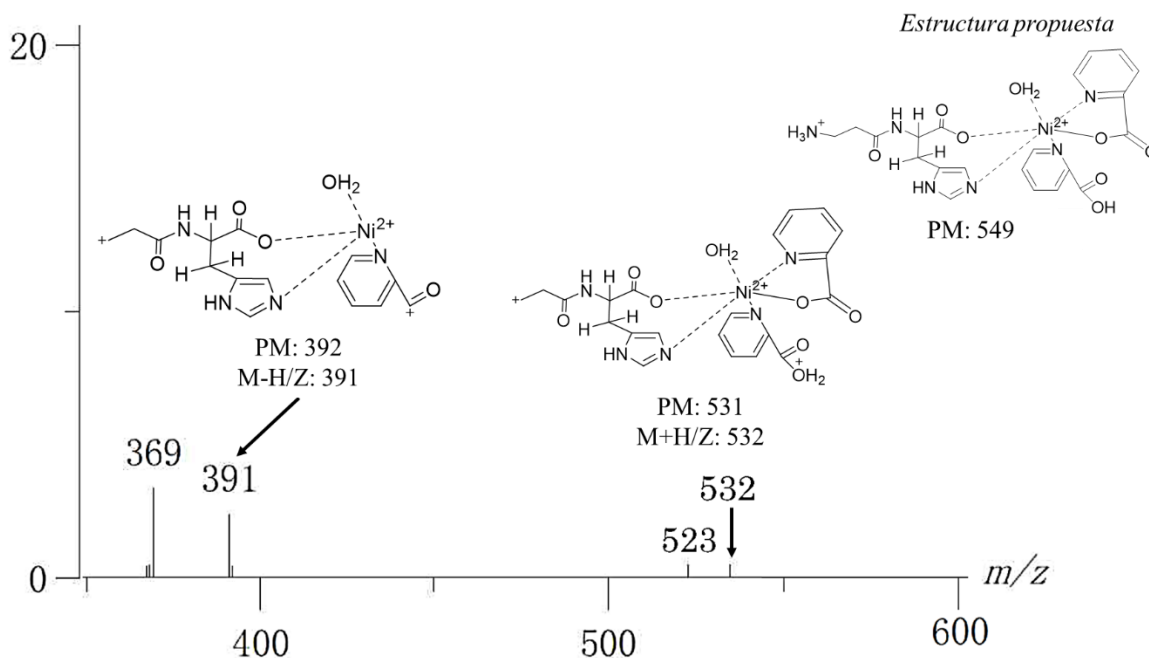


Figura 42. Acercamiento del espectro de masas de 2-Ni(II) por la técnica de bombardeo rápido de átomos (EM-FAB), y fragmentos de la estructura propuesta

En las Figuras 44 se muestra el espectro de masas de 6-Ni(II), también se encontró el patrón isotópico esperado para Ni(II) (Figura 31-c) [37]. A partir de este espectro fue posible proponer una estructura que al igual que en 2-Ni(II), que es congruente con los datos recabados, obteniendo un compuesto donde se tienen coordinados dos *l*-carnosina y un ácido succínico, al ion Ni(II), con interacciones por puente de hidrógeno de dos moléculas de agua del medio de reacción, esta estructura tiene el peso con relación m/z correspondiente al ion molecular [37]. Además, se tiene el fragmento correspondiente a la relación m/z de una molécula de *l*-carnosina [58], confirmando su presencia.

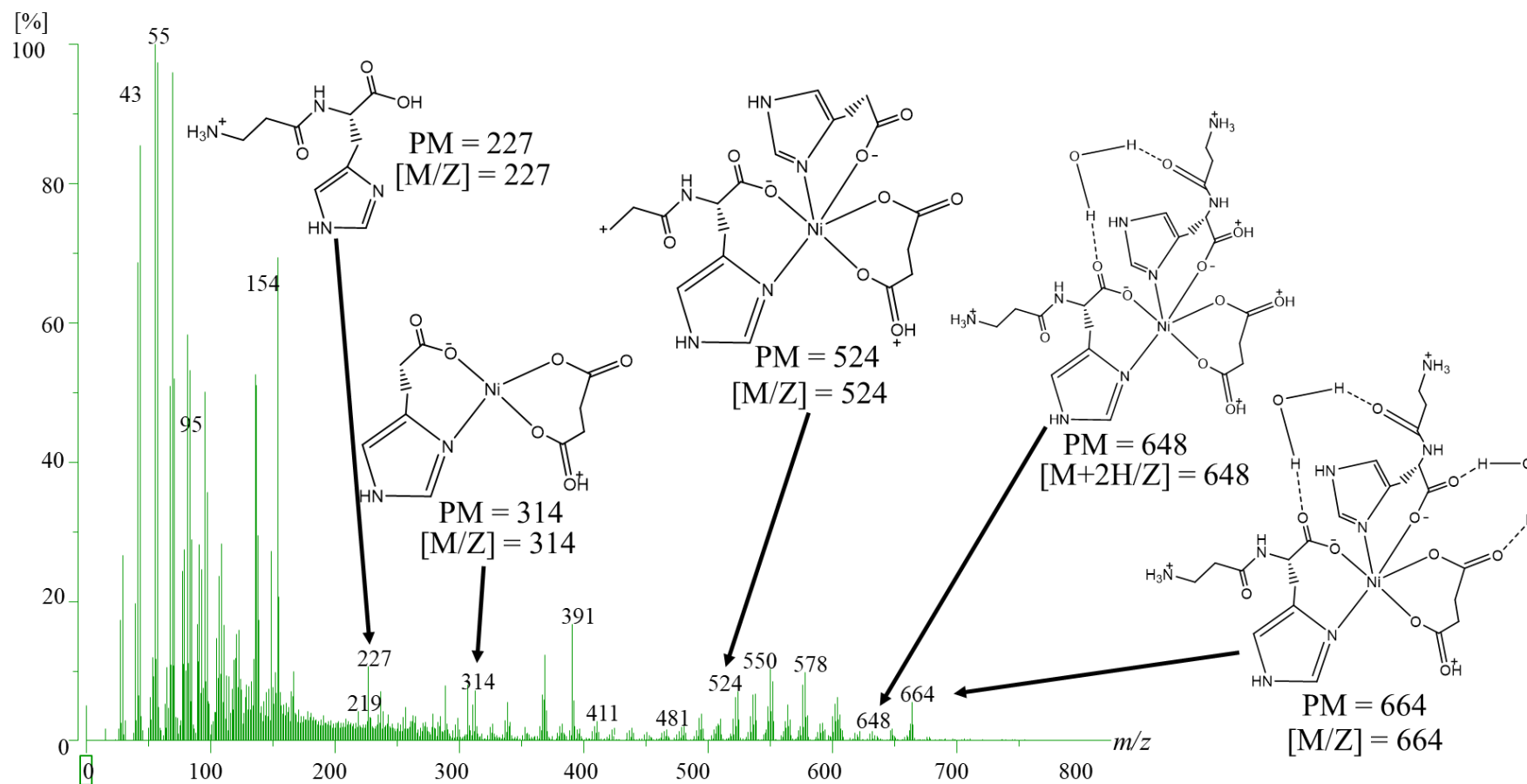


Figura 43. Espectro de masas de 6-Ni(II) por la técnica de bombardeo rápido de átomos (EM-FAB), y los fragmentos de la estructura propuesta

III. II. V. Caracterización por RPE

El ion Ni(II) de los compuestos **2-Ni(II)** y **6-Ni(II)** presentan un estado triplete anómalo, ya que es esperado un singlete con espín electrónico total $s = 0$ (Figura 44-a). El arreglo de los 8 electrones del ion Ni(II) en los orbitales $3d$ en una geometría octaédrica distorsionada, d_{xy}^2 , d_{xz}^2 , d_{yz}^2 , $d_{x^2-y^2}^2$, d_z^2 . Sin embargo, si la diferencia de energía entre los orbitales B_{1g} y A_{1g} es menor que la energía de apareamiento, E_{ap} , uno de los electrones $d_{x^2-y^2}^2$ pasa el orbital d_z^2 [$d_{x^2-y^2}^2$, d_z^2] con $s = 1$, del estado triplete (Figura 44-b). Existe un equilibrio entre el estado singlete y triplete [33]. Debido a este estado triplete es posible observar espectros de RPE y de RMN- ^1H de los compuesto **2-Ni(II)** y **6-Ni(II)**.

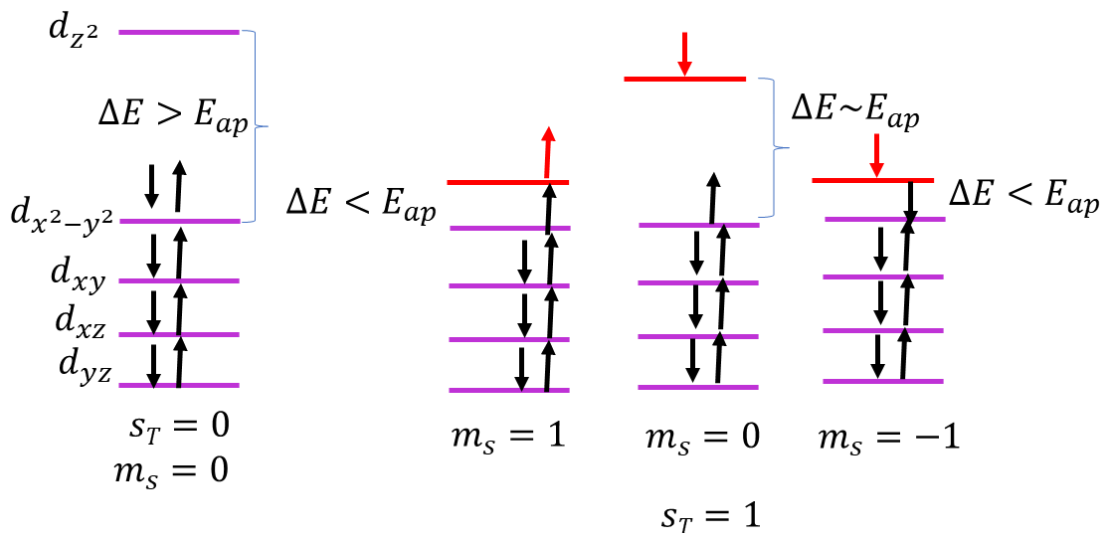


Figura 44. a) Estado singlete, b) Estado triplete (E_{ap} = energía de apareamiento)

En la Figura 45 se presentan los espectros de RPE de **2-Ni(II)** a 300 K y 90 K. Estos espectros muestran singletes anchos, con desdoblamiento de campo cero en $H = 3$ G. De acuerdo con la Figura 25, se esperaba observar las dos transiciones permitidas $\Delta m_s = \pm 1$, que son de diferente energía, por el desdoblamiento de campo cero de $|-1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ y $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$ [33, 59]. Sin embargo, en la señal ancha con colas abiertas y con valores de $g_{300\text{K}}/g_{90\text{K}} = 2.37/2.54$, se observa una sola transición [33]. Se tiene la transición prohibida $\Delta m_s = \pm 2$ de $|-1\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$, con baja intensidad con valores de $g_{300\text{K}}/g_{90\text{K}} = 11.80/17.34$ y de campo $H_{300\text{K}}/H_{90\text{K}} = 645 \text{ G}/489 \text{ G}$.

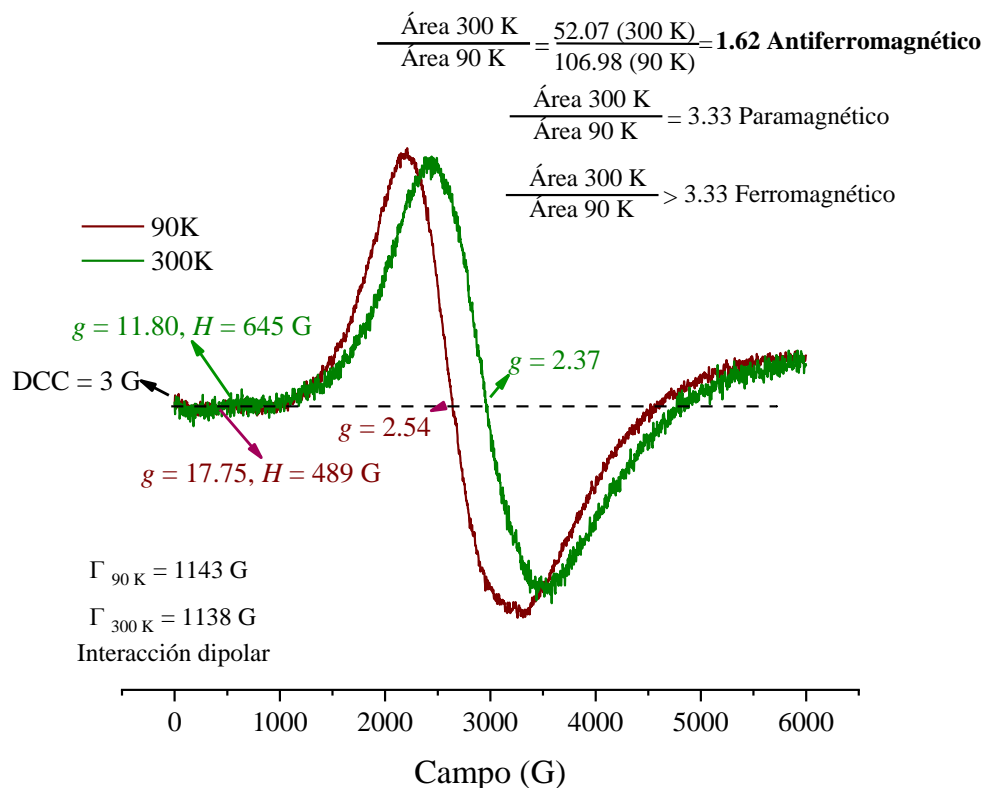


Figura 45. Espectro RPE de polvos en Banda-X de **2-Ni(II)** a 300 y 90 K

Manochitra, P. et al (2012) [59], reportan un espectro RPE a 300 K para un monocristal de tetrahidrato de dicloruro de hexaimidazolcobalto (II) dopado con cloruro de Ni(II) (Ni(II)/HCDT), con $s = 1$, y simetría octaédrica con distorsión trigonal alrededor del ion Ni(II), con un valor de $g = 2.39$, este valor es semejante al $g = 2.37$ observado en el espectro a 300 K. Esto nos informa que la geometría más probable para **2-Ni(II)** es octaédrica distorsionada; esto es consistente con lo obtenido por UV-Vis para este compuesto.

La relación de áreas, A, de los espectros a 300 K y 90 K, nos da una relación de la población de espines electrónicos desapareados orientados en dirección de las líneas de campo magnético aplicado en dos temperaturas [62]. Para un compuesto paramagnético la relación de áreas es $A_{300\text{K}}/A_{90\text{K}} = 3.33$. Si el valor $A_{300\text{K}}/A_{90\text{K}} < 3.33$ sugiere interacciones de intercambio antiferromagnético. Valores de $A_{300\text{K}}/A_{90\text{K}} > 3.33$. Sugiere interacciones de intercambio ferromagnético. Para **2-Ni(II)** la relación de áreas es, $A_{300\text{K}}/A_{90\text{K}} = 1.62$ sugiere interacciones antiferromagnéticas. La relación del ancho de línea de los espectros de RPE en diferentes temperaturas, da información sobre las interacciones de intercambio y dipolares. Si la relación

$\Gamma_{90\text{K}}/\Gamma_{300\text{K}} > 1$, las interacciones de intercambio magnético tienen preponderancia sobre las dipolares [33, 54]. Si $\Gamma_{90\text{K}}/\Gamma_{300\text{K}} = 1$ las interacciones de intercambio son semejantes a las dipolares [33]. Para **2-Ni(II)** se obtuvo un valor de 1.004, esto indica que, no se observa un aumento de las interacciones dipolares y de intercambio magnético al bajar la temperatura a 90 K, y no se tiene un aumento considerable en el ancho de línea [63].

Hay una disminución del valor de g al aumentar la temperatura a 300 K indicando un cambio en la estructura magnética alrededor del Ni(II) [49].

El siguiente Hamiltoniano describe el espectro de EPR **2-Ni(II)**, Ec. 43

$$\text{Ec. 41.} \quad \hat{H} = \beta_e \hat{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{H} + \hat{S} \cdot D \cdot \hat{S} + g^2 \beta^2 \left[\frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \mathbf{r})(\hat{S}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] - J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

Donde el primer término es el Zeeman electrónico con \mathbf{g} anisotrópico ($g \neq 2.0023$) por el acoplamiento espín-órbita. El segundo término describe el desdoblamiento de campo cero. El tercer término indica la interacción dipolar. El cuarto término indica la interacción de intercambio magnético espín electrónico-espín electrónico.

En la Figura 46 se presenta el espectro de RPE de polvos de **6-Ni(II)** a 300 K y 90 K. Presentan desdoblamiento de campo cero en $H = 10.5$ G. El espectro a 300 K presenta dos señales con una diferencia de $\Delta H = 174$ G y con valores de $g = 2.33$ y $g = 2.20$. La cercanía en estos valores de g indica la presencia de dos especies de Ni(II), con entornos magnéticamente diferentes [49]. El valor de $g = 2.35$, al igual que en **2-Ni(II)**, que la geometría probable alrededor del ion Ni(II) es octaédrica distorsionada [49], que es consistente con lo obtenido por UV-Vis y la estructura propuesta por EM. Mientras que el valor de $g = 2.20$, es reportado para un espectro de RPE de Ni(II) con una geometría de plano cuadrado [49, 61]. En el espectro de 90 K se observa un singulete ancho de colas abiertas, se observa la pérdida de la señal con $g = 2.33$ y se mantiene la señal con $g = 2.20$. Esto informa que al disminuir la temperatura, el movimiento del compuesto se restringe, y la geometría predominante alrededor del ion Ni(II) es de plano cuadrado, frecuente para Ni(II) [33, 36].

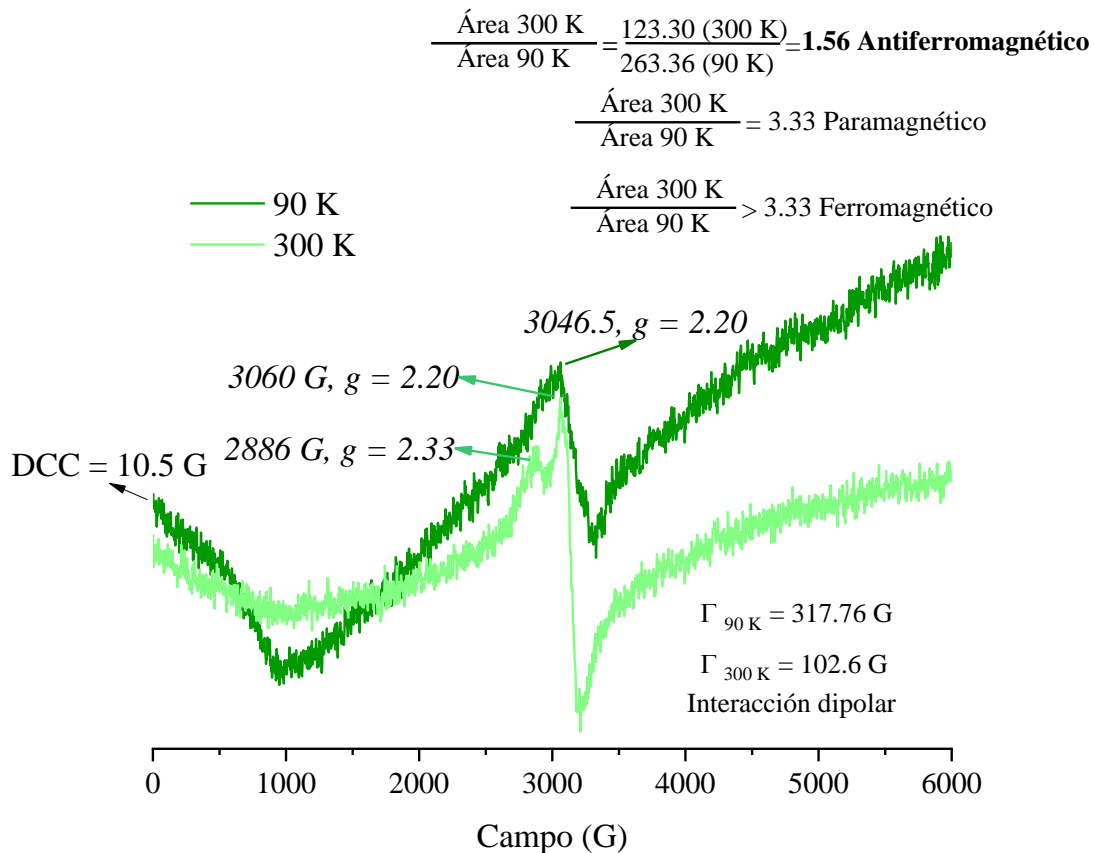


Figura 46. Espectro RPE de polvos en Banda-X de **6-Ni(II)** a 300 K y 90 K

La relación de áreas para **2-Ni(II)** es igual $A_{300\text{K}}/A_{90\text{K}} = 1.56$, sugiriendo que el compuesto presenta interacciones de intercambio antiferromagnéticas. La relación de anchos de línea para **2-Ni(II)** dio un valor de 3.09, indicando que las interacciones dipolares son más fuertes que las de intercambio magnético [33].

El espectro de **6-Ni(II)** puede ser descrito, de igual manera con la Ec. 41.

III.II.VI Ensayos DPPH

En la Tabla 20 se presentan los valores obtenidos de porcentaje de remanente y de inhibición del radical DPPH, después de 2 min de reaccionar con las materias primas y los compuestos **1-7**.

De acuerdo, con los valores obtenidos. Los compuestos **2-Ni(II)**, **6-Ni(II)** y **7-Cu(II)**, presentan un aumento en su actividad antioxidante, comparada con las materias primas. **2-Ni(II)**, **7-Cu(II)** inhibieron el 7.44 %, y **6-Ni(II)** y 8.20 % del radical DPPH, utilizando concentraciones 5.3×10^{-3} M y 4.6×10^{-3} M. Mientras que los ácidos orgánicos y las sales de Ni(II) y Cu(II), inhibieron 0-2% de DPPH con concentraciones 5×10^{-2} -0.6 M. La *l*-carnosina inhibe 9.41% del radical DPPH, pero se utilizó una disolución más concentrada (1.1×10^2 M).

3-Cr(III) y **1-Cu(II)** presentan una mejora en la actividad antioxidante, respecto a las sales de Cr(III) y Cu(II), y los ácidos orgánicos, pero no comparado con la *l*-carnosina.

Dado que **4-Cr(III)** y **5-Cu(II)** son sólidos insolubles y no presentaron actividad antioxidante. No son considerados para el análisis cinético, así como también las materias primas como Suc, Pic y las sales metálicas.

Tabla. 20. Porcentaje remanente y porcentaje inhibición de DPPH de las materias primas

Compuesto	ca. (M)	% DPPH remanente	%DPPH inhibido	s
Car	0.011	90.59	9.41	0.0025
Suc	0.67	98.16	1.84	0.006
Pic	0.34	98.03	1.97	0.007
Cu(CH ₃ COO) ₂	0.033	99.27	0.73	0.003
Ni(NO ₃) ₂	0.041	100.00	0.00	0.004
Cr(NO ₃) ₃	0.05	99.13	0.87	0.007
1-Cu(II)	0.0046	98.86	1.14	0.008
2-Ni(II)	0.0053	92.56	7.44	0.0034
3-Cr(III)	0.0067	94.52	5.48	0.006
4-Cr(III)	0.008	99.62	0.38	0.008
5-Cu(II)	0.008	99.74	0.26	0.0022
6-Ni(II)	0.0046	91.80	8.20	0.0023
7-Cu(II)	0.0046	92.56	7.44	0.0021
DPPH (H ₂ O: EtOH 2:1)	0.000067	99.93	0.066	0.002
DPPH (DMSO: EtOH 2:1)	0.000067	100.00	0	0.001
DPPH (EtOH)	0.000067	99.99	0.013	0.008

III. II. VII. Constantes de velocidad

Para determinar las velocidades de inhibición del radical DPPH se hicieron los perfiles de concentración, tanto del DPPH como de cada uno de los compuestos estudiados (Car, **1-Cu(II)**, **2-Ni(II)**, **3-Cr(III)**, **6-Ni(II)** y **7-Cu(II)**). Lo anterior se realizó para determinar cuáles concentraciones daban mejores resultados reproducibles, cinéticamente. La metodología seguida fue mantener el reactivo uno (DPPH) con concentración constante y se varió la concentración la concentración del segundo reactivo (compuesto). Luego se escogió la concentración del segundo reactivo que permitió tener datos de v_0 menos dispersos.

Se describe el tratamiento de los datos utilizado en el compuesto **1-Cu(II)**, como ejemplo del análisis realizado para todos los demás compuestos: (**2-Ni(II)**, **3-Cr(III)**, **6-Ni(II)**, **7-Cu(II)** y Car).

En la Tabla 21 se presentan los valores de las velocidades iniciales a 15 s (v_0) para diferentes concentraciones de compuesto **1-Cu(II)** (5.2×10^{-3} M - 3.8×10^{-3} M), utilizando una concentración constante de DPPH (9.16×10^{-5} M). Se determinó que la concentración 4.2×10^{-3} M de **1-Cu(II)**, es la concentración que presenta una menor desviación de los datos, por lo que fue, la elegida para mantener la constante en las mediciones de las velocidades iniciales a 15 (v_0), con diferentes concentraciones de DPPH (9.16×10^{-5} - 2.5×10^{-5} M) (Tabla 22).

Los valores de las velocidades iniciales de los diferentes compuestos se encuentran en el apéndice V, Tablas 30-41.

Una vez obtenidas las velocidades iniciales, se realizó el análisis estadístico utilizando la *prueba Q de Dixon* con un 95% de nivel de confianza. Los datos que presentaron valores de Q superiores a los tabulados (Tabla 3) para la *prueba Q*, fueron considerados datos anómalos (*) y son descartados.

Tabla. 21. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para DPPH, variando la concentración de **1-Cu(II)**

[9.16×10^{-5} DPPH], M					
[1-Cu(II)], M					
V_0, Ms^{-1}	0.0052	0.0045	0.0042	0.004	0.0038
v_{01}	0.286	0.202	0.154	0.132	0.105
v_{02}	0.283	0.199	0.155	0.133	0.117
v_{03}	0.289	0.2	0.157	0.135	0.113

v_{04}	0.281	0.197	0.152	0.13	0.107
v_{05}	0.289	0.205	0.158	0.137	0.104
v_{06}	0.296	0.209	0.152	0.138	0.118
v_{07}	0.276	0.186	0.153	0.137	0.111
v_{08}	0.287	0.194	0.156	0.139	0.109
v_{09}	0.290	0.203	0.164	0.136	0.106
v_{10}	0.286	0.205	0.159	0.135	0.109
\bar{v}_0	0.286	0.2	0.156	0.1352	0.1
s	0.005	0.006	0.004	0.003	0.005

*Datos rechazados por la prueba Q

Tabla. 22. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para **1-Cu(II)**, variando la concentración de DPPH

[0.0042 1-Cu(II)], M					
[DPPH], M					
V_0, Ms^{-1}	9.16×10^{-5}	7.5×10^{-5}	5.83×10^{-5}	4.17×10^{-5}	2.5×10^{-5}
v_{01}	0.164	0.191	0.182*	0.046*	0.358*
v_{02}	0.159	0.099	0.068	0.045	0.029
v_{03}	0.158	0.099	0.062	0.042	0.029
v_{04}	0.157	0.098	0.061	0.041	0.029
v_{05}	0.156	0.096	0.059	0.041	0.028
v_{06}	0.155	0.089	0.057	0.039	0.028
v_{07}	0.154	0.088	0.056	0.039	0.028
v_{08}	0.153	0.087	0.056	0.039	0.027
v_{09}	0.152	0.085	0.055	0.038	0.027
v_{10}	0.152	0.082	0.053	0.030	0.024
v_{11}		0.082	0.052	0.006*	0.024
v_{12}		0.007*	0.0022*		0.0057*
\bar{v}_0	0.156	0.100	0.058	0.039	0.027
s	0.004	0.040	0.041	0.011	0.096

*Datos rechazados por la prueba Q

Una vez descartados los datos anómalos, se determinó la velocidad inicial promedio (\bar{v}_0) y la desviación estándar (s).

En la figura 47, se presentan los gráficos obtenidos de las velocidades iniciales en función de la variación de la concentración de compuesto, con concentración de DPPH constante. Se indica con una línea punteada la concentración elegida para ser constante, en las mediciones de la velocidad inicial con la variación de concentraciones de DPPH (Figura 48).

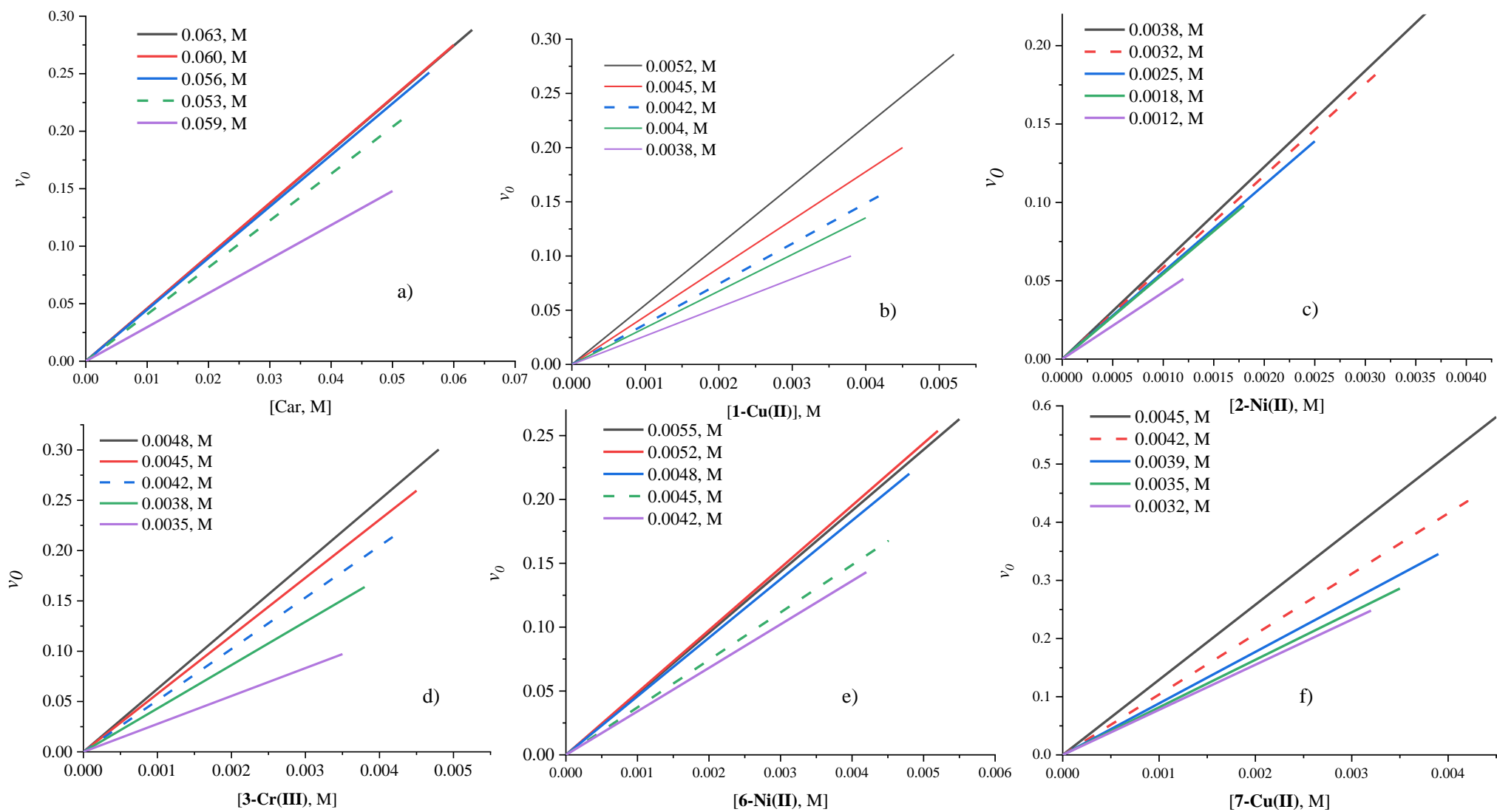


Figura 47. Gráficos de la velocidad inicial en función de la variación de la concentración de: a) Car, b) 1-Cu(II), c) 2-Ni(II), d) 3-Cr(III), e) 6-Ni(II) y f) 7-Cu(II), con concentración de DPPH constante $9.16 \times 10^{-5} M$

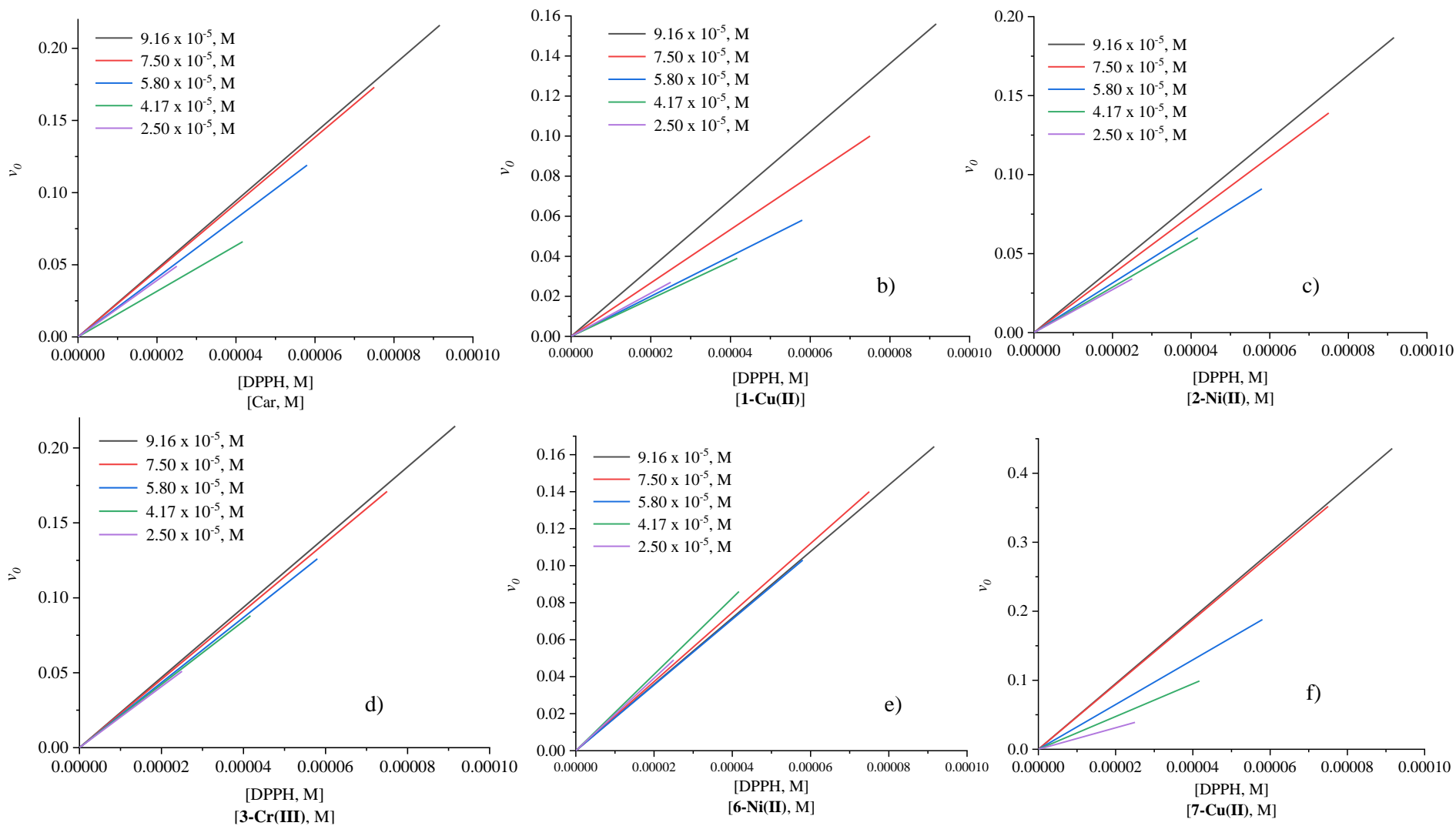


Figura 48. Gráficos de la velocidad inicial en función de la variación de la concentración de DPPH, manteniendo la concentración constante de: a) Car [0.053 M], b) 1-Cu(II) [0.0042 M], c) 2-Ni(II) [0.0032 M], d) 3-Cr(III) [0.0042], e) 6-Ni(II) [0.0045 M] y f) 7-Cu(II) [0.0042 M]

Posteriormente, la ecuación de velocidad general (Ec. 36) es adaptada a nuestro sistema (Ec. 42) [27], para determinar la constante de primer orden k_1 y segundo orden k_{2orden} :

$$\text{Ec. 42. } v_0 = k[\text{compuesto}][\text{DPPH}]$$

En la figura 48, se observa que al aumentar la concentración de DPPH las pendientes de las rectas de v_0 se hacen más positivas. Cuando tenemos el cambio de la concentración de DPPH de $7.50 \times 10^{-5} \text{ M}$ a $9.16 \times 10^{-5} \text{ M}$ la variación de la pendiente no es considerable, y se observó que sigue esta tendencia después de la concentración de $9.16 \times 10^{-5} \text{ M}$, esto nos informa que en esta concentración v_0 es independiente de la concentración de DPPH y la Ec. 42 se puede aproximar a una ecuación de pseudo primer orden, y la Ec. 42, pasa a ser (Ec. 43):

$$\text{Ec. 43. } v_0 = k'[\text{compuesto}]$$

A partir de esta ecuación se determina la constante k'_1 :

$$\text{Ec. 44. } k'_1 = \frac{v_0}{[\text{compuesto}]}$$

Tenemos que k'_1 es igual (Ec. 45):

$$\text{Ec. 45. } k'_1 = k[\text{DPPH}]$$

De esta ecuación se despeja k , para obtener la constante de segundo orden k_{2orden} con unidades de $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Ec. 46):

$$\text{Ec. 46. } k_{2orden} = \frac{k_1}{[\text{DPPH}]}$$

Los valores de k'_1 y k_{2orden} obtenidos tienen la siguiente tendencia, **7-Cu(II) > 2-Ni(II) < 3-Cr(III) > 6-Ni(II) > 1-Cu(II) > Car** (Tabla 23).

Tabla. 23. Constantes de velocidad de segundo (k_{2orden}) y primer (k'_1) orden, su geometría y densidad de carga [64]

Compuesto	k_{2orden} $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	k'_1, s^{-1}	S	μ	Geometría	Densidad de carga (C/pm^3)
Car	4.47×10^4	4.09	± 0.0230	± 0.0170		

1-Cu(II)	4.05×10^5	37.14	± 0.0147	± 0.0109	Plano cuadrado	6.95×10^{-6}
2-Ni(II)	6.38×10^5	58.53	± 0.0383	± 0.0284	Octaedro distorsionado	5.81×10^{-6}
3-Cr(III)	5.32×10^5	48.80	± 0.0233	± 0.0173	Octaedro	12×10^{-6}
6-Ni(II)	4.06×10^5	37.17	± 0.0124	± 0.09	Octaedro distorsionado	5.81×10^{-6}
7-Cu(II)	1.13×10^6	103.80	± 0.0489	± 0.0363	Pirámide de base cuadrada	6.95×10^{-6}

*s, desviación estándar; μ , intervalo de confianza de la constante de velocidad

Se compara la densidad de carga de los iones metálicos, porque los iones metálicos con mayor densidad de carga atraen con mayor fuerza el radical [2], esto puede influir en la velocidad de inhibición del radical. También se comparan las geometrías de los de los compuestos (Tabla 24), ya que, Marchi, R. et al (2022), reporta que una de las limitaciones de utilizar DPPH es el impedimento estérico, debido a que el radical se encuentra ubicado en el centro de la molécula durante más tiempo, así, moléculas más pequeñas pueden acceder al radical más fácilmente [1], y en este caso presentar una mayor velocidad de inhibición.

El ion Cr(III) en el compuesto **3-Cr(III)** tiene una geometría octaédrica [47], y posee la mayor densidad de carga ($12 \times 10^{-6} \text{ C/pm}^3$), al presentar el radio iónico más pequeño (62 pm), en comparación con los iones Cu(II) (65 pm) y Ni(II) (69 pm). Por lo que, se esperaría que fuera el compuesto que más atrae al radical de DPPH, y tener una reacción de inhibición más rápida, sin embargo, **7-Cu(II)** es el compuesto con la k_{2orden} más grande, en comparación con todos los compuestos con un valor de $7.05 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, este compuesto tiene una geometría de pirámide de base cuadrada y una densidad de carga menor a la de **3-Cr(III)** [10]. Así que, se observa que la velocidad de reacción no es afectada por la densidad de carga, el tipo de ion metálico, ni la geometría de la esfera de coordinación.

La k_{2orden} de todos los compuestos tiene uno y dos órdenes de magnitud ($4\text{-}6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), superior al de *l*-carnosina, indicando que la presencia de los iones metálicos favorece

la inhibición del radical DPPH, haciendo que la velocidad de reacción se lleve a cabo más rápido. La mejora de la actividad antioxidante de los complejos puede deberse a que el ion metálico participa en la estabilización del radical libre [65]. Además, los compuestos de coordinación tienen más de un ligante, y estos pueden actuar en conjunto con el ion metálico para inhibir el radical [2].

Capítulo IV

IV. I. Conclusiones

La integración de los datos obtenidos por las técnicas espectroscópicas nos llevó a la corroborar que solo en los compuestos de Ni(II) **2** y **6**, se dio la coordinación con ambos ligantes (Car-Pic, Car-Suc); mientras que en **1**, **3** y **4**, **5** solo se coordinaron los ácidos picolínico y succínico, respectivamente, y **7-Cu(II)** solo se dio la coordinación solo con la *l*-carnosina, como se reportaron.

La constante de velocidad de segundo orden k_{2orden} , informó que la velocidad en los compuestos **1-Cu(II)**, **2-Ni(II)**, **3-Cr(II)**, **6-Ni(II)** y **7-Cu(II)** es superior en un orden de magnitud ($2.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) en comparación con la *l*-carnosina ($1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Con base en esta información se determinó que la formación de compuestos de coordinación con los ligantes Car, Suc, Pic y los iones metálicos Cu(II), Cr(III) y Ni(II), optimiza la capacidad antioxidante en comparación con los ligantes sin coordinar.

IV. II. Bibliografía

- [1] Marchi, R., Campos, I., Santana, V., Carlos, R. (2022). Chemical implications, and considerations on techniques used to assess the in vitro antioxidant activity of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews* (451) 214-275
- [2] Milaeva, E. (2011) Metal-based antioxidants-potential therapeutic candidates for prevention the oxidative stress-related carcinogenesis: mini-review. *Curr Top Med Chem*, 27 (21) 03-13.
- [3] Guerra, E. (2001) Estrés oxidativo, enfermedades y tratamientos antioxidantes. *An. Med. Interna (Madrid)*, (6), 18
- [4] Shemchuk, O., André, V., Duarte, M., K., Braga, D., & Grepioni, F., (2017, Mayo 8). Molecular Salts of L-Carnosine: Combining a Natural Antioxidant and Geroprotector with “Generally Regarded as Safe” (GRAS) Organic Acids. *American Chemical Society*, 17, 3379–3386.
- [5] Boldyrev, A., Aldini, G., & Derave, W. (2013). Physiology and Pathophysiology of Carnosine. *Physiological Reviews*, 93 (4), 1803–1845.
- [6] Xu, J., Jiang, Y., Zhou, L., Ma, L., Huang, Z., Shi, J., Gao, J., & He, Y. (2021). Nickel-Carnosine complex: A new carrier for enzymes immobilization by affinity adsorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 38, 237–246. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.04.019>
- [7] Ozel, T., Bilgihan, A., Biberoglu, G., Mertoglu, C. (2010). Carnosine supplementation protects rat brain tissue against ethanol-induced oxidative stress. *Mol Cell Biochem*. 339 (1-2) 55-61.
- [8] Kim, Y., Kim, J., Kim, Y., Choi, C., Lee, H. (2011). Effects of α -lipoic acid and L-carnosine supplementation on antioxidant activities and lipid profiles in rats. *Nutr Res Pract*. (5):421-8. doi: 10.4162/nrp.2011.5.5.421. Epub 2011 Oct 28. PMID: 22125679; PMCID: PMC3221827.
- [9] C. Freeman & T. Szymanski. (1966, Julio 13). Crystallographic Studies of Metal-Peptide Complexes. V. (II-Alanyl-L-histidinato)copper(II)Dihydrate. *Acta Cryst*, 22, 406-417. 10.1107/s0365110x67000787
- [10] Torreggiani, A., Tamba, M., Fini, G. (2000) Binding of copper(II) to Carnosine: Raman and IR spectroscopic study, *Biopolymers*, 57 (3), 149-59.
- [11] Baran, E., Parajón-Costa, B., Rojo, T., Sáez-Puche, R., Fernández, F., Tótaro, R., Apella, M., Etcheverry, S., & Torre, M. (1995). Spectroscopic, magnetic, and electrochemical behavior of the copper(II) complex of carnosine. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 58 (4), 279–289. [https://doi.org/10.1016/0162-0134\(94\)00061-e](https://doi.org/10.1016/0162-0134(94)00061-e)
- [12] Murdoch, C., (1986) Three chromium(III) complexes with dipeptide ligands, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1329-1331
- [13] Palagina, I. A. (2017). Pro-/antioxidant reactions and nitrogen oxide metabolism under sub-chronic effect of succinic acid derivatives. *The Ukrainian Biochemical Journal*, 89 (4), 22–33. <https://doi.org/10.15407/ubj89.04.022>

- [14] Grant, S., Coggan, E., & Smythe, G. A. (2009). The physiological action of picolinic Acid in the human brain. *International journal of tryptophan research : IJTR*, 2, 71–79. <https://doi.org/10.4137/ijtr.s2469>
- [15] Basolo, F., Johnson, R. (1980), *Química de los Compuestos de Coordinación*, España: Reverté.
- [16] Garnovskii, A., Kharisov, B., Gojon, G., & Garnovskii, A. (1995). Direct synthesis of coordination compounds from zerovalent metals and organic ligands. *Russian Chemical Reviews*, 64 (3), 201–221.
- [17] Binitha, M & Pradyumnan, P. (2013). Structural, thermal and electrical characterization on gel grown copper succinate dihydrate single crystals. *Physica scripta*, 87, 65-63
- [18] Tretter, L., Patocs, A., Chinopoulos, C. (2016). Succinate, an intermediate in metabolism, signal transduction, ROS, hypoxia, and tumorigenesis. *Biochimica et Biophysica Bioenergetics*, 1857, (8), 1086-110 <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2016.03.012>
- [19] Huheey, J., Keiter, E., Keiter, R. [4]. (1997). *Química inorgánica. principios de estructura y reactividad*, México, OXFORD
- [20] Foster, P., Cheetham, A. (2002). Open-Framework Nickel Succinate, $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: A New Hybrid Material with Three-Dimensional Ni–O–Ni Connectivity. *Angewandte Chemie International*, 41, (3) p. 457-459
- [21] Sharrock, P., Theophile, T., Brisse, F. (1973). Etude du succinate de Chrome(II) dihydrate, $[\text{Cr}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Can. J. Chem*, 51, 2963
- [22] Beatriz, S., Parajón, C., Claudia, Wagner, C & Baran, J. (2003). Voltammetric and Spectroscopic Study of Chromium(III)/Picolinate Complexes. *Z. Anorg. Allg. Chem*, 629, 1085-1090
- [23] Ömer, T; Davut, A; Yusuf, A. Synthesis, X-ray structure, spectroscopic characterization, and nonlinear optical properties of Nickel (II) complex with picolinate: A combined experimental and theoretical study. *Journal of Molecular Structure*. 2015. 1098, p 12-20,
- [24] Serrano, M., Hernández, L., Madden, W., Lubes, V., Landaeta, V., Rodríguez, E., Lubes, G., Stern, A., Ciangherotti, C., & Jiménez, L. (2022). Speciation study and biological activity of copper (II) complexes with picolinic and 6-methylpicolinic acid with different components of blood serum of low molecular mass in KNO_3 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. *Polyhedron*, 211, 115562. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115562>
- [25] Pyrzynska, K., & Pękal, A. (2013). Application of free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) to estimate the antioxidant capacity of food samples. *Analytical Methods*, 5(17), 4288. <https://doi.org/10.1039/c3ay40367j>
- [26] Kedare, B., & Singh, P. (2011). Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay. *Journal of Food Science and Technology*, 48(4), 412–422. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0251-1>

- [27] Villaño, D., Fernández, M., Moyá, M. L., Troncoso, A., & García, M. (2007). Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical. *Talanta*, 71(1), 230–235. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.03.050>
- [28] Ionita, P. (2021). DPPH· Stable Free Radical. *encyclopedia.pub*. <https://encyclopedia.pub/entry/7525>
- [29] Dolman, D., Newell, G. A., Trulow, M., Dunford, H (1975). A kinetic study of the reaction of horseradish peroxidase with hydrogen peroxide. *Can. J. Biochem.* 53, 495
- [30] Miller, J., Miller, J. [4]. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica*. Madrid, Pearson Educación, S. A
- [31] Harris, D. [6]. *Análisis químico-cuantitativos*. Reverté
- [32] Rorabacher, D. (1991). Statistical Treatment for Rejection of Deviant Values: Critical Values of Dixon's "Q" Parameter and Related Subrange Ratios at the 95% Confidence Level. *Analytical chemistry*, 63 (2), 139-146
- [33] Drago, R. [1]. (1992). *Physical Methods in Chemistry*. Saunders College Publishing: Ft. Worth
- [34] Atkins, P. [6]. (1999). *Química Física*. Omega, S. A
- [35] Nakamoto, K. [6]. (2009). *Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination Compounds*. Wiley
- [36] D. F. Shriver, P., Atkins, W. [2]. (2004). *Química Inorgánica*. España: Reverté
- [37] Faraldos, M., Goberna, C. [2]. (2011). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Biblioteca de ciencias
- [38] Pavia, D., Lampman, G., George, K. [3]. (2001). *Introduction to spectroscopy*. Brooks/Cole
- [39] Brustolon, M & Giamello, E. (2009). *Electronic paramagnetic resonance*. Wiley
- [40] Bertini, I., Luchinat, C & Parigi, G. (2001). *Solution NMR of paramagnetic Molecule*. ELSERVIER
- [41] Barber, M., Bordoli, R., Sedgwick, D., & Tyler, A. (1981). Fast atom bombardment of solids (F.A.B.): a new ion source for mass spectrometry. *Journal of the Chemical Society*, 7, 325. <https://doi.org/10.1039/c39810000325>
- [42] Levine, I. [5]. (2004). *Fisicoquímica*. España, McGraw W-Hill/Interamericaba
- [43] Robson, M. (2004). *An introduction to chemical Kinetics*. England, Wiley
- [44] Laidler, K. (1995). *The world of physical chemistry*. New York, Oxford
- [45] Asghar, S. (2022). The Michaelis-Menten Constant | A-Level Biology Revision Notes. *A Level Biology*. <https://alevelbiology.co.uk/notes/michaelis-menten-constant/>

- [46] Zhao, Q., Zhang, M & Fang, R. (2006). Copper(II)-Assisted thorough hydrolysis of 2,4,6-Tris(2-pyridyl)1,3,5-triazine (TPTZ). Crystal structures of Bis(2-pyridylcarboxylato)-Copper(II) dihydrate and Bis(2-pyridylcarbonyl)-amido-2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine-copper(ii) dicyanamide heptahydrate. *Journal of Structural Chemistry*, 47 (4), 764-767
- [47] Hakimi, Mohammad. (2013). Structural and Spectral Characterization of a Chromium(III) Picolinate Complex: Introducing a New Redox Reaction. *Journal of the Korean Chemical Society*, 57 (6), 721-725
- [48] Fayza, Y., Shavira, M & Yohanes, B. (2020). Design and Preparation of Succinic Acid-Based Metal-Organic Frameworks for CO₂ Adsorption Technology. *Joint Journal of Novel Carbon Resource Sciences & Green Asia Strategy*. 7 (4), 549-554
- [49] Merino, R. (2018) *Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación a partir de iones metálicos (Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)), doxiciclina (DOX) y oxido de N-lutidina (ONL) buscando propiedades de magnetos moleculares y/o biológicas* [Tesis de doctorado]. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla
- [50] Drożdżewski, P., Malik, M., Kopel, P., & Bieńko, D. C. (2022). Normal vibrations and vibrational spectra of trithiocyanuric acid in its natural, deuterated, anionic and metal coordinated forms. *Polyhedron*, 220, 115819. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115819>
- [51] Suzuki, M., & Shimanouchi, T. (1968). Infrared and Raman spectra of succinic acid crystal. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 28(3), 394–410. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(68\)90083-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(68)90083-0)
- [52] Binitha, M. P., & Pradyumnan, P. P. (2023). Spectroscopic, thermal, electrical and magnetic characterization on gel grown nickel succinate tetrahydrate crystals. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.574>
- [53] Perrone, D., Monteiro, M., & Castelo-Branco, V. N. (2015). CHAPTER 3. The Chemistry of Imidazole Dipeptides. In *Food and nutritional components in focus* (pp. 43–60). <https://doi.org/10.1039/9781782622611-00043>
- [54] Pastor, C. *Obtención de compuestos de coordinación a partir del poliol (2-((2-hidroxibenciliden)amino)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol) e iones de metales de la primera serie de transición y sus estudios electromagnéticos* (2018) [Tesis de maestría]. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla
- [55] Lever, A. (1972). Inorganic electronic spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 11(2), 325–326. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(72\)80030-9](https://doi.org/10.1016/0022-2860(72)80030-9)
- [56] Friedrich, J. O., & Wasylishen, R. E. (1986). A ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance study of carnosine. *Canadian Journal of Chemistry*, 64(11), 2132–2138. <https://doi.org/10.1139/v86-351>
- [57] Sun, M., Sun, L., Miao, L., Liu, L., Huang, S., Yang, B., Fu, J., Ge, Z., Jin, L., & Liu, J. (2016). Metabonomics Study of Heart Homogenates from Myocardial Infarction Rats Using

[58] Mineo, P., Vitalini, D., La Mendola, D., Rizzarelli, E., Scamporrino, E., & Vecchio, G. (2002). Electrospray mass spectrometric studies of L-carnosine (β -alanyl-L-histidine) complexes with copper(II) or zinc ions in aqueous solution. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 16(7), 722–729. <https://doi.org/10.1002/rcm.633>

[59] Pandi, M., Ramachitra, S., & Kathirvelu, V. (2012). EPR and optical studies of Nickel(II) at 300K. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 99, 361–364. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.08.062>

[60] Fee, J., Bull, C. (1986). Steady-state Kinetic Studies of Superoxide Dismutases. *The Journal of Biological Chemistry*, 261 (28), 13000-13005

[61] Atzin, C. (2022). *obtención y estudios de compuestos de coordinación con cobre, cobalto, hierro, manganeso y níquel con ligantes polioles funcionalizados y azida* [Tesis de doctorado] Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla

[62] G. Feher. *Electron Paramagnetic Resonance with Applications to Selected Problems in Biology*, Gordon & Beach, New York, 1970.

[63] Tirado, S., Cuevas, N. A., Sosa, M. E & Zamorano, R. (1998). Ferromagnetic exchange interaction of the Cu-Cu dimer $[\text{Cu}_2(\text{picditn})-(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}][\text{ZnCl}_4]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [picditn = 1,11-bis(2-pyridyl)-2,6,10-triazaundecane]. *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions*, (14), 2431-2435.

[64] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radio and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 32(5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>

[65] Jamil, W., Solangi, S., Ali, M., Khan, K., Taha, M., & Khuhawar, M. Y. (2019). Syntheses, characterization, in vitro antiglycation and DPPH radical scavenging activities of isatin salicylhydrazidehydrazone and its Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) metal complexes. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 2262–2269. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.02.015>

[66] Chandrabhan Verma, Mumtaz A. Quraishi, K.Y. Rhee. (2022). Natural ligands: Promising ecofriendly alternatives for corrosion protection and plethora of prospects. *Process Safety and Environmental Protection*, 162, pp 253-290

IV. III. Apéndices

IV. III. I. Apéndice I, Espectros de UV-Vis

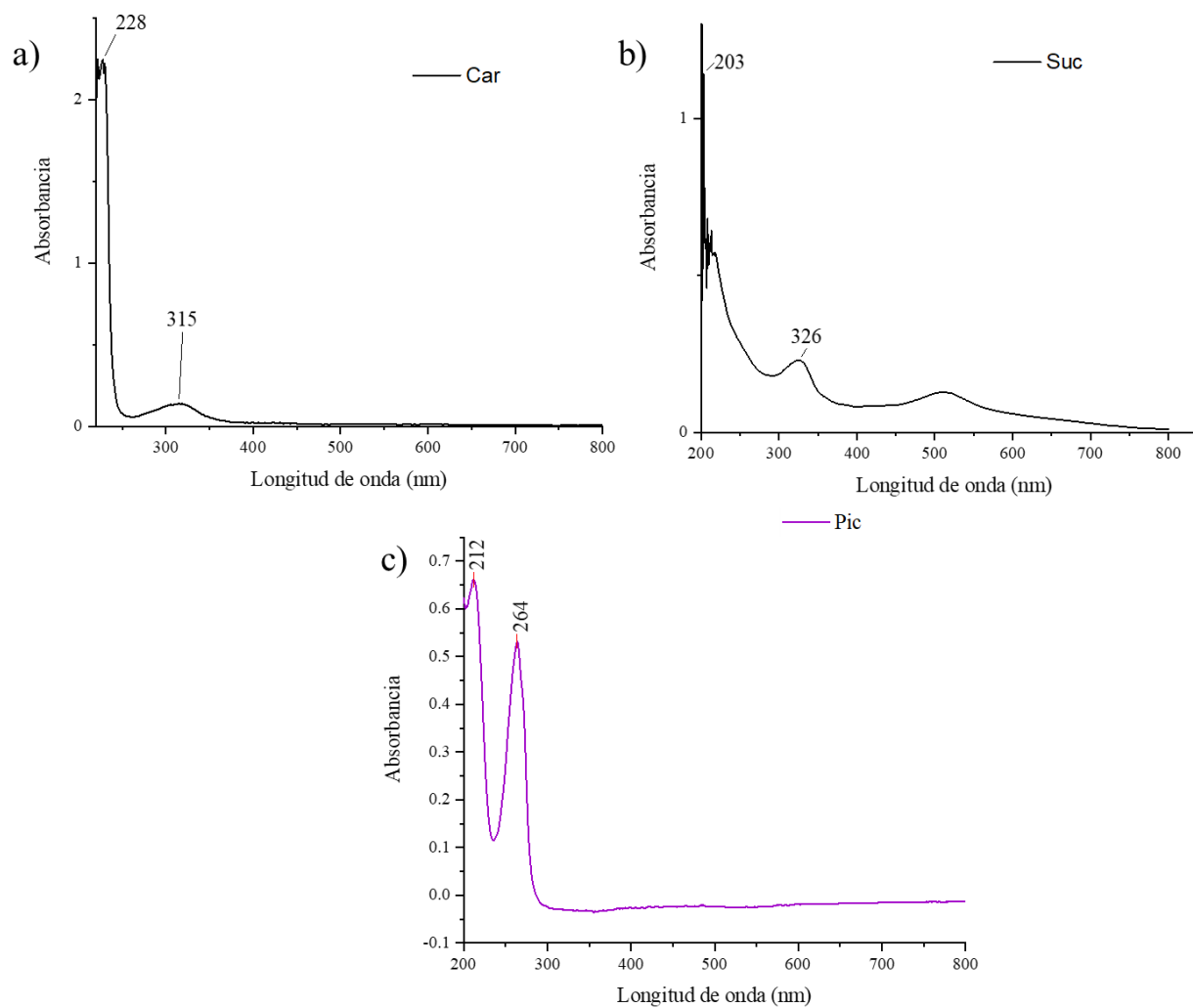


Figura 49. Espectros UV-Vis en disolución acuosa de: a) Car, b) Suc, c) Pic

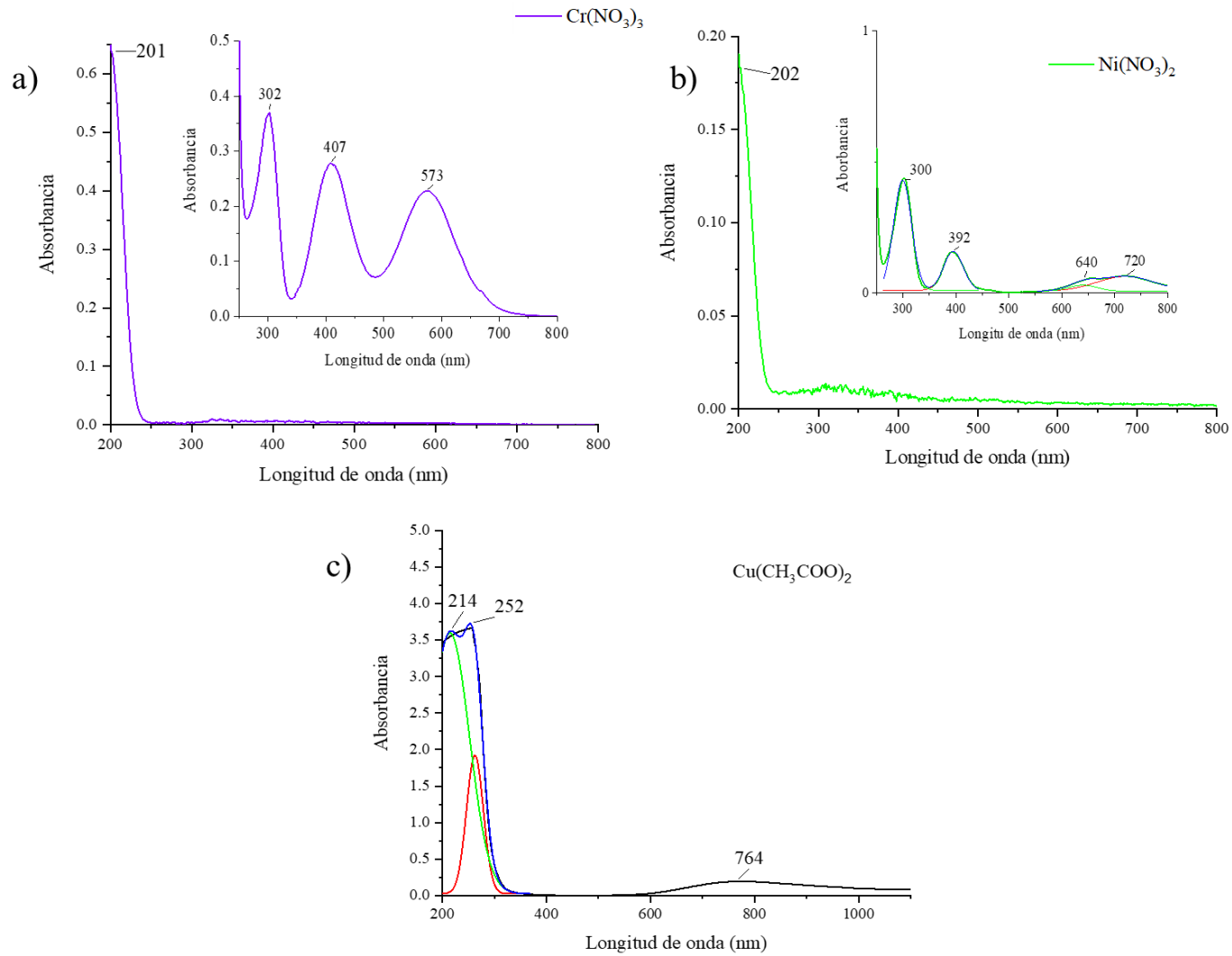


Figura 50. Espectros de UV-Vis en disolución acuosa de: a) Nitrato de Cromo (III), b) Nitrato de Níquel (II), c) Acetato de Cobre (II)

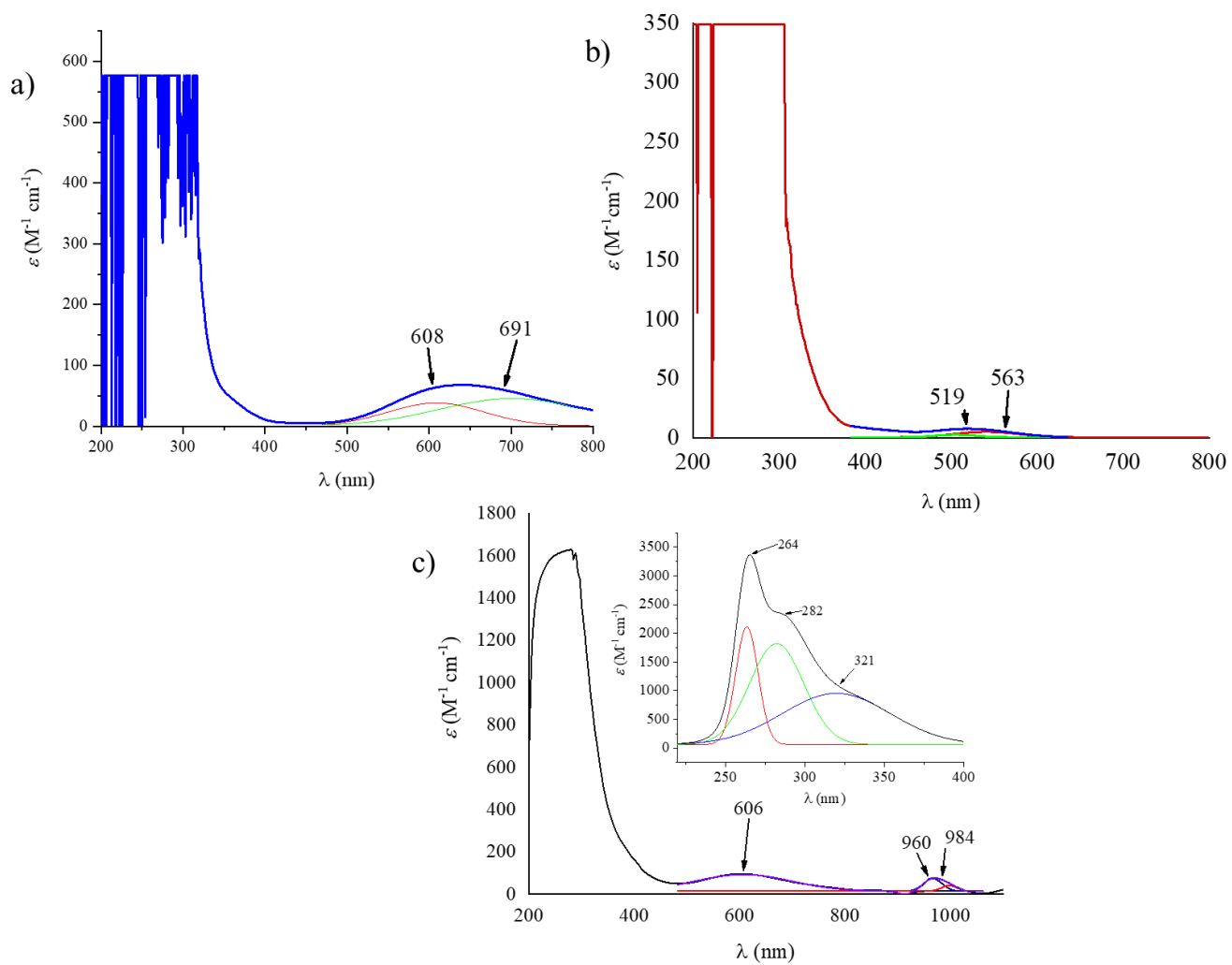


Figura 51. Espectros UV-Vis en DMSO de: a) 1-Cu(II) y b) 3-Cr(II), y en disolución acuosa de 7-Cu(II)

IV. III. II. Apéndice II, Espectros de IR

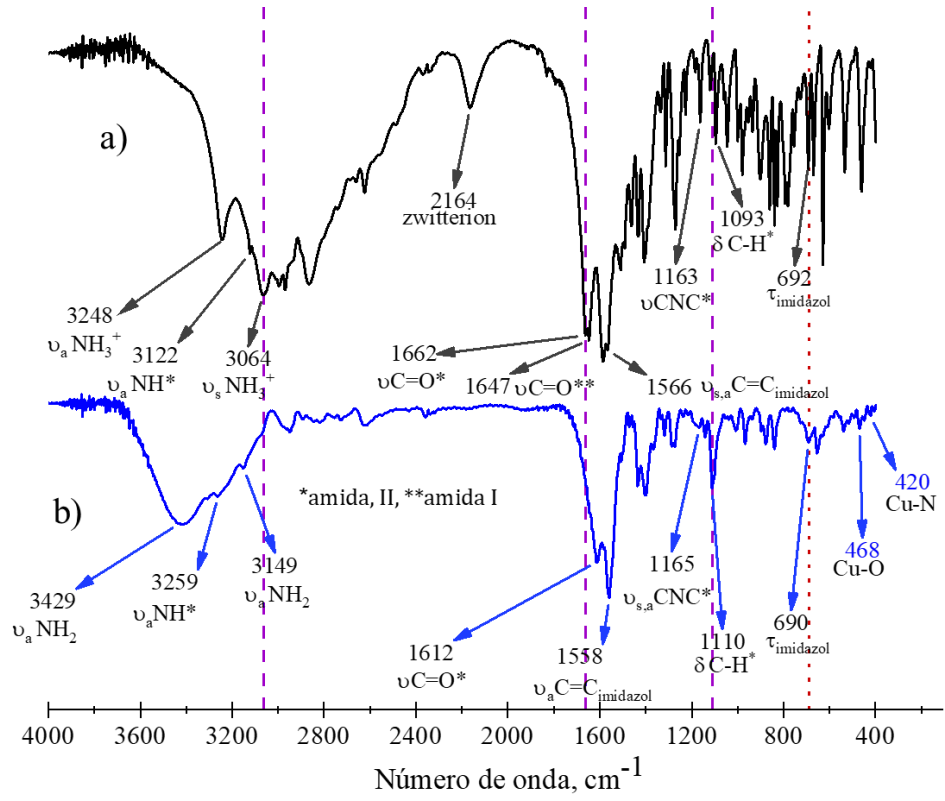


Figura 52. Espectro de IR en KBr de: a) Car y b) 7-Cu(II)

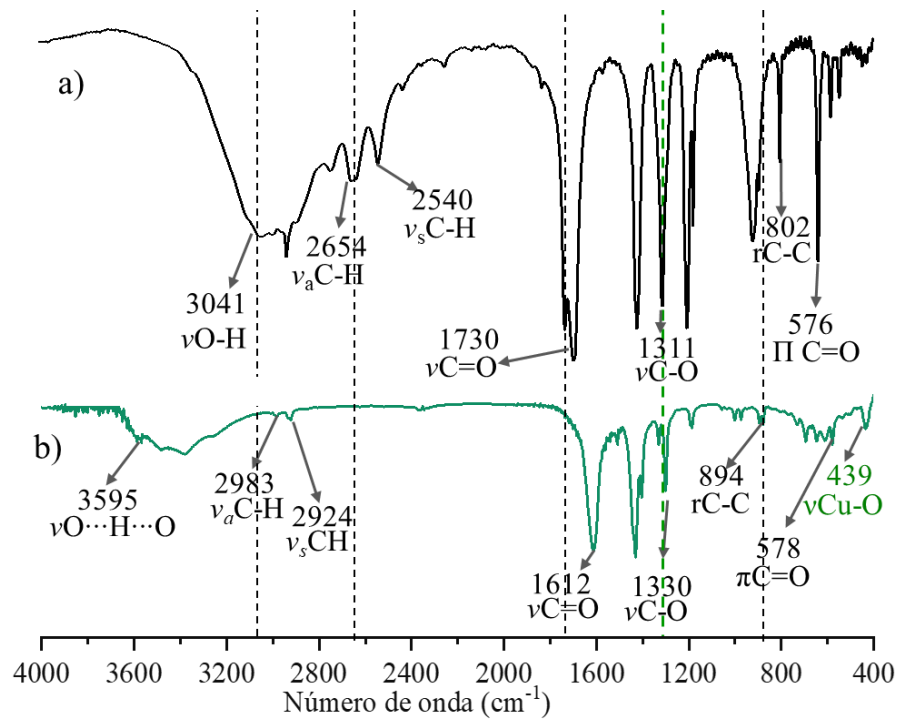


Figura 53. Espectro de IR en KBr de: a) Suc y b) 5-Cu(II)

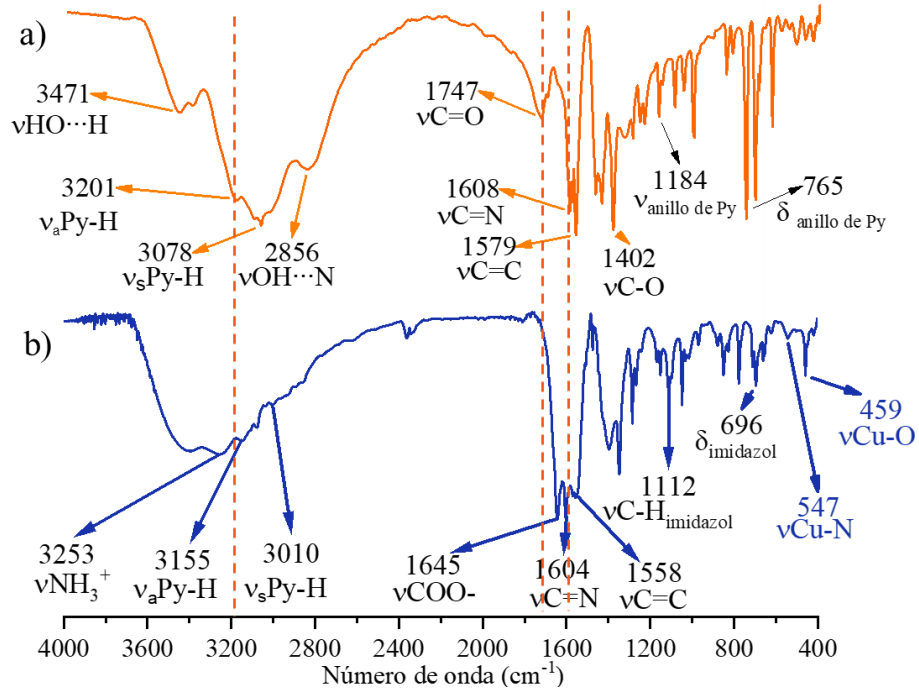


Figura 54. Espectro de IR en KBr de: a) Pic y b) 1-Cu(II)

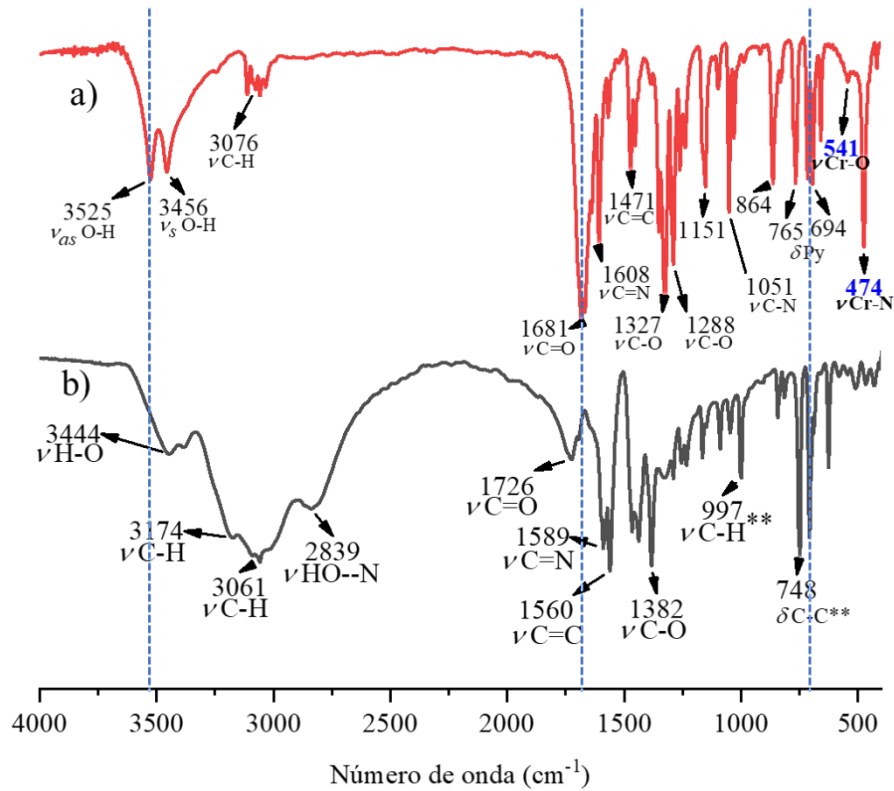


Figura 55. Espectro de IR en KBr de: a) 3-Cr(III) y b) Pic

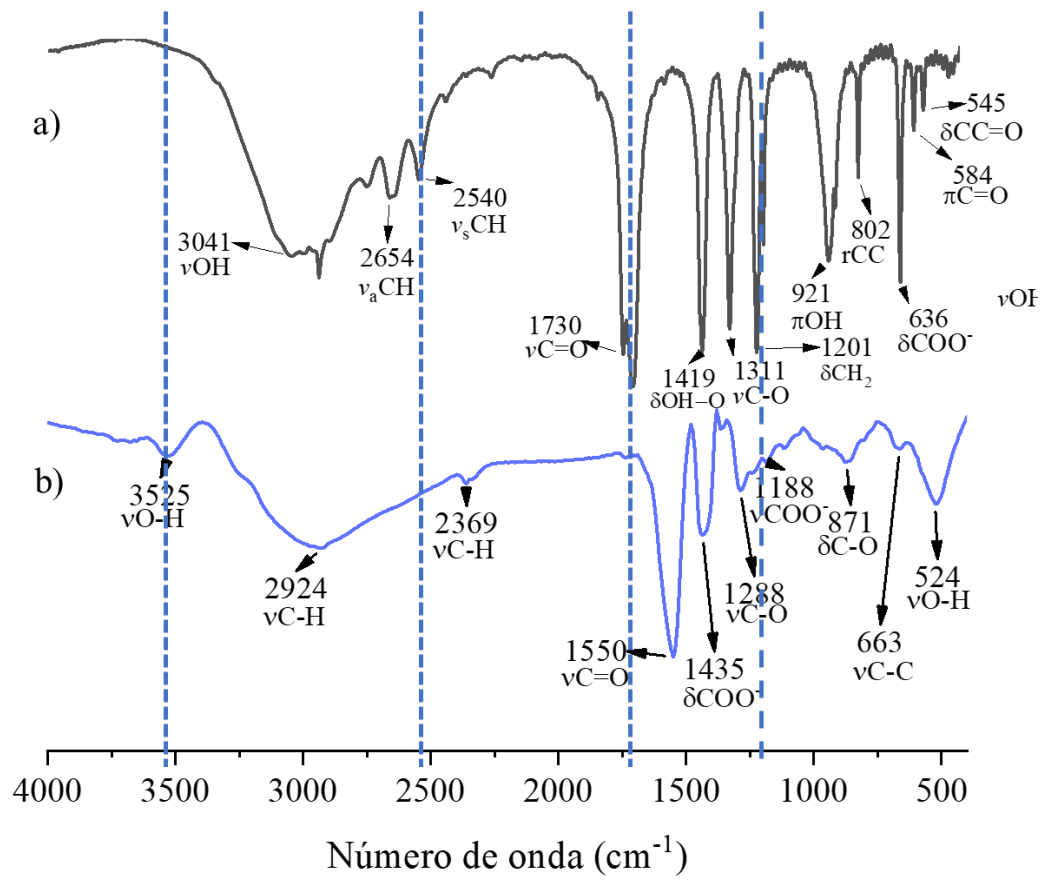


Figura 56. Espectro de IR en KBr de: a) Suc y b) 4-Cr(III)

IV. III. III. Apéndice III, Espectros EPR

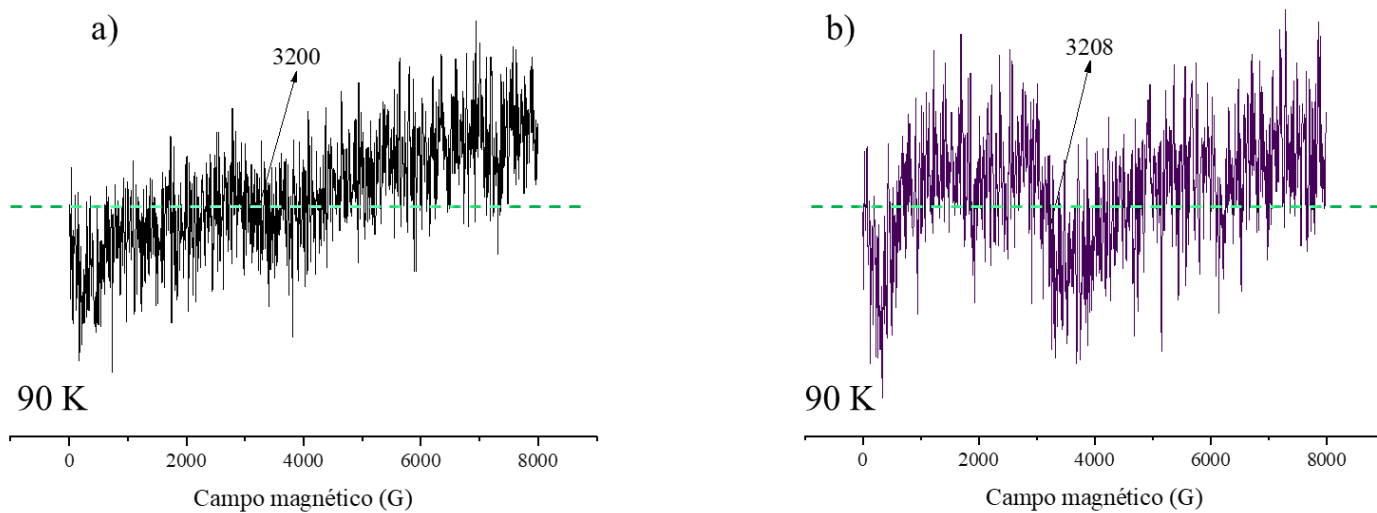


Figura 57. Espectros EPR en Banda- X de: a) cavidad y b) dedo

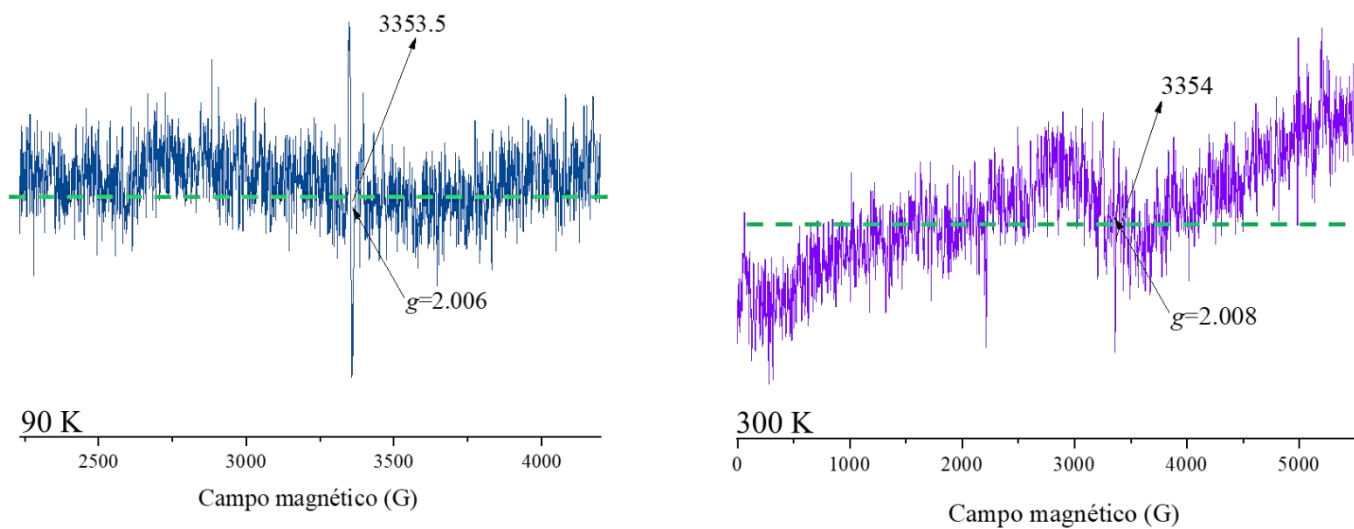


Figura 58. Espectros EPR en Banda-X de l-carnosina en 90K y 300K

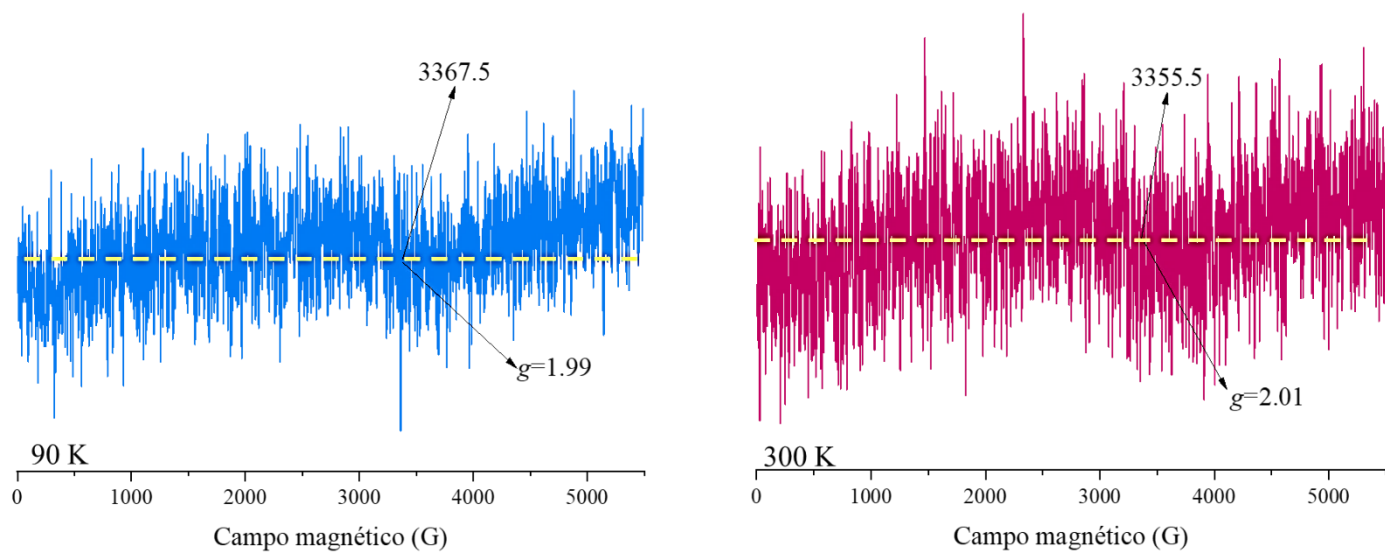


Figura 59. Espectros EPR en Banda-X del ácido picolínico en 90K y 300K

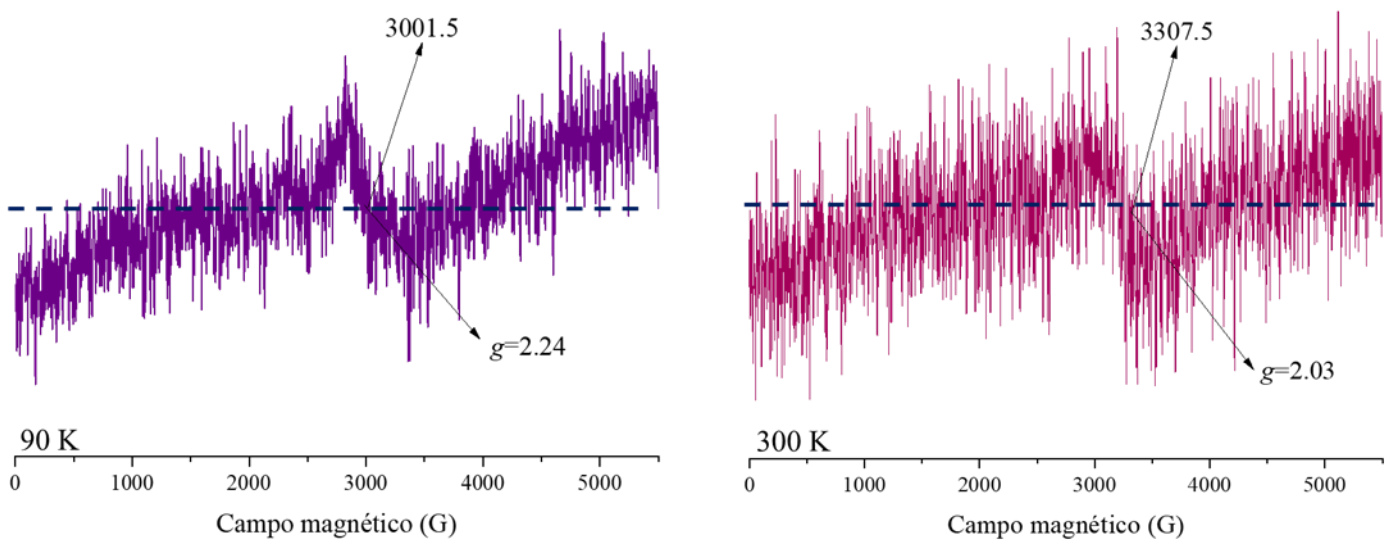


Figura 60. Espectros EPR en Banda-X del ácido succínico en 90K y 300K

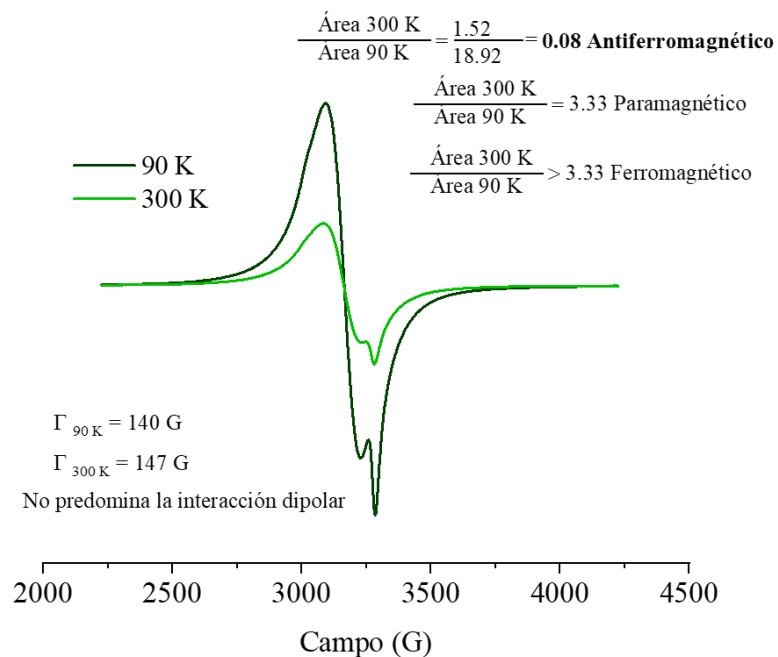


Figura 61. Espectro EPR de polvo en Banda-X del compuesto **1-Cu(II)** en 90 y 300 K

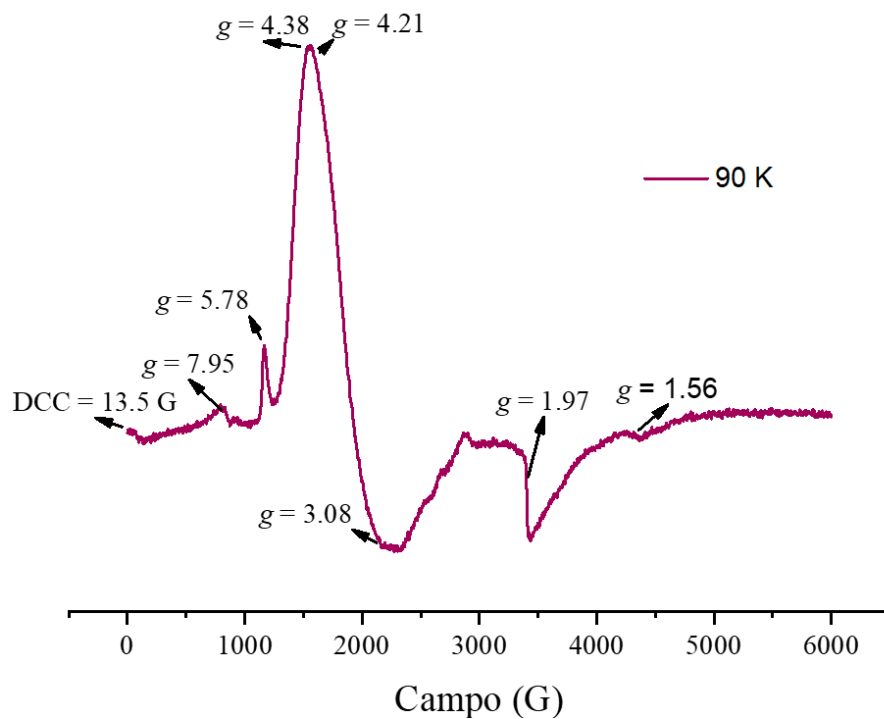


Figura 62. Espectro EPR en banda X con frecuencia de 9.43 GHz del compuesto **3-Cu(II)** en 90 K en DMSO

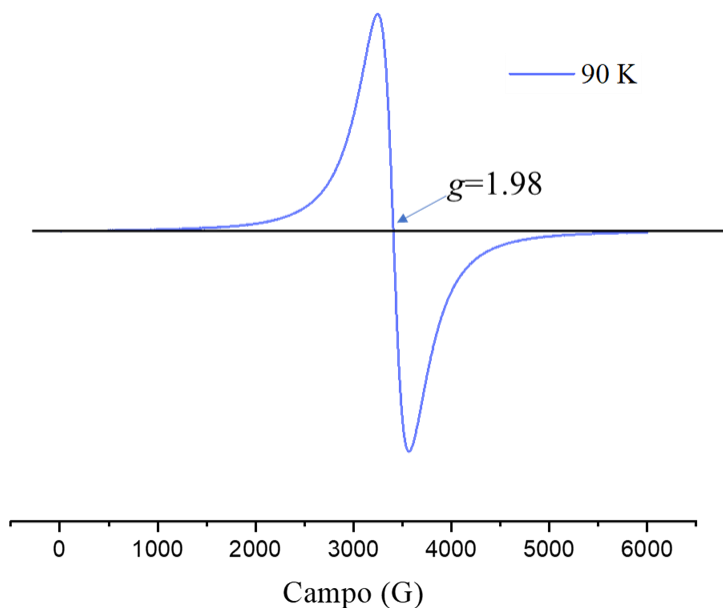


Figura 63. Espectro de EPR de polvo en Banda-X del compuesto **4-Cr(III)** en 90 y 300 K

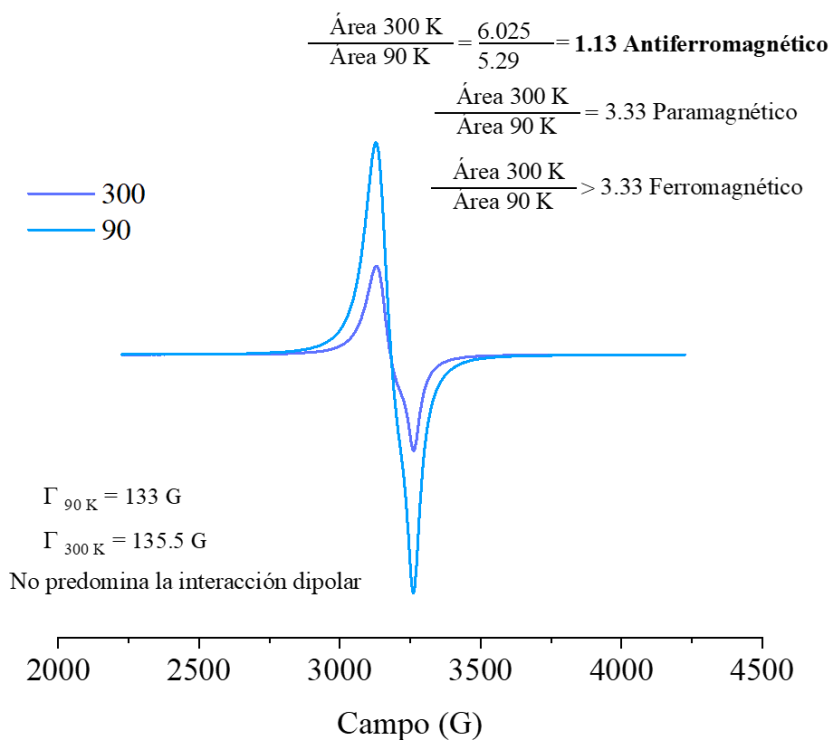


Figura 64. EPR de polvo en Banda-X del compuesto **7-Cu(II)** en 90 y 300 K

IV. III. IV. Apéndice IV, Espectros de EM

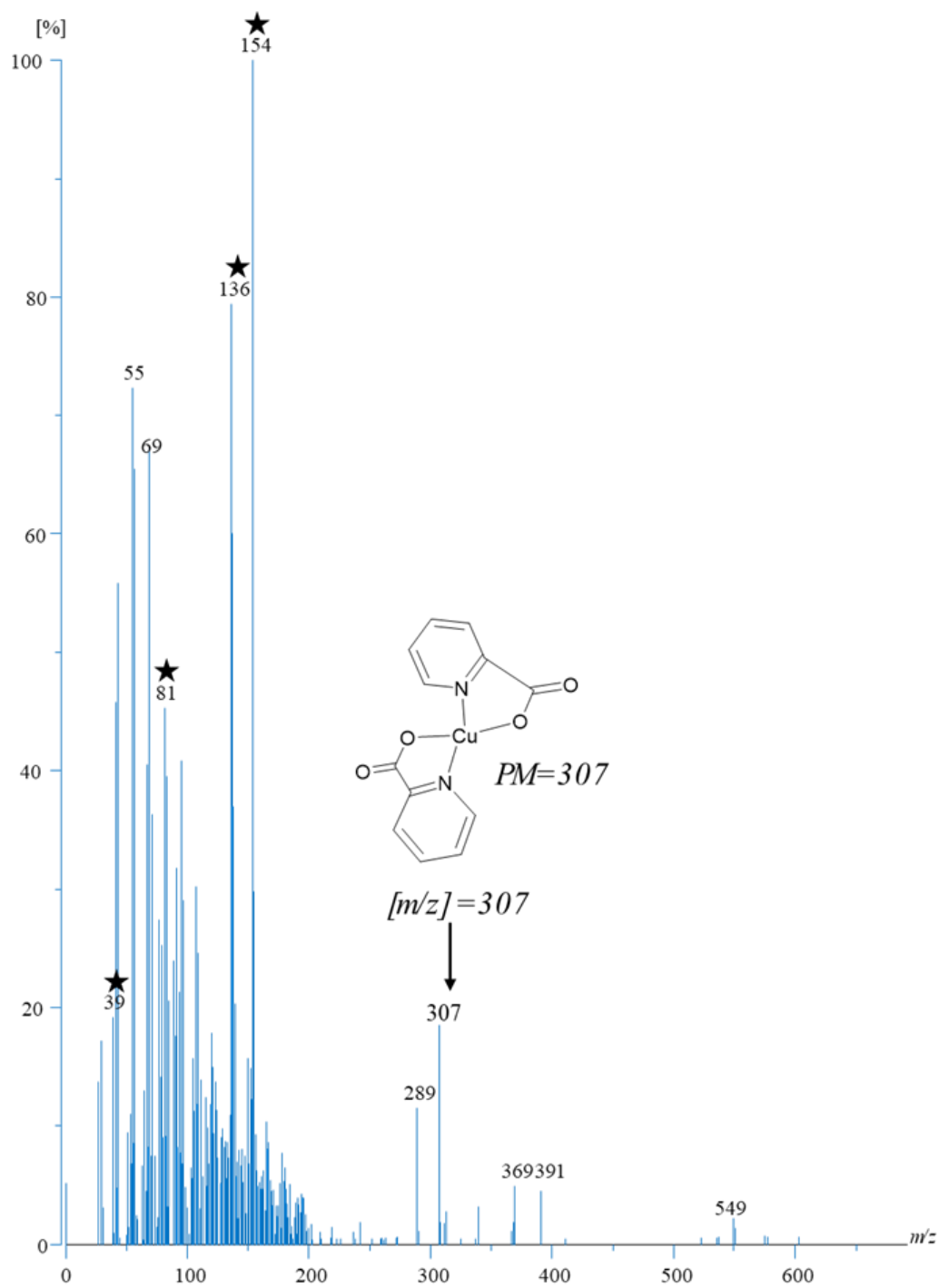


Figura 65. Espectro de masas por la técnica de bombardeo rápido de átomos (EM-FAB) de **1-Cu(II)**,
★ fragmentos de la matriz Alcohol 3-nitrobencílico/ NBA

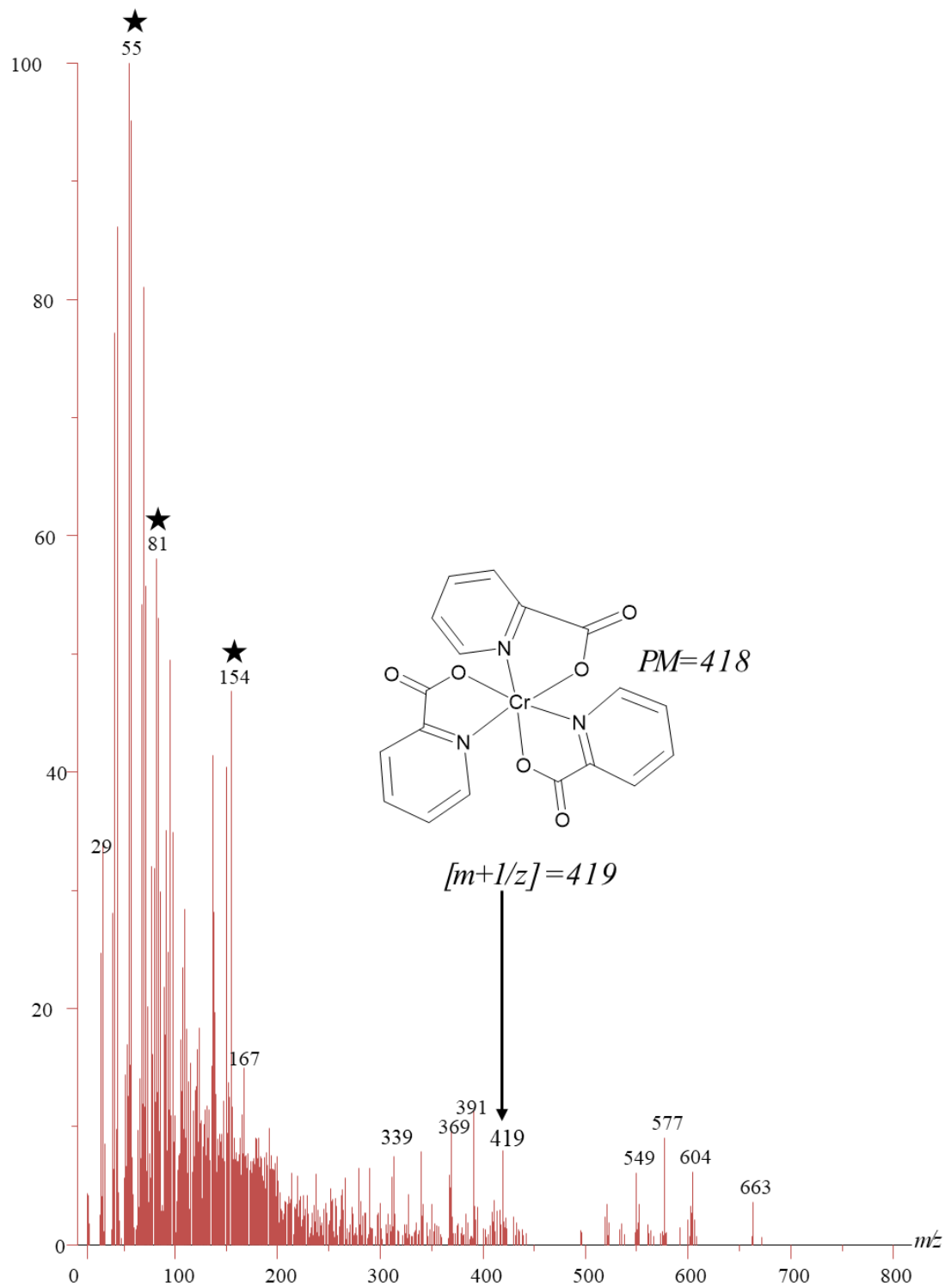


Figura 66. Espectro de masas por la técnica de bombardeo rápido de átomos (EM-FAB) de 3-**Cr(III)**, ★ fragmentos de la matriz Alcohol 3-nitrobencílico/ NBA

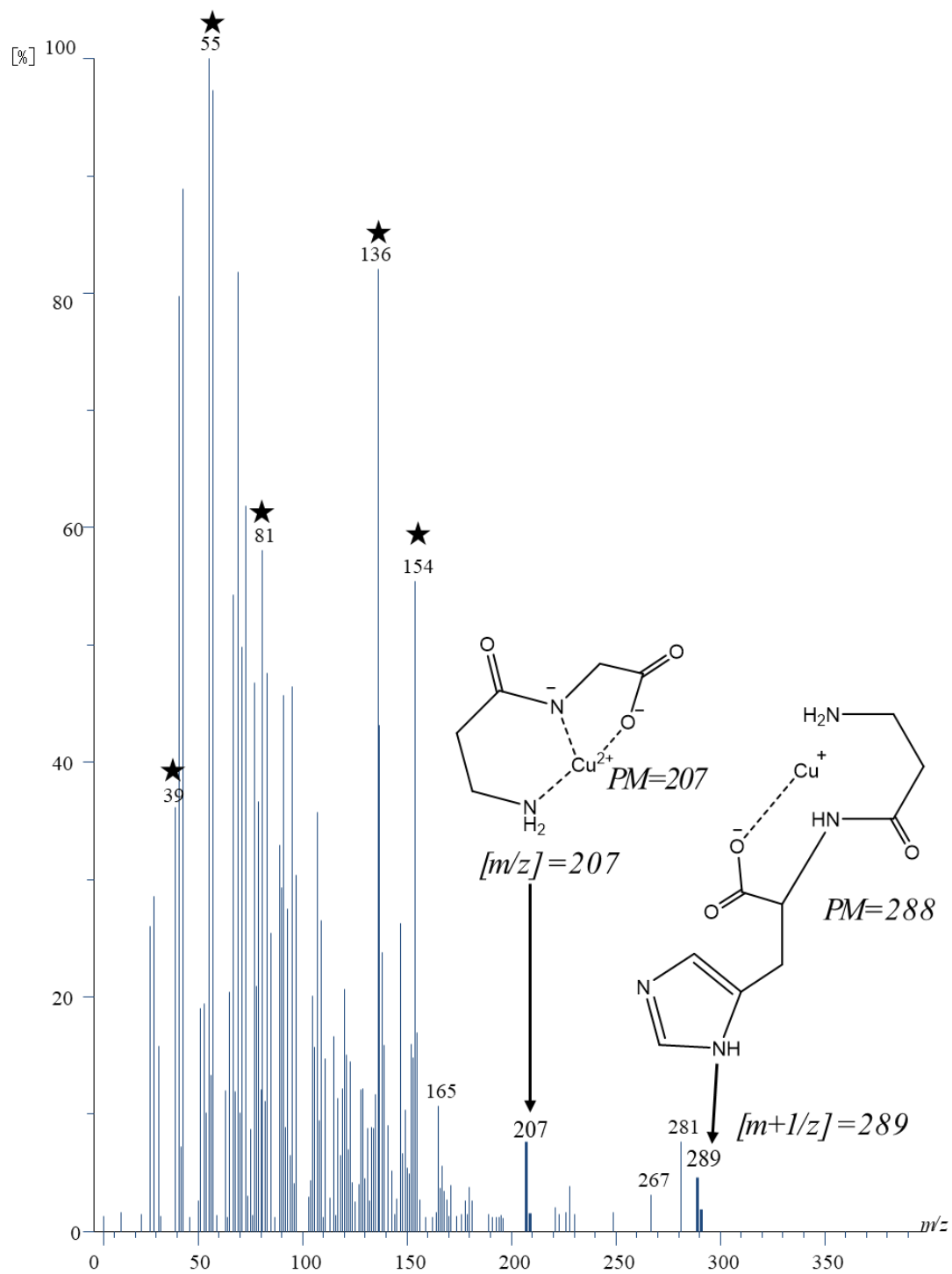


Figura 67. Espectro de masas por la técnica de bombardeo rápido de átomos (EM-FAB) de 7-Cu(II),
 ★ fragmentos de la matriz Alcohol 3-nitrobenílico/ NBA

IV.III.V Apéndice V, Espectros de RMN ^1H

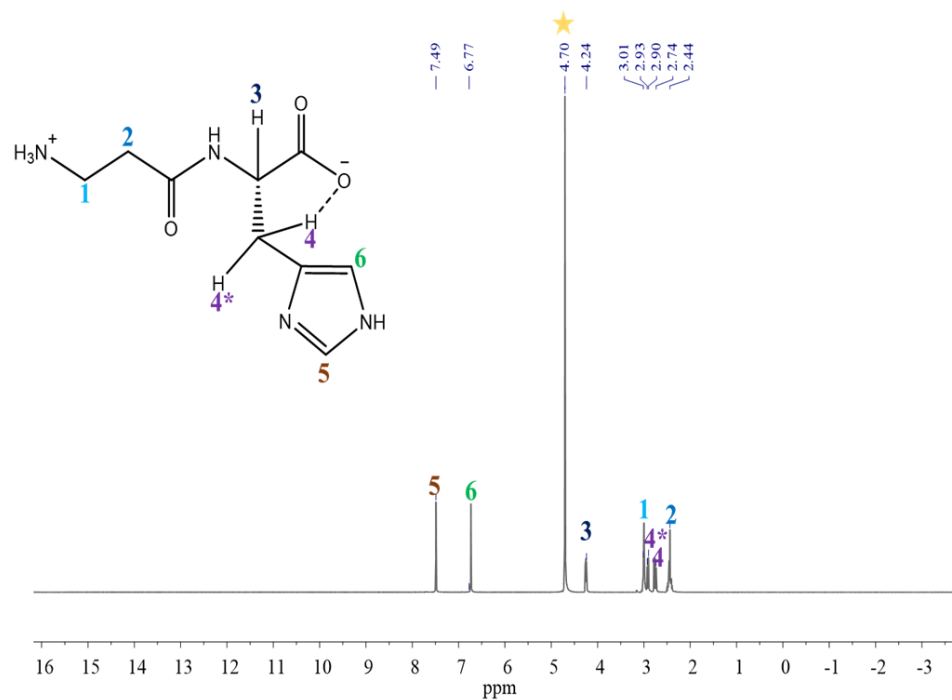


Figura 68. Espectro de RMN- ^1H de l-carnosina en D_2O ★Disolvente

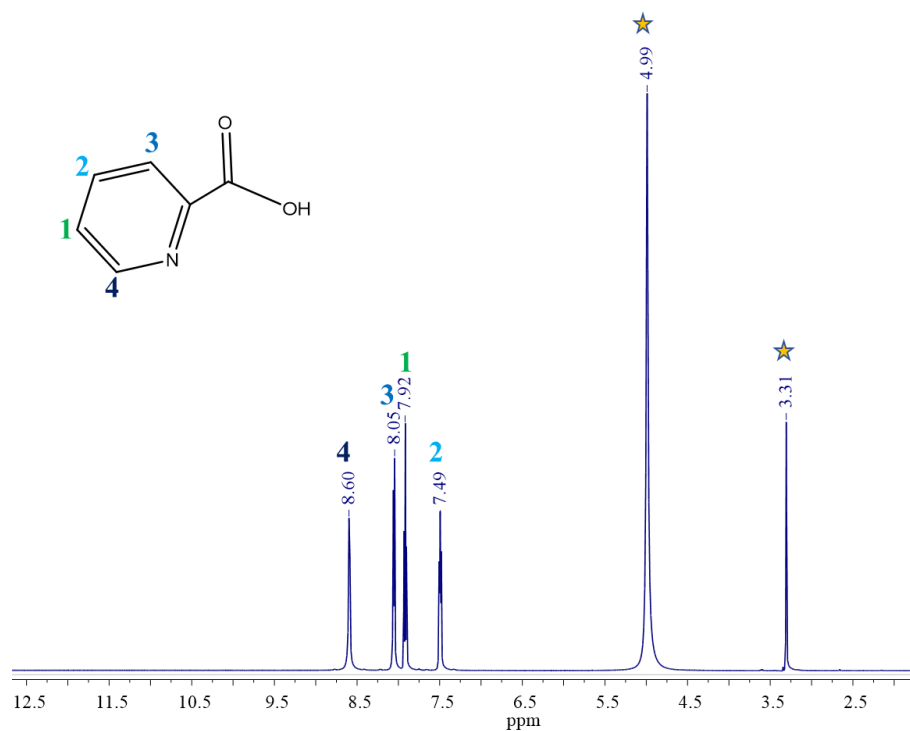


Figura 69. Espectro de RMN- ^1H de Ácido picolínico en MeO ★Disolvente

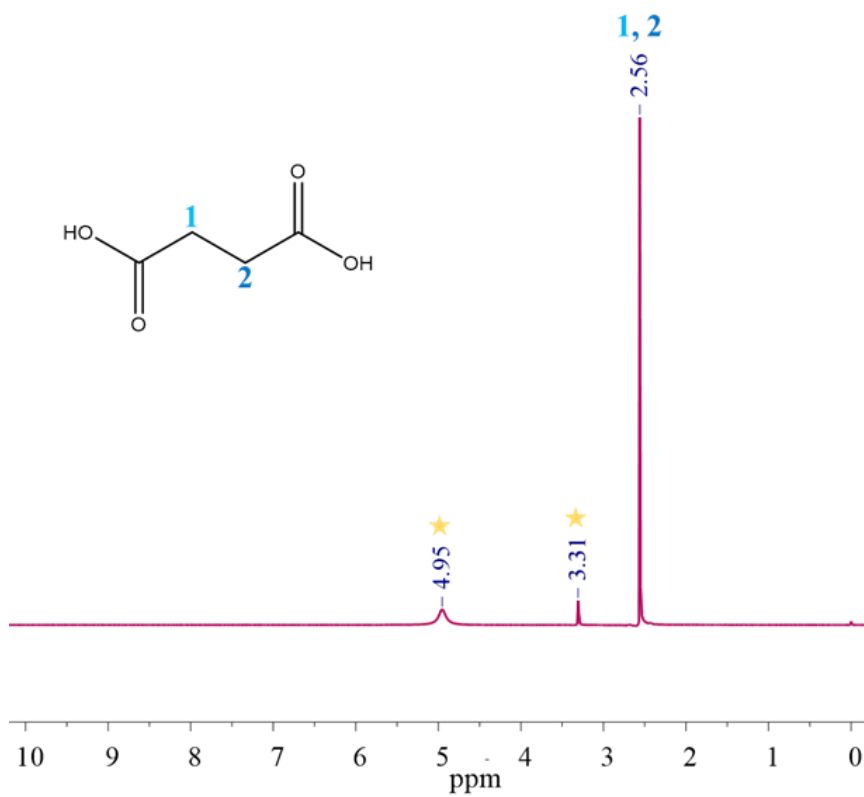


Figura 70. Espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ del Ácido succínico MeOD ★Disolvente

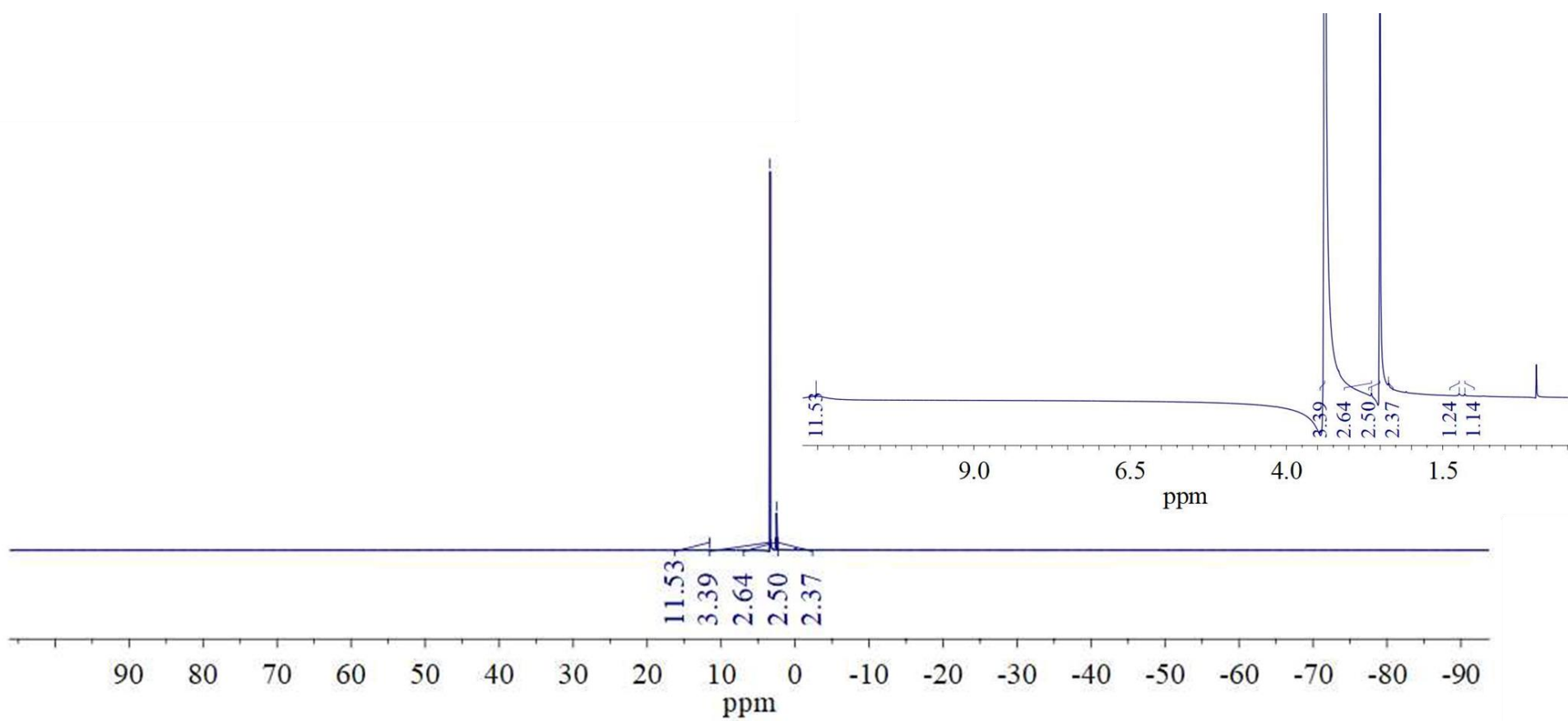


Figura 71. Espectro de RMN de ^1H en DMSO-d_6 de **1-Cu(II)**

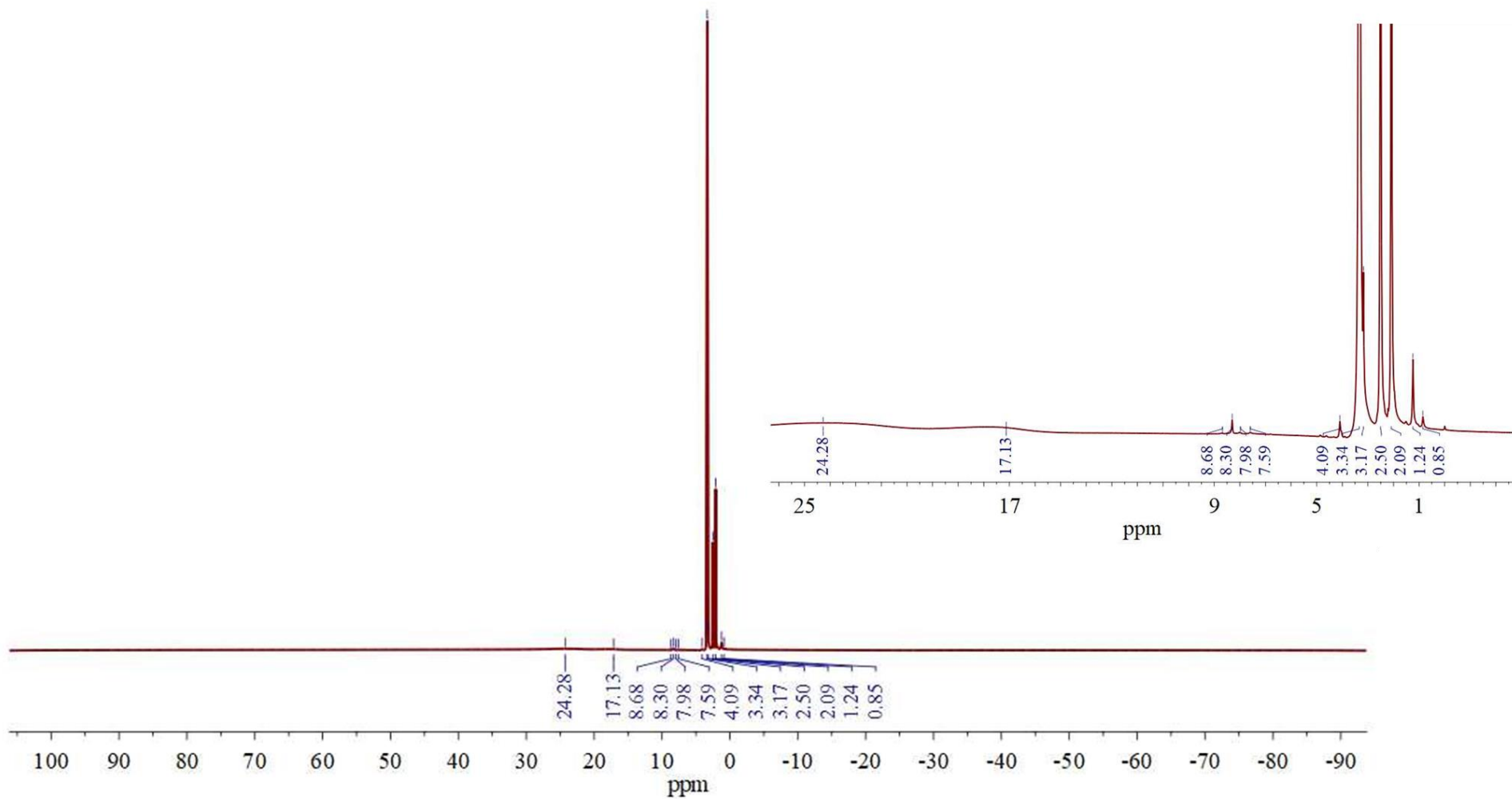


Figura 72. Espectro de RMN de ^1H en DMSO-d_6 de 3-Cr(III)

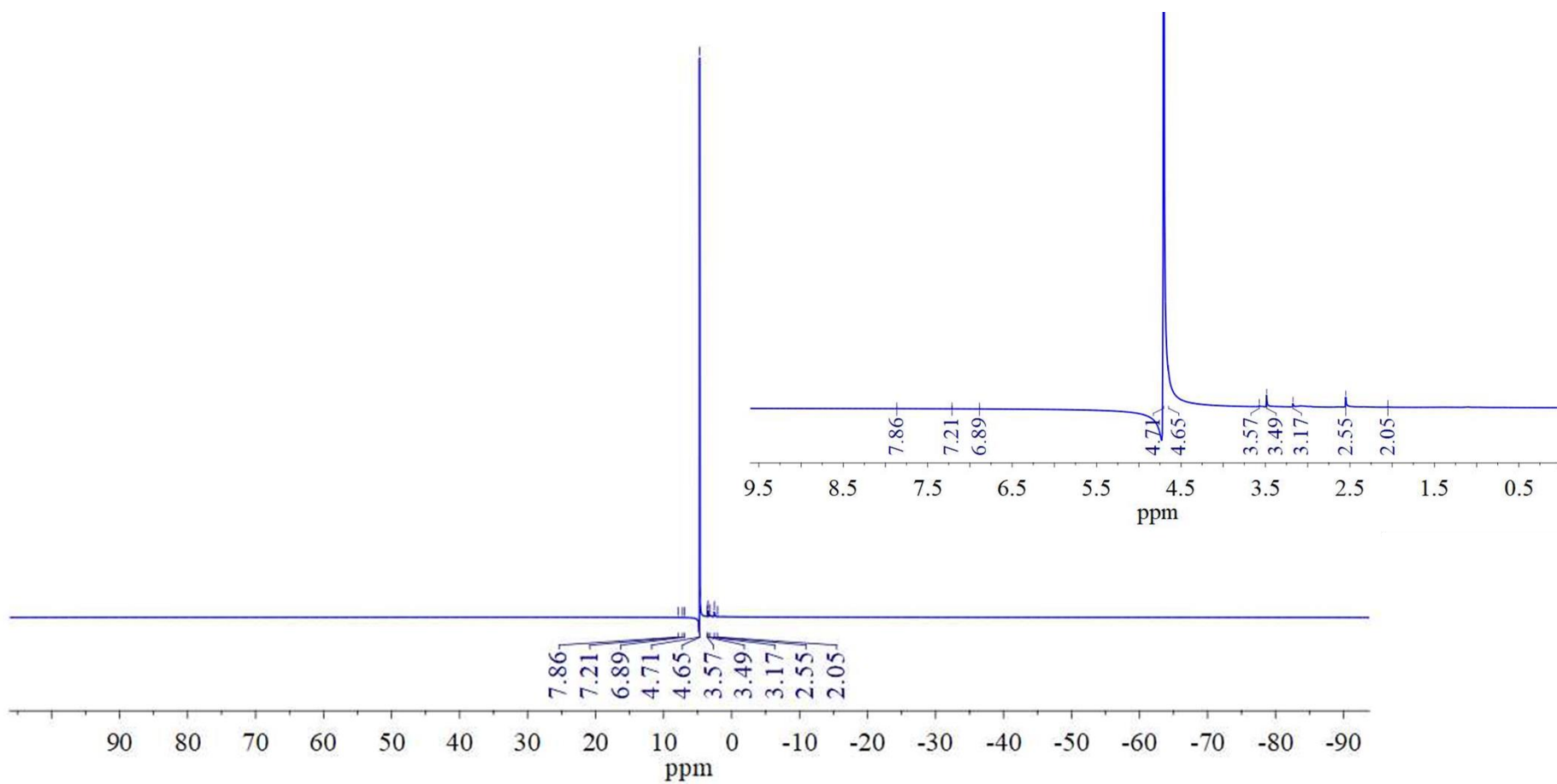


Figura 73. Espectro de RMN de ^1H en D_2O de 7-Cu(II)

IV.III.V Apéndice V, Método de DPPH y Cinética

Tabla. 24. Descomposición del radical DPPH en diferentes disolventes y en oscuridad durante 3 días

Disolución de DPPH	$[c.a]_{final}$	A_i	A_f	%DPPH _{remanente}	%DPPH _{inhibido}
DPPH (H2O: EtOH 2:1)	9.16×10^{-5}	1.05	0.945	90.00	10
DPPH (DMSO: EtOH 2:1)	9.16×10^{-5}	1.112	1.023	92.00	8

Tabla. 25. Absorbancias determinadas de las materias primas al reaccionar 2 min con 1ml de DPPH

Absorbancia	<i>l</i> -carnosina		<i>A. Succínico</i>		<i>A. Picolínico</i>	
	A_i	A_f	A_i	A_f	A_i	A_f
Medición 1	0.903	0.818	0.888	0.858	0.883	0.853
Medición 2	0.906	0.816	0.878	0.865	0.878	0.861
Medición 3	0.9	0.82	0.87	0.866	0.864	0.86
\bar{x}	0.903	0.818	0.878667	0.863	0.875	0.858
<i>s</i>	0.003	0.002	0.009	0.004	0.009	0.004
	<i>Cu(CH₃COO)₂</i>		<i>Ni(NO₃)₂</i>		<i>Cr(NO₃)₃</i>	
Absorbancia	A_i	A_f	A_i	A_f	A_i	A_f
Medición 1	0.903	0.898	0.86	0.859	0.883	0.853
Medición 2	0.906	0.892	0.852	0.85	0.878	0.861
Medición 3	0.9	0.898	0.85	0.853	0.864	0.86
\bar{x}	0.903	0.896	0.854	0.854	0.875	0.858
<i>s</i>	0.003	0.003	0.005	0.004	0.009	0.004

Tabla. 26. Absorbancias determinadas de los compuestos **1-7** al reaccionar 2 min con 1ml de DPPH

	1-Cu(II)		2-Ni(II)		3-Cr(III)	
Absorbancia	A_i	A_f	A_i	A_f	A_i	A_f
Medición 1	1.13	1.109	0.978	0.912	1.14	1.066
Medición 2	1.1	1.106	0.985	0.908	1.13	1.07
Medición 3	1.12	1.106	0.984	0.906	1.12	1.068
\bar{x}	1.12	1.107	0.982	0.909	1.13	1.068
s	0.015	0.002	0.004	0.003	0.01	0.002
	4-Cr(III)		5-Cu(II)		6-Ni(II)	
Absorbancia	A_i	A_f	A_i	A_f	A_i	A_f
Medición 1	0.868	0.868	0.858	0.853	0.97	0.892
Medición 2	0.882	0.882	0.853	0.852	0.966	0.889
Medición 3	0.887	0.878	0.857	0.8553	0.969	0.887
\bar{x}	0.879	0.876	0.856	0.853	0.968	0.889
s	0.0098	0.0072	0.003	0.002	0.002	0.0025
	7-Cu(II)					
Absorbancia	A_i	A_f				
Medición 1	0.868	0.868				
Medición 2	0.882	0.882				
Medición 3	0.887	0.878				
\bar{x}	0.876	0.856				
s	0.007	0.002				

Tabla. 27. Descomposición del radical DPPH en diferentes disolventes y en oscuridad durante 2 min

	<i>DPPH (H₂O:EtOH, 2:1)</i>		<i>DPPH (DMSO:EtOH, 2:1)</i>		<i>DPPH (EtOH, 2:1)</i>	
Absorbancia	A_i	A_f	A_i	A_f	A_i	A_f
Medición 1	0.881	0.879	0.902	0.902	0.9	0.889
Medición 2	0.879	0.878	0.899	0.9	0.889	0.9
Medición 3	0.876	0.876	0.903	0.901	0.905	0.904
\bar{x}	0.879	0.878	0.901	0.901	0.898	0.898
s	0.0025	0.0015	0.002	0.001	0.0081	0.007

Tabla. 28. Absorbancias iniciales y finales promedios determinadas a partir de las tablas 24, 25, 26, y porcentajes de inhibición de las materias primas y de los compuestos **1-7** después de reaccionar con 1ml de DPPH

compuesto	<i>c.a</i>	A_i	A_f	% DPPH remanente	%DPPH inhibido	s
Car	0.011	0.903	0.818	90.59	9.41	0.0025
Suc	0.67	0.879	0.863	98.16	1.84	0.006
Pic	0.34	0.875	0.858	98.03	1.97	0.007

Cu(CH ₃ COO) ₂	0.033	0.903	0.896	99.27	0.73	0.003
Ni(NO ₃) ₂	0.041	0.854	0.854	100.00	0.00	0.004
Cr(NO ₃) ₃	0.05	0.898	0.890	99.13	0.87	0.007
1-Cu(II)	0.0046	1.12	1.107	98.86	1.14	0.008
2-Ni(II)	0.0053	0.982	0.909	92.56	7.44	0.0034
3-Cr(III)	0.0067	1.13	1.068	94.52	5.48	0.006
4-Cr(III)	0.008	0.879	0.876	99.62	0.38	0.008
5-Cu(II)	0.008	0.856	0.854	99.74	0.26	0.0022
6-Ni(II)	0.0046	0.968	0.889	91.80	8.20	0.0023
7-Cu(II)	0.0046	0.899	0.832	92.56	7.44	0.0021
DPPH (H ₂ O: EtOH 2:1)	0.000067	0.879	0.878	99.93	0.066	0.002
DPPH (DMSO: EtOH 2:1)	0.000067	0.901	0.901	100.00	0	0.001
DPPH (EtOH)	0.000067	0.898	0.897	99.99	0.013	0.008

Tabla. 29. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para Car 0.053 M, variando la concentración de

DPPH

[0.053 Car], M					
[DPPH], M					
V_0, Ms^{-1}	9.16×10^{-5}	7.5×10^{-5}	5.83×10^{-5}	4.17×10^{-5}	2.5×10^{-5}
v_{01}	0.314*	0.197	0.136*	0.089	0.066
v_{02}	0.225	0.197	0.132	0.089	0.061
v_{03}	0.223	0.194	0.133	0.081	0.055
v_{04}	0.221	0.189	0.132	0.080	0.051
v_{05}	0.22	0.188	0.132	0.080	0.05
v_{06}	0.218	0.188	0.126	0.079	0.05
v_{07}	0.215	0.187	0.125	0.075	0.05
v_{08}	0.213	0.187	0.123	0.074	0.048
v_{09}	0.212	0.183	0.12	0.064	0.04
v_{10}	0.21	0.183	0.099	0.063	0.04
v_{11}	0.209*	0.18	0.09	0.014*	0.04
v_{12}	0.00116*	0.0014*	0.08	0.001*	0.035*
\bar{v}_0	0.216	0.173	0.119	0.066	0.049
s	0.005	0.054	0.019	0.028	0.009

*Datos rechazados por la prueba Q

Tabla. 30. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para **1-Cu(II)** 0.0042 M, variando la concentración de DPPH

[0.0042 1-Cu(II)], M					
[DPPH], M					
V_0, Ms^{-1}	9.16×10^{-5}	7.5×10^{-5}	5.83×10^{-5}	4.17×10^{-5}	2.5×10^{-5}
v_{01}	0.164	0.191	0.182*	0.046*	0.358*
v_{02}	0.159	0.099	0.068	0.045	0.029
v_{03}	0.158	0.099	0.062	0.042	0.029
v_{04}	0.157	0.098	0.061	0.041	0.029
v_{05}	0.156	0.096	0.059	0.041	0.028
v_{06}	0.155	0.089	0.057	0.039	0.028
v_{07}	0.154	0.088	0.056	0.039	0.028
v_{08}	0.153	0.087	0.056	0.039	0.027
v_{09}	0.152	0.085	0.055	0.038	0.027
v_{10}	0.152	0.082	0.053	0.030	0.024
v_{11}		0.082	0.052	0.006*	0.024
v_{12}		0.007*	0.0022*		0.0057*
\bar{v}_0	0.156	0.100	0.058	0.039	0.027
s	0.004	0.040	0.041	0.011	0.096

*Datos rechazados por la prueba Q

Tabla. 31. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para **2-Ni(II)** 0.0032 M, variando la concentración de DPPH

[0.0032 2-Ni(II)], M					
[DPPH], M					
V_0, Ms^{-1}	9.16×10^{-5}	7.5×10^{-5}	5.83×10^{-5}	4.17×10^{-5}	2.5×10^{-5}
v_{01}	*0.192	0.25*	0.104	*0.068	*0.055
v_{02}	0.191	0.145	0.1	0.066	0.039
v_{03}	0.19	0.143	0.098	0.064	0.038
v_{04}	0.189	0.141	0.098	0.063	0.037
v_{05}	0.188	0.14	0.096	0.063	0.035
v_{06}	0.188	0.139	0.089	0.062	0.035
v_{07}	0.187	0.138	0.087	0.060	0.033
v_{08}	0.185	0.137	0.086	0.059	0.031
v_{09}	0.184	0.137	0.079	0.055	0.031
v_{10}	0.179	0.135	0.076	0.052	0.03
v_{11}		0.13	0.073*	0.001*	0.028
v_{12}		0.085*			0.023*
\bar{v}_0	0.186778	0.139	0.091	0.060	0.034
s	0.003831	0.037	0.010	0.019	0.004

*Datos rechazados por la prueba Q

Tabla. 32. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 3-Cr(III) 0.0042 M, variando la concentración de DPPH

[0.0042 3-Cr(III)], M					
[DPPH], M					
V_0, Ms^{-1}	9.16×10^{-5}	7.5×10^{-5}	5.83×10^{-5}	4.17×10^{-5}	2.5×10^{-5}
v_{01}	0.3*	0.2*	0.137	0.142*	0.353*
v_{02}	0.22	0.198	0.132	0.107	0.06
v_{03}	0.211	0.191	0.128	0.095	0.058
v_{04}	0.21	0.189	0.126	0.093	0.058
v_{05}	0.207	0.188	0.126	0.093	0.053
v_{06}	0.202	0.178	0.125	0.087	0.05
v_{07}	0.2	0.177	0.125	0.086	0.049
v_{08}	0.199	0.167	0.123	0.081	0.048
v_{09}	0.199	0.167	0.12	0.080	0.048
v_{10}	0.198	0.162	0.12	0.079	0.047
v_{11}		0.142	0.0019*	0.078	0.043
v_{12}		0.118		0.001*	0.0071*
\bar{v}_0	0.2146	0.171	0.126	0.088	0.051
s	0.030819	0.024	0.038	0.018	0.006

*Datos rechazados por la prueba Q

Tabla. 33. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 6-Ni(II) 0.0045 M, variando la concentración de DPPH

[0.0045 6-Ni(II)], M					
[DPPH], M					
V_0, Ms^{-1}	9.16×10^{-5}	7.5×10^{-5}	5.83×10^{-5}	4.17×10^{-5}	2.5×10^{-5}
v_{01}	0.179	0.189*	0.114*	0.128	0.075*
v_{02}	0.179	0.148	0.112	0.092	0.056
v_{03}	0.169	0.147	0.11	0.091	0.053
v_{04}	0.169	0.145	0.107	0.090	0.055
v_{05}	0.169	0.142	0.106	0.085	0.054
v_{06}	0.165	0.14	0.105	0.085	0.052
v_{07}	0.163	0.139	0.103	0.084	0.049
v_{08}	0.162	0.139	0.1	0.083	0.048
v_{09}	0.159	0.137	0.098	0.081	0.047
v_{10}	0.159	0.133	0.097	0.080	0.045
v_{11}		0.132	0.092	0.012*	0.04
v_{12}		0.12			0.039

\bar{v}_0	0.164375	0.140	0.103	0.086	0.049
s	0.007243	0.016	0.007	0.027	0.005

*Datos rechazados por la prueba Q

Tabla. 34. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 7-Cu(II) 0.0042 M, variando la concentración de DPPH

[0.0042 7-Cu(II)], M					
[DPPH], M					
V_0, Ms^{-1}	9.16×10^{-5}	7.5×10^{-5}	5.83×10^{-5}	4.17×10^{-5}	2.5×10^{-5}
v_{01}	0.552	0.435	0.236*	0.176*	0.063*
v_{02}	0.482	0.421	0.233	0.097	0.045
v_{03}	0.4781	0.4	0.228	0.097	0.045
v_{04}	0.4278	0.395	0.212	0.097	0.043
v_{05}	0.424	0.395	0.2	0.095	0.043
v_{06}	0.4167	0.388	0.192	0.095	0.043
v_{07}	0.413	0.387	0.19	0.095	0.041
v_{08}	0.4123	0.371	0.186	0.089	0.041
v_{09}	0.411	0.312	0.186	0.088	0.039
v_{10}	0.342	0.312	0.171	0.082	0.037
v_{11}		0.308	0.029*	0.074*	0.031
v_{12}		0.095*			0.0028*
\bar{v}_0	0.43589	0.352	0.188	0.099	0.039
s	0.056253	0.091	0.057	0.027	0.014

*Datos rechazados por la prueba Q

Tabla. 35. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 9.16×10^{-5} DPPH M, variando la concentración de Car

[9.16x10-5 DPPH], M					
[Car], M					
V_0, Ms^{-1}	0.063	0.06	0.056	0.053	0.05
v_{01}	0.295	0.272	0.245	0.22	0.15
v_{02}	0.29	0.288	0.25	0.218	0.149
v_{03}	0.285	0.275	0.256	0.223	0.152
v_{04}	0.287	0.274	0.248	0.225	0.148
v_{05}	0.295	0.269	0.259	0.21	0.146
v_{06}	0.289	0.276	0.257	0.213	0.148
v_{07}	0.277	0.28	0.249	0.212	0.149
v_{08}	0.295	0.273	0.25	0.209*	0.146
v_{09}	0.298	0.265	0.249	0.215	0.148
v_{10}	0.27	0.278	0.249	0.221	0.142

\bar{v}_0	0.2881	0.275	0.251	0.216	0.148
s	0.008	0.006	0.004	0.005	0.003

*Datos rechazados por la prueba Q

Tabla. 36. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 9.16×10^{-5} DPPH M, variando la concentración de 2-Ni(II)

[9.16x10 ⁻⁵ DPPH], M					
[2-Ni(II), M]					
V_0, Ms^{-1}	0.0038	0.0032	0.0025	0.0018	0.0012
v_{01}	0.219	0.187	0.143	0.098	0.052
v_{02}	0.224	0.184	0.137	0.101	0.055
v_{03}	0.233	0.19	0.14	0.1	0.047
v_{04}	0.26*	0.185	0.133	0.096	0.048
v_{05}	0.259	0.179	0.139	0.096	0.053
v_{06}	0.215	0.192	0.138	0.102	0.05
v_{07}	0.225	0.188	0.142	0.098	0.053
v_{08}	0.225	0.191	0.132	0.094	0.056
v_{09}	0.236	0.189	0.147	0.096	0.051
v_{10}	0.235	0.188	0.139	0.097	0.047
\bar{v}_0	0.2331	0.1873	0.139	0.098	0.0512
s	0.015	0.004	0.004	0.0024	0.003

*Datos rechazados por la prueba Q

Tabla. 37. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 9.16×10^{-5} DPPH M, variando la concentración de 1-Cu(II)

[9.16x10 ⁻⁵ DPPH], M					
[1-Cu(II), M]					
V_0, Ms^{-1}	0.0052	0.0045	0.0042	0.004	0.0038
v_{01}	0.286	0.202	0.154	0.132	0.105
v_{02}	0.283	0.199	0.155	0.133	0.117
v_{03}	0.289	0.2	0.157	0.135	0.113
v_{04}	0.281	0.197	0.152	0.13	0.107
v_{05}	0.289	0.205	0.158	0.137	0.104
v_{06}	0.296	0.209	0.152	0.138	0.118
v_{07}	0.276	0.186	0.153	0.137	0.111
v_{08}	0.287	0.194	0.156	0.139	0.109
v_{09}	0.29	0.203	0.164	0.136	0.106
v_{10}	0.286	0.205	0.159	0.135	0.109
\bar{v}_0	0.2863	0.2	0.156	0.1352	0.005
s	0.005	0.006	0.004	0.003	0.1

*Datos rechazados por la prueba Q

Tabla. 38. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 9.16×10^{-5} DPPH M, variando la concentración de 3-Cr(III)

[9.16x10 ⁻⁵ DPPH], M					
[3-Cr(III), M					
V_0, Ms^{-1}	0.0048	0.0045	0.0042	0.0038	0.0035
v_{01}	0.312	0.258	0.202	0.171	0.097
v_{02}	0.278	0.265	0.198	0.149	0.099
v_{03}	0.307	0.245	0.211	0.169	0.097
v_{04}	0.31	0.287	0.207	0.139	0.089
v_{05}	0.311	0.258	0.22	0.178	0.087
v_{06}	0.299	0.279	0.3*	0.179	0.104
v_{07}	0.289	0.265	0.2	0.149	0.106
v_{08}	0.308	0.231	0.199	0.169	0.099
v_{09}	0.282	0.263	0.199	0.147	0.106
v_{10}	0.308	0.244	0.21	0.188	0.087
\bar{v}_0	0.3004	0.2595	0.2146	0.1638	0.0971
s	0.012	0.016	0.007	0.016	0.007

*Datos rechazados por la prueba Q

Tabla. 39. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 9.16×10^{-5} DPPH M, variando la concentración de 6-Ni(II)

[9.16x10 ⁻⁵ DPPH], M					
[6-Ni(II), M					
V_0, Ms^{-1}	0.0055	0.0052	0.0048	0.0045	0.0042
v_{01}	0.27	0.242	0.2	0.159	0.138
v_{02}	0.265	0.249	0.217	0.162	0.149
v_{03}	0.256	0.25	0.213	0.163	0.145
v_{04}	0.26	0.26	0.219	0.179	0.149
v_{05}	0.259	0.248	0.21	0.169	0.138
v_{06}	0.263	0.253	0.224	0.169	0.139
v_{07}	0.276	0.253	0.218	0.159	0.146
v_{08}	0.261	0.258	0.215	0.165	0.144
v_{09}	0.261	0.261	0.232	0.179	0.139
v_{10}	0.258	0.263	0.253	0.169	0.143
\bar{v}_0	0.2629	0.2537	0.2201	0.1673	0.143
s	0.006	0.006	0.013	0.007	0.004

*Datos rechazados por la prueba Q

Tabla. 40. Valores obtenidos de velocidades iniciales v_0 para 9.16×10^{-5} DPPH M, variando la concentración de 7-Cu(II)

[9.16x10⁻⁵ DPPH], M					
[7-Cu(II), M					
V_0, Ms^{-1}	0.0045	0.0042	0.0039	0.0035	0.0032
v_{01}	0.609	0.411	0.339	0.283	0.268
v_{02}	0.644	0.4167	0.366	0.291	0.235
v_{03}	0.506*	0.482	0.345	0.298	0.271
v_{04}	0.621	0.552	0.347	0.288	0.279
v_{05}	0.61	0.342	0.347	0.278	0.242
v_{06}	0.508	0.4781	0.375*	0.291	0.222
v_{07}	0.599	0.4278	0.322	0.267	0.237
v_{08}	0.568	0.4123	0.374	0.287	0.227
v_{09}	0.609	0.413	0.308	0.283	0.268
v_{10}	0.533	0.424	0.33	0.297	0.229
\bar{v}_0	0.581	0.436	0.3453	0.286	0.248
s	0.046	0.053	0.02085	0.08	0.020

*Datos rechazados por la prueba Q

Tabla. 41. Datos cristalográficos y refinamiento de **1-Cu(II)**

Fórmula empírica	$C_{12}H_{12}CuN_2O_6$
Peso de la fórmula	343
Sistema cristalino	<i>P1</i>
Grupo espacial	Triclínico
<i>A</i>	5.1359
<i>B</i>	7.6471
<i>C</i>	9.2303
Volumen de la celda	331.61
Factor-R%	5.02

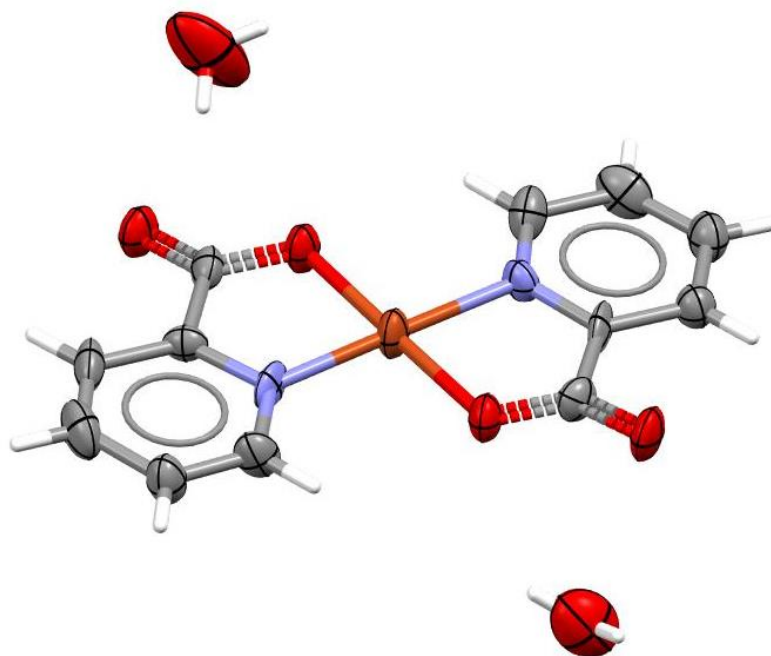


Figura 74. Estructura de difracción de Rayos X de **1-Cu(II)**

Tabla. 42. Datos cristalográficos y refinamiento de **3-Cr(III)**

Fórmula empírica	C ₁₈ H ₁₂ Cr N ₃ O ₆ , H ₂ O
Peso de la fórmula	436
Sistema cristalino	C2/c
Grupo espacial	Monoclínico
A	30.2679
B	8.5487
C	13.9804
Volumen de la celda	3603.1
Factor-R%	4.26

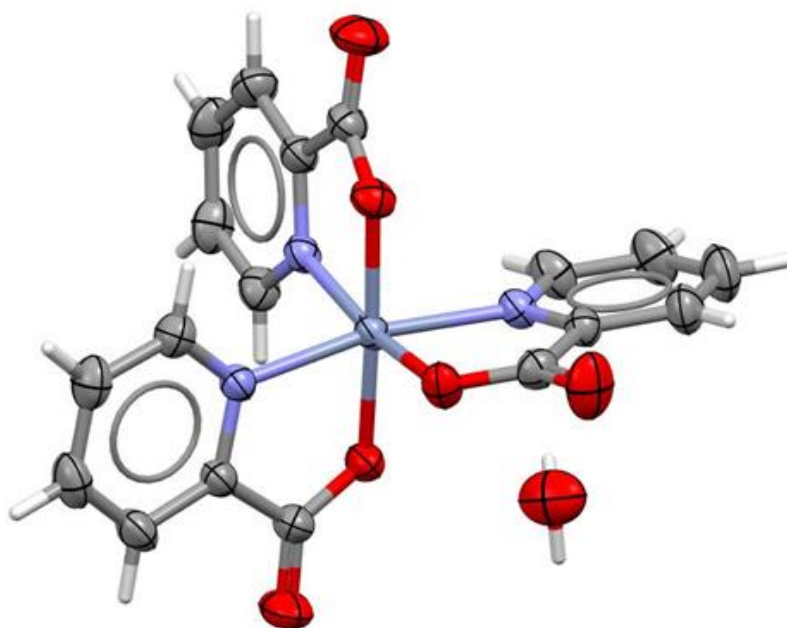


Figura 75. Estructura de difracción de Rayos X de **3-Cr(III)**