

# UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO



## FACULTAD DE INGENIERIA EN SISTEMAS ELECTRÓNICA E INDUSTRIAL

### MAESTRÍA EN QUÍMICA MENCIÓN QUÍMICA-FÍSICA

---

**Tema:** “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS BIOMIMÉTICOS  
DE MOLIBDENO CON LIGANTES NITROGENADOS POLIDENTADOS”

---

Trabajo de Titulación previo a la obtención del Grado Académico de Magister en  
Química

Modalidad de Titulación Proyecto de Desarrollo

**Autor:** Ingeniero Oscar Gonzalo Salazar Santana

**Director:** Doctor Juan Pablo Saucedo Vázquez

Ambato – Ecuador

2022

## **APROBACIÓN DEL TRABAJO DE TITULACIÓN**

A la Unidad Académica de Titulación de la Facultad de Ingeniería en Sistemas, Electrónica e Industrial.

El Tribunal receptor de la Defensa del Trabajo de Titulación presidido por Ingeniera Elsa Pilar Urrutia Urrutia Magister, e integrado por los señores: Biofísico Cristian Isaac Vacacela Gómez PhD, Ingeniera Maribel Cecilia Pérez Pirela PhD, designados por la Unidad Académica de Titulación de Posgrado de la Universidad Técnica de Ambato, para receptor el Trabajo de Titulación con el tema: “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS BIOMIMÉTICOS DE MOLIBDENO CON LIGANTES NITROGENADOS POLIDENTADOS”, elaborado y presentado por el señor, Ingeniero Oscar Gonzalo Salazar Santana, para optar por el Grado Académico de Magíster en Química, Mención Química-Física, una vez escuchada la defensa oral del Trabajo de Titulación el Tribunal aprueba y remite el trabajo para uso y custodia en las bibliotecas de la Universidad Técnica de Ambato.

-----

Ing. Elsa Pilar Urrutia Urrutia Mg.  
**Presidente y Miembro del Tribunal de Defensa**

-----

Biofísico Cristian Isaac Vacacela Gómez PhD  
**Miembro del Tribunal de Defensa**

-----

Ing. Maribel Cecilia Pérez Pirela PhD  
**Miembro del Tribunal de Defensa**

## **AUTORÍA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN**

La responsabilidad de las opiniones, comentarios y críticas emitidas en el Trabajo de Titulación presentado con el tema: “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS BIOMIMÉTICOS DE MOLIBDENO CON LIGANTES NITROGENADOS POLIDENTADOS”, le corresponde exclusivamente a: Ingeniero Oscar Gonzalo Salazar Santana, Autor bajo la Dirección de Doctor Juan Pablo Saucedo Vázquez, Director del Trabajo de Titulación; y el patrimonio intelectual a la Universidad Técnica de Ambato.

-----  
Ingeniero Oscar Gonzalo Salazar Santana

**AUTOR**

-----  
Doctor Juan Pablo Saucedo Vázquez

**DIRECTOR**

## **DERECHOS DE AUTOR**

Autorizo a la Universidad Técnica de Ambato, para que el Trabajo de Titulación, sirva como un documento disponible para su lectura, consulta y procesos de investigación, según las normas de la Institución.

Cedo los Derechos de mi Trabajo de Titulación, con fines de difusión pública, además apruebo la reproducción de este, dentro de las regulaciones de la Universidad Técnica de Ambato.

-----  
Ingeniero Oscar Gonzalo Salazar Santana  
C.C 1803722774

## ÍNDICE GENERAL

### Contenido

PORTADA .....	i
APROBACIÓN DEL TRABAJO DE TITULACIÓN .....	ii
AUTORÍA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN.....	iii
DERECHOS DE AUTOR .....	iv
ÍNDICE GENERAL.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS .....	viii
ÍNDICE DE TABLAS.. .....	x
AGRADECIMIENTO .....	xi
DEDICATORIA .....	xii
RESUMEN EJECUTIVO .....	xiii
EXECUTIVE SUMMARY .....	xv
CAPÍTULO I .....	18
1.1 Introducción .....	18
1.1.1 Complejo de Mo(VI) con el Ligante hidrazona.....	22
1.2 Justificación .....	23
1.3 Objetivos .....	24
1.3.1 Objetivo General.....	24
1.3.2 Objetivos Específicos.....	24
CAPÍTULO II.....	25
2.1 Antecedentes Investigativos .....	25
2.1.1 Usos del Molibdeno .....	25
2.1.2 Fuentes de Molibdeno .....	26
2.2 Síntesis de Compuestos Biomiméticos .....	26
2.3 Técnicas de Caracterización .....	27
2.3.1 Susceptibilidad Magnética .....	27
2.3.1.1 Tipos de comportamiento magnético .....	28
2.3.1.1.1 Diamagnetismo .....	28

2.3.1.1.2 Paramagnetismo .....	28
2.3.2 Espectroscopia Infrarroja .....	29
2.3.3 Espectroscopia Ultravioleta Visible .....	30
2.3.4 Resonancia Paramagnética Electrónica .....	31
2.3.6 Electroquímica .....	33
2.3.6.1 Mediciones Voltamétricas .....	34
CAPITULO III .....	36
3.1 Ubicación .....	36
3.2 Equipos y Materiales .....	36
3.2.1 Reactivos .....	36
3.2.2 Equipos .....	37
3.2.3 Metodología .....	38
3.2.3.1 Síntesis de Ligantes .....	38
3.2.3.2 Síntesis de Complejos .....	40
3.2.3.3 Caracterización de los Complejos.....	41
3.3 Tipos de Investigación .....	42
3.4 Prueba de Hipótesis .....	43
3.4.1 Hipótesis Nula .....	43
3.4.2 Hipótesis Alternativa .....	43
3.5 Procesamiento de Información y análisis estadístico .....	43
3.5.1 Caracterización por Resonancia Paramagnética Complejo Mo-L3.....	45
CAPÍTULO IV .....	46
4.1 Resultados y Discusión .....	46
4.1.1 Ligante L1 .....	46
4.1.1.1 Síntesis del Ligante .....	46
4.1.1.2 Caracterización por Susceptibilidad Magnética .....	46
4.1.1.3 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja .....	46
4.1.2 Ligante L2 .....	47
4.1.2.1 Síntesis del Ligante .....	47
4.1.2.2 Caracterización por Susceptibilidad Magnética .....	49
4.1.2.3 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja .....	49

4.1.3 Ligante L3 .....	49
4.1.3.1 Síntesis del Ligante .....	49
4.1.3.2 Caracterización por Susceptibilidad Magnética .....	49
4.1.3.3 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja .....	49
4.1.3.4 Caracterización Electroquímica .....	50
4.1.4 Complejo Mo-L1.....	51
4.1.4.1 Caracterización por Susceptibilidad Magnética .....	51
4.1.4.2 Caracterización por UV-Vis .....	51
4.1.4.3 Caracterización por Espectroscopía Infrarroja .....	52
4.1.4.4 Caracterización Electroquímica .....	53
4.1.5 Complejo Mo-L2 .....	54
4.1.5.1 Caracterización por Susceptibilidad Magnética .....	54
4.1.5.2 Caracterización por UV-Vis .....	54
4.1.5.3 Caracterización por Espectroscopía Infrarroja .....	55
4.1.6 Complejo Mo- L3 .....	56
4.1.6.1 Caracterización por Susceptibilidad Magnética .....	56
4.1.6.2 Caracterización por UV-Vis .....	56
4.1.6.3 Caracterización por Espectroscopía Infrarroja .....	57
4.1.6.4 Caracterización Electroquímica .....	58
4.1.6.5 Caracterización por Resonancia Paramagnética .....	62
CAPÍTULO V .....	64
5.1 Conclusiones .....	64
5.2 Recomendaciones .....	65
5.3 Bibliografía .....	66
5.4 Anexos .....	71
5.4.1 Asignación de grupos funcionales para espectroscopía infrarroja .....	71
5.4.2 Caracterización de la Sal de Molibdeno .....	71
5.4.2.1 Caracterización por Susceptibilidad Magnética .....	71
5.4.2.2 Caracterización por UV-Vis .....	72
5.4.3 Caracterización Electroquímica de la Etilendiamina .....	72
5.4.4 Cuadro de referencia de colores.....	73

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Síntesis de amoniaco por Haber-Bosch .....	19
Figura 2. Complejo de Mo(VI) con Ligante hidrazona .....	22
Figura 3: Vista en perspectiva de la estructura del disulfuro de molibdeno .....	26
Figura 4: Compuestos metálicos relevantes en reducción de nitrógeno a nivel de laboratorio.....	27
Figura 5: Determinación experimental de espines pareados mediante una balanza de Gouy.....	28
Figura 6: Representación de los diferentes tipos de vibraciones moleculares .....	30
Figura 7: Transición de un electrón del estado basal al estado excitado.....	31
Figura 8: División de una línea espectral en varios componentes en presencia de un campo magnético estático .....	32
Figura 9: Cambio en el estado del spin por incidencia de un campo magnético.....	33
Figura 10: Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo al convenio planteado por la IUPAC .....	35
Figura 11: Ligantes sintetizados .....	38
Figura 12: Espectros EPR Mo(VI) – (MoV).....	45
Figura 13: Espectro infrarrojo del Ligante 1 .....	47
Figura 14: Espectro infrarrojo del Ligante 2 .....	48
Figura 15: Espectro infrarrojo del Ligante 3 .....	50
Figura 16: Voltamperograma Ligante 3 con respecto a Ag/AgCl .....	51
Figura 17: Espectro UV-Vis del Complejo Mo-L1.....	52
Figura 18: Espectro infrarrojo del Complejo Mo-L1.....	53
Figura 19: Voltamperograma Complejo Mo-L1 con respecto a Ag/AgCl .....	53
Figura 20: Espectro UV-Vis del Complejo Mo-L2.....	55
Figura 21: Espectro Infrarrojo del Complejo Mo-L2.....	56
Figura 22: Espectro UV-Vis del Complejo Mo-L3 .....	57
Figura 23: Espectro Infrarrojo del Complejo Mo-L3 .....	58
Figura 24: Voltamperograma Complejo Mo-L3 .....	59
Figura 25: Voltamperograma Ferroceno .....	60

Figura 26: Voltamperograma Complejo Mo-L3 + Ferroceno .....	61
Figura 27: Espectro EPR de oxidación de molibdeno .....	63
Figura 28: Espectro UV-Vis de la sal de molibdeno .....	72
Figura 29: Voltamperograma Etilendiamina con respecto a Ag/AgCl.....	72

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Criterios para la ponderación de la caracterización de los complejos.....	44
Tabla 2: Valores para la ponderación de la caracterización de los complejos .....	44
Tabla 3: Valores obtenidos de la caracterización de los complejos.....	44
Tabla 4: Datos referenciales de g y constantes de acoplamiento hiperfino.....	45
Tabla 5: Asignación para grupos funcionales en Espectroscopia IR.....	71

## **AGRADECIMIENTO**

Muy agradecido con la querida Alma Mater de Ambato la cual me ha acogido en toda en toda la etapa de formación profesional, a la Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay Tech la cual me albergó en la etapa de desarrollo experimental de este trabajo.

A Juan Pablo mi tutor de Tesis, por su amistad y por todos los conocimientos compartidos, por ser un ejemplo de ser humano y docente.

A todas las personas que formaron parte de este proceso, Docentes, Amigos, Compañeros y Personal Administrativo.

## **DEDICATORIA**

A mis padres y abuelos por ser un ejemplo de lucha y perseverancia,  
a mi hermana por ser un ejemplo de responsabilidad y dedicación,  
al team packs por obligarme a no rendirme con sus muestras de respeto,  
a mi amor por toda la alegría que trajo a mi vida,  
a todos quienes me acompañaron en esta etapa.

**UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA EN SISTEMAS ELECTRÓNICA E**  
**INDUSTRIAL**

**MAESTRÍA EN QUIMICA MENCIÓN QUÍMICA – FÍSICA**

**TEMA:** “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS BIOMIMÉTICOS  
DE MOLIBDENO CON LIGANTES NITROGENADOS POLIDENTADOS”

**AUTOR:** Ingeniero Oscar Gonzalo Salazar Santana

**DIRECTOR:** Doctor Juan Pablo Saucedo Vázquez

**LÍNEA DE INVESTIGACIÓN:** Seguridad y soberanía alimentaria

**FECHA:** 8 de enero del 2022

**RESUMEN EJECUTIVO**

La eficiencia de los ecosistemas terrestres se encuentra limitada debido a la baja disponibilidad de nutrientes. Para las plantas la disponibilidad de nitrógeno (N) es una de las principales limitantes en el rendimiento de los cultivos. La desnitrificación es el proceso más importante para el ciclo del nitrógeno, ya que éste devuelve el nitrógeno fijado a la atmósfera por procesos de respiración microbiana, también involucra la reducción asimilatoria del nitrito para convertirlo en amonio e incorporarlo al metabolismo celular. En el presente trabajo se sintetizó tres Ligantes (L1, L2, L3) a partir de la reacción entre una amina y un aldehído, estos ligantes se hizo reaccionar con bis (acetilacetato) dioxomolibdeno (VI) como fuente de molibdeno, producto de estas reacciones se obtuvo tres compuestos (Mo-L1, Mo-L2, Mo-L3) los cuales fueron sintetizados con el objeto de obtener un compuesto de coordinación que presente un centro metálico con electrones disponibles, y un ligante lábil que pueda ser sustituido fácilmente. En la caracterización se empleó técnicas de espectroscopia, para poder identificar bandas vibratorias de deformación y de tensión, específicas de los diferentes grupos funcionales, se obtuvo las características magnéticas de los complejos, así también por medio de técnicas electroquímicas se determinó los potenciales redox. Por medio de la caracterización fue posible determinar el compuesto que presentaba las características esperadas para un compuesto biomimético de molibdeno con ligantes polidentados.

El Complejo Mo-L3 en la caracterización IR (Espectroscopia Infrarroja) presentó bandas vibratorias a los 894 y 914  $\text{cm}^{-1}$  características de un enlace Mo = O, en la caracterización UV-Vis (Espectroscopia Ultra violeta-visible) no presentó ninguna señal de transición electrónica, con lo cual se comprobó que se obtuvo un complejo de coordinación con un centro metálico de Molibdeno con estado de oxidación VI, por lo cual con este complejo se procedió a hacer un análisis con EPR (Resonancia paramagnética electrónica) para comprobar el estado de oxidación inicial del Molibdeno, y demostrar que mediante la adición de un potencial eléctrico, es posible obtener un complejo con una especie de Molibdeno en estado de oxidación V.

**Descriptores:** Biomiméticos, compuestos de coordinación, diamagnetismo, ligantes, molibdeno, nitrógeno, oxidación, polidentados, síntesis.

**UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA EN SISTEMAS ELECTRÓNICA E**  
**INDUSTRIAL**

**MAESTRÍA EN QUIMICA MENCIÓN QUÍMICA – FÍSICA**

**THEME: “SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIOMIMETIC  
MOLYBDENUM COMPOUNDS WITH POLYDENTATE NITROGENOUS  
LIGANDS”**

**AUTHOR:** Ingeniero Oscar Gonzalo Salazar Santana

**DIRECTED BY:** Doctor Juan Pablo Saucedo Vázquez

**LINE OF RESEARCH:** Food security and sovereignty

**DATE:** January 8th, 2022

**EXECUTIVE SUMMARY**

The efficiency of terrestrial ecosystems is limited due to low nutrient availability. For plants, nitrogen (N) availability is one of the main limiting factors in crop yield. Denitrification is the most important process for the nitrogen cycle, since it returns the nitrogen fixed to the atmosphere by microbial respiration processes, it also involves the assimilatory reduction of nitrite to convert it into ammonium and incorporate it into cell metabolism. Therefore, in this work three ligands (L1, L2, L3) were synthesized from the reaction between an amine and an aldehyde, these ligands were reacted with bis(acetylacetonate) dioxomolybdenum (VI) as a source of molybdenum. As a result of these reactions, three compounds were obtained (Mo-L1, Mo-L2, Mo-L3) which were synthesized with the aim of obtaining a coordination compound that presents a metal center with available electrons and a labile ligand that can be easily substituted.

In the characterization, spectroscopy techniques were used to identify strain and stress vibrational bands, specific to the different functional groups, the magnetic characteristics of the complexes were obtained, as well as the redox potentials were determined by means of electrochemical techniques. By means of the characterization it was possible to determine the compound that presented the expected characteristics for a biomimetic molybdenum compound with polydentate ligands.

The Mo-L3 complex in the IR (infrared spectroscopy) characterization presented vibrational bands at 894 and 914  $\text{cm}^{-1}$  characteristic of a Mo = O bond, in the UV-Vis (Ultraviolet-visible spectroscopy) characterization it did not present any electronic transition signal, which proved that a coordination complex was obtained with a Molybdenum metallic center with oxidation state VI, Therefore, an EPR (Electron paramagnetic resonance) analysis was performed with this complex to verify the initial oxidation state of Molybdenum, and to demonstrate that by adding an electric potential, it is possible to obtain a complex with a Molybdenum species in oxidation state V.

**Descriptors:** Biomimetics, coordination compounds, diamagnetism, ligands, molybdenum, nitrogen, oxidation, polydentate, synthesis.

## LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS

IR: Espectroscopia Infrarroja

UV-VIS: Espectroscopia ultravioleta-visible

EPR: Resonancia paramagnética

VC: Voltametría cíclica

L1: Ligante 1 (etilendiamina + 2 piridincarboxialdehido en alcohol etílico)

L2: Ligante 2 (dietilentriamina + 2 piridincarboxialdehido en alcohol etílico)

L3: Ligante 3 (dietilentriamina + 2 piridincarboxialdehido, reducido con  $H_2/Pd$ , precipitado con HCl)

SAL Mo: Bis (acetilacetato dioxomolibdeno VI)

PF: Punto de fusión

PE: Punto de ebullición

PM: Peso molecular

S: Soluble

$\delta$ : Densidad

A: Constante de acoplamiento hiperfino

g: Radio giro magnético

## CAPÍTULO I

### EL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

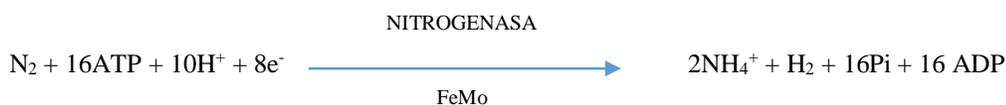
#### 1.1. Introducción

La eficiencia y dinámica de los ecosistemas terrestres se encuentra limitada a la disponibilidad de nutrientes. Para las plantas la disponibilidad de nitrógeno (N) es la principal limitante en el rendimiento de los cultivos, que junto con el fósforo (P) determinan el crecimiento vegetal. Con el objeto de incrementar la disponibilidad de estos nutrientes y mejorar la productividad de los cultivos, se agrega al suelo fertilizantes cuya utilización es crítica para la producción de alimentos, sin embargo, hoy en día se ha convertido en una práctica que acarrea serias consecuencias ambientales (Vitousek, et al., 1997).

La disponibilidad de los nutrientes en el suelo, tiene una relación directa con la interacción con la biomasa microbiana. Diferentes formas de vida participan en los procesos que se llevan a cabo en el suelo (Madsen, 2011), de la microbiota disponible en el suelo dependen funciones como hacer disponibles los nutrientes para ellas mismas y para otras formas de vida como las plantas, dinámica esencial para el mantenimiento de los ciclos biogeoquímicos (Cadwell, 2005).

La desnitrificación es el proceso más importante para el ciclo del nitrógeno, éste devuelve el nitrógeno fijado a la atmósfera por procesos de respiración microbiana, a través de la reducción desasimilatoria de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) y nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) a  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ , respectivamente; también involucra la reducción asimilatoria del nitrito para convertirlo en amonio e incorporarlo al metabolismo celular (Simon, 2002).

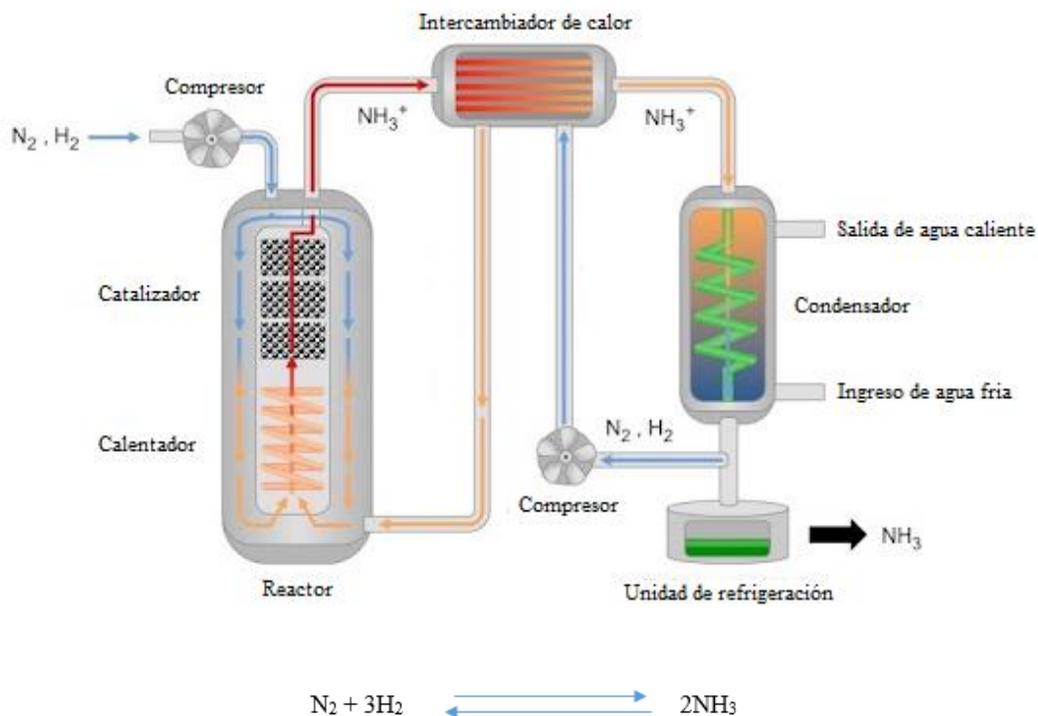
La fijación del nitrógeno consiste en la conversión del gas dinitrógeno inerte en nitrógeno reactivo que se vuelve disponible para todas las formas de vida a través del ciclo del nitrógeno. Este proceso es llevado a cabo por un número limitado de bacterias conocidas como organismos diazótrofos. La fijación biológica del nitrógeno es una reacción de reducción que requiere energía (Adenosín trifosfato) y la participación de la enzima nitrogenasa, presente en dichos microorganismos diazótrofos, que cataliza la siguiente reacción:



**Ecuación 1:** Reacción de fijación biológica de nitrógeno.

Luego, el amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) es combinado con ácidos orgánicos para formar aminoácidos y luego proteínas (Navarro, 2003).

La importancia de contar con especies de nitrógeno asimilables se ve ilustrada en el esfuerzo de la comunidad científica por desarrollar métodos de obtención de dichas especies químicas. Uno de los casos más notables es el de Haber Fritz quien producto de su investigación planteó un método de producción de amoníaco hace más de 100 años, luego adoptado por Carl Bosch para escalarlo a proceso industrial (Jiménez-Guaila et al, 2019).



**Figura 1.** Síntesis de amoníaco por Haber-Bosch. (Diario de un Agricultor, 2018).

En este proceso, el hidrógeno que va a ser reducido a  $N_2$  se sintetiza por una reacción redox entre CO y  $H_2O$ , el nitrógeno molecular es captado del aire a través de torres de destilación, seguido ambos gases son dirigidos a un reactor químico y son tratados con un catalizador de hierro (sulfato férrico) a una presión de 150 bar y temperaturas entre 500 y 600 °C para obtener  $NH_3$ . El proceso de Haber-Bosch es costoso y altamente contaminante, sin embargo, se estima que el 40% de la población de la tierra depende de la producción de fertilizantes obtenidos por este proceso (Jiménez-Guaila et al, 2019).

Para aportar con la comprensión completa del mecanismo de fijación de nitrógeno *in vivo*, se ha contribuido con la síntesis de nuevos compuestos biomiméticos funcionales adecuados para llevar a cabo la reacción de reducción del dinitrógeno en condiciones menos contaminantes que las utilizadas en el método Haber-Bosch. La síntesis de los compuestos biomiméticos de nitrogenasa inició con la síntesis de complejos de molibdeno-dinitrógeno, los cuales fueron funcionalizados para producir amidas, hidrazidas y compuestos imido, debido a que estos compuestos podrían ser transformados fácilmente en amoníaco. En el primer complejo biomimético que fue sintetizado, el estado de oxidación del molibdeno fue cero, pero a través del tiempo investigaciones posteriores han mejorado la síntesis de nuevos ligantes, que han ajustado el estado de oxidación del molibdeno ( $Mo^{III}$ ,  $Mo^V$  y  $Mo^{VI}$ ) para aumentar su reactividad. Además, el mecanismo de reacción de la nitrogenasa de acuerdo con el modelo de Thorneley y Lowe sugieren que el nitrógeno monoatómico en el centro activo de la enzima se reduce para formar un nitruro ( $N_3^-$ ) antes de la liberación de amoníaco. Sin embargo, estudios posteriores de XES (X-ray emission spectroscopy) modulación envolvente realizados por (Lancaster et al, 2011) complementaron los resultados cristalográficos con los cuales revelaron la presencia de un carbono intersticial en lugar de un átomo de nitrógeno (Spatzal et al, 2011).

La estructura encontrada para el sitio activo corresponde a un complejo de molibdeno (III) con una geometría octaédrica en Mo con tres azufres del grupo Fe-S, dos de oxígeno del homocitrato bidentado y el grupo imidazol de una histidina (Einsle et al, 2002).

Entre los aportes más relevantes para los avances en la comprensión de la estructura y la función de la nitrogenasa son los siguientes: (i) se determinó que la nitrogenasa es un

sistema de dos componentes, mismo que consta de la proteína FeMo (también llamada dinitrogenasa reductasa), (ii) es necesaria una fuente reductora y Mg ATP para la catálisis, (iii) la proteína Fe y la FeMo se asocian y se disocian en un ciclo catalítico que involucra la transferencia de electrones individuales y la hidrólisis de Mg ATP, (iv) se descubrió que la proteína FeMo está formada por dos tipos de metales, el cofactor de hierro y molibdeno (FeMoco), los cuales constituyen el sitio activo para la unión y reducción del sustrato, y el cluster-P, que está involucrado en la transferencia de electrones de la proteína Fe a FeMoco, (v) las estructuras cristalográficas fueron resueltas para las proteínas Fe y FeMo, y (vi) también se revelaron las nitrogenasas de V y Fe, en las cuales el Mo de FeMoco es reemplazado por V o Fe (Robles, 2018).

A pesar de la acumulación de esta información para el aporte del conocimiento funcional y estructural, el mecanismo catalítico aún es desconocido. La resolución de diferentes estructuras por difracción de rayos X de alta resolución han proporcionado información sobre la naturaleza del cofactor FeMo y del sitio activo, identificando recientemente un carbono intersticial, mientras que las estructuras de las dos proteínas en el complejo han mostrado sus puntos de unión y el entorno proteico al cuál se encuentra unido (Robles, 2018).

El recuento anterior deja clara la importancia del molibdeno en el sitio activo de la nitrogenasa. Con número atómico 42, el Mo es un elemento de la segunda serie de transición que se encuentra en el grupo 6 de la tabla periódica y que no es posible encontrarlo en la naturaleza en forma de metal puro (Barceloux, 1999). Su configuración electrónica es  $[\text{Kr}]4d^55s^1$  y presenta 6 isótopos estables y más de dos docenas de radioisótopos con periodos de desintegración del orden de segundos. Siete isótopos de masas atómicas 92, 94, 95, 96, 97, 98 y 100 se encuentran en la naturaleza, siendo el  $^{98}\text{Mo}$  el más abundante, y representando en torno al 24,14% del total. Se conocen estados de oxidación que varían desde -II hasta +VI (Audi et al, 2003).

Varios grupos de investigadores han abordado la pregunta de qué características de este metal lo hacen tan adecuado para participar en las reacciones que cataliza (Stiefel, 1977). En este sentido, se reconocen tres razones que explican su elevada especificidad. Por un lado, está el hecho de que todas estas reacciones consisten en un intercambio de dos

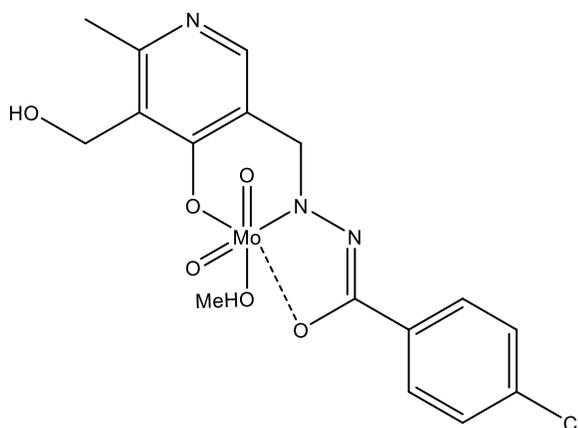
electrones, favorecido en el Mo debido a la elevada estabilidad de estados de oxidación que difieren entre sí en dos unidades (III y V, y principalmente IV y VI). Por otro lado, está la tendencia del Mo(IV) a formar complejos octaédricos con ligantes orgánicos en medio acuoso, lo que estabiliza al metal y facilita la formación de centros catalíticos en donde los enlaces de coordinación no tienen por qué estar restringidos únicamente a los formados entre el Mo y la propia proteína, permitiendo la interacción directa entre el metal y el sustrato. Además, muchos de estos procesos consisten en la transferencia de grupos oxo debido a que los enlaces Mo-O se forman y rompen con mayor facilidad que en el caso de los de metales de la primera serie de transición (Stiefel, 1977).

### 1.1.1 Complejo de Mo(VI) con el Ligante hidrazona

Este tipo de compuestos de coordinación Mo-hidrazona ya han sido descritos en la bibliografía, pero no existen muchos datos sobre sus características en química biológica, habiendo sido principalmente utilizados en catálisis (Reytman, et al, 2012).

Dado que parece claro que el Mo desarrolla la mayor parte de su actividad biológica en su estado de oxidación VI, se ha buscado que el metal mantenga este mismo estado de oxidación en el complejo de estudio (Reytman, et al., 2012).

La química de coordinación del Mo(VI) se compone prácticamente en su totalidad de oxo complejos de geometría octaédrica conteniendo la unidad  $\text{MoO}_2^{2+}$ , con los oxígenos terminales ocupando posiciones *cis* (Coughlan, 1980). Esta información fue utilizada a la hora de prever la isomería de la molécula.



**Figura 2.** Complejo de Mo(VI) con Ligante hidrazona (Coughlan, 1980).

Como se puede observar (Figura 2), el compuesto con Ligante hidrazona actúa uniéndose al Mo como un ligante tridentado a través de dos Oxígenos y un Nitrógeno (Coughlan, 1980).

## **1.2 Justificación**

La fijación del nitrógeno es de gran importancia para el sector agronómico y por ende de alta importancia económica del país, debido a que la disponibilidad de nitrógeno asimilable es un factor limitante para la producción agrícola a nivel global. Gran parte de la población humana carecería de sustento alimenticio sin la aplicación de los procesos industriales para la síntesis de fertilizantes nitrogenados, debido a que más de la mitad del aporte de nitrógeno asimilable que sostiene a la población de la tierra proviene de procesos no biológicos, debido a esto hay gran interés en comprender como la enzima nitrogenasa realiza el proceso de la fijación del  $N_2$  a temperatura y presión ambiente (Robles, 2018). Existen varias contribuciones enfocadas en elucidar los mecanismos de fijación biológica del nitrógeno, por lo cual se han venido investigando diferentes procedimientos para la síntesis de compuestos que cumplan con la función adecuada para llevar a cabo la reacción de reducción del dinitrógeno en condiciones similares a las desarrolladas enzimáticamente.

La nitrogenasa que es la enzima encargada de realizar la reacción de fijación de nitrógeno, es una enzima compleja dependiente de molibdeno, la cual cataliza la formación de amoníaco por medio de la reducción electroquímica de dinitrógeno a temperatura ambiente y presión atmosférica, utilizando ocho electrones, ocho protones y 16 moléculas de MgATP (Schindelin, et al., 1994). Por lo antes mencionado, el entendimiento del mecanismo de reacción de cómo la naturaleza activa el dinitrógeno es de fundamental importancia para el desarrollo de nuevos catalizadores basados en la estructura del sitio activo de la nitrogenasa (Campiran, 2015).

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 General**

- Sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación de molibdeno con ligantes nitrogenados polidentados como biomiméticos de la enzima nitrogenasa.

### **1.3.2 Específicos**

- Obtener ligantes nitrogenados para la síntesis de los complejos biomiméticos de molibdeno.
- Caracterizar las estructuras de los complejos de molibdeno por medio de los métodos espectroscópicos UV-Vis, Infrarrojo, y electroquímicos.
- Evaluar la funcionalidad del complejo biomimético por medio de un diseño experimental (EPR).

## CAPITULO II

### 2.1 Antecedentes investigativos

Existen varios estudios enfocados en la obtención de complejos que poseen un diseño estructural para emular el sitio activo de la enzima nitrogenasa. La mayoría de estos sistemas son el producto de una serie de estudios enfocados en la reducción de moléculas pequeñas como el dinitrógeno, para lo cual es de gran importancia obtener sistemas que posean similitud con el sitio activo de la nitrogenasa dependiente del molibdeno (Robles, 2018).

Las metaloenzimas forman parte de los catalizadores biológicos, los cuales necesitan iones metálicos como parte de su estructura para desarrollar su actividad enzimática. Las enzimas son sistemas complejos de naturaleza proteica que catalizan una gran variedad de reacciones bioquímicas, dependiendo de las condiciones termodinámicas a las que deben estar expuestos estos sistemas. Por medio de investigaciones ha sido establecido que, en la estructura de las metaloenzimas el metal presente en el centro activo es determinante para favorecer su actividad catalizadora (Saucedo, *et.al.* 2015; Robles, 2018).

Existen varias vías que se desarrollan para la fijación del nitrógeno en la tierra: producción atmosférica, bacteriana e industrial, La fijación de nitrógeno es el proceso principal para obtener amoníaco y mantener la vida. (Casa, 2014).

El nitrógeno se fija en la troposfera mediante reacciones fotoquímicas de dinitrógeno, sin embargo, los óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_x$  obtenidos producto de las reacciones son menos asimilables que el amoníaco o el amonio, por lo cual no contribuyen de una manera significativa a la asimilación de nitrógeno por las plantas (Jiménez-Guaila, et al, 2019).

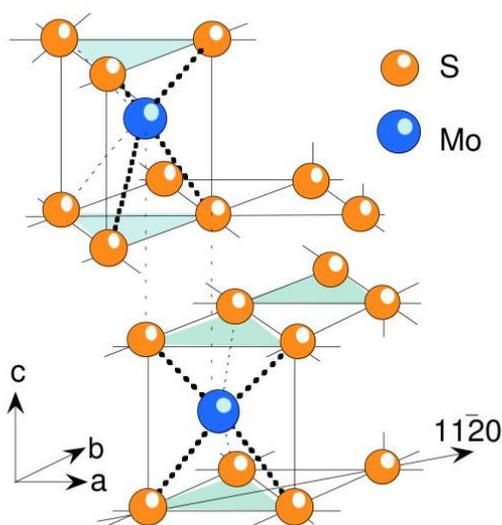
#### 2.1.1 Usos del molibdeno

La química de coordinación del molibdeno ha sido objeto de diferentes investigaciones. Esto debido a que continuamente el molibdeno ha venido apareciendo en los sitios activos de diferentes especies biológicamente importantes como las metaloenzimas. Las características del molibdeno para aparecer en sus diferentes estados de oxidación, desde  $\text{Mo(VI)}$  hasta  $\text{Mo(0)}$ , convierte a los complejos de molibdeno en catalizadores versátiles

para diferentes tipos de reacciones, como la oxidación de compuestos orgánicos (Campirán, 2015).

### 2.1.2 Fuentes de molibdeno

En la naturaleza la fuente principal de molibdeno es la molibdenita, la misma que se encuentra en su forma cristalina y en cuyo centro estructural se encuentra el molibdeno, rodeado en la parte superior e inferior por átomos de azufre, presentando una celda unitaria de tipo hexagonal, la cual muestra a cada átomo de molibdeno rodeado por un prisma triangular de seis átomos de azufre en los vértices del prisma los cuales se encuentran interconectados para dar una estructura de capas de azufre-molibdeno-azufre (Márquez, 2018).



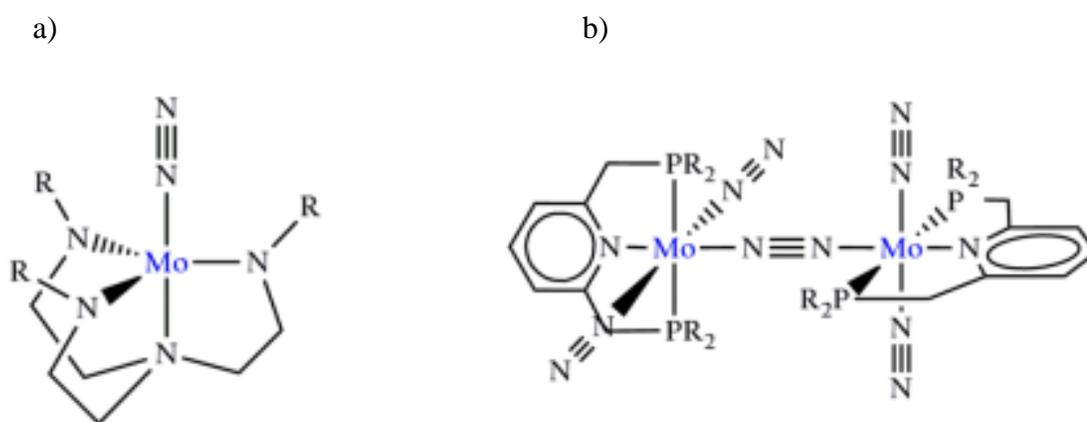
**Figura 3:** Vista en perspectiva de la estructura del disulfuro de molibdeno. Los ejes cristalográficos de la estructura son los de los sistemas hexagonales estándar con a(x,y) paralela y c(z) perpendicular a las capas. La coordinación de los átomos de Mo es prismática trigonal (Marquez, 2018).

## 2.2 Síntesis de Compuestos Biomiméticos

El primer ejemplo de catalizador para la conversión de nitrógeno en amoníaco lo describió Schrock en el año 2003. Este compuesto de molibdeno presenta una estructura de bipirámide trigonal, con un ligando polipodal de cuatro centros de nitrógeno una molécula de nitrógeno en posición apical (Figura 3a). Dicho compuesto es capaz de producir 8 equivalentes de amoníaco por molécula de catalizador. A diferencia de los compuestos de

Chatt las especies de molibdeno participantes en el ciclo se encuentran en estados de oxidación altos (entre III y VI).

En el año 2010 Nishibayashi describió un segundo sistema catalítico que conseguía generar 23 equivalentes de amoníaco por molécula de catalizador en condiciones ambientales. Este complejo consiste en dos centros de Mo unidos por una molécula de dinitrógeno. Cada centro metálico se encuentra de forma hexacoordinada, en un entorno octaédrico, y presenta un ligante tipo pinza, coordinando moléculas de nitrógeno en las posiciones apicales (Figura 4b) (Joven 2015).



**Figura 4:** Compuestos metálicos relevantes en reducción de nitrógeno a nivel de laboratorio (Joven 2015).

## 2.3 Técnicas de caracterización

### 2.3.1 Susceptibilidad Magnética

Es bien conocido que varias sustancias, al ser colocadas en un campo magnético externo, experimenta una magnetización. La susceptibilidad magnética es una de las propiedades inherentes de la materia y nos permite describir la forma y grado de magnetización de cualquier sustancia al ser colocada en un campo magnético. Según que la sustancia adquiera una magnetización en el mismo sentido, o en sentido contrario al campo externo, decimos que la sustancia es paramagnética o diamagnética, respectivamente (Sosa et al, 2016).

### 2.3.1.1 Tipos de comportamiento magnético

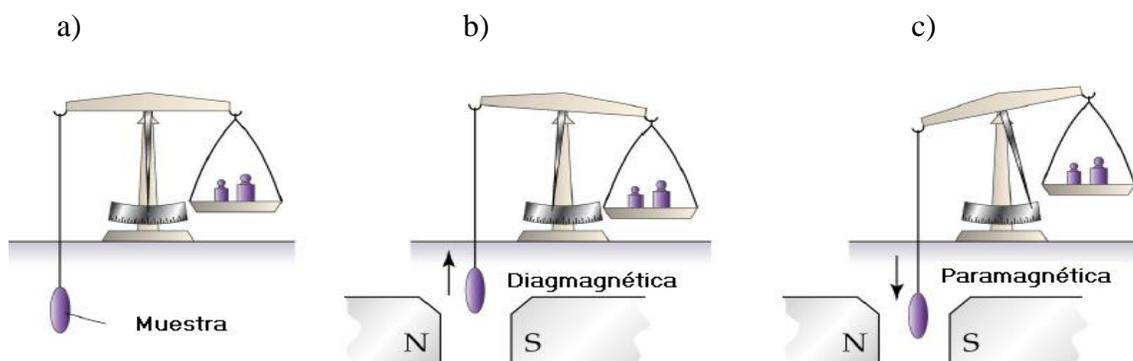
#### 2.3.1.1.1 Diamagnetismo

Su origen se basa en las circulaciones de los pares electrónicos inducidos por el campo, que se oponen a él y que tienden a desplazar la muestra fuera del campo. Por tanto, el signo de la susceptibilidad magnética de las sustancias diamagnéticas es negativo. Como la intensidad de la magnetización es proporcional al campo (la magnetización es nula si el campo es nulo), la susceptibilidad es independiente del propio campo (Figgis, 1960).

#### 2.3.1.1.2 Paramagnetismo

Tiene origen en los momentos angulares de las partículas cargadas, los cuales tienen asociado un momento magnético. Aunque el núcleo atómico es una partícula cargada y puede presentar un momento angular de un spin, sus momentos magnéticos son más de  $10^3$  veces inferiores a los que genera un electrón, y por tanto despreciables. En un electrón, tanto el momento de espín como el angular aportan paramagnetismo, aunque generalmente la aportación del espín es más significativa (Figgis, 1960).

El momento magnético del electrón tiende a alinearse con el campo externo, reforzándolo, por lo que la susceptibilidad paramagnética es positiva. La magnetización paramagnética de una sustancia en ausencia de campo es nula ya que los momentos magnéticos individuales de los electrones se orientan al azar resultando en su mutua anulación (Drago, 1977).



**Figura 5:** Determinación experimental de la susceptibilidad magnética mediante una balanza de Gouy. a) Se tara la balanza en ausencia de campo magnético. b) Sustancia diamagnética, la muestra pesa ligeramente menos en presencia del campo magnético. c) Sustancia paramagnética, la sustancia pesa ligeramente más en presencia del campo magnético.

En presencia de campo, la magnetización aparece como consecuencia de que los estados que alinean el momento magnético con el campo se hacen más estables, y, por tanto, más poblados, tanto más cuando mayor es la intensidad del campo: la magnetización es proporcional al campo y la susceptibilidad independiente del propio campo (Drago, 1977).

### **2.3.2 Espectroscopia Infrarroja (IR)**

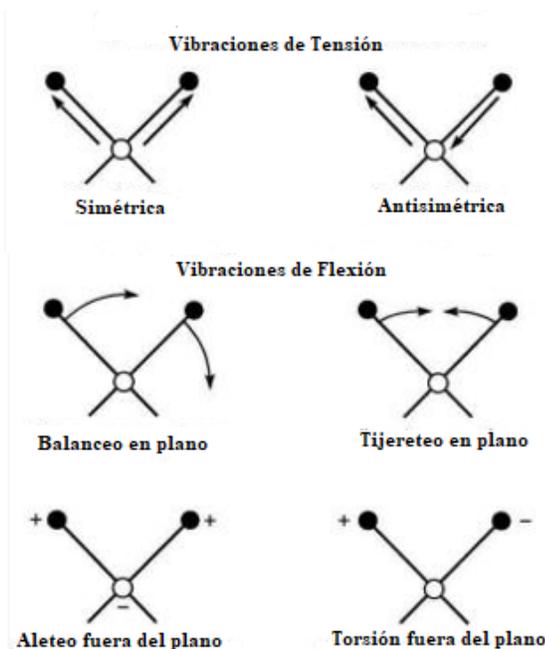
En la espectroscopia infrarroja, la radiación incide con una frecuencia ubicada en la región del infrarrojo a través de la muestra y se determina que fracción de esta radiación incidente fue absorbida,. La frecuencia específica en la que aparece cada banda en el espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula. Así, el espectro vibracional de una molécula constituye una propiedad física única de cada especie, por lo cual se establece como una “huella dactilar” para la identificación de analitos mediante la comparación con espectros de referencia (Serrano 2005).

La técnica de espectroscopia de infrarrojo permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. Esto debido a que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. La espectroscopia de infrarrojo se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, (Hernández, 2018).

Se ha establecido dos categorías básicas de vibraciones: tensión y flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces (Figura 6) (Hernandez, 2018).

Moléculas diatómicas como el monóxido de carbono ( $C\equiv O$ ) mantienen unidos sus átomos mediante el solapamiento de varios orbitales. A determinadas distancias internucleares se establecen balances entre las fuerzas atractivas y las interacciones repulsivas que se generan entre los electrones de los dos átomos. Esta distancia de equilibrio puede ser modificada suministrando energía, y en este sentido se puede idealizar a la molécula como dos masas conectadas por un resorte: el enlace químico representaría a dicho resorte que une a los dos átomos con masas  $M_1$  y  $M_2$ , las cuales vibran con unas frecuencias

características de cada masa y la vibración depende de ellas y de la fortaleza del resorte (Serrano, 2005).



**Figura 6:** Representación de los diferentes tipos de vibraciones moleculares (Hernandez, 2018).

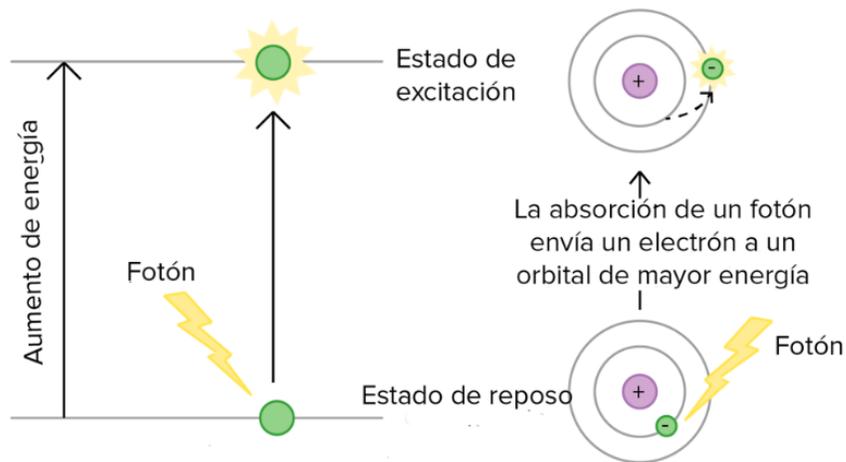
La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre  $12800-10\text{ cm}^{-1}$ . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los equipos analíticos se pueden dividir en tres zonas: IR cercano (NIR):  $12800-4000\text{ cm}^{-1}$ , IR medio:  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ; IR lejano:  $400-10\text{ cm}^{-1}$ , siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales (Serrano, 2005).

### 2.3.3 Espectroscopia Ultravioleta Visible

La Espectroscopia UV-Visible se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa y cualitativa de los componentes en soluciones que contienen iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados (Hernández, 2018). Esta técnica se basa en la absorción de la radiación electromagnética en la muestra en un espectro de longitud entre 200 nm y 800 nm. Cuando la luz incide sobre un material, una parte de ella es reflejada, otra fracción podría ser absorbida por el material, y dependiendo

de la forma y tamaño de la muestra iluminada cabe la posibilidad de que una fracción de la luz incidente es transmita a través del material (Ramirez, 2013).

La energía absorbida por las moléculas produce cambios en la energía electrónica de la molécula que resulta en transiciones de los electrones de valencia. Estas transiciones consisten en la excitación de un electrón desde un orbital de baja energía (estado basal) a un orbital de energía mayor (estado excitado). La energía absorbida depende de la diferencia de energía entre el estado basal y el estado excitado; cuanto menor es la diferencia de energía mayor la longitud de onda de la absorción. El exceso de energía en el estado excitado se emite en forma de calor o luz. El desprendimiento de energía en forma de luz da por resultado la fluorescencia o fosforescencia (García, 2016).



**Figura 7:** Transición de un electrón del estado basal al estado excitado (García, 2016).

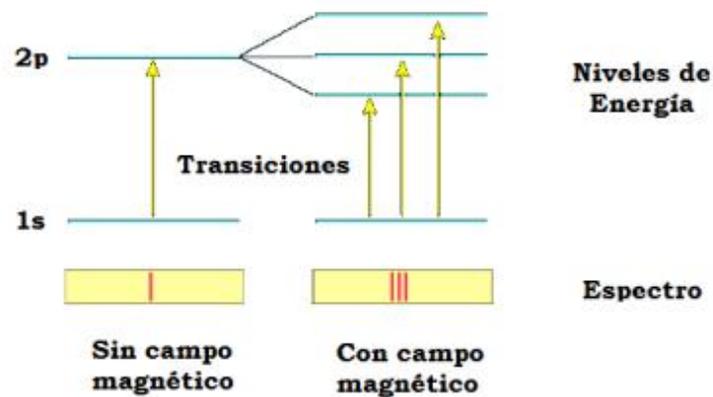
### 2.3.4 Resonancia Paramagnética Electrónica

La Espectroscopía de Resonancia Electrónica (EPR por sus siglas en inglés) es una rama de la espectroscopia en la cual la radiación en frecuencia de microondas es absorbida por moléculas, iones o átomos que posean electrones con spines desapareados.

Existen algunas similitudes entre la resonancia magnética nuclear (NMR) y la resonancia paramagnética electrónica (EPR, siglas en inglés). En la espectroscopía NMR, los dos diferentes estados de energía (cuando  $I=1/2$ ) surgen para la alineación de los momentos magnéticos nucleares en relación con los campos aplicados, y la transición entre ellos

ocurre tras la aplicación de la radiación de la radio frecuencia. En la EPR, diferentes estados de energía surgen de la interacción electrónica de momentos de spines desapareados (dados por  $m_s = \pm 1/2$ ) con el campo magnético, el denominado efecto electrónico Zeeman (Ortega 2015).

Efecto Zeeman es el nombre dado al desdoblamiento de los niveles de energía en un átomo cuando se le aplica un campo magnético externo. El desdoblamiento ocurre debido a la interacción del momento magnético del átomo y el campo magnético externo (Ortega, 2015).

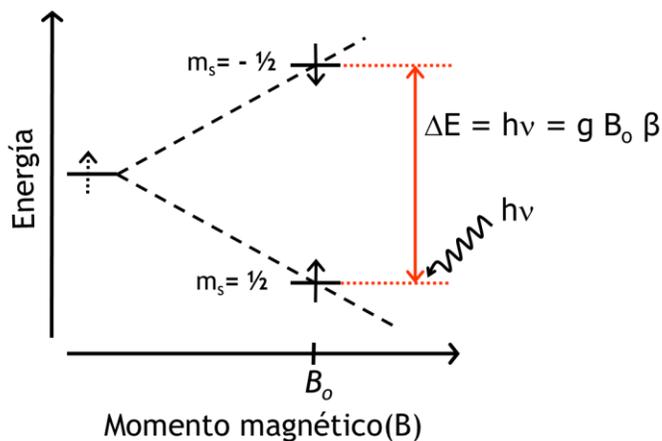


**Figura 8:** División de una línea espectral en varios componentes en presencia de un campo magnético estático (Ortega, 2015).

En el caso de la RMN y el EPR, el efecto Zeeman se refiere a pequeños desdoblamientos en los niveles de energía atómica de los momentos magnéticos nucleares y electrónicos. Este efecto se debe a la interacción del momento magnético total con un campo magnético estático externo (Ortega, 2015).

En la EPR, la diferencia de energía entre los estados del spin  $\alpha$  y  $\beta$  a un valor específico de campo magnético (B) y a un valor de radiación de microondas de frecuencia fija genera un cambio en el estado de espín del electrón. Las condiciones a las que se genera este cambio se conocen como condición de resonancia y se relacionan a través de la ecuación

mostrada en la Figura 9. De esta ecuación el valor de  $g$  es un valor de alta importancia ya que cada especie paramagnética se caracteriza por tener un valor de  $g$  específico (Serrano 2015).



**Figura 9.** Cambio en el estado del spin por incidencia de un campo magnético, donde  $\beta$  corresponde al magnetón de Bohr,  $h$  es la constante de Planck,  $E$  es la energía,  $\nu$  es la frecuencia  $B$  es el campo magnético y  $g$  es la constante de proporcionalidad (Serrano 2015).

Las dos frecuencias más comunes a las que se llevan a cabo los experimentos de EPR son 9,5 GHz (banda-X) y 35 GHz (banda-Q). Los campos magnéticos utilizados en banda-X están alrededor de los 3400 gauss y para la banda-Q llegan hasta los 12500 gauss. Para mayor sensibilidad y mejor resolución espectral de los resultados se usan campos magnéticos muy intensos, este es el caso de la banda-Q. Sin embargo, a pesar de la alta resolución en los resultados en banda-Q, existen varias limitaciones en su uso, por ejemplo, se requieren muestras más pequeñas por lo que la sensibilidad no es tan alta como se podría predecir; es más difícil alcanzar la alta homogeneidad en un campo que requiere frecuencias altas (Serrano 2015).

### 2.3.6 Electroquímica

La electroquímica está enfocada en el estudio de la interacción y correlación de los procesos químicos y eléctricos mediante las reacciones de óxido-reducción. Las reacciones electroquímicas de reducción-oxidación se basan en la transferencia de electrones entre un conjunto de especies químicas, en las cuales se presentará una especie oxidante y una reductora, que a su vez alcanzarán una forma reducida y una forma oxidada

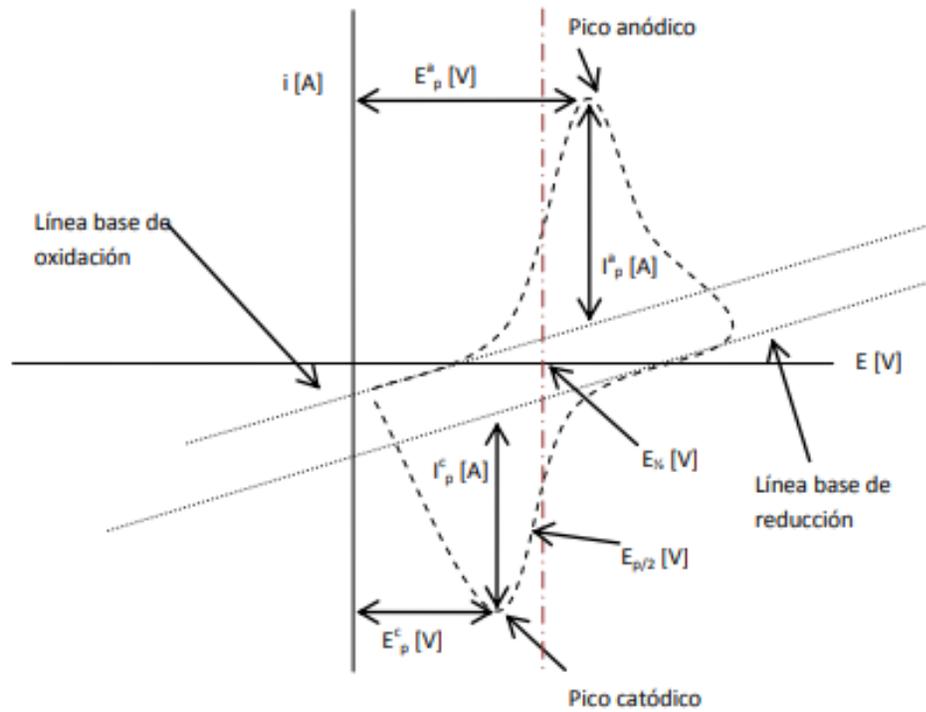
respectivamente. Dichos cambios en estos procesos redox se pueden producir de forma controlada mediante la imposición de potenciales redox a través de electrodos eficientes y un potenciostato, dando lugar así a diferentes técnicas electroquímicas entre las que destacan la voltamperometría y cronoamperometría, entre otras (Rosales, 2018).

### **2.3.6.1 Mediciones Voltamperométricas**

Una de las técnicas electroquímicas clásicas es la voltamperometría cíclica, con la cual se puede estudiar la cinética de las reacciones que ocurren en la superficie del electrodo. Además, esta técnica puede determinar el número de electrones transferidos, potenciales formales, constantes de velocidad de reacción, mecanismos de reacción y coeficientes de difusión (Rivera, 2015).

En esta técnica el ciclo suele darse varias veces, y los potenciales en los que acontece el cambio de la dirección de barrido reciben el nombre de potenciales de inversión ( $E\lambda$ ). Los intervalos de potencial se escogen teniendo en cuenta los valores en los que se produce la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o varios analitos. El resultado de esta técnica se llama voltamperograma cíclico, y se obtiene al graficar la corriente leída al potencial asociado, en una curva del tiempo. En la Figura 10 se muestra un ejemplo de voltamperograma donde se señalan las magnitudes físicas de este patrón de respuesta (Baeza y García, 2011).

Esta técnica permite electrolizar una especie e invertir el potencial para comprobar la formación de su par redox, de esta forma es posible dilucidar mecanismos de reacción. Al variar la velocidad de barrido se puede estudiar la cinética de las reacciones o bien, detectar la aparición de especies intermedias en procesos redox. Si se analiza una muestra con dos o más analitos presentes, su comportamiento es particular, por lo que el voltamperograma resultante no es necesariamente la suma de los voltamperogramas individuales de cada analito (Baeza y García, 2011).



**Figura 10:** Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo al convenio planteado por la IUPAC, en donde  $i$  es la corriente,  $I_p$  es el potencial de ionización, p es pico, a anódico, c es catódico, y  $E$  representa a los potenciales. (Baeza y García, 2011).

## CAPITULO III

### MARCO METODOLÓGICO

#### 3.1. Ubicación

El desarrollo experimental del presente trabajo fue realizado en el Laboratorio E3 y Laboratorio de Caracterización, pertenecientes a la Escuela de Ciencias Químicas e Ingeniería, de la Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay,

#### 3.2. Equipos y materiales

##### 3.2.1 Reactivos

Etanol ( $C_2H_5OH$ ) líquido incoloro, volátil, PM: 46.07 g/mol, PF:  $-114^{\circ}C$ , PE:  $78^{\circ}C$ ,  $\delta$ :  $0.789\text{ g/cm}^3$ , S: water, pureza: 99.9%, marca: Sigma-Aldrich.

Bis(acetilacetato) dioxo molibdeno(VI)  $[CO_3COCH=C(O-)CH_3]_2MoO_2$ , polvo amarillo, PM: 326,15 g/mol, PE:  $184^{\circ}C$ , marca: Sigma-Aldrich.

2 Piridincarboxialdehído ( $C_6H_5NO$ ), líquido incoloro, PM: 107,11 g/mol, PE:  $181^{\circ}C$ ,  $\delta$ :  $1,126\text{ g/cm}^3$ , pureza: 99%, marca: Sigma-Aldrich

Etilendiamina ( $C_2H_8N_2$ ), líquido incoloro, PM: 60,10 g/mol, PF:  $8,5^{\circ}C$ , PE:  $118^{\circ}C$ ,  $\delta$ :  $0,899\text{ g/cm}^3$ , pureza:  $\geq 99,5\%$ , marca: Sigma-Aldrich.

Dietilentriamina ( $C_4H_{13}N_3$ ), líquido incoloro, PM: 103,17 g/mol, PF:  $-35^{\circ}C$ , PE:  $199-209^{\circ}C$ ,  $\delta$ :  $0,955\text{ g/cm}^3$ , marca: Sigma-Aldrich.

Hidróxido de Litio (LiOH) polvo blanco, PM: 23.95 g/mol, PF:  $462^{\circ}C$ , PE:  $924^{\circ}C$ ,  $\delta$ :  $1.46\text{ g/cm}^3$ , S:  $H_2O$ .

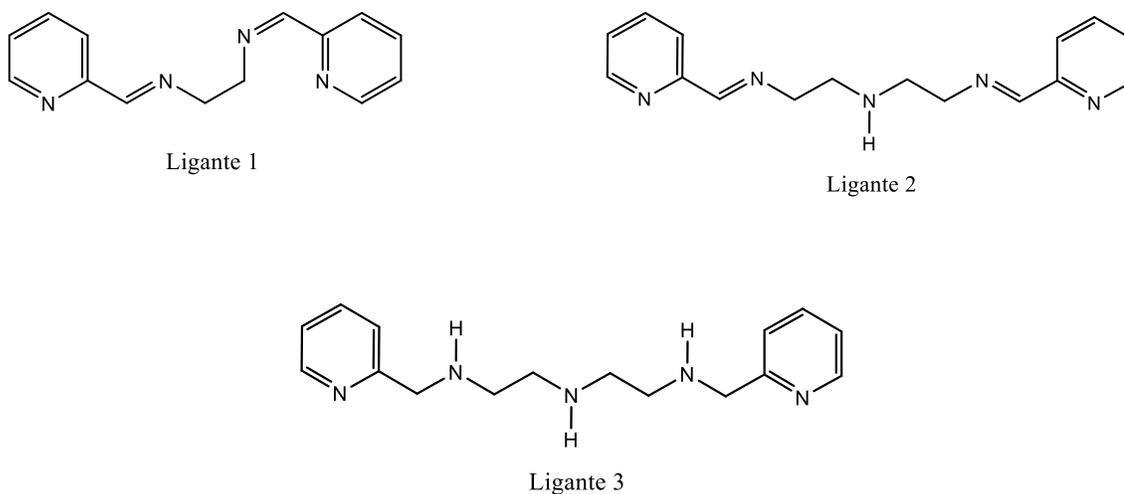
Azida de sodio ( $NaN_3$ ), polvo incoloro, PM: 65.01 g/mol, pureza:  $\geq 99,5\%$ , marca: Sigma-Aldrich.

### 3.2.2 Equipos

- Balanza analítica (marca: Cobos, modelo: HR-150A)
- Balanza de susceptibilidad Magnética (método de Gouy) (marca: Sherwood, modelo: Mk 1)
- Espectrómetro de absorción infrarroja (marca: Agilent, modelo: Cary 630)
- Espectrómetro UV-Vis (marca: Analytik Jena, modelo: Specord S 600)
- Espectrómetro UV/Vis/NIR (marca: PerkinElmer, modelo: Lambda 1050)
- Espectrómetro de resonancia paramagnética de electrones (marca: Bruker, modelo: Elexis E500).
- Potenciostato-Galvanostato (marca: Metrohm, modelo: Autolab PGSTAT302N).

### 3.2.3 Metodología

#### 3.2.3.1 Síntesis de Ligantes



**Figura 11:** Ligantes sintetizados

#### **Ligante 1 (L1)**

La síntesis de este ligante corresponde a la reacción entre 2-piridincarboxialdehído y etilendiamina en una proporción 2 a 1 respectivamente. La reacción se realizó con 0,899 g de 2 piridincarboxialdehído y 0,275 g de etilendiamina, esta mezcla se la depositó en un matraz junto con 18 ml de alcohol etílico. Seguido, se colocó en un rotavapor y se dejó reaccionar por 24 horas, a 150 °C en agitación constante. El seguimiento de la reacción se la realizó con cromatografía de capa fina (TLC, siglas en inglés) utilizando alcohol etílico como eluyente, en esta técnica se comparó el 2-piridincarboxialdehído, frente a las muestras que se tomaban durante el proceso de reacción de la mezcla de 2-piridincarboxialdehído y etilendiamina, de esta forma se pudo observar cuando en la mezcla ya no estaba presente el 2-piridincarboxialdehído. También se pudo observar un cambio de color en la reacción, iniciando con un color naranja transparente, terminando con un color naranja oscuro.

#### **Ligante 2 (L2)**

Este Ligante fue sintetizado con la reacción entre 2-piridincarboxialdehído y dietilentriamina en una proporción 2 a 1 respectivamente, la reacción se realizó con 0,76 gr de 2-piridincarboxialdehído y 0,37 g de dietilentriamina, esta mezcla se la depositó en

un matraz junto con 18 ml de alcohol etílico, se colocó el matraz en un rotavapor, se dejó reaccionar por 24 horas, a 150 °C con agitación constante. Al igual que la síntesis del L1 el seguimiento de la reacción se la realizó con cromatografía de capa fina (TLC) utilizando alcohol etílico como eluyente, comparando el consumo del 2-piridincarboxialdehído, frente a las muestras que se tomaban durante el proceso de reacción. Al igual que en el L1 también se pudo observar un cambio de color en la reacción, pasando de naranja transparente a naranja oscuro.

### **Ligante 3 (L3)**

Para la síntesis del Ligante 3, se partió con la síntesis del Ligante 2, y se continuó con el procedimiento descrito por Ugalde *et al.*, al L2 se le añadió 35,5 mL de ácido acético glacial para mantener un pH ácido de aproximadamente 4,5, para de esta manera promover la condensación de la base de Schiff. Esta reacción fue seguida por ensayos de TLC utilizando una mezcla de metanol, cloroformo y hexano en una proporción de 1:5:3 como eluyente, para de igual manera seguir la desaparición del aldehído.

Para realizar la reducción de la base de Schiff obtenida en la condensación, se utilizó el método de reducción catalítica heterogénea, en la que se empleó paladio como catalizador en una atmosfera de hidrógeno gaseoso. Para la generación de hidrógeno gaseoso se empleó el método descrito por Mattson. Se trabajó con una jeringa para la recopilación del hidrógeno gaseoso, en el interior de la jeringa en una tapa se colocó 14 g de zinc metálico, se absorbió 1 mL de ácido clorhídrico, y se selló la jeringa. Luego, se sumergió 2 cm de la jeringa en agua y se la ajustó lentamente hasta que el ácido entrara en contacto con el zinc, producto de la reacción, se observó la generación del gas, el mismo que por la presión que ejercía desplazó el émbolo de la jeringa ocupando el volumen interno del cilindro. Al término de la reacción, se retiró lentamente, se presionó el émbolo hasta que apareció una burbuja dentro del agua, para retirar el exceso de ácido del interior de la jeringa.

Por medio de una manguera se conectó la punta de la jeringa y una pipeta Pasteur introducida en un frasco incrustada y sellada. En el recipiente se encontraba la solución de HCl gaseoso, se inyectó el nitrógeno de la jeringa en el frasco, con agitación continua.

Para generar HCl gaseoso, se puso 1 g de cloruro de sodio en un frasco de vidrio y se agregó 5 mL de ácido sulfúrico.

Una vez que el ligante está en forma de amina es necesario pasar a formar el derivado tri-clorhidrato ya que este clorhidrato es un sólido estable y fácil de manipular, para esto se burbujeó al ligante con el HCl gaseoso, se observó la formación de un precipitado blanco, esta mezcla se filtró al vacío y se almacenó.

### **3.2.3.2 Síntesis de Complejos**

#### **Complejo Mo-L1**

La síntesis del complejo Mo-L1 se realizó mediante la reacción entre el Ligante 1 con Bis (acetilacetato) deoxomolibdeno (VI). La mezcla de reacción se la realizó agregando en un matraz 5 mL del Ligante 1 y 0,68 g de la sal de molibdeno, en 25 ml de etanol. Esta mezcla se la colocó en un rotavapor por 3 horas a 250 °C con agitación constante, después de este tiempo de reacción se pudo observar un cambio de color en la mezcla de reacción, se filtró al vacío recuperando el Complejo Mo-L1 en papel filtro, el resultado fue un polvo de color marrón.

#### **Complejo Mo-L2**

El complejo Mo-L2 fue sintetizado mediante la reacción entre el Ligante L2 y la sal de molibdeno. En un matraz se agregó 5 mL del Ligante 2 y 1,13 g de la sal de molibdeno, en 25 ml de etanol. Esta mezcla se la colocó en un rotavapor por 3 horas a 250 °C con agitación constante, después de este tiempo de reacción se pudo observar un cambio de color en la mezcla de reacción, se filtró al vacío recuperando el Complejo Mo-L2 en papel filtro, el resultado fue un polvo de color marrón.

#### **Complejo Mo-L3**

La síntesis del complejo Mo-L3 inició con una neutralización del Ligante 3 con hidróxido de litio, en un matraz se colocó 1 g del L3 en 25 ml de alcohol etílico, se le agregó 0,2 g de hidróxido de litio, se lo colocó en un rotavapor, y se dejó reaccionar por una hora, a esta mezcla se le colocó 0,82 g de la sal de molibdeno, se colocó nuevamente en un rotavapor y se lo dejó por 3 horas a 250 °C con agitación constante, después de este tiempo

de reacción se pudo observar un cambio de color en la mezcla de reacción, se filtró al vacío recuperando el Complejo Mo-L3 en papel filtro, el resultado fue un polvo de color marrón.

### **3.2.3.3 Caracterización de los Complejos**

#### **Susceptibilidad Magnética**

Para realizar la lectura de la susceptibilidad magnética se procedió a moler las muestras en con un mortero y pistilo de ágata. La balanza de susceptibilidad magnética fue una balanza tipo MK 1, se inició el procedimiento calibrando el equipo con el tubo que contenía la solución patrón, se tomó los pesos iniciales del tubo para muestras vacío, se llenó el tubo con las muestras molidas, se tomó el peso del tubo con la muestra, se colocó el tubo de muestra en la balanza y se obtuvo una lectura digital inmediata.

Los datos de los pesos son necesarios para que, en el caso de trabajar con una substancia paramagnética realizar los cálculos correspondientes.

#### **Espectroscopia UV-VIS**

Esta técnica se empleó para obtener los picos de absorción y como estos se correlacionan con la estructura electrónica presente en el compuesto. De esta manera se puede identificar el estado de oxidación de los metales de transición presentes en la molécula, así como la presencia de moléculas orgánicas con múltiples enlaces. En el caso de nuestras mediciones, las bandas que aparecieron en los espectros UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas. Para la caracterización mediante UV-VIS se trabajó con las muestras en estado sólido, las cuales fueron colocadas directamente en el portaobjetos para la lectura. Por otro lado, se realizó un estudio de Uv-Vis en disolución para evidenciar el cambio en el estado de oxidación de complejo Mo-L.

#### **Espectroscopia IR**

Por medio del espectrofotómetro FTIR Cary 630 con ATR se pudo obtener información de los grupos funcionales de los ligantes sintetizados, asimismo se utilizó para evidenciar la coordinación de los ligantes con el molibdeno. Para esta caracterización se trabajó con las muestras sólidas.

## **Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica**

Los espectros de EPR se registraron en condiciones no saturantes de potencia de microondas en banda X  $\approx 9,80$  GHz y 100 kHz de frecuencia de modulación. La temperatura se mantuvo constante con un sistema de flujo de nitrógeno líquido (110-300 K). El espectro se evaluó y simuló con el software de Bruker Simfonia, y los valores  $g$  se calcularon midiendo con precisión el campo magnético y la frecuencia de microondas.

Para registrar el espectro, fue necesario hacer una reducción electroquímica del compuesto sintetizado, específicamente se realizó una coulombimetría empleando un potencial 0,2 V más negativo que el potencial de reducción respectivo del compuesto.

Para evitar cualquier oxidación del compuesto, se mantuvo un flujo de argón constante durante todo el experimento. Una vez finalizada la reducción, se tomó alícuotas con jeringas y se congelaron rápidamente bajo nitrógeno líquido para el análisis de EPR.

### **Electroquímica**

Los voltamperogramas de los compuestos de molibdeno se registraron a  $T = 20$  °C utilizando un Potenciostato Metrohm, modelo Autolab PGSTAT302N. La celda electroquímica de tres electrodos estaba formada por un electrodo de trabajo de disco de platino, un electrodo auxiliar de hilo de platino y un electrodo de plata/cloruro de plata como electrodo de referencia. Los complejos ( $5 \times 10^{-4}$  M) se disolvieron en acetonitrilo seco en presencia de tetrafluoroborato de tetrabutilamonio 0,1 M como electrolito soporte.

### **3.3. Tipo de investigación**

En la presente investigación se plantea describir analizar e interpretar sistemáticamente un conjunto de hechos relacionados con diferentes variables, para sintetizar y caracterizar compuestos biomiméticos de molibdeno con ligantes nitrogenados polidentados. Ejecutando una investigación de tipo descriptivo ya que en este caso el problema científico ha alcanzado cierto nivel de claridad, pero aún se necesita información para poder llegar a establecer caminos que conduzcan al esclarecimiento de relaciones causales en la síntesis de estos compuestos biomiméticos, y debido a que el problema planteado es de naturaleza práctica y su solución transita por el conocimiento de las causas. Esta

investigación se centra en controlar el problema a estudiar y emplear el razonamiento hipotético-deductivo, utilizando un diseño experimental apropiado como estrategia de control y metodología cuantitativa para analizar los datos, describiendo la frecuencia y las características más importantes del problema.

Este estudio se desarrolló la parte experimental con un conjunto de actividades ejecutadas bajo un determinado plan de actuación, que sirvió para obtener y analizar los datos de la síntesis y caracterización de los compuestos de molibdeno.

### **3.4. Prueba de Hipótesis**

#### **3.4.1 Hipótesis nula**

No es posible sintetizar compuestos de coordinación de molibdeno con ligantes nitrogenados polidentados.

#### **3.4.2 Hipótesis alternativa**

Es posible sintetizar compuestos de coordinación de molibdeno con ligantes nitrogenados polidentados.

### **3.5 Procesamiento de la información y análisis estadístico**

A las variables cualitativas generalmente no se le suelen asignar cifras, sin embargo, es posible vincularlas con números. En este caso se las asignan los números 0 y 1 para por medio de la caracterización de los complejos, determinar la estructura más idónea para, que por medio de Resonancia Paramagnética Nuclear, determinar si es posible generar un compuesto que posea un centro metálico con la capacidad de oxidar al ser reaccionado con otra especie química.

**Tabla 1:** Criterios para la ponderación de la caracterización de los complejos.

<b>Caracterización IR</b>
<b>Criterio:</b> La Caracterización será considerada positiva en el caso de que presente bandas vibratorias características del centro metálico.
<b>Caracterización Uv-Vis</b>
<b>Criterio:</b> La Caracterización será considerada positiva en el caso de que el espectro no presente ninguna señal de transición electrónica.
<b>Caracterización por Susceptibilidad Magnética</b>
<b>Criterio:</b> La Caracterización será considerada positiva en el caso de que el complejo presente características diamagnéticas.
<b>Caracterización Electroquímica</b>
<b>Criterio:</b> La Caracterización será considerada positiva en el caso de que el complejo presente el mayor potencial redox.

**Tabla 2:** Valores para la ponderación de la caracterización de los complejos.

<b>Caracterización</b>	<b>Positiva</b>	<b>Negativa</b>
	1	0

**Tabla 3:** Valores obtenidos de la caracterización de los complejos.

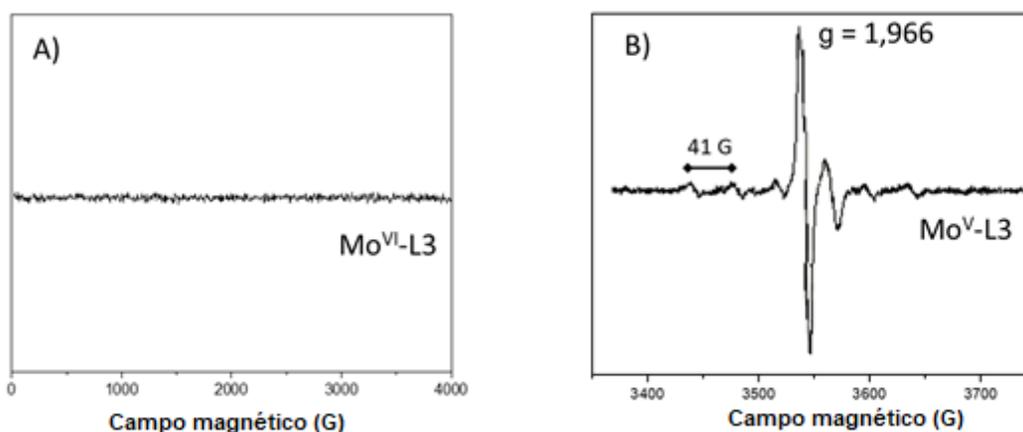
	<b>COMPLEJO Mo-L1</b>	<b>COMPLEJO Mo-L2</b>	<b>COMPLEJO Mo-L3</b>
<b>Espectroscopía Infrarroja</b>	1	0	1
<b>Espectroscopía Ultravioleta visible</b>	1	1	1
<b>Susceptibilidad magnética</b>	1	1	1
<b>Electroquímica</b>	0	0	1
<b><math>\Sigma</math></b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>4</b>

Mediante la caracterización de los diferentes complejos, obtenidos, compuesto de coordinación que presentó las características más idóneas para realizar el ensayo experimental fue el Complejo Mo-L3 debido a que en la caracterización IR presentó bandas vibratorias características de un enlace Mo=O, en la caracterización UV-Vis no presentó señal de alguna transición electrónica, lo cual nos aseguraba que estábamos trabajando con una especie con Mo<sup>6+</sup>, confirmando los resultados negativos obtenidos por

medio de la susceptibilidad magnética, característicos de una especie diamagnética, y por el potencial redox obtenido mediante la caracterización electroquímica.

### 3.5.1 Caracterización por Resonancia Paramagnética del Complejo Mo-L3

En la señal obtenida (Figura 12) se puede observar la transición de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{5+}$ , se pudo obtener una constante A de 41 Gauss, y un valor de  $g = 1,966$ , también se pudo observar un sextuplete, con lo cual se confirma que el espectro superior corresponde a una especie con  $\text{Mo}^{5+}$ .



**Figura 12:** Espectro EPR de A) complejo de molibdeno(VI) tal como se aísla y B) del complejo reducido de molibdeno(V) obtenido por coulombimetría.

**Tabla 4:** Datos referenciales de valores de g y constantes de acoplamiento hiperfino.

Referencia	g	A (Gauss)
Jiménez, 2020.	1,96	*
Gómez, 2019.	1,97	*
Lippard, 1977.	1,99	41
Este trabajo	1,96	41

Por medio de la revisión bibliográfica se puede confirmar que el Complejo Mo-L3 posee un centro metálico con  $\text{Mo}^{5+}$ , ya que los valores reportados de radio giro magnético para este estado de oxidación del molibdeno se encuentra 1,96 y 1,99 Gauss

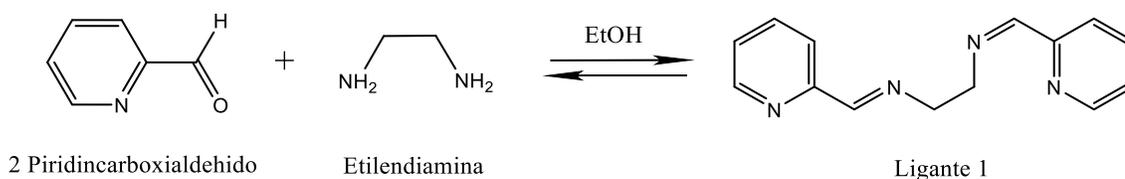
## CAPITULO IV

### 4.1 Resultados y Discusión

#### 4.1.1 Ligante L1

##### 4.1.1.1 Síntesis del Ligante

El Ligante 1 corresponde al compuesto obtenido de la reacción de condensación entre 2-piridincarboxaldehído y etilendiamina en etanol como disolvente, como resultado se obtuvo un aceite de color ámbar. Este aceite es soluble en disolventes orgánicos apolares e incluso en etanol y metanol pero poco soluble en agua.



**Ecuación 2:** Reacción de síntesis de Ligante 1

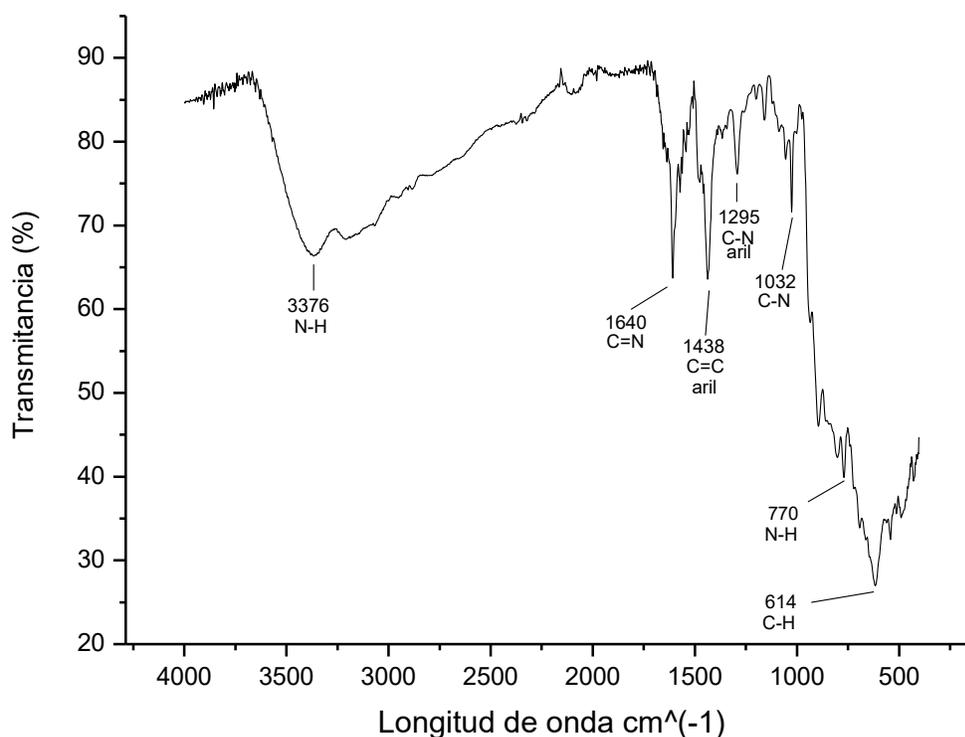
##### 4.1.1.2 Caracterización por Susceptibilidad Magnética

Como resultado de la medición de la susceptibilidad magnética para este ligante se obtuvo un valor negativo de respuesta magnética (-34), lo cual nos indica que la estructura sintetizada corresponde a una con una especie diamagnética, es decir se sintetizó una especie cuyos electrones se encuentran apareados en su totalidad.

##### 4.1.1.3 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja

Del análisis del espectro infrarrojo (Figura 13) se puede observar información respecto a la estructura del Ligante 1. Se observa una señal a 1640 que corresponde a una banda característica de una imina C=N de las bases de Schiff, que contiene un enlace doble carbono-nitrógeno, con el átomo de nitrógeno conectado a un grupo arilo sin hidrógeno. Adicionalmente, la banda en 3376  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al modo vibracional de tensión entre un enlace N – H característico de una amina, muestra la presencia del material de partida en la muestra final. En 1438  $\text{cm}^{-1}$  se puede observar un modo vibracional de tensión características de un doble enlace C = C arílicos. Los picos que se pueden apreciar

a los  $1295$  y  $1032\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a modos vibracionales de tensión de un enlace C – N característicos de aminas de tipo arílico y alquílicos respectivamente. Finalmente, se puede apreciar un pico a los  $614\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a una banda de deformación característica de un enlace C – H. Las bandas correspondientes a las aminas se deben a una contaminación con la etilendiamina.

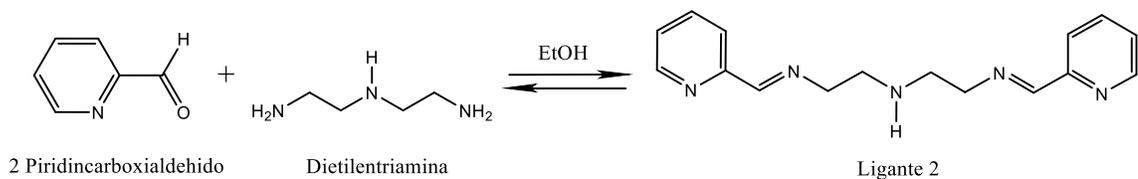


**Figura 13:** Espectro IR del Ligante 1

## 4.1.2 Ligante L2

### 4.1.2.1 Síntesis del Ligante

El Ligante 2 corresponde al compuesto obtenido de la reacción de condensación entre 2-piridincarboxaldehído y dietilentriamina obtenido en etanol. Como resultado se obtuvo un aceite de color marrón. Al igual que el Ligante 1, el aceite es soluble en disolventes orgánicos apolares e incluso en etanol y metanol pero poco soluble en agua.



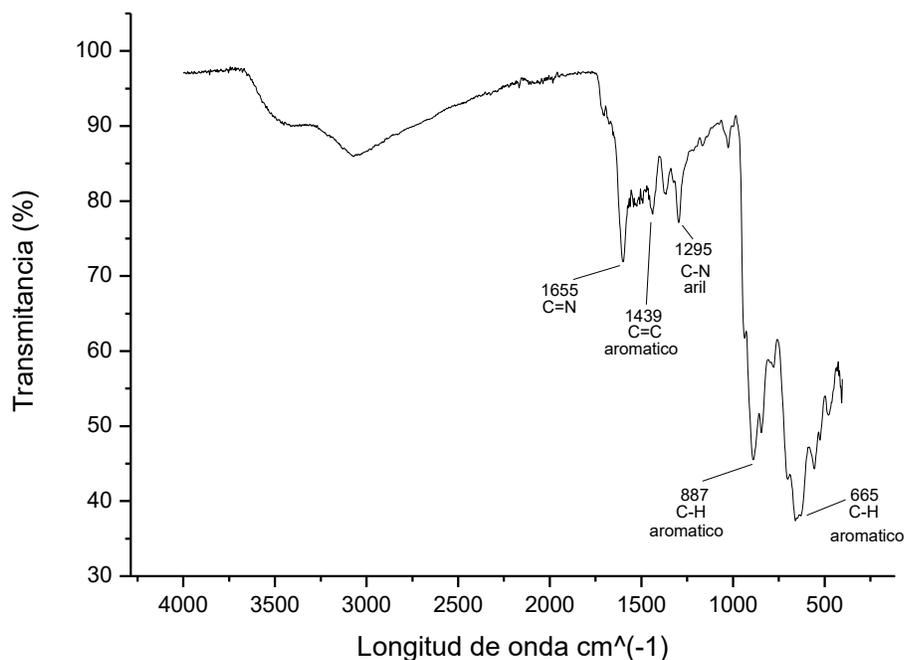
**Ecuación 3:** Reacción de síntesis de Ligante 2

#### 4.1.2.2 Caracterización por Susceptibilidad Magnética

Como resultado de la medición de la susceptibilidad magnética para este ligante se obtuvo un valor negativo de respuesta magnética (-47), lo cual nos indica que la estructura sintetizada corresponde a una con una especie diamagnética.

#### 4.1.2.3 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja

La figura 14 muestra el espectro infrarrojo del Ligante 2. Se observa señales a los 1655  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a una banda característica de una imina, a los 1439  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda vibracional de tensión entre un doble enlace  $\text{C}=\text{C}$ , presente en un compuesto aromático.



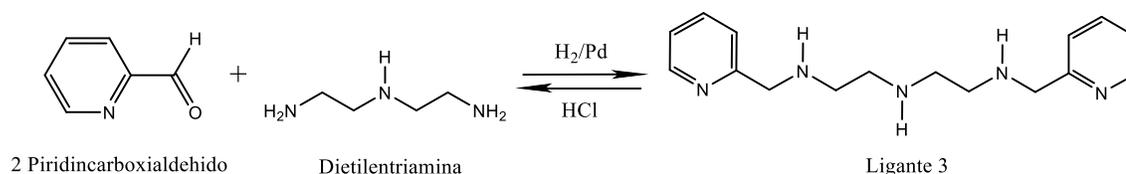
**Figura 14:** Espectro IR del Ligante 2

A los  $1295\text{ cm}^{-1}$  se puede observar bandas vibracionales de tensión características de un enlace  $\text{C} = \text{N}$  arílico. Los picos que se aprecian a los  $887$  y  $665\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a modos vibracionales de deformación características de un enlace  $\text{C} - \text{H}$  aromático en posición meta.

### 4.1.3 Ligante L3

#### 4.1.3.1 Síntesis del Ligante

El Ligante 3 corresponde a la reacción de condensación entre 2 piridincarboxialdehído y dietilentriamina, reducido con  $\text{H}_2$  con un catalizador de Pd y precipitado con HCl recristalizado en etanol, como resultado de esta reacción se obtuvo un polvo apelmazado de color marrón 10. Este sólido presentó características de alta solubilidad en agua, acetonitrilo y poca solubilidad en etanol, metanol y acetona.



**Ecuación 4:** Reacción de síntesis del Ligante 3

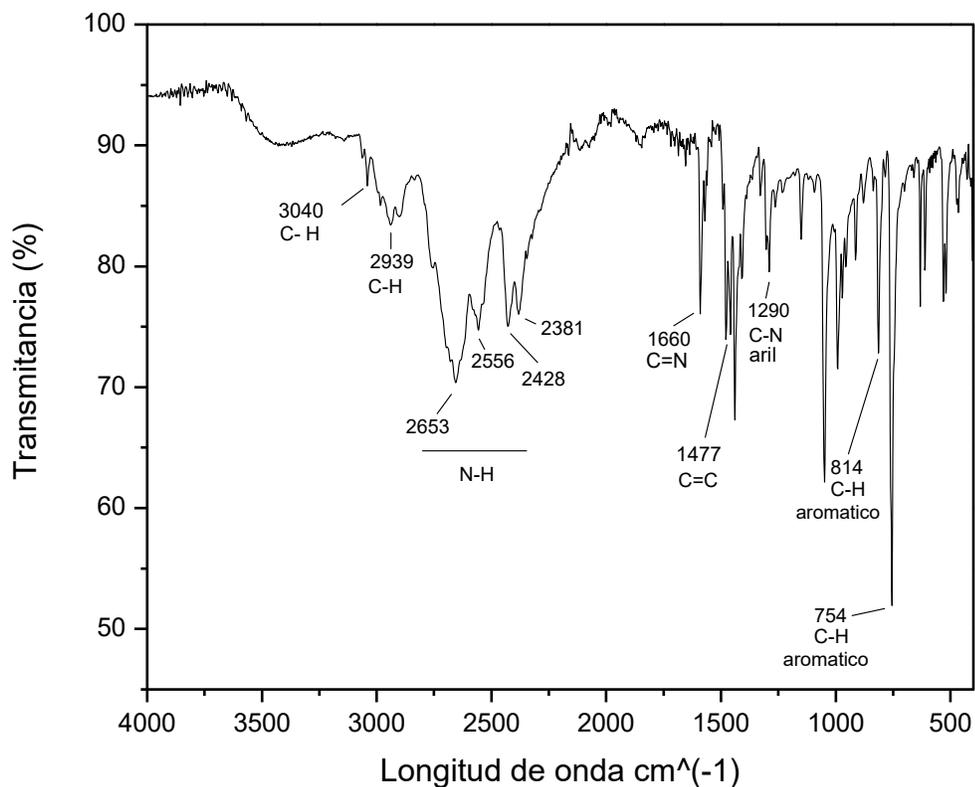
#### 4.1.3.2 Caracterización por Susceptibilidad Magnética

Como resultado de la medición de la susceptibilidad magnética para este ligante se obtuvo un valor negativo de respuesta magnética (-50), lo cual nos indica que la estructura sintetizada corresponde a una con una especie diamagnética.

#### 4.1.3.3 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja

El análisis del espectro infrarrojo del Ligante 3 (Figura 15) proporciona información importante sobre su estructura. Se observa una señal a  $2939\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la banda de estiramiento vibracional entre un enlace  $\text{C} - \text{H}$ , y a los  $3041\text{ cm}^{-1}$  existe un modo vibracional de un enlace  $\text{C} - \text{H}$ . Los picos que presentan señales en  $2381$ - $2428$ - $2556$  y  $2653\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a bandas vibracionales características del enlace  $\text{N} - \text{H}$ , presentes en las aminas. En un rango de  $2000$ - $1667\text{ cm}^{-1}$  existen bandas características de anillos

aromáticos monosustituidos. A  $1660\text{ cm}^{-1}$  hay un modo vibracional característica de un enlace  $\text{C} = \text{N}$ , a los  $1477\text{ cm}^{-1}$  se observa una señal que corresponde a un doble enlace  $\text{C} = \text{C}$  ambos presentes en un anillo aromático. A los  $1290\text{ cm}^{-1}$  se puede observar una banda vibracional de tensión característica en un enlace  $\text{C} - \text{N}$  arílico. Por último, hay señales a  $814$  y  $754\text{ cm}^{-1}$ , que son bandas características del plegamiento  $\text{C} - \text{H}$ .



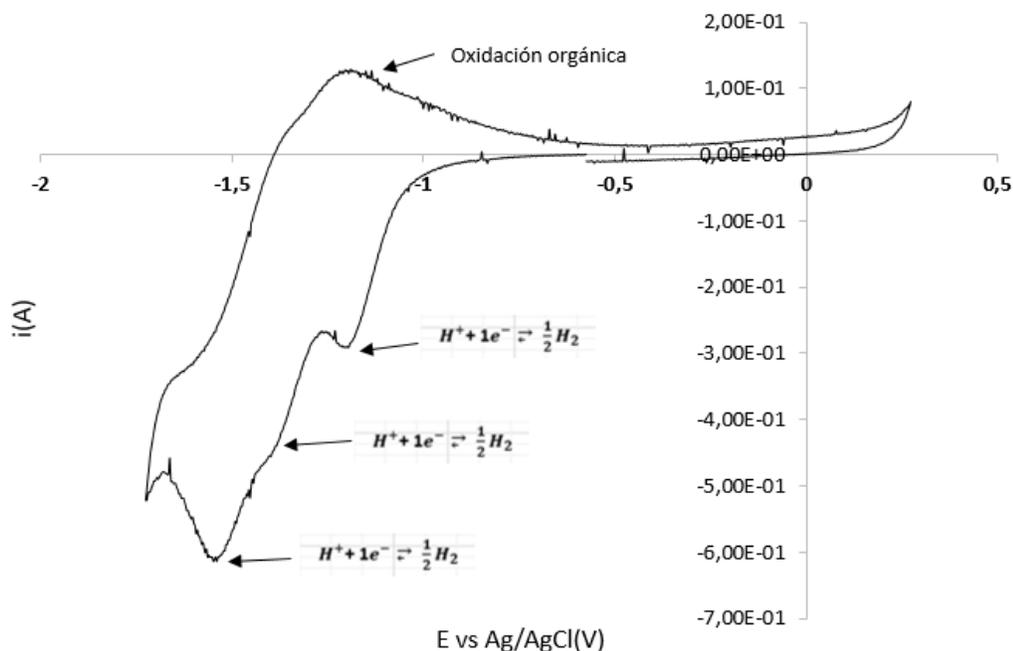
**Figura 15:** Espectro infrarrojo del Ligante 3

#### 4.1.3.4 Caracterización Electroquímica

El análisis se corrió con una velocidad de barrido y de  $0,05\text{Vs}^{-1}$  y un rango de voltaje de  $-0,25$  a  $-1,75\text{ V}$ .

En el voltamperograma del **Ligante 3** (Figura 16) se puede observar un pico anódico a los  $-1,19\text{ V}$  que corresponde al proceso de oxidación de un componente orgánico, se puede

observar tres picos catódicos a los -1,18 V, -1,39 V y -1,54 V que corresponden a los procesos de reducción de los tres protones provenientes del triclorhidrato. Se puede observar que tanto las reacciones de oxidación corresponden a procesos no reversibles.



**Figura 16:** Voltamperograma Ligante 3 con respecto a Ag/AgCl

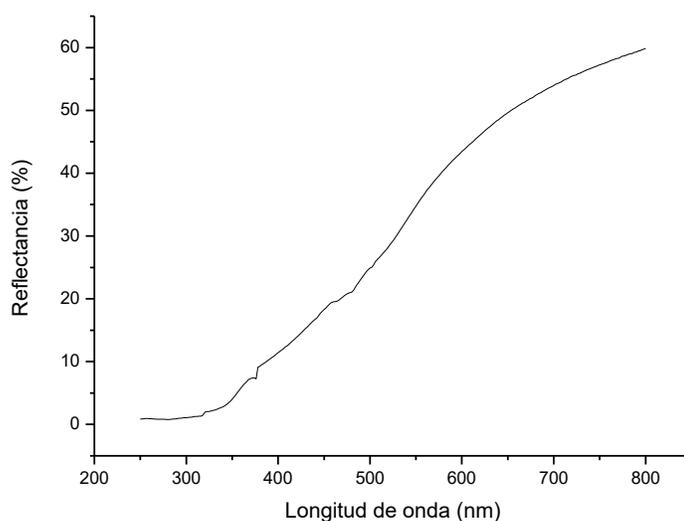
#### 4.1.4 Complejo Mo-L1

##### 4.1.4.1 Caracterización por Susceptibilidad Magnética

Como resultado de la medición de la susceptibilidad magnética para este complejo se obtuvo un valor negativo de respuesta magnética (-34), lo cual nos indica que el resultado de la reacción entre el Ligante L1 y la sal de Molibdeno el complejo obtenido posee una estructura diamagnética.

##### 4.1.4.2 Caracterización por UV-Vis

Por medio de las mediciones de UV-Vis, en el espectro (Figura 17) se observa que no hay transiciones d-d como se espera para una especie de Mo(VI).



**Figura 17:** Espectro UV-Vis del complejo Mo-L1.

#### 4.1.4.3 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja

El análisis del espectro infrarrojo del Complejo Mo-L1 (Figura 18) proporciona información importante sobre su estructura. La banda que se presenta a los  $1649\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de deformación de una imina coordinada  $\text{C}=\text{N}$ . A los  $1598$ ,  $1440\text{ cm}^{-1}$  se observan dos bandas de vibración de tensión características de enlaces  $\text{C}=\text{C}$  presentes en anillos aromáticos, a los  $1297\text{ cm}^{-1}$  se puede observar una vibración de tensión, que representa a un enlace  $\text{C}-\text{N}$  arílico. La vibración de tensión entre el  $\text{Mo}=\text{O}$  está representada en el pico que aparece a los  $914\text{ cm}^{-1}$ , por la presencia de esta banda se puede confirmar que el molibdeno se encuentra coordinado al ligante. Entre  $864$  y  $763\text{ cm}^{-1}$  se encontraron modos vibracionales de deformación características de enlaces  $\text{C}-\text{H}$  presentes en anillos aromáticos, con posiciones meta, para y orto.

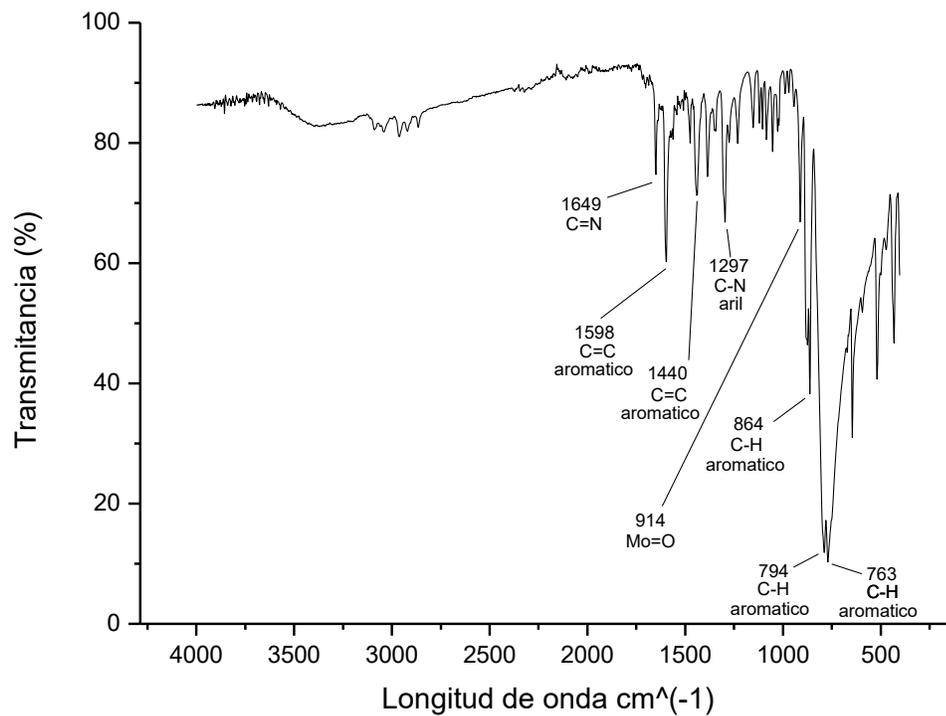


Figura 18: Espectro infrarrojo del Complejo Mo-L1

#### 4.1.4.4 Caracterización Electroquímica

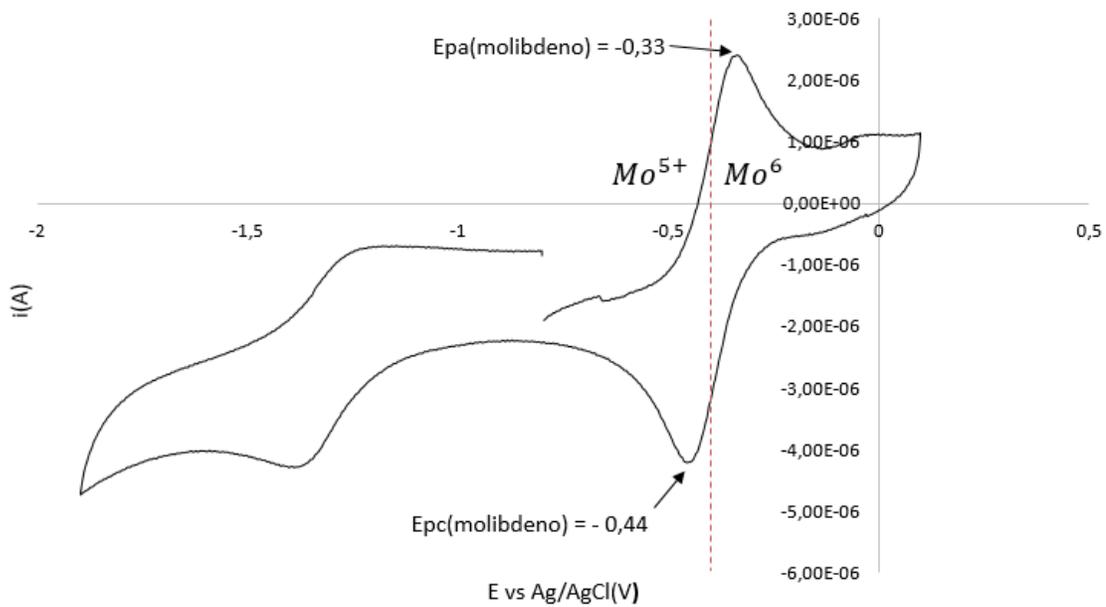


Figura 19: Voltamperograma Complejo Mo-L1 con respecto a Ag/AgCl

Determinación del potencial redox del Complejo Mo-L1

$$E_{1/2} \approx \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$
$$E_{1/2} \approx \frac{-0,33 \text{ V} - 0,44 \text{ V}}{2}$$
$$E_{1/2} \approx -0,39 \text{ V}$$

En el voltamperograma (Figura 19) se puede observar un pico anódico a los -0,33 V que corresponde al proceso de oxidación del Mo<sup>5+</sup> al Mo<sup>6+</sup>, y se puede observar un pico catódico a los -0,44 V que corresponde al proceso de reducción de Mo<sup>6+</sup> al Mo<sup>5+</sup>, por la corta diferencia entre la energía de potencial anódica y catódica se puede observar que corresponde a un proceso reversible.

Como resultado del cálculo de determinación de del potencial redox del Complejo Mo-L1 se obtuvo un valor de -0,39 V con respecto a Ag/AgCl.

#### **4.1.5 Complejo Mo-L2**

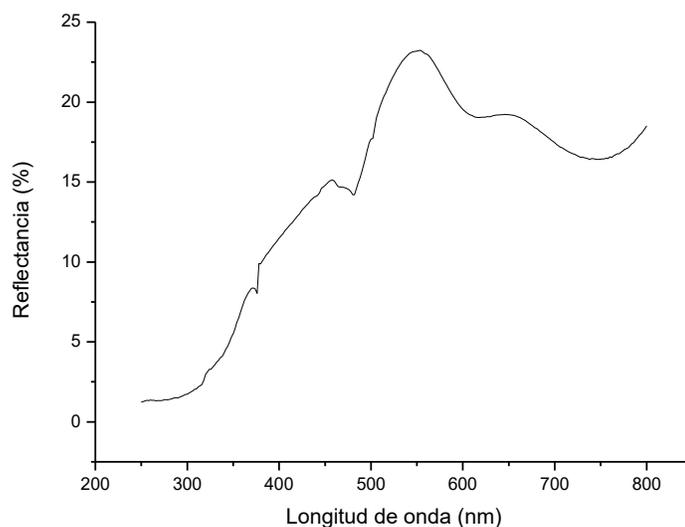
##### **4.1.5.1 Caracterización por Susceptibilidad Magnética**

Como resultado de la medición de la susceptibilidad magnética para este complejo se obtuvo un valor negativo de respuesta magnética (-47), lo cual nos indica que el resultado de la reacción entre el Ligante L2 y la sal de Molibdeno el complejo obtenido posee una estructura diamagnética.

##### **4.1.5.2 Caracterización por UV-Vis**

Por medio de las mediciones de UV-Vis, en el espectro (Figura 20) se observa que no hay transiciones d-d como se espera para una especie de Mo(VI).

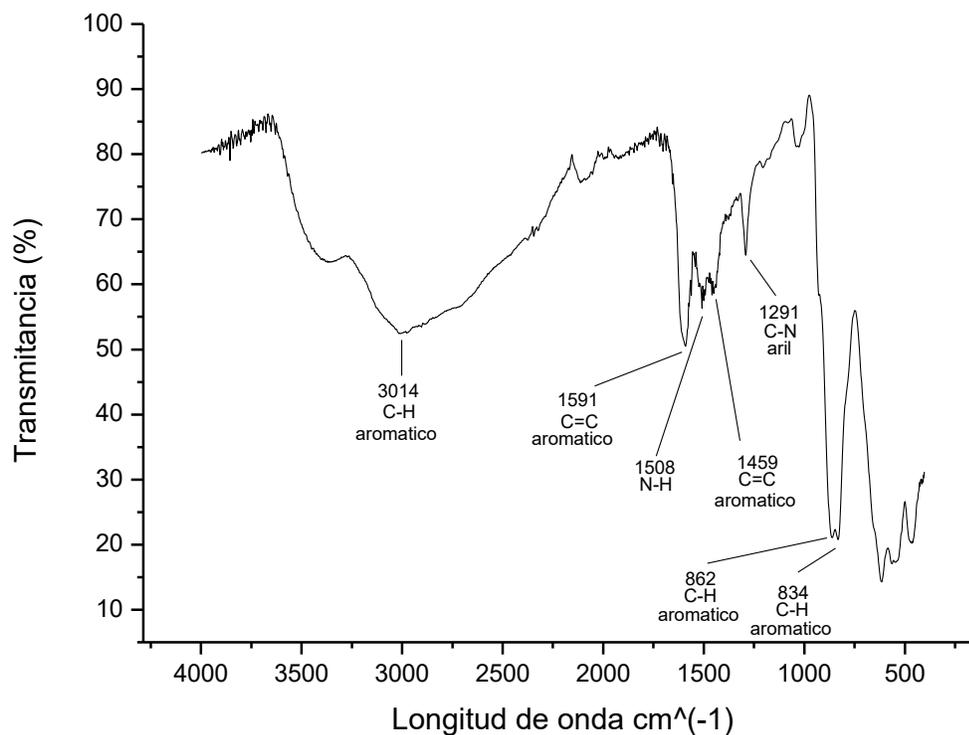
Sin embargo, aparece una banda en 520 nm que por su alto porcentaje de reflectancia tiene las características de una transferencia de carga metal a Ligante (MLCT) típicas en compuestos d<sup>0</sup> como el Mo(VI).



**Figura 20:** Espectro UV-Vis del Complejo Mo-L2.

#### 4.1.5.3 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja

En el espectro obtenido del análisis del Complejo Mo-L2 (Figura 21), se puede observar una banda que se presenta a los  $3014\text{ cm}^{-1}$ , esta corresponde a las vibraciones de tensión de un enlace C – H. A los  $1591\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de vibración de tensión características de enlaces C = C presentes en anillos aromáticos, a los  $1508\text{ cm}^{-1}$  se puede observar un modo vibracional de deformación, que representa a un enlace N - H como resultado de la presencia de una amina, a los  $1459\text{ cm}^{-1}$  se puede observar un modo vibracional de tensión por la presencia de un enlace C = C, y entre los  $862$  y los  $834\text{ cm}^{-1}$  encontramos bandas vibratorias de deformación características de enlaces C – H presentes en anillos aromáticos, con posiciones para, en este espectro no se pudo observar bandas que confirmen la presencia de los grupos Mo=O, y C=N.



**Figura 21:** Espectro Infrarrojo del Complejo Mo-L2.

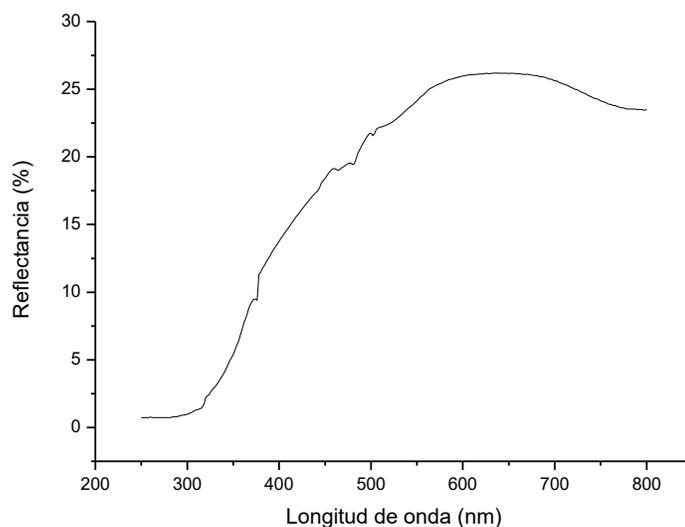
## 4.1.6 Complejo Mo-L3

### 4.1.6.1 Caracterización por Susceptibilidad Magnética

Como resultado de la medición de la susceptibilidad magnética para este complejo se obtuvo un valor negativo de respuesta magnética (-47), lo cual nos indica que el resultado de la reacción entre el Ligante L2 y la sal de Molibdeno el complejo obtenido posee una propiedad diamagnética.

### 4.1.6.2 Caracterización por UV-Vis

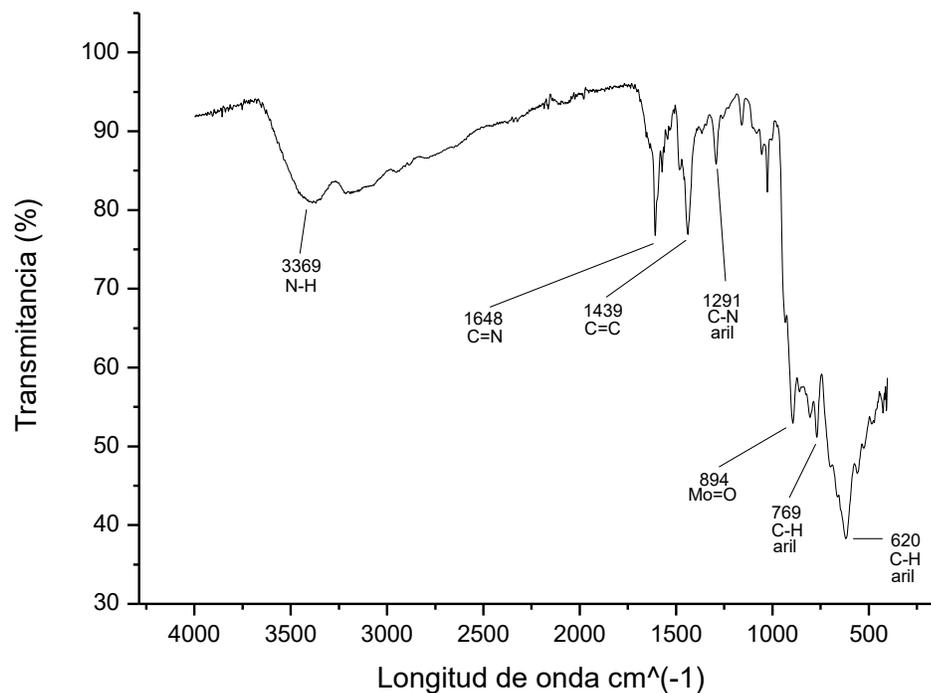
Por medio de las mediciones de UV-Vis, en el espectro (Figura 22) se observa que no hay transiciones d-d como se espera para una especie  $d^0$  como el de Mo(VI).



**Figura 22:** Espectro UV-Vis del Complejo Mo-L3.

#### 4.1.6.3 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja

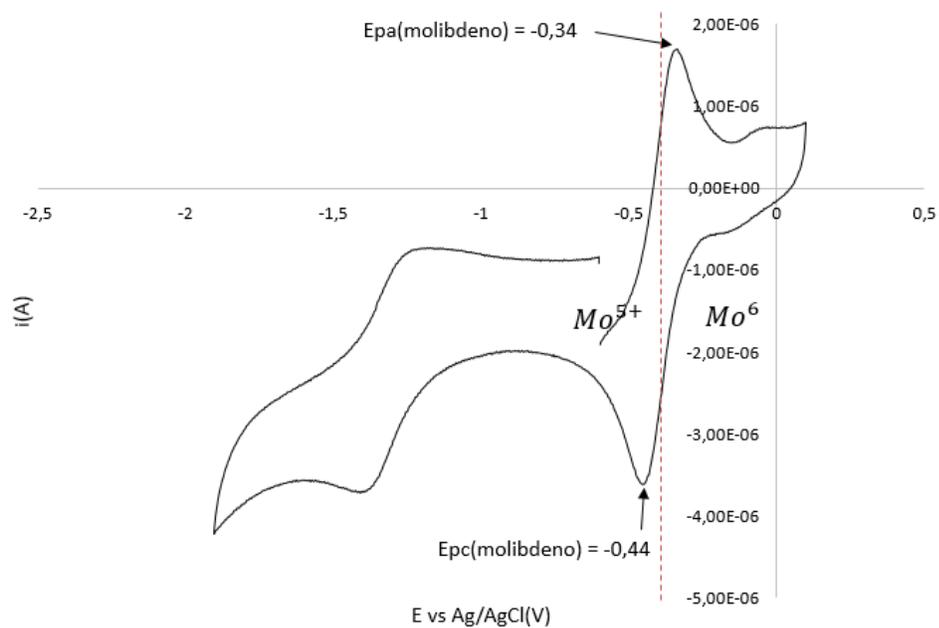
El espectro infrarrojo del Complejo Mo-L3 (Figura 23) presenta un modo vibracional de tensión a los  $3369\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a un enlace N – H presentes en las aminas. A los  $1648\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda vibración de deformación característica de enlaces tipo C = N, a los  $1439\text{ cm}^{-1}$  se puede observar una vibración de tensión, que representa a un enlace C = C de tipo aromático. La vibración de tensión entre el Mo = O está representada en el pico que aparece a los  $894\text{ cm}^{-1}$ , nuevamente por la presencia de esta banda se puede confirmar que el molibdeno se encuentra coordinado al Ligante L3. Al final, entre los  $769$  y  $620\text{ cm}^{-1}$  encontramos modos vibracionales de deformación características de enlaces C – H presentes en anillos aromáticos, con posiciones orto y meta.



**Figura 23:** Espectro Infrarrojo del Complejo Mo-L3.

#### 4.1.6.4 Caracterización Electroquímica

En el voltamperograma (Figura 24) se puede observar un pico anódico a los -0,34 V que corresponde al proceso de oxidación del Mo<sup>5+</sup> al Mo<sup>6+</sup>, y se puede observar un pico catódico a los -0,44 V que corresponde al proceso de reducción de Mo<sup>6+</sup> al Mo<sup>5+</sup>, por la corta diferencia entre la energía de potencial anódica y catódica se puede observar que corresponde a un proceso reversible.



**Figura 24:** Voltamperograma Complejo Mo-L3

Determinación del potencial redox del Complejo Mo-L3

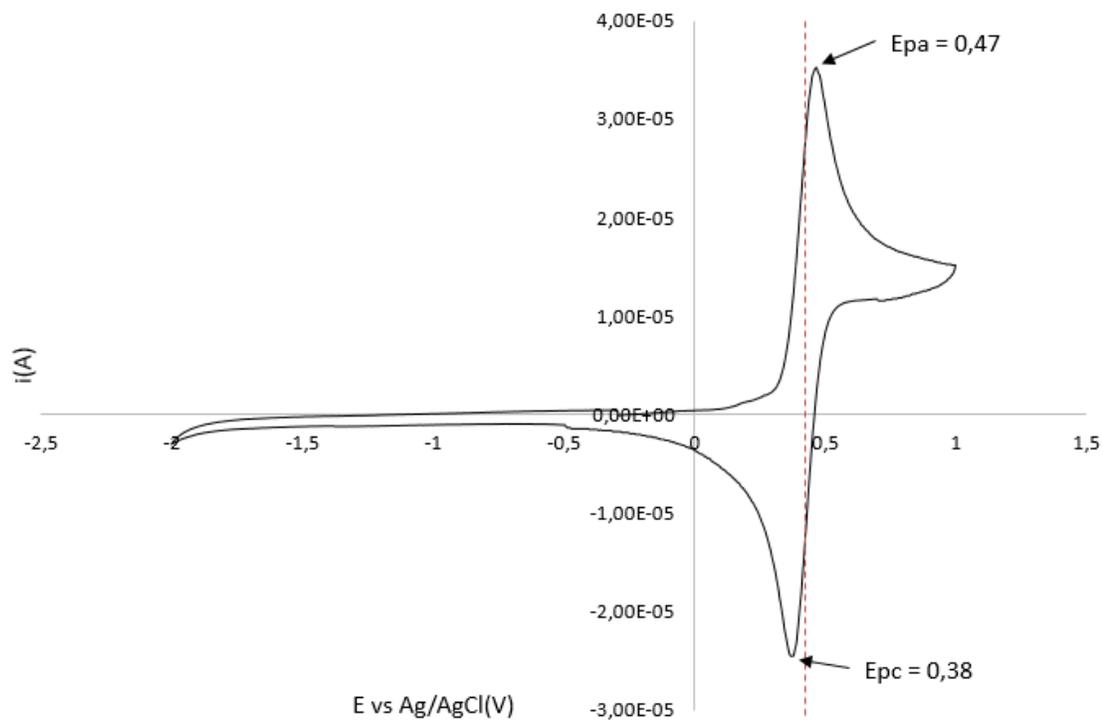
$$E_{\frac{1}{2}}(\text{Molibdeno}) \approx \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

$$E_{\frac{1}{2}}(\text{Molibdeno}) \approx \frac{-0,34 \text{ V} - 0,44 \text{ V}}{2}$$

$$E_{\frac{1}{2}}(\text{Molibdeno}) \approx -0,39 \text{ V}$$

Como resultado del cálculo de determinación de del potencial redox del Complejo Mo-L3 se obtuvo un valor de -0,39 V, con respecto a Ag/AgCl, al igual que el Complejo Mo-L1.

En el voltamperograma del Ferroceno (Figura 25) se puede observar un pico anódico a los 0,47 V que corresponde al proceso de oxidación de Fc a Fc<sup>+</sup>, y se puede observar un pico catódico a los 0,38 V que corresponde al proceso de reducción de Fc<sup>+</sup> a Fc, por la corta diferencia entre la energía de potencial anódica y catódica se puede observar que corresponde a un proceso reversible.



**Figura 25:** Voltamperograma Ferroceno

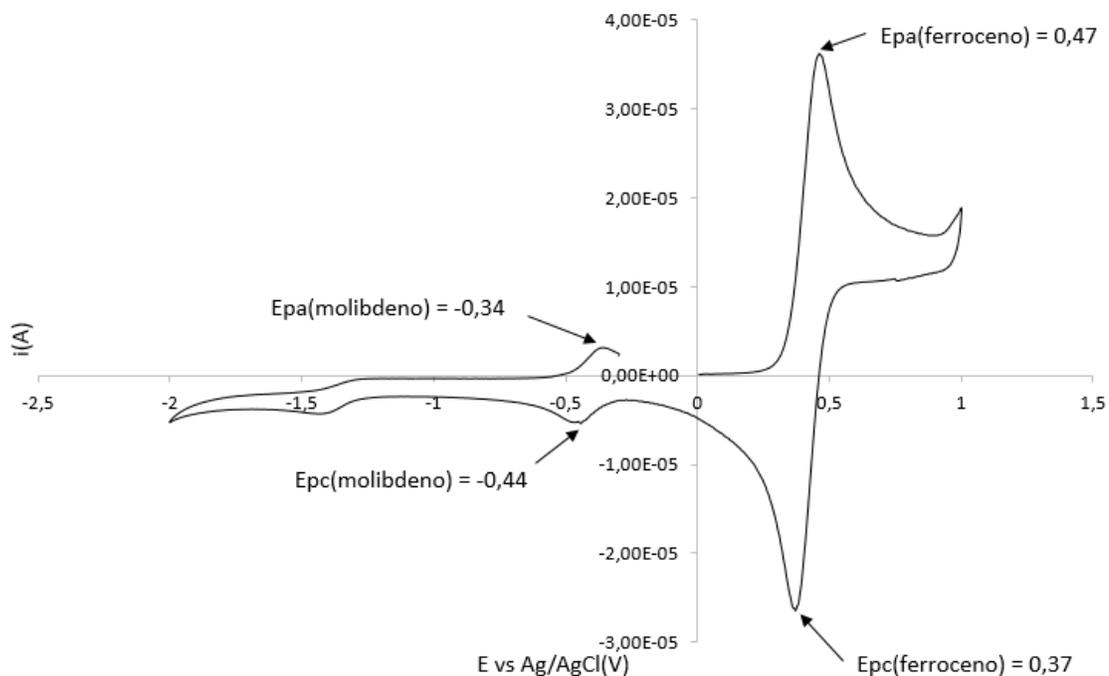
Determinación del potencial redox del Ferroceno

$$E_{1/2} \approx \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

$$E_{1/2} \approx \frac{0,47 + 0,38}{2}$$

$$E_{1/2} \approx 0,425$$

El potencial redox del ferroceno con respecto a plata cloruro de plata como referencia es 0,425 (V).



**Figura 26:** Voltamperograma Complejo Mo-L3 + Ferroceno

Determinación del potencial redox del Complejo Mo-L3 + Ferroceno con respecto a Ag/AgCl.

$$E_{\frac{1}{2}}(\text{Ferroceno}) \approx \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

$$E_{\frac{1}{2}}(\text{Ferroceno}) \approx \frac{0,47 + 0,37}{2}$$

$$E_{\frac{1}{2}}(\text{Ferroceno}) \approx \mathbf{0,42 \text{ (V)}}$$

$$E_{\frac{1}{2}}(\text{Complejo Mo - L3}) \approx \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

$$E_{\frac{1}{2}}(\text{Complejo Mo - L3}) \approx \frac{-0,34 - 0,44}{2}$$

$$E_{\frac{1}{2}}(\text{Complejo Mo - L3}) \approx \mathbf{-0,39 \text{ (V)}}$$

Determinación del potencial redox del Complejo Mo-L3 con respecto a Fe/Fe<sup>+</sup>

$$\begin{aligned} & - E_{\frac{1}{2}}(\text{Ferroceno}) - E_{\frac{1}{2}}(\text{Complejo Mo} - \text{L3}) \\ & - 0,42(\text{V}) - 0,39(\text{V}) \\ & \quad \quad \quad \mathbf{- 0,81 (V)} \end{aligned}$$

Los potenciales obtenidos se presentan frente al par redox ferroceno-ferrocenio como patrón interno.

En el voltamperograma se puede observar dos picos anódicos a los -0,34 V que corresponde al proceso de oxidación del Mo<sup>5+</sup> al Mo<sup>6+</sup>, el otro pico anódico se lo puede observar a los 0,47 V que corresponde al proceso de oxidación entre el ferroceno y el ferrocenio, también se pueden observar dos picos catódicos, uno a los -0,44 que corresponde a la reducción entre el Mo<sup>6+</sup> y el Mo<sup>5+</sup> y otro pico catódico a los 0,37 V que corresponde al proceso de reducción entre el ferrocenio y el ferroceno. Ambos casos corresponden a procesos reversibles.

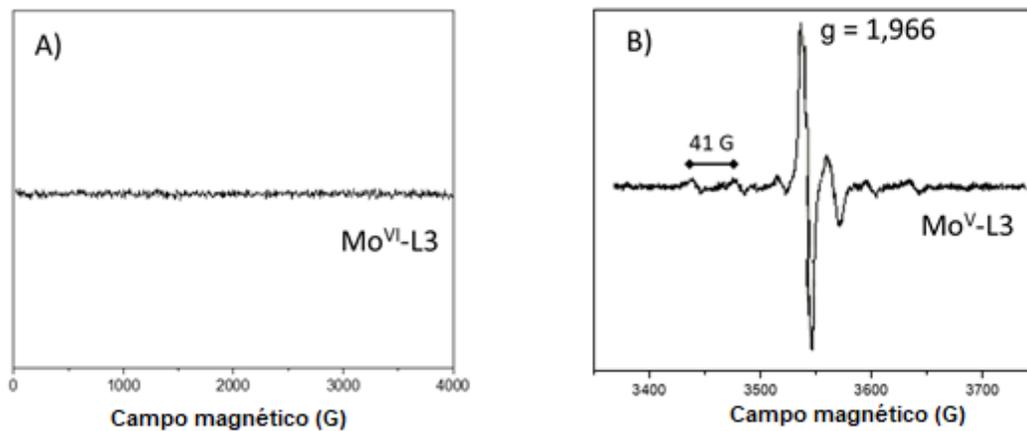
El potencial redox del ferroceno con respecto a plata cloruro de plata como referencia es 0,42 V.

El potencial redox del Complejo Mo-L3 con respecto al ferroceno/ferrocenio es - 0,81 V.

#### **4.1.6.5 Caracterización por Resonancia Paramagnética**

Los espectros fueron obtenidos en banda X, en el espectro se puede observar que a potenciales altos no se observa ninguna señal lo cual nos ratifica que en el Complejo Mo-L3 corresponde a una molécula diamagnética, el centro metálico del complejo se encuentra en estado Mo<sup>6+</sup>. Cuando el potencial se reduce en el espectro se puede observar una señal que corresponde a la oxidación de Mo<sup>6+</sup> a Mo<sup>5+</sup>, correspondiente a una sustancia paramagnética. La especie Mo<sup>5+</sup> posee un electrón desapareado.

En la señal obtenida (Figura 27) se pudo obtener una constante A de 41 Gauss, y un valor de g = 1,968, y se pudo observar un sextuplete, con lo cual se confirma que el espectro superior corresponde a una especie con Mo<sup>5+</sup>.



**Figura 27:** Espectro EPR de A) complejo de molibdeno(VI) tal como se aísla y B) del complejo reducido de molibdeno(V) obtenido por coulombimetría.

## CAPÍTULO V

### 5.1 Conclusiones

Se sintetizó ligantes nitrogenados por medio de la reacción entre etilendiamina, dietilendiamina y 2 piridin carboxialdehido, en etanol como referencia.

En la información obtenida por espectroscopia infrarroja, se pudo identificar modos vibracionales de deformación y de tensión, características de enlaces tipo, C=C, C= N, C-N y C – H, y en el caso del Complejo L1 y Complejo L3 también se pudo identificar bandas vibratorias a los 894 y 914  $\text{cm}^{-1}$  características de un enlace Mo = O, con lo cual se puede confirmar la coordinación de los Ligantes L1 y L2 tipo base de schiff (iminas) y del Ligante L3 con el metal.

Por medio del caracterización por espectroscopía UV-Vis se pudo observar que los compuestos obtenidos de la reacción entre la sal de molibdeno y los Ligantes L1 y L3 presentan características diamagnéticas, es decir los compuestos poseen un centro metálico de Mo(VI), que corresponde a una especie  $d^0$ , debido a que en los espectros no se observa ninguna transición electrónica tipo d-d.

Por medio de los resultados obtenidos en los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica para el Complejo Mo-L3 se puede concluir que es posible obtener un complejo con molibdeno en estado de oxidación 5+ en el centro de su estructura, lo cual nos da un indicio de que es posible que este complejo biomimético pueda realizar una reacción de oxidación de nitrógeno atmosférico a amoniaco.

Con respecto a los espectros obtenidos mediante voltamperometría cíclica se pudo observar que el Complejo  $\text{Mo}^{6+}$  L1, con su par redox  $\text{Mo}^{5+}$  L1 tienen un potencial redox de -0,39 V con respecto a Ag/AgCl, al igual que el Complejo  $\text{Mo}^{6+}$  L3, con su par redox  $\text{Mo}^{5+}$  L3 con respecto a Ag/AgCl, con respecto a ferroceno/ferrocenio se obtuvo un potencial redox de 0,81 V. Con esta información se puede concluir que, al agregar un potencial a los complejos de coordinación sintetizados, es posible generar complejos de coordinación con  $\text{Mo}^{5+}$ , el cual puede oxidar al reaccionar con otra especie química.

## **5.2 Recomendaciones**

Realizar los experimentos de la interacción del Complejo Mo-L3 en estado reducido ( $\text{Mo}^{\text{V}}$ ) con dinitrógeno y otras moléculas pequeñas para modelar la actividad de la enzima nitrogenasa.

Realizar modificaciones en los ligantes para crear un ambiente electrónico en el molibdeno que facilite la obtención de especies reducidas de molibdeno.

### 5.3 Bibliografía

Baeza, A., García A. (2011). Principios de electroquímica analítica. Colección de documentos de apoyo. Universidad Nacional Autónoma de México. México.

Burriel, F. (2003). Química Analítica Cualitativa. Editorial Paraninfo. ISBN: 8497321405.

Caldwell B.A. (2005). Enzyme activities as a component of soil biodiversity. A review. *Pedobiologia*.

Campirán, A. (2015). Estudio estructural de compuestos de coordinación de molibdeno (VI). Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. México.

Casa, B. (2014). Evaluación de la fijación de nitrógeno de cepas de *Rhizobium spp.* en invernadero, para arveja (*Pisum sativum*), chocho (*Lupinus mutabilis*), fréjol (*Phaseolus vulgaris*), haba (*Vicia faba*) y vicia (*Vicia sp.*), Cutuglahua-Pichincha. Tesis de Pregrado, Universidad Central del Ecuador. Quito. Ecuador.

Cordova, A. (2019). Study of high-valent iron intermediates in biological and biomimetic systems. Tesis de Pregrado. Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay. Urcuquí. Ecuador.

Coughlan, M. P. (1980). Molybdenum and Molybdenum-Containing Enzymes. Pergamon, Ed. Oxford.

Drago, R. (1977). Physical Methods in Chemistry. W.B. Saunders Co. Philadelphia.

Einsle, O., Tezcan, A., Andrade, S., Schmid, B., Yoshida, M., James, B., Howard, Douglas C. Rees. (2002) Nitrogenase MoFe-Protein at 1.16 Å Resolution: A Central Ligand in the FeMo-Cofactor. *Science Mag.* VOL 297, DOI: 10.1126/science.1073877.

Figgis, B. (1966). Introduction to Ligand Fields. Interscience Publishers. New York.

García, M. (2016). Espectroscopía de radiación ultravioleta visible UV-VIS. Universidad Autónoma de México. Facultad de Ciencias Químicas. Toluca. México.

Gómez, M. (2019). Estructura y función de enzimas de cobre y molibdeno estudiadas por métodos computacionales basadas en evidencias bioquímicas y espectroscópicas. Tesis de

Doctorado. Universidad Nacional del Litoral. Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas. Santa Fe. Argentina.

Hernández, A. (2018). Efecto del contenido de molibdeno sobre las propiedades Ácido base y catalíticas del óxido de circonio. Tesis de Doctorado. Instituto Tecnológico de la Ciudad de Madero. Altamira. Tamaulipas. México.

Jiménez-Guaila, S., Chicaiza-Lemus, M., Saucedo-Vázquez, J. P. (2019). Synthesis and characterization of a Nitrogenase-cofactor biomimetic based on molybdenum complexes with a polydentate-N5 ligand. *Bionatura*, 4(3).

Jimenez, S. (2020). Synthesis of inorganic biomimetics of the FeMo cofactor of Nitrogenase enzyme. Tesis de Pregrado. Universidad de Tecnología Experimental YACHAY. Escuela de Ciencias Químicas e Ingeniería. Urcuqui. Ecuador.

Lancaster, K., Roemelt, M., Ettenhuber, P., Yilin, H., Markus, W., Ribbe, Neese, F., Bergmann, U., DeBeer, S. (2011). X-ray Emission Spectroscopy Evidences a Central Carbon in the Nitrogenase Iron-Molybdenum Cofactor. *Science Mag. Science* 334. 974 DOI: 10.1126/science.1206445.

Lippard, S. (1984). *Progress in Inorganic Chemistry*. Columbia University. Department of Chemistry. New York. United States.

Madsen, E.L. (2011). Microorganisms and their roles in fundamental biogeochemical cycles. *Current opinion in biotechnology*. 456-464. doi:10.1016/j.copbio.2011.01.008

Márquez, C. (2018). Caracterización química y espectroscópica de molibdenita y óxido de molibdeno procedente de Chile, usando espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), espectrometría de masas con plasma (ICP-OMS) y espectroscopia de fluorescencia de rayos X". Tesis de Pregrado. Universidad Nacional Autónoma de México. México.

Mattson, B., Anderson, M. (2017). *Microscale Gas Chemistry*. USA.

Morales, C. (2013). Efecto del contenido de óxido de litio en formulaciones catalíticas  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}(x)$  para la hidrodeshulfurización de dibenzotiofeno. Tesis de Maestría. Facultad de Química. Universidad Autónoma del Estado de México. México.

Morales, J. (2017). Síntesis de fotoánodo basado en óxidos de Molibdeno a partir de electrodeposición en soluciones diluidas de molibdato y citrato”. Tesis de Pregrado. Facultad de ciencias físicas y matemáticas. Universidad de Chile. Santiago de Chile.

Ortega, Y. (2015). Estudio experimental de las propiedades no lineales del vapor de rubidio. Tesis de Posgrado. Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica. Puebla. México.

Pavia, D., Lampman, G., Kriz, G., Vyvyan, J., (2015). Introduction of Espectroscopy. Fifth Edition. Stanford. USA.

Proyecto Universidad YACHAY. (2014). Universidad de Investigación de Tecnología Experimental YACHAY. Archivado desde el original el 8 de abril de 2014. Consultado el 21 de septiembre del 2021.

Ramirez, C. (2013). Efecto del contenido de óxido de litio en formulaciones catalíticas CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) para la hidrodesulfurización de dibenzotiofen. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca. México.

Reytman, L., Braitbard, O., Tshuva, E. (2012). Highly Cytotoxic Vanadium(v) Complexes of Salan Ligands. Insights on the Role of Hydrolysis. *Dalt. Trans* 41 (17), 5241–5247. <https://doi.org/10.1039/c2dt11514j>.

Rivera, C., (2015). Electrodeposición de Mo, Re, W, en cátodos de titanio, en presencia de níquel. Tesis de Posgrado. Facultad de ciencias físicas y matemáticas. Universidad de Chile. Santiago de Chile.

Robles, E. (2018). Síntesis, caracterización, reactividad y estudio teórico de complejos de molibdeno y hierro con ligantes tino NSx como activante en reacciones redox frente a N<sub>2</sub>”. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México. México.

Rodríguez, J. (2014). Efecto de la preparación de catalizadores de molibdeno en la desulfuración oxidativa. Tesis de Pregrado. Universidad Nacional Autónoma de México. México.

Rosales, S., (2018). Diseño de una celda electroquímica para la reducción de la concentración de cadmio en disolución acuosa. Tesis de Pregrado. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia. Universidad de San Carlos. Guatemala.

Ruiz, M. (2020). Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear. Programa de Química y Farmacia. Universidad Simón Bolívar. Caracas. Venezuela.

Saucedo, J., Kroneck, P., Sosa, M. (2015). The role of molecular oxygen in the iron (III)-promoted oxidative dehydrogenation of amines. *Dalton Transactions*. 44(12).

Schindelin, H., Kisker, C., Schlessman, J., Howard, D., Rees, D. (1997). Structure of ADP  $\times$  AIF<sub>4</sub> stabilized nitrogenase complex and its implications for signal transduction. *Nature*, 370:376.

Serrano, J. (2005). Instrumentación y Métodos de Análisis Químico”. Posgrado en Ingeniería del Aguay Terreno.

Simon, J. (2002). Enzymology and bioenergetics of respiratory nitrite ammonification. *FEMS Microbiology Reviews*. 26 (3): 285–309.

Barceloux, D. G. (1999). Molybdenum. *Clin. Toxicol.* 37 (2), 231–237.

Audi, G., Bersillon, O., Blachot, J., Wapstra, A. (2003). The NUBASE Evaluation of Nuclear and Decay Properties. *Nucl. Phys.* 729 (1), 3–128. <https://doi.org/10.1016/j.nuclphysa.2003.11.001>.

Sosa, M., Córdova, T., Bernal, J., Caldera, G., Cano, E., Carrillo, G., Córdoba, F., Delgado, E., Espinoza, M., García, P., Hernández, E., Hernández, J., Pérez, I., Reyes, M., Ruiz, J., Wiechers, C. (2006). Medición de la susceptibilidad magnética de sustancias líquidas en el laboratorio de física. Instituto de Física. Universidad de Guanajuato. Mexico.

Spatzal, T., Aksoyoglu, M., Zhang, L., Andrade, S., Schleicher, S., Weber, S., Rees, D., Einsle, O. (2011). Evidence for Interstitial Carbon in Nitrogenase FeMo Cofactor. *Science*, 334:940.

Stiefel, E. (1977). The Coordination and Bioinorganic Chemistry of Molybdenum. *Prog. Inorg. Chem.*

Navarro, V., Navarro, G. (2003). *Química Agrícola: el suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal*. Ed. Mundi Prensa. Madrid, España.

Torres, D. (2017). *Películas delgadas de óxido de molibdeno como modificadores interfaciales de ánodos en celdas solares híbridas*, Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. México.

Ugalde-Saldívar, M., Sosa-Torres, M., Ortiz-Frade, L., Bernès, S., Höpfl, H. Novel (2001). Iron(II) Complexes with Hexadentate Nitrogen Ligands Obtained via Intramolecular Redox Reactions. *Dalt. Trans.* 3099–3107. <https://doi.org/10.1039/b100915j>.

Vitousek, P.M., Aber, J.D., Howarth, R.W., Likens, G.E., Matson, P.A., Schindler, D.W., Tilman, D.G. (1997). Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecological Applications*. 7: 737-750.

Warneck, P. (1988). Nitrogen Compounds in the Troposphere. In: *Chemistry of the Natural Atmosphere*". San Diego, p. 422:83. (11)

## 5.4. Anexos

### 5.4.1 Asignación de Grupos Funcionales para Espectroscopia Infrarroja

**Tabla 5:** Asignación para grupos funcionales en Espectroscopia IR (Pavia et al, 2015).

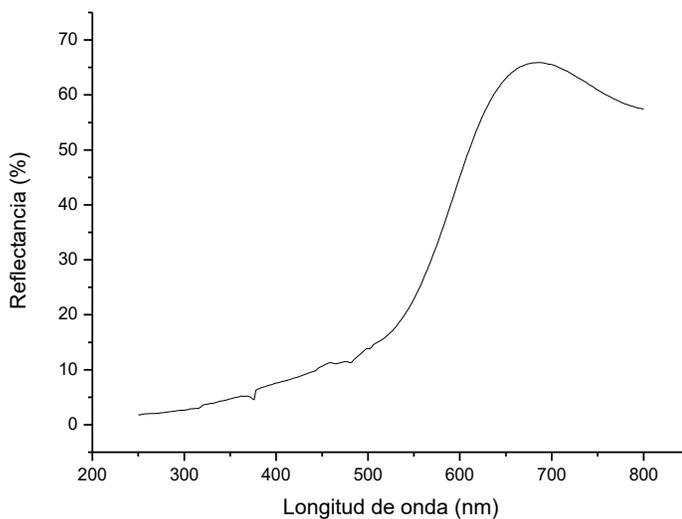
<b>Aromáticos</b>	
<b>Asignación</b>	<b>Número de Onda (cm -1)</b>
C - H n	3020-3000
C = C n	~1600; ~1475
C-H d (mono)	770-730; 715-685
C-H d (orto)	770-735
C-H d (meta)	~880; ~780; ~690
C-H d (para)	850-800
<b>Aminas</b>	
<b>Asignación</b>	<b>Número de Onda (cm -1)</b>
N-H n	3500-3300
N-H d	1640-1500
C-N n (alquil)	1200-1025
C-N n (aril)	1360-1250
N-H d	~800
<b>Iminas</b>	
C=N	~1650
<b>Grupo</b>	
Mo=O	913-866

### 5.4.2 Caracterización de la Sal de Molibdeno

#### 5.4.2.1 Susceptibilidad magnética

Como resultado de la medición de la susceptibilidad magnética de la sal de molibdeno se obtuvo un valor de -50 Magnetones de Bohr, lo cual nos indica que la sal de Molibdeno posee características diamagnéticas.

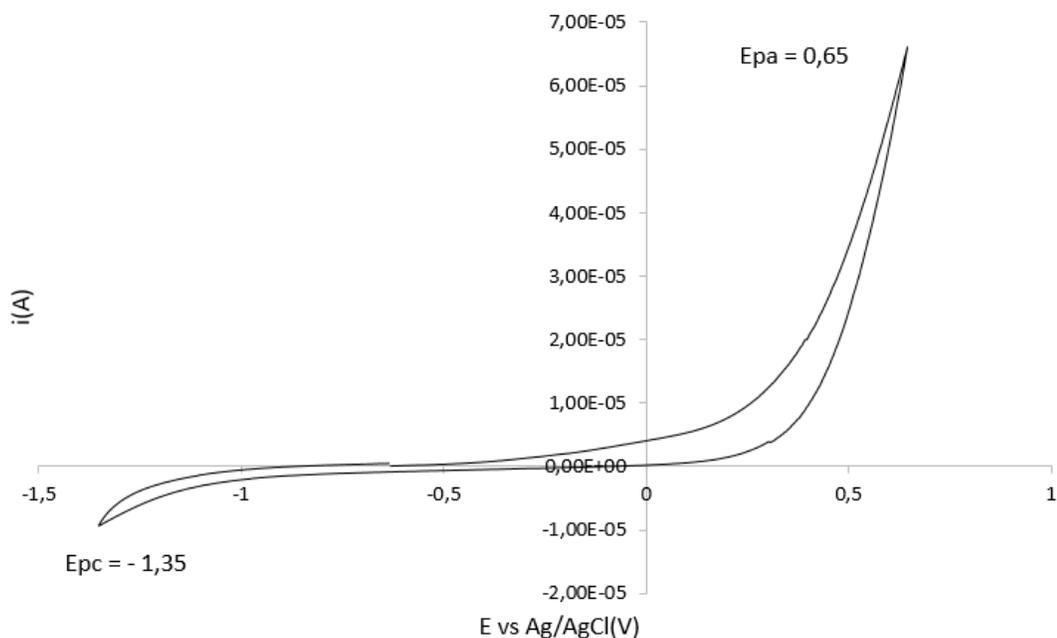
### 5.4.2.2 Caracterización por UV-Vis



**Figura 28:** Espectro UV-Vis de la sal de molibdeno.

Por medio de las mediciones de UV-Vis, en el espectro (Figura 13) se observa que no hay transiciones como se espera para una especie de Mo(VI).

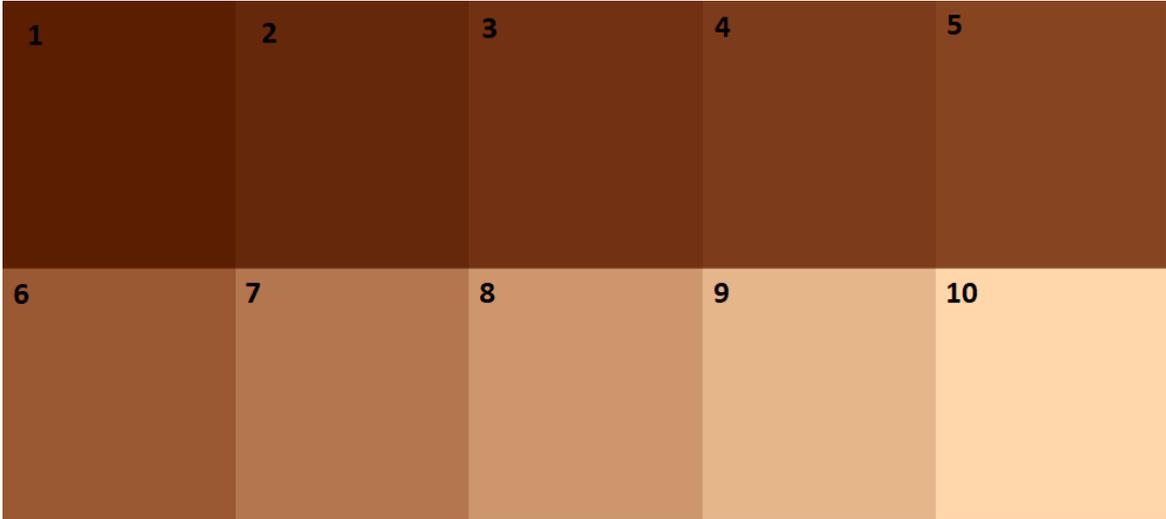
### 5.4.3 Caracterización Electroquímica de la Etilendiamina



**Figura 29:** Voltamperograma Etilendiamina con respecto a Ag/AgCl

En el voltamperograma de la etilendiamina no se puede observar ningún pico debido a que no existió ningún proceso de oxidación o reducción.

**5.4.4 Cuadro de referencia de colores**



1	2	3	4	5
6	7	8	9	10