



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**NUEVOS TRANSPORTADORES SINTETICOS
DE OXIGENO DE HIERRO**



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

CLAUDIA CIRIGO LANDGRAVE



MEXICO.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1991



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ÍNDICE

	pag
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	
CAPÍTULO I OBJETIVOS	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO II ANTECEDENTES	3
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
3.1 PICDIENO	
3.2 $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	47
3.3 REACCIÓN REVERSIBLE DE OXIGENACIÓN DE LA SOLUCIÓN MORADA	53
3.4 $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	60
3.5 $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	72
3.6 REACCIÓN REVERSIBLE DE OXIGENACIÓN DEL COMPUESTO $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	81
3.7 $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})](\text{PF}_6)_3$	83
3.8 $[\text{Zn}(\text{PICDIENO})]\text{ZnCl}_4$	87
CONCLUSIONES	96
CAPÍTULO IV PARTE EXPERIMENTAL	99
4.1 REACTIVOS Y EQUIPO	
4.2 PICDIENO	100
1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8-triazanonano.	
4.3 $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Dihexafluorofosfato de dioxo-[1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8-triazanonano]-hierro(III) monohidratado.	101
4.4 $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Tetraclorocincato de cloro-[1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8-triazanonano]-hierro(III) trihidratado.	102
4.5 $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Tetraclorocincato de cloro-dioxo-[1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8-triazanonano]-hierro(IV) dihidratado.	

4.6 [Fe(PICDIENO)](PF ₆) ₃	103
Trihexafluorofosfato de [1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8-triazanono]-hierro(III).	
4.7 [Zn(PICDIENO)]ZnCl ₄	
Tetraclorocincato de [1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8-triazanono]-cinc(II).	
4.8 MEDICIONES DE LOS ESPECTROS DE UV-VISIBLE DE LAS REACCIONES REVERSIBLES DE OXIGENACIÓN	104
4.9 CÁLCULOS DEL MOMENTO MAGNÉTICO Y DEL TENSOR g	106
BIBLIOGRAFÍA	108

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

PICDIENO = 1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8-triazanonano.

PIDPT = 1,11-bis-(2-piridil)-2,6,10-triazaundecano.

EPIDEN = 2,6-bis-(5-[1,4-diazahexil])-piridina.

TETREN = 1,4,7,10,13-pentaazatridecano.

PIEN = dipicoliletilendiamina.

TATTD = 1,4,10,13-tetraaza-7-tlatridecano.

TREN = Trisaminoetilamina.

TRIEEN = trietilentetraamina.

EDTA = Acido etilendiamintetraacético.

THF = Tetrahidrofurano.

DMSO = Dimetilsulfóxido.

DMF = Dimetilformamida.

TPP = Tetrafenilporfirina.

TpivPP = Tetra-($\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -o-pivalamidofenil)-porfirina

OEP = Octaetilporfirina.

Por = Porfirina.

Hb = Hemoglobina.

HbO₂ = Oxihemoglobina.

Mb = Mioglobina.

MbO₂ = Oximioglobina.

B = Base.

en = etilendiamina.

fen = fenantrolina.

bipl = biperidina

MeIm = Metilimidazol.

SalEen = Saliciletiletilendiamina

Pydleno N₅ = 2,13-dimetil-3,6,9,12,18-pentaazabicyclo-(12,3,1)-octa-deca-1(18),2,12,14,16-penteno.

PH₃P = Trifenilfosfina.

Cap = Porfirina del tipo "Capped".

HmCap = Porfirina del tipo "Homologous Capped".

DPPH = Difenildicrihlhidracil.

RPE = Resonancia Paramagnética Electrónica.

UV-visible = Ultravioleta visible.

RMN ¹H = Resonancia Magnética Nuclear de protón.

IR = Infrarrojo.

MHz = Megahertz

G = Gauss.

GHz = Gigahertz

Å = Amstrongs.

ν O-O = frecuencia de vibración de elongación oxígeno-oxígeno.

°C = grados centígrados.

°K = grados Kelvin.

MB = Magnetones de Bohr.

nm = nanómetros.

c = coeficiente de extinción.

CAPÍTULO 1

OBJETIVOS

- 1.- Sintetizar y caracterizar el ligante PICDIENO.
- 2.- Sintetizar y caracterizar nuevos compuestos de coordinación de hierro en diferentes estados de oxidación con el ligante pentadentado PICDIENO mediante diferentes técnicas.
- 3.- Observar la posible reactividad ante el oxígeno de dichos compuestos, y si existe dicha reactividad demostrar la formación del complejo oxigenado y si es o no reversible la reacción.

INTRODUCCIÓN

A partir de la década de los 60's se ha desarrollado el estudio de los compuestos transportadores de oxígeno debido a la importancia biológica que presentan ya que funcionan como modelos de los sistemas biológicos. A partir de la década de los 80's se le ha dado una gran importancia al estudio de los compuestos oxigenados, aunque su reacción con el oxígeno no sea reversible, debido a su comportamiento magnético y espectroscópico y a su relevancia en el estudio de proteínas de hierro no hemo⁴⁾.

Por otro lado se sabe que el cobalto coordinado con ligantes poliamínicos pentadentados lineales del tipo PICDIENO o PIDPT es capaz de reaccionar con el oxígeno⁴⁸⁾, por lo cual se estudia en este trabajo el comportamiento del hierro con el PICDIENO y la reactividad hacia el oxígeno de los productos obtenidos.

ANTECEDENTES

Para que un compuesto se pueda clasificar como transportador de oxígeno es necesario que reaccione reversiblemente con el oxígeno⁴⁾:



La incorporación del oxígeno en un complejo metálico para formar un complejo oxigenado se llama oxigenación (ec. 1 hacia la derecha), y la desoxigenación es el proceso inverso (ec. 1 hacia la izquierda).

La disociación del complejo oxigenado da $M(L)$ y O_2 , donde $n = 1$ ó 2 , M es el átomo metálico central y L es un ligante.

En la práctica, este proceso se puede observar disminuyendo la presión parcial del oxígeno, el calentamiento del compuesto, la modificación del pH, o la adición de un ligante capaz de reemplazar al oxígeno.

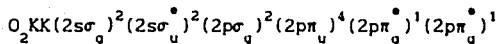
Antes de poder entender los factores que influyen en la oxigenación reversible de los complejos metálicos es necesario entender la naturaleza del oxígeno unido al átomo metálico en un compuesto molecular.

La configuración electrónica del estado basal de la molécula de O_2 contiene dos electrones en orbitales π^* , y según la teoría de OM, da lugar a tres estados⁵⁾:

Estado	π_a^*	π_b^*
$^1\Sigma_g^+$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$^1\Delta_g$	$\uparrow\downarrow$	—
$^3\Sigma_g^-$	\uparrow	\uparrow

El oxígeno molecular es paramagnético, teniendo un triplete $^3\Sigma_g^-$ en su

estado basal:



Los dos estados electrónicos excitados de menor energía están en estado de singlete, $^1\Delta_g$ y $^1\Delta_g^*$. Los dos electrones desapareados en el estado basal $^3\Sigma_g^-$ se encuentran en los dos orbitales degenerados de antienlace $2p\pi_g^*$ dejando al oxígeno con un orden de enlace formal de dos.

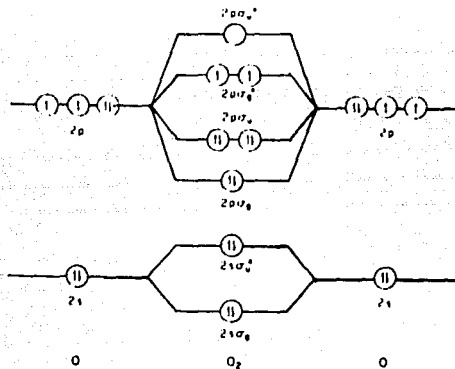


Figura 2.1 Diagrama de Orbitales Moleculares para la molécula de O₂.

La descripción de la molécula de oxígeno por la teoría de Orbitales Moleculares nos indica que existe un sitio vacante para la adición de un electrón en los dos orbitales de antienlace $2p\pi_g^*$.

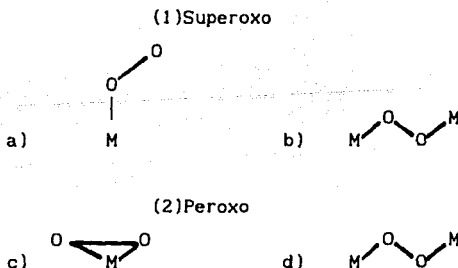
La adición de uno y dos electrones a una molécula neutra de oxígeno da como resultado la formación de los aniones superóxido (O_2^-) y peróxido (O_2^{2-}), respectivamente, dejando al superóxido con un orden de enlace de 1.5 y al peróxido con un orden formal de enlace de 1⁴). En la práctica esto se ha podido comprobar con el estudio de diferentes compuestos con oxígeno.

Los electrones adicionales al oxígeno molecular ocupan los orbitales de antienlace parcialmente vacíos ($2\pi_g^*$), y por lo tanto disminuyen la energía de disociación O-O, la frecuencia vibracional (γ_{O_2}) y aumentan la distancia entre átomos (O-O, Å)⁶⁾. Esto se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Diferentes especies de oxígeno^{7),8)}.

	← oxidación		reducción →		
	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}	$2O^{2-}$
orden de enlace	2.5	2.0	1.5	1.0	0
O-O Å	1.12	1.21	1.33	1.49	
γ_{O_2} cm ⁻¹	1905	1580	1097	802	

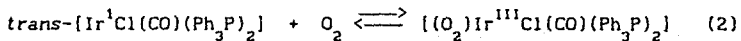
Los compuestos metal-O₂ conocidos hasta el momento, se dividen en dos tipos de acuerdo a la clasificación realizada por L. Vaska⁶⁾ en 1976 con base en las características del oxígeno: complejos superoxo (1) y complejos peroxo (2). Cada uno de estos tipos de complejos se pueden clasificar dependiendo de si el oxígeno se encuentra coordinado a uno o a dos átomos metálicos (en este último caso se forman compuestos μ puenteados):



Hasta 1976⁶⁾ se conocían complejos del tipo (1)a con los siguientes metales: Fe(III), Co(III), Rh(III); para el grupo (1)b: Co(III); para el

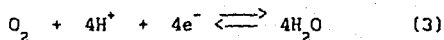
(2)c: Ti, V, Cr, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Hf, Ta, W, Os, Ir, y Pt; y para el (2)d: Mn(III), Fe(III), Co(III), Cu(II), Rh(III), y Mo(VI). De aquí se concluye que el tipo (2)c es el más común y parece ser que el cobalto es el único metal que presenta las cuatro formas en las que se une el oxígeno. Las formas naturales parecen presentar solo a dos de estos metales: el Fe en la forma (1)a y (2)d y el Cu en la forma (2)d.

Pauling propuso por primera vez la especie superoxo (1)a en 1930 para la oxihemoglobina. Los compuestos peroxo (2)c denominados se denominaron así ya que parecía que el estado de oxidación del oxígeno provenía del peróxido de hidrógeno. La primera síntesis de un complejo del tipo (2)c con oxígeno molecular que se publicó es la siguiente:



la oxigenación resultó reversible en condiciones ambientales⁶⁾.

En los sistemas biológicos más avanzados, la función primordial del oxígeno es producir agua, mediante una reducción con la transferencia global de cuatro electrones (3):



lo cual resulta ser una reacción exotérmica ($\Delta G^\circ = -113.5 \text{ Kcal/mol}$), haciendo así del oxígeno molecular un agente oxidante muy poderoso.

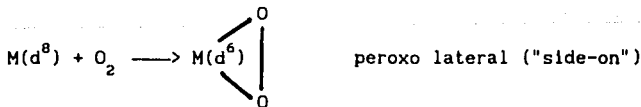
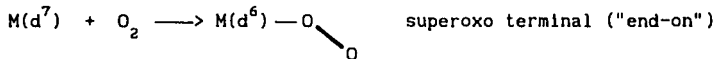
La manera en que se enlaza el oxígeno a los compuestos metálicos ha sido un tema de gran controversia y de considerable interés. Esta adición de oxígeno (ec. 1) podría implicar una oxidación formal del centro metálico con la subsecuente reducción del oxígeno coordinado, lo cual incluye principalmente dos factores: (1) que la formación del aducto entre el oxígeno molecular y los complejos metálicos se observe solamente en complejos que contienen metales en un estado de oxidación reducido; y (2) que existan especies de oxígeno con estados de oxidación reducidos

fácilmente accesibles, es decir, O_2^- y O_2^{2-} , por lo tanto, dependiendo de la estequiometría de la reacción de oxigenación y de la naturaleza del metal es posible observar o no la transferencia de uno o dos electrones del metal hacia el oxígeno coordinado.

La coordinación del oxígeno al centro metálico implica cierta deslocalización electrónica del metal hacia el oxígeno y, con base en las evidencias experimentales se le puede considerar como anión superóxido o como peróxido, sin embargo, aquí hay que tener mucho cuidado al asignar un estado formal de oxidación tanto para el metal como para el oxígeno, ya que no existe una correspondencia 1:1 entre la valencia formal del oxígeno coordinado y el estado de oxidación que se puede inferir a partir de las frecuencias de estiramiento O-O⁴¹.

Cuando se hable de un compuesto oxigenado 1:1 o 1:2 se tratará de una relación estequiométrica oxígeno-metal.

La naturaleza electrónica del oxígeno coordinado ha sido un tema de gran polémica¹⁰⁾, y muchos investigadores están de acuerdo en que si una molécula de oxígeno está enlazada a un solo átomo o ion metálico se transfieren en el estado basal uno o dos electrones del metal al orbital π^* de la unidad O_2 , como se ejemplifica a continuación:



Aunque no se espera que todos los complejos metal-oxígeno caigan dentro de estas dos categorías estructurales electrónicas y geométricas, es de gran utilidad utilizar las formulaciones de superoxo y peroxo para su clasificación, al igual que los términos de geometría terminal "end-on" y lateral "side-on".

Los orbitales de mayor energía ocupados en un ion superóxido libre son los π_g^* . Dentro de los compuestos metal-superóxido 1:1 y 1:2 se sabe que los electrones del orbital π_u están firmemente unidos a la unidad O_2^- , por lo tanto se espera que las transiciones $\pi_u(O_2^-) \rightarrow d\sigma^*$ ocurran solamente a valores de energía muy grandes (fuera de la región convencional del ultravioleta). Se pueden observar transferencias de carga ligante-metal LMCT, (en inglés ligand-to-metal charge-transfer) o bien metal-ligante MLCT, (en inglés metal-to-ligand charge-transfer), que de acuerdo con las energías relativas de los orbitales del metal y del oxígeno nos dan como resultado las transferencias observadas en el espectro electrónico, el cual depende tanto del metal como del o los ligantes en cuestión.

La adición de un electrón a un superóxido es desfavorable, de esa forma se explica la alta energía relativa de la banda MLCT.

Dentro del espectro electrónico de los complejos superóxido 1:2 se observa una sola banda intensa en la región entre 25 000 - 33 000 cm^{-1} , que se asigna a transferencias de carga del orbital π_h^* a un nivel apropiado $d\sigma^*$ del centro metálico. El coeficiente de extinción molar de esta banda está generalmente de $1-3 \times 10^4 L mol^{-1} cm^{-1}$ ¹⁰⁾.

Los complejos superóxido 1:1 son, por lo general, intermediarios de los compuestos puenteados, o bien están coordinados con ligantes orgánicos cuyas absorciones electrónicas oscurecen las bandas características del complejo metal-oxígeno. En el trabajo publicado por Lever, A. B. P. et al se observa el espectro electrónico de algunos aductos de oxígeno 1:1, por ejemplo, del compuesto $Co(CN)_5(O_2)^{3-}$, y se ha encontrado que el espectro se parece mucho al del compuesto análogo 1:2 ¹⁰⁾.

Los complejos superóxido y peróxido 1:2 puenteados difieren entre sí en que la longitud del enlace O-O es mas grande, y la unidad $M-O_2-M$ es frecuentemente no planar, por esto, podemos esperar dos bandas LMCT

cercanas pero distinguibles.

Se ha observado¹⁰⁾ que si se protonan las especies puenteadas peroxo se forma un puente hidroperoxo, en donde los átomos metálicos están unidos por un solo átomo de oxígeno, pero que son muy inestables.

Se sabe que existen complejos oxigenados con la forma lateral "side-on", aunque se ha publicado muy poca información espectroscópica al respecto. Los espectros electrónicos de este tipo de compuestos muestran sin excepción una banda de absorción débil con un coeficiente de extinción de 10^2 a 10^3 L mol⁻¹ cm⁻¹. Necesariamente debe existir una banda de absorción intensa asociada con la transición LMCT $\sigma \rightarrow \sigma^*$ del orbital de enlace π^* en el plano de simetría hacia el orbital $d\sigma^*$ correspondiente que aparece antes de 50 000 cm⁻¹ 10).

Cabe mencionar que es necesario conocer un poco acerca de la geometría en el estado basal del sistema M-O₂ y su estructura electrónica para poder interpretar los difíciles espectros electrónicos de estos sistemas, ya que no se sigue siempre el mismo patrón en los espectros obtenidos.

En la figura 2.2 se presentan los diferentes modos de enlace de los complejos superoxo y peroxo:

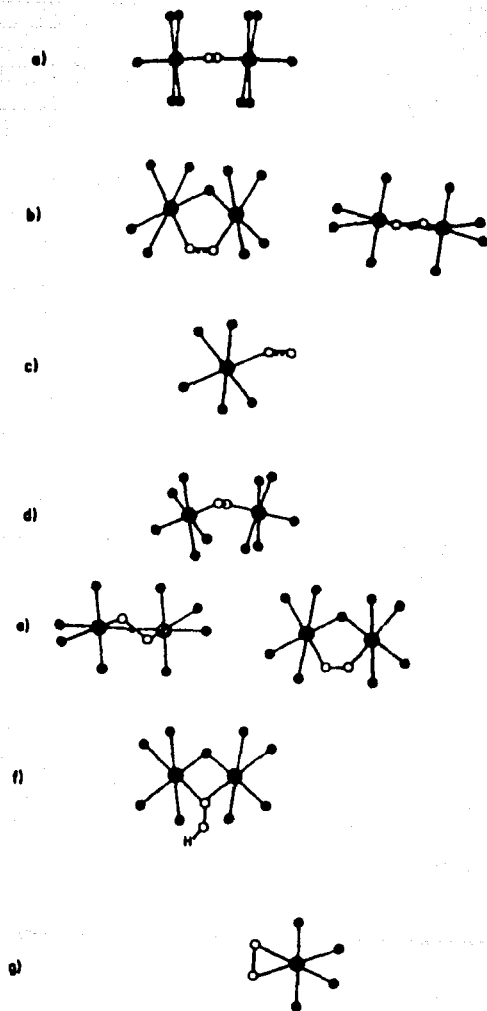
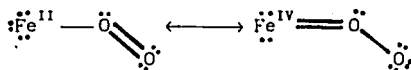


Figura 2.2 Modos de enlace del oxígeno. a) puente superoxo; b) especie superoxo dipunteada; c) especie superoxo del tipo terminal ("end-on") 1:1; d) puente peroxo; e) especie peroxo dipunteada; f) puente hidropoxo; g) peroxo del tipo lateral ("side-on").

Compuestos del tipo superoxo (1)a.

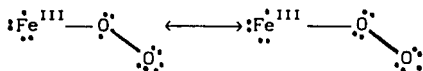
Se sabe que la oxihemoglobina y la oximioglobina presentan este tipo de enlace y se han publicado los valores de ν_{O-O} en el IR para ambas (1107 cm^{-1} para la HbO_2 y 1103 cm^{-1} para la MbO_2) y se cuenta con las estructuras de rayos X para considerar que estas especies pertenecen a este grupo. Se han preparado complejos sintéticos de este tipo mediante la reacción del oxígeno molecular con complejos metálicos de los iones $Cr(II)$, $Fe(II)$, y $Co(III)$ ¹⁰⁾.

De acuerdo a la teoría de enlace valencia simple, se ha explicado el enlace de estos compuestos de dos maneras. (1) La primera propuesta dada por Pauling, para explicar el diamagnetismo de la HbO_2 , supone un cierto número de electrones para el oxígeno y esto se representa mediante un híbrido de resonancia entre las estructuras siguientes:



en donde, si empleamos el método convencional de asignación de estados de oxidación, se obtienen las formas $M^{\text{II}}(O_2)$ y $M^{\text{IV}}(O_2^{2-})$ respectivamente.

(2) Una segunda propuesta elaborada por Weiss, donde se supone un número de electrones poco usual en el oxígeno coordinado y se representa mediante las siguientes figuras, en donde, el metal tiene un estado de oxidación de 3+ en ambas con el oxígeno coordinado, siendo formalmente O_2^- :



La naturaleza del enlace del hierro con el oxígeno es un tema que permanece en cuestión sin embargo se han obtenido evidencias experimentales en las cuales parece existir una transferencia de un electrón del hierro(II) hacia el oxígeno para formar un enlace $Fe-O_2$ que se podría formular como $Fe^{\text{III}}(O_2^-)$. Las evidencias mencionadas son⁴⁾: (1) la frecuencia de estiramiento en el IR del oxígeno coordinado; (2) la

similitud entre el espectro óptico de la oxihemoglobina y la methemoglobina alcalina; (3) la posición de ciertos picos en el espectro de resonancia Raman de la oxihemoglobina, que son característicos para los sistemas hierro(III)-hemo; (4) la liberación de superóxido (O_2^-) libre al hacer reaccionar a la oxihemoglobina con cierto tipo de aniones (por ejemplo, la azida, N_3^-); (5) mediciones de susceptibilidad magnética recientes de la oxihemoglobina, en donde se ha observado paramagnetismo residual a bajas temperaturas, que indica un equilibrio entre los estados singulete-triplete.

A pesar de la fuerte evidencia experimental con la que se cuenta, algunos autores proponen que todo esto puede ser interpretado en términos de modelos de enlace en donde los electrones están totalmente apareados.

Para los siguientes tipos de compuestos oxigenados con hierro no se cuenta con mucha información.

Compuestos del tipo superoxo (1)b (μ -superoxo).

Hasta este momento, los únicos compuestos de este tipo son aquéllos que contienen cobalto.

Compuestos del tipo peroxo (2)c.

Se han preparado un gran número de compuestos de este tipo. Existe una gran diferencia con respecto a los compuestos del tipo (1)a en la geometría de coordinación del oxígeno, dado que en la forma (2)c el oxígeno está unido al centro metálico por los dos oxígenos :



Compuestos del tipo peroxo (2)d (μ -peroxo).

Se cree que esta forma de enlace es similar a la de algunos sistemas

naturales como lo son la hemeritina y la hemocianina. Aquí se presentan dos centros metálicos en su estado reducido en forma de peroxo. Normalmente los complejos peroxo diméricos son más estables que los monoméricos, y se forman preferencialmente. Esta inhibición puede ser de tipo estérica utilizando ligantes voluminosos y/o de tipo cinética mediante el uso de bajas temperaturas. En el caso de algunos complejos de base de Schiff de cobalto las especies diméricas se pueden formar en estado sólido. Estas especies son diamagnéticas. Presentan un intervalo de ν_{O-O} de 790-844 cm^{-1} con un valor promedio de 810 cm^{-1} .

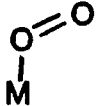
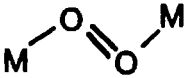

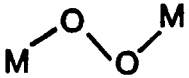
Algunos ejemplos de compuestos sintéticos con oxígeno se muestran en la tabla 2.2.

En 1933, Pfeiffer preparó el primer transportador sintético de oxígeno donde observó que los cristales café-rojizos del compuesto bis-salicilaldehído-etilendiimin cobalto(II) se oscurecían al contacto con el aire¹⁾. Cinco años después, Tsumaki²⁾ demostró que el cambio de color se debía a la fijación reversible del oxígeno molecular. El primer transportador sintético de oxígeno que no tiene como metal coordinante al cobalto es el compuesto dimetilgloxima hierro(II)³⁾. Este compuesto presenta una reacción de oxigenación reversible. Al burbujear nitrógeno a la solución, éste desplaza al oxígeno. Se pueden observar estos cambios mediante los espectros de absorción.

TRANSPORTADORES NATURALES DE OXÍGENO⁴⁾.

Los transportadores de oxígeno biológicos se clasifican en tres tipos: las proteínas que contienen a un grupo hemo que son la mioglobina (Mb) y la hemoglobina (Hb) y que contienen átomos de hierro; las proteínas

TABLA 2.2 EJEMPLOS DE COMPUESTOS SINTETICOS OXIGENADOS

NOMBRE	M : O	ESTRUCTURA	EJEMPLO	ν O-O cm ⁻¹
SUPEROXO	1 : 1		Co(bzacen)(py)(O ₂)	1128
			Fe(TpivPP)(1-Melm)(O ₂)	1159
			Cr(TPP)(py)(O ₂)	1142
			intervalo 1130-1195	
μ -SUPEROXO	2 : 1		[Co ₂ (NH ₃) ₁₀ (O ₂)] ⁶⁺	1122
			[Co ₂ (CN) ₁₀ (O ₂)] ⁶⁻	1104
			intervalo 1075-1122	
PEROXO	1 : 1		Ir(CO)(PPh ₃) ₂ Cl(O ₂)	875
			Ti(OEP)(O ₂)	898
			[Co ₂ (CN) ₄ (PMe ₂ Ph) ₆ (O ₂)]	881
			intervalo 800-932	
μ -PEROXO	2 : 1		[Co ₂ (NH ₃) ₁₀ (O ₂)] [*]	808
			[Co ₂ (CN) ₁₀ (O ₂)] ⁶⁻	...
intervalo 790-884				

hemeritinas, que no contienen un grupo hemo pero que contienen hierro como átomo central; y las proteínas hemocianinas, que tampoco contienen al grupo hemo y cuyo metal es el cobre. Se ha encontrado una proteína que contiene vanadio, la hemovanadina que es capaz de reaccionar con el oxígeno reversiblemente y que está presente en las células de sangre de ciertos ascidianos y se cree que participa en el transporte de oxígeno, aunque se conoce poco acerca de la naturaleza de este compuesto.

Un grupo hemo está formado por un hierro(II) plano cuadrado unido a cuatro átomos de nitrógeno, la quinta posición está ocupada generalmente por un grupo histidínico (en el caso de las hemoproteínas) y la sexta posición está ocupada normalmente por un ligante débilmente enlazado, que puede ser reemplazado fácilmente¹⁵⁾.

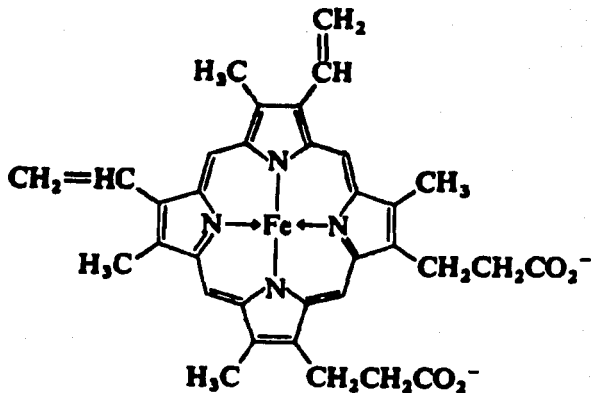


Figura 2.3 El grupo hemo

En el presente trabajo profundizaremos un poco en los compuestos naturales que contienen hierro y un grupo hemo, en especial la hemoglobina.

La hemoglobina y la mioglobina se combinan con el oxígeno de manera

reversible en la sangre y tejidos en numerosos vertebrados e invertebrados mediante un grupo prostético hemo (hierro^{II} porfirina). Las porfirinas son compuestos macrocíclicos que contienen cuatro pirroles o cuatro anillos pirrólicos sustituidos unidos entre sí mediante átomos de carbono con dobles ligaduras (ver figura 2.4):

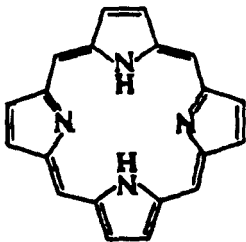


Figura 2.4 Prototipo de molécula de Porphirina

La Hb y la Mb se unen a una molécula de O₂ a través del ion ferroso. El hierro (II) está unido al anillo de cuatro átomos de nitrógeno del dianión protoporfirina IX. El único ataque del grupo hemo a la proteína se lleva a cabo mediante la coordinación del hierro hemo al nitrógeno del grupo imidazol de la histidina "proximal". En su forma desoxigenada el ion ferroso está pentacoordinado, en donde cuatro de los sitios de coordinación del Fe(II) están ocupados por la porfirina, mientras que la quinta posición, axial, está ocupada por un grupo imidazol de la histidina. La posición axial residual está vacía en la proteína desoxigenada, y se piensa que el hierro es de alto espín, S = 2. Cuando ocurre la oxigenación, el sexto sitio de coordinación se ocupa por el oxígeno, y el hierro se sitúa en un ambiente pseudo-octahédrico, de manera que el hierro cambia su estado magnético, a un estado basal diamagnético.

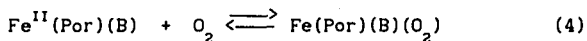
TRANSPORTADORES SINTETICOS DE OXÍGENO:

En general, todos los transportadores sintéticos obtenidos hasta el momento son sintetizados a base de porfirinas o de bases de Schiff⁴⁾.

Las porfirinas (descritas anteriormente) se pueden dividir en dos clases: las naturales, obtenidas directamente o mediante la modificación de metaloporfirinas obtenidas de la naturaleza, y las segundas obtenidas completamente de manera sintética.

Dentro de las porfirinas sintéticas las más estudiadas son la *meso*-tetrafenilporfirina, TPPH₂, y la octaetilporfirina, OEPH₂.

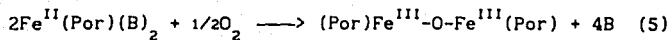
En el estudio de los transportadores sintéticos de oxígeno que contienen hierro que sirven de modelos de la hemoglobina y la mioglobina, se ha logrado un gran desarrollo tanto teórica como experimentalmente, ya que, bajo condiciones adecuadas, los complejos de porfirina-hierro(II) reaccionan reversiblemente con el oxígeno molecular para formar aductos de oxígeno 1:1:



Por = porfirina y B = base.

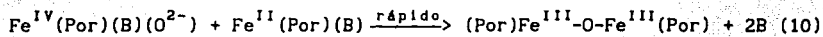
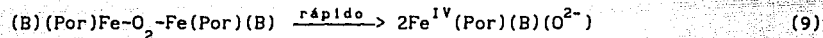
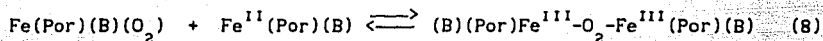
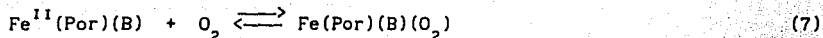
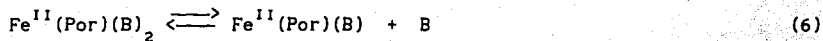
La mayor dificultad que se ha encontrado al sintetizar los complejos dioxigenados de hierro-porfiratos es la tendencia que tienen este tipo de compuestos a sufrir una oxidación irreversible, lo que impide detectar el complejo de hierro-oxígeno en ausencia de un ligante neutro fuertemente coordinante presente en exceso, como lo es la piridina.

En contraste con la habilidad que tienen la hemoglobina y mioglobina de transportar oxígeno, si no se tienen las debidas precauciones, las porfirinas ferrosas simples se oxidan irreversiblemente con oxígeno molecular muy fácilmente. Aunque se pensaba que el producto final de esta reacción irreversible era el complejo hemihidróxido $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Por})(\text{OH})$, ahora se sabe que dicho producto de oxidación es el dímero μ -oxo:



Este proceso de autooxidación ocurre mediante la formación del aducto monomérico hierro-oxígeno, $\text{Fe}(\text{Por})(\text{B})(\text{O}_2)$, seguido por la formación del complejo con dos hierros puenteados con oxígeno de forma: $(\text{B})(\text{Por})\text{Fe}-\text{O}_2-\text{Fe}(\text{Por})(\text{B})$. Este complejo se descompone fácilmente mediante la formación del intermediario ferril, $\text{Fe}(\text{IV})-\text{O}_2^{2-}$, para dar el dímero μ -oxo:

A continuación se muestra el mecanismo de reacción propuesto para (5):



Se ha considerado modificar algunas variables para evitar la oxidación irreversible de estos compuestos: una es el impedimento estérico, que evita la dimerización; otra el uso de bajas temperaturas, ya que así, las reacciones de dimerización son muy lentas, una más, el uso de superficies sólidas en donde, el ataque a el complejo de hierro se lleva a cabo de tal forma que se previene la dimerización.

La mayoría de los compuestos transportadores de oxígeno pierden gradualmente su actividad después de varios ciclos de oxigenación/desoxigenación o cuando se guardan en su forma oxigenada. Esto generalmente se debe a la oxidación irreversible del complejo metálico original a un complejo inactivo en donde el metal tiene el estado de oxidación más alto.

El complejo oxigenado más estable es aquél que necesita la menor concentración de oxígeno para su formación¹²⁾.

Adicionalmente, en la síntesis de modelos de transportadores de oxígeno naturales hemo, se requiere de dos factores: (1) tener una geometría pentacoordinada para la forma desoxigenada y (2) un ambiente hidrofóbico, no polar, para el grupo hemo.

Se ha observado que los compuestos hemo pentacoordinados son de alto spin, $S = 2$, mientras que los hemo hexacoordinados son complejos diamagnéticos de bajo spin.

Se han diseñado diversas rutas sintéticas para tratar de prevenir la autooxidación de los complejos hemo ferrosos entre las que se encuentran de manera general: (1) el uso de sistemas estéricamente impedidos, como lo son las porfirinas tapadas ("capped") de Baldwin (ver figura 2.5) en donde se inhibe no solo la oxidación irreversible sino también el enlace de un ligante en la posición axial de un lado del anillo de la porfirina y (2) el ataque del grupo hemo a un soporte rígido o semirígido con ligantes donadores unidos covalentemente. Esto fue hecho por primera vez por Wang en 1958⁹⁾. El primer acarreador sintético en el que se utilizó impedimento estérico para evitar la oxidación irreversible fue reportado por Baldwin y Huff en 1973. Poco tiempo después, Collman y sus colaboradores publicaron el primer acarreador sintético de oxígeno a temperatura ambiente $Fe^{II}(TpivPP)$, al cual denominaron empalizada ("picket fence") (ver figura 2.5) observando también la cooperatividad del oxígeno⁴⁾.

En cuanto a la síntesis de este tipo de compuestos se puede mencionar que es posible limitar la reacción de oxigenación a que sea 1:1 utilizando disolventes con una constante dieléctrica baja, con soluciones diluidas o utilizando impedimento estérico como ya se ha mencionado. También existe evidencia sobre la formación de complejos dinucleares μ -superoxo o μ -peroxo a partir de sus precursores superoxo¹²⁾.

Los complejos de oxígeno binucleares con puentes peroxo son mucho más

polares que los complejos oxigenados "superoxo"¹²⁾. Los primeros tienden a formarse en mayor cantidad en agua o en disolventes polares, mientras que los complejos 1:1 se favorecen con solventes de constante dieléctrica baja. Sin embargo no se puede concluir nada al respecto, ya que Nakamoto y Cummings^{13),14)} reportaron haber observado lo contrario

Para caracterizar a los compuestos oxigenados ya se mencionó que es necesario que presenten una banda en el espectro de IR en una posición específica del espectro de acuerdo a la forma en la que se encuentra coordinado el oxígeno, como se muestra en la tabla 1, sin embargo, existen algunas excepciones¹¹⁾, como el complejo porfirínico de hierro Fe(TPP) en donde se observa la presencia de dos nuevas bandas a 1195 y 1106 cm^{-1} , siendo este sistema único, ya que exhibe dos bandas $\nu(\text{O}_2)$ en la misma matriz. La banda en 1195 cm^{-1} se asigna a un compuesto del tipo terminal ("end-on"), mientras que la banda en 1106 cm^{-1} a un compuesto del tipo lateral ("side-on").

De acuerdo con los resultados reportados por Nakamoto para los aductos de oxígeno libres de base se propone que: (1) los valores de $\nu(\text{O}_2)$ de los aductos terminales ("end-on") son mayores que los de los aductos laterales ("side-on"); (2) en una serie de compuestos de porfirinas, los valores de $\nu(\text{O}_2)$ siguen el siguiente orden cobalto(II) > hierro(II) > manganeso(II)¹¹⁾.

También se ha observado que cuando tenemos un ligante coordinante como el 1-MeIm los valores de $\nu(\text{O}_2)$ se mueven a valores mas pequeños. Se sugiere que la donación electrónica de la base al oxígeno es la responsable de este fenómeno. Este tipo de aductos con ligantes coordinantes son muy comunes en complejos de hierro(II) y cobalto(II).

A pesar de que se ha publicado mucho acerca de la formación y propiedades de los transportadores de oxígeno, hay poco publicado acerca de las

propiedades termodinámicas de estos compuestos. En 1984 Martell¹²⁾ et al publican un resumen de las propiedades termodinámicas de diversos compuestos oxigenados, dentro de las cuales se incluyen las constantes de estabilidad de compuestos con oxígeno naturales y sintéticos y una tabla en donde se presentan varios ejemplos de compuestos que reaccionan con el oxígeno reversible o irreversiblemente, entre los cuales se presenta el compuesto de cobalto con el ligante pentadentado PICDIENO, el cual reacciona irreversiblemente.

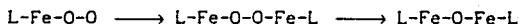
Una explicación para las diferencias mostradas en afinidad del metal por el oxígeno está dada con base en los valores de entropía y entalpía de los complejos¹²⁾. En cuanto a los complejos que contienen anillos piridínicos se sabe que los nitrógenos aromáticos sufren una pérdida en entropía menor, al igual que sufren una contribución en entalpía mayor en el momento de la complejación en comparación con los nitrógenos alifáticos.

Se puede decir que en cuanto a la estabilización de compuestos de cobalto con el oxígeno, el efecto de solvatación es muy importante, encontrando así que solventes con baja o moderada constante dieléctrica promueven la formación de especies binucleares μ -peroxo y las especies mononucleares superoxo se estabilizan en solventes más polares. Par compuestos con cobalto, la entalpía de formación es más negativa para sistemas acuosos. Solventes polares favorecen la formación de especies polares, mientras que solventes no polares favorecen la formación de especies no polares.

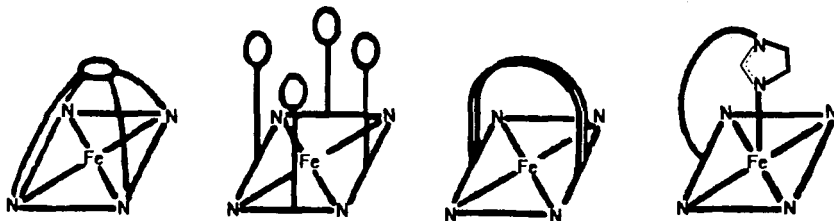
El agua es el mejor disolvente para promover la separación de cargas, además de que posee un poder de solvatación mucho mejor debido a su habilidad de formar puentes de hidrógeno, y por lo tanto se favorece cualquier efecto de entropía¹²⁾.

TRANSPORTADORES SINTÉTICOS QUE CONTIENEN UN GRUPO HEMO

Se sabe que las porfirinas simples se oxidan fácilmente para dar los dímeros μ -peroxo que finalmente nos dan los compuestos μ -oxo:



Este último paso se ha prevenido mediante el uso de bajas temperaturas o con impedimento estérico de la sexta posición de las porfirinas, protegiendo así el sitio de enlace del oxígeno. Hasta el año de 1981 se contaban con varios modelos porfirínicos, dentro de los que se encuentran las porfirinas tapadas ("capped" o "cap") de Baldwin, las empalizadas ("picket-fence") de Collman, las porfirinas puenteadas ("Bridged") de Baldwin y Battersby y las porfirinas base de cola ("tail-base") de Traylor, que son los más relevantes¹⁵⁾:



TAPADA EMPALIZADA PUENTEADA BASE DE COLA

Figura 2.5 Algunos modelos de porfirinas sintéticas que transportan oxígeno.

Traylor y Chang¹⁶⁾ compararon las afinidades de sus porfirinas por el oxígeno y monóxido de carbono utilizando piridina o bien imidazol en la

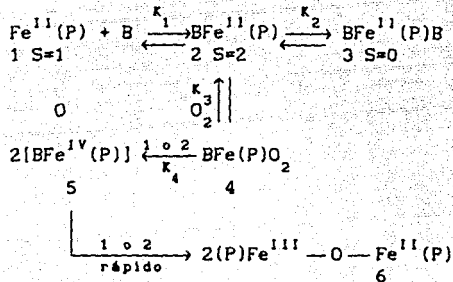
quinta posición, y encontraron que es mayor la afinidad por el oxígeno cuando se sustituye la piridina por un grupo imidazol, y que a la vez, la afinidad del compuesto por el oxígeno es mucho mayor que por el CO.

Dentro del trabajo realizado por Brinigar *et al*¹⁷⁾ se encontró que al aumentar la polaridad del disolvente se favorecía la oxigenación, con lo cual concluyen que el enlace Fe-O-O es altamente polar.

Un año más tarde, Weschler y sus colaboradores¹⁸⁾ estudiaron cinética y termodinámicamente la fijación del O₂ y CO a bajas temperaturas de este mismo tipo de porfirinas utilizando diferentes tipos de bases axiales, y obtuvieron los espectros en la región del visible observando los cambios característicos de las especies oxigenadas y desoxigenadas, burbujeando nitrógeno para eliminar el oxígeno. Midieron cuantitativamente la fijación del oxígeno espectralmente.

En 1975, Collman y sus colaboradores¹⁹⁾ sintetizaron nuevas porfirinas de hierro(II) del tipo empalizada "picket-fence" que fijan el oxígeno de manera reversible en solución o en el estado sólido a temperatura ambiente y se han caracterizado mediante espectroscopía de Mössbauer, IR y por análisis cristalográfico de rayos X. De acuerdo con los resultados obtenidos corroboran que el oxígeno molecular está coordinado a las hemoproteínas en forma terminal ("end-on").

En el año de 1977 Collman²⁰⁾ publica la síntesis de nuevas porfirinas, y explica las dificultades que se presentan en la síntesis de este tipo de compuestos. Si se consideran las siguientes reacciones:



donde P es la porfirina, B es la base y S es el espín total.

Figura 2.6 Enlace, oxigenación y oxidación de porfirinas ferrosas.

K_3 es la constante de equilibrio de la reacción de oxigenación, K_4 es la constante de equilibrio de la reacción de formación de la especie dimerica en donde se tiene un hierro(IV) que finalmente se convierte rápidamente en la especie μ -oxo irreversible a la oxigenación. La dificultad radica en los equilibrios que se presentan entre las bases axiales y las porfirinas ferrosas (K_1 y K_2), ya que K_2 es mayor que K_1 y por lo tanto la especie 2 no predomina en la solución. Reed²⁰⁾ propone una solución a este problema de manera exitosa utilizando como base axial la 2-MeIm y así permite que la especie 2 de la figura 2.6 esté presente, y no la 3.

En las porfirinas sintéticas de Collman se inhibe la reacción redox K_4 , que me conduce finalmente a la obtención del compuesto μ -oxo irreversible, protegiendo el oxígeno enlazado en una de las caras del anillo porfirínico mediante una protección estérica con un imidazol axial voluminoso. A este tipo de compuestos es a lo que Collman llama Porfirinas empalizadas ("picket-fence"), de las cuales obtiene estructuras cristalinas.

Todos los compuestos dioxigenados de hierro se descomponen en solución, pero la velocidad con la que lo hacen varía mucho. En un medio ácido, normalmente el compuesto se descompone más rápidamente. Al igual que en otros medios, esta descomposición se puede retardar mediante impedimento

estérico, bajas temperaturas, bajas concentraciones de porfirina, solventes polares o mediante el incremento de la presión del oxígeno. Todas estas observaciones cualitativas se pueden reforzar en base al mecanismo hipotético de la figura 2.6.

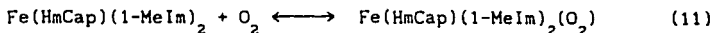
En 1979 Budge y sus colaboradores²¹⁾ reportan la síntesis de un nuevo transportador sintético de oxígeno de hierro(II) en base al modelo tapado ("capped" o "cap") reportado por Baldwin que denominan como su homólogo tapado ("Homologous Cap" o "HmCap"), en donde al coordinarse el oxígeno no se observa el desplazamiento de la segunda molécula de base 1-MeIm, como normalmente se observa. La presencia del oxígeno se registra en el IR, mediante cambios en sus propiedades magnéticas, y los espectros electrónicos. Se propone una pseudo-heptacoordinación única para el complejo $\text{Fe}(\text{HmCap})(1\text{-MeIm})_2$ cuando está coordinado con el oxígeno.

Una porfirina tapada ("capped")²²⁾ es una tetrafenil porfirina orto sustituida, con sus cuatro sustituyentes unidos en el mismo plano de la porfirina mediante un benceno tetrasustituído (ver la figura 2.5).

Se observa una baja afinidad por el oxígeno en los sistemas porfirínicos "capped", y proponen que esto se puede deber a varios factores: (1) interacciones estéricas desfavorables entre el oxígeno enlazado y la porfirina; (2) un incremento en la energía de tensión conformacional de los anillos porfirínicos en la oxigenación y (3) efectos electrónicos de los sustituyentes. Si la comparación se hace llenando de las porfirinas: $\text{M}(\text{Cap})(\text{B})$, a su homólogo denominado $\text{M}(\text{HmCap})(\text{B})$, las interacciones estéricas entre el oxígeno enlazado y la porfirina deberían decrecer, ya que el tamaño de la porfirina "cap" es mayor. Esto predice que el compuesto $\text{M}(\text{HmCap})(\text{B})$ debería presentar una afinidad mayor por el oxígeno, y no es así, por lo tanto, se excluye el factor (1). Se espera que los

efectos electrónicos también sean menores, de acuerdo con lo analizado, y en los estudios reportados por Linard²²⁾ se observa que los efectos electrónicos repercuten muy poco en la afinidad por el oxígeno de los complejos. Por lo tanto, parece que de los tres factores considerados, el factor (2) es el que juega el papel más importante.

Considerando al compuesto $\text{Fe}(\text{HmCap})(1\text{-MeIm})_2$ se sugiere que al reaccionar con el oxígeno se produce una reacción de adición:



en donde se forma un complejo pseudo-heptacoordinado poco común. La reversibilidad de esta reacción se comprueba al aplicar vacío al compuesto oxigenado y al obtener nuevamente el espectro electrónico del compuesto $\text{Fe}(\text{HmCap})(1\text{-MeIm})_2$.

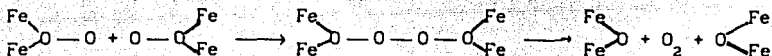
Los espectros de las soluciones oxigenadas en el IR también apoyan la proposición de una geometría pseudo-heptacoordinada, en donde el aducto de oxígeno muestra una banda en 1160 cm^{-1} . Es posible proponer esta geometría²²⁾ ya que la segunda base coordinada no es axial, posibilitándole unirse a un orbital d_{xz} o a un d_{yz} , dejando libre al orbital d_z para que se una con el oxígeno.

Battersby y Hamilton²³⁾ publican la síntesis de porfirinas doblemente puenteadas, es decir, por ambos lados del anillo porfirínico. Estas especies reaccionan con el oxígeno reversiblemente a temperatura ambiente, obteniendo los espectros electrónicos de todas las especies.

En 1980, Der-Hang Chin y sus colaboradores²⁴⁾ publican su trabajo acerca de las autooxidaciones que sufren las porfirinas y aún otros compuestos de hierro produciendo dímeros μ -oxo de hierro(III).

Debido a que es muy difícil detectar la unidad FeOFe no se ha podido investigar el mecanismo de conversión al producto final, que es el dímero μ -oxo de hierro(III), sin embargo, se tiene noción del tema. Considerando

la descomposición de la unidad FeOFe en el estado sólido se ha sugerido el siguiente mecanismo:



Traylor²⁵⁾ realiza un trabajo exhaustivo sobre los complejos hemo que funcionan como modelos para los sistemas naturales y concluye que la afinidad del grupo hemo por el oxígeno es sensible a los efectos electrónicos, a la base mas cercana y a la polaridad del disolvente, en cambio, la afinidad por el CO no se ve afectada por ninguno de estos factores.

En 1983 Battersby²⁶⁾ publica la síntesis de nuevas porfirinas, que también están doblemente puenteadas y que contienen un grupo imidazol como ligante en la quinta posición, pero a diferencia de las publicadas en 1980, que son estables a temperatura ambiente con un tiempo de vida media de 2-2.5 h, estos nuevos complejos poseen la estabilidad deseada de un transportador de oxígeno.

Collman²⁷⁾ publica la síntesis de un nuevo modelo de porfirinas denominadas de bolsillo ("pocket"), que en estructura son muy parecidas a las empalizadas, la diferencia es que las de bolsillo están estéricamente más impedidas, y se diseñaron exclusivamente para estudiar la interacción del efecto estérico en el enlace del oxígeno y del CO en las porfirinas ferrosas. Se hace una comparación de la afinidad por el oxígeno con las porfirinas empalizadas ("picket-fence") y se observa que ésta es un poco mayor en las porfirinas de bolsillo ("pocket").

Suslick publica en el mismo año la síntesis de un nuevo complejo de hierro porfirínico denominado bis-bolsillo ("bis-pocket") en donde se tienen porfirinas del tipo de bolsillo ("pocket") no polares en ambos lados del macrociclo, y muestran ser totalmente reversibles a la oxigenación, aunque

muestran una afinidad reducida por el oxígeno que los modelos antes propuestos, lo cual se atribuye a la polaridad local. Una ventaja de este tipo de compuestos es que su vida media antes de que se oxiden irreversiblemente es de > 30 h a 25°C y de > 2 h a 60°C , haciéndolo así el complejo porfirínico de hierro más estable informado hasta este momento.

El efecto que produce la base axial en el transporte de oxígeno de los complejos porfirínicos de hierro(II) ha sido tema de gran interés²⁹⁾. Como ya vimos, en 1974, Brinigar y sus colaboradores hicieron un estudio amplio sobre la afinidad por el oxígeno presentada por un complejo porfirínico con un grupo piridínico como ligante y la afinidad presentada por su análogo con un grupo imidazol como ligante y se observó que la afinidad disminuía unas 2000 veces cuando se usaba la piridina.

En el trabajo de Collman²⁹⁾ se estudia una serie de porfirinas empalizadas ("picket-fence") ya conocidas y se observa que al cambiar la piridina por un imidazol la afinidad por el O_2 aumenta obteniendo los espectros electrónicos. La explicación obtenida para este comportamiento es que es menor la basicidad π de la piridina al compararla con la del imidazol, resultando así una disminución de la retrodonación del hierro al oxígeno, y por lo tanto la afinidad se disminuye.

Collman hace un estudio comparativo de las afinidades por el O_2 y por el CO entre las porfirinas empalizadas ("picket-fence") y las de bolsillo ("pocket-fence"), que están estéricamente impedidas³⁰⁾. Se observa mediante estudios cinéticos de estos compuestos que el que exista mayor impedimento estérico en las porfirinas de bolsillo ("pocket") hace que la asociación del O_2 sea menor, al igual que las constantes de disociación. Este impedimento estérico también sirve para reducir solamente las constantes de asociación del CO.

En 1986 Momenteau³¹⁾ publica la síntesis de nuevas porfirinas de hierro

que fijan el oxígeno reversiblemente. A este tipo de porfirinas las denomina como canasta con asa ("basket-handle"). Son compuestos derivados de las porfirinas meso-tetrafenilicas en donde los dos grupos fenilicos opuestos están unidos entre sí mediante una cadena a cada uno de los lados del anillo macrocíclico.

Este tipo de porfirinas también fueron estudiadas por la técnica de RPE y se encontró que se producen compuestos férricos de alto espín rómbico, que no es muy común, y esto lo atribuyen a la presencia del ligante peróxido³²⁾.

Tsuchida y sus colaboradores³³⁾ hacen una revisión de los modelos porfirínicos sintetizados, tanto de los que están impedidos solamente por una de las caras del anillo porfirínico, como lo son las empalizadas ("picket-fence") y las de bolsillo ("pocket-fence") como de los que están impedidos por ambas caras de la porfirina, como lo son las porfirinas de canasta con asa ("basket-handle"), las bis de bolsillo ("bis-pocket") y las doblemente puenteadas ("doubly-bridged"), aunque estas últimas son muy difíciles de preparar y adicionalmente, el rendimiento es muy bajo.

TRANSPORTADORES SINTÉTICOS QUE NO CONTIENEN UN GRUPO HEMO

Aunque se han logrado sintetizar muy pocos compuestos de hierro no hemo que transportan el oxígeno reversiblemente, existen algunos ejemplos, como el compuesto sintetizado por Baldwin³⁴⁾ en 1973, el cual es el primer ejemplo de un transportador sintético de oxígeno no hemo. En este trabajo reporta la dependencia de la reversibilidad y de la estequiometría del oxígeno en solución. Este compuesto está formado por dos antracenos (ver la figura 2.7):

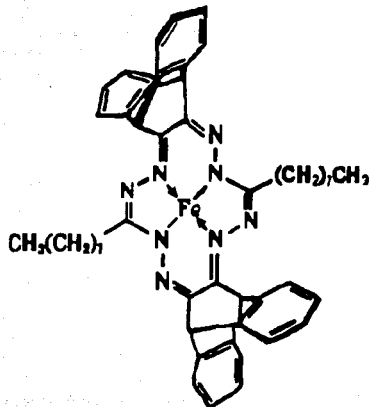


Figura 2.7 Compuesto con dos antracenos que presenta reversibilidad en la reacción de oxigenación.

y también se estudió un análogo que está formado a partir de la 1,2-ciclohexanodiona (ver la figura 2.8):

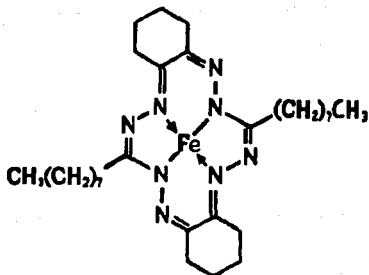


Figura 2.8 Compuesto que presenta irreversibilidad en la reacción de oxigenación.

Se obtienen los espectros electrónicos del compuesto de la figura 2.7 en una mezcla de tolueno-piridina(1%) a -85°C . Al oxigenarse se produce una

nueva banda de absorción y al desgasificar la solución se vuelve a obtener el espectro original. Arriba de los -50°C se produce la degradación irreversible del complejo oxigenado de la figura 2.7, cuya estructura del nuevo compuesto se desconoce.

En contraste con el compuesto de la figura 2.7, el compuesto de la figura 2.8, que está menos impedido, sufre una reacción de oxigenación aparentemente irreversible a -78°C . Con estos experimentos obtenidos se concluye nuevamente que el impedimento estérico provocado por el ligante para obtener una oxigenación reversible del compuesto es fundamental.

En un trabajo publicado por Herron³⁵⁾, N y Busch, D. H. en 1981 se da a conocer un nuevo complejo de hierro(II) "lacunar" (ver la figura 2.9) que fija al oxígeno reversiblemente. Este ligante se caracteriza por tener gran flexibilidad en cuanto a su diseño, ya que se puede cambiar el tamaño de X, y se pueden variar fácilmente R_1 , R_2 y R_3 . De esta forma se puede jugar con la afinidad de este tipo de compuestos por el oxígeno.

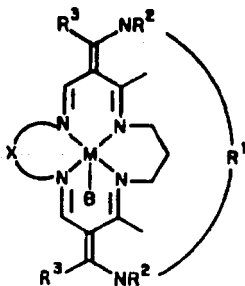


Figura 2.9 Compuesto "lacunar" que fija al oxígeno reversiblemente, donde $M = \text{Fe}^{\text{II}}$; $R_1 = m\text{-xilil}$; $R_2 = \text{CH}_3$; $R_3 = \text{CH}_3$; $X = (\text{CH}_2)_3$ y B = piridina.

Recordando los modelos porfirínicos "elegantes" en donde las rutas de

síntesis son muy complejas se sabe que presentan reacciones indeseadas que se deben inhibir para poder facilitar la fijación reversible del oxígeno al hierro. Con la utilización de este tipo de ligantes "lacunares" las reacciones indeseables se evitan, sin embargo, ahora hay que contestar una nueva pregunta: ¿Qué tipo de requerimientos básicos se necesitan para que un átomo de hierro(II) se combine reversiblemente con el oxígeno?. Considerando nuevamente el trabajo reportado por Vogt¹¹⁾, existe un intervalo crítico de potenciales redox dentro de los cuales debe estar la pareja redox del ion metálico. Si el hierro divalente se puede oxidar fácilmente, se produce la transferencia electrónica irreversible. Si ocurre el caso contrario no habrá interacción alguna entre el Fe^{2+} y el O_2 .

Estos compuestos lacunares reportados por Herron³⁵⁾ son cristales de color rojo oscuro cuya fórmula mínima es $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\text{PF}_6$, donde L es el ligante, y si se utilizan disolventes no acuosos, como lo son la acetona o el acetonitrilo se mantiene unido el cloro, pero basta agregar un 1% de agua para que se desplace el cloro de la molécula y se forme un compuesto pentacoordinado de alto espín muy sensible al oxígeno en una mezcla de acetona/agua/ligante axial (piridina o 1-MeIm) a -35.7°C . El aducto resultante no produce señal en la RPE a ninguna temperatura. Los espectros visibles en la mezcla de disolventes muestran dos máximos espectrales en la región de 500 a 650 nm y los asocian al aducto de oxígeno, ya que estos máximos aumentan en intensidad conforme se incrementa la presión parcial del oxígeno. Se observa un punto isobástico en 462 nm que permanece constante. Comparan los picos observados con los de la oxihemoglobina que se observan en 541 y 577 nm.

El complejo es inestable a una temperatura mayor de 20°C , produciendo rápidamente especies de hierro(III) indeseables.

Dos años más tarde, el grupo de Herron³⁶⁾ publica una nueva serie de compuestos dinucleares de hierro(II) utilizando ligantes cuyos sitios de coordinación tienen una posición cara-a-cara (ver la figura 2.10) y cuyo comportamiento hacia al oxígeno es poco usual para este tipo de compuestos, pero reversible.

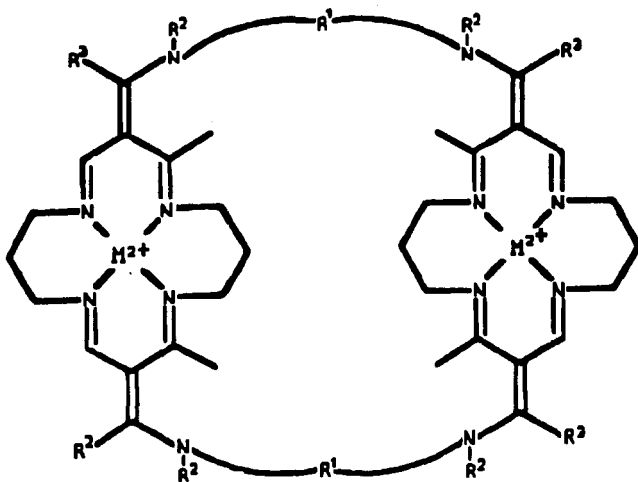


Figura 2.10 Compuesto dinuclear de hierro que fija reversiblemente el oxígeno. $R^1 = m$ -Xilileno; $R^2 = H$; $R^3 = CH_3$.

Cabe mencionar que este tipo de compuestos normalmente se estabilizan como sus sales de $(PF_6)_4$ en donde el hierro es hexacoordinado y de bajo espín en solventes coordinantes.

En el espectro electrónico a $0^\circ C$ se observa una intensa banda de transferencia de carga en la región entre 400-500 nm, que es responsable del intenso color rojo, y se adjudica a transiciones $M \rightarrow \pi^*$ de este tipo de compuestos de bajo espín, al igual que en $[Fe(o-fen)_3]^{2+}$ o $[Fe(bpi)_3]^{2+}$, al oxigenar la solución se observa la aparición de una nueva banda en 750 nm y presenta un punto isobéptico en 600 nm. Se obtienen esencialmente los mismos resultados a temperatura ambiente.

La reversibilidad de la reacción es de un 50-70 % y este valor se obtiene con los espectros de UV-visible de la reacción de oxigenación. Se obtienen productos de la oxidación irreversible, y de acuerdo con los espectros de RPE no se observan absorciones para hierro(III), ya sea de alto o de bajo espín, por lo tanto postulan la formación de un dímero μ -oxo acoplado antiferromagnéticamente. En cambio, en el espectro de RPE de las especies reversibles se observa la presencia de dos centros de hierro(III) de bajo espín idénticos, presentando las señales de $g=1.94, 2.14$ y 2.49 .

COMPUESTOS DE HIERRO EN ESTADO DE OXIDACIÓN (IV)

Aunque aparentemente están caracterizados pocos compuestos con hierro (IV)⁷¹⁾, la especie FeO^{IV} parece estar relacionada en muchos sistemas de oxidación naturales, especialmente en las porfirinas y complejos relacionados; también se han encontrado muchos óxidos mixtos⁷¹⁾ que contienen Fe^{IV} .

Debido a que la química del hierro es tan vasta y compleja, a continuación se describirán algunos ejemplos de compuestos de hierro reportados en la

literatura en los últimos años en donde el hierro presenta una geometría poco usual, estando o no presente el oxígeno, y también algunos ejemplos en donde el hierro presenta propiedades magnéticas poco usuales.

COMPUESTOS DE HIERRO POCO USUALES

Nelson, M. en colaboración con Busch, D.³⁷⁾ reportan en 1966 un análisis detallado realizado a varios compuestos de hierro(III) con una coordinación de siete, utilizando un ligante macrocíclico pentadentado llamado PYDIENO N₅ 2,13-dimetil-3,6,9,12,18-pentazabíciclo-[12,3,1]-octadecal(18),2,12,14,16-penteno.

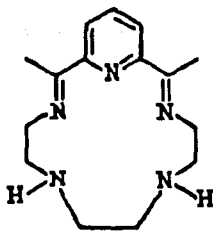


Figura 2.11 Ligante macrocíclico pentadentado PYDIENO N₅

Los momentos magnéticos de estos compuestos son cercanos a 5.92 M.B., para un hierro(III) de alto espín, y los valores de conductividad caen dentro del intervalo esperado para la relación de cargas del compuesto en nitrometano. Si los cinco átomos donadores del macrociclo son coplanares, entonces los aniones ocuparían los sitios de arriba y de abajo del plano en una estructura de bipirámide pentagonal. Este es un ejemplo que ilustra la manera en como se puede coordinar un anion en un compuesto

heptacoordinado.

En el mismo año³⁸⁾ se publica la síntesis y caracterización del compuesto de hierro(II) con el ligante tridentado bis-(2-dimetilaminoetil)-metilamina, (dienMe), y se concluye que éste es el primer ejemplo de un compuesto de hierro(II) de alto espín pentacoordinado.

Se sabe que ligantes como el EDTA forman complejos acuo³⁹⁾ con números de coordinación elevados (7, 9 y 10) con diferentes metales de transición⁴¹⁾. Posteriormente se demuestra que el ligante formado a partir del ácido 1,2-diaminociclohexano- N,N'-tetraacético (DCTA) es capaz de formar el complejo acuo heptacoordinado con el hierro(III), del cual obtienen la estructura de rayos X.

Parece probable que la capacidad de sintetizar compuestos con número de coordinación de siete está relacionada con la disposición de por lo menos tres orbitales d para la hibridación d^3sp^3 , y también con la capacidad π aceptora de algunos de los ligantes, que permiten el flujo de carga del metal⁴⁰⁾ hacia éstos.

En una nueva investigación hecha por Nelson⁴⁰⁾ se reporta la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de hierro(III) heptacoordinados, cuyos momentos magnéticos a temperatura ambiente tienen un valor de aproximadamente 5.92 MB, para un hierro(III) de alto espín. Dentro de los complejos que aislaron se encuentra el complejo binuclear $[(NCS)BF_3O-Fe(NCS)](ClO_4)_2$. Finalmente remarcan que para tener una heptacoordinación se necesita una conformación adecuada del ligante y un ion metálico con un tamaño adecuado.

Fleischer et al publican la existencia de nuevos compuestos de hierro(III) heptacoordinados con un ligante macrocíclico pentadentado⁴²⁾, que es un dímero con una estructura Fe-O-Fe, y se propone una geometría bipirámide

pentagonal para los compuestos. Remarcan que la heptacoordinación reportada por ellos es diferente que la encontrada para las estructuras de $\text{Fe}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})^-$.

Dentro de los estudios realizados con ligantes macrocíclicos y hierro⁴³⁾ se encuentra el de Goedken, V. L. en 1972⁴⁴⁾, en donde obtiene dos compuestos de hierro(II) a partir del ligante 5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4,11-diene (abreviado como [14]dieneN₄), uno de ellos es un compuesto pentacoordinado de alto espín y el otro es un compuesto hexacoordinado de bajo espín. El complejo pentacoordinado es muy reactivo hacia el oxígeno molecular y produce una especie oxo que no se ha caracterizado en detalle. El compuesto hexacoordinado, $\text{Fe}[14]\text{dieneN}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{ClO}_4)_2$ reacciona también con el oxígeno molecular, aunque en menor cantidad para producir un nuevo compuesto de hierro(II) que contiene sitios de insaturación adicionales en el ligante macrocíclico, y cabe mencionar que la presencia del agua es fundamental para la oxigenación (requisito cuyas razones se desconocen).

Existen varios ejemplos de compuestos de hierro con un ligante macrocíclico en donde éste sufre deshidrogenación oxidativa al ponerse en contacto con el oxígeno formándose las iminas correspondientes⁴⁴⁾. Tenemos como ejemplo el compuesto reportado por Dabrowiak en donde el hierro es de bajo espín hexacoordinado.

Rakowski⁴⁵⁾ reporta el primer ejemplo en donde el ligante macrocíclico pentadentado en el compuesto con hierro(III) de alto espín heptacoordinado $[\text{Fe}(\text{planeN}_5)(\text{Cl})_2]\text{PF}_6$ sufre deshidrogenación oxidativa.

Se ha observado que compuestos de hierro (II) y (III) presentan la propiedad de "entrecruzamiento de espín"⁴⁶⁾, y esta propiedad varía para el mismo compuesto de una síntesis a otra, ya que no se conocen aún los

factores mas importantes de los que depende esta propiedad magnética.

En particular, para el compuesto férrico $[\text{FeSalEen}]_2\text{Y}$, en donde Y es el anión, al cambiar el anión se produce un comportamiento de "entrecruzamiento de espín" diferente, y se ha llegado a las siguientes conclusiones:

Un anión BPh_4^- tiende a formar un complejo de alto espín.

Un anión NO_3^- tiende a formar un complejo de bajo espín.

Un anión PF_6^- tiende a formar un complejo que sufre transiciones de "entrecruzamiento de espín".

Estas proposiciones son reforzadas por los espectros de RPE a 296°K y a 5°K debido a que se obtienen diferentes espectros conforme se va bajando la temperatura. Así, a una temperatura intermedia se observan señales de un hierro de alto espín y de un hierro de bajo espín en el mismo espectro.

Por último se hace notar que aunque en el estudio de los transportadores sintéticos de oxígeno la formación de los complejos de hierro(III) μ -oxo es indeseable⁴⁷⁾, este tipo de compuestos son de gran interés debido a sus propiedades magnéticas y espectroscópicas y a su relevancia en las proteínas de hierro no hemo, como es el caso de la hemeritina, la ribonucleótido reductasa. Ahora se sabe que este tipo de reacciones "indeseables" irreversibles son muy importantes en oxidaciones catalíticas homogéneas sintéticas.

En 1986 se reporta el primer complejo de hierro(III) μ -oxo no simétrico $[\text{N}_5\text{Fe}-\text{O}-\text{FeCl}_3]^+$, donde $\text{N}_5 = \text{N}, \text{N}, \text{N}'$ -tris[(2-benzimidazolil)metil]- N' -(2-hidroxietyl)-1,2-diaminoetano, en donde un hierro octahédrico está unido mediante un puente oxo a un hierro tetrahédrico coordinado⁴⁷⁾.

Se ha realizado un extenso trabajo sobre compuestos de cobalto y su interacción con el oxígeno⁴⁸⁾, y la mayoría de este trabajo es en soluciones acuosas utilizando como ligantes poliaminas alifáticas, aminoácidos o péptidos^{49),50)}. Es característico de este tipo de sistemas que el complejo oxigenado se produzca en cantidades apreciables a valores de pH de 5 o mayores, y esto se debe a que existe una fuerte competencia por los sitios coordinantes básicos en el ligante por los iones de hidrógeno, lo cual previene la formación de quelatos de cobalto a valores de pH más bajos.

Harris, W. y sus colaboradores publican el primer trabajo sobre la oxigenación de quelatos de cobalto con una poliamina con grupos piridínicos en solución acuosa⁴⁸⁾. Los ligantes pentadentados que se estudian son los siguientes: PICDIENO, PIDPT y EPIDEN, (ver abreviaturas) y se utiliza un número de denticidad de cinco para evitar la formación de puentes hidroxio, ya que los complejos con ligantes tetradentados presentan puentes μ -peroxo- μ -hidroxio, y parece que la formación de este segundo puente es necesaria para la estabilización de los compuestos.

En el trabajo de Harris⁴⁸⁾ se publican las constantes de protonación de los ligantes en cuestión, y las señales obtenidas en el espectro de RMN para el ligante PICDIENO y para sus sales triclorohidrato y pentaclorohidrato.

Se observa mediante el espectro electrónico que la oxigenación del compuesto de cobalto²⁺ y el PICDIENO es irreversible.

Se obtienen las constantes de formación para los compuestos de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} con los diferentes ligantes pentadentados.

Concluyen que los cinco nitrógenos de los ligantes están coordinados, con base en las magnitudes obtenidas de las constantes de protonación y formación de los quelatos.

En el trabajo realizado por Timmons et al⁵¹⁾ se lleva a cabo el estudio de los ligantes PIDPT y PICDIENO, que poseen carácter de retrodonación π , que afecta directamente al oxígeno enlazado. Si se comparan las afinidades por el oxígeno de los dos compuestos oxigenados se observa que el compuesto con PICDIENO posee una afinidad 4 veces mayor que la del compuesto con el ligante PIDPT, con base en los valores de las constantes de equilibrio K_{O_2} . La diferencia entre estos dos ligantes es que el PICDIENO tiene dos carbonos unidos, en vez de tres, como en el PIDPT, entre el nitrógeno central y los dos nitrógenos de las piridinas.

También se sabe que diferencias en las basicidades intrínsecas de los ligantes podrían influir en la afinidad de los compuestos por el oxígeno, pero en este caso la diferencia de basicidades en los ligantes es casi nula⁵²⁾.

Timmons reporta la estructura cristalina del compuesto $[Co(PICDIENO)]_2O_2I_4$ (ver figura 2.12), en donde se observa que los dos átomos de cobalto están unidos entre sí mediante un puente μ -peroxo. La geometría del compuesto es octaédrica distorsionada.

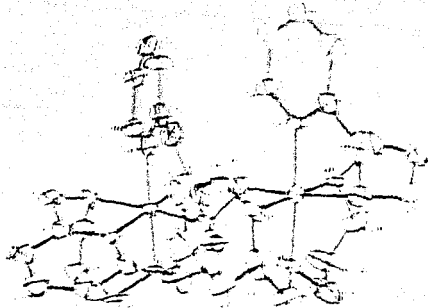


Figura 2.12 Estructura de rayos X del catión $[Co(PICDIENO)]_2Cl_2^{3+}$.

Esta diferencia en afinidades hacia el oxígeno la explican debido a que los átomos de nitrógeno aromáticos poseen un carácter de donadores σ mayor que los nitrógenos de las piridinas. Al alargar la distancia de enlace entre el cobalto y los nitrógenos alifáticos se afecta la estabilidad del complejo oxigenado.

En 1986, Harris⁵³⁾ hace un estudio electroquímico detallado de los diferentes compuestos oxigenados con ligantes poliaminados y reporta los valores del potencial de oxidación de dichos compuestos.

Pickens y sus colaboradores⁵⁴⁾ realizaron un estudio extenso sobre las estructuras electrónicas de varios compuestos de cobalto(III) con ligantes pentadentados, dentro de los cuales se encuentra el PICDIENO, que reaccionan con el oxígeno⁵⁴⁾, mostrando la simplicidad de este tipo de ligantes que permiten aún el estudio espectral de los compuestos oxigenados sin grandes complicaciones en los espectros debidas a bandas de transferencia de carga debidas a los ligantes. Se presenta el espectro del compuesto cloro-PICDIENO de cobalto(III) y se presentan los valores a los

que se observan las bandas ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$ y ${}^1T_{2g}$ y las bandas de transferencia de carga intraligante.

Se sabe que la piridina por sí sola presenta transiciones $n \longrightarrow \pi^*$ y $\pi \longrightarrow \pi^*$ en la región de alta energía del espectro electrónico, y en esta misma región el espectro del compuesto de PICDIENO se complica debido a la posibilidad de que existan transiciones de transferencia de carga del ligante $\pi \longrightarrow \pi^*$.

En el trabajo de Pickens también se presenta el espectro del compuesto μ -peroxo de cobalto(III) del ligante PICDIENO a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido, en donde se observa una banda adicional de transferencia de carga del peróxido al cobalto. También se observan bandas en la zona de baja energía en aproximadamente $17\,000\text{ cm}^{-1}$, cuya procedencia explican que puede deberse a la formación espontánea de superóxidos, que presentarían bandas de baja energía MLCT o bien por un fuerte desdoblamiento de la banda del campo ligando ${}^1T_{1g}$.

Los espectros de RPE de los compuestos oxigenados no muestran señales.

Se publican constantes termodinámicas de algunos compuestos con poliaminas pentadentadas en el trabajo de Timmons *et al*⁵⁵⁾.

En estos últimos años se ha realizado mucho trabajo sobre las reacciones de degradación que sufren los compuestos oxigenados, y en el trabajo publicado por Raleigh⁵⁶⁾ se reporta que el ligante PICDIENO sufre deshidrogenación oxidativa, ya que las aminas coordinadas se transforman en iminas conjugadas al anillo piridínico y coordinadas al cobalto(II). Se caracterizan estos productos de reacción por espectroscopía electrónica y por IR y se propone un mecanismo para estas reacciones.

ALGUNAS APLICACIONES DE LOS COMPUESTOS OXIGENADOS

Se ha realizado muy poco trabajo acerca de las reacciones químicas que sufren los compuestos oxigenados, y en el trabajo realizado por Martell⁵⁷⁾ se hace énfasis en como la estructura y el enlace del oxígeno coordinado son factores decisivos en el proceso de oxidación de una variedad de sustratos orgánicos.

En general se consideraron dos tipos de reacciones: transferencia de electrones simple en modelos de oxidasas en donde el oxígeno se reduce a agua y la transferencia de un átomo de oxígeno al sustrato (modelos de oxigenasas). Las reacciones de inserción de oxígeno se clasifican con base en que uno o dos átomos de oxígeno formen parte de la molécula orgánica que se va a oxidar (modelos para la monooxigenasa o dioxigenasa).

En ciertas condiciones algunas reacciones son catalíticas en presencia de una pequeña cantidad del complejo precursor metálico, que puede sufrir varios ciclos de oxigenación y reducción y el complejo de oxígeno reactivo se regenera tantas veces como sea necesario.

Existen reacciones en donde el complejo oxigenado es inestable y no se ha podido aislar, pero funciona como intermediario reactivo.

Cuando el ligante coordinado en un complejo con oxígeno es más resistente a la oxidación que el sustrato por oxidar en la mezcla de reacción, éste último se oxida mediante una reacción de deshidrogenación o mediante la inserción de oxígeno.

Se han realizado estudios cinéticos sobre la oxidación del 2,6-ditertbutilfenol mediante oxígeno molecular en presencia de varias poliaminas, de donde se concluye que los efectos estéricos son muy importantes en la determinación de la reactividad de los complejos oxigenados.

La oxidación de fenoles sustituidos en general mediante compuestos de cobalto oxigenados ha sido un tema de gran interés en los últimos años. En el trabajo reportado por Bedell⁵⁸⁾ se demuestra la aplicación que tienen como oxidantes los compuestos de cobalto(III) μ -peroxo con los ligantes TETREN, PICDIENO, PIDIEN y TATTD, al igual que los compuestos (μ -hidroxo)(μ -peroxo) de cobalto(III) de los ligantes PIEN, TREN y TRIEN (ver abreviaturas).

El trabajo realizado sobre la oxidación de diferentes sustratos mediante oxígeno en presencia de complejos con metales de transición como catalizadores es muy extenso⁵⁹⁾.

En el trabajo publicado por Simándi et al⁵⁹⁾ se habla de un compuesto porfirínico de hierro(III) $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{O}_2^{2-})$ que está involucrado en la oxidación del ciclohexano. También se sabe que las porfirinas de diferentes metales de transición promueven la oxidación de algunos aldehídos, olefinas y fenoles mediante el oxígeno. También se ha observado que el uso de un agente reductor adicional favorece la oxidación del sustrato en cuestión, ya que genera especies activas que de otra manera no estarían presentes en el medio de reacción.

En conclusión se puede decir que el estudio de la activación de un ion metálico por el oxígeno puede ser relevante ya sea en el campo biológico o bien por sus posibles aplicaciones sintéticas en oxidaciones catalíticas.

3.1 LIGANTE PICDIENO

Ya que uno de los objetivos de este trabajo es el sintetizar nuevos compuestos de hierro con el ligante pentadentado PICDIENO lo primero que se hizo fue sintetizar el ligante como se indica en la parte experimental.

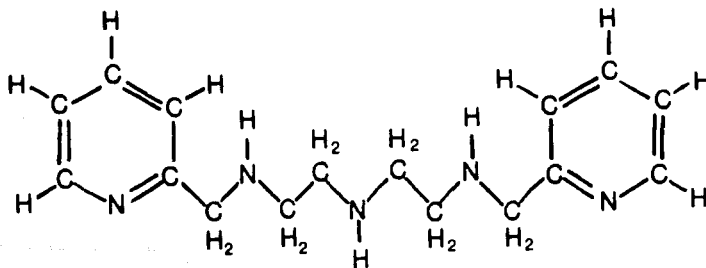


Figura 3.1. 1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8-triazanonano = PICDIENO

El compuesto sintetizado se caracterizó mediante las espectroscopías de IR y de RMN de ^1H . En el espectro de infrarrojo se observan las bandas esperadas para este compuesto y en la tabla 3.1 se presentan los valores encontrados:

Tabla 3.1. Bandas del ligante más importantes en el IR.

$\nu \text{ cm}^{-1}$	Grupo funcional
3220-3240	Vibración de elongación de N-H aminas sec.
2935-2940	$-\text{CH}_2-$
1610	Vibración carbonos aromáticos
1160	Vibración de elongación C-N

En el espectro de RMN de ^1H en DMSO se obtuvieron las siguientes señales: en ≈ 2.8 ppm se obtuvo un singulete que integra para 8 protones y que corresponde a los etilos que están entre los nitrógenos alifáticos de la cadena. Otro multiplete en ≈ 4.2 ppm que integra para 4 protones y que corresponde a los protones que están próximos a los anillos piridínicos, y a campo bajo en 7.26 ppm un multiplete que integra para 4 protones, en 7.82 ppm otro multiplete que integra para dos protones, y en la región de aproximadamente 8.6 ppm otro multiplete que integra para dos protones. Estas señales a campo bajo corresponden a los tres protones diferentes de los anillos piridínicos.

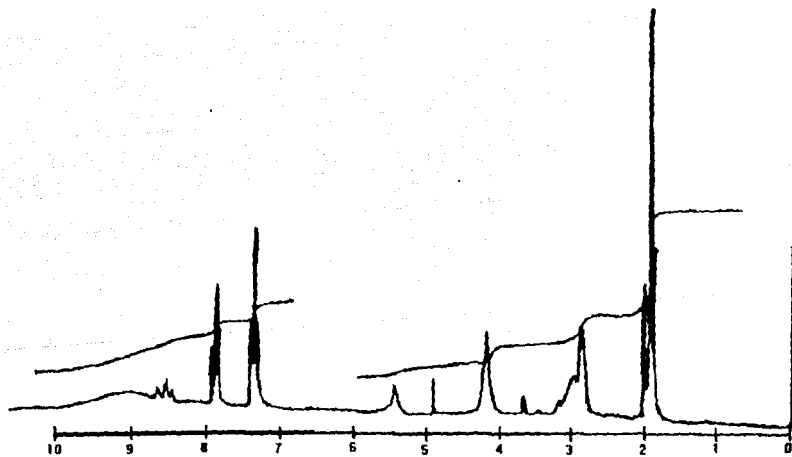


Figura 3.2 Espectro de RMN de ^1H del ligante PICDIENO

Con base en los resultados antes descritos se puede decir que se obtuvo satisfactoriamente el ligante.

El espectro de absorción electrónica del ligante en agua a temperatura

ambiente en la región UV-visible presenta los picos que se muestran en la tabla 3.2:

Tabla 3.2 Espectro electrónico del ligante 1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8-triazano.

<u>Compuesto</u>	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon(l/cm \cdot mol)$	$\lambda_{min}(nm)$	$\epsilon(l/cm \cdot mol)$
PICDIENO	259 nm	2176.09	228 nm	568.506

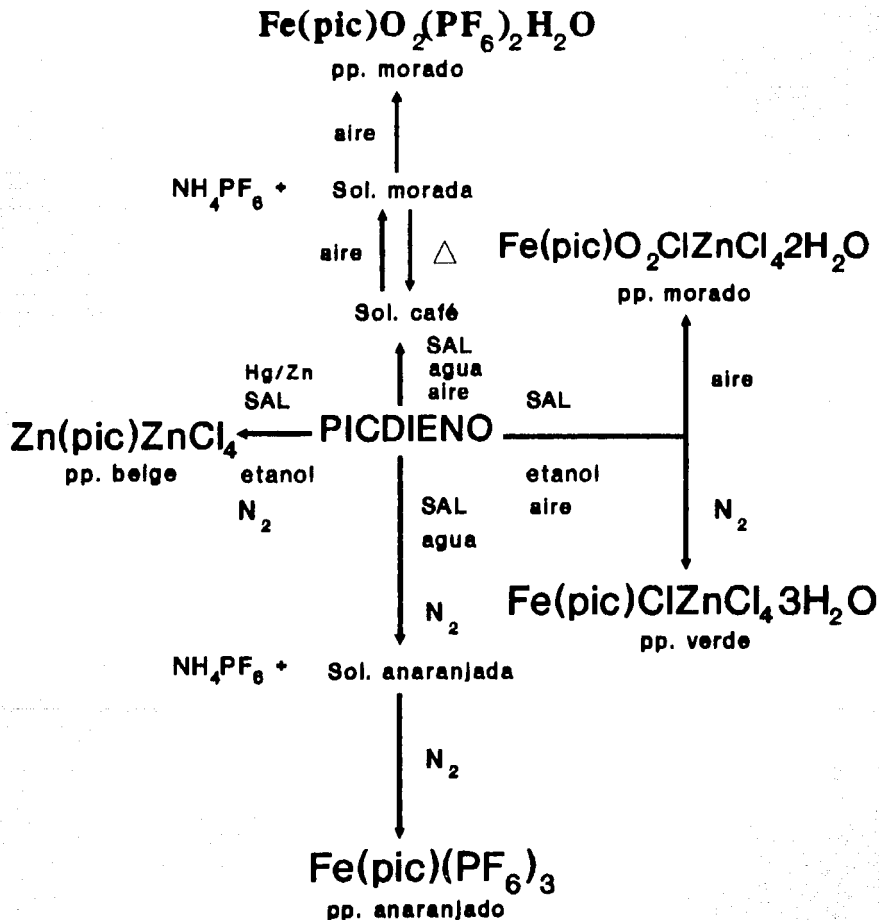
El espectro del ligante es complicado en la región de alta energía ya que la piridina presenta transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ en esta región⁵⁴⁾.

ESQUEMA GENERAL DE SÍNTESIS

Antes de presentar y discutir los resultados obtenidos para cada uno de los compuestos se muestra el esquema general de síntesis, en donde las variantes son el disolvente y la atmósfera empleados.

ESQUEMA GENERAL DE SINTESIS

La sal empleada es $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



3.2 Compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Se propone la siguiente fórmula mínima $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con base

en el análisis elemental encontrado. (Ver parte experimental y Tabla 3.10).

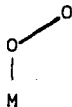
La cantidad de disolvente empleada es determinante. Si la cantidad de disolvente es mayor que la requerida, no precipita el compuesto morado, y esto puede explicarse ya que es probable que la solución morada (ver parte experimental) sufra reacciones de hidrólisis; el tiempo que se debe dejar transcurrir para que la solución café se vuelva morada, es decir, el tiempo que necesita estar en contacto con el aire, no debe de sobrepasar las 12 horas a temperatura ambiente, una vez que se obtiene esta solución morada se debe adicionar el NH_4PF_6 disuelto previamente en agua para obtener el compuesto morado, ya que de otra manera no precipita; la temperatura a la cual se realiza la precipitación del compuesto debe ser baja. Una vez obtenido el compuesto es importante secarlo perfectamente porque de lo contrario se obtiene un compuesto pegajoso morado muy difícil de manejar. Se intentó lavar el compuesto obtenido con agua helada, éter, etanol, pero no se obtuvieron resultados satisfactorios. En agua helada resultó ser muy soluble, y con el éter frío se obtiene un compuesto pegajoso. Una vez redissuelto el compuesto en cualquier disolvente, no ha sido posible hasta el momento, volver a cristalizarlo. Como se había mencionado anteriormente, es determinante secar el compuesto adecuadamente, ya que la presencia de agua hace que el compuesto pierda su apariencia sólida. Se han llegado a observar cristales morados de aproximadamente 2 mm^2 presentes en la solución morada cuando se pone la solución café recién preparada en un refrigerador y se espera a que se oscurezca la solución, aproximadamente un mes, pero en el momento en que se ponen en contacto con el aire fuera del refrigerador se deshacen instantáneamente.

El compuesto es soluble en agua, metanol, acetona; es parcialmente soluble

en etanol y es insoluble en solventes orgánicos como el éter, el tolueno y el tetracloruro de carbono.

Con base en el comportamiento anterior del compuesto se propone que el oxígeno y la humedad del medio estén jugando un papel importante en la obtención del compuesto requerido.

Los espectros de Infrarrojo se obtuvieron en pastillas de bromuro de potasio y se observaron las bandas propias del ligante, aunque más anchas. Las diferencias encontradas entre el espectro del ligante y el del compuesto son que las bandas de la vibración de elongación N-H del ligante se desplazaron de $3220-3240\text{ cm}^{-1}$ a 3330 cm^{-1} . Adicionalmente se presentó una banda en 1080 cm^{-1} que se asignó a la $\gamma\text{-O}$ del oxígeno de acuerdo con los trabajos referidos⁶⁾ (ver antecedentes), y en base a esto y al comportamiento relatado anteriormente se propone que el oxígeno está coordinado y se encuentra en la forma de superoxo:



Podría existir la posibilidad de tener un compuesto peroxo:



en cuyo caso aparecería una banda en $\approx 850\text{ cm}^{-1}$ en el IR, desgraciadamente, esto no se puede verificar, ya que en esta región existe una banda muy ancha debida a los aniones PF_6^- . Se observan bandas en 840 y 560 cm^{-1} que se deben a la presencia del PF_6^- como contraión⁶⁰⁾. Ver tabla 3.11.

Se obtuvieron los espectros de absorción electrónica del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ en agua y en DMF para poder comparar los resultados.

El espectro en agua presenta 2 bandas adicionales a las que presenta el del ligante; en 386 nm y 574 nm.

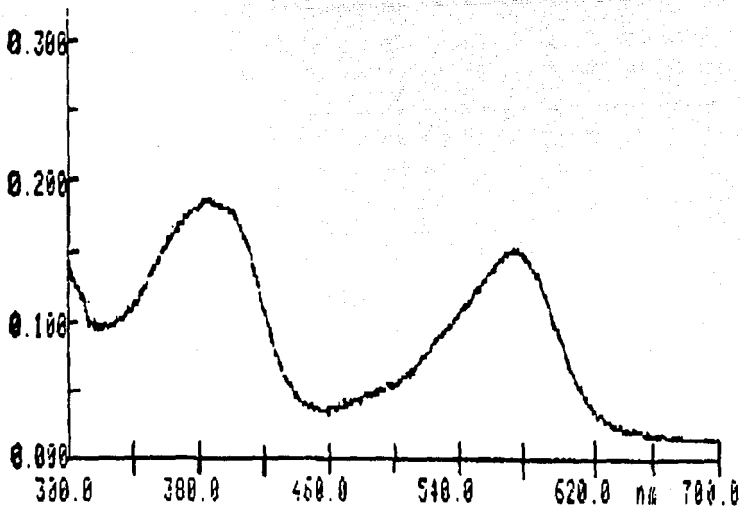


Figura 3.3 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en agua.

El espectro electrónico en estado sólido, (reflectancia difusa), del mismo compuesto presenta 2 bandas en la región del visible, aproximadamente en 380 nm y 560 nm.

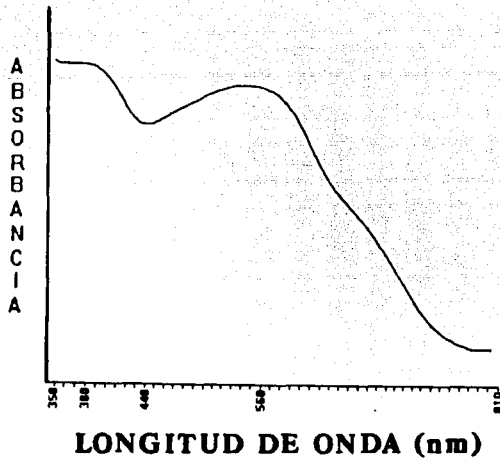


Figura 3.4 Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3.3 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en agua, en DMF, y en estado sólido, $[\lambda(\text{nm}); \epsilon(1/(\text{cm} \cdot \text{mol}))]$.

AGUA

$\lambda \text{ max}$	ϵ	$\lambda \text{ min}$	ϵ	$\lambda \text{ max}$	ϵ
386	979	458	165	574	798

DMF

$\lambda \text{ max}$	ϵ	$\lambda \text{ min}$	ϵ	$\lambda \text{ max}$	ϵ
386	1800	466	374	580	1242

Reflectancia Difusa

$\lambda \text{ max}$	$\lambda \text{ min}$	$\lambda \text{ max}$
380	440	560

Lo anterior sugiere que el compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ conserva la

misma geometría en disolución y en estado sólido.

De las *mediciones de conductividad molar* en diferentes disolventes y obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 3.4 Valores de conductividad a 25 °C del compuesto [Fe(PICDIENO)O₂](PF₆)₂H₂O [10⁻³M] en diferentes disolventes. ⁶¹⁾

<u>Disolvente</u>	<u>Conductividad (MHOS)</u>	<u>Tipo de electrolito</u>
Agua	300	2 : 1
DMF	136	2 : 1
Nitrometano	180	2 : 1
Acetona	237	2 : 1

por lo tanto el compuesto [Fe(PICDIENO)O₂](PF₆)₂H₂O es un electrolito 2:1, lo cual es una evidencia adicional para apoyar la fórmula mínima propuesta. Ver Tabla 3.12 pp. 92.

Se determinó la *susceptibilidad magnética* del compuesto a temperatura ambiente en estado sólido utilizando la balanza del método de Gouy modificado y se corrigió por contribuciones diamagnéticas, utilizando las constantes de Pascal⁷²⁾. La manera en cómo se calcularon todos los momentos magnéticos se ejemplifica en la parte experimental.

Para el compuesto [Fe(PICDIENO)O₂](PF₆)₂H₂O se obtuvo un momento magnético efectivo $\mu_{eff} = 1.99 \text{ MB (S=1/2)}$.

Este momento efectivo corresponde al valor de un electrón desapareado. Si el hierro está en estado de oxidación de 3+ y es de bajo espín se tiene un electrón desapareado, aunque la molécula de oxígeno causa paramagnetismo, por lo tanto hay que considerar la presencia del oxígeno para interpretar este valor.

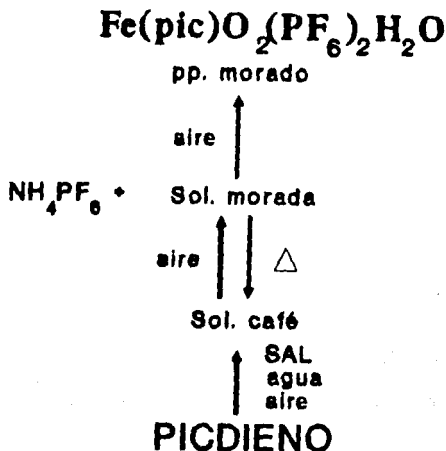


Figura 3.5 Ruta general de síntesis del compuesto

$[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2\text{H}_2\text{O}$, donde la sal es el $\text{FeCl}_3\text{H}_2\text{O}$.

La solución café se oxigena se llevó a cabo burbujeando oxígeno directamente en la solución de la reacción ya que si se hace en muestras diluidas es difícil observar algún cambio significativo.

Se estudió en este trabajo el cambio de color de la solución café a morado en presencia de oxígeno para poder comprobar si este comportamiento era reversible o no.

A continuación se presentan los espectros electrónicos en la región del visible registrados a intervalos de tiempo iguales a temperatura ambiente. La región en donde se observa el cambio del espectro con el oxígeno es $\lambda_{\text{max}} \approx 568$ nm. El pico que se encuentra en ≈ 259 nm no presenta ningún cambio significativo observable. Como se observa en el espectro, a mayor tiempo de oxigenación la banda en ≈ 568 nm aumenta, y al calentar la solución desaparece. Al observar el espectro se concluye que la reacción de

Espectro en el visible de la solución morada

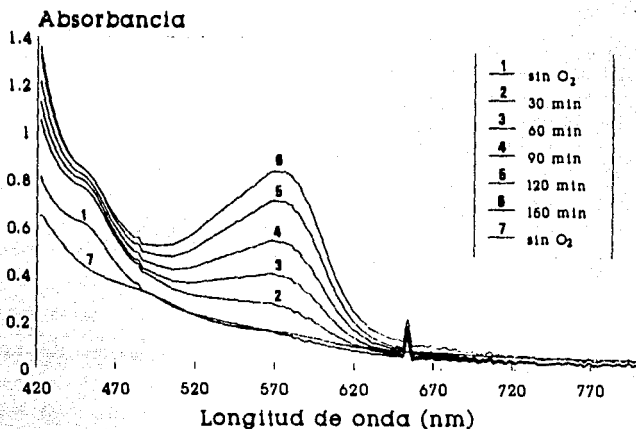


Figura 3.6 Espectros en la región del visible de la solución morada.

Se puede observar que la λ_{max} de la solución final (de color morado) corresponde a la λ_{max} del compuesto aislado de la misma síntesis disuelto en agua, sin embargo, la disolución del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ no presenta cambio de color cuando se calienta, por lo tanto no es reversible.

Después de que la muestra se somete a varios ciclos de oxigenación y desoxigenación (≈ 3) presentando los cambios de color respectivos (café \longleftrightarrow morado) cabe hacer notar que en cada ciclo se observa la formación de un precipitado café insoluble y en cada ciclo subsecuente la cantidad del producto café es mayor, por lo cual se propone que sea un producto de descomposición de la reacción, y la coloración morada de la

solución cada vez es menor. Es muy probable que si el experimento se realizara a temperaturas bajas disminuyera la descomposición del compuesto, y esto se propone con base en los experimentos similares reportados en la literatura⁴⁾.

La solución final morada obtenida de la oxigenación directa con oxígeno se dejó al aire por un tiempo de 4 días, a temperatura ambiente, y se observó una solución café sin necesidad de calentar, pero esta solución café ya no cambió a morada después de \approx 1 mes. En comparación, si se sintetiza esta solución café y se deja oxigenar lentamente, al aire, a temperatura ambiente se observa que la solución morada obtenida es más o menos estable por un tiempo mucho mayor, aproximadamente una semana, y la formación del producto café de descomposición es mucho más lenta en este tiempo. Esto se puede explicar mediante un equilibrio entre la especie desoxigenada y la oxigenada, la cual finalmente puede presentar reacciones de dimerización y descomposición⁵⁶⁾. Si tenemos en el medio una concentración alta de oxígeno, éste va a promover la rápida formación del compuesto oxigenado y a su vez reacciones subsecuentes, en cambio si la reacción de oxigenación se hace en un medio en donde la concentración del oxígeno es menor, es decir, aire, las reacciones se llevan a cabo más lentamente.

RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

Todos los espectros de RPE se obtuvieron en la banda X, y se tomó el espectro para cada uno de los compuestos en polvo a temperatura ambiente y a 77 K y se disolvió el compuesto en DMF y se tomó el espectro a 77 K.

En los espectros de los compuestos bajo las diferentes condiciones antes mencionadas se observan señales distintas, una para un hierro 3+ de alto espín y a veces otra para un hierro 3+ de bajo espín.

A continuación se presentan los espectros obtenidos:

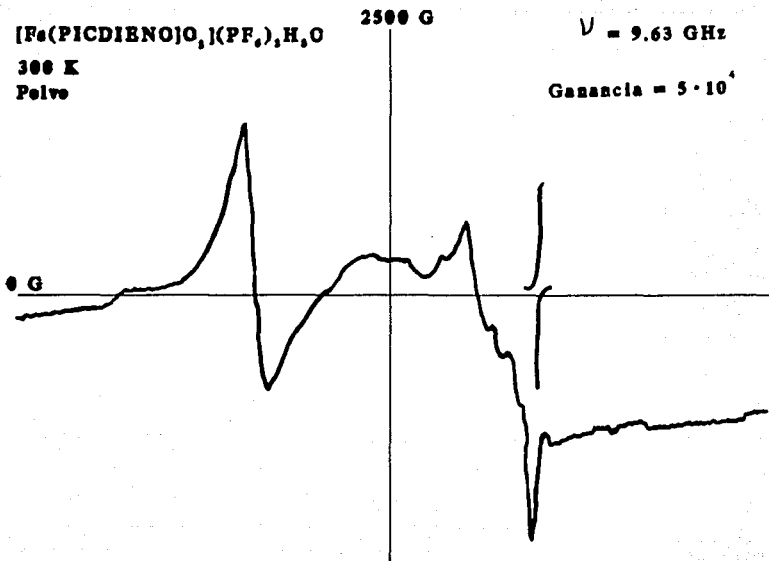


Figura 3.7 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en polvo a 300 K.

Para el compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se observa la presencia de un hierro en estado de oxidación 3+ de alto espín que está presente en un compuesto intrínsecamente rómbico en donde el tensor g es axial con $g \approx 9.65$ y $g \approx 4.3$. Por otro lado se observa un conjunto de señales en la región de $g \approx 2.43$ a $g \approx 1.93$ que son muy difíciles de interpretar, por su forma, pero se observa claramente la presencia de un radical libre con $g \approx 2.03$, justamente en la zona en donde está presente la señal del patrón DPPH (que es un radical libre). Estas señales son debidas a la presencia de un hierro 3+ de bajo espín en donde se observa una g rómbica⁶²⁾.

El comportamiento usual que se observa en cualquier espectro de RPE es que la señal, que empieza en la línea base, al inicio del espectro, vuelva a ésta de manera natural al final del espectro, algunas veces es suficiente que se barran ≈ 500 G para que ésto suceda, sin embargo, en los espectros del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se observa claramente una resonancia de fondo debida a la presencia de algún centro paramagnético muy amorfo que impide que la señal regrese a la línea base. Este comportamiento no es común en la RPE.

El gran número de señales en la región de $g \approx 2$ se puede explicar con la proposición de que el compuesto es una especie dimérica. El radical libre puede deberse al oxígeno.

De acuerdo con la literatura encontrada hasta el momento, para compuestos de hierro (y en general para metales de transición) que reaccionan con el oxígeno, la presencia de éste produce bandas en la región en $g \approx 2^{(62), (63), (64), (65)}$.

$[\text{Fe}(\text{PICDIENO})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

77 K
Polvo

2500 G

$\nu = 9.49 \text{ GHz}$
Ganancia = $6.3 \cdot 10^4$

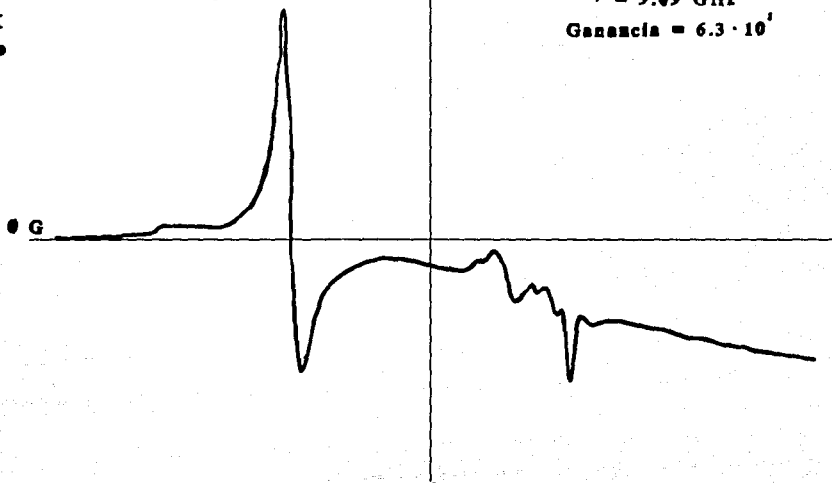


Figura 3.8 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en polvo a 77 K.

La señal paramagnética en $g \approx 4.3$ aumenta en intensidad y se angosta al bajar la temperatura, y las señales en $g \approx 2$ permanecen sin cambio (ver las ganancias de los espectros). Una vez formado el compuesto no se observa cambio alguno, ni con el paso del tiempo, ni con la temperatura.

[Fe(PICDIENO)O₂](PF₆)₂·H₂O
77 K DMF
Vidrio

2500 G

$\nu = 9.47$ GHz

Ganancia = $5 \cdot 10^4$

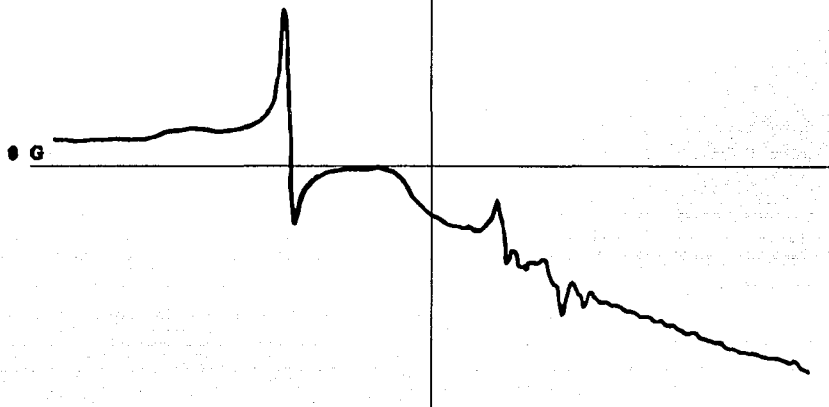


Figura 3.9 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2\text{H}_2\text{O}$ en vidrio a 77 K.

Al disolver el compuesto en DMF y enfriarlo se forma un vidrio. Lo único que se observa es que la concentración del compuesto en el tubo de RPE disminuye, ya que se aumenta la ganancia del espectro. Los valores de g del sólido a 300 K, 77 K y en DMF a 77 K se presentan en la tabla 3.13. La secuencia de cálculo para obtener los valores del tensor g se presenta en la parte experimental.

3.4 Compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Se propone esta fórmula mínima $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con base en análisis elemental encontrado. Ver parte experimental y Tabla 3.10.

En esta síntesis realizada en etanol se obtiene un compuesto verde claro, se debe filtrar en atmósfera de nitrógeno en una línea de vacío para evitar un cambio de color, se lava con etanol. Se elimina por completo el disolvente y una vez que está completamente seco se abre el sistema al aire. Este compuesto verde claro, una vez seco empieza a oscurecerse lentamente cuando se pone en contacto con el aire, pasando por una coloración verde-marrón posteriormente por un color café-verdoso, que cambia a un café oscuro y finalmente a un morado muy intenso que a simple vista parece negro.

El grado de oscurecimiento del compuesto y el tiempo que tarda en cambiar varía de una síntesis a otra, es decir, hay compuestos que casi no se oscurecen con el tiempo, en cambio hay otros que cambian de color rápidamente, y se cree que la humedad es importante en la velocidad del cambio de color. Esto se notó cuando residuos del compuesto verde se ponían morados rápidamente con la humedad de la mano, pero en todos los casos se observa interacción con el aire, ya que si se conserva el compuesto verde recién sintetizado en atmósfera de nitrógeno, no cambia de color.

Todos los resultados que se van a presentar a continuación se obtuvieron de muestras del compuesto fresco, es decir, cuando el cambio en el color no era notable.

En el *espectro de Infrarrojo* obtenido en pastillas de bromuro de potasio se observan todas las bandas características del ligante sin presentar corrimientos significativos, la única diferencia es que el espectro

presenta un doblete en $250-275\text{ cm}^{-1}$ que se asigna a la presencia del ZnCl_4 como contraión⁶⁰). Las bandas esperadas están presentes, pero en general son más anchas que las encontradas para el ligante. Ver tabla 3.11.

Se obtuvo el espectro electrónico del compuesto en agua $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ recién preparado y solamente se observa un hombro a $\lambda \approx 350\text{ nm}$ y se observa un pico a $\lambda_{\text{max}} = 257\text{ nm}$. También se obtuvo el espectro en agua del compuesto más oscuro de color café-verdoso y se observa la presencia de una banda nueva con una $\lambda_{\text{max}} = 571\text{ nm}$, $\epsilon = 372\text{ (l/(\text{cm}\cdot\text{mol}))}$, una $\lambda_{\text{min}} = 468\text{ nm}$, $\epsilon = 144\text{ (l/(\text{cm}\cdot\text{mol}))}$ y se observa otra banda en el espectro a $\lambda_{\text{max}} = 350\text{ nm}$ y también se presenta el pico en 258 nm . Por lo tanto se puede decir que con el paso del tiempo, al contacto del compuesto con el aire las bandas en los 571 nm y 350 nm se definen más y aumentan en intensidad:

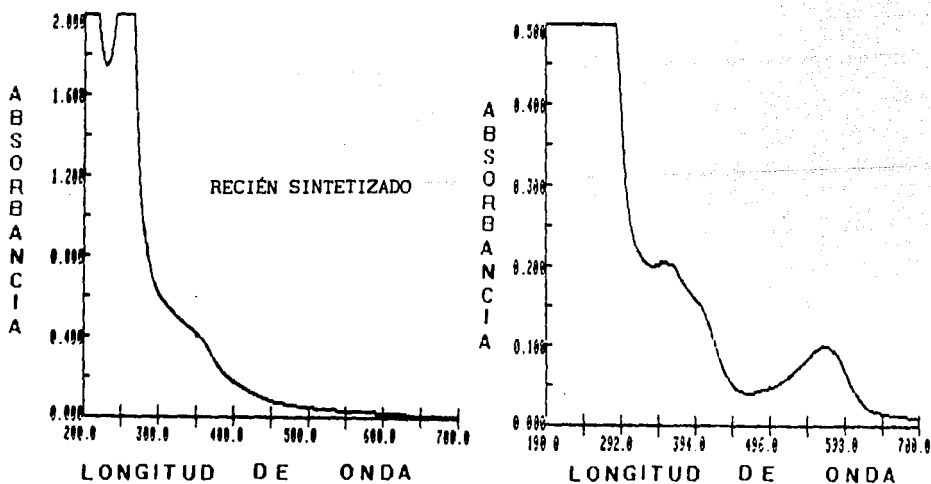


Figura 3.10 Espectros electrónicos en agua a 300 K del compuesto recién sintetizado y del compuesto café-marrón. Concentración $\approx 1 \times 10^{-3}\text{ M}$.

Se obtuvo el espectro del compuesto en agua dos meses después de que se había sintetizado, y la muestra no estaba muy oscurecida. Se observa la presencia de una banda con $\lambda_{max} = 562 \text{ nm}$, $\epsilon = 140 \text{ (l/(cm}\cdot\text{mol))}$. Se dejó oxigenar la solución aproximadamente 40 h al aire a temperatura ambiente y se tomó el espectro después de este tiempo. Se observa el crecimiento y corrimiento de la banda en 562 nm y ahora está presente en los 572 nm, $\epsilon = 244 \text{ (l/(cm}\cdot\text{mol))}$. Además está presente una banda en $\lambda_{max} \approx 350 \text{ nm}$ y un pico en $\lambda_{max} \approx 257 \text{ nm}$. La presencia del oxígeno produce un crecimiento en la banda en $\approx 572 \text{ nm}$.

El crecimiento de la banda en 572 nm nos hace pensar que existe una interacción del oxígeno con el compuesto en agua. Cuando el compuesto se disuelve en este disolvente la coloración del compuesto cambia de verde a morada pálida:

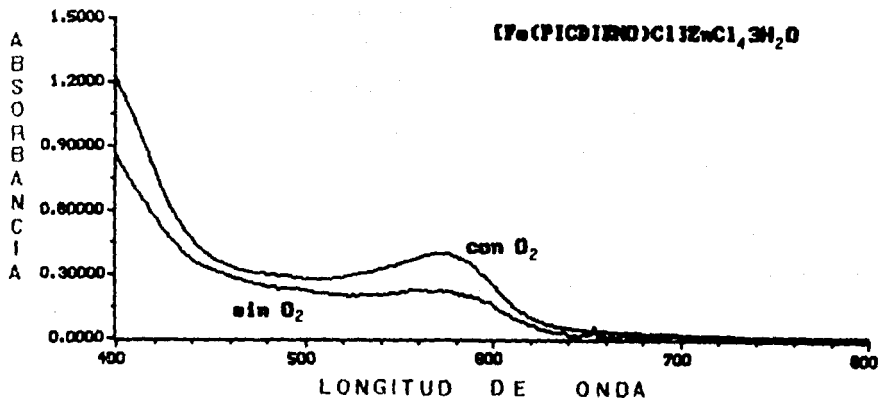


Figura 3.11 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]_2\cdot\text{ZnCl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en agua antes y después de la oxigenación.

También se obtuvo el espectro en DMF, en donde la solución presenta una

coloración verde, y se observa en el espectro una banda muy ancha con una $\lambda_{max} = 592 \text{ nm}$, $c = 58 \text{ (l/(cm}\cdot\text{mol))}$ y un pico mucho más definido a $\lambda_{max} = 336 \text{ nm}$, $c = 563 \text{ (l/(cm}\cdot\text{mol))}$. Se oxigenó la solución aproximadamente 30 min directamente de un tanque de oxígeno y se observó que la banda ancha en 592 nm permanecía sin cambiar.

El compuesto verde en DMF conserva su color en solución, por lo tanto se propone que no existe interacción aparente con el oxígeno, mientras que en agua sí.

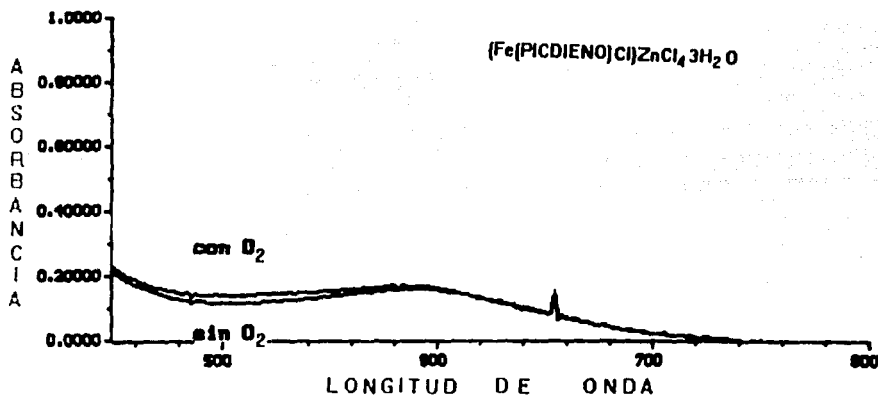


Figura 3.12 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en DMF.

Se obtuvo el espectro de reflectancia difusa del compuesto verde oscuro y se observa en general una banda ancha en $\lambda_{max} \approx 580 \text{ nm}$ y otra banda ancha en $\lambda_{max} \approx 370 \text{ nm}$.

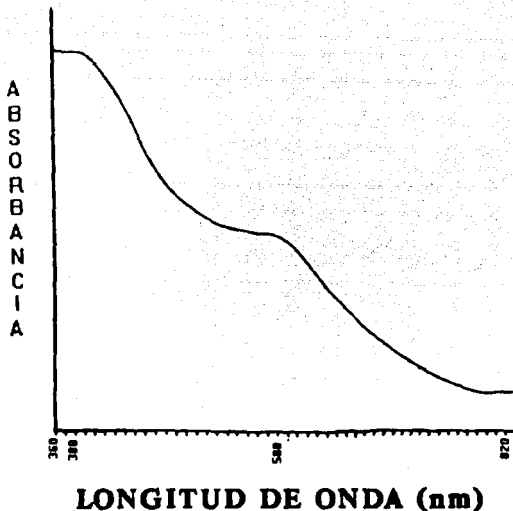


Figura 3.13 Espectro de Reflectancia Difusa del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 3.5 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en agua, en DMF, y en estado sólido, $[\lambda(\text{nm}); \epsilon(1/\text{cm} \cdot \text{mol})]$.

AGUA recién preparado

λ_{max}	ϵ	λ_{max}
350	979	257

AGUA obscurecido (café-verdoso)

λ_{max}	ϵ	λ_{min}	ϵ	λ_{max}	ϵ	λ_{max}
571	372	468	144	350	797	330 759 258

AGUA 2 meses después (oxigenado)

λ_{max}	ϵ	λ_{min}	ϵ	λ_{max}	ϵ	λ_{max}
572	244	528	123	350		257

DMF

λ_{max}	ϵ	λ_{max}	ϵ	λ_{min}	ϵ	λ_{max}
592	58	336	563	314	514	257

Reflectancia Difusa

λ_{max}	λ_{max}
580	370

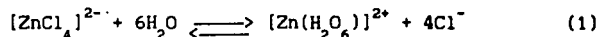
Se midió la conductividad en diferentes disolventes y se obtuvo lo siguiente:

Tabla 3.6 Valores de conductividad a 25 °C del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [1×10^{-3}] en diferentes disolventes.

<u>Disolvente</u>	<u>Conductividad (MHOS)</u>	<u>Tipo de electrolito</u> ⁶¹⁾
Agua	550	**
DMF	56	1 : 1

Este resultado refuerza el hecho de que la fórmula mínima propuesta es correcta. Ver tabla 3.12.

**El valor de conductividad registrado es mucho mayor que el esperado. Esto se explica ya que cuando el ion ZnCl_4^{2-} está presente en una solución acuosa se obtiene el siguiente equilibrio:



y la gran energía de solvatación de los Cl^- hace que el equilibrio de la reacción tienda a desplazarse hacia la derecha. Para evitar esto es necesario utilizar un disolvente con menor poder de solvatación^{66),67)}, por lo tanto no se puede asignar el tipo de electrolito al que pertenece.

El momento magnético efectivo se calculó de la misma manera que para el compuesto anterior. Se obtuvo un $\mu_{\text{eff}} = 5.28 \text{ MB}$ ($S=5/2$) (correcciones diamagnéticas = 3.7212×10^{-4}) que corresponde al momento magnético de un hierro $3+$ (d^5) para una geometría octahédrica de alto espín, campo débil.

RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

Este compuesto, como ya se mencionó, cambia de color con el tiempo a partir del momento de su síntesis cuando se pone en contacto con el aire, por lo tanto, fue necesario sacar espectros de RPE a diferentes tiempos: primero se sintetizó el compuesto y una vez obtenido se conservó en atmósfera de nitrógeno. Ese mismo día se sacó el espectro a 300 K; se dejaron pasar dos días dejando la muestra al aire a temperatura ambiente y se obtuvieron los espectros en polvo a 300 K y 77 K y en vidrio en DMF a 77 K el mismo día. Finalmente, después de 2 meses de dejar la muestra al aire a temperatura ambiente se obtiene el espectro en polvo a 300 K. Se deja pasar un mes más y se miden los espectros en polvo a 77 K y en vidrio a 77 K en DMF.

Cuando se hable de los cambios observados en los espectros debidos al "paso del tiempo" debe entenderse que se refieren únicamente a la presencia del aire en el compuesto. Por otro lado se sabe que cuando la muestra recién preparada se conserva bajo atmósfera de nitrógeno por un tiempo largo, el compuesto no cambia de color.

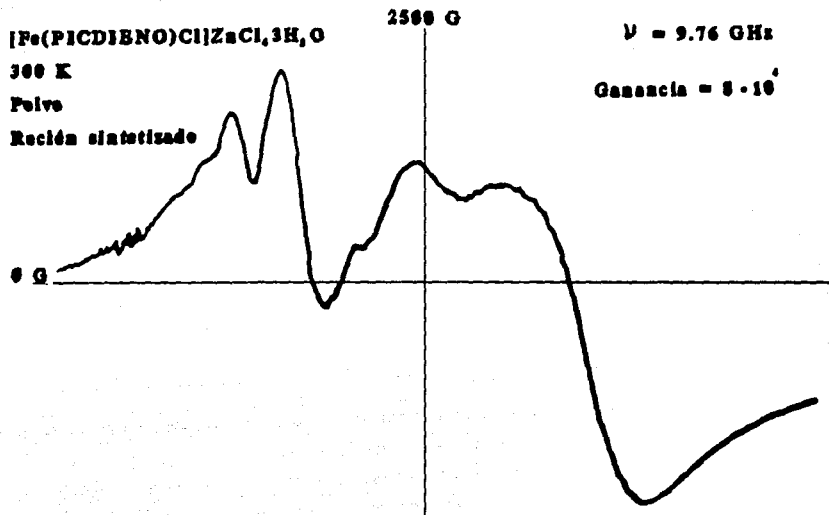


Figura 3.14 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ recién sintetizado en polvo a 300 K.

En el espectro del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ del día en el que se sintetizó se observan varias señales: se observa un multiplete en $g > 12$ que pertenece a un hierro 3+ con campo cristalino muy grande. Es una señal muy intensa.

Se observa un hierro 3+ de alto espín perteneciente a un compuesto intrínsecamente rómbico con g axial ≈ 7.2 y $g \approx 4.23$; también se observa la presencia de un hierro 3+ de alto espín perteneciente a un compuesto intrínsecamente axial con una g axial ≈ 5.58 y la g no se observa ya que aparece en la región de $g \approx 2$ y no es muy intensa.

$[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

300 K

Poivo

2 días

2500 G

$\Delta = 9.77 \text{ GHz}$

Ganancia = 10^4

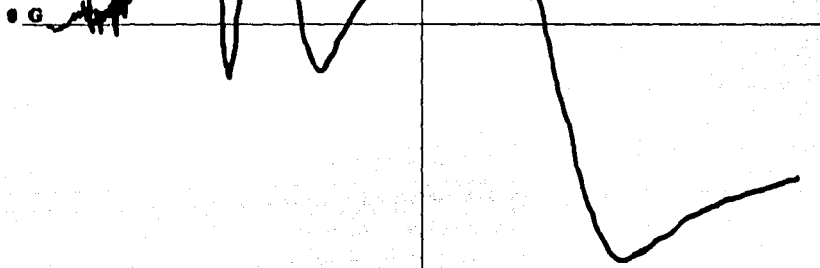


Figura 3.15 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ después de dos días de sintetizado a 300 K en polvo.

$[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

2500 G

$\nu = 9.48 \text{ GHz}$

77 K

Polvo

2 días

Ganancia = $5 \cdot 10^3$

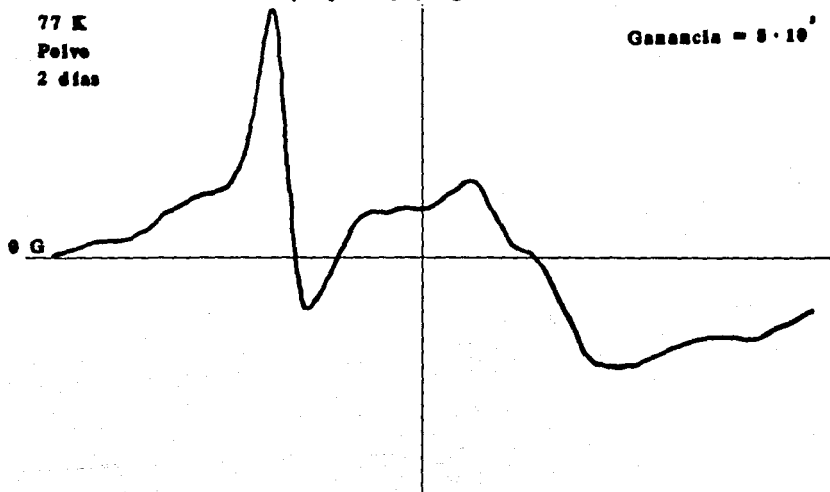


Figura 3.16 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ después de dos días de sintetizado a 77 K en polvo.

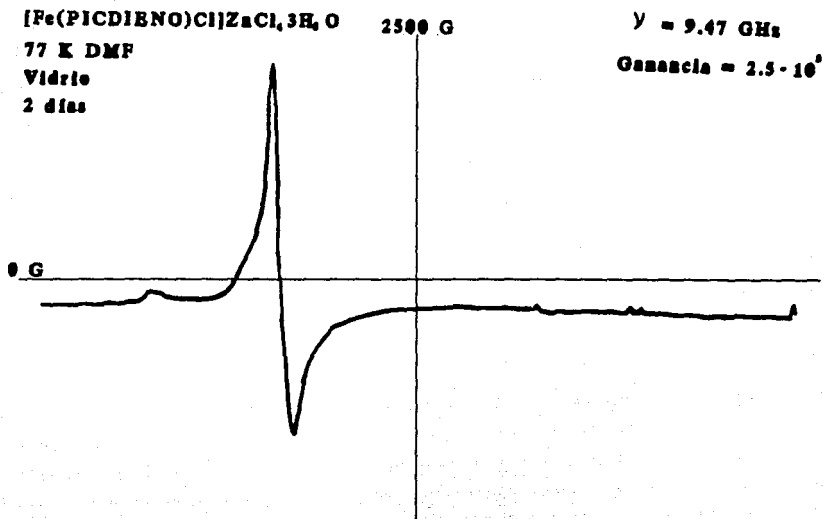


Figura 3.17 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ después de dos días de sintetizado a 77 K en DMF en vidrio.

Dos días después, se define mucho más el pico con g axial ≈ 7.75 del hierro $3+$ de alto espín intrínsecamente rómbico corriéndose esta señal un poco hacia campo más bajo, y la $g \approx 4.22$.

El compuesto intrínsecamente axial también presenta un corrimiento hacia campo más bajo de su $g \approx 6.22$ con el paso del tiempo. La región de $g \approx 2$ permanece indefinida. Los espectros a 77 K y en DMF a 77 K presentan el mismo comportamiento que el del compuesto 3 meses después que se discuten un poco más adelante.

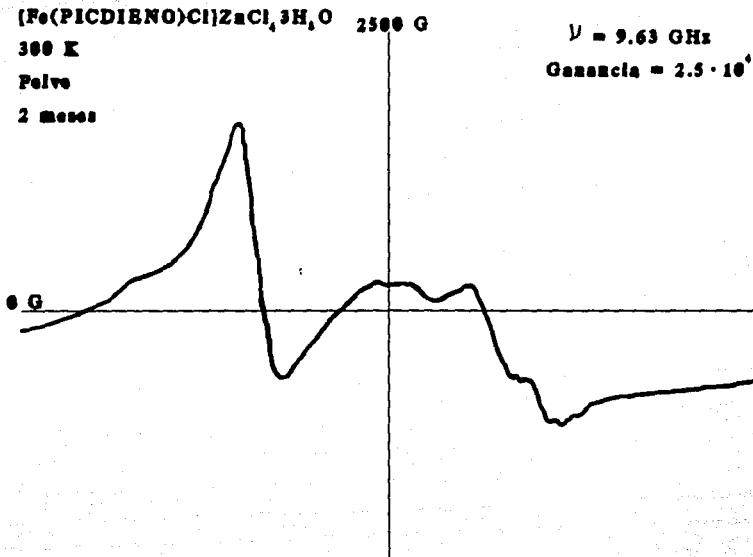


Figura 3.18 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ después de 2 meses de sintetizado a 300 K en polvo.

Una vez que ha transcurrido más tiempo (\approx 2 meses) el compuesto ya presenta otra forma. La especie de hierro $3+$ de alto espín intrínsecamente axial con $g \approx 6.22$ desaparece y en cambio la especie de hierro $3+$ de alto espín intrínsecamente rómbica se define más y su tensor g se convierte en: $g \approx 9.17$ y $g \approx 4.26$. En la región de $g \approx 2$ se empieza a definir el espectro teniendo picos entre $g \approx 2.89$ y $g \approx 1.93$.

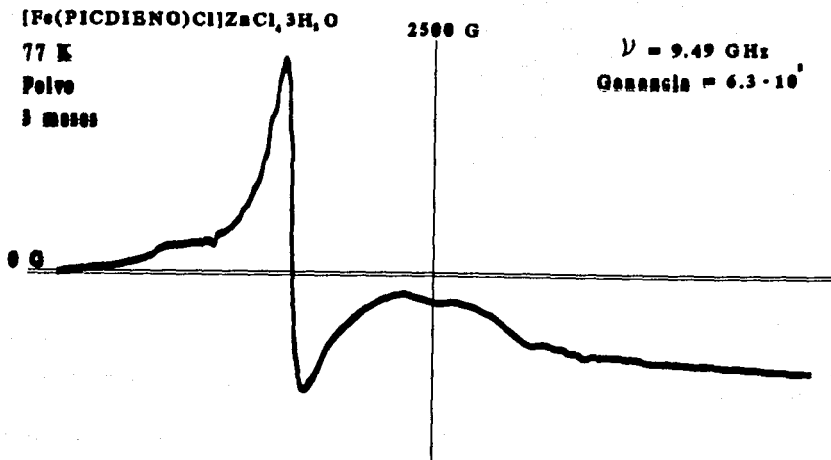


Figura 3.19 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ después de 3 meses de sintetizado a 77 K en polvo.

Después de un mes más de dejar la muestra al aire se obtiene el espectro del compuesto (≈ 3 meses después) a 77 K en polvo y se observa que la especie intrínsecamente rómbica con $g \approx 9.34$ y $g \approx 4.27$ aumentó en intensidad y se define más, comportamiento típico de una especie paramagnética, pero las señales en $g \approx 2$ se pierden en gran magnitud. Este comportamiento solo se puede explicar de la siguiente forma:

- 1) que se forme con el tiempo una especie diamagnética que no de señal en RPE.
- 2) que se forme una especie paramagnética cuyo tiempo de relajación sea

tan rápido que no se logren ver las señales a 77 K, y probablemente sea necesario correr el espectro a temperaturas más bajas (10-15 K).

3) que se estén presentando acoplamientos antiferromagnéticos.

En el espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ también se observa una resonancia de fondo que impide que el final del espectro vuelva a la línea base, pero al bajar la temperatura, esta resonancia disminuye, por lo tanto, es una especie ferromagnética.

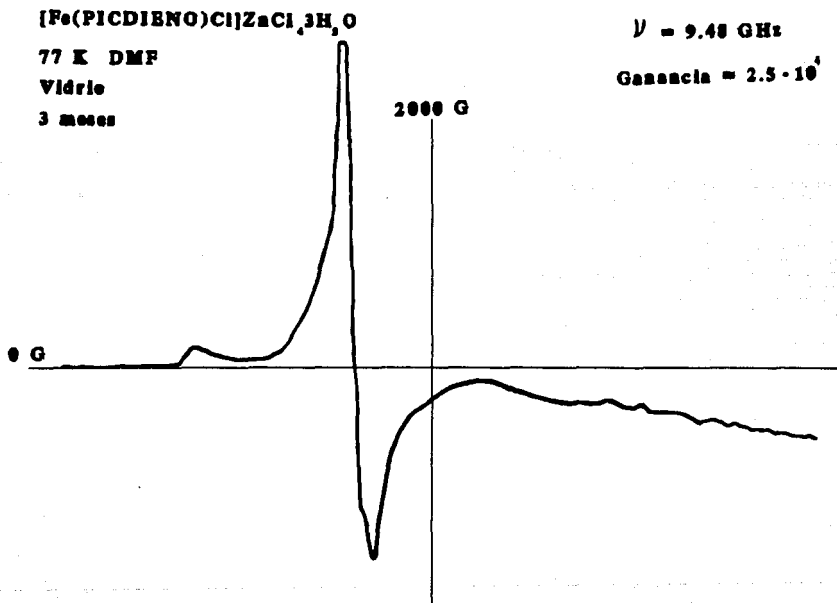


Figura 3.20 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ después de 3 meses de sintetizado a 77 K en DMF en vidrio.

En el espectro en DMF a 77 K definitivamente desaparecen las señales de $g \approx 2$ y solo se observan las señales de $g \approx 9.54$ y $g \approx 4.26$. En general lo

que se observa es que el compuesto va sufriendo muchos cambios con el oxígeno y finalmente se obtiene un compuesto rómbico. La coloración del compuesto del último espectro obtenido es café-verdosa. Ver tabla 3.13.

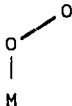
3.5 Compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Los análisis elementales encontrados nos hacen proponer la fórmula mínima indicada (ver parte experimental y Tabla 3.10).

Este compuesto una vez sintetizado parece ser estable, es decir, no cambia ni de apariencia ni de color con el paso del tiempo.

Una vez que ya se puso morado este compuesto es necesario que se seque muy bien, por que si no es pegajoso.

En el *espectro en el infrarrojo* se observan bandas en 3290, 3270 y 3250 cm^{-1} debidas a la frecuencia de elongación de las aminas secundarias, en general están presentes todas las bandas debidas al ligante y adicionalmente se observan dos bandas, una pequeña en 1045 cm^{-1} y otra más intensa en 1080 cm^{-1} que se asignan a la presencia del oxígeno en el compuesto, ya que no están presentes en el espectro del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que es su precursor ni en el ligante. Se propone que el oxígeno está presente en forma de superóxido:



debido a la posición de las bandas adicionales que se proponen son debidas al oxígeno. Además, no se propone al oxígeno en una forma de peróxido:



ya que éste aparece en la región de aproximadamente 850 cm^{-1} en el IR, y en el espectro no se encuentra.

Para poder decir exactamente en que forma está coordinado el oxígeno sería necesario obtener la estructura de rayos X del compuesto, de hecho, existe gran polémica al establecer formalmente estados de oxidación en compuestos oxigenados, tanto del metal como del oxígeno^{4),11)}. Adicionalmente se observa un doblete en la región del IR lejano en $250-275\text{ cm}^{-1}$ que se asigna a la presencia del ZnCl_4^{2-} como contraion⁶⁰⁾. Ver tabla 3.11.

Se sabe que en la fórmula mínima del compuesto predecesor existe un cloro, por lo tanto, aunque no se cuenta con análisis elemental de cloro para el compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se propone que también esté presente en la esfera de coordinación.

En el espectro electrónico del compuesto cuyo disolvente es el agua se observan tres picos (ver tabla 3.7).

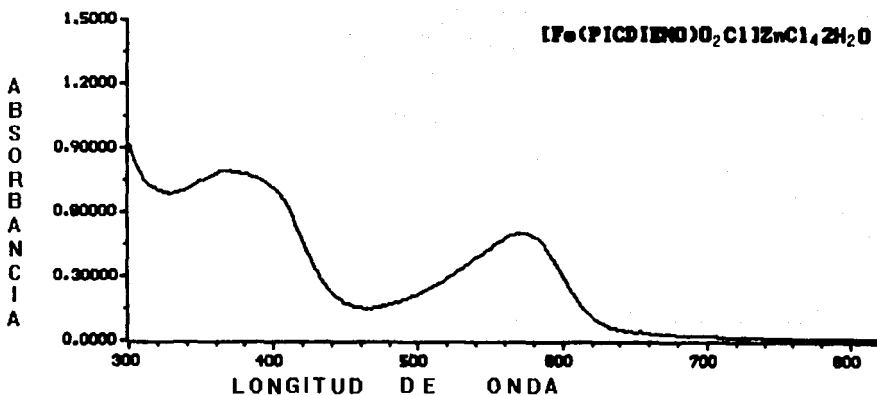


Figura 3.21 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua, $[1 \times 10^{-3}\text{ M}]$.

Tanto la solución morada de una de las síntesis en agua, como el compuesto

$[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tienen una coloración morada, y presentan una $\lambda_{\text{max}} = 572 \text{ nm}$, y a los tres se les propone al oxígeno como ligante.

También se obtuvo el espectro electrónico del compuesto en DMF (ver tabla 3.7). En comparación con el espectro del compuesto en agua se observa que el pico en $\lambda_{\text{max}} = 578 \text{ nm}$ disminuye un poco en intensidad. Esto se relaciona con el hecho de que al disolver el compuesto en DMF éste cambia de color morado a verde, siendo así que el comportamiento observado en el espectro en DMF se parezca al del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en DMF:

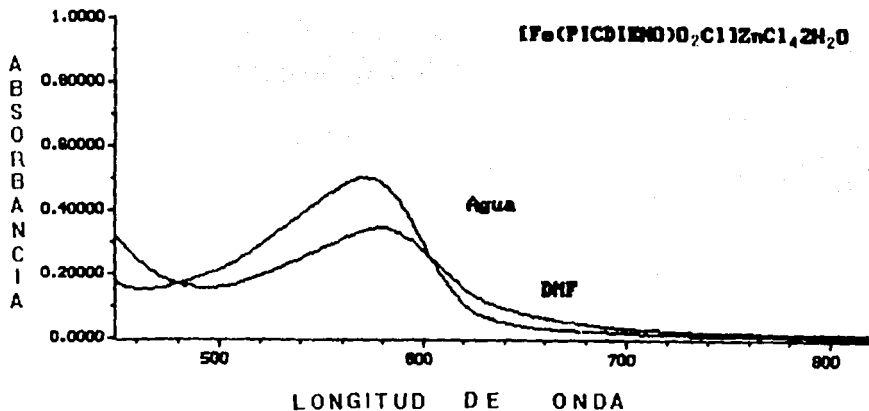


Figura 3.22 Comparación de los espectros electrónicos del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua y en DMF.

Tabla 3.7 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua y en DMF $[\lambda(\text{nm}); \epsilon(1/(\text{cm}\cdot\text{mol}))]$.

AGUA									
λ_{max}	ϵ	λ_{min}	ϵ	λ_{max}	ϵ	λ_{min}	ϵ	λ_{max}	ϵ
572	504	464	152	366	794	328	689	272	
DMF									
λ_{max}	ϵ	λ_{min}	ϵ	λ_{max}	ϵ	λ_{min}	ϵ	λ_{max}	ϵ
578	347	494	158	362	853	320	813	272	

Se obtuvo el valor de la *conductividad molar* en varios disolventes obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 3.8 Valores de conductividad a 25 °C del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en diferentes disolventes $[1 \times 10^{-3}\text{M}]$.

<u>Disolvente</u>	<u>Conductividad (MHOS)</u>	<u>Tipo de electrolito</u>
Agua	500	**
DMF	54.5	1 : 1

** el comportamiento del compuesto en agua es el mismo que el que presenta el compuesto anterior, ya que el contralón es también ZnCl_4^{2-} , y éste se disocia en agua.

Este valor de conductividad encontrado corrobora los resultados antes propuestos. Ver Tabla 3.12.

Se midió el valor de la *susceptibilidad magnética*, y con éste se obtuvo el momento magnético que resultó ser $\mu_{\text{eff}} = 4.87 \text{ MB}$ ($S=2$) (correcciones diamagnéticas = 3.7612×10^{-4}), que corresponde al momento magnético de 4 electrones desapareados. Se propone una geometría heptacoordinada, que puede estar en forma de bipirámide pentagonal, por lo tanto se pueden tener los cuatro electrones del hierro desapareados en un hierro 4+ de

alto espín, pero hay que considerar la presencia del oxígeno para interpretar correctamente el valor del momento magnético. El momento magnético con respecto al compuesto predecesor disminuyó de 5.28 a 4.87 MB, y esto puede deberse a que se tiene una geometría distinta en el compuesto ya que el oxígeno está coordinado.

RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

El compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ una vez sintetizado ya no cambia de color y en el espectro de RPE no se observa ningún cambio con el paso del tiempo. También se observa una resonancia de fondo en los espectros.

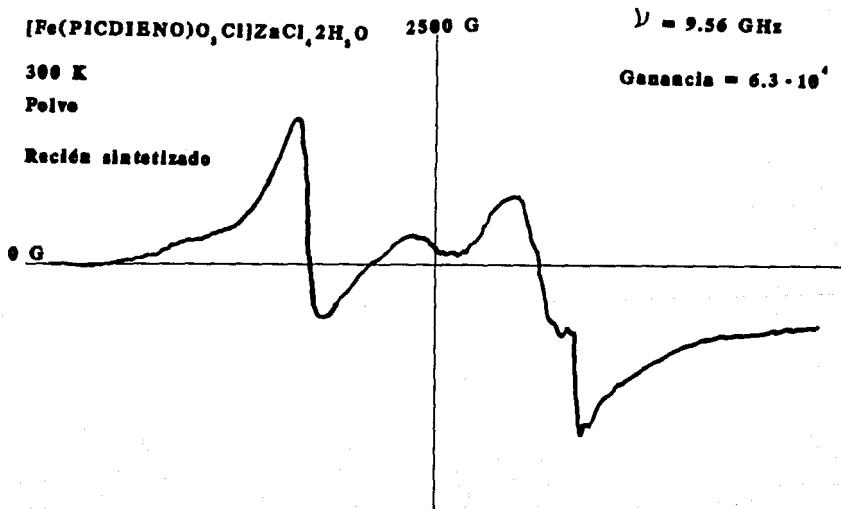


Figura 3.23 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ recién sintetizado a 300 K en polvo.

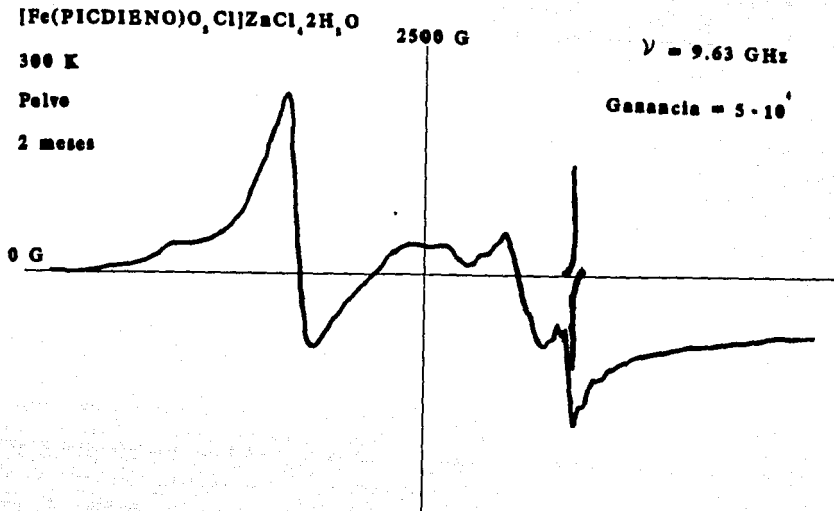


Figura 3.24 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ después de 2 meses de sintetizado a 300 K en polvo.

Se obtuvo el espectro del compuesto inicial en polvo a 300 K y también el del compuesto \approx 2 meses después. En ambos espectros se observa un hierro $3+$ de alto espín de una especie intrínsecamente rómbica con g axial $g \approx 7.94$ y $g \approx 4.00$. En la región de $g \approx 2$ se observan varias señales debidas a un hierro $3+$ de bajo espín difíciles de interpretar, pero sí se observa claramente la presencia de un radical libre con $g \approx 1.98$.

ESTA TESIS NO DEBE
 SALIR DE LA BIBLIOTECA



77 K

Polvo

$\nu = 9.48 \text{ GHz}$

Ganancia = 10^4

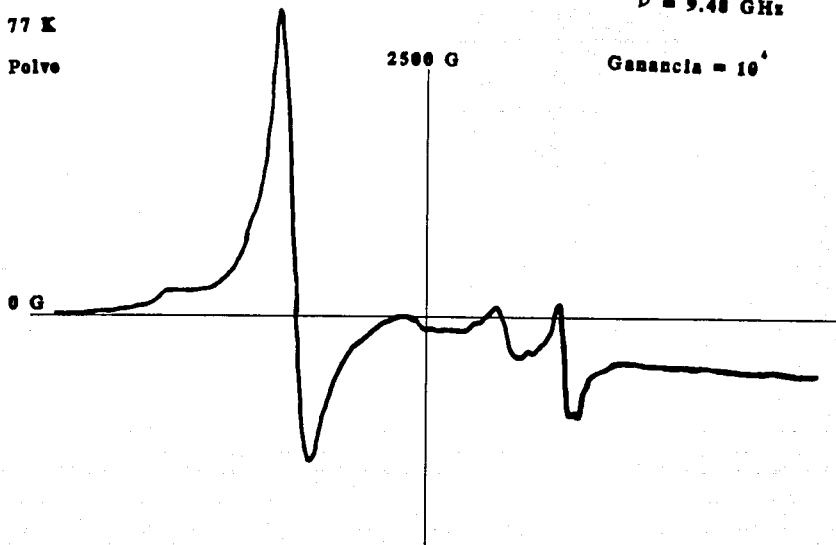


Figura 3.25 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ después de 2 meses de sintetizado a 77 K en polvo.

Al bajar la temperatura el espectro obtenido presenta las bandas de $g \neq 2$ mucho más definidas. La ganancia es menor, ya que todas las señales paramagnéticas aumentan en intensidad. Aquí se observa el compuesto rómbico de hierro 3+ de alto espín con g axial ≈ 9.21 y $g \approx 4.29$ y también se observan dos especies diferentes de hierro 3+ de bajo espín para un compuesto axial que a baja temperatura se desdoblan obteniendo para una de ellas los valores de $g \approx 2.31$, 2.01 y 1.96 , y para la otra especie $g \approx 2.44$ y 2.14 . El valor de g_z probablemente está escondido.

En la bibliografía⁶⁸⁾ se publican diferentes valores del tensor g para un

hierro 3+ de bajo espín que varían de acuerdo con los ligantes que tiene sustituidos. Comparando los valores de g de nuestro compuesto con los valores reportados se puede decir que corresponden o se asemejan a los de un hierro en la forma N-Fe-O.

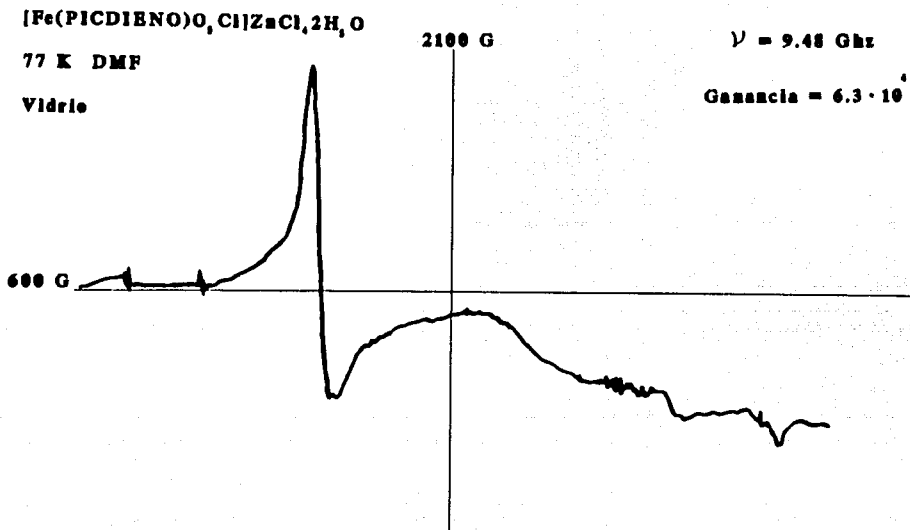


Figura 3.25 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ después de 2 meses de sintetizado a 77 K en DMF en vidrio.

Al obtener el espectro en DMF a 77 K la g axial del compuesto rómbico permanece, $g \approx 8.73$ y $g \approx 4.28$, pero todas las señales de $g \approx 2$ desaparecen. Esto se relaciona con el hecho de que al disolver el compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en DMF el color morado inicial desaparece obteniéndose un color verde en la solución, y se propone que el

DMF desplaza al oxígeno en solución.

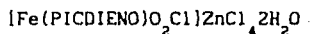
En ambos espectros a 77 K se observa que la resonancia de fondo disminuye en intensidad.

Las regiones de $g \approx 2$ de los tres compuestos: $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ son diferentes.

Las especies que involucran al oxígeno son diferentes. Ver tabla 3.13.

La técnica de RPE no nos es útil para poder decir si en nuestro compuesto tenemos presente al hierro en un estado de oxidación de 4+ ya que se ha reportado en la literatura⁶⁹⁾ que para poder observar hierro en estado de oxidación de 4+ se necesitan temperaturas mucho más bajas, por lo tanto los espectros del compuesto no son muy diferentes comparados con los de los otros compuestos en donde se propone hierro 3+.

3.6 REACCIÓN REVERSIBLE DE OXIGENACIÓN DEL COMPUESTO

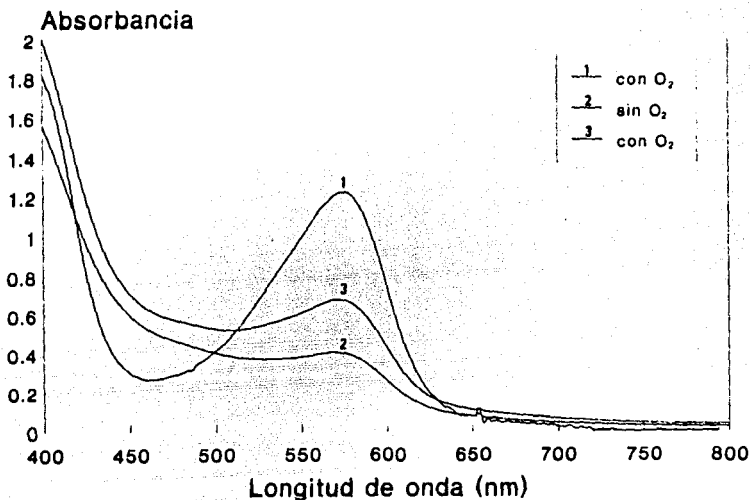


El estudio de la reversibilidad de la reacción hacia del compuesto y el oxígeno se realizó con base en los cambios espectrales observados.

Primero se disolvió el compuesto en agua, se calentó para desplazar al oxígeno y finalmente se dejó oxigenar al aire nuevamente.

Se observa que la diferencia de picos en los espectros de las especies oxigenada y desoxigenada está en el pico con $\lambda_{max} = 568 \text{ nm}$, que desaparece en la especie desoxigenada cuando se calienta, y está presente en la especie oxigenada. En la región del UV no se observa ningún cambio, por lo tanto, esta zona no se presenta. En el pico a $\lambda = 366 \text{ nm}$ tampoco se observa ningún cambio significativo.

Espectros en el visible de $[\text{Fe}(\text{pic})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Después de varios ciclos de oxigenación en solución acuosa a temperatura ambiente no se observa aparentemente la formación de ningún producto de descomposición siendo así mucho más estable este compuesto que el compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$.

Se intentó llevar a cabo la oxigenación del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en agua burbujeando oxígeno a la solución, sin embargo, en éste, el cambio que se observó fue muy lento.

En los dos compuestos en donde el oxígeno se propone como ligante $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, se intentó realizar la desoxigenación burbujeando nitrógeno a la solución a temperatura ambiente, pero se observó que la disminución del pico en $\lambda_{\text{max}} = 568 \text{ nm}$ de los dos compuestos disminuía muy lentamente, por lo tanto se utilizó un ligero calentamiento para acelerar la desoxigenación, que fue

lo que se observó.

3.7 Compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})](\text{PF}_6)_3$

Este compuesto es estable al aire y al paso del tiempo una vez sintetizado. En base a los análisis elementales encontrados se propone la fórmula mínima: $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})](\text{PF}_6)_3$. Ver Tabla 3.10.

Aquí se observa a diferencia de la otra síntesis en agua, en donde finalmente se llega a la formación del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ si se trabaja al aire, que cuando la atmósfera empleada es nitrógeno el compuesto obtenido es muy distinto.

El *espectro de Infrarrojo* está muy bien definido. Están presentes todas las bandas debidas al ligante, y adicionalmete se observan dos bandas, en 840 y 560 cm^{-1} que se deben a la presencia del PF_6^- como contraión⁶⁰⁾. Ver tabla 3.11.

En el *espectro electrónico* solamente se observa un pico con $\lambda_{\text{max}} \approx 258 \text{ nm}$, pero no se pudo medir el coeficiente de extinción, ya que el compuesto solo es parcialmente soluble en este disolvente.

En el espectro de reflectancia difusa tampoco se observa claramente ninguna transición en la región del visible.

Se trató de medir el valor de *conductividad* a 25 °C en varios disolventes, pero el compuesto resultó ser, insoluble o parcialmente soluble, por lo tanto, no se puede informar a que tipo de electrolito pertenece. En nitrometano se disolvió parcialmente y se obtuvo un valor de conductividad de 193 MHOS que es un valor un poco más alto que el correspondiente para un electrolito 2 : 1, pero es más bajo que para un electrolito 3 : 1.

También se disolvió parcialmente en acetona y se obtuvo un valor de 204 MHOS que también es más alto que para un electrolito 2 : 1, pero es más bajo que para un electrolito 3 : 1⁶¹). Esto nos sugiere que el compuesto es un electrolito fuerte y si se hubiera disuelto totalmente en el disolvente es muy probable que el valor de conductividad aumentara y sería el esperado (3:1). Ver tabla 3.12.

El *momento magnético* se obtuvo de la misma forma que en los compuestos anteriores y el valor obtenido es de 3.05 MB ($S=3/2$), que podría corresponder al valor de 3 electrones desapareados, y ya que el compuesto se propone pentacoordinado con el hierro en estado de oxidación de 3+, se puede proponer que es un hierro de bajo espín, campo fuerte en cualquiera de los dos desdoblamientos posibles para esta geometría según la teoría de campo cristalino: bípíramide pentagonal o pirámide cuadrada.

El valor del momento magnético efectivo es un poco más bajo que el correspondiente al de 3 electrones desapareados, pero este valor puede ser bajo debido a que existan acoplamientos antiferromagnéticos entre los hierros del compuesto. Ya que el compuesto es poco soluble en varios disolventes, se propone como primera hipótesis un polímero. Esto es apoyado por el análisis de RPE del compuesto.

RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

Los espectros de RPE obtenidos para este compuesto son muy sencillos:

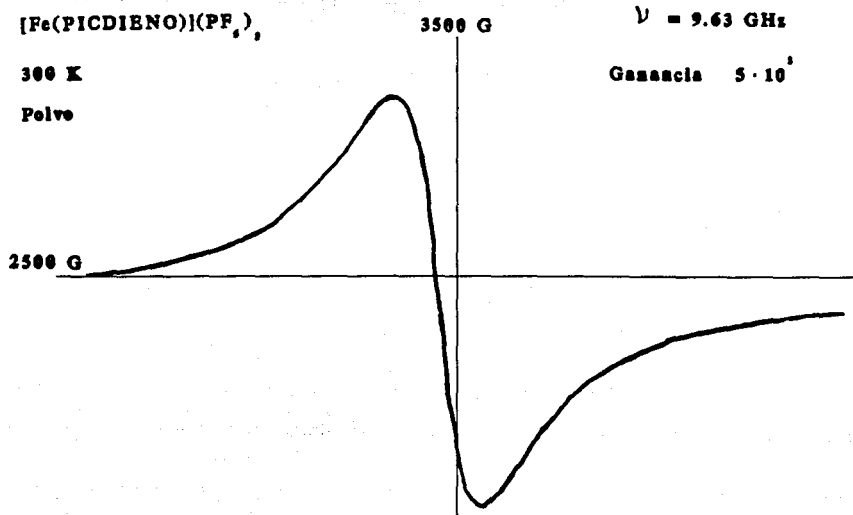


Figura 3.26 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})](\text{PF}_6)_3$ a 300 K en polvo.

Primero se obtuvo el espectro a 300 K en polvo y lo que se obtiene es un singulete ancho en $g \approx 1.996$.

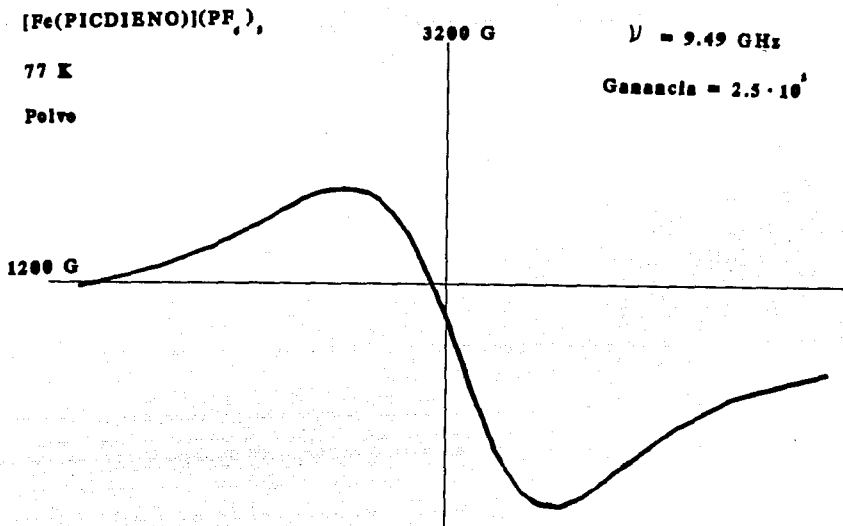


Figura 3.27 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})](\text{PF}_6)_3$ a 77 K en polvo.

El espectro de la muestra a 77 K en polvo también presenta un solo pico en $g \approx 2.12$. Al disminuir la temperatura la intensidad del pico disminuyó, ya que la ganancia se tuvo que agrandar 5 veces más para poder observar la señal, por lo tanto, la señal es proporcional a la temperatura. El pico se ensanchó al disminuir la temperatura de $\approx 223.95 \text{ G}$ a 1106.50 G . El tiempo de relajación del compuesto es proporcional a la temperatura ya que la señal se ensancha.

[Fe(PICDIENO)](PF₆)₃

77 K DMF

Vidrio

3000 G

$\nu = 9.47 \text{ GHz}$

Ganancia = $1.6 \cdot 10^3$

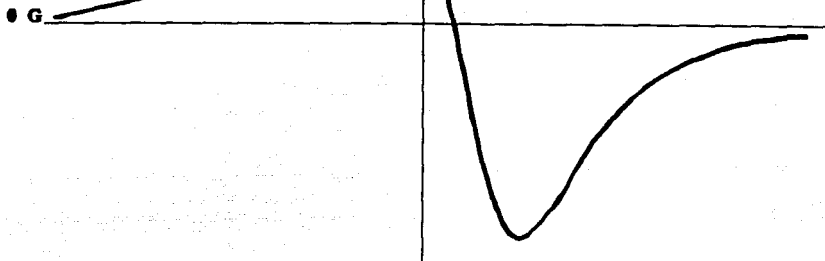


Figura 3.28 Espectro de RPE del compuesto [Fe(PICDIENO)](PF₆)₃ a 77 K en DMF en vidrio.

En el espectro a 77 K en DMF se observa un pico en $g \approx 2.13$ solamente. La intensidad del pico aumentó ya que la ganancia se tuvo que disminuir, y el ancho de la señal permaneció casi igual.

En todos los espectros se observa un singulete ancho alrededor de $g \approx 2$, y esto se explica ya que existe una fuerte interacción dipolar, ya que el compuesto es un polímero. Ver tabla 3.13.

3.8 Compuesto [Zn(PICDIENO)]ZnCl₄

Este compuesto una vez obtenido no cambia de color con el tiempo, y

resulta ser muy fácil de manejar.

Los análisis elementales encontrados nos hacen proponer esta fórmula mínima. Ver Tabla 3.10.

El espectro de Infrarrojo está muy bien definido, es decir, se observan perfectamente todas las bandas debidas al ligante. Adicionalmente se observa un doblete en $260-245\text{ cm}^{-1}$ que se asigna a la presencia del ZnCl_4^{2-} como contraion⁶⁰). Ver tabla 3.11.

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN

Dentro de todos los compuestos sintetizados en este trabajo, el único que presenta señales definidas en el espectro de RMN ^1H es éste, ya que el metal de coordinación es Zn, que es diamagnético.

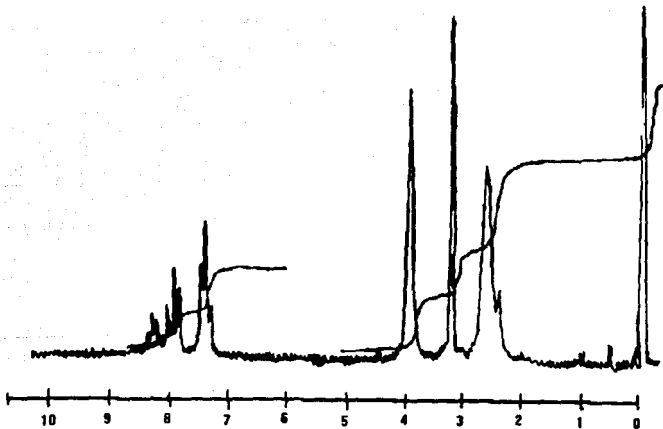


Figura 3.29 Espectro de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Zn}(\text{PICDIENO})]\text{ZnCl}_4$.

Las principales señales encontradas en el espectro son las siguientes: en 2.6 ppm se obtuvo un singulete que integra para 8 protones y que corresponden a los etilos de la cadena del ligante. En 3.9 ppm se observa otra señal que integra para 4 protones y que corresponde a los protones que están próximos a los anillos piridínicos. A campo bajo se observa en 7.43 ppm un multiplete que integra para 4 protones, en 7.93 ppm está presente otro multiplete que integra para 2 protones y en 8.2 ppm se encuentra otro multiplete que integra para 2 protones. Estas últimas señales corresponden a los tres diferentes protones de los anillos piridínicos. El ligante está presente en el compuesto de coordinación.

Se corrió el *espectro electrónico* del compuesto disuelto en agua y solamente se observa un pico en $\lambda_{max} = 258.9 \text{ nm}$, $\epsilon = 7520 \text{ (l/cm}\cdot\text{mol)}$.

El espectro en DMF presenta un solo pico con $\lambda_{max} = 258.9 \text{ nm}$, $\epsilon = 2252 \text{ (l/cm}\cdot\text{mol)}$. En el espectro de reflectancia difusa tampoco se observa ningún pico definido en la región del visible.

Se midió la *conductividad* en dos disolventes y se obtuvo lo siguiente:

Tabla 3.9 Valores de conductividad a 25 °C del compuesto [Zn(PICDIENO)]ZnCl₄ en diferentes disolventes [$\times 10^{-3} \text{ M}$].

<u>Disolvente</u>	<u>Conductividad (MHOS)</u>	<u>Tipo de electrolito</u> ⁶¹⁾
Agua	385	**
DMF	47	1 : 1

** el comportamiento del compuesto en agua es el mismo que el que presentan los compuestos cuyo contraión es ZnCl_4^{2-} , que se disocia en agua ^{66), 67)}.

Este valor de conductividad encontrado corrobora los resultados antes
propuestos. Ver Tabla 3.12.

TABLA 3.10

ANÁLISIS ELEMENTAL

	% C	% H	% N	% Cl	% Zn*	% Fe*
[Fe(pic)O₂](PF₆)₂H₂O						
% Calculado	28.19	3.67	10.27			7.77
% Encontrado	29.59	3.50	9.59			6.32
[Fe(pic)Cl]ZnCl₄·3H₂O						
% Calculado	30.10	4.54	10.97	27.78	10.24	8.75
% Encontrado	30.15	4.09	10.63	27.70	9.68	7.59
[Fe(pic)O₂Cl]ZnCl₄·2H₂O						
% Calculado	29.45	4.14	10.73	27.19	10.24	8.56
% Encontrado	29.08	4.53	10.65		12.25	8.80
[Fe(pic)](PF₆)₃						
% Calculado	24.73	2.96	9.02			
% Encontrado	25.29	3.22	9.17			
[Zn(pic)]ZnCl₄						
% Calculado	34.41	4.12	12.54	25.41		
% Encontrado	34.38	4.29	12.00	24.50		

*Obtenido por absorción atómica

**TABLA 3.11 DATOS ESPECTROSCÓPICOS¹
EN EL IR (cm⁻¹)**

COMPUESTO	N-H	C-H arom.	1000- 1200 $\bar{\nu}$ O-O	600-200 $\bar{\nu}$ Zn-Cl
Ligante	3220	1610		
[Fe(pic)O ₂](PF ₆) ₂ H ₂ O	3330	1610	1080	
[Fe(pic)Cl]ZnCl ₄ ·3H ₂ O	3210	1610		250-275(d)
[Fe(pic)O ₂ Cl]ZnCl ₄ ·2H ₂ O	3290 3270 3250	1610	1080 1045	250-275(d)
[Fe(pic)](PF ₆) ₃	3350 3340 3310	1620		
[Zn(pic)]ZnCl ₄	3280 3260 3230	1610		260-245(d)

MEDICIONES DE CONDUCTIVIDAD

TABLA 3.12 EN DMF A 25°C

<u>COMPUESTO</u>	<u>CONDUCTIVIDAD(μMHOS)</u>	<u>TIPO DE ELECTROLITO</u>
[Fe(pic)O ₂](PF ₆) ₂ ·2H ₂ O	136.0	2 : 1
[Fe(pic)Cl]ZnCl ₄ ·3H ₂ O	56.0	1 : 1
[Fe(pic)O ₂ Cl]ZnCl ₄ ·2 H ₂ O	54.5	1 : 1
[Fe(pic)](PF ₆) ₃	144.0	
[Zn(pic)]ZnCl ₄	41.0	1 : 1

TABLA 3.13

VALORES DE g EN RPE

HIERRO 3+

<u>COMPUESTO</u>	<u>Alto espín</u>		<u>Bajo espín</u>	REGIÓN $g \sim 2$	
	compuesto axial	compuesto rómboico (g axial)	compuesto axial		
	g_{\perp}	g_{\perp}	g_{\parallel}	g	
$[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a, b y c		9.65	4.3		señales entre $g \sim 2.43$ y $g \sim 1.93$ radical libre $g \sim 2.03$
$[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a, recién sintetizado multiplete $g > 12$	5.58	7.2	4.23		banda ancha
a, 2 días de edad	6.22	7.75	4.22		banda ancha
a, 2 meses de edad	desaparece	9.17	4.26		señales entre $g \sim 2.89$ y $g \sim 1.93$
b, 3 meses de edad		9.34	4.27		desaparecen señales
c, 3 meses de edad		9.54	4.26		
$[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a		7.94	4.00		varias señales $g \sim 2$ radical libre $g \sim 1.98$
b		9.21	4.29	2.31, 2.01, 1.96 2.44, 2.14	
c		8.73	4.28	desaparecen	desaparecen
$[\text{Fe}(\text{PICDIENO})](\text{PF}_6)_3$ a					$g = 1.99$
b					$g = 2.12$
c					$g = 2.13$

a= 300 k polvo; b= 77 K polvo; c= DMF(77 K) vidrio.

1.- Con respecto al método de síntesis:

Se obtuvieron nuevos compuestos de coordinación de hierro en diferentes estados de oxidación y presentando diferentes geometrías, dependiendo de las condiciones de reacción:

Cuando el disolvente es agua, se aíslan 2 compuestos: uno pentacoordinado que es el polímero $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})](\text{PF}_6)_3$, y solamente se obtiene en una atmósfera inerte (N_2), y otro compuesto hexacoordinado $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que se sintetiza en un sistema abierto y que reacciona con el oxígeno. Tomando en cuenta lo anterior se concluye que tanto la atmósfera, como el disolvente empleados determinan el tipo de compuesto obtenido.

Cuando se emplea un disolvente menos polar, como es el etanol, se forman 3 compuestos: uno que es hexacoordinado $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ cuando la atmósfera empleada es N_2 ; otro compuesto heptacoordinado $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que solo difiere del anterior por tener ligado al oxígeno ya que la atmósfera que se emplea es el aire, y un compuesto de cinc, $[\text{Zn}(\text{PICDIENO})]\text{ZnCl}_4$.

2.- Referente a los compuestos acarreadores de oxígeno:

Se proponen los dos primeros ejemplos de compuestos sintéticos de hierro que reaccionan con el oxígeno de manera reversible a temperatura ambiente en agua:

El compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, donde el hierro presenta una geometría heptacoordinada y un estado de oxidación 4+, se puede caracterizar en estado sólido. Cuando se disuelve en agua es capaz de

fijar oxígeno reversiblemente.

En la reacción de síntesis del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, se observó un comportamiento interesante:

Cuando se obtiene la solución morada antes de aislarlo se observa que dicha solución muestra un comportamiento similar con el oxígeno al del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Sin embargo, una vez aislado el compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de la solución, si se disuelve en agua ya no presenta este comportamiento.

Se obtienen 3 compuestos que contienen al oxígeno como ligante, y 2 de ellos funcionan como acarreadores de oxígeno.

4.- Con base en las técnicas empleadas:

Se propone que en los compuestos $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ el oxígeno está coordinado en forma de ion superóxido, por los valores de frecuencia de vibración de elongación del oxígeno presentes en el IR.

De acuerdo con los espectros de RPE se puede afirmar que el oxígeno reacciona con los compuestos propuestos, y se concluye que el compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sufre cambios significativos en su geometría desde el momento que se sintetiza hasta que termina de reaccionar con el oxígeno, en donde la geometría ya es estable: $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

5.- Se obtiene un compuesto de cinc cuando se emplea una amalgama de Zn/Hg, etanol y atmósfera de nitrógeno, en donde se intentó reducir al hierro 3+, resultando ser más estable en estado sólido el compuesto de cinc que el de hierro 2+ bajo las mismas condiciones de reacción.

6.- Dentro del mucho trabajo que falta por realizar para poder entender mejor los sistemas en cuestión se propone un estudio espectroscópico con la técnica de Mössbauer, que es la única que nos puede dar una evidencia directa de la presencia del hierro en estado de oxidación de 4+.

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REACTIVOS Y EQUIPO

Todos los reactivos y disolventes empleados fueron grado analítico.

Los espectros de *IR* se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1330 en el departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

Los *puntos de fusión* de los compuestos se tomaron en un Electrothermal Digital melting point apparatus, en el departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

Las *mediciones de conductividad* se realizaron en un aparato YSI 31 conductivity bridge en el departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

Los espectros de *RMN* ^1H se obtuvieron en un aparato Varian U-2048 NMR signal averager de 90 MHz en el departamento de Química Orgánica de la División de Estudios de posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

Las mediciones de los espectros de *UV-visible* en solución se realizaron en un aparato Hewlett Packard 8452A Diode array spectrophotometer en el departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M. y los espectros de *reflectancia difusa* se realizaron en un espectrofotómetro Varian Cary modelo 17D en la División de Química de la Unidad Ixtapalapa de la Universidad Autónoma

Los análisis elementales se obtuvieron en un Perkin-Elmer 240B en la Facultad de Química, en la U.N.A.M. y en el "University College", Londres.

Las mediciones de susceptibilidad magnética se llevaron a cabo en una Balanza Johnson Matthey utilizando el método de Gouy modificado en el departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

Las mediciones de absorción atómica se realizaron en un Varian SpectraAA-400 utilizando una flama de gas acetileno en el edificio D de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

Los espectros de RPE se obtuvieron en un aparato Bruker ER-200D-SRC en la banda X en el edificio de Física de la Unidad Ixtapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana.

4.2 SINTESIS DEL PICDIENO [1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8-triazanonano]⁷⁰⁾

En un matraz de tres bocas con un agitador mecánico, un embudo de adición y un condensador de reflujo se colocan 50 g (0.765 mol) de cinc en polvo, 12.4 g (0.12 mol) de dietilentriamina y 50 ml de ácido acético glacial, y todo esto se disuelve en 200 ml de una mezcla de metanol-etanol, agitando fuertemente a una temperatura entre 70-80°C. Posteriormente se adicionan 26.8 g (0.25 mol) de 2-piridincarboxialdehído disueltos en 150 ml de una mezcla de metanol-etanol lentamente en un tiempo de una hora y media, esta solución tiene una coloración amarilla pálida. A medida que el aldehído va siendo adicionado la solución se torna incolora. Alternativamente se

adicionan 100 g (1.59 mol) de cinc en polvo y 100 ml de ácido acético en porciones. Se mantiene la agitación a la misma temperatura durante más de cuatro horas.

Se deja reposar la mezcla toda la noche a temperatura ambiente, y al día siguiente se filtra al vacío con el fin de remover el acetato de cinc formado y el cinc que no reaccionó. Se obtiene un líquido amarillo pálido que se pone a evaporar en el rotavapor hasta obtener un líquido espeso. A medida que se concentra la solución precipita más acetato de cinc, por lo tanto se diluye con acetona, ya que el ligante es soluble en ésta pero el acetato de cinc no, se filtra la solución y se evapora nuevamente el disolvente en el rotavapor.

Se alcaliniza el jarabe adicionando pastillas de hidróxido de sodio calentando esporádicamente con el fin de neutralizar el ácido acético residuante. Se deja reposar toda la noche.

Finalmente se vuelve a filtrar la mezcla con el fin de eliminar acetato de cinc formado y el hidróxido de sodio. El jarabe se lava tres veces con eter etílico anhidro.

En los análisis elementales reportados a continuación los porcentajes de Fe y Zn se midieron por absorción atómica. Las digestiones de los compuestos se realizaron con 5 ml de HNO_3 concentrado con ligero calentamiento hasta llevar a la muestra a sequedad.

4.3 SÍNTESIS DEL COMPUESTO $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Se disuelven 0.9 g (3.1535 mmol) del ligante en aproximadamente 30 ml de agua y por separado se disuelven 0.8502 g (3.153 mmol) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en aproximadamente 30 ml de agua. Se mezclan las dos soluciones, todo al aire y a temperatura ambiente, formándose inmediatamente una solución

café-rojiza, que se deja reposar durante la noche (aproximadamente 12 h) y que al cabo de este tiempo cambia a una coloración morada. A esta solución se le adicionan 1.028 g (6.3071 mol) de NH_4PF_6 previamente disueltos en aproximadamente 30 ml de agua y se obtiene así un precipitado morado que se filtra instantáneamente al aire y el cual es estable. Se obtienen 0.209 g del producto, el cual descompone entre 180-186°C. Análisis elemental calculado para el compuesto $\text{FeC}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{P}_2\text{F}_{12}\text{O}_2$: %C, 28.19; %H, 3.67; %N, 10.27; %Fe, 7.77. Encontrado : %C, 29.59; %H, 3.50; %N, 9.59; %Fe, 6.32.

4.4 SÍNTESIS DEL COMPUESTO $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Se disuelven 0.9 g (3.1535 mmol) de ligante en 40 ml de etanol y de manera separada se disuelven 0.8502 g (3.1535 mmol) de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en un volumen igual de disolvente. Se mezclan al aire ambas soluciones y se forma inmediatamente un precipitado color amarillo verdoso que se filtra bajo atmósfera de nitrógeno hasta que quede completamente seco. Se abre el sistema y se recupera el producto. Se obtienen 0.1573 g del producto (rendimiento = 17.77%), el cual descompone entre 155-175°C. El análisis calculado para el compuesto $\text{Fe}_1\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{Cl}_5\text{Zn}_1\text{O}_3$ es el siguiente: %C, 30.10; %H, 4.54; %N, 10.97; %Cl, 27.78; %Zn, 10.24; %Fe, 8.75. Encontrado: %C, 30.15; %H, 4.09; %N, 10.63; %Cl, 27.7; %Zn, 9.68; %Fe, 7.59.

4.5 SÍNTESIS DEL COMPUESTO $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Se disuelven 0.9 g (3.1535 mmol) de ligante en 40 ml de etanol y separadamente se disuelven 0.8502 g (3.1535 mmol) de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en un volumen igual de disolvente. Se mezclan al aire ambas soluciones y se forma inmediatamente un precipitado color amarillo verdoso que se filtra al aire, cambiando éste a una coloración morada. Se lleva a sequedad total. Se obtienen 0.2198 g del compuesto (rendimiento = 24.42%), que

descompone entre 205-210°C. Análisis calculado para el compuesto $\text{Fe}_1\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{Cl}_5\text{Zn}_1\text{O}_4$: %C, 29.45; %H, 4.14; %N, 10.73; %Zn, 10.24; %Fe, 8.56. Encontrado: %C, 29.08; %H, 4.53; %N, 10.65; %Zn, 12.25; %Fe, 8.80.

4.6 SÍNTESIS DEL COMPUESTO $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})](\text{PF}_6)_3$

A un matraz bola que contiene 0.9 g (3.1535 mmol) del ligante disueltos en aproximadamente 80 ml de agua se le conecta un aparato de extracción Soxhlet que contiene amalgama de Hg/Zn y 0.8502 g (3.1535 mmol) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en un dedo de papel. El sistema se pone a reflujo a una temperatura de 90°C, se espera a que todo el $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se reduzca, todo esto bajo atmósfera de nitrógeno, en un tiempo de aproximadamente 5 horas. La solución tiene una coloración anaranjada, sin la formación de algún precipitado. Se abre el sistema al aire y a la solución se le adicionan 1.5417 g (9.4605 mmol) de NH_4PF_6 previamente disueltos en aproximadamente 30 ml de agua, con lo cual se obtiene la formación de un precipitado anaranjado, se filtra al aire, se lava con agua fría y se deja secar. Se obtuvieron 0.1158 g del producto (rendimiento = 12.86%), el cual descompone entre 240-250°C. Análisis calculado para el compuesto $\text{Fe}_1\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{P}_3\text{F}_{18}$: %C, 24.73; %H, 2.96; %N, 9.02. Encontrado: %C, 25.29; %H, 3.22; %N, 9.17.

4.7 SÍNTESIS DEL COMPUESTO $[\text{Zn}(\text{PICDIENO})]\text{ZnCl}_4$

A un matraz bola que contiene 0.9 g (3.1535 mmol) del ligante disueltos en aproximadamente 80 ml de etanol se le conecta un aparato de extracción Soxhlet que contiene amalgama de Hg/Zn y 0.8502 g (3.1535 mmol) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en un dedo de papel. El sistema se pone a reflujo a una temperatura de 50°C, se espera a que todo el $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se reduzca, todo esto bajo atmósfera de nitrógeno, y en aproximadamente 2 horas se observa

la formación de un pp. color blanco. Se abre el sistema al aire, se filtra el producto, se lava con etanol frío. Se obtienen 0.304 g del producto (rendimiento = 33.77%), que descompone entre 220-242°C. Análisis calculado para el compuesto $Zn_{2.16}C_{23}H_{5.4}NCl_4$: %C, 34.41; %H, 4.12; %N, 12.54; %Cl, 25.41. Encontrado: %C, 34.38; %H 4.29; %N, 12.00; %Cl, 24.5.

4.8 MEDICIONES DE LOS ESPECTROS DE UV-VISIBLE DE LAS REACCIONES REVERSIBLES DE OXIGENACIÓN

4.8.1 Para la solución morada

Se disuelven 0.9 g (3.1535 mmol) del ligante en aproximadamente 30 ml de agua y de manera separada se disuelven 0.8502 g (3.153 mmol) de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ en aproximadamente 30 ml de agua. Se mezclan las dos soluciones, todo al aire y a temperatura ambiente, formándose inmediatamente una solución café-rojiza. Inmediatamente se coloca la solución en un frasco pequeño que se cierra con un tapón de hule que también tiene conectada una jeringa por la cual se burbujea oxígeno gaseoso químicamente puro y seco directamente del tanque. De esta solución se extraen 0.5 ml de las muestras que se diluyen con 3.0 ml de agua en la celda, todo a temperatura ambiente, y se obtienen los espectros a diferentes tiempos de oxigenación. Después de obtener el espectro de UV-visible de la solución oxigenada, que se obtiene en aproximadamente 2h 30 min se deja de burbujear la solución, se destapa, se calienta con ligera agitación a una temperatura de aproximadamente 50°C y al cabo de =15 minutos la solución morada oxigenada cambia a una coloración café rojiza como el de la solución original. Se toman 0.5 ml de esta solución, que se diluyen con 3.0 ml de agua en la celda y se obtiene el espectro electrónico.

4.8.2 Para el compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})_2\text{Cl}]_2\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Se disuelven 0.9 g (3.1535 mmol) de ligante en 40 ml de etanol y de manera separada se disuelven 0.8502 g (3.1535 mmol) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en un volumen igual de disolvente. Se mezclan al aire ambas soluciones y se forma inmediatamente un precipitado color amarillo verdoso que se filtra al aire, cambiando éste a una coloración morada. Se lleva a sequedad total. El compuesto obtenido se disuelve en aproximadamente 10 ml de agua (sol. 1). De esta solución se realizan las diluciones respectivas y se prepara una segunda solución con una concentración de aproximadamente 2×10^{-3} M y se obtiene el espectro electrónico.

La solución 1 se calienta con ligera agitación a una temperatura de aproximadamente 50°C , y el color cambia de morado a café. Se deja enfriar la solución y se obtiene el espectro inmediatamente. Al cabo de = 30 min de dejar la solución a temperatura ambiente, ésta vuelve a cambiar a una coloración morada y se obtiene el espectro electrónico.

4.9 CÁLCULOS DEL MOMENTO MAGNÉTICO Y DEL TENSOR g

4.9.1 Momento magnético.

A continuación se ejemplificará la secuencia de cálculo para el caso específico del compuesto $[\text{Fe}(\text{PICDIENO})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

A partir del valor de susceptibilidad magnética obtenido directamente de la balanza se calcula la susceptibilidad por masa, X_g , mediante la fórmula:

$$X_g = \frac{c \cdot l (R - R_0)}{10^9 m}$$

donde c es la constante de calibración de la balanza, l es la longitud de la muestra en el tubo (cm), m es la masa de la muestra (g), R es la lectura de la balanza para el tubo con la muestra y R_0 es la lectura de la balanza para el tubo sin muestra.

Se obtiene un valor de susceptibilidad directamente de la balanza de 90, y el valor de $X_g = 1.9118 \times 10^{-6}$.

Se calcula la susceptibilidad molar, X_m , que es la susceptibilidad por masa multiplicada por el peso molecular:

$$X_m = X_g \cdot PM \quad X_m = 1.3022 \times 10^{-3}$$

Después se obtiene la susceptibilidad atómica, X_a , pero para eso se calculan antes las contribuciones diamagnéticas de la siguiente forma:

si se tiene $Fe_{16}C_{25}H_{25}N_5P_2F_{12}O_3$ obtengo el valor de la contribución diamagnética⁷²⁾:

16(6×10^{-6})	C
23(2.93×10^{-6})	H
3(5.57×10^{-6})	N de la cadena alifática
2(4.61×10^{-6})	N del anillo aromático
2(-0.5×10^{-6})	Por el anillo piridínico (estructura)
1(13×10^{-6})	H ₂ O
1(12.8×10^{-6})	Fe
2(26.3×10^{-6})	P
12(9.1×10^{-6})	F

El valor total de las contribuciones diamagnéticas es la suma de las contribuciones individuales = 3.7592×10^{-4}

$$X_a = X_m + \text{correcciones diamagnéticas} \quad X_a = 1.678 \times 10^{-3}$$

$$\text{Finalmente, } \mu_{\text{eff}} = 2.828[X_a T(^{\circ}\text{K})]^{1/2}, \quad \mu_{\text{eff}} = 1.99 \text{ MB (S=1/2)}.$$

4.9.2 Tensor g.

Se calculó para todos los casos mediante la siguiente expresión:

$$g = \frac{h \nu}{\beta H}$$

donde h es la constante de Plank = 6.6262×10^{-27} erg s⁻¹, β es el

magnetón de Bohr = 9.274×10^{-21} erg G⁻¹, ν es la frecuencia del espectrofotómetro a la cual se sacó el espectro y que oscila de los 9 GHz y H es el campo aplicado a la muestra para el valor específico del tensor que se calcule.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Vogt, L. H., Falgenbaum, H. M. y Wiberley, S. E., *Chem. Rev.*, **63**, 269 (1963).
- 2) Tsumaki, T., *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **13**, 252 (1938).
- 3) Drake, J. F., *Nature*, **182**, 1084 (1958).
- 4) Jones, R. D., Summerville, D. A., y Basolo, F., *Chem. Rev.*, **79**, 139 (1979).
- 5) Cotton, F. A. et al, *Química Inorgánica Básica 1ª Edición*, Limusa, México, 349 (1978).
- 6) Vaska, L., *Acc. Chem. Res.*, **9**, 175 (1976).
- 7) Krupenie, P. H., *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **1**, 423 (1972).
- 8) Sutton, L. E., "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Supplement 1956-1959". Ed. Chem. Soc., Spec. Publ., **18**, M38a, (1965).
- 9) Wang, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3186 (1958).
- 10) Lever, A. B. P., y Gray, H. B., *Acc. Chem. Res.*, 348 (1975).
- 11) Nakamoto, K., *Coord. Chem. Rev.*, **100**, 363 (1990).
- 12) Niederhoffer, E. C., Timmons, J. H., y Martell, A. E., *Chem. Rev.*, **84**, 137 (1984).
- 13) Nakamoto, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3386 (1982).
- 14) Chen, L. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7243 (1978).
- 15) Hughes, M. N., *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*. 2th Edition, J. Wiley & Sons, Chichester, 212-235 (1981).
- 16) Chang, C. K., y Traylor, T. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8477 (1973).
- 17) Brinigar, W. S., Chang, C. K., Geibel, J., et al, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 96, 5597 (1974).
- 18) Weschler, Ch. J., Anderson, D. L., y Basolo, F., *J. Am. Chem. Soc.*,
97, 6707 (1975).
- 19) Collman, J. P., Gagne, R. R., Reed, C. A., et al, *J. Am. Chem. Soc.*,
97, 1427 (1975).
- 20) Collman, J. P., *Acc. Chem. Res.*, 10, 265 (1977).
- 21) Budge, J. R., Ellis, P. E., Jones, R. D., et al, *J. Am. Chem. Soc.*,
101, 4760 (1979).
- 22) Linard, J. E., Ellis, P. E., Budge J. R., et al, *J. Am. Chem. Soc.*,
102, 1896 (1980).
- 23) Battersby, A. R., y Hamilton, A. D., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 117
(1980).
- 24) Chin, D., La Mar, G. N., y Balch, A. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4344
(1980).
- 25) Traylor, T. G., *Acc. Chem. Res.*, 14, 102 (1981).
- 26) Battersby, A. R., Bartholomew, S. A. J., y Nitta, T., *J. Chem. Soc.
Chem. Comm.*, 1291 (1983).
- 27) Collman, J. P., Brauman, J. I., Collins, T. J., et al, *J. Am. Chem.
Soc.*, 103, 2450 (1981).
- 28) Suslick, K. S., y Fox, M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3507 (1983).
- 29) Collman, J. P., Brauman, J. I., Doxsee, K. M., et al, *Inorg. Chem.*,
22, 1427 (1983).
- 30) Collman, J. P., Brauman, J. I., Iverson, B. L., et al, *J. Am. Chem.
Soc.*, 105, 3052 (1983).
- 31) Momenteau, M., *Pure & Appl. Chem.*, 58, 1493 (1986).
- 32) Burstyn, J. N., Roe, J. A., Miksztal, A. R., et al, *J. Am. Chem. Soc.*,
110, 1382 (1988).

- 33) Tsuchida, E., Komatsu, T., Hasegawa, E., et al, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2713 (1990).
- 34) Baldwin, J. E., y Huff, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 5757 (1973).
- 35) Herron, N., y Busch, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1236 (1981).
- 36) Herron, N., Schammel, W. P., Jackels, S. C., et al, *Inorg. Chem.*, 22, 1433 (1983).
- 37) Nelson, S. M., Bryan, P., y Busch, D. H., *Chem. Commun.*, 641 (1966).
- 38) Ciampolini, M., y Speroni, G. P., *Inorg. Chem.*, 5, 46 (1966).
- 39) Cohen, G. H., Hoard, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3228 (1966).
- 40) Nelson, M., y Busch, D., *Inorg. Chem.*, 8, 1859 (1969).
- 41) Weakliem, H. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 549 (1959).
- 42) Fleischer, E., Hawkinson, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 720 (1967).
- 43) Goedken, V. L., y Busch, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 7355 (1972).
- 44) Dabrowiak, J. C., Lovecchio, F. V., Goedken, V. L., et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 5502 (1972).
- 45) Rakowski, M. C., Rychek, M., y Busch, D. H., *Inorg. Chem.*, 14, 1194 (1975).
- 46) Haddad, M., Lynch, M. W., Federer, W. D., et al, *Inorg. Chem.*, 20, 123 (1981).
- 47) Gómez-Romero, P., DeFotis, G. C., y Jameson, G. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 851 (1986).
- 48) Harris, W. R., Murase, I., Timmons, J. H., et al, *Inorg. Chem.*, 17, 889 (1978).
- 49) McLendon, G., *Coord. Chem. Rev.*, 19, 1 (1976).
- 50) Basolo, F., Hoffman, B. M., e Ibers, J. A., *Acc. Chem. Res.*, 8, 384 (1975).
- 51) Timmons, J., Clearfield, A., Martell, A. E., et al, *Inorg. Chem.*, 18,

- 52) Timmons, J. H., Niswander, R. H., Clearfield, A., et al, *Inorg. Chem.*, **18**, 2977 (1979).
- 53) Harris, W. R., McLendon, G. L., Martell, A. E., et al, *Inorg. Chem.*, **19**, 21 (1980).
- 54) Pickens, S. R., y Martell, A. E., *Inorg. Chem.*, **19**, 15 (1980).
- 55) Timmons, J. H., Martell, A. E., Harris, W. R., et al, *Inorg. Chem.*, **21**, 1525 (1982).
- 56) Raleigh, C. J., y Martell, A. E., *Inorg. Chem.*, **25**, 1190 (1986)
- 57) Martell, A. E., *Pure & Appl. Chem.*, **55**, 125 (1983).
- 58) Bedell, S. A., y Martell, A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7909 (1985).
- 59) Simándi, L. I., *International Reviews in Physical Chemistry*, **8**, 21 (1989).
- 60) Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3th Edition, J. Wiley & Sons, New York, 137, 154 (1978).
- 61) Angelici, R. J., *Técnica y síntesis en química inorgánica.*, 1^a Edición, Editorial Reverté, España, 243 (1979).
- 62) Fujii, S., Ohya-Nishiguchi, H., y Hirota, N., *Inorgánica Chimica Acta*, **175**, 27 (1990).
- 63) Raynor, J. B., Robson, M., y Torreeens-Burton, A. S. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2360 (1977).
- 64) Knowles, P. F., Gibson, J. F., Pick, F. M., et al, *Biochem. J.*, **111**, 53 (1964).
- 65) Boclan, D. F., Fjindsen, E. W., Hofmann, J. A., et al, *Inorg. Chem.*, **23**, 800 (1984).
- 66) Gill, N., y Nyholm, R. S., *J. Chem. Soc.*, 3997 (1959).
- 67) Morris, D. F. C., Short, E. L y Waters, D. N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*,

- 25, 975 (1963).
- 68) Schaeffer, C., Momenteau, M., Mispelter, J., et al, *Inorg. Chem.*, **25**, 4577 (1986).
- 69) Lee, W. A., Calderwood, T. S., y Bruce, T. C., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **82**, 4301 (1985).
- 70) Ahmed, E., Chatterjee, C., Cooksey, C. J., et al, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 645 (1989).
- 71) Cotton, F. A. et al, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Edition, J.Wiley & Sons, New York, 709-724 (1988).
- 72) Pascal, P., *Ann.Chim. Phys.* **19**, 5 (1910).