



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA EN QUÍMICA

TESIS

“ESTUDIO DE INTERACCIONES ANAGÓSTICAS DEL TIPO
DELTA C-H...M [M = Pd(II) Y Pt(II)] PROMOVIDAS POR EL
LIGANTE BDMPZTE”

Para obtener el grado de

Maestra en Química

PRESENTA

L. I. M. Beatriz Lagunas Simón

Directora de Tesis

Dra. Verónica Salazar Pereda

Codirector de Tesis

Dr. Simplicio González Montiel

Comité Tutorial

Dr. Arián Espinosa Roa

Dr. Carlos Zepactonal Gómez Castro

Pachuca de Soto, Hidalgo, México

Junio 2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Área Académica de Química

Department of Chemistry

Número de control: ICBI-AAQ/1791/2023

Asunto: Autorización de impresión

Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado
Directora de Administración Escolar
Presente.

El Comité Tutorial de la **Tesis de Maestría** titulada "**ESTUDIO DE INTERACCIONES ANAGÓSTICAS DEL TIPO DELTA C-H...M [M = Pd(II) Y Pt(II)] PROMOVIDAS POR EL LIGANTE BDMPZTE**", realizado por la sustentante **Beatriz Lagunas Simón** con **número de cuenta 277800** perteneciente al programa de **Maestría en Química**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que la sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente

"Amor, Orden y Progreso"

Mineral de la Reforma, Hidalgo a 21 de junio de 2023

El Comité Tutorial


Dra. Verónica Salazar Pereda
Directora de Tesis


Dr. Simplicio González Montiel
Codirector de tesis


Dr. Carlos Zepactonal Gómez Castro


Dr. Arián Espinosa Roa

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2200, 2201
Fax 6502
aaq_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

Agradecimientos

A mi mamá, a mi papá y a toda mi familia por todo el apoyo brindado.

A Mariana Ortiz Hernández y a Manuel Alejandro Gómez Bonilla por el inmenso apoyo y la paciencia brindados, por los amplios conocimientos compartidos, y más importante por su valiosa amistad.

A Daniela, Ana, Xochitl, Rubi y Fany por su apoyo y amistad incondicional.

A mis compañeros de laboratorio y a todas las increíbles personas que llegue a conocer dentro de la universidad, por su apoyo y amistad brindados.

A la Dra. Verónica Salazar Pereda por su apoyo, tiempo y la oportunidad de tenerla como asesora durante mi maestría.

Al Dr. Simplicio González Montiel por su apoyo, tiempo, paciencia y gran disponibilidad brindada durante mi maestría.

Al Dr. Arián Espinosa Roa y al Dr. Carlos Zepactonal Gómez Castro por su apoyo durante mi maestría.

A la Dra. Rosa Ángeles Vázquez García, a la Dra. María Aurora Veloz Rodríguez, al Dr. Oscar Javier Hernández Ortiz, al Dr. Miguel Ángel Amado Briseño, a la Dra. Alma Victoria Sánchez Mendoza por el apoyo, la amistad, paciencia, tiempo y gran disponibilidad brindados.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH) y a los catedráticos de la Maestría en Química por haber contribuido a mi formación profesional.

Agradecimientos

A CONACyT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de la Maestría en Química con número de registro 791657.

El presente trabajo se llevo a cabo con los siguientes apoyos:

- Proyecto CONACyT CB-2013 223800 a la Dra. Verónica Salazar Pereda.
- Proyecto Cátedras CONACyT 222-2016 a la Dra. Verónica Salazar Pereda.
- Proyecto UAEH-DIDI-DI-ICBI-QUI-22-004 al Dr. Simplicio González Montiel.
- Proyecto PAO -2022-1389 UAEH al Dr. Simplicio González Montiel.

Parte de este trabajo ha sido publicado en:

B. Lagunas Simón, V. Salazar Pereda, M. A. Veloz Rodríguez, O. J. Hernández Ortíz, M. Ortiz Hernández y M. A. Gómez Bonilla, “Determinación voltamperométrica de los orbitales frontera de complejos de Pd(II) para su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos”, *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, vol. 10, no. Especial 7, pp. 27–31, 2022. DOI: 10.29057/icbi.v10iespecial7.9956.

A mi mamá y papá

Índice

Abreviaturas y símbolos	I
Índice de figuras	IV
Índice de esquemas	VII
Índice de tablas	VIII
Capítulo 1 Complejos de Platino (II) con interacciones anagósticas C–H_δ•••Pt.....	1
Complejos sintetizados de Pt(II)	2
1.1. Introducción	3
1.2. Estado del conocimiento	5
1.2.1. Objetivos	21
1.2.1.1. Objetivo general.....	21
1.2.1.2. Objetivos específicos	21
1.2.2. Hipótesis	21
1.3. Parte experimental	22
1.3.1. Material, reactivos y equipos	22
1.3.2. Síntesis de compuestos	23
1.3.2.1. Datos espectroscópicos del ligante bdmpzte	23
1.3.2.2. Síntesis del complejo de platino (1).....	24
1.3.2.3. Síntesis del complejo de platino (2).....	25
1.3.2.4. Síntesis del complejo de platino (3).....	26
1.4. Discusión de resultados	27
1.4.1. Síntesis de los complejos 1 – 3	27
1.4.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de los complejos 1 – 3	28
1.4.2.1. RMN de ¹ H de los complejos 1 – 3	28
1.4.2.2. RMN de ¹³ C de los complejos 1 – 3	31
1.4.3. Difracción de Rayos X de monocristal de los complejos 1 – 3	34
1.4.4. Análisis computacional de los complejos 1 – 3	36

1.5. Conclusiones.....	40
Capítulo 2 Voltamperometría cíclica de complejos con interacciones anagósticas C–H_δ•••M	
[M = Pd(II) y Pt(II)]	41
Complejos de Pt(II) y Pd(II).....	42
2.1. Introducción	43
2.2. Estado del conocimiento	44
2.2.1. Objetivos.....	49
2.2.1.1. Objetivo general.....	49
2.2.1.2. Objetivos específicos	49
2.2.1.3. Hipótesis	49
2.3. Parte experimental	50
2.3.1. Material, reactivos y equipos	50
2.3.2. Voltamperometría cíclica de los complejos 1 – 5	50
2.4. Discusión de resultados	51
2.4.1. Voltamperometría cíclica de los complejos 1 – 5	51
2.5. Conclusiones.....	56
Bibliografía	57
Anexo A	72
Anexo B	104

Abreviaturas y símbolos

1M7AI	1-metil-7-azaindol
26mCPy	2,6-di(9H-carbazol-9-il)piridina
∠	Ángulo
°	Grados
α	Alfa
Å	Ángstrom (1 x 10 ⁻¹⁰ m)
AIM	Teoría de átomos en moléculas (del inglés Atoms In Molecules)
ATR	Reflectancia Total Atenuada (del inglés Attenuated Total Reflection)
a.u.	Unidades atómicas (del inglés atomic units)
β	Beta
bcp	Punto crítico de enlace (del inglés Bond Critical Point)
bdmpzm	bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano
bdmpzte, bpzteH	2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1- <i>p</i> -toliletanol
BPBPA	N ⁴ ,N ⁴ ,N ^{4'} ,N ^{4'} -tetra([1,1'-bifenil]-4-il)-[1,1'-bifenil]-4,4'-diamina
bpm	bis(pirazol-1-il)metano
bpzbe	1,1-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-3,3-dimetil-2-butoxido
bpzbeH	1,1-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-3,3-dimetil-2-butanol
bpzte	2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1- <i>p</i> -toliletóxido
°C	Grados centígrados
c	Centro
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
COSY	Espectroscopía de correlación homonuclear (del inglés Correlation Spectroscopy)
δ	Delta, desplazamiento químico
d	Señal doble en RMN de ¹ H
dd	Señal doble de dobles en RMN de ¹ H
DFT	Teoría del funcional de la densidad (del inglés Density Functional Theory)
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO- <i>d</i> ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DPEPO	óxido de éter bis[2-(difenilfosfino)-fenil]
dppene	<i>cis</i> -1,2-bis(difenilfosfin)eteno
DRX de monocristal	Difracción de Rayos X de monocristal
DSSCs	Celdas solares sensibilizadas por colorantes (del inglés Dye-sensitized solar cells)
ε	Elipticidad de enlace (a.u.)
e	Electrón
E _c	Energía de contacto (kcal/mol)
EQE	Eficiencia cuántica externa (del inglés External Quantum Efficiency)
Et	Grupo etilo

ETL	Capa transportadora de electrones (del inglés Electron Transport Layer)
FTIR	Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (del inglés Fourier–Transform Infrared spectroscopy)
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor (del inglés Fluorine doped Tin Oxide)
γ	Gamma
G	Densidad de energía cinética (a.u.)
g	Gramos
g/mol	Gramos por mol
H	Densidad de energía total (a.u.)
Hal	Halogenuro
HATCN	2,3,6,7,10,11–hexaciano–1,4,5,8,9,12–hexaazatrifenileno
HMBC	Conectividad heteronuclear a enlaces multiples (del inglés Heteronuclear Multiple Bond Connectivity)
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía (del inglés Highest Occupied Molecular Orbital)
HSQC	Coherencia cuántica heteronuclear simple (del inglés Heteronuclear Single Quantum Coherence)
HTL	Capa transportadora de huecos (del inglés Hole Transporter Layer)
Hz	Hertz
ICT	Transferencia de carga intramolecular (del inglés Intramolecular Charge Transfer)
ITO	Óxido de indio y estaño (del inglés Indium Tin Oxide)
J	Constante de acoplamiento (Hz)
κ	Kappa
kcal/mol	Kilocalorías por mol
L	Ligante
LiF	Fluoruro de litio
LMCT	Transferencia de ligante a metal (del inglés Ligand to Metal Charge Transfer)
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía (del inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
Me	Grupo Metilo
mL	Mililitros
MLCT	Transferencia de carga de metal a ligante (del inglés Metal to Ligand Charge Transfer)
MHz	Megahertz
$\nabla^2\rho$	Laplaciana de la densidad electrónica (a.u.)
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -butil litio
OLED	Diodo orgánico de emisión de luz (del inglés Organic Light Emitting Diode)

ORTEP	Diagrama de elipsoides térmicos de Oak Ridge (del inglés Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot)
OTF	(3,3',3'',3''')-(9',9'-bis(4-(5-(4-(octiloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)benzil)-9H,9''H,9'''H-[2,2':7',2''-terfluoreno]-9,9,9'',9'''-tetrail)tetrakis(bromuro de N,N,N-trimetilpropano-1-aminio)
ρ	Densidad electrónica (a.u.)
P3HT	poli(3-hexiltiofeno)
PCE	Eficiencia de conversión de energía (del inglés Power Conversion Efficiency)
PEDOT	poli(3,4-etilendioxitiofeno)
Ph	Grupo fenilo
ppm	Partes por millón
PSCs	Celdas solares tipo perovskita (del inglés Perovskite Solar Cells)
PSS	poli(estireno sulfonato)
pz	Pirazol
R	Sustituyente
RDG	Gradiente de densidad reducido
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono trece
s	Señal simple en RMN de ¹ H
SCE	Electrodo de calomel saturado (del inglés Saturated Calomel Electrode)
Spiro-OMeTAD	2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenilamino)-9,9'-espiro-bifluoreno
TAPC	1,1'-bis[4-(di-p-tolilamino)fenil]-ciclohexano
TBAPF ₆	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
tbpamd	N-etil-N'-ter-butilbis(3,5-dimetilpirazol-1-il)acetamidinato)
tBu	Grupo <i>Ter</i> butilo
THF	Tetrahidrofurano
TmPyPB	1,3,5-tri(<i>m</i> -piridin-2-il-fenil)benceno
Tp, Tp ^R , HB(pz) ³	Tris(pirazolilborato)
Tp ^{iPr2}	Hidridotris(3,5-diisopropilpirazolil)borato
Tp ^m	Tris(pirazolilmetano)
V	Densidad de energía potencial (a.u.)
VC	Voltamperometría Cíclica

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad) del complejo [Pt(COMe) ₂ {(3,5-Me ₂ pz) ₃ CH}] soportado por el tris(pirazolilmetano).....	3
Figura 2. Estructuras de ligantes derivados del bis(pirazolil)metano: a) 1,1-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-3,3-dimetil-2-butanol; b) 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-p-toliletanol; c) (2-tiofenil)bis(pirazolil)metano.....	4
Figura 3. Interconversión en el complejo [Tp ^{iPr2} Rh(dppene)] (Tp ^{iPr2} = hidridotris(3,5-diisopropilpirazolil)borato, dppene = cis-1,2-bis(difenilfosfin)eteno) de κ ² -Tp ^{iPr2} a κ ³ -Tp ^{iPr2} , 18. ..	5
Figura 4. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad) del complejo [Tp ^{iPr2} Rh(dppene)] (Tp ^{iPr2} = hidridotris(3,5-diisopropilpirazolil)borato, dppene = cis-1,2-bis(difenilfosfin)eteno). ..	6
Figura 5. Representación de un ligante escorpionato coordinado a un metal de transición, RR'C(pz) ₂ M.	6
Figura 6. Estructura de complejos con ligantes escorpionato: a) homoescorpionato RC(pz) ₃ M; b) heteroescorpionato RR'C(pz) ₂ M.....	7
Figura 7. Estructura de ligantes heteroescorpionatos con posibilidad de coordinar con un metal en el modo κ ³ -NNO: a) 2,2-bis(pirazo-1-il)acetato, b) 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)etanolato, c) tris(pirazol-1-il)metano sulfonato, d) bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano, e) bis(3,5-pirazol-1-il)borato y f) 3,3-bis(1-metilimidazol-2-il)propionato.	8
Figura 8. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad) del ligante heteroescorpionato derivado de litio, [Li(tbpamd)(THF)] (tbpamd = N-etil-N'-ter-butilbis(3,5-dimetilpirazol-1-il)acetamidinato).	9
Figura 9. Modos de coordinación en ligantes escorpionatos derivados del bis(pirazol-1-il)metano: a) coordinación κ ³ -NNH a través de enlaces de coordinación, b) coordinación κ ³ -NNO a través de enlaces de coordinación, c) coordinación κ ³ -NNO a través de dos enlaces de coordinación y un enlace covalente, respectivamente.	10
Figura 10. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad) del complejo [Zn(Me)(bpzbe)] (bpzbe = 1,1-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-3,3-dimetil-2-butoxido).....	10
Figura 11. Estructura del complejo [PdClMe(bpm)P(OEt) ₃] (bpm = bis(pirazol-1-il)metano), con la presencia de una interacción anagóstica C-H...Pd (d _{H...Pd} = 2.659 Å y ∠ _{C-H...Pd} = 121.6°).	11
Figura 12. Estructura del complejo trans-[PdI ₂ (PMe ₂ Ph) ₂] con interacción anagóstica C-H...Pd (d _{H...Pd} = 2.8 Å).....	11
Figura 13. Interacción orbital para las interacciones C-H...M: a) anagóstica, b) enlace de hidrógeno, c) preagóstica y d) agóstica.....	12

Figura 14. Características estructurales de las interacciones agósticas y anagósticas C–H•••M	13
Figura 15. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad) del complejo cis–[PtCl ₂ (NH ₃)(1M7AI)] (1M7AI = 1–metil–7–azaindol) mostrando la interacción anagóstica C–H•••Pt ($d_{H\cdots Pt} = 2.78 \text{ \AA}$).....	13
Figura 16. Estructura del complejo trans–[PtCl ₂ –(quinolin–8–carbaldehído)PEt ₃] con interacción anagóstica C–H•••Pt ($d_{H\cdots Pt} = 2.51 \text{ \AA}$).....	14
Figura 17. Interacciones C–H•••M del tipo α , β , γ y δ	15
Figura 18. La interacción C _{β} –H _{β} •••M entre el enlace agóstico C _{β} –H _{β} y el centro metálico M, descrito mediante el uso de orbitales.	15
Figura 19. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 80 % de probabilidad) del complejo de Pt(IV), mostrando una interacción agóstica, ($d_{H\cdots Pt} = 2.15 \text{ \AA}$).....	16
Figura 20. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad) del complejo [Zn{N(SiMe ₃) ₂ }(bpzte)] (bpzte = 2,2–bis(3,5–dimetilpirazol–1–il)–1–p–toliletóxido).	16
Figura 21. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 70 % de probabilidad) del complejo [AlMe ₂ bpzte] ₂ (bpzte = 2,2–bis(3,5–dimetilpirazol–1–il)–1–p–toliletóxido).....	17
Figura 22. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad) del complejo [{AlEt ₂ (κ^2 –bpzte)}(μ –O){AlEt ₃ }] (bpzte = 2,2–bis(3,5–dimetilpirazol–1–il)–1–p–toliletóxido).....	17
Figura 23. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad) de los complejos: a) [PdCl ₂ bdmpzte] y b) [PdBr ₂ bdmpzte], (bdmpzte = 2,2–bis(3,5–dimetilpirazol–1–il)–1–p–toliletanol), con la presencia de una interacción anagóstica C(sp ³)–H δ •••Pd ($d_{H\cdots Pd} = 2.566 \text{ \AA}$ y 2.576 \AA , respectivamente).....	18
Figura 24. Espectro de RMN de ¹ H del ligante 2,2–bis(3,5–dimetilpirazol–1–il)–1–p–toliletanol (En DMSO–d ₆ , a 400 MHz).	19
Figura 25. Espectros de RMN de ¹ H del complejo [PdCl ₂ bdmpzte] (bdmpzte = 2,2–bis(3,5–dimetilpirazol–1–il)–1–p–toliletanol) (En DMSO–d ₆ , a 400 MHz).	19
Figura 26. Espectros de RMN de ¹ H de los complejos [PdBr ₂ bdmpzte] (bdmpzte = 2,2–bis(3,5–dimetilpirazol–1–il)–1–p–toliletanol) (En DMSO–d ₆ , a 400 MHz).	20
Figura 27. Espectro de RMN de ¹ H del ligante libre bdmpzte y sus complejos 1 – 3 en DMSO–d ₆ , a 400 MHz.....	29
Figura 28. Espectro de RMN de ¹³ C del ligante bdmpzte y sus complejos 1 – 3 en DMSO–d ₆ , a 100 MHz.....	32
Figura 29. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad) de los complejos 1 – 3 , mostrando la presencia de la interacción anagóstica C(sp ³)–H δ •••Pt ($d_{H\cdots Pt} = 2.625, 2.635$ y	

2.630 Å; $\angle_{C-H \cdots Pt} = 126.28, 125.23$ y 125.42° , para 1 – 3 , respectivamente), la molécula de DMSO del complejo 1 fue omitida.	34
Figura 30. Puntos críticos de enlace y trayectorias de enlace de interacciones débiles ($\rho < 0.05$ u. a. en el punto crítico) en los complejos 1 – 3	37
Figura 31. Mapa de isosuperficies RDG de los complejos 1 – 3 mostrando la presencia de la interacción $H_\delta \cdots Pt$ en cada complejo. Las interacciones son fuertemente atractivas si son menores que -0.02 a.u. (azul), dispersivas e indican fuerzas de Van der Waals si son cercanas a 0 a.u. (verde) y repulsivas si son mayores que 0.02 a.u. (rojo).	39
Figura 32. Diagrama energético de un dispositivo optoelectrónico.	45
Figura 33. a) Imagen TEM representativa de las nanohojas de Pd, b) Configuración de la celda solar tipo perovskita con la capa HTL dopada con nanohojas de Pd.	47
Figura 34. Configuración de una celda solar de polímeros no fullerénicos con Pt(II), ITO/PEDOT:PSS/capa activa–Pt(II)/OTF/Al.	47
Figura 35. Complejo de Pt(II) aplicado en la capa activa de un OLED.	48
Figura 36. Voltamperograma cíclico del complejo 1 : a) $E_{onset\ red} = -0.78$ V y b) $E_{onset\ ox} = 0.91$ V.	51
Figura 37. Voltamperograma cíclico del complejo 2 : a) $E_{onset\ red} = -1.06$ V y b) $E_{onset\ ox} = 1.67$ V.	52
Figura 38. Voltamperograma cíclico del complejo 3 : a) $E_{onset\ red} = -0.66$ V y b) $E_{onset\ ox} = 0.91$ V.	52
Figura 39. Voltamperograma cíclico del complejo 4 : a) $E_{onset\ red} = -0.91$ V y b) $E_{onset\ ox} = 1.87$ V.	53
Figura 40. Voltamperograma cíclico del complejo 5 : a) $E_{onset\ red} = -0.56$ V y b) $E_{onset\ ox} = 1.56$ V.	53
Figura 41. Diagrama de los niveles de energía de un dispositivo optoelectrónico con los complejos 2, 4 y 5	54
Figura 42. Diagrama de los niveles de energía de un dispositivo optoelectrónico con los complejos 1 y 3	55

Índice de esquemas

Esquema 1. Síntesis del ligante heteroescorpionato derivado de litio, [Li(tbpamd)(THF)] (tbpamd = N-etil-N'-ter-butilbis(3,5-dimetilpirazol-1-il)acetamidinato).	9
Esquema 2. Síntesis del complejo [Pt{P(o-C ₆ H ₄ -CH ₂ SiMe ₂) ₂ (o-C ₆ H ₄ -CHSiMe ₂)}PMe ₃] mostrando la interacción anagóstica C-H...Pt.	14
Esquema 3. Síntesis de los complejos de platino (II) 1 – 3	27
Esquema 4. Celda electroquímica para el estudio de voltamperometría cíclica.	46

Índice de tablas

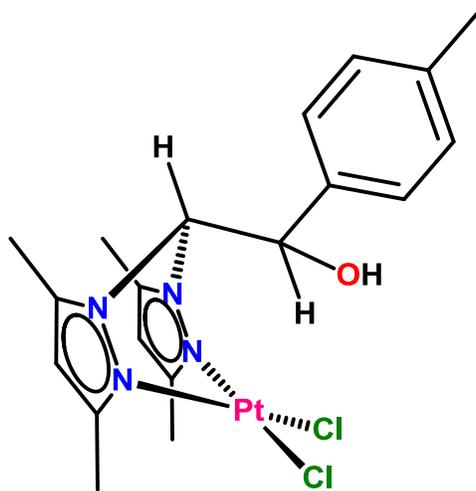
Tabla 1. Desplazamiento químico (δ) del espectro de RMN de ^1H para el complejo 1 – 3 en DMSO- d_6 a 25 °C.	30
Tabla 2. Desplazamiento químico (δ) del espectro de RMN de ^{13}C para el complejo 1 – 3 en DMSO- d_6 a 25 °C.	33
Tabla 3. Datos cristalográficos de los complejos 1 – 3	35
Tabla 4. Valores de la densidad electrónica (ρ), la Laplaciana de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho$), la densidad de energía cinética (G), la densidad de energía potencial (V), la densidad de energía total (H), la elipticidad de enlace (ϵ) y la energía de interacción de los contactos ($E_c = 1/2 V$) calculados en los puntos críticos de los complejos 1 – 3 según la Figura 30	38
Tabla 5. Parámetros obtenidos por VC de los complejos 1 – 5	54

Capítulo 1

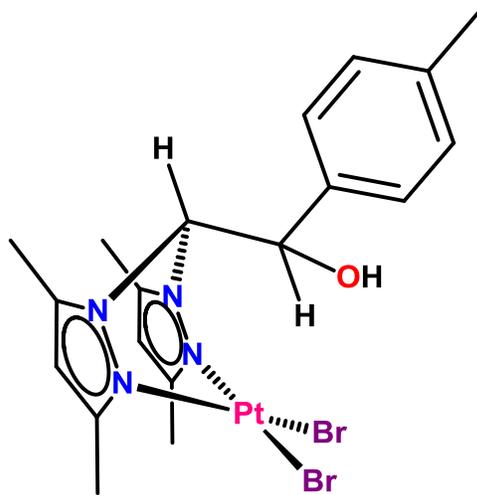
Complejos de Platino (II) con
interacciones anagósticas



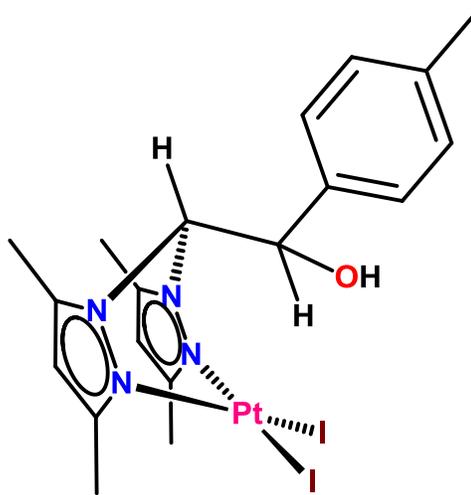
Complejos sintetizados de Pt(II)



1



2



3

1.1. Introducción

En los años sesenta Trofimenko sintetizó los ligantes heteroescorpionato derivados del bis(pirazolil)borato, los cuales han sido ampliamente desarrollados debido a su capacidad para coordinar diferentes centros metálicos, tales como metales del grupo principal, metales de transición y de tierras raras, por lo tanto, su campo de estudio puede abarcar diferentes áreas, como la química bioinorgánica, de coordinación y organometálica^{1, 2, 3, 4}. Se conocen algunos complejos de metales de transición que contienen ligantes escorpionatos como el tris(pirazolilborato) (Tp^{R}) y el tris(pirazolilmetano) (Tp^{m}), donde la coordinación al centro metálico es vía κ^2 o κ^3 a través de los dos o tres átomos de nitrógeno de cada uno de los anillos de pirazol según sea el caso. En la **Figura 1** se muestra un complejo de Pt(II) con el ligante Tp^{Me_2} en el cual dos anillos de dimetil pirazol se coordinan al metal y el tercer anillo se encuentra libre del centro metálico^{5, 6, 7}.

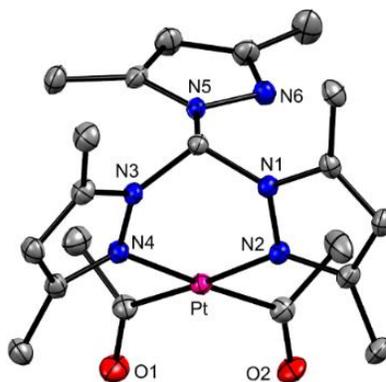


Figura 1. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad) del complejo $[\text{Pt}(\text{COMe})_2\{(\text{3,5-Me}_2\text{pz})_3\text{CH}\}]$ soportado por el tris(pirazolilmetano)⁶.

Existe un importante número de complejos con elementos de transición y el grupo principal, que contienen ligantes de la familia del bis- y tris(pirazolil)boratos, donde sus derivados han sido diseñados, sintetizados y caracterizados estructuralmente por métodos espectroscópicos. Por otro lado, los análogos neutros de los escorpionatos, como los bis- y tris(pirazolil)metanos, no han sido estudiados ampliamente como los bis- y tris(pirazolil)boratos^{8,9}. Recientemente se ha incrementado el número de publicaciones sobre los bis(pirazolil)metano con heteroátomos N, O y S, tal es el caso de los ligantes (**Figura 2**): 1,1-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-3,3-dimetil-2-butanol (bpzbeH), 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletanol (bdmpzte) y (2-tiofenil)bis(pirazolil)metano^{10, 11}.

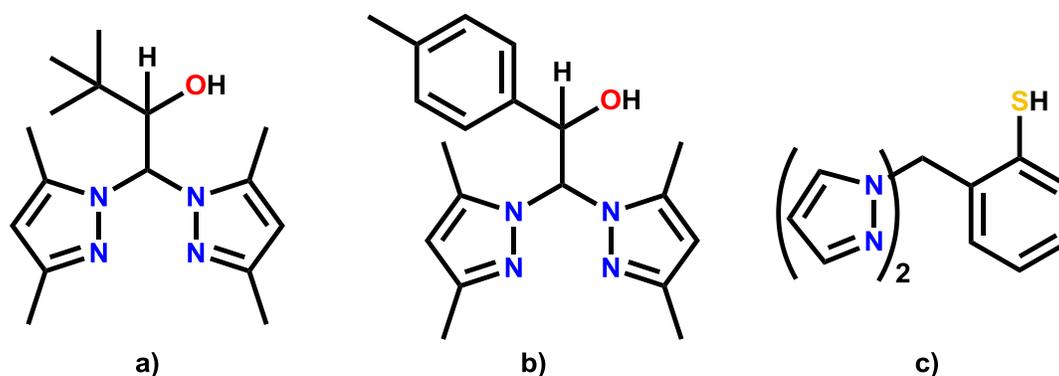


Figura 2. Estructuras de ligantes derivados del bis(pirazolil)metano: **a)** 1,1-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-3,3-dimetil-2-butanol; **b)** 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletanol; **c)** (2-tiofenil)bis(pirazolil)metano^{10, 11}.

Diversos complejos con ligantes del tipo escorpionatos han mostrado la presencia de interacciones inter- e intramoleculares del tipo C–H⋯M (M = metal de transición), que pueden ser consideradas como agósticas o anagósticas, las cuales se definirán en el transcurso de este trabajo. Los complejos con este tipo de interacciones son de gran importancia por su posible aplicación en catálisis para la activación del enlace C–H, aunque pueden presentar un comportamiento de semiconductor o tener propiedades luminiscentes^{12, 13}.

Hasta el momento, no ha sido reportada la coordinación del ligante heteroscorpionato 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletanol (bdmpzte) hacia Pt(II). Por lo cual, en el presente trabajo, se realizaron estudios sobre la capacidad de coordinación del ligante bdmpzte hacia los derivados dihalogenados de Pt(II), con la intención de determinar la existencia de interacciones C(sp³)-H_δ⋯Pt y realizar una comparación con los dihalogenados de Pd(II)¹⁴.

1.2. Estado del conocimiento

En la década de los 60s Trofimenko desarrolló los compuestos poli(pirazol-1-il)boratos, convirtiéndose en un área de estudio en constante crecimiento¹⁵. Desde su inicio hasta el momento, se han publicado más de 2000 artículos sobre este tema y se han reportado complejos de un gran número de metales de transición. Entre ellos se menciona al trispirazolilborato, $\text{HB}(\text{pz})^3$, cuya primera abreviación "Tp" fue dada por Dave Curtis en 1983, el cual facilitó la escritura y fórmulas químicas para los complejos con ligantes Tp^{R} como parte de su estructura¹⁶.

Los tris(pirazolil)boratos del tipo $[(\text{pz})_3\text{BH}]^-$ (pz = grupo pirazol) actúan como ligantes tridentados los cuales muestran una coordinación a través de los tres átomos de nitrógeno. Debido a la geometría tetraédrica del átomo de boro en los tris(pirazolil)boratos, se coordinan como ligantes $\kappa^3\text{-N,N',N''}$ en complejos octaédricos y/o los bis(pirazolil)boratos con coordinación $\kappa^2\text{-N,N'}$ en complejos de geometría cuadrada plana¹⁷. Akita y colaboradores reportaron complejos metálicos d^8 del tipo $\text{Tp}^{\text{R}_x}\text{ML}_2$, que adoptan una geometría cuadrada plana con el ligante $\kappa^2\text{-Tp}^{\text{R}_x}$ o una geometría piramidal de base cuadrada o bipirámide trigonal para el ligante $\kappa^3\text{-Tp}^{\text{R}_x}$ donde estas geometrías pueden interconvertirse entre sí mediante procesos de coordinación-disociación o pseudorotación de la fracción Tp^{R_x} , como el complejo $[\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{Rh}(\text{dppene})]$ (Tp^{iPr_2} = hidridotris(3,5-diisopropilpirazolil)borato, dppene = *cis*-1,2-bis(difenilfosfin)eteno) (**Figura 3**)¹⁸.

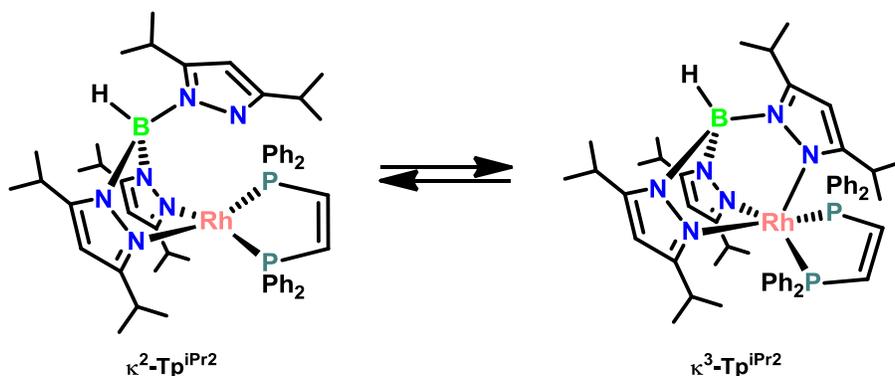


Figura 3. Interconversión en el complejo $[\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{Rh}(\text{dppene})]$ (Tp^{iPr_2} = hidridotris(3,5-diisopropilpirazolil)borato, dppene = *cis*-1,2-bis(difenilfosfin)eteno) de $\kappa^2\text{-Tp}^{\text{iPr}_2}$ a $\kappa^3\text{-Tp}^{\text{iPr}_2}$,¹⁸.

En la **Figura 4** se muestra la estructura molecular del complejo $[\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{Rh}(\text{dppene})]$ (Tp^{iPr_2} = hidridotris(3,5-diisopropilpirazolil)borato, y el (dppene = *cis*-1,2-bis(difenilfosfina)eteno), el cual presenta una coordinación κ^2 del ligante Tp^{iPr_2} hacia el metal¹⁸.

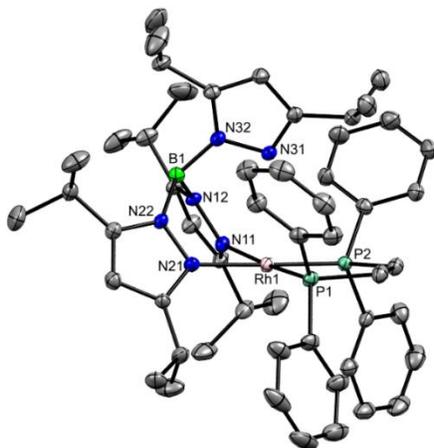


Figura 4. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad) del complejo $[\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{Rh}(\text{dppene})]$ (Tp^{iPr_2} = hidridotris(3,5-diisopropilpirazolil)borato, dppene = *cis*-1,2-bis(difenilfosfin)eteno)¹⁸.

En 1993, Trofimenko acuñó el término “escorpionato” para ligantes tridentados como el Tp y de esta manera permitir al lector visualizar el comportamiento coordinante de los poli(pirazol-1-il)boratos¹⁹. Como su nombre lo indica, estos ligantes se coordinan a través de tres sitios hacia el átomo metálico, dos de estos en posiciones pseudoecuatoriales que coordinan de manera análoga a las tenazas del escorpión atrapando a su presa y el tercer sitio en posición pseudoaxial que asemeja la cola del escorpión (**Figura 5**)²⁰.

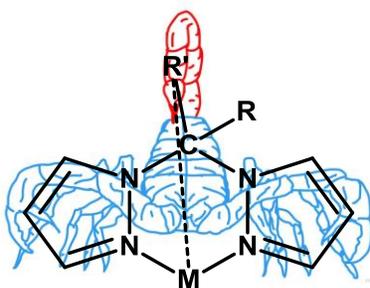


Figura 5. Representación de un ligante escorpionato coordinado a un metal de transición, $\text{RR}'\text{C}(\text{pz})_2\text{M}^{20}$.

Los ligantes escorpionato se dividen en homoescorpionatos y heteroescorpionatos²¹. La naturaleza de los sustituyentes de R y R' define el tipo de ligante, por ejemplo, R' puede ser otro grupo pirazol idéntico a los dos grupos puente de pirazol, en cuyo caso el ligante es tridentado $\text{RC}(\text{pz})_3\text{M}$ (**Figura 6a**) y se le denomina homoescorpionato²². El segundo caso, es un ligante heteroescorpionato con estructura general $\text{RR}'\text{C}(\text{pz})_2\text{M}$ (**Figura 6b**), donde tanto R como R' deben ser de naturaleza diferente al pirazol ya presente en la estructura, esta categoría incluye

ligantes en los que R y/o R' son H, alquilo, arilo, F, OR, SR, entre otros, que también pueden implicar una unión adicional hacia el metal por medio del sustituyente R', por lo que se puede encontrar una más amplia variedad de ligantes heteroescorpionatos que homoescorpionatos^{23, 24, 25}.

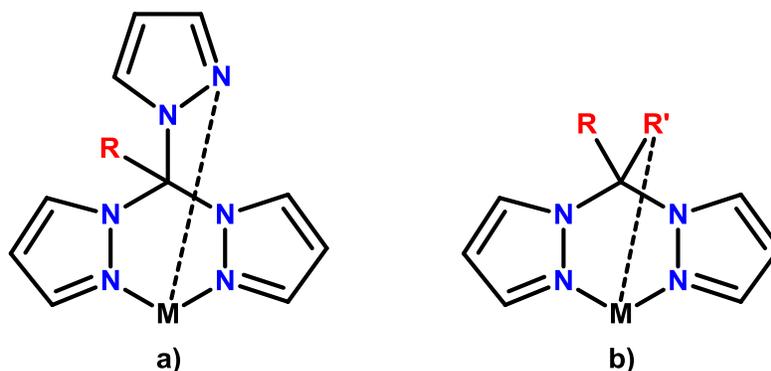


Figura 6. Estructura de complejos con ligantes escorpionato: **a)** homoescorpionato $RC(pz)_3M$; **b)** heteroescorpionato $RR'C(pz)_2M^{21-25}$.

Los ligantes heteroescorpionatos, se caracterizan por tener al menos dos grupos no equivalentes y pueden tener diferentes sitios donadores. Los ligantes capaces de generar compuestos del tipo heteroescorpionatos con sitios donadores *N,N,O*, se presentan en una amplia variedad, algunos ejemplos se muestran en la **Figura 7**: **a)** 2,2-bis(pirazo-1-il)acetato, **b)** 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)etanolato, **c)** tris(pirazol-1-il)metano sulfonato, **d)** bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano, **e)** bis(3,5-pirazol-1-il)borato, **f)** 3,3-bis(1-metilimidazol-2-il)propionato^{26, 27, 28, 29}.

En los últimos años, el diseño de ligantes heteroescorpionatos derivados del bis(pirazol-1-il) metano han ido en aumento, debido a que estos sistemas se pueden coordinar a una amplia variedad de metales, constituyendo un tipo útil de ligante híbrido polidentado. Entre los nuevos diseños de ligantes relacionados con el sistema bis(pirazol-1-il) metano se han ido incorporando varios sustituyentes donadores como: carboxilatos, alcóxidos, tiolatos, sulfonatos, ciclopentadienilos, amidas, anillos heterocíclicos, fosfinas, entre otros. Los diferentes grupos funcionales de los ligantes heteroescorpionato influyen tanto en la geometría alrededor del centro metálico como en las propiedades electrónicas y estéricas de sus complejos, lo cual repercute directamente en su reactividad y amplía su campo de aplicación^{30, 31}.

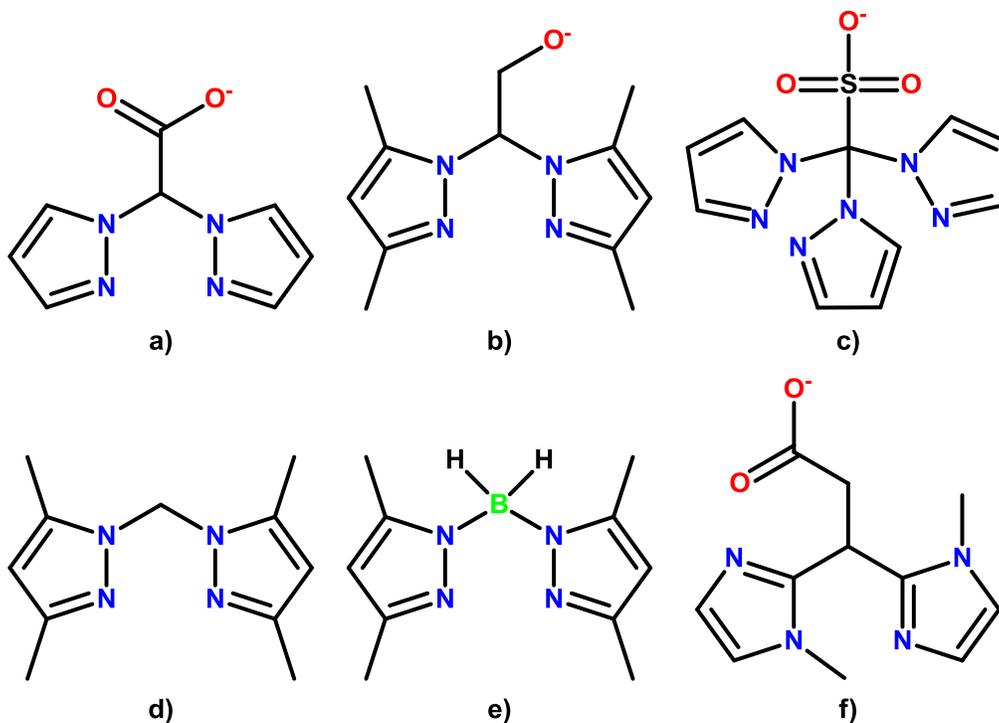
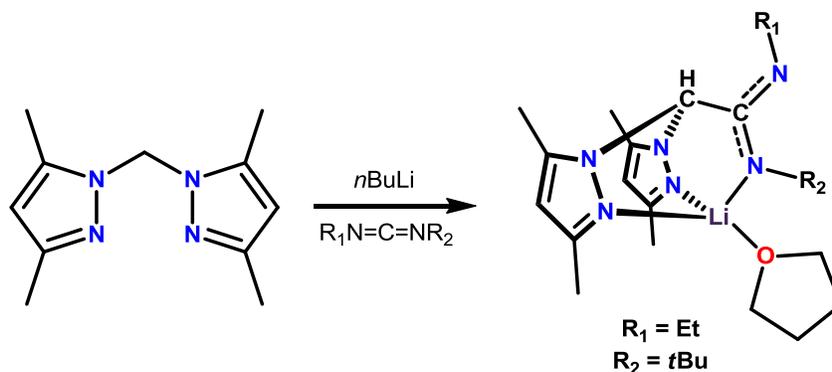


Figura 7. Estructura de ligantes heteroscorpionatos con posibilidad de coordinar con un metal en el modo κ^3 -*NNO*: **a)** 2,2-bis(pirazo-1-il)acetato, **b)** 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)etanolato, **c)** tris(pirazol-1-il)metano sulfonato, **d)** bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano, **e)** bis(3,5-pirazol-1-il)borato y **f)** 3,3-bis(1-metilimidazol-2-il)propionato²⁶⁻²⁹.

Uno de los métodos de síntesis para los ligantes derivados del bis(pirazol-1-il)metano consiste en la desprotonación del grupo metileno en presencia de *n*-butil litio (*n*BuLi), seguido de una reacción de inserción frente a diferentes sustratos orgánicos (dióxido de carbono, disulfuro de carbono y fulvenos). Los compuestos derivados de bis(pirazol-1-il)metano de litio han sido ampliamente empleados como precursores para la síntesis de complejos metálicos del tipo heteroscorpionatos³². Otero y colaboradores llevaron a cabo la síntesis del complejo de [Li(tbpamd)(THF)] (tbpamd = *N*-etil-*N'*-*ter*-butilbis(3,5-dimetilpirazol-1-il)acetamidinato) (**Esquema 1**), el cual se obtuvo a partir de la mezcla (relación molar 1:1:2) de bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano (bdmpzm), *n*BuLi y 1-*ter*-butil-3-etilcarbodiimida, usando THF a -70 °C como solvente y bajo atmósfera de nitrógeno. El estudio por espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C, mostró un conjunto de señales para los anillos de pirazol, lo que indica que ambos anillos de pirazol son equivalentes, demostrando una disposición tetraédrica para el átomo de litio con una coordinación κ^3 -*NNN* del ligante heteroscorpionato, lo cual se confirma mediante el estudio por Difracción de Rayos X de monocristal (**Figura 8**)^{33, 34, 35}.



Esquema 1. Síntesis del ligante heteroescorpionato derivado de litio, [Li(tbpamd)(THF)] (tbpamd = *N*-etil-*N'*-ter-butilbis(3,5-dimetilpirazol-1-il)acetamidinato)³³.

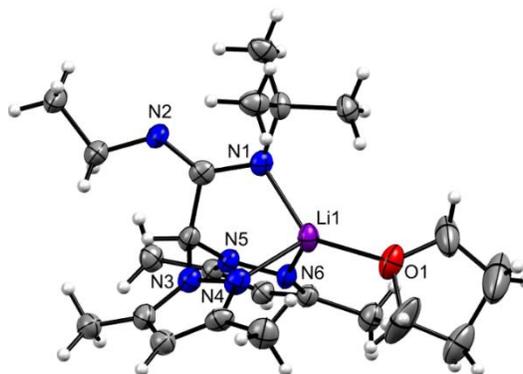


Figura 8. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad) del ligante heteroescorpionato derivado de litio, [Li(tbpamd)(THF)] (tbpamd = *N*-etil-*N'*-ter-butilbis(3,5-dimetilpirazol-1-il)acetamidinato)³³.

La coordinación de los ligantes escorpionatos basados en bis(pirazol-1-il)metano puede llevarse a cabo con diferentes metales de transición como Pd(II), Pt(II), Cu(I), Zr(IV), Zn(II), entre otros. Un factor interesante en estos ligantes es el modo de coordinación, que puede ser $\kappa^3\text{-NMH}$ o $\kappa^3\text{-NNO}$, ya sea con o sin la desprotonación del grupo OH presente en la estructura (**Figura 9**):

a) $\kappa^3\text{-NMH}$ se observa cuando dos átomos de nitrógeno y un átomo de hidrógeno se unen al centro metálico a través de enlaces de coordinación, **b)** $\kappa^3\text{-NNO}$ cuando dos átomos de nitrógeno y un átomo de oxígeno se unen al centro metálico a través de enlaces de coordinación, **c)** $\kappa^3\text{-NNO}$ dos átomos nitrógeno y un átomo de oxígeno se unen al centro metálico, formando dos enlaces de coordinación y un enlace covalente^{14, 36-40}.

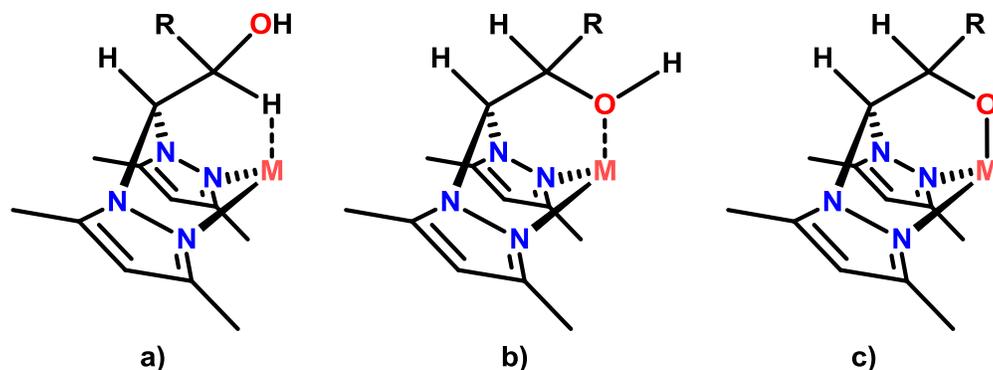


Figura 9. Modos de coordinación en ligantes escorpionatos derivados del bis(pirazol-1-il)metano: **a)** coordinación κ^3 -*NNH* a través de enlaces de coordinación, **b)** coordinación κ^3 -*NNO* a través de enlaces de coordinación, **c)** coordinación κ^3 -*NNO* a través de dos enlaces de coordinación y un enlace covalente, respectivamente^{14, 36-40}.

Un ejemplo con modo de coordinación κ^3 -*NNO* es el complejo [Zn(Me)(bpzbe)] (bpzbe = 1,1-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-3,3-dimetil-2-butoxido), donde el ligante se encuentra unido al átomo de zinc a través de los dos átomos de nitrógeno y el átomo de oxígeno del grupo alcóxido, este complejo adopta una geometría tetraédrica distorsionada debido a la coordinación κ^3 -*NNO* del ligante escorpionato (**Figura 10**)⁴¹.

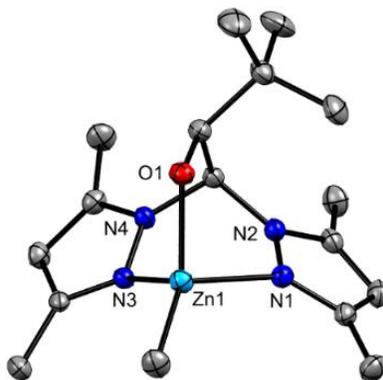


Figura 10. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad) del complejo [Zn(Me)(bpzbe)] (bpzbe = 1,1-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-3,3-dimetil-2-butoxido)⁴¹.

Por otro lado, Bortoluzzi y colaboradores reportaron los cálculos teóricos del complejo [PdCIME(bpm)P(OEt)₃] (bpm = bis(pirazol-1-il)metano) (**Figura 11**), optimizado por el método DFT B3PW91 y la base D95V(d,p), observando una geometría cuadrada plana de este complejo, donde el ligante bpm está coordinado tipo κ^1 al centro metálico, con una distancia entre H...Pd de 2.659 Å y un ángulo entre C-H...Pd de 121.6°, considerando estos valores cumplen con las características de una interacción anagóstica, las cuales se mencionan más adelante⁴².

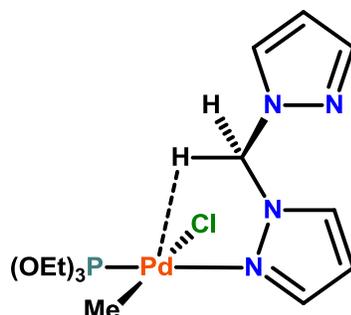


Figura 11. Estructura del complejo $[\text{PdClMe}(\text{bpm})\text{P}(\text{OEt})_3]$ (bpm = bis(pirazol-1-il)metano), con la presencia de una interacción anagóstica $\text{C-H}\cdots\text{Pd}$ ($d_{\text{H}\cdots\text{Pd}} = 2.659 \text{ \AA}$ y $\angle_{\text{C-H}\cdots\text{Pd}} = 121.6^\circ$)⁴².

En la década de los 60s se reportaron diferentes complejos con interacciones $\text{C-H}\cdots\text{M}$, las cuales han sido descritas como interacciones agóstica o anagósticas. Bailey y colaboradores reportaron el complejo de Pd(II) del *trans*- $[\text{PdI}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ que presentó una distancia entre los átomos $\text{H}\cdots\text{Pd} = 2.8 \text{ \AA}$ y por lo tanto cumple con las características de una interacción anagóstica $\text{C-H}\cdots\text{M}$ (**Figura 12**)^{43, 44}. Sin embargo, en esos años no se tenía una definición como tal para describir dichas interacciones, no fue hasta 1983, que Brookhart y Green proponen el término “agóstico” para discutir diferentes cambios estructurales que son promovidos por las interacciones covalentes entre el enlace carbono-hidrógeno y los metales de transición en diferentes complejos⁴⁵.

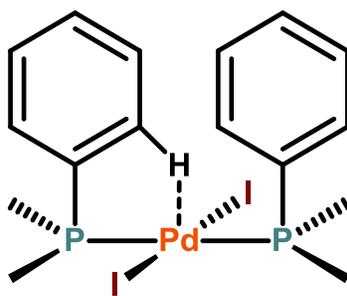


Figura 12. Estructura del complejo *trans*- $[\text{PdI}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ con interacción anagóstica $\text{C-H}\cdots\text{Pd}$ ($d_{\text{H}\cdots\text{Pd}} = 2.8 \text{ \AA}$)^{43, 44}.

El término agóstico es usado para nombrar a una variedad de interacciones $\text{C-H}\cdots\text{M}$ intramoleculares y deriva de la palabra griega “ἀγαστόζ” que significa agarrar, atraer o retener hacia uno mismo^{46, 47}. En un principio, dicho término se usó específicamente para referirse a situaciones donde un átomo de hidrogeno esta unido covalentemente por un enlace a un átomo de carbono y a un metal de transición simultáneamente⁴⁸. Después se introdujo el término anagóstico, también llamado no agóstico o pseudoagóstico, para sistemas que muestran una

proximidad similar de un átomo metálico y un enlace σ , pero no coinciden con las longitudes de enlace y ángulos característicos de una interacción agóstica^{49, 50}.

En 1990, Lippard y colaboradores consideraron el término “anagóstico” para distinguir las interacciones C–H \cdots M que diferían por sus características de las interacciones agósticas⁵¹. Otras clasificaciones para las interacciones C–H \cdots M en complejos d^0 -ML₄ son (**Figura 13**): **a**) interacción anagóstica de 3c–4e (3 centros 4 electrones), **b**) enlace de hidrógeno de 3c–4e, **c**) interacción preagóstica o preagóstica de 3c–2e (3 centros 2 electrones) y **d**) interacción agóstica de 3c–2e. Las interacciones preagósticas, se consideran en vías de convertirse en agósticas, o agósticas de tipo débil, a diferencia de los dos primeros tipos de interacciones, que requieren la presencia de un orbital M(d_{z^2}) totalmente ocupado y orientado axialmente, se considera que las interacciones preagósticas carecen de cualquier participación de orbitales d_{z^2} en las interacciones C–H \cdots M y ocupan en su lugar los orbitales M(d_{yz})^{52–56}

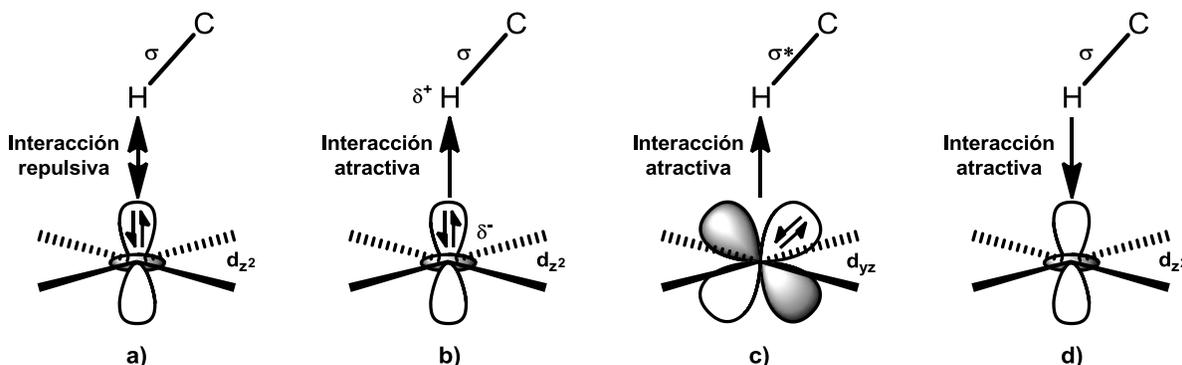


Figura 13. Interacción orbital para las interacciones C–H \cdots M: **a**) anagóstica, **b**) enlace de hidrógeno, **c**) preagóstica y **d**) agóstica^{52–56}.

Las interacciones agósticas son consideradas como un enlace de 3 centros 2 electrones (3c–2e), que se forma entre un enlace C–H σ y un orbital desocupado de un centro metálico de transición⁵⁷, estas interacciones presentan distancias H \cdots M relativamente cortas ($d \approx 1.8 - 2.3 \text{ \AA}$) y ángulos entre los átomos C–H \cdots M pequeños ($\angle \approx 90 - 140^\circ$), mientras que las interacciones anagósticas se caracterizan por distancias entre los átomos H \cdots M relativamente largas ($d \approx 2.3 - 2.9 \text{ \AA}$) y ángulos entre los átomos C–H \cdots M grandes ($\angle \approx 110 - 170^\circ$) (**Figura 14**), cuyos valores se pueden obtener por Difracción de Rayos X de monocristal^{58, 59}. En estudios de espectroscopia de RMN de ^1H se observan desplazamientos químicos de los átomos de hidrógeno a campo alto y bajo, para el tipo agóstico y anagóstico, respectivamente⁶⁰. Es importante comentar que, los

complejos que contienen interacciones anagósticas C–H•••M generalmente se asocian con centros de metales de transición d^8 con geometría cuadrada plana⁶¹.

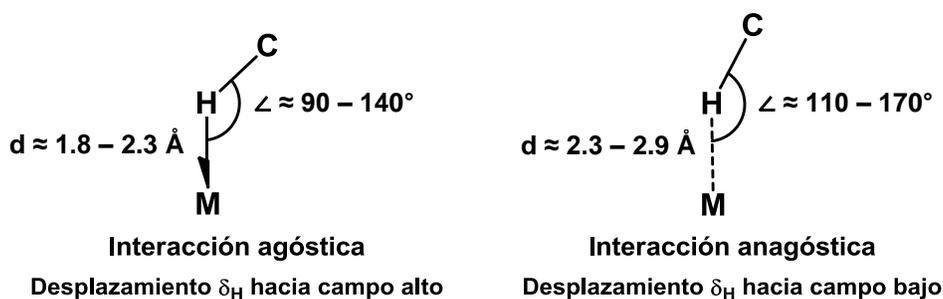


Figura 14. Características estructurales de las interacciones agósticas y anagósticas C–H•••M^{58–61}.

Pracharova y colaboradores, reportaron al complejo *cis*-[PtCl₂(NH₃)(1M7AI)] (1M7AI = 1–metil–7–azaindol), donde el átomo de Pt(II) presenta una geometría cuadrada plana d^8 (**Figura 15**), el cual tiene un protón metilo dirigido hacia el átomo de platino, mostrando una distancia entre H•••Pt = 2.78 Å y un ángulo entre C–H•••Pt = 105°, lo que indica una interacción anagóstica⁶².

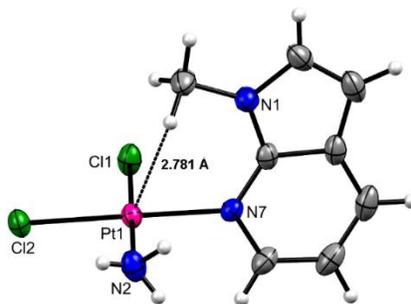


Figura 15. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad) del complejo *cis*-[PtCl₂(NH₃)(1M7AI)] (1M7AI = 1–metil–7–azaindol) mostrando la interacción anagóstica C–H•••Pt ($d_{H\cdots Pt} = 2.78 \text{ \AA}$)⁶².

Albinati y colaboradores realizaron el estudio computacional en complejos d^8 de geometría cuadrada plana de Pt(II) como el *trans*-[PtCl₂–(quinolin–8–carbaldehído)PEt₃] (**Figura 16**), donde la estructura del complejo presenta una interacción anagóstica C–H•••Pt. Para dicho estudio, utilizaron la teoría del funcional de la densidad (por sus siglas en inglés, DFT), la teoría de átomos en moléculas (por sus siglas en inglés, AIM), el funcional B3LYP y la base 6–311++G–(2d,2p). El análisis del complejo mostró que las interacciones C–H•••Pt corresponden al tipo anagóstico, con

una distancia entre los átomos $H \cdots Pt$ de 2.51 Å⁶³. Un punto importante a considerar es que las interacciones $C-H \cdots M$ dependen de la naturaleza del centro metálico⁶⁴.

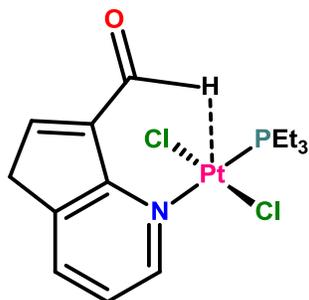
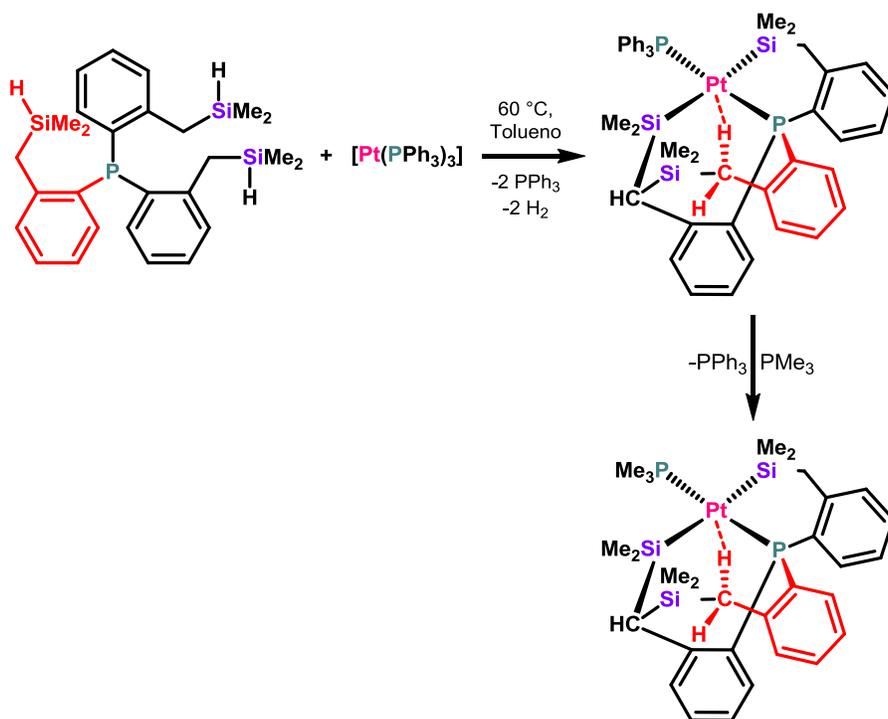


Figura 16. Estructura del complejo *trans*-[PtCl₂-(quinolin-8-carbaldehído)PEt₃] con interacción agostica C-H...Pt ($d_{H \cdots Pt} = 2.51 \text{ \AA}$)⁶³.

Zamora y colaboradores, reportaron al complejo [Pt{P(*o*-C₆H₄-CH₂SiMe₂)₂(*o*-C₆H₄-CHSiMe₂)}PMe₃] (**Esquema 2**), y por RMN de ¹H mostraron un desplazamiento a 4.57 ppm para el protón afectado por la interacción con el platino, mientras que en el material de partida [P(*o*-C₆H₄-CH₂SiMe₂H)₃] se observa un desplazamiento a 2.10 ppm, lo que indica la existencia de una interacción agostica C-H...Pt, promovida por el átomo de carbono con hibridación sp³ presente en la estructura^{65, 66}.



Esquema 2. Síntesis del complejo [Pt{P(*o*-C₆H₄-CH₂SiMe₂)₂(*o*-C₆H₄-CHSiMe₂)}PMe₃] mostrando la interacción agostica C-H...Pt^{65, 66}.

Desde el punto de vista estructural, las interacciones C–H...M se clasifican en α , β , γ , δ , etc., dependiendo del sitio que ocupa el carbono que está unido al átomo de hidrógeno que interactúa con el centro metálico (**Figura 17**)^{67, 68, 69}. Vidal y colaboradores reportaron que la interacción agóstica α es bastante corta, por lo que es más difícil de captar mediante técnicas experimentales o computacionales. Con base en el estudio realizado atribuyeron que la interacción agóstica α es un fenómeno resultante de la repulsión entre el núcleo metálico y la capa de valencia del C_α que desaparecería con el alargamiento del enlace C_α –M. Adicionalmente, encontraron que la distorsión electrónica y geométrica del enlace C–H presente en el enlace agóstico no están ligadas a este tipo de enlace, sino que ésta se origina en la estrecha distancia del enlace C–H y cualquier centro metálico, independientemente de si se debe a un enlace agóstico o no. Por lo tanto, el alargamiento del enlace C–H y la reducción de su densidad electrónica en el punto crítico de enlace no deben considerarse como una indicación de enlace agóstico, sino como un efecto secundario^{70, 71}.

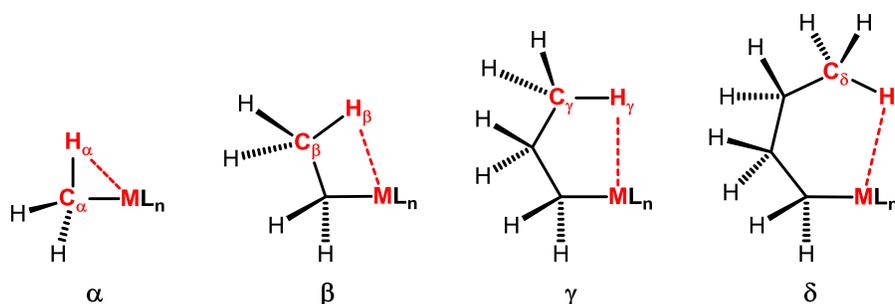


Figura 17. Interacciones C–H...M del tipo α , β , γ y δ ⁶⁷⁻⁷¹.

La interacción C_β –H β ...M entre el enlace agóstico C_β –H β y el centro metálico se puede describir mediante el uso de orbitales que implica una donación σ desde el orbital ocupado del enlace C_β –H β del ligante a orbitales vacíos en el metal y una retrodonación π desde los orbitales moleculares d llenos en el metal al orbital de antienlace C_β –H β del ligante (**Figura 18**)^{72, 73, 74}.

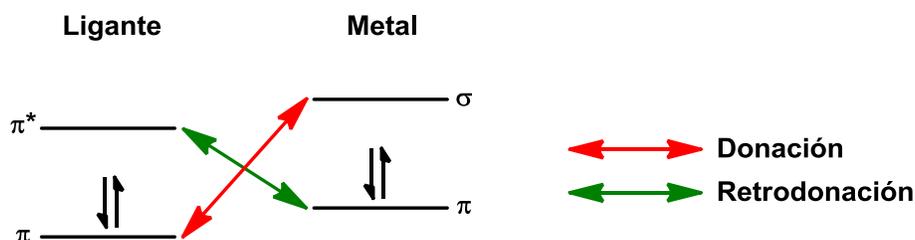


Figura 18. La interacción C_β –H β ...M entre el enlace agóstico C_β –H β y el centro metálico M, descrito mediante el uso de orbitales^{72, 73, 74}.

El complejo de Pt(IV) presentado por Crosby y colaboradores muestra la presencia de una interacción agóstica δ promovida por un átomo de hidrogeno del grupo *ter*butilo (*t*Bu) con hibridación sp^3 (**Figura 19**), que presenta una distancia entre $H\cdots Pt$ de 2.15 Å y un ángulo entre $C-H\cdots Pt$ de 112.03° , cuyos valores corresponden a una interacción agóstica $C-H_\delta\cdots Pt$. La constante de acoplamiento $^1J_{C-H}$ de los grupos metilo del *t*Bu, mostró un cambio insignificante entre el ligante no coordinado (128 Hz) y la especie agóstica (127 Hz), lo que indica escasa retrodonación desde el centro de Pt(IV)⁷⁵.

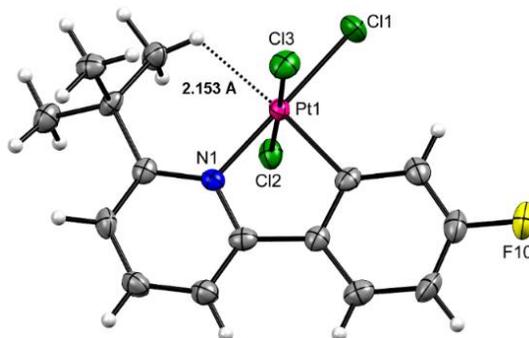


Figura 19. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 80 % de probabilidad) del complejo de Pt(IV), mostrando una interacción agóstica, ($d_{H\cdots Pt} = 2.15 \text{ \AA}$)⁷⁵.

La estructura del complejo $[Zn\{N(SiMe_3)_2\}(bpzte)]$ donde el bpzte (2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletóxido) que es un derivado del 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletanol, consiste en un ligante heteroescorpionato coordinado al átomo de zinc a través de los dos átomos de nitrógeno y el átomo de oxígeno del grupo alcóxido en un modo de coordinación κ^3-NNO (**Figura 20**). El centro metálico de Zn(II) tiene un entorno tetraédrico distorsionado debido a la coordinación κ^3-NNO del ligante escorpionato⁷⁶.

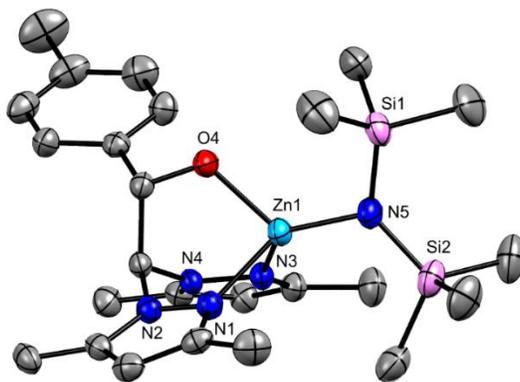


Figura 20. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad) del complejo $[Zn\{N(SiMe_3)_2\}(bpzte)]$ (bpzte = 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletóxido)⁷⁶.

El complejo $[AlMe_2bpzte]_2$, donde el ligante bpzte, presenta una coordinación $\kappa^2-NO-\mu-O$, a través de un átomo de nitrógeno y dos átomos de oxígeno y a su vez el ligante heteroescorpionato se enlaza por puente entre los dos centros de aluminio (**Figura 21**)⁷⁷.

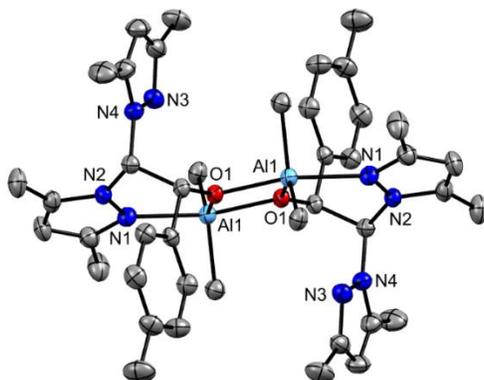


Figura 21. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 70 % de probabilidad) del complejo $[AlMe_2bpzte]_2$ (bpzte = 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletóxido)⁷⁷.

Martínez y colaboradores presentaron el complejo de $\{[AlEt_2(\kappa^2-bpzte)](\mu-O)\{AlEt_3\}$ (bpzte = 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletóxido) (**Figura 22**), en donde el ligante heteroescorpionato está coordinado de modo $\kappa^2-NO-\mu-O$ hacia los centros metálicos de aluminio, los cuales, a su vez están coordinados a dos y tres ligantes alquilo, respectivamente, donde el aluminio adopta una geometría tetraédrica distorsionada⁷⁸.

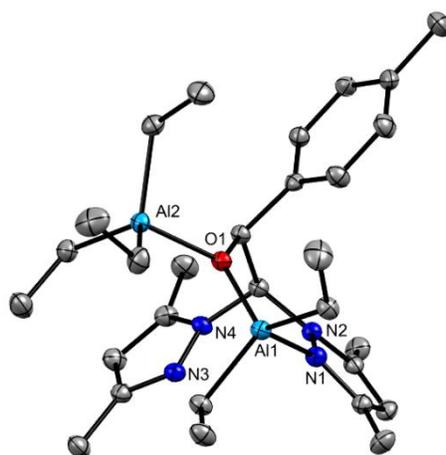


Figura 22. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad) del complejo $\{[AlEt_2(\kappa^2-bpzte)](\mu-O)\{AlEt_3\}$ (bpzte = 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletóxido)⁷⁸.

La química del ligante 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletanol (bdmpzte), usado en el presente proyecto, aún se encuentra en desarrollo, por lo que hay pocos reportes donde haya sido utilizado, un ejemplo es el trabajo de González y colaboradores, quienes evaluaron la capacidad coordinante del ligante heteroescorpionato bdmpzte hacia Pd(II). La estructura molecular de los complejos de Pd(II) muestra la existencia de interacciones anagósticas del tipo $C(sp^3)-H_{\delta} \cdots Pd$, con distancias entre $H_{\delta} \cdots Pd$ de 2.566 y 2.576 Å, formando un ángulo entre $C-H \cdots Pd$ de 126.71 y 126.55°, para los complejos $[PdCl_2bdmpzte]$ (**4**) y $[PdBr_2bdmpzte]$ (**5**), respectivamente (**Figura 23**), debido a la presencia de interacciones anagósticas $C(sp^3)-H_{\delta} \cdots Pd$ en los complejos y la coordinación del ligante vía los dos átomos de nitrógeno, el ligante coordina al átomo de paladio en forma tridentada κ^3-N/NH , donde el centro metálico adopta una geometría de pirámide de base cuadrada. La presencia de la interacción anagóstica $C(sp^3)-H_{\delta} \cdots Pd$ en ambos complejos, también fue observada en solución por RMN de 1H (**Figura 24, 25 y 26**), a través del desplazamiento del H12 hacia campo bajo, el cual fue de 5.70 ppm para el ligante y se desplazó a 8.70 ppm en los complejos $[PdCl_2bdmpzte]$ y $[PdBr_2bdmpzte]$. Así mismo los autores reportaron el estudio DFT de los complejos $[PdCl_2bdmpzte]$ y $[PdBr_2bdmpzte]$, en el cual mostraron que los puntos críticos de enlace de los átomos $H_{\delta} \cdots Pd$ en los complejos tuvieron una densidad electrónica (ρ) de 0.018 a.u. y la Laplaciana ($\nabla^2\rho$) de 0.05 a.u., estos valores dan indicio sobre la existencia de interacciones anagósticas $C-H_{\delta} \cdots Pd$ en ambos complejos¹⁴.

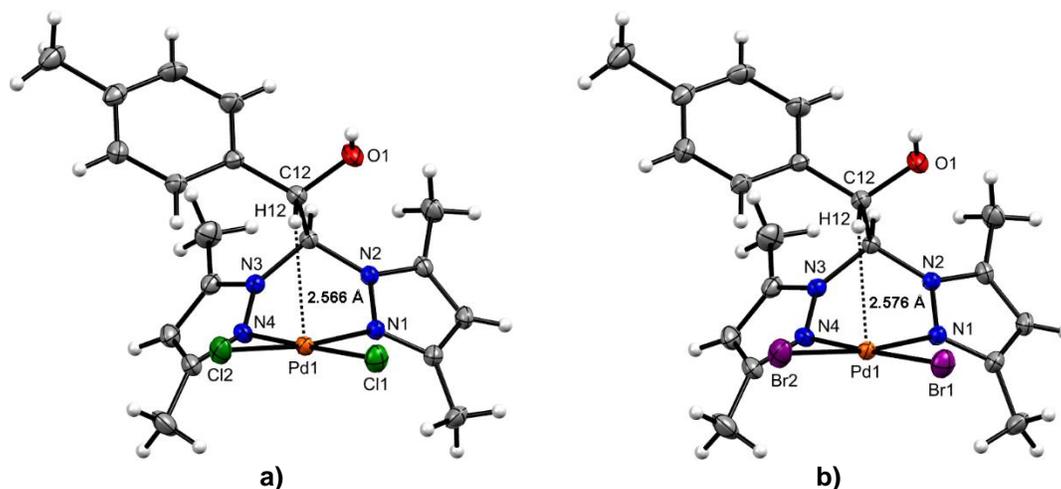


Figura 23. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad) de los complejos: **a)** $[PdCl_2bdmpzte]$ y **b)** $[PdBr_2bdmpzte]$, (bdmpzte = 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletanol), con la presencia de una interacción anagóstica $C(sp^3)-H_{\delta} \cdots Pd$ ($d_{H \cdots Pd}$ = 2.566 Å y 2.576 Å, respectivamente)¹⁴.

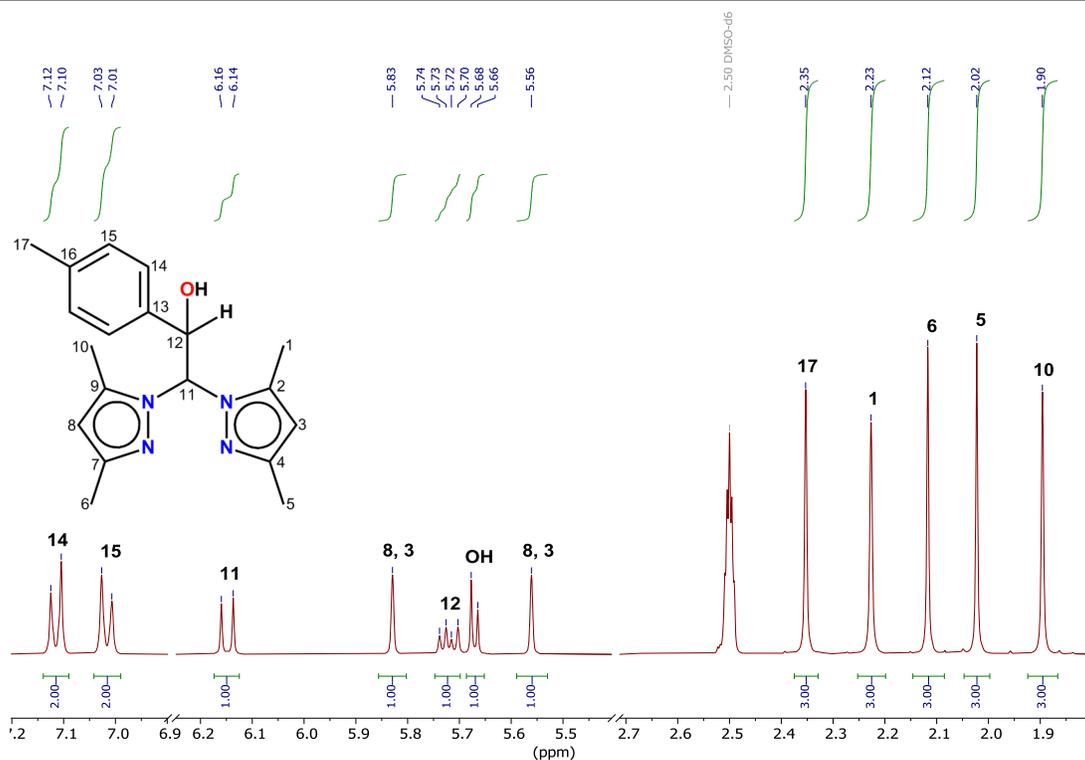


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H del ligante 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletanol (En DMSO- d_6 , a 400 MHz)¹⁴.

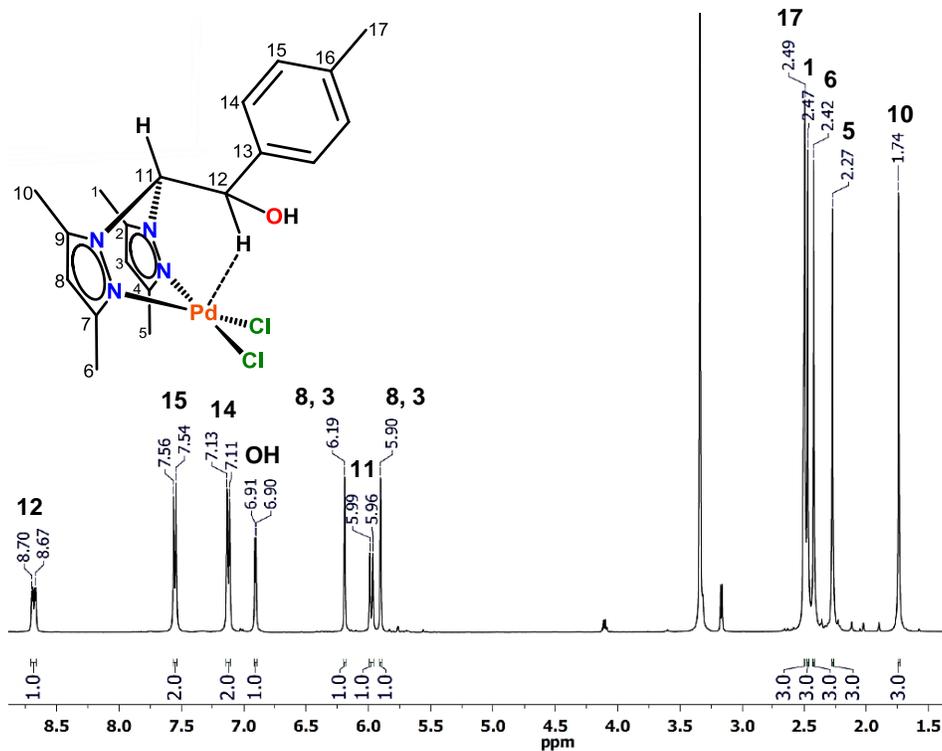


Figura 25. Espectros de RMN de ^1H del complejo $[\text{PdCl}_2\text{bdmpzte}]$ (bdmpzte = 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletanol) (En DMSO- d_6 , a 400 MHz)¹⁴.

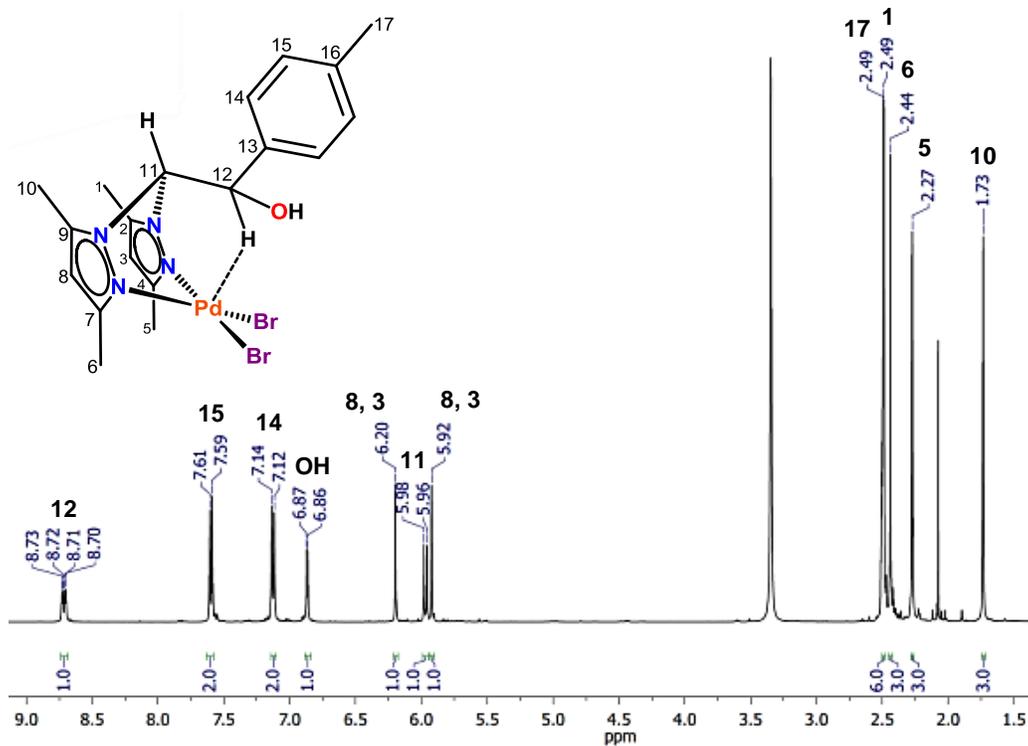


Figura 26. Espectros de RMN de ¹H de los complejos [PdBr₂bdmpzte] (bdmpzte = 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletanol) (En DMSO-*d*₆, a 400 MHz)¹⁴.

1.2.1. Objetivos

1.2.1.1. Objetivo general

Estudiar la capacidad coordinante del ligante 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletanol hacia Pt(II) y determinar la existencia de interacciones anagósticas del tipo delta C-H δ ••Pt.

1.2.1.2. Objetivos específicos

- Sintetizar los complejos **1 – 3** del tipo heteroescorpionato con Pt(II), empleando el ligante 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletanol (**bdmpzte**).
- Caracterizar los complejos **1 – 3** de Pt(II) derivados del ligante **bdmpzte**, para determinar la existencia de las interacciones anagósticas C-H δ ••Pt mediante análisis en solución, estado sólido y fase gas (Resonancia Magnética Nuclear, Infrarrojo, Difracción de Rayos X de monocristal y cálculos DFT).

1.2.2. Hipótesis

El ligante heteroescorpionato 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletanol hacia los derivados dihalogenados **1 – 3** de Pt(II) podría presentar un modo de coordinación κ^3 -NMH promovido por la existencia de interacciones anagósticas C(sp³)-H δ ••Pt como en sus análogos **4** y **5** de Pd(II).

1.3. Parte experimental

Las reacciones de los complejos [PtCl₂bdmpzte] (**1**), [PtBr₂bdmpzte] (**2**) y [PtI₂bdmpzte] (**3**), que a continuación se describen se llevaron a cabo en matraces Schlenk al aire. La caracterización por RMN en una y dos dimensiones de los complejos **1** – **3**, se llevó a cabo a temperatura ambiente.

1.3.1. Material, reactivos y equipos

El material de vidrio y cánulas utilizadas se secaron a 110 °C por 12 h. Los disolventes utilizados fueron acetonitrilo, éter de petróleo y éter etílico grado reactivo, los cuales se utilizaron sin purificación previa y los reactivos [PtCl₂], KBr y KI, fueron adquiridos de Sigma–Aldrich. El ligante 2,2–bis(3,5–dimetilpirazol–1–il)–1–*p*–toliletanol (**bdmpzte**) fue sintetizado de acuerdo a la metodología reportada en la bibliografía³⁴.

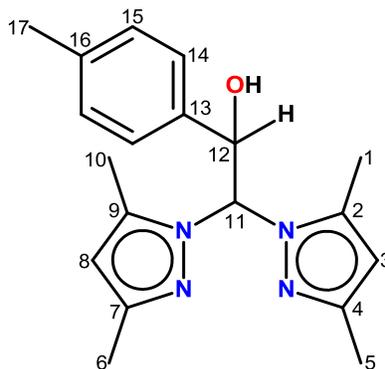
Los puntos de fusión se midieron en un equipo MEL–TEMP Laboratory Devices y no están corregidos. El análisis elemental de los compuestos se determinó en un analizador Perkin Elmer Serie II CHNS/O 2400. Los espectros de infrarrojo fueron determinados en un equipo FT–IR Perkin Elmer Frontier usando Reflectancia Total Atenuada (por sus siglas en inglés, ATR), en un intervalo de 4000 – 400 cm⁻¹. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (¹H, ¹³C, ¹⁹⁵Pt, HMBC, HSQC y COSY) se obtuvieron en un equipo de RMN Bruker Ascend 400 MHz, utilizando DMSO–*d*₆ como disolvente a temperatura ambiente, los espectros se referenciaron con la señal de DMSO.

Los cristales adecuados para los complejos **1** – **3** analizados por Difracción de Rayos X de monocristal se crecieron en una solución de acetonitrilo para **2** y **3**, y en solución de DMSO para **1**, a temperatura ambiente. El complejo **1** cristaliza con una molécula de DMSO. Las estructuras cristalinas de los complejos **1** – **3** se determinaron a temperatura ambiente en un difractómetro Oxford Diffraction GEMINI CCD con radiación MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Los datos se procesaron con el paquete de software CrysAlis⁷⁹. Utilizando el programa Olex2⁸⁰ se resolvió y se refinó la estructura con la paquetería de software ShelXT⁸¹ y ShelXL⁸², respectivamente.

Los cálculos DFT para los complejos **1** – **3** se realizaron con el software Gaussian 09⁸³, donde las geometrías optimizadas se generaron a partir de los datos de la difracción de rayos X de monocristal en el nivel teórico B3LYP–D3/Def2–SVP. A continuación, las geometrías optimizadas se utilizaron para calcular las trayectorias de enlace, los puntos críticos de enlace y la isosuperficie gradiente de densidad reducido (por sus siglas en inglés, RDG), usando la densidad electrónica y el nivel teórico B3LYP/Def2–TZVPP, con MultiWFN⁸⁴. La visualización de los puntos críticos y las isosuperficies se realizaron con Wolfram Mathematica 12⁸⁵ y VMD⁸⁶, respectivamente.

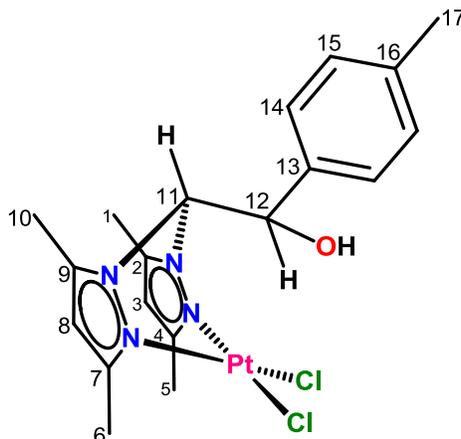
1.3.2. Síntesis de compuestos

1.3.2.1. Datos espectroscópicos del ligante bdmpzte



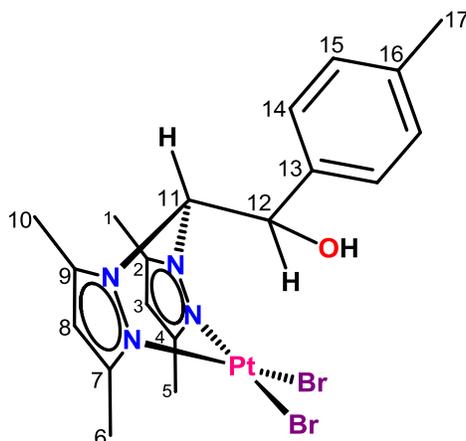
Ligante 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletanol (**bdmpzte**). C₁₉H₂₄N₄O (324.42 g/mol). **ATR–FTIR** cm⁻¹: 3442 (OH), 2954 (CH_{3Pz}), 1615 (C=C), 1559 (N=C), 1066 (CH_{OH}), 750 (CH_{Ph}). **RMN de ¹H (DMSO-*d*₆, 25 °C, 400 MHz) δ (ppm)**: 7.11 (d, ³J_{H–H} = 8.1 Hz, 2H, H15), 7.02 (d, ³J_{H–H} = 7.9 Hz, 2H, H14), 6.15 (d, ³J_{H–H} = 9.2 Hz, 1H, H11), 5.83 (s, 1H, H8, H3), 5.72 (dd, ³J_{H–H} = 9.2, 5.1 Hz, 1H, H12), 5.67 (d, ³J_{H–H} = 5.1 Hz, 1H, OH), 5.56 (s, 1H, H8, H3), 2.35 (s, 3H, H17), 2.23 (s, 3H, H1), 2.12 (s, 3H, H6), 2.02 (s, 3H, H5), 1.90 (s, 3H, H10). **RMN ¹³C {¹H} (DMSO-*d*₆, 25 °C, 100 MHz) δ (ppm)**: 146.8 (C7, C4), 146.2 (C7, C4), 140.0 (C9, C2), 139.3 (C9, C2), 138.0 (C13), 136.6 (C16), 128.3 (2C, C14), 126.9 (2C, C15), 106.0 (C8, C3), 105.0 (C8, C3), 73.8 (C12), 72.0 (C11), 20.7 (C17), 13.5 (C6, C5), 13.5 (C6, C5), 11.0 (C10, C1), 10.3 (C10, C1).

1.3.2.2. Síntesis del complejo de platino (1)



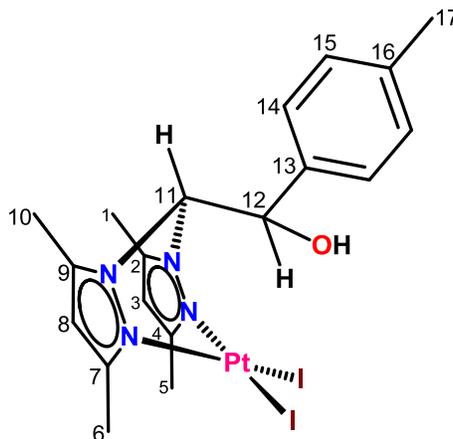
El complejo **1** se obtiene *in situ* a partir de la reacción (relación molar 1:1) del $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (0.1857 g, 0.0005 mol) y **bdmpzte** (0.1741 g, 0.0005 mol), en un matraz Schlenk en condiciones atmosféricas normales, en el cual se añaden 10 mL de acetonitrilo como disolvente, la mezcla de reacción se deja a 80 °C con agitación constante por 24 h. Terminado el tiempo de reacción, el solvente se evapora lentamente a temperatura ambiente (25 °C). Se obtiene un sólido amarillo que se lava por filtración, primero con éter de petróleo (20 mL), seguido de éter etílico (20 mL). Posteriormente el sólido resultante se disuelve en acetonitrilo (5 mL) y por evaporación lenta se obtiene el complejo como sólido de color amarillo con rendimiento del 61 %. El complejo es soluble en DMSO y acetonitrilo, pero insoluble en pentano. $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{PtS}$ (668.54 g/mol). **Punto de fusión:** 148 – 152 °C. **ATR-FTIR cm^{-1} :** 3457 (OH), 2919 ($\text{CH}_{3\text{Pz}}$), 1643 (C=C), 1562 (N=C), 1029 (CH_{OH}), 722 (CH_{Ph}). **RMN ^1H (DMSO- d_6 , 25 °C, 400 MHz) δ (ppm):** 8.53 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.2, 4.3$ Hz, 1H, H_{12}), 7.51 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, 2H, H_{14}), 7.12 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 2H, H_{15}), 6.79 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$ Hz, 1H, OH), 6.25 (s, 1H, H_3), 5.97 (s, 1H, $H_{8\text{pz}}$), 5.85 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, 1H, H_{11}), 2.49 (s, 3H, H_1), 2.47 (s, 3H, H_5, H_6), 2.41 (s, 3H, H_5, H_6), 2.27 (s, 3H, H_{17}), 1.74 (s, 3H, H_{10}). **RMN ^{13}C { ^1H } (DMSO- d_6 , 25 °C, 100 MHz) δ (ppm):** 152.3 (C_7, C_4), 152.2 (C_7, C_4), 144.6 (C_2), 143.0 (C_9), 137.8 (C_{13}), 136.4 (C_{16}), 128.8 (2C, C_{15}), 126.4 (2C, C_{14}), 107.8 (C_8, C_3), 107.7 (C_8, C_3), 73.1 (C_{11}), 72.8 (C_{12}), 20.7 (C_{17}), 14.4 (C_6, C_5), 14.3 (C_6, C_5), 11.3 (C_1), 10.5 (C_{10}).

1.3.2.3. Síntesis del complejo de platino (2)



El complejo **2** se obtiene *in situ* a partir de la reacción (relación molar 1:1) del $[\text{PtBr}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (0.1118 g, 0.0003 mol) y **bdmpzte** (0.0926 g, 0.0003 mol), en un matraz Schlenk en condiciones atmosféricas normales, en el cual se añaden 10 mL de acetonitrilo como disolvente, la mezcla de reacción se deja a 80°C y agitación constante por 24 h, terminado el tiempo de reacción, el solvente se evapora lentamente a temperatura ambiente (25 °C). Se obtiene un sólido amarillo que se lava por filtración, primero con éter de petróleo (20 mL), seguido de éter etílico (20 mL). Posteriormente el sólido resultante se disuelve en acetonitrilo (5 mL) y por evaporación lenta se obtiene el complejo como sólido de color amarillo con rendimiento del 48%. El complejo es soluble en DMSO y acetonitrilo, pero insoluble en pentano. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_4\text{OPt}$ (679.33 g/mol). **Punto de fusión:** 220 – 224 °C. **ATR-FTIR (cm^{-1}):** 3443 (OH), 2920 (CH_3Pz), 1610 (C=C), 1558 (N=C), 1066 (CH_{OH}), 720 (CH_{Ph}). **RMN ^1H (DMSO- d_6 , 25 °C, 400 MHz) δ (ppm):** 8.63 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3, 4.2$ Hz, 1H, H12), 7.56 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 2H, H14), 7.12 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 2H, H15), 6.78 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.2$ Hz, 1H, OH), 6.26 (s, 1H, H3), 5.98 (s, 1H, H8), 5.84 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, 1H, H11), 2.49 (s, 3H, H1), 2.48 (s, 3H, H5, H6), 2.42 (s, 3H, H5, H6), 2.27 (s, 3H, H17), 1.73 (s, 3H, H10). **RMN ^{13}C { ^1H } (DMSO- d_6 , 25 °C, 100 MHz) δ (ppm):** 152.3 (C7, C4), 152.2 (C7, C4), 144.7 (C2), 143.2 (C9), 137.8 (C16), 136.5 (C13), 128.7 (2C, C15), 126.6 (2C, C14), 107.8 (C8, C3), 107.7 (C8, C3), 73.2 (C11), 72.5 (C12), 20.7 (C17), 15.5 (C6, C5), 15.4 (C6, C5), 11.3 (C1), 10.5 (C10).

1.3.2.4. Síntesis del complejo de platino (3)

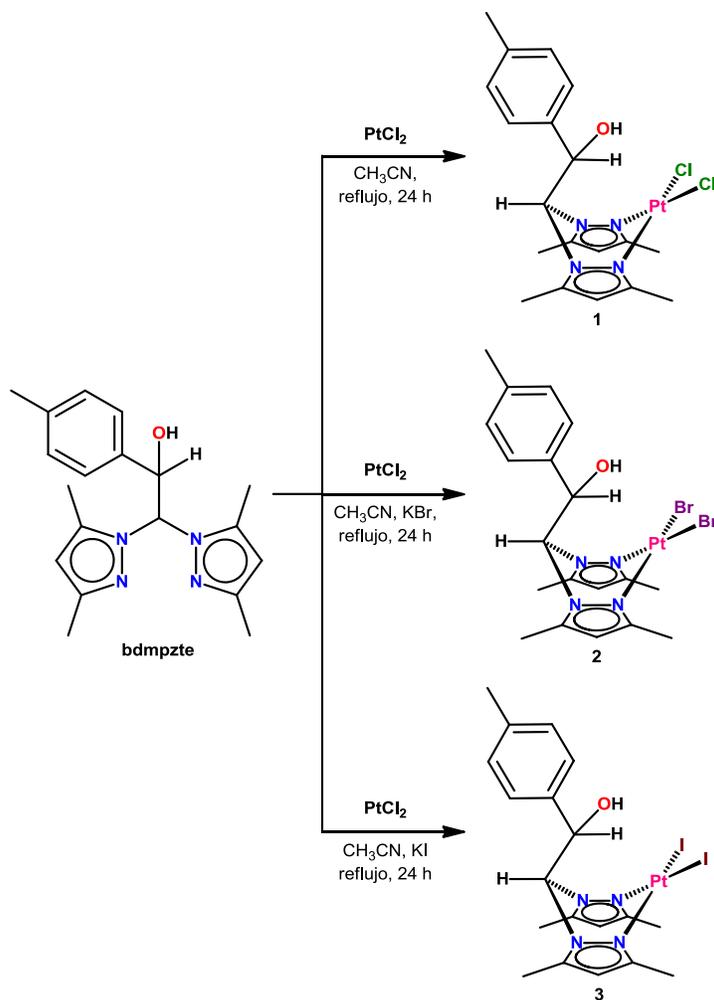


El complejo **3** se obtiene *in situ* a partir de la reacción (relación molar 1:1) de $[PtI_2(CH_3CN)_2]$ (0.1605 g, 0.0006 mol) y **bdmpzte** (0.1994 g, 0.0006 mol) en acetonitrilo, la mezcla de reacción se deja en reflujo a 80 °C y agitación constante por 24 h, terminado el tiempo de reacción, el solvente se evapora a temperatura ambiente (25 °C). El complejo se purifica por cromatografía por columna de sílica gel con éter de petróleo (20 mL), éter etílico (20 mL) y por último acetonitrilo (5 mL), en el cual se obtiene el complejo, por evaporación lenta se obtiene el complejo como sólido de color rojo con rendimiento del 71 %. El complejo es soluble en DMSO y acetonitrilo, e insoluble en pentano. $C_{19}H_{24}I_2N_4OPt$ (773.31 g/mol). **Punto de fusión:** 209 – 215 °C. **ATR-FTIR (cm^{-1}):** 3457 (OH), 2922 (CH_{3Pz}), 1609 (C=C), 1558 (N=C), 1060 (CH_{OH}), 750 (CH_{Ph}). **RMN 1H (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ (ppm):** 8.64 (dd, $^3J_{H-H} = 9.3, 3.9$ Hz, 1H, H_{12}), 7.61 (d, $^3J_{H-H} = 7.7$ Hz, 2H, H_{14}), 7.12 (d, $^3J_{H-H} = 7.7$ Hz, 2H, H_{15}), 6.74 (d, $^3J_{H-H} = 3.9$ Hz, 1H, OH), 6.26 (s, 1H, H_3), 6.01 (s, 1H, H_8), 5.82 (d, $^3J_{H-H} = 9.3$ Hz, 1H, H_{11}), 2.51 (s, 3H, H_1), 2.49 (s, 3H, H_5, H_6), 2.44 (s, 3H, H_5, H_6), 2.27 (s, 3H, H_{17}), 1.71 (s, 3H, H_{10}). **RMN ^{13}C $\{^1H\}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ (ppm):** 152.0 (C_7, C_4), 151.9 (C_7, C_4), 144.7 (C_2), 143.3 (C_9), 137.8 (C_{16}), 136.7 (C_{13}), 128.7 (C_2, C_{15}), 126.9 (C_2, C_{14}), 107.8 (C_8, C_3), 107.7 (C_8, C_3), 73.4 (C_{11}), 71.9 (C_{12}), 20.7 (C_{17}), 17.6 (C_6, C_5), 17.4 (C_6, C_5), 11.3 (C_1), 10.5 (C_{10}).

1.4. Discusión de resultados

1.4.1. Síntesis de los complejos 1 – 3

Los complejos **1** – **3** se sintetizaron como se muestra en el **Esquema 3** las condiciones son análogas para la formación de los tres complejos, cabe mencionar que la formación de **2** y **3** se lleva a cabo mediante una reacción de intercambio del halógeno a partir del $[PtCl_2]$ y la sal de KBr o KI en relación molar 1:8. El complejo **1** se obtuvo a partir de la reacción *in situ* del $[PtCl_2(CH_3CN)_2]$ y el ligante **bdmpzte** (relación molar 1:1), usando acetonitrilo como disolvente, con un rendimiento de reacción del 61 % (sólido de color amarillo). El complejo **2**, se obtuvo a partir de la reacción *in situ* del $[PtBr_2(CH_3CN)_2]$ y el ligante **bdmpzte** (relación molar 1:1), usando acetonitrilo como disolvente, con rendimiento del 48 % (sólido de color amarillo). Por último, el complejo **3** se obtuvo a partir de la reacción *in situ* del $[PtI_2(CH_3CN)_2]$ y el ligante **bdmpzte** (relación molar 1:1), usando acetonitrilo como disolvente, con rendimiento del 71% (sólido de color rojo). Los complejos **1–3** son solubles en DMSO y acetonitrilo, pero insolubles en pentano.



Esquema 3. Síntesis de los complejos de platino (II) 1 – 3.

1.4.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de los complejos 1 – 3

Los complejos **1 – 3** se caracterizaron por RMN en una (^1H y ^{13}C) y dos dimensiones (HMBC, HSQC y COSY) (**Anexo A**).

1.4.2.1. RMN de ^1H de los complejos 1 – 3

Los espectros de RMN de ^1H , del ligante libre **bdmpzte** y los complejos de Pt(II) **1 – 3** se muestran en la **Figura 27**, cada espectro muestra doce señales (**Tabla 1**). En el espectro de RMN de ^1H del ligante libre **bdmpzte**, se observan dos señales en 5.83 y 5.56 ppm que se asignan a los $H3$ y $H8$ de los dos anillos de pirazol (CH_{pz}), en el espectro del complejo **1** se observan a los CH_{pz} en 6.25 y 5.97 ppm. Para el complejo **2** se observan las señales de los CH_{pz} en 6.26 y 5.98 ppm, por último, en 6.26 y 6.01 ppm se observan las señales de los CH_{pz} del complejo **3**.

En el espectro del ligante libre **bdmpzte** se observan dos señales que se corresponden al sistema AB con constantes de acoplamiento de $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ y 7.9 Hz, las cuales se asignan a los protones del anillo aromático *p*-sustituido en 7.11 y 7.02 ppm ($H15$ y $H14$). Las señales del sistema AB para el complejo **1** se observan en 7.51 y 7.12 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ y 7.8 Hz), en 7.56 y 7.12 ppm para **2** ($^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ y 7.8 Hz) y en 7.61 y 7.12 ppm para **3** ($^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ y 7.7 Hz). Mientras, que la señal del $H11$ correspondiente al grupo CH puente se observa como señal doble en 6.15, 5.85, 5.84 y 5.82 ppm para el ligante libre **bdmpzte** y los complejos **1 – 3**, respectivamente. Las señales para el grupo OH y el grupo CH que unen el anillo aromático, se muestran como dos conjuntos de señales; el conjunto que corresponde al OH se observa como una señal doble en 5.67, 6.79, 6.78 y 6.74 ppm para el ligante libre **bdmpzte** y los complejos **1 – 3**, respectivamente. Y el conjunto de señales que corresponde al $H12$ se observa con una multiplicidad doble de dobles en 5.72, 8.53, 8.63 y 8.64 ppm para el ligante libre **bdmpzte** y los complejos **1 – 3**, respectivamente. Las señales de los cinco grupos metilo del ligante libre **bdmpzte** y los complejos **1 – 3**, se observan como señales simples entre 2.51 y 1.71 ppm.

En general, las señales de los protones de los complejos **1 – 3** se desplazaron hacia campo bajo con respecto a las señales del ligante libre **bdmpzte**. El desplazamiento más significativo se observó para la señal del grupo $\text{CH}(12)$ que puentea al grupo OH y al anillo aromático, la cual se desplaza por aproximadamente 3 ppm hacia campo bajo para los complejos

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1 – 3 con respecto al ligante libre **bdmpzte**. Lo cual sugiere la formación de una interacción anagóstica del tipo δ entre el platino y el grupo $CH[C(sp^3)-H_\delta \cdots Pt]$.

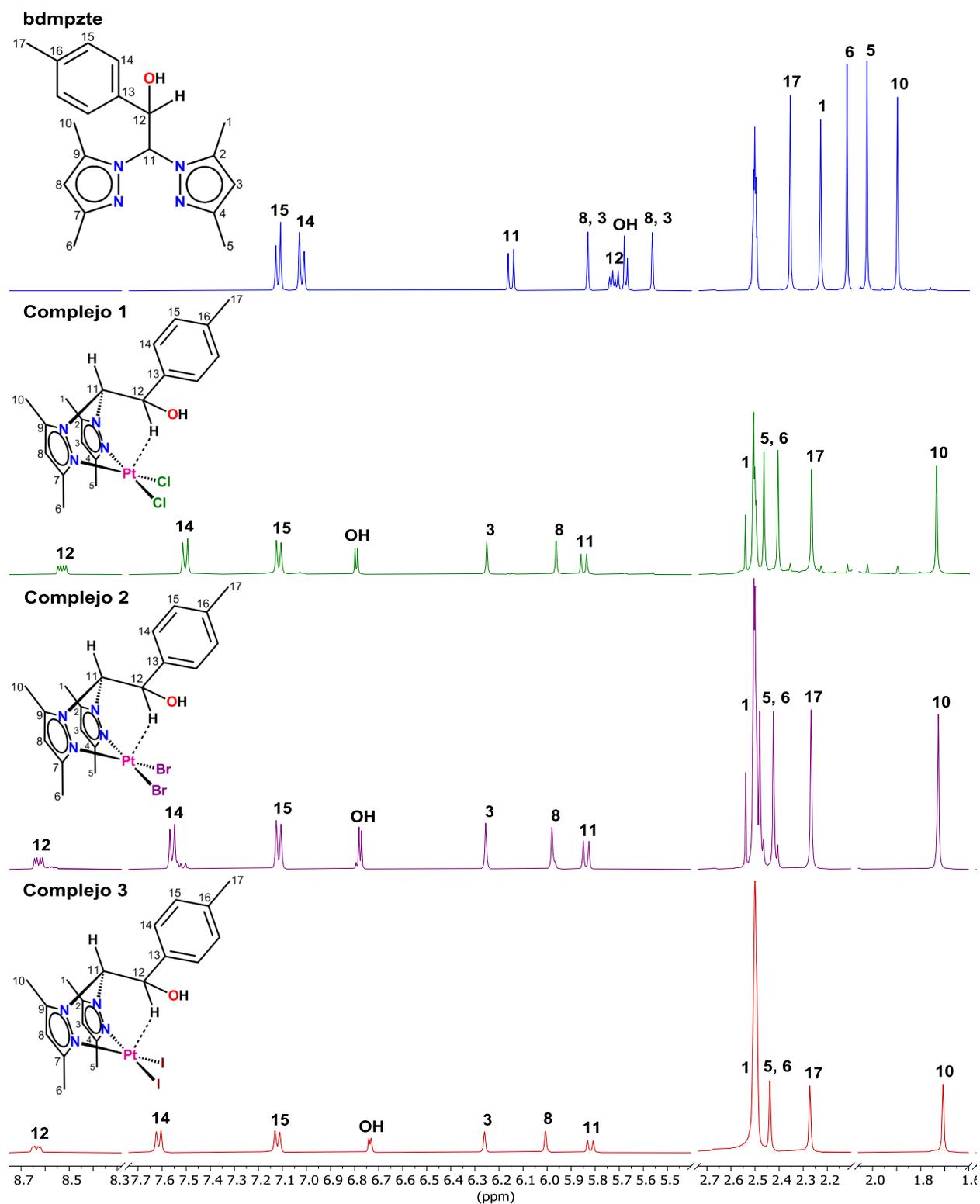


Figura 27. Espectro de RMN de 1H del ligante libre **bdmpzte** y sus complejos **1 – 3** en $DMSO-d_6$, a 400 MHz.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 1. Desplazamiento químico (δ) del espectro de RMN de ^1H para el complejo 1 – 3 en DMSO- d_6 a 25 °C.

Posición del protón	δ (ppm)	No. De protones	Multiplicidad, $J_{\text{H-H}}$	Tipo de protón
Complejo 1				
H12	8.53	1H	dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.2, 4.3$ Hz	CH •••Pt
H14	7.51	2H	d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz	CH _{Ph}
H15	7.12	2H	d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz	CH _{Ph}
OH	6.79	1H	d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$ Hz	OH
H3	6.25	1H	s	CH _{pz}
H8	5.97	1H	s	CH _{pz}
H11	5.85	1H	d, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz	CH-CH •••Pt
H1	2.49	3H	s	CH ₃ -CH _{pz} -N
H5, H6	2.47	3H	s	CH ₃ -CH _{pz} -N-Pt
H5, H6	2.41	3H	s	CH ₃ -CH _{pz} -N-Pt
H17	2.27	3H	s	CH ₃ -C _{Ph}
H10	1.74	3H	s	CH ₃ -CH _{pz} -N
Complejo 2				
H12	8.63	1H	dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3, 4.2$ Hz	CH •••Pt
H14	7.56	2H	d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz	CH _{Ph}
H15	7.12	2H	d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz	CH _{Ph}
OH	6.78	1H	d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.2$ Hz	OH
H3	6.26	1H	s	CH _{pz}
H8	5.98	1H	s	CH _{pz}
H11	5.84	1H	d, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz	CH-CH •••Pt
H1	2.49	3H	s	CH ₃ -CH _{pz} -N
H5, H6	2.48	3H	s	CH ₃ -CH _{pz} -N-Pt
H5, H6	2.42	3H	s	CH ₃ -CH _{pz} -N-Pt
H17	2.27	3H	s	CH ₃ -C _{Ph}
H10	1.73	3H	s	CH ₃ -CH _{pz} -N
Complejo 3				
H12	8.64	1H	dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3, 3.9$ Hz	CH •••Pt
H14	7.61	2H	d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz	CH _{Ph}
H15	7.12	2H	d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz	CH _{Ph}
OH	6.74	1H	d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz	OH
H3	6.26	1H	s	CH _{pz}
H8	6.01	1H	s	CH _{pz}
H11	5.82	1H	d, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz	CH-CH •••Pt
H1	2.51	3H	s	CH ₃ -CH _{pz} -N
H5, H6	2.49	3H	s	CH ₃ -CH _{pz} -N-Pt
H5, H6	2.44	3H	s	CH ₃ -CH _{pz} -N-Pt
H17	2.27	3H	s	CH ₃ -C _{Ph}
H10	1.71	3H	s	CH ₃ -CH _{pz} -N

1.4.2.2. RMN de ^{13}C de los complejos 1 – 3

En los espectros de RMN ^{13}C del ligante **bdmpzte** y de los complejos **1 – 3** (**Figura 28**) se observan diecisiete señales bien definidas (**Tabla 2**). En general, todas las señales de resonancia de los carbonos cuaternarios C7 , C4 y C2 , C9 que se asignan a los dos anillos de pirazol ($\text{N}-\text{C}_{\text{pz}}-\text{CH}_3$) del ligante libre **bdmpzte** ($\delta = 146.8, 146.2$ y $140.0, 139.3$ ppm) se desplazan hacia campo alto en comparación con las señales C_{pz} de los complejos **1 – 3** ($\delta = 152.3, 152.2, 144.6$ y 143.0 ppm para **1**; $152.3, 152.2, 144.7$ y 143.2 para **2**; $152.0, 151.9, 144.7$ y 143.3 para **3**). De igual manera los carbonos terciarios C3 y C8 de los dos anillos de pirazol (CH_{pz}) del ligante libre **bdmpzte** ($\delta = 106.0$ y 105.0) se desplazan hacia campo alto en comparación con las señales CH_{pz} de los complejos **1 – 3** ($\delta = 107.8$ y 107.7 ppm para **1**; 107.8 y 107.7 ppm para **2**; 107.8 y 107.7 ppm para **3**). Dichos desplazamientos confirman la formación de los complejos de Pt(II) **1 – 3**.

Las señales atribuidas a los átomos de los carbonos C_{Ph} presentes en el anillo aromático *p*-sustituido, C13 y C16 se observan en 138.0 y 136.6 ppm para el ligante libre **bdmpzte**, los cuales en comparación con las señales de los C_{Ph} en los complejos **1 – 3** no muestran un desplazamiento significativo ($\delta = 137.8$ y 136.4 ; 137.8 y 136.5 ; 137.8 y 136.7 para los complejos **1 – 3**, respectivamente). Por su parte, las señales de los carbonos CH_{Ph} presentes en el anillo aromático *p*-sustituido, C14 y C15 se observan en 128.3 y 126.8 para el ligante libre **bdmpzte**, igualmente sin un cambio significativo en el desplazamiento en comparación con los complejos **1 – 3**, ($\delta = 128.8$ y 126.4 ; 127.7 y 126.6 ; 128.7 y 126.9 ppm los complejos **1 – 3**, respectivamente).

El C11 del grupo puente CH ($\delta = 71.9, 73.1, 73.2, 73.4$ ppm para **bdmpzte** y los complejos **1 – 3**, respectivamente) y el C12 del grupo $\text{CH}-\text{OH}$ ($\delta = 73.8, 72.8, 72.5, 71.9$ ppm para **bdmpzte** y los complejos **1 – 3**, respectivamente), tampoco muestran un cambio significativo en el desplazamiento entre el ligante libre **bdmpzte** y los complejos **1 – 3**. Las señales de los cinco grupos metilo, tanto de los CH_3 unidos al pirazol (C5 , C6 , C1 y C10) como al anillo aromático *p*-sustituido (C17) se observan entre 20.7 y 10.3 ppm, para el ligante libre **bdmpzte** y los complejos **1 – 3**.

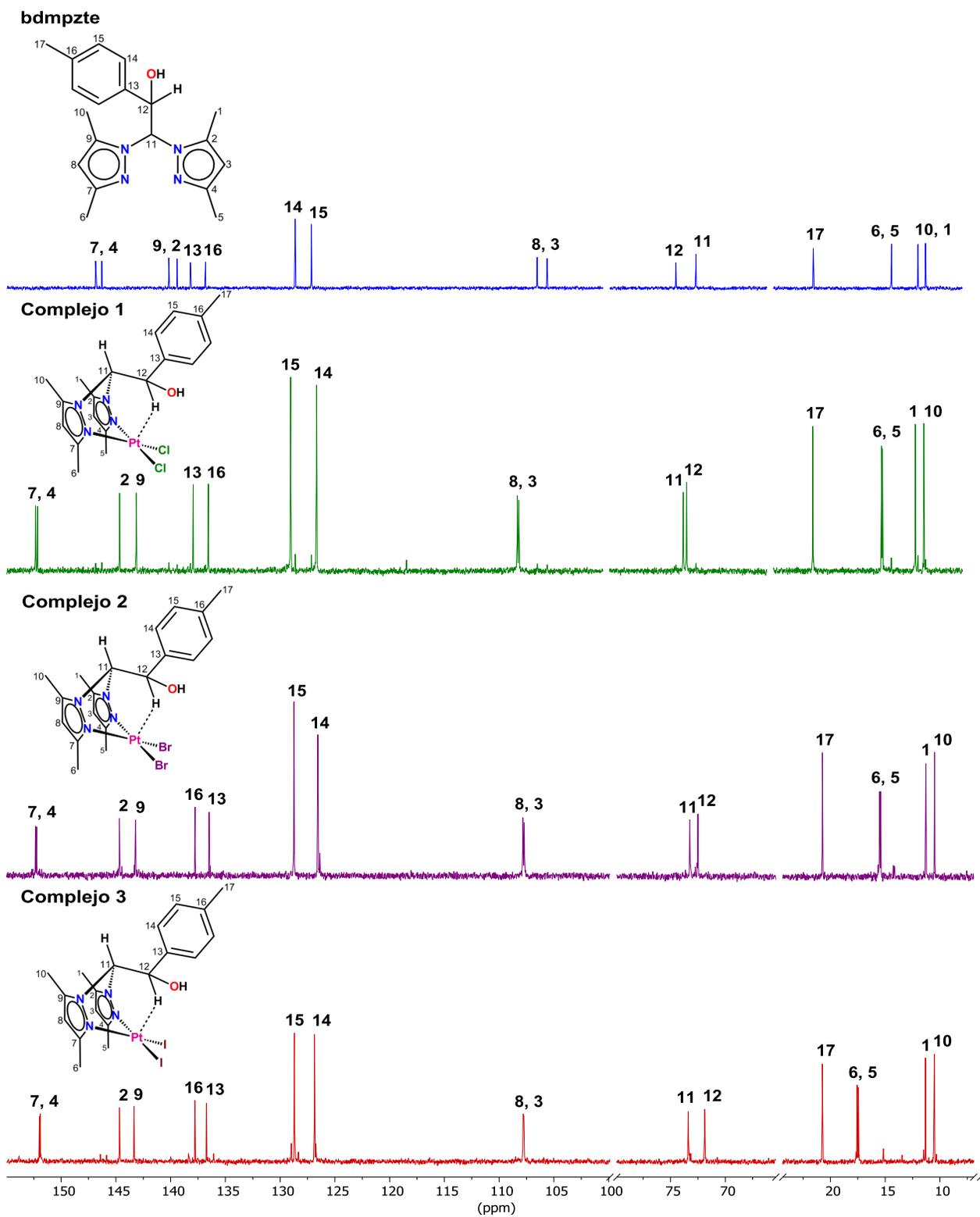


Figura 28. Espectro de RMN de ^{13}C del ligante **bdmpzte** y sus complejos 1 – 3 en $\text{DMSO}-d_6$, a 100 MHz.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 2. Desplazamiento químico (δ) del espectro de RMN de ^{13}C para el complejo 1 – 3 en $\text{DMSO}-d_6$ a 25 °C.

Posición del carbono	δ (ppm)	No. De carbonos	Tipo de carbono
Complejo 1			
C7, C4	152.3	1C	$\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}-\text{Pt}$
C7, C4	152.2	1C	$\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}-\text{Pt}$
C2	144.6	1C	$\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}-\text{CH}$
C9	143.0	1C	$\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}-\text{CH}$
C13	137.8	1C	C_{Ph}
C16	136.4	1C	$\text{C}_{\text{Ph}}-\text{CH}_3$
C15	128.8	2C	CH_{Ph}
C14	126.4	2C	CH_{Ph}
C8, C3	107.8	1C	CH_{pz}
C8, C3	107.7	1C	CH_{pz}
C11	73.1	1C	$\text{CH}-\text{CH}\cdots\text{Pt}$
C12	72.8	1C	$\text{CH}\cdots\text{Pt}$
C17	20.7	1C	$\text{CH}_3-\text{C}_{\text{Ph}}$
C6, C5	14.4	1C	$\text{CH}_3-\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}-\text{Pt}$
C6, C5	14.3	1C	$\text{CH}_3-\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}-\text{Pt}$
C1	11.3	1C	$\text{CH}_3-\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}$
C10	10.5	1C	$\text{CH}_3-\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}$
Complejo 2			
C7, C4	152.3	1C	$\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}-\text{Pt}$
C7, C4	152.2	1C	$\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}-\text{Pt}$
C2	144.7	1C	$\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}-\text{CH}$
C9	143.2	1C	$\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}-\text{CH}$
C16	137.8	1C	C_{Ph}
C13	136.5	1C	$\text{C}_{\text{Ph}}-\text{CH}_3$
C15	128.7	2C	CH_{Ph}
C14	126.6	2C	CH_{Ph}
C8, C3	107.8	1C	CH_{pz}
C8, C3	107.7	1C	CH_{pz}
C11	73.2	1C	$\text{CH}-\text{CH}\cdots\text{Pt}$
C12	72.5	1C	$\text{CH}\cdots\text{Pt}$
C17	20.7	1C	$\text{CH}_3-\text{C}_{\text{Ph}}$
C6, C5	15.5	1C	$\text{CH}_3-\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}-\text{Pt}$
C6, C5	15.4	1C	$\text{CH}_3-\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}-\text{Pt}$
C1	11.3	1C	$\text{CH}_3-\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}$
C10	10.5	1C	$\text{CH}_3-\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}$
Complejo 3			
C7, C4	152.0	1C	$\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}-\text{Pt}$
C7, C4	151.9	1C	$\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}-\text{Pt}$
C2	144.7	1C	$\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}-\text{CH}$
C9	143.3	1C	$\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}-\text{CH}$
C16	137.8	1C	C_{Ph}
C13	136.7	1C	$\text{C}_{\text{Ph}}-\text{CH}_3$
C15	128.7	2C	CH_{Ph}
C14	126.9	2C	CH_{Ph}
C8, C3	107.8	1C	CH_{pz}
C8, C3	107.7	1C	CH_{pz}
C11	73.4	1C	$\text{CH}-\text{CH}\cdots\text{Pt}$
C12	71.9	1C	$\text{CH}\cdots\text{Pt}$
C17	20.7	1C	$\text{CH}_3-\text{C}_{\text{Ph}}$
C6, C5	17.6	1C	$\text{CH}_3-\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}-\text{Pt}$
C6, C5	17.4	1C	$\text{CH}_3-\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}-\text{Pt}$
C1	11.3	1C	$\text{CH}_3-\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}$
C10	10.5	1C	$\text{CH}_3-\text{CH}_{\text{pz}}-\text{N}$

1.4.3. Difracción de Rayos X de monocristal de los complejos 1 – 3

Los datos cristalográficos, de refinamiento y solución de los complejos 1 – 3 se muestran en la **Tabla 3**. Las estructuras moleculares de los complejos 1 – 3 se representan en la **Figura 29**. El complejo 1 cristalizó con una molécula de DMSO.

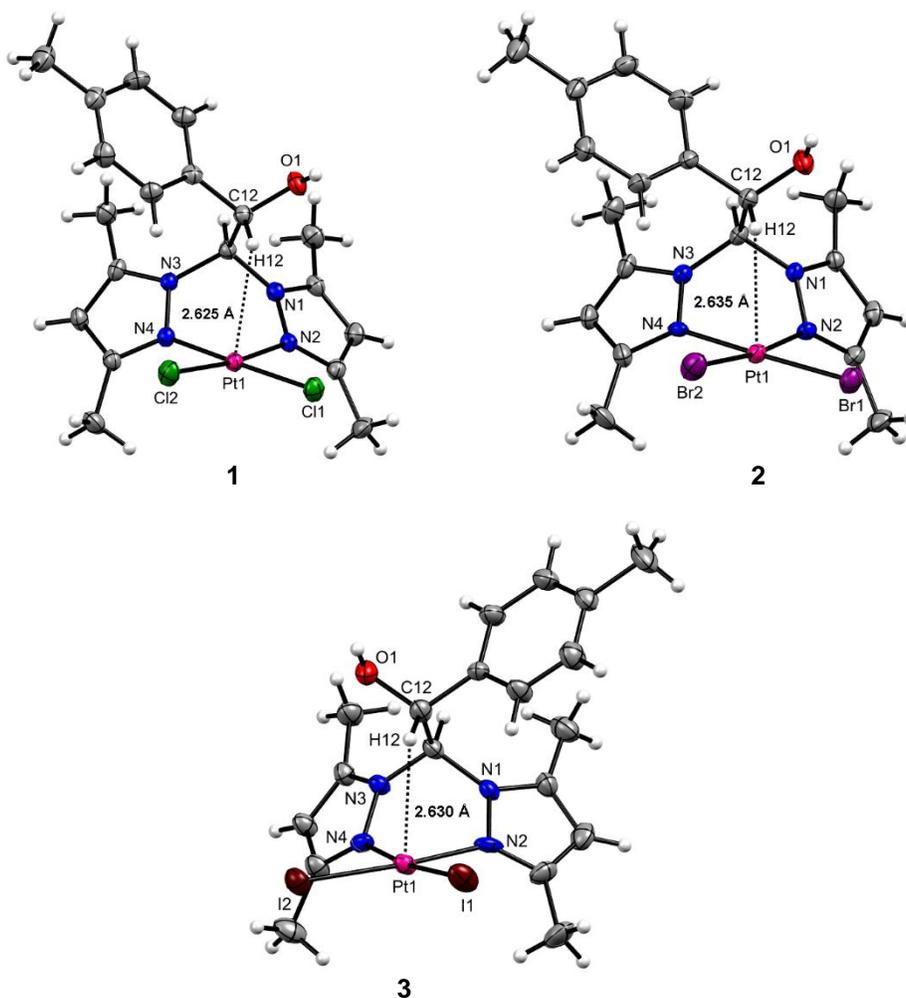


Figura 29. Diagrama ORTEP (Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad) de los complejos 1 – 3, mostrando la presencia de la interacción anagóstica C(sp³)-H_δ...Pt ($d_{H...Pt}$ = 2.625, 2.635 y 2.630 Å; $\angle_{C-H...Pt}$ = 126.28, 125.23 y 125.42°, para 1 – 3, respectivamente), la molécula de DMSO del complejo 1 fue omitida.

La estructura molecular de los complejos 1 – 3 (**Figura 29**), muestra que el átomo de Pt(II) presenta una geometría de pirámide de base cuadrada y un modo de coordinación κ^3 -NMH, donde el ligante heteroescorpionato se coordina hacia el centro metálico a través de dos átomos de nitrógeno de los anillos de pirazol (N2 y N4) y un átomo de hidrógeno del grupo CH(12) que

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

está unido al grupo OH y al anillo aromático. Mientras que el Pt(II) a su vez se enlaza con dos átomos de halógeno (Cl, Br y I para los complejos **1** – **3**, respectivamente) en posición *cis* situados en el plano, mientras que un átomo de hidrógeno (*H12*) ocupa la posición axial, donde se observa la interacción anagóstica C(sp³)–H_δ•••Pt.

Tabla 3. Datos cristalográficos de los complejos **1** – **3**.

Complejo	1	2	3
Fórmula empírica	C ₁₉ H ₂₄ Cl ₂ N ₄ OPt•(CH ₃) ₂ SO	C ₁₉ H ₂₄ Br ₂ N ₄ OPt	C ₁₉ H ₂₄ I ₂ N ₄ OPt
PM (g/mol)	668.54	679.33	773.31
T (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	monoclínico	triclínico	triclínico
Tamaño del cristal (mm ³)	0.2 × 0.1 × 0.05	0.2 × 0.15 × 0.1	0.15 × 0.5 × 0.5
Grupo espacial	P2 ₁	P-1	P-1
a (Å)	8.8488(3)	9.4937(3)	9.9121(5)
b (Å)	13.1373(5)	10.0867(4)	10.0898(5)
c (Å)	10.9768(5)	13.2188(6)	13.1634(8)
α (°)	90	88.103(3)	85.695(5)
β (°)	103.969(4)	73.610(3)	74.661(5)
γ (°)	90	62.282(4)	65.134(5)
Volumen (Å ³)	1238.31(9)	1067.84(8)	1150.91(12)
Z	2	2	2
ρ _{calc} (g/cm ³)	1.793	2.113	2.231
Coefficiente de absorción μ (mm ⁻¹)	5.991	10.328	8.794
F(000)	656.0	644.0	716.0
Intervalo de 2Θ para la colección de datos (°)	6.164 to 59.278	6.458 to 59.928	6.33 to 59.176
Rangos indexados	-12 ≤ h ≤ 12	-13 ≤ h ≤ 12	-13 ≤ h ≤ 13
	-18 ≤ k ≤ 18	-14 ≤ k ≤ 13	-13 ≤ k ≤ 13
	-14 ≤ l ≤ 15	-18 ≤ l ≤ 18	-18 ≤ l ≤ 16
Corrección abs.	MULTI-SCAN	MULTI-SCAN	MULTI-SCAN
Reflexiones colectadas	44879	62209	30799
Reflexiones independientes, R _{int} , R _{sigma}	6588, 0.0492, 0.0326	5745, 0.0841, 0.0464	5991, 0.0752, 0.0589
Datos/Restricciones/Parámetros	6588/1/288	5745/0/250	5991/0/250
Bondad de ajuste F2	1.036	1.023	1.101
R ₁ , wR ₂ [I ≥ 2σ (I)]	0.0236, 0.0438	0.0440, 0.0969	0.0589, 0.1523
R ₁ , wR ₂ (todos los datos)	0.0314, 0.0463	0.0671, 0.1099	0.0894, 0.1759
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica (e Å ⁻³)	0.85/-0.97	2.69/-2.59	3.52/-2.51
Parámetros de Flack, Parsons y Hooft	-0.018(3), -0.019(3), -0.009(3)		

Las interacciones anagósticas de tipo δ C(sp³)–H_δ•••Pt en los complejos **1** – **3** presentan valores de d_{H12•••Pt1} = 2.625, 2.635 y 2.630 Å; d_{C12•••Pt} = 3.300, 3.299 y 3.295 Å; ∠_{C12–H12•••Pt1} = 126.28, 125.23 y 125.42°, para **1** – **3**, respectivamente, los cuales están dentro los intervalos de

distancia y ángulos establecidos para las interacciones anagósticas: $d \approx 2.3 - 2.9 \text{ \AA}$ y $\angle \approx 110 - 170^\circ$ ^{87, 88}. Las distancias de enlace Pt–N_{pirazol} (2.006 y 2.011, 2.042 y 2.044, 2.058 y 2.062 Å), Pt–Cl (2.295 y 2.293 Å), Pt–Br (2.401 y 2.417 Å) y Pt–I (2.581 y 2.583 Å), para **1 – 3**, son similares a las reportadas por compuestos de platino acorde a la CSD (Cambridge Structural Database) = ESEKUI, HAZLEA, DIBDEA, KEKVOO^{89–98}.

La presencia de la interacción anagóstica C(sp³)–H_δ•••Pt en los complejos **1 – 3**, y el aumento del número de coordinación de cuatro a cinco en el centro metálico favorecieron la formación de un metalobiciclo. El análisis de las estructuras moleculares de **1 – 3** y el análisis en solución son congruentes con la existencia de una interacción anagóstica del tipo δ entre el átomo de platino y el grupo CH [C(sp³)–H_δ•••Pt].

1.4.4. Análisis computacional de los complejos 1 – 3

Para confirmar la existencia de interacciones intramoleculares H_δ•••Pt en los complejos **1 – 3**, se llevó a cabo un análisis topológico de la densidad electrónica empleando la teoría cuántica de átomos en moléculas (por sus siglas en inglés, QTAIM) de Bader y análisis de interacciones no covalentes (por sus siglas en inglés, NCI), tal como se describe en la sección experimental. Los puntos críticos de enlace, trayectorias de enlace y puntos críticos de anillo obtenidos a partir del análisis topológico de la densidad electrónica de los complejos **1 – 3** se muestran en la **Figura 30**.

La interacción entre el platino y el hidrógeno H_δ•••Pt se confirma por la existencia del punto crítico de enlace (bcp) 3 y la trayectoria de enlace que une estos átomos. Esta interacción es la más fuerte entre todas las interacciones no covalentes de los complejos, como se muestra en la **Tabla 4**, donde también se muestran los parámetros topológicos correspondientes de los puntos críticos, incluida la densidad electrónica (ρ), la Laplaciana de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho$), la densidad de energía cinética (G), la densidad de energía potencial (V), la densidad de energía total (H), la elipticidad de enlace (ϵ) y energía de contacto (E_c). Las trayectorias de enlace y los puntos críticos de enlace que unen H_δ•••Pt así como H_δ•••Hal (Cl, Br o I), C•••H y H•••O se observaron en los complejos **1 – 3** (**Figura 30**).

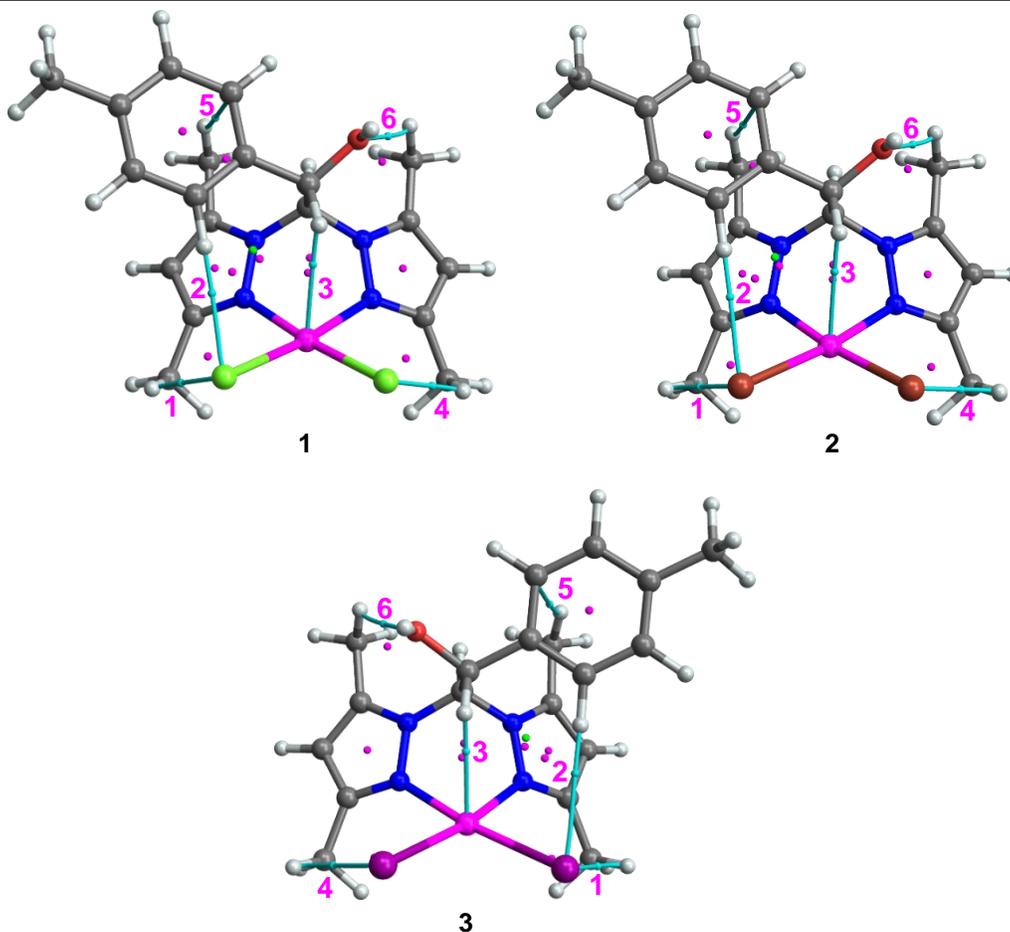


Figura 30. Puntos críticos de enlace y trayectorias de enlace de interacciones débiles ($\rho < 0.05$ u. a. en el punto crítico) en los complejos **1** – **3**.

Entre todas las interacciones no covalentes, la interacción $H_{\delta} \cdots Pt$ (bcp 3, en los tres complejos) es la más fuerte, ya que tiene la mayor densidad electrónica (ρ) y energía de contacto (E_c), como se muestra en la **Tabla 4**. La clasificación de la interacción $H_{\delta} \cdots Pt$ como agóstica o anagóstica puede hacerse basándose en el valor de la densidad electrónica (ρ) y la Laplaciana de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho$) en el punto crítico de enlace. Los valores de la densidad electrónica en el rango 0.010 – 0.035 a.u. son indicativos de interacciones anagósticas mientras que valores por encima de este rango sugieren interacciones agósticas^{99, 100}. Los valores de la Laplaciana comprendidos entre 0.024 y 0.139 a.u. son indicativos de interacciones anagósticas mientras que valores de 0.15 a 0.25 a.u. son propios de interacciones agósticas¹⁰¹. En este contexto, los valores de la densidad electrónica de 0.0188, 0.0189 y 0.0196 a.u. y de la Laplaciana de 0.0488, 0.0491 y 0.0507 a.u. para los puntos críticos de enlace de los átomos $H_{\delta} \cdots Pt$ en los complejos **1** – **3**, indican la existencia de interacciones anagósticas.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 4. Valores de la densidad electrónica (ρ), la Laplaciana de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho$), la densidad de energía cinética (G), la densidad de energía potencial (V), la densidad de energía total (H), la elipticidad de enlace (ϵ) y la energía de interacción de los contactos ($E_c = 1/2 V$) calculados en los puntos críticos de los complejos **1 – 3** según la **Figura 30**.

bcp	ρ (a.u.)	$\nabla^2\rho$ (a.u.)	G (a.u.)	V (a.u.)	H (a.u.)	ϵ (a.u.)	E_c (kcal/mol)
Complejo 1							
1	0.012342	0.039174	0.008286	-0.006779	0.001507	0.09663	-2.1268
2	0.009397	0.028236	0.005865	-0.004671	0.001194	0.10333	-1.4655
3	0.018782	0.048802	0.012215	-0.012234	-0.000019	0.24089	-3.8386
4	0.012065	0.038333	0.008085	-0.006586	0.001499	0.09784	-2.0665
5	0.006298	0.017679	0.003635	-0.002850	0.000785	0.50071	-0.8943
6	0.006612	0.025330	0.004976	-0.003620	0.001356	0.17918	-1.1359
Complejo 2							
1	0.009452	0.028133	0.006043	-0.00505	0.00099	0.34760	-1.5850
2	0.008843	0.023743	0.005075	-0.00421	0.00086	0.09149	-1.3224
3	0.018947	0.049174	0.012335	-0.01238	-0.00005	0.23043	-3.8844
4	0.009306	0.027811	0.005960	-0.00497	0.00099	0.36898	-1.5582
5	0.006317	0.017835	0.003662	-0.00287	0.00080	0.63490	-0.8989
6	0.006501	0.024978	0.004900	-0.00356	0.00134	0.20634	-1.1158
Complejo 3							
1	0.008204	0.022460	0.004826	-0.004037	0.000789	0.52788	-1.2665
2	0.007992	0.018875	0.004089	-0.003460	0.000630	0.08610	-1.0855
3	0.019565	0.050714	0.012794	-0.012915	-0.000121	0.21382	-4.0523
4	0.007994	0.022053	0.004720	-0.003926	0.000794	0.54285	-1.2319
5	0.006291	0.018093	0.003699	-0.002875	0.000824	0.92561	-0.9020
6	0.006187	0.023803	0.004654	-0.003358	0.001296	0.25694	-1.0536

El análisis de las interacciones no covalentes sobre la isosuperficie del gradiente de densidad reducido (RDG) con un mapa de colores de $(\lambda_2)\rho$ (donde λ_2 es el segundo eigenvalor Hessiano de la densidad electrónica), como se observa en la **Figura 31** para los complejos **1 – 3**, muestran la presencia de la interacción $H_c \cdots Pt$ en los complejos se caracteriza por una región atractiva (verde-azul) junto a otra negativa (en rojo) del RDG situada entre el metal y el hidrógeno del carbono alfa hidroxilo, como es típico en las interacciones de enlace no covalente¹⁰².

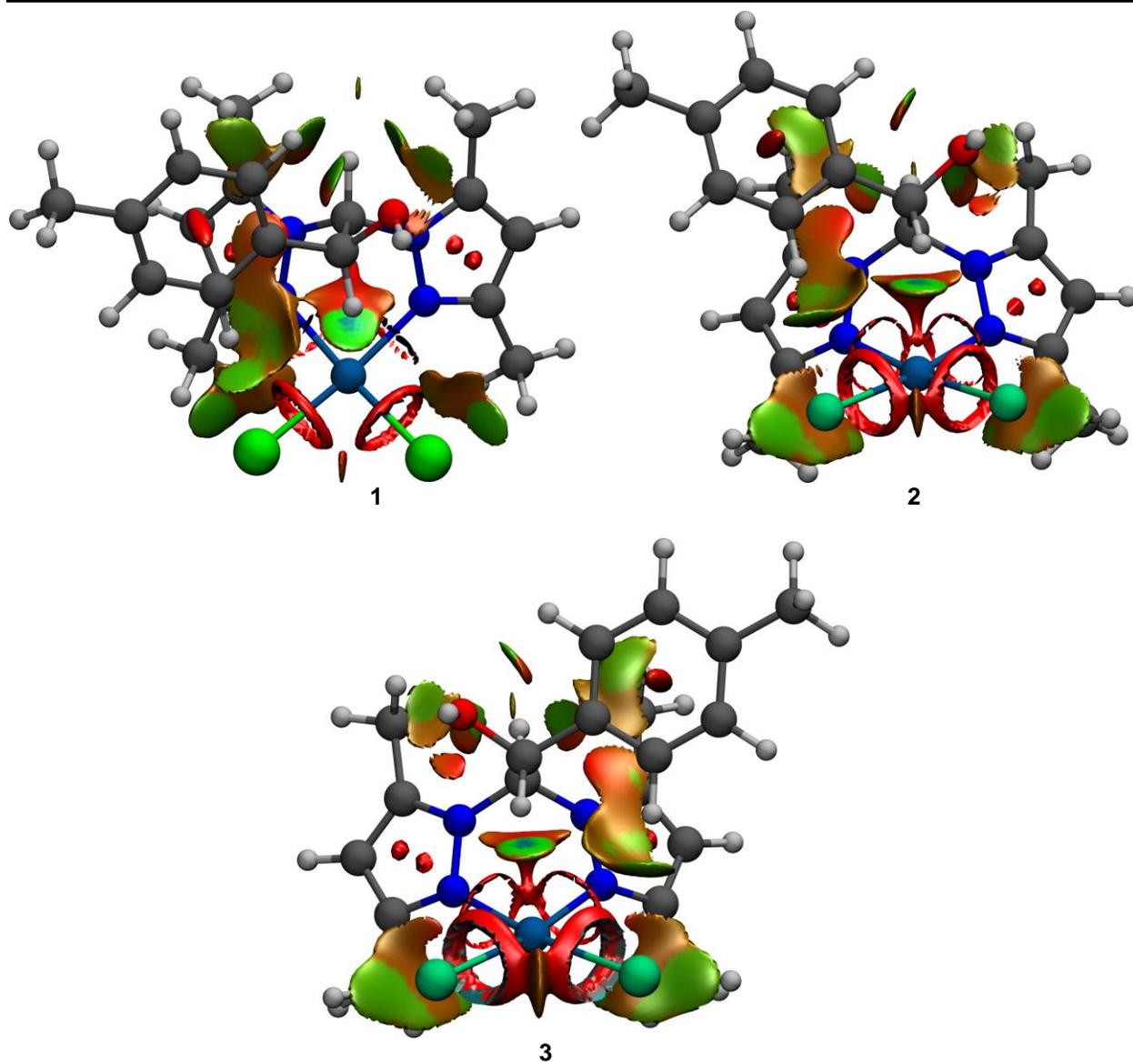


Figura 31. Mapa de isosuperficies RDG de los complejos 1 – 3 mostrando la presencia de la interacción $H\delta \cdots Pt$ en cada complejo. Las interacciones son fuertemente atractivas si son menores que -0.02 a.u. (azul), dispersivas e indican fuerzas de Van der Waals si son cercanas a 0 a.u. (verde) y repulsivas si son mayores que 0.02 a.u. (rojo).

1.5. Conclusiones

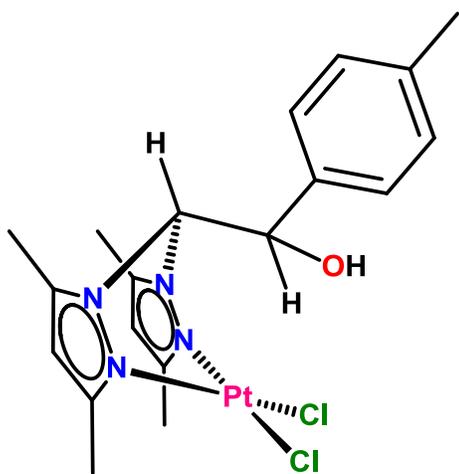
Los complejos **1 – 3** de Pt(II) fueron sintetizados mediante la reacción del ligante **bdmpzte** en presencia de los derivados dihalogenados de Pt(II). Las estructuras moleculares de los complejos **1 – 3** muestran la existencia de una interacción anagóstica del tipo $C(sp^3)-H_{\delta}\cdots Pt$, donde el centro metálico adopta una geometría de pirámide de base cuadrada, donde el modo de coordinación del ligante **bdmpzte** hacia el Pt(II) es de tipo κ^3-N/H , donde ambos halógenos y los átomos de nitrógeno de los dos grupos pirazol adoptan una posición *cis*. La presencia de la interacción anagóstica del tipo delta (δ), se comprobó mediante RMN, DRX de monocristal y estudio DFT.

Al comparar los complejos **1 – 3** de Pt(II) con los complejos reportados **4** y **5** de Pd(II), se observa que ambos tipos de complejos muestran la interacción anagóstica del tipo $C(sp^3)-H_{\delta}\cdots M$ ($M = Pt(II)$ y $Pd(II)$), presentan valores de distancias $H_{\delta}\cdots M$ y análisis NCI similares, lo cual sugiere que el modo de coordinación del ligante **bdmpzte** hacia el Pt(II) y el Pd(II) es de tipo κ^3-N/H inducido por la interacción anagóstica.

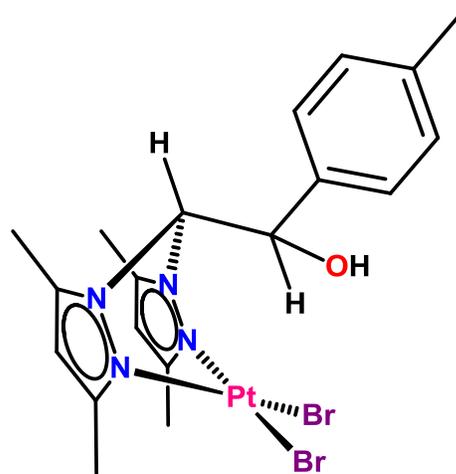
Capítulo 2

**Voltamperometría cíclica de
complejos con interacciones
anagósticas C–H_δ···M [M = Pd(II)
y Pt(II)]**

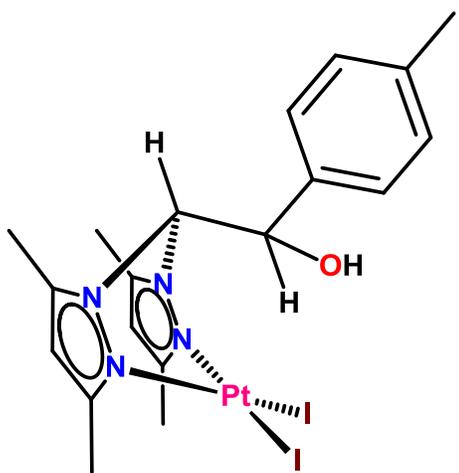
Complejos de Pt(II) y Pd(II)



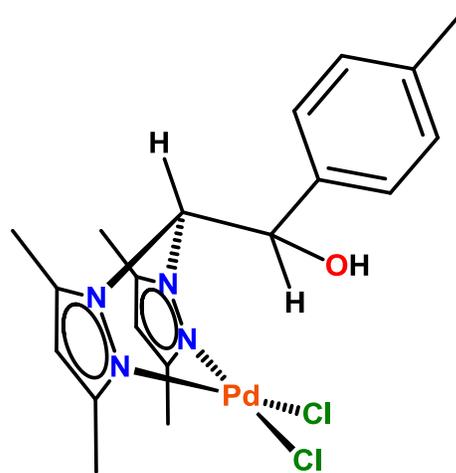
1



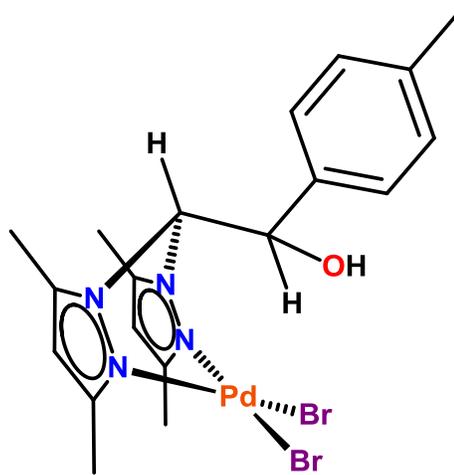
2



3



4



5

2.1. Introducción

En años recientes el estudio de complejos de metales de transición con ligantes del tipo heteroescorpionatos ha cobrado gran interés por sus prometedoras propiedades para ser empleados como catalizadores, materiales con propiedades magnéticas o en el área optoelectrónica^{103, 104}. En varias reacciones de este tipo de complejos se observan procesos de transferencia de electrones ligante–sustrato que permiten conservar el número de oxidación del metal en todos los pasos de la reacción. En algunos complejos, la transferencia intramolecular de electrones entre el metal y el ligante interconvierte dos isómeros estables con propiedades diferentes¹⁰⁵.

Diferentes complejos de metales de transición con procesos de transferencia de carga permiten la absorción/emisión de aproximadamente el 45 % de la energía solar, lo que hace razonable la construcción de dispositivos fotovoltaicos con la aplicación de diversos metales de transición¹⁰⁶. Por lo tanto, ha sido posible el incremento en el desarrollo de materiales para óptica no lineal y para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, como OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) y celdas solares^{107, 108, 109}. La energía solar ha promovido el ensayo de diferentes dispositivos de alta eficacia en los últimos años, como en celdas solares sensibilizadas por colorante (por sus siglas en inglés, DSSC), con la aplicación de complejos de Co(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II) y Cu(II), entre otros^{110–115}.

Los orbitales frontera (HOMO y LUMO) y por lo tanto la banda prohibida (bandgap), que se describirán más adelante, determinan la viabilidad de los materiales para ser aplicados en dispositivos optoelectrónicos, la determinación de dichos orbitales se lleva a cabo con potenciales de oxidación y reducción que se puede obtener por voltamperometría cíclica (VC)¹¹⁶. Los orbitales HOMO (del inglés Highest Occupied Molecular Orbital), LUMO (del inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital) y la banda prohibida (bandgap), son parámetros clave que identifican la conductividad necesaria para la aplicación de materiales en: diodos, celdas solares tipo perovskita, OLEDs, etc.¹¹⁷.

2.2. Estado del conocimiento

Algunos complejos de metales de transición presentan procesos que impactan de forma positiva en las propiedades ópticas de los materiales como: transferencia de carga intramolecular (por sus siglas en inglés, ICT), transferencia de carga de ligante a metal (por sus siglas en inglés, LMCT), transferencia de carga de metal a ligante (por sus siglas en inglés, MLCT) y transiciones d-d. Estos procesos son útiles al momento de elegir determinado material para una aplicación en específico, por lo que se usan métodos electroquímicos para comprobar que existen reacciones que involucran transferencia de electrones, el cambio químico resultante suele ser la oxidación o reducción de un complejo metálico^{118, 119, 120}.

Un método ampliamente utilizado es la voltamperometría cíclica, que se emplea para investigar los procesos de reducción y oxidación de especies moleculares, así como las reacciones químicas iniciadas por transferencia de electrones, como la catálisis¹²¹. La voltamperometría cíclica proporciona los potenciales de oxidación y reducción de las moléculas en estudio, disueltas en disolventes de alta permitividad eléctrica o en contacto con ellos (solución electrolítica), de esta forma se observa el comportamiento redox en un amplio intervalo de potencial en poco tiempo. Debido a su practicidad y versatilidad, la voltamperometría cíclica se utiliza también en diversos campos de la química, como la química inorgánica, la química orgánica y la bioquímica¹²². A partir de los potenciales de oxidación y reducción se pueden estimar los valores del orbital molecular ocupado de mayor energía (por sus siglas en inglés, HOMO) y el orbital molecular desocupado de menor energía (por sus siglas en inglés, LUMO), respectivamente¹²³.

En dispositivos optoelectrónicos se lleva a cabo un proceso de transferencia de portadores de carga (electrones y huecos), por medio de la capa transportadora de electrones (por sus siglas en inglés, ETL) y la capa transportadora de huecos (por sus siglas en inglés, HTL), respectivamente, mientras que, entre ambas capas se tiene una capa activa que facilita la conversión de la luz en portadores de carga (**Figura 32**)^{124, 125,126}. Para la transferencia de electrones de la HTL a la ETL se requiere que el LUMO de la capa transportadora de huecos esté por encima del LUMO de la capa transportadora de electrones. Para la transferencia de huecos del ETL a la HTL se requiere que el HOMO de la capa transportadora de huecos esté por encima del HOMO de la capa transportadora de electrones, para cumplir los requisitos energéticos y

generar así la corriente¹²⁷. La banda prohibida o bandgap (E_g) es la diferencia entre el HOMO y el LUMO, y determina la clasificación de los materiales como conductores, semiconductores y aislantes¹²⁸. En el caso de los semiconductores, la diferencia de energía entre HOMO y LUMO se encuentra entre 2 y 3 eV¹²⁹. Por eso, a la hora de elegir un nuevo material para dispositivos optoelectrónicos, es importante conocer los niveles energéticos de HOMO, LUMO y bandgap¹³⁰.

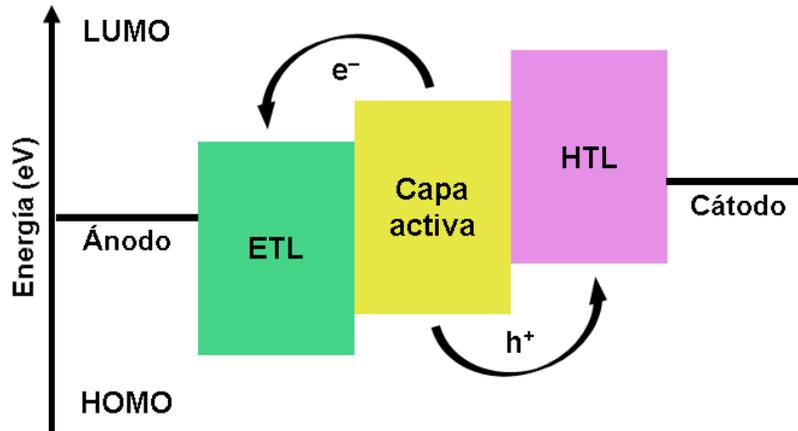
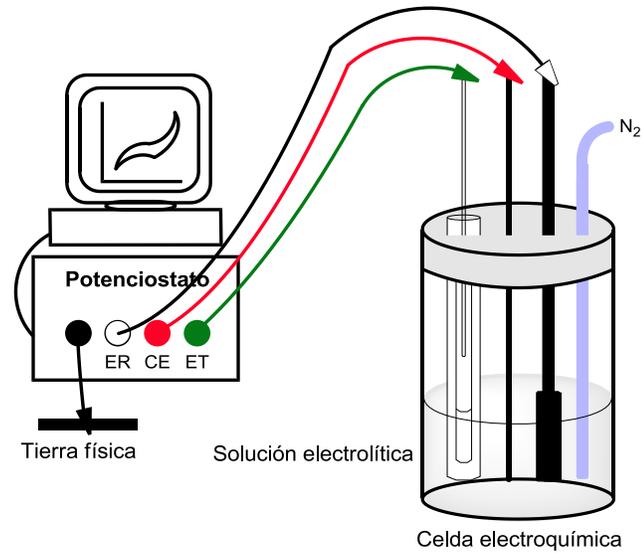


Figura 32. Diagrama energético de un dispositivo optoelectrónico^{124, 125, 126}.

El estudio de voltamperometría cíclica se lleva a cabo en una celda electroquímica, la configuración más común consiste en tres electrodos (**Esquema 4**): un electrodo de referencia (ER), un contraelectrodo o electrodo auxiliar (CE) y un electrodo de trabajo (ET), todos ellos sumergidos en una solución electrolítica y conectados a un potenciostato. El potenciostato permite controlar la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el de trabajo¹³¹. A medida que el potencial aplicado a la celda se desplaza en dirección negativa, el potencial del electrodo de trabajo alcanza un valor suficientemente negativo para provocar una reducción de la especie depositada en la superficie del electrodo de trabajo, en el cual fluye una corriente catódica controlada por difusión conforme el material oxidado se difunde a la superficie del electrodo y se reduce. A medida que el potencial se desplaza hacia potenciales más negativos, la capa de difusión de la superficie del electrodo se va quedando sin material oxidado¹³².



Esquema 4. Celda electroquímica para el estudio de voltamperometría cíclica.

A partir de los datos de voltamperometría cíclica se obtienen los voltamperogramas cíclicos, donde el eje x representa el potencial aplicado (E), mientras que el eje y es la intensidad de corriente inducida al sistema (I)¹³³. Con los voltamperogramas cíclicos se hace la estimación de los potenciales de oxidación ($E_{onset\ ox}$) y reducción ($E_{onset\ red}$), los cuales hacen referencia al momento en el que se inicia la inyección de huecos o electrones al orbital HOMO y LUMO, respectivamente^{134, 135}. Para la determinación de los orbitales frontera y el bandgap (E_g) se usan los potenciales de oxidación y reducción, mediante las **Ecuaciones 1 – 3**^{136, 137}.

Ecuación 1
$$HOMO = -(E_{(onset\ ox)} + 4.4) = eV$$

Ecuación 2
$$LUMO = -(E_{(onset\ red)} + 4.4) = eV$$

Ecuación 3
$$E_g = LUMO - HOMO = eV$$

Cao y colaboradores, reportaron celdas solares tipo perovskita con configuración FTO/TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/HTL/Au (**Figura 33**), dopando con nanohojas de paladio su capa transportadora de huecos (por sus siglas en inglés, HTL), para la cual utilizaron dos diferentes compuestos: el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y el Spiro-OMeTAD dopado con 4-*ter*-butilpiridina y bis(trifluorometilsulfonyl)imida de litio (Li-TFSI). Con estos compuestos alcanzaron las mejores

eficiencias del 15.4% y el 18.9%, utilizando Pd/P3HT y Pd/SpiroOMeTAD como HTL, respectivamente. Estas cifras superaron con creces las de los dispositivos de referencia basados en P3HT (11.8%) y Spiro-OMeTAD (17.8%), por lo que es una aplicación satisfactoria del paladio¹³⁸.

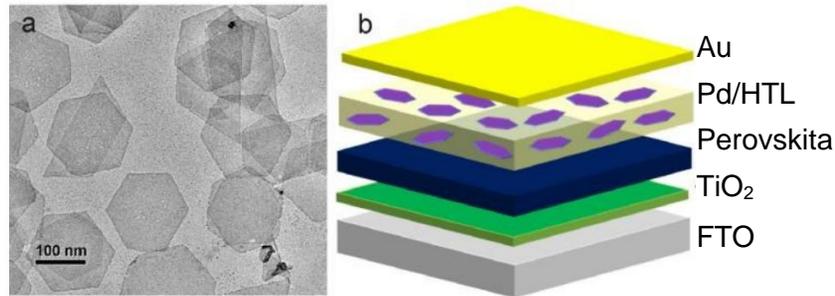


Figura 33. a) Imagen TEM representativa de las nanofojas de Pd, b) Configuración de la celda solar tipo perovskita con la capa HTL dopada con nanofojas de Pd¹³⁸.

Xu y colaboradores han reportado celdas solares de polímeros no fullerénicos con Pt(II), utilizando la configuración ITO/PEDOT:PSS/capa activa–Pt(II)/OTF/Al (**Figura 34**). Donde los materiales usados como capa activa fueron caracterizados por voltamperometría cíclica, que al adicionar el complejo $[Pt(Ph)_2(DMSO)_2]$ aumentan ligeramente el valor de HOMO y LUMO (de -5.50 hasta -5.53 y de -3.51 hasta -3.50 eV, respectivamente). El aumento de los valores de los orbitales frontera, permitieron aumentar la eficiencia de conversión de energía (PCE) del 13.03 % en la celda estándar a 16.35 % con Pt(II)¹³⁹.

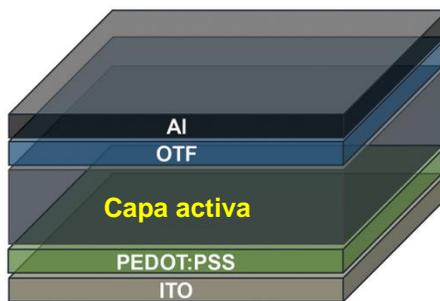


Figura 34. Configuración de una celda solar de polímeros no fullerénicos con Pt(II), ITO/PEDOT:PSS/capa activa–Pt(II)/OTF/Al¹³⁹.

Li y colaboradores, reportaron un OLED azul basado en Pt(II) (**Figura 35**), con la configuración ITO/HATCN/BPBPA/TAPC/26mCPy:Pt(II)/DPEPO/TmPyPB/LiF/Al, el cual demostró una eficiencia cuántica externa (EQE) máxima del 14.5%. Por voltamperometría cíclica con el complejo de Pt(II) obtuvieron valores de -5.20 , -2.31 y 2.89 eV para HOMO, LUMO y bandgap, respectivamente¹⁴⁰.

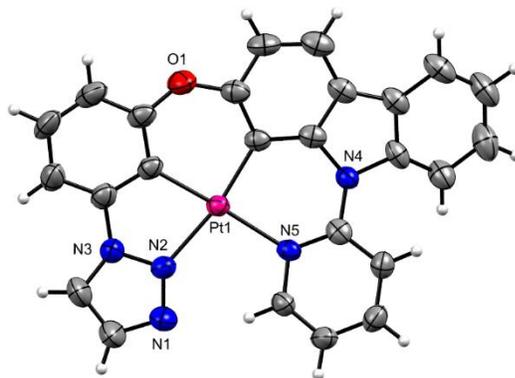


Figura 35. Complejo de Pt(II) aplicado en la capa activa de un OLED¹⁴⁰.

Pflock y colaboradores reportaron que en complejos con el ligante heteroescorpionato ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il)acético (Hbdmpza), no se observaron reacciones no deseadas, como la disociación del ligante, ni una menor estabilidad durante el proceso de oxidación/reducción. Por su parte, la voltamperometría cíclica mostró un comportamiento redox irreversible para los complejos $[\text{Mn}(\text{bdmpza})_2]\text{BF}_4$ y $[\text{Co}(\text{bdmpza})_2]\text{BF}_4$ con potenciales de 340 mV y 782 mV, respectivamente. Estos valores están en el intervalo de varios electrolitos que contienen cobalto y que han sido probados en DSSCs hasta ahora¹⁴¹.

2.2.1. Objetivos

2.2.1.1. Objetivo general

Determinar por voltamperometría cíclica los orbitales frontera de los complejos **1 – 5** para determinar su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

2.2.1.2. Objetivos específicos

- Caracterizar por voltamperometría cíclica los complejos **1 – 5** de Pt(II) y Pd(II), para obtener los potenciales de reducción y oxidación.
- Determinar los orbitales HOMO y LUMO, y bandgap a partir de los potenciales obtenidos de la voltamperometría cíclica de los complejos **1 – 5**.

2.2.1.3. Hipótesis

Los valores de los orbitales HOMO y LUMO de los complejos **1 – 5** de Pt(II) y Pd(II) podrían demostrar su viabilidad como materiales con aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

2.3. Parte experimental

2.3.1. Material, reactivos y equipos

El material de vidrio utilizado se secó a 110 °C por 12 h. El disolvente utilizado fue acetonitrilo grado reactivo, el cual se destiló con desecante antes de su uso. Los reactivos [PdCl₂], KBr, hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) fueron adquiridos de Sigma–Aldrich. Los complejos [PdCl₂bdmpzte] (**4**) y [PdBr₂bdmpzte] (**5**) fueron sintetizados de acuerdo a la metodología descrita en la bibliografía¹⁴.

La determinación de los orbitales frontera por voltamperometría cíclica se realizó con un potenciostato/galvanostato (PAR) 263A, empleando una celda electroquímica de 3 electrodos, a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno (N₂) con una velocidad de barrido de 10 mV/s.

2.3.2. Voltamperometría cíclica de los complejos 1 – 5

El estudio por voltamperometría cíclica se realiza en una celda electroquímica, usando TBAPF₆/CH₃CN como solución electrolítica, con 3 electrodos:

- Electrodo de trabajo: sustrato (A = 1 cm²) cubierto con una película de ITO (Indium Tin Oxide)
- Electrodo de referencia: calomel (KCl 0.1M)
- Contraelectrodo: Grafito

Los tres electrodos se colocan dentro de la celda electroquímica, sin permitir el contacto entre sí, se adiciona la solución de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0.1 M en acetonitrilo anhidro a temperatura ambiente y el complejo a estudiar (**1 – 5**, respectivamente), el cual es soluble en la solución electrolítica, posteriormente, se aplica flujo de N₂ para desoxigenar el sistema por 5 min. Después, se procede a realizar el escaneo de –2 V a 2 V vs SCE (por sus siglas en inglés, Saturated Calomel Electrode), iniciando el barrido en dirección catódica, a una velocidad de 10 mV/s. Finalmente se obtienen los voltamperogramas cíclicos para los complejos **1 – 5** (**Anexo B**), donde se observa en el eje x el potencial aplicado (V vs SCE) contra la intensidad de corriente inducida al sistema (A) en el eje y.

2.4. Discusión de resultados

2.4.1. Voltamperometría cíclica de los complejos 1 – 5

En cada voltamperograma cíclico se identificaron los picos anódicos y catódicos, los cuales hacen referencia a los potenciales de oxidación ($E_{\text{onset ox}}$) y reducción ($E_{\text{onset red}}$)¹⁴², respectivamente (**Figura 36 – 40**). Con los datos de onset de cada complejo (1 – 5) se determinaron los valores de los orbitales frontera (HOMO y LUMO) y el bandgap (E_g), usando las **Ecuaciones 1 – 3**.

Del voltamperograma cíclico del complejo 1 (**Figura 36**), se obtiene un potencial de oxidación de 0.91 V correlacionado con un potencial de reducción de -0.78 V, al aplicar estos valores en las **Ecuaciones 1 – 3**, se obtienen los valores de -5.31 , -3.62 y 1.69 eV para HOMO, LUMO y bandgap, respectivamente.

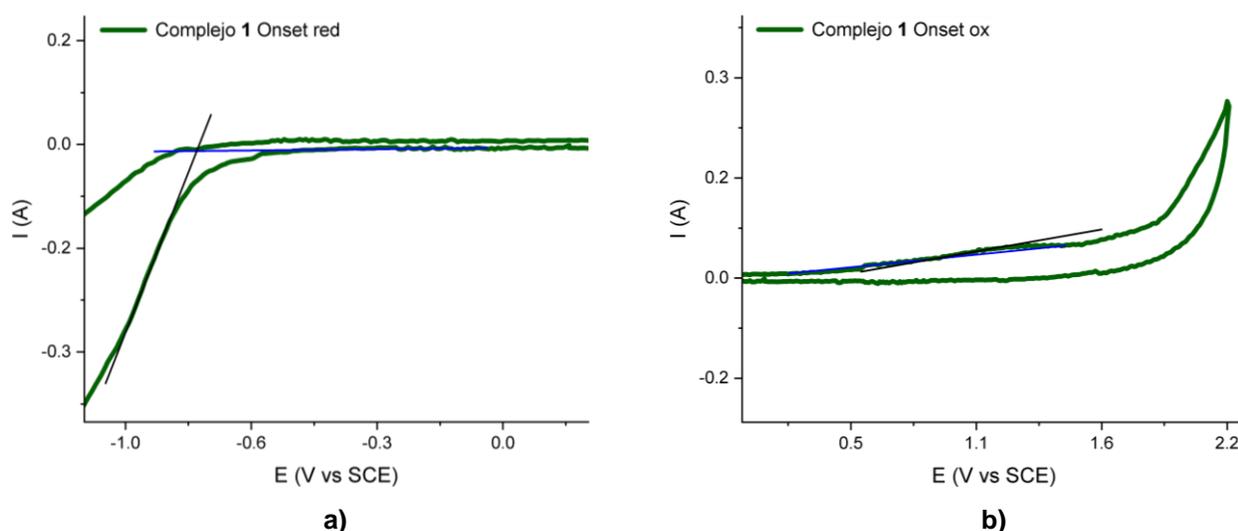


Figura 36. Voltamperograma cíclico del complejo 1: **a)** $E_{\text{onset red}} = -0.78$ V y **b)** $E_{\text{onset ox}} = 0.91$ V.

Del voltamperograma cíclico del complejo 2 (**Figura 37**), se obtiene un potencial de oxidación de 1.67 V correlacionado con un potencial de reducción de -1.06 V, al aplicar estos valores en las **Ecuaciones 1 – 3**, da como resultado los valores de -6.07 , -3.34 y 2.73 eV para HOMO, LUMO y bandgap, respectivamente.

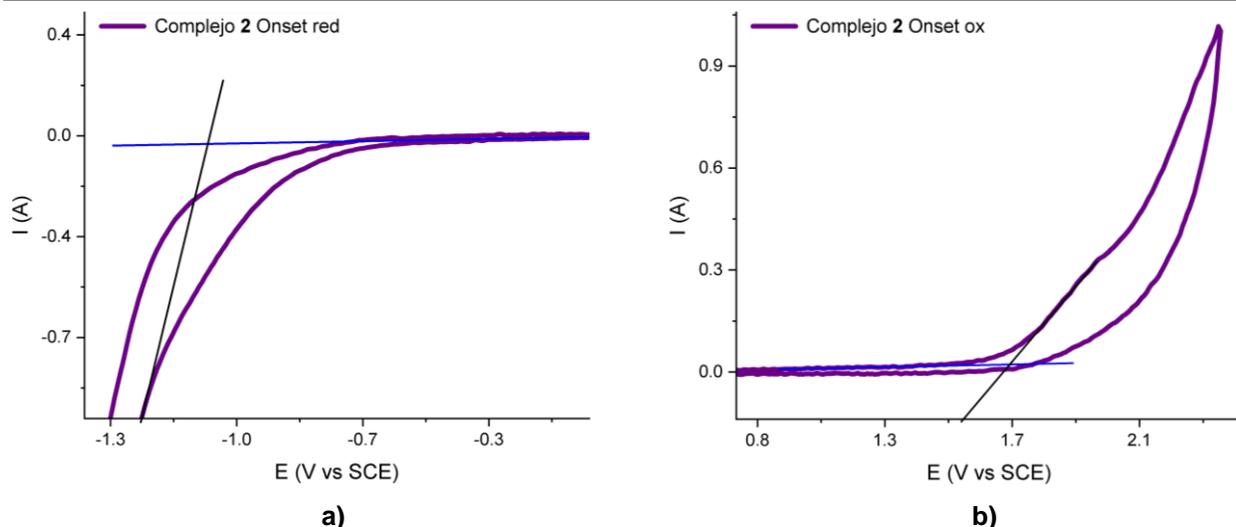


Figura 37. Voltamperograma cíclico del complejo 2: a) $E_{\text{onset red}} = -1.06$ V y b) $E_{\text{onset ox}} = 1.67$ V.

Del voltamperograma cíclico del complejo 3 (Figura 38), se obtiene un potencial de oxidación de 0.91 V correlacionado con un potencial de reducción de -0.66 V, al aplicar estos valores en las Ecuaciones 1 – 3, se obtienen los valores de -5.31 , -3.74 y 1.57 eV para HOMO, LUMO y bandgap, respectivamente.

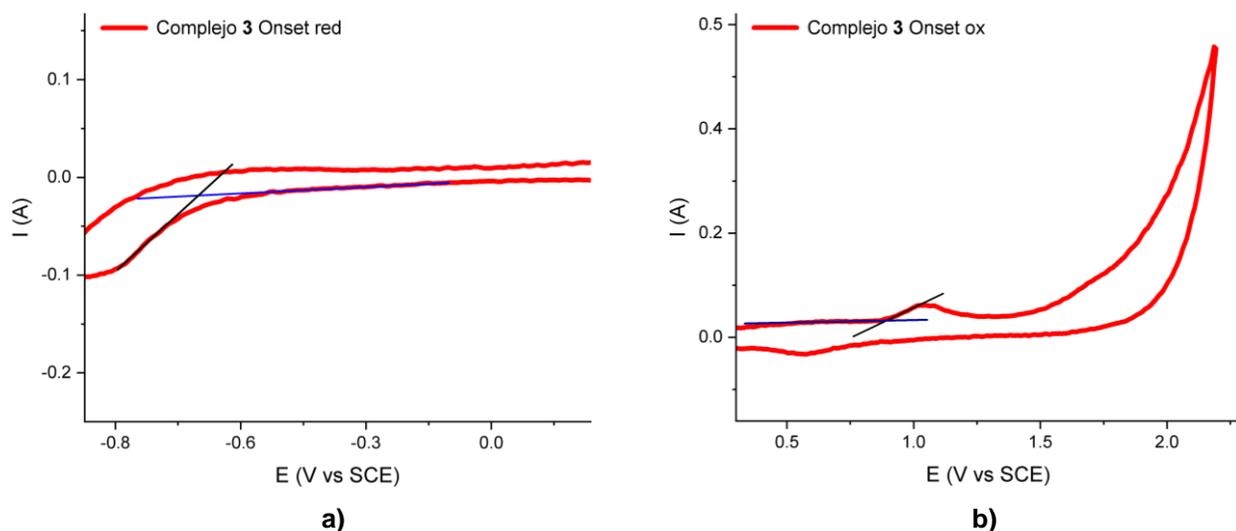


Figura 38. Voltamperograma cíclico del complejo 3: a) $E_{\text{onset red}} = -0.66$ V y b) $E_{\text{onset ox}} = 0.91$ V.

Del voltamperograma cíclico del complejo 4 (Figura 39), se obtiene un potencial de oxidación de 1.87 V correlacionado con uno de reducción de -0.91 V, al aplicar los valores en las

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Ecuaciones 1 – 3 se obtienen los valores de -6.27 , -3.49 y 2.78 eV para HOMO, LUMO y bandgap, respectivamente. Mientras que del voltamperograma cíclico del complejo **5** (**Figura 40**), se obtiene un potencial de oxidación de 1.56 V correlacionado con un potencial de reducción de -0.56 V, dando como resultado los valores de -5.96 , -3.84 y 2.12 eV para HOMO, LUMO y bandgap, respectivamente.

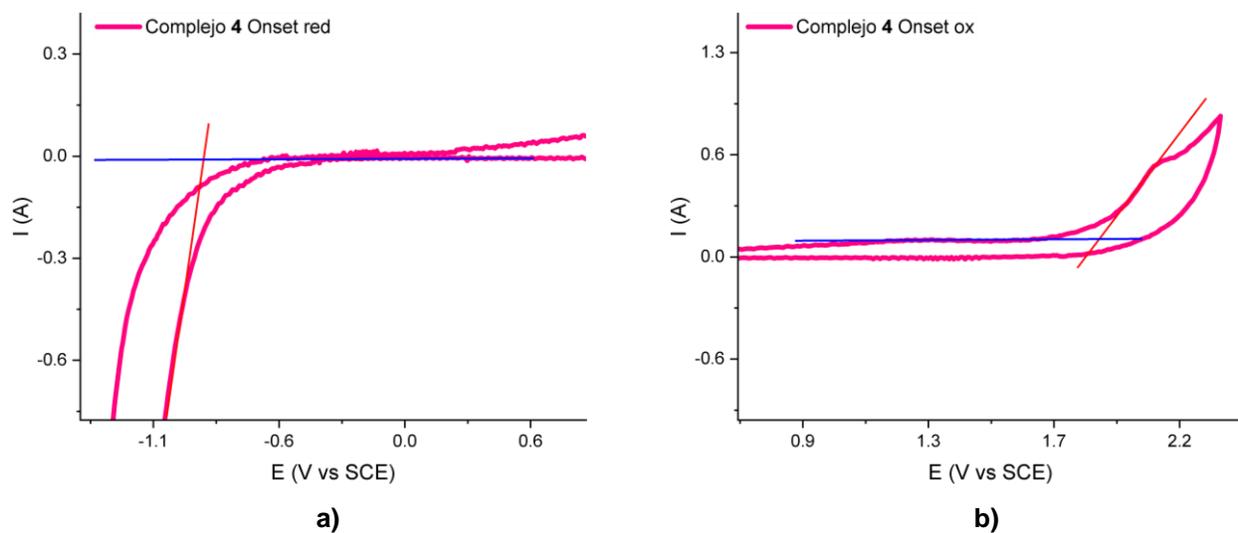


Figura 39. Voltamperograma cíclico del complejo **4**: **a)** $E_{\text{onset red}} = -0.91$ V y **b)** $E_{\text{onset ox}} = 1.87$ V.

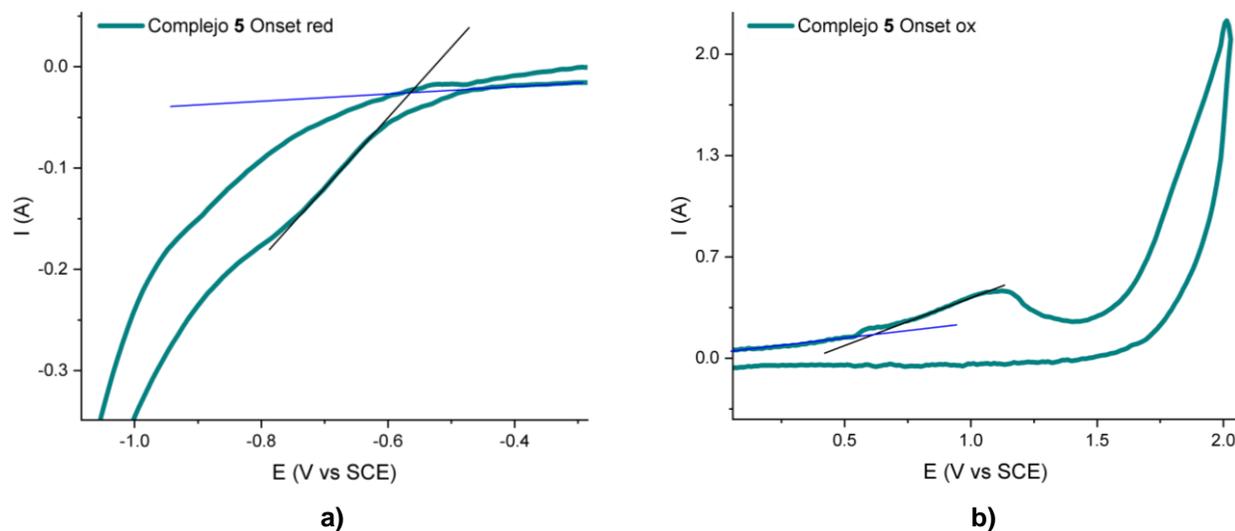


Figura 40. Voltamperograma cíclico del complejo **5**: **a)** $E_{\text{onset red}} = -0.56$ V y **b)** $E_{\text{onset ox}} = 1.56$ V.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La información de los onset de oxidación y reducción, HOMO, LUMO y bandgap se recopiló en la **Tabla 5**, donde se observa que los datos de las bandas prohibidas son, en su mayoría, acordes con los valores de bandgap de los semiconductores, cuyos valores oscilan entre 2.3 – 4 eV¹⁴³.

Tabla 5. Parámetros obtenidos por VC de los complejos 1 – 5.

Complejo	1	2	3	4	5
$E_{\text{onset red}}$ (V)	-0.78	-1.06	-0.66	-0.91	-0.56
$E_{\text{onset ox}}$ (V)	0.91	1.67	0.91	1.87	1.56
HOMO (eV)	-5.31	-6.07	-5.31	-6.27	-5.96
LUMO (eV)	-3.62	-3.34	-3.74	-3.49	-3.84
Bandgap (eV)	1.69	2.73	1.57	2.78	2.12

Los valores de bandgap de los complejos **2**, **4** y **5** (**Figura 41**), son similares a los valores de HTL reportadas en la bibliografía¹⁴⁴, por lo que sugieren su potencial aplicación en la capa transportadora de huecos con un material activo afín en dispositivos optoelectrónicos. Mientras que los valores de bandgap de los complejos **1** y **3** (**Figura 42**), son similares con los valores reportados de la perovskita MAPI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)¹⁴⁵, por lo que sugieren su potencial contribución en la capa activa con otro material con el fin de mejorar sus propiedades en dispositivos optoelectrónicos.



Figura 41. Diagrama de los niveles de energía de un dispositivo optoelectrónico con los complejos **2**, **4** y **5**.

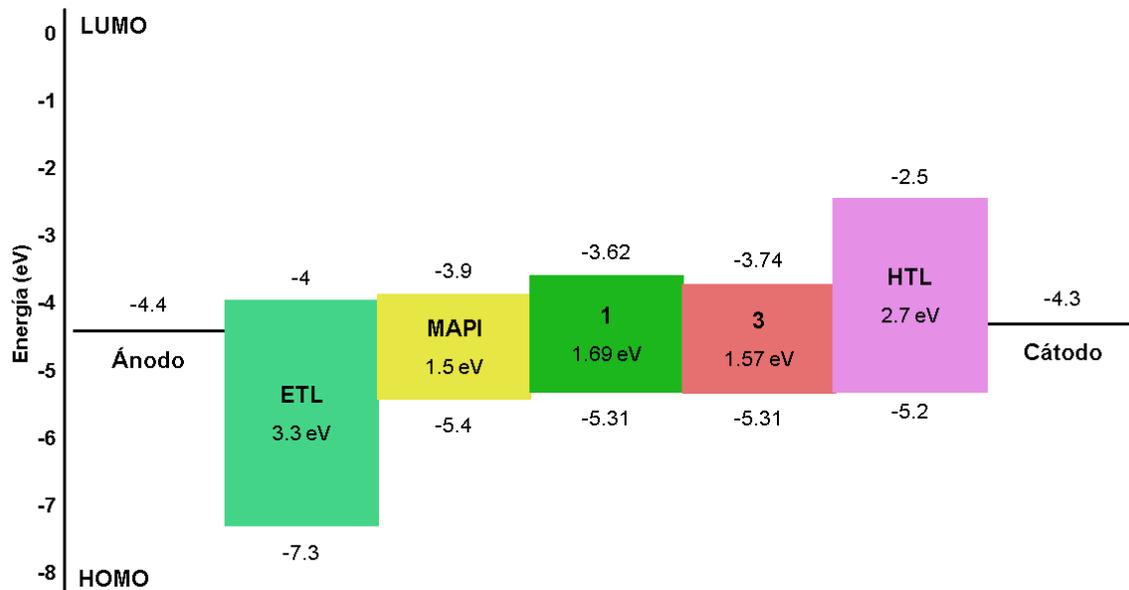


Figura 42. Diagrama de los niveles de energía de un dispositivo optoelectrónico con los complejos 1 y 3.

2.5. Conclusiones

El estudio de voltamperometría cíclica de los complejos **1 – 5** de Pd(II) y Pt(II), indicó que tienen un comportamiento como semiconductores.

Los valores de bandgap de los complejos **2, 4 y 5**, demuestran que son posibles candidatos para su aplicación en la capa transportadora de huecos (HTL) de dispositivos optoelectrónicos.

Los valores de bandgap de los complejos **1 y 3**, demuestran que son posibles candidatos para su aplicación en la capa activa de dispositivos optoelectrónicos.

Bibliografía

- ¹ Swiatoslav Trofimenko, "Transition metal polypyrazolylborates containing other ligands", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 91, no. 3, pp. 588-595, 1969. DOI: 10.1021/ja01031a011.
- ² B. A. McKeown, J. P. Lee, J. Mei, T. R. Cundari y T. B. Gunnoe, "Transition Metal Mediated C–H Activation and Functionalization: The Role of Poly(pyrazolyl)borate and Poly(pyrazolyl)alkane Ligands", *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2016, no. 15–16, pp. 2296–2311, 2016. DOI: 10.1002/ejic.201501470.
- ³ A. Tăbăcaru, R. A. Khan, G. Lupidi y C. Pettinari, "Synthesis, Characterization and Assessment of the Antioxidant Activity of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) Complexes Derived from Scorpionate Ligands", *Molecules*, vol. 25, no. 22, p. 5298, 2020. DOI: 10.3390/molecules25225298.
- ⁴ Z. Mou, B. Liu, X. Liu, H. Xie, W. Rong, L. Li, *et al.*, "Efficient and Heteroselective Heteroscorpionate Rare-Earth-Metal Zwitterionic Initiators for ROP of *rac*-Lactide: Role of σ -Ligand", *Macromolecules*, vol. 47, no. 7, pp. 2233-2241, 2014. DOI: 10.1021/ma500209t.
- ⁵ M. T. Payne, C. N. Neumann, E. Stavitski y M. Dincă, "Complexes of Platinum Group Metals with a Conformationally Locked Scorpionate in a Metal–Organic Framework: An Unusually Close Apical Interaction of Palladium(II)", *Inorganic Chemistry*, vol. 60, no. 16, pp. 11764–11774, 2021. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00941.
- ⁶ M. Bette, J. Schmidt y D. Steinborn, "Diacetylplatinum(II) and -platinum(IV) Complexes Bearing κ^2 - and κ^3 -Coordinated Tris(pyrazolyl)methane Ligands: Investigations on the Synthesis, Fluxionality, and Reactivity in Relation to the Substitution Pattern of the Ligands", *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2013, no. 13, pp. 2395–2410, 2013. DOI: 10.1002/ejic.201201468.
- ⁷ S. Pal, M. W. Drover, B. O. Patrick y J. A. Love, "Enhancing Reactivity of Directly Observable B–H–Pt Interactions through Conformational Rigidity", *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2016, no. 15–16, pp. 2403–2408, 2016. DOI: 10.1002/ejic.201501305.
- ⁸ F. Mohr, E. Cerrada y M. Laguna, "Synthesis and coordination chemistry of an alkyne functionalised bis(pyrazolyl)methane ligand", *Dalton Transactions*, no. 47, p. 5567, 2006. DOI: 10.1039/b613311h.
- ⁹ C. Pettinari y R. Pettinari, "Metal derivatives of poly(pyrazolyl)alkanes: I. Tris(pyrazolyl)alkanes and related system", *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 249, no. 5–6, pp. 525–543, 2005. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.05.010.

- ¹⁰ A. Otero, J. Fernández Baeza, A. Antiñolo, J. Tejada, A. Lara Sánchez, L. Sánchez Barba, *et al.*, “An Unprecedented Hybrid Scorpionate/Cyclopentadienyl Ligand”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, non. 5, pp. 1330–1331, 2004. DOI: 10.1021/ja0391558.
- ¹¹ T. C. Higgs, D. Ji, R. S. Czernuszewicz, B. F. Matzanke, V. Schunemann, A. X. Trautwein, *et al.*, “The Fe(III), Co(III), and V(III) Complexes of the ‘Heteroscorpionate’ Ligand (2–Thiophenyl)bis(pyrazolyl)methane”, *Inorganic Chemistry*, vol. 37, no. 10, pp. 2383–2392, 1998. DOI: 10.1021/ic971151e.
- ¹² A. N. Gupta, V. Kumar, V. Singh, K. K. Manar, Michael y N. Singh, “Intermolecular anagostic interactions in group 10 metal dithiocarbamates”, *CrystEngComm*, vol. 16, no. 39, pp. 9299–9307, 2014. DOI: 10.1039/c4ce01263a.
- ¹³ G. Derry, G. Tarafdar, A. Kumar, M. V. Reddy y A. Srinivasan, “Exploring anagostic interactions in 5,15-porphodimethene metal complexes”, *Dalton Transactions*, vol. 43, no. 21, pp. 7699–7703, 2014. DOI: 10.1039/c3dt53307g.
- ¹⁴ S. González Montiel, C. I. Sandoval Chávez, M. Á. Castillo Moreno, D. Mendoza Espinosa, J. M. Vásquez Pérez, V. Salazar Pereda, *et al.*, “Coordination from Heteroscorpionate Ligand Towards Pd(II) via Pd⋯H_δ–C(sp³) Interaction: Structural and Catalytic Studies”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2021, no. 26, pp. 2661–2668, 2021. DOI: 10.1002/ejic.202100351.
- ¹⁵ S. Trofimenko, “Transition metal poly(1–pyrazolyl)borates containing other ligands”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 89, no. 15, pp. 3904–3905, 1967. DOI: 10.1021/ja00991a042.
- ¹⁶ M. D. Curtis, K. B. Shiu y W. M. Butler, “Sterically induced η^2 –acyl formation: syntheses and structures of TpMo(CO)₂(η^2 –COR) (R = Me, Ph) and TpMo(CO)₃Br (Tp = hydridotrispyrazolylborate)”, *Organometallics*, vol. 2, no. 10, pp. 1475–1477, 1983. DOI: 10.1021/om50004a047.
- ¹⁷ M. Bette, T. Ruffer, C. Bruhn, J. Schmid y D. Steinborn, “Synthesis, Characterization, and Reactivity of Diacetylplatinum(II) and –platinum(IV) Complexes Bearing κ^2 – and κ^3 –Coordinated Scorpionate Ligands”, *Organometallics*, vol. 31, no. 9, pp. 3700–3710, 2012. DOI: 10.1021/om3001907.
- ¹⁸ M. Akita, M. Hashimoto, S. Hikichi y Y. Moro-oka “Synthesis and Structural Comparison of Tp^{iPr}₂Rh[*cis*-1,2-bis(diphenylphosphino)ethene]: Factors Determining Hapticity (κ^2 vs κ^3) of the Tp^{iPr}₂ Ligand in Tp^{iPr}₂Rh(diphosphine) Complexes”, *Organometallics*, vol. 19, no. 18, pp. 3744–3747, 2000. DOI: 10.1021/om0003640.

- ¹⁹ S. Trofimenko, "Scorpionates: genesis, milestones, prognosis", *Polyhedron*, vol. 23, no. 2–3, pp. 197–203, 2004. Doi: 10.1016/j.poly.2003.11.013.
- ²⁰ S. Trofimenko, "Polypyrazolylborates: Scorpionates", *Journal of Chemical Education*, vol. 82, no. 11, pp. 1715, 2005. DOI: 10.1021/ed082p1715.
- ²¹ L. M. Martins, "C–Homoscorpionate Oxidation Catalysts—Electrochemical and Catalytic Activity", *Catalysts*, vol. 7, no. 12, p. 12, 2017. DOI: 10.3390/catal7010012.
- ²² A. Otero, J. Fernández Baeza, A. Lara Sánchez y L. F. Sánchez Barba, "Metal complexes with heteroscorpionate ligands based on the bis(pyrazol–1–yl)methane moiety: Catalytic chemistry", *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 257, no. 11–12, pp. 1806–1868, 2013. DOI: 10.1016/j.ccr.2013.01.027.
- ²³ S. Trofimenko, "Scorpionates: The Coordination Chemistry Of Polypyrazolylborate Ligands", *World Scientific*, 1999. [En línea]. Disponible en: [books.google.es/books?id=tvi3CgAAQBAJ&dq=platinum\(II\)+scorpionate+complexes&lr=&hl=es&source=gbs_navlinks_s](https://books.google.es/books?id=tvi3CgAAQBAJ&dq=platinum(II)+scorpionate+complexes&lr=&hl=es&source=gbs_navlinks_s).
- ²⁴ A. Otero, J. Fernández Baeza, A. Antiñolo, J. Tejada y A. Lara Sánchez, "Heteroscorpionate ligands based on bis(pyrazol–1–yl)methane: design and coordination chemistry", *Dalton Transactions*, no. 10, pp. 1499–1510, 2004. DOI: 10.1039/b401425a.
- ²⁵ M. L. Barros, M. G. Cushion, A. D. Schwarz, Z. R. Turner y P. Mountford, "Magnesium, calcium and zinc [N₂N'] heteroscorpionate complexes", *Dalton Transactions*, vol. 48, no. 13, pp. 4124–4138, 2019. DOI: 10.1039/c8dt04985h.
- ²⁶ M. Gennari, M. Tegoni, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli y L. Marchiò, "A New Chiral N,N',O-Donor Heteroscorpionate Ligand. Structures of Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ Complexes and Study of Solution Equilibria by Means of ¹H NMR/UV–Vis Titrations and EXSY NMR Spectroscopy", *Inorganic Chemistry*, vol. 46 no. 8, pp. 3367–3377, 2007. DOI: 10.1021/ic062228e.
- ²⁷ F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cerquetella, A. Cingolani, R. Pettinari, M. Monari, *et al.*, "Switching between κ^2 and κ^3 Bis(pyrazol-1-yl)acetate Ligands by Tuning Reaction Conditions: Synthesis, Spectral, Electrochemical, Structural, and Theoretical Studies on Arene-Ru(II) Derivatives of Bis(azol-1-yl)acetate Ligands", *Inorganic Chemistry*, vol. 48, no. 13, pp. 6096–6108, 2009. DOI: 10.1021/ic900463b.
- ²⁸ C. Dinoi, M. F. C. Guedes da Silva, E. C. B. A. Alegria, P. Smoleński, L. M. D. R. S. Martins, R. Poli, *et al.*, "Molybdenum Complexes Bearing the Tris(1-pyrazolyl)methanesulfonate Ligand: Synthesis, Characterization and Electrochemical Behaviour", *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2010, no. 16, pp. 2415–2424, 2010. DOI: 10.1002/ejic.201000018.

- ²⁹ S. G. Ridlen, N. V. Kulkarni y H. V. Rasika Dias, “Monoanionic, Bis(pyrazolyl)methylborate $[(\text{Ph}_3\text{B})\text{CH}(\text{3,5-(CH}_3)_2\text{Pz})_2]^-$ as a Supporting Ligand for Copper(I)-ethylene, *cis*-2-Butene, and Carbonyl Complexes”, *Inorganic Chemistry*, vol. 56, no. 12, pp. 7237-7246, 2017. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00878.
- ³⁰ A. Espinosa Roa, J. Campos, M. Paneque, V. Salazar Pereda, A. Otero, A. Lara Sánchez, et al., “Synthesis of new heteroscorpionate iridium(I) and iridium(III) complexes”, *Dalton Transactions*, vol. 44, no. 15, pp. 6987–6998, 2015. DOI: 10.1039/c5dt00482a.
- ³¹ K. T. Prasad, B. Therrein y K. M. Rao, “Syntheses and characterization of mono and dinuclear complexes of platinum group metals bearing benzene–linked bis(pyrazolyl)methane ligands”, *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 695, no. 9, pp. 1375–1382, 2010. DOI: 10.1016/j.jorgchem.2010.02.005.
- ³² A. Otero, J. Fernández Baeza, A. Lara Sánchez, J. Tejada y L. F. Sánchez Barba, “Recent Advances in the Design and Coordination Chemistry of Heteroscorpionate Ligands Bearing Stereogenic Centres”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2008, no. 34, pp. 5309–5326, 2008. DOI: 10.1002/ejic.200800710.
- ³³ A. Otero, J. Fernández Baeza, A. Antiñolo, J. Tejada, A. Lara Sánchez, L. F. Sánchez Barba, et al., “Lithium, Titanium, and Zirconium Complexes with Novel Amidinate Scorpionate Ligands”, *Inorganic Chemistry*, vol. 46, no. 5, pp. 1760-1770, 2007. DOI: 10.1021/ic062093c.
- ³⁴ A. Otero, J. Fernández Baeza, J. Tejada, A. Lara Sánchez, M. Sánchez Molina, S. Franco, I. López Solera, et al., “On the Search for *NNO*–Donor Enantiopure Scorpionate Ligands and Their Coordination to Group 4 Metals”, *Inorganic Chemistry*, vol. 48, no. 12, pp. 5540–5554, 2009. DOI: 10.1021/ic900352e.
- ³⁵ L. F. Sánchez Barba, C. Alonso Moreno, A. Garcés, M. Fajardo, J. Fernández Baeza, A. Otero, et al., “Synthesis, structures and ring-opening polymerization studies of new zinc chloride and amide complexes supported by amidinate heteroscorpionate ligands”, *Dalton Transactions*, no. 38, p. 8054, 2009. DOI: 10.1039/b910048b.
- ³⁶ M. S. Altowyan, S. M. Soliman, J. Lasri, N. E. Eltayeb, M. Haukka, A. Barakat, et al., “A New Pt(II) Complex with Anionic *s*-Triazine Based *NNO*-Donor Ligand: Synthesis, X-ray Structure, Hirshfeld Analysis and DFT Studies”, *Molecules*, vol. 27, no. 5, p. 1628, 2022. DOI: 10.3390/molecules27051628.
- ³⁷ R. A. Khan, M. Usman, R. Dhivya, P. Balaji, A. Alsalmé, H. AlLohedan, et al., “Heteroleptic Copper(I) Complexes of ‘Scorpionate’ Bis-pyrazolyl Carboxylate Ligand with Auxiliary Phosphine as Potential Anticancer Agents: An Insight into Cytotoxic Mode”, *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, 2017. DOI: 10.1038/srep45229.

- ³⁸ T. Godau, S. M. Bleifuß, A. L. Müller, T. Roth, S. Hoffmann, F. W. Heinemann, *et al.*, “Cu(I) catalysed cyclopropanation with enantiopure scorpionate type ligands derived from (+)-camphor or (–)-menthone”, *Dalton Transactions*, vol. 40, no. 24, p. 6547, 2011. DOI: 10.1039/c1dt10032g.
- ³⁹ G. Alesso, V. Taberero y T. Cuenca, “Titanium and zirconium compounds stabilized by coordination of heteroscorpionate [N,N,O]-donor ligands. Synthesis, characterization and polymerization activity”, *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 717, pp. 202–210, 2012. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.07.004.
- ⁴⁰ J. Martínez, A. Otero, A. Lara Sánchez, J. A. Castro Osma, J. Fernández Baeza, L. F. Sánchez Barba, *et al.*, “Heteroscorpionate Rare-Earth Catalysts for the Hydroalkoxylation/Cyclization of Alkynyl Alcohols”, *Organometallics*, vol. 35, no. 11, pp. 1802-1812, 2016. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00203.
- ⁴¹ A. Otero, J. Fernández Baeza, L. F. Sánchez Barba, J. Tejada, M. Honrado, A. Garcés, *et al.*, “Chiral N,N,O-Scorpionate Zinc Alkyls as Effective and Stereoselective Initiators for the Living ROP of Lactides”, *Organometallics*, vol. 31 no. 11, pp. 4191-4202, 2012. DOI: 10.1021/om300146n.
- ⁴² M. Bortoluzzi, G. Paolucci, B. Pitteri, A. Vavasori y Valerio Bertolasi, “Synthesis and Reactivity of Mixed-Ligand Palladium(II) Organometallic Complexes with Phosphites and Bis(pyrazol-1-yl)methane”, *Organometallics*, vol. 28, no. 11, pp. 3247-3255, 2009. DOI: 10.1021/om900146a.
- ⁴³ N. A. Bailey, J. M. Jenkins, R. Mason y B. L. Shaw, “Unusual co-ordination of the palladous ion in the structure of *trans*-di-iodobis(dimethylphenylphosphine)palladium(II)”, *Chemical Communications (London)*, no. 11, p. 237, 1965. DOI: 10.1039/c19650000237.
- ⁴⁴ S. J. La Placa y J. A. Ibers, “A Five-Coordinated d^6 Complex: Structure of Dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II)”, *Inorganic Chemistry*, vol. 4, no. 6, pp. 778–783, 1965. DOI: 10.1021/ic50028a002.
- ⁴⁵ M. Brookhart y M. L. H. Green, “Carbon hydrogen–transition metal bonds”, *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 250, no. 1, pp. 395–408, 1983. DOI: 10.1016/0022-328X(83)85065-7.
- ⁴⁶ G. J. Kubas, “Coordination and Activation of B-H and Other X-H and X-Y Bonds”, *Modern Inorganic Chemistry*, pp. 365–415, 2002. DOI: 10.1007-b113929.
- ⁴⁷ W. Scherer, V. Herz y C. Hauf, “On the Nature of β -Agostic Interactions: A Comparison Between the Molecular Orbital and Charge Density Picture”, *Structure and Bonding*, vol. 146, pp. 159–207, 2012. DOI: 10.1007/978-3-642-30802-4_77.

- ⁴⁸ W. Scherer y G. S. McGrady, "Agostic Interactions in d^0 Metal Alkyl Complexes", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, no. 14, pp. 1782–1806, 2004. DOI: 10.1002/anie.200200548.
- ⁴⁹ J. Saßmannshausen, "Quo Vadis, agostic bonding?", *Dalton Transactions*, vol. 41, no. 7, pp. 1919–1923, 2012. DOI: 10.1039/c1dt11213a.
- ⁵⁰ M. Lein, "Characterization of agostic interactions in theory and computation", *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 253, no. 5–6, pp. 625–634, 2009. DOI: 10.1016/j.ccr.2008.07.007.
- ⁵¹ W. I. Sundquist, D. P. Bancroft y S. J. Lippard, "Synthesis, characterization, and biological activity of *cis*-diammineplatinum(II) complexes of the DNA intercalators 9-aminoacridine and chloroquine", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 112, no. 4, pp. 1590–1596, 1990. DOI: 10.1021/ja00160a044.
- ⁵² W. Scherer, A. C. Dunbar, J. E. Barquera Lozada, D. Schmitz, G. Eickerling, D. Kratzert, *et al.*, "Anagostic Interactions under Pressure: Attractive or Repulsive?", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 8, pp. 2505–2509, 2015. DOI: 10.1002/anie.201410532.
- ⁵³ F. Kraus, H. Schmidbaur y S. S. Al-juaid, "Tracing Hydrogen Bonding $Au \cdots H-C$ at Gold Atoms: A Case Study", *Inorganic Chemistry*, vol. 52, no. 16, pp. 9669–9674, 2013. DOI: 10.1021/ic4014762.
- ⁵⁴ J. C. Green, M. L. H. Green y G. Parkin, "The occurrence and representation of three-centre two-electron bonds in covalent inorganic compounds", *Chemical Communications*, vol. 48, no. 94, p. 11481, 2012. DOI: 10.1039/c2cc35304k.
- ⁵⁵ S. Ramakrishnan y E. D. Jemmis, "Origin of β -agostic interaction in d^0 transition metal alkyl complexes: Influence of ligands", vol. 865, pp. 37–44, 2018. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2018.01.048.
- ⁵⁶ W. He, D. Dawson Beattie, H. Zhou, E. G. Bowes, L. L. Schafer, P. Kennepohl, *et al.*, "Direct metal-carbon bonding in symmetric bis(C-H) agostic nickel(I) complexes", *Chemical Science*, vol. 12, no. 46, pp. 15298–15307, 2021. DOI: 10.1039/d1sc03578a.
- ⁵⁷ H. J. Cao, Q. Zhao, Q. F. Zhang, J. Li, E. J. M. Hamilton, J. Zhang, *et al.*, "Catalyst design based on agostic interactions: synthesis, characterization, and catalytic activity of bis(pyrazolyl)borate copper complexes", *Dalton Transactions*, vol. 45, no. 25, pp. 10194–10199, 2016. DOI: 10.1039/c6dt01272h.
- ⁵⁸ E. L. Zins, B. Silvi, y M. E. Alikhani, "Activation of C-H and B-H bonds through agostic bonding: an ELF/QTAIM insight", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 14, pp. 9258–9281, 2015. DOI: 10.1039/c4cp05728g.

- ⁵⁹ M. Brookhart, M. L. H. Green y G. Parkin, "Agostic interactions in transition metal compounds", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 104, no. 17, pp. 6908–6914, 2007. Doi: 10.1073/pnas.0610747104.
- ⁶⁰ T. D. Forster, H. M. Tuononen, M. Parvez y R. Roesler, "Characterization of β -B-Agostic Isomers in Zirconocene Amidoborane Complexes", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 19, pp. 6689–6691, 2009. DOI: 10.1021/ja901460y.
- ⁶¹ M. Ceroni Galloso y K. Durand, "Interacciones agósticas", *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 73, no. 2, pp. 104–119, 2007. [En línea]. Disponible en: www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2007000200005.
- ⁶² J. Pracharova, T. Saltarella, T. R. Muchova, S. Scintilla, V. Novohradsky, O. Novakova, *et al.*, "Novel Antitumor Cisplatin and Transplatin Derivatives Containing 1-Methyl-7-Azaindole: Synthesis, Characterization, and Cellular Responses", *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 58, no. 2, pp. 847–859, 2015. DOI: 10.1021/jm501420k.
- ⁶³ Y. Zhang, J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman y E. Oldfield, "NMR Shifts, Orbitals, and M•••H–X Bonding in d^8 Square Planar Metal Complexes", *Organometallics*, vol. 25, no. 14, pp. 3515–3519, 2006. Doi: 10.1021/om060163h.
- ⁶⁴ A. Albinati, C. G. Anklin, F. Ganazzoli, H. Ruegg y Paul S. Pregosin "Preparative and proton ^1H NMR spectroscopic studies on palladium(II) and platinum(II) quinoline-8-carbaldehyde (1) complexes. X-ray structures of the cyclometalated acyl complex $\text{PdCl}(\text{C}(\text{O})\text{C}_9\text{H}_6\text{N})(\text{PPh}_3)\cdot\text{PPh}_3$ and *trans*- $\text{PtCl}_2(1)(\text{PEt}_3)$ ", *Inorganic Chemistry*, vol. 26, no. 4, pp. 503–508, 1987. DOI: 10.1021/ic00251a005.
- ⁶⁵ J. Zamora Moreno, F. Murillo, M. A. Muñoz Hernández, M. Grellier, S. Pan, S. Jalife, *et al.*, "Modulation of an Anagostic Interaction in SiPSi-Type Pincer Platinum Complexes", *Organometallics*, vol. 37, no. 20, pp. 3581–3587, 2018. DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00269.
- ⁶⁶ C. A. Cuevas Chávez, J. Zamora Moreno, M. A. Muñoz Hernández, C. Bijani, S. Sabo Etienne y V. Montiel Palma "Stabilization of *Trans* Disilyl Coordination at Square-Planar Platinum Complexes", *Organometallics*, vol. 37, no. 5, pp. 720–728, 2018. DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00566.
- ⁶⁷ R. Beck, S. Camadanli y H. Klein, "Spontaneous Bicyclometalation of a Single Cobalt(I) Complex Stabilized by a δ -C–H Agostic Interaction", *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2018, no. 5, pp. 608–611, 2018. DOI: 10.1002/ejic.201701221.
- ⁶⁸ E. Clot y O. Eisenstein, "Agostic Interactions from a Computational Perspective: One Name, Many Interpretations", *Structure and Bonding*, pp. 1–36, 2023. DOI: 10.1007/b97940.

- ⁶⁹ D. D. Beattie, E. G. Bowes, M. W. Drover, J. A. Love y L. L. Schafer, "Oxidation State Dependent Coordination Modes: Accessing an Amidate-Supported Nickel(I) δ -bis(C-H) Agostic Complex", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, no. 42, pp. 13290–13295, 2016. DOI: 10.1002/anie.201607243.
- ⁷⁰ I. Vidal, S. Melchor, I. Alkorta, J. Elguero, M. R. Sundberg y J. A. Dobado, "On the Existence of α -Agostic Bonds: Bonding Analyses of Titanium Alkyl Complexes", *Organometallics*, vol. 25, no. 23, pp. 5638-5647, 2022. DOI: 10.1021/om0608197.
- ⁷¹ X. Lin, W. Wu y Y. Mo, "A theoretical perspective of the agostic effect in early transition metal compounds", *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 419, p. 213401, 2020. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213401.
- ⁷² J. Jaffart, M. Etienne, F. Maseras, J. E. McGrady y O. Eisenstein, "Equilibria between α - and β -Agostic Stabilized Rotamers of Secondary Alkyl Niobium Complexes", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 25, pp. 6000-6013, 2001. DOI: 10.1021/ja0038169.
- ⁷³ Q. Lu, F. Neese y G. Bistoni, "Formation of Agostic Structures Driven by London Dispersion", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, no. 17, pp. 4760–4764, 2018. DOI: 10.1002/anie.201801531.
- ⁷⁴ D. Karhánek, P. Kačer, M. Kuzma, J. Šplíchalová y L. Červený, "The platinum-olefin binding energy in series of $(\text{PH}_3)_2\text{Pt}(\text{olefin})$ complexes - a theoretical study", *Journal of Molecular Modeling*, vol. 13, no. 9, pp. 1009–1016, 2007. DOI: 10.1007/s00894-007-0222-7.
- ⁷⁵ S. H. Crosby, R. J. Deeth, G. J. Clarkson y J. P. Rourke, "Platinum(IV) centres with agostic interactions from either sp^2 or sp^3 C–H bonds", *Dalton Transactions*, vol. 40, no. 6, p. 1227, 2011. DOI: 10.1039/c0dt01428a.
- ⁷⁶ M. Honrado, A. Otero, J. Fernández Baeza, L. F. Sánchez Barba, A. Garcés, A. Lara Sánchez, *et al.*, "Enantiopure *N,N,O*-scorpionate zinc amide and chloride complexes as efficient initiators for the heteroselective ROP of cyclic esters", *Dalton Transactions*, vol. 43, no. 45, pp. 17090–17100, 2014. DOI: 10.1039/c4dt02178a.
- ⁷⁷ J. Martínez, M. Martínez de Sarasa Buchaca, F. de la Cruz Martínez, C. Alonso Moreno, L. F. Sánchez Barba, J. Fernandez Baeza, *et al.*, "Versatile organoaluminium catalysts based on heteroscorpionate ligands for the preparation of polyesters", *Dalton Transactions*, vol. 47, no. 22, pp. 7471–7479, 2018. DOI: 10.1039/c8dt01553h.
- ⁷⁸ J. Martínez, J. A. Castro Osma, A. Earlam, C. Alonso Moreno, A. Otero, A. Lara Sánchez, *et al.*, "Synthesis of Cyclic Carbonates Catalysed by Aluminium Heteroscorpionate Complexes", *Chemistry A European Journal*, vol. 21, no. 27, pp. 9850–9862, 2015. DOI: 10.1002/chem.201500790.

- ⁷⁹ Oxford Diffraction, “CrysAlis Software System”, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, UK, Version 1.171.33.31, 2009.
- ⁸⁰ O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, Judith y Horst Puschmann, “OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program”, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 42, no. 2, pp. 339–341, 2009. DOI: 10.1107/s0021889808042726.
- ⁸¹ G. M. Sheldrick, “SHELXT– Integrated space-group and crystal-structure determination”, *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, vol. 71, no. 1, pp. 3–8, 2015. DOI: 10.1107/s2053273314026370.
- ⁸² G. M. Sheldrick, “Crystal structure refinement with SHELXL”, *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, vol. 71, no. 1, pp. 3–8, 2015. DOI: 10.1107/s2053229614024218.
- ⁸³ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, *et al.*, “Gaussian 09, Revision C.01”, *Gaussian*, Inc., Wallingford CT, 2009.
- ⁸⁴ T. J. Lu y F. Chen, “Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer”, *Journal of Computational Chemistry*, vol. 33, no. 5, pp. 580–592, 2012. DOI: 10.1002/jcc.22885.
- ⁸⁵ Wolfram Research, Inc., Mathematica, Version 13.2
- ⁸⁶ W. Humphrey, A. Dalke y K. Schulten, “VMD: Visual molecular dynamics”, *Journal of Molecular Graphics*, vol. 14, no. 1, pp. 33–38, 1996. DOI: 10.1016/0263-7855(96)00018-5.
- ⁸⁷ M. P. Mitoraj, M. G. Babashkina, K. Robeyns, F. Sagan, D. W. Szczepanik, Y. V. Seredina, *et al.*, “Chameleon-like Nature of Anagostic Interactions and Its Impact on Metalloaromaticity in Square-Planar Nickel Complexes”, *Organometallics*, vol. 38, no. 9, pp. 1973-1981, 2019. DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00062.
- ⁸⁸ S. H. Crosby, G. J. Clarkson y J. P. Rourke, “A Delicate Balance between sp^2 and sp^3 C–H Bond Activation: A Pt(II) Complex with a Dual Agostic Interaction”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 40, pp. 14142-14143, 2009. DOI: 10.1021/ja905046n.
- ⁸⁹ A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font Bardia y J. Ros, “Reactivity of the ligand bis[2-(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)ethyl]ether (L_1) with Pd(II) and Pt(II): crystal structure of *cis*-[PtCl₂(L_1)]”, *Inorganica Chimica Acta*, vol. 357, no. 3, pp. 827-833, 2004. DOI: 10.1016/j.ica.2003.10.001.
- ⁹⁰ V. Montoya, J. Pons, X. Solans, Mercè Font Bardia y J. Ros, “Reaction of [MCl₂(CH₃CN)₂] (M = Pd(II), Pt(II)) compounds with N1-alkylpyridylpyrazole-derived ligands”, *Inorganica Chimica Acta*, vol. 359, no. 1, pp. 25–34, 2006. DOI: 10.1016/j.ica.2005.07.047.
- ⁹¹ M. S. McCready y R. J. Puddephatt, “Supramolecular Organoplatinum(IV) Chemistry: Dimers and Polymers Formed by Intermolecular Hydrogen Bonding”, *ACS Omega*, vol. 3, no. 10, pp. 13621-13629, 2018. DOI: 10.1021/acsomega.8b01860.

- ⁹² P. Štarha, A. Tsantili Kakoulidou, Z. Trávníček, J. Hošek, J. Klusáková y Z. Dvořák, “Platinum(II) Iodido Complexes of 7-Azaindoles with Significant Antiproliferative Effects: An Old Story Revisited with Unexpected Outcomes”, *PLOS ONE*, vol. 11, no. 12, pp. e0165062–e0165062, 2016. DOI: 10.1371/journal.pone.0165062.
- ⁹³ Thomas Pickl y Alexander Pöthig, “Bimetallic Platinum Group Complexes of a Macrocyclic Pyrazolate/NHC Hybrid Ligand”, *Organometallics*, vol. 40, no. 17, pp. 3056–3065, 2021. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00417.
- ⁹⁴ M. Jakubowski, I. Łakomska, A. Kaszuba, A. Wojtczak, J. Sitkowski y A. A. Jarzecki, “Factors Affecting the Stability of Platinum(II) Complexes with 1,2,4-Triazolo[1,5-a]pyrimidine Derivatives and Tetrahydrothiophene-1-Oxide or Diphenyl Sulfoxide”, *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 23, no. 7, pp. 3656–3656, 2022. DOI: 10.3390/ijms23073656.
- ⁹⁵ J. Quirante, D. Ruiz, A. Gonzalez, C. López, M. Cascante, R. Cortés, *et al.*, “Platinum(II) and palladium(II) complexes with (*N,N'*) and (*C,N,N'*)– ligands derived from pyrazole as anticancer and antimalarial agents: Synthesis, characterization and in vitro activities”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 105, no. 12, pp. 1720–1728, 2011. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2011.09.021.
- ⁹⁶ M. Ángeles Martínez, M. Pilar Carranza, A. Massaguer, L. Santos, J. A. Organero, C. Aliende, *et al.*, “Synthesis and Biological Evaluation of Ru(II) and Pt(II) Complexes Bearing Carboxyl Groups as Potential Anticancer Targeted Drugs”, *Inorganic Chemistry*, vol. 56, no. 22, pp. 13679–13696, 2017. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01178.
- ⁹⁷ A. Abo-Amer y R. J. Puddephatt, “Supramolecular Chemistry of Organoplatinum (IV) Complexes Bearing Ligands with Remote Carboxylic Acid Substituents”, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 24, no. 1, pp. 114–120, 2014. DOI: 10.1007/s10904-013-9959-x.
- ⁹⁸ M. Bouché, G. Dahm, A. Maise François, T. Achard y S. Bellemin Laponnaz, “Selective Formation of *cis*-N–Heterocyclic Carbene–Pt^{II}–Pnictogen Complexes and in vitro Evaluation of Their Cytotoxic Activities toward Cancer Cells”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2016, no. 17, pp. 2828–2836, 2016. DOI: 10.1002/ejic.201600296.
- ⁹⁹ M. Baya, Ú. Belló y A. Martín, “Synthesis, Characterization, And Computational Study of Complexes Containing Pt^{II}–H Hydrogen Bonding Interactions”, *Inorganic Chemistry*, vol. 53, no. 1, pp. 189–200, 2014. DOI: 10.1021/ic402036p.
- ¹⁰⁰ M. Jabłoński, “QAIM–Based Comparison of Agostic Bonds and Intramolecular Charge–Inverted Hydrogen Bonds”, *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 119, no. 20, pp. 4993–5008, 2015. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b02041.

- ¹⁰¹ M. Ciclosi, J. Lloret, F. Estevan, M. Sanaú y J. Pérez Prieto, “Intramolecular apical metal–H–C_{sp3} interaction in molybdenum and silver complexes”, *Dalton Transactions*, no. 26, pp. 5077–82, 2009. DOI: 10.1039/b823267a.
- ¹⁰² J. R. Lane, J. Contreras García, J. P. Piquemal, B. J. Miller y H. G. Kjaergaard, “Are Bond Critical Points Really Critical for Hydrogen Bonding?”, *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 9, no. 8, pp. 3263–3266, 2013. DOI: 10.1021/ct400420r.
- ¹⁰³ A. Popczyk, A. Aamoum, A. Migalska Zalas, P. Płóciennik, A. Zawadzka, J. Mysliwiec, *et al.*, “Selected Organometallic Compounds for Third Order Nonlinear Optical Application”, *Nanomaterials*, vol. 9, no. 2, pp. 254–254, 2019. DOI: 10.3390/nano9020254.
- ¹⁰⁴ G. J. Shanmuga Sundar, S. M. Ravi Kumar, P. Sagayaraj, S. Selvakumar, C. Shanthi, S. Sivaraj, *et al.*, “Structural, mechanical, thermal, electrical, second– and third–order nonlinear optical characteristics of MCBT NLO crystal for optoelectronics device and laser applications”, *Bulletin of Materials Science*, vol. 44, no. 3, pp.1–9, 2021. DOI: 10.1007/s12034-021-02491-6.
- ¹⁰⁵ A. Ziesak, L. Steuer, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, H.–J. Himmel, *et al.*, “Intramolecular metal–ligand electron transfer triggered by co–ligand substitution”, *Dalton Transactions*, vol. 47, no. 28, pp. 9430–9441, 2018. DOI: 10.1039/c8dt01234b.
- ¹⁰⁶ K. I. Pashanova, I. V. Ershova, O. Y. Trofimova, Roman V. Rumyantsev, G. K. Fukin, A. V. Piskunov, *et al.*, “Charge Transfer Chromophores Derived from 3d–Row Transition Metal Complexes”, *Molecules*, vol. 27, no. 23, pp. 8175–8175, 2022. DOI: 10.3390/molecules27238175.
- ¹⁰⁷ N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali y A. Listorti, “Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Copper”, *Topics in Current Chemistry*, vol 280, pp. 69–115, 2007. DOI: 10.1007/128_2007_128.
- ¹⁰⁸ S. Taboukhat, N. Kichou, J.–L. Fillaut, O. Alévêque, K. Waszkowska, B. Sahraoui, *et al.*, “Transition metals induce control of enhanced NLO properties of functionalized organometallic complexes under laser modulations”, *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, 2020. DOI: 10.1038/s41598–020–71769–2.
- ¹⁰⁹ G. Smolentsev, C. J. Milne, A. Guda, K. Haldrup, J. Szlachetko, M. Vogt, *et al.*, “Taking a snapshot of the triplet excited state of an OLED organometallic luminophore using X–rays”, *Nature Communications*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, 2020. DOI: 10.1038/s41467–020–15998–z.
- ¹¹⁰ C. E. Housecroft y E. C. Constable, “Solar energy conversion using first row d–block metal coordination compound sensitizers and redox mediators”, *Chemical Science*, vol. 13, no. 5, pp. 1225–1262, 2022. DOI: 10.1039/d1sc06828h.

- ¹¹¹ C. L. Linfoot, P. A. Richardson, K. L. McCall, J. R. Durrant, A. Morandeira y N. Robertson, “A nickel–complex sensitiser for dye–sensitized solar cells”, *Solar Energy*, vol. 85, no. 6, pp. 1195–1203, 2011. DOI: 10.1016/j.solener.2011.02.023.
- ¹¹² N. Okabe, Y. Muranishi y T. Aziyama, “(1,2–Benzenediolato– κ^2 O,O’)(1,10–phenanthroline– κ^2 N,N’)palladium(II) dihydrate”, *Acta Crystallographica Section E*, vol. 59, no. 10, pp. m936–m938, 2003. DOI: 10.1107/s1600536803020166.
- ¹¹³ A. G. Imer, R. Hamad, M. Gülcan, Y. S. Ocak y A. Tombak, “The novel pyridine based symmetrical Schiff base ligand and its transition metal complexes: synthesis, spectral definitions and application in dye sensitized solar cells (DSSCs)”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 2, pp. 898–905, 2018. DOI: 10.1007/s10854-017-7986-z.
- ¹¹⁴ A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L. P. Singh, R. Katoh, H. Arakawa, *et al.*, “New platinum(II) polypyridyl photosensitizers for TiO₂ solar cells”, *New Journal of Chemistry*, vol. 24, no. 6, pp. 343–345, 2000. DOI: 10.1039/b001472i.
- ¹¹⁵ H. Michaels, I. Benesperi, T. Edvinsson, A. B. Muñoz Garcia, M. Pavone, M. Freitag, *et al.*, “Copper Complexes with Tetradentate Ligands for Enhanced Charge Transport in Dye–Sensitized Solar Cells”, *Inorganics*, vol. 6, no. 2, pp. 53–53, 2018. DOI: 10.3390/inorganics6020053.
- ¹¹⁶ H. Zhou, X. Cui, C. Yuan, J. Cui, S. Shi, J. Yin, *et al.*, “Band–Gap Tuning of Organic–Inorganic Hybrid Palladium Perovskite Materials for a Near–Infrared Optoelectronics Response”, *ACS Omega*, vol. 3, no. 10, pp. 13960–13966, 2018. DOI: 10.1021/acsomega.8b02012.
- ¹¹⁷ J. Li, B. Wei, X. Yue y Zhe Lü, “A Highly Efficient and Robust Perovskite Anode with Iron–Palladium Co–exsolutions for Intermediate–Temperature Solid–Oxide Fuel Cells”, *ChemSusChem*, vol. 11, no. 15, pp. 2593–2603, 2018. DOI: 10.1002/cssc.201800641.
- ¹¹⁸ P. J. Jesuraj, S. Somasundaram, E. Kamaraj, H. Hafeez, C. Lee, D. Kim, *et al.*, “Intramolecular charge transfer–based spirobifluorene–coupled heteroaromatic moieties as efficient hole transport layer and host in phosphorescent organic light–emitting diodes”, *Organic Electronics*, vol. 85, pp. 105825–105825, 2020. DOI: 10.1016/j.orgel.2020.105825.
- ¹¹⁹ V. Climent y J. M. Feliu, “Cyclic Voltammetry”, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, pp. 48–74, 2018. DOI: 10.1016/b978-0-12-409547-2.10764-4.
- ¹²⁰ N. K. Bakirhan, B. Uslu y S. A. Ozkan, “Sensitive and Selective Assay of Antimicrobials on Nanostructured Materials by Electrochemical Techniques”, *Nanostructures for Antimicrobial Therapy*, pp. 55–83, 2017. DOI: 10.1016/b978-0-323-46152-8.00003-2.

- ¹²¹ J. Sworakowski, “How accurate are energies of HOMO and LUMO levels in small-molecule organic semiconductors determined from cyclic voltammetry or optical spectroscopy?”, *Synthetic Metals*, vol. 235, pp. 125–130, 2018. DOI: 10.1016/j.synthmet.2017.11.013.
- ¹²² K. Y. Shin, W. Oum, D. Yu, S. W. Kang, E.-B. Kim y H. W. Kim, “Fundamentals of cyclic voltammetry,” *Journal of Sensor Science and Technology*, vol. 30, no. 6, pp. 384–387, 2021. DOI: 10.46670/jsst.2021.30.6.384.
- ¹²³ A. A. Adeniyi, T. L. Ngake y J. Conradie, “Cyclic Voltammetric Study of 2-Hydroxybenzophenone (HBP) Derivatives and the Correspondent Change in the Orbital Energy Levels in Different Solvents”, *Electroanalysis*, vol. 32, no. 12, pp. 2659–2668, 2020. DOI: 10.1002/elan.202060163.
- ¹²⁴ I. Hussain, H. V. Tran, J. Jaksik, J. B. Moore, N. Islam y M. N. Uddin, “Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell”, *Emergent Materials*, vol. 1, no. 3–4, pp. 133–154, 2018. DOI: 10.1007/s42247-018-0013-1.
- ¹²⁵ X. Li, P. Li, Z. Wu, D. Luo, H. Yu y Z.H. Lu, “Review and perspective of materials for flexible solar cells”, *Materials Reports: Energy*, vol. 1, no. 1, p. 100001, 2021. DOI: 10.1016/j.matre.2020.09.001.
- ¹²⁶ S. Mahjabin, M. M. Haque, K. Sobayel, M. S. Jamal, M. A. Islam, M. Akhtaruzzaman, *et al.*, “Perceiving of Defect Tolerance in Perovskite Absorber Layer for Efficient Perovskite Solar Cell”, *IEEE Access*, vol. 8, pp. 106346–106353, 2020. DOI: 10.1109/access.2020.3000217.
- ¹²⁷ L. Leonat, G. Sbarcea y I. V. Branzoi, “Cyclic voltammetry for energy levels estimation of organic materials”, *University Politehnica of Bucharest–Scientific Bulletin*, vol. 75, no. 3, pp. 111–118, 2013. [En línea]. Disponible en: www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs_arhiva/rezdd1_869282.pdf.
- ¹²⁸ J.-L. Brédas, “Mind the gap!”, *Materials Horizons*, vol. 1, no. 1, pp. 17–19, 2014. DOI: 10.1039/c3mh00098b.
- ¹²⁹ A. Dittmer, R. Izsák, F. Neese y D. Maganas, “Accurate Band Gap Predictions of Semiconductors in the Framework of the Similarity Transformed Equation of Motion Coupled Cluster Theory”, *Inorganic Chemistry*, vol. 58, no. 14, pp. 9303–9315, 2019. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00994.
- ¹³⁰ W. Ahmad, M. Noman, S. T. Jan y A. D. Khan, “Performance analysis and optimization of inverted inorganic CsGeI₃ perovskite cells with carbon/copper charge transport materials using SCAPS-1D”, *Royal Society Open Science*, vol. 10, no. 3, 2023. DOI: 10.1098/rsos.221127.
- ¹³¹ F. Marken, A. Neudeck y A. M. Bond, “Cyclic Voltammetry”, *Electroanalytical Methods*, pp. 57–106, 2010. DOI: 10.1007/978-3-642-02915-8_4.

- ¹³² R. J. Forster y D. A. Walsh, "VOLTAMMETRY | Overview", *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, pp. 181–188, 2005. DOI: 10.1016/b0-12-369397-7/00646-4.
- ¹³³ N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart y J. L. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry", *Journal of Chemical Education*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, 2018. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- ¹³⁴ O. J. Hernández Ortiz, D. Castro Monter, V. Rodríguez Lugo, I. Moggio, E. Arias, R. A. Vázquez García, *et al.*, "Synthesis and Study of the Optical Properties of a Conjugated Polymer with Configurational Isomerism for Optoelectronics", *Materials*, vol. 16, no. 7, pp. 2908, 2023. DOI: 10.3390/ma16072908.
- ¹³⁵ R. E. Aderne, B. G. A. L. Borges, H. C. Ávila, F. v. Kieseritzky, M. L. M. Rocco, C. F. N. Marchiori, *et al.*, "On the energy gap determination of organic optoelectronic materials: the case of porphyrin derivatives", *Materials Advances*, vol. 3, no. 3, pp. 1791–1803, 2022. DOI: 10.1039/d1ma00652e.
- ¹³⁶ C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. P. Stockdale y G. C. Bazan, "Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications", *Advanced Materials*, vol. 23, no. 20, pp. 2367–2371, 2011. DOI: 10.1002/adma.201004554.
- ¹³⁷ M.A. Amado Briseño, C. Cortés López, R.A. VázquezGarcía, V.E. Reyes Cruz, G. Urbano Reyes, A. Espinosa Roa, *et al.*, "Electrochemical evaluation of conjugated oligophenyleneimine in aqueous medium for bandgap determination", *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 21, No. 2, pp. 1–16, 2022. DOI: 10.24275/rmiq/mat2619.
- ¹³⁸ J. Cao, S. Mo, X. Jing, J. Yin, J. Li y N. Zheng, "Trace surface–clean palladium nanosheets as a conductivity enhancer in hole–transporting layers to improve the overall performances of perovskite solar cells", *Nanoscale*, vol. 8, no. 6, pp. 3274–3277, 2016. DOI: 10.1039/c5nr07789c.
- ¹³⁹ X. Xu, K. Feng, Z. Bi, W. Ma, G. Zhang y Q. Peng, "Single-Junction Polymer Solar Cells with 16.35% Efficiency Enabled by a Platinum(II) Complexation Strategy", *Advanced Materials*, vol. 31, no. 29, pp. 1901872–1901872, 2019. DOI: 10.1002/adma.201901872.
- ¹⁴⁰ G. Li, X. Zhao, T. Fleetham, Q. Chen, F. Zhan, Y. She, *et al.*, "Tetradentate Platinum(II) Complexes for Highly Efficient Phosphorescent Emitters and Sky Blue OLEDs", *Chemistry of Materials*, vol. 32, no. 1, pp. 537–548, 2020. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b04263.
- ¹⁴¹ S. Pflock, A. Beyer, L. Müller y N. Burzlaff, "Homoleptic, di– and trivalent transition metal complexes with monoanionic *N,N,O*–heteroscorpionate ligands: Potential redox mediators for

-
- dye-sensitized solar cells?", *Polyhedron*, vol. 125, pp. 34–43, 2017. DOI: 10.1016/j.poly.2016.08.011.
- ¹⁴² Borchert, H., "Cyclic Voltammetry", *Solar Cells Based on Colloidal Nanocrystals*, vol. 196, pp. 111–117, 2014. DOI: 10.1007/978-3-319-04388-3_7.
- ¹⁴³ S. Kim, M. Lee, C. Hong, Y. Yoon, Y. Youn, S. Han, *et al.*, "A band-gap database for semiconducting inorganic materials calculated with hybrid functional", *Scientific Data*, vol. 7, no. 1, 2020. DOI: 10.1038/s41597-020-00723-8.
- ¹⁴⁴ W. Travis, C. E. Knapp, C. N. Savory, A. M. Ganose, P. Kafourou, R. G. Palgrave, *et al.*, "Hybrid Organic–Inorganic Coordination Complexes as Tunable Optical Response Materials", *Inorganic Chemistry*, vol. 55, no. 7, 3393–3400, 2016. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02749.
- ¹⁴⁵ Z. Ku, Y. Rong, M. Xu, T. Liu y H. Han, "Full Printable Processed Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells with Carbon Counter Electrode", *Scientific Reports*, vol. 3, no. 1, 2013. DOI: 10.1038/srep03132.

Anexo A

Figura A1. Espectro de ATR–FTIR del ligante bdmpzte	74
Figura A2. Espectro de ATR–FTIR del complejo 1	75
Figura A3. Espectro de ATR–FTIR del complejo 2	76
Figura A4. Espectro de ATR–FTIR del complejo 3	77
Figura A5. Espectro de RMN de ^1H del ligante bdmpzte en $\text{DMSO}-d_6$, a 400 MHz.	78
Figura A6. Espectro de RMN de ^{13}C del ligante bdmpzte en $\text{DMSO}-d_6$, a 100 MHz.	79
Figura A7. Espectro de RMN de ^1H del complejo 1 en $\text{DMSO}-d_6$, a 400 MHz.	80
Figura A8. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo 1 en $\text{DMSO}-d_6$, a 100 MHz.	81
Figura A9. Espectro de RMN de HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ del complejo 1 en $\text{DMSO}-d_6$	82
Figura A10. Espectro de RMN de HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ del complejo 1 en $\text{DMSO}-d_6$	83
Figura A11. Espectro de RMN de COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$ del complejo 1 en $\text{DMSO}-d_6$	84
Figura A12. Espectro de RMN de ^1H del complejo 2 en $\text{DMSO}-d_6$, a 400 MHz.	85
Figura A13. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo 2 en $\text{DMSO}-d_6$, a 100 MHz.	86
Figura A14. Espectro de RMN de HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ del complejo 2 en $\text{DMSO}-d_6$	87
Figura A15. Espectro de RMN de HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ del complejo 2 en $\text{DMSO}-d_6$	88
Figura A16. Espectro de RMN de COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$ del complejo 2 en $\text{DMSO}-d_6$	89
Figura A17. Espectro de RMN de ^1H del complejo 3 en $\text{DMSO}-d_6$, a 400 MHz.	90
Figura A18. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo 3 en $\text{DMSO}-d_6$, a 100 MHz.	91
Figura A19. Espectro de RMN de HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ del complejo 3 en $\text{DMSO}-d_6$	92
Figura A20. Espectro de RMN de HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ del complejo 3 en $\text{DMSO}-d_6$	93
Figura A21. Espectro de RMN de COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$ del complejo 3 en $\text{DMSO}-d_6$	94

Tabla A1. Distancias de enlace para el complejo 1	95
Tabla A2. Ángulos de enlace para el complejo 1	96
Tabla A3. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento equivalentes isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el complejo 1	97
Tabla A4. Distancias de enlace para el complejo 2	98
Tabla A5. Ángulos de enlace para el complejo 2	99
Tabla A6. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento equivalentes isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el complejo 2	100
Tabla A7. Distancias de enlace para el complejo 3	101
Tabla A8. Ángulos de enlace para el complejo 3	102
Tabla A9. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento equivalentes isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el complejo 3	103

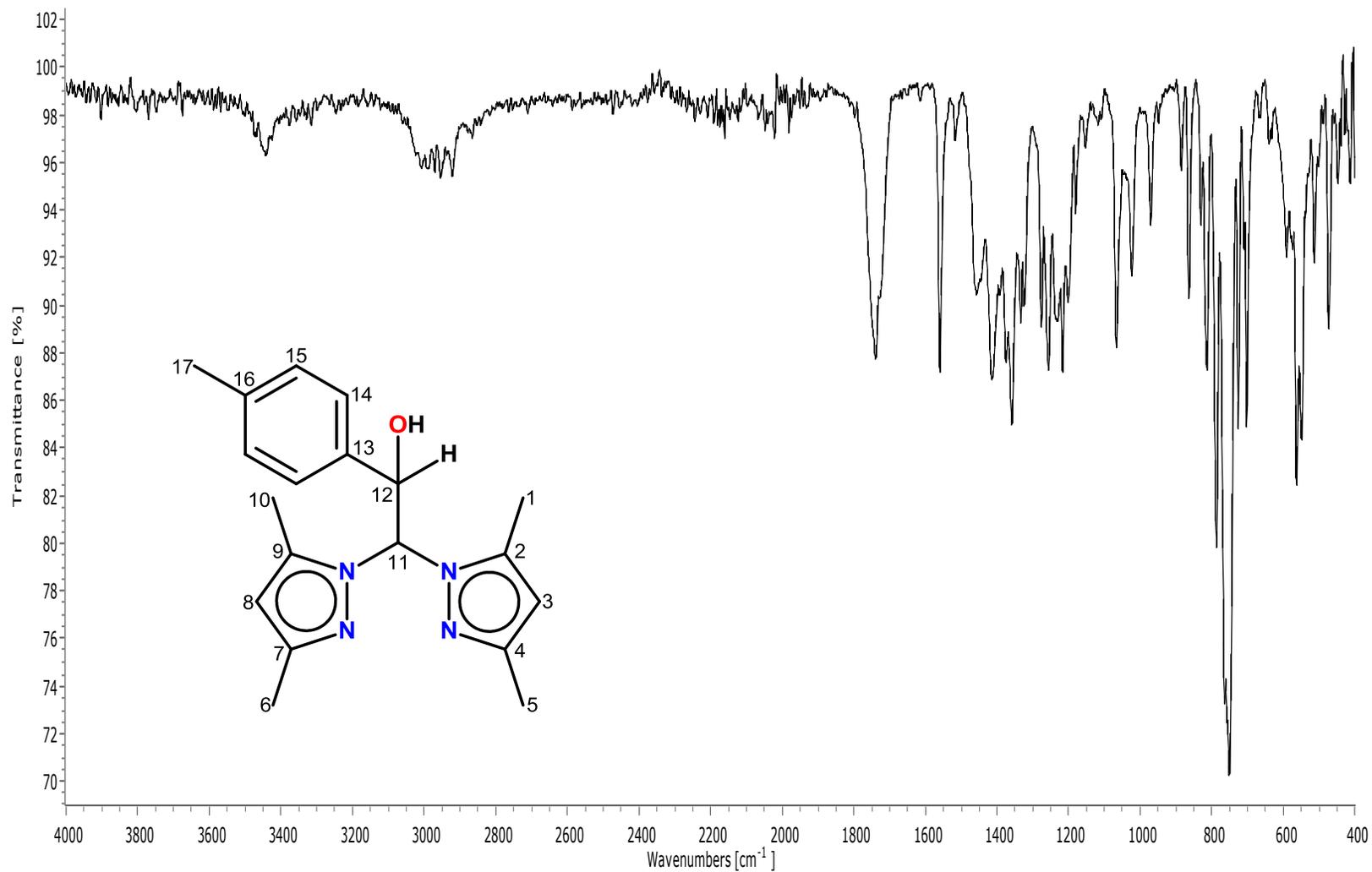


Figura A1. Espectro de ATR-FTIR del ligante **bdmpzte**.

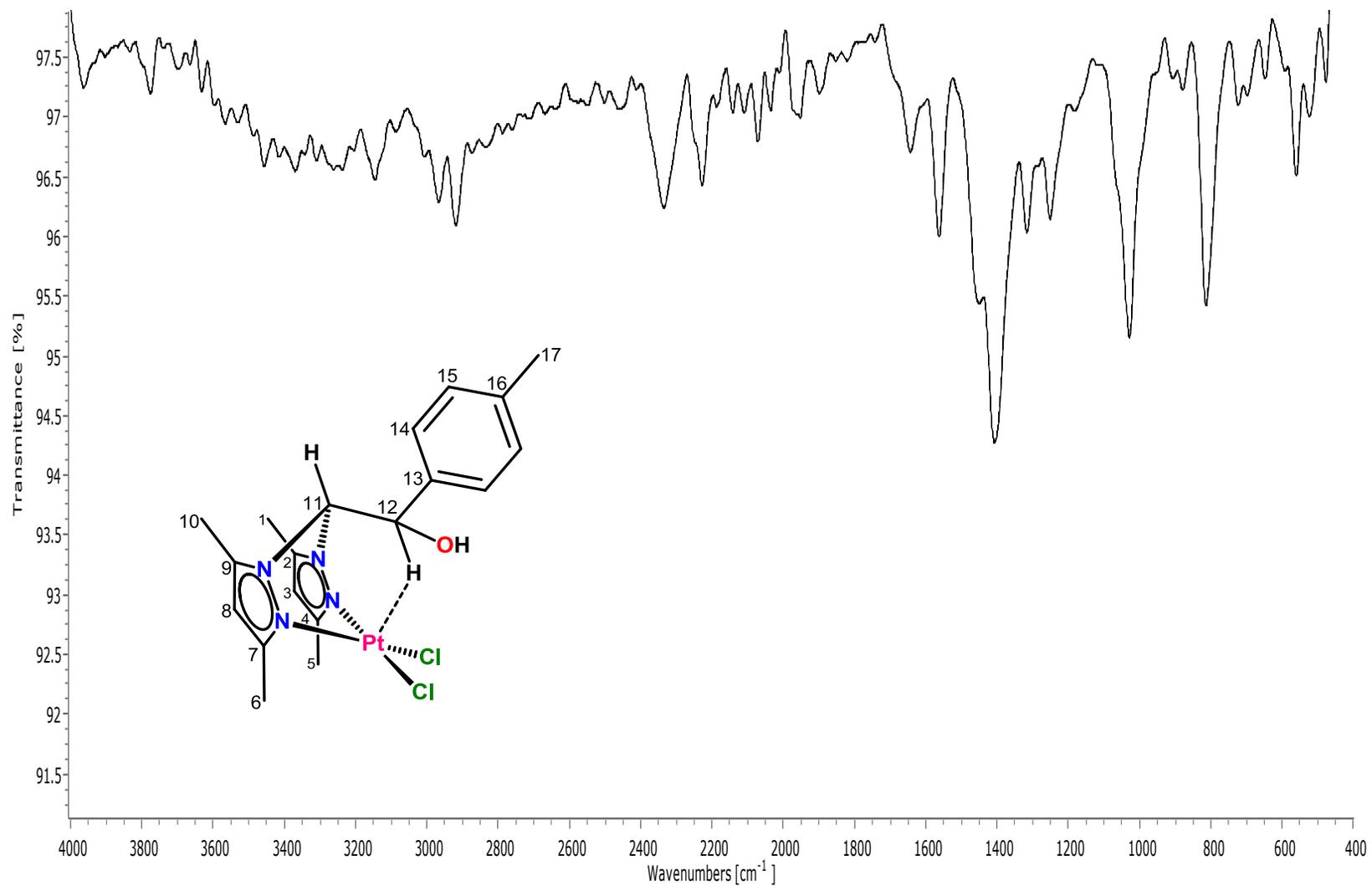


Figura A2. Espectro de ATR-FTIR del complejo 1.

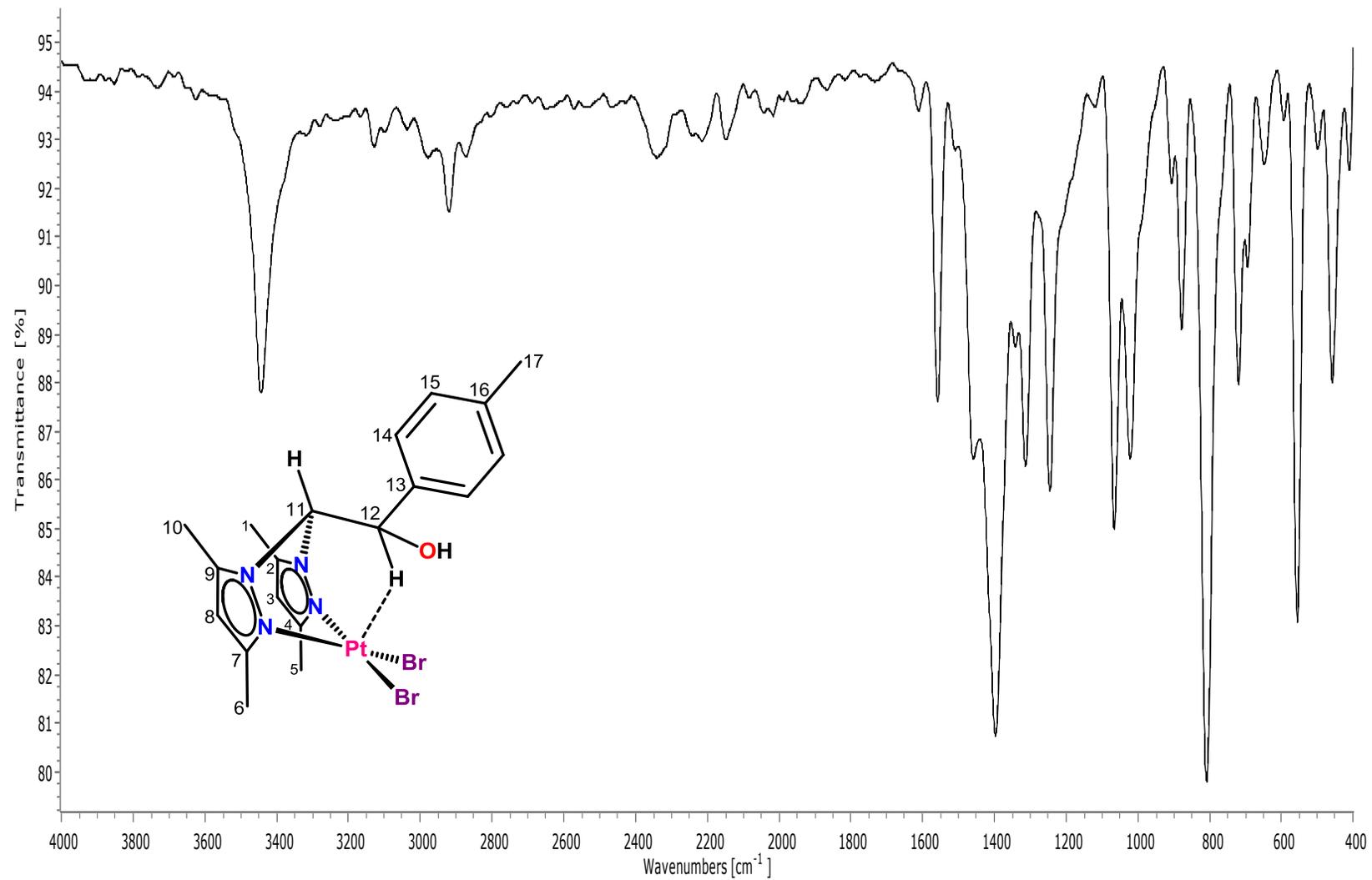


Figura A3. Espectro de ATR-FTIR del complejo 2.

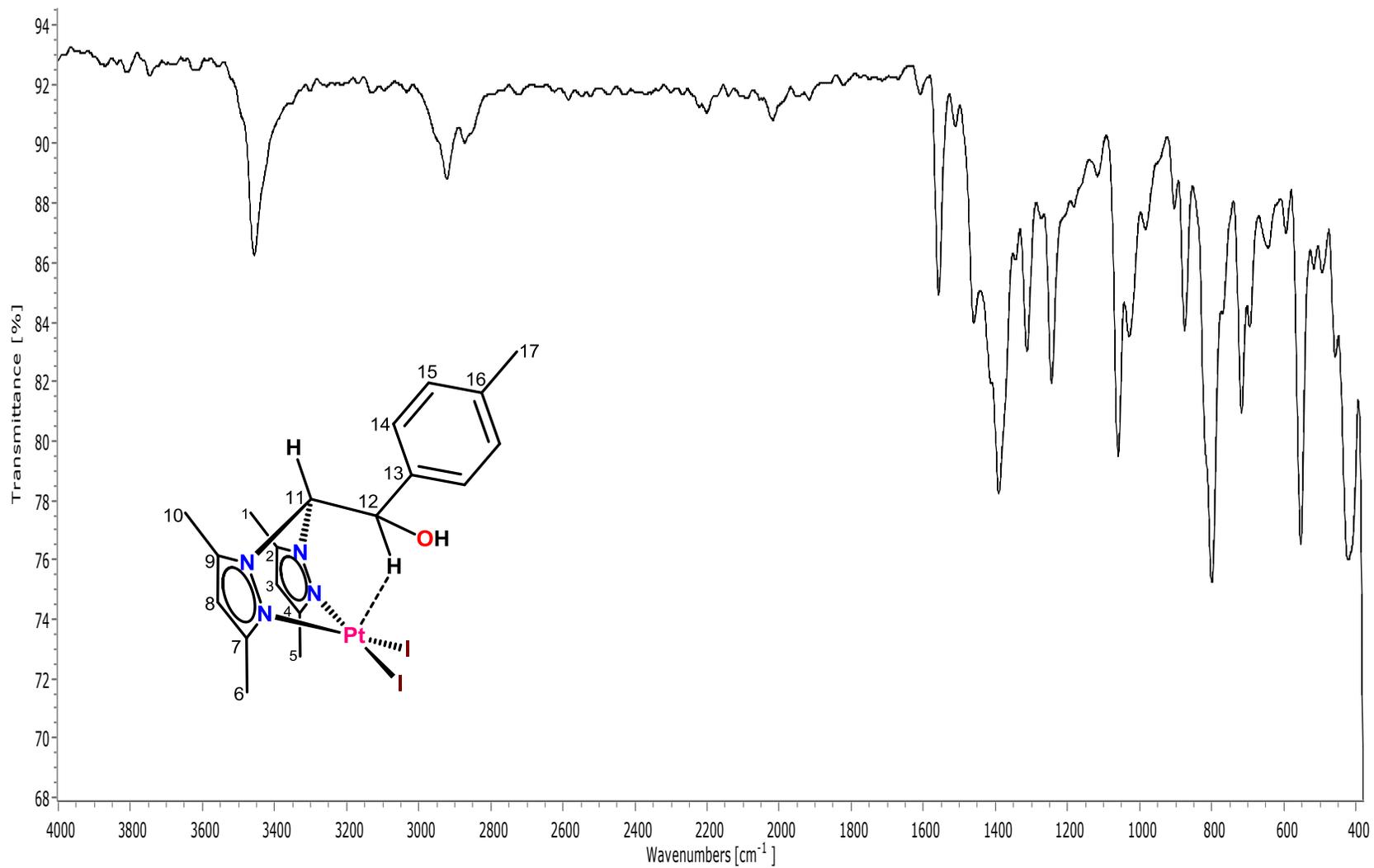


Figura A4. Espectro de ATR-FTIR del complejo 3.

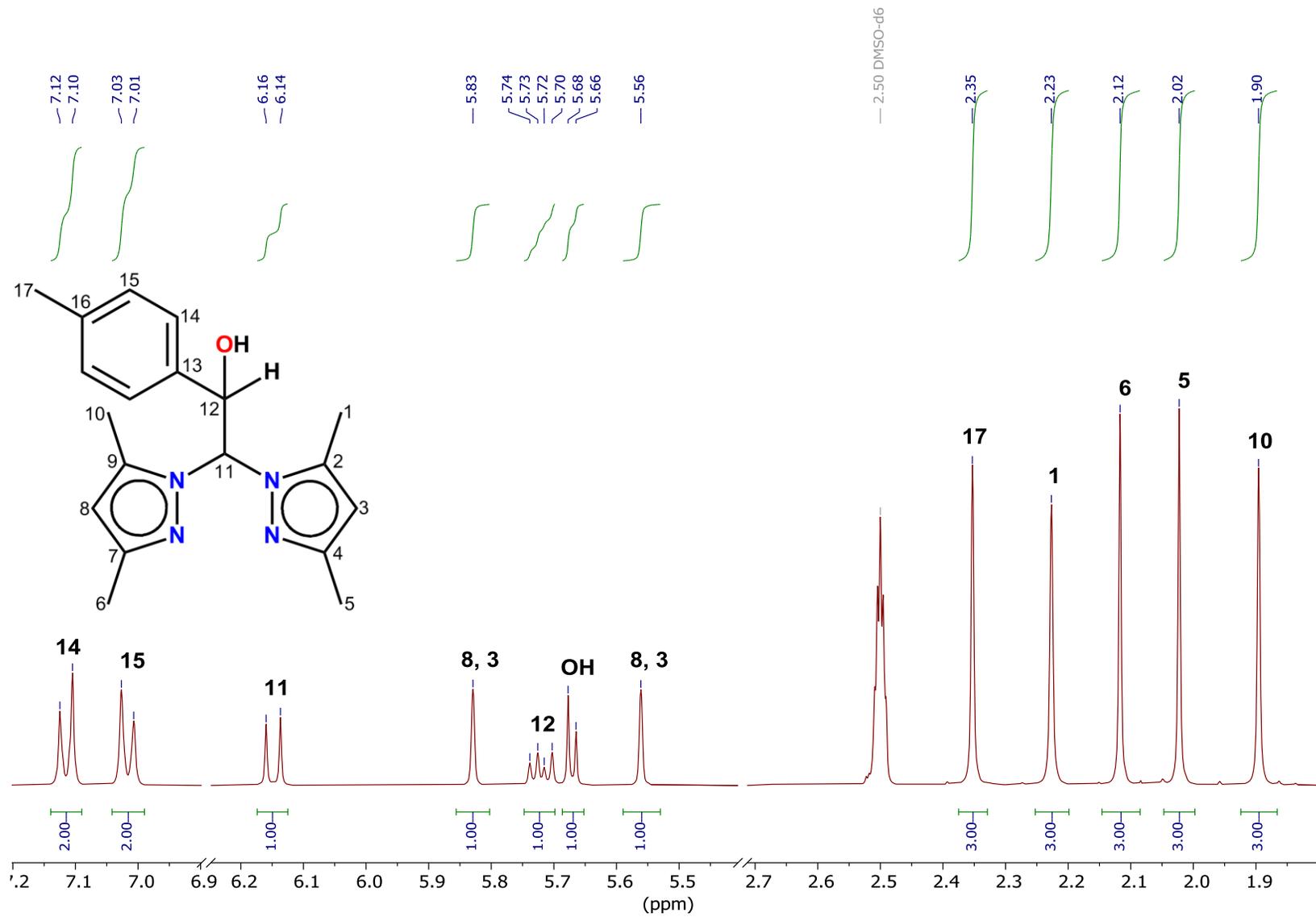


Figura A5. Espectro de RMN de ^1H del ligante **bdmpte** en $\text{DMSO}-d_6$, a 400 MHz.

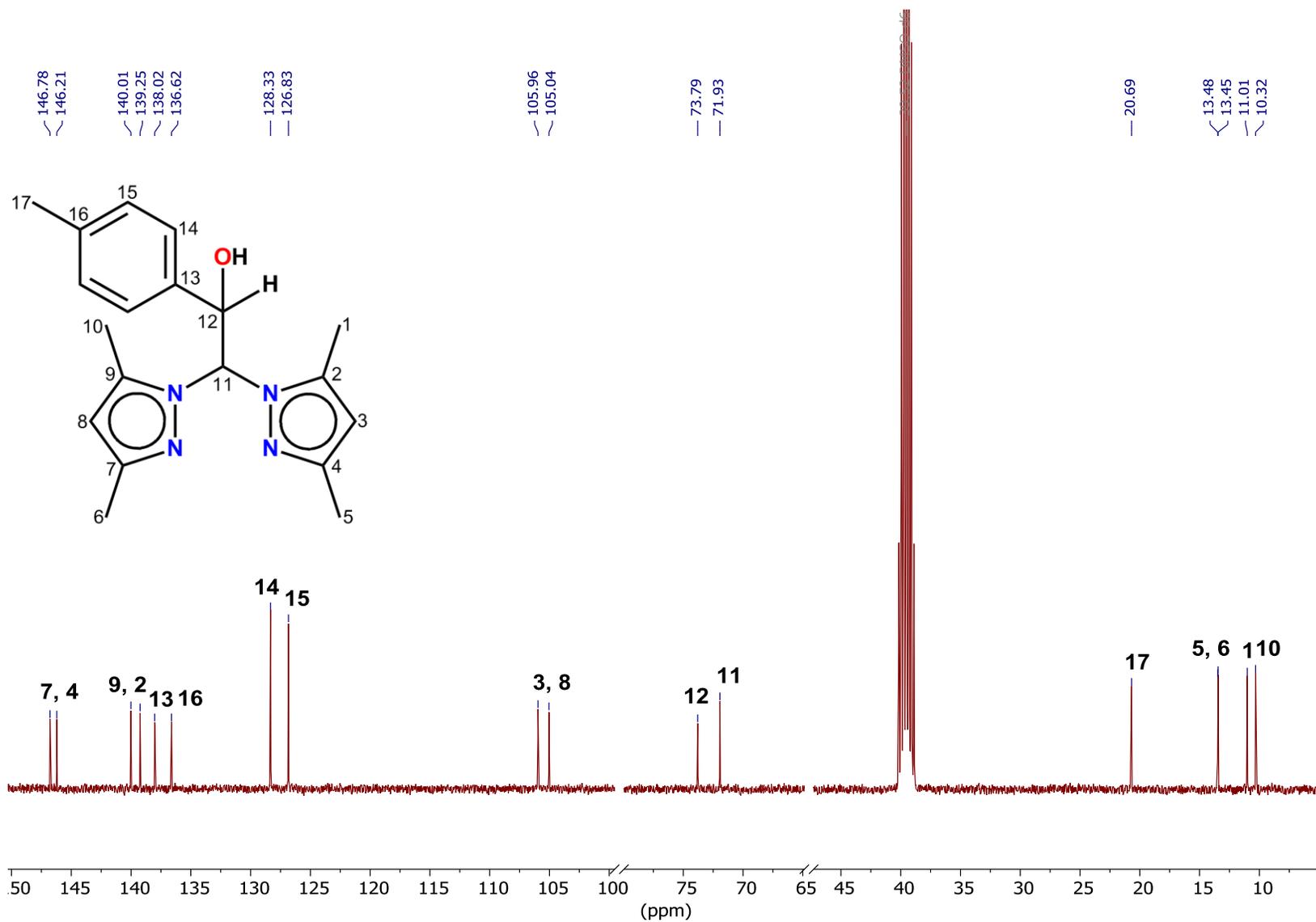


Figura A6. Espectro de RMN de ^{13}C del ligante **bdmpzte** en $\text{DMSO}-d_6$, a 100 MHz.

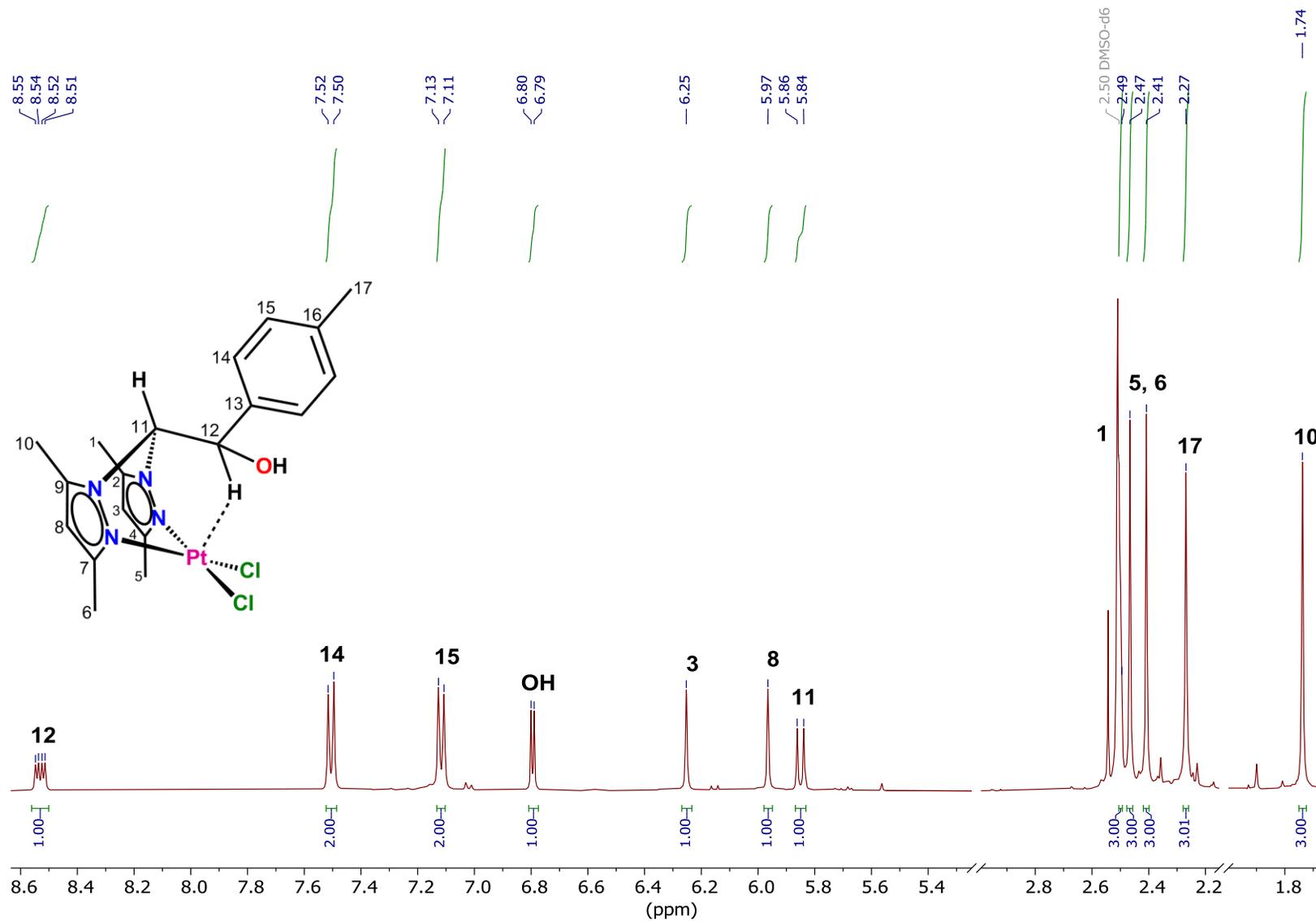


Figura A7. Espectro de RMN de ^1H del complejo 1 en $\text{DMSO-}d_6$, a 400 MHz.

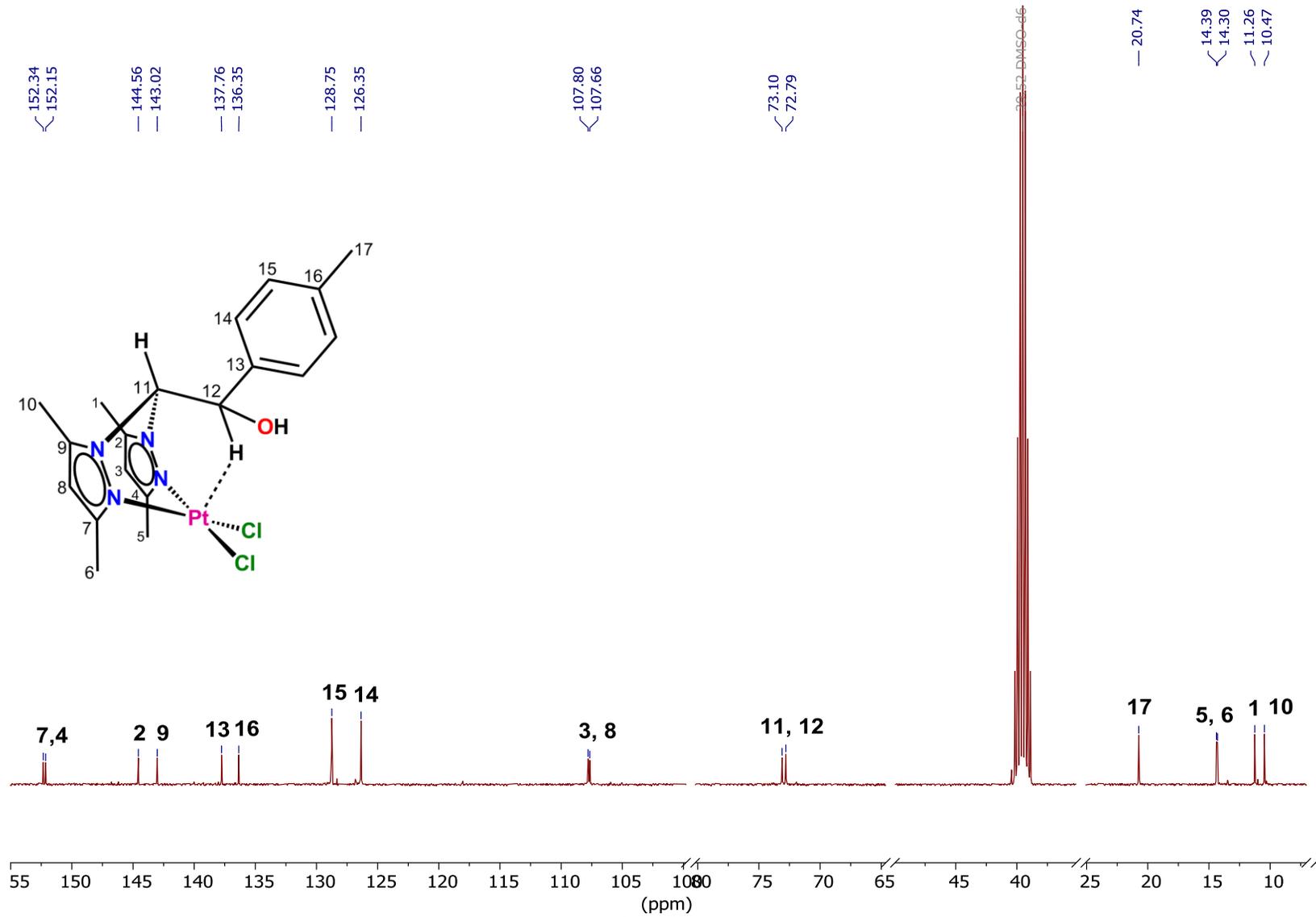
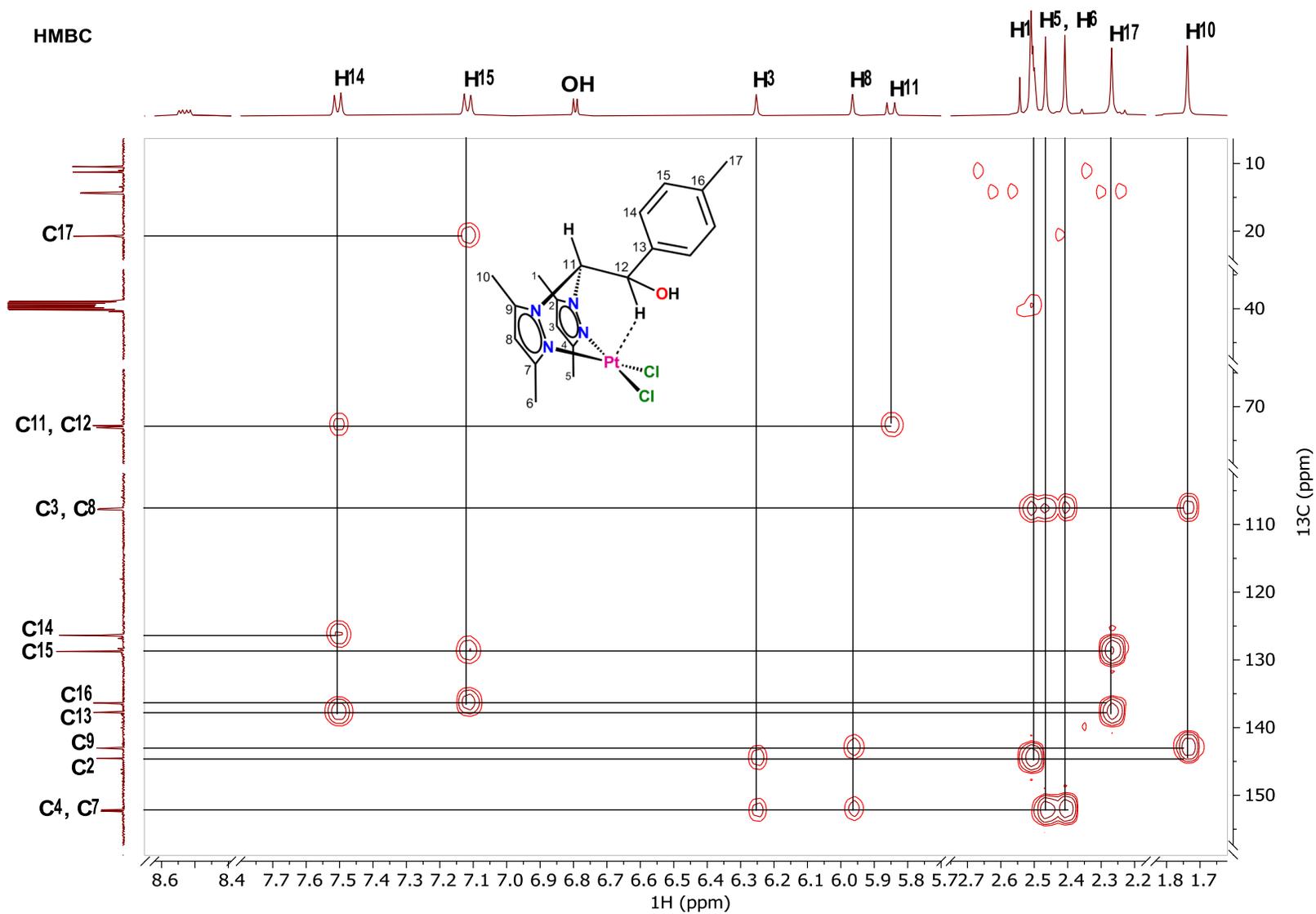


Figura A8. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo 1 en $\text{DMSO}-d_6$, a 100 MHz.



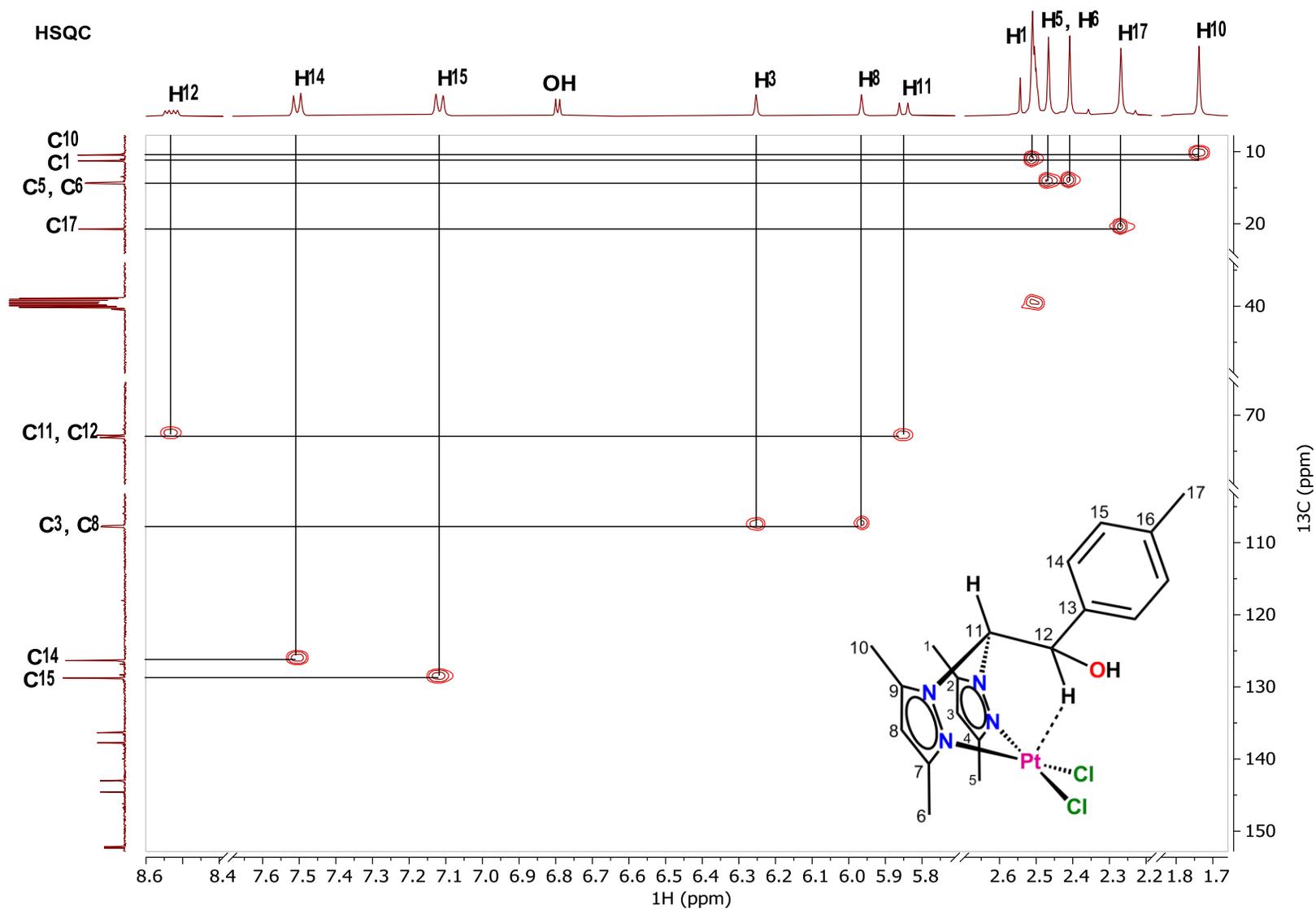
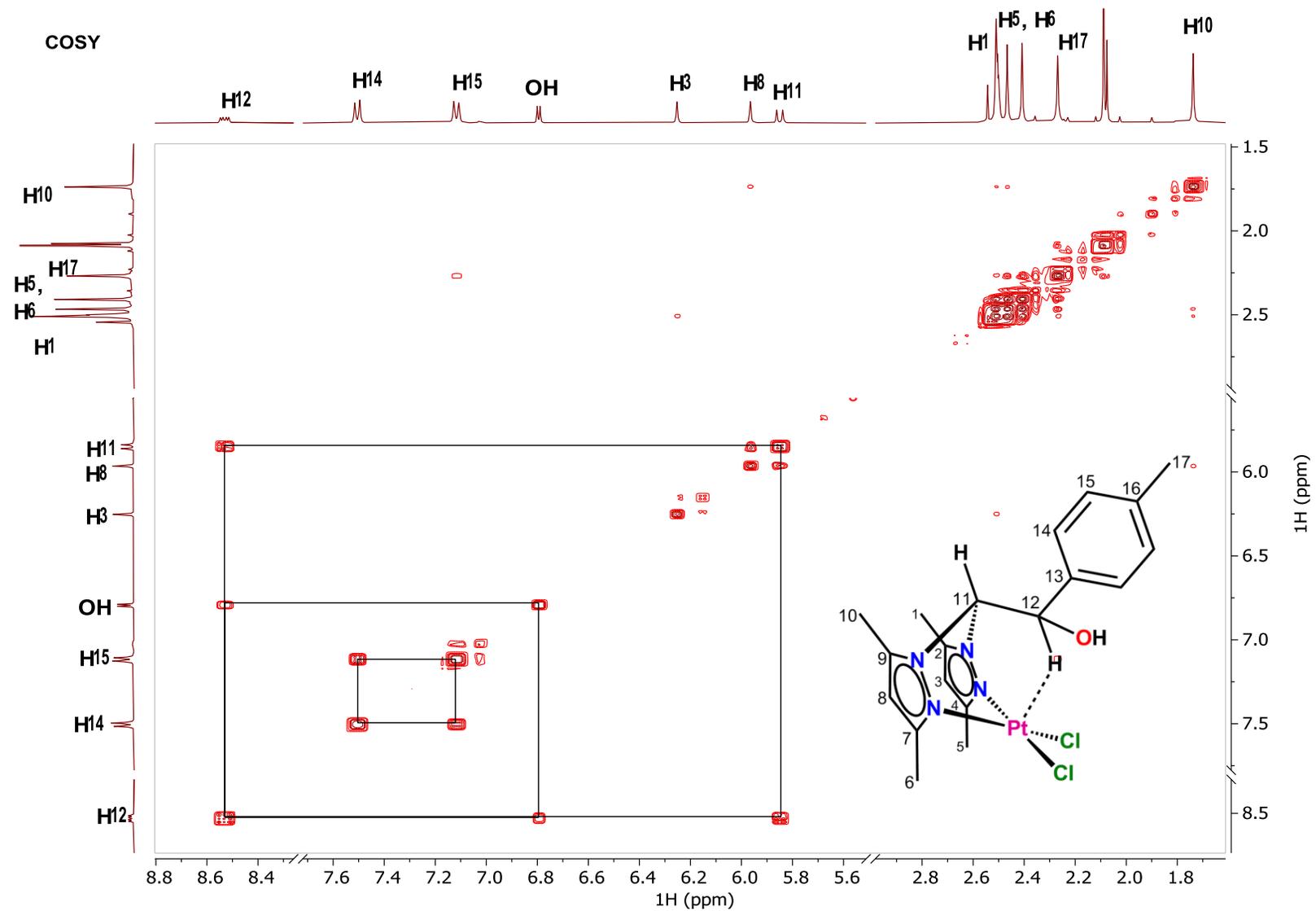


Figura A10. Espectro de RMN de HSQC ^1H - ^{13}C del complejo 1 en DMSO-d_6 .



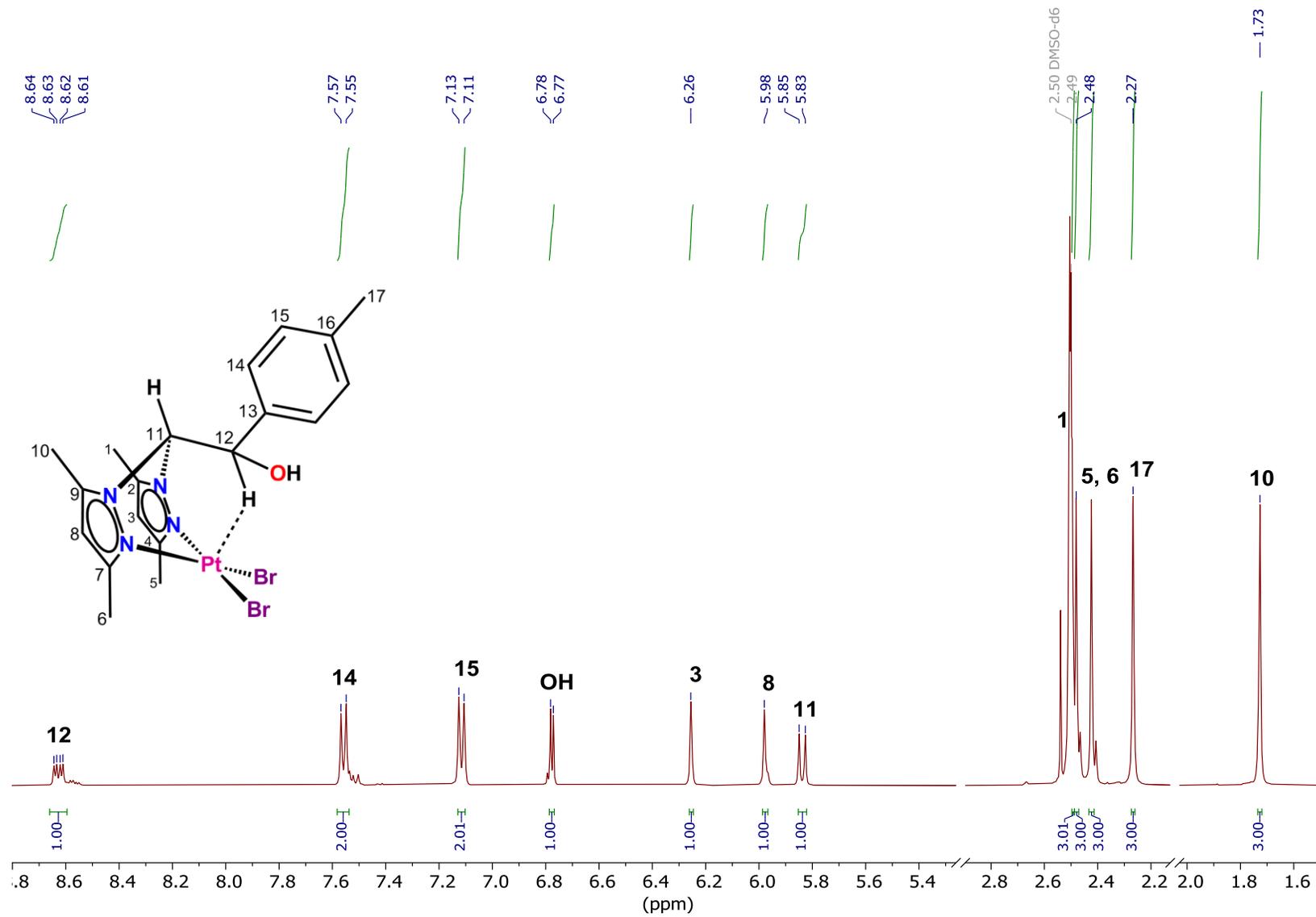


Figura A12. Espectro de RMN de ¹H del complejo 2 en DMSO-d₆, a 400 MHz.

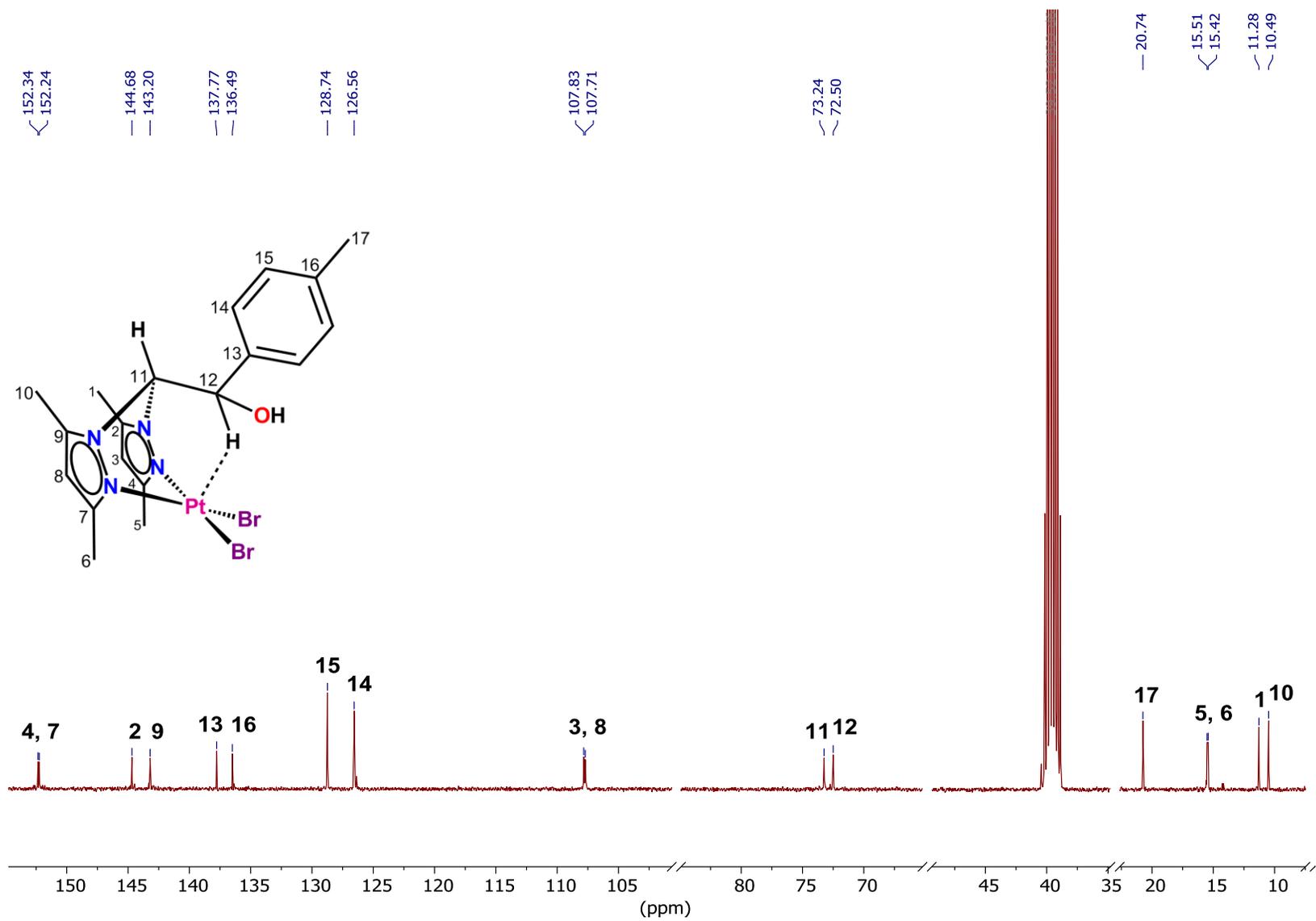


Figura A13. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo **2** en $\text{DMSO}-d_6$, a 100 MHz.

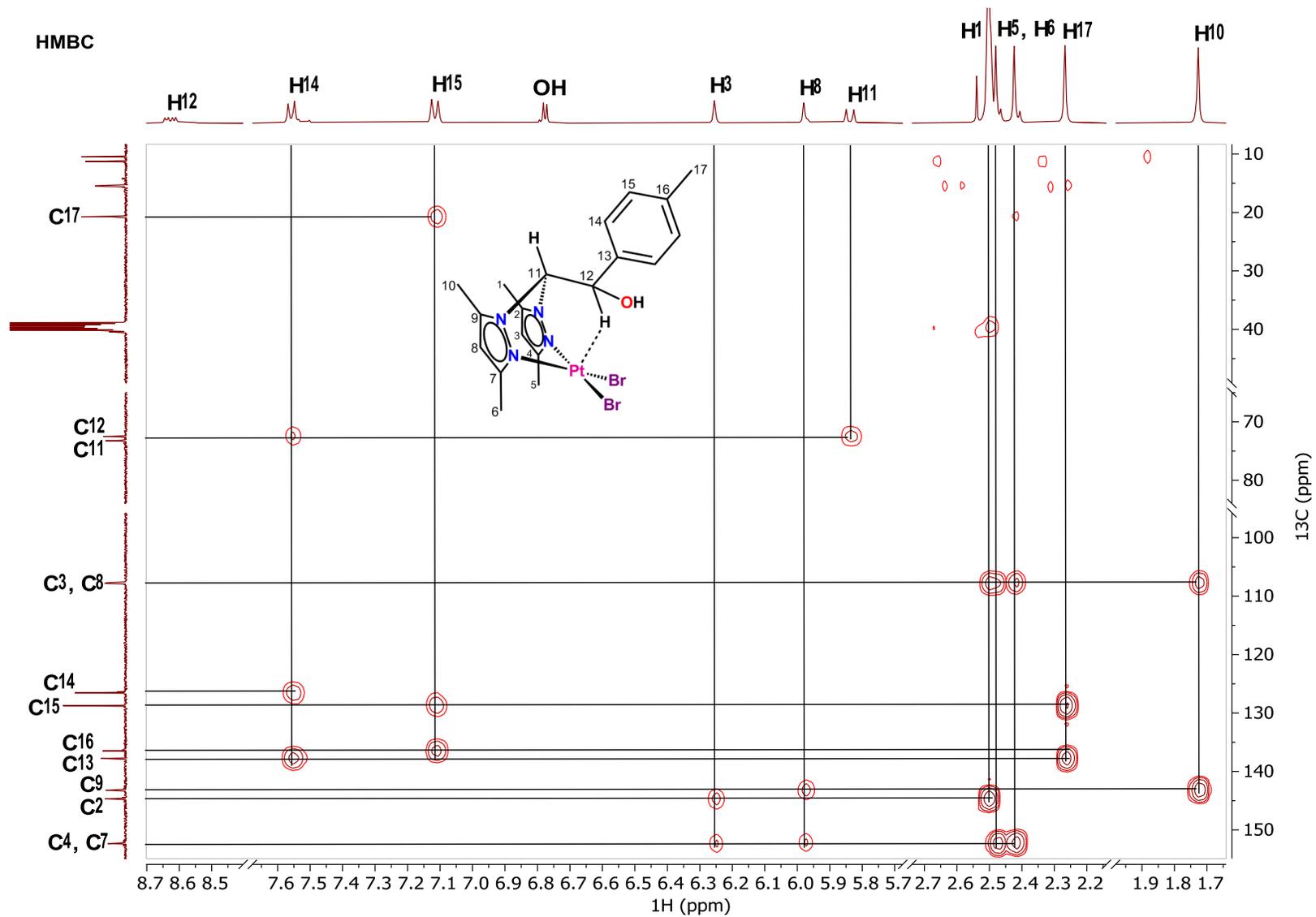


Figura A14. Espectro de RMN de HMBC ^1H - ^{13}C del complejo **2** en $\text{DMSO}-d_6$.

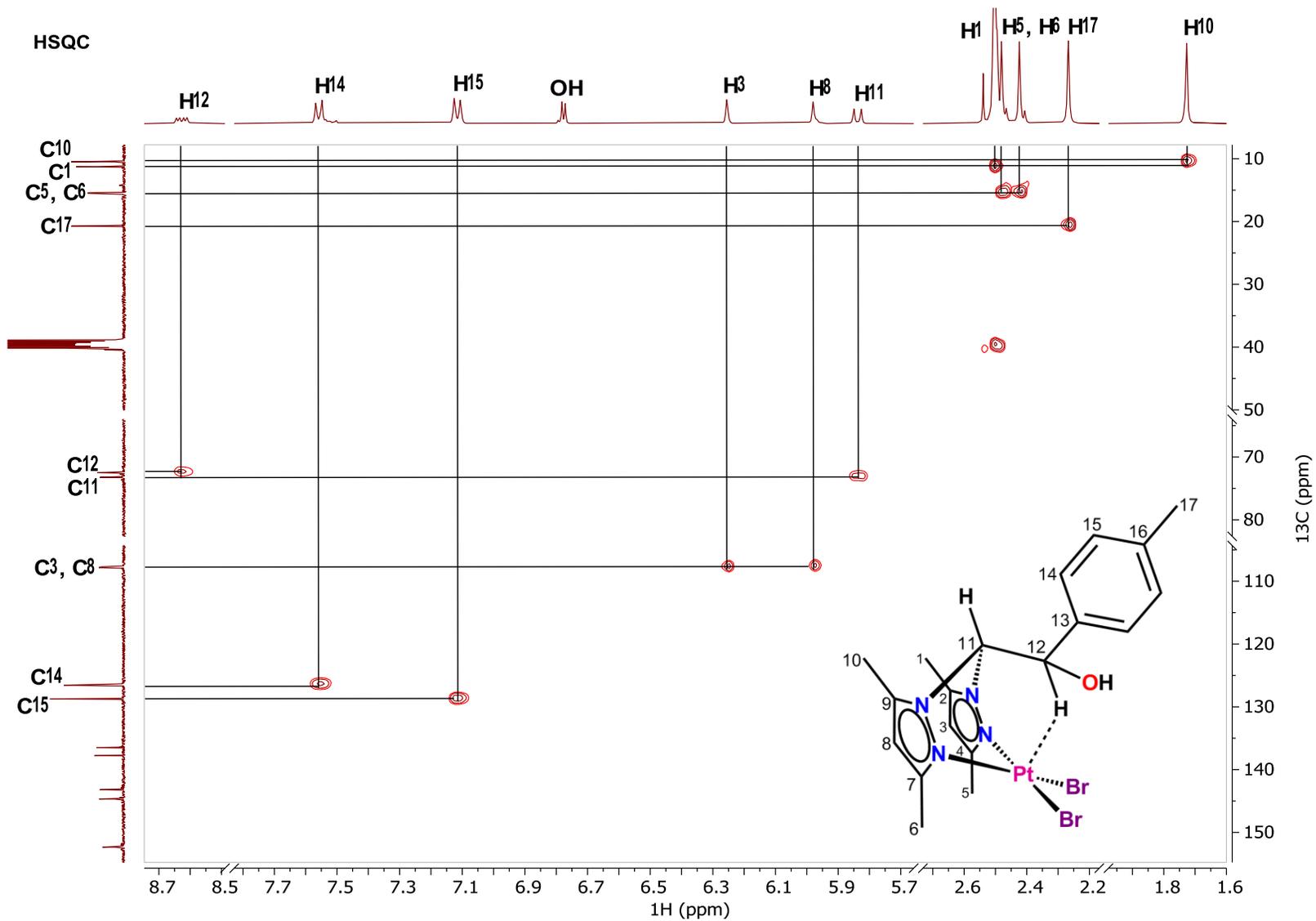


Figura A15. Espectro de RMN de HSQC ^1H - ^{13}C del complejo 2 en $\text{DMSO}-d_6$.

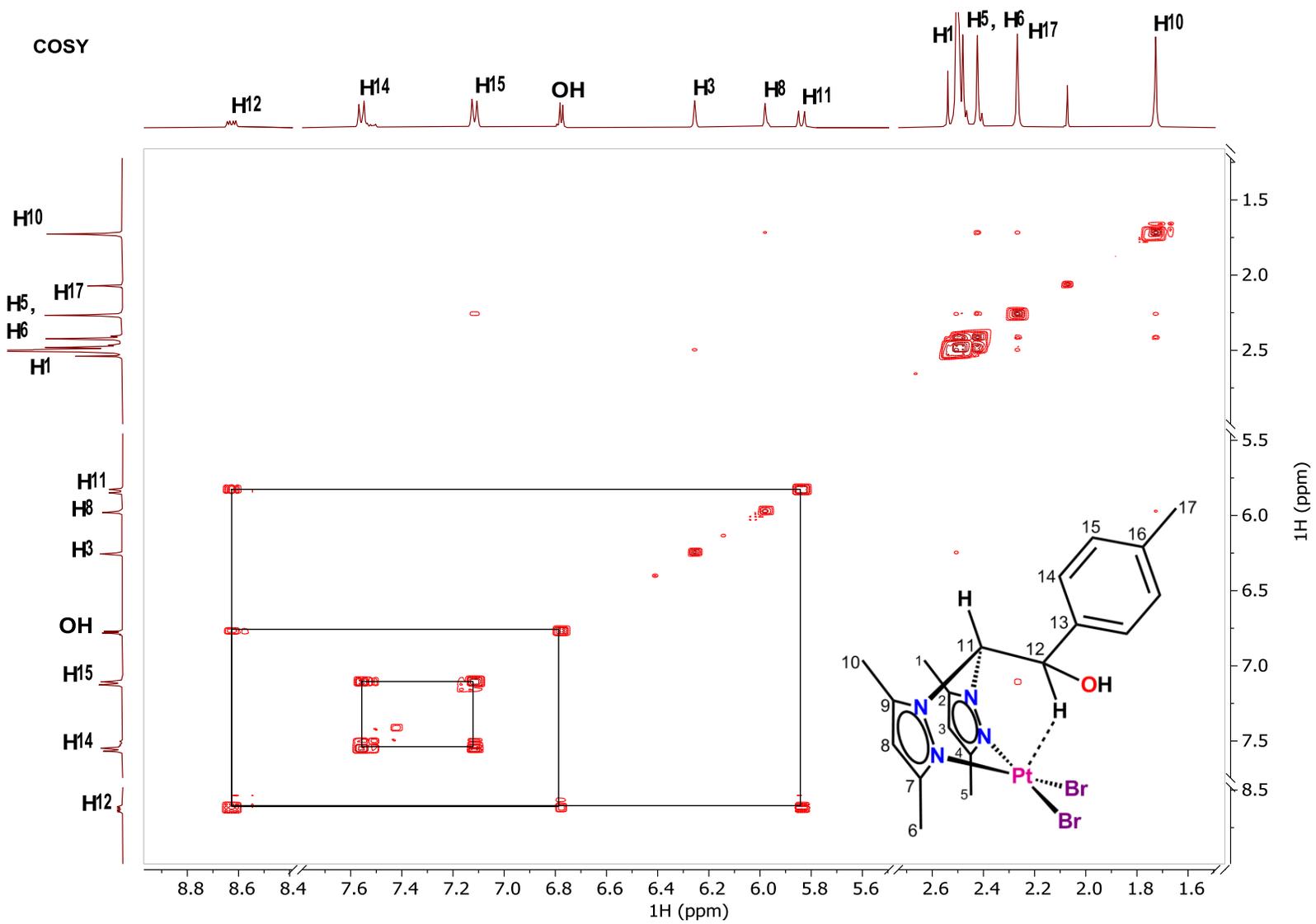


Figura A16. Espectro de RMN de COSY ^1H - ^1H del complejo 2 en $\text{DMSO}-d_6$.

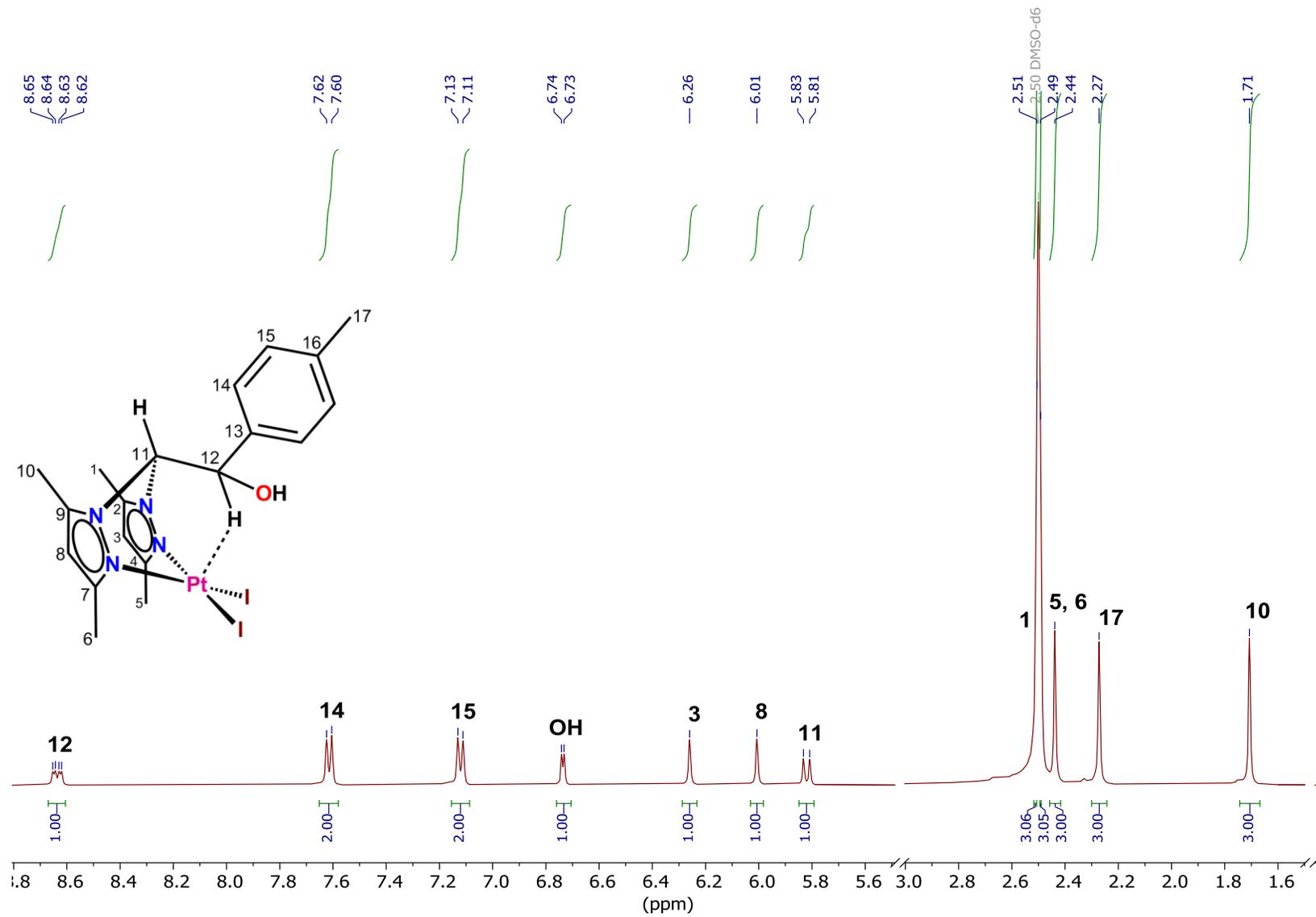


Figura A17. Espectro de RMN de ¹H del complejo 3 en DMSO-d₆, a 400 MHz.

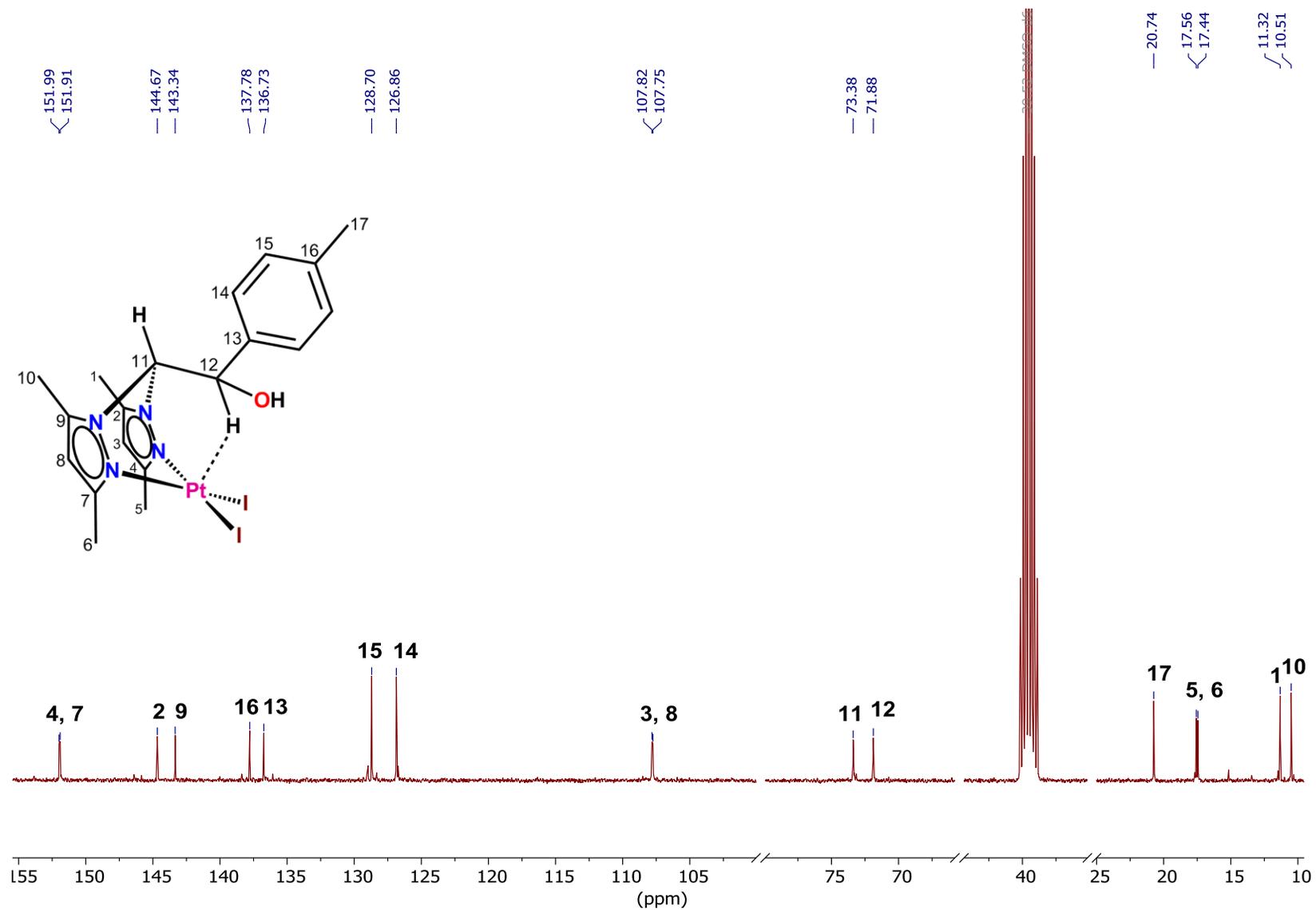
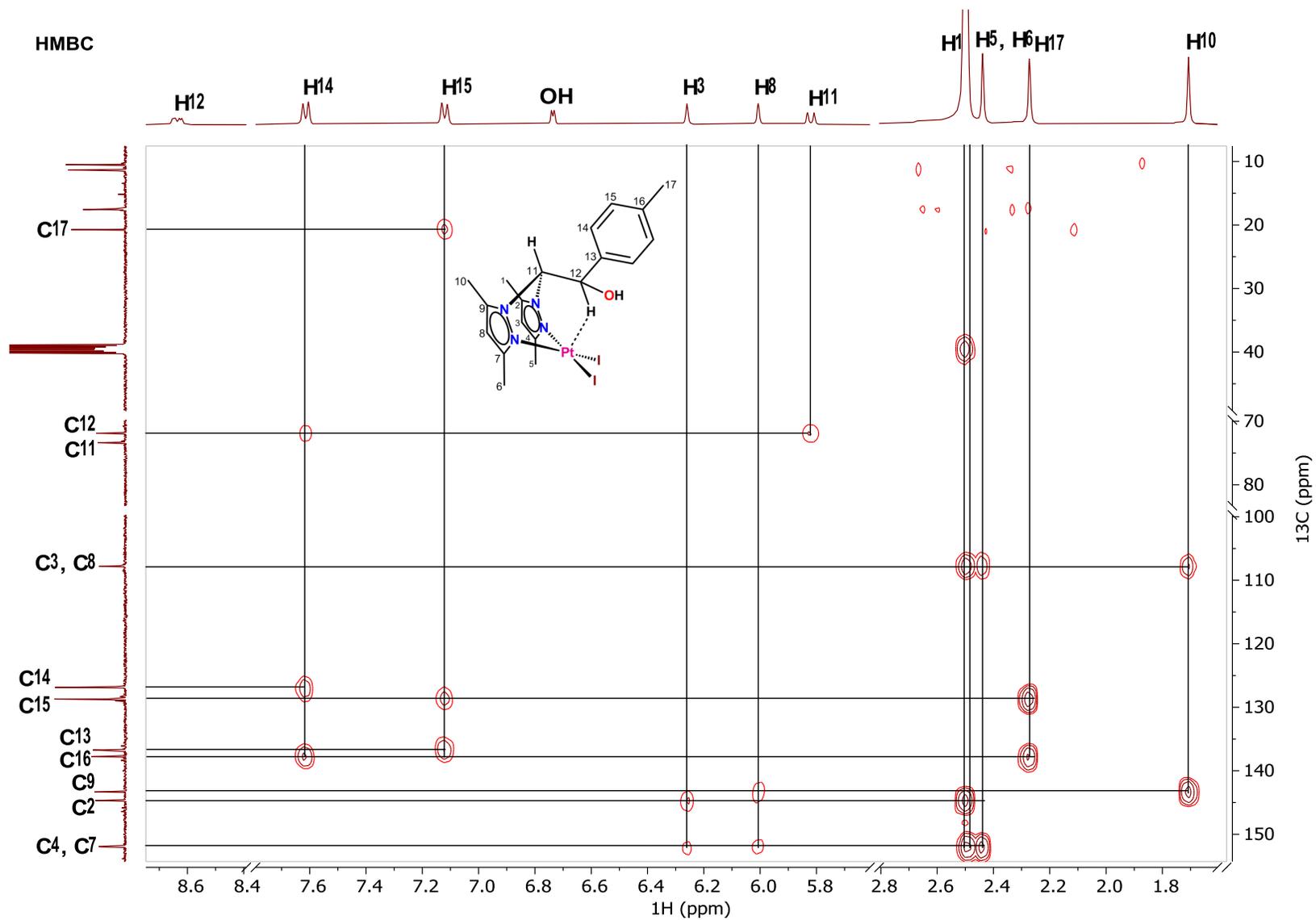
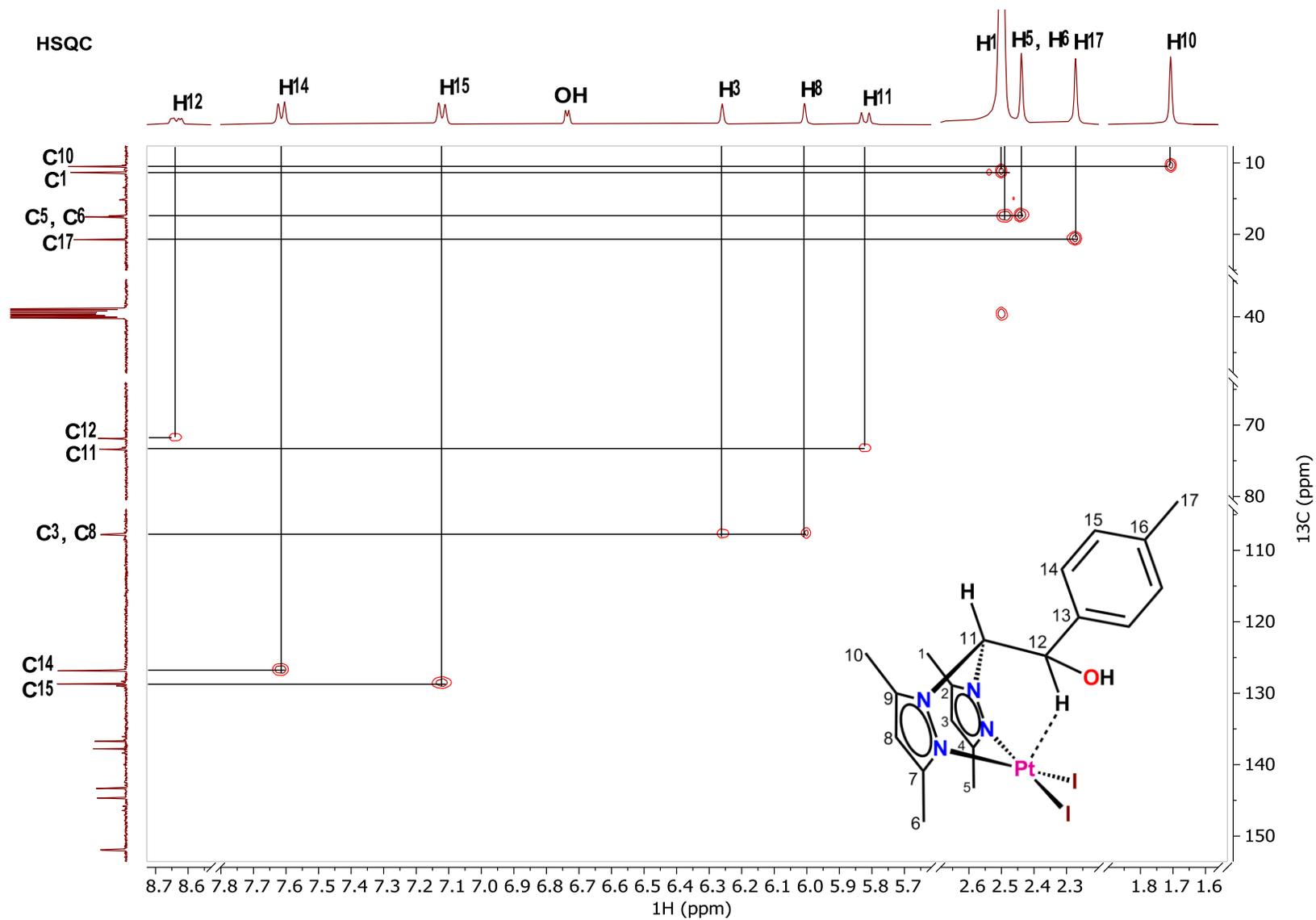


Figura A18. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo 3 en $\text{DMSO}-d_6$, a 100 MHz.





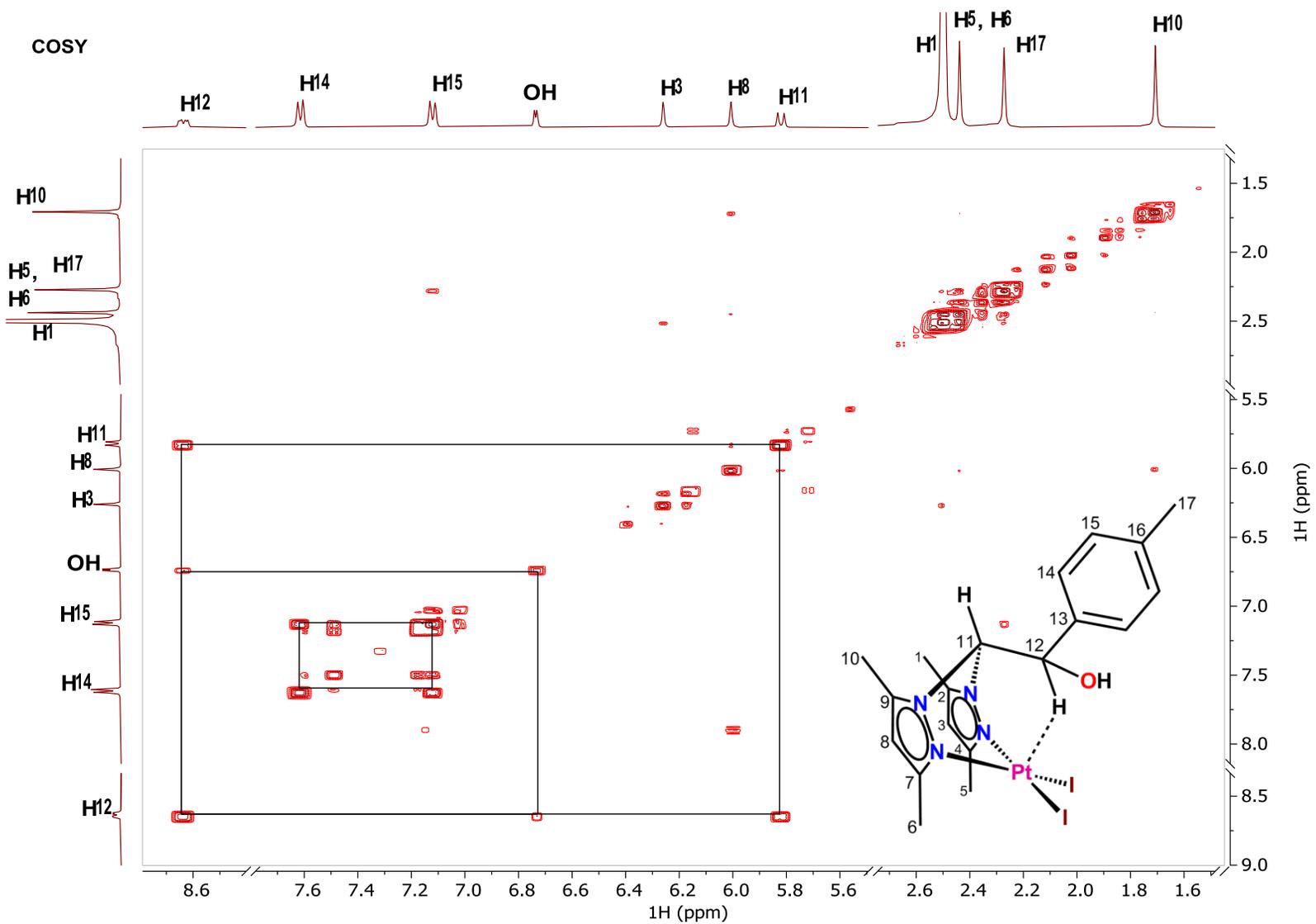


Figura A21. Espectro de RMN de COSY ^1H - ^1H del complejo **3** en DMSO-d_6 .

Tabla A1. Distancias de enlace para el complejo 1.

Átomos	Distancia (Å)	Átomos	Distancia (Å)
C1–C2	1.373(8)	C13–C14	1.396(8)
C1–C4	1.482(8)	C13–C18	1.376(8)
C1–N1	1.358(6)	C14–C15	1.376(8)
C2–C3	1.393(8)	C15–C16	1.397(8)
C3–C5	1.487(9)	C16–C17	1.382(9)
C3–N2	1.333(6)	C16–C19	1.489(8)
C6–C12	1.542(7)	C17–C18	1.393(8)
C6–N1	1.449(6)	N1–N2	1.372(6)
C6–N3	1.462(6)	N2–Pt1	2.011(4)
C7–C8	1.375(8)	N3–N4	1.369(6)
C7–C10	1.484(8)	N4–Pt1	2.006(4)
C7–N3	1.354(6)	Pt1–Cl1	2.2928(13)
C8–C9	1.400(8)	Pt1–Cl2	2.2953(13)
C9–C11	1.492(8)	S1–C20	1.771(9)
C9–N4	1.328(7)	S1–C21	1.775(8)
C12–C13	1.505(7)	S1–O2	1.490(5)
C12–O1	1.409(6)		

Tabla A2. Ángulos de enlace para el complejo 1.

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
C2–C1–C4	130.0(5)	C17–C16–C15	116.7(5)
N1–C1–C2	106.1(5)	C17–C16–C19	121.6(6)
N1–C1–C4	123.9(5)	C16–C17–C18	121.6(5)
C1–C2–C3	107.7(5)	C13–C18–C17	121.1(5)
C2–C3–C5	128.0(5)	C1–N1–C6	127.9(4)
N2–C3–C2	109.0(5)	C1–N1–N2	110.5(4)
N2–C3–C5	123.1(5)	N2–N1–C6	121.4(4)
N1–C6–C12	112.2(4)	C3–N2–N1	106.8(4)
N1–C6–N3	110.4(4)	C3–N2–Pt1	135.1(4)
N3–C6–C12	113.5(4)	N1–N2–Pt1	118.0(3)
C8–C7–C10	130.3(5)	C7–N3–C6	129.0(5)
N3–C7–C8	106.1(5)	C7–N3–N4	111.0(4)
N3–C7–C10	123.6(5)	N4–N3–C6	119.1(4)
C7–C8–C9	107.1(5)	C9–N4–N3	106.5(4)
C8–C9–C11	128.5(5)	C9–N4–Pt1	134.0(4)
N4–C9–C8	109.3(5)	N3–N4–Pt1	119.2(3)
N4–C9–C11	122.1(5)	N2–Pt1–Cl1	93.51(13)
C13–C12–C6	112.0(4)	N2–Pt1–Cl2	173.49(12)
O1–C12–C6	103.8(4)	N4–Pt1–N2	85.10(17)
O1–C12–C13	113.7(4)	N4–Pt1–Cl1	178.53(13)
C14–C13–C12	120.9(5)	N4–Pt1–Cl2	91.64(12)
C18–C13–C12	121.2(5)	Cl1–Pt1–Cl2	89.70(5)
C18–C13–C14	117.9(5)	C20–S1–C21	98.3(5)
C15–C14–C13	120.7(5)	O2–S1–C20	105.5(4)
C14–C15–C16	122.0(5)	O2–S1–C21	106.3(4)
C15–C16–C19	121.7(6)		

Tabla A3. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento equivalentes isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el complejo 1.

Átomo	x	y	z	U(eq)
C1	-7344(6)	-6120(4)	-873(5)	33.4(11)
C2	-8459(6)	-5645(5)	-1783(6)	40.4(13)
C3	-7695(6)	-5020(4)	-2467(5)	36.3(12)
C4	-7514(7)	-6897(5)	65(7)	48.3(15)
C5	-8393(6)	-4390(8)	-3588(5)	50.3(15)
C6	-4416(5)	-5982(4)	-228(5)	28.8(10)
C7	-2601(6)	-7254(4)	-889(6)	34.0(12)
C8	-2055(6)	-7332(4)	-1957(6)	37.8(12)
C9	-2570(6)	-6468(4)	-2686(5)	33.9(11)
C10	-2413(7)	-7951(4)	201(6)	44.5(14)
C11	-2408(8)	-6228(5)	-3977(6)	50.6(15)
C12	-3734(6)	-5067(4)	606(5)	32.6(11)
C13	-2106(6)	-5273(4)	1367(5)	33.0(11)
C14	-1848(7)	-5818(4)	2490(5)	41.6(13)
C15	-358(7)	-6013(5)	3177(6)	45.8(14)
C16	950(7)	-5675(5)	2792(6)	42.5(14)
C17	678(7)	-5129(5)	1684(6)	43.9(14)
C18	-827(6)	-4935(4)	979(5)	39.8(12)
C19	2560(7)	-5905(6)	3527(7)	59.3(18)
N1	-5951(4)	-5769(3)	-1011(4)	29.5(9)
N2	-6165(4)	-5081(3)	-1978(4)	29.2(9)
N3	-3393(4)	-6364(3)	-989(4)	28.4(9)
N4	-3365(4)	-5875(3)	-2085(4)	29.5(9)
O1	-4817(5)	-4900(3)	1339(4)	44.5(10)
Pt1	-4263.5(2)	-4469.7(2)	-2387.7(2)	28.78(5)
Cl1	-5336.7(17)	-2874.3(10)	-2705.9(14)	42.8(3)
Cl2	-1942.7(15)	-3826.0(12)	-2630.9(15)	46.6(3)
S1	-6446(2)	-7677.4(12)	-3388.9(16)	53.8(4)
C20	-5525(10)	-8544(8)	-4215(8)	83(3)
C21	-8388(9)	-8117(7)	-3939(9)	82(3)
O2	-5944(5)	-7987(3)	-2046(4)	51.8(11)

Tabla A4. Distancias de enlace para el complejo 2.

Átomos	Distancia (Å)	Átomos	Distancia (Å)
Pt1–N2	2.042(5)	C7–N3	1.369(8)
Pt1–N4	2.044(5)	C8–C9	1.393(10)
Pt1–Br1	2.4171(8)	C9–C11	1.500(11)
Pt1–Br2	2.4011(8)	C9–N4	1.303(8)
C1–C2	1.376(9)	C12–C13	1.515(8)
C1–C4	1.481(9)	C12–O1	1.409(8)
C1–N1	1.352(8)	C13–C14	1.388(9)
C2–C3	1.396(10)	C13–C18	1.372(10)
C3–C5	1.487(9)	C14–C15	1.380(10)
C3–N2	1.313(8)	C15–C16	1.372(12)
C6–C12	1.539(9)	C16–C17	1.387(11)
C6–N1	1.458(7)	C16–C19	1.516(10)
C6–N3	1.441(8)	C17–C18	1.379(10)
C7–C8	1.356(10)	N1–N2	1.372(7)
C7–C10	1.485(10)	N3–N4	1.370(7)

Tabla A5. Ángulos de enlace para el complejo 2.

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
N2–Pt1–N4	84.6(2)	O1–C12–C6	103.7(5)
N2–Pt1–Br1	93.97(14)	O1–C12–C13	114.3(5)
N2–Pt1–Br2	172.84(14)	C14–C13–C12	120.6(6)
N4–Pt1–Br1	178.41(13)	C18–C13–C12	121.0(6)
N4–Pt1–Br2	92.09(14)	C18–C13–C14	118.3(6)
Br2–Pt1–Br1	89.21(3)	C15–C14–C13	119.9(7)
C2–C1–C4	130.6(6)	C16–C15–C14	122.2(7)
N1–C1–C2	106.0(6)	C15–C16–C17	117.5(6)
N1–C1–C4	123.4(6)	C15–C16–C19	121.2(8)
C1–C2–C3	107.1(6)	C17–C16–C19	121.3(8)
C2–C3–C5	127.5(6)	C18–C17–C16	120.8(7)
N2–C3–C2	109.4(6)	C13–C18–C17	121.3(7)
N2–C3–C5	123.0(6)	C1–N1–C6	128.0(5)
N1–C6–C12	114.2(5)	C1–N1–N2	110.5(5)
N3–C6–C12	113.2(5)	N2–N1–C6	120.9(5)
N3–C6–N1	110.4(5)	C3–N2–Pt1	136.1(4)
C8–C7–C10	130.6(6)	C3–N2–N1	107.0(5)
C8–C7–N3	106.2(6)	N1–N2–Pt1	116.4(4)
N3–C7–C10	123.1(6)	C7–N3–C6	129.7(6)
C7–C8–C9	108.3(6)	N4–N3–C6	121.9(5)
C8–C9–C11	129.0(7)	N4–N3–C7	108.5(5)
N4–C9–C8	108.0(6)	C9–N4–Pt1	134.3(5)
N4–C9–C11	123.0(7)	C9–N4–N3	109.0(5)
C13–C12–C6	108.8(5)	N3–N4–Pt1	116.6(4)

Tabla A6. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento equivalentes isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el complejo **2**.

Átomo	x	y	z	U(eq)
Pt1	5615.1(3)	5092.0(3)	7149.4(2)	33.33(9)
C1	10326(8)	1959(7)	7240(5)	34.0(13)
C2	10015(9)	938(7)	6807(5)	39.1(15)
C3	8449(9)	1748(7)	6652(5)	38.3(14)
C4	11758(9)	1729(9)	7600(7)	47.2(17)
C5	7589(10)	1158(8)	6164(7)	51.5(19)
C6	8783(8)	4802(7)	7595(5)	30.5(12)
C7	9248(9)	6444(7)	6175(5)	39.1(15)
C8	8394(10)	7173(8)	5488(6)	46.5(17)
C9	7031(10)	6911(8)	5663(6)	44.3(16)
C10	10736(11)	6408(10)	6361(7)	56(2)
C11	5734(13)	7436(12)	5095(8)	71(3)
C12	7559(8)	5570(7)	8702(5)	34.4(13)
C13	7539(8)	7049(7)	8910(5)	33.7(13)
C14	8736(10)	7084(9)	9299(6)	46.0(17)
C15	8737(11)	8431(10)	9448(6)	52.1(19)
C16	7574(10)	9765(9)	9231(5)	45.3(17)
C17	6393(10)	9715(8)	8833(6)	48.6(18)
C18	6393(9)	8372(8)	8670(6)	41.8(15)
C19	7534(14)	11245(10)	9465(7)	69(3)
O1	8185(7)	4498(6)	9387(4)	48.3(12)
N1	8985(6)	3322(5)	7321(4)	30.1(10)
N2	7838(6)	3185(6)	6953(4)	32.4(11)
N3	8411(7)	5741(6)	6762(4)	32.4(11)
N4	7063(6)	6051(6)	6424(4)	30.2(11)
Br1	3964.7(10)	3909.5(9)	8026.0(7)	49.48(19)
Br2	3110.4(10)	7471.1(9)	7519.7(8)	58.5(2)

Tabla A7. Distancias de enlace para el complejo 3.

Átomos	Distancia (Å)	Átomos	Distancia (Å)
Pt1-I2	2.5828(8)	C13-C18	1.395(13)
Pt1-I1	2.5807(8)	C13-C14	1.362(14)
Pt1-N4	2.058(10)	C9-C11	1.474(15)
Pt1-N2	2.062(10)	C9-C8	1.411(14)
O1-C12	1.433(13)	C7-C8	1.368(14)
N1-N2	1.379(10)	C7-C10	1.481(14)
N1-C6	1.461(13)	C5-C3	1.503(16)
N1-C1	1.356(12)	C18-C17	1.391(16)
N3-N4	1.384(10)	C2-C3	1.397(17)
N3-C6	1.453(12)	C2-C1	1.373(17)
N3-C7	1.357(12)	C1-C4	1.499(16)
N4-C9	1.324(14)	C14-C15	1.374(16)
N2-C3	1.297(14)	C17-C16	1.373(18)
C6-C12	1.514(14)	C16-C19	1.528(15)
C13-C12	1.510(13)	C16-C15	1.387(17)

Tabla A8. Ángulos de enlace para el complejo 3.

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
I1–Pt1–I2	89.08(3)	O1–C12–C6	102.8(8)
N4–Pt1–I2	93.7(2)	O1–C12–C13	112.8(8)
N4–Pt1–I1	173.4(2)	C13–C12–C6	111.0(8)
N4–Pt1–N2	84.4(3)	N4–C9–C11	121.6(10)
N2–Pt1–I2	176.5(2)	N4–C9–C8	110.0(9)
N2–Pt1–I1	92.5(2)	C8–C9–C11	128.3(10)
N2–N1–C6	121.6(8)	N3–C7–C8	107.6(9)
C1–N1–N2	108.8(8)	N3–C7–C10	122.1(9)
C1–N1–C6	129.5(8)	C8–C7–C10	130.3(10)
N4–N3–C6	121.4(8)	C7–C8–C9	106.1(9)
C7–N3–N4	109.9(8)	C17–C18–C13	119.9(10)
C7–N3–C6	128.2(8)	C1–C2–C3	105.8(10)
N3–N4–Pt1	115.5(6)	N2–C3–C5	121.7(11)
C9–N4–Pt1	137.8(7)	N2–C3–C2	110.3(10)
C9–N4–N3	106.5(8)	C2–C3–C5	127.9(11)
N1–N2–Pt1	115.9(7)	N1–C1–C2	107.4(9)
C3–N2–Pt1	136.4(7)	N1–C1–C4	123.3(10)
C3–N2–N1	107.6(9)	C2–C1–C4	129.2(10)
N1–C6–C12	113.4(8)	C13–C14–C15	120.7(10)
N3–C6–N1	109.6(8)	C16–C17–C18	121.4(10)
N3–C6–C12	115.7(8)	C17–C16–C19	120.5(12)
C18–C13–C12	120.6(9)	C17–C16–C15	117.4(10)
C14–C13–C12	120.6(9)	C15–C16–C19	122.1(12)
C14–C13–C18	118.7(9)	C14–C15–C16	121.8(11)

Tabla A9. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento equivalentes isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el complejo **3**.

Átomos	x	y	z	U(eq)
Pt1	4299.8(4)	5053.1(4)	2902.6(3)	38.06(15)
I2	5968.3(9)	6354.3(9)	1872.1(7)	54.4(2)
I1	6727.6(8)	2615.2(9)	2576.8(8)	61.8(3)
O1	1786(10)	5752(8)	640(6)	53.0(19)
N1	1632(9)	4333(8)	3281(6)	35.1(17)
N3	1160(8)	6737(8)	2684(6)	34.5(16)
N4	2269(10)	6893(11)	3057(7)	45(2)
N2	2896(9)	4049(9)	3656(7)	43(2)
C6	1304(12)	5306(10)	2412(8)	39(2)
C13	2334(11)	3215(11)	1116(7)	36(2)
C12	2375(11)	4639(11)	1349(8)	41(2)
C9	1714(11)	8287(12)	3353(9)	46(2)
C7	-67(11)	8046(10)	2752(8)	39(2)
C11	2560(15)	8843(14)	3844(11)	66(3)
C8	238(12)	9052(12)	3177(9)	46(2)
C5	4050(18)	2701(19)	5057(11)	78(4)
C18	1094(13)	3210(13)	807(9)	51(3)
C2	1569(15)	2886(14)	4612(9)	56(3)
C3	2840(14)	3219(13)	4453(9)	52(3)
C1	810(12)	3629(12)	3870(9)	44(2)
C14	3460(12)	1912(11)	1265(9)	48(3)
C17	1068(14)	1890(14)	602(9)	54(3)
C16	2224(14)	576(12)	724(9)	50(3)
C10	-1405(13)	8233(13)	2361(10)	54(3)
C19	2180(20)	-863(17)	482(12)	81(5)
C15	3408(15)	616(13)	1076(10)	60(3)
C4	-612(16)	3651(16)	3656(11)	65(3)

Anexo B

- Figura B1.** Voltamperograma cíclicos del complejo **1** de –2 a 2 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 10 mV/s, en solución TBAPF₆/CH₃CN 0.1 M, utilizando ITO como electrodo de trabajo y calomel como electrodo de referencia. 105
- Figura B2.** Voltamperograma cíclicos del complejo **2** de –2 a 2 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 10 mV/s, en solución TBAPF₆/CH₃CN 0.1 M, utilizando ITO como electrodo de trabajo y calomel como electrodo de referencia. 105
- Figura B3.** Voltamperograma cíclicos del complejo **3** de –2 a 2 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 10 mV/s, en solución TBAPF₆/CH₃CN 0.1 M, utilizando ITO como electrodo de trabajo y calomel como electrodo de referencia. 106
- Figura B4.** Voltamperograma cíclicos del complejo **4** de –2 a 2 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 10 mV/s, en solución TBAPF₆/CH₃CN 0.1 M, utilizando ITO como electrodo de trabajo y calomel como electrodo de referencia. 106
- Figura B5.** Voltamperograma cíclicos del complejo **5** de –2 a 2 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 10 mV/s, en solución TBAPF₆/CH₃CN 0.1 M, utilizando ITO como electrodo de trabajo y calomel como electrodo de referencia. 107

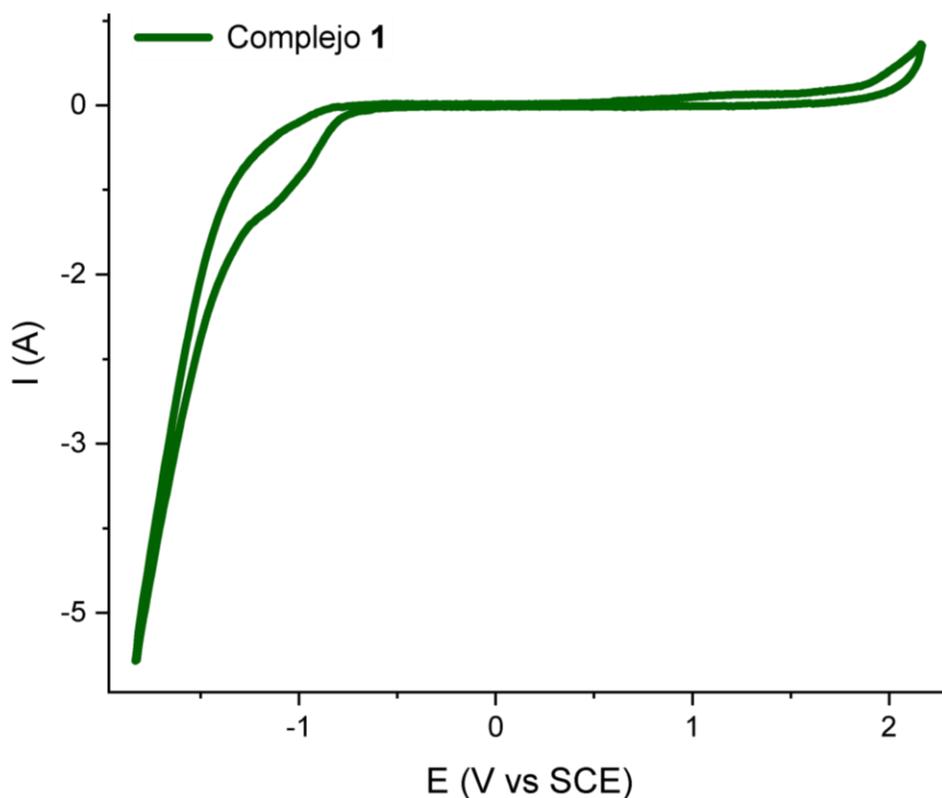


Figura B1. Voltamperograma cíclicos del complejo 1 de -2 a 2 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 10 mV/s, en solución TBAPF₆/CH₃CN 0.1 M, utilizando ITO como electrodo de trabajo y calomel como electrodo de referencia.

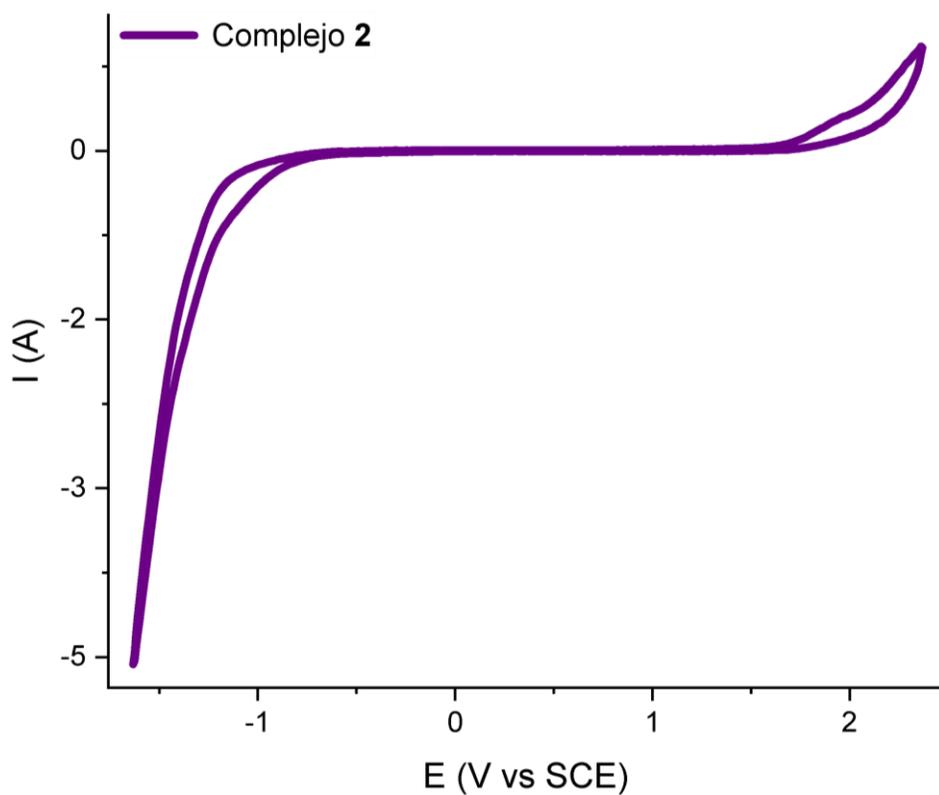


Figura B2. Voltamperograma cíclicos del complejo 2 de -2 a 2 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 10 mV/s, en solución TBAPF₆/CH₃CN 0.1 M, utilizando ITO como electrodo de trabajo y calomel como electrodo de referencia.

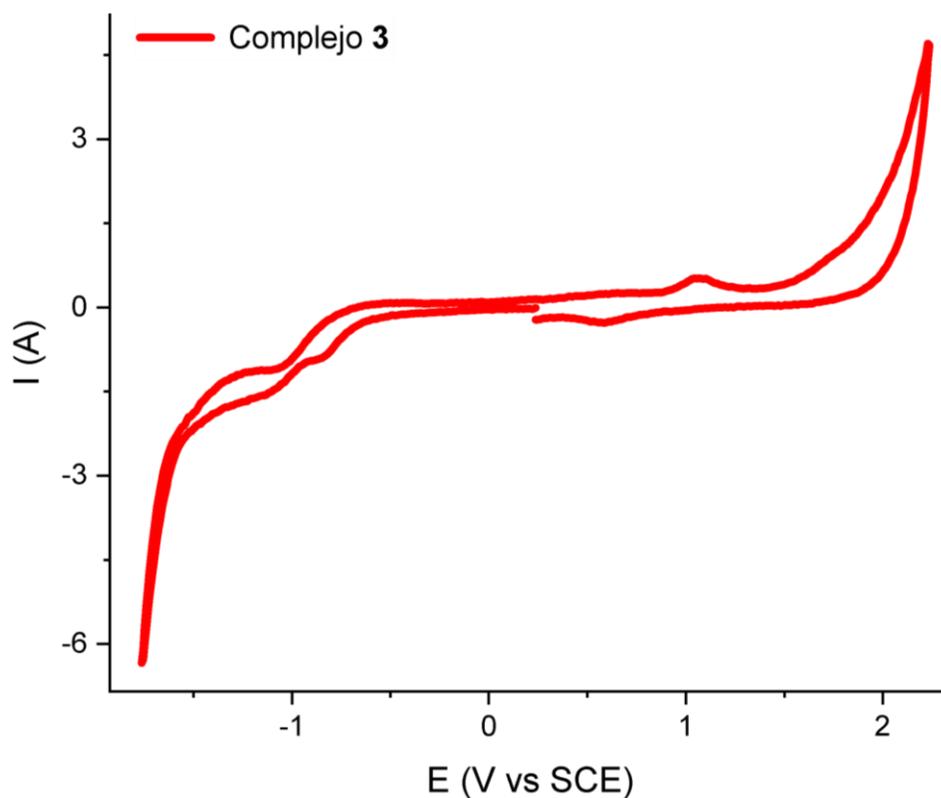


Figura B3. Voltamperograma cíclicos del complejo **3** de -2 a 2 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 10 mV/s, en solución TBAPF₆/CH₃CN 0.1 M, utilizando ITO como electrodo de trabajo y calomel como electrodo de referencia.

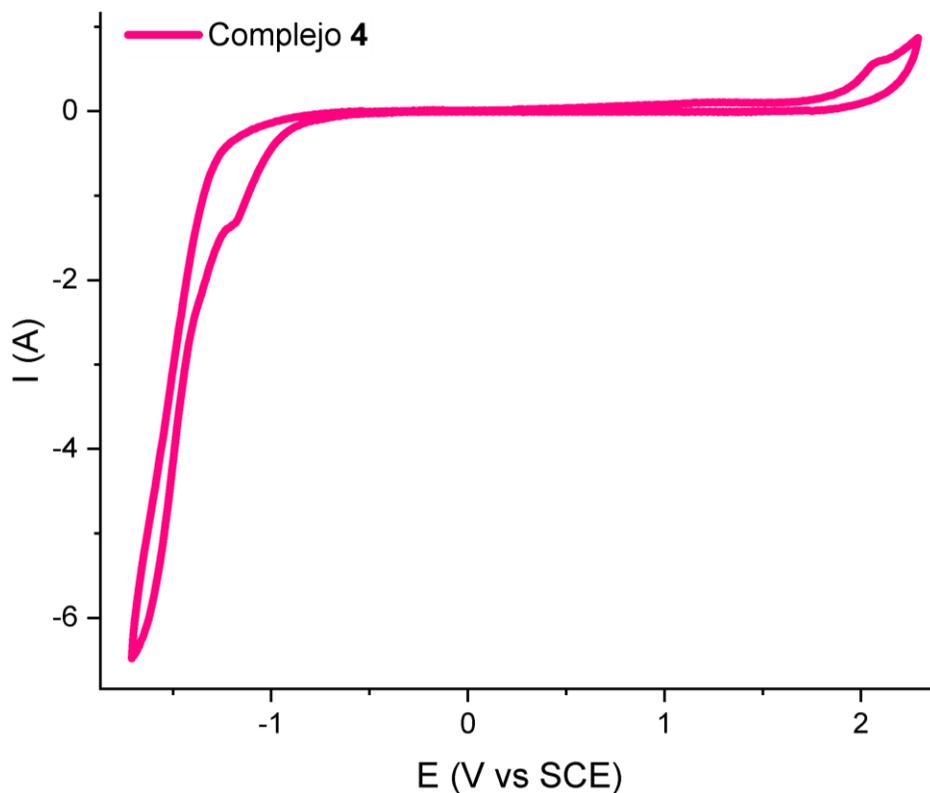


Figura B4. Voltamperograma cíclicos del complejo **4** de -2 a 2 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 10 mV/s, en solución TBAPF₆/CH₃CN 0.1 M, utilizando ITO como electrodo de trabajo y calomel como electrodo de referencia.

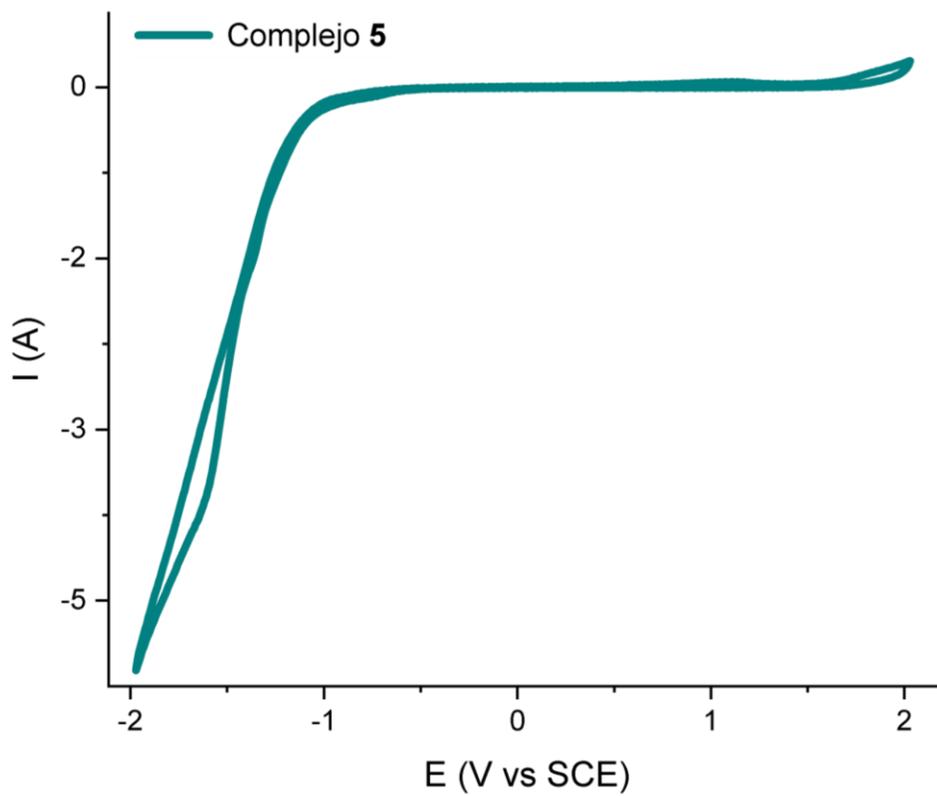


Figura B5. Voltamperograma cíclicos del complejo **5** de -2 a 2 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 10 mV/s, en solución TBAPF₆/CH₃CN 0.1 M, utilizando ITO como electrodo de trabajo y calomel como electrodo de referencia.

Determinación voltamperométrica de los orbitales frontera de complejos de Pd(II) para su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos.
Voltammetric determination of the frontier orbitals of Pd(II) complexes for their potential application in optoelectronic devices.

B. Lagunas-Simón ^{a,*}, V. Salazar-Pereda ^a, M. A. Veloz-Rodríguez ^b, O. J. Hernández-Ortiz ^{b,c}
M. Ortiz-Hernández ^a, M. A. Gómez-Bonilla ^a

^aÁrea Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^bÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^cLaboratorio de Química Supramolecular y Nanociencias de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología del Instituto Politécnico Nacional, Av. Acueducto s/n Barrio la laguna Ticomán, Ciudad de México, 07340, México.

Resumen

Se reporta la determinación de los orbitales frontera (HOMO y LUMO) de un par de compuestos organometálicos (PdCl₂L y PdBr₂L). Este tipo de compuestos han cobrado gran interés por sus prometedoras propiedades y aplicación en optoelectrónica, ya que combinan las ventajas de los materiales orgánicos e inorgánicos, su potencial uso está determinado en gran parte por los valores de sus orbitales frontera. Entre los métodos utilizados para conocer esta información, se considera a la voltamperometría cíclica, la cual permite determinar de forma indirecta dichos niveles de energía mediante la determinación los potenciales del comienzo de los procesos de oxidación y reducción de las moléculas en estudio. Los complejos PdCl₂L y PdBr₂L fueron caracterizados por el método mencionado, con los datos obtenidos se procedió al cálculo de los orbitales frontera y el bandgap. De acuerdo con los resultados, los valores se encuentran dentro del rango reportado para semiconductores, indicando que los complejos son viables para ser empleados en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

Palabras Clave: Compuestos organometálicos, voltamperometría cíclica, dispositivos optoelectrónicos.

Abstract

The determination of the frontier orbitals (HOMO and LUMO) of a pair of organometallic compounds (PdCl₂L and PdBr₂L) is reported. This type of compounds have gained great interest due to their promising properties and application in optoelectronics, since they combine the advantages of organic and inorganic materials, their potential use is largely determined by the values of their frontier orbitals. Among the methods used to know this information, cyclic voltammetry is considered, which allows to determine indirectly these energy levels by determining the potentials of the beginning of the oxidation and reduction processes of the molecules under study. The PdCl₂L and PdBr₂L complexes were characterized by the mentioned method, and with the data obtained the frontier orbitals and bandgap were calculated. According to the results, the values are within the range reported for semiconductors, indicating that the complexes are viable to be used in the fabrication of optoelectronic devices.

Keywords: Organometallic compounds, cyclic voltammetry, optoelectronic devices.

1. Introducción

En años recientes la síntesis y estudio de compuestos organometálicos ha cobrado gran interés por sus prometedoras propiedades para ser empleados en optoelectrónica y fotónica

(Popczyk *et al.*, 2019; Shanmuga Sundar *et al.*, 2021). Los compuestos organometálicos combinan las ventajas de los materiales orgánicos e inorgánicos, destacando su procesamiento y resistencia ante irradiación láser (Sathiskumar y Balakrishnan, 2022). Los compuestos

*Autor para la correspondencia: la277800@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: la277800@uaeh.edu.mx (Beatriz Lagunas-Simón), salazar@uaeh.edu.mx (Verónica Salazar-Pereda), mveloz@uaeh.edu.mx (María Aurora Veloz-Rodríguez), javier_hernandez@uaeh.edu.mx (Oscar Javier Hernández-Ortiz), marianaorh@gmail.com (Mariana Ortiz-Hernández), go175823@uaeh.edu.mx (Manuel Alejandro Gómez-Bonilla).

Historial del manuscrito: recibido el 05/10/2022, última versión-revisada recibida el 12/11/2022, aceptado el 13/11/2022, publicado el 12/12/2022. **DOI:** <https://doi.org/10.29057/icbi.v10iEspecial7.9956>



organometálicos presentan transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y procesos de transferencia de carga intramolecular característicos de sistemas conjugados orgánicos (Jesuraj *et al.*, 2020), además de la transferencia de ligante a metal (LMCT), de metal a ligante (MLCT) y transiciones d-d (Popczyk *et al.*, 2019), estos procesos impactan de forma positiva en las propiedades ópticas de los materiales (Shanmuga Sundar *et al.*, 2021; Taboukhat *et al.*, 2020).

En los últimos años se ha incrementado el desarrollo de materiales para óptica no lineal (Taboukhat *et al.*, 2020) y para la fabricación de dispositivos como OLEDs (por sus siglas en inglés, Organic Light Emitting Diodes) y celdas solares (Liu *et al.*, 2020; Smolentsev *et al.*, 2020). Entre otras características que deben cumplir los materiales con potencial uso en optoelectrónica, destaca el rol de los orbitales frontera, que determinan la viabilidad de ser incluidos en la arquitectura de un dispositivo optoelectrónico (Zhou, 2018). Los niveles HOMO (por sus siglas en inglés, Highest Occupied Molecular Orbital), LUMO (por sus siglas en inglés, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) y por lo tanto también el bandgap (banda prohibida), son parámetros clave que se identifican con la conductividad necesaria para su aplicación en: diodos, celdas solares, OLEDs, etc.

Se ha reportado el uso de materiales organometálicos para la fabricación de OLEDs como capa transportadora de huecos (Liu *et al.*, 2020) con un HOMO de -4.9 eV, cumpliendo que su valor debe ser mayor que el HOMO del material activo. Asimismo, se han empleado materiales organometálicos como aditivos en la capa principal de un OLED (Song *et al.*, 2019) con valores de HOMO y LUMO alrededor de -5.2 eV y -2.98 eV respectivamente, con bandgaps de 2.22 eV. En el caso de celdas solares de perovskita, se ha reportado el uso de materiales organometálicos en la capa transportadora de electrones aprovechando valores de LUMO relativamente bajos (menores a 5eV) (Wang *et al.*, 2021). También se han desarrollado polímeros de moléculas pequeñas con segmentos organometálicos de platino obteniendo valores de HOMO y LUMO de 5.4eV y 3.9eV respectivamente (Wong & Ho, 2010).

Los métodos electroquímicos son una herramienta poderosa para probar que existen reacciones que involucran transferencias de electrones. En química inorgánica, el cambio químico resultante suele ser la oxidación o reducción de un complejo metálico (Elgrishi, 2018). Dentro de los métodos utilizados para conocer esta información, se ha empleado la voltamperometría cíclica (VC), la cual proporciona los potenciales de oxidación y reducción de las moléculas en estudio, disueltas en disolventes de alta permitividad eléctrica en contacto con ellos (Sworakowski, 2018).

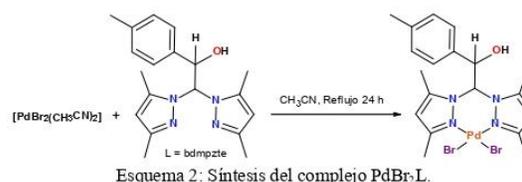
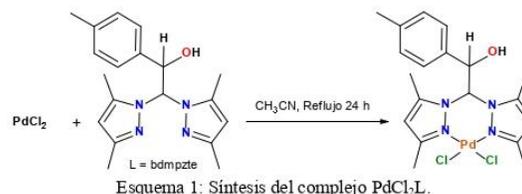
El paladio en complejos organometálicos puede aportar su capacidad para adsorber hidrógeno sobre la superficie y dentro de su red, lo que le otorga una importancia fundamental en muchos procesos industriales como catálisis, pilas de combustible, entre otros (Fuentes, A.F. *et al.* 2015). Entre los trabajos reportados, se encuentran los estudios electroquímicos por voltamperometría cíclica de Pd(II) con 5, 10, 15, 20-tetrakis(4-N,N-difenilaminofenil)porfirina; utilizando un electrodo de Pt en 1,2-dicloroetano con TBAPF₆ como

electrolito de soporte y un electrodo de referencia de alambre de plata. Las películas formadas fueron conductoras, estables, reproducibles y demostraron ser eficientes en la generación de efectos fotoeléctricos; reportando -3.33 eV como valor de HOMO (Gervaldo *et al.*, 2010).

En complejos con el ligante heteroescorpionato ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acético, no se observaron reacciones no deseadas, como la disociación del ligante, ni una menor estabilidad durante el proceso de oxidación/reducción. Por su parte, las medidas de VC mostraron un comportamiento redox irreversible para los complejos [Mn(bdmpza)₂]BF₄ y [Co(bdmpza)₂]BF₄ con potenciales de 340 mV y 782 mV, respectivamente. Estos valores están en el rango de varios electrolitos que contienen cobalto y que ya han sido probados en DSSCs (por sus siglas en inglés, Dye Sensitized Solar Cells) hasta ahora. Sin embargo, la escasa solubilidad en disolventes polares de los complejos les ha impedido la aplicación en DSSCs (Pflock, *et al.*, 2017).

2. Metodología

La síntesis del ligante heteroescorpionato (L) 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-p-toliletanol (bdmpzte) y los complejos PdBr₂L y PdCl₂L (ver Esquema 1 y 2), se llevó a cabo de acuerdo a la metodología descrita en la bibliografía (González-Montiel *et al.*, 2021). Por lo que, se trabajó con complejos sólidos de color anaranjado, solubles en DMSO (Dimetilsulfóxido), DMF (Dimetilformamida) y CH₃CN (Acetonitrilo), teniendo así, una geometría piramidal cuadrada.



La caracterización por voltamperometría cíclica se realizó con un potenciostato/galvanostato (PAR) 263A, empleando una celda electroquímica de 3 electrodos, donde se usaron:

- Electrodo de trabajo: sustrato (A = 1 cm²) cubierto con una película de ITO (por sus siglas en inglés, Indium Tin Oxide)
- Electrodo de referencia: calomel (KCl 0.1M)
- Contraelectrodo: Grafito

El escaneo se realizó de -2 V a 2 V vs SCE (por sus siglas en inglés, Saturated Calomel Electrode) iniciando el barrido en dirección catódica, a una velocidad de 10 mV/s. El sistema electroquímico estuvo conformado por una solución

desoxigenada de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0.1 M (TBAPF₆) en acetonitrilo anhidro a temperatura ambiente y el complejo estudiado (PdCl₂L y PdBr₂L) disuelto en ella.

La estimación de los valores de los orbitales frontera se realizó a partir de los potenciales de oxidación y reducción, mismos que se pueden observar en el voltamperograma, estos potenciales hacen referencia al momento en el que se inicia la inyección de huecos o electrones al orbital HOMO y LUMO, respectivamente. Para la determinación de los valores de dichos orbitales se usaron las ecuaciones (1)–(3) (Cardona *et al.*, 2011).

$$HOMO = -(E_{onset\ ox} + 4.4) = eV \quad (1)$$

$$LUMO = -(E_{onset\ red} + 4.4) = eV \quad (2)$$

$$E_{bandgap} = LUMO - HOMO = eV \quad (3)$$

3. Resultados y discusiones

Los voltamperogramas cíclicos de los complejos PdCl₂L y PdBr₂L se presentan en las bs 1 y 2. Resaltando posteriormente los picos anódicos y catódicos, donde se lleva a cabo la oxidación y reducción respectivamente, ver figuras 3 y 4.

Del voltamperograma de PdCl₂L, ver Figura 3, se obtiene un potencial de oxidación de 1.83 V correlacionado con uno de reducción de -0.93 V; por lo que, usando las ecuaciones anteriormente mencionadas, se tienen los valores de -6.23 eV, -3.47 eV y 2.76 eV para HOMO, LUMO y bandgap, respectivamente. Mientras que en el voltamperograma de PdBr₂L, ver Figura 4, se muestra un potencial de oxidación de 1.62 V correlacionado con un potencial de reducción de -0.96 V, dando los valores de -6.02, -3.44 y 2.58 para HOMO, LUMO y bandgap, respectivamente. La información mencionada se recopiló en la Tabla 1, notándose que los datos de las bandas prohibidas son concordantes con las propiedades de los semiconductores, cuyos valores oscilan entre 2.3–4 eV (Kim *et al.*, 2020).

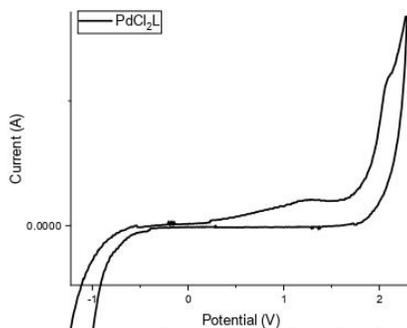


Figura 1: Voltamperograma cíclico del complejo PdCl₂L, de -2 a 2 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 10 mV/s, en solución TBAPF₆/CH₃CN 0.1 M, utilizando ITO como electrodo de trabajo y calomel como electrodo de referencia.

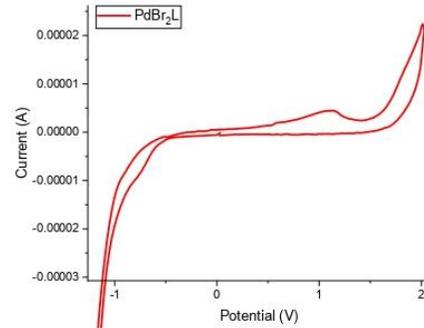


Figura 2: Voltamperograma cíclico del complejo PdBr₂L, de -2 a 2 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 10 mV/s, en solución TBAPF₆/CH₃CN 0.1 M, utilizando ITO como electrodo de trabajo y calomel como electrodo de referencia.

En el caso de los materiales reportados en este trabajo, los valores de sus orbitales frontera pueden sugerir el potencial uso en la capa transportadora de electrones con un material activo afin, o evaluar su contribución en la capa activa mezclándolo con otro material activo con el fin de mejorar sus propiedades.

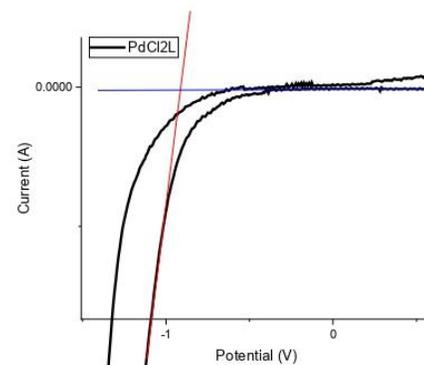
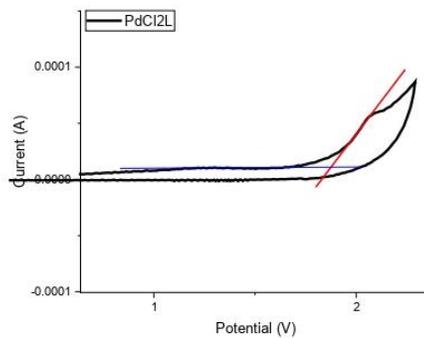


Figura 3. Voltamperograma cíclico de PdCl₂L, a) $E_{onset\ ox} = 1.87$ V y b) $E_{onset\ red} = -0.91$ V.

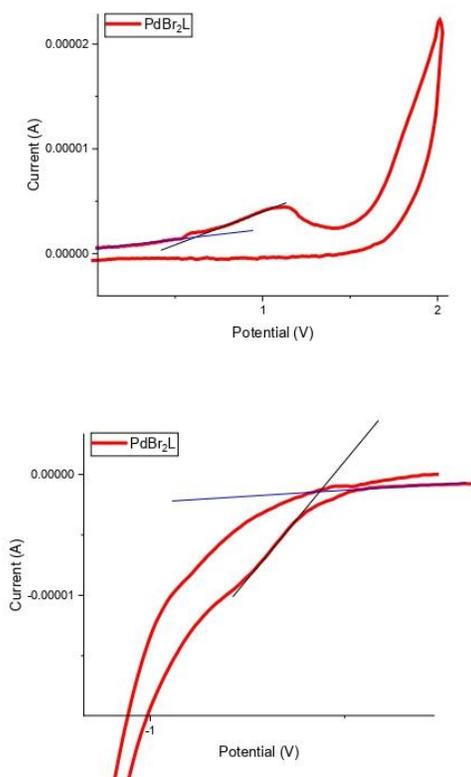


Figura 4. Voltamperograma cíclico de PdBr₂L, a) E_{onset ox} = 1.56 V y b) E_{onset red} = -0.56 V.

Tabla 1: Parámetros obtenidos de VC.

	PdCl ₂ L	PdBr ₂ L
E _{onset red} (V)	-0.91	-0.56
E _{onset ox} (V)	1.87	1.56
HOMO (eV)	-6.27	-5.96
LUMO (eV)	-3.49	-3.84
Bandgap (eV)	2.78	2.12

4. Conclusiones

El estudio voltamperométrico indica que los complejos de Pd (II), tienen un comportamiento como semiconductores, al tener valores de bandgap en 2.78 eV (PdCl₂L) y 2.12 eV (PdBr₂L). Los orbitales frontera HOMO (-6.27 eV y -5.96 eV) y LUMO (-3.49 eV y -3.84 eV) obtenidos demuestran que, son posibles candidatos para su uso en dispositivos optoelectrónicos, siendo a su vez una oportunidad de incluir el ligante heteroescorpionato en dicha aplicación. Por lo que, al ser candidatos para aplicaciones optoelectrónicas, se sugiere evaluar sus propiedades ópticas y no lineales para definir la aplicación más favorable de estos complejos.

Agradecimientos

A CONACYT por la beca otorgada para los estudios de Maestría (1096885).

A CONACYT-México (Cátedras-CONACyT-2016-222) y CONACYT (proyecto 0223800).

Referencias

- Cardona, C. M., Li, W., Kaifer, A. E., Stockdale, D., y Bazan, G. C. (2011). Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Advanced Materials*, 23(20), 2367–2371. DOI: 10.1002/adma.201004554
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., y Dempsey, Jillian L., (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95, 2, 197–206. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361
- Fuentes, A. S., Filippin, A.F., Aguirre, M. del C. (2015). Pd Nucleation and Growth Mechanism Deposited on Different Substrates. *Procedia Materials Science*, 8, 541–550. DOI: 10.1016/j.mspro.2015.04.107
- Gervaldó, M., Funes, M., Durantini, J., Fernandez, L., Fungo, F. y Otero, L. (2010). Electrochemical polymerization of palladium (II) and free base 5,10,15,20-tetrakis(4-N,N-diphenylaminophenyl)porphyrins: Its applications as electrochromic and photoelectric materials. *Electrochimica Acta*, 55(6), 1948–1957. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.11.014
- González-Montiel, S., Sandoval-Chávez, C. I., Castillo-Moreno, M. A., Mendoza-Espinosa, D., Vázquez-Pérez, J. M., Cruz-Borbolla, J. y Salazar-Pereda, V., (2021). Coordination from heteroscorpionate ligand towards Pd(II) via Pd...H₂O-C(sp³) interaction: structural and catalytic studies. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 26, 2661-2668. DOI: 10.1002/ejic.202100351
- Jesuraj, P. J., Somasundaram, S., Kamaraj, E., Hafeez, H., Lee, C., Kim, D., Won, S. H., Shin, S. T., Song, M., Kim, C. S., Park, S. y Ryu, S. Y. (2020). Intramolecular charge transfer-based spirobifluorene-coupled heteroaromatic moieties as efficient hole transport layer and host in phosphorescent organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 85, 105825. DOI: 10.1016/j.orgel.2020.105825
- Kim, S., Lee, M., Hong, C., Yoon, Y., An, H., Youn, Y., Han, S., *et al.* (2020). A band-gap database for semiconducting inorganic materials calculated with hybrid functional. *Scientific Data*, 7(1). DOI: 10.1038/s41597-020-00723-8
- Liu, S., Wang, Y.-C., Chang, C.-M., Yasuda, T., Fukui, N., Maeda, H., Long, P., Nakazato, K., Jian, W.-B., Xie, W., Tsukagoshi, K. y Nishihara, H. (2020). Solution-processed organometallic quasi-two-dimensional nanosheets as a hole buffer layer for organic light-emitting devices. *Nanoscale*, 12(13), 6983–6990. DOI: 10.1039/D0NR00240B
- Pflock, S., Beyer, A., Müller, L. y Burzlaff, N. (2017). Homoleptic, di- and trivalent transition metal complexes with monoanionic N,N,O-heteroscorpionate ligands: Potential redox mediators for dye-sensitized solar cells? *Polyhedron*, 125, 34–43. DOI: 10.1016/j.poly.2016.08.011
- Popczyk, A., Aamoun, A., Migalska-Zalas, A., Plóciennik, P., Zawadzka, A., Mysliwiec, J. y Sahraoui, B. (2019). Selected organometallic compounds for third order nonlinear optical application. *Nanomaterials*, 9(2), 1–15. DOI: 10.3390/nano9020254
- Sathiskumar, S. y Balakrishnan, T. (2022). Laser damage threshold, antimicrobial efficacy and physicochemical properties of an organometallic L-proline lithium chloride monohydrate single crystal for NLO application and optoelectronic device fabrication. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(25), 20280–20292. DOI: 10.1007/s10854-022-08844-z
- Shannuga Sundar, G. J., Ravi Kumar, S. M., Sagayaraj, P., Selvakumar, S., Shanthi, C., Sivaraj, S. y Gunaseelan, R. (2021). Structural, mechanical, thermal, electrical, second- and third-order nonlinear optical characteristics of MCBT NLO crystal for optoelectronics device and laser applications. *Bulletin of Materials Science*, 44(3). DOI: 10.1007/s12034-021-02491-6
- Smolentsev, G., Milne, C. J., Guda, A., Haldrup, K., Szlachetko, J., Vogt, M., *et al.* (2020). Taking a snapshot of the triplet excited state of an OLED organometallic luminophore using X-rays. *Nature Communications*, 11(1), 1–9. DOI: 10.1038/s41467-020-15998-z
- Song, W. L., Mao, H. T., Shan, G. G., Gao, Y., Cheng, G. y Su, Z. M. (2019). Organometallic Ir(III) Phosphors Decorated by Carbazole/Diphenylphosphoryl Units for Efficient Solution-Processable OLEDs with Low Efficiency Roll-Offs. *Inorganic Chemistry*, 58(20), 13807–13814. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01601
- Sworakowski, J. (2018). How accurate are energies of HOMO and LUMO levels in small-molecule organic semiconductors determined from cyclic voltammetry or optical spectroscopy?. *Synthetic Metals*, 235, 125–130. DOI: 10.1016/j.synthmet.2017.11.013

- Taboukhat, S., Kichou, N., Fillaut, J. L., Alévêque, O., Waszkowska, K., Sahraoui, B., *et al.* (2020). Transition metals induce control of enhanced NLO properties of functionalized organometallic complexes under laser modulations. *Scientific Reports*, 10(1), 1–15. DOI: 10.1038/s41598-020-71769-2
- Wang, J., Li, J., Zhou, Y., Yu, C., Hua, Y., Yu, Y., Li, R., Lin, X., Chen, R., Wu, H., Xia, H., & Wang, H. L. (2021). Tuning an Electrode Work Function Using Organometallic Complexes in Inverted Perovskite Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 143(20), 7759–7768. DOI: 10.1021/jacs.1c02118
- Wong, W. Y., & Ho, C. L. (2010). Organometallic photovoltaics: A new and versatile approach for harvesting solar energy using conjugated polymetallaynes. *Accounts of Chemical Research*, 43(9), 1246–1256. DOI: 10.1021/ar1000378
- Zhou, H., Cui, X., Yuan, C., Cui, J., Shi, S. y Yin, J., (2018). Band-Gap Tuning of Organic–Inorganic Hybrid Palladium Perovskite Materials for a Near-Infrared Optoelectronics Response. *American Chemical Society Omega*, 3, 10, 13960–13966. DOI: 10.1021/acsomega.8b02012

Apéndice A.

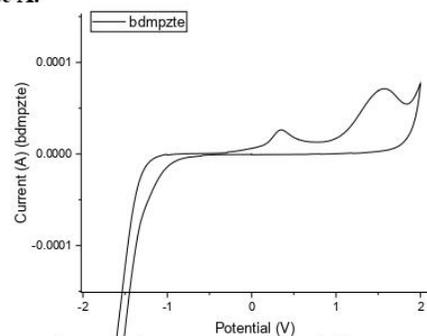


Figura 5. Voltamperograma cíclico de bdmpte.