

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

COLEGIO DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA

Facultad de Ingeniería Mochis

Programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería



“Complejos metálicos de Cu(II) y Co(III) con el ligando *cis*-(±)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina: Síntesis, caracterización, propiedades fotofísicas y su evaluación como inhibidores de corrosión”

TESIS

Que como requisito para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Presenta

Ing. Naileth Rivera Bejarano

Director de tesis

Dra. Adriana Cruz Enríquez

Los Mochis, Sinaloa, agosto de 2023.



Dirección General de Bibliotecas
Ciudad Universitaria
Av. de las Américas y Blvd. Universitarios
C. P. 80010 Culiacán, Sinaloa, México.
Tel. (667) 713 78 32 y 712 50 57
dgbuas@uas.edu.mx

UAS-Dirección General de Bibliotecas

Repositorio Institucional Buelna

Restricciones de uso

Todo el material contenido en la presente tesis está protegido por la Ley Federal de Derechos de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

Queda prohibido la reproducción parcial o total de esta tesis. El uso de imágenes, tablas, gráficas, texto y demás material que sea objeto de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente correctamente mencionando al o los autores del presente estudio empírico. Cualquier uso distinto, como el lucro, reproducción, edición o modificación sin autorización expresa de quienes gozan de la propiedad intelectual, será perseguido y sancionado por el Instituto Nacional de Derechos de Autor.

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-No Comercial
Compartir Igual, 4.0 Internacional



AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Sinaloa (UAS), Facultad de Ingeniería Mochis (FIM), por la formación académica y el acceso a su laboratorio de Química y Ambiental y laboratorio de Óptica donde se desarrolló la fase experimental y evaluación de propiedades fotofísicas de los materiales.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnología (CONAHCyT) por otorgar el apoyo financiero a través de la beca con no. de apoyo 802699.

Al Centro de Graduados e Investigación en Química del Tecnológico Nacional de México, campus Tijuana (CGIQ-TNM-Tijuana), por facilitar el acceso a sus laboratorios de Química Inorgánica y Electroquímica donde se continuó con las etapas de caracterización y evaluación de las propiedades electroquímicas de los materiales.

A la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), por permitir el ingreso a su laboratorio de Química e Inorgánica donde también se llevó a cabo caracterización de los materiales por espectroscopia de Infrarrojo.

A la Dra. Adriana Cruz Enríquez, que como directora de este trabajo de investigación, brindó generosamente sus conocimientos, orientación y apoyo durante la realización de todo el proyecto. De igual forma, al Dr. José de Jesús Campos Gaxiola, quien además de fungir como sinodal del trabajo de investigación, enriqueció el trabajo con sus amplios conocimientos, asesorías e instrucción.

A los doctores Jesús Adrián Baldenebro López y Rody Abraham Soto Rojo, sinodales del trabajo de investigación, por su estímulo y valiosas recomendaciones.

A los doctores Carolina Silva Carrillo, Edgar Alonso Reynoso Soto, Valentín Miranda Soto y Rosa María Félix Navarro de manera muy especial, por acogerme durante la estancia de investigación y brindarme de manera entusiasta sus conocimientos y, sobre todo su tiempo.

A todos aquellos compañeros que se convirtieron en amigos y formaron parte de este trayecto.

A todas aquellas personas que conscientes o no, contribuyeron para que esto fuera posible.

DEDICATORIA

He escuchado que el amor trasciende fronteras inimaginables, por ello con todo mi amor y cariño dedico el fruto de esfuerzo y lucha constante a ti abuela, que aun cuando ya no formas parte de este mundo terrenal, vives en cada entraña de mi ser. Es incierto que tengas conocimiento de las palabras que ahora mismo escribo, pero decido creer que de alguna manera, aunque mi mente racional no comprende, lo tienes. Un abrazo con el alma madre mía.

RESUMEN

Se reportan los complejos metálicos $[\text{CuL1}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]_2(\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**), $[\text{CuL1}(\text{NO}_3)]_2(\text{NO}_3)_2$ (**2**) y $[\text{Co}_2\text{L1}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**3**), donde **L1** = *cis*-(±)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina. Dichos compuestos se caracterizaron por difracción de rayos-X de monocristal (DXR), técnicas espectroscópicas (de RMN unidimensional y bidimensional (^1H , $^{13}\text{C}\{1\text{H}\}$, ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC) y de IR), así como por análisis elemental y termogravimetría (TGA). Los estudios de la superficie Hirshfeld de **1** y **3** se realizaron para determinar las interacciones de su empaquetamiento cristalino. Adicionalmente, se evaluaron las propiedades fotofísicas por espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis) y de luminiscencia, también se evaluaron las propiedades electroquímicas para estudiar el desarrollo de los compuestos obtenidos como inhibidores de corrosión de acero al carbono en medio ácido (HCl_{ac} 1M), por polarización potenciodinámica (PDP) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los complejos **1** y **3** exhibieron geometrías de octaédricas distorsionadas alrededor de los iones metálicos y formaron arreglos supramoleculares por interacciones de enlace de hidrógeno (D-H...A). Los complejos **1-3**, en relación a **L1**, presentaron desplazamientos hipercrómicos y bandas cercanas al visible que corresponden a transiciones *d-d* y de LMCT (UV-Vis), además experimentaron desplazamientos hipocrómicos en los espectros de luminiscencia por el cambio de multiplicidad $S_0 \rightarrow T_1$. Se encontró que **L1** y los complejos **1-3** son eficientes para inhibir la corrosión del acero al carbono a temperatura ambiente y son menos efectivos a una temperatura de 50 °C. Además, que actúan como inhibidores del tipo mixto a través del bloqueo de los sitios de reacción, debido a la adsorción de las moléculas inhibitoras en la superficie del acero. El estudio de la isoterma de adsorción confirma que los compuestos inhibidores siguen la isoterma del modelo de Langmuir. Los resultados de investigación obtenidos por PDP y EIS, en todos los casos, son consistentes entre sí.

Palabras Clave: Ligando polipiridínico, complejos metálicos, análisis estructural, absorción y emisión de luz, inhibidor de corrosión, acero al carbono.

ABSTRACT

Metal complexes of composition $[\text{CuL1}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]_2(\text{CF}_3\text{SO}_3).2\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**), $[\text{CuL1}(\text{NO}_3)]_2(\text{NO}_3)_2$ (**2**) and $[\text{Co}_2\text{L1}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2.\text{H}_2\text{O}.\text{CH}_3\text{OH}$ (**3**) where **L1** = *cis*-(±)-2,4,5-tris(pyridin-2-yl)imidazoline, are reported. They were characterized through single crystal X-ray diffraction, spectroscopies techniques (1D and 2D NMR (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC) and IR), elemental analysis and thermogravimetry (TGA). Hirshfeld surface studies of **1** and **3** were used to investigate the interactions that allow crystal packing. Additionally, the photophysical properties were evaluated using UV-Visible spectroscopy (UV-Vis) and luminescence, furthermore the electrochemical properties for the development of corrosion inhibitors of carbon steel in 1M HCl by potentiodynamic polarization (PDP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were measured. Complexes **1** and **3** exhibited distorted octahedral geometries around metal ions and formed supramolecular arrangements by hydrogen bonding interactions (D-H...A). Complexes **1-3** presented hyperchromic displacements and bands close to the visible region, in relation to **L1**, that correspond to *d-d* and LMCT transitions (UV-Vis), in addition they experienced hypochromic displacements in the luminescence spectra due to the change in multiplicity $S_0 \rightarrow T_1$. On the other hand, it was found that **L1** and complexes **1-3** are efficient in inhibiting corrosion of carbon steel at room temperature but are less effective at 50 °C. They acted as inhibitors of the mixed type by blocking the reaction sites due to the adsorption of inhibitory molecules on the steel surface. The adsorption isotherm study confirmed that the inhibitory compounds follow the Langmuir model. The research results obtained by PDP and EIS, in all cases, are very consistent with each other.

Keywords: Polypyridine ligand, metal complexes, structural analysis, light absorption and emission, corrosion inhibitor and carbon Steel.

OBJETIVOS

Objetivo General

Sintetizar, caracterizar y evaluar las propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos metálicos de Cu(II) y Co(III) a partir del ligando *cis*-(±)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina, **L1**.

Objetivos Específicos

1. Sintetizar el ligando *cis*-(±)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina, **L1**.
2. Sintetizar tres complejos metálicos a partir del ligando **L1** y la sal metálica correspondiente, $M(NO_3)_2$, $M(SO_3CF_3)_2$ y MCl_2 [$M= Cu(II), Co(III)$].
3. Evaluar las propiedades fotofísicas por medio de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) y de luminiscencia en solución de los complejos metálicos obtenidos.
4. Caracterizar por espectroscopia de infrarrojo (IR) los compuestos para identificar las bandas características de sus enlaces.
5. Caracterizar por resonancia magnética nuclear (RMN) unidimensional ($^1H, ^{13}C\{^1H\}$) y bidimensional ($^1H-^1H$ COSY, $^1H-^{13}C$ HSQC, $^1H-^{13}C$ HMBC) los compuestos obtenidos para elucidar sus estructuras.
6. Determinar la estructura de los complejos metálicos mediante difracción de rayos X (DRX) de monocristal, para evaluar la geometría del centro metálico, así como su empaquetamiento cristalino.
7. Conocer los porcentajes de contribución de los enlaces en los complejos mediante la superficie Hirshfeld.
8. Conocer la estabilidad térmica y procesos de descomposición de los complejos analizándolos por Análisis Termogravimétrico (TGA).
9. Evaluar las propiedades electroquímicas de los complejos metálicos por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y por polarización potenciodinámica (PPD), para determinar su actividad como inhibidores de corrosión.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	27
1.1	Generalidades	27
1.2	Antecedentes y estado del arte	29
2	ASPECTOS TEÓRICOS	39
2.1	Química de coordinación para la formación de complejos metálicos	39
2.1.1	Los metales de transición	39
2.1.2	Ligandos	39
2.1.3	Complejos metálicos	40
2.1.3.1	Número de coordinación y estado de oxidación de un ion complejo	41
2.2	Análisis estructural de complejos metálicos	42
2.2.1	Análisis estructural por medio de la superficie Hirshfeld	43
2.2.1.1	Mapas de índice de forma y curvatura	44
2.2.1.2	Gráficas de huellas dactilares: funciones de distancia: d_e , d_i , d_{norm}	45
2.3	Propiedades fotofísicas en complejos metálicos	47
2.3.1	Absorción y emisión de luz	47
2.3.1.1	Modelo del campo cristalino	47
2.3.1.1.1	Procesos de absorción y magnetismo debidos a transiciones $d-d$ en complejos octaédricos	48
2.3.1.2	Transiciones de transferencia de carga metal-ligando (LMCT) y centradas en el ligando (CL)	50
2.3.2	Luminiscencia	51
2.3.2.1	Efecto Quenching	53
2.3.2.2	Reglas de selección para complejos metálicos	53
2.4	Complejos metálicos como inhibidores de corrosión	54

2.4.1	Corrosión en el acero	54
2.4.2	Inhibidores de corrosión	55
2.4.2.1	Doble capa eléctrica	56
2.4.3	Técnicas electroquímicas para evaluar la eficiencia de complejos metálicos como inhibidores de corrosión	57
2.4.3.1	Polarización potenciodinámica (PDP) y Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	57
2.4.3.1.1	Capacitancia de la doble capa eléctrica (Cdl)	58
2.4.4	Electroquímica instrumental	59
2.4.4.1	Celda electroquímica	59
2.4.4.1.1	Instrumentación básica de un proceso electroquímico	59
3	HIPOTESIS	61
4	METODOLOGÍA	62
4.1	Material requerido	62
4.2	Infraestructura	62
4.2.1	Laboratorios y equipos	62
4.3	Experimento	63
4.3.1	Síntesis del ligando <i>cis</i> -(±)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina, L1	63
4.3.2	Síntesis de los complejos	64
4.3.2.1	Complejo metálico de Cu(II) a partir de L1 y Cu(SO ₃ CF ₃) ₂ (1)	64
4.3.2.2	Complejo metálico de Cu(II) a partir de L1 y Cu(NO ₃) ₂ (2)	64
4.3.2.3	Complejo metálico de Co(III) a partir de L1 y CoCl ₂ (3)	65
4.3.3	Metodología para la determinación de las propiedades fotofísicas	66
4.3.4	Metodología para la determinación de las propiedades electroquímicas	66
4.4	Técnicas de caracterización	67

4.4.1	Difracción de rayos-X de monocristal (DRX)	67
4.4.2	Espectroscopia de infrarrojo (IR) por reflectancia total atenuada	68
4.4.3	Resonancia magnética nuclear (NMR)	68
4.4.4	Espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis) y de luminiscencia	69
4.4.5	Análisis Termogravimétrico (TGA)	69
4.4.6	Pruebas electroquímicas: PDP y EIS	69
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
5.1	Síntesis de complejos 1-3	71
5.2	Difracción de rayos-X de monocristal (DRX)	71
5.3	Superficie Hirshfeld	81
5.4	Espectroscopia de infrarrojo (IR) por reflectancia total atenuada (ATR)	85
5.5	Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	88
5.5.1	Espectroscopia RMN del ligando <i>cis</i> -(±)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina, L1	88
	88	
5.5.1.1	Espectroscopia RMN- ¹ H	88
5.5.2	Espectroscopia RMN del Complejo metálico 1	89
5.5.2.1	Espectroscopia RMN- ¹ H	89
5.5.3	Espectroscopia RMN del Complejo metálico 3	90
5.5.3.1	Espectroscopia RMN- ¹ H	90
5.5.3.2	Espectroscopia NMR- ¹³ C{ ¹ H}	91
5.5.3.3	Espectroscopia de correlación RMN en dos dimensiones (2D-RMN) COSY (¹ H- ¹ H), HMBC (¹ H- ¹³ C) y HSQC (¹ H- ¹³ C)	93
5.6	Análisis Termogravimétrico (TGA)	96
5.6.1	Análisis TGA de <i>cis</i> -(±)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina, L1	96
5.6.2	Análisis TGA del complejo metálico 1	97

5.6.3	Análisis TGA de Complejo metálico 2	98
5.6.4	Análisis TGA de Complejo metálico 3	99
5.7	Evaluación de las propiedades fotofísicas de L1 y los Complejos 1-3	100
5.7.1	Espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis)	100
5.7.2	Propiedades luminiscentes	102
5.8	Propiedades electroquímicas de L1 y los Complejos 1-3	104
5.8.1	Polarización potenciodinámica (PDP)	104
5.8.2	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	110
5.9	Isoterma de adsorción	117
5.9.1	Mecanismo de adsorción	119
6	CONCLUSIONES	121
7	BIBLIOGRAFÍA	123
8	ANEXOS	130

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Números de coordinación típicos para iones metálicos de Cu(II) y Co(III).....	42
Tabla 4.1. Concentraciones de soluciones para el análisis de UV-Vis y luminiscencia.....	66
Tabla 5.1. Datos cristalográficos y parámetros de recopilación para los complejos 1 y 3 .	78
Tabla 5.2. Distancias (Å) y ángulos (°) de unión seleccionados para la descripción de las geometrías de coordinación de los centros metálicos de Cu(II) y Co(III) en los complejos 1 y 3 .	79
Tabla 5.3. Parámetros geométricos de las interacciones de enlace de hidrógeno en la estructura cristalina de los complejos 1 y 3 .	80
Tabla 5.4. Resumen de datos de experimentos de correlación de RMN en dos dimensiones COSY, HMBC y HSQC.	95
Tabla 5.5. Análisis TGA de L1	97
Tabla 5.6. Análisis TGA del complejo 1 .	98
Tabla 5.7. Análisis TGA del complejo 2 .	99
Tabla 5.8. Análisis TGA del complejo 3 .	100
Tabla 5.9. Valores de los PE calculados para cada una de las curvas PDP de acero al carbono con varias concentraciones (0, 1, 3 y 5) de L1 y complejos 1-3 en HCl _{ac} 1M a 0 h de inmersión y temperatura ambiente.....	106
Tabla 5.10. Valores de los PE calculados para cada una de las curvas PDP de acero al carbono con varias concentraciones (0, 1, 3 y 5) de L1 y complejos 1-3 en HCl _{ac} 1M a 24 h de inmersión y temperatura ambiente.	108
Tabla 5.11. Valores de PE calculados para cada una de las curvas PDP de acero al carbono con una concentración fija (0 y 5 ppm) de L1 y Complejos 1-3 en HCl _{ac} 1M a 0 h de inmersión y temperatura de 50 °C.	109
Tabla 5.12. Valores de PE calculados para cada una de las curvas PDP de acero al carbono con una concentración fija (0 y 5 ppm) de L1 y Complejos 1-3 en HCl _{ac} 1M a 24 h de inmersión y temperatura de 50 °C.	110
Tabla 5.13. Valores de los PE calculados de los diagramas de impedancia de Nyquist de EIS de acero al carbono con varias concentraciones (0, 1, 3 y 5) de L1 y complejos 1-3 en HCl _{ac} 1M a 0 h de inmersión y temperatura ambiente.....	113

Tabla 5.14. Valores de los PE calculados de los diagramas de impedancia de Nyquist de EIS de acero al carbono con varias concentraciones (0, 1, 3 y 5) de L1 y complejos 1-3 en HCl _{ac} 1M a 24 h de inmersión y temperatura ambiente.....	115
Tabla 5.15. Valores de PE calculados para cada uno de los diagramas de Nyquist de EIS de acero al carbono con una concentración fija (0 y 5 ppm) de L1 y Complejos 1-3 en HCl _{ac} 1M a 0 h de inmersión y temperatura de 50 °C.....	117
Tabla 5.16. Valores de PE calculados para cada uno de los diagramas de Nyquist de EIS de acero al carbono con una concentración fija (0 y 5 ppm) de L1 y Complejos 1-3 en HCl _{ac} 1M a 24 h de inmersión con temperatura de 50 °C.....	117

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura molecular de L1 que señala las posibles interacciones metal-ligando, el heterociclo de imidazolina y los heterociclos de nitrógeno.	27
Figura 1.2. Estudio espectroscópico de UV-Vis que muestra las distribuciones y transiciones electrónicas de un complejo de Cu(II) octaédrico [13].	31
Figura 1.3. Complejo metálico de Co(III) con a) su estructura molecular, b) espectros de absorción y c) representación de transiciones electrónicas CL y de LMCT [20].	32
Figura 1.4. Complejos de Zn(II), Cu(II) y Co(II) con a) estructura molecular, b) cálculos teóricos en las transiciones HOMO-LUMO y c) procesos de emisión [11].	34
Figura 1.5. Curvas PDP de acero al carbono con diferentes concentraciones de complejo de Cu(II) y cálculos de los valores de sus PE [10].	36
Figura 1.6. Diagramas de Nyquist de EIS de acero al carbono con diferentes concentraciones de complejo de Cu(II) y cálculos de los valores de sus PE [10].	37
Figura 2.1. a) Representación esquemática de las partes que componen a un complejo metálico y b) Acomodo de espines electrónicos, según la teoría de enlace de valencia, para un ion de Co(III) coordinado a seis ligandos.	41
Figura 2.2. Interacciones de apilamiento a) cara a cara y b) desplazado [37].	42
Figura 2.3. Naturaleza de la función de peso molecular $W(r)$. a) Contorno de $W(r)= 0.5$ que rodea a una molécula de benceno en el cristal; b) Superficie Hirshfeld para benceno trazada con el contorno de 0.5 de a) [39].	44
Figura 2.4. Superficie Hirshfeld para un grupo de cuatro moléculas mapeadas con (a) índice de forma y (b) índice de curvatura [39].	45
Figura 2.5. Representación de a) una gráfica de huellas dactilares y (b) superficie Hirshfeld mapeada con d_{norm} [39].	46
Figura 2.6. Espectros de a) absorción y b) emisión de un complejo de Cu(II) [22].	47
Figura 2.7. Distribución de la densidad electrónica en los cinco orbitales d [33].	48
Figura 2.8. Posibles distribuciones electrónicas en un complejo octaédrico con configuración electrónica d^6	49
Figura 2.9. Distribución de espines electrónicos en los orbitales d^6 de a) un ion complejo diamagnético y b) un ion complejo paramagnético.	50

Figura 2.10. Diagrama de niveles de energía para un complejo octaédrico, muestra los diferentes tipos de transiciones de TCML [33].	51
Figura 2.11. Cambios en el espín del electrón debidos a transiciones $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_0 \rightarrow T_1$.	52
Figura 2.12. Diagrama de Janbloski [47].	52
Figura 2.13. Mecanismo de corrosión electroquímica en acero [52].	55
Figura 2.14. Inhibidores de corrosión constituidos por a) complejo metálico de Cu(II) y b) complejo metálico de Co(II) [26].	56
Figura 2.15. Doble capa eléctrica por la adsorción de iones en una superficie metálica polarizada [50].	56
Figura 2.16. Estudio de fenómenos corrosivos con a) curvas de PDP y b) espectros de EIS [53].	58
Figura 2.17. Circuito eléctrico equivalente utilizado para ajustar los datos experimentales de los espectros EIS [26].	58
Figura 2.18. Representación esquemática de una celda electrolítica formada por a) contra-electrodo, b) electrodo de referencia y c) electrodo de trabajo.	60
Figura 5.1. Vista en perspectiva de la estructura molecular de $[\text{CuL1}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^{2+}$ y los modos de coordinación de los centros metálicos de Cu(II) en el complejo 1 . Para mayor claridad se han omitido los átomos de hidrógeno y los contraiones triflato libres, así como las moléculas de acetonitrilo.	72
Figura 5.2. Fragmentos de la estructura cristalina del Complejo 1 . Se muestran los diferentes quelatos formados a través de la coordinación de los ligandos con los centros metálicos.	72
Figura 5.3. Interacciones $\pi \cdots \pi$ intramoleculares presentes en el complejo 1 .	73
Figura 5.4. Arreglo supramolecular 2D presente en el complejo 1 , para mayor claridad se han omitido las interacciones intermoleculares. Los aniones libres CF_3SO_3^- y las moléculas de CH_3CN se presentan en color verde y azul, respectivamente.	74
Figura 5.5. Vista en perspectiva de la estructura molecular de $[\text{Co}(\text{L1})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ y los modos de coordinación de los centros metálicos de Co(III) en el complejo 3 . Para mayor claridad se han omitido los átomos de hidrógeno y los contraiones cloruro libres, así como las moléculas de metanol.	75

Figura 5.6. Fragmentos de la estructura cristalina del Complejo 3 . Se muestran los diferentes quelatos formados a través de la coordinación de los ligandos con los centros metálicos...	76
Figura 5.7. Interacciones $\pi \cdots \pi$ intramoleculares presentes en el complejo 3 .	76
Figura 5.8. Arreglo supramolecular 2D presente en el complejo 3 , para mayor claridad se han omitido las interacciones intermoleculares. Los aniones libres Cl^- se presentan en color verde y las moléculas de agua en color rojo.	77
Figura 5.9. Superficies Hirshfeld para los Complejos 1 y 3 , mapeado con (a) d_{norm} (b) índice de forma y (c) índice de curvatura. Las regiones dentro de las elipses en la superficie de (1b) indican regiones complementarias.	82
Figura 5.10. Desglose de gráficas de huellas dactilares para el complejo 1 con superficies 2D que resaltan parches asociados a contactos específicos	83
Figura 5.11. Contribuciones relativas (%) de las diversas interacciones intermoleculares establecidas en las gráficas de huellas dactilares.	84
Figura 5.12. Desglose de gráficas de huellas dactilares para el complejo 3 con superficies 2D que resaltan parches asociados a contactos específicos.	84
Figura 5.13. Contribuciones relativas (%) de las diversas interacciones intermoleculares establecidas en las gráficas de huellas dactilares.	85
Figura 5.14. Espectros experimentales de IR del ligando L1 y complejos 1-3 .	87
Figura 5.15. Espectro RMN- ^1H del ligando <i>cis</i> -(\pm)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina, L1 en DMSO-d_6 a temperatura ambiente.	89
Figura 5.16. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H) del complejo metálico 1 en DMSO-d_6 a temperatura ambiente.	90
Figura 5.17. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H) del complejo metálico 3 en DMSO-d_6 a temperatura ambiente.	91
Figura 5.18. Espectro NMR- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo metálico 3 , en DMSO-d_6 a 30 °C....	92
Figura 5.19. Espectro NMR- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ modalidad APT del Complejo metálico 3 , en DMSO-d_6 a 30 °C.	92
Figura 5.20. Espectro de correlación RMN de dos dimensiones ^1H - ^1H COSY del Complejo metálico 3 , en DMSO-d_6 a temperatura ambiente.	93

Figura 5.21. Espectro de correlación RMN de dos dimensiones ^1H - ^{13}C HMBC del Complejo metálico 3 , en DMSO- d_6 a temperatura ambiente.	94
Figura 5.22. Espectro de correlación RMN de dos dimensiones ^1H - ^{13}C HSQC del Complejo metálico 3 , en DMSO- d_6 a temperatura ambiente.	94
Figura 5.23. Asignación de los desplazamientos químicos de ^1H (color negro) y ^{13}C (color azul) para el complejo 3	96
Figura 5.24. Curva TGA y derivada de cis-(\pm)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina, L1	97
Figura 5.25. Curva TGA y derivada del Complejo metálico 1	98
Figura 5.26. Curva TGA y derivada del Complejo metálico 2	99
Figura 5.27. Curva TGA y derivada del Complejo metálico 3	100
Figura 5.28. Espectros de absorción de a) L1 y el complejo 1 , b) L1 y el complejo 2 , c) L1 y el complejo 3 (1×10^{-5} M en CH_3OH en la región UV-Vis), a temperatura ambiente.	102
Figura 5.29. Espectros de excitación y emisión por estudios de luminiscencia de a) L1 y el Complejo 1 , b) L1 y el Complejo 2 y c) L1 y el Complejo 3 en CH_3OH a temperatura ambiente.	103
Figura 5.30. Curvas de PDP de acero al carbono con varias concentraciones (0, 1, 3 y 5 ppm) de L1 y complejos metálicos (1-3) en HCl_{ac} 1M a 0 h de inmersión y a temperatura ambiente, formada por 4 gráficos, a) L1 , b-d) Complejos 1-3	105
Figura 5.31. Curvas de PDP de acero al carbono con varias concentraciones (0, 1, 3 y 5 ppm) de L1 y complejos metálicos (1-3) en HCl_{ac} 1M a 24 h de inmersión y a temperatura ambiente, formada por 4 gráficos, a) L1 , b-d) Complejos 1-3	107
Figura 5.32. Curvas de PDP de acero al carbono con una concentración fija (0 y 5 ppm) de L1 y Complejos metálicos (1-3) en HCl_{ac} 1M a 0 y 24 h de inmersión con temperatura de 50 $^{\circ}\text{C}$, formada por 4 gráficas, a) L1 , b-d) Complejos 1-3	109
Figura 5.33. Diagramas de Nyquist de EIS de acero al carbono con varias concentraciones (0, 1, 3 y 5 ppm) de L1 y complejos metálicos (1-3) en 1M HCl a 0 h de inmersión y a temperatura ambiente, formada por 4 gráficas, a) L1 , b-d) Complejos 1-3	112
Figura 5.34. Circuito equivalente que se utilizó para adaptarse a los datos experimentales de EIS.	112

Figura 5.35. Diagramas de Nyquist de EIS de acero al carbono con varias concentraciones (0, 1, 3 y 5 ppm) de L1 y Complejos metálicos (1-3) en HCl_{ac} 1M a 24 h de inmersión y temperatura ambiente, formada por 4 gráficos a) L1 , b-d) Complejos 1-3	114
Figura 5.36. Diagramas de Nyquist de EIS de acero al carbono con concentración fija (0 y 5 ppm) de L1 y Complejos metálicos (1-3) en HCl_{ac} 1M a 0 y 24 h de inmersión con temperatura de 50 °C, formada por 4 gráficos a) L1 , b-d) Complejos 1-3	116
Figura 5.37. Gráficas de isothermas de adsorción de Langmuir para acero al carbono a diferentes concentraciones de L1 y complejos 1-3 en HCl_{ac} 1M a 0 h de inmersión y a temperatura ambiente.	118
Figura 5.38. Gráficas de isothermas de adsorción de Langmuir para acero al carbono a diferentes concentraciones de L1 y complejos 1-3 en HCl_{ac} 1M a 24 h de inmersión y a temperatura ambiente.	119
Figura 5.39. Representación esquemática de los diferentes modos de adsorción en la interfaz metal electrolito de a) Complejo 1 , b) Complejo 2 , c) Complejo 3 y d) Ligando L1	120

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ec.1	43
Ec.2	46
Ec.3	54
Ec.4	54
Ec.5	64
Ec.6	64
Ec.7	65
Ec.8	65
Ec.9	67
Ec.10	67
Ec.11	117

ABREVIATURAS

L1	<i>cis</i> -(±)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina
Complejo 1	[Cu L1 (CF ₃ SO ₃)] ₂ (CF ₃ SO ₃).2CH ₃ CN
Complejo 2	[Cu L1 (NO ₃)] ₂ (NO ₃) ₂
Complejo 3	[Co ₂ L1 ₂ Cl ₂]Cl ₂ .H ₂ O.CH ₃ OH
DRX	Difracción de rayos-X de monocristal
HS	Superficie Hirshfeld
RMN	Resonancia magnética nuclear
d	Doblete
M	Multiplete
dd	Doble de dobles
ddd	Doble de dobles de doble
cd	Ceudodoblete
IR	Infrarrojo
TGA	Análisis termogravimétrico
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visible
CL	Transiciones centradas en el ligando
LMCT	Transiciones de transferencia de carga metal-ligando
<i>d-d</i>	Transiciones centradas en el metal
<i>S₀</i>	Singulete basal
<i>S₁</i>	Singulete excitado
<i>T₁</i>	Triplete excitado
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado
LUMO	Orbital molecular más bajo ocupado
PDP	Polarización potenciodinámica
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
HCl _{ac}	Ácido clorhídrico acuoso
Redox	Reducción-Oxidación
2D	Dos dimensiones

CIF	Archivo de información cristalográfica
IC	Inhibidores de corrosión
ET	Electrodo de trabajo
ER	Electrodo de referencia
CE	Contra-electrodo
PE	Parámetros electroquímicos
OCP	Potencial de circuito abierto
CA	Corriente alterna
CPE	Elemento de fase constante
$-E_{corr}$	Potencial de corrosión
i_{corr}	Densidad de corriente
R_{ct}	Resistencia a la transferencia de carga
R_s	Resistencia de la solución
β_a	Pendiente de Tafel anódica
β_c	Pendiente de Tafel catódica
Cdl	Capacitancia de la doble capa eléctrica
θ	Cobertura superficial
$\% \eta_p$	Porcentaje de eficiencia de inhibición de PDP
$\% \eta_{im}$	Porcentaje de eficiencia de inhibición de EIS
NH ₄ OH	hidróxido de amonio
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
(CH ₃ CH ₂) ₂ O	Éter dietílico
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
CH ₃ OH	metanol
DMSO- <i>d</i> ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
THF	Tetrahidrofurano
CH ₃ CN	Acetonitrilo
Cu(SO ₃ CF ₃) ₂	Triflato de cobre
Cu(NO ₃) ₂	Nitrato de cobre
CoCl ₂	Cloruro de cobalto

TABLA DE UNIDADES

mV	Milivoltios
M	Molar
μ A	Microamperios
Å	Angstrom
mV/s	Milivoltios/segundo
V	Voltios
MHz	Megahercio
KHz	Kilohertz
mHz	Milihertz
u.a.	Unidades adimensionales
mL	Mililitro
°C	Grado centígrado
h	Hora
eq	Equivalente
atm	Atmosfera
cm	Centímetro
min	Minuto
mm ²	Milímetro cuadrado
cm ²	Centímetro cuadrado
μ f	Microfaradio

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

Los complejos metálicos tienen numerosas aplicaciones en diversos campos de la investigación, como el biológico, farmacéutico, electroquímico y fotofísico. Son compuestos que consisten típicamente en un ion complejo y contraiones, aniones o cationes según sea necesario para producir un compuesto neutro. El ion complejo, a su vez, está constituido por un ion metálico coordinado a ligandos (átomos, moléculas o iones) que deben tener al menos un átomo donador que posee un par no compartido de electrones de valencia y determinan las propiedades finales del complejo. Para la síntesis de complejos, se han utilizado mayormente los ligandos con grupos heterociclos nitrogenados por sus capacidades coordinativas con iones metálicos de transición. Un ejemplo de este tipo de ligandos es el compuesto *cis*-(±)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina (**L1**), ya que es un ligando apropiado para la síntesis de complejos, debido a que estructuralmente está formado por anillos heterocíclicos de piridina e imidazolina que tienen átomos de nitrógeno donadores de electrones (como se muestra en la **Figura 1.1**) capaces de formar enlaces covalentes coordinados con orbitales *d* metálicos [1–7].

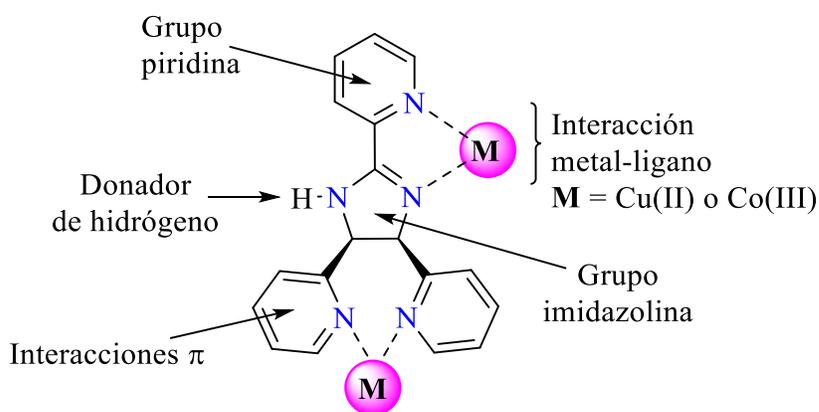


Figura 1.1. Estructura molecular de **L1** que señala las posibles interacciones metal-ligando, el heterociclo de imidazolina y los heterociclos de nitrógeno.

En los últimos años, se tiene un gran interés por los complejos metálicos de cobre y cobalto, por sus eficiencias para inhibir la corrosión, capacidad de absorción en la región visible, comportamiento magnético y actividad biológica [1,8,9].

Muchas industrias (química, médica, nuclear, petrolera, automotriz, construcción, producción de alimentos, etc.) utilizan el acero al carbono de manera importante por su relación costo-propiedades mecánicas, sin embargo, este tipo de material comúnmente se enfrenta a problemas severos de deterioro por corrosión, se estima que aproximadamente una quinta parte del hierro y acero que se produce anualmente, se utiliza para reemplazar el metal dañado, lo que se traduce en un gran impacto económico y medioambiental. Debido a lo anterior, varios grupos de investigación están interesados en el diseño y desarrollo de nuevos inhibidores de corrosión a base de complejos metálicos de cobre, cobalto y moléculas orgánicas como una opción eficiente y económica [1,5,10–12].

En el presente trabajo de tesis se reporta la síntesis y caracterización de dos complejos de Cu(II) y uno de Co(III) con **L1**, estos complejos tienen geometrías de coordinación octaédricas estables, buenas propiedades ópticas y electroquímicas, estabilidad estructural y térmica, favorecida por los arreglos supramoleculares. Debido a esto, dichos complejos fueron evaluados como inhibidores de corrosión (IC) para el acero al carbono.

Se incluyen además, estudios de las propiedades fotofísicas de los complejos de Cu(II) y Co(III) por absorción y emisión de luz, se presta atención especial en los procesos de relajación y excitación, que son controlados por tres tipos de transiciones diferentes, de transferencia de carga del ion metálico al ligando o viceversa $d-\pi^*$ (MLCT), centradas en el ligando $\pi-\pi^*$ (CL) y centradas en el metal $d-d$. Estos estudios fotofísicos preliminares aportan información importante para el desarrollo de colorantes que se podrían aplicar en dispositivos fotovoltaicos y desarrollo de semiconductores.

1.2 Antecedentes y estado del arte

Actualmente, como se ha sugerido, los ligandos heterocíclicos nitrogenados se han empleado como bloques de construcción interesantes para la formación de complejos metálicos, estos compuestos han atraído gradualmente la atención en diversos campos de investigación. En este contexto, se muestra evidencia que sustenta el aporte de algunos científicos en el estudio de propiedades fotofísicas y/o electroquímicas de complejos de cobre (Cu) y cobalto (Co) con ligandos heterocíclicos.

Un complejo de Cu(II) (**1**) con ligandos mixtos de salicilato y 1,10-fenantrolina fue sintetizado. Mediante la técnica de difracción de rayos-X de monocristal (DRX) se encontró que **1** cristalizó con una geometría pentacoordinada rígida conformada por átomos donadores (N, O) de ligandos coordinados al ion metálico Cu(II) de diversos modos (monodentado, bidentado o puente). La inspección supramolecular de **1** mostró que el crecimiento de la red se da por enlaces de hidrógeno e interacciones de apilamiento $\pi \cdots \pi$. El análisis termogravimétrico (TGA) confirmó lo obtenido por DRX y reveló que las interacciones supramoleculares refuerzan la estabilidad térmica del compuesto. Los estudios espectroscópicos para los ligandos y el complejo evidenciaron que **1** presenta desplazamientos batocrómicos e hipercrómicos en relación a los ligandos, así como bandas de absorción en la región UV ($\lambda = 238 - 286$ nm), en la región cercana al visible ($\lambda = 308$ nm) y en la región visible ($\lambda = 623$ nm) atribuidas a transiciones $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ (CL), a transiciones de transferencia de carga metal-ligando (LMCT) y a transiciones $d-d$ ($t_{2g}-e_g$), respectivamente. Las transiciones $t_{2g}-e_g$ confirmaron la distribución electrónica d^9 del ion metálico y sugirieron que **1** en solución, cambió su geometría de coordinación a octaédrica, ver **Figura 1.2**. Por otra parte, el espectro de emisión del complejo mostró su máximo en $\lambda = 450$ nm y fue asociado con la desactivación del estado excitado de S_1 al estado basal S_0 [13]. En otro reporte se publicó la síntesis de complejos de Cu(II) con ligandos de 1,10-fenantrolina los cuales se evaluaron por espectroscopia de emisión y técnicas computacionales, se obtuvo que los procesos energéticos de absorción de luz se presentan en la ventana espectral del UV-Vis y son asociados con LMCT, CL y centradas en el metal $d-d$. Revelaron que el mecanismo de luminiscencia es fosforescencia a través de procesos no

radiativos ultrarápidos con un efecto quenching (diminución de luminiscencia) por la naturaleza paramagnética del Cu(II) y por los procesos LMCT [14]. Otros investigadores sintetizaron un complejo de Cu(II) (**2**) dinuclear (constituido por dos centros metálicos) con ligandos bis(Salamo), reportaron por DRX de monocristal su estructura cristalina y crecimiento de la red supramolecular a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares. El estudio de UV-Vis mostró bandas de absorción a $\lambda = 265$ nm y a $\lambda = \sim 370$ nm, asignadas a transiciones CL y a LMCT, éstas últimas entre los orbitales π de los anillos aromáticos de bis(Salamo) con los orbitales d de los iones Cu(II). El espectro de emisión de **2** se asemejó mucho en forma y posición al del ligando libre, sin embargo, presentó un ligero desplazamiento hacia el rojo relacionado con el incremento de la conjugación en el sistema dinuclear [15]. Utilizando el mismo ligando de bis(Salamo), se publicó otro reporte que consiste en la síntesis y caracterización de dos complejos de Cu(II) (**3** y **4**) polinucleares. Por medio de DRX se determinó su geometría octaédrica distorsionada. Con la evaluación de la superficie Hirshfeld se examinó que el crecimiento de la red supramolecular es a través de enlaces de hidrógeno, interacciones C-H $\cdots\pi$ y $\pi\cdots\pi$. Por UV-vis se analizó de manera comparativa a ligandos y complejos, se obtuvo que **3** y **4** experimentan en la región UV la transición CL de $n\text{-}\pi^*$, sin embargo, la transición $\pi\text{-}\pi^*$ (del bis(Salamo)) desapareció por efecto de la coordinación, además los complejos experimentaron una nueva banda de absorción en $\lambda = \sim 386$ nm relacionada a transiciones LMCT. La espectroscopia de luminiscencia exhibió en los complejos disminución de la fluorescencia (quenching) en relación a los ligandos, lo que se atribuyó a la naturaleza paramagnética (espines desapareados) de los iones Cu(II) [16]. También se encontró que se sintetizaron dos complejos de Cu(II) basados en ligandos quelantes de 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina, por DXR de monocristal se identificaron sus geometrías de coordinación distorsionadas con sistemas- π altamente conjugados que favorecieron la formación de estructuras supramoleculares a través de interacciones C-H- π y $\pi\cdots\pi$. Los espectros de absorción electrónica de los complejos presentaron máximos en la región UV y cercana al visible relacionados con transiciones electrónicas CL y LMCT. Por luminiscencia los complejos exhibieron fosforescencia con efecto quenching que apagó eficazmente la intensidad de fluorescencia del ligando libre [7].

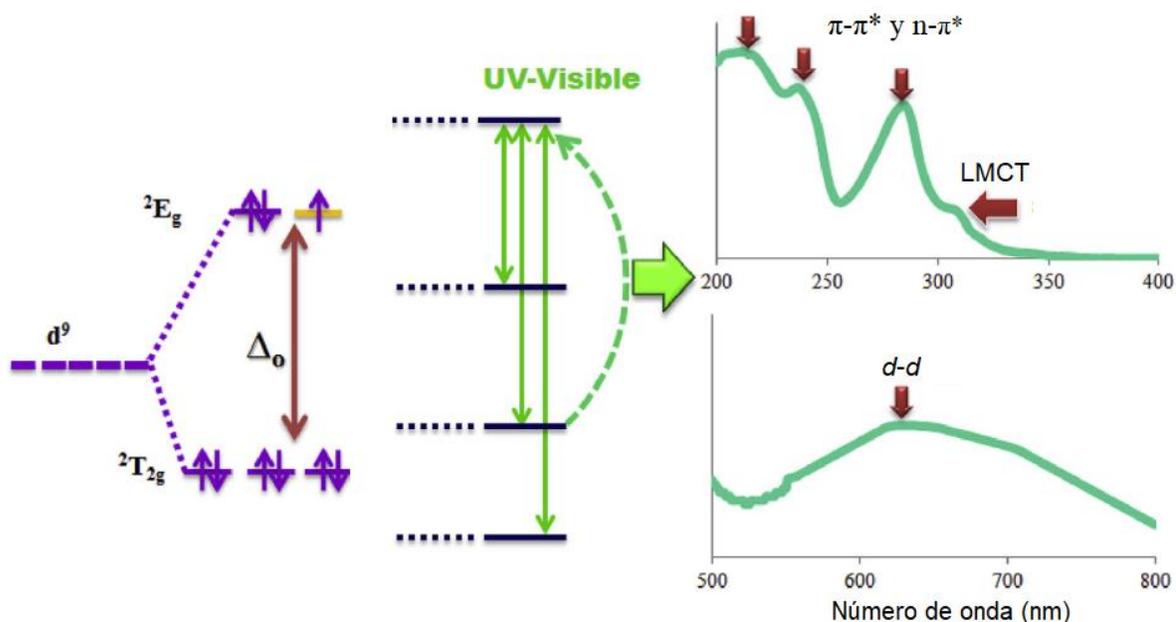


Figura 1.2. Estudio espectroscópico de UV-Vis que muestra las distribuciones y transiciones electrónicas de un complejo de Cu(II) octaédrico [13].

Siguiendo con el contexto del estudio de las propiedades fotofísicas en complejos metálicos con ligandos heterocíclicos, se encontró en la literatura una serie de reportes interesantes, dentro de los cuales se menciona la síntesis de complejos de Co(III) con ligandos quelantes a base de fosfinas. Éstos fueron evaluados por estudios fotofísicos de procesos simultáneos de absorción y emisión de luz. Se obtuvo que los mecanismos de absorción en los complejos están dominados por LMCT entre los orbitales σ (fosfinas) $\rightarrow d$ (Co) y por actividad CL. Sin embargo, los procesos de emisión electrónica resultaron limitados, no radiativos y de baja intensidad con una vida útil menor a la que detecta un espectrómetro convencional [17]. En otro reporte se publicó la síntesis de un complejo de Co(III) (**5**) con geometría de coordinación octaédrica formada por ligandos a base de quinolinas (DRX-monocristal), por UV-Vis se encontró que la susceptibilidad magnética del complejo fue diamagnética y que sus bandas de absorción se mostraron en los intervalos de $\lambda = 270 - 280 \text{ nm}$ y $\lambda = 310 - 360 \text{ nm}$, asignadas a transiciones CL y $d-d$, respectivamente [18]. También se reportaron complejos de cobalto(III) con ligandos mixtos de cumarina y fenantrolina, por DRX de monocristal se determinaron sus estructuras y, por activación de luz en UV-Vis se estudiaron sus propiedades fotofísicas. Se determinó que todos los complejos exhibieron geometrías octaédricas distorsionadas alrededor de los centros de Co(III) con un acomodo electrónico

de bajo espín (t_{2g}^6) que, tras la excitación, produjo bandas de absorción en la región visible ($\lambda = 650 - 800$ nm) atribuidas a la excitación de la población electrónica en los orbitales d de baja energía (transiciones $d-d$). Los estudios de luminiscencia, corroboraron que algunos de los complejos no son emisivos, mientras que otros presentaron bandas de emisión ($\lambda = \sim 500$ nm) de menor intensidad en relación a los ligandos libres [19]. Otro reporte consiste en la publicación de la síntesis y caracterización de un complejo de Co(III) (**6**) voluminoso con ligandos constituidos por quelatos tridentados de nitrógeno. Por DRX y espectroscopia de RMN se corroboró su estructura diamagnética y se obtuvo que **6** presentó una geometría octaédrica distorsionada alrededor del centro metálico. Los espectros de UV-Vis realizados comparativamente para el ligando y el complejo, mostraron que en **6** se mejoraron los procesos de absorción en la región UV (transiciones $\pi-\pi^*$) y que además aparece una nueva banda ($\lambda = 430$ nm) debida a transiciones MLCT en la región visible, ver **Figura 1.3**. En los espectros de luminiscencia de **6** no fue posible detectar su emisión debido a que su configuración $3d^6$ y distorsión en la geometría, desactivaron muy rápidamente los estados excitados (MLCT, $\pi-\pi^*$, $d-d$) con un proceso de relajación no radiativo [20].

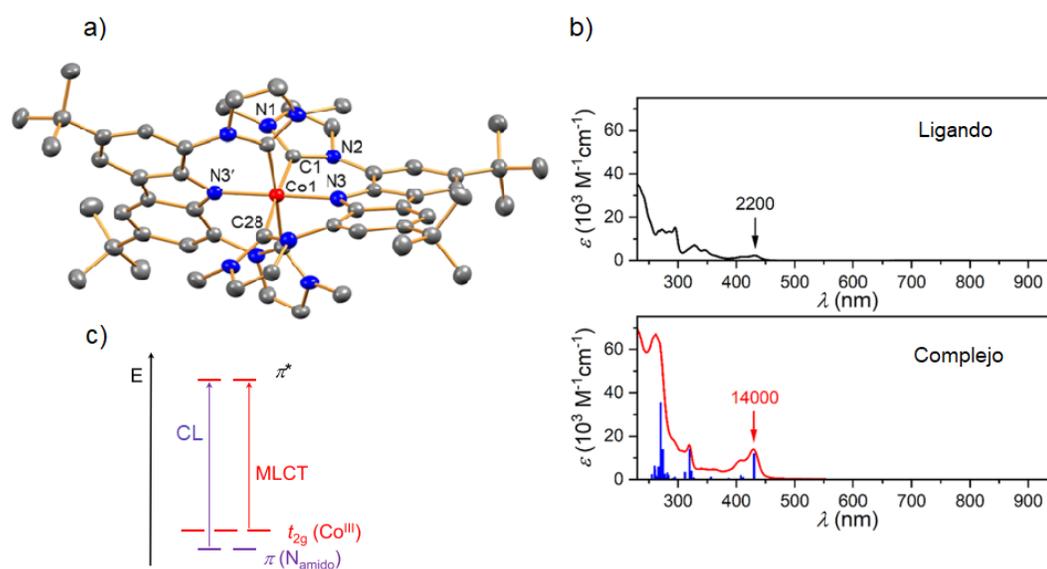


Figura 1.3. Complejo metálico de Co(III) con a) su estructura molecular, b) espectros de absorción y c) representación de transiciones electrónicas CL y de LMCT [20].

Otros investigadores sintetizaron un complejo de Co(III) (**7**) con bases de Schiff como ligandos, por FT-IR y TGA demostraron que las bases de Schiff proporcionan sitios de unión multidentados capaces de coordinar al ion metálico de Co(III) y formar complejos termodinámicamente estables hasta los 270°C. Los estudios de espectros electrónicos evidenciaron que **7** posee una configuración electrónica d^6 de bajo espín (espines electrónicos en los orbitales d de menor energía) que producen una banda de absorción en la región visible ($\lambda = 436$ nm) por la combinación de transiciones $d-d$ y MLCT [21].

Recientemente las publicaciones encaminadas a la evaluación de propiedades fotofísicas han aumentado. En los últimos años los autores de muchos artículos de investigación han centrado su esfuerzo en sintetizar, caracterizar, evaluar y reportar más de un complejo (con diferentes centros metálicos) por publicación. Por ejemplo, se reportó en un texto científico complejos de Cu(II) y Co(II) luminiscentes con un ligando de fenantridina a base de anillos aromáticos y piridinas, por medio de DRX de monocristal, se encontró que los complejos cristalizaron en geometrías octaédricas distorsionadas. Por UV-Vis se evidenció que las bandas de absorción se presentan en la región ultravioleta ($\lambda_{\text{max}}=244-248$ nm) y visible ($\lambda_{\text{max}}=459-527$ nm) y son asociadas con transiciones CL pertenecientes al ligando que es utilizado como base y a transiciones metálicas $d-d$. Por luminiscencia se determinó que algunos de los complejos reportados abatieron su emisión en relación al ligando base, lo que sugirió que la intensidad de emisión puede variar según sea la naturaleza de los centros metálicos [22]. Se sintetizaron complejos de Cu(II) (**8**) y Co(II) (**9**) con un ligando de base Schiff, se efectuaron caracterizaciones por DRX, espectroscopia RMN y susceptibilidad magnética, se obtuvo que **8** y **9** exhibieron una geometría de coordinación octaédrica e ineficacia en RMN por la susceptibilidad paramagnética que otorgó la configuración electrónica de espín alto d^7 ($t_{2g}^5 e_g^2$) (**9**) y d^9 ($t_{2g}^5 e_g^4$) (**8**). Por UV-Vis, los desplazamientos batocrómicos que experimentaron los espectros electrónicos de los complejos en relación a los ligandos, así como la presencia de bandas en la región visible asignadas a transiciones $d-d$ y características de una geometría octaédrica, confirmaron la formación de los complejos. El análisis de TGA de los complejos mostró estabilidad térmica hasta temperaturas de 200 °C [23]. Otros reportes además de incluir los aspectos anteriores (síntesis, caracterización y evaluación de propiedades fotofísicas por UV-Vis y luminiscencia), llevan a cabo análisis de mecánica cuántica en las

transiciones electrónicas HOMO-LUMO para determinar la contribución de los centros metálicos en el desempeño de las propiedades fotofísicas. Por ejemplo, en la **Figura 1.4** se muestran complejos de Zn(II), Cu(II) y Co(II) con a) estructura molecular, b) cálculos teóricos en las transiciones HOMO-LUMO y c) procesos de emisión. Estas caracterizaciones junto a técnicas espectroscópicas demostraron que se logra una mayor estabilidad en la estructura de los complejos con el aumento de átomos donadores en la estructura de los ligandos (se potencializa una mayor quelación con los centros metálicos), también determinaron que el ensanchamiento de los espectros de absorción en los complejos es causado por interacciones fuertes entre electrones π^* aromáticos (del ligado) con orbitales d vacíos (del centro metálico) y, además evidenciaron que los complejos con orbitales d vacíos [Cu(II) y Co(III)] reducen la brecha energética de HOMO-LUMO (π - π^*) y producen que la población del estado triplete excitado sea ineficiente, lo que consecuentemente conduce a un aumento del efecto quenching en los complejos [11].

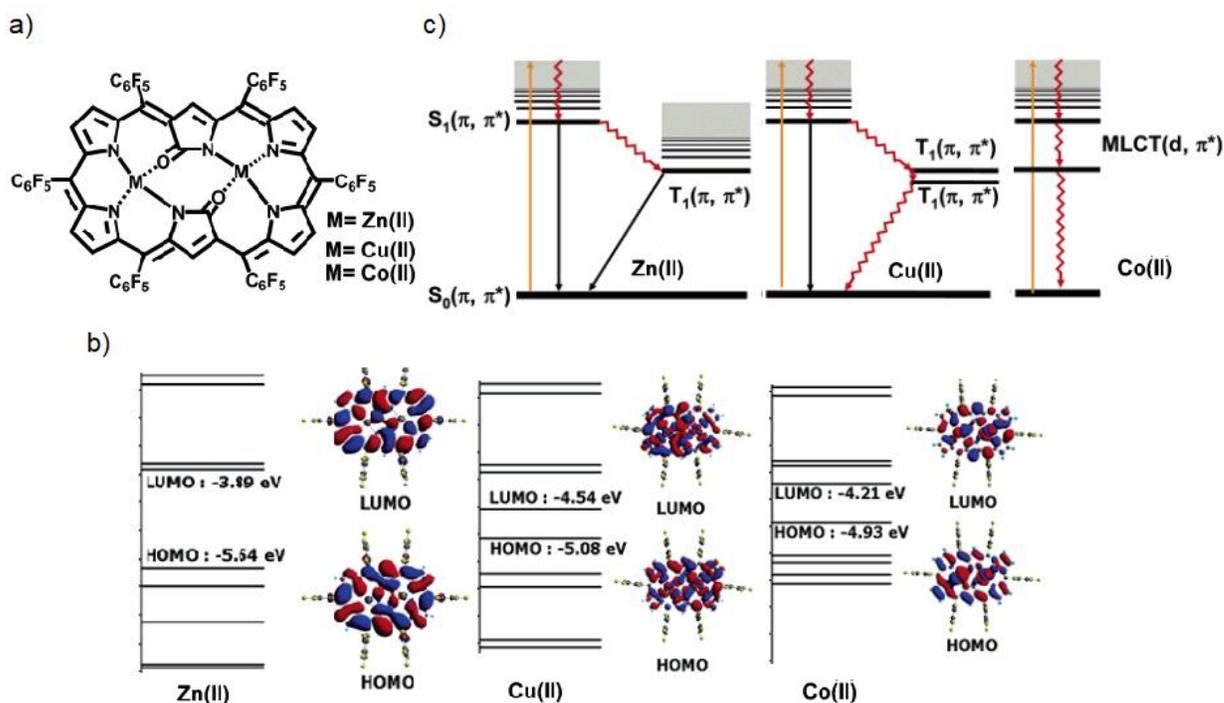


Figura 1.4. Complejos de Zn(II), Cu(II) y Co(II) con a) estructura molecular, b) cálculos teóricos en las transiciones HOMO-LUMO y c) procesos de emisión [11].

Por otra parte, en el contexto de complejos metálicos en el ámbito electroquímico para el desarrollo de inhibidores de corrosión en medios ácidos (en HCl_{ac} con concentración 1M), se ha reportado la síntesis de complejos coordinados a ligandos heterocíclicos (N, O) ricos en electrones π , así como su evaluación de propiedades electroquímicas por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y polarización potenciodinámica (PDP). Se obtuvo que los complejos desempeñan buen rendimiento de inhibición (%EI, 73-89) y disminución de la corrosión, principalmente por dos razones: el mecanismo de adsorción química entre los ligandos y la superficie metálica, y la coordinación de iones cloruro (Cl^-) del medio agresivo de HCl_{ac} con los orbitales d de la superficie metálica (hierro) [2]. Otro reporte consiste en la publicación de compuestos de fenilalanina y metionina, los cuales se añadieron a un entorno fluido agresivo para retrasar las reacciones de disolución metal-corrosión, por técnicas electroquímicas experimentales de PDP y EIS se estudiaron los parámetros de potencial de corrosión ($-E_{\text{corr}}$), densidad de corriente (i_{corr}), resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), pendientes anódicas y catódicas de Tafel (β_a y β_c). Se determinó que ambos compuestos funcionaron como inhibidores de tipo mixto (desplazamientos de $-E_{\text{corr}}$ a valores más positivos y menores a 85 mV en relación al blanco), disminuyeron la i_{corr} y aumentaron la R_{ct} como consecuencia de la formación de una doble capa eléctrica (reducción de la capacitancia interfacial) por la adsorción de los compuestos inhibidores en la interfaz metal-electrolito. De los cálculos de la eficiencia de inhibición se obtuvo buen rendimiento (%EI, 75-82), el cual aumenta conforme lo hace la concentración de los compuestos [24]. Otro reporte sobre complejos de Cu(II) con derivados de 8-hidroxiquinolina consiste en la evaluación de estos compuestos como inhibidores de corrosión para acero al carbono en solución de HCl_{ac} con concentración 1M. La evaluación de las propiedades electroquímicas por PDP y EIS a diferentes concentraciones probaron su eficiencia (%EI, 94.8), por PDP se obtuvieron curvas de polarización con una ligera tendencia anódica (incremento significativo en valores de β_a y no de β_c) que sugirieron que los complejos se adsorben en la superficie y bloquean los sitios activos. En el análisis por EIS, ajustado por un circuito eléctrico equivalente, el incremento de las concentraciones de los complejos inhibidores en el medio corrosivo, aumentó su adsorción y amplitud de la doble capa eléctrica en la interfaz metal-electrolito, esto incrementó su R_{ct} y disminuyó la

capacitancia de la doble capa (Cdl) [25]. Con derivados del mismo ligando (8-hidroxiquinolina) se sintetizó un nuevo complejo de Cu(II) y se probó su eficiencia como inhibidor de corrosión de acero al carbono en HCl_{ac} (1M). En la **Figura 1.5** se muestran los resultados PDP, se observa que al aumentar la concentración de los inhibidores en el medio corrosivo, i_{corr} disminuye, $-E_{corr}$ cambia a valores negativos (inferior a 85 mV) y las pendientes Tafel (β_a y β_c) se desplazan sin seguir un patrón de comportamiento fijo, lo que indicó que los complejos se clasifican como inhibidores mixtos. En la **Figura 1.6** se muestran los resultados de EIS, se observan diagramas de Nyquist en forma de bucles capacitivos comprimidos, lo que sugirió que los procesos de corrosión en la superficie del acero actúan por transferencia de carga metal-electrolito. También se aprecia que, al aumentar la concentración de los inhibidores, la impedancia de Nyquist incrementó su diámetro hacia frecuencias más bajas en comparación con el blanco, lo que indicó que se formó una capa protectora (doble capa eléctrica) que bloqueó los sitios activos, aumentó el valor de R_{ct} y disminuyó Cdl [10].

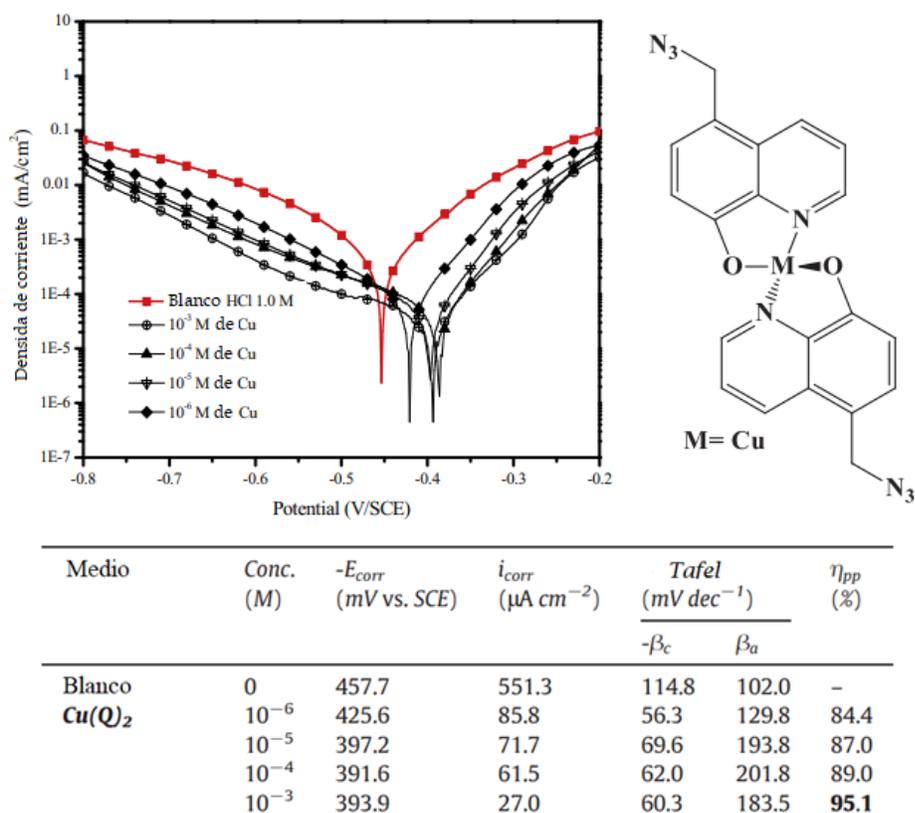
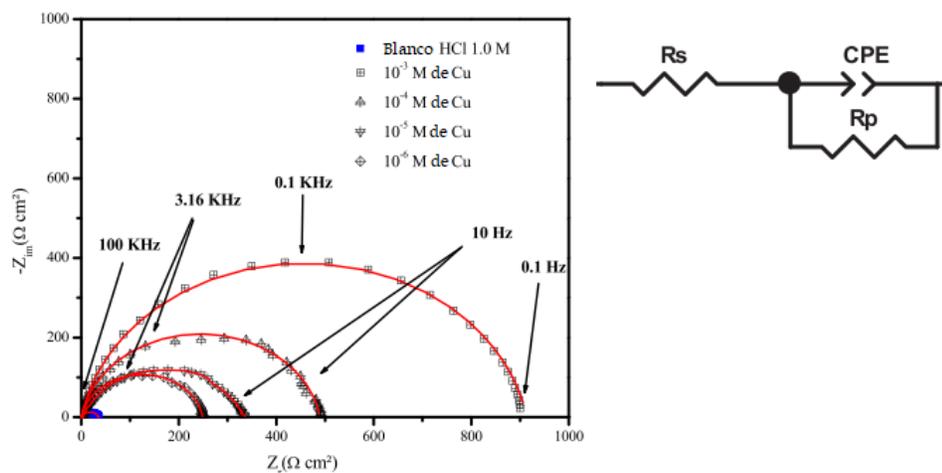


Figura 1.5. Curvas PDP de acero al carbono con diferentes concentraciones de complejo de Cu(II) y cálculos de los valores de sus PE [10].



Medio	C (M)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	η_{EIS} %
Blanco	00	1.22	34.85	114.1	-
Cu(Q)₂	10^{-6}	1.09	247.9	86.2	85.9
	10^{-5}	3.03	328.3	61.2	89.4
	10^{-4}	0.30	489.5	47.7	92.9
	10^{-3}	0.60	912.5	40.6	96.2

Figura 1.6. Diagramas de Nyquist de EIS de acero al carbono con diferentes concentraciones de complejo de Cu(II) y cálculos de los valores de sus PE [10].

En otros reportes se evaluaron complejos de Co(II) y Cu(II) basados en ligandos de tiosemicarbazida como inhibidores de corrosión (%EI, 83-87) del acero al carbono en HCl_{ac}, 1M. A través de PDP se obtuvo que sus composiciones, ricas en electrones π y heteroátomos, permitieron la adsorción química y la formación de una capa resistiva en la superficie del metal (disminución de i_{corr}) que mejoró con el incremento de la concentración, lo anterior desplazó el $-E_{corr}$ hacia direcciones positivas y sugirió que los complejos funcionaron como inhibidores de tipo mixto (tendencia anódica y catódica). Los parámetros β_a y β_c no mostraron un cambio significativo al agregar mayores concentraciones de complejos, por lo que se dedujo que las moléculas adsorbidas a la superficie del metal no alteraron su disolución anódica o evolución del hidrógeno catódico. Con EIS se obtuvieron los espectros de impedancia con forma de bucles capacitivos comprimidos que sugirieron que el fenómeno de la corrosión ocurre por procesos de transferencia de carga [26]. Por otra parte, complejos de Cu(II) y Co(II) con derivados de N'-fenilbenzohidrazida, también fueron probados como inhibidores de corrosión de acero al carbono. Por mediciones experimentales de PDP y EIS

se obtuvo que ambos complejos actúan como inhibidores de tipo anódico (cambio pronunciado en β_a) con el bloqueo de los sitios activos en la superficie y disminución de i_{corr} al incrementar la concentración de los inhibidores en la solución electrolítica. La inhibición se produjo por la formación de una capa delgada (adsorción de centros de alta densidad electrónica como orbitales π , átomos de N y O) en la superficie del metal que incrementó R_{ct} y disminuyó C_{dl} debido al intercambio de moléculas de agua por moléculas inhibitoras en la interfaz metal-electrolito [27].

Hasta el momento, se han sintetizado complejos con iones metálicos de transición coordinados a ligandos heterocíclicos [2,4,11,12,22,26,28–32], sin embargo, no se han explorado las propiedades coordinativas, fotofísicas y evaluación como inhibidores de corrosión (propiedades electroquímicas) de complejos con iones de Cu(II) y Co(III) utilizando el ligando **L1**.

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis y caracterización de nuevos complejos de Cu(II) y Co(III) con el ligando **L1**. La caracterización incluyó las técnicas de difracción de rayos-X de monocristal (DRX), análisis de superficie Hirshfeld, resonancia magnética nuclear (RMN) unidimensional y bidimensional (RMN- ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC), espectroscopia de infrarrojo (IR), análisis elemental y termogravimétricos (TGA). Además, se reporta la evaluación de las propiedades fotofísicas por espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) y luminiscencia, así como la evaluación de las propiedades electroquímicas por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y polarización potenciodinámica (PDP).

2 ASPECTOS TEÓRICOS

Con la finalidad de brindar un sustento teórico que permita entender el desarrollo del tema, a continuación, se proporciona información relacionada con la química de coordinación en la formación de complejos metálicos y aspectos concernientes con su estructura, la fotofísica de complejos octaédricos con un enfoque dirigido a sus procesos de absorción y emisión de luz y, por último, la electroquímica relacionada con el desarrollo de inhibidores de corrosión.

2.1 Química de coordinación para la formación de complejos metálicos

2.1.1 Los metales de transición

Los metales de transición se definen como aquellos que, en cualquiera de sus estados de oxidación, tienen orbitales *d* o *f* llenos o parcialmente llenos. Se dividen en tres grupos: los elementos del bloque *d*, lantánidos y los elementos actínidos. Los elementos del primer grupo (bloque *d*) son metales que solo han llenado parcialmente la capa *d*. Ejemplo de éstos son los metales e iones que se encuentran en la primera serie de transición, tales como el Cu y Co. El cobre es un metal ampliamente distribuido en la naturaleza, es valorado por su alta conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión, su química implica principalmente el estado de oxidación (II). Por otra parte, el cobalto es relativamente raro, pero se encuentra en minerales como la esmeraldita y la cobaltita en concentraciones lo suficientemente altas como para que su producción sea económicamente viable, su química implica generalmente los estados de oxidación (II) y (III). Los iones de ambos metales (Cu y Co) forman una amplia variedad de complejos metálicos, algunos de ellos se abordarán en este trabajo [1,33].

2.1.2 Ligandos

Los ligandos son moléculas o iones que poseen heteroátomos (N, O) con electrones disponibles para formar enlaces covalentes coordinados con iones metálicos. Normalmente, los átomos que proporcionan los electrones en los ligandos, son átomos donadores que se unen directamente al metal en un ion complejo. Los ligandos con más de un átomo donador forman quelatos al enlazarse a un ion metálico, esto le otorga un mayor número de sitios de coordinación al ion metálico y estabilidad al complejo. Los ligandos se pueden clasificar en función del número de átomos donadores, se consideran monodentados, bidentados o

polidentados, según los átomos donadores sean 1, 2 o más [1,33–35].

Entre los ligandos más importantes están los iones F^- , Cl^- , Br^- y I^- , los aniones NO_3^- , NO_2^- y SO_4^{2-} y moléculas neutras en las que los átomos donadores son usualmente oxígeno (O) o nitrógeno (N). En estos últimos, los átomos de N son muy relevantes por su química, su configuración electrónica en el estado fundamental ($1s^2s^22p^3$) cuenta con tres electrones $2p$ distribuidos en los orbitales p_x , p_y y p_z parcialmente llenos, por lo que son capaces de aceptar densidad electrónica para formar enlaces de coordinación, o bien, donar sus pares de electrones libres a receptores como los orbitales vacíos de iones metálicos. Esta versatilidad permite que este tipo de ligandos sean capaces de desempeñarse como donadores o aceptores. Para la síntesis de complejos los ligandos constituidos por 2 o más heterociclos de N son relevantes por varias razones, entre ellas, su capacidad de coordinación con metales en una amplia gama de estados de oxidación, la posibilidad de enlazar a dos o tres centros metálicos de manera simultánea y formar compuestos dinucleares o trinucleares, por otorgar la posibilidad de experimentar transiciones LMCT (entre orbitales d y π^*) y CL (π - π^*), también mantener una conjugación- π marcada y construir arreglos supramoleculares que mejoren su estabilidad estructural, etc [33].

2.1.3 Complejos metálicos

En la **Figura 2.1a** se muestra una representación esquemática de las partes que componen a un complejo metálico. Un complejo es un compuesto formado por la química de coordinación y consiste típicamente en un ion complejo (ion metálico de transición unido a ligandos mediante enlaces covalentes coordinados) y contraiones (aniones o cationes) según sea necesario para producir un compuesto sin carga neta. Según la teoría de enlace de valencia la interacción entre el ion metálico y el ligando se puede ver como una reacción ácido–base de Lewis, donde el ligando (base de Lewis) actúa como donador de un par de electrones a un orbital vacío de un ion metálico (ácido de Lewis) para formar un enlace covalente coordinado. La interacción entre iones metálicos de transición del primer periodo y ligandos, surge con los orbitales d . En la **Figura 2.1b** se muestra el modelo de valencia característico para un ion de Co(III) unido a seis ligandos que proporcionan seis pares de electrones a orbitales híbridos d , s y p [1,33,34].

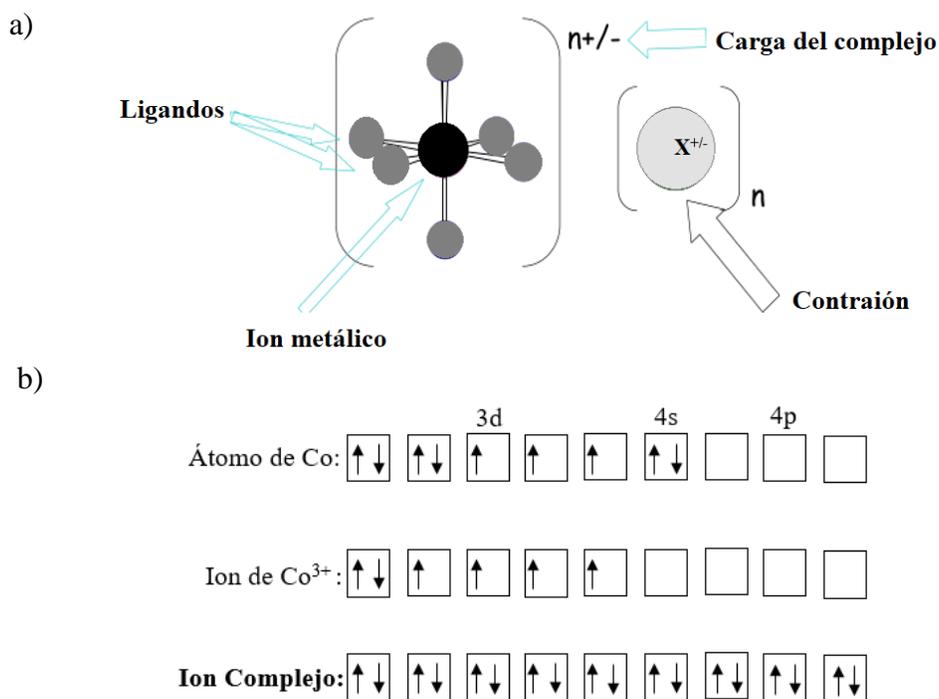


Figura 2.1. a) Representación esquemática de las partes que componen a un complejo metálico y b) Acomodo de espines electrónicos, según la teoría de enlace de valencia, para un ion de $Co(III)$ coordinado a seis ligandos.

2.1.3.1 Número de coordinación y estado de oxidación de un ion complejo

Para la química de los iones metálicos de transición en sus compuestos complejos, es importante tener en cuenta sus estados de oxidación y números de coordinación. Éstos están definidos por dos tipos de valencia: un tipo de valencia primaria, que indica la capacidad del ion metálico para formar enlaces iónicos con iones cargados opuestamente (estado de oxidación) y una valencia secundaria, que refleja el número de enlaces formados entre el ion metálico y los ligandos en el ion complejo (número de coordinación). Es común que los iones metálicos varíen su número de coordinación de dos a ocho dependiendo de su tamaño, carga y configuración electrónica, por lo que predecir el número y geometría de coordinación no es sencillo. En la **Tabla 2.1** se muestran los números y geometrías de coordinación más comunes para iones metálicos de $Cu(II)$ y $Co(III)$, donde los números de coordinación de 6 con disposición geométrica octaédrica (ligandos en los vértices del octaedro) son los más comunes, seguido por 4 con disposición geométrica plano cuadrado [1,33–35].

Tabla 2.1. Números de coordinación típicos para iones metálicos de Cu(II) y Co(III).

Ion metálico	Números de coordinación	Disposición geométrica
Cu(II)	4	Plano cuadrado
Cu(II)	6	Octaédrica
Co(III)	6	Octaédrica

2.2 Análisis estructural de complejos metálicos

La estructura cristalina de un complejo metálico es estable por los vínculos de naturaleza no covalente (representados con el símbolo \cdots) que unen sus moléculas. Las interacciones no covalentes (enlaces Van der Waals) son fuerzas de atracción entre moléculas que forman arreglos supramoleculares sin cambiar ninguna característica estructural importante y, en comparación con otros enlaces químicos, no son exigentes energéticamente por lo que se forman con facilidad. Estas interacciones, vinculan dos subsistemas de densidad electrónica con distancias interatómicas por encima de 4 Å e incluso, en ocasiones mayores a 10 Å. Entre los diferentes tipos de interacciones no covalentes se encuentran los enlaces de hidrógeno débiles y fuertes, las interacciones halógeno-halógeno, los contactos $\pi\cdots\pi$ e interrelaciones de las anteriores. Los complejos constituidos por heterociclos aromáticos generalmente interactúan a través del apilamiento cara a cara ($\pi\cdots\pi$) y desplazado ($\pi\cdots\sigma$), (ver **Figura 2.2**). En los complejos las interacciones π se pueden presentar como una combinación híbrida de apilamiento π con interacciones C-H $\cdots\pi$. La distancia de interacción entre 3.3 a 3.8 Å se toma como criterio para sugerir el apilamiento del tipo $\pi\cdots\pi$ [36,37].

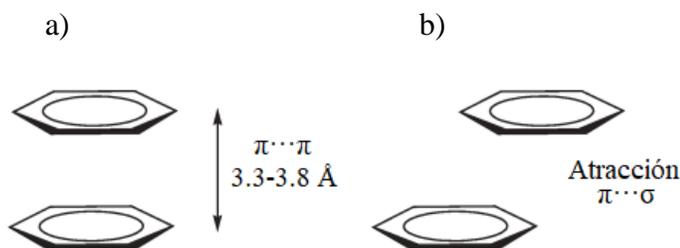


Figura 2.2. Interacciones de apilamiento a) cara a cara y b) desplazado [37].

2.2.1 Análisis estructural por medio de la superficie Hirshfeld

El esquema de Hirshfeld es de aplicación sencilla y permite llevar a cabo discusiones sobre el embalaje molecular en cristales. Este esquema se basa en extraer fragmentos moleculares superpuestos y continuos de densidades electrónicas experimentales en cristales mediante la definición de una función de peso molecular expresada en la siguiente ecuación:

$$w(r) = \frac{\sum_{A \in \text{molécula}} \rho_A(r)}{\sum_{A \in \text{cristal}} \rho_A(r)} = \rho_{\text{promolécula}}(r) / \rho_{\text{procrystal}} \quad \text{Ec.1}$$

Donde $\rho_A(r)$ es una función promedio de densidad electrónica atómica centrada en un determinado núcleo A y los términos promolécula y procrystal indican las sumatorias de los átomos que pertenecen a una sola molécula y a un solo cristal, respectivamente. El peso molecular $w(r)$ satisface la condición $0 < w(r) < 1$ y por medio de integración de la densidad electrónica ponderada $w(r) \rho(r)$, se obtienen las propiedades moleculares [38].

Al esquema de Hirshfeld basado en fragmentos, se le introdujo una pequeña variación denotada como superficie Hirshfeld (HS). Esta variación surgió de un intento por definir el espacio ocupado por una molécula en un cristal con el fin de dividir la densidad electrónica del cristal en fragmentos moleculares. Para ello se efectuaron algunas modificaciones en la función de $w(r)$. En lugar de ponderar la densidad de electrones cristalinos por la función de peso molecular, se define que la región $w(r)$ de la molécula es igual a 0.5 y que toda la densidad electrónica dentro de esta región es considerada para la integración. Lo anterior, dado que la naturaleza de la función de peso molecular es plana sobre la mayor parte de la molécula, cayendo rápidamente más allá de aproximadamente 0.5 Å de cualquiera de los núcleos, esto garantiza la máxima proximidad de los volúmenes moleculares vecinos. Un corte menor a 0.5 produce más espacio entre las moléculas adyacentes, mientras que un corte mayor provoca un solapamiento entre ellas. En la **Figura 2.3a** se muestran contornos en un área plana, donde una molécula de benceno se encuentra dentro del contorno de 0.5 Å. En la **Figura 2.3b** se ilustra la HS de la molécula de benceno rodeada por moléculas vecinas cercanas [38,39].

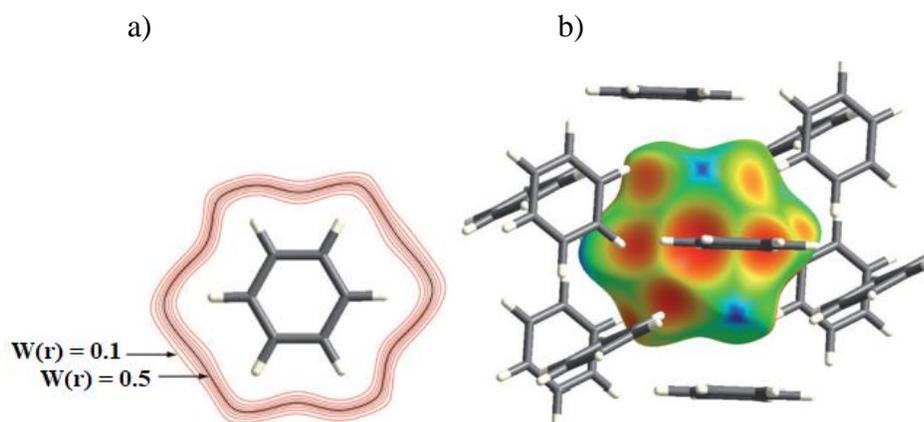


Figura 2.3. Naturaleza de la función de peso molecular $W(r)$. a) Contorno de $W(r) = 0.5$ que rodea a una molécula de benceno en el cristal; b) Superficie Hirshfeld para benceno trazada con el contorno de 0.5 de a) [39].

La superficie Hirshfeld posee una serie de atributos que la hacen atractiva para la exploración de interacciones intermoleculares en cristales. Un aspecto bondadoso y significativo de este esquema, es la visualización de una superficie molecular en 3D que define un volumen alrededor de una molécula de manera similar a una superficie externa de densidad electrónica. Su forma y curvatura, representada en mapas de índice de forma y en índices de curvatura, se utiliza para identificar los modos de embalaje característicos en el cristal, en particular, los arreglos de apilamiento interplanares. El análisis de HS se complementa de manera significativa con gráficas de huellas dactilares 2D que resumen los tipos de interacciones entre átomos que contribuyen al crecimiento de la red. El cálculo de HS y desarrollo de diagramas de huella dactilar, se lleva a cabo a partir de datos precisos de difracción de rayos-X de monocristal procesados en herramientas de análisis disponibles en el software computacional Crystal-Explorer [39].

2.2.1.1 Mapas de índice de forma y curvatura

En la **Figura 2.4** se muestran superficies Hirshfeld para un grupo de cuatro moléculas mapeadas con a) índice de forma y b) índice de curvatura. En la superficie del índice de forma se identifica la complementariedad entre moléculas vecinas que forman parte del embalaje cristalino, es característico identificar huecos complementarios (rojo) y protuberancias (azul) donde dos superficies moleculares entran en contacto entre sí, así como patrones de triángulos complementarios en posiciones adyacentes, que indican interacciones de apilamiento interplanares $\pi \cdots \pi$ (asociadas con contactos cercanos $C \cdots C$). Los triángulos

complementarios azules sugieren la presencia de átomos de carbono aromáticos dentro de la superficie, mientras que los triángulos rojos representan átomos de carbono de una molécula apilada sobre ella. Por otra parte, el índice de curvatura es una medida de la superficie basada en la forma de la molécula, se caracteriza por mostrar parches planos delimitados por bordes de curvatura positiva en las regiones de interacción interplanar $\pi \cdots \pi$, por lo que las regiones planas, generalmente se generan por encima de compuestos cíclicos (anillos aromáticos o heterocíclicos). El mapeo de esta propiedad se contrasta con el índice de forma para identificar y corroborar la presencia del apilamiento $\pi \cdots \pi$ en la estructura del cristal [39–41].

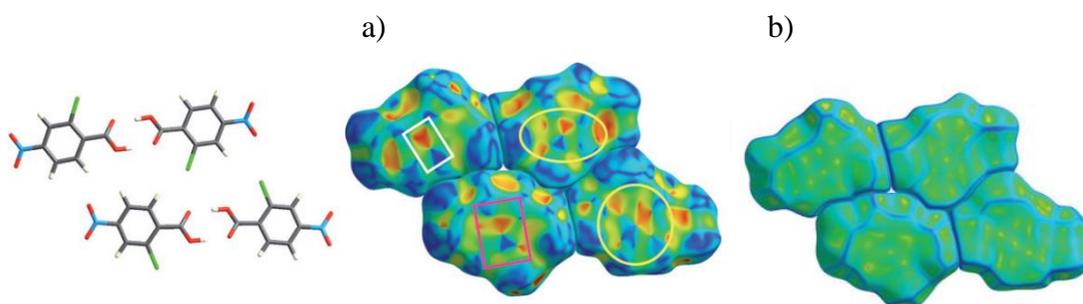


Figura 2.4. Superficie Hirshfeld para un grupo de cuatro moléculas mapeadas con (a) índice de forma y (b) índice de curvatura [39].

2.2.1.2 Gráficas de huellas dactilares: funciones de distancia: d_e , d_i , d_{norm}

Las gráficas de huellas dactilares cuantifican los diferentes tipos de interacciones intermoleculares que contribuyen al crecimiento de la red supramolecular. Estas gráficas, además de representar las conexiones intermoleculares en toda una estructura cristalina, son altamente sensibles al entorno inmediato de una molécula, así como únicos para una molécula en particular [42].

En **Figura 2.5** se muestra la representación de a) una gráfica de huella dactilar correspondiente a una molécula de la **Figura 2.4** y b) su HS mapeada con d_{norm} . Se observa que la gráfica de huella dactilar se representa con parámetros de distancia d_e y d_i que indican la longitud desde la HS hasta el núcleo más cercano fuera de la superficie (o externo, d_e) y dentro de la superficie (o interno, d_i). El intervalo de mapeo para las distancias d_e y d_i va desde el color rojo (muchos puntos) a través del verde hasta el azul (pocos puntos). Es importante mencionar que tanto d_e como d_i , no tienen en cuenta los diferentes tamaños de los átomos por lo que para contrarrestar esta deficiencia se utiliza el parámetro de distancia d_{norm} .

El parámetro d_{norm} combina las distancias d_e y d_i , cada una normalizada por el radio de Van der Waals para los átomos particulares involucrados en el contacto cercano. La suma de ambos componentes (d_e , d_i) proporciona la distancia que separa los átomos que contribuyen a estos puntos. En el análisis d_{norm} gran parte de la superficie es de color azul e indica los contactos con distancias más largas que la suma de los radios de Van der Waals, mientras que los valores iguales a la suma se muestran en blanco y las distancias más pequeñas que indican los contactos más cortos, ver **Figura 2.5b**. La superficie d_{norm} ha demostrado ser extremadamente útil como medio imparcial para identificar todos los contactos cercanos en estructuras cristalinas bastante complejas. Su cálculo en cada punto de la SH requiere la identificación de los tipos de átomos asociados con las distancias d_e y d_i . El mapeo de contacto normalizado se expresa por la siguiente ecuación:

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \quad \text{Ec.2}$$

Donde r_i^{vdW} y r_e^{vdW} representan los radios interno y externo de Van der Waals de los átomos [40].

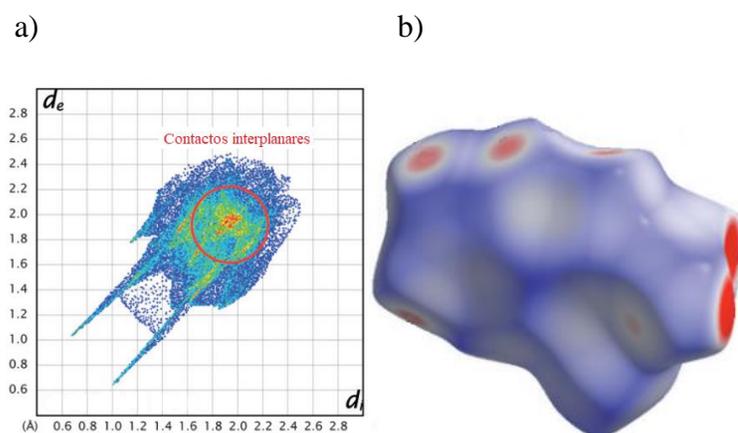


Figura 2.5. Representación de a) una gráfica de huellas dactilares y b) superficie Hirshfeld mapeada con d_{norm} [39].

2.3 Propiedades fotofísicas en complejos metálicos

2.3.1 Absorción y emisión de luz

En los complejos, el proceso de absorción es estimulado mediante la aplicación de energía en forma de luz. Inicialmente, el compuesto se encuentra en un estado de energía basal y pasa a un estado energético más alto (estado excitado) tras incidirle radiación, sus electrones absorben y experimentan transiciones electrónicas. Sin embargo, el estado excitado es transitorio, en un tiempo de vida relativamente corto (10^{-9} a 10^{-6} s) inicia su proceso de relajación a un nivel de energía menor, esto produce el fenómeno de emisión. Ambos procesos (absorción y emisión) proporcionan información que es expresada gráficamente en espectros de absorción y emisión, donde se representa la cantidad de luz absorbida o emitida en función de la longitud de onda [43]. En la **Figura 2.6** se muestran espectros típicos de a) absorción y b) emisión para un complejo de Cu(II), donde en la **Figura 2.6b** se superponen dos espectros de emisión que corresponden al complejo (línea azul) y su ligando coordinado (línea roja).

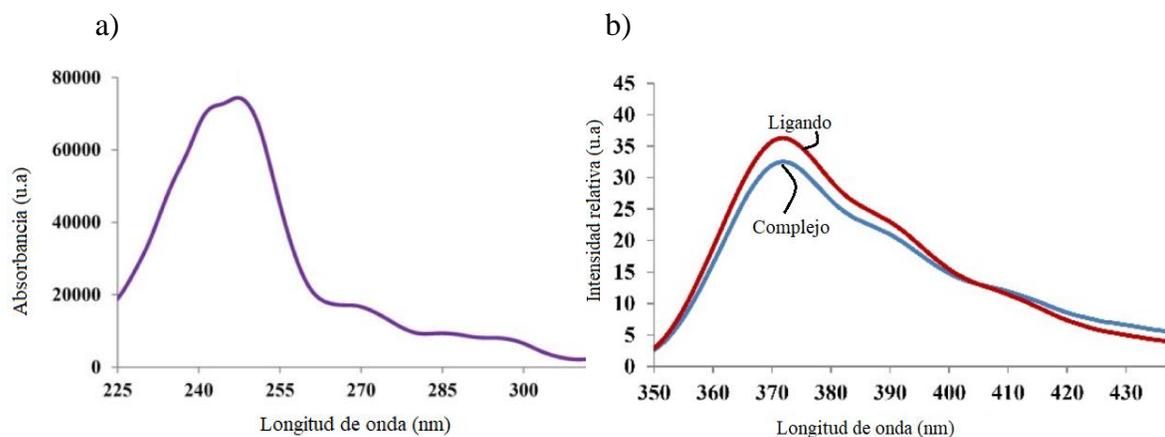


Figura 2.6. Espectros de a) absorción y b) emisión de un complejo de Cu(II) [22].

2.3.1.1 Modelo del campo cristalino

Una característica de muchos complejos metálicos del bloque *d* es el color originado por la absorción de luz en la región visible. Este fenómeno fotofísico queda fuera del alcance de la teoría de enlace de valencia ya que no explica cómo se afectan las energías de los orbitales *d* cuando los ligandos interaccionan con el ion metálico y forman el ion complejo. El modelo del campo cristalino es de utilidad para explicar los procesos fotofísicos que producen color, así como las propiedades magnéticas en los iones complejos. Este modelo se centra en las

energías de los orbitales d y establece que, por efecto de la coordinación, los ligandos se aproximan como cargas puntuales al ion metálico y provocan el desdoblamiento de sus orbitales d (energías de los orbitales d aumentan en diferente medida) por efecto de las repulsiones electrónicas entre orbitales metálicos y ligandos [33,34,44]. En la **Figura 2.7** se muestra la distribución de densidad electrónica de los cinco orbitales d .

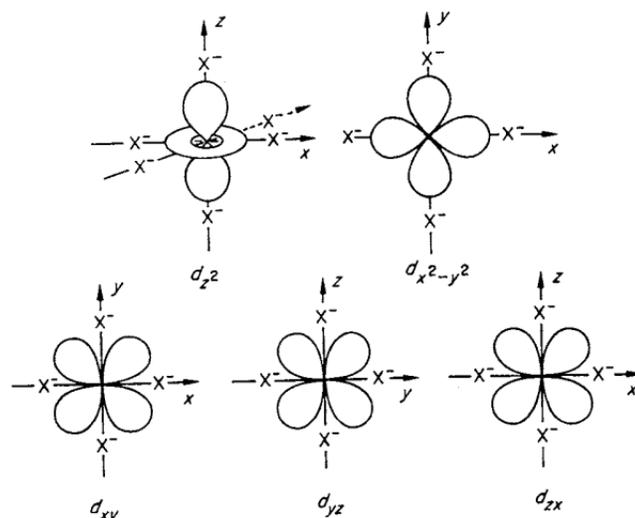


Figura 2.7 .Distribución de la densidad electrónica en los cinco orbitales d [33].

2.3.1.1.1 Procesos de absorción y magnetismo debidos a transiciones $d-d$ en complejos octaédricos

En la **Figura 2.8** se muestra el desdoblamiento y posibles ocupaciones electrónicas de un complejo metálico con configuración electrónica d^6 coordinado a seis ligandos. En el complejo octaédrico los orbitales d se desdoblan en d_{xz} , d_{yz} y d_{xy} (conocidos como t_{2g}) que son los de más baja energía, y en d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$ (los e_g). Los electrones pueden ser colocados de dos formas posibles en los orbitales $3d$ divididos, si la división que se produce por los ligandos es muy grande, situación llamada de campo fuerte, los electrones tenderán a emparejarse en los orbitales t_{2g} de menor energía (complejos de bajo espín). Por lo contrario, si la división es pequeña, condición denominada de campo débil, los electrones ocuparán orbitales t_{2g} y e_g antes de que se produzca el emparejamiento (complejos de alto espín). El tipo de desdoblamiento y magnitud de la diferencia de energía es simbolizada por Δ_o [1,33,44,45].

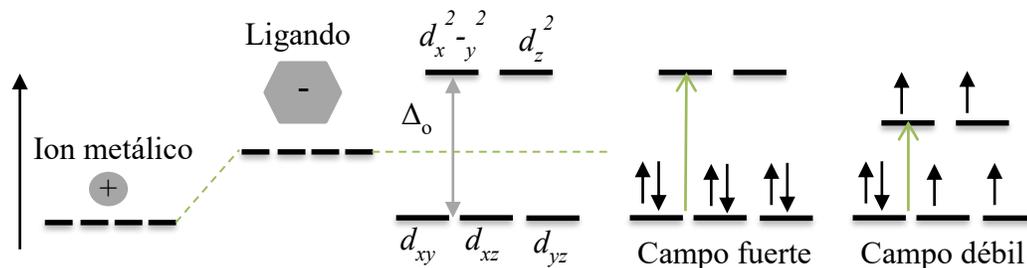


Figura 2.8. Posibles distribuciones electrónicas en un complejo octaédrico con configuración electrónica d^6 .

Los complejos octaédricos experimentan el proceso fotofísico de absorción de energía en la región visible (color) debido a transiciones que experimentan sus electrones en los orbitales d , específicamente, en los orbitales t_{2g} y e_g . La energía necesaria para el proceso está regida por la ecuación matemática $\Delta E = hc/\lambda$, donde los términos hc son constantes y un cambio en ΔE significa una variación en la longitud de onda y energía de luz necesaria para promover los electrones. La magnitud de la diferencia de energía ΔE ó Δ_o , depende del estado de oxidación del ion metálico y la naturaleza de los ligandos, se incrementa a campo fuerte a medida que aumenta la carga del ion metálico. La banda de absorción que resulta del proceso, se encuentra en la región visible o cercana al visible del espectro electromagnético y es de intensidad débil en relación a las bandas de absorción que originan otros tipos de transiciones ($\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$), esto es debido a que las transiciones $d-d$ ocurren entre orbitales simétricos, lo cual está nominalmente prohibido por las reglas de la mecánica cuántica [33].

El modelo del campo cristalino además de explicar las propiedades fotofísicas de absorción de luz debidas a transiciones $d-d$, explica las propiedades magnéticas de iones complejos con capa d parcialmente llena. Las propiedades magnéticas son bastante sensibles al número y disposición de los electrones presentes en orbitales d . Un complejo es paramagnético por la presencia de iones que tienen electrones con espines no apareados, mientras que, es diamagnético si sus espines electrónicos permanecen estrechamente unidos en pares antiparalelos, es decir, en pares apareados. En la **Figura 2.9** se muestran distribuciones electrónicas que ejemplifican el acomodo de espines electrónicos en iones complejos que son a) diamagnéticos y b) paramagnéticos.

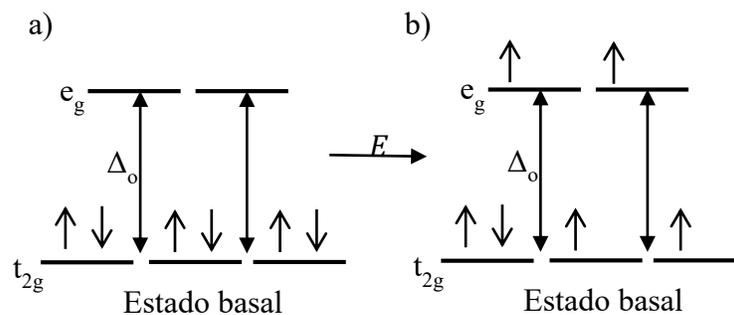


Figura 2.9. Distribución de espines electrónicos en los orbitales d^6 de a) un ion complejo diamagnético y b) un ion complejo paramagnético.

2.3.1.2 Transiciones de transferencia de carga metal-ligando (LMCT) y centradas en el ligando (CL)

Los complejos metálicos además de experimentar absorción debida a transiciones $d-d$, presentan procesos de transiciones de transferencia de carga metal-ligando (LMCT) y centradas en el ligando (CL) que contribuyen y mejoran su absorción. En las transiciones LMCT el electrón se mueve de un orbital molecular del ligando a un orbital del ion metálico o viceversa, y son de mayor energía en comparación con las transiciones $d-d$, por lo que se presentan a longitudes de ondas más cortas, usualmente en la región ultravioleta del espectro electromagnético. Además, estas transiciones son de mayor intensidad (comparadas con las $d-d$) puesto que son generalmente permitidas (la transición del electrón presenta cambio en la simetría del orbital $g \leftrightarrow u$, con $\Delta S=0$, donde S =número cuántico del espín). En la **Figura 2.10** se muestra un diagrama de niveles de energía que indica los diferentes tipos de transiciones con carácter LMCT que se pueden presentar en un complejo octaédrico. Las transiciones de más baja energía [$\pi-\pi^*(t_{2g})$ o $\pi-\sigma^*(e_g)$] son observables en los espectros de absorción de los complejos. Por otra parte, en los complejos los procesos de transición CL son originados por ligandos que se encuentran coordinados al ion metálico. La excitación electrónica de los ligandos ocurre desde orbitales moleculares o atómicos de baja energía hacia orbitales con niveles de energía mayor. Este tipo de transiciones se espera para ligandos aromáticos extendidos [33,45].

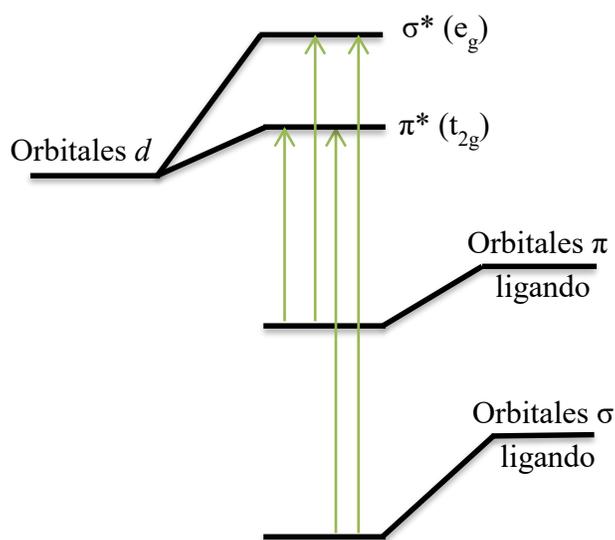


Figura 2.10. Diagrama de niveles de energía para un complejo octaédrico, muestra los diferentes tipos de transiciones de TCML [33].

2.3.2 Luminiscencia

La luminiscencia es la emisión de luz que se produce desde los estados excitados electrónicamente y su emisión depende de la naturaleza del estado excitado. En la mayoría de los casos, las bandas de emisión se presentan a longitudes de onda más largas que las de la radiación que se utiliza para la excitación [43,46,47]. De manera general, los procesos de emisión se dan al excitar un par de electrones de un compuesto molecular, los electrones pasan a un nivel de energía superior y se forma un estado singulete excitado (S_1) ó triplete excitado (T_1). En el estado singulete excitado ($S_0 \rightarrow S_1$), el espín del electrón promocionado continúa emparejado con el electrón del estado fundamental, pero en el estado triplete excitado ($S_0 \rightarrow T_1$), los espines de los dos electrones ya no forman una pareja, por tanto, son paralelos (tienen la misma dirección), ver **Figura 2.11**. Las transiciones electrónicas que no cambian el espín del electrón producen fluorescencia, mientras que las emisiones de fosforescencia están acompañadas por un cambio en el espín del electrón. La conversión del espín en la transición $S_0 \rightarrow T_1$, se llama cruce entre sistemas. Los compuestos que contienen átomos pesados como bromo y yodo, facilitan el cruce intersistémico. La emisión debida a $T_1 \rightarrow S_0$ es prohibida, por lo que su intensidad de emisión es varios órdenes de magnitud menor que la correspondiente a las transiciones $S_1 \rightarrow S_0$. En la **Figura 2.12** se muestra un

diagrama de Janbloski que ilustra las transiciones debidas a fenómenos de absorción y emisión luminiscente [46,47].

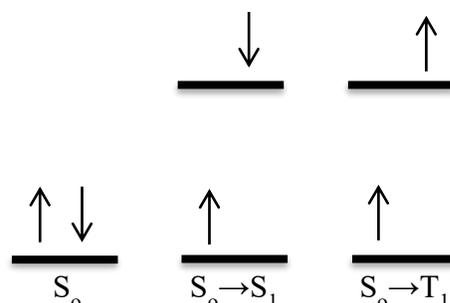


Figura 2.11. Cambios en el espín del electrón debidos a transiciones $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_0 \rightarrow T_1$.

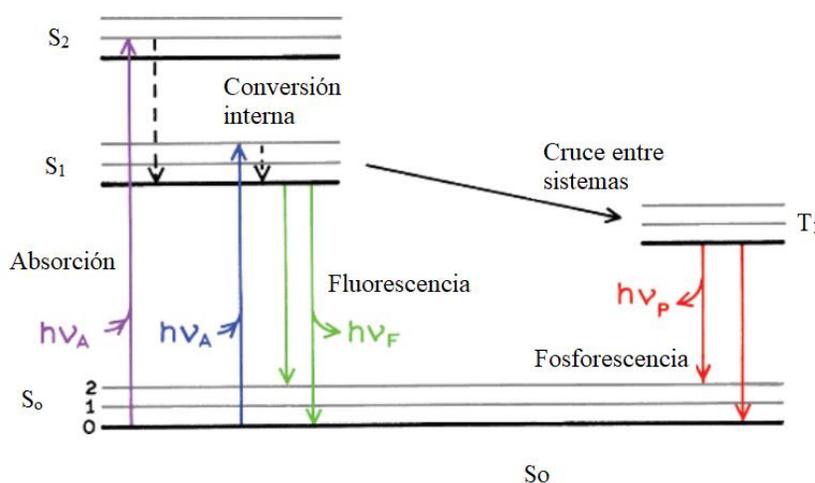


Figura 2.12. Diagrama de Janbloski [47].

En los complejos metálicos, la mezcla de transiciones MLCT y CL hace factible el cruce rápido entre sistemas de $S_0 \rightarrow T_1$ e induce cambios en el momento angular orbital $d_\pi - \pi$ o $\pi - d_\pi$ para acoplarse con el giro de los electrones, como resultado las transiciones experimentan acoplamiento espín-orbita de primer orden significativamente grande y la tasa de conversión interna se mejora en gran medida. En general, el proceso de conversión interna disminuye el rendimiento cuántico intrínseco total de luminiscencia. Se ha localizado por estudios de fosforescencia que cientos de complejos (mayormente paramagnéticos) en el estado triplete presentan un efecto quenching en relación a sus ligados coordinados, lo que conduce a un aumento en el decaimiento de las transiciones no radiactivas [4,46,48].

2.3.2.1 Efecto Quenching

El efecto quenching proviene del inglés y significa “apagar” o “extinguir”. Este efecto indica la disminución o extinción de la fluorescencia de una molécula cuando se encuentra en presencia de ciertos compuestos o condiciones ambientales. El fenómeno puede ocurrir por la transferencia de energía sin radiación, colisión entre moléculas y principalmente por la formación de complejos. Es común observar el efecto quenching en los ligandos que se coordinan a iones metálicos de transición [26,48].

2.3.2.2 Reglas de selección para complejos metálicos

La interpretación de los espectros electrónicos requiere de diagramas de niveles de energía, así como conocer las restricciones que existen para los cambios de estado energético. Estas restricciones son conocidas como reglas de selección y cualquier transición que viole alguna de estas reglas, se dice que es una transición prohibida. En compuestos inorgánicos como los complejos metálicos, son de mayor aplicación las reglas de selección de Laporte y de espín. La primera establece que las únicas transiciones que son permitidas son aquellas con un cambio de paridad (niveles de energía con diferente simetría), g-u, u-g (g = gerade, que significa “simétrico”, y u = ungerade, que significa “asimétrico”). La segunda, indica que cualquier transición para la cual $\Delta S = 0$ es permitida, donde S es el número cuántico de espín. Por lo tanto, las transiciones *d-d* están prohibidas por la regla de selección de Laporte [49].

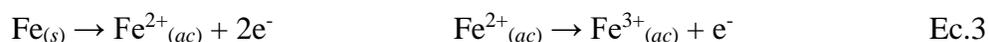
2.4 Complejos metálicos como inhibidores de corrosión

2.4.1 Corrosión en el acero

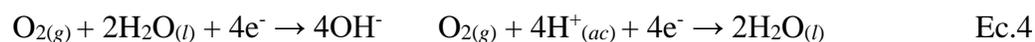
El acero es una aleación metálica (material de composición no homogénea constituido mayormente por hierro) que se utiliza de manera importante en industrias como la construcción y automotriz debido a su bajo costo y buenas propiedades mecánicas. Este material bajo condiciones normales de trabajo suele estar sometido a esfuerzos mecánicos que se distribuyen con diferente magnitud en toda su extensión y provocan áreas con heterogeneidad de esfuerzo adicionales a las de composición. Estas áreas con propiedades diferentes favorecen la formación de regiones anódicas y catódicas que en presencia de un entorno corrosivo acuoso (solución electrolítica de HCl_{ac}) facilitan los procesos de corrosión por reacciones electroquímicas [1,35,50].

La corrosión en el acero es un mecanismo espontáneo e irreversible de deterioro o disolución que implica la oxidación del metal por un proceso electroquímico. Actúa precisamente por mecanismos de reacción entre regiones anódicas y catódicas en una interfaz metal-electrolito.

En la **Figura 2.13** se muestra el mecanismo básico de corrosión electroquímica del acero, se observa que en las regiones anódicas cada átomo de hierro se polariza y transfiere dos o tres electrones para formar iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} , las reacciones de oxidación son:



Los electrones que se liberan fluyen a través del acero a regiones catódicas y se transfieren al medio electrolítico para favorecer las reacciones de corrosión con el oxígeno, las cuales son:



Los iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} formados en las regiones anódicas viajan a regiones catódicas a través de la humedad en la superficie del acero y reaccionan comúnmente con oxígeno para formar óxido de hierro(III) de composición variable. La migración de iones y electrones provoca que el óxido se forme en sitios alejados de aquellos donde el hierro se disolvió [1,35,51–53].

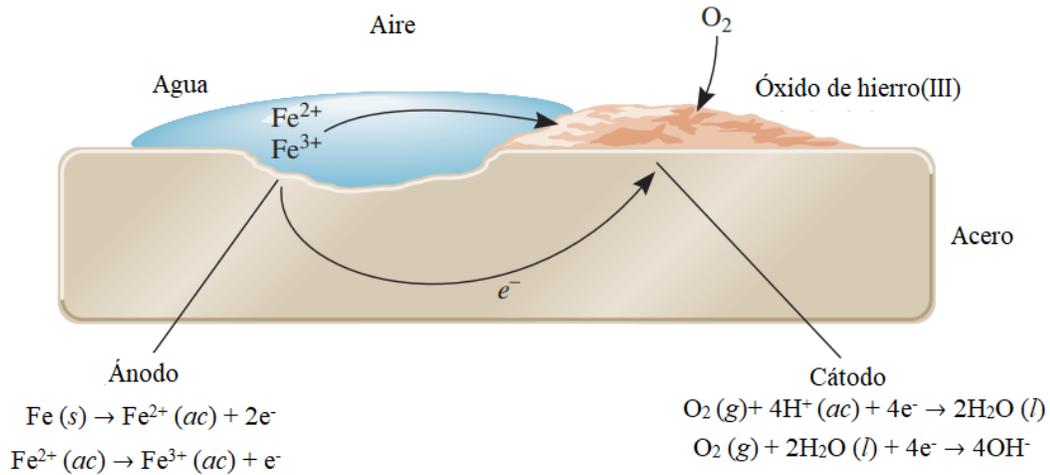


Figura 2.13. Mecanismo de corrosión electroquímica en acero [52].

Aproximadamente una quinta parte del hierro y acero que se produce anualmente se utiliza para reemplazar metal corroído, lo que se traduce en un gran impacto económico (3.4 % del PNB) y medioambiental. Afortunadamente, la corrosión en el acero puede minimizarse. Dentro de las técnicas y métodos que se utilizan para ello, se encuentra la protección metálica a base de recubrimientos, diseño de aleaciones metálicas con alta resistencia a la corrosión, protección catódica o anódica y el desarrollo de inhibidores de la corrosión (IC) [50,52].

2.4.2 Inhibidores de corrosión

En el pasado, el uso de IC fue limitado debido a que eran costosos, tóxicos y peligrosos para la salud humana. Tiempo después, surgió la idea de desarrollar IC verdes (provenientes de plantas), sin embargo, su extracción y purificación resultó tediosa y costosa. En la actualidad es necesario diseñar IC con materiales de partida de bajo costo, baja toxicidad y que además se sintetizen fácilmente.

Los inhibidores de corrosión son objetivo básico de estudio en la investigación encaminada al desarrollo de medidas para controlar y minimizar la corrosión en metales como el acero al carbono, esto debido a que son sustancias que además de ser mayormente orgánicas, se añaden en concentraciones menores a un medio corrosivo.

En la **Figura 2.14** se muestran IC constituidos por a) complejo metálicos de Cu(II) y b) complejo metálico de Co(II). Se observa que los IC comprenden estructuralmente

compuestos orgánicos con centros activos como los son los átomos o heteroátomos N, S, P y O, así como enlaces dobles o triples. Estos centros activos se adhieren a la superficie metálica polarizada y forman una capa conocida como doble capa eléctrica que ralentiza los procesos de reacción anódica o catódica y de transferencia de carga en la interfaz metal-electrolito [50].

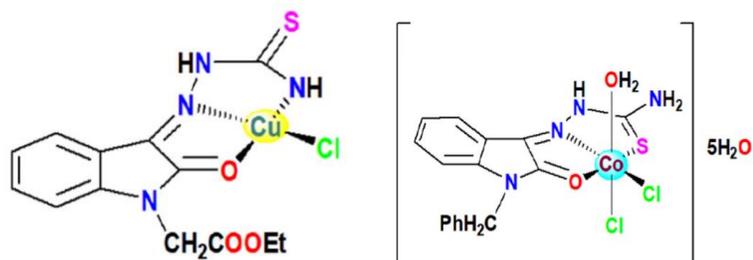


Figura 2.14. Inhibidores de corrosión constituidos por a) complejo metálico de Cu(II) y b) complejo metálico de Co(II) [26].

2.4.2.1 Doble capa eléctrica

La doble capa eléctrica es una ordenación estructural de cargas eléctricas en la interfaz metal-electrolito. Se ocasiona naturalmente cuando el metal (electrodo de trabajo) es polarizado debido a la aplicación de una diferencia de potencial, los iones de carga contraria a la del electrodo polarizado son atraídos hacia éste y los iones de carga del mismo signo son repelidos, esto forma una capa de iones adsorbidos junto a la superficie del electrodo que se comporta como un capacitor, ver **Figura 2.15** [51,53].

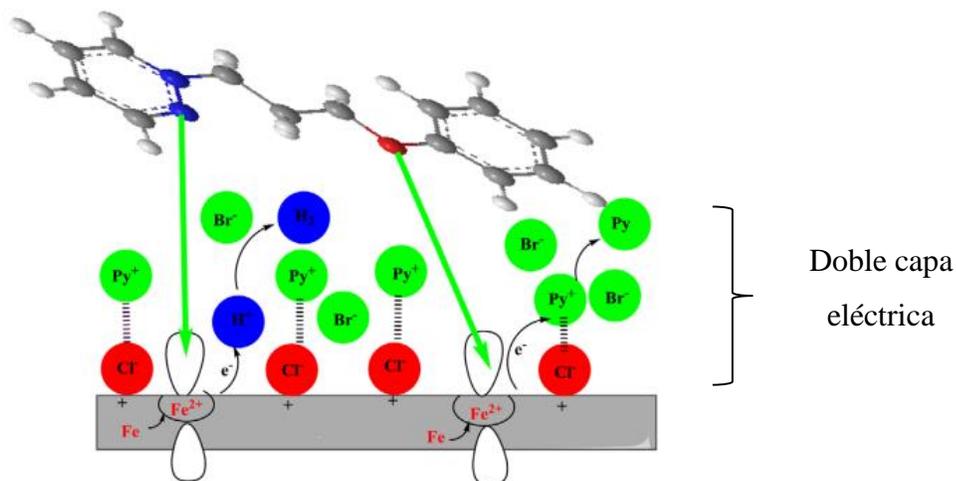


Figura 2.15. Doble capa eléctrica por la adsorción de iones en una superficie metálica polarizada [50].

2.4.3 Técnicas electroquímicas para evaluar la eficiencia de complejos metálicos como inhibidores de corrosión

La eficiencia de un inhibidor depende de su estructura molecular y electrónica, así como de su concentración en el medio corrosivo, de la temperatura a la que opera la celda electroquímica e incluso, del tipo de metal que se corroe. Esta diversidad de factores hace de la corrosión un estudio interesante [24].

2.4.3.1 Polarización potenciodinámica (PDP) y Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La inhibición de la corrosión puede ser estudiada y evaluada con el apoyo de técnicas de medición como la polarización potenciodinámica (PDP) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Ambas técnicas proporcionan información acerca de los mecanismos de reacción que acontecen en la interfaz metal-electrolito.

En la **Figura 2.16** se muestran a) curvas de PDP y b) espectros de EIS que se utilizan para estudiar fenómenos corrosivos. Específicamente, PDP permite obtener curvas de polarización en función de dos reacciones principales, el dominio anódico (oxidación del hierro) y el dominio catódico (reducción de H^+), a su vez el análisis de las curvas PDP permite determinar valores de parámetros electroquímicos (PE) como el potencial de corrosión ($-E_{corr}$), las pendientes anódicas y catódicas (β_a y β_c) mediante la extrapolación de Tafel, la densidad de corriente (i_{corr}), etc., esto con el fin de conocer los porcentajes de eficiencia de inhibición ($\% \eta_p$) y la cobertura superficial (θ) que brindan los compuestos inhibidores a una superficie de acero.

Por otra parte, la EIS proporciona espectros de impedancia conocidos como diagramas de Nyquist, estos espectros se analizan por medio del ajuste con un circuito eléctrico equivalente. En la **Figura 2.17** se muestra un circuito equivalente comúnmente utilizado para ajustar los datos experimentales de los espectros EIS que se rigen por procesos de transferencia de carga. El circuito está formado por la combinación de elementos pasivos (resistores y capacitores) que representan los PE y a su vez, proporcionan información acerca de la resistencia de la solución (R_s), la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) de un sistema electroquímico. El análisis de los PE (R_s ,

R_{ct} y C_{dl}) permite estudiar el comportamiento de eficiencia de inhibición de corrosión ($\% \eta_{im}$) de compuestos inhibidores como los complejos metálicos [2,10,53].

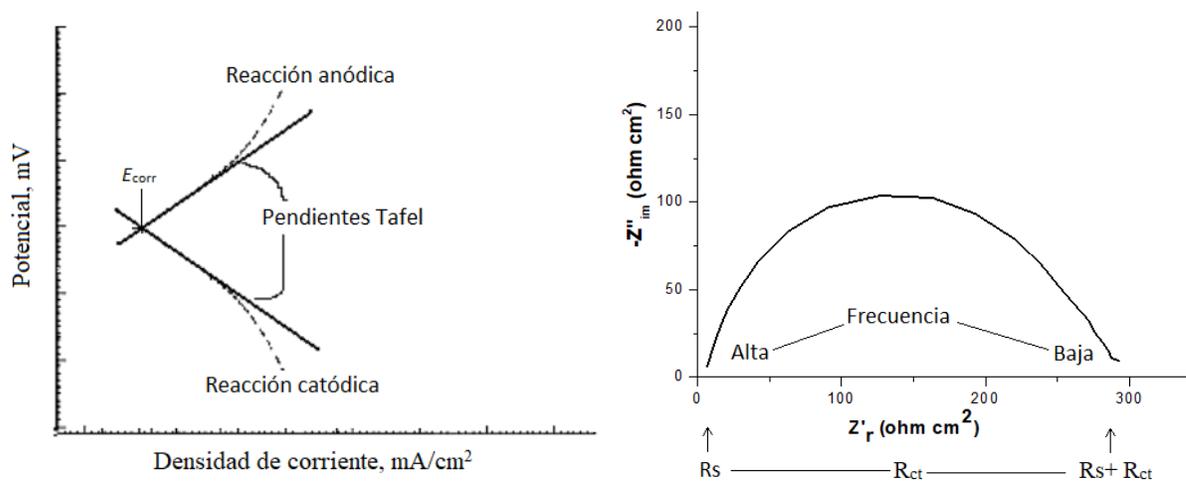


Figura 2.16. Estudio de fenómenos corrosivos con a) curvas de PDP y b) espectros de EIS [53].

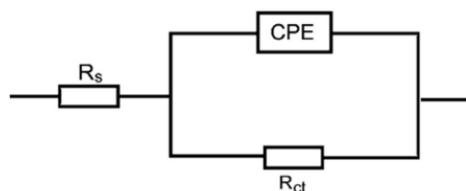


Figura 2.17. Circuito eléctrico equivalente utilizado para ajustar los datos experimentales de los espectros EIS [26].

2.4.3.1.1 Capacitancia de la doble capa eléctrica (Cdl)

El parámetro C_{dl} representa la respuesta de la película de pasivación (doble capa eléctrica) en la interfaz metal-electrolito. Este parámetro es afectado por imperfecciones como la rugosidad de la superficie del acero y porosidad en las capas de adsorción. Para simular y contrarrestar estas imperfecciones, en el circuito eléctrico equivalente se utiliza un elemento de fase constante (CPE). En el análisis electroquímico, una disminución del CPE en la interfaz metal-electrolito representa un aumento en el grosor de la doble capa eléctrica y el reemplazo de moléculas de agua y/o iónicas del medio corrosivo por moléculas inhibidoras, mientras que, un aumento en su valor indica un incremento en la porosidad de la doble capa eléctrica [2,5,27].

2.4.4 Electroquímica instrumental

La electroquímica es la rama de la química que estudia los procesos de intercambio de energía química y eléctrica generados espontáneamente o por medio de una perturbación externa. Los procesos de reacción implican reacciones de oxidación (pérdida de electrones) y reducción (ganancia de electrones) también conocidos como reacciones redox. El monitoreo experimental de este tipo de reacciones se realiza en celdas electroquímicas [1,51,52].

2.4.4.1 Celda electroquímica

Una celda electroquímica es una conexión de interfaces que consiste de manera general, en un ánodo y un cátodo unidos por un contacto metálico y separados por al menos una fase electrolítica, donde el ánodo y cátodo pueden ser metales diferentes o áreas distintas sobre la misma superficie del metal. Las celdas electroquímicas redox se clasifican en galvánicas y electrolíticas. En las celdas electrolíticas, la reacción electroquímica ocurre por una imposición externa de voltaje y, como consecuencia se obtiene una respuesta de tipo eléctrico, que proporciona información acerca de los procesos de reacción que ocurren en una interfaz metal-electrolito [1,51,53].

2.4.4.1.1 Instrumentación básica de un proceso electroquímico

En los sistemas electroquímicos, para controlar y monitorear una reacción electroquímica, se utilizan estaciones de trabajo que consisten básicamente en tres electrodos:

- Electrodo de trabajo (ET): Se efectúan las caracterizaciones de las reacciones electroquímicas de interés. Sobre este electrodo se realiza la imposición de potencial o corriente.
- Contra-electrodo (CE): Cierra el circuito eléctrico de la celda, generalmente está constituido de material no corrosivo.
- Electrodo de referencia (ER): Se utiliza para fijar el potencial de la celda por lo que su composición debe ser constante y conocida [51,53].

En la **Figura 2.18** se muestra una representación esquemática de una celda electrolítica típica formada por a) contra-electrodo de platino, b) electrodo de referencia de Ag/AgCl y c) electrodo de trabajo de acero al carbono.

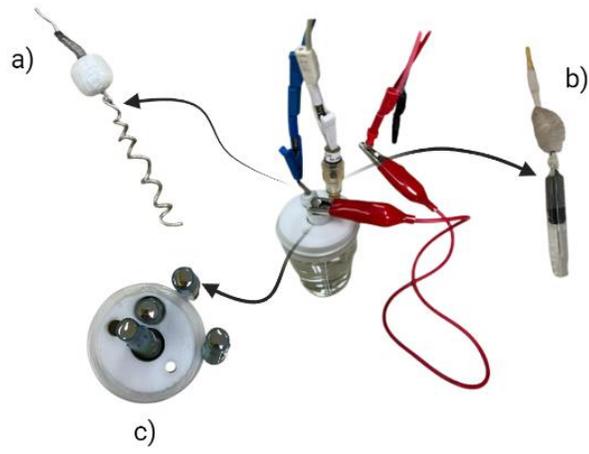


Figura 2.18. Representación esquemática de una celda electrolítica formada por a) contra-electrodo, b) electrodo de referencia y c) electrodo de trabajo.

3 HIPOTESIS

Al combinar el ligando *cis*-(±)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina, **L1** con sales de Cu(II) y Co(III), se obtendrán complejos metálicos estables que presenten propiedades fotofísicas y electroquímicas para su aplicación como materiales ópticos y/o inhibidores de corrosión.

4 METODOLOGÍA

4.1 Material requerido

Reactivos y solventes: 2-piridincarboxaldehído, hidróxido de amonio (NH_4OH), diclorometano (CH_2Cl_2), sulfato de magnesio (MgSO_4), tetrahidrofurano (THF), acetonitrilo (CH_3CN), éter dietílico [$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$], *N,N*-dimetilformamida (DMF), metanol (CH_3OH), dimetilsulfóxido deuterado ($\text{DMSO-}d_6$), agua desionizada, agua ultra pura Milli-Q, ácido clorhídrico (HCl al 37%) y sales metálicas de triflato de cobre [$\text{Cu}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$], nitrato de cobre [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$] y cloruro de cobalto (CoCl_2). Todos los reactivos y solventes son marca Sigma-Aldrich con pureza mayor al 95% y fueron almacenados a temperatura ambiente y a 1 atm. Los productos químicos se usaron directamente sin purificación adicional.

Equipo menor y cristalería: parrilla eléctrica con agitador magnético, bomba de vacío, campana de extracción de gases, balanza analítica, microscopio óptico, evaporador rotatorio, condensador, ultrasonido y cristalería.

4.2 Infraestructura

4.2.1 Laboratorios y equipos

La Universidad Autónoma de Sinaloa, Facultad de Ingeniería Mochis, cuenta con el Laboratorio de Química y Ambiental (LQyA) y el Laboratorio de Óptica (LOP) donde se efectuaron la síntesis y caracterización de las propiedades fotofísicas del ligando y los complejos. Para ello se utilizó el siguiente equipo:

- Espectrofotómetro de UV-Vis Shimadzu lambda 1800 y Espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS-55 utilizando una celda de longitud de trayectoria de 1 cm.

El Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico Nacional de México, Campus Tijuana (CGIQ-TNM-Tijuana), facilitó el acceso a sus laboratorios de Química Inorgánica y Electroquímica, donde se realizaron los estudios de RMN, TGA y evaluación de propiedades electroquímicas de EIS Y PDP. Para ello, se utilizó el siguiente equipo:

- Espectrómetro de RMN marca Varian Inova de 400 MHz

- Aparato TA instrument® Q500 bajo una atmosfera de nitrógeno para muestras cristalinas con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en un intervalo de temperatura de 25 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Potenciostato/galvanostato BioLogic VMP-300 con velocidad de escaneo de 2 mV/s y una finalización de 0.2 V en PDP y dentro del intervalo de frecuencias de 2 KHz a 2 MHz con la amplitud de 4 mV (pico a pico) para EIS. El análisis de los parámetros electroquímicos de PDP y EIS se realizan con el Software EC-Lab.

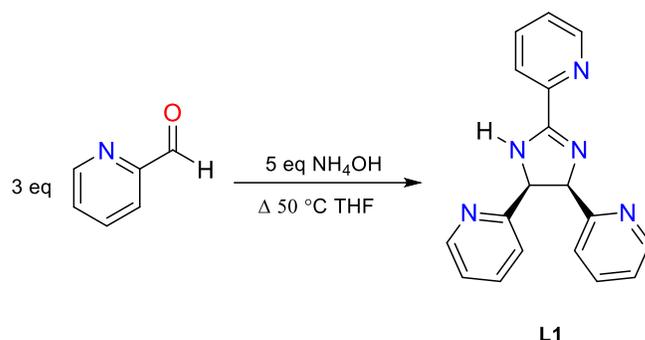
La Universidad Autónoma de Baja California (UABC), permitió el acceso a su laboratorio de Química e Inorgánica donde se llevó a cabo el análisis de espectroscopia de infrarrojo por medio del siguiente equipo:

- Espectrómetro de infrarroja Nicolet iS5 con aditamento iD5 ATR marca ThermoFisher Scientific.

4.3 Experimento

4.3.1 Síntesis del ligando *cis*-(±)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina, L1

La síntesis del ligando *cis*-(±)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina, L1 se llevó a cabo mediante la metodología reportada por Campos Gaxiola y su grupo de investigación [6]. En un matraz de fondo plano se colocó 2-piridincarboxaldehido (5 mL, 3 eq) en THF (100 mL) y se agregó NH_4OH al 28% (5 mL, 5 eq.). Posteriormente, el matraz se acopló a un condensador de reflujo, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante y se calentó utilizando un baño de aceite a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 48 h. Una vez terminado el tiempo de reacción, el producto se extrajo con CH_2Cl_2 (100 mL) y se lavó con agua (3x100 mL) en un embudo de separación aislando la fase orgánica de la acuosa. El material orgánico se secó con MgSO_4 anhidro y el disolvente se eliminó a presión reducida en un evaporador rotatorio. El sólido remanente se recrystalizó en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ por difusión en fase gaseosa obteniendo cristales de color amarillo pálido. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3314 (N-H), 3045 (C-H_{ar}), 2930 (C-H_{st}), 1609-1560 (C=N), 1480-1425 (C=C_{ar}), 1332-1285 (C-H_b), 908-840 (N-H_{oop}), 792-755 (C-H_{oop}).

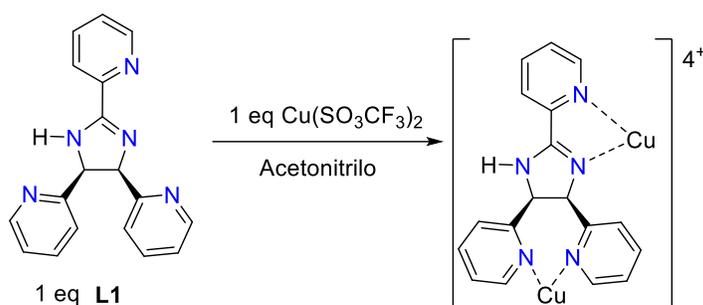


Ec.5

4.3.2 Síntesis de los complejos

4.3.2.1 Complejo metálico de Cu(II) a partir de L1 y Cu(SO₃CF₃)₂ (1)

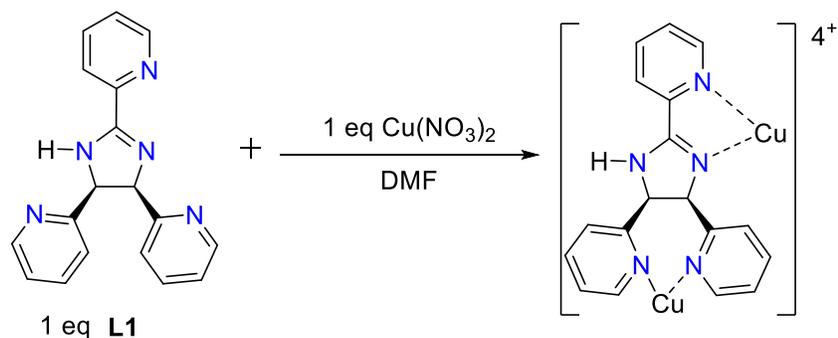
En un vial se disolvió **L1** (0.0300g, 1 eq) en 2 mL de CH₃CN, después se agregó la sal de Cu(SO₃CF₃)₂ (0.0360g, 1 eq) permaneciendo en agitación durante 2 h a temperatura ambiente. Terminada la reacción, el material se cristalizó por difusión en fase gaseosa en (CH₃CH₂)₂O. Rendimiento (26.9 mg, 20%) Anal.Calc.para: C₄₄H₃₆Cu₂F₁₂N₁₄O₁₂S₄ (%): C, 37.53; H, 2.58; N, 11.94. Encontrado: C, 36.03; H, 2.29; N, 11.01. FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3500-3136 (O-H), 3046-3042 (C-H_{ar}), 2925-2920 (C-H_{st}), 1601-1550 (C=N), 1470-1430 (C=C_{ar}), 1333 (C-H_b), 1278-1213 (N-H_b), 1108 (O-H_{oop}), 850 (N-H_{oop}), 750 (C-H_{oop}).



Ec.6

4.3.2.2 Complejo metálico de Cu(II) a partir de L1 y Cu(NO₃)₂ (2)

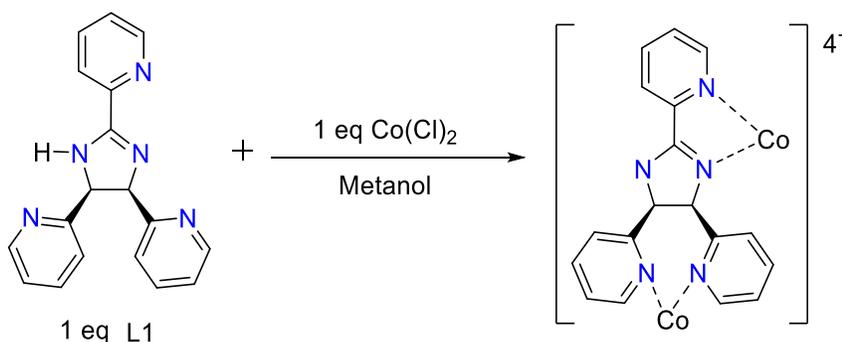
En un vial se disolvió **L1** (0.037g, 1 eq) en 3 mL de DMF, después se agregó la sal de Cu(NO₃)₂ (0.030g, 1 eq) permaneciendo en agitación durante 2 h a temperatura ambiente. Terminada la reacción, el material se cristalizó en (CH₃CH₂)₂O por difusión en fase gaseosa. Rendimiento (53.34 mg, 54%) Anal.Calc.para: C₃₆H₃₀Cu₂N₁₄O₁₂ (%): C, 44.22; H, 3.09; N, 20.05. Encontrado: C, 44.16; H, 3.08; N, 19.26. FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3500-3136 (O-H), 3046-3042 (C-H_{ar}), 2925-2920 (C-H_{st}), 1601-1550 (C=N), 1470-1430 (C=C_{ar}), 1332 (C-H_b), 1278-1213 (N-H_b), 1901 (O-H_{oop}), 850 (N-H_{oop}), 750 (C-H_{oop}).



Ec.7

4.3.2.3 Complejo metálico de Co(III) a partir de L1 y CoCl₂ (3)

En un vial se disolvió **L1** (0.1038g, 1 eq) en 3 mL de CH₃OH. Después se agregó la sal de CoCl₂ (0.0500g, 1 eq) permaneciendo en agitación durante 2 h a temperatura ambiente. Terminada la reacción, el material se cristalizó en (CH₃CH₂)₂O por difusión en fase gaseosa. Rendimiento (32.72 mg, 35%) Anal.Calc.para: C₃₇H₃₆Cl₄F₁₂Co₂N₁₀O₃ (%): C, 47.87; H, 3.91; N, 15.09. Encontrado: C, 47.25; H, 3.67; N, 15.71. FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3500-3136 (O-H), 3046-3042 (C-H_{ar}), 2925-2920 (C-H_{st}), 1601-1550 (C=N), 1470-1430 (C=C_{ar}), 1333 (C-H_b), 1278-1213 (N-H_b), 1108 (O-H_{oop}), 850 (N-H_{oop}), 750 (C-H_{oop}). RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 9.19 (d, *J*=5.48 Hz, 2H), 8.97 (d, *J*=4.92 Hz, 2H), 8.22 (ddd, *J*= 7.61, 6.93, 1.4 Hz, 2H), 8.13 (ddd, *J*=8.05, 6.77, 1.86Hz, 2H), 8.03-7.96 (M, 4H), 7.93(ddd, *J*=8.23, 7.03, 1.30 Hz, 2H), 7.84 (d, *J*=6.92 Hz, 2H), 7.65-7.57 (M, 6H), 7.40 (dd, *J*=6.75, 1.50 Hz, 2H), 6.31 (d, *J*=6.56 Hz, 2H), 5.39 (d, *J*=6.4 Hz, 2H), 4.07 (cd, *J*=5.25 Hz, 2H).



Ec.8

4.3.3 Metodología para la determinación de las propiedades fotofísicas

Se prepararon soluciones patrón para el ligando **L1** y los complejos **1-3** con concentraciones de 1×10^{-3} y 1×10^{-4} M. Posteriormente, las soluciones patrón se diluyeron a concentraciones de 1×10^{-5} M para evitar producir saturación en el límite del espectrofotómetro de UV-Vis. Tanto las soluciones patrón como las diluciones, se prepararon en matraces volumétricos de 10 mL con CH₃OH como disolvente. En la **Tabla 4.1** se muestran las concentraciones utilizadas para los análisis de UV-Vis y luminiscencia.

Tabla 4.1. Concentraciones de soluciones para el análisis de UV-Vis y luminiscencia.

Ligandos y complejos metálicos	Concentración de las soluciones patrón [M]	Concentración de las diluciones [M]
L1	1×10^{-3}	1×10^{-5}
1	1×10^{-3}	1×10^{-5}
2	1×10^{-3}	1×10^{-5}
3	1×10^{-4}	1×10^{-5}

4.3.4 Metodología para la determinación de las propiedades electroquímicas

El medio corrosivo aplicable de HCl_{ac} 1.0 M se preparó por atenuación de HCl (37%) a través de agua ultrapura Milli-Q. Las diluciones de los compuestos inhibidores investigados (ligando **L1** y complejos **1-3**) se prepararon con la solución de HCl_{ac} 1.0 M como disolvente. El intervalo de concentraciones utilizado fue: 1, 3 y 5 ppm con inmersión de 0 y 24 h en un medio cerrado. Los experimentos de corrosión se realizaron en muestras de acero con la composición (% wt): 0.65-0.70 C, 0.50-0.80 Mn, 0.10-0.30 Si, 0.030max S, 0.030max P, 0.15max Cr, 0.15max Ni, 0.25max Cu, 0.10max N y el resto de hierro.

Las propiedades inhibidoras de corrosión electroquímica de los compuestos se evaluaron utilizando las técnicas: PDP y EIS a temperatura controlada. Se utilizó una estación de trabajo con un sistema de tres electrodos, que consisten básicamente en un electrodo de trabajo (muestra de acero) (ET), un espiral de platino como contra-electrodo (CE) y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Antes de cada experimento el ET, donde se probó la eficiencia de inhibición, se preparó como se informa enseguida.

Las muestras de acero que se utilizaron fueron pequeños bastones cilíndricos con áreas de alrededor de 28 mm². Éstas se pulieron inicialmente de manera mecánica con papel lija de 1000 a 2500 granos y posteriormente con una solución de alúmina saturada. Luego se lavaron con agua ultrapura, seguido de acetona. Finalmente, se recubrieron con un tubo termorretráctil de 3/16 de pulgada de diámetro.

Para el desarrollo de las pruebas electroquímicas, el electrodo de trabajo se colocó en el medio corrosivo (40 mL de HCl_{ac} 1.0 M) hasta llegar al potencial de circuito abierto (OCP) el cual se alcanzó después de 0 a 30 min de inmersión. En la PDP, el potencial se alteró automáticamente dentro de -0.2 V a 0.2 V Vs OCP con una velocidad de escaneo de 2 mV/s y una finalización de 0.2 V. En la EIS los experimentos funcionaron dentro del intervalo de frecuencias: 2 KHz a 2 mHz, y con la amplitud de 4 mV (pico a pico) utilizando señales de corriente alterna (CA) con respecto al OCP. Los parámetros electroquímicos de la EIS y la PDP se analizaron con el Software EC-Lab. Las eficiencias de inhibición de PDP (Ec.9) y EIS (Ec.10) se calcularon con las siguientes ecuaciones [2,5,26]:

$$\% \eta_p = \theta \times 100 = \frac{i_{corr(blanco)} - i_{corr(inh)}}{i_{corr(blanco)}} \times 100 \quad \text{Ec.9}$$

Donde $i_{corr(blanco)}$ y $i_{corr(inh)}$ son los valores de la densidad de corriente sin y con inhibidores.

$$\% \eta_{im} = \theta \times 100 = \frac{R_{ct(inh)} - R_{ct(blanco)}}{R_{ct(inh)}} \times 100 \quad \text{Ec.10}$$

Donde $R_{ct(inh)}$ y $R_{ct(blanco)}$ son los valores de la resistencia a la transferencia de carga con y sin inhibidores.

4.4 Técnicas de caracterización

4.4.1 Difracción de rayos-X de monocristal (DRX)

Los complejos **1** y **3** se caracterizaron por DRX de monocristal utilizando un espectrómetro de rayos X. Para el estudio de difracción se incide radiación X a muestras monocristalinas (complejos **1** y **3**), la radiación (haz) choca contra la superficie del cristal y una porción se difunde con un determinado valor del ángulo θ , otra porción del haz no dispersa, penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida, y la que queda pasa a una tercera capa, este proceso se repite sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión

debida a los átomos con separaciones regulares en el cristal, es lo que se denomina difracción de haz, que con ayuda de procesadores de señal, permite la determinación cualitativa y cuantitativa de todos los elementos que forman el cristal [46].

4.4.2 Espectroscopia de infrarrojo (IR) por reflectancia total atenuada

Se caracterizaron por espectroscopia de IR el ligando **L1** y los complejos metálicos **1-3** debido a que IR es una técnica útil que permite identificar las bandas vibracionales de muchos grupos funcionales que forman parte de la molécula. Las bandas vibracionales aparecen a longitudes de ondas características en un espectro electromagnético (representado por la frecuencia en número de onda, frente al porcentaje de luz transmitida), por lo que constituyen un criterio inequívoco de identificación para casi cualquier compuesto que tenga enlaces covalentes que absorben varias frecuencias de radiación en la región infrarroja (aproximadamente $4000-400\text{ cm}^{-1}$) [54].

4.4.3 Resonancia magnética nuclear (NMR)

El ligando **L1** y los complejos **1-3** se analizaron por espectroscopia de RMN unidimensional (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) y bidimensional ($^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC). Se estudiaron los núcleos atómicos que tienen momentos magnéticos de espín intrínsecos y dan lugar a efectos macroscópicos de magnetismo y de RMN en la región de las radiofrecuencias (4 a 900 MHz), es decir, los átomos cuyos espines nucleares pueden orientarse en la misma dirección de un campo externo aplicado, en este caso, los núcleos de ^1H , ^{13}C .

Para analizar un determinado núcleo atómico, se realizó el ensayo de una muestra. Ésta, se sometió a un campo magnético intenso, con el fin de que aparezcan los estados de energía de los núcleos que hagan posible la absorción. Los núcleos con menor energía son promovidos y al volver al estado fundamental emiten una señal que depende del entorno químico del núcleo. Esta señal de frecuencia, una vez procesada y representada frente a la intensidad y aplicando la transformada de Fourier, proporcionó el espectro de RMN en el cual se representó el desplazamiento químico frente a la intensidad de la señal [55].

El estudio de los núcleos a través de RMN fue una técnica importante para determinar las estructuras de los compuestos moleculares. Al usar de manera complementaria RMN- ^1H ,

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y los experimentos de correlación de RMN en dos dimensiones (HSQC, HMBC y COSY) se pudo determinar la estructura de compuestos desconocidos.

4.4.4 Espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis) y de luminiscencia

Las propiedades fotofísicas de absorción y emisión de luz del ligando **L1** y complejos **1-3**, se evaluaron por UV-Vis y luminiscencia. Durante el análisis, las muestras (**L1** y complejos **1-3**) se estimularon con energía en forma de luz para medir sus procesos de absorción y conocer los tipos de transiciones electrónicas que experimentan desde el estado basal hasta el estado excitado. Los resultados se expresaron gráficamente en un espectro que contrastó la radiación absorbida frente a la longitud de onda. Por otra parte, en los procesos de luminiscencia se midió la radiación electromagnética emitida conforme las muestras regresaron a su estado basal después de que experimentaron el proceso de absorción. En este caso, los resultados mostraron gráficamente la radiación emitida en función de la longitud de onda [43].

4.4.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se examinó la estabilidad térmica del ligando **L1** y de los complejos **1-3** por análisis termogravimétricos (TGA) bajo una atmósfera de nitrógeno para muestras cristalinas con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ en un intervalo de temperatura de 25 a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Durante el análisis, se registró continuamente la pérdida de masa en función de la temperatura y se obtuvo una curva de descomposición térmica (termograma) que proporcionó los patrones de descomposición característicos para cada tipo de compuesto. Además, se obtuvo la curva derivada del TGA que aportó información específica y no detectable en el termograma ordinario [46].

4.4.6 Pruebas electroquímicas: PDP y EIS

Se evaluaron las propiedades electroquímicas de **L1** y de los complejos **1-3** por PDP y EIS para el desarrollo de inhibidores de corrosión en medios ácidos. La técnica de PDP consistió en aplicar un barrido de voltaje a un sistema de corrosión para medir la corriente que fluye a través de este sistema. Se registró la corriente medida durante los barridos de voltaje hacia adelante y hacia atrás y se representó gráficamente la característica curva I Vs. Ewe. El análisis de la curva se utilizó para determinar los parámetros electroquímicos del sistema de

corrosión estudiado (i_{corr} , $-E_{\text{corr}}$, parámetros, Tafels, etc.). Por otra parte, la EIS aplicó al sistema de corrosión señales sinusoidales de corriente alterna en un conjunto determinado de frecuencias, de las cuales se registró la respuesta de tensión o corriente sinusoidal resultante que permitió el estudio la cinética de los procesos de corrosión. La respuesta de frecuencia se representó en diagramas de Nyquist que permitieron obtener valores de parámetros electroquímicos (R_{ct} , C_{dl} , R_{s} , etc.) [53,56].

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Síntesis de complejos 1-3

Los complejos **1-3** se obtuvieron por reacción del ligando *cis*-(±)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina, **L1** con Cu(SO₃CF₃)₂ (**1**), Cu(NO₃)₂ (**2**) y CoCl₂ (**3**), respectivamente. Los complejos **1-3** cristalizaron por difusión en fase gaseosa de CH₃CH₂)₂O/CH₃CN (**1**), CH₃CH₂)₂O/DMF (**2**) y CH₃CH₂)₂O/CH₃OH (**3**). Las rutas de síntesis del ligando y los complejos **1-3**, se describen y se muestran en las Ec.5-Ec.8 de la sección experimental.

5.2 Difracción de rayos-X de monocristal (DRX)

Las estructuras de los complejos [Cu**L1**(CF₃SO₃)]₂(CF₃SO₃)₂.2CH₃CN, **1** y [Co₂**L1**₂Cl₂]Cl₂.H₂O.CH₃OH, **3** se determinaron por difracción de rayos-X de monocristal. La estructura molecular del complejo **1** se ilustra en la **Figura 5.1**. Las distancias y ángulos de enlace selectos se enlistan en la **Tabla 5.2**. Los detalles del cristal y recolección de datos se recopilan en la **Tabla 5.1**. La cristalografía de rayos-X muestra que **1** cristaliza en sistema monoclinico con el grupo espacial *P2₁/n*. La unidad asimétrica del complejo **1** está formada por dos centros metálicos de Cu(II), dos ligandos (**L1**), cuatro aniones triflato (CF₃SO₃⁻) y dos moléculas de acetonitrilo (CH₃CN). En este complejo dinuclear neutro, cada centro metálico de Cu(II) adopta una geometría octaédrica distorsionada coordinada a dos nitrógenos amínicos (N1, N31), tres nitrógenos piridínicos (N3, N34 y N35 para Cu1; N4, N5 y N33 para Cu2) y a triflatos (O51 y O58), con una esfera de coordinación del tipo {CuN₅O} para cada centro metálico. La distorsión está indicada por las desviaciones de los ángulos de 90° y 180° propios de la geometría octaédrica; se observan intervalos entre 81.13(15)-97.59(16) y 173.33(16)-175.48(14), respectivamente (**Tabla 5.2**). En la estructura dinuclear de **1**, también se observa que los ligandos (**L1**) se comportan de manera bis-bidentada, de acuerdo a los modos de coordinación, formando cuatro quelatos de cinco miembros [(Cu1-N1-C1-C4-N3), **Figura 5.2a**; (Cu1-N31-C33-C44-N35), **Figura 5.2b**; (Cu31-N1-C3-C9-N5), **Figura 5.2c** y (Cu31-N31-C31-C34-N33), **Figura 5.2d**] y dos quelatos de siete miembros [(Cu1-N31-C31-N32-C32-C39-N34), **Figura 5.2e** y (Cu31-N1-C1-N2-C2-C14-N4), **Figura 5.2f**]. Adicionalmente, cada centro metálico de cobre está interaccionando con el nitrógeno amínico del grupo imidazolina del segundo ligando

formando un quelato puente de 4 miembros (Cu1-N1-Cu31-N31) ver **Figura 5.2g**. Por último, en el complejo **1** se observan dos interacciones intramoleculares del tipo $\pi \cdots \pi$ entre anillos de piridina con distancias centroide \cdots centroide de 3.504 Å y 3.652 Å (**Figura 5.3**), lo que aporta una mayor rigidez a la estructura molecular y ayuda a la estabilidad de dicho compuesto en el estado sólido.

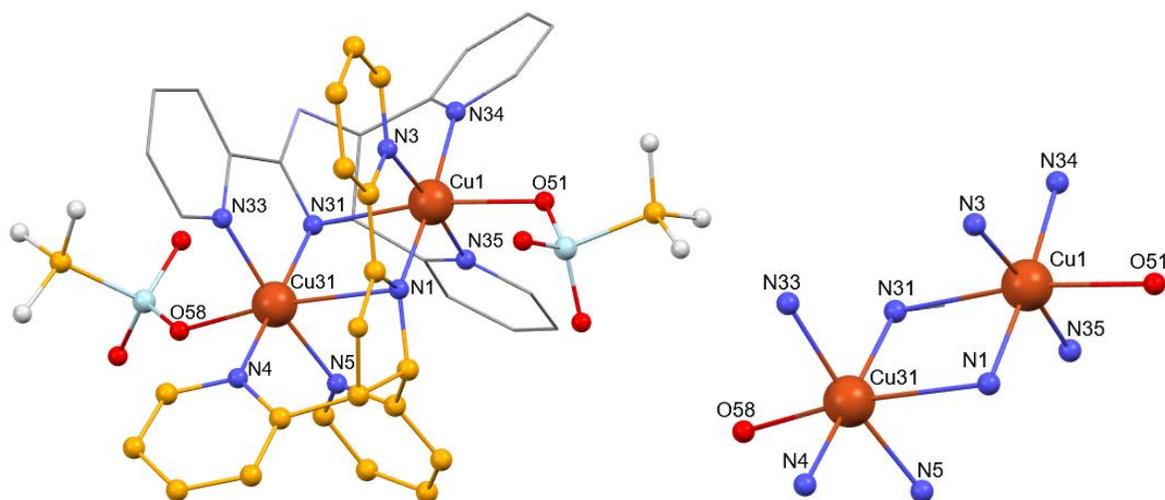


Figura 5.1. Vista en perspectiva de la estructura molecular de $[\text{CuLI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^{2+}$ y los modos de coordinación de los centros metálicos de Cu(II) en el complejo **1**. Para mayor claridad se han omitido los átomos de hidrógeno y los contraiones triflato libres, así como las moléculas de acetonitrilo.

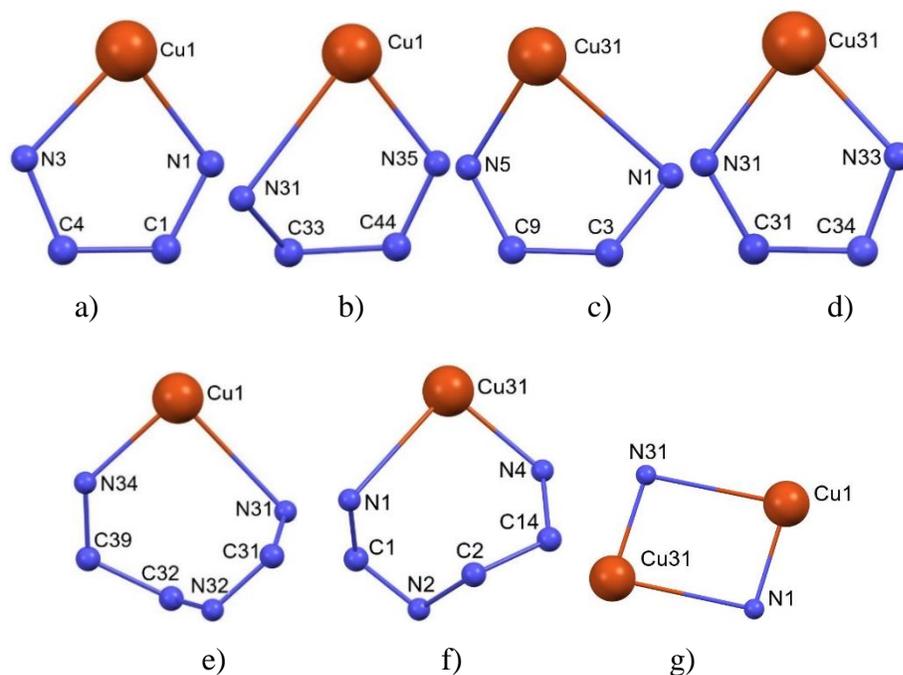


Figura 5.2. Fragmentos de la estructura cristalina del Complejo **1**. Se muestran los diferentes quelatos formados a través de la coordinación de los ligandos con los centros metálicos.

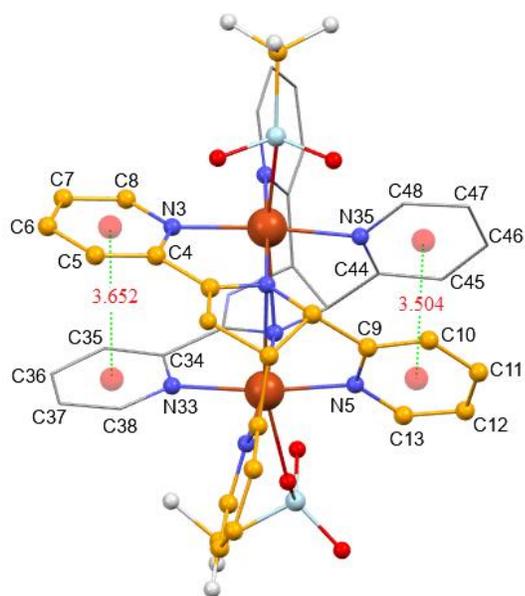


Figura 5.3. Interacciones $\pi\cdots\pi$ intramoleculares presentes en el complejo **1**.

Un análisis del ensamble molecular del complejo **1** revela que las unidades adyacentes $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^{2+}$ se unen mediante enlaces de hidrógeno del tipo C-H \cdots O, C-H \cdots F e interacciones F \cdots F y O \cdots F para formar un arreglo supramolecular en dos dimensiones (2D) (ver **Figura 5.4** y **Tabla 5.3**). Adicionalmente, en el arreglo supramolecular de **1**, también se observan interacciones del tipo N-H \cdots O, C-H \cdots N, y C-H $\cdots\pi$ entre las unidades diméricas del complejo metálico. Los aniones libres CF_3SO_3^- y moléculas de CH_3CN presentes en el empaquetamiento cristalino, ayudan a estabilizar a dicho compuesto en el estado sólido.

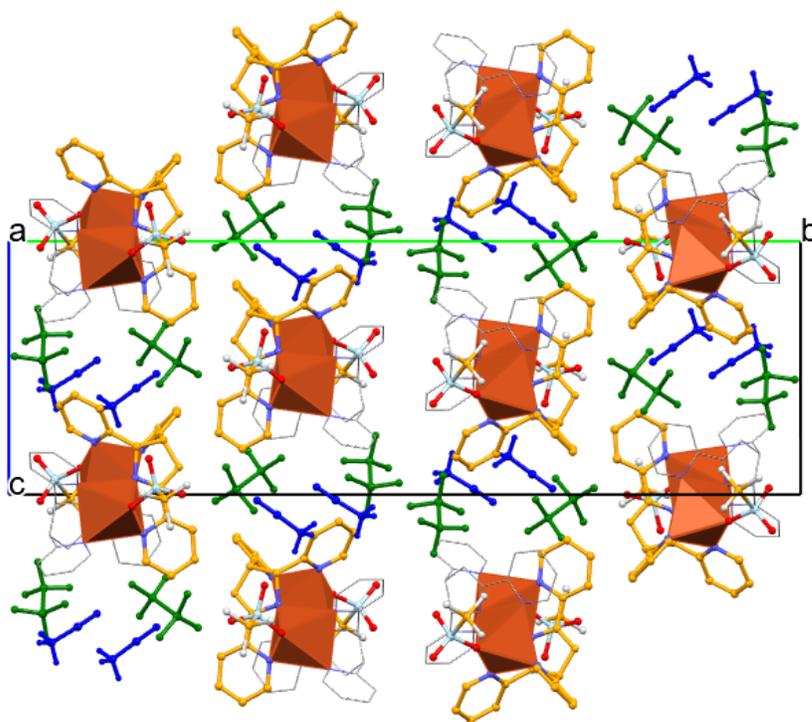


Figura 5.4. Arreglo supramolecular 2D presente en el complejo **1**, para mayor claridad se han omitido las interacciones intermoleculares. Los aniones libres CF_3SO_3^- y las moléculas de CH_3CN se presentan en color verde y azul, respectivamente.

La estructura molecular del complejo **3** se ilustra en la **Figura 5.5**. Las distancias y ángulos de enlace selectos se enlistan en la **Tabla 5.2**. Los detalles del cristal y datos cristalográficos se recopilan en la **Tabla 5.1**. La cristalografía de rayos-X muestra que **3** cristaliza en sistema trigonal con el grupo espacial $P3_221$ y simetría C_2 ; por lo tanto, la unidad asimétrica es $\frac{1}{2}$ de una molécula de **3** y consiste en un centro metálico de Co(III), un ligando (**L1**), un ligando Cl^- , un contraión Cl^- y moléculas de MeOH. La estructura que se muestra en la **Figura 5.5** consiste en dos **L1**, dos cloruros y dos metales enlazados que forman un complejo dinuclear. En este complejo neutro, cada átomo de Co(III) adopta una geometría octaédrica distorsionada coordinada a dos nitrógenos amínicos (N1), tres nitrógenos pirídínicos (N3, N4 y N5) y cloruros (Cl1), con una esfera de coordinación del tipo $\{\text{CoN}_5\text{Cl}\}$ para cada centro metálico. La distorsión está indicada por las desviaciones de los ángulos de 90° y 180° propios de la geometría octaédrica; se observan intervalos entre $79.4(3)^\circ$ - $98.3(3)^\circ$ y $167.0(2)^\circ$ - $177.7(3)^\circ$, respectivamente (**Tabla 5.2**).

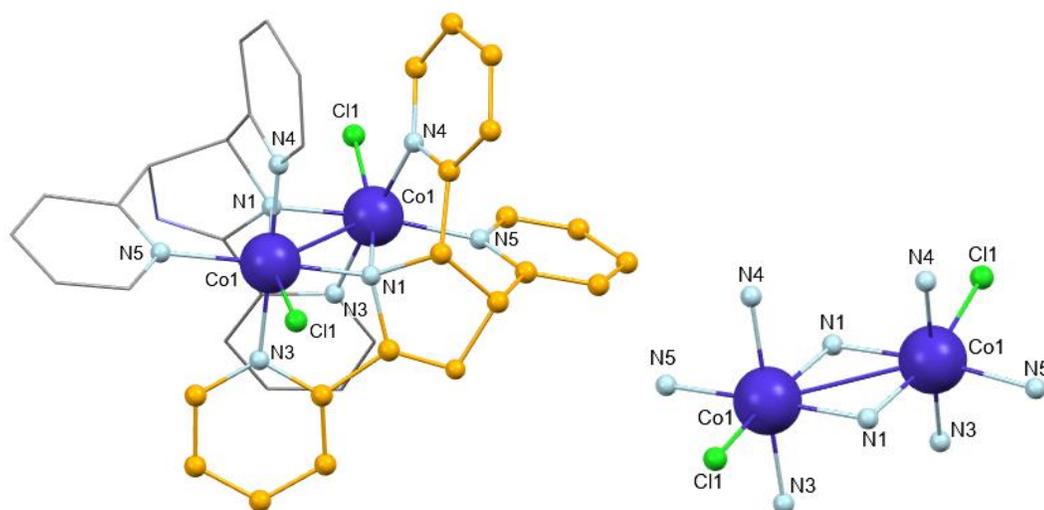


Figura 5.5. Vista en perspectiva de la estructura molecular de $[Co(L1)_2Cl_2]^{2+}$ y los modos de coordinación de los centros metálicos de $Co(III)$ en el complejo **3**. Para mayor claridad se han omitido los átomos de hidrógeno y los contraiones cloruro libres, así como las moléculas de metanol.

En la estructura dinuclear de **3**, también se observa que los ligandos ($L1^-$) se comportan de manera bis-bidentada, de acuerdo a los modos de coordinación, formando dos quelatos de cinco miembros [(Co1-N1-C1-C4-N3), **Figura 5.6a**, (Co1-N1-C2-C9-N4), **Figura 5.6b**] y dos de siete miembros [(Co1-N1-C1-N2-C3-C14-N5), **Figura 5.6c**; (Co1-N4-C9-C2-C3-C14-N5), **Figura 5.6d**]. Adicionalmente, cada centro metálico de cobalto está interaccionando con el nitrógeno amínico del grupo imidazolina del segundo ligando formando un quelato puente de 4 miembros (Co1-N1-Co1-N1) ver **Figura 5.6e**. Por último, en el complejo **3** se observan dos interacciones intramoleculares del tipo $\pi \cdots \pi$ entre anillos de piridina con distancias centroide \cdots centroide de 3.432 Å y 3.542 Å (**Figura 5.7**), lo que aporta una mayor rigidez a la estructura molecular y ayuda a la estabilidad de dicho compuesto en el estado sólido.

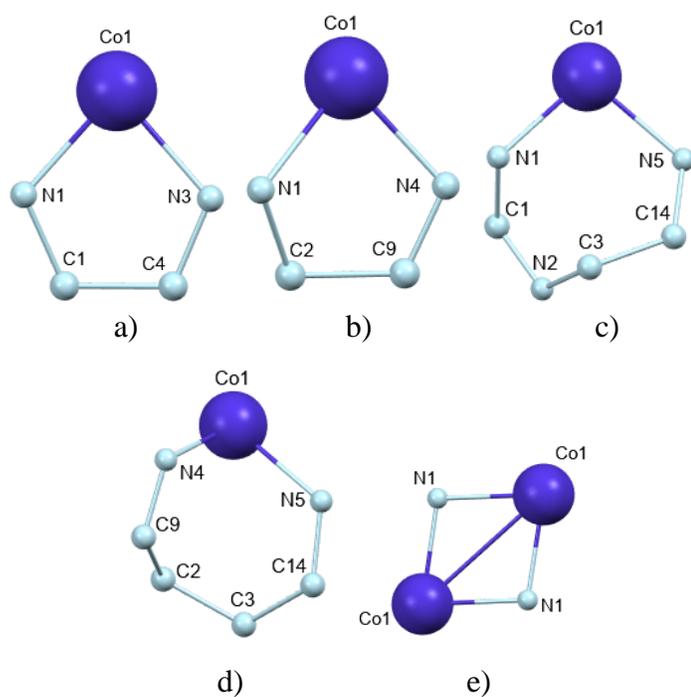


Figura 5.6. Fragmentos de la estructura cristalina del Complejo 3. Se muestran los diferentes quelatos formados a través de la coordinación de los ligandos con los centros metálicos.

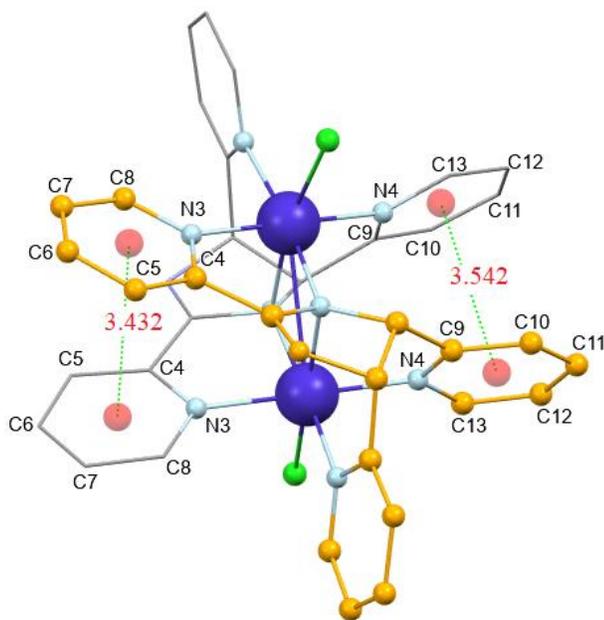


Figura 5.7. Interacciones $\pi\cdots\pi$ intramoleculares presentes en el complejo 3.

El análisis del ensamble molecular del complejo **3** revela que las unidades adyacentes $[\text{Co}(\mathbf{L1})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ se unen mediante enlaces de hidrógeno del tipo C-H \cdots Cl, C-H \cdots O e interacciones Cl \cdots O para formar un arreglo supramolecular en dos dimensiones (2D) (ver **Figura 5.8** y **Tabla 5.3**). Adicionalmente, en el arreglo supramolecular de **3** se observan interacciones del tipo C-H \cdots π entre las unidades diméricas del complejo metálico. Los aniones libres Cl $^-$ y moléculas de H $_2$ O presentes en el empaquetamiento cristalino, ayudan a estabilizar a dicho compuesto en el estado sólido.

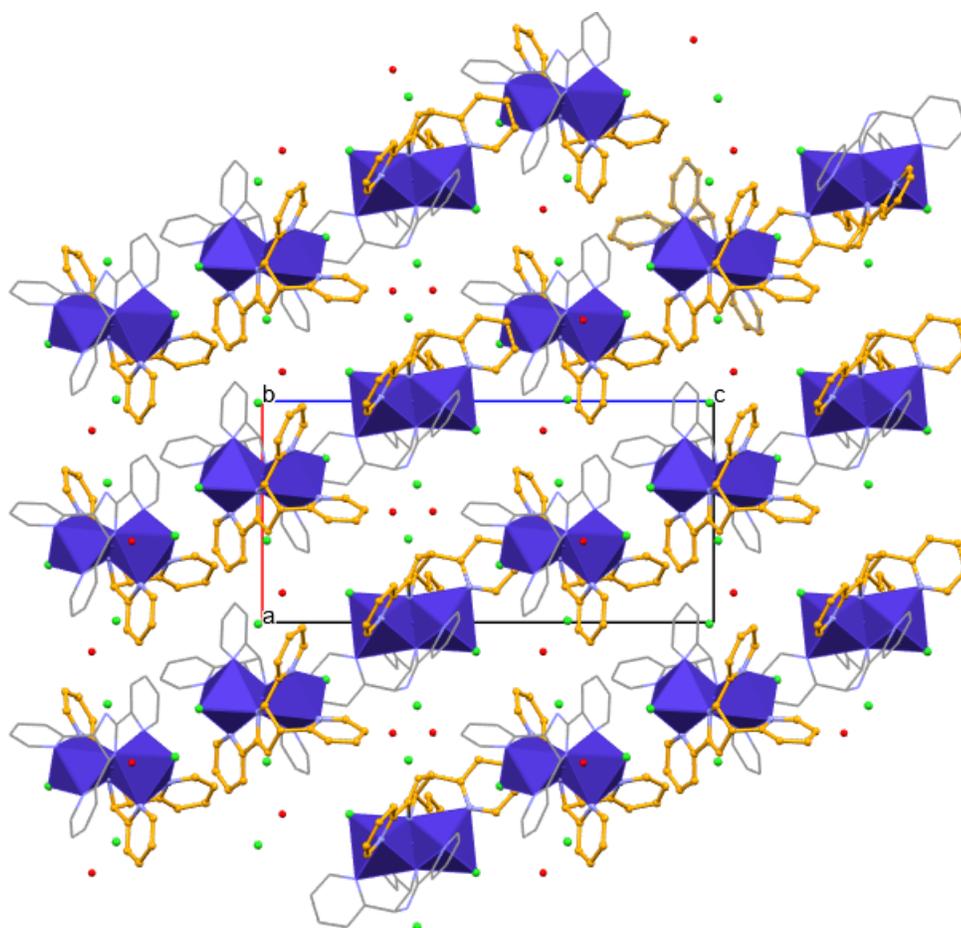


Figura 5.8. Arreglo supramolecular 2D presente en el complejo **3**, para mayor claridad se han omitido las interacciones intermoleculares. Los aniones libres Cl $^-$ se presentan en color verde y las moléculas de agua en color rojo.

Tabla 5.1. Datos cristalográficos y parámetros de recopilación para los complejos **1** y **3**.

Datos del cristal	1	3
Formula	C ₄₄ H ₃₆ C ₁₀ Cu ₂ F ₁₂ N ₁₂	C ₃₇ H ₃₆ Cl ₄ Co ₂ N ₁₀ O ₃
Mw (g/mol ⁻¹)	1408.17	928.42
Sistema cristalino	Monocíclico	Trigonal
Grupo espacial	<i>P2(1)/n</i>	<i>P3(2)21</i>
Temperatura	100(2) K	100(2) K
Tamaño del cristal (mm ³)	0.24 x 0.23 x 0.21	0.36 x 0.31 x 0.22
<i>a</i> /Å	12.3099(7)	12.5768(18)
<i>b</i> /Å	37.096(2)	12.5768(18)
<i>c</i> /Å	12.7568(8)	22.200(5)
α /°	90	90
β /°	111.4480(10)	90
γ /°	90	120
V/Å ³	5422(6)	3041(9)
Z	4	3
$\rho_{\text{calcd.}}$ /mg cm ⁻³	1.725	1.521
μ /mm ⁻¹	1.052	1.132
F(0 0 0)	2840	1422
θ intervalo la recopilación de datos/°	1.10-25.00	1.87-24.99
Reflexiones colectadas	40572	15087
Reflexiones independientes	9552	3568
R(int)	0.06666	0.0934
R1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0684	0.09
wR2 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.1279	0.1834
R1 (todos los datos)	0.0842	0.1181
wR2 [todos los datos]	0.1341	0.1956
Goof (<i>F</i> ₂)	1.172	1.163

Tabla 5.2. Distancias (Å) y ángulos (°) de unión seleccionados para la descripción de las geometrías de coordinación de los centros metálicos de Cu(II) y Co(III) en los complejos **1** y **3**.

1

Enlace	Distancia (Å)	Enlaces	Ángulos (°)
Cu1-N1	1.997(4)	N35-Cu1-N1	95.39(16)
Cu1-N3	2.021(4)	N35-Cu1-N3	175.03(16)
Cu1-N31	2.59(4)	N1-Cu1-N3	81.46(16)
Cu1-N34	2.059(4)	N35-Cu1-N34	85.24(16)
Cu1-N35	1.992(4)	N1-Cu1-N34	175.48(14)
Cu1-O51	2.353(3)	N3-Cu1-N34	97.59(16)
Cu31-N1	2.624(4)	N35-Cu1-O51	95.19(14)
Cu31-N4	2.013(4)	N1-Cu1-O51	90.97(14)
Cu31-N5	1.999(4)	N3-Cu1-O51	88.73(14)
Cu31-N31	1.984(4)	N34-Cu1-O51	93.44(14)
Cu31-N33	2.028(4)	N31-Cu31-N5	95.71(16)
Cu31-O58	2.366(4)	N31-Cu31-N4	173.92(16)
		N5-Cu31-N4	88.03(16)
		N31-Cu31-N33	81.13(15)
		N5-Cu31-N33	173.33(16)
		N4-Cu31-N33	94.64(16)
		N31-Cu31-O58	92.08(14)
		N5-Cu31-O58	91.48(14)
		N4-Cu31-O58	92.61(15)
		N33-Cu31-O58	94.49(14)

3

Co1-N1	1.933(8)	N1-Co1-N4	98.3(3)
Co1-N1	1.992(7)	N1-Co1-N3	82.8(3)
Co1-N3	1.980(8)	N4-Co1-N3	177.7(3)
Co1-N4	1.97(7)	N1-Co1-N1	79.4(3)
Co1-N5	2.052(7)	N4-Co1-N1	82.2(3)
Co1-Cl1	2.276(2)	N3-Co1-N1	96.0(3)
		N1-Co1-N5	173.4(3)
		N4-Co1-N5	85.8(3)
		N3-Co1-N5	93.0(3)
		N1-Co1-Cl1	88.9(2)
		N4-Co1-Cl1	94.1(2)
		N3-Co1-Cl1	88.0(3)
		N1-Co1-Cl1	167.0(2)
		N5-Co1-Cl1	96.1(2)

Tabla 5.3. Parámetros geométricos de las interacciones de enlace de hidrógeno en la estructura cristalina de los complejos **1** y **3**.

Compuesto	D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	<DHA [°]	Código de simetría
1	N2-H2'...O55	0.86	1.93	2.783	170	x,y,z
	N32-H32'...O61	0.86	2.02	2.869	170	x,y,z
	C35-H35...O61	0.95	2.35	3.240	159	x,y,z
	C38-H38...O56	0.95	2.43	3.074	125	x,y,z
	C32-H32...O59	1.00	2.44	3.295	144	1.5-x,1/2+y,1.5-z
	C10-H10...O54	0.95	2.45	3.141	128	1/2+x,1/2-y,1/2+z
	C15-H15...O56	0.95	2.48	3.342	152	1/2+x,1/2-y,1/2+z
	C45-H45...O57	0.95	2.51	3.408	128	1.5-x,1/2+y,1.5-z
	C2-H2...O56	1.00	2.58	3.520	156	1/2+x,1/2-y,1/2+z
	C2-H2...O54	1.00	2.60	3.350	131	1/2+x,1/2-y,1/2+z
	C6-H6...O53	0.95	2.61	3.500	156	1/2+x,1/2-y,1/2+z
	C6-H6...O52	0.95	2.67	3.438	139	1/2+x,1/2-y,1/2+z
	C45-H45...F58	0.95	2.67	3.125	110	1.5-x,1/2+y,1.5-z
	C37-H37...O56	0.95	2.71	3.200	113	x,y,z
	C54-O57...F62	1.32	2.92	4.197		x,y,z
C52-F56...F52	1.32	2.87	3.529		1/2+x,1/2-y,-1/2+z	
3	C3-H3...C12	1.00	2.57	3.506	156	1+x-y,2-y,1/3-z
	C5-H5...C12	0.95	2.59	3.362	139	-x+y,1-x,1-y,1/3+z
	C7-H7...C1	0.95	2.67	3.448	139	1+x-y,1-y,1/3-z
	C10-H10...O51	0.95	2.71	3.609	158	1-x.1-x+y,2/3-z
	C17-H17...C12	0.95	2.84	3.595	137	2-y,1+x-y,2/3+z

5.3 Superficie Hirshfeld

Para lograr la descripción de la conectividad supramolecular en la estructura cristalina de los complejos **1** y **3**, se realizó el análisis de la superficie Hirshfeld por medio del software CrystalExplorer y el archivo de información cristalográfica (CIF). En la **Figura 5.9** se muestran las superficies Hirshfeld para los complejos **1** y **3** mapeados con a) superficie d_{norm} , b) índice de forma y c) índice de curvatura.

Se puede observar en la **Figura 5.9** que la superficie d_{norm} para **1** presenta áreas marcadas con rojo cerca de los grupos N-H que contribuyen a la formación de interacciones N-H \cdots O, esto indica que dicho modo de unión es fuerte y relevante para formar arreglos supramoleculares. El índice de forma muestra triángulos complementarios en las cercanías de anillos piridínicos, lo que sugiere que las interacciones intermoleculares $\pi\cdots\pi$ (contactos cercanos C \cdots C) pueden estar presentes para contribuir al crecimiento en red. Sin embargo, el índice de curvatura no muestra áreas de superficie plana sobre los anillos piridínicos o sobre las regiones donde se presentaron los patrones de triángulos complementarios (índice de forma), por lo que el apilamiento plano ($\pi\cdots\pi$) entre moléculas del complejo no es evidente. Para el complejo **3**, también se observa que la superficie d_{norm} presenta áreas de color rojo cerca de los grupos C-H que contribuyen a la formación de las interacciones C-H \cdots Cl y C-H \cdots O, lo que indica que las redes supramoleculares se desarrollan principalmente a través de átomos de Cl y O. En el índice de forma y en el mapa de curvatura de **3**, no se presentan zonas evidentes de triángulos complementarios o regiones sin curvatura, por lo que el crecimiento en red a través de interacciones $\pi\cdots\pi$ no es evidente. Para **1** y **3** es posible obtener un desglose de gráficas de huellas dactilares que permitan indagar la presencia del ensamblado $\pi\cdots\pi$.

En la **Figura 5.10** se ilustra el desglose de gráficas de las huellas dactilares bidimensionales del complejo **1** junto a mapeos de superficie d_{norm} asociados a interacciones específicas. En la **Figura 5.11** se muestran las contribuciones relativas (%) de las diversas interacciones intermoleculares establecidas en las gráficas de huellas dactilares. Se puede observar en la **Figura 5.11** que las interacciones de enlace de hidrógeno representan el 83.6%, siendo dominantes H \cdots F (28.7 %) y H \cdots O (27.2%). En las gráficas de la **Figura 5.10**, la

interacción de mayor contribución $H\cdots F$ se presenta como dos picos en la parte central, específicamente en d_e , d_i (1.2-1.4 Å), mientras que $H\cdots O$ muestra un patrón de picos difusos en la parte inferior izquierda asociados con los átomos donadores (pico superior) y aceptores (pico inferior)[39]. Además, se observa (**Figura 5.11**) que las interacciones de apilamiento plano ($\pi\cdots\pi$), solo contribuyen con el 0.9 %, lo que sugiere que este tipo de contacto en el complejo **1** no es de gran contribución para el crecimiento de la red supramolecular y se deduce debido a su coloración azul, que es ligeramente electropositivo.

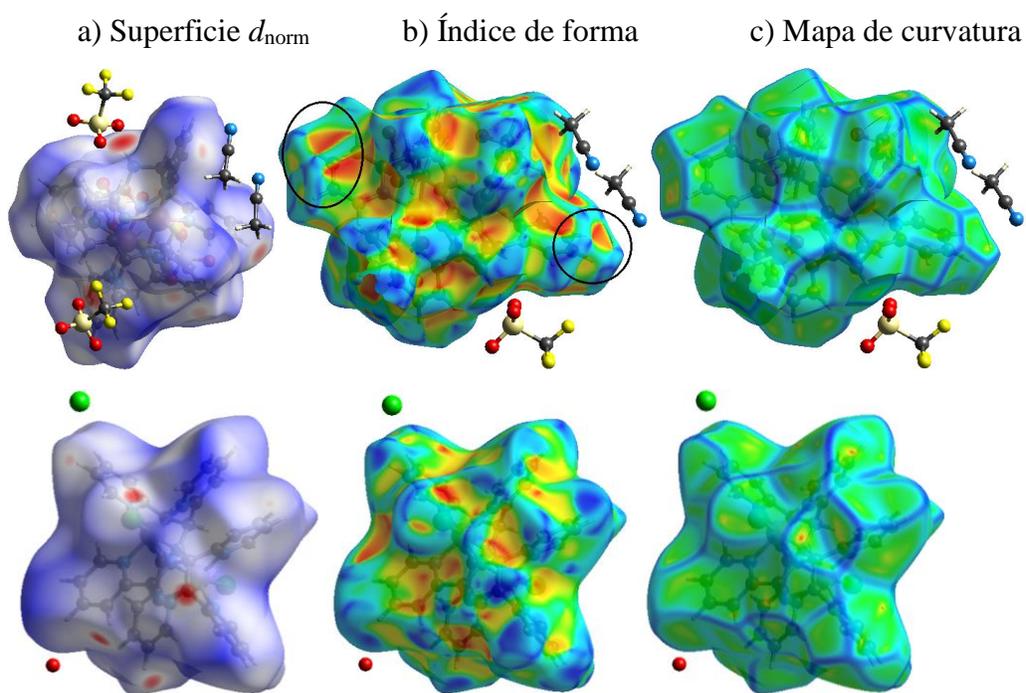


Figura 5.9. Superficies Hirshfeld para los Complejos **1** y **3**, mapeado con (a) d_{norm} (b) índice de forma y (c) índice de curvatura. Las regiones dentro de las elipses en la superficie de (1b) indican regiones complementarias.

En la **Figura 5.12** se ilustra el desglose de gráficas de huellas dactilares bidimensionales del complejo **3** junto a mapeos de superficie d_{norm} asociados a interacciones específicas. En la **Figura 5.13** se muestran las contribuciones relativas (%) de las diversas interacciones intermoleculares establecidas en las gráficas de huellas dactilares. En la **Figura 5.13** se observa que la principal contribución del 47.2% de la superficie corresponde a interacciones $H\cdots H$, lo que indica que estos contactos son relevantes para el empaquetamiento molecular en la estructura del cristal. Otra interacción principal identificable son los contactos de hidrógeno $H\cdots Cl$ (20 %), que se aprecian en la gráfica de la **Figura 5.12** como un par de

picos separados a través de la diagonal a valores d_e , d_i mayores, lo cual es característico para todas las moléculas con interacciones del tipo C-H...Cl [39,57]. Los contactos C...C que evidencian el apilamiento $\pi\cdots\pi$ en **3**, representan el 6.9 % de la superficie y se muestran como una región de pocos puntos azules en la gráfica 2D (**Figura 5.12**), lo que indica que para el crecimiento de la red no es determinante este tipo de interacción.

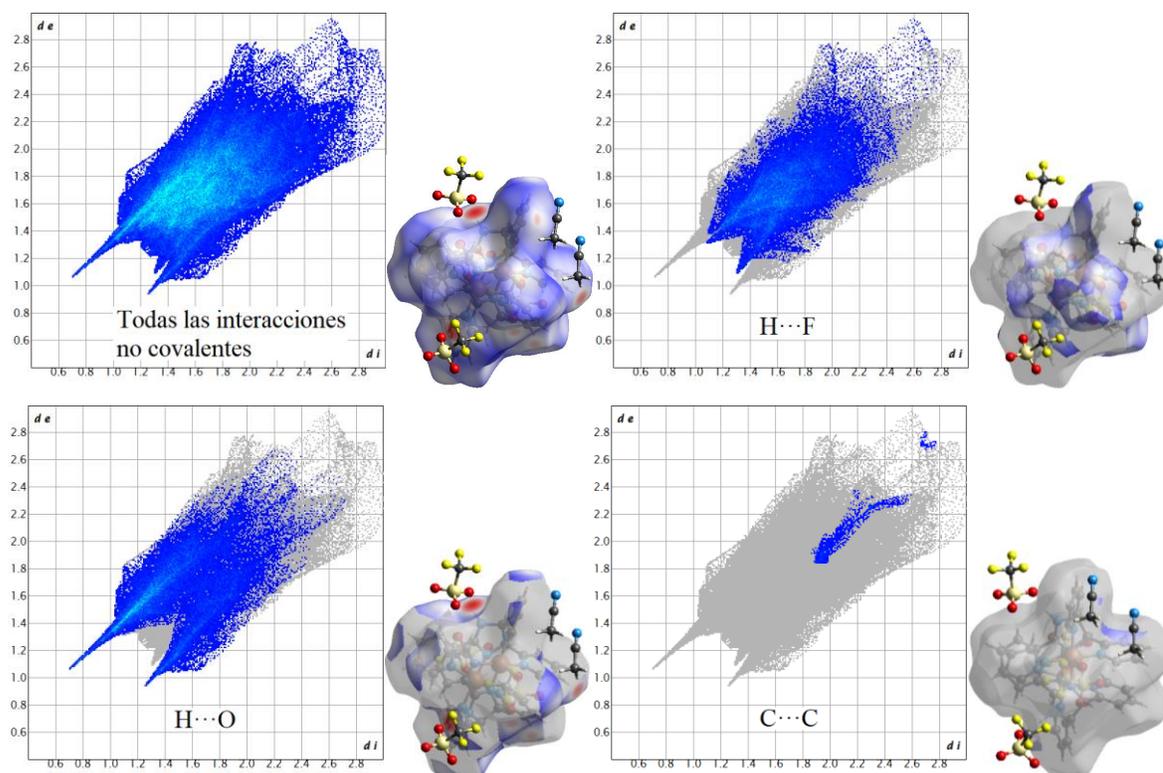


Figura 5.10. Desglose de gráficas de huellas dactilares para el complejo **1** con superficies 2D que resaltan parches asociados a contactos específicos

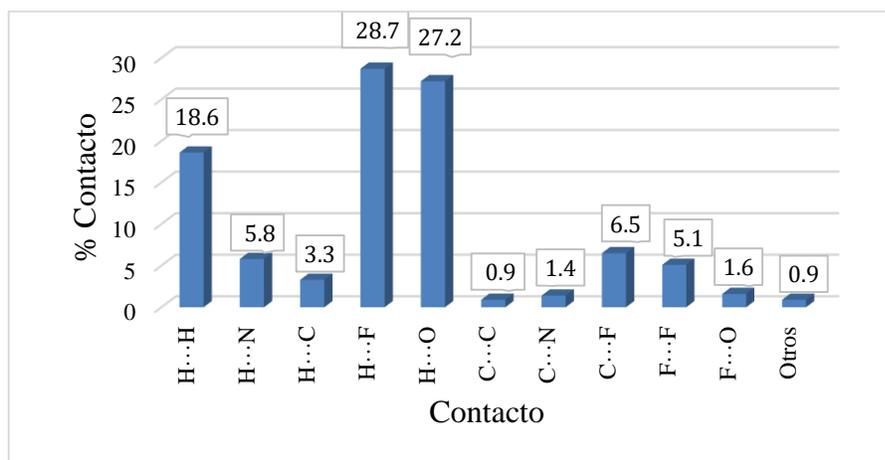


Figura 5.11. Contribuciones relativas (%) de las diversas interacciones intermoleculares establecidas en las gráficas de huellas dactilares.

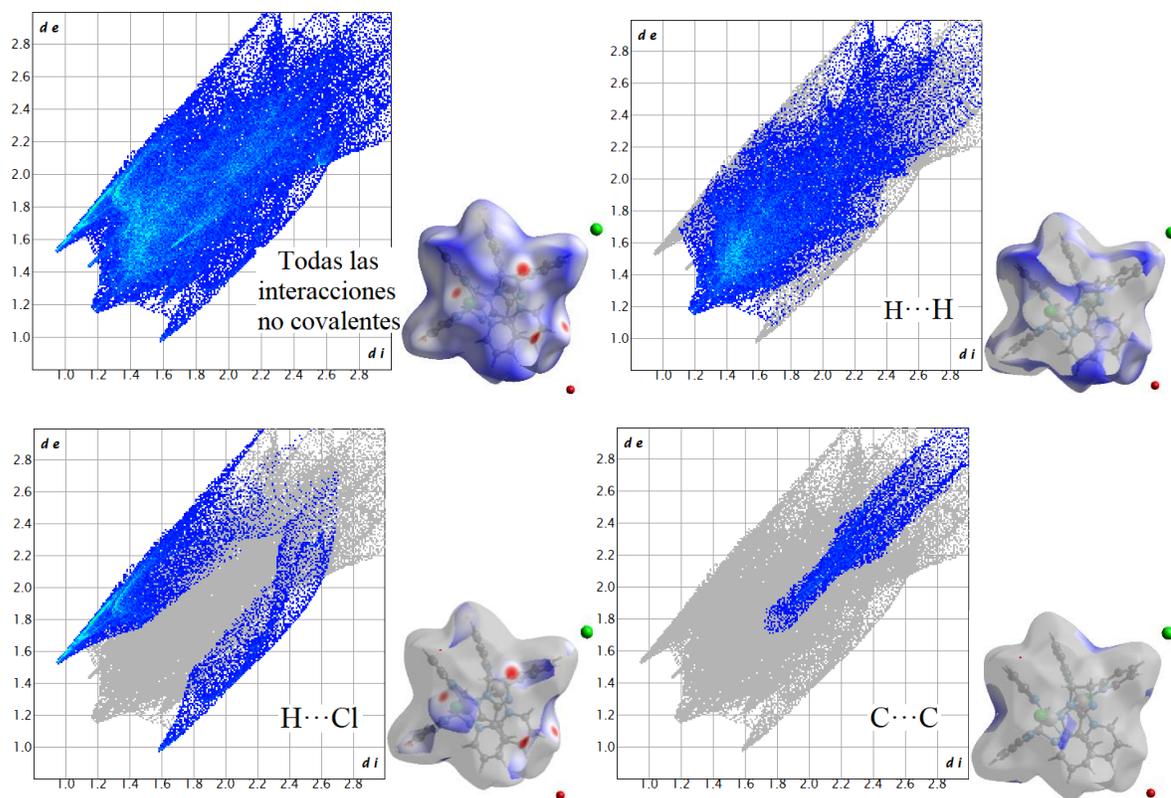


Figura 5.12. Desglose de gráficas de huellas dactilares para el complejo 3 con superficies 2D que resaltan parches asociados a contactos específicos.

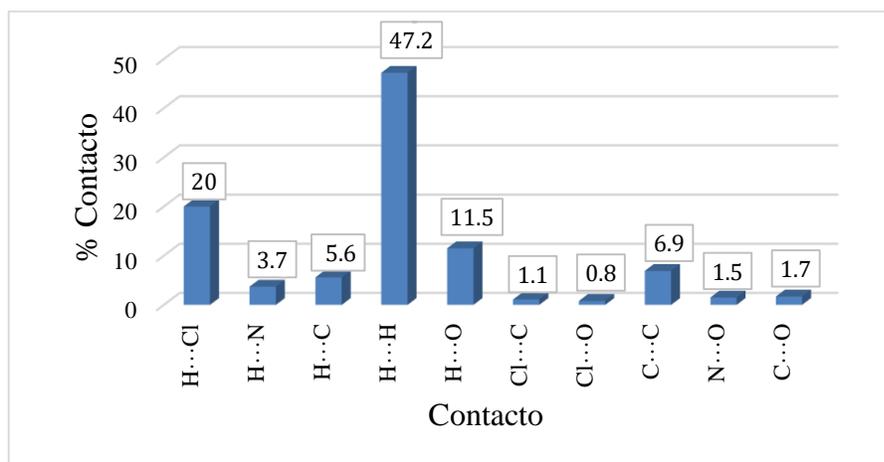


Figura 5.13. Contribuciones relativas (%) de las diversas interacciones intermoleculares establecidas en las gráficas de huellas dactilares.

5.4 Espectroscopia de infrarrojo (IR) por reflectancia total atenuada (ATR)

La caracterización de **L1** por espectroscopia de infrarrojo (IR) ya se ha reportado por Campos Gaxiola y grupo de colaboradores [6]. En este apartado se discute de manera generalizada debido a que los ligandos que están coordinados a los centros metálicos en los complejos (**1-3**) que se exponen en este trabajo, son mayormente ligandos **L1**.

En la **Figura 5.14** se muestran los espectros experimentales de IR del ligando **L1** y complejos **1-3**. Se observa que **L1** presenta una banda fuerte en 3314 cm^{-1} atribuida al modo de vibración de estiramiento de los enlaces N-H. Las señales aromáticas del compuesto se observan como bandas fuertes, medias y débiles; las bandas del modo de vibración C-H_{ar} se muestran a 3054 y 3011 cm^{-1} , las vibraciones de estiramiento alifático C-H del anillo de imidazolina aparecen en 2930 cm^{-1} , las señales de flexión en el plano C-H en el intervalo de $1053-969\text{ cm}^{-1}$, los modos vibracionales C=C_{ar} en $1480-1425\text{ cm}^{-1}$ y las bandas de C=N se encuentran en $1609-1560\text{ cm}^{-1}$ [6].

En los complejos metálicos **1-3** las frecuencias de vibración de algunos enlaces decrecen (en relación a **L1**) conforme aumenta la fuerza de coordinación metal-ligando. La señal N-H visualizada como una banda aguda y fuerte a 3314 cm^{-1} en **L1**, se observa en cada uno de los complejos como una banda amplia dentro del intervalo de $3500-3136\text{ cm}^{-1}$ atribuible a las señales O-H, esto debido a que las señales de estos enlaces se superponen con las señales de

los enlaces N-H y predominan cuando la fuerza del enlace de coordinación (M-N) debilita y reduce las frecuencias de estiramiento del N-H [58]. La vibración de estiramiento C-H_{ar} se presenta en el intervalo de 3046-3042 cm⁻¹ con intensidad media. Las vibraciones de estiramiento alifáticas C-H de los anillos de imidazolina aparecen en el intervalo de 2925-2920 cm⁻¹, mientras que los modos vibracionales de estiramiento C=C_{ar} se presentan en el intervalo de 1470-1430 cm⁻¹ y los del enlace C=N aparecen como bandas de intensidad fuerte con frecuencias en el intervalo de 1601-1550 cm⁻¹, observándose que estos últimos se encuentran a una frecuencia de vibración menor en comparación con **L1**, con esto se atribuye que estos enlaces son más débiles debido a la formación de los complejos [6,54,59,60].

La vibración de flexión de C-H_b muestra una banda a 1333 cm⁻¹ (**1** y **3**) y a 1332 cm⁻¹ (**2**). Las vibraciones de flexión de N-H_b se asignan a las bandas que aparecen en el intervalo de 1278-1213 cm⁻¹, mientras que la vibración de flexión fuera del plano O-H se observan a 1108 cm⁻¹. Las vibraciones de flexión C-H en el plano ocurren entre 1300 y 1000 cm⁻¹ y se traslapan con otras absorciones más fuertes que se producen en esta región. La señal de flexión N-H_{oop} se observa cerca de 850 cm⁻¹ y las señales de flexión C-H_{oop} a 750 cm⁻¹. Además en el complejo **1** se observa a una frecuencia de 1025 cm⁻¹ que las señales de estiramiento C-H aumentan su intensidad en relación a **2** y **3**, lo que confirma la presencia del modo de estiramiento C-F_{st}, mientras que en el complejo **2** se asignan modos vibracionales de N-O_{st} a las bandas que se observan en 1290 cm⁻¹ [6,54,61,62].

Por lo tanto, se confirma la coordinación de los iones metálicos con **L1** por la presencia de bandas características de absorción del ligando **L1** libre en los complejos **1-3**, por los desplazamientos que se producen en las bandas C=N de **1-3** en relación a **L1** y, por las bandas vibracionales de estiramiento de los grupos C-F_{st} (**1**) y N-O_{st} (**2**) en los complejos. Para el caso de **1** y **3**, los resultados están de acuerdo con los obtenidos por rayos-X de monocristal.

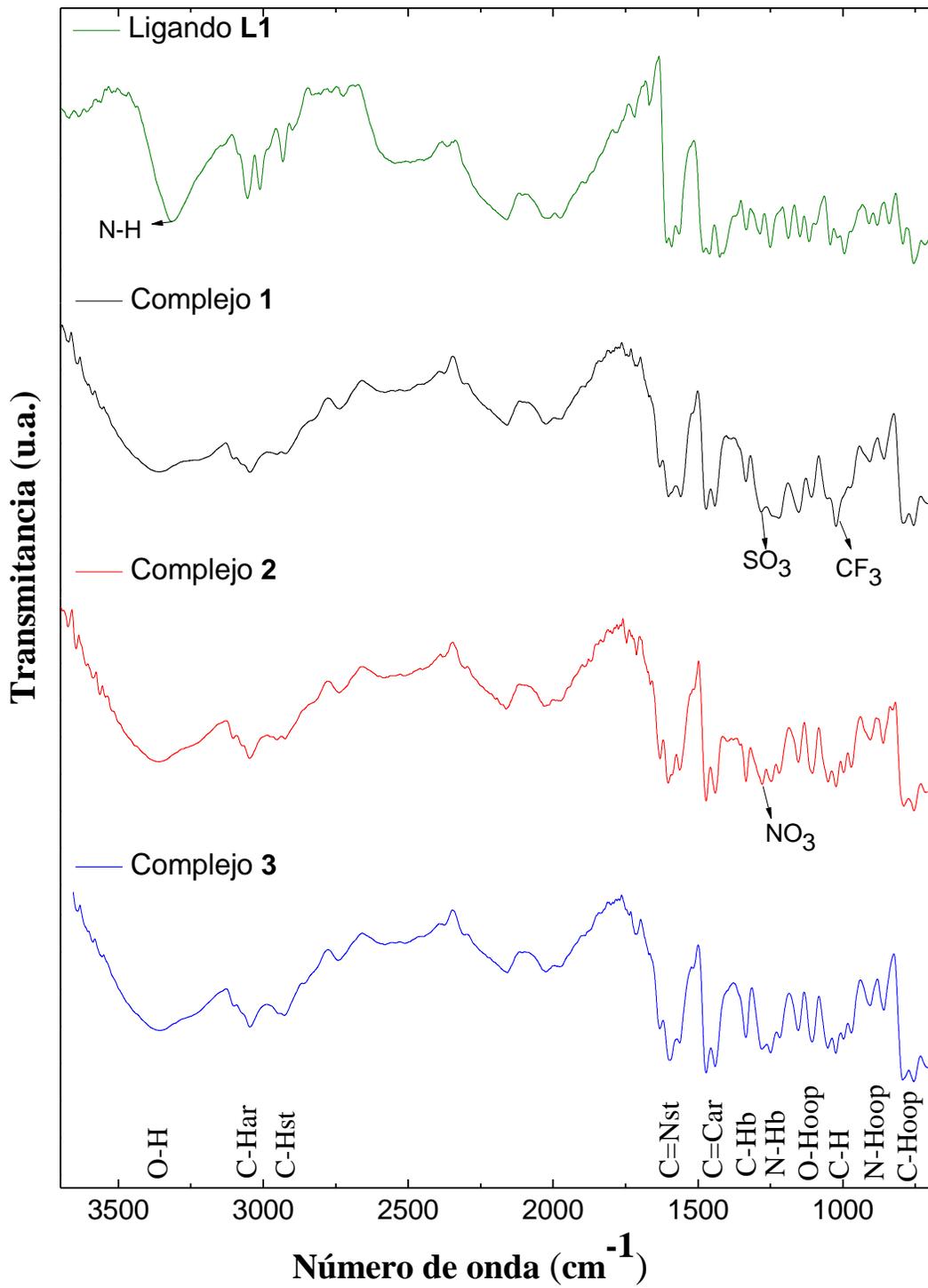


Figura 5.14. Espectros experimentales de IR del ligando L1 y complejos 1-3.

5.5 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La asignación precisa de los núcleos atómicos de un compuesto molecular por espectroscopia de RMN se realiza con correlaciones entre técnicas de RMN unidimensionales (RMN- ^1H y NMR- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) y bidimensionales [HSQC (^1H - ^{13}C a un enlace), HMQC (^1H - ^{13}C a dos o más enlaces) y COSY (^1H - ^1H)]. Las correlaciones son una herramienta necesaria debido a que RMN- ^1H y NMR- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ solo otorgan información particular acerca del sitio químico; como su ambiente químico y cuantos núcleos están presentes o cerca del sitio, pero no pueden informar acerca de cómo esos sitios se conectan entre sí, lo cual es de importancia para dilucidar la estructura de un complejo o compuesto molecular [63].

Los ensayos de RMN del ligando **L1** y los complejos **1** y **3** se obtuvieron por disolución de 1.5 mg de muestra en dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6). El complejo **2** resultó insoluble en la mayoría de los disolventes, incluso en disolventes apróticos dipolares como el DMSO- d_6 y DMF- d_7 , por lo que no fue posible llevar a cabo su análisis por RMN.

A continuación, se describen e interpretan los espectros de RMN de manera generalizada para el ligando **L1** y el complejo **1**. En el complejo **3** se llevó a cabo una asignación completa y detallada de los núcleos de ^1H y ^{13}C .

5.5.1 Espectroscopia RMN del ligando *cis*-(±)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina, **L1**

5.5.1.1 Espectroscopia RMN- ^1H

El ligando **L1** ha sido caracterizado por espectroscopia RMN- ^1H , reportado y discutido previamente en CDCl_3 [64] y CDCl_2 [6], por lo tanto, la asignación generalizada de los núcleos atómicos de ^1H en **L1**, se realizó por correlación.

En la **Figura 5.15** se muestra el espectro de RMN- ^1H obtenido experimentalmente de **L1** en DMSO- d_6 a temperatura ambiente. El protón N-H se identifica como un singulete agudo a 7.67 ppm, los 12 hidrógenos aromáticos unidos a tres sustituyentes del grupo piridil se identifican como un conjunto de 6 señales definidas en el intervalo de 6.94 a 8.72 ppm y los hidrógenos alifáticos del anillo de imidazolina se encuentran a desplazamientos de 5.77 y 5.40 ppm con una multiplicidad de señal correspondiente a dos dobletes. Además, en el

espectro se observa una señal perteneciente al DMSO- d_6 (2.51 ppm), así como una señal que indica los protones correspondientes a moléculas de agua (3.30 ppm) presentes como humedad en la muestra. El desplazamiento químico y multiplicidad del DMSO- d_6 aparece como un quintuplete a 2.51 ppm y la humedad aparece como un singulete a 3.30 ppm [3].

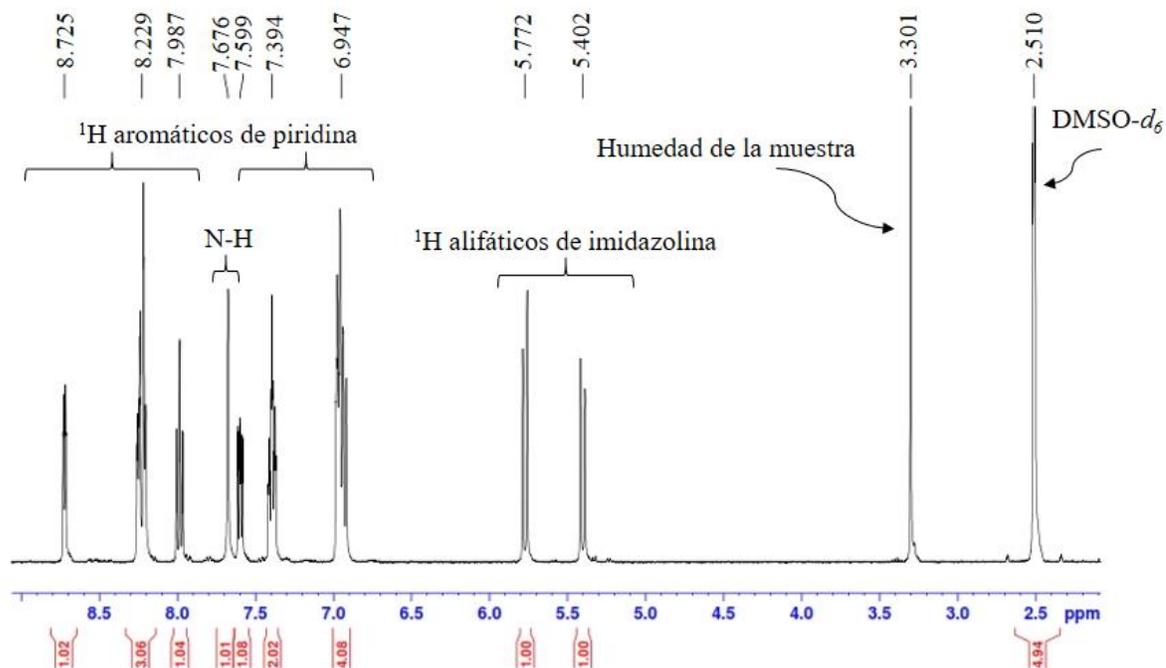


Figura 5.15. Espectro RMN- ^1H del ligando *cis*-(\pm)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina, **LI** en DMSO- d_6 a temperatura ambiente.

5.5.2 Espectroscopia RMN del Complejo metálico 1

5.5.2.1 Espectroscopia RMN- ^1H

En la **Figura 5.16** se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H) del complejo metálico **1** en DMSO- d_6 a temperatura ambiente. No se observan señales espectrales de ^1H para este compuesto, lo que indica que es un complejo paramagnético (los electrones de sus orbitales d desdoblados están desapareados) con distribución electrónica d^9 y de alto espín [49]. Debido a esto, el complejo no fue susceptible para el análisis por las técnicas espectroscópicas de RMN en dos dimensiones.

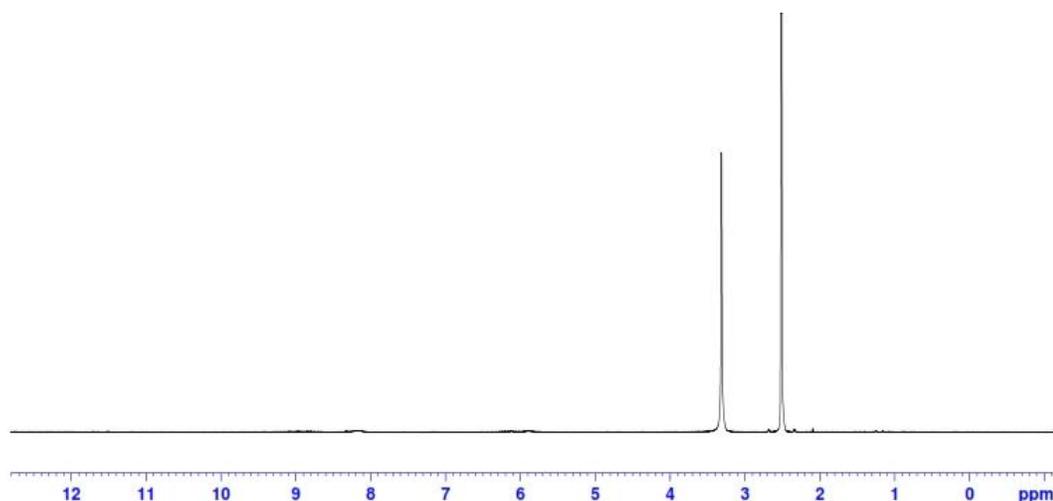


Figura 5.16. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H) del complejo metálico **1** en DMSO- d_6 a temperatura ambiente.

5.5.3 Espectroscopia RMN del Complejo metálico **3**

5.5.3.1 Espectroscopia RMN- ^1H

En la **Figura 5.17** se muestra el espectro de RMN- ^1H del complejo metálico **3** en DMSO- d_6 a temperatura ambiente. Se observan señales espectrales bien definidas, de las cuales, el conjunto de 9 señales (que integra para 24 protones) en la región de 9.19-7.38 ppm se asignan de manera generalizada a 24 hidrógenos aromáticos unidos a tres sustituyentes del piridil. La señal del grupo N-H desaparece en relación a **L1** (**Figura 5.15**), lo que indica que el ligando se coordina con el centro metálico de Co(III) como un ligando con desprotonación del enlace N-H, como se revela por cristalografía de rayos X. Los 4 hidrógenos alifáticos del anillo de imidazolina se encuentran a desplazamientos de 6.31 y 5.40 ppm con multiplicidad de señal correspondiente a dos dobletes. La nitidez de las resonancias sugiere que **3** es un complejo d^6 con naturaleza diamagnética, denominado de bajo espín y correspondiente a aquellos en los cuales los electrones ocupan totalmente los tres orbitales t_{2g} [49].

A continuación se reportan los datos de RMN- ^1H (400 MHz, DMSO- d_6): δ 9.19 (d, $J=5.48$ Hz, 2H), 8.97 (d, $J=4.92$ Hz, 2H), 8.22 (ddd, $J=7.61, 6.93, 1.4$ Hz, 2H), 8.13 (ddd, $J=8.05, 6.77, 1.86$ Hz, 2H), 8.03-7.96 (M, 4H), 7.93(ddd, $J=8.23, 7.03, 1.30$ Hz, 2H), 7.84 (d, $J=6.92$ Hz, 2H), 7.65-7.57 (M, 6H), 7.40 (dd, $J=6.75, 1.50$ Hz, 2H), 6.31 (d, $J=6.56$ Hz, 2H), 5.39 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 4.07 (cd, $J=5.25$ Hz, 2H).

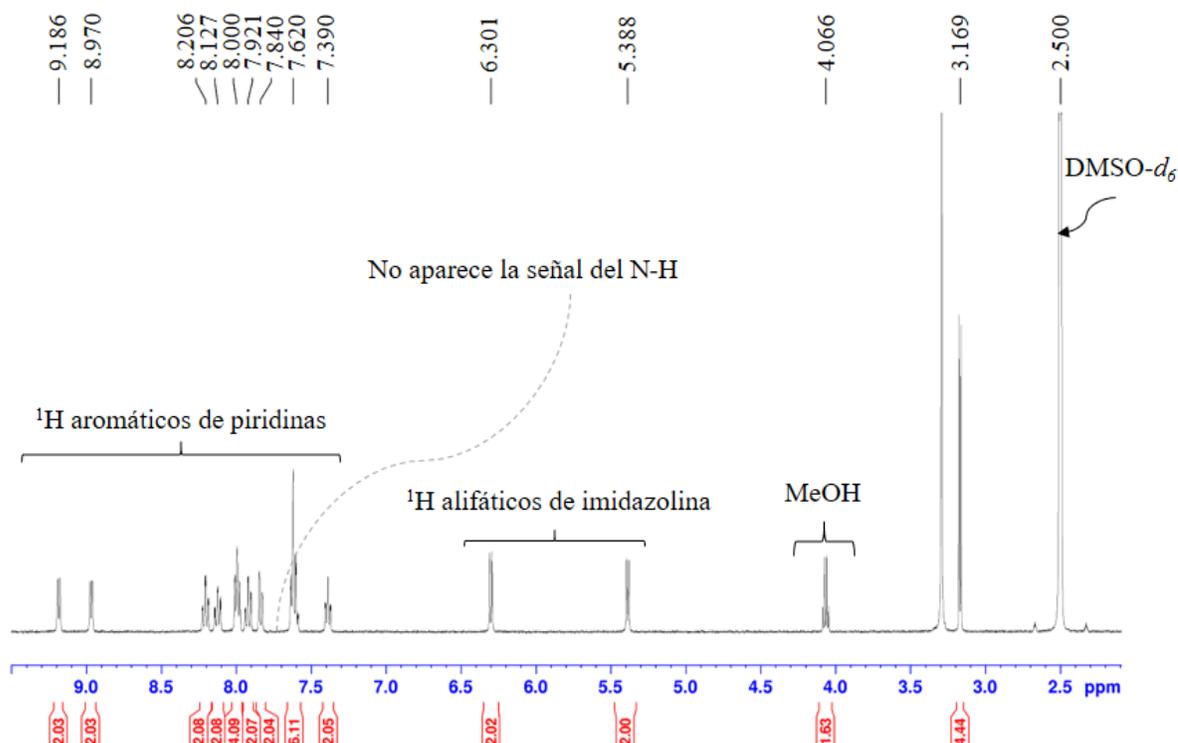


Figura 5.17. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H) del complejo metálico **3** en DMSO- d_6 a temperatura ambiente.

5.5.3.2 Espectroscopia NMR- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

El complejo **3** se caracterizó por RMN de carbono trece desacoplado de hidrógeno (NMR- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). En este estudio los átomos de carbono con correlación a hidrógenos se observan como singuletes, por lo que su interpretación es un aspecto de ventaja en relación al estudio de RMN de carbono trece acoplado de hidrógeno (NMR- ^{13}C) [54].

En la **Figura 5.18** se muestra el espectro NMR- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo metálico **3** en DMSO- d_6 a 30 °C. Se observa que **3** está constituido por 19 singuletes pertenecientes a 19 carbonos, sin embargo, por cristalografía de rayos X se encontró que el complejo está formado por 38 carbonos, lo que confirma la simetría en el complejo debido a que la RMN permite determinar cuándo un compuesto es simétrico, al observarse sólo la mitad de las señales esperadas. Los átomos equivalentes de ^{13}C aparecen en un mismo valor de desplazamiento químico. A continuación se reportan los datos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR [100MHz, DMSO- d_6]: δ 175.7, 160.6, 155.3, 153.5, 153.0, 150.3, 149.8, 142.4, 141.9, 141.4, 130.9, 130.2, 127.04, 126.2, 125.4, 124.6, 72.6, 71.0, 48.3.

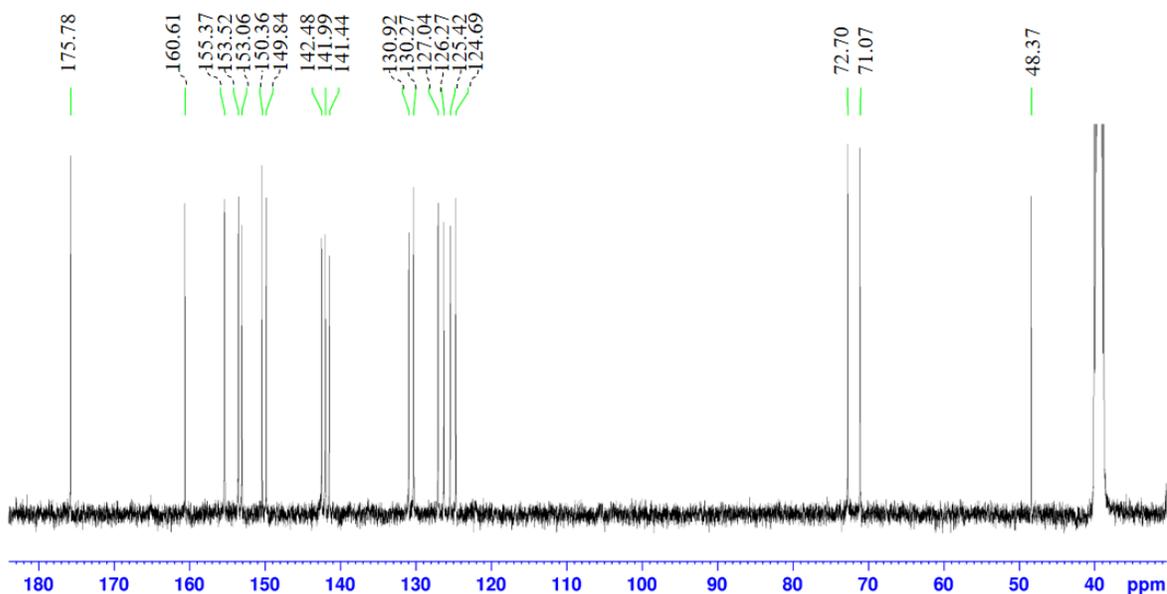


Figura 5.18. Espectro NMR- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo metálico **3**, en DMSO- d_6 a 30 °C.

En la **Figura 5.19** se muestra el espectro NMR- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ modalidad APT del complejo metálico **3**, en DMSO- d_6 a 30 °C. En fase negativa se observan los átomos de carbonos que no están acoplados a hidrógenos, por lo que este análisis resulta un paso clave y complementario en NMR- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para dilucidar la estructura.

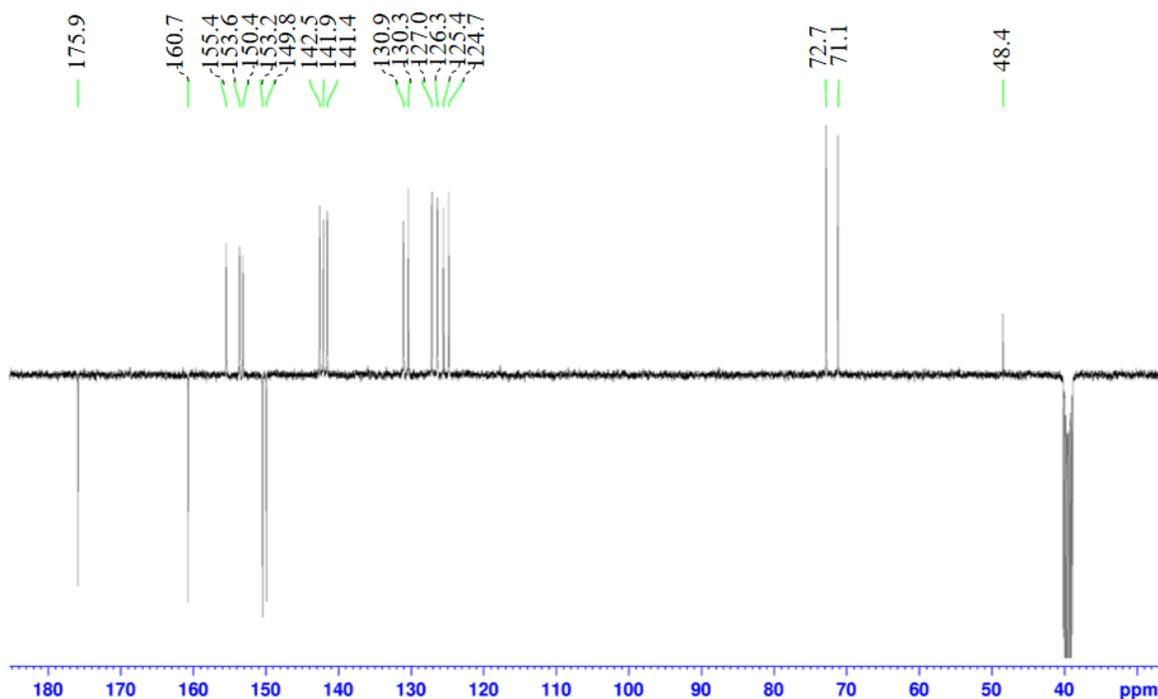


Figura 5.19. Espectro NMR- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ modalidad APT del Complejo metálico **3**, en DMSO- d_6 a 30 °C.

5.5.3.3 Espectroscopia de correlación RMN en dos dimensiones (2D-RMN) COSY (^1H - ^1H), HMBC (^1H - ^{13}C) y HSQC (^1H - ^{13}C)

La espectroscopia HSQC se utiliza para identificar los picos de correlación entre ^1H y ^{13}C con espines acoplados directamente, mientras que HMBC proporciona los picos de correlación con acoplamiento a 2, 3 o más enlaces. Por otra parte, la espectroscopia COSY determina la correlación del acoplamiento de espín entre protones adyacentes (^1H - ^1H) [65].

En las **Figura 5.20-Figura 5.22** se muestran los espectros de correlación RMN de dos dimensiones ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMBC y ^1H - ^{13}C HSQC del complejo metálico **3**, en $\text{DMSO-}d_6$ a temperatura ambiente. En la **Tabla 5.4** se muestra el resumen de los datos experimentales de las correlaciones HSQC, HMBC y COSY.

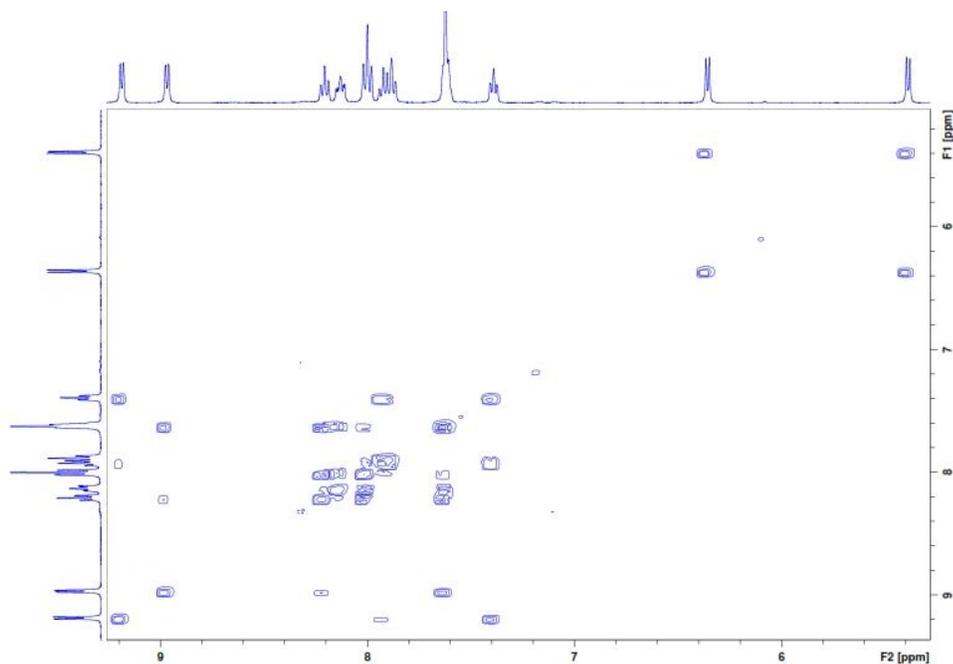


Figura 5.20. Espectro de correlación RMN de dos dimensiones ^1H - ^1H COSY del Complejo metálico **3**, en $\text{DMSO-}d_6$ a temperatura ambiente.

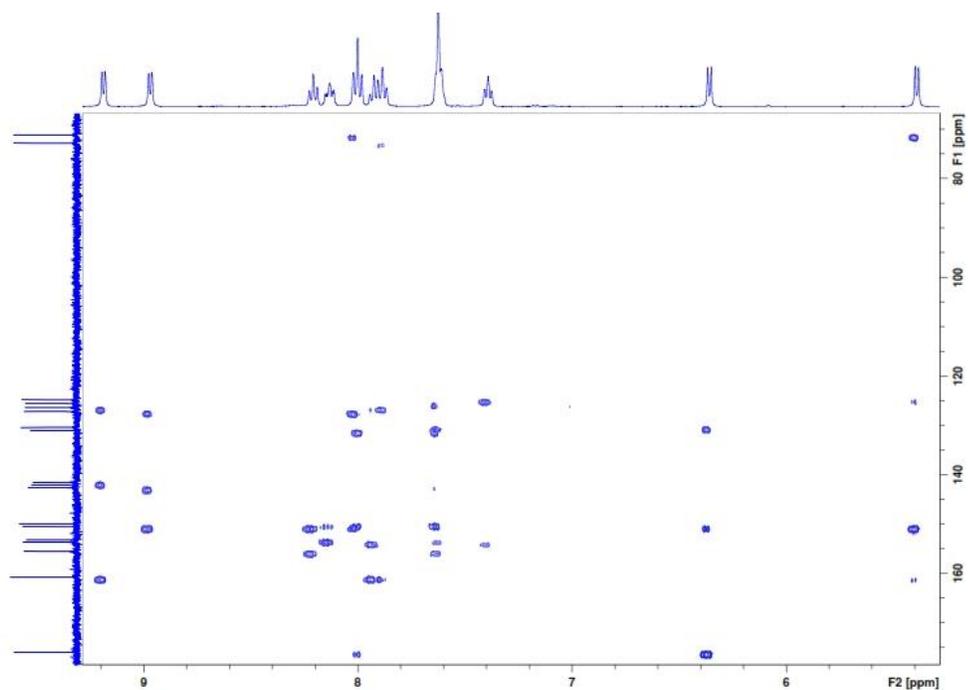


Figura 5.21. Espectro de correlación RMN de dos dimensiones ^1H - ^{13}C HMBC del Complejo metálico **3**, en DMSO-d_6 a temperatura ambiente.

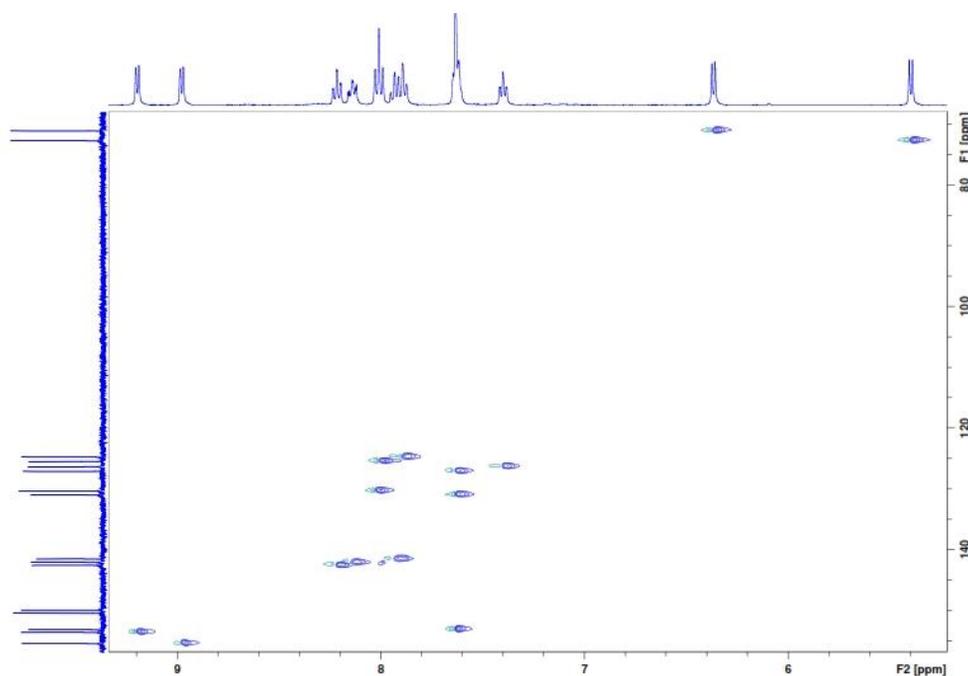
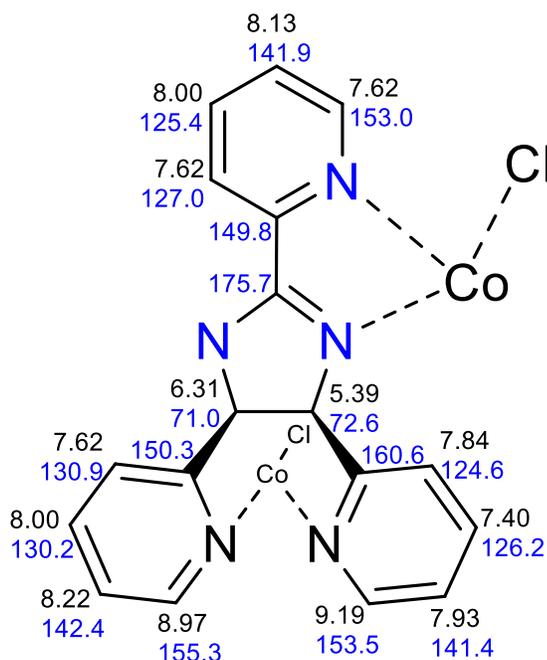


Figura 5.22. Espectro de correlación RMN de dos dimensiones ^1H - ^{13}C HSQC del Complejo metálico **3**, en DMSO-d_6 a temperatura ambiente.

Tabla 5.4. Resumen de datos de experimentos de correlación de RMN en dos dimensiones COSY, HMBC y HSQC.

^1H - ^1H COSY	^1H - ^{13}C HMBC	^1H - ^{13}C HSQC
5.39 ↔ 6.31		3.16 ↔ 48.3
5.39 ↔ 6.31	5.39 $\overset{2}{\leftrightarrow}$ 71.0 $\overset{2}{\leftrightarrow}$ 160.6 $\overset{3}{\leftrightarrow}$ 124.6 $\overset{3}{\leftrightarrow}$ 150.3	5.39 ↔ 72.6
6.31 ↔ 5.39	6.31 $\overset{2}{\leftrightarrow}$ 150.3 $\overset{3}{\leftrightarrow}$ 130.9 $\overset{3}{\leftrightarrow}$ 175.7	6.31 ↔ 71.0
7.40 ↔ 7.93 ↔ 7.84 ↔ 9.19	7.40 $\overset{2}{\leftrightarrow}$ 124.6 $\overset{3}{\leftrightarrow}$ 153.5	7.40 ↔ 126.2
7.62 ↔ 8.00 ↔ 8.13	7.62 $\overset{2}{\leftrightarrow}$ 130.2 $\overset{2}{\leftrightarrow}$ 150.3 $\overset{3}{\leftrightarrow}$ 125.4 $\overset{4}{\leftrightarrow}$ 156.0	7.62 ↔ 127.0 ↔ 130.9 ↔ 153.0
7.84 ↔ 7.40	7.84 $\overset{2}{\leftrightarrow}$ 126.2 $\overset{2}{\leftrightarrow}$ 160.6 $\overset{3}{\leftrightarrow}$ 72.6	7.84 ↔ 124.6
7.93 ↔ 7.40 ↔ 9.19	7.93 $\overset{2}{\leftrightarrow}$ 153.5 $\overset{2}{\leftrightarrow}$ 126.2 $\overset{3}{\leftrightarrow}$ 160.6	7.93 ↔ 141.4
8.00 ↔ 8.22 ↔ 7.62 ↔ 8.13	8.00 $\overset{2}{\leftrightarrow}$ 127.0 $\overset{2}{\leftrightarrow}$ 130.9 $\overset{3}{\leftrightarrow}$ 149.8 $\overset{3}{\leftrightarrow}$ 150.3 $\overset{4}{\leftrightarrow}$ 175.7 $\overset{4}{\leftrightarrow}$ 71.0	8.00 ↔ 125.4 ↔ 130.2
8.13 ↔ 8.00 ↔ 7.62	8.13 $\overset{2}{\leftrightarrow}$ 153.0 $\overset{4}{\leftrightarrow}$ 149.8	8.13 ↔ 141.9
8.22 ↔ 8.00 ↔ 8.97	8.22 $\overset{2}{\leftrightarrow}$ 155.3 $\overset{4}{\leftrightarrow}$ 150.3	8.22 ↔ 142.4
8.97 ↔ 8.22	8.97 $\overset{2}{\leftrightarrow}$ 142.4 $\overset{3}{\leftrightarrow}$ 150.3	8.97 ↔ 155.3
9.19 ↔ 7.93	9.19 $\overset{2}{\leftrightarrow}$ 141.4 $\overset{3}{\leftrightarrow}$ 126.2 $\overset{4}{\leftrightarrow}$ 160.6	9.19 ↔ 153.5

En la **Figura 5.23** se muestra la asignación precisa de los desplazamientos químicos de ^1H (color negro) y ^{13}C (color azul) para el complejo **3**. Esta asignación se realiza con el análisis en conjunto de todos los espectros de RMN.



tris(4-piridil)imidazol. Posteriormente, en el intervalo de temperatura de 200-600 °C, se observa en el termograma, una caída pronunciada que indica la pérdida de masa de la mayor parte del compuesto [6]. En la **Tabla 5.5** se muestra el resumen de datos del análisis TGA.

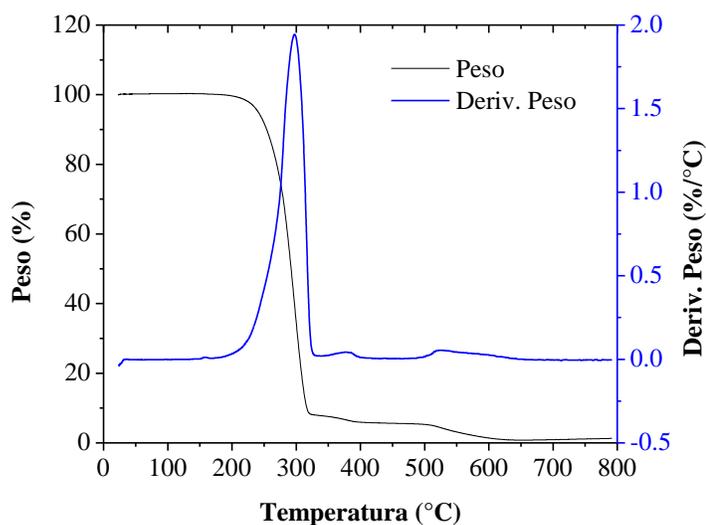


Figura 5.24. Curva TGA y derivada de cis-(±)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina, LI.

Tabla 5.5. Análisis TGA de LI.

Intervalo de Temp. (°C)	Pérdida de peso (% Exp)	Proceso térmico	Pérdida de peso (% Calc)	Peso molecular de la pérdida (gr/mol)	%error
25-200	0.70	-Fusión con descomposición parcial de H ₂	0.67	2.02	0.03
200-600	98.44	-Pérdida de masa de la mayor parte de compuesto	--	--	--

5.6.2 Análisis TGA del complejo metálico 1

En la **Figura 5.25** se muestra la curva TGA y la derivada del complejo metálico **1**. Se observa que **1** es estable térmicamente hasta los 258 °C, posteriormente muestra tres regiones de pérdida de peso: la primera del 37.35% (Calc. 37.57%) en el intervalo de 258-451 °C que corresponde a la descomposición de dos moléculas de CH₃CN, dos contraiones SO₃CF₃⁻ y un anillo de piridina; la segunda del 11.26% (Calc. 11.23%) entre 451-541 °C, pertenece a la eliminación de dos anillos de piridina (C₅H₅N) y, por encima de 542 °C la derivada permite la visualización de una descomposición consecutiva, lo que indica que el resto del complejo

(51.69 %) continúa degradándose a temperaturas mayores. En la **Tabla 5.6** se muestra el resumen de datos del análisis TGA.

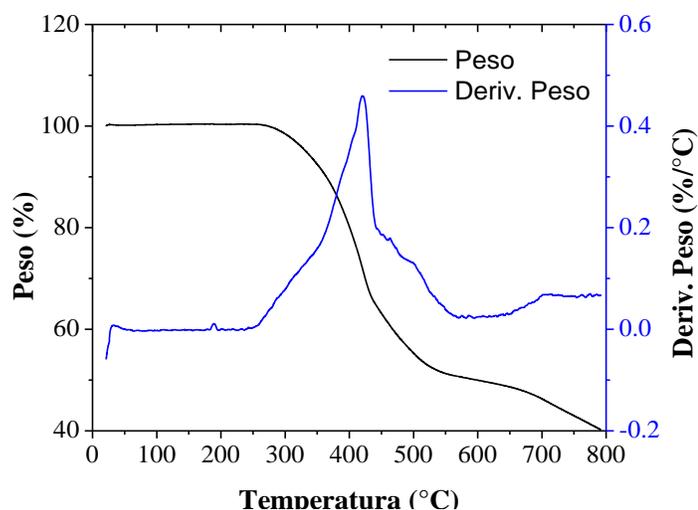


Figura 5.25. Curva TGA y derivada del Complejo metálico 1.

Tabla 5.6. Análisis TGA del complejo 1.

Intervalo de Temp. (°C)	Pérdida de peso (%) Exp	Proceso térmico	Pérdida de peso (%) Calc)	Peso molecular de la pérdida (gr/mol)	%error
258-451	37.35	-Evaporación de dos moléculas de CH ₃ CN. -Descomposición de dos SO ₃ CF ₃ . -Un anillo de piridina.	37.57	529.05	0.22
451-541	11.26	-Dos anillos de piridina.	11.23	158.08	0.03

5.6.3 Análisis TGA de Complejo metálico 2

En la **Figura 5.26** se muestra la curva TGA y derivada del complejo metálico 2. En el termograma se observa que el complejo tiene estabilidad térmica hasta los 187 °C, lo que indica la ausencia de agua en su estructura. Posteriormente, muestra dos caídas definidas; la primera del 42.15% se presenta dentro del intervalo de 187-246°C (Calc. 41.62%) y se asigna a la pérdida de cuatro moléculas de NO₃ (dos como contraiones y dos como ligandos) y dos anillos C₅H₅N, la segunda del 10.09% (Calc. 9.85%) dentro de 246-334 °C se atribuye a desintegración de C₅H₅N y otros fragmentos orgánicos (CH₅). Por encima de 334°C se

sugiere que el resto del complejo (48 %) se descompone gradualmente. En la **Tabla 5.7** se muestra el resumen de datos del análisis TGA.

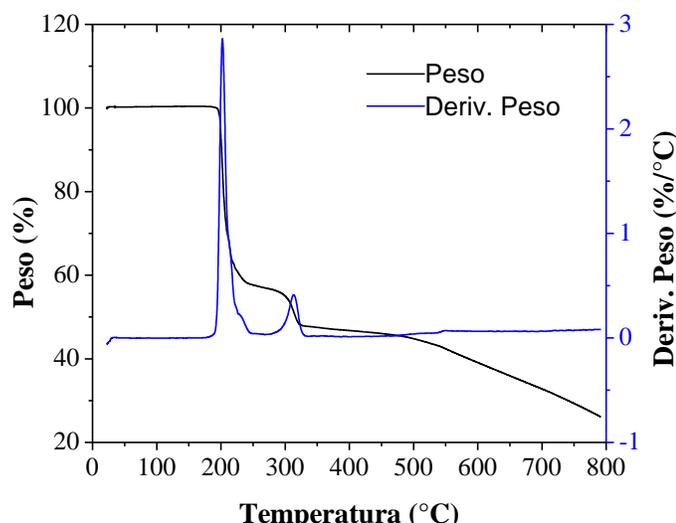


Figura 5.26. Curva TGA y derivada del Complejo metálico 2.

Tabla 5.7. Análisis TGA del complejo 2.

Intervalo de Temp. (°C)	Pérdida de peso (% Exp)	Proceso térmico	Pérdida de peso (% Calc)	Peso molecular de la pérdida (gr/mol)	%error
187-246	42.15	-Descomposición de cuatro NO ₃ y dos C ₃ H ₅ N	41.62	406.20	0.53
246-334	10.09	-Descomposición C ₆ H ₁₀ N	9.85	96.01	0.24

5.6.4 Análisis TGA de Complejo metálico 3

En la **Figura 5.27** se muestra la curva TGA y derivada del complejo metálico **3**. En el termograma se observa una pérdida de peso del 8.61% (Calc. 8.84%) en el intervalo de 25-289.97°C atribuible a la evaporación de dos moléculas de CH₃OH y una molécula de H₂O. El complejo **3** presenta estabilidad térmica hasta los 289.97 °C, posteriormente presenta la descomposición de materia orgánica del 15.34% (Calc. 15.27%) en el intervalo de 289.97-516.84 °C que corresponde a la degradación de dos contraiones Cl⁻ y dos ligandos Cl⁻. Por encima de 516.84 °C la derivada permite la visualización de una descomposición consecutiva, lo que indica que el resto del complejo (76.25 %) continúa degradándose a temperaturas mayores. En la **Tabla 5.8** se muestra el resumen de datos del análisis TGA.

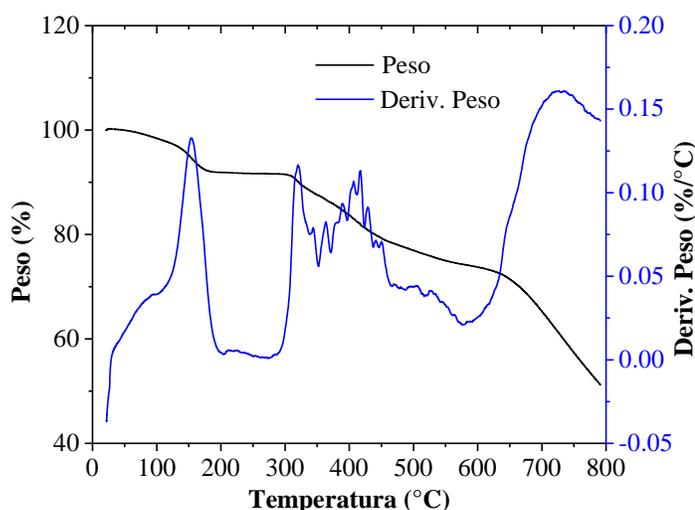


Figura 5.27. Curva TGA y derivada del Complejo metálico 3.

Tabla 5.8. Análisis TGA del complejo 3.

Intervalo de Temp. (°C)	Pérdida de peso (% Exp)	Proceso térmico	Pérdida de peso (% Calc)	Peso molecular de la pérdida (gr/mol)	%error
25-289	8.61	-Descomposición de dos de CH ₃ OH y una molécula de H ₂ O.	8.84	82.10	0.23
289-516	15.34	-Descomposición de 2 Cl ⁻ coordinados y 2 Cl ⁻ descoordinados.	15.27	141.80	0.07

5.7 Evaluación de las propiedades fotofísicas de L1 y los Complejos 1-3

5.7.1 Espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis)

En la Figura 5.28 se muestran los espectros de absorción UV-Vis de a) L1 y el complejo 1, b) L1 y el complejo 2, c) L1 y el complejo 3 en CH₃OH a temperatura ambiente. Se observa que el ligando L1 presenta bandas de absorción en la región UV ($\lambda_{abs} = 215$ nm y $\lambda_{abs} = 262$ nm) atribuidas a transiciones electrónicas CL ($\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$). De éstas, la $n-\pi^*$ se asigna a la banda que se encuentra a mayor longitud de onda por ser una transición de menor energía. Las transiciones CL en L1 son originadas por los grupos cromóforos presentes en los heterociclos de piridina e imidazolina. Por otra parte, en los espectros de los complejos 1-3 se observa que la transición $\pi-\pi^*$ desaparece (en comparación con el ligando) por efecto de la coordinación, lo que indica que la banda que se muestra en la región UV ($\lambda_{max} = 262$ nm)

se debe a la transición CL de $n-\pi^*$. También se observa que todos los complejos exhiben una banda de absorción nueva en la región cercana al visible en $\lambda_{abs} = 360 \text{ nm}$ (**1**), $\lambda_{abs} = 361 \text{ nm}$ (**2**) y $\lambda_{abs} = 350 \text{ nm}$ (**3**) atribuida para **1** y **2** a la transición $d-d$ del centro metálico y en el caso de **3**, es asignada a una combinación de transiciones $d-d$ y LMCT. Además, en **1-3** la banda CL de $n-\pi^*$ experimenta desplazamientos hipercrómicos con respecto a **L1**, lo que sugiere que el proceso de absorción en los complejos se mejora [6,16,20,21,46,54].

La absorción de los complejos **1** y **2** por transiciones $d-d$ surge del acomodo de los espines electrónicos en los orbitales d . Este acomodo está en función de la geometría de coordinación y del tipo de desdoblamiento que experimentan los orbitales del ion metálico. Los complejos de Cu(II) que aquí se reportan (**1** y **2**) tienen una geometría octaédrica distorsionada y distribución electrónica d^9 de alto espín (como se reveló por DRX-monocristal y NMR- ^1H), por lo tanto, los electrones están distribuidos en orbitales t_{2g} y e_g . En el proceso de absorción, tras la irradiación de energía con una frecuencia ν , igual a Δ_o (diferencia de energía entre t_{2g} y e_g) / h (constante de Planck), los espines de electrones se excitan y se promueven desde los orbitales t_{2g} hasta los e_g . La banda de absorción que resulta de este proceso es de intensidad débil y se encuentra en la región del espectro cercana al visible ($\lambda_{abs} = 300 \text{ a } 400 \text{ nm}$), ver **Figura 5.28a** y **Figura 5.28b**. En estas bandas, la baja intensidad de absorción se debe a que las transiciones de los electrones ocurren entre orbitales que son simétricos, lo cual está nominalmente prohibido por la regla de selección de Laporte ($\Delta l = \pm 1$) [13,23,33,49]. Por otra parte, el complejo **3** tiene un estado de oxidación alto, lo que sugiere que su Δ_o es de campo fuerte y que el acomodo de los electrones d^6 en el ion metálico es de espín bajo (ocupan solamente orbitales t_{2g}) como se indicó por NMR- ^1H . En la **Figura 5.28c** se observa que su banda de absorción en la región de $\lambda_{abs} = 300 \text{ a } 400 \text{ nm}$ es de mayor intensidad, en comparación a la de **1** y **2**, lo que indica que en ésta se presentan transiciones LMCT además de las transiciones $d-d$. La banda por LMCT aumenta la intensidad debido a que es una transición que no está prohibida por la regla de selección de Laporte [17,20,21].

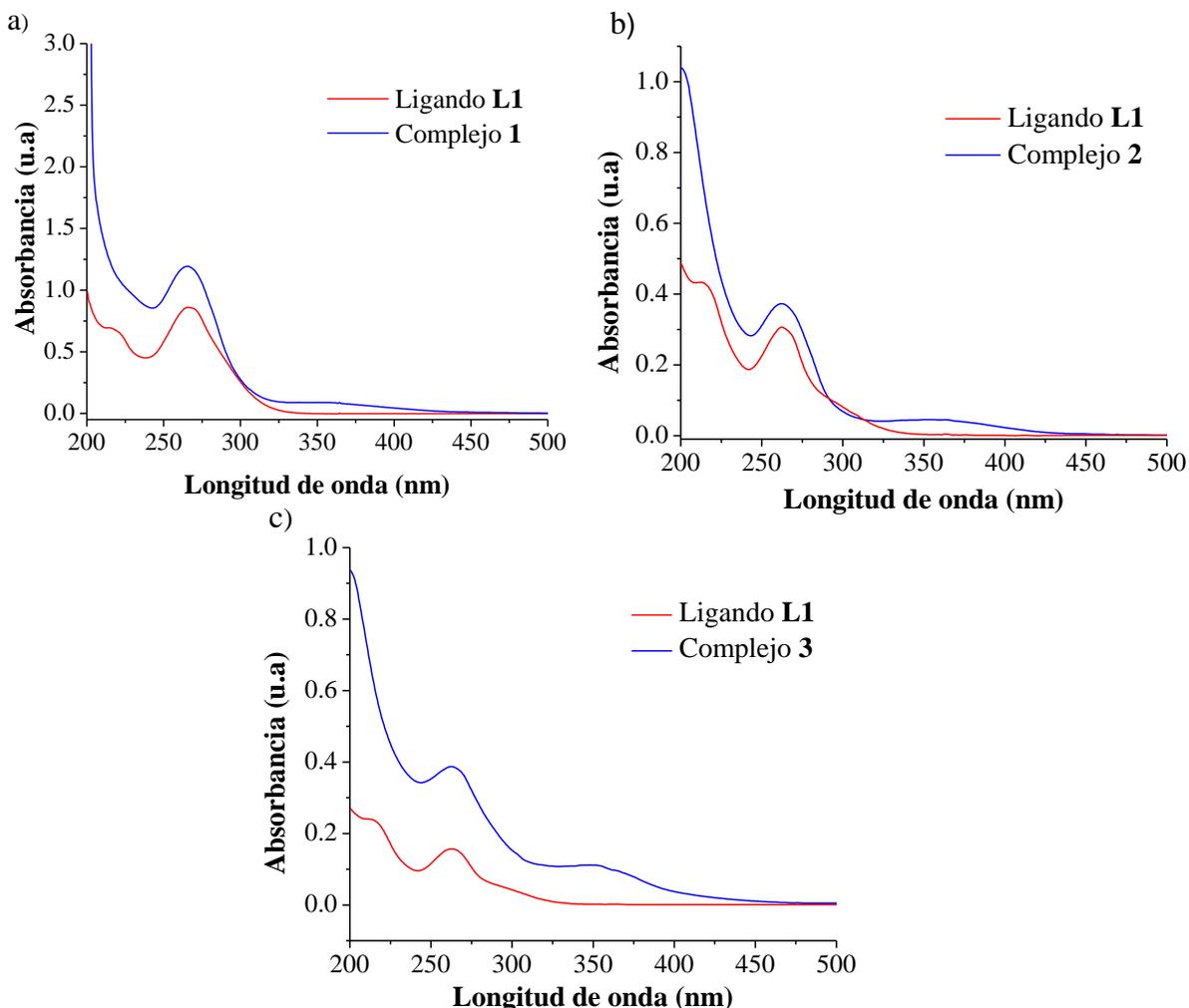


Figura 5.28. Espectros de absorción de a) **L1** y el complejo **1**, b) **L1** y el complejo **2**, c) **L1** y el complejo **3** (1×10^{-5} M en CH_3OH en la región UV-Vis), a temperatura ambiente.

5.7.2 Propiedades luminiscentes

En la **Figura 5.29** se muestran los espectros de excitación y emisión por estudios de luminiscencia de a) **L1** y el complejo **1**, b) **L1** y el complejo **2**, c) **L1** y el complejo **3** en CH_3OH a temperatura ambiente. Se observa que **L1** muestra su banda de emisión a 363 nm ($\lambda_{exc}=261$ nm), mientras que los complejos **1-3** la presentan a 381 nm ($\lambda_{exc}=261$ nm) (**1**), 362 nm ($\lambda_{exc}=261$ nm) (**2**) y a 440 nm ($\lambda_{ex}=262$ nm) (**3**). En todos los complejos, la intensidad de la banda de emisión es menor en relación a **L1**, lo que indica que éstos abatieron la luminiscencia del ligando libre (efecto quenching) por procesos de relajación no radiativos [14,20]. En el ligando **L1** los anillos de piridina e imidazolina presentan la banda de emisión del estado excitado al estado basal ($S_1 - S_0$), sin embargo, cuando éstos se coordinan al ion metálico con los orbitales d vacíos [Cu(II) o Co(III)], la disminución en su emisión es un

fenómeno bien conocido. Para la fotofísica de los complejos **1** y **2** (Figura 5.29a y Figura 5.29b) con configuración d^9 , el electrón no emparejado es responsable de acelerar la dinámica de conversión interna y producir un estado triplete excitado ($S_1 \rightarrow T_1$) de baja población electrónica, lo cual conduce a un efecto quenching con respecto a **L1**. Por otra parte, la fotofísica observada del complejo **3** (Figura 5.29c), indica que el estado excitado de los electrones d^6 de espín bajo, experimenta transiciones LMCT con los estados excitados ($\pi-\pi^*$) en los anillos heterocíclicos de **L1**, lo que induce cambios en el momento angular que favorecen el acoplamiento espín-orbita y reduce la brecha energética del estado excitado, estos factores producen el efecto quenching de emisión en relación a **L1** [4,11,22,30,46].

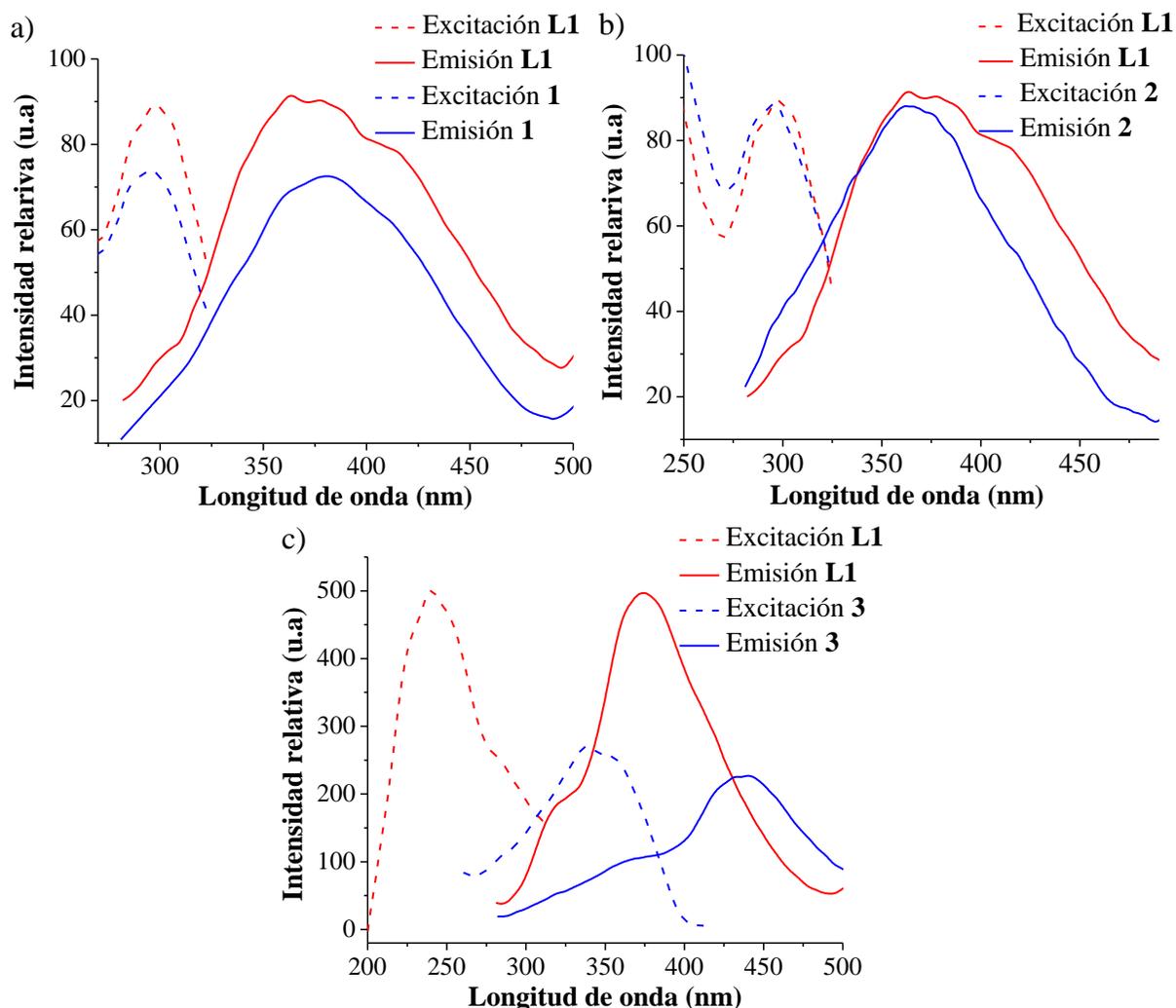


Figura 5.29. Espectros de excitación y emisión por estudios de luminiscencia de a) **L1** y el Complejo 1, b) **L1** y el Complejo 2 y c) **L1** y el Complejo 3 en CH_3OH a temperatura ambiente.

5.8 Propiedades electroquímicas de L1 y los Complejos 1-3

5.8.1 Polarización potenciodinámica (PDP)

En la **Figura 5.30** se muestran las curvas de polarización (PDP) del acero al carbono a varias concentraciones (0, 1, 3 y 5 ppm) de **L1** y de los complejos metálicos (**1-3**) en HCl_{ac} con concentración 1M a 0 h de inmersión, formada por 4 gráficas, a) **L1** y b-d) Complejos metálicos (**1-3**). En la **Tabla 5.9** se muestran los valores de los PE calculados para cada una de las curvas de polarización presentadas en la **Figura 5.30**. Los PE incluyen potencial de corrosión ($-E_{\text{corr}}$), pendientes anódicas y catódicas (β_a y β_c) mediante extrapolación de Tafel, densidad de corriente (i_{corr}), porcentaje de eficiencia de inhibición ($\% \eta_p$) y cobertura superficial (θ). La discusión de resultados se realizará con el análisis de los datos de la **Tabla 5.9**.

Se puede observar en la **Tabla 5.9** que en la mayoría de los casos, el valor de $-E_{\text{corr}}$, al agregar los inhibidores (**L1** y complejos **1-3**) al medio corrosivo, se desplaza hacia valores más positivos en comparación con el blanco (sin inhibidor), dichos desplazamientos se encuentran en un intervalo de 2.82 a 32.20 mV, lo que sugiere que los compuestos utilizados actúan como inhibidores del tipo mixto, esto debido a que los cambios de potencial son menores al valor de 85 mV [2,5], con una tendencia predominante hacia la inhibición por reacción anódica, es decir, inhiben mayormente la oxidación del hierro [2,5,10,26]. También se observa que los valores de β_a y β_c son menores en comparación con el blanco y disminuyen conforme aumenta la concentración de los inhibidores **2** y **3**, lo cual no se aprecia para **L1** y **1**. Esto confirma que **2** y **3** tienen un efecto inhibitor por reacción anódica y catódica (tipo mixto), retrasando tanto la oxidación del hierro como las reacciones de evolución de hidrógeno [2], mientras que **L1** y **1** no alteraron el mecanismo de disolución del acero al carbono por procesos de inhibición [26], por lo tanto se sugiere que la ralentización del proceso de corrosión ocurre por el bloqueo de los sitios de reacción (centros activos) debido a la adsorción de moléculas inhibitoras en la superficie [5].

Los valores de la i_{corr} del acero al carbono con las diferentes concentraciones de inhibidores en la solución corrosiva, son inferiores a la i_{corr} del blanco, lo que indica la tendencia de los inhibidores a retardar las reacciones de disolución del acero al carbono y su capacidad para

desempeñar un buen papel en la protección contra la corrosión [2,5,10,26]. Los valores más bajos de la i_{corr} se presentaron cuando se utilizó el complejo **2** como inhibidor, alcanzando un valor mínimo a una concentración de 5 ppm, ver **Tabla 5.9**.

Las eficiencias de inhibición ($\% \eta_p$) se calcularon de acuerdo con la Ec.9, en condiciones experimentales similares para todos los inhibidores. En todos los casos la eficiencia de inhibición máxima se alcanza a una concentración de 5 ppm, presentándose en el siguiente orden: Complejo **2** ($\% \eta_p=93.64$) > Complejo **3** ($\% \eta_p=87.02$) > Complejo **1** ($\% \eta_p=83.93$) > > **L1** ($\% \eta_p=66.69$). Lo anterior se atribuye a que la cobertura del acero (θ) tiende a ser más estable y mayor a concentraciones más altas [5,66].

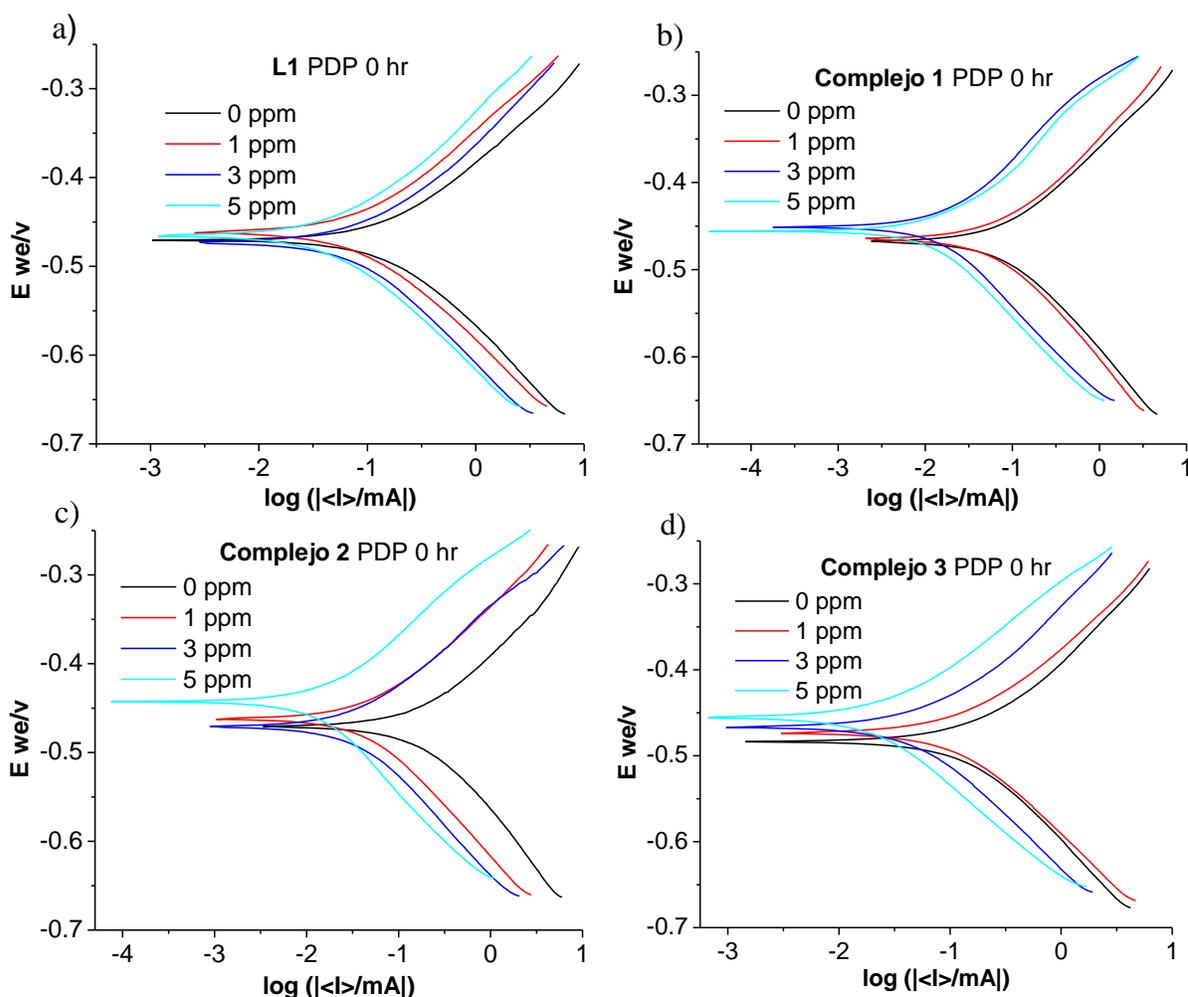


Figura 5.30. Curvas de PDP de acero al carbono con varias concentraciones (0, 1, 3 y 5 ppm) de **L1** y complejos metálicos (**1-3**) en HCl_{ac} 1M a 0 h de inmersión y a temperatura ambiente, formada por 4 gráficos, a) **L1**, b-d) Complejos **1-3**.

Tabla 5.9. Valores de los PE calculados para cada una de las curvas PDP de acero al carbono con varias concentraciones (0, 1, 3 y 5) de **L1** y complejos **1-3** en HCl_{ac} 1M a 0 h de inmersión y temperatura ambiente.

Compuesto inhibidor T Ambiente	Concentración inhibidor (ppm)	$-E_{corr}$ (mV(SCE))	β_a (mV/dec.)	β_c (mV/dec.)	i_{corr}	$\% \eta_p$	θ
L1	0	470.46	112.20	125.60	168.41		
	1	461.53	108.80	116.10	88.18	47.64	0.48
	3	473.28	114.00	134.30	96.99	42.41	0.42
	5	465.42	112.40	121.10	55.60	66.99	0.67
Complejo 1	0	467.81	101.10	115.60	84.60		
	1	464.89	105.90	123.50	74.90	11.46	0.11
	3	450.96	88.60	102.20	13.75	83.75	0.84
	5	455.84	87.4	109.7	13.6	83.93	0.84
Complejo 2	0	470.80	119.20	136.90	211.15		
	1	462.03	99.70	119.80	50.43	76.11	0.76
	3	470.90	89.30	112.80	33.71	84.04	0.84
	5	442.54	84.80	113.40	13.44	93.64	0.94
Complejo 3	0	483.48	127.90	152.80	185.49		
	1	473.39	117.60	135.70	139.42	24.84	0.25
	3	466.57	118.60	140.50	63.11	65.98	0.66
	5	455.47	95.70	118.00	24.07	87.02	0.87

En la **Figura 5.31** y **Tabla 5.10** se muestran los resultados de los parámetros electroquímicos PDP después de 24 h de inmersión. Se observa que su comportamiento es similar al de las curvas de polarización con 0 h de inmersión, lo que sugiere que los mecanismos de inhibición y corrosión son similares. Sin embargo, después de 24 h el $-E_{corr}$, se desplaza a valores más negativos en relación al blanco al agregar los inhibidores al medio corrosivo, pero estos desplazamientos continúan siendo inferiores a 85 mV, que como se mencionó anteriormente, los cambios de potencial dentro de este valor indican que **L1** y los complejos **1-3** siguen actuando como inhibidores del tipo mixto, pero en este caso con una tendencia ligeramente predominante hacia la inhibición por reacción catódica [24,66].

Los valores de β_a y β_c (**Tabla 5.10**), después de 24 h de inmersión del acero al carbono en el medio corrosivo, para todos los inhibidores son variables y no siguen una tendencia conforme la concentración de éstos aumenta, lo que indica que los compuestos utilizados

como inhibidores siguen actuando por adsorción en la superficie del acero sin modificar los mecanismos de evolución de hidrógeno (reacción catódica) y oxidación del hierro (reacción anódica). También se observa que los valores de i_{CORR} disminuyen, mientras que los valores θ y $\% \eta_p$ aumentan cuando se tienen diferentes concentraciones de los inhibidores, por lo que se atribuye que éstos si juegan un papel importante para retrasar o detener las reacciones anódicas o catódicas cuando se agregan en concentraciones menores a un medio corrosivo [26,50,66].

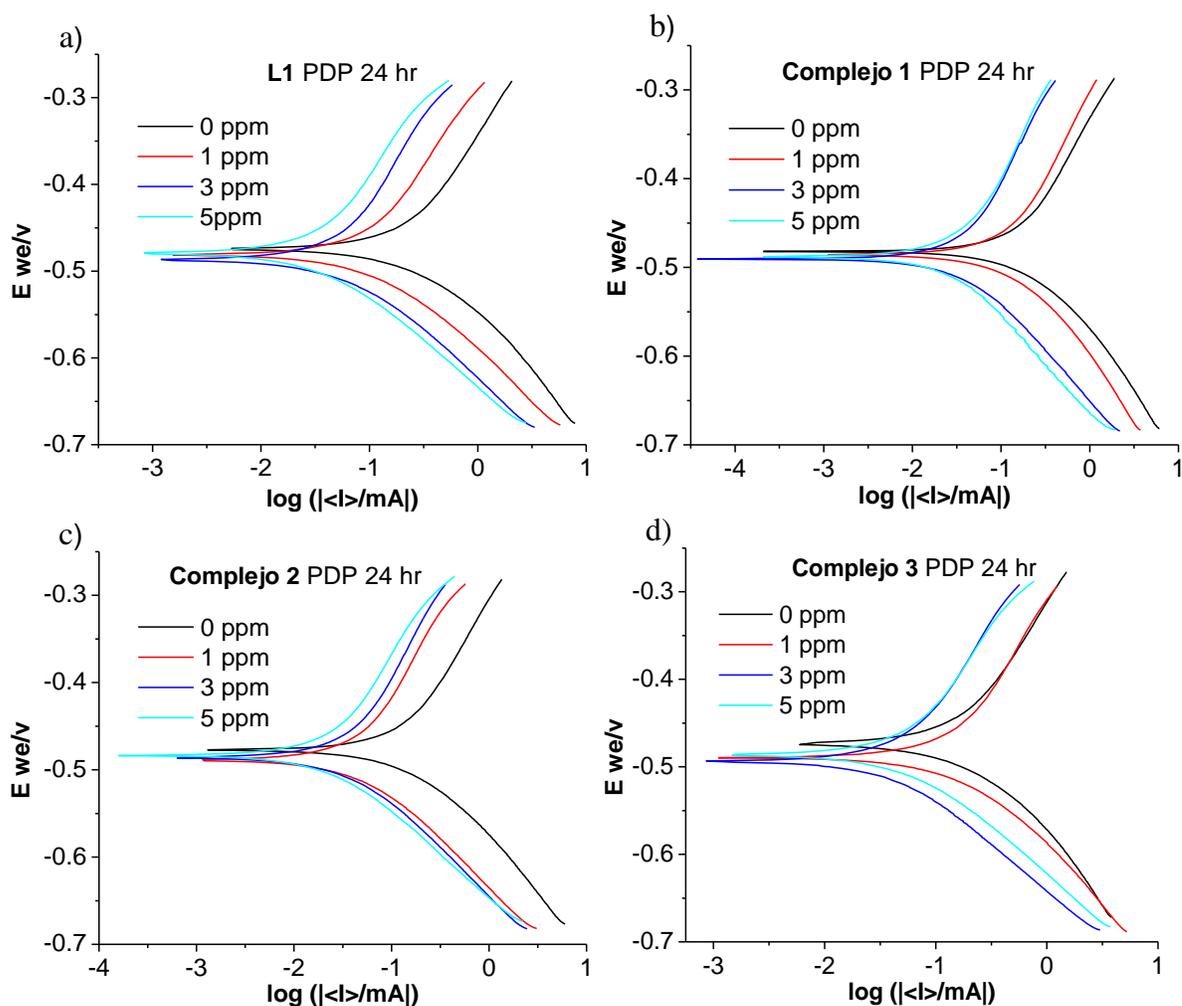


Figura 5.31. Curvas de PDP de acero al carbono con varias concentraciones (0, 1, 3 y 5 ppm) de **L1** y complejos metálicos (**1-3**) en HCl_{ac} 1M a 24 h de inmersión y a temperatura ambiente, formada por 4 gráficos, a) **L1**, b-d) Complejos **1-3**.

Tabla 5.10. Valores de los PE calculados para cada una de las curvas PDP de acero al carbono con varias concentraciones (0, 1, 3 y 5) de **L1** y complejos **1-3** en HCl_{ac} 1M a 24 h de inmersión y temperatura ambiente.

Compuesto inhibidor T Ambiente	Concentración inhibidor (ppm)	$-E_{corr}$ (mV(SCE))	β_a (mV/dec.)	β_c (mV/dec.)	i_{corr}	$\% \eta_p$	θ
L1	0	474.34	266.80	145.40	337.63		
	1	480.96	222.60	118.90	121.52	64.01	0.64
	3	486.89	253.60	117.00	69.43	79.44	0.79
	5	479.25	201.50	109.20	39.93	88.17	0.88
Complejo 1	0	482.03	241.30	140.20	238.01		
	1	485.81	261.30	150.30	181.40	23.79	0.24
	3	490.67	228.30	119.10	46.89	80.30	0.80
	5	488.12	194.20	119.50	35.03	85.28	0.85
Complejo 2	0	477.30	240.70	131.80	181.65		
	1	488.82	255.40	114.90	55.94	69.21	0.69
	3	483.51	230.70	116.10	44.45	75.53	0.76
	5	485.90	190.20	102.20	26.54	85.39	0.85
Complejo 3	0	473.52	278.70	165.90	258.70		
	1	489.49	279.90	142.10	209.84	18.89	0.19
	3	493.88	201.40	114.00	53.39	79.36	0.79
	5	486.33	207.80	113.80	64.99	74.88	0.75

La temperatura es una variable importante por considerar en el proceso electroquímico de corrosión y eficiencia de los inhibidores. En la **Figura 5.32** se muestran las curvas de PDP de acero al carbono con una concentración fija (0 y 5 ppm) de **L1** y complejos metálicos (**1-3**) en HCl_{ac} 1M a 0 y 24 h de inmersión a temperatura de 50 °C, formada por 4 gráficas, a) **L1**, b-d) Complejos **1-3**. Los valores de los PE calculados para cada una de curvas PDP se muestran en las **Tabla 5.11** y **Tabla 5.12**. Se observa que para todos los casos, el valor de la i_{corr} se incrementa abruptamente cuando la temperatura del medio es de 50°C (en relación a i_{corr} a temperatura ambiente), esto sugiere la aceleración en todos los procesos de reacción (catódicos y anódicos) que favorecen la corrosión, lo que consecuentemente disminuye el grado de cobertura de la superficie (θ) del acero y $\% \eta_p$ [66].

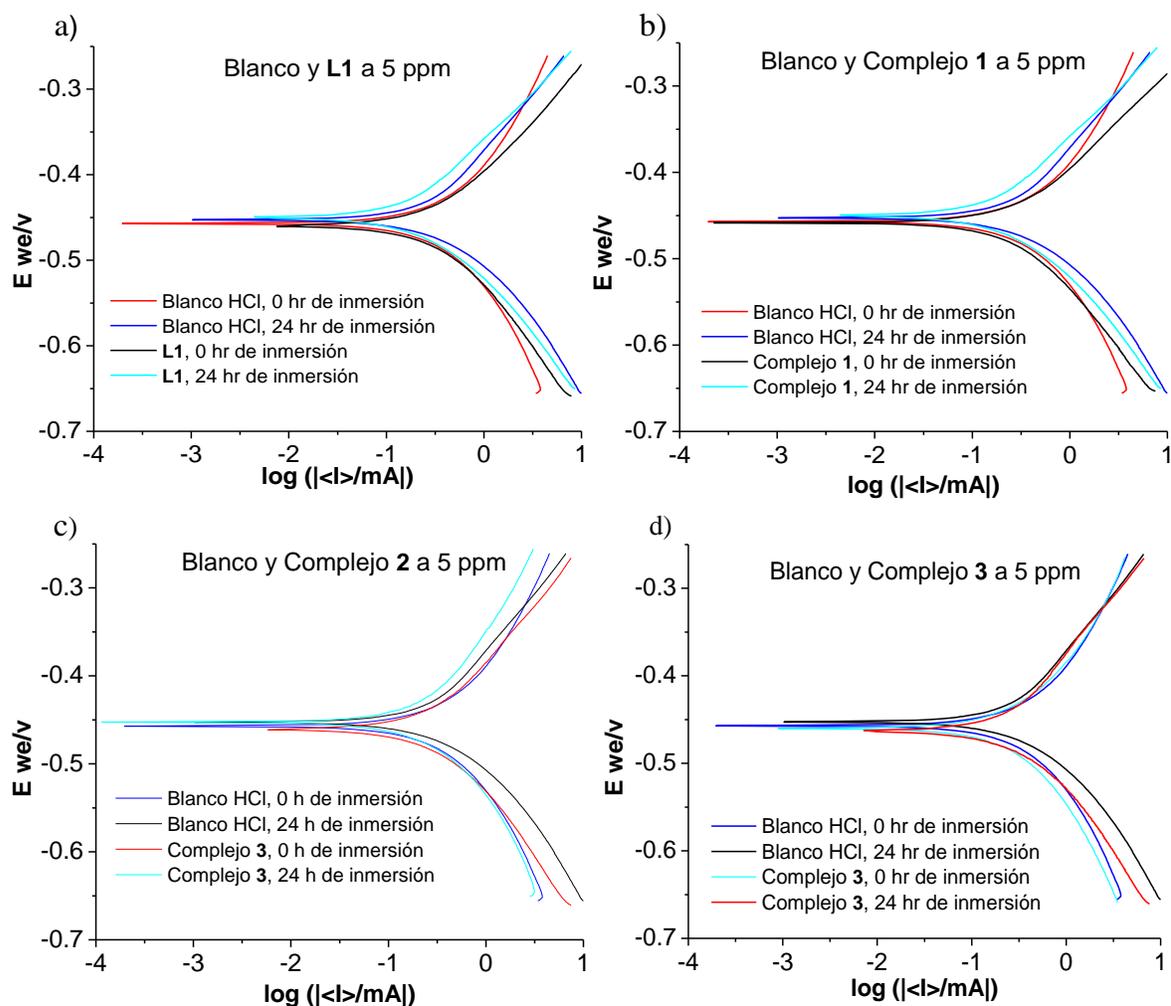


Figura 5.32. Curvas de PDP de acero al carbono con una concentración fija (0 y 5 ppm) de **L1** y Complejos metálicos (**1-3**) en $\text{HCl}_{\text{ac}} 1\text{M}$ a 0 y 24 h de inmersión con temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, formada por 4 gráficas, a) **L1**, b-d) Complejos **1-3**.

Tabla 5.11. Valores de PE calculados para cada una de las curvas PDP de acero al carbono con una concentración fija (0 y 5 ppm) de **L1** y Complejos **1-3** en $\text{HCl}_{\text{ac}} 1\text{M}$ a 0 h de inmersión y temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Compuesto inhibidor $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$	Concentración inhibidor (ppm)	$-E_{\text{corr}}$ (mV(SCE))	β_a (mV/dec.)	β_c (mV/dec.)	i_{corr}	$\% \eta_p$	θ
HCl	0	457.21	232.50	252.40	683.83		
L1	5	459.64	133.60	156.10	392.41	42.62	0.43
Complejo 1	5	458.51	116.00	145.10	315.00	53.94	0.54
Complejo 2	5	460.69	151.10	154.50	373.31	45.41	0.45
Complejo 3	5	460.20	199.70	230.10	494.91	27.63	0.28

Tabla 5.12. Valores de PE calculados para cada una de las curvas PDP de acero al carbono con una concentración fija (0 y 5 ppm) de **L1** y Complejos **1-3** en HCl_{ac} 1M a 24 h de inmersión y temperatura de 50 °C.

Compuesto inhibidor T=50 °C	Concentración inhibidor (ppm)	$-E_{corr}$ (mV(SCE))	β_a (mV/dec.)	β_c (mV/dec.)	i_{corr}	% η_p	θ
HCl	0	452.712	179.5	144.1	452.39		
L1	5	449.80	134.80	125.10	244.51	45.95	0.46
Complejo 1	5	455.47	241.50	221.60	334.71	26.01	0.26
Complejo 2	5	430.00	185.10	225.20	371.72	17.83	0.18
Complejo 3	5	462.95	169.50	147.80	371.79	17.82	0.18

5.8.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Otra prueba necesaria para evaluar la propiedad de inhibidor de corrosión de **L1** y de los complejos **1-3** en el acero al carbono, es EIS. En la **Figura 5.33** se muestran los diagramas de Nyquist de la EIS de acero al carbono con varias concentraciones (0, 1, 3 y 5 ppm) de **L1** y complejos metálicos (**1-3**) en HCl_{ac} 1M a 0 h de inmersión y a temperatura ambiente, formada por 4 gráficas, a) **L1**, b-d) Complejos **1- 3**, en las cuales se observa que en todos los casos a diferentes concentraciones de inhibidor, el diagrama de Nyquist se compone solo por una curva capacitiva con forma de bucle imperfecto y comprimido donde la imperfección del bucle está relacionada con anomalías en la distribución de la corriente y por la rugosidad y no homogeneidad de la superficie del electrodo. La forma de la curva es semejante en el blanco y con las diferentes concentraciones de los inhibidores, lo que revela que el mecanismo de corrosión del hierro ocurre por procesos de transferencia carga en la interfaz metal-electrolito y que dicho mecanismo se mantiene cuando se aumenta su concentración. Además, la forma de los bucles también sugiere que la inhibición de corrosión se debe a que los diferentes compuestos se adsorben en la superficie del acero formando una película resistiva [5,10,25,26]. También se observa que los radios de los bucles de impedancia aumentan conforme se incrementan las concentraciones de los inhibidores, es decir, la intersección del eje real (Z_r) a frecuencias bajas es mayor en los inhibidores que en el blanco, lo que indica que en la superficie del acero se forma gradualmente una película de pasivación que inhibe las reacciones anódicas y catódicas [2,5].

El circuito electroquímico que representa el estudio de la inhibición de corrosión se obtuvo mediante la simulación de los espectros experimentales de la EIS con un circuito equivalente que se muestra en la **Figura 5.34**. Una vez identificado el circuito equivalente se calcularon los valores de los PE de la resistencia de la solución (R_s), la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) y la capacitancia de doble capa (C_{dl}) utilizando el software EC-Lab. El parámetro C_{dl} se simuló con un elemento de fase constante (CPE) [2,5]. Los valores de todos los PE anteriormente mencionados se muestran en la **Tabla 5.13**.

A partir de estos resultados que se registran en la **Tabla 5.13** se observa que todos los valores de R_{ct} aumentan con respecto al blanco al agregar las diferentes concentraciones de los inhibidores al medio corrosivo, lo cual está relacionado con la reducción en los valores de la capacitancia del CPE (grosor de la doble capa eléctrica en la interfaz metal-electrolito). Lo anterior indica la adsorción de los inhibidores y el reemplazo gradual del medio corrosivo en la superficie del acero por moléculas inhibitoras [2,26]. También se observa que para la concentración de 1 ppm de **L1**, el valor de CPE es mayor en relación al blanco, lo que sugiere una disminución en el grosor de la doble capa eléctrica por la penetración de agua en la capa resistiva [25].

Las eficiencias de inhibición ($\% \eta_{im}$) para todos los compuestos se calcularon de acuerdo a la Ec.10, en todos los casos la eficiencia de inhibición máxima se alcanza a una concentración de 5 ppm, presentándose en el siguiente orden: Complejo **2** ($\% \eta_{im}=90.11$) > Complejo **1** ($\% \eta_{im}=82.46$) > Complejo **3** ($\% \eta_{im}=77.63$) > **L1** ($\% \eta_{im}=58.44$). Lo anterior, mayormente coincide con los resultados de la PDP y confirma que los compuestos probados exhiben un buen rendimiento inhibitor para el acero al carbono en una solución de HCl_{ac} 1M.

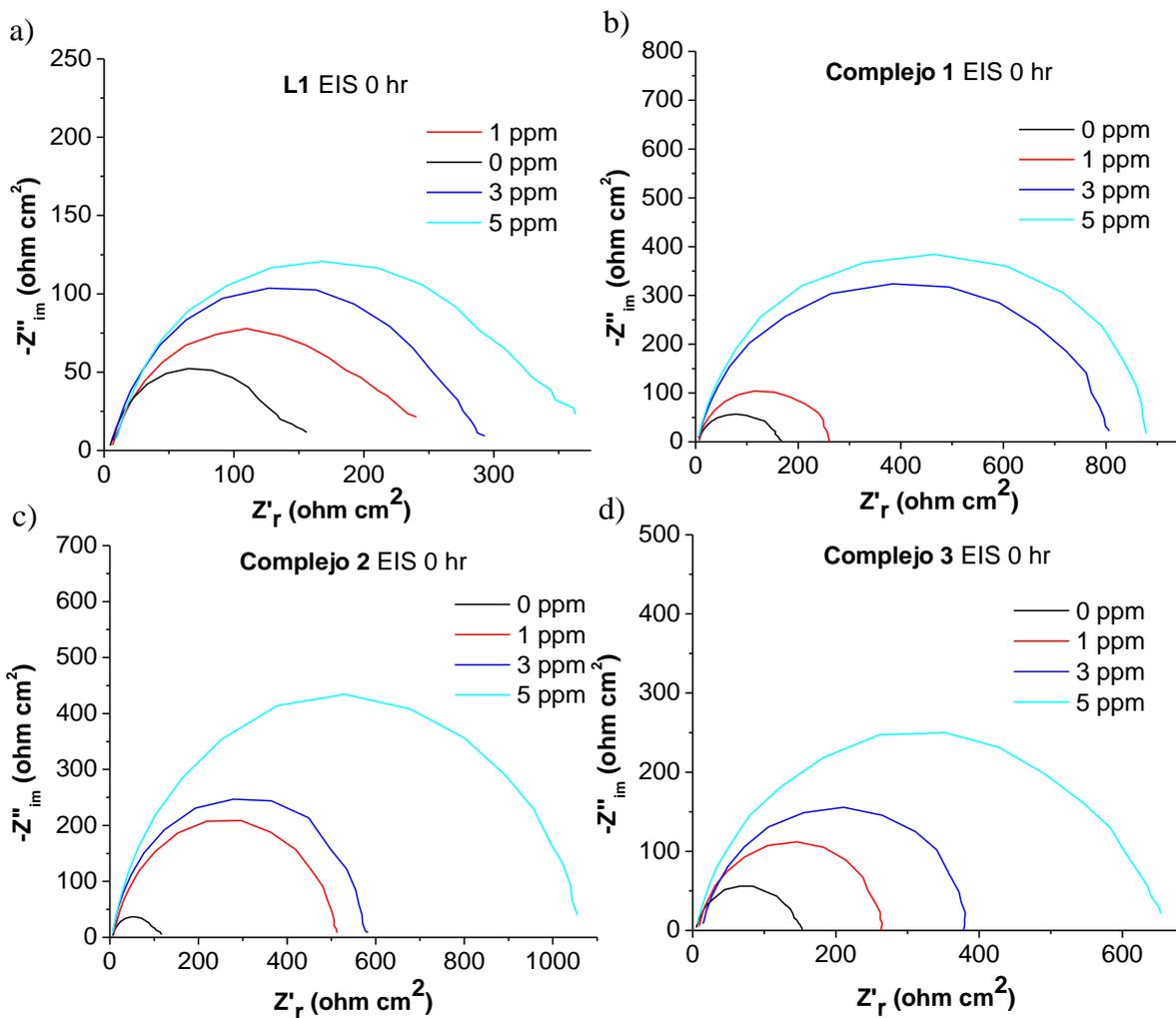


Figura 5.33. Diagramas de Nyquist de EIS de acero al carbono con varias concentraciones (0, 1, 3 y 5 ppm) de **L1** y complejos metálicos (**1-3**) en 1M HCl a 0 h de inmersión y a temperatura ambiente, formada por 4 gráficas, a) **L1**, b-d) Complejos **1-3**.

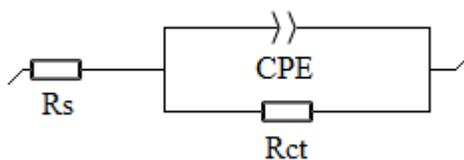


Figura 5.34. Circuito equivalente que se utilizó para adaptarse a los datos experimentales de EIS.

Tabla 5.13. Valores de los PE calculados de los diagramas de impedancia de Nyquist de EIS de acero al carbono con varias concentraciones (0, 1, 3 y 5) de **L1** y complejos 1-3 en HCl_{ac} 1M a 0 h de inmersión y temperatura ambiente.

Compuesto inhibidor T Ambiente	Concentración inhibidor (ppm)	R_s (omh cm^2)	R_{ct} (omh cm^2)	CPE ($\mu f/cm^2$)	$\% \eta_{im}$	θ
L1	0	3.72	142.70	137.80		
	1	5.21	226.60	187.10	37.03	0.37
	3	4.83	279.30	65.38	48.91	0.49
	5	6.55	343.40	75.73	58.44	0.58
Complejo 1	0	5.77	157.40	72.85		
	1	5.51	256.20	52.82	38.56	0.39
	3	3.63	809.70	35.22	80.56	0.81
	5	3.639	897.2	25.13	82.46	0.82
Complejo 2	0	5.24	104.40	154.80		
	1	7.89	502.80	42.17	79.24	0.79
	3	5.55	578.90	29.16	81.97	0.82
	5	5.10	1056.00	33.59	90.11	0.90
Complejo 3	0	4.42	144.60	80.27		
	1	8.24	258.60	39.54	44.08	0.44
	3	9.04	356.40	31.74	59.43	0.59
	5	3.97	646.30	40.70	77.63	0.78

En la **Figura 5.35** se muestran los diagramas de Nyquist de la EIS de acero al carbono con varias concentraciones (0, 1, 3 y 5 ppm) de **L1** y Complejos metálicos (**1-3**) en HCl_{ac} 1M a 24 h de inmersión y temperatura ambiente, formada por 4 gráficos a) **L1**, b-d) Complejos **1-3**. Se observa que los diagramas continúan formados por un solo bucle capacitivo imperfecto y comprimido y que en todos los casos, los radios de impedancia adoptan el mismo comportamiento del estudio a 0 h de inmersión de la EIS, aumentan con el incremento de la concentración de los inhibidores. Esto indica que el mecanismo de corrosión sigue regido por transferencia de carga en la interfaz metal-electrolito y que los procesos de inhibición de la corrosión continúan por la adsorción de los inhibidores en la superficie del acero.

En la **Tabla 5.14** se tabulan los valores de los PE calculados de los diagramas de Nyquist de la **Figura 5.35**, utilizando el mismo circuito equivalente de la **Figura 5.34**. Se observa que después de 24 h de inmersión del acero al carbono en el medio corrosivo, en todas las

diferentes concentraciones de los inhibidores, los valores de R_{ct} , $\% \eta_p$ y θ aumentan, mientras que los valores de CPE disminuyen. Lo anterior sugiere que los compuestos siguen inhibiendo la corrosión del acero por la adsorción de una capa resistiva (película de pasivación) que le proporciona cobertura y protección.

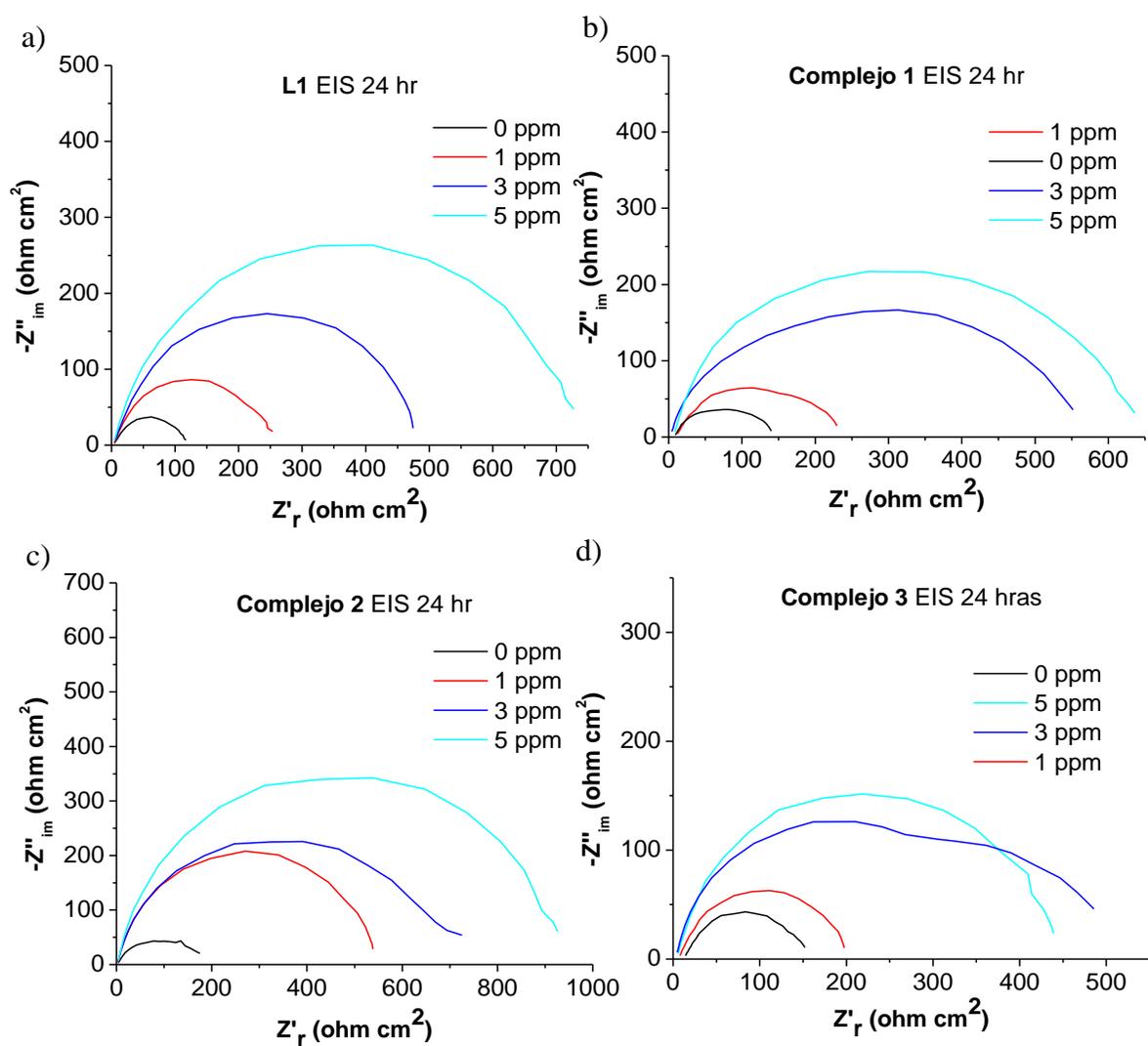


Figura 5.35. Diagramas de Nyquist de EIS de acero al carbono con varias concentraciones (0, 1, 3 y 5 ppm) de **L1** y Complejos metálicos (**1-3**) en HCl_{ac} 1M a 24 h de inmersión y temperatura ambiente, formada por 4 gráficos a) **L1**, b-d) Complejos **1-3**.

Tabla 5.14. Valores de los PE calculados de los diagramas de impedancia de Nyquist de EIS de acero al carbono con varias concentraciones (0, 1, 3 y 5) de **L1** y complejos **1-3** en HCl_{ac} 1M a 24 h de inmersión y temperatura ambiente.

Compuesto inhibidor T Ambiente	Concentración inhibidor (ppm)	R_s (omh cm^2)	R_{ct} (omh cm^2)	CPE ($\mu f/cm^2$)	$\% \eta_{im}$	θ
L1	0	3.23	119.90	642.90		
	1	3.49	252.20	224.30	52.46	0.52
	3	2.59	445.70	199.60	73.10	0.73
	5	2.58	720.50	70.90	83.36	0.83
Complejo 1	0	6.81	154.30	291.30		
	1	10.07	218.50	240.40	29.38	0.29
	3	0.96	561.90	94.57	72.54	0.73
	5	6.50	630.55	56.30	75.53	0.76
Complejo 2	0	1.72	172.60	610.3		
	1	2.592	538.1	71.44	67.92	0.68
	3	1.671	700.1	70.66	75.35	0.75
	5	2.485	930	45.39	81.44	0.81
Complejo 3	0	12.75	142.4	383.7		
	1	6.60	197.00	284.60	27.72	0.28
	3					
	5	3.95	444.40	108.80	67.96	0.68

En la **Figura 5.36** se muestran los diagramas de Nyquist de la EIS de acero al carbono con concentración fija (0 y 5 ppm) de **L1** y complejos metálicos (**1-3**) en HCl_{ac} 1M a 0 y 24 h de inmersión con temperatura de 50 °C, formada por 4 gráficos a) **L1**, b-d) Complejos **1-3**. Se observa que para todas las concentraciones (0 y 5 ppm) los diagramas de Nyquist de los inhibidores están formados por un solo bucle capacitivo comprimido, lo que indica que la temperatura del medio corrosivo no afecta mecanismo de corrosión en la interfaz metal-electrolito.

En la **Tabla 5.15** y **Tabla 5.16** se tabulan los valores de los PE calculados de los diagramas de Nyquist de la **Figura 5.36**, por medio del ajuste realizado con el circuito equivalente que se muestra en la **Figura 5.34**. Se observa que para todos los casos los valores de R_{ct} son ligeramente mayores en comparación con el blanco, lo que se afirma que **L1** y los complejos **1-3** inhiben la corrosión a 50 °C. Sin embargo, el $\% \eta_{im}$ alcanzado para todos los inhibidores

es mucho menor que los $\% \eta_{im}$ de los estudios de la EIS realizados a temperatura ambiente (Tabla 5.13 y Tabla 5.14), esto se atribuye a la disminución de la cobertura superficial del acero producto de la poca adsorción de las moléculas inhibidoras.

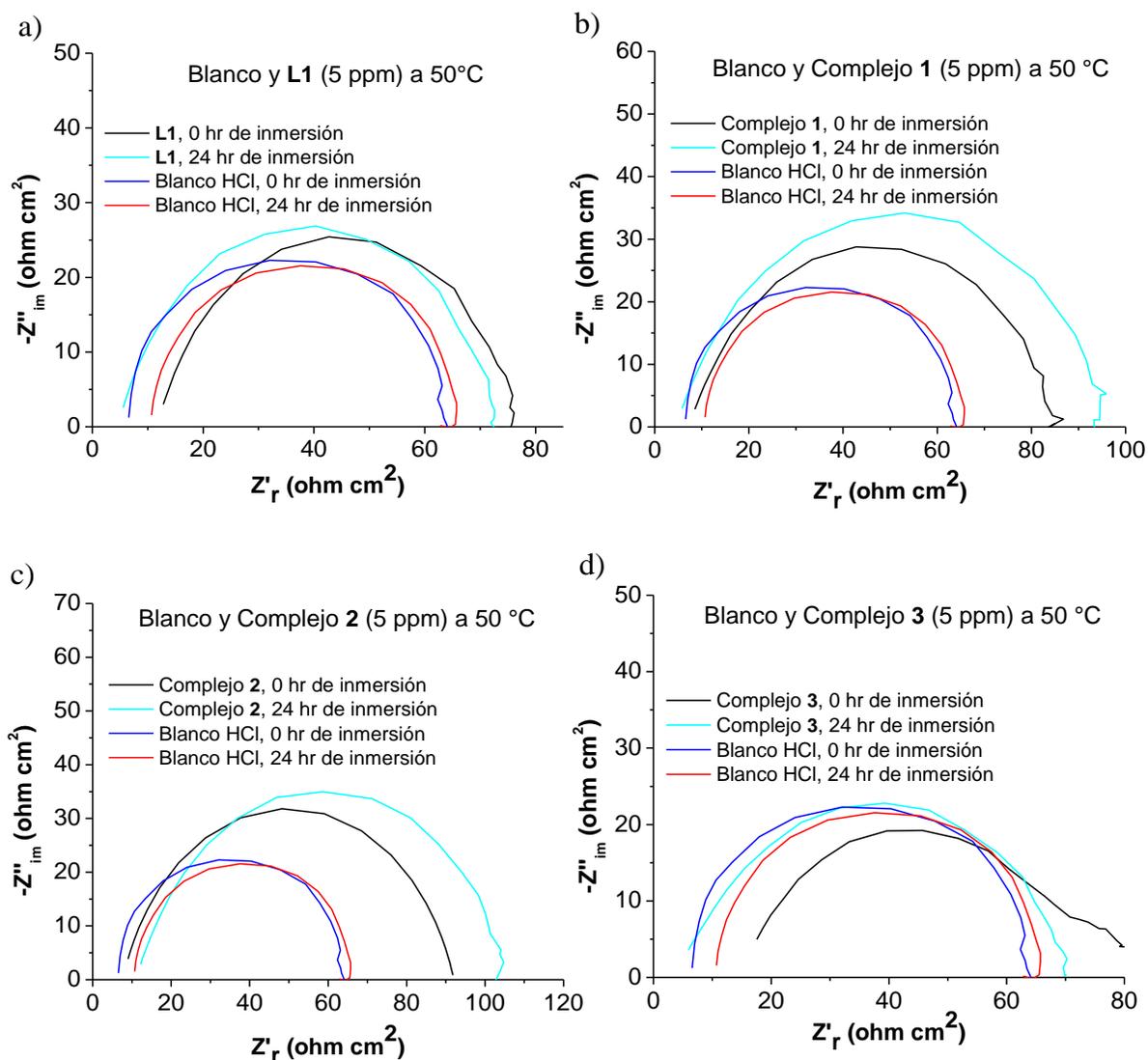


Figura 5.36. Diagramas de Nyquist de EIS de acero al carbono con concentración fija (0 y 5 ppm) de L1 y Complejos metálicos (1-3) en HCl_{ac} 1M a 0 y 24 h de inmersión con temperatura de 50 °C, formada por 4 gráficos a) L1, b-d) Complejos 1-3.

Tabla 5.15. Valores de PE calculados para cada uno de los diagramas de Nyquist de EIS de acero al carbono con una concentración fija (0 y 5 ppm) de **L1** y Complejos **1-3** en HCl_{ac} 1M a 0 h de inmersión y temperatura de 50 °C.

Compuesto inhibidor, T= 50 °C	Concentración inhibidor (ppm)	R_s (omh cm ²)	R_{ct} (omh cm ²)	CPE (μf/cm ²)	% η_{im}	θ
HCl	0	5.73	58.41	87.45		
L1	5	4.87	68.47	148.70	14.69	0.15
Complejo 1	5	4.89	91.69	186.30	36.30	0.36
Complejo 2	5	11.38	94.30	182.20	38.06	0.38
Complejo 3	5	4.41	67.12	252.90	12.98	0.13

Tabla 5.16. Valores de PE calculados para cada uno de los diagramas de Nyquist de EIS de acero al carbono con una concentración fija (0 y 5 ppm) de **L1** y Complejos **1-3** en HCl_{ac} 1M a 24 h de inmersión con temperatura de 50 °C.

Compuesto inhibidor T=50 °C	Concentración inhibidor (ppm)	R_s (omh cm ²)	R_{ct} (omh cm ²)	CPE (μf/cm ²)	% η_{im}	θ
HCl	0	10.08	55.90	112.00		
L1	5	12.08	63.76	116.50	12.33	0.12
Complejo 1	5	7.67	78.04	188.40	28.37	0.28
Complejo 2	5	7.74	84.29	102.00	33.68	0.34
Complejo 3	5	13.63	64.80	245.90	13.73	0.14

5.9 Isoterma de adsorción

Los estudios electroquímicos de PDP y EIS probaron que **L1** y los complejos **1-3** inhiben eficazmente la corrosión del acero al carbono en HCl_{ac} 1M a 0 y 24 h de inmersión con temperatura ambiente, por la adsorción de una película de pasivación. El mecanismo de adsorción se determina con el ajuste de una isoterma de adsorción, por lo que se evaluó la isoterma de adsorción de Langmuir de acuerdo a la siguiente ecuación [26]:

$$\frac{\ln C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + \ln C_{inh} \quad \text{Ec.11}$$

Donde θ es la cobertura superficial, K_{ads} constante de equilibrio de adsorción-desorción, C_{inh} la concentración del inhibidor en moles.

En la **Figura 5.37** se muestran los resultados que representan el mejor ajuste para los inhibidores a 0 h de inmersión. Se observa que los valores de los coeficientes de correlación lineal R^2 son de 0.4977, 0.9066, 0.9882 y 0.9606 para **L1** y los complejos **1-3**, respectivamente. En la mayoría de los casos, a excepción de **L1**, R^2 tiene un valor cercano a 1, lo que indica que la adsorción de los inhibidores sigue la isoterma de adsorción del modelo de Langmuir y que el proceso de inhibición es por adsorción de moléculas en monocapa sobre la superficie del metal [2].

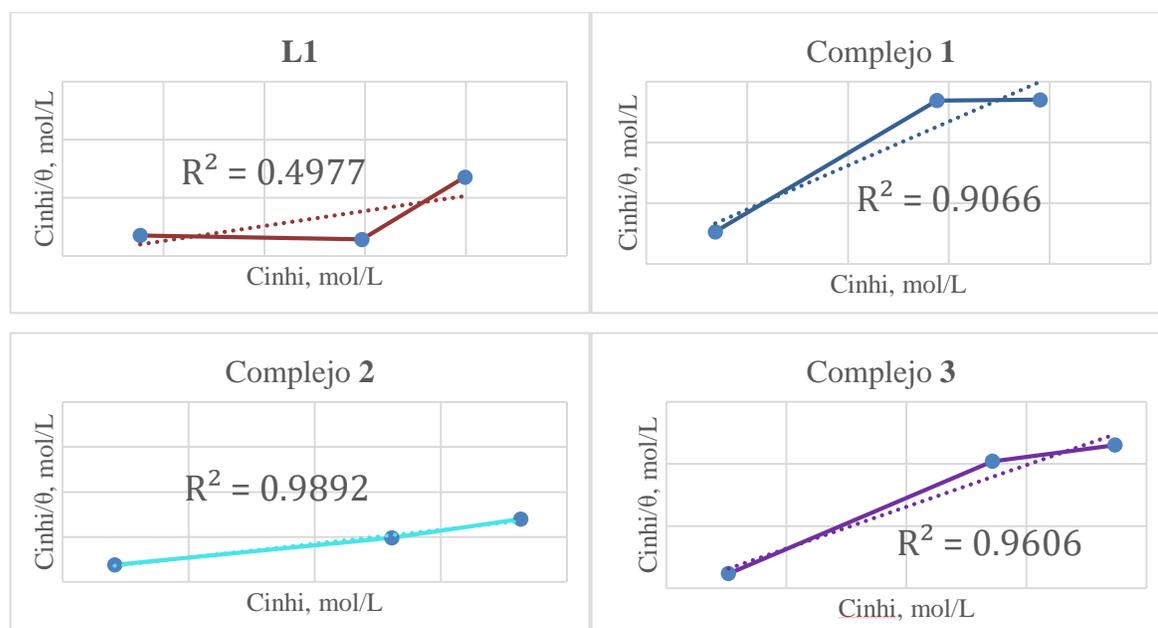


Figura 5.37. Gráficas de isothermas de adsorción de Langmuir para acero al carbono a diferentes concentraciones de **L1** y complejos **1-3** en HCl_{ac} 1M a 0 h de inmersión y a temperatura ambiente.

En las gráficas de la **Figura 5.38** se muestran los resultados que representan el mejor ajuste para los compuestos a 24 h de inmersión. Se observa que los valores R^2 son de 0.9982, 0.9208, 0.9103 y 0.9011 para **L1** y los complejos **1-3**, respectivamente. En todos los casos R^2 tiene un valor cercano a 1, lo que indica que la adsorción de los inhibidores sigue la isoterma de adsorción de Langmuir y que el proceso de inhibición continua por la adsorción de moléculas en monocapa sobre la superficie del metal.

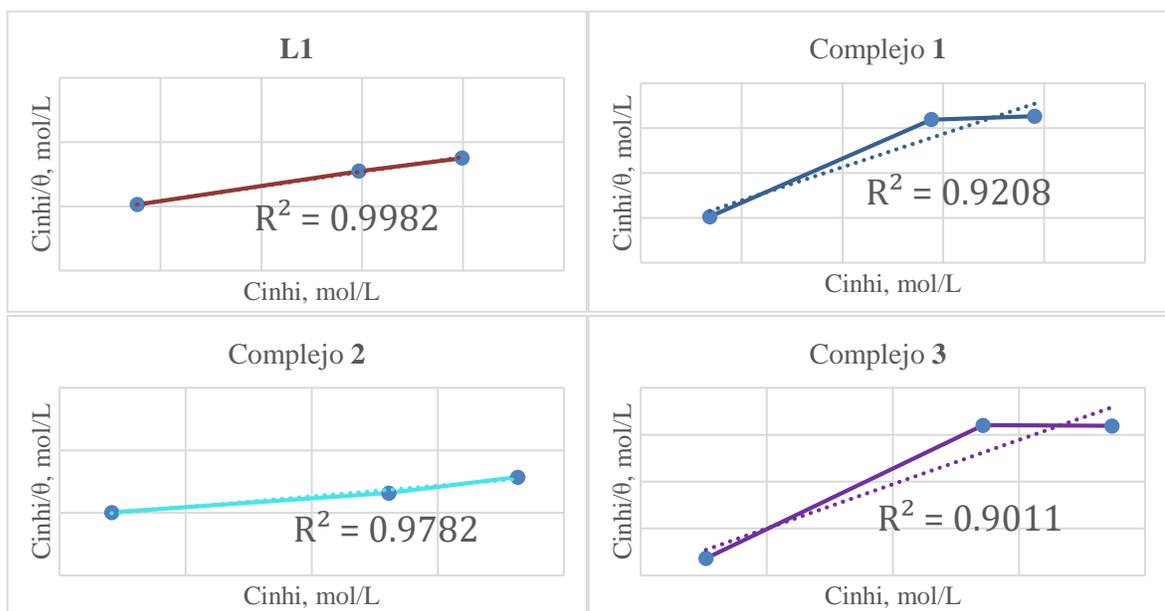


Figura 5.38. Gráficas de isothermas de adsorción de Langmuir para acero al carbono a diferentes concentraciones de **L1** y complejos **1-3** en HCl_{ac} 1M a 24 h de inmersión y a temperatura ambiente.

5.9.1 Mecanismo de adsorción

Las moléculas de **L1** y complejos **1-3** establecen la acción de inhibición a través de su adsorción en la interfaz metal-electrolito. La adsorción e inhibición de un compuesto es un proceso que involucra más de un modo de anclaje a la superficie del metal. Los compuestos inhibidores cuando están constituidos por complejos metálicos, se disocian en moléculas aniónicas (contraiones) y catiónicas (ion complejo) que pueden ser adsorbidas por la superficie del metal por más de una de las maneras que se mencionan enseguida [2,5,50]:

- Interacción electrostática de las especies catiónicas de las moléculas inhibidoras con los iones Cl^- adsorbidos o del medio. Los iones cloruro tienen un menor grado de hidratación, por lo que adsorbidos en la superficie del metal, logran un exceso de cargas negativas que favorecen la adsorción de moléculas inhibidoras cargadas positivamente.
- Interacciones donador-aceptor entre los electrones π heterocíclicos de las especies catiónicas y los orbitales d vacíos del Fe de la superficie.
- Interacción entre electrones no compartidos de átomos de las especies aniónicas o catiónicas y los orbitales d vacíos de los átomos de Fe de la superficie metálica.

- Combinación de todos los tipos de las interacciones.

En la **Figura 5.39** se muestra la representación esquemática de los diferentes modos de adsorción en la interfaz metal electrolito de a) Complejo **1**, b) Complejo **2**, c) Complejo **3** y d) el ligando **L1**.

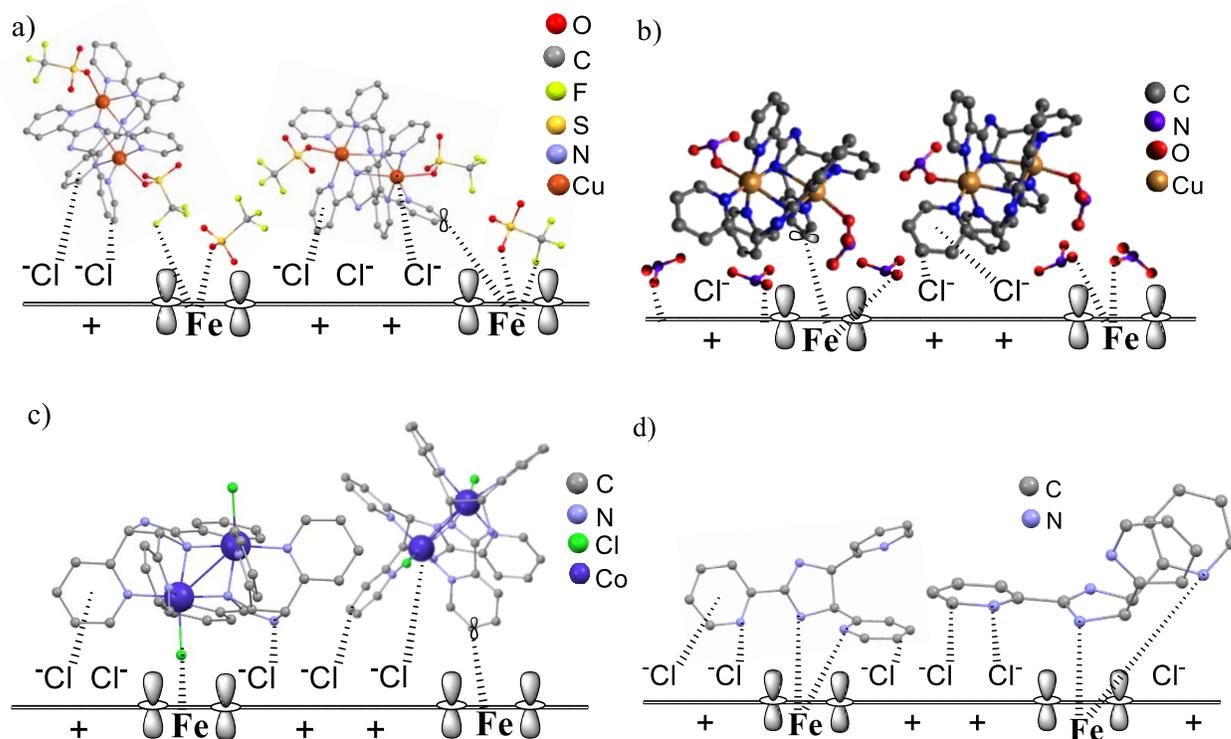


Figura 5.39. Representación esquemática de los diferentes modos de adsorción en la interfaz metal electrolito de a) Complejo **1**, b) Complejo **2**, c) Complejo **3** y d) Ligando **L1**.

6 CONCLUSIONES

Las técnicas espectroscópicas y los estudios de análisis elemental confirman que el ligando polipirídínico *cis*-(±)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina (**L1**) en combinación con sales metálicas de $M(\text{NO}_3)_2$, $M(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ y $M(\text{Cl})_2$ [$M = \text{Cu}(\text{II})$ ó $\text{Co}(\text{II})$], permite sintetizar complejos dinucleares del tipo $[\text{CuL1}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]_2(\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**), $[\text{CuL1}(\text{NO}_3)]_2(\text{NO}_3)_2$ (**2**) y $[\text{Co}_2\text{L1}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**3**) con geometrías de coordinación octaédricas.

Las estructuras moleculares de los complejos **1** y **3** forman diferentes tipos de quelatos debido al comportamiento bis-bidentado de **L1**, presentan interacciones intramoleculares del tipo $\pi \cdots \pi$ e intermoleculares del tipo $\text{C-H} \cdots \text{O}$, $\text{C-H} \cdots \text{F}$, $\text{N-H} \cdots \text{O}$, $\text{C-H} \cdots \text{N}$, $\text{F} \cdots \text{F}$, $\text{O} \cdots \text{F}$ (**1**) y $\text{C-H} \cdots \text{Cl}$, $\text{C-H} \cdots \text{O}$ (**3**), que favorecen los arreglos supramoleculares bidimensionales en 2D y son responsables de la estabilidad de los complejos. Lo cual fue confirmado mediante DRX de monocristal y el análisis de la superficie Hirshfeld.

En los complejos de $\text{Cu}(\text{II})$ (**1** y **2**) no se observaron señales esperadas para los protones alifáticos y aromáticos en la escala química de $\text{RMN-}^1\text{H}$, lo que sugiere que éstos tienen configuración electrónica d^9 , son de espín alto y de naturaleza paramagnética, mientras que se afirma que el complejo de $\text{Co}(\text{III})$ (**3**) tiene configuración electrónica d^6 , es de espín bajo y diamagnético, por su susceptibilidad al estudio por resonancia magnética nuclear (RMN).

La estabilidad térmica del ligando **L1** y los complejos **1-3** se presenta en el siguiente orden: complejo **3** (289 °C) > complejo **1** (258 °C) > complejo **2** (187 °C) > ligando **L1** (158 °C). Por lo tanto, los complejos presentan mayor estabilidad térmica en comparación al ligando **L1**.

Los complejos **1-3** mejoran el proceso de absorción del ligando **L1**, en la región UV incrementan la intensidad de absorción en la transición $n-\pi^*$ y en la región cercana al visible presentan nuevas bandas debidas a transiciones $d-d$ centradas en el metal (**1** y **2**) y a la combinación de transiciones $d-d$ y de LMCT (**3**). Lo anterior sugiere que los complejos metálicos sintetizados podrían ser empleados en la fabricación de celdas solares sensibilizadas por colorante.

Los complejos **1-3** experimentan un efecto de abatimiento no radiativo en relación a **L1** mediante procesos prohibidos de giro de espín ($S_1 \rightarrow T_1$) y baja población electrónica en el estado triplete (**1** y **2**), así como por la mezcla electrónica entre orbitales $d-\pi^*$ (**3**).

El ligando **L1** y los complejos **1-3** son inhibidores eficientes de la corrosión del acero al carbono en HCl_{ac} a concentración 1M a 0 y 24 h de inmersión y temperatura ambiente. Las eficiencias inhibición se incrementan al aumentar la concentración de los inhibidores en el medio corrosivo y, en todos los casos, son máximas a la concentración de 5 ppm.

La temperatura de 50 °C en el medio corrosivo acelera los mecanismos de reacción que favorecen la corrosión y disminuyen la eficiencia de inhibición de **L1** y los complejos **1-3**.

Todos los inhibidores actúan sobre la superficie del acero al carbono como inhibidores del tipo mixto debido a que en todos los casos el cambio del potencial de corrosión con respecto al blanco, es inferior a 85 mV.

De los complejos **1-3**, el complejo **2** inhibe la corrosión del acero con mayor eficiencia debido a que sus especies aniónicas y catiónicas se adsorben y proporcionan mayor cobertura superficial que ralentiza las reacciones anódicas y catódicas en la interfaz metal-electrolito.

La adsorción de los complejos inhibidores en la superficie metálica del acero al carbono obedece el modelo isotérmico de adsorción de Langmuir.

Un trabajo futuro podría ser la síntesis de complejos metálicos Zn(II) y Ni(II) con **L1** u otros ligandos polipiridínicos para su aplicación como inhibidores eficientes de la corrosión del acero al carbono. También se podrían analizar los complejos **1-3** con técnicas de simulación asistidas por ordenadores de cálculos teóricos para investigar las propiedades moleculares relacionadas con sus eficiencias para inhibir la corrosión del acero al carbono en medios ácidos.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. S. Zumdahl y S. A. Zumdahl, "*Chemistry*". Cengage Learning. 8va. Ed. Canada. 2557, 2010.
- [2] W. Wei, Z. Liu, R. Wei, C. Liang, X. Z. Feng y G. C. Han, "Synthesis, crystal structure and anticorrosion performance of Zn(II) and Ni(II) complexes". *J. Mol. Struct.* 1228(1) 129-452, 2021.
- [3] T. L. Brown, H. E. LeMay Jr, B. E. Bursten y J. R. Burge, "*Química: la ciencia central*". Pearson Educación. 9na. Ed. 1152, 2004.
- [4] P. T. Chou, Y. Chi, M. W. Chung y C. C. Lin, "Harvesting luminescence via harnessing the photophysical properties of transition metal complexes". *Coord. Chem. Rev.* 255(21–22) 2653–2665, 2011.
- [5] N. A. Negm, N. G. Kandile, E. A. Badr y M. A. Mohammed, "Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1M HCl". *Corros. Sci.* 65 94–103, 2012.
- [6] J. Baldenebro-López *et al*, "Vibrational spectroscopic study, structural analysis, photophysical properties and theoretical calculations of cis-(±)-2,4,5-tris(pyridin-2-yl)imidazoline". *J. Mol. Struct.* 1130 951–962, 2017.
- [7] A. Bhunia, P. Vojtišek y S. C. Manna, "DFT/TD-DFT calculation, photophysical properties, DNA/protein binding and catecholase activity of chelating ligand based trigonal bipyramidal copper(II) complexes". *J. Mol. Struct.* 1179 558–567, 2019.
- [8] P. Kumar, S. Gorai, M. Kumar Santra, B. Mondal y D. Manna, "DNA binding, nuclease activity and cytotoxicity studies of Cu(ii) complexes of tridentate ligands". *Dalt. Trans.* 41(25) 7573–7581, 2012.
- [9] G. K. Karaođlan, "Synthesis of new Schiff base and its Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Co(II) complexes; photophysical, fluorescence quenching and thermal studies". *J. Mol. Struct.* 1256 132-534, 2022.
- [10] M. Rbaa *et al*, "Synthesis and characterization of novel Cu (II) and Zn (II) complexes

- of 5-[[2-Hydroxyethyl) sulfanyl] methyl}-8-hydroxyquinoline as effective acid corrosion inhibitor by experimental and computational testings”. *Chem. Phys. Lett.* 754(1) 137-771, 2020.
- [11] D. Kim *et al*, “Comparative photophysical properties of free-base, bis-Zn(II), bis-Cu(II), and bis-Co(II) doubly N-confused hexaphyrins(1.1.1.1.1.1)”. *J. Phys. Chem. B.* 110(24) 11683–11690, 2006.
- [12] N. Amiri *et al*, “Synthesis, structure, photophysical properties and biological activity of a cobalt(II) coordination complex with 4,4'-bipyridine and porphyrin chelating ligands”. *J. Saudi Chem. Soc.* 23(7) 781–794, 2019.
- [13] H. Phetmung, T. Runpet y N. Choosiri, “Roles of a unique apical salicylate ligand of neutral [Cu(phen) (Hsal)2(H2O)] to coordination mode, geometry, weak interactions, thermal analysis and spectroscopy”. *J. Mol. Struct.* 1178 500–507, 2019.
- [14] E. Melnic *et al*, “Robust packing patterns and luminescence quenching in mononuclear [Cu(II)(phen)2] sulfates”. *J. Phys. Chem. C.* 118(51) 30087–30100, 2014.
- [15] J. C. Ma, X. Y. Dong, W. K. Dong, Y. Zhang, L. C. Zhu y J. T. Zhang, “An unexpected dinuclear Cu(II) complex with a bis(Salamo) chelating ligand: Synthesis, crystal structure, and photophysical properties”. *J. Coord. Chem.* 69(1) 149–159, 2016.
- [16] L. Feng, L. Dou, X. Li y W. Dong, “Investigation of two novel di- and tetra-nuclear Cu (II) bis (salamo) -type complexes”. *Polyhedron.* 224(1) 116-024, 2022.
- [17] V. H. Moulding, V. M. Miskowski y V. H. Moulding, “Photophysical and Photochemical Properties of Cobalt(III) Phosphite Complexes”. *Inorg. Chem.* 23(26) 4671–4675, 1984.
- [18] C. N. Sudhamani, H. S. Bhojya Naik y D. Girija, “Synthesis, characterization, DNA binding, and cleavage activity of new Co(III) and Ru(II) complexes of substituted quinolines”. *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* 42(4) 518–524, 2012.
- [19] T. Sarkar, A. Kumar, S. Sahoo y A. Hussain. “Mixed-Ligand Cobalt(III) Complexes of a Naturally Occurring Coumarin and Phenanthroline Bases as Mitochondria-

- Targeted Dual-Purpose Photochemotherapeutics”. *Inorg. Chem.* 60(9) 6649–6662, 2021.
- [20] N. Sinha, B. Pfund, C. Wegeberg, A. Prescimone y O. S. Wenger, “Cobalt(III) Carbene Complex with an Electronic Excited-State Structure Similar to Cyclometalated Iridium(III) Compounds”. *J. Am. Chem. Soc.* 144(22) 9859–9873, 2022.
- [21] S. Shrestha y S. Maharjan, “Synthesis and Characterization of Cobalt(III) Complex of Salicylaldehyde Benzoyl Hydrazone”. *J. Nepal Chem. Soc.* 29(1) 11–17, 2017.
- [22] H. Choopani Jouybari, R. Alizadeh, H. Banisaeed y V. Amani, “Synthesis, luminescence studies and structural characterization of new Co(II) and Cu(II) complexes based on phenanthridine as a ligand”. *Inorganica Chim. Acta.* 506(2) 119553, 2020.
- [23] N. A. A. Elkanzi, H. Hrichi, H. Salah, M. Albqmi, A. M. Ali y A. Abdou, “Synthesis, physicochemical properties, biological, molecular docking and DFT investigation of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of the 4-[(5-oxo-4,5-dihydro-1,3-thiazol-2-yl)hydrazono]methyl}phenyl 4-methylbenzenesulfonate Schiff-base I”. *Polyhedron.* 230(10) 116-219, 2023.
- [24] E. E. Oguzie, Y. Li, S. G. Wang y F. Wang, “Understanding corrosion inhibition mechanisms - Experimental and theoretical approach”. *RSC Adv.* 1(5) 866–873, 2011.
- [25] M. Rbaa *et al*, “Novel Cu (II) and Zn (II) complexes of 8-hydroxyquinoline derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1.0 M HCl solution: Computer modeling supported experimental studies”. *J. Mol. Liq.* 290(1) 111-243, 2019.
- [26] G. Mohamed *et al*, “Evaluation of the efficiency of divalent cobalt and copper chelates based on isatin derivatives and thiosemicarbazide ligands as inhibitors for the corrosion of Sabcic iron in acidic medium”. *Arabian Journal of Chemistry.* 15 103-522, 2022.
- [27] M. H. Mahross, K. Efil, T. A. S. El-Nasr y O. A. Abbas, “Synthesis, Characterization and Corrosion Inhibition of N'-Phenylbenzohydrazide Derivative Metal Complexes:

- Experimental and Quantum Chemical Studies”. *Zeitschrift fur Phys. Chemie.* 233(7) 949–972, 2019.
- [28] A. Báez-Castro *et al*, “Heteroleptic Cu(I) complexes containing polypyridyl ligands and triphenylphosphine: Synthesis, structure, photophysical properties, DFT studies and applications in co-sensitized solar cells”. *Inorganica Chim. Acta.* 466 486–496, 2017.
- [29] A. S. Polo, M. K. Itokazu y N. Y. Murakami Iha, “Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells”. *Coord. Chem. Rev.* 248(13–14) 1343–1361, 2004.
- [30] X. Guo, B. Guo y T. Shi, “The photochemical and electrochemical properties of chiral porphyrin dimer and self-aggregate nanorods of cobalt(II) porphyrin dimer”. *Inorganica Chim. Acta.* 363(2) 317–323, 2010.
- [31] Y. H. Lee *et al*, “Synthesis, structure and luminescence properties of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes with 4'-terphenylterpyridine”. *Dalt. Trans.* 41(35) 10825–10831, 2012.
- [32] D. Venegas-Yazigi, D. Aravena, E. Spodine, E. Ruiz y S. Alvarez, “Structural and electronic effects on the exchange interactions in dinuclear bis(phenoxo)-bridged copper(II) complexes”. *Coord. Chem. Rev.* 254(17–18) 2086–2095, 2010.
- [33] G. Wilkinson, F. A. Cotton, "*Advanced Inorganic Chemistry*". John Wiley and Sons. 3ra. Ed. New York. 1171, 1980.
- [34] J. E. Huheey, E. A. Keiter y R. L. Keiter, “*QUIMICA INORGÁNICA. Principios de estructura y reactividad*”. Oxford Uni. 4ta. Ed. México. 1019, 1998.
- [35] J. Burdge, "*Chemistry*". McGrawHill. 2da Ed. Americas, New York. 1020, 2009.
- [36] Lakowicz, J.R, “*Introduction to fluorescence. Principles of fluorescence spectroscopy*”. Springer. 2da. Ed. Boston. 1999.
- [37] J. G. Planas, C. Masalles, R. Sillanpää, R. Kivekäs, F. Teixidor Y C. Viñas, “Synthesis and solid state structure for a series of poly(1-pyrrolylmethyl)- benzene derivatives. Control of the interplaying π - π and C-H $\cdots\pi$ interactions”. *CrystEngComm.* 8(1) 75–

- 83, 2006.
- [38] M. A. Spackman y P. G. Byrom, "A novel definition of a molecule in a crystal". *Chem. Phys. Lett.* 267(3–4) 215–220, 1997.
- [39] M. A. Spackman y D. Jayatilaka, "Hirshfeld surface analysis". *CrystEngComm.* 11(1) 19–32, 2009.
- [40] A. Fatima, G. Khanum, S. Kumar Srivastava, I. Verma, N. Siddiqui y S. Javed, "Synthesis, computational, spectroscopic, hirshfeld surface, electronic state and molecular docking studies on diethyl-5-amino-3-methylthiophene-2,4-dicarboxylate". *Chem. Phys. Lett.* 784(7) 139-103, 2021.
- [41] H. EL Hamdani, M. EL Amame y C. Duhayon, "Preparation, spectral characterization, crystal structure, thermal analysis and Hirshfeld surface analysis of the complex $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)] \cdot 3(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2) \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ ". *Inorg.Chem.Commun.* 111(10) 107-663, 2020.
- [42] C. A. García-carreño, C. Cardona-restrepo, E. Castro-giraldo, O. E. R. Alvarez, J. Ellena y R. F. D. Vries, "Físicoquímica e Inorgánica Estudio estructural y supramolecular del ácido Structural and supramole- zoic acid Estudio estrutural e supramolecular do composto Resumen Materiales y métodos". 50(2) 40–48, 2021.
- [43] D. A. Skoog, D. M. West, J. Holler y S. R. Crouch, "*Fundamentos de Química Analítica*". Ceneage Learning. México. 1090, 2015.
- [44] R. H. Petrucci, W. S. Harwood y F. G. Herring, "Química General". Pearson Educación. 8va. Ed. Madrid. 1288, 2003 .
- [45] B. Wardle, "*Principles and Applications of Photochemistry*". Johon Wiley and Sond. 1ra. Ed. United Kingdom. 1276, 2009.
- [46] D. A. Skoog, J. F. Holler y S. R. Crouch, "*Principios de análisis instrumental*". Cenage Learning. 6ta Ed. México. 1011, 2008.
- [47] A. P. Demchenko, "Introduction to fluorescence sensing". *Introd. to Fluoresc. Sens.* 9(1) 1–586, 2009.

- [48] K. Michael, "Characterization of electronic transitions in complex molecules". *Discuss. Faraday Soc.* 9(1) 14–19, 1950.
- [49] C. E. Housecroft and A. G. Sharpe. "*Química Inorgánica*". Pearson Ed. 2da. Madrid. 960, 2006.
- [50] S. Gurjar, S. K. Sharma, A. Sharma y S. Ratnani, "Pyridazinium based ionic liquids as green corrosion inhibitors: An overview". *Electrochem. Sci. Adv.* (5) 1–14, 2021.
- [51] A. Reyes Baeza y A. de J. Garcia Mendoza, "*Principios de electroquímica analítica*." Documentos.UNAM, 2011.
- [52] K. A. Goldsby y R. Chang, "*Química*". Mc Graw Hill Companies. 11va. Ed. México, D.F. 1172, 2013.
- [53] J. L. Ramírez Reyes ay J. Urruchurtu Chavarín, "*Métodos Experimentales en la Ciencia de la Corrosión*".UAEM. Vol.80. Chamilpa Morelos. 76, 2007.
- [54] P. Lampman, K. Vyvyan y D. L. Pavia, "*Introduction to Spectroscopy*". Cengage Learning. 4ta. Ed. Washington. 729, 2014.
- [55] A. B. Favero Giorgis, "Complejos ternarios de cobre (II) con ligando 'tipo salicilaldiminato' y diaminas quelantes como ligandos auxiliares". *J. Apply, Cryst.* 43 920-925, 2020.
- [56] F. Ciucci, "Modeling electrochemical impedance spectroscopy". *Curr. Opin. Electrochem.* 13(1) 132–139, 2019.
- [57] M. E. Ruelas-Ávila *et al*, "Crystal structure, Hirshfeld surface, DFT calculations and photophysical properties of 2,4,5-tris(4-pyridyl)imidazole hydrogen chloride". *J. Mol. Struct.* 12-13, 2020.
- [58] N. Kazuo, "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*". John Wiley & Sons. 4ta. Ed. Wisconsin. 479, 1986.
- [59] G. B. Bagihalli, P. G. Avaji, S. A. Patil y P. S. Badami, "Synthesis, spectral characterization, in vitro antibacterial, antifungal and cytotoxic activities of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 1,2,4-triazole Schiff bases". *Eur. J. Med. Chem.*

43(12) 2639–2649, 2008.

- [60] W. J. She, Y. F. Cui, C. Liu y L. Wang, “Structurally characterized dinuclear zinc(II) and copper(II) coumarin-based N₂O₂-donor complexes: syntheses, Hirshfeld analyses and fluorescent properties”. *Transit. Met. Chem.* 45(5) 363–372, 2020.
- [61] G. Socrates, "*Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*". Jhon Wiley and Sons. 3ra. Ed. New York, USA. 343, 2004.
- [62] R. Mani, I. B. Rietveld, K. Varadharajan, M. Louhi-Kultanen y S. Muthu, “Fluorescence properties reinforced by proton transfer in the salt 2,6-diaminopyridinium dihydrogen phosphate”. *J. Phys. Chem. A.* 118(34) 6883–6892, 2014.
- [63] R. Arroyo Gómez. “Técnicas nalíticas empleadas en la caracterización de poliésteres insaturados”. Centro de Investigación de Química Aplicada. 85, 2004.
- [64] M. L. Larter, M. Phillips, F. Ortega, G. Aguirre, R. Somanathan y P. J. Walsh, “Synthesis of racemic cis and trans 2,4,5-tripyriddyimidazolines”. *Tetrahedron Lett.* 39(27) 4785–4788, 1998.
- [65] S. I. Yusa, “Polymer characterization.” *Polym. Sci. Nanotechnol. Fundam. Appl.* 105–124, 2020.
- [66] H. M. Abd El-Lateef, A. M. Abu-Dief y M. A. A. Mohamed, “Corrosion inhibition of carbon steel pipelines by some novel Schiff base compounds during acidizing treatment of oil wells studied by electrochemical and quantum chemical methods”. *J. Mol. Struct.* 1130 522–542, 2017.

8 ANEXOS

Participación en el congreso LatinXChem en el área de química inorgánica.

