

DIMETILGLIOXIMA: un reactivo químico con 100 años de historia *Dimethylglyoxime: a chemical reagent with 100 years of history*

Ricardo R. Contreras^{1*}, Luis M. Barrientos-Contreras¹, Jerica M. Montilla-Suárez¹, Rubén A. Sánchez-Vargas¹, Luigi Manfredy²

¹Laboratorio de Organometálicos, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, 5101

²Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, 5101; manfredy@ula.ve

* Correspondencia: ricardo@ula.ve

Recibido 15 abril 2019; Aceptado 22 mayo 2019; Publicado 06 junio 2019

Resumen:

La dimetilgloxima (diacetildioxima o butano-2,3-dioxima), dmgH_2 , es uno de los quelatos de uso más extendido en química de coordinación y analítica. La reacción de formación del bis(dimetilgloximato) de níquel (II), reportada por Lev A. Chugaev (Tschugaeff) en 1905, constituye una de las primeras pruebas específicas para la identificación cualitativa de un metal de transición. Desde entonces, y por más de un siglo, la dimetilgloxima adquirió importancia como un notable agente quelante, y sus compuestos complejos se han venido utilizando en áreas como la química inorgánica, catálisis, electroquímica, ciencia de materiales, entre otras. En este artículo, presentamos una breve revisión de la dimetilgloxima, los dimetilgloximatos metálicos y algunas de sus aplicaciones más representativas. La revisión indica que, además de su gran éxito como reactivo analítico para la determinación de metales, existen importantes estudios de los dimetilgloximatos metálicos como catalizadores de diversas reacciones, destacando la producción de hidrógeno molecular, una reacción de importancia por su impacto en la economía del hidrógeno y la química verde.

Palabras clave:

Dimetilgloxima, dimetilgloximato, metales de transición, quelato, química analítica, química de coordinación.

Abstract:

Dimethylglyoxime (diacetyl dioxime or butane-2,3-dioxime), dmgH_2 , is one of the most widely used chelates in coordination and analytical chemistry. The reaction of formation of nickel(II) bis(dimethylglyoximate), reported by Lev A. Chugaev (Tschugaeff) in 1905, constitutes one of the first specific tests for the qualitative identification of a transition metal. Since then, and for more than a century, dimethylglyoxime became important as a remarkable chelating agent, and its complex compounds have been used in areas such as inorganic chemistry, catalysis, electrochemistry, materials science and other areas. In this article, we present a short review of the dimethylglyoxime, of metal dimethylglyoximates and some typical applications. The review indicates that, in addition to its greater success as an analytical reagent for the determination of metals, there exists several studies of metal dimethylglyoximates as catalysts for various reactions, highlighting the production of molecular hydrogen, an important reaction due to its significance in the hydrogen economy and green chemistry.

Keywords:

Dimethylglyoxime, dimethylglyoximate, transition metals, chelate, analytical chemistry, coordination chemistry.

1 Introducción

En el área de la química de coordinación (Basolo & Johnson, 1964), los agentes quelantes ocupan un lugar preponderante como ligandos de interés significativo (Kauffman, 2011). Agentes quelantes como el ácido etilendiaminotetracético (EDTA) (Molar, 2013) o los compuestos tipo *N,N'*-bis(salicilideno)etilendiamina (H_2salen) (Contreras & Rojas, 2018), entre otros, han sido muy utilizados en la química analítica como reactivos para las titulaciones complejométricas (complejometría) (West, 1969). Ahora bien, dentro de los quelatos también ocupa un lugar preponderante la dimetilglioxima, un compuesto que por más de cien años (Kolthoff & Elving, 1959) ha ocupado un papel preponderante en el análisis químico cualitativo y cuantitativo (Valcarcel, 2000). La dimetilglioxima, ($dmgH_2$), es el reactivo más utilizado en las “marchas analíticas” para la identificación cualitativa de níquel, por formación del

bisdimetilglioximato de níquel(II), un sólido de característico color rojo. Esta reacción fue reportada originalmente en 1905 por el químico ruso Lev Aleksandrovich Chugaev (el apellido es traducido también como “Tschugaeff”) (1873-1922), profesor de química de la Universidad de San Petersburgo (Tschugaeff, 1905). Chugaev desarrolló un trabajo pionero en el campo de la química de coordinación (Kauffman, 1973). Desde entonces, la dimetilglioxima goza de una popularidad como un reactivo analítico, no solo para el níquel(II) sino para muchos otros metales de transición, que forman compuestos coloreados, muy adecuados para el desarrollo de métodos colorimétricos (Mitchell, 1945) de identificación y cuantificación. Desde un punto de vista técnico y económico, la dimetilglioxima tienen ventajas, especialmente porque su síntesis consiste en la reacción entre la butanona y el nitrito de etilo, seguida de una reacción con monosulfonato de hidroxilamina (fig. 1).

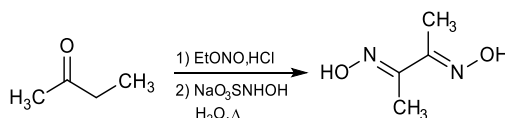


Figura 1: Síntesis de la dimetilglioxima a partir de butanona (Semon & Damerell, 1943).

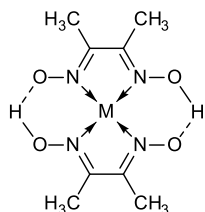


Figura 2: Estructura del complejo clásico bisdimetilglioximato de metal (II), $[M(II)(dmgH)_2]$, $M = Ni, Fe, Co, Pd, Pt$.

La dimetilglioxima puede formar complejos plano cuadrados, $[M(dmgh)_2]$ (fig. 2), u octaédricos, $[M(dmgh)_2X_2]$, con $M = Ni(II), Fe(II)/(III), Co(II)/(III), Pd(II), Pt(II)$, otros metales de transición (Cotton & Wilkinson, 1988) y algunos lantánidos (Sastri, 2003), una reacción favorecida por el efecto quelato (Hancock, 1992). El propio Chugaev discutió sobre la formación de anillos quelatos con diaminas y níquel(II) (Tschugaeff, 1906). Al momento de coordinar, la dimetilglioxima, o mejor, su base conjugada el dimetilglioximato, $(dmgh)^-$, adopta una configuración “anti” que favorece el establecimiento de enlaces de hidrógeno entre los protones de las oximas, que le permite formar un anillo quelato de cinco miembros (Lee, 1977), y estabilizar cationes divalentes, en un ambiente plano-cuadrado, con un entorno metálico $M(N_4)$ y grupo puntual D_{2h} .

En el presente artículo, se expone una breve revisión sobre la importancia de la dimetilglioxima en el área de la química de coordinación, y algunas otras aplicaciones, que hacen que este ligando no haya perdido su vigencia en los últimos cien años.

2 Metodología

Este artículo desarrolla una investigación cualitativa-documental sobre la dimetilglioxima, su importancia en la química de coordinación y algunas de sus aplicaciones. Se utilizaron bases de datos reconocidas en el área de la química tales como: *Chemical Abstracts* (SciFinder), *SCOPUS*, *Science Direct*, *Web of Science (ISI web)*, utilizando como entrada las siguientes palabras clave: *dimethylglyoxime, metallic complexes, coordination chemistry, nickel complexes*, entre otras, y combinaciones de ellas. Se empleó el rango de tiempo más amplio permitido por estas bases de datos, usando como punto de partida la publicación de Lev A. Chugaev (Tschugaeff, 1905).

3 Resultados y Discusión

Aspectos generales del ligando dimetilglioxima

Los primeros estudios sistemáticos con el ligando dimetilglioxima fueron publicados por Lev A Chugaev en la revista alemana clásica de química *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, a partir de 1905. En sus trabajos, Chugaev reportó la actividad quelante de la dimetilglioxima frente a metales de transición, un trabajo fundamental en la historia de la química de coordinación (Kauffman, 2011). A partir de ese momento, la dimetilglioxima adquiere importancia, especialmente por la posibilidad de utilizar los bisdimetilglioximatos de metales en la química analítica, para identificar y cuantificar cationes de metales de transición. De hecho, la dimetilglioxima es históricamente el primer reactivo orgánico específico para pruebas de identificación de níquel (Kaufman, 1963) que, adicionalmente, pudo ser cuantificado, mediante la formación del complejo clásico bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')níquel(II), con un límite de detección del orden de las partes por millón (Willie, 2003). La formación de complejos bisdimetilglioximato metálicos esta favorecida por el efecto quelato y, adicionalmente, por un efecto asociado a los hidroxilos de la oxima. De hecho, la forma más común en que la dimetilglioxima reacciona para coordinar un metal de transición pasa por la pérdida del protón de una de las oximas, para formar el anión $(dmgH)^-$, bajo esta forma, el ahora dimetilglioximato tiene la posibilidad de formar un enlace de hidrógeno del tipo $=N-O^{\cdots}H-O-N^{\cdots}=\text{O}$ (Rovira *et al.*, 2002), que orienta a los dos dimetilglioximatos a ordenarse, casi como un “efecto plantilla”, alrededor del metal de transición, en un anillo heterocíclico (macrociclo) altamente plano, muy similar al ambiente que ofrece un anillo aza-, oxo- o tioporfirínico (Matano, 2017) o el macrociclo cyclam. El cyclam, 1,4,8,11-tetraazaciclodecane, y sus compuestos relacionados (Barefield, 2010), constituyen una familia de quelatos muy utilizados para acomplejar níquel(II) ($3d^8$, estado fundamental 3F) y otros metales de transición (Elias, 1999). La estructura del bisdimetilglioximato de níquel confirma el grado de planaridad del sistema, con un níquel(II) que estaría formando enlaces a través de una hibridación d_{sp^2} ($d_{x^2-y^2}$) (Parish, 1977), una longitud de enlace Ni-N del orden de 1,85 Å (Williams *et al.*, 1959), y un espectro de infrarrojo característico para un complejo plano cuadrado, $[M(II)(dmgH)_2]$, con M = Ni, Cu, Co, Pd, Pt, en una simetría D_{2h} entorno al centro metálico (Bigotto *et al.*, 1970; Orel *et al.*, 1980), y octaédrico, $[Co(III)(dmgH)_2X(py)]$, con X = Cl, Br, I, $-CH_3$ y py = piridina, (Rutherford & Thornton, 1978). Es importante señalar que la dimetilglioxima también puede formar un quelato sin perder los protones de la oxima, como en el caso del complejo mixto $H_2dmg/Hdmg$: dicloro(dimetilglioxima- κ^2N,N')(dimetilglioximato-\kappa^2N,N')cobalto(III) (Ramesh *et al.*, 2008). La dimetilglioxima también puede formar con facilidad complejos octaédricos, los cuales tienen un interés particular en otras áreas diferentes a la química de coordinación o analítica, por ejemplo, presentan actividad en reacciones de transformación del grupo funcional o de interés catalítico (Gage & Branchaud, 1996). También se conoce el bis(dimetilglioximato- κ^2N,N')bis(piridina- κN)metal(II) (fig. 3), que tiene un particular interés debido a la posibilidad de utilizarlos como modelo de metalobiomoléculas.

La dimetilglioxima, $CH_3C(=NOH)C(=NOH)CH_3$, un sólido incoloro, con punto de fusión de 240-241 °C, se puede obtener comercialmente con más de un 99% de pureza [número de referencia: (a) Chemical Abstracts (CAS): 95-45-4; (b) Aldrich: 16,257-4; (c) Merck Index: 12,3295]. También está disponible comercialmente su sal disódica $CH_3C(=NONa)C(=NONa)CH_3$ [Chemical Abstracts (CAS): 75006-64-3; Aldrich: D16,010-5], y el propio bisdimetilglioximato de níquel, $[Ni(dmgh)_2]$ se puede adquirir con un 99% de pureza [Chemical Abstracts (CAS): 13478-93-8; Strem: 93-2815].

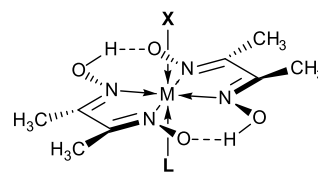


Figura 3: Estructura del complejo octaédrico $[M(II)(dmgH)_2(L)_2]$. (a) M = Mn y X = L = H_2O (Jadhav *et al.*, 2013). (b) M = Fe(II) y X = L = piridina (Pang *et al.*, 1977). (c) M = Co(III), X = Cl, Br, $-CH_3$ y L = piridina o anilina (Schurko & Wasylishen, 2000).

Dimetilglioxima en Química Analítica

Como se ha mencionado, quizá uno de los mayores campos de aplicación de la dimetilglioxima, y por el cual es más conocido a lo largo de la historia de la química, es el de la química analítica. La capacidad de formar quelatos estables con la gran mayoría de los metales de transición, hace que la dimetilglioxima sea, no solo el reactivo analítico por excelencia para la identificación y cuantificación de níquel(II), sino de una gran variedad de otros analitos. En tal sentido, se encuentran suficientemente descritos los procedimientos para las determinaciones cuantitativas de metales de transición con dimetilglioxima en las normas de la *American Society for Testing and Materials* (ASTM), especialmente la determinación gravimétrica o espectrofotométrica de níquel(II) (realizada a 530 nm), y otros elementos químicos, en matrices típicas como aguas potables o residuales, minerales y aleaciones de bronce o acero, entre otras, descritos, por ejemplo, en los métodos E1473-16, E478-08, E439-17, E352-18, E106-86, E75-76, E35-

88, E1938, solo por citar algunos (ASTM, 2016). Los históricos métodos gravimétricos (Bickerdike & Willard, 1952), o las titulaciones complejométricas con dimetilglioxima (Přibil & Chalmers, 2014), o los métodos espectrofotométricos, han sido muy populares a lo largo del siglo XX (Dulski, 1996), así como lo métodos electroquímicos. En este último caso, se han descrito varios métodos polarográficos para la determinación de trazas (partes por millón, ppm) y ultratrazas (partes por billón, ppb) de níquel(II) y cobalto(II), utilizando el electrodo de gota colgante de mercurio (Baxter, 1988; Torrance & Gatford, 1985). Así mismo, un área muy interesante es el desarrollo de electrodos de pasta de carbono modificados (CME por sus siglas en inglés) con dimetilglioxima, utilizados en la determinación de níquel en presencia de Cd, Cu, Co, Pb, Pd, Pt, y Zn (Baldwin *et al.*, 1986; Murray *et al.*, 1987), con buenos límites de detección (ng/L). Las titulaciones conductimétricas para la determinación de níquel(II), cobalto(II), manganeso(II) o plomo(II) con dimetilglioxima en medio amoniacal también han sido desarrollados en la metodología analítica clásica (Hall *et al.*, 1955). Actualmente, se encuentran reportados una gran cantidad de métodos electroanalíticos (Bard & Zoski, 2017) desarrollados sobre la base de la interacción de la dimetilglioxima con metales de transición, en diversas matrices, y con buenos límites de detección (Jiang, 2006).

Dimetilglioxima en síntesis orgánica y catálisis

Una gran variedad de complejos, plano cuadrados y octaédricos, que tiene como base la dimetilglioxima, se han sintetizado a lo largo del tiempo, y muchos han sido utilizados en reacciones de interés para la síntesis orgánica y la catálisis. Por ejemplo, alquilcobaloximas del tipo $[Co(III)(dmgH)_2(py)(R)]$ ($R = -CH_2(CH_2)_8CH_3$ y $py =$ piridina) se han utilizado en reacciones fotoquímicas de acoplamiento de grupos alquilo sobre compuestos heteroaromáticos (Branchaud & Choi, 1988). El ligando R en este tipo de cobaloximas tiene una buena reactividad en reacciones fotolíticas sobre una gran variedad de sustratos heteroaromáticos que tienen aplicaciones en el área de los surfactantes o el campo farmacéutico. La reactividad del enlace C–Co en este tipo de cobaloximas, tiene similitud a la reacción protagonizada por la enzima metilmalonil-CoA, que posee un prostético tipo 5'-desoxiadenosilcobalamina (coenzima B₁₂) (Voet & Voet, 1992). El ambiente químico del cobalto en la vitamina B₁₂ es similar a los complejos $[Co(III)(dmgH)_2(L)(R)]$, pues el anillo tipo corrina (Gilchrist, 1995), ofrece cuatro nitrógenos en un anillo suficientemente rígido, que permite una importante deslocalización electrónica en plano

ecuatorial de este tipo de complejos octaédricos. En esta misma línea de ideas, se han sintetizado complejos octaédricos donde el ligando alquílico es, por ejemplo, un dieno que puede reaccionar con un dienófilo en reacciones de cicloadición. El complejo $[Co(II)(dmgH)_2(py)(R)]$ (fig. 4), con $R = E$ -penta-1,3-dieno (Wright *et al.*, 1994), ofrece un dieno que puede reaccionar en una cicloadición $[4 + 2]$ (Richardson & Welker, 1997), con una gran variedad de dienos de interés (fig. 5), que pueden ser aprovechados con fines académicos o en el campo de la química fina.

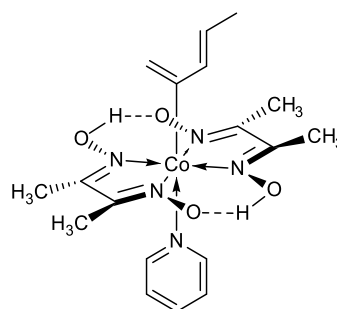


Figura 4: Estructura del complejo octaédrico $[Co(II)(dmgH)_2(py)(R)]$, con $R = E$ -penta-1,3-dieno (Stokes *et al.*, 1996).

Por otro lado, una reacción fotoquímica del $[Co(II)(dmgH)_2(py)(R)]$ con anhídrido maleico y PhSSPh (Slade & Branchaud, 1998), condujo a la adición de un grupo alquil-SPh (Ph = fenilo, $-C_6H_5$), como una ruta interesante para generar una gama de compuestos con esqueleto molecular tipo 2,5-dioxifurano, que tienen interés en síntesis orgánica, especialmente como punto de partida de reacciones Diels-Alder (Fringuelli & Taticchi, 2002).

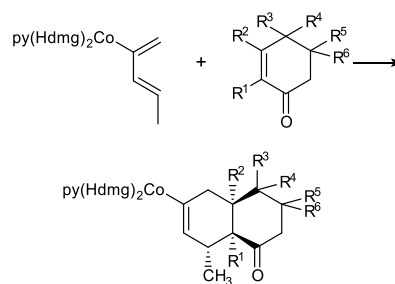


Figura 5: Reacciones de cicloadición $[4 + 2]$ con complejos tipo $[Co(II)(dmgH)_2(py)(R)]$, con $R = E$ -penta-1,3-dieno (Wright & Welker, 1996).

Es interesante mencionar que la cobaloxima, vista como un “grupo” sobre el alquilo R en el complejo $[Co(II)(dmgH)_2(py)(R)]$, tiene un “efecto superestérico” (Nishikubo & Branchaud). Este grupo, con un ángulo de cono de 180° , tiene un gran efecto estérico en las reacciones de Diels-Alder, haciendo que las reacciones pasen de ser endo-selectivas a exo-selectivas (Richardson & Welker,

1997). Un ejemplo interesante de este efecto se aprecia en la fig. 6, donde es posible observar que el sustituyente *R*, en este caso una glucopiranososa, gracias al efecto de la cobaloxima, adopta una conformación silla más estable que las otras posibles conformaciones (Yu *et al.*, 2001).

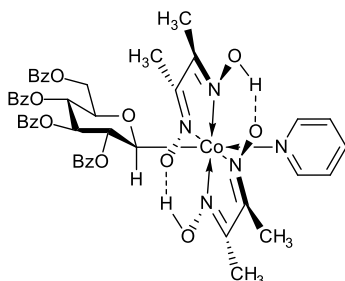


Figura 6: Complejo $[Co(II)(dmgH)_2(py)(R)]$, con *R* = 1-deoxi-2,3,4,6-tetra-*O*-bencil- α -D-glucopiranososa y Bz = bencilo. La conformación silla del glicósido es inducida por el “efecto superestérico” del grupo cobaloxima.

En otras reacciones se ha utilizado la adición de dimetilglioxima como forma de separar los productos de los complejos metálicos generados como intermediarios en la reacción (demetalización). En tal sentido, se ha reportado la adición de dimetilglioxima para separar el paladio del complejo π -alilpaladio que se forma en el curso de la reacción de hidrosulfonación regio- y estereoselectiva de dienos, mediante la formación del bisdimetilglioximato de paladio(II) (Tamaru *et al.*, 1981), a fin de obtener el producto de reacción demetalizado.

El esqueleto molecular de la dimetilglioxima ha sido intervenido con interesantes modificaciones estructurales que generan compuestos complejos capaces de participar en reacciones de cicloadición (fig. 7).

Partiendo de los principios de la “economía de hidrógeno” (Ball, 2009), una de las reacciones catalíticas más importantes en las cuales participa complejos los dimetilglioximatos metálicos es la reacción de producción de hidrógeno molecular. El cambio climático global y la crisis energética, consecuencia del inevitable agotamiento de los combustibles fósiles, ha venido impulsando el estudio de fuentes de energía alternativas, limpias o renovables (Andrews & Jelley, 2013). Entre las alternativas planteadas se encuentra el uso de celdas de combustibles, basadas en la generación de energía eléctrica mediante la reacción anódica de oxidación de la molécula de hidrógeno, acoplada a la reacción catódica de reducción de la molécula de oxígeno. Por lo tanto, con este sistema se estaría planteando utilizar hidrógeno como combustible, en sustitución de los hidrocarburos, en una reacción cuyo producto

de reacción sería agua en lugar de gases de invernadero. En este orden de ideas, se han utilizado métodos químicos, fotoquímicos y electroquímicos, para explorar la catálisis de reducción de protones, o generación de hidrógeno, mediante complejos de cobaloxima tipo $[Co(II)(dmgH)_2(L)_2]$ y $[Co(II)(dmgBF_2)_2(L)_2]$ con *L* = Cl, piridina, $P(n-Bu)_3$ (Jacque *et al.*, 2009; Connolly & Espenson, 1986), utilizando como disolvente agua o acetonitrilo. El mecanismo planteado contempla, en una primera etapa, la reducción del grupo $Co(II)(dmgH)$ hacia una especie de $Co(I)$ que, en una segunda etapa, reacciona con una fuente de protones para producir un hidruro de $Co(III)$, esta fuente de protones podría ser el disolvente, una molécula donadora específica o, inclusive, la propia dimetilglioxima que puede reaccionar intramolecularmente. Finalmente, en una reacción homolítica, dos hidruros de $Co(III)$ reaccionan en un paso bimolecular, para generar el H_2 deseado. Por otro lado, la ruta heterolítica plantea la protonación del hidruro de $Co(III)$, produciendo H_2 y $Co(III)$ (Dempsey *et al.*, 2009; Rodenberg *et al.*, 2015). La metodología fotoquímica propone acoplar el catalizador cobaloxima con otros complejos de metales de transición fotoactivos y, en tal sentido, se ha estudiado el sistema acoplado renio-cobalto, con participación del complejo fotoactivo $[Re(NCS)(CO)_3bipy]$ (*bipy* = 2,2'-bipiridina) y $[Co(dmgH)_2]$, con resultados positivos para la generación de hidrógeno (Probst *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2012).

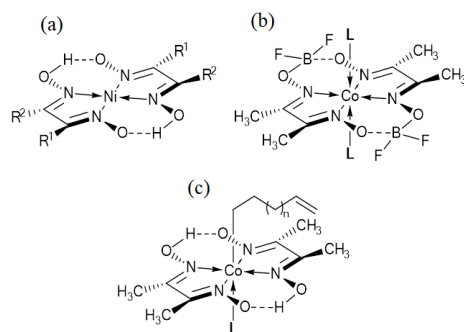


Figura 7: Ejemplos de intervenciones en el esqueleto molecular de la dimetilglioxima. (a) Dimetilglioximatos de níquel(II): (1) $Ni(deg)_2$, $R^1 = -C_2H_5$ y $R^2 = -C_2H_5$, bis(2,3-butanodionadioximato)níquel(II); (2) $Ni(dbg)_2$, $R^1 = -C_6H_5$ y $R^2 = -C_6H_5$, bis(1,2-difeniletanodionadioximato)níquel(II); (3) $Ni(meg)_2$, $R^1 = -CH_3$ y $R^2 = -C_2H_5$, bis(2,3-pentanodionadioximato)níquel(II); (4) $Ni(g)_2$, $R^1 = -H$ y $R^2 = -H$, bis(etanodialdioximato)níquel(II); (6) $Ni(nox)_2$, $R^1 = -C_2H_2-$ y $R^2 = -C_2H_2-$, bis(1,2-ciclohexanodionadioximato)níquel(II), (Martin *et al.*, 1998). (b) $[Co(dmgBF_2)_2(L)_2]$, $dmgBF_2$ = difluoroborildimetilglioximato y *L* = haluros, piridina, acetonitrilo, H_2O (Bakac *et al.*, 1986; Bakac & Espenson, 1984; Schrauzer & Windgassen, 1966). (c) $[Co(II)(dmgH)_2(L)(R)]$ *R* = $-CH_2(CH_2)_nCH=CH_2$ $n \geq 2$, y *L*

= piridina (Sivaramakrishna *et al.*, 2007; Ashcroft *et al.*, 1980).

A los efectos de comprender mejor el mecanismo de la producción catalítica de hidrógeno catalizada por cobaloximas, se han venido realizando estudios de química computacional utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) (Chen & Sit, 2019; Chen & Sit, 2017).

Estructura de rayos x de la dimetilgloxima y complejos relacionados

A la fecha, existen por lo menos ciento cincuenta y tres estructuras relacionadas con la dimetilgloxima y publicadas en las revistas de la Unión Internacional de Cristalografía (IUCr por sus siglas en inglés). Destaca la estructura de la propia dimetilgloxima (Merritt & Lanterman, 1952; Craven *et al.*, 1979), el dimetilgloximato de níquel(II) (Godycki & Rundle, 1953), y varios otros compuestos entre los que merece destacar complejos plano cuadrado $[M(II)(dmgH)_2]$, $M = Pd$ y Pt (Sakhawat-Hussain *et al.*, 1979), y $[Ni(dmgbPh_2)_2]$, $dmgbPh_2 =$ difenilborildimetilgloximato (Xu *et al.*, 1990); complejos octaédricos de cobalto(III) como el $[Co(III)Br(dmgh)_2(H_2O)]$ (Meera *et al.*, 2011), $[Co(III)(dmgh)_2py][FeCl_4]$, $py =$ piridina (Xu *et al.*, 1992), $[Co(III)Cl(dmgh)_2(anilina)]$ (Solans *et al.*, 1996), $[Co(III)(N_3)(dmg)(H_2dmg)(H_2O)] \cdot H_2O$ (Dong *et al.*, 2003), $[CoCl_2(H_2dmg)(Hdmg)]$ (Ramesh *et al.*, 2008); complejos octaédricos de rodio(III) del tipo $[Rh(III)(dmgh)_2(PPh_3)(CH_3)]$, $PPh_3 =$ trifenilfosfina (Potocnák *et al.*, 1995), $[Rh(III)(dmgh)_2(PPh_3)(CH_2CH_3)]$ (Kettmann *et al.*, 1994), $[Rh(III)(dmgh)_2(PPh_3)(CH=CH_2)]$ (Dunaj-Jurčo *et al.*, 1994), $[Rh(III)(dmgh)_2(PPh_3)(1-hexil)]$ (Pickin *et al.*, 2003), $[Rh(III)(dmgh)_2(PPh_3)(tert-butil)]$ (Kettmann *et al.*, 1996); un polímero de coordinación de cobre(II) con dimetilgloxima (Zhang *et al.*, 2004), un complejo tetranuclear $[Cu_4(dmgh)_2(Hdmg)_2(phen)_2(H_2O)_2]$ con $phen = 1,10$ -fenantrolina (Zhang *et al.*, 2003) y el complejo $[Cu(II)(dmgh-\kappa^2N,N')_2(tiourea-\kappa S)]$ (Koman *et al.*, 1990); el complejo de níquel(II) $acu-(H_2dmg-\kappa^2N,N')(3,5-dinitro-2-benzoato-\kappa^2O,O')$ níquel(II) [Liu, 2007]; y el complejo de rutenio(II) tipo $tris(dimetilgloximato-\kappa^2N,N')$ rutenio(II) (Taqui Khan *et al.*, 1992).

Otras aplicaciones de la dimetilgloxima

En el área de biomimética inorgánica, la dimetilgloxima ha venido ostentado un papel importante a la hora de simular el entorno al sitio metálico de varias metaloenzimas (Lin, 2017). En primer lugar se puede mencionar que, como consecuencia de la similitud del ambiente plano cuadrado, con esfera de coordinación tipo metal- N_4 , una de las primeras aplicaciones de los complejos

$Co(III)(dmgh)_2$ fue la biomimética de la vitamina B_{12} (Costa *et al.*, 1969). La enzima metilmalonil-CoA, que posee como grupo prostético el 5'-desoxiadenosilcobalamina, coenzima B_{12} (fig. 8), o simplemente vitamina B_{12} (Abeles & Dolphin, 1976), juega un importante papel en el mecanismo de transferencia de fragmentos monocarbonados. En tal sentido, se han sintetizado compuestos del tipo $[CH_3Co(III)(dmgh)_2py]$, (Jameson, 1998).

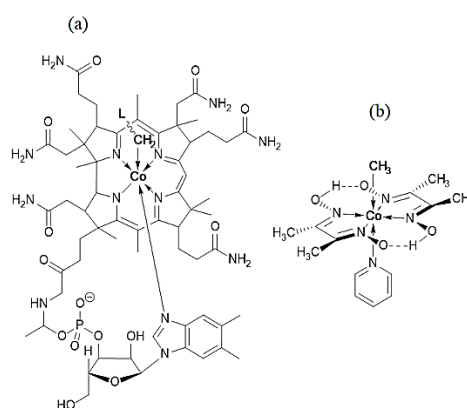


Figura 8: Cobaloximas en biomimética inorgánica. (a) Estructura de la coenzima B_{12} , el ligando $-CH_2L$ es el grupo 5'-desoxiadenosilo. (b) Compuesto modelo metilcobaloxima, $[Co(III)(dmgh)_2(py)(CH_3)]$, $py =$ piridina (Bresciani-Pahor *et al.*, 1985).

Otro caso en el cual se utilizan como modelo las cobaloximas es en la biomimética de las *hidrogenasas*. Este sistema está relacionado con las aplicaciones catalíticas de los complejos cobaloximas en la producción de hidrógeno, pues las *hidrogenasas* son las enzimas encargadas de la reducción de protones a hidrógeno molecular. En los estudios desarrollados se utiliza como base el sistema $[Co(dmgh)_2]$ o $[Co(dmghBF_2)_2]$, ampliando la esfera de coordinación del cobalto con diversos ligandos, hasta obtener el respectivo complejo octaédrico, a partir del cual se desarrollan los estudios que tienen como objetivo llegar a desarrollar una "enzima artificial" (Bacchi *et al.*, 2014). En las cobaloximas modelos que se han utilizado como catalizadores en la electroreducción de protones, tanto en disolvente acuoso como no acuoso, se ha utilizado condiciones suaves y potenciales moderados (Baffert *et al.*, 2007). Muchos de los resultados obtenidos para este tipo de reacciones indican que estos catalizadores son competitivos en comparación con otros catalizadores de metales de transición de la primera serie de transición, los cuales generalmente funcionan a potenciales más negativos o a bajo pH (Razavet *et al.*, 2005). Los estudios por medio de voltamperometría cíclica indican un mecanismo catalítico heterolítico con buenos parámetros catalíticos (Rountree *et al.*, 2016). En la mayoría de

los casos, se pone de manifiesto una marcada influencia de la esfera de coordinación del cobalto en la actividad catalítica (Li *et al.*, 2014). Las cobaloximas también se han probado en las reacciones catalíticas de ciclización en presencia de hidrógeno (Li *et al.*, 2012), y eliminación catalítica de cloro de sustancias contaminantes como el percloroetileno y tricloroetileno (McCauley *et al.*, 2002), una reacción de interés para la química verde.

Como se puede apreciar, la dimetilglioxima propiamente, en su calidad de reactivo químico extensamente utilizado para cuantificar en química analítica, y las reacciones catalíticas de los dimetilglioximatos de metales de transición, tienen un positivo impacto en la química verde (Contreras, 2017).

Otro campo en el cual se pueden encontrar estudios sobre la dimetilglioxima es el área biomédica, especialmente con estudios dirigidos a determinar la actividad biológica de los dimetilglioximatos frente a bacterias, hongos y el cáncer. Por ejemplo, dimetilglioximatos de cobre(II) y aminoácidos: [Cu(dmgh₂)(Arg)(NO₃)], [Cu(dmgh₂)₂(Glu)(NO₃)], [Cu(dmgh₂)₂(Glu)(SCN)], ([Cu(dmgh₂)(Trp)₂], [Cu(dmgh₂)₂(Pro)]₂, [Cu(dmgh₂)(Val)], con Arg = arginina, Glu = ácido glutámico, Trp = triptófano, Val = valina, presentan actividad contra las bacterias patógenas (*Escherichia coli* y *Bacillus cereus*) y hongos (*Candida albicans* y *Aspergillus niger*), así como actividad antioxidante (Bougherra *et al.*, 2018). La gran estabilidad de los complejos con dimetilglioxima, y la baja hidrosolubilidad de estos materiales, quizá sean los factores que han jugado en contra del extensivo estudio de aplicaciones biológicas de los dimetilglioximatos, razón por la cual es un campo prometedor para la investigación futura.

4 Conclusiones

Un siglo después de que Lev A. Chugaev (Tschugaeff) reportase el uso de la dimetilglioxima en la reacción de identificación del níquel (II) por formación del quelato bis(dimetilglioximato-κ²N,N')níquel(II), este polifacético reactivo analítico sigue ocupando un lugar preponderante en la química de coordinación, la analítica y otras áreas como la catálisis. Las cobaloximas tienen una excelente actividad hacia la producción de hidrógeno molecular, una reacción estratégica en la denominada economía del hidrógeno y en la química verde. A pesar de que se han sintetizado y caracterizado una gran variedad de compuestos relacionados con la dimetilglioxima, y sus dimetilglioximatos metálicos, queda mucho por explorar todavía, especialmente en áreas como la

nanoquímica y la nanotecnología, así como en el campo de la biomedicina.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existe ningún tipo de conflicto de interés con respecto al trabajo presentado.

Referencias

- Abeles, R. H. & Dolphin, D. (1976). The vitamin B₁₂ coenzyme. *Accounts of Chemical Research*, 9(3): 114-120.
- American Society for Testing and Materials. (2016). *E1473-16, Standard Test Methods for Chemical Analysis of Nickel, Cobalt and High-Temperature Alloys*. West, Conshohocken, Pensilvania: ASTM International.
- Andrews, J. & Jelley, N. A. (2013). *Energy Science: Principles, Technologies, and Impacts* (Second edition). Oxford: Oxford University Press.
- Ashcroft, M. R., Bury, A., Cooksey, C. J., Davies, A. G., Gupta, B. D., Johnson, M. D. & Morris, H. (1980). Homolytic displacement at carbon. *Journal of Organometallic Chemistry*, 195(1): 89-104.
- Bacchi, M., Berggren, G., Niklas, J., Veinberg, E., Mara, M. W., Shelby, M. L., Poluektov, O. G., Chen, L. X., Tiede, D. M., Cavazza, Ch., Field, M. J., Fontecave, M. & Artero, V. (2014). Cobaloxime-Based Artificial Hydrogenases. *Inorganic Chemistry*, 53(15): 8071-8082.
- Baffert, C., Artero, V. & Fontecave, M. (2007). Cobaloximes as Functional Models for Hydrogenases. 2. Proton Electroreduction Catalyzed by Difluoroborylbis(dimethylglyoximato)cobalt(II) Complexes in Organic Media. *Inorganic Chemistry*, 46(5): 1817-1824.
- Bakac, A., Brynildson, M. E. & Espenson, J. H. (1986). Characterization of the structure, properties, and reactivity of a cobalt(II) macrocyclic complex. *Inorganic Chemistry*, 25(23): 4108-4114.
- Bakac, A. & Espenson, J. H. (1984). Unimolecular and bimolecular homolytic reactions of organochromium and organocobalt complexes. Kinetics and equilibria. *Journal of the American Chemical Society*, 106(18): 5197-5202.
- Baldwin, R. P., Christensen, J. K. & Kryger, L. (1986). Voltammetric Determination of Traces of Nickel(II) at a Chemically Modified Electrode Based on Dimethylglyoxime-Containing Carbon Paste. *Analytical Chemistry*, 58(8): 1790-1798.
- Ball, M. & Wietschel, M. (2009). *The Hydrogen Economy: Opportunities and Challenges*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Bard, A. J. & Zoski, C. G. (2017). *Electroanalytical chemistry*. Volume 27: a series of advances. Boca Raton, Florida: CRC Press.

- Barefield, E. K. (2010). Coordination chemistry of *N*-tetraalkylated cyclam ligands - A status report. *Coordination Chemistry Review*, 254: 1607-1627.
- Basolo, F. & Johnson R. (1964). *Coordination Chemistry*. Menlo Park, California: WA Benjamin.
- Baxter, L. A. M., Bobrowski, A., Bond, A. M., Heath, G. A., Paul, R. L., Mrzljak, R. & Zarebski, J. (1998). Electrochemical and Spectroscopic Investigation of the Reduction of Dimethylglyoxime at Mercury Electrodes in the Presence of Cobalt and Nickel. *Analytical Chemistry*, 70(7): 1312-1323.
- Bickerdike, E. L. & Willard, H. H. (1952). Dimethylglyoxime for Determination of Nickel in Large Amounts. *Analytical Chemistry*, 24(6): 1026-1026.
- Bigotto, A., Costa, G., Galasso V. & de Alti, G. (1970). Infra-red spectra and normal vibrations of bis-dimethylglyoximates of transition metals. *Spectrochimica Acta A*, 26A: 1939-1949.
- Bougherra, H., Berradj, O., Adkhis, A. & Amrouche, T. (2018). Synthesis, characterization, electrochemical and biological activities of mixed ligand copper(II) complexes with dimethylglyoxime and amino acids. *Journal of Molecular Structure*, 1173: 280-290.
- Branchaud, B. P. & Choi, Y. L. (1988). Cobaloxime-mediated radical alkyl-heteroaromatic substitution. *Journal of Organic Chemistry*, 53(19): 4638-4641.
- Bresciani-Pahora, N., Forcolina, M., Marzilli, L.G., Randaccio, L., Summers, M. F. & Toscano, P. J. (1985). Organocobalt B₁₂ models: axial ligand effects on the structural and coordination chemistry of cobaloximes. *Coordination Chemistry Reviews*, 63: 1-125.
- Chen, J. & Sit, P. H.-L. (2019). Thermodynamic Properties of Hydrogen-Producing Cobaloxime Catalysts: A Density Functional Theory Analysis. *ACS Omega*, 4 (1): 582-592
- Chen, J. & Sit, P. H.-L. (2017). Density Functional Theory and Car-Parrinello Molecular Dynamics Study of the Hydrogen-Producing Mechanism of the Co(dmgbF₂)₂ and Co(dmgh)₂ Cobaloxime Complexes in Acetonitrile-Water Solvent. *Journal of Physical Chemistry A*, 121: 3515-3525.
- Connolly, P. & Espenson, J. H. (1986). Cobalt-Catalyzed Evolution of Molecular Hydrogen. *Inorganic Chemistry*, 25(16): 2684-2688.
- Contreras, R. R. & Rojas-Pérez, Y. (2018). Ligandos tipo salen en química de coordinación. Una breve revisión. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 39(3): 307-314.
- Contreras, R. R. (2017). *Química Verde*. Caracas: Fondo Editorial OPSU.
- Costa, G., Mestroni, G. & de Savognani, E. (1969). Vitamin B₁₂ model compounds - cobalt chelates of bis(diacetylmonoxime -imino)propane 1-3. *Inorganica Chimica Acta*, 3: 323-328.
- Cotton, F. A. & Wilkinson, G. (1988). *Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text* (5th ed). New York: John Wiley.
- Craven, B. M., Chang, C. H. & Ghosh, D. (1979). Dimethylglyoxime: a restricted X-ray charge-density refinement. *Acta Crystallographica Section B*, 35(12), 2962-2966.
- Dempsey, J. L., Brunschwig, B. S., Winkler, J. R. & Gray, H. B. (2009). Hydrogen Evolution Catalyzed by Cobaloximes. *Accounts of Chemical Research*, 42(12): 1995-2004.
- Dulski, T. R. (1996). *A manual for the chemical analysis of metals*. West, Conshohocken, Pensilvania: ASTM International.
- Dunaj-Jurčo, M., Kettmann, V., Steinborn, D. & Ludwig, M. (1994). Bis(dimethylglyoximato-*N,N'*)(triphenylphosphine-*P*)vinylrhodium(III). *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 50(9), 1427-1430.
- Elias, H. (1999). Kinetics and mechanism of metal complex formation with N₄-donor macrocycles of the cyclam type. *Coordination Chemistry Reviews*, 187(1): 37-73.
- Fringuelli, F. & Taticchi, A. (2002). *The Diels Alder reaction: selected practical methods*. Chichester, New York: Wiley.
- Gage, J. L. & Branchaud, B. P. (1996). Exploratory Studies on Reactions of Cobaloxime π -Cations with C-Nucleophiles: Irreversible Alkene Decomplexation versus Nucleophilic Capture. *Journal of Organic Chemistry*, 61 (3): 831-837.
- Gilchrist, T. L. (1992). *Heterocyclic chemistry* (2nd ed). Harlow, Essex, England: Longman Scientific & Technical & Wiley.
- Godycki, L. E. & Rundle, R. E. (1953). The structure of nickel dimethylglyoxime. *Acta Crystallographica*, 6(6), 487-495.
- Hall, J. L., Gibson J. A. Jr., Phillips, H. O. & Wilkinson P. R. (1955). Conductometric Titrations with Dimethylglyoxime. *Analytical Chemistry*, 27(9): 1504-1505.
- Hancock, R. D. (1992). Chelate ring size and metal ion selection. The basis of selectivity for metal ions in open-chain ligands and macrocycles. *Journal of Chemical Education*, 69(8): 615-621.
- Jacques, P. A., Artero, V., Pécaut, J. & Fontecave, M. (2009). Cobalt and Nickel Diimine-Dioxime Complexes as Molecular Electrocatalysts for Hydrogen Evolution with Low Overvoltages. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(49), 20627-20632.
- Jameson, D. L., Grzybowski, J. J., Hammels, D. E., Castellano, R. K., Hoke, M. E., Freed, K. & Shoemaker, W.J. (1998). Synthesis of Some "Cobaloxime" Derivatives: A Demonstration of "Umpolung" in the Reactivity of an Organometallic

- Complex. *Journal of Chemical Education*, 75(4): 447-450.
- Jiang, P. N. (2006). *Electroanalytical chemistry research developments*. Hauppauge, New York: Nova Science Publishers.
- Kauffman, G. B. (1973). A Russian Pioneer in Platinum Metals Research The Life and Work of Lev Aleksandrovich Chugaev. *Platinum Metals Review*, 17: 144-148.
- Kauffman, G. B. (2011). Coordination Chemistry: History. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. 2011: 1-24.
- Kauffman, G. B. (1963). Terpenes to Platinum: The Chemical Career of Lev Aleksandrovich Chugaev. *Journal Chemical Education*, 40(12): 656-665.
- Kettmann, V., Dunaj-Jurčo, M., Steinborn, D. & Ludwig, M. (1994). Bis(dimethylglyoximato-*N,N'*)(ethyl)(triphenylphosphine)rhodium(III). *Acta Crystallographica Section C*, 50(8), 1239-1241.
- Kettmann, V., Dunaj-Jurco, M., Steinborn, D. & Ludwig, M. (1996). tert-Butylbis(dimethylglyoximato-*N,N'*)(triphenylphosphine-*P*)rhodium. *Acta Crystallographica Section C*, 52(6), 1399-1401.
- Kolthoff, I. M. & Elving, P. J. (1971). *Treatise on analytical chemistry*. New York: Wiley-Interscience.
- Koman, M., Máriássy, M. & Ondrejovič, G. (1990). Structure of bis(dimethylglyoximato-*N,N'*)(thiourea-*S*)copper(II). *Acta Crystallographica Section C*, 46(4), 561-562.
- Lee, J. D. (1977). *A New Concise Inorganic Chemistry*. London, Van Nostrand Reinhold.
- Li, G., Estes, D. P., Norton, J. R., Ruccolo, S., Sattler, A. & Sattler, W. (2014). Dihydrogen Activation by Cobaloximes with Various Axial Ligands *Inorganic Chemistry*, 53(19): 10743-10747.
- Li, G., Han, A., Pulling, M. E., Estes, D. P. & Norton, J. R. (2012). Evidence for Formation of a Co-H Bond from (H₂O)₂Co(dmgBF₂)₂ under H₂: Application to Radical Cyclizations. *Journal of the American Chemical Society*, 134(36), 14662-14665.
- Lin, Y.-W. (2017). Rational design of metalloenzymes: From single to multiple active sites. *Coordination Chemistry Reviews*, 336: 1-27.
- Liu, Y.-Q. (2007). Aqua(dimethylglyoxime-κ²*N,N'*)(3,5-dinitro-2-oxidobenzoato-κ²*O,O'*)nickel(II). *Acta Crystallographica Section E*, 63(12), m3002-m3002.
- Martin, J. D., Hogan, P., Abboud, K. A. & Dahmen K.-H. (1998). Variations on Nickel Complexes of the vic-Dioximes: An Understanding of Factors Affecting Volatility toward Improved Precursors for Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of Nickel. *Chemistry of Materials*, 10(9): 2525-2532.
- Matano, Y. (2017). Synthesis of Aza-, Oxa-, and Thiaporphyrins and Related Compounds. *Chemical Review*, 117(4): 3138-3191.
- McCauley, K. M., Wilson, S. R. & van der Donk, W. A. (2002). Synthesis and Characterization of Chlorinated Alkenylcobaloximes To Probe the Mechanism of Vitamin B₁₂-Catalyzed Dechlorination of Priority Pollutants. *Inorganic Chemistry*, 41(2), 393-404.
- Meera, P., Amutha Selvi, M., Jothi, P. & Dayalan, A. (2011). Aquabromidobis(dimethylglyoximato)cobalt(III). *Acta Crystallographica Section E*, 67(4), m442-m443.
- Merritt, L. L. & Lanterman, E. (1952). The crystal structure of dimethylglyoxime. *Acta Crystallographica*, 5(6), 811-817.
- Mitchell, A. M. & Mellon, M. G. (1945) Colorimetric Determination of Nickel with Dimethylglyoxime. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 1945, 17(6), 380-382.
- Molnar, A. (editor of compilation.). (2013). *EDTA: synthesis, uses, and environmental concerns*. Hauppauge - New York: Nova Science Publishers.
- Murray, R. W., Ewing, A. G. & Durst, R. A. (1987). Chemically Modified Electrodes Molecular Design for Electroanalysis. *Analytical Chemistry*, 59(5): 379A-390A.
- Nishikubo, Y. & Branchaud, B. P. (1999). Cobaloxime π-Cation Steric and Stereoelectronic Effects: The Amazing Effect of a Single Methyl Group Adjacent to the Site of Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 121(47): 10924-10927
- Orel, B., Penko, M. & Hadzi, D. (1980). Infrared and resonance raman enhanced Raman spectra of some metal vic-dioximes with short hydrogen bonds. *Spectrochimica Acta*, 36A: 859-864.
- Pang, I. & Stynes, D. (1977). Kinetics of reversible blinding of carbon monoxide and benzil isocyanide to ferrous dimethylglyoxime complexes. *Inorganic Chemistry*, 16(3): 590-594.
- Parish, R. V. (1977). *The Metallic Elements*. London, Longman.
- Pickin, K. A., Day, C. S., Wright, M. W. & Welker, M. E. (2003). *trans*-Bis(dimethylglyoximato-κ²*N,N'*)(1-hexenyl)(pyridine-κ*N*)cobalt(III): a cobaloxime-substituted terminal alkene that rapidly isomerizes to a cobaloxime-substituted internal alkenyl complex. *Acta Crystallographica Section C*, 59(5), m193-m195.
- Potocnák, I., Dunaj-Jurco, M., Ludwig, M. & Steinborn, D. (1995). Bis(dimethylglyoximato-*N,N'*)(methyl)(triphenylphosphine)rhodium(III). *Acta Crystallographica Section C*, 51(10), 1999-2001.
- Přibíl, R. & Chalmers, R. A. (2014). *Applied Complexometry: Pergamon Series in Analytical Chemistry*. Kent: Elsevier Science.
- Probst, B., Rodenberg, A., Guttentag, M., Hamm, P. & Alberto, R. (2010). A Highly Stable Rhenium-Cobalt System for Photocatalytic H₂ Production: Unraveling the Performance-Limiting Steps. *Inorganic Chemistry*, 49(14): 6453-6460.

- Ramesh, P., SubbiahPandi, A., Jothi, P., Revathi, C. & Dayalan, A. (2008). Dichlorido(dimethylglyoximato- κ^2N,N')(dimethylglyoxime- κ^2N,N')cobalt(III). *Acta Crystallographica Section E*, 64(2), m300–m301.
- Razavet, M., Artero, V. & Fontecave, M. (2005). Proton Electroreduction Catalyzed by Cobaloximes: Functional Models for Hydrogenases. *Inorganic Chemistry*, 44(13): 4786–4795.
- Richardson, M. B. & Welker, M. E. (1997). Transition-Metal-Mediated Exo-Selective Diels-Alder Reactions for the Preparation of Octalones with Unusual Stereochemistries. Reactions of 2-Cobaloxime-Substituted 1,3-Dienes with Cyclohexenones in Thermal and Lewis Acid-Catalyzed [4+2] Cycloadditions. *Journal of Organic Chemistry*, 62(5): 1299–1304.
- Rodenberg, A., Oraziotti, M., Probst, B., Bachmann, C., Alberto, R., Baldrige, K. K. & Hamm, P. (2014). Mechanism of Photocatalytic Hydrogen Generation by a Polypyridyl-Based Cobalt Catalyst in Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*, 54(2): 646–657.
- Rountree, E. S., Martin, D. J., McCarthy, B. D. & Dempsey, J. L. (2016). Linear Free Energy Relationships in the Hydrogen Evolution Reaction: Kinetic Analysis of a Cobaloxime Catalyst. *ACS Catalysis*, 6(5): 3326–3335.
- Rovira, C., Kunc, K. & Parrinello, M. (2002). Protonation State of the Equatorial Ligands and Dynamics of the OH•••O Units in a Cobaloxime Biomimetic. *Inorganic Chemistry*, 41(18): 4810–4814
- Rutherford, P. E. & Thornton, D. A. (1978). Application of isotopic labelling to band assignments in the i.r. spectra of cobaloximes with axially-coordinated pyridine and methyl or halide ligands. *Spectrochimica Acta*, 35A: 711–714.
- Sakhawat Hussain, M., Salinas, B. E. V. & Schlemper, E. O. (1979). Three-dimensional determinations of the crystal structures of bis(dimethylglyoximato)palladium(II) and bis(dimethylglyoximato)platinum(II). *Acta Crystallographica Section B*, 35(3), 628–633.
- Sastri, V. S. (2003). *Modern aspects of rare earths and their complexes* (1st ed). Amsterdam:Elsevier.
- Schrauzer, G. N. & Windgassen, R. J. (1966). Alkylcobaloximes and Their Relation to Alkylcobalamins. *Journal of the American Chemical Society*, 88(16), 3738–3743.
- Schurko, R. W. & Wasylishen, R. E. (2000). Nitrogen-15 NMR Study of Solid Cobaloximes Containing ^{15}N -Labeled Pyridine and Aniline. *Journal of Physical Chemistry A*, 104: 3410–3420.
- Semon, W. L. & Damerell, V. R. (1943). Dimethylglyoxime. *Organic Syntheses Collective*, 2: 204.
- Sivaramakrishna, A., Clayton, H. S., Kaschula, C. & Moss, J. R. (2007). Transition metal-alkenyl complexes $[\text{M}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2, n \geq 2]$: Synthesis, structure, reactivity and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(2007): 1294–1308.
- Slade, R. M. & Branchaud, B. P. (1998). Cross Coupling of Alkyl Cobaloximes with Maleic Anhydrides. Basic Studies and Applications to the Synthesis of Chaetomelic Acid A Anhydride and C-Glycosyl Maleic Anhydrides. *Journal of Organic Chemistry*, 63(11): 3544–3549.
- Solans, X., Font-Bardia, M., López, C. & Alvarez, S. (1996). Anhydrous trans-(Aniline)chlorobis(dimethylglyoximato)cobalt(III). *Acta Crystallographica Section C*, 52(1), 63–66.
- Stokes, H. L. & Welker, M. E. (1996). Reactions of Cobaloxime Anions and/or Hydrides with Enynes as a New, General Route to 1,3- and 1,2-Dienylcobaloxime Complexes. *Organometallics*, 15(11): 2624–2632.
- Tamaru, Y., Kagotani, M., Suzuki, R. & Yoshida Z.-I. (1981). Regio- and Stereoselective Anti-Markovnikov Hydrosulfonylation of Conjugated Dienes via η -Allylpalladium Complex: Synthesis of (Z)- Δ^3 -Alkenyl Sulfones. *Journal of Organic Chemistry*, 46(16): 3374–3376.
- Taqi Khan, M. M., Venkatasubramanian, K., Abdi, S. H. R., Bhadbhade, M. M. & Tyagi, B. (1992). Structure of tris(dimethylglyoxime)ruthenium(II) dichloride. *Acta Crystallographica Section C*, 48(8), 1402–1405.
- Torrance, K. & Gatford, C. (1985). Differential pulse stripping voltammetry for the determination of nickel and cobalt in simulated pwr coolant. *Talanta*, 32(4): 273–278.
- Tschugaeff, L. (1905). Über ein neues, empfindliches Reagens auf Nickel. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 38(3): 2520–2522.
- Tschugaeff, L. (1906). Ueber complexe Verbindungen organischer Imide: Succinimidnickel-Derivate. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 39(3): 3190–3201.
- Valcárcel, M. (2000). *Principles of analytical chemistry: a textbook*. Berlin: Springer.
- Voet D. & Voet J. G. (1992). *Bioquímica*. Barcelona, España: Ediciones Omega.
- West, T. S. (1969). *Complexometry with EDTA and related reagents* (3rd ed.). Poole - Dorset: BDH Chemicals.
- Williams, D. E., Wohlauer, G. & Rundle, R. E. (1959). Crystal structures of nickel and palladium dimethylglyoximes. *Journal of the American Chemical Society*, 81(3): 755–756.
- Willie, S. N. (2003). The determination of trace elements in water. *Sample Preparation for Trace Element Analysis*, 2003: 857–902.
- Wright, M. W. & Welker, M. E. (1996). Transition Metal Mediated Exo Selective Diels-Alder Reactions: Preparation of 2-Cobalt-Substituted 1,3-Dienes Containing C2 Symmetric 2,3-