



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN
DE HIERRO-PICDIEN Y SU REACTIVIDAD HACIA
OXÍGENO MOLECULAR**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA

P R E S E N T A

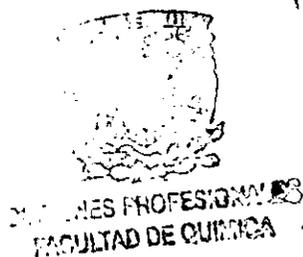
MICAELA MARCELA MÉNDEZ ORTIZ



MÉXICO, D. F

286421

2000





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 esta 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.

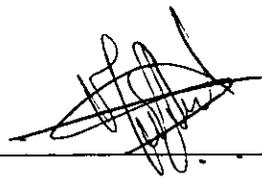
Jurado asignado:

Presidente	Prof. NORAH YOLANDA BARBA BEHRENS.
Vocal	Prof. PLINIO JESUS SOSA FERNANDEZ.
Secretario	Prof. MARTHA ELENA SOSA TORRES.
1er. suplente	Prof. LAURA MARIA GASQUE SILVA.
2do. suplente	Prof. SILVIA ELENA CASTILLO BLUM.

Sitio donde se desarrollo el tema:

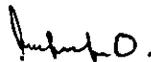
Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesor



Dra. Martha Elena Sosa Torres

Sustentante



Micaela Marcela Méndez Ortiz

DEDICATORIAS

A mi Madre

Por ser mi más grande ejemplo de amor, esfuerzo y fortaleza. Por enseñarme que todo lo que se quiere se puede lograr por difícil que parezca. Porque todo lo que soy es por ti. Con toda la admiración, el amor y respeto: ¡GRACIAS!

A mis Hermanas:

Por su cariño, ayuda y paciencia en los momentos difíciles.

Porque somos un buen equipo, no importa si las condiciones son buenas o no, sabemos salir adelante juntas.

DEDICATORIAS

A la memoria de mi Padre

*Porque sé que desde donde estás,
sigues cuidándome y queriéndome y yo
también a ti.*

A mis Abuelos y a mis Tíos

*Porque toda su ayuda y cariño.
Por estar siempre juntos, no importa
la distancia.
¡Muchas Gracias!*

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Martha Elena Sosa Torres por la dirección de esta tesis, por todo el apoyo, el entusiasmo y por su amistad.

A la Dra. Noráh Barba Behrens y al Dr. Plinio Sosa Fernández por los valiosos comentarios.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, UNAM.

A la DGAPA de la UNAM por el apoyo económico a través del proyecto IN213794.

A la Secretaría Académica de la Facultad de Química de la UNAM por el apoyo económico a través del Subprograma 127 de Iniciación Básica en la Investigación.

A la Q. Marisela Gutiérrez por la obtención de los espectros de IR.

Al Dr. Rafael Zamorano, Al Dr. Juan Padilla, Al M. en C. Alejandro Solano y al M. en C. Daniel Ramírez por la obtención de los espectros de EPR y por su ayuda en la interpretación.

Al Dr. Alan Stones por las determinaciones de Análisis Elemental.

Al Dr. Roberto Escudero por las mediciones magnéticas a temperatura variable.

Al M. en C. Víctor Manuel Ugalde y al Q. Luis Ortiz Frade por la ayuda en la síntesis del ligante picdien.

Al QFB. Horacio López por la obtención de los espectros de reflectancia difusa.

AGRADECIMIENTOS

A Ariadna Garza, por toda la amistad incondicional, por tanta ayuda brindada, por el compañerismo y por ser la persona más generosa que conozco. ¡Muchas gracias Ariadnita!

A Regina Mireles, por ser mi amiga, por darme toda su confianza, por todo lo que compartimos y por estar conmigo siempre en los triunfos y tropiezos. ¡Gracias Dale!

A Kenia Zamora, por ser tan buena amiga, por tantas porras para que terminara mi tesis y por todos los comentarios que siempre me ayudan a ver las cosas con claridad.

A Jorge Membrillo, por ser mi gran amigo, por todos los consejos y el interés en mi desarrollo académico, por todos los regaños y por ser mi profe en la prepa. ¡Gracias George! Sin ti, ¡ahora sería Psicóloga!

A Marcela Olivares, porque pueden pasar años y años y nosotras seguiremos siendo buenas amigas.

A mi amiguito Juan Orozco, por tantas porras y buenos comentarios.

A mis compañeritos del laboratorio 212, por todo el tiempo que compartimos, en especial a Ariadna Garza, Carol Pérez, Flor de Ma. Ramírez, Alejandro Solano, Marcos Flores, Javier Ortiz, Luis Ortiz, Enrique Aldúcin y Victor Hugo Morales. También a mis amigos del 210 Horacio López y Alberto Toxqui.

A mis compañeros y amigos de la carrera: Regina, Juan Orozco, Erika, Sara, Laura, Héctor, Rivelino, Sandín, Jesús y todos los demás.

A todos mis profesores.

En especial, a toda mi familia, por el apoyo y la ayuda en todo momento. ¡Muchas gracias a todos!

El trabajo de esta tesis ha sido presentado en los foros de investigación que a continuación se enlistan:

- "XXXI Congreso Mexicano de Química", con el trabajo titulado: **Resonancia Paramagnética Electrónica y Electroquímica del Compuesto $[\text{Fe}(\text{Picdieno})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$** . Autores: M. Sosa, R. Zamorano, M. Aguilar, M. Méndez y D. Ramírez. Organizado por la Sociedad Química de México y realizado en Mazatlán, Sinaloa; septiembre de 1995.
- "XXXVII Congreso Nacional de Física" con el trabajo titulado: **Estudio EPR de Transportadores Sintéticos de Oxígeno**. Autores: D. Ramírez, R. Zamorano, M. Sosa, M. Méndez. Organizado por la Sociedad Mexicana de Física y realizado en Zacatecas, Zacatecas; octubre de 1995.
- "V Coloquio de Investigación", con el trabajo titulado: **Estudio Magnético de Nuevos Transportadores de Oxígeno mediante EPR**. Autores: D. Ramírez, M. Méndez, I. Zenteno, M. Sosa y R. Zamorano. Realizado en la ESFM, IPN; México, D.F.; marzo de 1996.
- "XXXII Congreso Mexicano de Química" con el trabajo titulado: **EPR de un compuesto de $[\text{Fe}(\text{PIC})\text{O}_2]^{2+}$ que presenta la deslocalización de un birradical a temperatura variable**. Autores: M. Méndez, M. Sosa, A. Peralta. Organizado por la Sociedad Química de México y realizado en Guanajuato, Gto.; agosto de 1996.
- "The Fifth Chemical Congress of North America" con el trabajo titulado **Magnetic Study of New Compounds Formed with Pentadentate Ligands and Iron**, organizado por la Sociedad Química de México, la American Chemical Society y la Canadian Society for Chemistry. Autores: M. Méndez, M. Sosa, R. Escudero y R. W. Gómez. Realizado en Cancún, Q.Roo, en noviembre de 1997.
- "5ª Expo Estudiantil de Iniciación Básica en la Investigación, con el proyecto **Estudio de compuestos de coordinación de hierro-picdien y su reactividad hacia el oxígeno molecular**. Autores: M. Méndez, M. Sosa. Organizada por la Facultad de Química de la UNAM a través de la Secretaría Académica, agosto de 1998.
- "XXXIII Congreso Mexicano de Química" con el trabajo titulado: **Estudio Químico y Magnético de Compuestos de Coordinación de Hierro (III) y un Ligante Polidentado**. Autores: M. Méndez, M. Sosa. Organizado por la Sociedad Química de México, y llevado a cabo en Oaxaca, Oaxaca en noviembre de 1998.
- "Encuentro entre Investigadores en Química" con el trabajo titulado **Estudio de compuestos de coordinación de hierro-picdien y su reactividad hacia oxígeno molecular**. Autores: M. Méndez, M. Sosa. Organizado por la Academia Mexicana de Ciencias y llevado a cabo en Pachuca, Hidalgo en noviembre de 1998.

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Picdien = 1,9-bis-2-piridil-2,5,8-triazanonano

EPR = Resonancia Paramagnética Electrónica

g = parámetro espectroscópico en EPR

RMN = Resonancia Magnética Nuclear

DPPH = Difenilpicrilhidrazida

SOD = Enzima superóxido dismutasa

R1 y R2 = Homodímeros de la enzima ribonucleótido reductasa de *E. coli*

Tyr = Aminoácido tirosina

tetpy = 2,2',2'', 2'''- tetrapiridilo

FeT = (dihidroxi-2,2',2'',2''' - tetrapiridilo) hierro (III)

FeTD = (dihidroxi-2,2',2'',2''' - tetrapiridilo) hierro (III) anclado a poli-D-glutamato sódico

FeTL = (dihidroxi-2,2',2'',2''' - tetrapiridilo) hierro (III) anclado a poli-L-glutamato sódico

TBAH = Hidróxido de tetrabutilamonio

Salen = N, N'-disalicilenetilendiaminato

TGE = tioglicolato de etilo

BLM = Bleomicina

DNA = ácido desoxirribonucleico

IR = Espectroscopía de Infrarrojo

UV-Vis = Espectroscopía de ultravioleta-visible

μ_{ef} = Momento magnético efectivo

MB = Magnetones de Bohr

λ = longitud de onda

DMSO = Dimetilsulfóxido

° C = grados centígrados

ppm = partes por millón

K = grados Kelvin

INDICE

	Pág.
Introducción	1
Capítulo 1. Antecedentes	2
El hierro en sistemas vivos	2
Acarreadores naturales de oxígeno	6
El papel del oxígeno en sistemas biológicos	7
Química del oxígeno molecular	10
Compuestos sintéticos de hierro	12
Resonancia Paramagnética Electrónica	19
Compuestos de hierro estudiados mediante EPR	29
Capítulo 2. Objetivos	44
Capítulo 3. Parte Experimental	45
Equipo	45
Síntesis del ligante picdien (1,9 - bis - 2 - piridil - 2, 5, 8 - triazanonano)	47
Síntesis compuestos de hierro-picdien	49
Hexafluorofosfato de [μ - superoxo - (1, 9 - bis -(2 - piridil)- 2, 5, 8.- triazanonano) - dihierro (II, III)] dihidratado [Fe ₂ (picdien) ₂ O ₂] (PF ₆) ₄ · 2H ₂ O	49
Síntesis del compuesto hierro-picdien en ausencia total de Oxígeno	50
Cloruro hexafluorofosfato de [carbonil-(1,9-bis-2-piridil- 2,5,8-triazanonano) hierro (III)] monohidratado [Fe(picdien)CO] (PF ₆)(Cl ₂)-H ₂ O	50

Cloruro hexafluorofosfato tetracloroferrato de [μ -dioxo-(1-hidroxi-1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8-triazanonano) hierro (III)] [Fe (picdien-OH)O ₂] (PF ₆)(Cl) _{1.75} [FeCl ₄] _{0.25}	51
Hexafluorofosfato de [(1, 9 – bis - (2 - piridil)- 5 -(hidroxi-2'-piridil) - 2, 5, 8 - triazanonano) hierro (II)] trihidratado [Fe(C ₂₂ H ₂₆ N ₆ O)](PF ₆) ₂ ·3H ₂ O	52
Tetracloroferrato (III) de cloro - (1 – 9 – bis (2 – piridil) - 2, 5 ,8 - triazanonano) - hierro (II) [Fe(picdien)Cl][FeCl ₄]	52
Clorotrinitratoferrato (III) de cloro-1,9-bis—(2-piridil)-2,5,8-triazanonano) hierro(II) [Fe(picdien)Cl][Fe Cl (NO ₃) ₃]	53
Seguimiento de la interacción de los compuestos de coordinación de hierro-picdien con el oxígeno molecular.	53
Capítulo 4. Resultados y Discusión	55
Caracterización del ligante Picdien (1,9-bis-2-piridil-2,5,8-triazanonano)	55
Compuestos de hierro – picdien	58
Hexafluorofosfato de [μ - superoxo - (1, 9 – bis -(2 - piridil)- 2, 5, 8.- triazanonano) - dihierro (II, III)] dihidratado [Fe ₂ (picdien) ₂ O ₂] (PF ₆) ₄ · 2H ₂ O	58
Síntesis del compuesto hierro-picdien en ausencia total de oxígeno.	64
Cloruro hexafluorofosfato de [carbonil-(1,9-bis-2-piridil-2,5,8-triazanonano) hierro (III)] monohidratado [Fe(picdien)CO] (PF ₆)(Cl ₂)·H ₂ O	65
Cloruro hexafluorofosfato tetracloroferrato de [μ -dioxo-(1-hidroxi-1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8-triazanonano) hierro (III)] [Fe (picdien-OH)O ₂] (PF ₆)(Cl) _{1.75} [FeCl ₄] _{0.25}	68
Hexafluorofosfato de [(1, 9 – bis - (2 - piridil)- 5 -(hidroxi-2'-piridil) - 2, 5, 8 - triazanonano) hierro (II)] trihidratado [Fe(C ₂₂ H ₂₆ N ₆ O)](PF ₆) ₂ ·3H ₂ O	75

Tetracloroferrato (III) de cloro - (1 - 9 - bis (2 - piridil) - 2, 5 ,8 - triazanonano) - hierro (II) [Fe(picdien)Cl][FeCl ₄]	88
Clorotrinitratoferrato (III) de cloro-1,9-bis—(2-piridil)-2,5,8-triazanonano) hierro(II) [Fe(picdien)Cl][Fe Cl (NO ₃) ₃]	95
Seguimiento de la interacción de los compuestos de coordinación de hierro-picdien con el oxígeno molecular.	101
Capítulo 5. Conclusiones	107
Bibliografía	109
Anexo	112
Compuesto Fe ₄ (C ₁₆ H ₂₃ N ₅)Zn ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₁₂	112

INTRODUCCIÓN

Los compuestos sintéticos de coordinación de ligantes polidentados y metales de transición, que interaccionan con el oxígeno molecular, han sido ampliamente estudiados en las últimas décadas debido a que se utilizan como modelos para el entendimiento de las especies involucradas en las reacciones de los sistemas vivos que presentan esta interacción. Las diversas investigaciones realizadas en compuestos biológicos, sugieren que sus reacciones ocurren a través de radicales libres, por lo que el estudio de las propiedades químicas y magnéticas de estas especies resulta importante. En especial, los compuestos de hierro y ligantes nitrogenados presentan una variedad amplia en cuanto a estas propiedades, debido a su alta reactividad.

El presente trabajo muestra resultados de la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de hierro con el ligante pentadentado picdien (1,9-bis-2-piridil-2,5,8-triazanonano), cuyo estudio resulta de particular interés debido a que se ha observado una interacción de éstos compuestos hacia el oxígeno molecular, la cual involucra la estabilización de radicales en dichos compuestos, así como comportamientos químicos y magnéticos interesantes. La técnica de EPR (resonancia paramagnética electrónica), es de gran utilidad para el estudio de las propiedades magnéticas de estos compuestos, así como de las especies radicales que se estabilizan.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

EL HIERRO EN SISTEMAS VIVOS

El hierro es el elemento transicional más abundante en la tierra y el estudio de los compuestos de los que forma parte, ha sido de mucho interés. Hace 2.5 billones de años, en la era prebiótica, los iones ferroso eran estables al medio ambiente, pero después con la aparición de organismos consumidores de hidrógeno del medio reductor, al tomar hidrógeno del agua, hubo liberación de O_2 , al grado de convertir la atmósfera oxidante y el Fe^{2+} dejó de ser estable y se convirtió a Fe^{3+} , por lo que los organismos debieron desarrollar síntesis de almacenaje y producción de Fe^{2+} .

Como en el organismo humano sólo se puede aprovechar el hierro $2+$, al consumir el hierro proveniente de vegetales o de otras fuentes nutritivas, lo que se consume es hierro $3+$ que tiene que ser transformado a hierro $2+$ para poder ser absorbido y asimilado. Esta reducción se lleva a cabo en el duodeno.

El ácido ascórbico, aparte de ajustar el potencial redox intracelular a través del sistema ascórbico-deshidroascórbico, participa en la reducción del hierro férrico a ferroso en el lumen del intestino, transformación necesaria para que el hierro pueda ser absorbido. El elemento funcional de la vitamina C es la agrupación diol en los carbonos 2 y 3 que hace de esta sustancia un agente reductor. (E° a pH =7 y 25 °C es 0.06V), que se oxida fácilmente a ácido deshidroascórbico dando origen a una dicetona.

Una de las propiedades que le confieren importancia al hierro es la química de óxido-reducción, hidrólisis y la solubilidad de sus iones metálicos. Un ejemplo de la versatilidad del Fe en función de su medio, es el cambio de propiedades dependientes del tipo de ligante; este tipo de alteraciones debidas al campo del ligante, puede ser de tipo oxidorreductor.

Para los iones férricos de alto espín, se ha encontrado que en los complejos *acuo* o en algunos otros complejos (incluyendo los de tipo microbiano que son agentes transportadores de Fe llamados sideróforos), la geometría es de tipo octaédrica o pseudo-octaédrica. En campos de ligante relativamente bajos (alto espín), los complejos son altamente lábiles. En un campo de ligante fuerte, del tipo de los complejos de porfirina Fe^{3+} , o el simple ejemplo de los ferrocianuros aniónicos, el bajo espín torna a los complejos inertes. De manera similar el alto espín de los complejos octaédricos de Fe^{2+} los torna lábiles. Los correspondientes complejos de porfirinas o ferrocianuros, de espines apareados, los cambia a inertes.

La distribución del hierro a los organismos depende fuertemente de su función. Con esto tenemos que la mayoría del hierro está presente en la hemoglobina, donde su función es transportar el oxígeno a los lugares en los que es requerido.

El hierro tiene 3 propiedades que le confieren su participación en reacciones biológicas terrestres:

- a) Facilita las reacciones de óxido-reducción mediante los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} .
- b) Provee de un extenso repertorio de potenciales redox, debido a sustituciones o modificaciones de ligantes.
- c) Es abundante en los organismos.

En el organismo humano, la mayor parte del hierro es almacenado en la ferritina, compuesta por proteínas que envuelven a un centro metálico de hierro $[Fe_2O_3(H_2O)_n]$. Se conoce que la ferritina consta de:

- a) Una envoltura proteínica que consta de 24 cadenas peptídicas con aproximadamente 175 aminoácidos cada una. Alrededor de 4500 átomos de hierro pueden ser almacenados reversiblemente dentro de la proteína en forma de complejos solubles. El saco proteico de la ferritina es estable con y sin el hierro adentro ya que puede ser llenado con disolventes, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o ambos. La coordinación de la proteína al hierro no ha sido descrita, aunque algunos estudios de rayos-X y Mössbauer sugieren una coordinación de la proteína al Fe por un grupo carboxílico de los ácidos glutámico y aspártico.
- b) Una interfase hierro-proteína en donde dímeros de $\text{Fe (II)}-\text{O}-\text{Fe(III)}$ y átomos de Fe (III) están enlazados a la proteína por puentes oxo e hidroxilo.
- c) Un núcleo metálico de hierro el cual es un agregado polinuclear de átomos de hierro (Fe (III)), coordinados en un arreglo octaédrico con 6 átomos de oxígeno y enlazados a 6 átomos de hierro. Se comprobó por Mössbauer, rayos-X y microscopía electrónica que el Fe (III) cambia en cuanto a propiedades químicas y magnéticas (estructurales) y estos cambios estructurales se deben a variaciones de los aniones presentes (tales como fosfatos, sulfatos) y con las propiedades electroquímicas del Fe (III). Sólo una pequeña fracción de los átomos de Fe se une directamente a las proteínas. La base contiene núcleos de Fe en agregados polinucleares con propiedades similares a los ferrohidratos, las bases de ferritina son nódulos de tipo octaédrico de Fe (III) con una capa incompleta de oxígeno.

En la formación del núcleo metálico, la oxidación del ion Fe^{2+} por oxígeno ocurre por un mecanismo oxidación-hidrólisis en el cual el Fe^{2+} es primero oxidado a Fe^{3+} y entonces es empaquetado dentro de la proteína durante un proceso hidrolítico.

La estequiometría de esta oxidación es de 4 mol de Fe(II) por mol de O_2 , pero en bajas concentraciones de Fe (II) ocurre una reacción en donde Fe (II) y O_2 generan una especie bimetálica de Fe (III) con un puente oxo y

además peróxido de hidrógeno. Este dímero presenta una banda (en el uv-vis) de transferencia de carga a 550 nm.

La ferritina se encuentra en animales, plantas y algunas bacterias, su función como almacenador de hierro varía e incluye funciones intracelulares como de ferroproteína o mineralización, almacenador de hierro para otras células y desintoxicación por exceso de Fe.

La ferritina es una de las formas de almacenamiento del hierro en organismos vivos, al igual que la hemosiderina que también es una forma de almacenamiento del hierro, principalmente en animales. El complejo con la proteína, en el caso de la hemosiderina, es insoluble y es usualmente alojado en las membranas intracelulares (lisosomas). Otra forma similar a la ferritina es la magnetita (Fe_3O_4), derivado aparente del Fe_2O_3 de la ferritina.

Otra pequeña cantidad de hierro en el cuerpo humano está presente en la mioglobina que es una proteína almacenadora de oxígeno en los músculos. Para el transporte, la proteína más importante contenedora de oxígeno es la transferrina, que es la proteína que transporta el Fe desde los sitios de almacén, hasta las células que sintetizan ferroproteínas, los mayores consumidores de hierro son los vertebrados de sangre roja. La transferrina es una proteína bilobulada y uno de los lóbulos coordina iones Fe^{3+} . Esta coordinación del metal ocurre por medio de una coordinación previa al anión (bicarbonato o carbonatos). Los agentes coordinantes son dos fenolatos de la tirosina. La transferrina enlaza a sólo dos átomos de hierro y se almacena en el endosoma dentro de la célula y libera los hierros a pH's bajos y la apoproteína sale del endosoma para renovar los hierros perdidos. Aún no se sabe cómo es que lo libera en el lisosoma, pero puede ser mediante otra ferroproteína. Algunos microorganismos no pueden sintetizar estas proteínas. Para estos microorganismos se secretan compuestos llamados sideróforos (acarreadores de hierro), como *Enterobacter* que toma Fe (III) que lo introduce a la célula y desprende Fe(II) a pH's bajos.¹

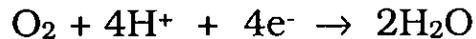
ACARREADORES NATURALES DE OXÍGENO

La hemoglobina es una proteína tetramérica que transporta oxígeno desde los pulmones, agallas o piel de un animal, hasta los capilares que se utilizan en la respiración. Organismos muy pequeños no requieren de tal proteína puesto que sus necesidades respiratorias son satisfechas por simple difusión pasiva de oxígeno a través de sus cuerpos. Sin embargo hay organismos que requieren de un desarrollado sistema circulatorio que transporte activamente O_2 y nutrientes a todos los tejidos. La sangre de tales organismos debe contener un transportador de oxígeno tal como la hemoglobina puesto que la solubilidad del oxígeno en el plasma sanguíneo es muy baja. Muchas especies invertebradas tienen sistemas de transporte de oxígeno basados en la hemoglobina y otros producen uno de los dos tipos alternativos de proteínas enlazadoras de oxígeno que son la hemocianina la cual es una proteína que contiene cobre y que es de color azul cuando forma el complejo con oxígeno e incolora cuando no lo coordina. La hemeritrina es el otro transportador de oxígeno, es una proteína que no contiene grupo hemo pero que presenta hierro en su estructura.

La mioglobina es una proteína a la cual originalmente se le asumió el papel de almacenadora de oxígeno, sin embargo tiene la propiedad de facilitar el transporte de oxígeno en la respiración muscular acelerada. El hecho de que el O_2 pueda difundir desde la zona capilar hacia los tejidos, es limitado por la baja solubilidad del oxígeno en solución acuosa. La mioglobina incrementa la solubilidad efectiva del oxígeno en el músculo y la propiedad de almacenadora de oxígeno es muy probablemente solo significativa para mamíferos acuáticos como las focas o las ballenas cuya concentración de mioglobina en músculo es tres veces mayor que la de los mamíferos terrestres.²

EL PAPEL DEL OXIGENO EN SISTEMAS BIOLÓGICOS

La mayoría de los organismos requieren de oxígeno para sobrevivir. El oxígeno molecular es utilizado en transformaciones bioquímicas, y la mayoría es consumido en la siguiente reacción:

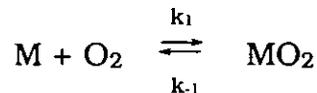


la cual es el paso primario de la fosforilación oxidativa. Para algunas plantas y animales, una forma de obtener oxígeno es por simple difusión a través de la membrana celular. El oxígeno puede ser obtenido del aire o del agua; para las plantas que producen oxígeno molecular en la fotosíntesis, esto se lleva a cabo endógenamente.

En un sistema de tres componentes que involucra el transporte de oxígeno en regiones de alta abundancia como el agua (libre de contaminantes reductores) y aire en el interior de la célula, el componente central es una proteína transportadora de oxígeno molecular cuyo sitio activo es un complejo ya sea de hierro o de cobre. El segundo componente del sistema facilita el secuestro del oxígeno molecular por la proteína. En órganos especializados, tales como los pulmones, existe una gran superficie de exposición que facilita la difusión. El tercer componente es el sistema de suministro. El transportador de oxígeno es disuelto o suspendido en un fluido, llamado plasma sanguíneo, que es bombeado a través del animal por otro órgano especializado, el corazón, a través de una red de tubos, las venas y arterias. En muchos organismos, una proteína enlazadora de oxígeno, la cual almacena oxígeno molecular, es localizada en tejidos que son sujetos a una repentina demanda de grandes cantidades de oxígeno, tal como ocurre en los músculos. A estas proteínas almacenadoras de oxígeno se les nombra con el prefijo mio- (de músculo). En estos transportadores de oxígeno se encuentran centros de complejos de metales de transición tales como el hierro y el cobre. Con el objeto de

modelar estos sistemas, se han preparado varios transportadores sintéticos de oxígeno, especialmente de porfirinas con hierro y cobalto.

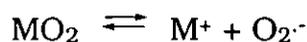
Para que el transporte de oxígeno se lleve a cabo mas eficientemente que en la difusión simple a través de membranas y fluidos, no basta con que una metaloproteína enlace oxígeno, sino que el transportador tiene que enlazar al oxígeno molecular y liberarlo a una velocidad adecuada, de acuerdo a la siguiente reacción:



donde M es un transportador de oxígeno, por ejemplo una hemocianina o un complejo metálico simple no biológico.

La mayoría de las reacciones biológicas que involucran oxígeno molecular, requieren de catálisis enzimática. El oxígeno molecular, en este caso, no sólo está coordinado, sino también activado para ser utilizado con el substrato. En la familia de las proteínas que contienen grupos hemo, la hemoglobina es una proteína acarreadora de O₂ y el citocromo P-450 es una oxigenasa. No todas las proteínas que regulan la incorporación de oxígeno a partir de O₂ en algún substrato coordinan o activan oxígeno molecular.

El enlace del O₂ en los acarreadores es generalmente un proceso reversible: MO₂ ⇌ M + O₂. Bajo algunas circunstancias, tales como la presencia de nucleófilos y protones, el O₂ coordinado es desplazado como un radical anión superóxido, O₂⁻ dejando un centro metálico oxidado por un electrón y no reactivo hacia el oxígeno:

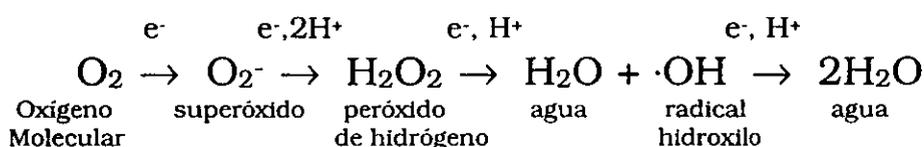


El O₂ es un poderoso oxidante, capaz de oxidar metales, convirtiendo complejos de metales de baja valencia, a estados de valencia alta. El enlace del O₂ a metales es usualmente considerado como un proceso de adición

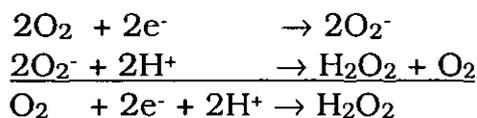
oxidativa. La naturaleza de la interacción es determinada por el metal, su estado de oxidación, y los ligantes que modulan las propiedades de óxido-reducción al centro metálico. En transportadores de oxígeno biológicos y sintéticos, varios factores intervienen en la reversibilidad del enlace de oxígeno, aún cuando este proceso es estable con respecto a la oxidación del metal o sus ligantes o a la presencia de otras especies.¹

QUIMICA DEL OXIGENO MOLECULAR

La reducción por cuatro electrones de la molécula de oxígeno, es la medición de su gran poder oxidante, sin embargo, la reacción involucra la transferencia de cuatro electrones, un proceso que raramente, si es que ocurre, se da en un paso concertado, como se muestra en la siguiente reacción:



En solución acuosa, la vía más común para la reducción de oxígeno molecular en ausencia de algún agente catalizador es la reducción por un solo electrón, para dar superóxido, pero se requiere de un fuerte agente reductor para moderar la reacción de reducción por los cuatro electrones, esto es, si solo la vía de un electrón es dada, el bajo potencial de reducción por la reducción del O_2 a O_2^- , presenta una barrera que protege a especies vulnerables al poder oxidativo del oxígeno molecular producto de los pasos subsecuentes en la reducción del O_2 . Si el superóxido es formado en disolución acuosa, rápidamente ocurre una reacción para dar peróxido de hidrógeno y oxígeno molecular, excepto a pH muy altos. La estequiometría de la reacción total es entonces de una reducción neta de dos electrones:



El O_2 , tiene una rica química redox, que no es totalmente explotada en los transportadores de oxígeno, pero que es un factor importante en reacciones de enzimas que coordinan y activan O_2 para subsecuentes

reacciones con algún substrato. En la reducción del O₂ por un electrón, el radical anión superóxido es formado (O₂^{·-}). Al mismo tiempo que existe una reducción en el orden de enlace de 2.0 a 1.5, hay un incremento en la longitud del enlace O-O de 1.21 a 1.33 Å. La segunda reducción produce el anión peróxido (O₂²⁻), el orden de enlace es uno y la separación O-O es de 1.49 Å. Cada una de estas especies reducidas del O₂, tienen una característica vibración de elongación O-O en la región del infrarrojo³:

ESPECIE	DISTANCIA O-O (Å)	No. DE ELECTRONES π^*	ν_{O-O} (cm ⁻¹)
O ₂ ⁺	1.12	1	1905
O ₂	1.21	2	1580
O ₂ ^{·-}	1.33	3	1097
O ₂ ²⁻	1.49	4	802

COMPUESTOS SINTETICOS DE HIERRO

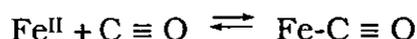
En coordinación a metales, el O₂ muestra una gran variedad de geometrías y dos estados formales de oxidación. Muchos complejos tienen vibraciones ν(O-O) en el infrarrojo en el intervalo de 740 a 930 cm⁻¹ y una longitud de enlace entre 1.40 y 1.50 Å. Por su analogía con el anión peróxido, estas especies son denominadas peroxo, O₂²⁻. De manera similar, la designación superoxo O₂⁻ es aplicada a aquellos complejos donde los valores de ν(O-O) están en el intervalo de 1075-1200 cm⁻¹ y la separación O-O está alrededor de 1.30 Å.

ESPECIE	ν _{O-O} (CM ⁻¹)	DISTANCIA O-O (Å)
peroxo	740 a 930	1.40 - 1.50
superoxo	1075-1200	~1.30

Aún cuando las separaciones O-O y las vibraciones en el infrarrojo son consistentes con especies peróxido o superóxido coordinados, la cantidad neta de transferencia de carga del metal hacia el ligante O₂ y otros ligantes es difícil medirla experimentalmente y probablemente es variable. Algunos ejemplos de compuestos de coordinación sintéticos que presentan O₂ coordinado se muestran en la siguiente tabla 4:

ESPECIE	METAL : O ₂	ESTRUCTURA	EJEMPLO	ν _{O-O} (CM ⁻¹)
Superoxo	1 : 1		Co(bzacen)(py)(O ₂) Fe(TpivPP)(1-Melm)(O ₂) Cr(TPP)(py)(O ₂)	1128 1159 1142
μ- superoxo	2 : 1		[Co ₂ (NH ₃) ₁₀ (O ₂)] ⁵⁺ [Co ₂ (CN) ₁₀ (O ₂)] ⁵⁻	1122 1104
Peroxo	1 : 1		Ir(CO)(PPh ₃) ₂ Cl(O ₂) Ti(OEP)(O ₂) [Co ₂ (CN) ₄ (PMe ₂ Ph) ₅ (O ₂)]	875 898 881
μ- peroxo	2 : 1		[Co ₂ (NH ₃) ₁₀ (O ₂)] ⁺ [Co ₂ (CN) ₁₀ (O ₂)] ⁶⁻	808 no observada

Una gran variedad de ligantes donadores σ o aceptores π pueden enlazarse a los sitios activos de transportadores biológicos de oxígeno, tal es el caso del monóxido de carbono, el cual se enlaza mas fuertemente a la hemoglobina que como lo hace el oxígeno molecular. Cuando el monóxido de carbono se enlaza a un átomo metálico en sistemas no biológicos, sin excepción, lo hace a través del átomo de carbono y en forma lineal como se muestra a continuación:

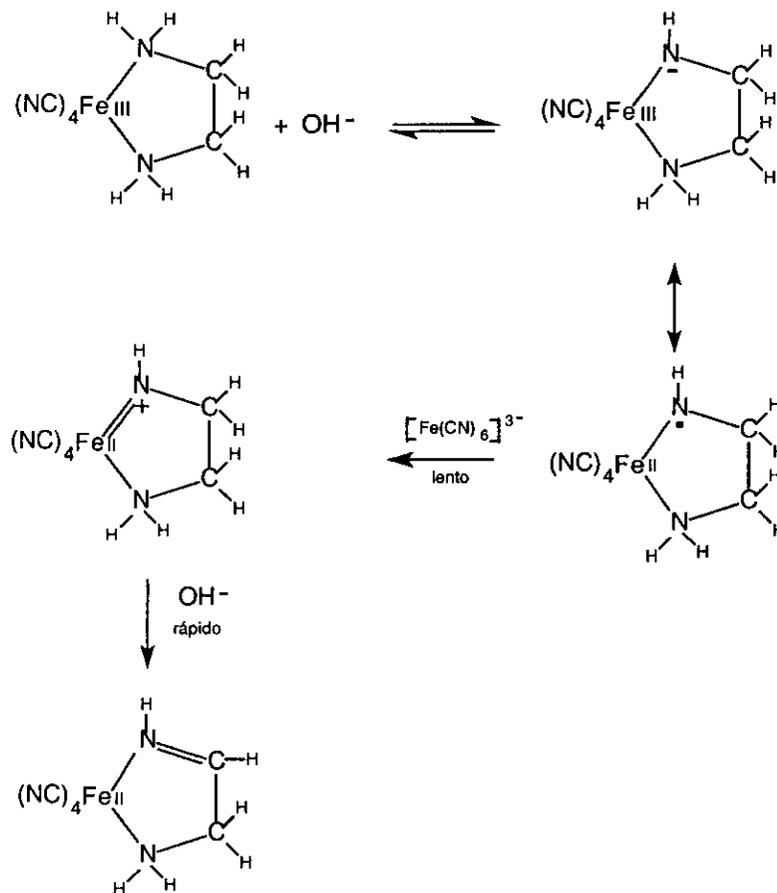


Sistemas modelos para carbonilhémoglobina muestran una geometría similar a la del grupo $\text{Fe}-\text{C} \equiv \text{O}$, lineal y perpendicular al plano de la porfirina.¹

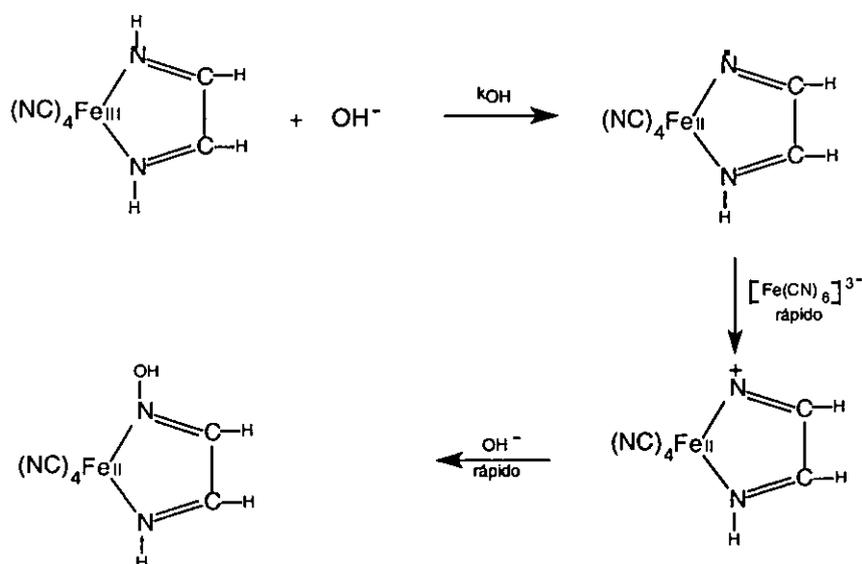
En la literatura se han reportado ejemplos de compuestos de coordinación sintéticos de hierro y de cobalto que transportan oxígeno formados con porfirinas y bases de Schiff.⁵⁻⁹

Se ha estudiado un sinnúmero de compuestos de coordinación con metales de transición y bases de Schiff como ligantes, los cuales son obtenidos a partir de aldehídos piridínicos, cetonas y aminas primarias.^{10,11} Los compuestos de coordinación de hierro (II) y ligantes polidentados de bases de Schiff son de particular interés debido a que forman especies de bajo espín, aún cuando algunos sólo contienen dos unidades diimina.¹² Complejos de hierro (II) que contienen aminas saturadas pueden sufrir deshidrogenación oxidativa para dar complejos imínicos de mayor estabilidad termodinámica.¹³ Un ejemplo que se ha estudiado ampliamente es la deshidrogenación oxidativa del compuesto de coordinación de hierro con el ligante etilendiamina $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{en})]^{2-}$.¹⁴ Este compuesto, en presencia de agentes oxidantes tales como O_2 , H_2O_2 , Cl_2 , OCl , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ o quinona, es transformado a un derivado de color rojo, que presenta dos grupos imina en el ligante (en).¹⁵ En la formación de la imina, se propone un mecanismo que involucra especies intermediarias de

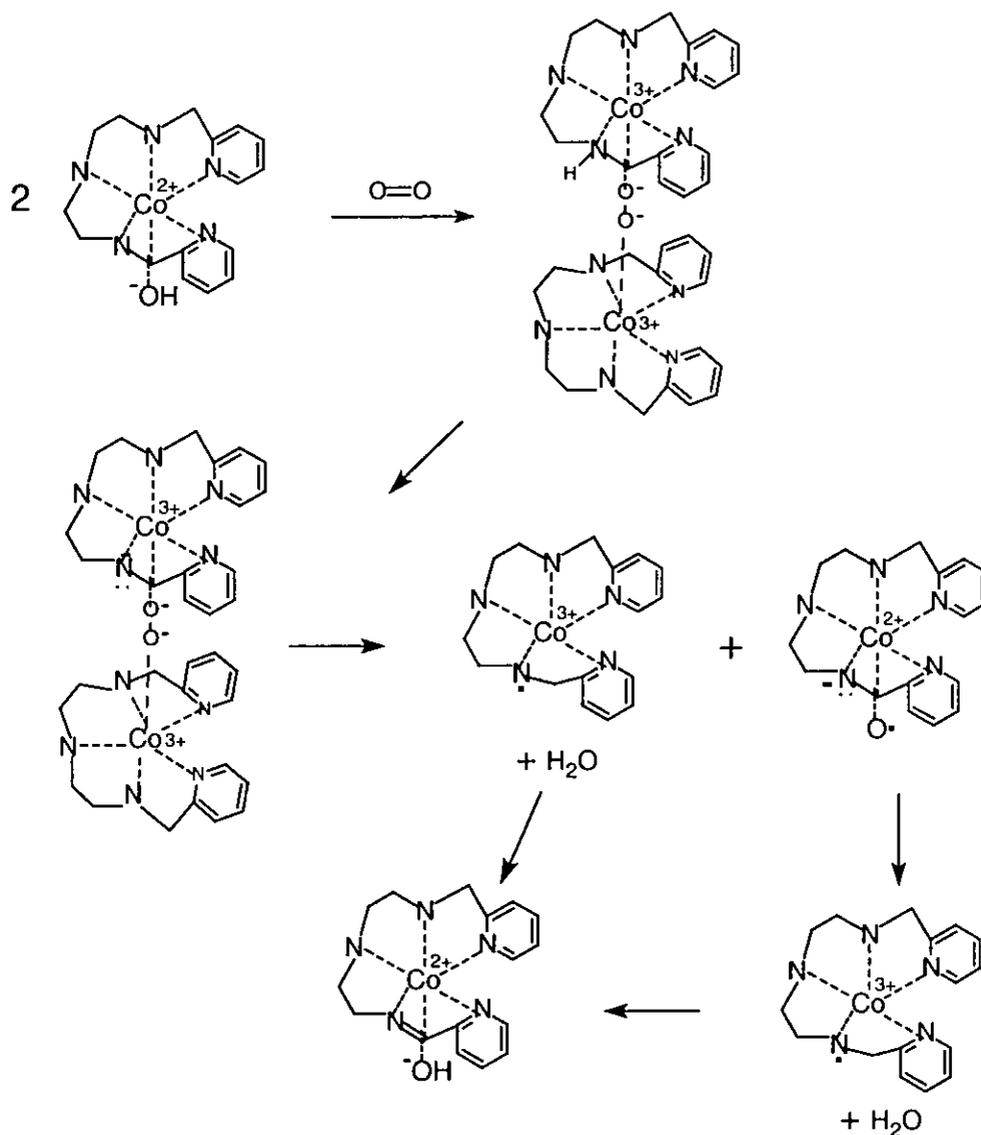
hierro (III), las cuales sufren una transferencias electrónicas asistida por iones OH^- ($\text{pH}>11$), así como la formación de especies radical intermediarias:



Una reacción típica esperada para las diiminas desprotonadas, es la transferencia electrónica inducida que produce especies hidroxiladas:



Raleigh y Martell¹⁶ reportan un mecanismo de reacción en el cual, un compuesto de cobalto-picdien sufre un rearrreglo para formar una imina en el ligante, la cual se evidencia por una banda en 1630 cm^{-1} en el IR, y en cuyo mecanismo de reacción hay formación de un dímero de cobalto, el cual está puentado por O_2 en forma de μ -superoxo. En el mecanismo propuesto, hay ruptura del dímero formando especies radicales hasta la formación de una imina en el ligante picdien:



En el grupo de trabajo, se han obtenido compuestos de hierro que se han clasificado como acarreadores de oxígeno, los cuales presentan estados de oxidación y geometrías que varían dependiendo de las condiciones de reacción de las cuales se obtuvieron.¹⁷ En estos compuestos, cuando la reacción entre el Fe^{III} y el ligante pentadentado picdieno se lleva a cabo bajo atmósfera inerte y utilizando agua como disolvente, se estabiliza un compuesto que se ha propuesto como pentacoordinado cuya fórmula reportada es $[\text{Fe}(\text{picdieno})](\text{PF}_6)_3$ y otro

compuesto obtenido de agua pero en un sistema abierto, es decir, en presencia de aire, cuya fórmula reportada es $[\text{Fe}(\text{picdieno})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Cuando el disolvente utilizado es etanol, bajo atmósfera de nitrógeno, se obtiene el compuesto hexacoordinado $[\text{Fe}(\text{picdieno})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El compuesto $[\text{Fe}(\text{picdieno})\text{O}_2\text{Cl}]\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que se propone como heptacoordinado, es obtenido en presencia de oxígeno ambiental. Por otra lado, el compuesto de zinc pentacoordinado, $[\text{Zn}(\text{picdieno})]\text{ZnCl}_4$, se obtiene por la presencia de Zn^{2+} como impureza en el ligante utilizado. Los compuestos en los que se propone al O_2 como ligante, presentan la propiedad de reaccionar reversiblemente con éste.¹⁷

También se sintetizó un compuesto de coordinación dimérico de hierro (II,III) en el cual el ligante coordinado es el precursor de ligante picdien, denominado picdiimin (1,9-bis-2-piridil-2,8-diimin-2,5,8-triazanonano), que presenta dos grupos imina en su estructura. Este compuesto fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, ultravioleta visible y epr.^{18,19} Este compuesto no presenta reversibilidad ante el oxígeno y se propone como un dímero de hierro de valencia mixta de tipo μ -peroxo, el cual tiene un hierro en estado de oxidación 2+ y otro en estado de oxidación 3+. Esto fue comprobado mediante el espectro Mössbauer que se muestra a continuación:

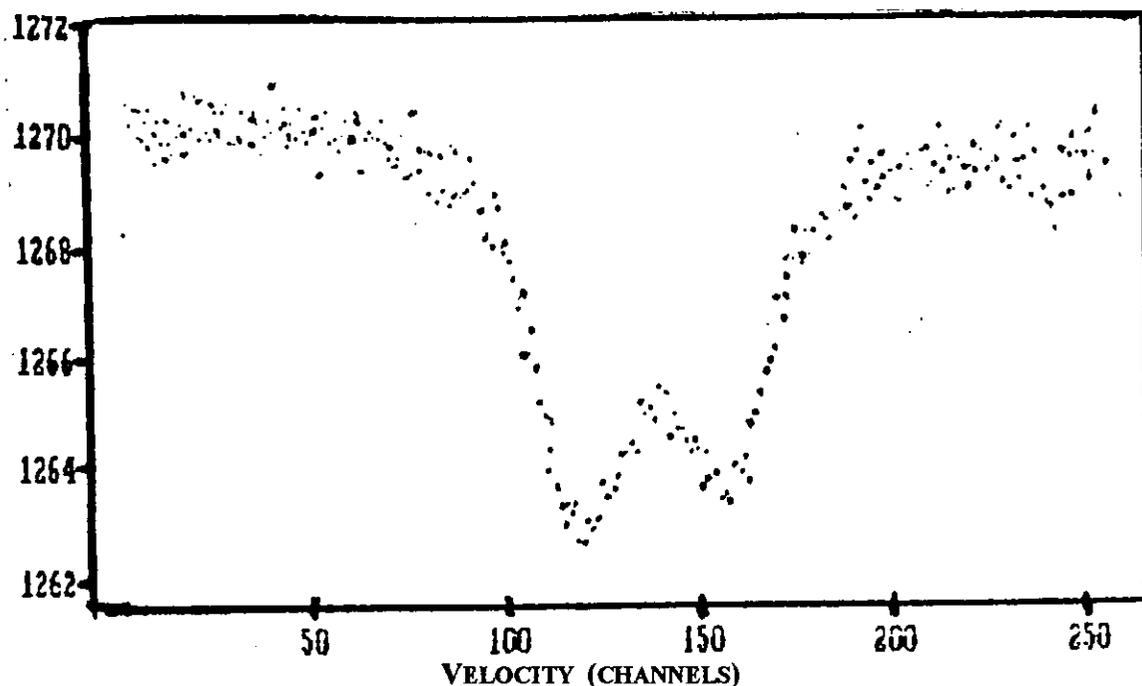


Fig.1.- Espectro Mössbauer del compuesto $[\text{Fe}_2(\text{picdiimin})_2\text{O}_2]^{3+}$

Por otro lado, se sintetizó el compuesto tetrafenilborato de 5(metil(etoxi-2-piridil)-1,9-bis(2piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno) hierro (II) dihidratado, el cual se obtuvo empleando etanol como disolvente y bajo calentamiento sin llegar a ebullición. Este compuesto es hexacoordinado de geometría octaédrica distorsionada, cuyo ligante contiene una imina, producto de una oxidación del ligante picdien, además de una sustitución de un grupo metil(etoxi-(2-piridil) en el nitrógeno central. Se propone una desprotonación de una piridina, para explicar la carga 2+ del catión.^{20,21}

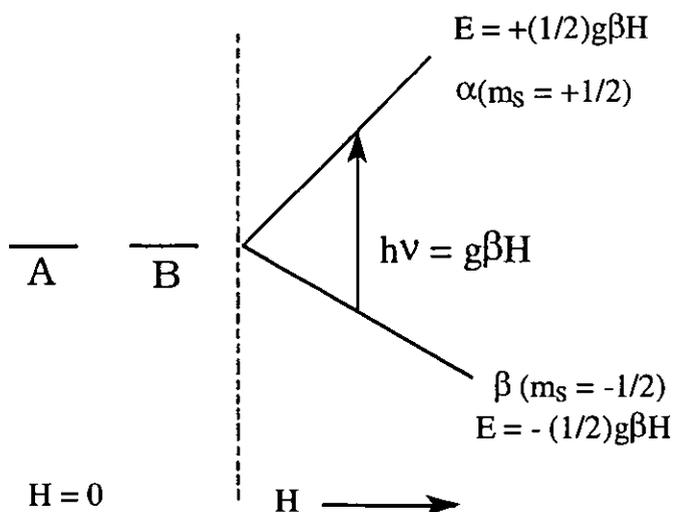
RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA (EPR)

Los compuestos del tipo antes mencionado y sus especies radicales han sido estudiados mediante Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), la cual es una espectroscopía en la que, la radiación de frecuencia de microondas es absorbida por moléculas, iones o átomos que poseen electrones con espines desapareados. Este fenómeno es denominado de diferentes formas: "resonancia paramagnética electrónica" (epr), "resonancia de espín electrónico" (esr) y "resonancia magnética del electrón". Hay algunas similitudes entre la resonancia magnética nuclear (rmn) y la resonancia paramagnética electrónica que son de ayuda para el entendimiento de la técnica de epr. En la espectroscopía de rmn los dos diferentes estados de energía (cuando $I = \frac{1}{2}$) surgen de la orientación del momento magnético nuclear al campo aplicado y ocurre una transición entre ellos cuando se aplica radiación del orden de radiofrecuencia. En epr, los diferentes estados de energía surgen a partir de la interacción del momento de espín del electrón desapareado (dado por $m_s = \pm \frac{1}{2}$ para un electrón libre) con el campo magnético aplicado, el también llamado efecto electrónico de Zeeman. El Hamiltoniano de Zeeman para la interacción de un electrón con el campo magnético aplicado está dado por la siguiente ecuación:

$$H = g\beta HS_z$$

donde g para un electrón libre tiene el valor de 2.0023193; β es el magnetón de Bohr, $e\hbar/2m_e c$, el cual tiene el valor de $9.274096 \pm (0.000050) \times 10^{-21}$ erg gauss⁻¹; S_z es el operador de espín; y H es la fuerza del campo magnético aplicado. Este Hamiltoniano opera sobre las funciones A y B del espín electrónico que corresponden a $m_s = + \frac{1}{2}$ y $- \frac{1}{2}$

respectivamente, produciendo el resultado que se muestra en la siguiente figura:



El estado de espín B tiene su momento alineado con el campo. En contraste con nmr donde el estado de más baja energía corresponde a $m_I = +\frac{1}{2}$ (α_N), el estado de mas baja energía en epr corresponde a $m_s = -1/2$ porque el signo de la carga en el electrón es opuesto al de la carga del protón. La transición de energía está dada por:

$$\Delta E = g\beta H$$

La diferencia de energía entre los estados de espín α y β en campos magnéticos de fuerzas utilizados comúnmente en experimentos de epr (varios miles de gauss) corresponde a frecuencias de la región de las microondas.

El experimento de epr es generalmente realizado a frecuencia fija. La frecuencia en banda X (aproximadamente 9500MHz o 9.5 GHz, donde se emplea una fuerza de campo magnético de aproximadamente 3400 gauss) y la también llamada frecuencia en banda Q (35 GHz, donde la fuerza del campo empleada es de cerca de 12,500 gauss).

Agua, alcoholes y otros disolventes de constante dieléctrica alta no son de elección preferencial en epr debido a que estos disolventes tienen una

fuerte capacidad de absorber las microondas. Estos disolventes pueden ser utilizados cuando la muestra tiene una fuerte resonancia y es contenida en una celda de diseño especial (un tubo muy delgado). En epr se pueden realizar mediciones en gases, soluciones, polvos, monocristales y soluciones congeladas. Los mejores resultados son obtenidos cuando las soluciones congeladas forman un vidrio. Las moléculas muy simétricas o aquéllas que tienden a formar puentes de hidrógeno no forman buenos vidrios, por ejemplo, el ciclohexano no forma buenos vidrios pero el metilciclohexano sí. El tubo de muestra empleado es también muy importante, se prefiere un tubo de cuarzo pues el vidrio absorbe las microondas y también presenta una señal en epr.²²

Diferencias en la energía de transición en epr para diferentes moléculas son descritas por cambio en el valor de g en la ecuación:

$$\Delta E = g\beta H.$$

En cuanto a los factores que pueden modificar la magnitud de g , la primera contribución al epr que se puede mencionar es la interacción hiperfina electrónico-nuclear. El átomo de hidrógeno libre es un sistema simple de discutir porque, debido a su simetría esférica, los efectos anisotrópicos están ausentes. La entera interpretación del espectro epr de un sistema está dada en términos de un Hamiltoniano efectivo de espín. Este es un Hamiltoniano que contiene esos efectos, los cuales son utilizados para interpretar el espectro particular del compuesto en estudio. El Hamiltoniano de espín completo para el átomo de hidrógeno es:

$$\mathbf{H} = g\beta\mathbf{H}\cdot\mathbf{S} - g_N\beta_N\mathbf{H}\cdot\mathbf{I} + a\mathbf{I}\mathbf{S}$$

$$\mathbf{H} = g\beta(H_xS_x + H_yS_y + H_zS_z) - g_N\beta_N(H_xI_x + H_yI_y + H_zI_z) + aI_xS_x + aI_yS_y + aI_zS_z$$

Para un sistema esférico en un campo magnético que está definido como el eje z, el término se simplifica a:

$$\mathbf{H} = g\beta\mathbf{H}\mathbf{S}_z - g_N\beta_N\mathbf{H}\mathbf{I}_z + a\mathbf{I}\mathbf{S}$$

El primer término de este Hamiltoniano ha sido discutido previamente y delimita la relación energía-campo que se muestra en la figura 1. Matemáticamente, H y S son tratados como vectores de campo magnético externo y de espín electrónico y g es un tensor, en este caso simétrico, es decir, $g_{xy} = g_{yx} = g_z$. Con esto se tiene que el tensor g tiene una matriz simétrica, la cual puede ser diagonalizada por medio de una matriz apropiada de transformación y entonces el Hamiltoniano Zeeman se escribe como:

$$\mathbf{H}_{ze} = \beta (g_{xx}H_xS_x + g_{yy}H_yS_y + g_{zz}H_zS_z)$$

Las componentes de g (g_{xx} , g_{yy} y g_{zz}), miden la componente de momento magnético en la dirección XX, YY y ZZ del campo magnético. La simetría esférica del momento magnético del electrón se tiene cuando $g_{xx}=g_{yy}=g_{zz}$.

El átomo de hidrógeno posee simetría esférica; el Hamiltoniano de espín tiene su factor g isotrópico para el electrón y el núcleo una interacción hiperfina isotrópica "a". En la mayoría de las moléculas, estas cantidades varían con la dirección del campo magnético aplicado y el Hamiltoniano de espín es anisotrópico.

Si el tensor g no es isotrópico, es decir, no se cumple $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$, puede mostrar simetría axial, es decir, $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$. Usualmente en la literatura epr se escribe $g_{zz} = g_{||}$ y $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$.

Cuando el sistema tiene muy baja simetría (menor que la axial), al aplicar un campo magnético en una dirección arbitraria, se tiene la llamada simetría rómbica ($g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$).^{19,23}

El segundo término del Hamiltoniano de espín describe la interacción hiperfina. Se entiende por interacción hiperfina, la interacción del

momento magnético de electrones desapareados con el momento magnético de un núcleo o varios núcleos vecinos. Existen dos tipos de interacción hiperfina. El primer tipo es la interacción clásica de dos dipolos magnéticos separados una cierta distancia. Esta interacción (anisotrópica) dipolar magnética, depende fuertemente del ángulo entre la línea que une a los dos dipolos y el campo magnético externo. La segunda interacción no es clásica y proviene de la probabilidad diferente de cero, de encontrar al electrón en la región nuclear. Fermi demostró que esta interacción es isotrópica y es llamada interacción de contacto o interacción de Fermi. Si la molécula contiene uno o más núcleos con espín nuclear diferente de cero, vecinos al electrón desapareado con un momento dipolar magnético, resulta un desdoblamiento hiperfino de los niveles de energía magnéticos del electrón desapareado (aún cuando no se haya aplicado un campo magnético externo) debido a la interacción de cada momento magnético del núcleo con el momento magnético electrónico. Cuando las condiciones experimentales son favorables, esta interacción se manifiesta y cada línea se desdobra en un multiplete de $(2I + 1)$ líneas, donde I es el espín del núcleo vecino responsable de la interacción. Finalmente, el término "a" del Hamiltoniano, indica la magnitud de la interacción hiperfina y tiene unidades de energía

Como en rmn, el espectro de epr puede ser representado graficando la intensidad, I , contra la fuerza del campo aplicado; pero el espectro de epr, comúnmente está representado como la primera derivada de la curva de absorción graficada contra la fuerza del campo magnético aplicado. El número de picos y hombros en la curva de absorción pueden ser determinados a partir del número de máximos y mínimos en la curva de la derivada.

El espectrómetro de epr está diseñado para operar a una frecuencia de microondas fija. El campo magnético es barrido y el eje horizontal está en unidades de gauss. La difenilpicrilhidrazida, DPPH, es utilizada como estándar junto con un contador de frecuencia de microondas. La DPPH tiene un valor de g de 2.00237 ± 0.0002 . El campo es barrido y se considera lineal, y los valores de g de otros picos son calculados relacionándolos con el estándar. El eje del campo está en unidades de gauss, y el valor de g es reportado en una cantidad adimensional utilizando la siguiente fórmula:

$$g = hv/\beta H$$

donde v es la frecuencia fija y H (el campo barrido) es obtenido del espectro. Un contador de frecuencia debe ser utilizado para medir la frecuencia v .

Para un núcleo con espín nuclear diferente de cero, la proyección del momento magnético nuclear a lo largo de la dirección del campo al núcleo puede tomar uno de los valores $2I + 1$ correspondientes a los números cuánticos $-I, (-I+1), \dots, (I-1), I$. Estas orientaciones originan $2I+1$ diferentes estados de energía nuclear (uno por cada valor de m_I). Cada una de estas parejas con momentos electrónicos, $2I + 1$ líneas resultan en el experimento de epr. Considerando que estas diferencias de energía son pequeñas, todos los niveles con el mismo valor m_s son igualmente poblados y las líneas de absorción de epr serán normalmente de igual intensidad y de igual separación. Por ejemplo, se esperan tres líneas para un electrón desapareado de ^{14}N , donde el espín nuclear del nitrógeno es 1. Debemos considerar el efecto en el espectro cuando el electrón interactúa con varios núcleos. Por simplicidad, se asume que las especies están girando rápidamente en todas direcciones, y que el valor de g está cerca del valor del electrón libre.

En general, cuando la absorción del espectro está acoplada con n núcleos equivalentes de igual espín I_i , el número de líneas está dado por $2nI_i + 1$. Cuando el acoplamiento es causado tanto por un número de " n " núcleos equivalentes de espín I_i como por un número de " m " núcleos equivalentes de espín I_j , el número de líneas está dado por $(2nI_i + 1)(2mI_j + 1)$.

Los espectros de epr de compuestos que contienen metales de transición, contienen una riqueza de información acerca de las estructuras electrónicas de estos compuestos debido a la degeneración aproximada de orbitales d y a las muchas moléculas que contienen más de un electrón desapareado. Estas propiedades dan lugar a contribuciones orbital y efectos de campo cero. Como resultado de momentos angulares orbitales, los valores de g de muchos complejos metálicos son anisotrópicos. El acoplamiento espín-órbita también ocasiona acoplamientos de campo cero.

Un importante teorema que resume las propiedades de sistemas multielectrónicos es el teorema de Kramer. Este teorema establece que si un ion tiene un número impar de electrones, la degeneración de cada nivel debe permanecer al menos doble en la ausencia de un campo magnético. Con un número impar de electrones, el número cuántico m_J estará dado por $\pm 1/2$ hasta $\pm J$. Esto es, cualquier ion con un número impar de electrones debe siempre tener en su nivel más bajo al menos un doblete, llamado doblete de Kramer. Esta degeneración puede ser removida por un campo magnético, y el espectro epr debe ser observado. Por otro lado, para un sistema con un número par de electrones, $m_J = 0, \pm 1, \dots, \pm J$, la degeneración puede ser completamente removida por un campo cristalino de baja simetría, entonces, solo habría niveles singuletes que podrían ser separados por energías muy altas y una transición epr no sería observada en la región de las microondas.

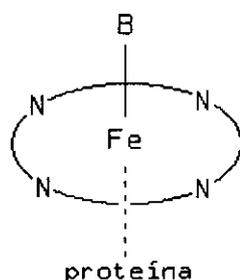
Un número de factores, diferentes a los instrumentales afectan el ancho de línea en epr. Así como en rmn, interacciones espín-red, espín-espín y de intercambio son importantes. Un ensanchamiento debido a relajación espín-red resulta de la interacción de los iones paramagnéticos con las vibraciones térmicas de la red. La variación en los tiempos de relajación espín-red en diferentes sistemas es muy grande. Para algunos compuestos, el tiempo de relajación es suficientemente largo como para permitir la observación del espectro a temperatura ambiente, mientras que en otros no es posible observarlo. Los tiempos de relajación generalmente se incrementan cuando la temperatura es disminuida.

Por otra parte, interacciones espín-espín resultan de los campos magnéticos que originan iones paramagnéticos vecinos. Como un resultado de estos campos, el campo total de cada ion es ligeramente alterado y los niveles de energía son desplazados. Una distribución de energías resulta, la cual provoca el ensanchamiento de la señal. Este efecto se reduce incrementando la distancia entre los iones paramagnéticos, mediante la disolución en una matriz diamagnética.

Los orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} son llamados orbitales t_{2g} ; d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ son llamados e_g . En un ion libre, la energía de los cinco orbitales d es la misma, es decir, el estado base es degenerado de orden 5. La teoría de campo cristalino supone que el ion paramagnético reside en un campo eléctrico cristalino cuyas fuentes son cargas puntuales (de los átomos ligantes) en el sitio de éstos. Esta suposición electrostática es muy aproximada al no considerar los orbitales moleculares de los ligantes. La teoría que considera al campo cristalino y los orbitales moleculares de los ligantes es la llamada teoría de campo ligante.

Para compuestos d^5 de bajo espín ($S=1/2$) en un campo fuerte de simetría octaédrica, el estado basal es 2T_2 . El acoplamiento espín-órbita desplaza este término en tres dobletes de Kramer espaciados, sin embargo, el espectro epr puede ser observado solo a temperaturas cercanas a la del

helio líquido debido a un gran acoplamiento espín-órbita presente. Las distorsiones de Jahn-Teller modifican sistemas de tipo octaédrico (MX_6^{n-}). Desviaciones en la simetría octaédrica provocan un estado orbital singulete de baja energía, apartado de los estados orbitales excitados no degenerados. De esto resulta un tiempo de relajación del electrón mayor y se puede observar un espectro epr a temperaturas más altas. Ejemplo de este hecho son sistemas de bajo espín derivados de la hemoglobina férrica, la cual posee una distorsión tetragonal como resultado del plano hemo:



Ejemplos de bases, B, que producen un ambiente de bajo espín son N_3^- , CN^- y OH^- . Los valores experimentales de g para especies con N_3^- son $g_x = 1.72$, $g_y = 2.22$ y $g_z = 2.80$. La gran anisotropía en g_x y g_y se sugiere surja de la interacción de un orbital "d" específico del hierro con un orbital π^* del nitrógeno a partir del grupo histidina que enlaza al grupo proteínico a la unidad hemo.

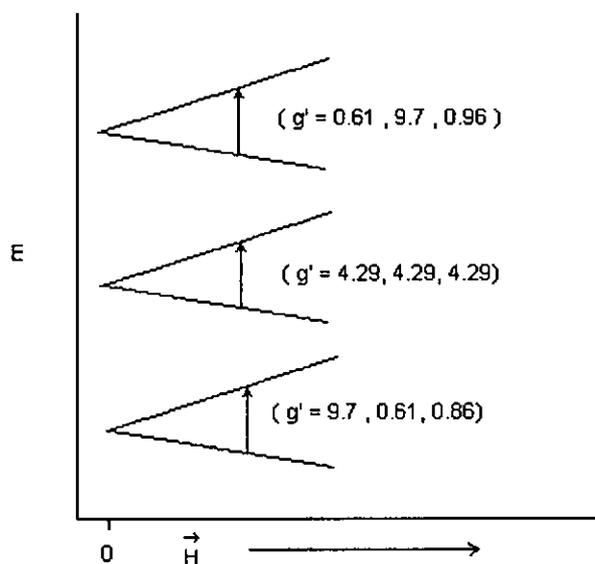
Los compuestos de configuración d^5 de alto espín han sido minuciosamente estudiados, tienen estados basales 6S y no hay otros estados sextupletes. El tiempo de relajación del espín electrónico es largo y los espectros de epr son fácilmente detectados a temperatura ambiente en todos los campos cristalinos simétricos. Por otra parte, con un número impar de electrones, la degeneración de Kramer existe aún cuando hay un desplazamiento a campo cero. Para un complejo de hierro (III) con una pequeña distorsión tetragonal, $D \ll h\nu$ y $E = 0$ (donde D y E son las componentes axial y rómbica del tensor de campo cristalino), se espera un valor de g muy cercano a 2.00, debido al pequeño acoplamiento espín-

órbita. Este hecho permite observar fácilmente el espectro de epr a temperatura ambiente.

Si $D \gg h\nu$, solo se observará una transición entre $+1/2$ y $-1/2$, aún si los niveles más altos están poblados, $\Delta M_s \neq 1$ para la posible transición y no se observan bandas espectrales.

El caso en el que la distorsión geométrica ocurre en un complejo que no presenta carácter axial, los parámetros D y E en desplazamiento a campo cero son diferentes de cero.

El Hamiltoniano produce tres dobletes de Kramer, a los que les corresponden los valores de g que se presentan a continuación:

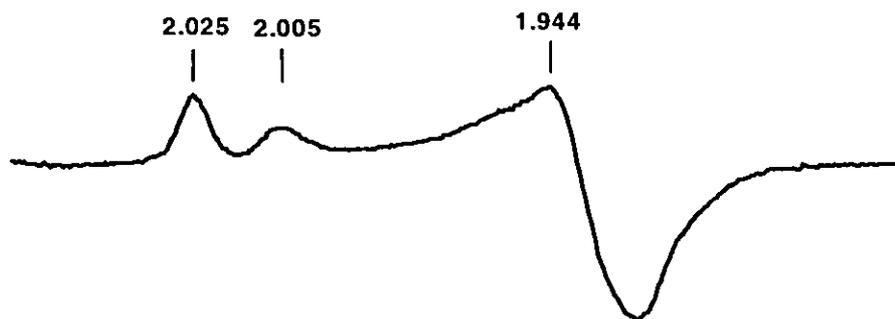


La separación entre los dobletes de Kramer es lo suficientemente grande que no se observan transiciones entre cada uno de ellos, pero a temperaturas mayores, los tres están significativamente poblados y varias señales son observadas. Un ejemplo de esta situación es el caso de $\text{Na}[\text{Fe}(\text{edta})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (donde edta es etilendiaminatetraacetato), diluido en un monocristal del complejo análogo de $\text{Co}(\text{III})$. El espectro muestra una transición casi isotrópica en $g = 4.27$ y dos pequeñas señales anisotrópicas con el valor de g en 9.64 y 1.10 respectivamente.^{22,24}

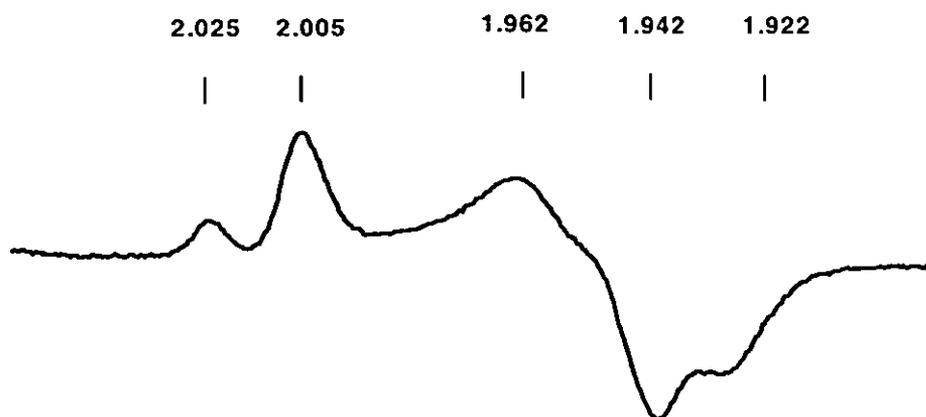
COMPUESTOS DE HIERRO ESTUDIADOS MEDIANTE EPR

En la literatura se han mostrado varios ejemplos de espectros de epr en especies biológicas que contienen el metal hierro. Smith E. T. y Adams W.W.²⁵ reportan una enzima hidrogenasa obtenida de la bacteria termofílica llamada *Thermotoga maritima* la cual es un homotetrámero que contiene dos cúmulos [4Fe-4S] y dos cúmulos [2Fe-2S] por monómero.

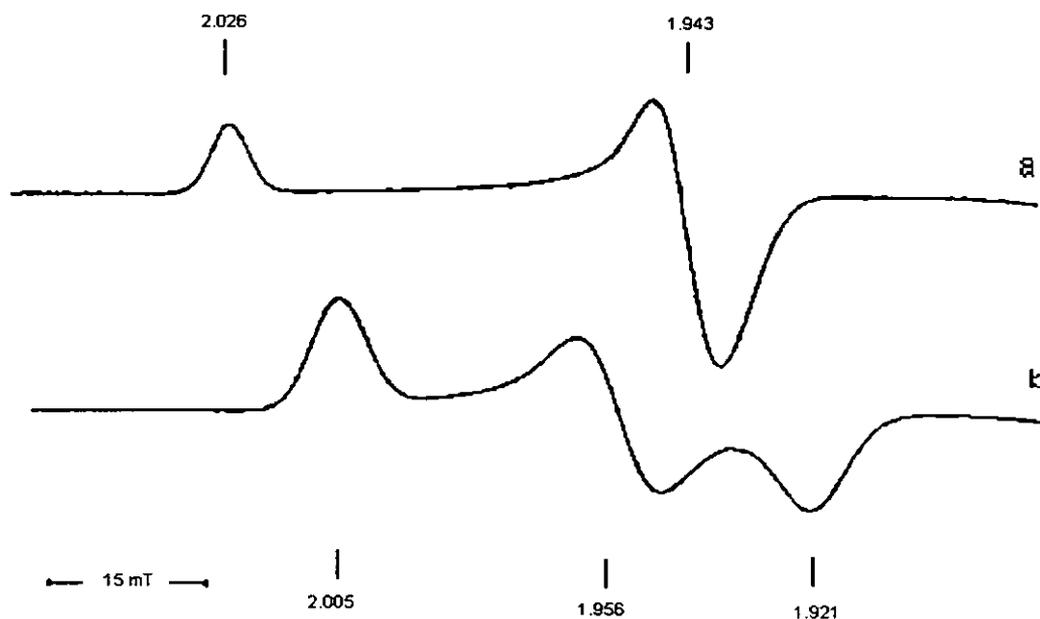
Esta enzima en su estado reducido, presenta a pH = 6.0 una señal axial de EPR de una especie predominante en un 80%, originada por un centro [2Fe-2S] con un valor de g en 2.025 y 1.944. La señal en g= 2.005 es debida a un centro de hierro presente en menor proporción (20%) que presenta un espectro rómbico en g = 2.005, 1.956 y 1.921:



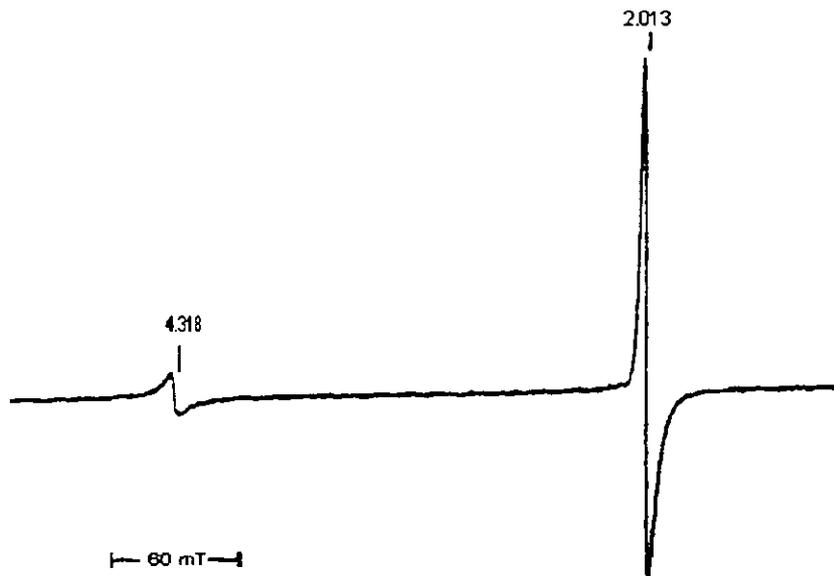
mientras que a pH = 10 el espectro muestra las señales de una mezcla de la especie axial (66%) y la especie rómbica en menor proporción (33 %) con valores de g en 2.025, 2.005, 1.962, 1.942 y 1.922:



Se reporta la simulación de los espectros obtenidos experimentalmente, y los datos sugieren la existencia de al menos un centro de 2Fe, el cual reducido a pH = 6 (fig a) exhibe una señal de EPR axial con $g_x = 2.026$, $g_y = g_z = 1.943$ y de al menos dos centros 2Fe que reducidos a pH= 10 (fig b) presentan señales en el EPR de forma rómbica con $g_z = 2.005$, $g_y = 1.956$ y $g_x = 1.921$:



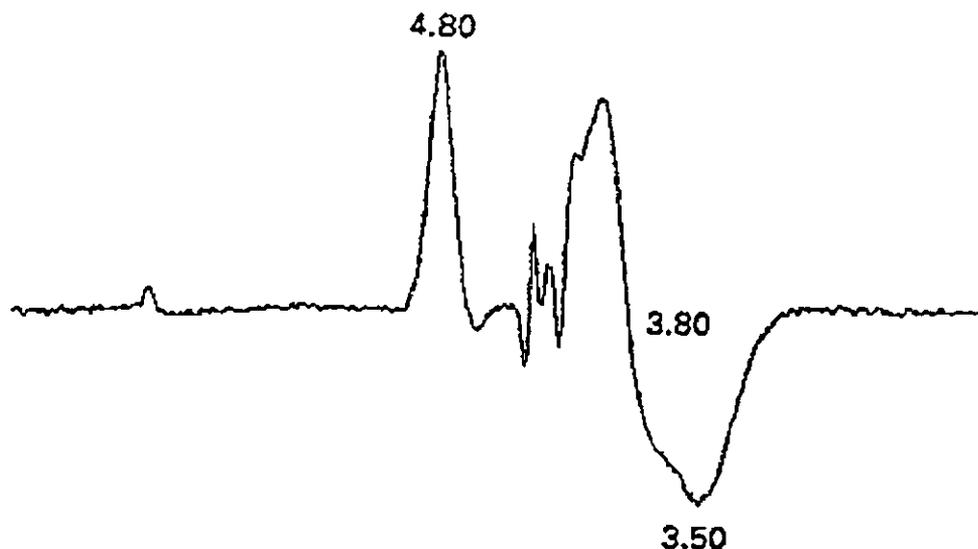
La hidrogenasa en su estado oxidado, presenta un nuevo espectro de EPR con una señal isotrópica en $g = 2.01$:



la cual es atribuida a un centro oxidado [3Fe-4S] generado por la degradación oxidativa del centro [4Fe-4S] propio de la enzima y cuya concentración de espín es comparable con la obtenida de tres centros reducidos [2Fe-2S], los cuales dan un total de aproximadamente 1.0 espín/monómero. La señal en 4.318 es considerada impureza. La naturaleza de las especies que exhiben señales de EPR en $g = 2.01$ en enzimas oxidadas es aún desconocida.

Meier B. *et al.* ²⁶, reportan un estudio cinético y espectroscópico de una enzima superóxidodismutasa (SOD) obtenida de la bacteria *Propionibacterium shermanii*, la cual es una metaloproteína que contiene Fe^(III) como centro metálico en su sitio activo y como toda SOD, cataliza la dismutación de O₂⁻ a O₂ y H₂O₂. En este estudio, Meier presenta la dependencia de la actividad de esta enzima por el pH, la cual fue estudiada mediante EPR, así como las alteraciones que presenta el entorno del sitio activo. La variación de los espectros de EPR cuando son obtenidos a diferentes pH's (4.5 - 10.0), es explicada mediante la existencia de dos especies diferentes. Una de estas especies se presenta en su forma casi

pura a pH = 10, con un espectro de forma axial cuyos valores de g son $g_{\parallel} = 4.32$ y $g_{\perp} = 4.18$. La otra especie, de espectro rómbico, muestra valores de g en 4.8, 3.8 y 3.5. En la siguiente figura se muestra el espectro de EPR, el cual fue obtenido restando el espectro obtenido a pH alcalino del espectro obtenido a pH ácido:



El hierro del sitio activo de esta enzima es propuesto como una especie pentacoordinada por tres histidinas, un aspartato y una molécula de agua, con una geometría de pirámide trigonal distorsionada y los cambios observados por EPR pueden deberse a cambios en la quinta posición dependiendo si se encuentra coordinada por H_2O o por OH^- o si la posición se encuentra libre. La descripción completa del Hamiltoniano para esta especie no ha sido reportada.

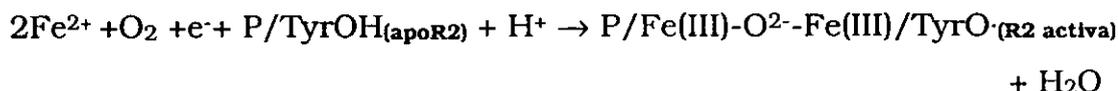
Sahlin M. y colaboradores ²⁷, reportan un estudio de la proteína R2 Y122F, la cual es una proteína ribonucleótido-reductasa. Este tipo de enzimas, convierten los ribonucleótidos a sus correspondientes desoxirribonucleótidos vía mecanismo radicales.

La enzima de *Escherichia coli* es un modelo de las también llamadas ribonucleótido-reductasas de clase I, que consisten de dos proteínas

homodiméricas, R1 y R2. Esta última tiene en su forma activa un sitio diférrico con una cadena polipeptídica y un sitio estable de radical libre en una tirosina (Tyr 122). El sitio metálico consiste de dos hierros (III) hexacoordinados de alto espín, acoplados antiferromagnéticamente por un puente μ -oxo. De la estructura cristalina se tiene que los ligantes coordinados a los centros de hierro son residuos de los aminoácidos: ácido aspártico (84 y 237), tirosina-122, histidina-118 y triptofano-48.

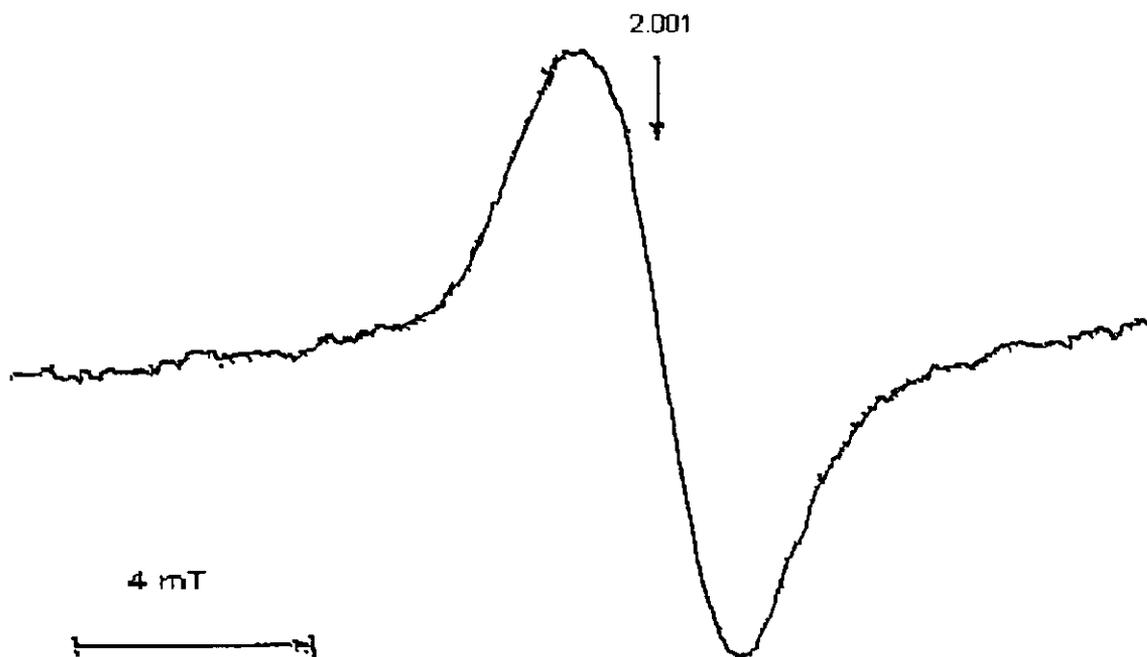
La adición de Fe^{2+} a la apoR2 (que es la proteína libre de hierro y del radical) originan la proteína R2 con el centro dimetálico y la adición de oxígeno a ésta, produce la activación de la proteína y se ha demostrado recientemente que la formación del puente μ -oxo es generado a partir de oxígeno molecular.²⁸

Por otra parte, la reacción de activación de la proteína R2, que consta de la formación del centro diférrico y del radical tirosilo, ha sido estudiada extensamente y se formula de acuerdo a la siguiente reacción:

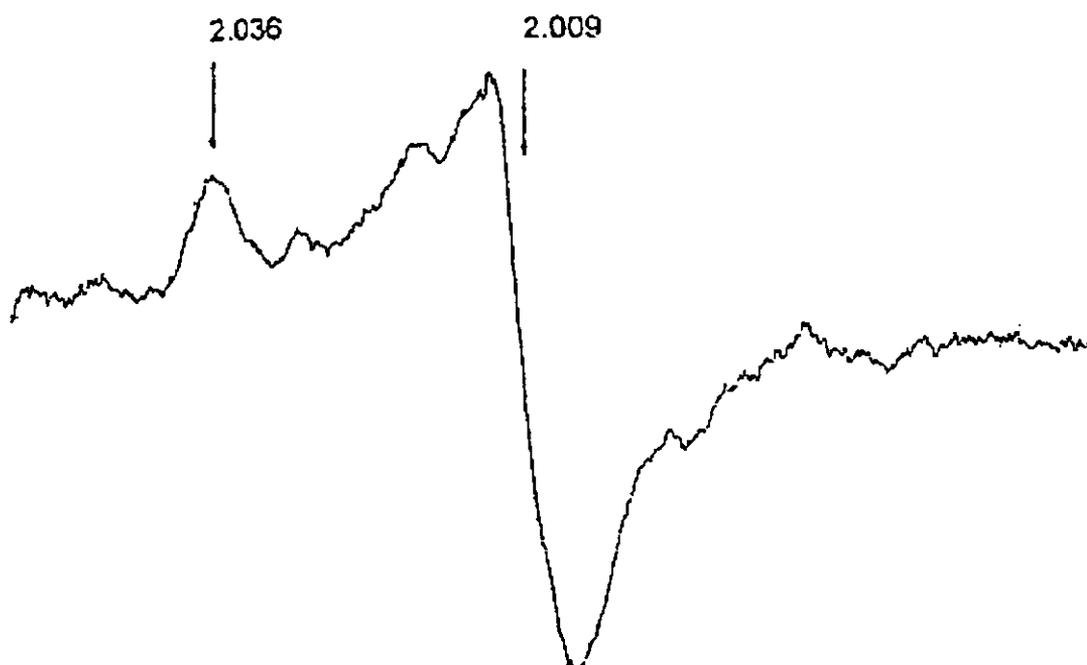


donde P es la cadena polipeptídica y TyrOH es la Tirosina 122. La reducción del O_2 a agua requiere de cuatro electrones. Tres de estos electrones son proporcionados vía oxidación de dos iones ferrosos y la formación de un radical tirosilo oxidado. El cuarto electrón es aportado por un Fe^{2+} adicional, esto *in vitro*. Estudios recientes han revelado que dos especies radicales libres (intermediarios) son formados en la reacción de activación previa a la formación del radical tirosilo. Una de estas especies se sugiere que es un radical libre triptofano y la otra una especie radical acoplada a hierro de origen desconocido. La formación del centro diférrico en la reacción entre la apoproteína, el hierro (II) y el O_2 es también llamada reconstitución de R2Y122F, en la cual se ha observado la formación de

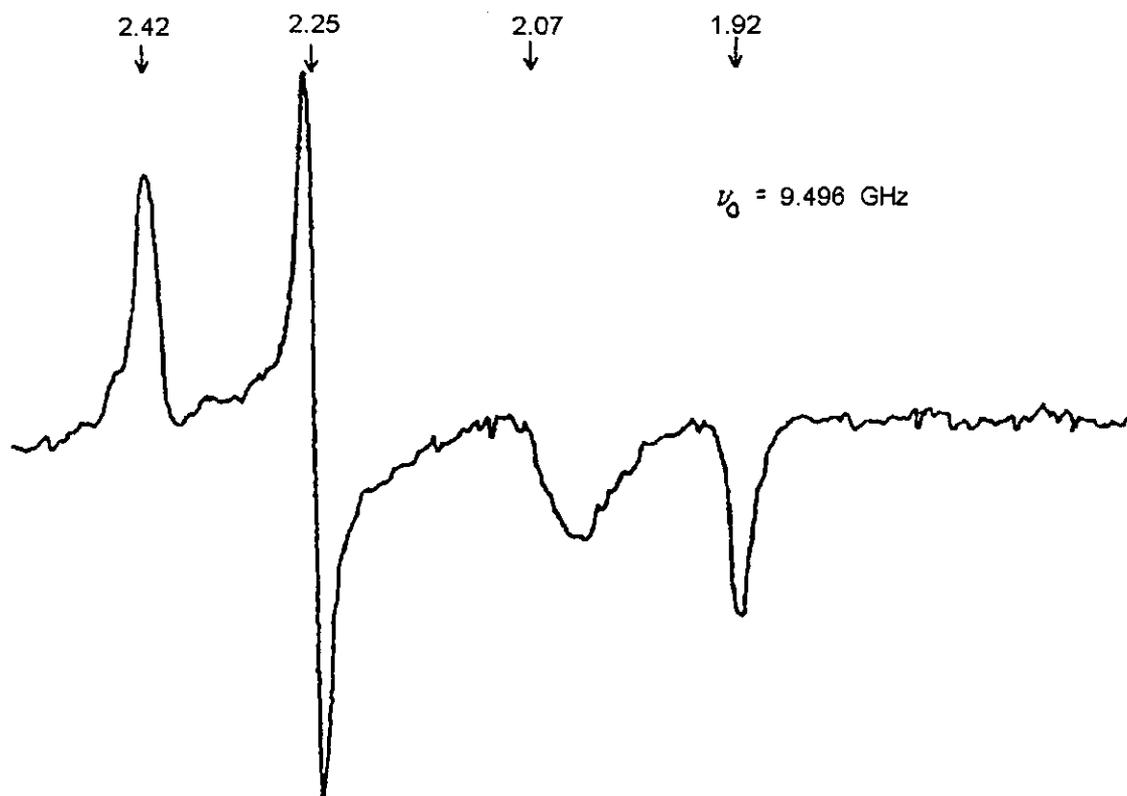
varios intermediarios, los cuales han sido detectados mediante EPR. Uno de estos intermediarios es observado a 77 K, como un singulete en $g = 2.001$ y un ancho de línea de 2.6 mT, que se ha sugerido como una señal debida a especies de radicales libres que se encuentran fuertemente acopladas al centro de hierro:



Un espectro muy diferente aparece después de la reconstitución de la apoR2Y122F. La forma y la intensidad del espectro cambia, sugiriendo un espectro compuesto por lo menos de dos especies paramagnéticas diferentes, con diferentes tiempos de vida media:



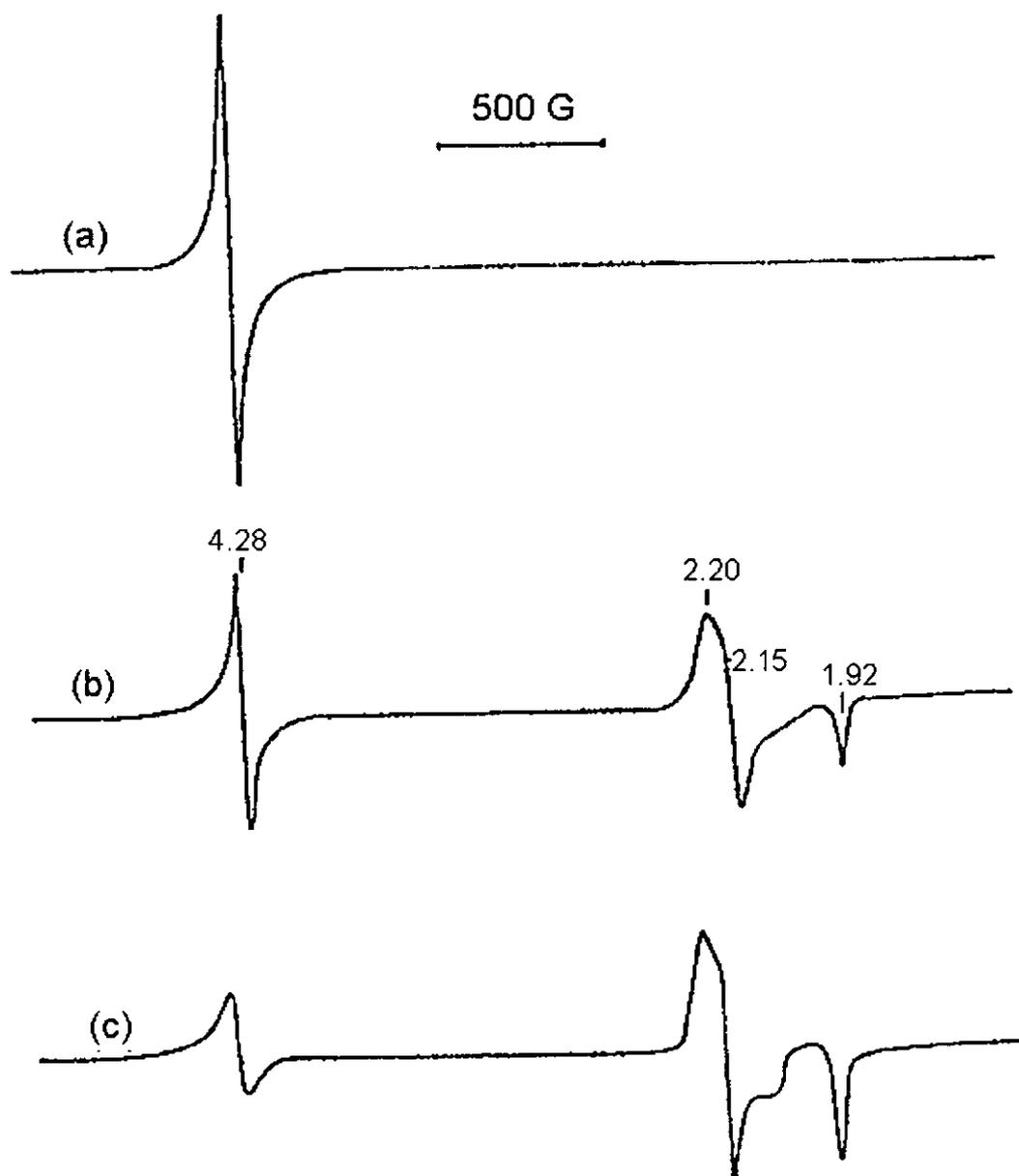
Herrick y Stapleton,²⁹ reportan el espectro de EPR del citocromo P-450 obtenido de la bacteria *Pseudomonas putida*, el cual funciona como monooxigenasa y cuyo nombre proviene de la banda que presenta en su espectro electrónico a 450 nm. Esta enzima está ampliamente distribuida en mamíferos y presenta una gran variedad de funciones dentro de las que se incluyen la detoxificación de drogas en el hígado y la biosíntesis de esteroides en la corteza adrenal. Estudios previos del citocromo P-450 bacteriano, han detectado dos estados de espín del hierro. La enzima libre de sustrato cuyo sitio activo consta de un hierro octaédrico de bajo espín ($S=1/2$), presenta valores de g típicos de bajo espín en 2.45, 2.26 y 1.91. La enzima obtenida de la bacteria *Pseudomonas putida* presenta el siguiente espectro de EPR, cuyos valores de g son 2.42, 2.25 y 1.92. El valor en 2.07 pertenece a la cavidad del espectrómetro. El espectro se muestra a continuación:



Otro estudio, en el que la caracterización de las especies que involucran hierro ha sido mediante EPR, es el reportado por B. Pispisa *et al* ³⁰, en el cual, presenta la oxidación de L-tioles en presencia de complejos hexacoordinados de hierro (III), anclados a polímeros asimétricos. La oxidación de tioles a disulfuros es un proceso importante en el aspecto biológico y el papel de los iones metálicos en las reacciones de sustratos que contienen sulfidrilos, tienen una significativa importancia, desde el punto de vista en el que se estudia la naturaleza de enzimas que participan en el transporte electrónico. Los compuestos que presentan complejos tiolatos de hierro (III) y (II) son de particular interés pues representan posibles modelos de enzimas que poseen hierro en sus grupos hemo, tales como el citocromo P-450 anteriormente mencionado. En el trabajo de Pispisa y colaboradores, se muestra la oxidación de L-cisteína por H_2O_2 en presencia de sistemas enantioméricos, formados por iones que son compuestos octaédricos hexacoordinados de tipo $[Fe(tetpy)(OH)_2]^+$ (representados como (FeT) y donde tetpy = 2,2',2'',2''-

tetrapiridil), y que son anclados a poli-D-glutamato (FeTD) o poli-L-glutamato (FeTL).

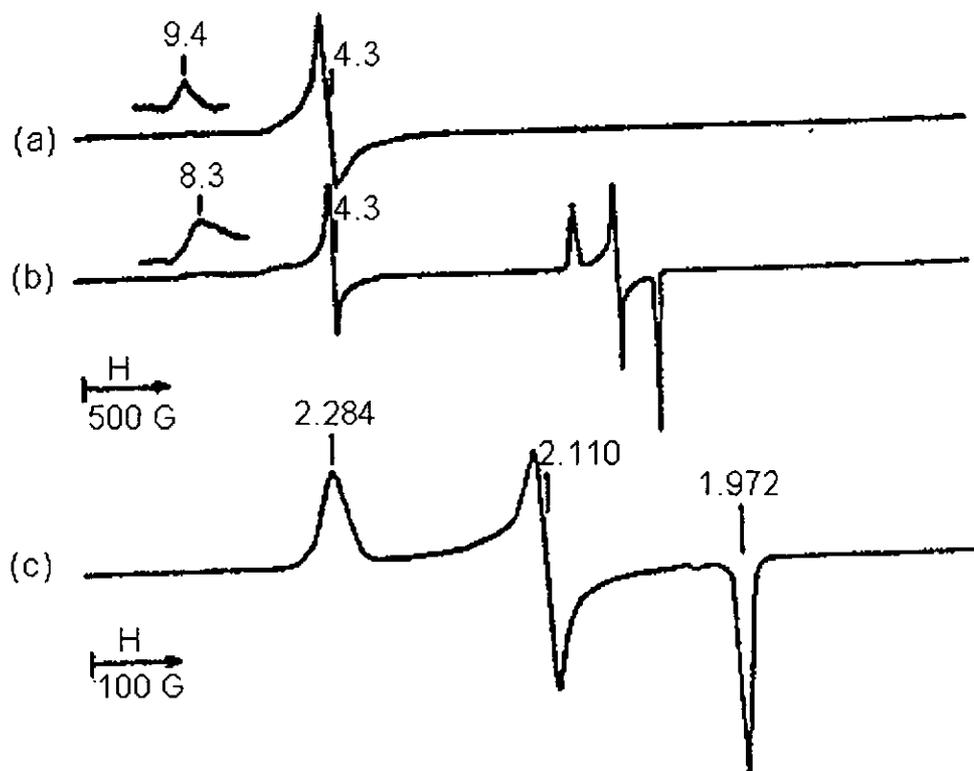
En ausencia de peróxido de hidrógeno, se forma el compuesto de coordinación $\text{Fe}^{\text{III}}\text{T}$ - cisteinato, el cual es caracterizado mediante EPR y cuyo espectro presenta señales en $g = 2.20, 2.15$ y 1.92 . Los complejos finales presentan típicos espectros a 10 K los cuales se muestran en la siguiente figura:



En la figura a, la solución inicial libre de sustrato del sistema FeT-poliglutamato, muestra una señal en $g = 4.28$, la cual es característica de especies de Fe (III) de alto espín ($S = 5/2$) con distorsión rómbica. Cuando se adiciona cisteína, la señal inicial es reemplazada por nuevas señales en $g = 2.20, 2.15$ y 1.92 (figura b), las cuales incrementan su intensidad a medida que se incrementa el tiempo de mezclado de la solución a temperatura ambiente y llega a su máximo después de 30 minutos de haber iniciado la reacción (figura c). Estas señales son observadas en una gran variedad de centros hexacoordinados de hierro de bajo espín ($S = 1/2$) $[N_4LFe^{(III)}S]$, en los cuales existe coordinación de azufre en posición axial y que presentan espectros rómbicos con valores de g similares, incluyendo al citocromo P-450 oxidado, la mioglobina y la hemoglobina en presencia de tioles.

Otro trabajo es reportado por Sakurai H. y colaboradores³¹, en el que hacen la caracterización de complejos de bis (tiolato)-Fe (III) no hemo por espectrometría de EPR en donde proponen una estructura del sitio activo del monómero de la enzima nitrilohidratasa, la cual es aislada de las bacterias *Brevibacterium R312* y *Pseudomonas chlororaphis B23*, cuyas enzimas nitrilohidratasa catalizan la conversión de nitrilos alifáticos a sus correspondientes amidas : $RCN + H_2O \rightarrow RCPNH_2$. Se propone que el sitio activo de estas enzimas tiene una estructura de coordinación férrica octaédrica de bajo espín, similar a las de las hemoproteínas tales como el citocromo P-450. En este estudio, se presenta el EPR obtenido de un experimento en el que la adición aeróbica de TBAH (hidróxido de tetrabutilamonio) a una solución que contiene el complejo de coordinación Fe III(salen) (salen = N,N'-disalicilenetilenediaminato) y tioglicolato de etilo (TGE) en acetona. El Fe (salen) en acetona muestra una señal en EPR en $g = 4.5$ a 77 K (figura a). Cuando se lleva a cabo la adición de TBAH, el resultado es la aparición de nuevas señales debidas a un complejo férrico

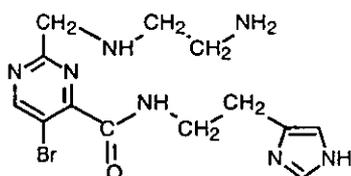
rómbico de bajo espín, similar a los complejos de porfirinas férricas, junto con una señal en $g = 4.3$ (figuras b y c):



El mismo complejo preparado en metanol, da un espectro de EPR similar, lo que sugiere que no se enlaza ninguna molécula de metanol en posición axial al complejo de Fe(salen). Estos resultados indican que los dos grupos tiolato del tioglicolato de etilo desprotonado (TGE(S⁻)) se coordinan axialmente a la estructura plana cuadrada del compuesto de coordinación Fe(salen) para formar el complejo bis(tiolato)Fe(salen). Los valores de g calculados para este compuesto ($g_z = 2.284$, $g_x = 2.110$ y $g_y = 1.972$) difieren de los valores de un cúmulo hierro-azufre típico (no-hemo) ($g_z = 2.05$, $g_x = 1.94$ y $g_y = 1.88$). Es interesante que los valores de g que presentan complejos férricos de bajo espín sean muy similares a los de la nitrilohidratasa R312 nativa ($g_z = 2.284$, $g_x = 2.140$ y $g_y = 1.971$), la cual es propuesta como una proteína no hemo con una estructura de coordinación férrica de bajo espín.

Por otro lado, la bleomicina (BLM), que es un antibiótico de la familia de los glicopéptidos, ha sido estudiada pues es muy útil en combinación con la quimioterapia, en contra de varios tipos de cáncer. La bleomicina, en presencia de iones metálicos como hierro (II) y oxígeno molecular, puede crear daño en el DNA celular, por lo que se han estudiado los complejos férricos con este ligante. La oxigenación, seguida de una oxidación en un quelato de bleomicina con Fe(II), da como resultado la formación de "bleomicina activada", un complejo oxigenado de Fe(III) de bajo espín.³² Este es el primer ejemplo reportado de sistemas no hemo, capaz de la activación biológica mediante O₂. A raíz de estos estudios, se han publicado diversos ejemplos de complejos de hierro (no-hemo) que presentan actividades de mono y/o dioxigenasas, cuya activación es mediante O₂. Estos sistemas consisten en ligantes coordinados a centros diméricos de hierro o sistemas que involucran especies oxo-diférricos como intermediarios.

Guajardo y colaboradores ³³, reportan el estudio de metalbleomicinas, que han sintetizado con el fin de elucidar las estructuras de coordinación y sus funciones como metalbleomicinas (M-BLMs). Para esto han sintetizado y diseñado un ligante pentadentado llamado PMAH, que simula el dominio coordinado al metal de la bleomicina y con el cual han sintetizado especies de Fe (II) y Fe (III) representadas como [Fe^{II} (PMA)]Cl·MeOH y [Fe^{III} (PMA)](NO₃)₂·DMSO respectivamente. El ligante PMA se muestra a continuación:

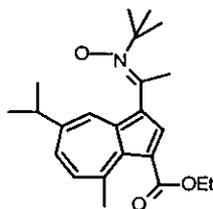


La breve exposición del compuesto de Fe^{II} al aire, genera especies oxigenadas que muestran señales de EPR intensas en $g = 2.27, 2.18$ y 1.93 . Este mismo espectro es obtenido con la bleomicina activada. Estas señales surgen de un centro rómbico de $\text{Fe}(\text{III})$ de bajo espín con un enlace peroxo $[(\text{PMA})\text{Fe}(\text{III})-\text{O}-\text{OH}]^+$. El electrón que da lugar a la formación de la unidad peroxo en $[(\text{PMA})\text{Fe}(\text{III})-\text{O}-\text{OH}]^+$ es proporcionado por un segundo ion $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PMA})]^+$, el cual da lugar a una especie de $\text{Fe}(\text{III})$ de alto espín (con valor de $g = 4.3$). Estas mismas señales son observadas cuando el compuesto $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PMA})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DMSO}$ se hace reaccionar con H_2O_2 en DMSO.

La técnica de atrapamiento de espines es un importante método para obtener información de radicales libres difíciles o imposibles de observar por métodos espectroscópicos directos debido a sus excesivamente cortos tiempos de vida y bajas concentraciones. A la fecha existen dos clases de agentes atrapadores de espines, que han recibido la atención de los investigadores. Estos son los compuestos nitro y nitroso, muy frecuentemente utilizados, especialmente en sistemas biológicos. Tomando en cuenta las características indeseables de inestabilidad y toxicidad de los compuestos nitroso, los investigadores optan por el uso de atrapadores de espín tipo nitro a pesar del hecho de que sus aductos de espín tipo nitróxido generalmente proveen menos información estructural del EPR que aquellos formados por atrapadores tipo nitroso.

Becker ³⁴ reporta un nuevo y simple método colorimétrico de detección, aislamiento y análisis de aductos de radical libre empleando un nuevo agente atrapador de espines, derivado del sesquiterpeno guaiazuleno. Es de particular importancia la capacidad de este derivado de guaiazuleno de marcar radicales libres produciendo aductos de espín diamagnéticos y

paramagnéticos altamente visibles y con colores característicos. La estructura de este derivado se presenta a continuación:



En el atrapamiento de espín con el derivado guaiazolénico, la característica cromofórica del aducto de espín diamagnético, surge de la combinación desproporción o reducción vía nitróxidos, que llevan a la purificación y subsecuentemente a la determinación de estructura de las especies diamagnéticas formadas. Este fenómeno ha sido observado en estudios preliminares empleando el atrapador de espín en la peroxidación de lípidos, en donde los datos sugieren fuertemente que los cambios de color observados debido a la adición del atrapador, involucran la formación de subunidades de ácido linoleico, que son utilizadas en la investigación de indicadores de estrés oxidativo. La investigación en curso de la eficacia de estos nitrones en la implicación de procesos de radicales libres provee posibles terapias para enfermedades debidas a radicales libres.

El intercambio diamagnético-paramagnético tiene una profunda influencia en la dependencia del cambio magnético en la recombinación entre las parejas de un par radical generado en un estado de espín puro. En su artículo, Schulten ³⁵ considera que el proceso de recombinación entre dos radicales, puede ser generado fotoquímicamente, por ejemplo, en una transferencia electrónica fotoinducida y entonces, se inicia un estado de espín electrónico singulete o triplete. La reacción depende de la probabilidad de que el singulete inicial asuma un carácter de triplete en un cierto tiempo t de recombinación. Se considera la situación de que el intercambio tome lugar entre dos grupos que forman parte de una sola

molécula. La teoría desarrollada para este caso permite determinar las velocidades de transferencia entre grupos con una geometría definida. Estos estudios pueden ser útiles en la obtención de información en las reacciones luminosas de la fotosíntesis, por otro lado, el estudio de sistemas de membranas que involucran grupos cromóforos (proteínas) en los cuales ocurren acoplamientos intramoleculares en un cierto número de sitios los cuales pueden ser investigados.

El estudio de compuestos sintéticos que presentan átomos de hierro y oxígeno en su estructura resulta de particular interés, debido a que presentan comportamientos químicos y magnéticos poco comunes. El desarrollo teórico y experimental para el estudio de estas entidades ha tenido un avance considerable en la última década, pues sirven de modelos para la explicación de fenómenos observados en una innumerable cantidad de compuestos biológicos que presentan hierro y oxígeno.

La estabilización de radicales libres en los compuestos biológicos es de gran importancia pues se ha demostrado que gran parte de las reacciones en las que participan, ocurren vía radicales libres. Por lo anterior, en nuestro grupo de trabajo ha habido un gran interés en la elucidación de compuestos sintéticos que presentan interacciones hierro-oxígeno tanto en sólido como en disolución y que apoyen a la explicación de fenómenos químicos-magnéticos observados en los sistemas biológicos.

CAPITULO 2

Debido a la importancia del estudio de compuestos de hierro como modelos biológicos para el entendimiento de los sistemas vivos y con la finalidad de aportar al conocimiento de la química de dichas especies, se han planteado los siguientes objetivos:

OBJETIVO GENERAL

- ❖ Aportar al conocimiento de compuestos de hierro (III) y ligantes pentadentados donadores de nitrógeno en cuanto a su reactividad y propiedades magnéticas, así como su interacción con el oxígeno molecular.

OBJETIVOS PARTICULARES

- ❖ Sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación de hierro con el ligante picdien.
- ❖ Estudiar mediante diferentes técnicas el comportamiento de estos compuestos frente al oxígeno molecular.
- ❖ Investigar si las condiciones de reacción empleadas para la síntesis de los compuestos, interfieren en la interacción de éstos con el oxígeno molecular.

CAPITULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

Equipo

Análisis Elemental. - La determinaciones del contenido de C, H y N se realizaron en un microanalizador elemental, en el "University College London", Inglaterra.

Espectros IR. - Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en pastillas de KBr en la región media, en un equipo Perkin-Elmer Modelo 1600 con transformadas de Fourier en la Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación (USAI) de la DEPg, Facultad de Química, UNAM.

Espectros Electrónicos. - Los espectros en disolución se realizaron a temperatura ambiente en un Espectrofotómetro de UV-Vis Hewlett-Packard 8452A, utilizando celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Los espectros en estado sólido (reflectancia difusa) se obtuvieron en polvo a temperatura ambiente en un equipo Varian Cary 5E UV-Vis-NIR, en el departamento de Química Inorgánica de la FQ-UNAM.

Espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN). - Los espectros de ^1H y ^{13}C se obtuvieron a temperatura ambiente en frecuencias de 300 MHz y 75.5 MHz respectivamente en un equipo Varian Unity Inova, en la USAI, Facultad de Química, UNAM.

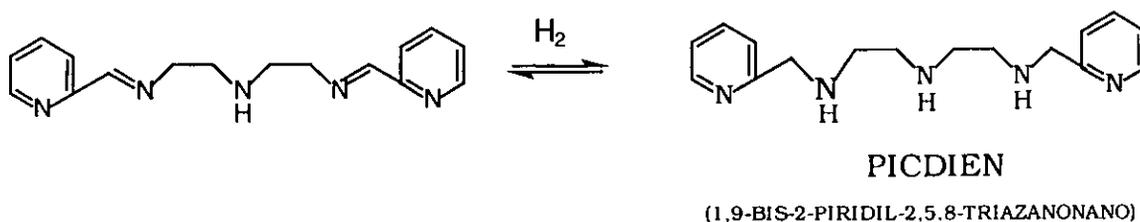
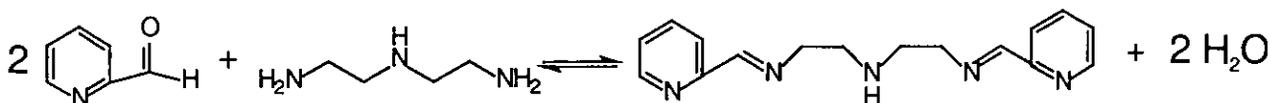
Espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR). - Los espectros en disolución acuosa se obtuvieron utilizando una celda plana especial de cuarzo y las muestras en polvos se obtuvieron a 300 y 77 K en un espectrómetro RPE JEOL JES-RE3X acoplado a un generador de radiofrecuencias en banda X, en el Depto. de Física Avanzada de la ESFM del IPN, también se utilizó un aparato Bruker ER-200D-SRC con banda X en el edificio de Física de la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana y en un equipo JEOL con banda X en el Instituto de Química de la UNAM.

Susceptibilidad Magnética.- Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en una balanza Johnson Matthey del Departamento de Química Inorgánica de la DEPg, de la FQ-UNAM. Se utilizó una muestra de acetato de cobre para la calibración del equipo.

Conductividad molar.- Las medidas de conductividad molar (Λ) se llevaron a cabo en un equipo de puente de conductividad YSI, en el Departamento de Química Inorgánica de la DEPg, de la FQ-UNAM, empleando una solución estándar de KCl Cole Parmer para calibrar.

**SÍNTESIS LIGANTE PICDIEN (1,9-BIS-2-PIRIDIL-2,5,8-
TRIAZANONANO)**

RUTA GENERAL DE SÍNTESIS



El ligante picdien se sintetizó mediante tres diferentes métodos los cuales se presentan a continuación:

Primer método de síntesis

En cuanto al primer método ³⁶, el ligante se sintetizó a partir de 2-piridilcarboxaldehído y dietilentriamina en relación estequiométrica 2:1 utilizando como disolvente una mezcla metanol-etanol y manteniendo a reflujo de 80 °C durante cinco horas. La base de Schiff formada se redujo en medio ácido (ácido acético glacial) en presencia de zinc metálico. El exceso de ácido se neutralizó con NaOH. El ligante se lavó tres veces mediante extracciones con éter etílico, sin embargo, el ligante obtenido presentó impurezas de acetato de zinc, de sodio y residuos de ácido acético implicados en la síntesis.

Segundo método de síntesis

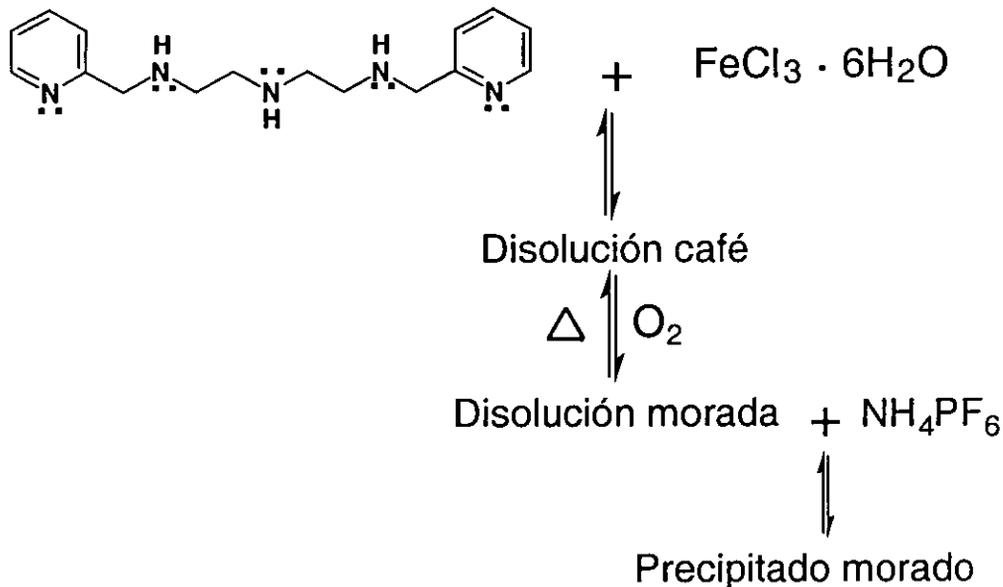
En la segunda metodología utilizada se partió de las mismas materias primas que en la primera y en la misma relación estequiométrica, sin embargo, con el fin de evitar las impurezas que se obtuvieron con el primer método de síntesis anteriormente descrito, la imina formada se redujo burbujeando H_2 naciente a partir de Zn metálico y HCl concentrado. La reducción de la imina se llevó a cabo parcialmente como se mostrará en la sección de resultados.

Tercer método de síntesis

En cuanto al tercer método ¹⁶, para obtener un ligante de mayor pureza con mejores rendimientos y una reducción total de la imina, la base de Schiff se formó haciendo reaccionar la dietilentriamina con el 2-piridilcarboxaldehído en relación estequiométrica 2:1, manteniendo la reacción bajo reflujo en etanol absoluto y monitoreando esta reacción por cromatografía en capa fina. Una vez que se llevó a cabo la condensación de la base de Schiff, la reducción de esta imina se llevó a cabo en un hidrogenador, utilizando paladio sobre carbón activado como catalizador. La hidrogenación se llevó a cabo durante cinco horas de reacción en el hidrogenador. El catalizador se eliminó por filtración y el ligante se burbujeó con cloruro de hidrógeno obteniéndose el precipitado del triclórhidrato de picdien. Finalmente el ligante se recrystalizó dos veces de etanol al 95% y se determinó el punto de fusión siendo éste de 203 - 205 °C. El rendimiento de la sal del ligante purificada fue de 68%.

SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE HIERRO-PICDIEN

RUTA GENERAL DE SÍNTESIS



Hexafluorofosfato de $[\mu\text{-superoxo-[1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8\text{-triazanonano]-dihierro (II,III) dihidratado. } [\text{Fe}_2(\text{picdien})_2\text{O}_2] (\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

El compuesto $[\text{Fe}_2(\text{picdien})_2\text{O}_2] (\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se preparó haciendo reaccionar 0.9196 g (3.5 mmol) del ligante picdien obtenido mediante el primer método y 0.8509 g (3.1 mmol) de cloruro férrico hexahidratado y utilizando agua como disolvente. La mezcla de reacción permaneció 24 horas en el refrigerador. Al compuesto formado que es color morado se le adicionaron 1.028 g (6.2 mmol) de hexafluorofosfato de amonio como sal precipitante. De esta síntesis se aisló un compuesto de color morado, del cual se obtuvieron 72.5 mg (rend. 2%). Este compuesto se caracterizó por análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, ultravioleta visible, conductividad eléctrica, susceptibilidad magnética y resonancia paramagnética electrónica (EPR). Las mediciones de EPR se hicieron directamente en polvos a 300 y a 77 K. El compuesto presentó el siguiente

análisis elemental para la fórmula condensada $\text{Fe}_2\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{P}_4\text{F}_{24}$: Teórico = C: 28.89, H: 3.79, N: 10.53, P: 9.31 %. Experimental = C: 28.79, H: 3.57, N: 9.75, P: 8.79 %.

Síntesis del compuesto hierro-picdien en ausencia total de oxígeno

Al mezclar la disolución acuosa de color ligeramente amarillo del ligante picdien con la disolución acuosa de cloruro férrico que es de color amarillo, se forma de inmediato un compuesto de color café-naranja. Este compuesto reacciona con el O_2 para formar un compuesto morado, por lo que se propone que sea un intermediario pentacoordinado de hierro-picdien. Con el fin de aislar este intermediario, se llevó a cabo una síntesis en ausencia total de oxígeno. Para esta síntesis se empleó el ligante del primer método (1.04 g) y se disolvió en 10 ml de agua destilada, la cual se burbujeó previamente con N_2 para eliminar el oxígeno disuelto *per se* en el agua destilada. De la misma manera se disolvió el $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ empleado en la síntesis (0.87 g). Ambas disoluciones se mezclaron bajo atmósfera de N_2 y de inmediato se formó la disolución café esperada, a la cual se le agregaron 0.307 g de NH_4PF_6 disueltos en agua destilada sin oxígeno, con el fin de precipitar el compuesto café pentacoordinado. De este experimento se obtuvo un compuesto color naranja de apariencia cristalina que al permanecer aproximadamente 15 días bajo atmósfera de nitrógeno, se descompone tomando una apariencia chiclosa de color café oscuro.

Cloruro hexafluorofosfato de [carbonil-(1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8-triazanonano) hierro (III)] monohidratado:
 $[\text{Fe}(\text{picdien})(\text{CO})](\text{PF}_6)(\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Con el fin de obtener un compuesto de hierro con el ligante picdien, en el que la sexta posición de coordinación estuviera ocupada por una molécula de monóxido de carbono y de esta manera evitar la coordinación

del oxígeno para obtener un compuesto de menor labilidad que nos permitiese establecer alguna diferencia con los compuestos morados obtenidos con oxígeno, se realizó una síntesis en la cual se disolvieron 0.9 g (3.15 mmol) de picdien en 10 ml de agua destilada. Por otra parte se disolvieron 0.85 g (3.15 mmol) de cloruro férrico hexahidratado en 10 ml de agua destilada. Ambas disoluciones se mezclaron y se dejaron reaccionar en un matraz Erlen Meyer a baja temperatura durante 24 horas, bajo atmósfera de CO, a manera de evitar la reacción con el oxígeno y formar un compuesto de coordinación de hierro-picdien cuya sexta posición estuviera ocupada por una molécula de monóxido de carbono. El compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{CO}](\text{PF}_6)(\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es de color morado y se precipitó con 2.4 g de NH_4PF_6 , se filtró al vacío recuperándose 113 mg de compuesto. El análisis elemental para la fórmula condensada $\text{FeC}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_2\text{PF}_6\text{Cl}_2$ es: Calculado= C: 33.85, H: 4.18, N: 11.61. Experimental: C: 33.51, H: 3.53, N: 10.44 %.

Cloruro hexafluorofosfato tetracloroferrato de [μ -dioxo-(1-hidroxi - 1,9 - bis-(2-piridil)-2,5,8-triazanonano) hierro (III)]:
 $[\text{Fe}(\text{picdien-OH})\text{O}_2](\text{PF}_6)(\text{Cl})_{1.75}[\text{FeCl}_4]_{0.25}$

El compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien-OH})\text{O}_2](\text{PF}_6)(\text{Cl})_{1.75}[\text{FeCl}_4]_{0.25}$ se preparó de acuerdo a la ruta general de síntesis, utilizando 0.9 g (3.0 mmol) del ligante obtenido mediante el segundo método de síntesis y 0.85 g (3.0 mmol) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, empleando agua como disolvente. Este compuesto se precipitó con 1.1575 g (7.0 mmol) de NH_4PF_6 . De las aguas madres se recuperó el compuesto morado $[\text{Fe}(\text{picdien-OH})\text{O}_2](\text{PF}_6)(\text{Cl})_{1.75}[\text{FeCl}_4]_{0.25}$, aislado y secado por filtración al vacío. Este compuesto una vez aislado no presentó la impureza café encontrada en los otros compuestos morados y se recuperaron 103 mg. El compuesto se caracterizó mediante espectroscopía de infrarrojo, análisis elemental, UV-Vis, mediciones de susceptibilidad magnética y EPR. El análisis elemental para la fórmula

condensada $\text{Fe}_{1.25}\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{O}_3\text{PF}_6\text{Cl}_{2.75}$ es: Calculado= C: 29.72, H: 3.74, N: 10.83 %. Experimental = C: 30.64, H:3.27, N: 10.92 %.

Hexafluorofosfato de [(1,9 - bis - (2' - piridil) - 5 - (hidroxi-2'-piridil) - 2, 5, 8 - triazanonano) hierro (II)] trihidratado:
 $[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O})](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Para la síntesis de este compuesto se disolvieron 1.267 g del triclорhidrato de picdien de la tercer síntesis en agua destilada. El pH de esta disolución se incrementó hasta 4.7 con LiOH para desprotonar al ligante y dejar los nitrógenos libres para coordinarse al hierro. Por otro lado se disolvieron en agua 0.860 g (3.1 mmol) de cloruro férrico hexahidratado. Ambas disoluciones se mezclaron y permanecieron en el refrigerador durante cuatro días hasta la formación del producto morado. El pH final de la mezcla de reacción fue de 2.2. Para este compuesto se utilizaron 1.280 g (7.8 mmol) de hexafluorofosfato de amonio como sal precipitante. Este compuesto se caracterizó mediante análisis elemental, espectroscopía infrarroja, espectroscopía electrónica, resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C y EPR. El análisis elemental obtenido para la fórmula condensada $\text{FeC}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$ es Teórico= C: 33.44, H: 4.08, N: 10.63% Experimental= C: 33.23, H: 3.53%, N: 10.52.

Tetracloroferrato (III) de [cloro - (1 - 9 - bis (2 - piridil) - 2, 5 ,8 - triazanonano) - hierro (II)]: $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$

Con el fin de estudiar el papel del disolvente en la formación de los compuestos morados que reaccionan con el oxígeno reversiblemente, teniendo el antecedente de que esta propiedad se ha observado únicamente en agua¹⁷, se llevó a cabo otra síntesis en la cual se disolvieron 1.243 g del triclорhidrato de picdien en etanol anhidro al cual se le adicionaron 0.218 g de litio metálico para desprotonar al ligante. Por

otra parte, se disolvieron 0.88 g de cloruro férrico hexahidratado en etanol y ambas disoluciones se mezclaron, observándose de inmediato la precipitación de un sólido verde. Las aguas madres permanecieron de color morado. El compuesto aislado pesó 0.9 g (rendimiento = 49.8 %) y se caracterizó por espectroscopía infrarroja, susceptibilidad magnética, espectroscopía electrónica y EPR. El análisis elemental para la fórmula condensada $\text{Fe}_2 \text{C}_{16} \text{H}_{23} \text{N}_5 \text{Cl}_5$ es: Teórico = C: 33.46, H: 4.04, N: 12.19. Experimental= C: 32.73, H: 4.78, N: 13.47 %.

Clorotrinitratoferrato (III) de [cloro-1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8-triazanonano] hierro(II): $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}(\text{NO}_3)_3]$

Se repitió la síntesis bajo las mismas condiciones de reacción utilizadas en la síntesis del compuesto anterior $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$ utilizando en este caso nitrato férrico nonahidratado (1.5 g). En esta síntesis tampoco fue necesario adicionar alguna sal precipitante pues el producto es muy insoluble. El compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{Cl}]$ pesó 0.84 g (rendimiento = 43.2 %) y se caracterizó también por las técnicas antes mencionadas. El análisis elemental para la fórmula condensada $\text{Fe}_2\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{O}_9$ es: Teórico= C: 29.38, H: 3.54, N: 17.13%. Experimental= C: 29.09, H: 4.40, N: 17.47%.

Seguimiento de la interacción de los compuestos de coordinación de hierro-picdien con el oxígeno molecular.

Los experimentos que se realizaron para estudiar la interacción de los compuestos de hierro - picdien con el oxígeno molecular consistieron en seguir el curso de la reacción de formación del complejo hierro-picdien en disolución, mediante la obtención de espectros UV-Vis y de EPR. Al agua utilizada como disolvente se le burbujeó previamente nitrógeno, para eliminar el oxígeno disuelto y evitar que interfiriera con la medición. La

reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente haciendo reaccionar al ligante picdien previamente disuelto en agua, con una disolución acuosa de cloruro férrico, en una relación estequiométrica 1:1, produciéndose de inmediato una disolución color café. Posteriormente se llevó a cabo un burbujeo de oxígeno, directamente a la disolución, empleando un tanque de oxígeno. Conforme se burbujeó el oxígeno, la disolución café fue cambiando de color a café rojizo hasta llegar finalmente a color morado. A diferentes tiempos de reacción se obtuvieron los espectros electrónicos en la región del visible (400 – 800 nm) y de EPR en banda X, monitoreando la formación del compuesto de coordinación morado. La solución morada fue calentada para eliminar al oxígeno, observándose nuevamente el color café inicial, como se mostrará en la parte de resultados y discusión.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del ligante Picdien (1,9-bis-2-piridil-2,5,8-triazanonano)

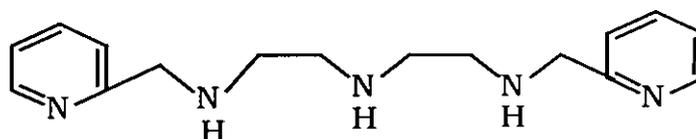


Fig. 2.- Ligante picdien (1,9-bis-2-piridil-2,5,8-triazanonano)

La caracterización de este ligante ya ha sido reportada en la literatura. El espectro electrónico en disolución acuosa de este ligante en forma de triclorhidrato presenta dos máximos en $\lambda = 256$ y 195 nm y en su forma neutra presenta tres máximos en $\lambda = 256$, 223 y 200 nm. El máximo a 256 nm se atribuye a transiciones electrónicas de tipo $n \rightarrow \pi^*$ de nitrógeno aromático, las restantes son también atribuidas a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de nitrógeno alifático. ^{16, 20, 36}

De la síntesis por los tres métodos utilizados se tienen los siguientes resultados:

Primer método de síntesis

El ligante obtenido a partir de 2-piridilcarboxaldehído y dietilentriamina en un medio de ácido acético y en presencia de zinc metálico como medio reductor, es un líquido viscoso de color ámbar. A continuación se presentan las principales vibraciones en el infrarrojo del ligante:

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Asignación
3257	N-H ν
2930	CH-H
1708	C=O
1574	N-H δ
1404	CH-H δ

aquí se pueden observar las vibraciones esperadas para los grupos funcionales del ligante, con excepción de la banda de C=C debida a los anillos piridínicos, puesto que es enmascarada por la banda en 1708 cm^{-1} asignada a un carbonilo proveniente del acetato de zinc y de sodio que se encuentran como subproductos en la síntesis del ligante. El ligante en disolución acuosa presenta un pH de 4.7 y funciona como agente amortiguador debido al acetato de sodio y el ácido acético presentes en el ligante principalmente, aunque también hay acetato de zinc presente en menor proporción. Este hecho se verá que es muy importante en la estabilización de productos específicos de reacción.

Segundo método de síntesis

Este ligante, cuya reducción se llevó a cabo mediante burbujeo de hidrógeno obtenido a partir de zinc metálico y ácido clorhídrico, también es un líquido café oscuro y muy viscoso. En la siguiente tabla se muestran las bandas en el infrarrojo:

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Asignación
3392	N-H ν
2936,2885	CH-H
1648	N=C
1590	C=C arom
1568	N-H δ
1468	CH-H δ

En el espectro se pueden observar las bandas esperadas para el ligante, sin embargo en 1648 cm^{-1} se observa una banda correspondiente a imina, por lo que se infiere que la reducción no se completó, además el espectro muestra la zona de las aminas y los alcoholes una banda muy ancha, lo que nos lleva a sugerir la presencia del grupo $-\text{OH}$, posiblemente proveniente del agua que se forma en el paso de la formación de la base de Schiff.

Tercer método de síntesis

El triclórhidrato de picdien, obtenido de la reducción catalítica con paladio sobre carbón activado de la imina formada en la condensación y reducido mediante burbujeo de cloruro de hidrógeno, se obtiene en forma de cristales blancos, solubles en agua y en etanol con un punto de fusión de $203 - 205\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un rendimiento del 68%. A continuación se muestran las asignaciones en el infrarrojo:

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Asignación
3426	N-H ν
2940	CH-H ν
2386,2432,2562,2698	NH ₂ + ν
1590,1440	C=C _{arom} ν
1478	CH-H δ

COMPUESTOS DE HIERRO-PICDIEN

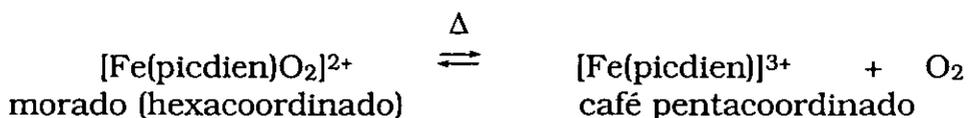
Hexafluorofosfato de $[\mu\text{-superoxo-(1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8\text{-triazanonano)-dihierro(II,III)] dihidratado: } [\text{Fe}_2(\text{picdien})_2\text{O}_2] (\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Para la síntesis de este compuesto se utilizó el ligante preparado mediante la primer síntesis en disolución acuosa, que es de color amarillo claro y una disolución acuosa de cloruro férrico hexahidratado de color amarillo fuerte. Al mezclar ambas soluciones, se observó la formación de un compuesto de color café. La reacción de formación del complejo se llevó a cabo lentamente a baja temperatura (aproximadamente 10°C) en presencia de oxígeno (aire), observándose un cambio gradual en la coloración del medio de reacción. La disolución café al cabo de aproximadamente cinco horas cambió a color sangre. Después de aproximadamente 24 horas, se observó la formación de un compuesto color morado. El compuesto morado fue precipitado con hexafluorofosfato de amonio obteniéndose un polvo de color morado oscuro que fue recuperado y caracterizado.

En otro experimento en el cual la disolución morada se calentó a 70 °C aproximadamente, se observó un cambio a color café y la misma solución al bajar la temperatura y burbujear oxígeno, recobró el color morado oscuro. El fenómeno de oxigenación-desoxigenación ocurrió durante varios ciclos. Este hecho ilustra la interacción del compuesto con el oxígeno molecular.

El precipitado de color morado se recuperó por filtración al vacío. Posteriormente se redisolvió en agua y se calentó la disolución a 70°C. Se observó nuevamente el cambio a café, sin embargo al bajar la temperatura y someter la disolución a burbujeo con oxígeno, no se obtuvo el color morado, lo que indica que la reacción reversible con el oxígeno solo se presenta en disolución antes de aislar el compuesto.

De acuerdo a las evidencias experimentales anteriormente descritas, se propone que el compuesto morado, antes de ser precipitado, sea un monómero hexacoordinado de tipo: $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{O}_2]^{2+}$, en donde el oxígeno coordinado se torna lábil respecto a la temperatura. Estando el oxígeno molecular coordinado, presenta el color morado y al ser calentada la disolución, ocasiona que el oxígeno se descoordine y cambie al compuesto pentacoordinado color café:



Cuando el compuesto morado precipita, éste pierde la propiedad de reversibilidad, como se había mencionado anteriormente. Este hecho sugiere que probablemente exista un arreglo en el cual el compuesto se estabiliza como un dímero, puenteado por el oxígeno cuya coordinación disminuye su labilidad.

El análisis elemental del sólido aislado, para la fórmula propuesta $[\text{Fe}_2(\text{picdien})_2\text{O}_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se muestra en la siguiente tabla:

	% C	% H	% N	% P
Calculado	28.89	3.78	10.52	9.31
Encontrado	28.79	3.57	9.75	8.79

Se puede observar que los porcentajes obtenidos experimentalmente son consistentes con los porcentajes teóricos para la fórmula propuesta.

El espectro de infrarrojo de este compuesto se muestra a continuación:

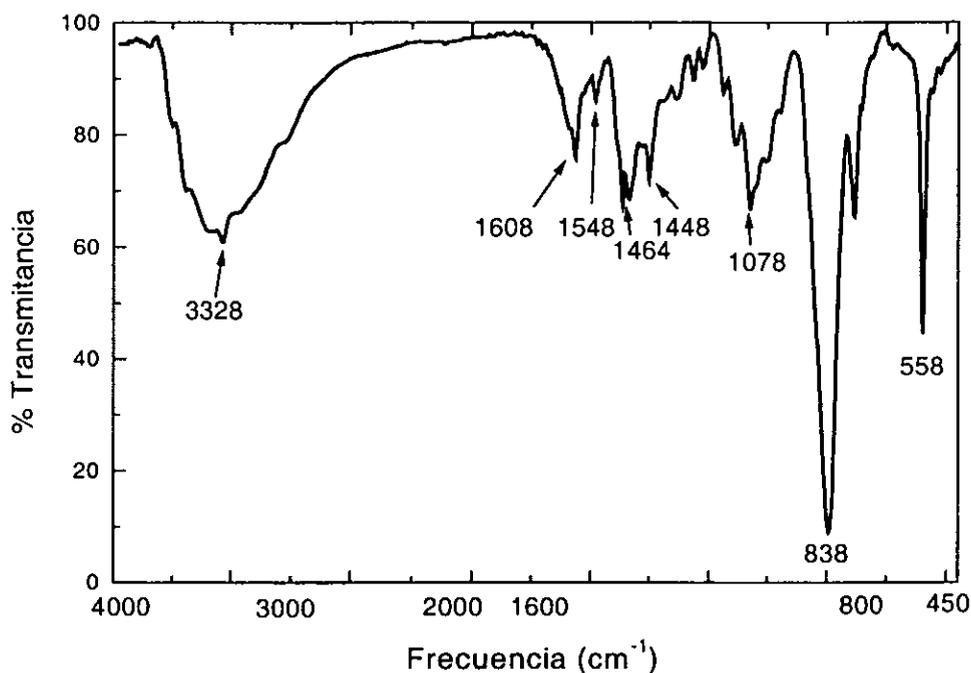


Fig.3.- Espectro de infrarrojo del compuesto $[Fe_2(picdien)_2O_2] (PF_6)_4 \cdot 2H_2O$

Del análisis del infrarrojo se tienen las siguientes vibraciones características:

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3328	N-H ν
1608	C=C arom
1548	N-H δ
1464,1448	CH-H
1078	O-O
838,558	P F ₆ ⁻

Los valores de frecuencia encontrados para este compuesto y el desplazamiento de las bandas asignadas a las vibraciones de los átomos del ligante indican la coordinación de éste al metal.

Por otro lado, la conductividad molar (Λ) en agua del compuesto aislado indica que se trata de un electrolito de tipo 4:1 ³⁷:

Disolvente	Concentración (M)	Conductividad Molar (Λ) ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	Tipo de electrolito
H ₂ O	10 ⁻³	255	4:1

El espectro electrónico de este compuesto en disolución acuosa a una concentración 10⁻³ M, muestra tres bandas en la región del ultravioleta en 218, 260 y 288 nm, las cuales son asignadas a transiciones de los electrones π de los anillos piridínicos del ligante picdien. Así mismo, muestra dos bandas anchas en la región del visible, una en 386 y otra en 574 nm, las cuales son asignadas a transiciones de transferencias de carga ligante \rightarrow metal o metal \rightarrow ligante, ambas bandas con coeficientes de absortividad molar muy altos (5908 y 4883 M⁻¹ cm⁻¹ respectivamente). El espectro se muestra a continuación:

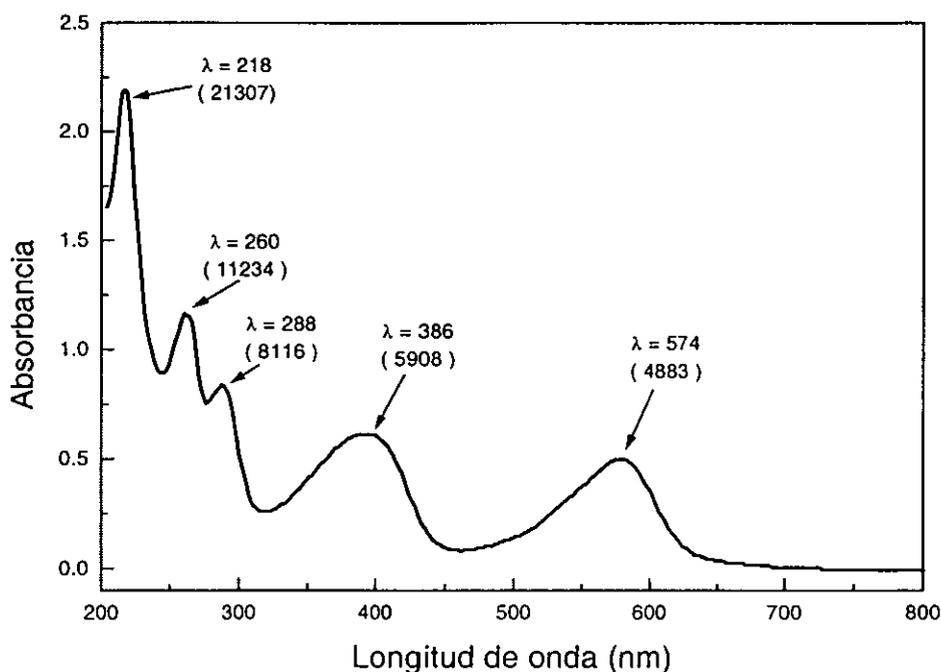


Fig.4.- Espectro electrónico del compuesto $[\text{Fe}_2(\text{picdien})_2\text{O}_2] (\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\epsilon = 1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

De acuerdo a los resultados anteriores se propone la siguiente estructura para el compuesto $[\text{Fe}_2(\text{picdien})_2\text{O}_2] (\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

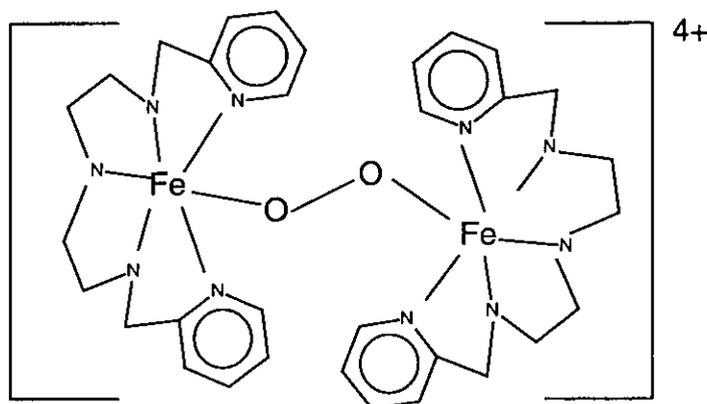


Fig. 5.- Estructura propuesta para el compuesto $[\text{Fe}_2(\text{picdien})_2\text{O}_2] (\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

El espectro de EPR se obtuvo para este compuesto a 300 K en polvos, el cual presenta una señal en forma de singlete muy ancho (539 gauss) en la región de $g = 1.925$, lo cual implica al menos que se trata de la respuesta magnética de un Fe^{3+} de bajo espín ($S=1/2$), aunque éste presente una estructura espectral poco resuelta. Cuando la temperatura es disminuida hasta 77 K el espectro EPR que se obtiene aumenta en tamaño y resolución tal como se espera de acuerdo al factor de población de Boltzmann y presenta una respuesta en $g = 2.020$, la cual está compuesta al menos de cuatro señales: una muy ancha de 908 gauss y sobre ésta un singlete con $g = 2.199$, más a la derecha otras dos señales, una en $g = 2.020$ y la otra en $g = 2.003$, esta última debida muy posiblemente a un radical libre. A continuación se muestran los espectros epr a 300 y 77 K respectivamente:

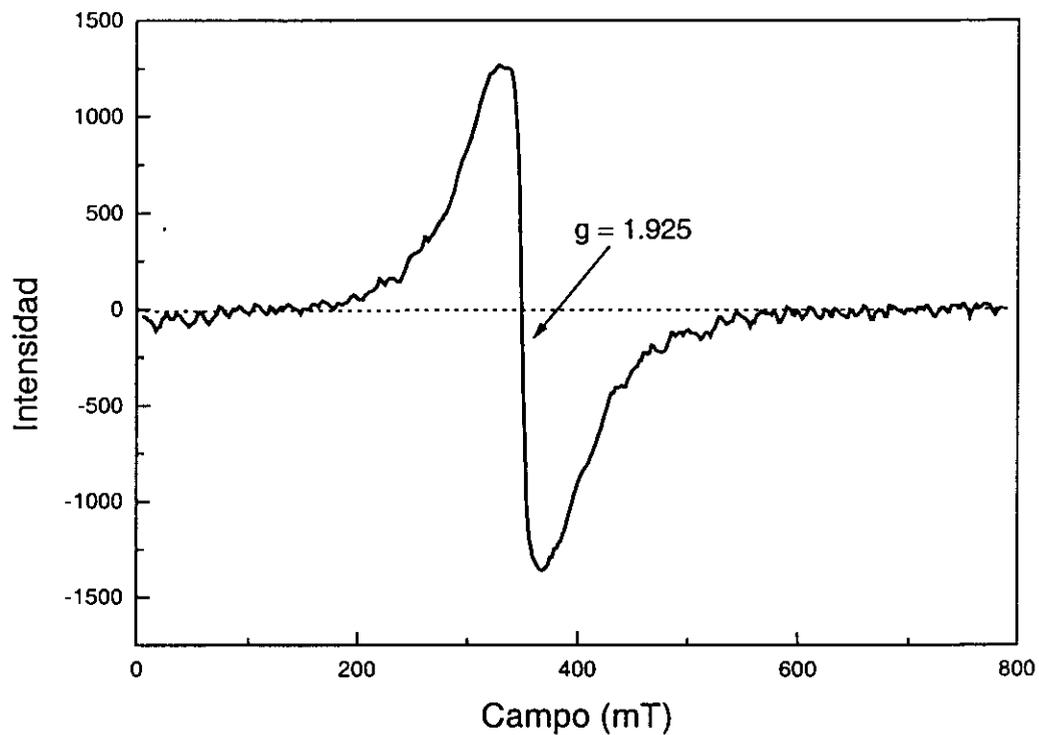


Fig. 6.-. Espectro de epr del compuesto $[\text{Fe}_2(\text{picdien})_2\text{O}_2] (\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 300 K

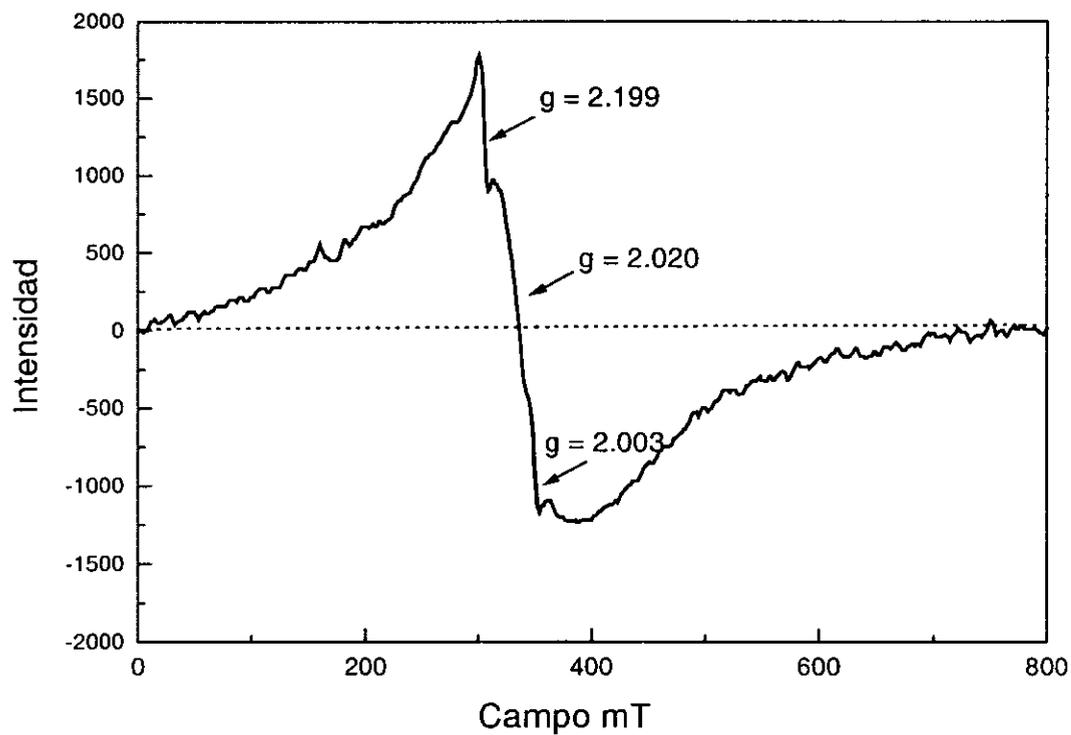


Fig 7.-. Espectro de epr del compuesto $[\text{Fe}_2(\text{picdien})_2\text{O}_2] (\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 77 K

Por otro lado, se realizó la determinación experimental de la susceptibilidad magnética de este compuesto en una muestra en polvo a temperatura ambiente, utilizando una balanza de Faraday. De acuerdo a la fórmula $\mu_{\text{ef}} = 2.84(\chi_{\text{Mc}} T)^{-1/2}$ el momento magnético resultó de 4.67 MB, correspondiente a cuatro electrones desapareados ³⁸

Proponiendo la fórmula para este compuesto como un dímero de valencia mixta ^{18,39,40} en el cual, uno de los hierros se encuentra como Fe^{II} de alto espín y el otro como Fe^{III} de bajo espín y el puente de oxígeno como una especie superóxido cuyo electrón de radical libre se encuentra apareado con uno de los electrones desapareados del Fe^{II}, se calculó el momento magnético teórico considerando la siguiente fórmula:

$$\mu_{\text{ef}} = \{g_1^2 [S_1 (S_1 + 1)] + g_2^2 [S_2 (S_2 + 1)]\}^{1/2}$$

resultando ser el momento magnético teórico de 4.24 MB. Probablemente existan acoplamientos magnéticos en el compuesto que provocan un ligero incremento en el valor del momento magnético encontrado respecto al teórico.

Síntesis del compuesto hierro-picdien en ausencia total de oxígeno.

Esta reacción se realizó burbujeando previamente N₂ al agua utilizada como disolvente. La reacción se llevó a cabo bajo atmósfera de N₂ en una línea de vacío.

Se preparó una disolución acuosa de cloruro férrico (color amarillo fuerte) que al ser mezclada con una disolución acuosa de picdien (color amarillo claro), se observó la formación inmediata de un compuesto color café-naranja. Inmediatamente se agregó NH₄PF₆ con el fin de precipitar el compuesto formado.

De este experimento se aislaron tres compuestos de color naranja muy claro los cuales se filtraron al vacío bajo atmósfera de N_2 . Se recuperaron los sólidos y se guardaron en viales. Al cabo de dos días, los sólidos cambiaron a un color rosa pálido al entrar en contacto con el aire dentro del vial, después cambiaron a color violeta hasta que al cabo de los 10 días los compuestos eran de color morado. Esto nos indica que los compuestos son sensibles al oxígeno aún en estado sólido, sin embargo en disolución la reacción es más rápida.

Este fenómeno observado dio fuertes evidencias de que el oxígeno participa activamente en la formación de los compuestos morados.

De las aguas madres a las cuales se les evaporó el agua por liofilización (a temperatura de nitrógeno líquido y en una línea de alto vacío) purgando periódicamente con N_2 , se obtuvo un sólido color café-naranja, de apariencia cristalina, que al permanecer bajo N_2 por aproximadamente 15 días, el compuesto se descompuso a un compuesto de aspecto chicloso color café oscuro y no se observó un cambio de coloración a morado.

Estas evidencias experimentales nos indican que en ausencia total de oxígeno no se llegan a formar los compuestos morados, es decir, manteniendo la reacción bajo atmósfera de nitrógeno, pero basta que haya una mínima cantidad de oxígeno para que éstos se formen como fue el caso de los compuestos almacenados en viales.

Cloruro hexafluorofosfato de [carbonil-(1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8-triazanonano)hierro(III)] monohidratado: $[Fe(picdien)(CO)](PF_6)(Cl)_2 \cdot H_2O$

Tomando en cuenta la propuesta de que al hacer reaccionar el ligante picdien con el hierro (III) se forma un compuesto pentacoordinado, en el que existe una sexta posición de coordinación lábil, se realizó un experimento en el cual se hizo reaccionar el ligante obtenido del primer método con cloruro férrico bajo atmósfera de CO, con la finalidad de ocupar la sexta posición de coordinación con una molécula de CO.

Se obtuvo un compuesto de color morado claro, para el cual se obtuvo el análisis elemental y los espectros de infrarrojo y EPR. Los datos de infrarrojo se muestran a continuación:

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Asignación
3325,3422	N-H ν
2950	CH-H
1548	N-H δ
1446	CH-H δ
2010	C-O

En el espectro de IR se puede observar que el ligante picdien se coordinó al metal. La banda de mediana intensidad en 2010 cm^{-1} nos indica que existe CO coordinado:

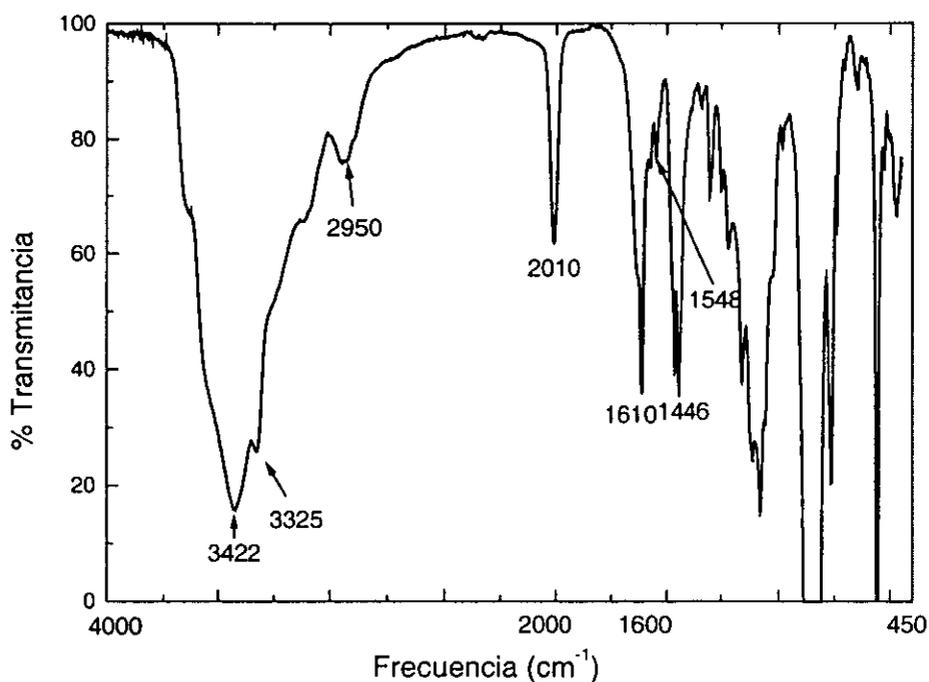


Fig 8.-. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})(\text{CO})](\text{PF}_6)(\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

El análisis elemental se presenta a continuación, para el cual se propone la fórmula $[\text{Fe}(\text{picdien})(\text{CO})](\text{PF}_6)(\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

	C	H	N
% calculado	33.85	4.18	11.61
% experimental	33.51	3.53	10.44

Basándose en los resultados anteriores se propone la siguiente estructura:

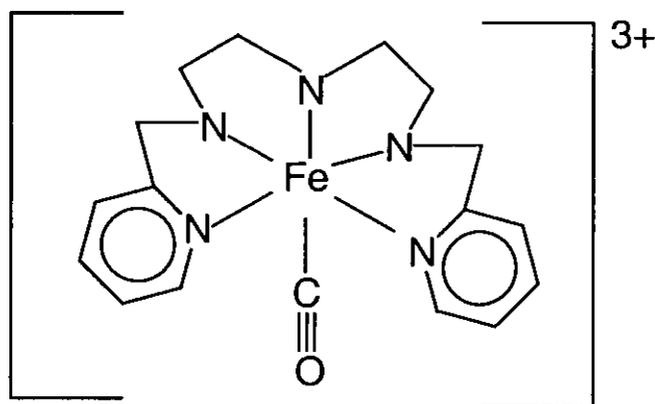


Fig. 9.- Estructura propuesta para el compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})(\text{CO})](\text{PF}_6)(\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

El EPR de este compuesto presenta a temperatura ambiente un espectro de forma axial con $g = 4.0270$ y 2.1297 , está última de mayor intensidad:

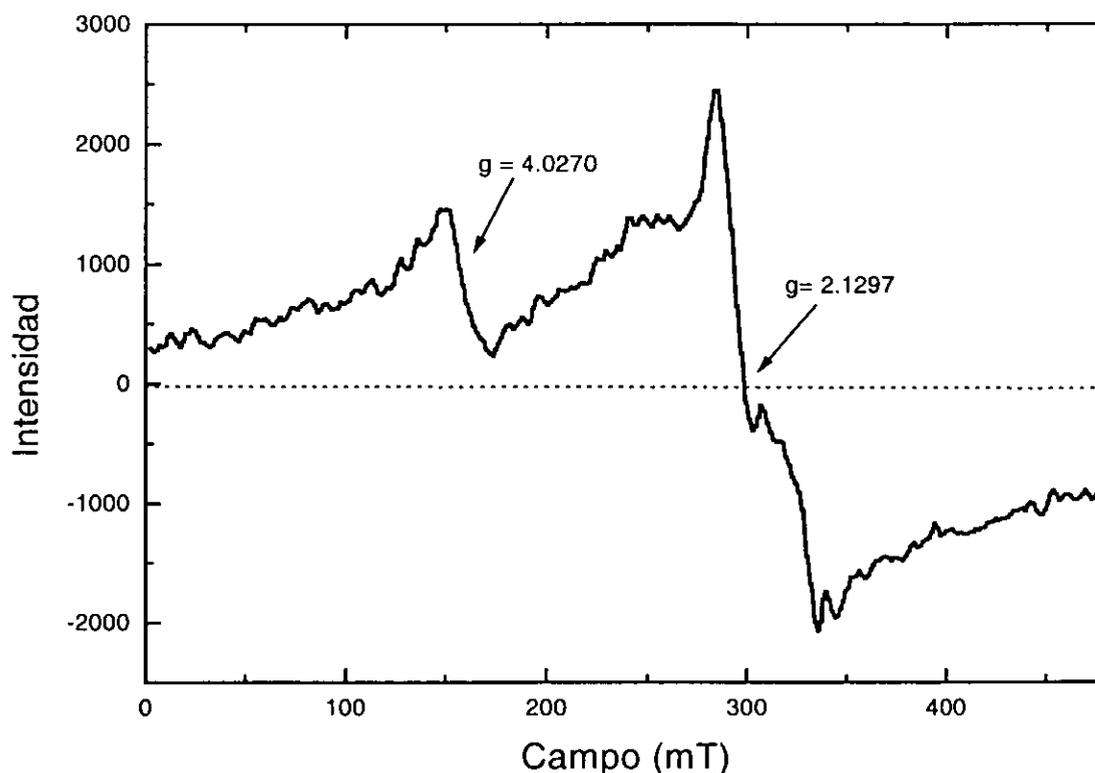


Fig.10.- Espectro de EPR del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})(\text{CO})](\text{PF}_6)(\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 300 K.

Cabe mencionar que en la síntesis de este compuesto, a pesar de que se realizó bajo atmósfera de CO, no se eliminó el oxígeno disuelto en el agua utilizada como disolvente, por lo que cabe la posibilidad de que existan impurezas de compuesto con oxígeno coordinado, responsables de la señal en epr la cual es una espectroscopia muy sensible, dado que se demostró que en ausencia total de oxígeno, el compuesto morado no se forma.

Cloruro hexafluorofosfato tetracloroferrato de $[\mu\text{-dioxo-(1-hidroxi-1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8-triazanonano) hierro (III)]$:



Este compuesto también es de color morado intenso tanto en sólido como en disolución. En la siguiente tabla se muestra el análisis elemental encontrado para la fórmula mínima propuesta $[\text{Fe}(\text{picdien-OH})\text{O}_2](\text{PF}_6)(\text{Cl})_{1.75}[\text{FeCl}_4]_{0.25}$; debido a que en la síntesis partimos de cloruro férrico y debido a la alta estabilidad del tetracloroferrato, hay una

competencia de aniones para la estabilización del compuesto de coordinación y por esto proponemos la fórmula con una combinación de aniones de forma no estequiométrica. ^{41,42,43}

	C	H	N
% Calculado	29.72	3.74	10.83
% Experimental	30.64	3.27	10.92

El espectro de infrarrojo se muestra a continuación:

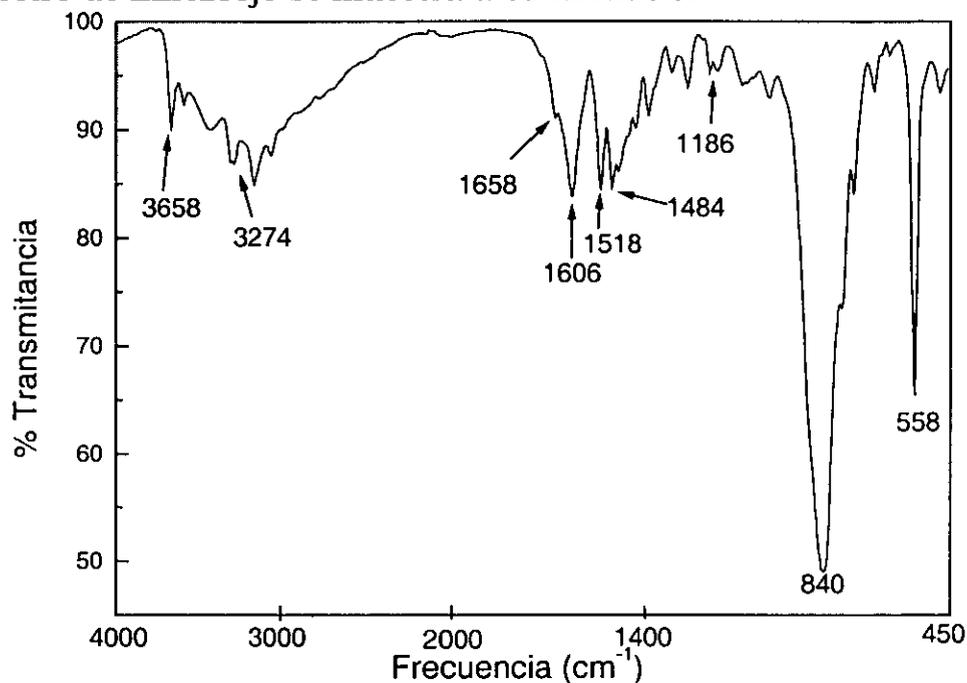


Fig.11.-Espectro infrarrojo del compuesto
 $[\text{Fe}(\text{picdien-OH})\text{O}_2](\text{PF}_6)(\text{Cl})_{1.75}[\text{FeCl}_4]_{0.25}$

Este compuesto muestra bandas en la región de IR debidas al ligante, las cuales se enlistan en la siguiente tabla:

Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación
3274	N-H v
1606	C=C arom
1518	N=C
1484	CH-Hδ
1186	O-O

El desplazamiento de las bandas de N-H respecto al espectro del ligante, nos indica la coordinación del ligante al metal y la banda en 1518 cm^{-1} se asigna a enlaces de tipo imina lo que sugiere que la reducción del ligante mediante su respectivo método de síntesis no se llevó a cabo en su totalidad.

La molécula propuesta se muestra a continuación:

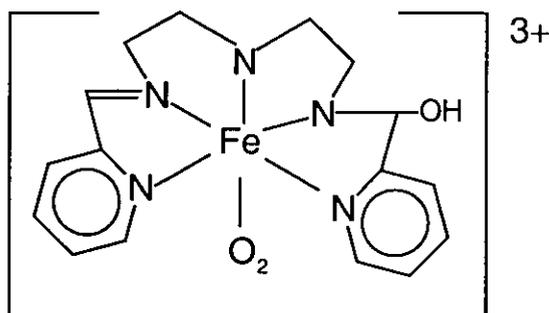


Fig.- 12 Estructura propuesta para el compuesto
 $[\text{Fe}(\text{plcdien-OH})\text{O}_2]^{3+}$

Para este compuesto se realizaron las mediciones de susceptibilidad magnética a temperatura variable, cuya gráfica muestra un aparente comportamiento Curie - Weiss. Por otro lado, la medición de susceptibilidad magnética del compuesto realizada en una balanza de Faraday a temperatura ambiente, indica que el compuesto es diamagnético. Para corroborar esto, es necesario realizar experimentos mas especializados. La gráfica de susceptibilidad magnética vs temperatura se muestra a continuación:

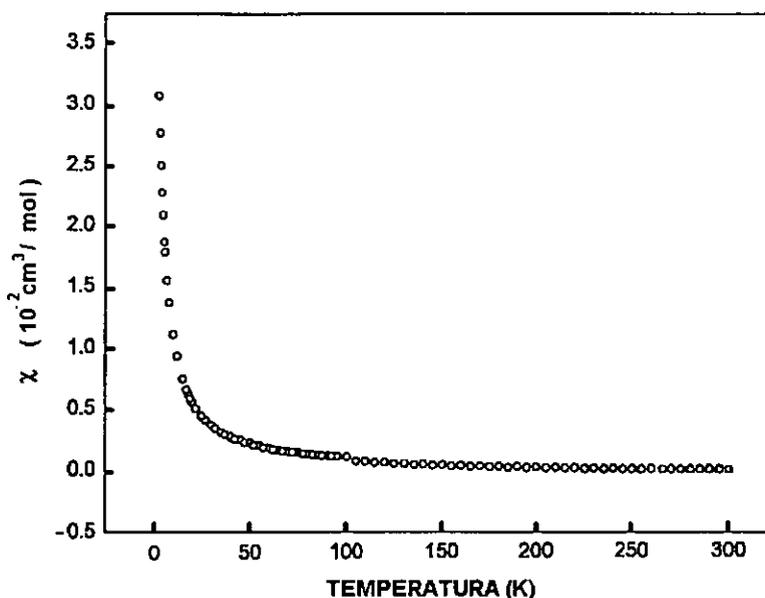


Fig. 13.- Susceptibilidad magnética a diferentes temperaturas del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien-OH})\text{O}_2](\text{PF}_6)(\text{Cl})_{1.75}[\text{FeCl}_4]_{0.25}$

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica, muestran a 300 K una señal centrada en la región de $g = 4.1$ que se asigna a un compuesto de hierro III de alto espín, $[\text{FeCl}_4^-]$, consistente con la fórmula propuesta, otra señal en la región de $g = 2.1$ que se asigna a un compuesto de hierro III de bajo espín, correspondiente al hierro octaédrico y finalmente 2 señales muy angostas (2.22 gauss) en $g = 1.98$ y $g = 1.95$ que se asignan a 2 radicales libres respectivamente, muy probablemente provenientes del oxígeno.

Al obtener el espectro del compuesto a 77 K, se observa que desaparece una de las señales asignadas a los radicales libres ($g = 1.98$) mientras que la que aparece en $g = 1.95$ no cambia de posición. Otra observación muy importante a esta temperatura es que la señal atribuida al Fe^{3+} de alto espín presenta mayor estructura espectral y aumenta su intensidad en comparación al espectro obtenido a temperatura ambiente.

Después de obtener el espectro a 77 K y una vez que la muestra alcanzó nuevamente la temperatura ambiente, se volvió a registrar el espectro de la misma muestra a 300 K, donde se pudieron observar las señales de los dos radicales libres antes descritos. El valor de g del radical que se observó en el primer registro a 300 K (en $g = 1.98$) y que no se observó a 77 K, cambió a $g = 2.03$ y el radical que permaneció sin cambio volvió a observarse en $g = 1.95$.

Por otro lado, la señal de $g = 4.1$ recuperó la intensidad observada en la primera determinación a 300 K. Una explicación sugerida para este fenómeno es que existe un electrón en el compuesto, probablemente radical libre, que presenta una deslocalización en la molécula, y cuyo comportamiento es dinámico con respecto a la temperatura. Los valores de g y los espectros se muestran a continuación:

300 K (primera medición)	77 K	300 K (segunda medición)
4.10	4.11	4.10
2.11	2.11	2.26
1.98	-	2.03
1.95	1.95	1.95
1.89	1.89	1.89

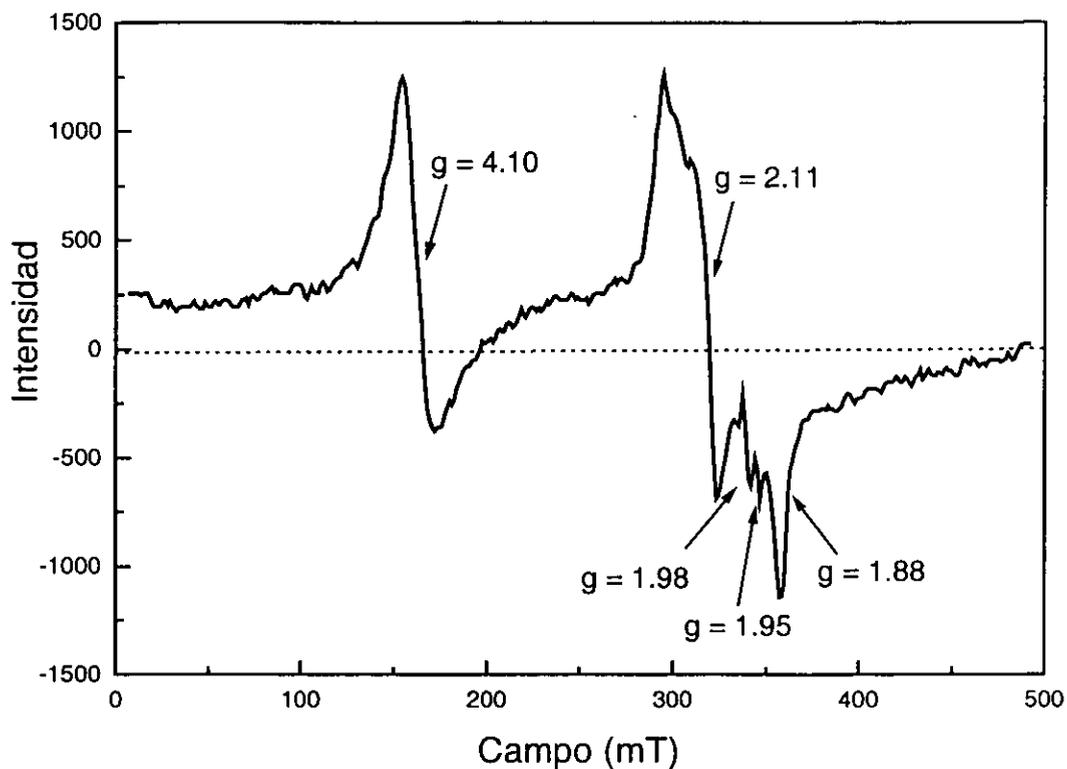


Fig. 14.- Espectro epr del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien-OH})\text{O}_2](\text{PF}_6)(\text{Cl})_{1.75}[\text{FeCl}_4]_{0.25}$ a 300 K en estado sólido.

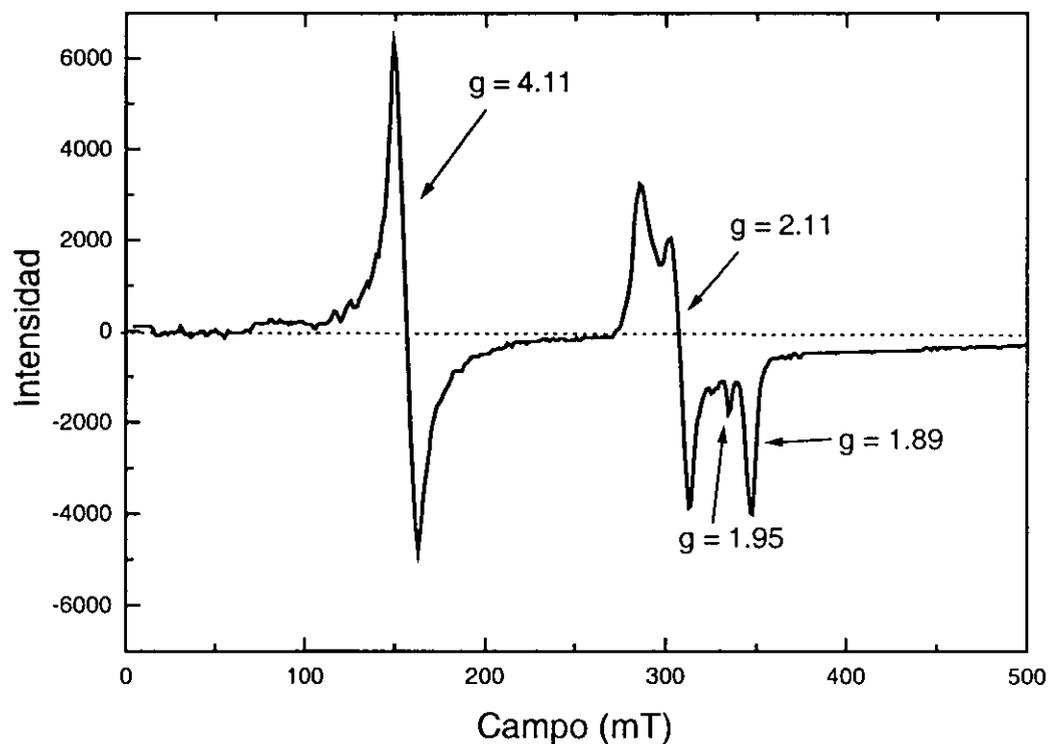


Fig. 15.- Espectro epr del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien-OH})\text{O}_2](\text{PF}_6)(\text{Cl})_{1.75}[\text{FeCl}_4]_{0.25}$ a 77 K en estado sólido.

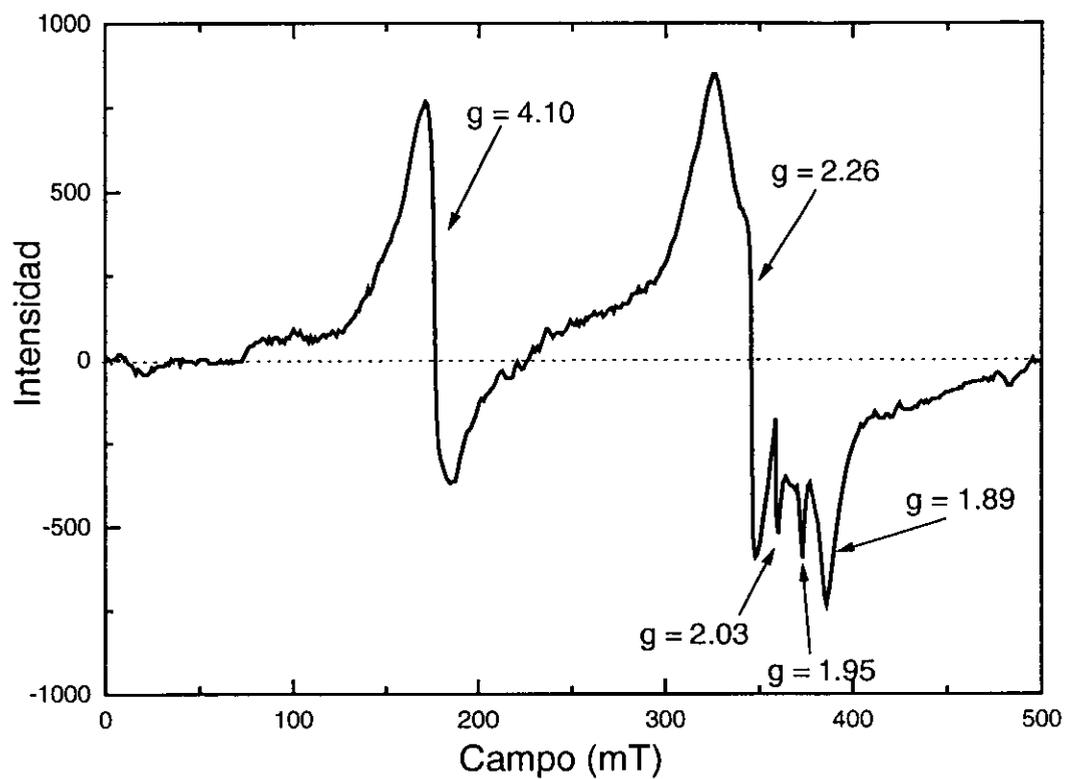


Fig.16.- Espectro epr del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien-OH})\text{O}_2](\text{PF}_6)(\text{Cl})_{1.75}[\text{FeCl}_4]_{0.25}$ después de alcanzar nuevamente la temperatura de 300 K en estado sólido.

Hexafluorofosfato de [(1,9 - bis - [2' - piridil) - 5 - (hidroxi-2'-piridil) - 2,5,8 - triazanonano)hierro(II)] trihidratado: $[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O})](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Este compuesto fue obtenido a partir de una disolución acuosa del triclorhidrato de picdien y una disolución acuosa de cloruro férrico hexahidratado en relación estequiométrica 1:1, bajo atmósfera de aire. Se midió el pH de la mezcla de reacción inicial color café, resultando ser de 2.2, a diferencia de las síntesis realizadas con los ligantes obtenidos de los primeros dos métodos, las cuales presentaron un pH entre 4.5 y 4.7. Al cabo de cuatro días de mantener la reacción en el refrigerador, se aisló el compuesto $[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O})](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que es de color morado.

Trabajando bajo estas condiciones, no se favorece la precipitación del compuesto color café observado en las síntesis anteriores.

El compuesto $[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O})](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ presenta un color morado oscuro, un poco menos intenso que los anteriores, pero de apariencia cristalina. El análisis elemental de este compuesto se presenta en la siguiente tabla:

	C	H	N
% Calculado	33.44	4.08	10.63
% Experimental	33.23	3.53	10.52

Este compuesto presenta las siguientes bandas en el infrarrojo, donde se pueden observar las señales esperadas para el ligante coordinado, además de una señal en 3656 cm^{-1} , asignada a un grupo -OH presente en el compuesto:

ν (cm^{-1})	Asignación
3656	O-H
3320	N-H ν
2926	CH-H
1608	C=C _{arom}
1544	N-H δ
1466	CH-H δ

El espectro de infrarrojo se muestra en la siguiente figura:

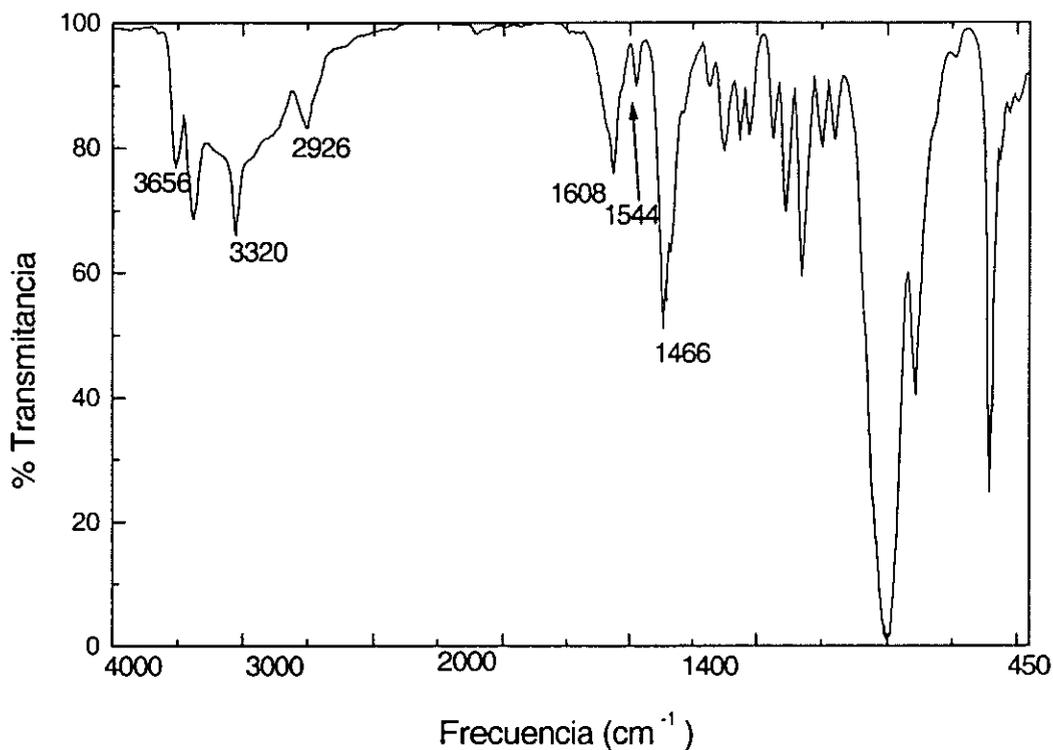


Fig. 17.- Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O})](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

El espectro uv-visible de este compuesto se obtuvo en una disolución de acetonitrilo donde es muy soluble y muestra una banda en 394 nm que se asigna a las transiciones electrónicas de las dobles ligaduras en los anillos aromáticos y una banda en el visible en 576 nm.

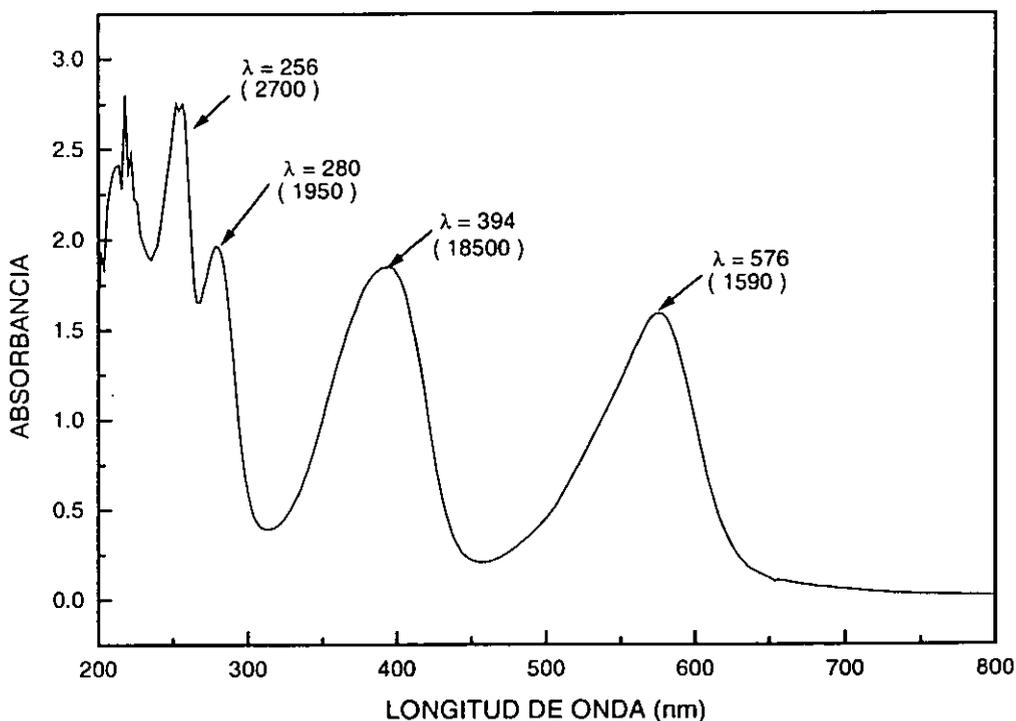


Fig. 18.- Espectro electrónico del compuesto $[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O})](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
($\epsilon = 1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

De este compuesto se obtuvo el espectro de reflectancia difusa, el cual muestra dos máximos en la región del visible en 425 y 590 nm, lo que significa que el compuesto no presenta el mismo arreglo geométrico en estado sólido que en disolución.

Este compuesto es diamagnético a temperatura ambiente y es consistente con la fórmula propuesta: $[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O})](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, donde el hierro se encuentra como Fe(II) de bajo espín. Este hecho nos permitió obtener el espectro de RMN de ^1H de una disolución en acetona. La asignación de los hidrógenos en el compuesto se muestra a continuación, de acuerdo a la siguiente figura:

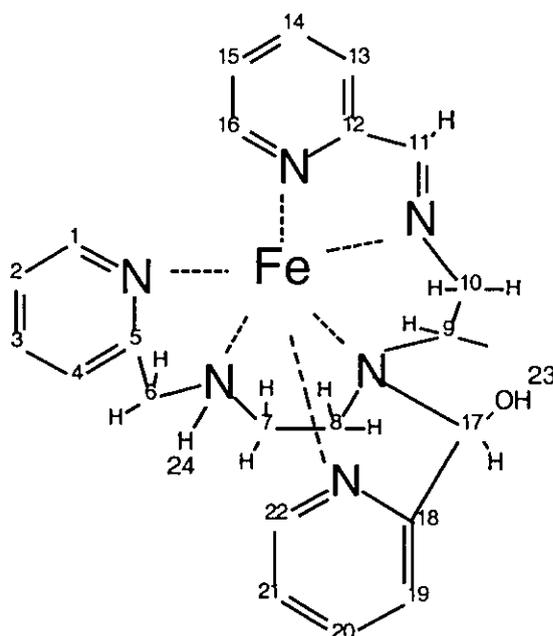


Fig.19 .- Numeración de carbonos e hidrógenos del catión $[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O})]^{2+}$

El espectro rmn de ^1H obtenido de una disolución del compuesto en acetona deuterada, se realizó en un espectrofotómetro de 300 MHz. Las señales obtenidas en el espectro integran para los 26 hidrógenos esperados. La zona alrededor de 3 ppm está enmascarada por la señal ancha del disolvente. El espectro se muestra a continuación:

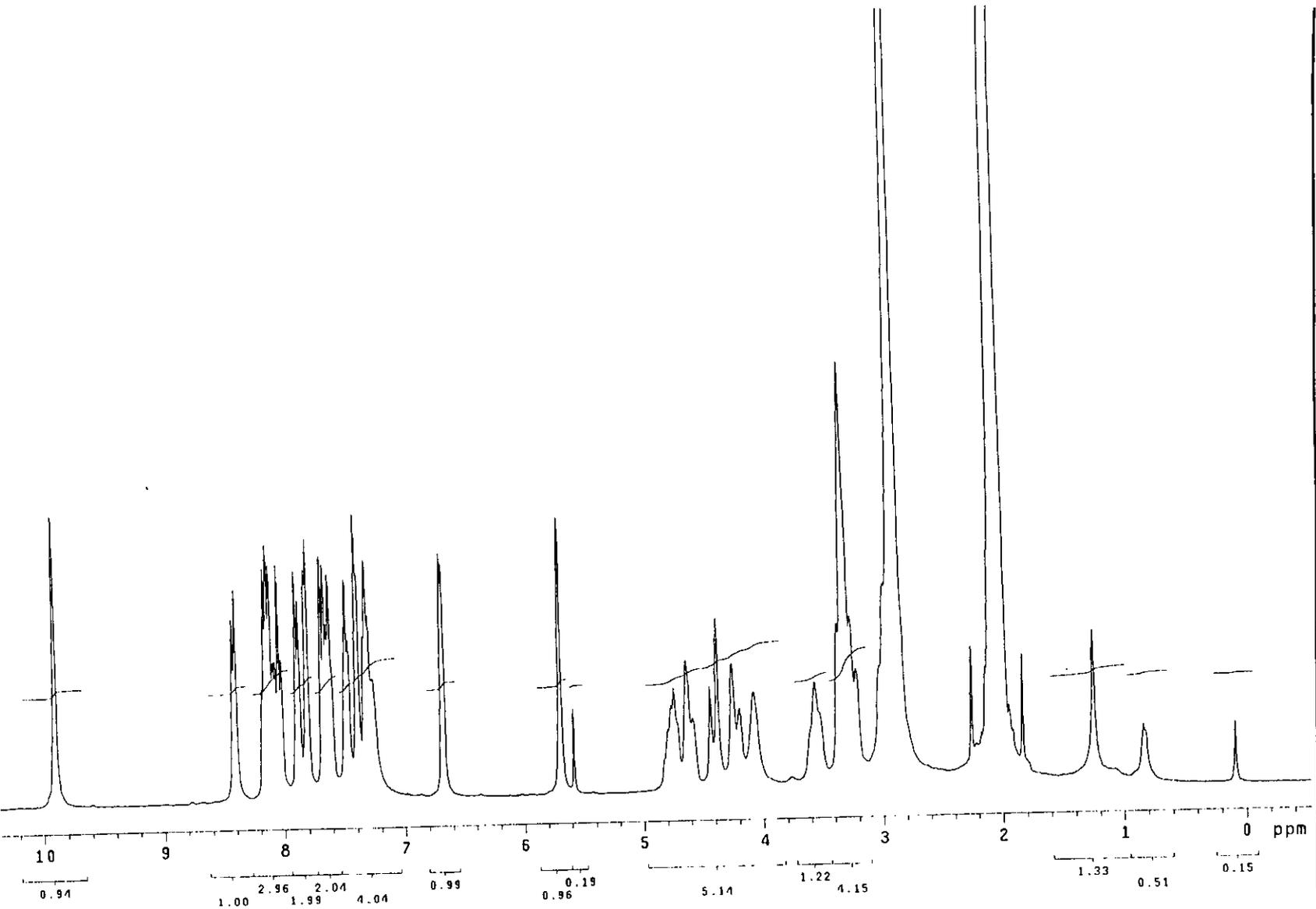


Fig. 20.- Espectro de RMN de ^1H del catión $[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O})]^{2+}$ en CD_6CO .

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Por otro lado, el espectro obtenido posterior al intercambio con agua deuterada muestra una mejor resolución que el espectro presentado anteriormente. Una de las señales debidas al disolvente se desplaza a bajo campo, descubriendo así las señales del compuesto que aparecen en aproximadamente 3 ppm. El espectro se muestra a continuación:

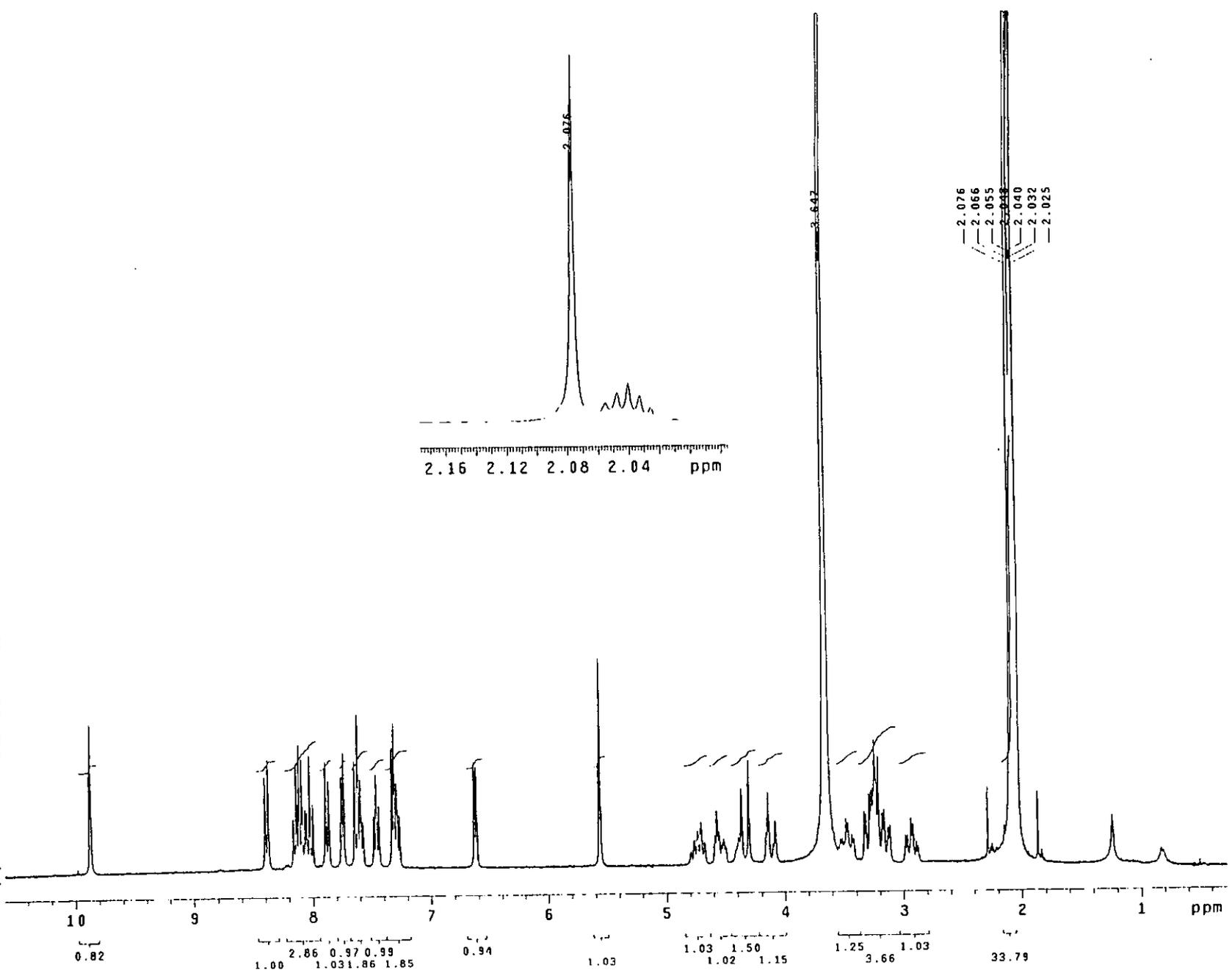


Fig. 21.- RMN de ¹H del catión [Fe(C₂₂H₂₆N₆O)]²⁺ en CD₆CO, después del intercambio con D₂O.

La desprotección que ejerce el anillo piridínico conjugado a la doble ligadura de la imina sobre el hidrógeno 11 hace que su señal se desplace hasta 9.872 ppm.

La zona de los aromáticos (8.4 - 7.2 ppm) que integra para 11 hidrógenos y la de 6.623 ppm, que integra para un hidrógeno, muestra las señales esperadas para los hidrógenos de los tres anillos piridínicos. En esta zona se observan tres tripletes en 8.134, 8.087 y 8.022 ppm asignados a los hidrógenos 3, 14 y 20, en posición *para* y los tres tripletes en 7.595, 7.461 y 7.287 ppm son asignados a los hidrógenos 2, 15, 21 en posición *meta*. Se observan los dobletes en 8.385, 7.875 y 7.746 ppm que corresponden a los hidrógenos 1, 16 y 22 en posición *orto*. En 7.630, 7.319 y 6.623 ppm se observan los dobletes correspondientes a los hidrógenos 4, 13 y 19 en posición *meta*. En 5.559 ppm aparece un singulete que se asigna al hidrógeno 17 del carbono quiral de la molécula. La presencia del carbono quiral 17 en la molécula, ocasiona que los hidrógenos cercanos a este pierdan su equivalencia y así se produzcan hidrógenos diastereotópicos que se acoplan entre sí. Estos hidrógenos han sido diferenciados con las letras a y b cuyas señales se presentan en la región de 4.8 -2.9 ppm.

En la siguiente tabla se presentan los desplazamientos químicos en ppm de las señales obtenidas en el espectro después del intercambio con agua deuterada, así como sus constantes de acoplamiento (J):

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

δ (ppm)	MULTIPLICIDAD	INTEGRACIÓN	J (ppm)	ASIGNACIÓN ^1H
2.926	Triplete dobleteado	1	0.017, 0.017, 0.017	6a, 6b, 7a, 7b, 8a 8b, 9a, 9b, 10a, 10b
3.236	multiplete	4	0.018,0.018,0.018, 0.012,0.021,0.015	
3.479	Triplete dobleteado	1	0.015,0.015,0.017	
4.117	Doble de dobles	2	0.018,0.015	
4.302	singulete	2	-	
4.362	singulete	1	-	
4.543	Triplete doble	1	0.018,0.018,0.017, 0.02	
4.734	multiplete	1	0.031,0.026, 0.028, 0.027	
5.559	Singulete (mas una señal de impureza)	1	-	17
6.623	doblete	1	0.017	19
7.287	triplete	1	0.021,0.023	21
7.319	doblete	1	0.018	13
7.461	Triplete dobleteado	1	0.020,0.021	15
7.595	triplete	1	0.021,0.022	2
7.630	doblete	1	0.027	4
7.746	doblete	1	0.018	22
7.875	doblete	1	0.027	16
8.022	Triplete dobleteado	1	0.027,0.025	20
8.087	Triplete dobleteado	1	0.026, 0.024	14
8.134	Triplete dobleteado	1	0.026,0.023	3
8.385	doblete	1	0.026	1
9.872	singulete	1	-	11

La asignación de las señales por zonas se presenta de acuerdo a la numeración de la molécula en la siguiente tabla:

δ (ppm)	INTEGRACIÓN	ASIGNACIÓN ¹ H
9.872	1	11
7.2 - 8.4	11	Piridínicos
6.623	1	19
5.559	1	17
2.9 - 4.8	12	6a, 6b, 7a, 7b, 8a 8b,9a, 9b,10a, 10b.

En el espectro obtenido de la disolución en CD₆CO se observan pequeñas impurezas que se manifiestan por pequeñas señales a alto campo que no se esperan para el compuesto, además, la región de los aromáticos integra para una cantidad de hidrógenos ligeramente mayor de la esperada en esta zona. Se sugiere que estas impurezas observadas pueden provenir de subproductos generados durante la deshidrogenación oxidativa del ligante picdien que da lugar a la formación del ligante de tres piridinas o por permanecer el producto en disolución por mucho tiempo. De igual manera, el espectro obtenido después del intercambio con D₂O presenta una señal en 5.572 ppm que se asigna como impureza, muy cercana a la asignada al carbono quiral 17. Este singulete en 5.572 ppm aparece cuando el compuesto permanece algún tiempo en disolución. Las señales de la región de 4.8 - 2.9 integran para dos hidrógenos extra, que no son observados antes del intercambio debido a que esta zona estaba enmascarada.

Por otra parte, se obtuvo el espectro de $\text{rnm } ^{13}\text{C}$ de una disolución de acetona. La asignación se muestra en la siguiente tabla:

δ (ppm)	Asignación
170.463	C3
167.022	C14
165.440	C20
163.638	C2
155.510	C15
154.616	C21
153.195	C1
139.486	C16
137.597	C22
129.088	C4
127.476	C13
127.140	C19
126.935	C5
125.411	C12
123.449	C18
92.545	C17
60.704	C6
59.327	C7
58.976	C8
58.756	C9
55.900	C10

A continuación se muestra el espectro de $\text{rnm } ^{13}\text{C}$:

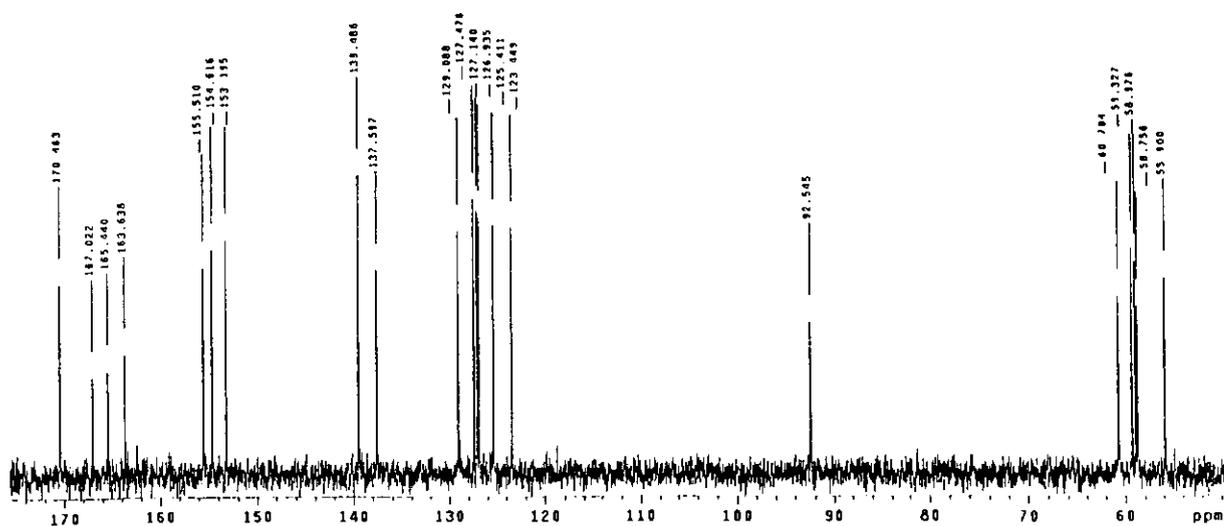


Fig. 22.- Espectro $\text{rnm } ^{13}\text{C}$ del catión $[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O})]^{2+}$ en CD_6CO

Por todo el análisis anterior, se propone la siguiente estructura para el compuesto $[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O})](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

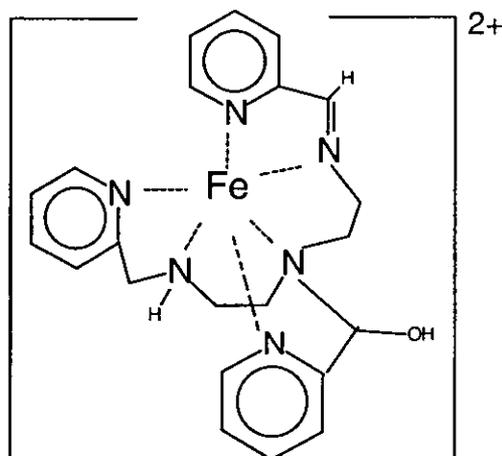


Fig. 23.- Estructura propuesta para el compuesto $[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O})](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Así en las condiciones de esta reacción se puede observar que el ligante picdien sufrió una deshidrogenación oxidativa además de un ataque nucleofílico para dar lugar a un ligante coordinado hexadentado. Este hecho está sustentado en reacciones informadas en la literatura química¹⁴, en donde compuestos de coordinación de poliaminas coordinadas a Fe(II) en presencia de algún agente oxidante como oxígeno, peróxido de hidrógeno, Cl_2 , OCl^- . $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ produce compuestos de coordinación intermediarios de Fe(III) a los que se les atribuye la reactividad hacia las reacciones de deshidrogenación oxidativa, en donde el ligante se oxida y el hierro se reduce, estabilizando así compuestos de coordinación diamagnéticos.

Es importante enfatizar la diferencia de reactividad que estos sistemas presentan cuando las reacciones se efectúan a diferente pH. A pHs bajos (es importante mencionar que durante el transcurso de esta reacción la acidez del medio va aumentando hasta alcanzar un $\text{pH} = 2.2$) se obtienen compuestos con el ligante de tres anillos piridínicos que son diamagnéticos, cuando la reacción se efectúa a un pH de 4.7 los

compuestos obtenidos son paramagnéticos y de menor número de carbonos.

En el grupo de trabajo se aisló el compuesto tetrafenilborato de 5(metil(etoxi-2-piridil)-1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno) hierro (II) dihidratado (etanol fue el disolvente usado), del cual se tiene la difracción de rayos X de monocristal.²⁰ Este compuesto es análogo al compuesto aquí referido: $[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O})](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La diferencia entre ambos compuestos radica en la presencia de un grupo etoxi o hidroxilo como sustituyente en el carbono quiral. La estructura de este compuesto se presenta a continuación:

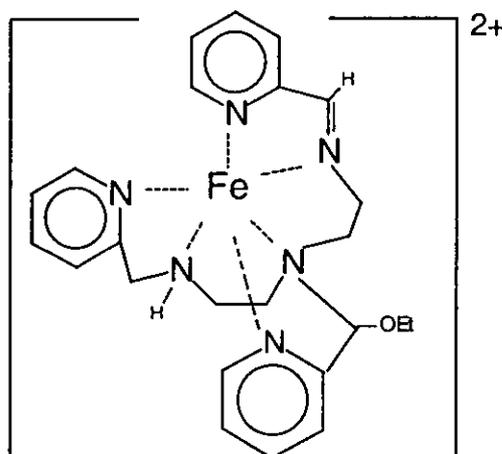


Fig.24 Estructura del compuesto tetrafenilborato de 5(metil(etoxi-2-piridil)-1,9-bis-(2-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno) hierro (II) dihidratado ²⁰

El compuesto $[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O})](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ es diamagnético a temperatura ambiente y debido a que en su estructura el átomo de hierro se propone como Fe^{2+} , no se esperan señales en EPR, sin embargo a 133 K el compuesto muestra las siguientes señales:

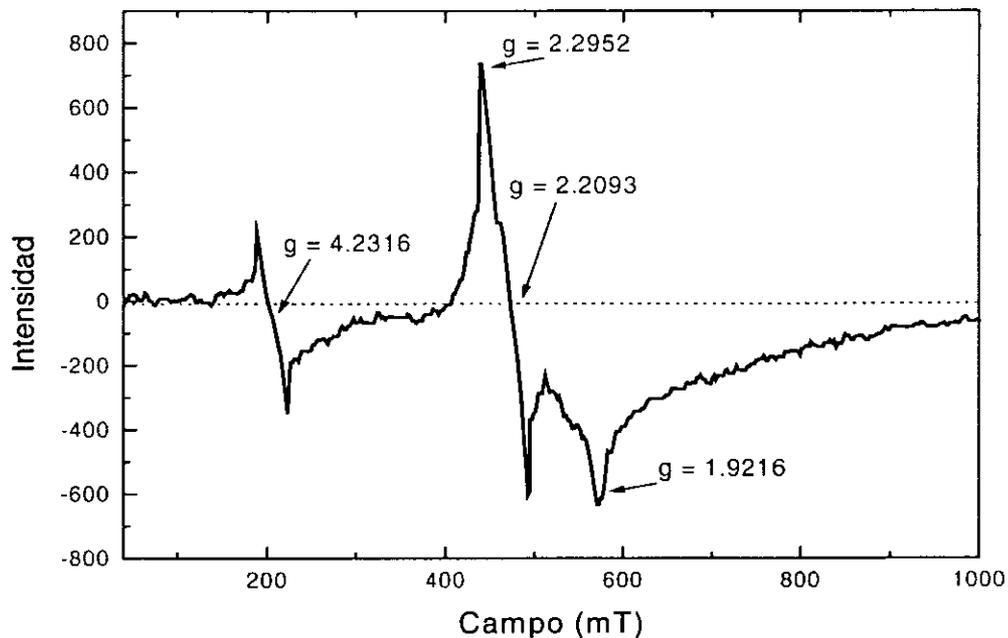


Fig.25.- Espectro de epr del compuesto $[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O})](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 133 K.

El espectro obtenido es de tipo anisotrópico y muestra una señal en $g = 4.2316$ que, en primera instancia y de acuerdo a la literatura, se asigna a un hierro III de alto espín. También muestra una señal en la región de $g = 2$ que presenta mayor estructura espectral y puede asignarse a un Fe^{3+} de bajo espín, provenientes probablemente de cantidades muy pequeñas de impurezas ya que la técnica de epr es extraordinariamente sensible.

Tetracloroferrato (III) de [cloro-(1-9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanonano)-hierro (II)]: $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$

Con el fin de corroborar que las condiciones de reacción son importantes en la formación de compuestos que reaccionan con el oxígeno molecular, se realizó una nueva síntesis en la cual, el disolvente empleado fue etanol absoluto.

El compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$ se obtuvo de la mezcla a temperatura ambiente y en presencia de aire de una disolución etanólica del triclóridrato de picdien (previamente desprotonado con litio metálico) y

una disolución etanólica de cloruro férrico hexahidratado. La relación estequiométrica de la reacción fue 1:1.

El compuesto obtenido bajo estas condiciones, a diferencia de las síntesis realizadas en disolución acuosa, es un sólido color verde olivo que al incidirle luz con una lámpara de filamento de tungsteno, cambia a color morado opaco. El compuesto precipitó inmediatamente después de mezclar ambas disoluciones etanólicas, por lo que se sugiere la formación del contraion tetracloroferrato, ya que los aniones de este tipo son muy estables en etanol.

Los resultados del análisis elemental se muestran a continuación:

	C	H	N
% calculado	33.46	4.04	12.19
% experimental	32.73	4.78	13.47

Por otro lado, se obtuvo el espectro de infrarrojo de este compuesto, en donde se pueden observar las bandas correspondientes al ligante picdien coordinado:

Frecuencia (cm⁻¹)	Asignación
3396,3222	N-H ν
2886	CH-H ν
1606, 1444	C=C _{arom}
1570	N-H δ
1484	CH-H δ

El espectro de infrarrojo se muestra a continuación:

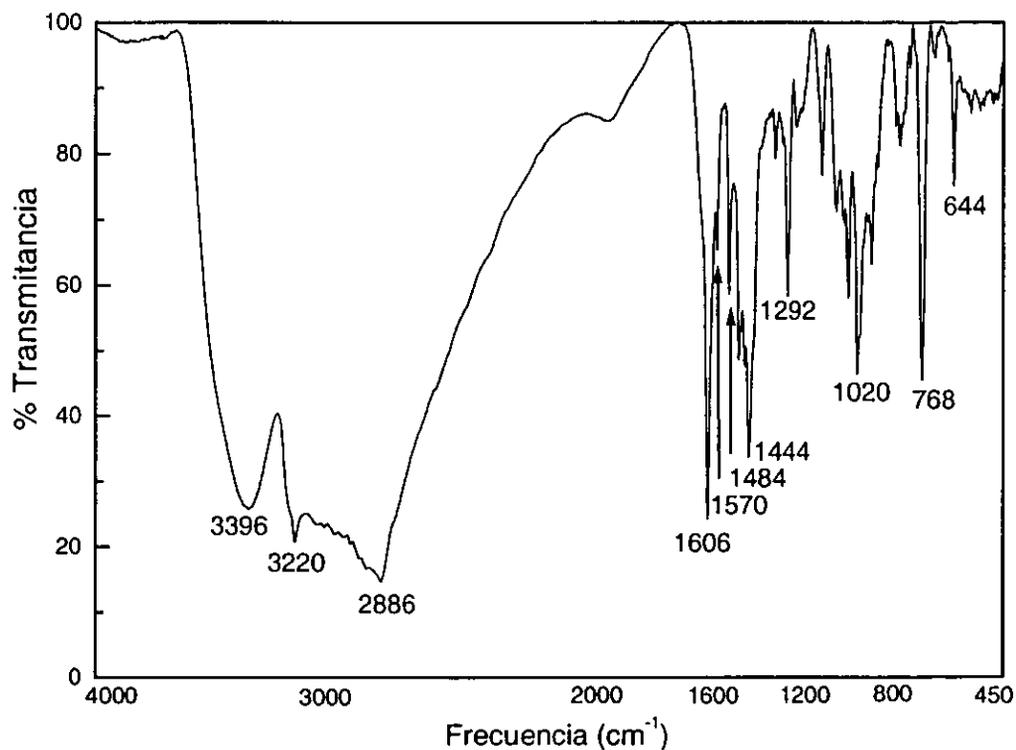


Fig.26.- Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$

Las bandas esperadas para el contraión tetracloroferrato se encuentran en $\nu_1 = 330 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 114 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 378 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_4 = 136 \text{ cm}^{-1}$ ⁴⁴

Se obtuvo el espectro de reflectancia difusa, el cual muestra máximos en 415 y 597 nm:

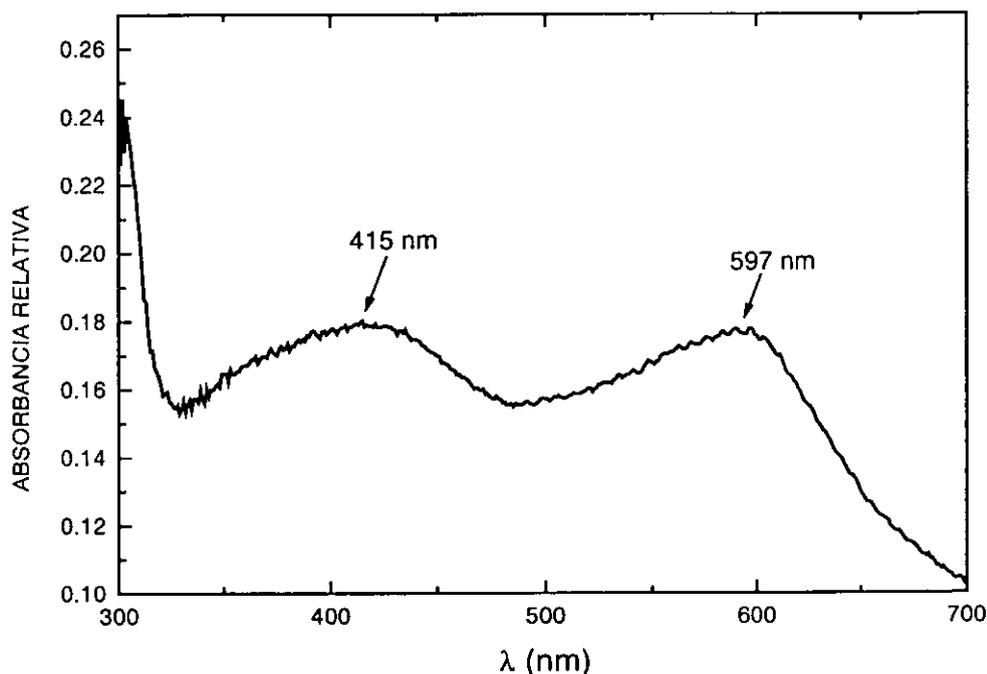


Fig.27.- Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$

El espectro electrónico de este compuesto se obtuvo en agua donde es de color morado y presenta un máximo en 574 nm, asignada a la transición ${}^1\text{A}_1 \leftarrow {}^1\text{T}_1$ debida al hierro (II) de bajo espín (transición d-d), que le confiere esa coloración ^{45,46}:

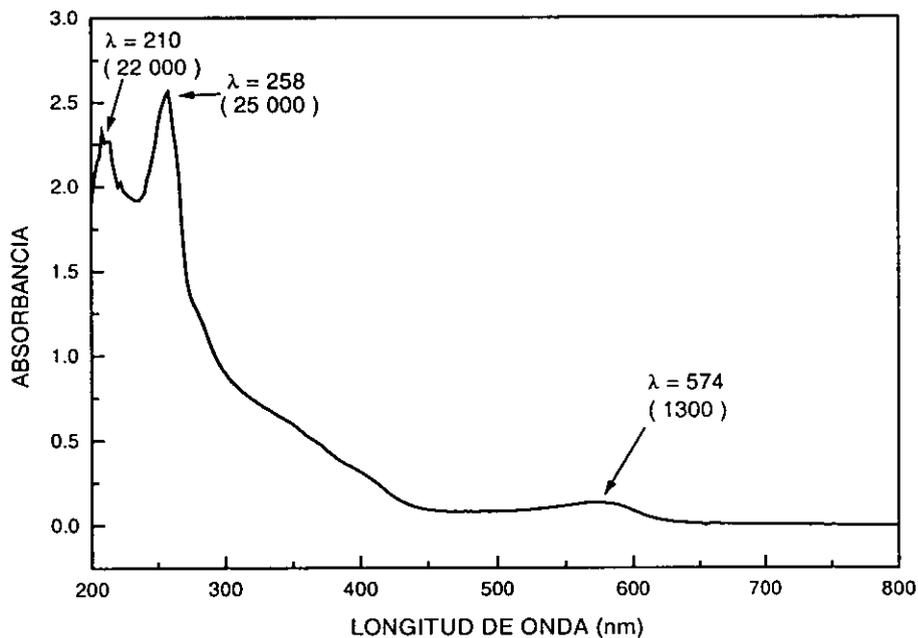


Fig.28.- Espectro electrónico del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$ en agua ($\epsilon = 1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Así mismo se obtuvo el espectro electrónico en dimetilsulfóxido donde el compuesto que se estabiliza es de color verde y cuya transición ${}^1A_1 \leftarrow {}^1T_1$ se encuentra en 582 nm. Esto permite proponer que el compuesto disuelto en agua, sufre probablemente una distorsión geométrica, que se refleja en el cambio de color y en el desplazamiento de 8 nm de la banda de absorción respecto a la banda observada en dimetilsulfóxido. El espectro obtenido en DMSO se muestra a continuación:

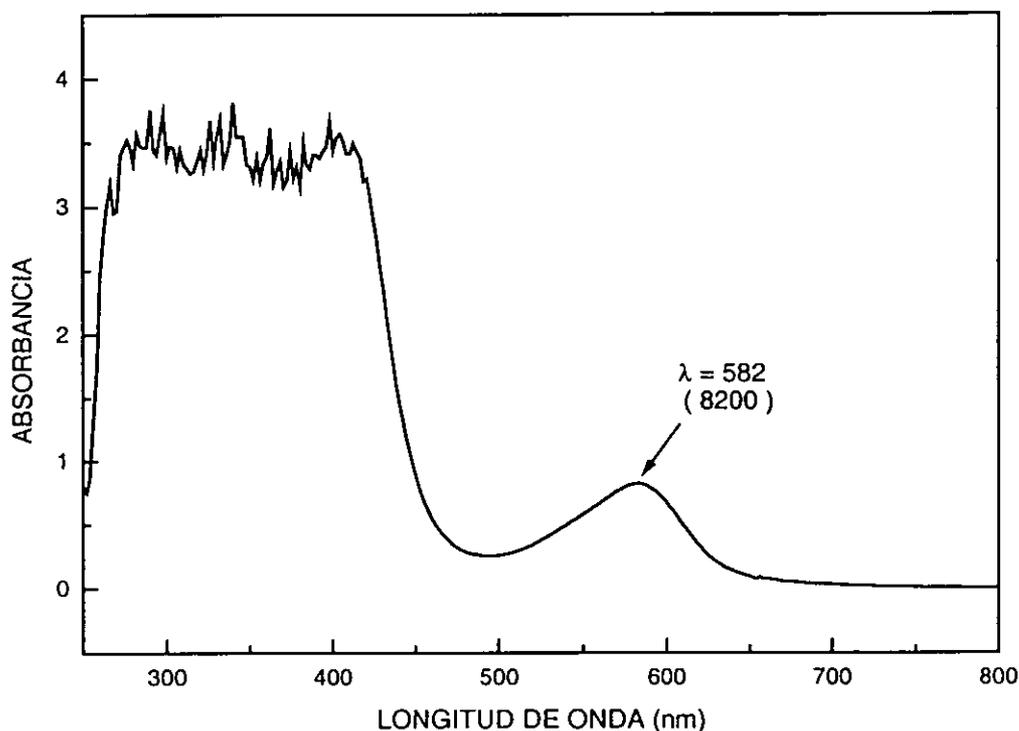


Fig.29.- Espectro electrónico del compuesto $[Fe(picdien)Cl][FeCl_4]$ en DMSO ($\epsilon = 1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

De acuerdo a los resultados de la caracterización, se propone la siguiente estructura para el compuesto $[Fe(picdien)Cl][FeCl_4]$:

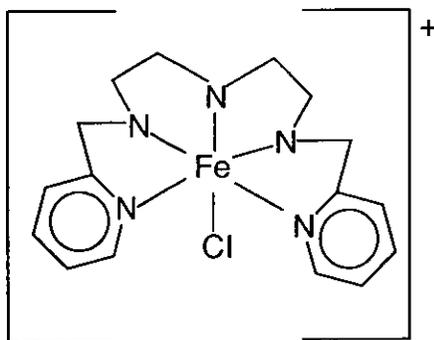


Fig. 30.- Estructura propuesta para el compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$

El compuesto presenta un $\mu_{\text{ef}} = 6.62$ MB a 300 K, el cual se obtuvo a partir de la susceptibilidad magnética experimental obtenida del compuesto en polvo a temperatura ambiente en una balanza de Faraday. Dicho momento magnético se encuentra por arriba del valor esperado para una especie de $5/2$ (ya que el momento magnético teórico para $S = 5/2$ es de 5.9 MB)³⁹. Este valor puede ser explicado debido a la presencia de un radical estabilizado en la molécula y el hierro de alto espín del anión tetracloroferrato ($S=5/2$). Otra explicación a este valor puede deberse a un acoplamiento ferromagnético en el compuesto. Para descartar una u otra posibilidad se requieren estudios más especializados.

Si se calcula el momento magnético de acuerdo a la fórmula:

$$\mu_{\text{ef}} = \{g_1^2 [S_1 (S_1 + 1)] + g_2^2 [S_2 (S_2 + 1)]\}^{1/2}$$

considerando dos centros paramagnéticos cercanos, se tiene un momento magnético teórico de 6.16 MB. El ligero incremento en el momento magnético obtenido experimentalmente puede sugerirse que es debido a un acoplamiento magnético de radical al hierro en la molécula.

Por otro lado, se obtuvieron las mediciones magnéticas de este compuesto a temperatura variable. De la gráfica de susceptibilidad magnética vs temperatura se observa que el compuesto tiene un comportamiento Curie-Weiss, aparentemente. De la gráfica de momento magnético vs temperatura se puede observar que a temperatura ambiente el compuesto presenta un valor de momento magnético de 6.28 MB que es consistente

con el valor obtenido por la balanza de Faraday. Se puede observar un fenómeno interesante, al aumentar la temperatura, se incrementa el momento magnético.

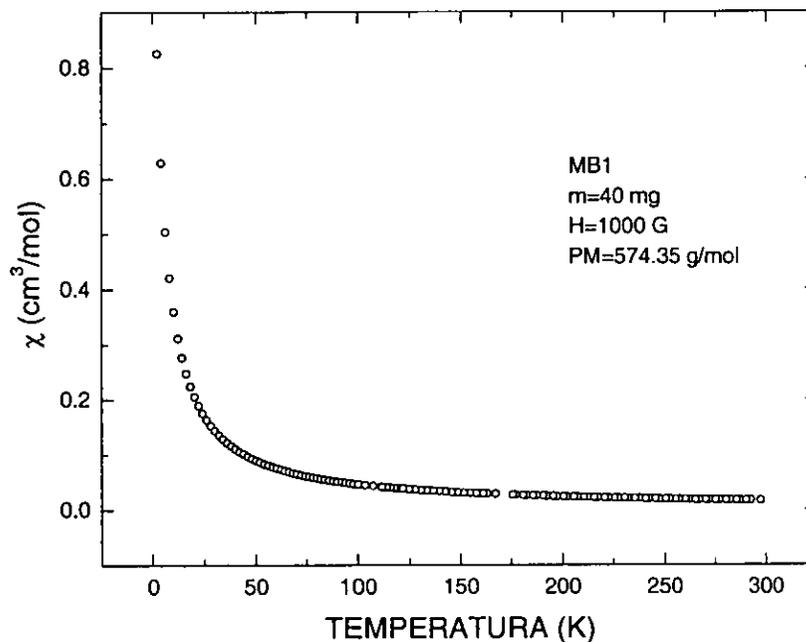


Fig. 31.- Susceptibilidad magnética a diferentes temperaturas del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$

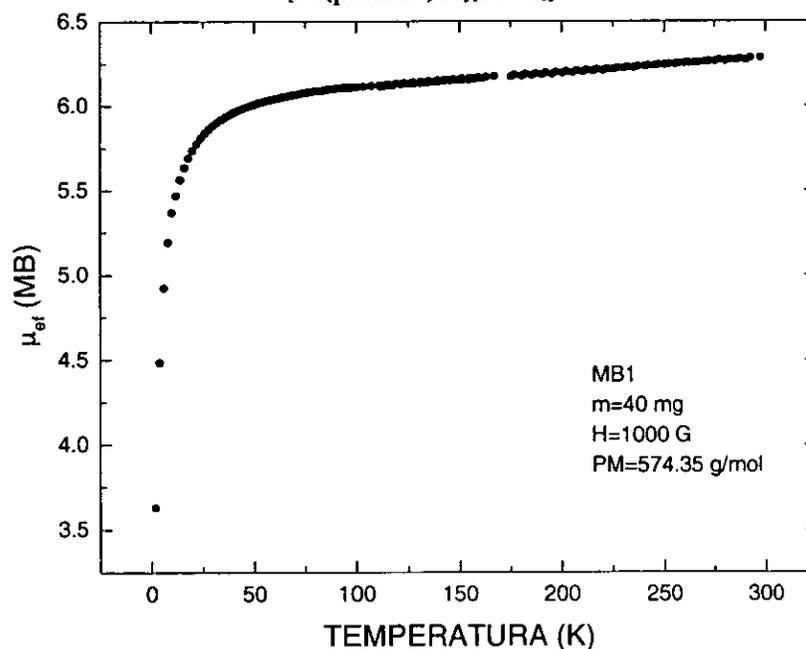


Fig.32.- Momento magnético a diferentes temperaturas del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$

El espectro de EPR se obtuvo a 133 K y aunque concentrado magnéticamente, se observa un espectro de tipo anisotrópico con una pequeña señal en $g = 4.3255$ asignada al hierro (III) de alto espín del anión tetracloroferrato y una señal muy ancha en $g = 2.0205$ que puede atribuirse a radicales acoplados. Para el hierro (II) del octaedro catiónico no se espera señal en epr. El espectro se muestra a continuación:

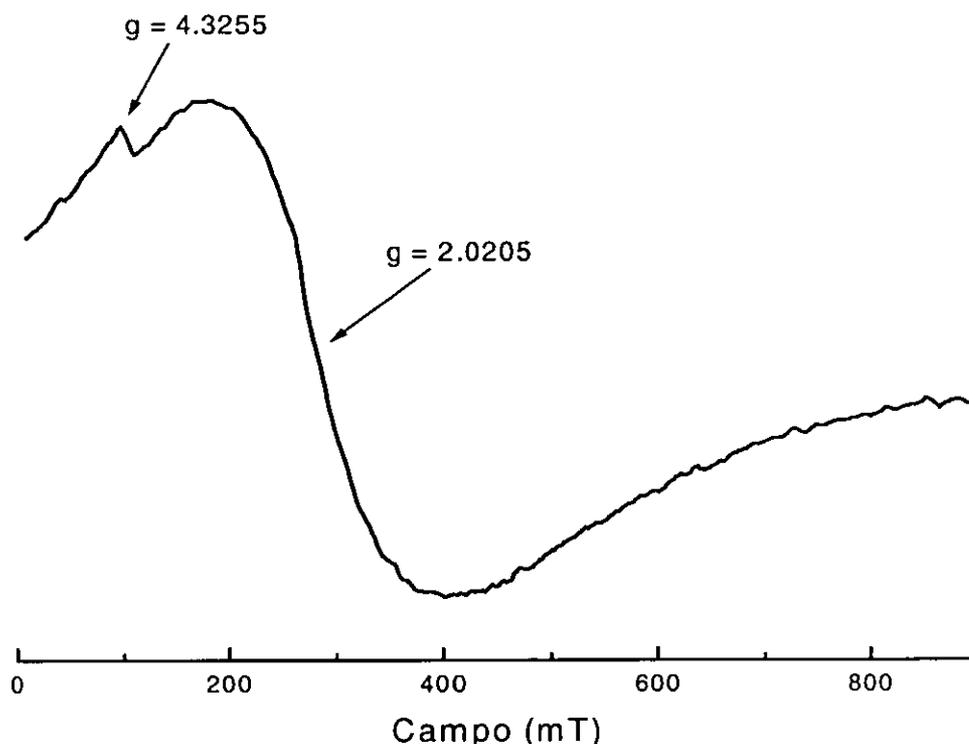


Fig.33.- Espectro epr del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$ a 133 K

Clorotrinitratoferrato(III) de [cloro-1,9-bis—(2-piridil)-2,5,8-triazanonano] hierro(II): $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}(\text{NO}_3)_3]$.

Este compuesto se obtuvo a partir de triclorhidrato de picdien previamente desprotonado con litio metálico en disolución etanólica y en este caso la sal férrica utilizada fue nitrato férrico nonahidratado en disolución etanólica. La reacción se llevó a cabo en atmósfera de aire y en una relación estequiométrica de 1:1. Este compuesto es análogo al compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$ anteriormente descrito.

Este compuesto es de color verde y también presenta fotocromicidad con el mismo cambio de verde olivo a morado cuando se le incide luz con una lámpara de filamento de tungsteno. Es importante señalar que bajo estas condiciones de reacción, no se obtienen los compuestos morados, siendo la función del disolvente importante en la obtención de los compuestos morados, que son en los que se ha propuesto una interacción con el oxígeno molecular.

En este caso el compuesto precipitó sin requerir una sal precipitante, ya que la estabilización de este compuesto se propone por la presencia de nitratos en el medio de reacción, pues se partió del compuesto $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, además la presencia de cloruros provenientes del triclóridrato del ligante, permite la formación del anión $[\text{FeCl}(\text{NO}_3)_3]^-$ ⁴⁷.

El análisis elemental se presenta a continuación:

	C	H	N
% calculado	29.34	3.69	17.11
% encontrado	29.09	4.40	17.47

Se puede corroborar la presencia del ligante en el compuesto ya que aparecen sus bandas en el infrarrojo. Las bandas en 1762, 826 y 768 cm^{-1} se asignan a los nitratos coordinados al hierro en el contraión: ⁴⁴

Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
3014	N-H v
2886	CH-H v
1762	NO_3^- coord.
1606	C=C arom
1572	N-H δ
826, 768	NO_3^- coord.

El espectro de infrarrojo se muestra a continuación:

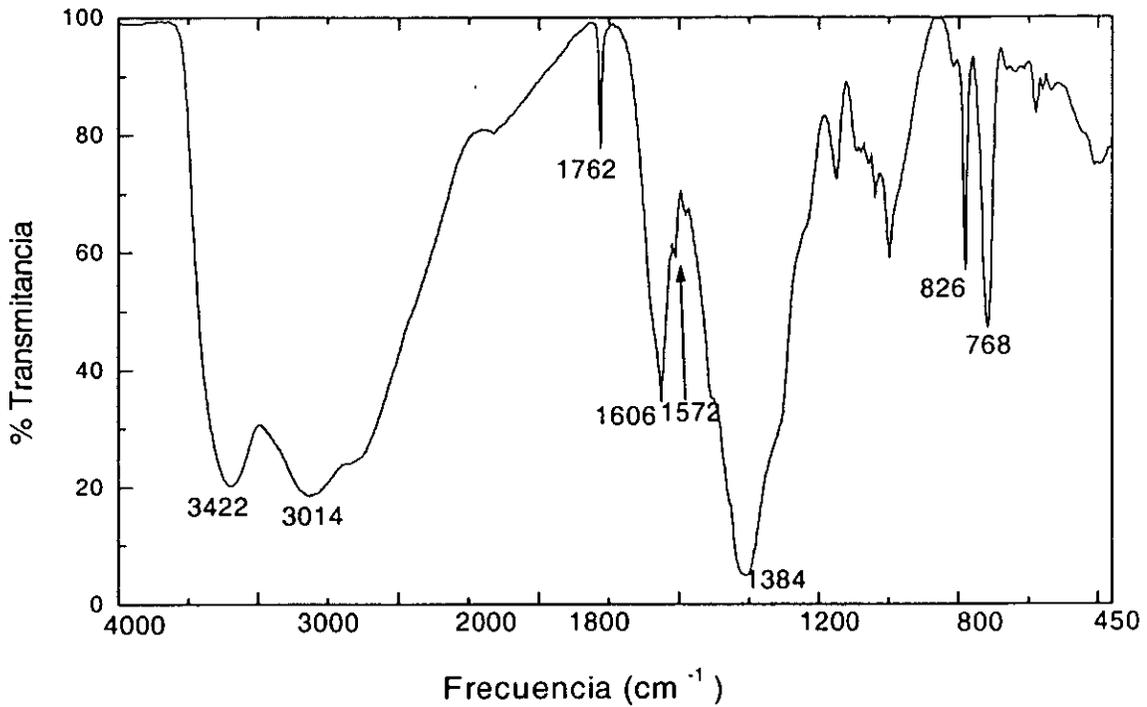


Fig.34.- Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}(\text{NO}_3)_3]$

El espectro de reflectancia difusa de este compuesto muestra un máximo en 436 y otro en 596 nm:

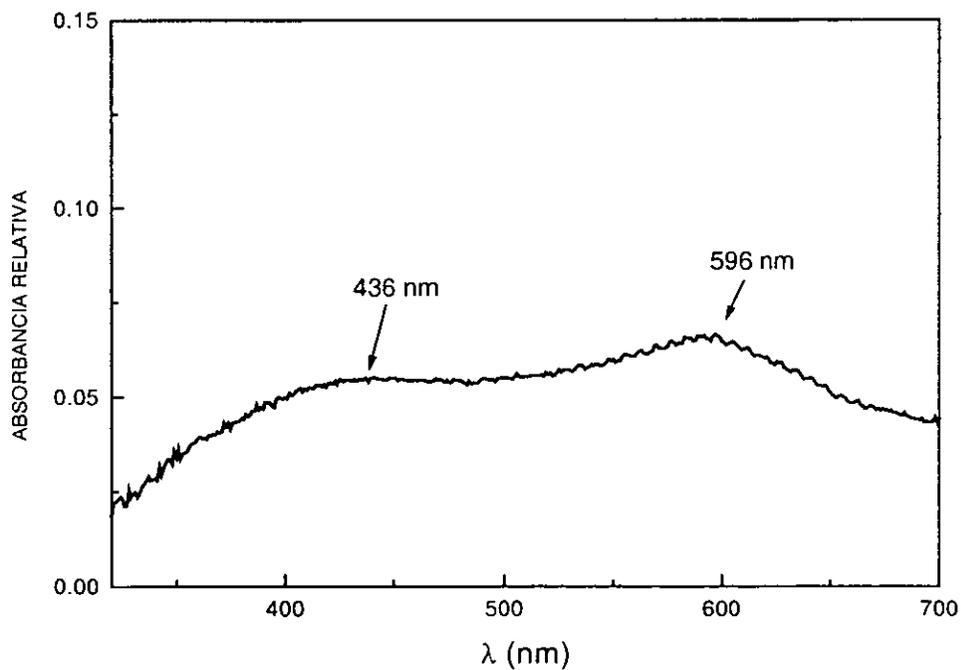


Fig.35.- Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}(\text{NO}_3)_3]$

mientras que el espectro electrónico en disolución acuosa, en donde se estabiliza el compuesto de color morado, muestra un máximo en 574 nm debido a la transición ${}^1A_1 \leftarrow {}^1T_1$ del hierro (II) de bajo espín^{45,46}:

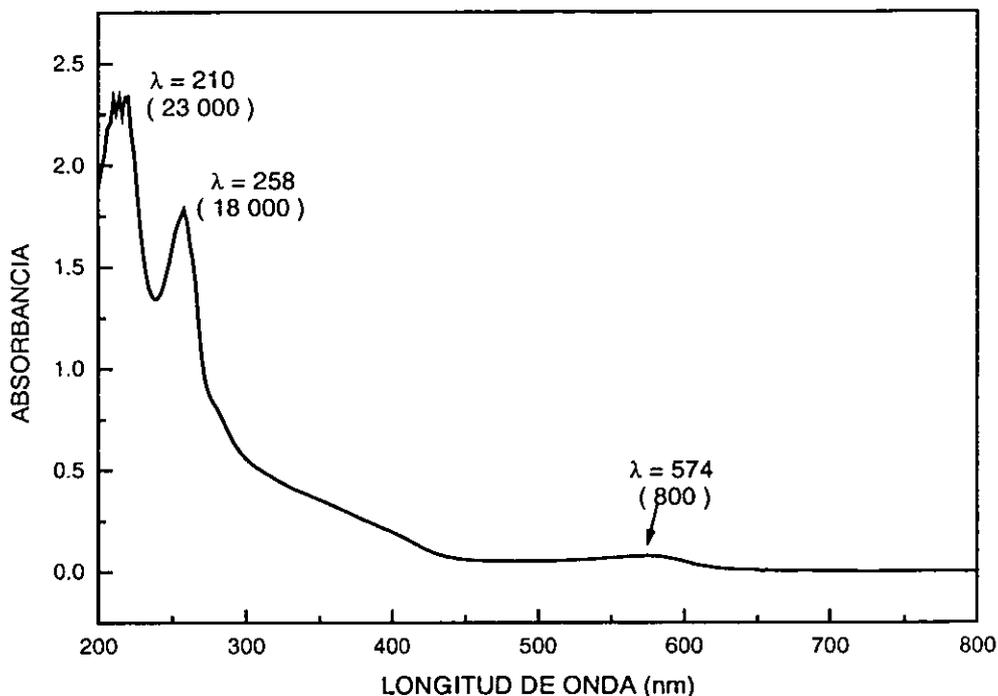


Fig. 36.- Espectro electrónico del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}(\text{NO}_3)_3]$ en agua ($\epsilon = 1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

El compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}(\text{NO}_3)_3]$ disuelto en DMSO es de color verde y al igual que el compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$, su espectro electrónico presenta un máximo en 582 nm correspondiente a la transición ${}^1A_1 \leftarrow {}^1T_1$ del hierro (II) de bajo espín del catión:

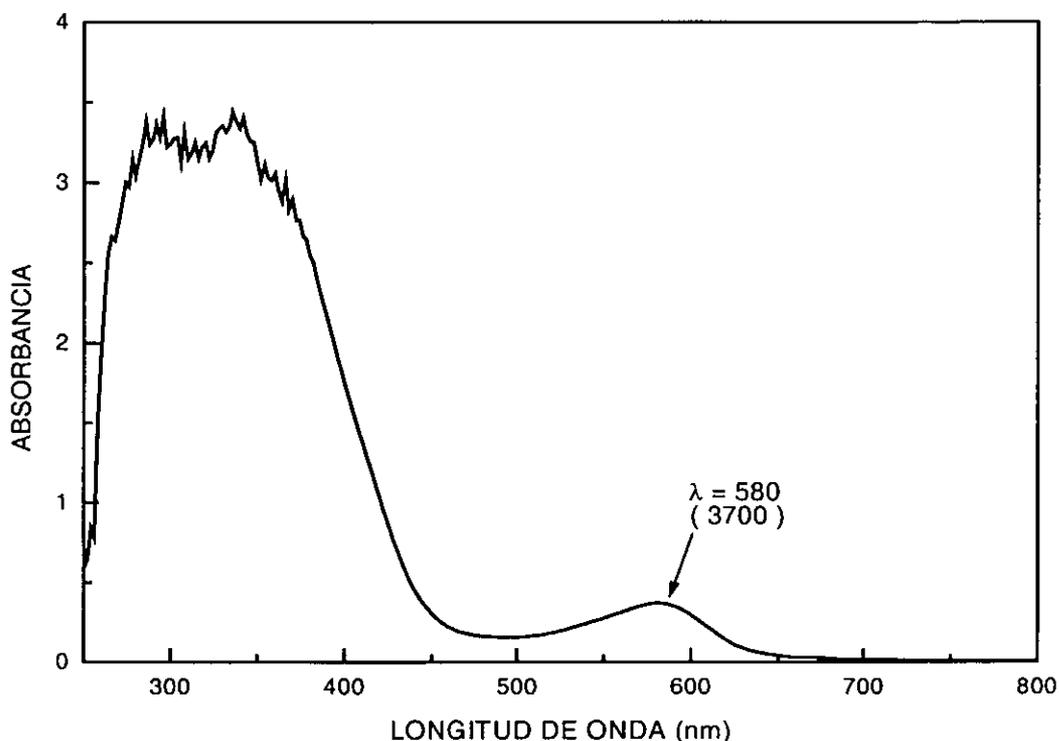


Fig.37.- Espectro electrónico del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}(\text{NO}_3)_3]$ en DMSO ($\epsilon = 1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

De acuerdo a lo anterior, la molécula propuesta para este compuesto es la siguiente:

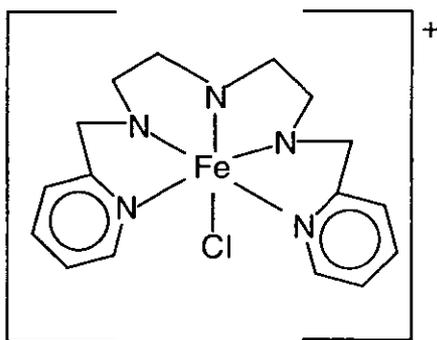


Fig. 38.- Estructura propuesta para el compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}(\text{NO}_3)_3]$

Estos resultados corroboran que en ambos compuestos fotocromicos, $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$ y $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}(\text{NO}_3)_3]$, el catión tiene la misma esfera de coordinación y únicamente difieren en el contraión.

En cuanto a sus propiedades magnéticas, el compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}(\text{NO}_3)_3]$, presenta un $\mu_{\text{ef.}} = 4.68$ MB obtenido a temperatura ambiente en estado sólido en una balanza de Faraday. El espectro de EPR a 133 K es de tipo anisotrópico y muestra una señal en $g = 4.1825$ atribuida al hierro (III) de alto espín ($S = 5/2$) del anión y otra señal ancha en $g = 2.0661$ que se asigna a un posible acoplamiento de radicales presentes en el compuesto.

Tanto en el compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$ anteriormente descrito, como en el compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}(\text{NO}_3)_3]$ cabe la posibilidad de tener radicales libres acoplados, responsables del fotocromismo observado en ambos compuestos, pues en sus respectivos espectros de epr muestran una banda muy ancha no esperada en la región de $g=2$, que es en donde se observan las bandas debidas a radicales. Para el Fe^{2+} de bajo espín del catión, no se esperan señales en epr.

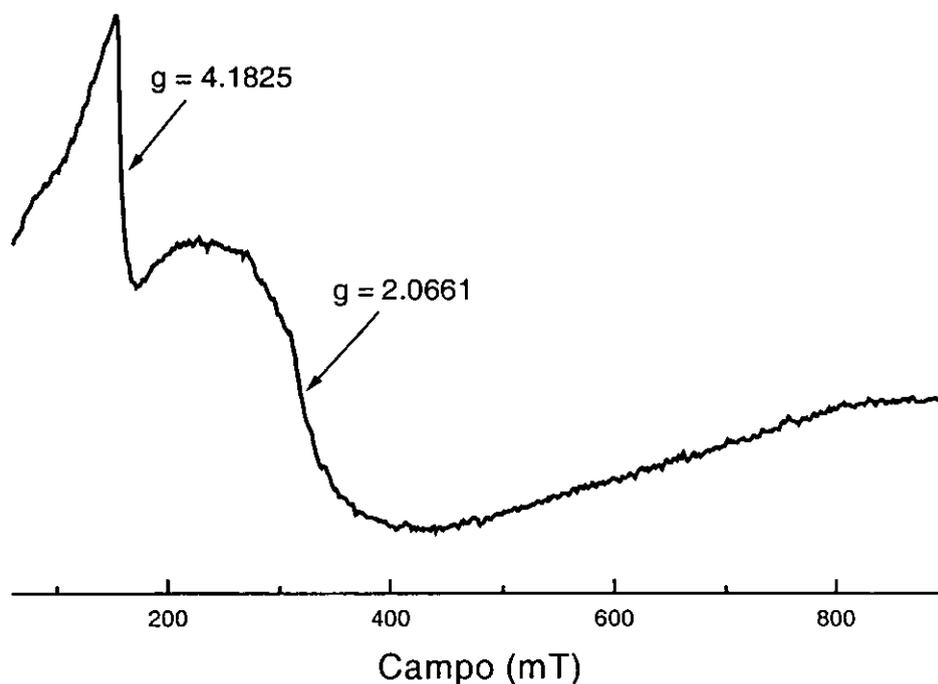
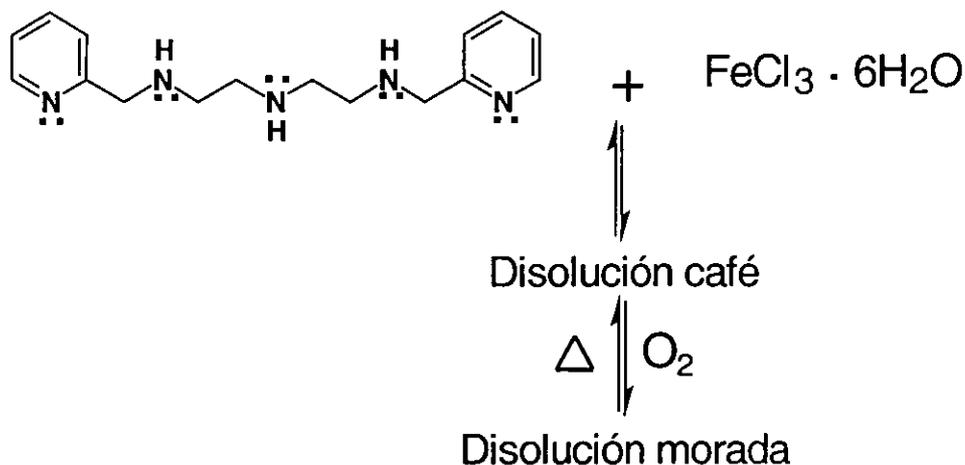


Fig.39.- Espectro epr del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}(\text{NO}_3)_3]$ a 133 K

Seguimiento de la Reacción de interacción con el oxígeno molecular.



Al llevar a cabo la reacción anterior en agua, se observó de inmediato la formación de una solución color café oscuro. Esta disolución se burbujeó directamente con oxígeno y conforme se llevó a cabo la reacción ocurrió un cambio gradual de café a morado pasando por un intermedio de color rojizo. El cambio de color es asignado a la formación del compuesto de coordinación $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{O}_2]^{2+}$. Dada la reactividad del oxígeno en la mezcla de reacción, se propone una interacción directa del compuesto de hierro formado y el oxígeno. Cada 30 minutos durante la oxigenación se obtuvo el espectro electrónico de la disolución (ver figura 40).

Posteriormente, la solución morada se calentó con el objeto de eliminar al oxígeno que se sugiere se coordina en el complejo y se observó que la disolución regresa al color café, lo que sugiere que al calentar la disolución el oxígeno se descoordina. Al volver a oxigenar la disolución café, se forma nuevamente el compuesto morado. Esta reacción reversible de oxigenación-desoxigenación se llevó a cabo durante varios ciclos, sin embargo, conforme el número de ciclos aumentó, también se observó la

formación de un subproducto sólido color café insoluble. A continuación se muestra una gráfica con los espectros electrónicos obtenidos durante la oxigenación, en donde se observa un máximo en 572 nm que incrementa su valor de absorbancia conforme transcurre la oxigenación:

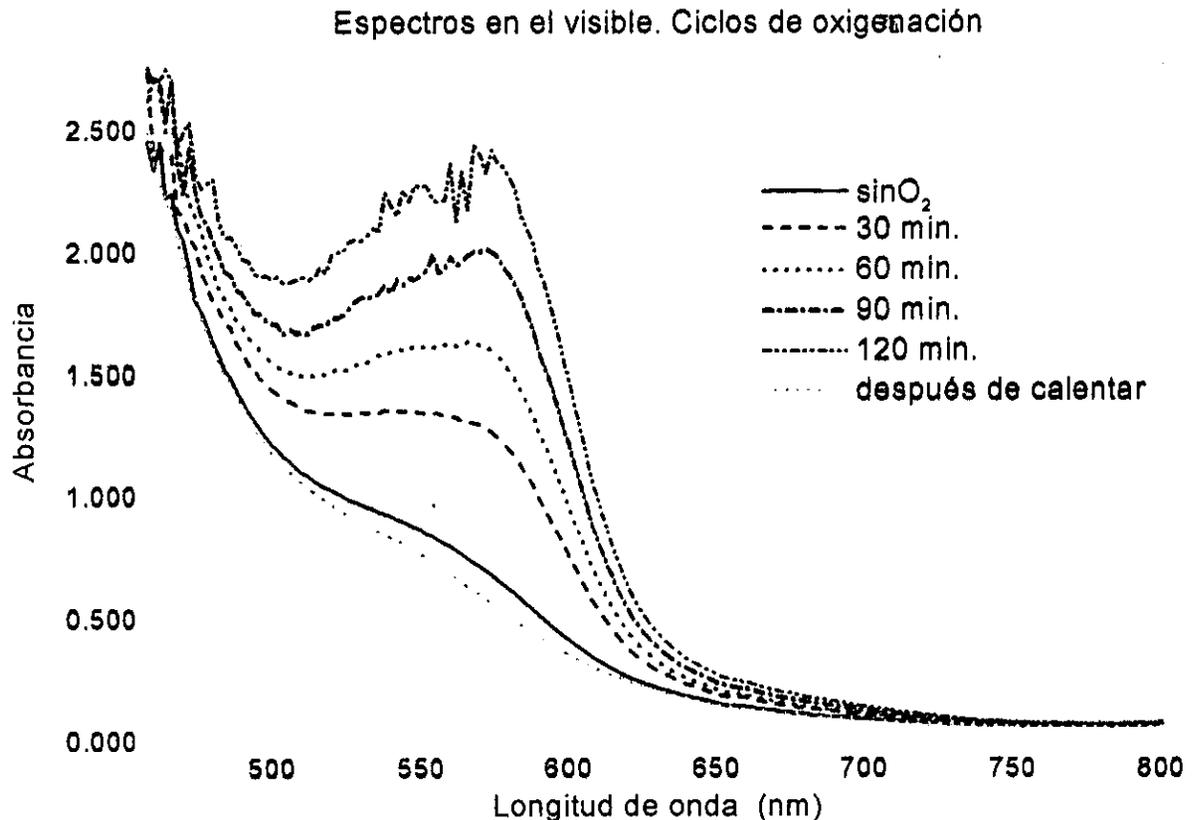


Fig.40.- Espectros electrónicos obtenidos en los ciclos de oxigenación de la reacción hierro-picdien en disolución acuosa.

Por otra parte, se realizó un experimento similar al anterior pero seguido por EPR. En este caso, la medición se efectuó en una celda especial de cuarzo plana, en la que pudimos observar las señales del compuesto sin que interfiriera el agua. El agua absorbe las microondas, por lo que en otras condiciones, no hubiera sido posible observar las señales de interés.

Al inicio de este experimento se observó en el epr a temperatura ambiental, cuando la disolución era color café sin oxigenar (figura 41), un espectro de seis líneas de mediana intensidad en la región de g cercana a 2 y a medida que se oxigenó la disolución y alcanzó el color morado esperado, las seis señales aumentaron de intensidad (figura 42).

Cuando la solución color café (sin oxígeno) se enfrió a 77 K (figura 43), el espectro de epr se resolvió, presentando una señal en $g \approx 4.3$ y otra señal en $g \approx 2$, que en principio se asignan a un hierro III de alto espín y otro hierro III de bajo espín respectivamente.

Después de aproximadamente seis horas de reacción, se obtiene el espectro de la disolución morada a 77 K (figura 44), en el cual se observaron nuevamente las señales de $g \approx 4.3$ y $g \approx 2$ y adicionalmente se observó la aparición de dos señales asignadas a radicales libres dentro de la señal de hierro de bajo espín en $g \approx 2$.

El espectro de la disolución morada a 77 K presenta la misma morfología que los espectros de los compuestos morados obtenidos en polvo, tal como es el caso del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien-OH})\text{O}_2](\text{PF}_6)(\text{Cl})_{1.75}[\text{FeCl}_4]_{0.25}$ que presenta dos señales de radical libre, uno de ellos dinámico respecto a la temperatura.

Para la asignación de los valores de g , se usó como referencia un marcador de manganeso (II) cuya señal presenta un valor de $g = 2$ que coincide con el valor de las señales del compuesto. Sin embargo, el espectro a baja temperatura (77 K) del marcador de manganeso no se modifica, es decir, permanece la señal isotrópica típica, lo que definitivamente descarta la posibilidad de que las seis señales observadas tanto en la disolución café como en la morada a 300 K sean de impurezas de manganeso. En principio podría pensarse que el espectro isotrópico de seis bandas pertenece a una señal de manganeso (II) puesto que esta especie presenta en $g \approx 2$ un espectro isotrópico típico de seis señales en banda X.²² Sin embargo, cuando el espectro se obtiene a 77K, este cambia

totalmente a un espectro rómbico de dos señales en $g = 4.3$ y $g = 2$ respectivamente, como se describió anteriormente.

Por otro lado, se propone que los radicales libres son producto de la interacción del compuesto de coordinación de hierro-picdien con el oxígeno, pues es a medida en que se burbujea oxígeno al seno de la reacción, como se van observando las señales en epr de estos radicales a 77 K.

A continuación se presentan los espectros obtenidos durante el experimento:

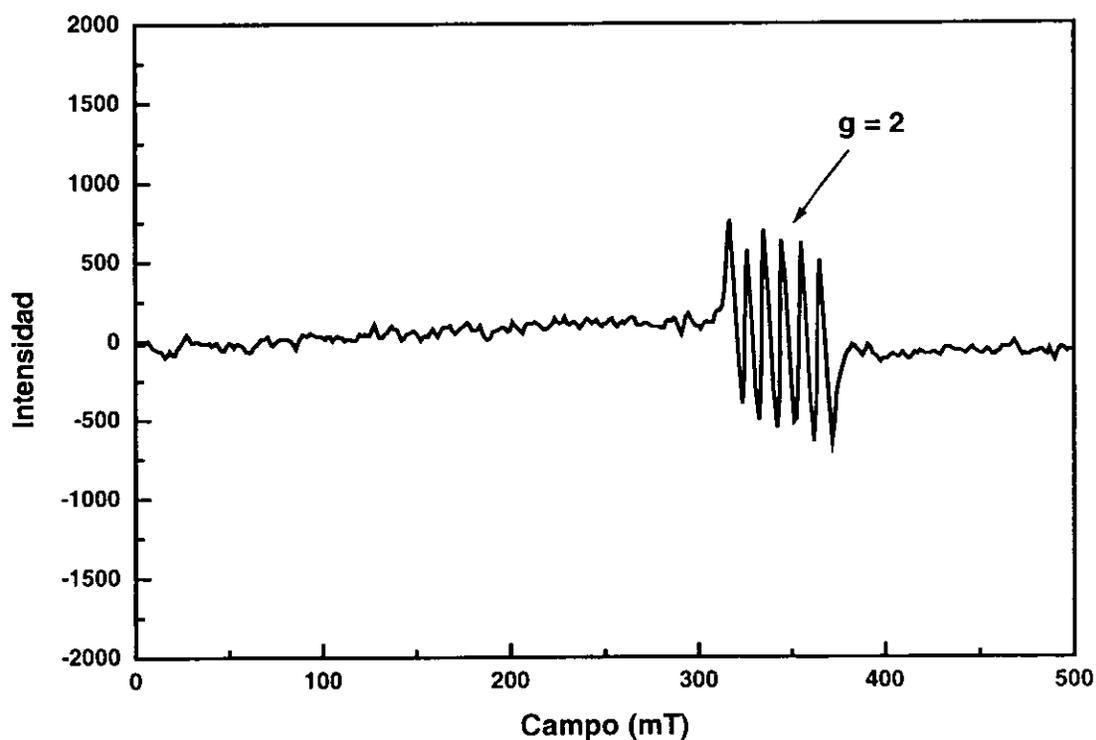


Fig.41.- Espectro epr de la disolución café a 300 K, en una celda de cuarzo plana.

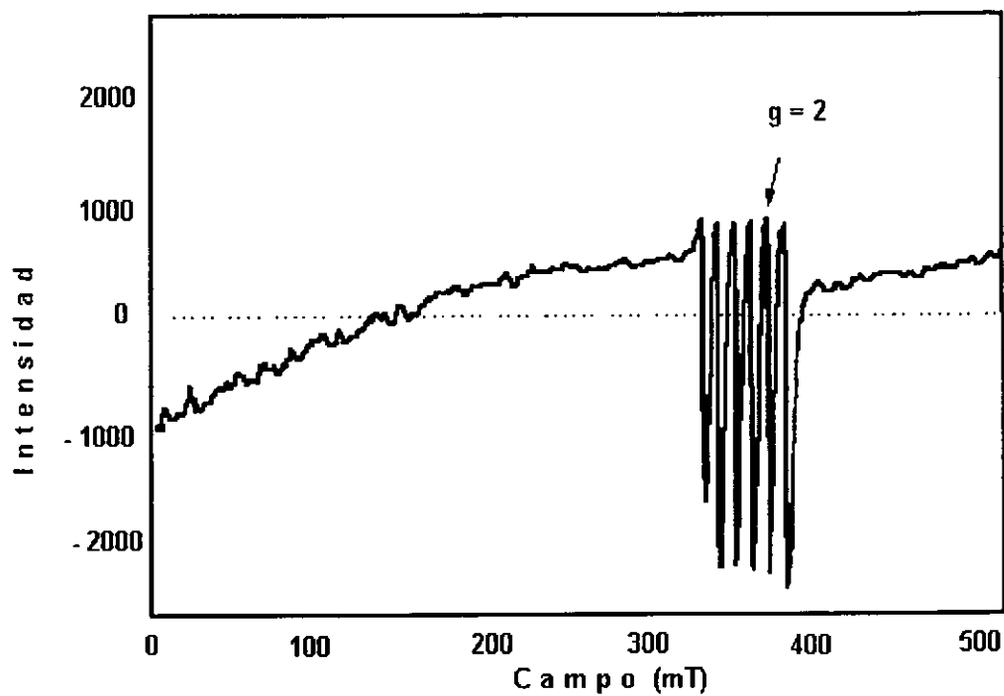


Fig.42.- Espectro epr de la disolución morada a 300 K, en una celda de cuarzo plana.

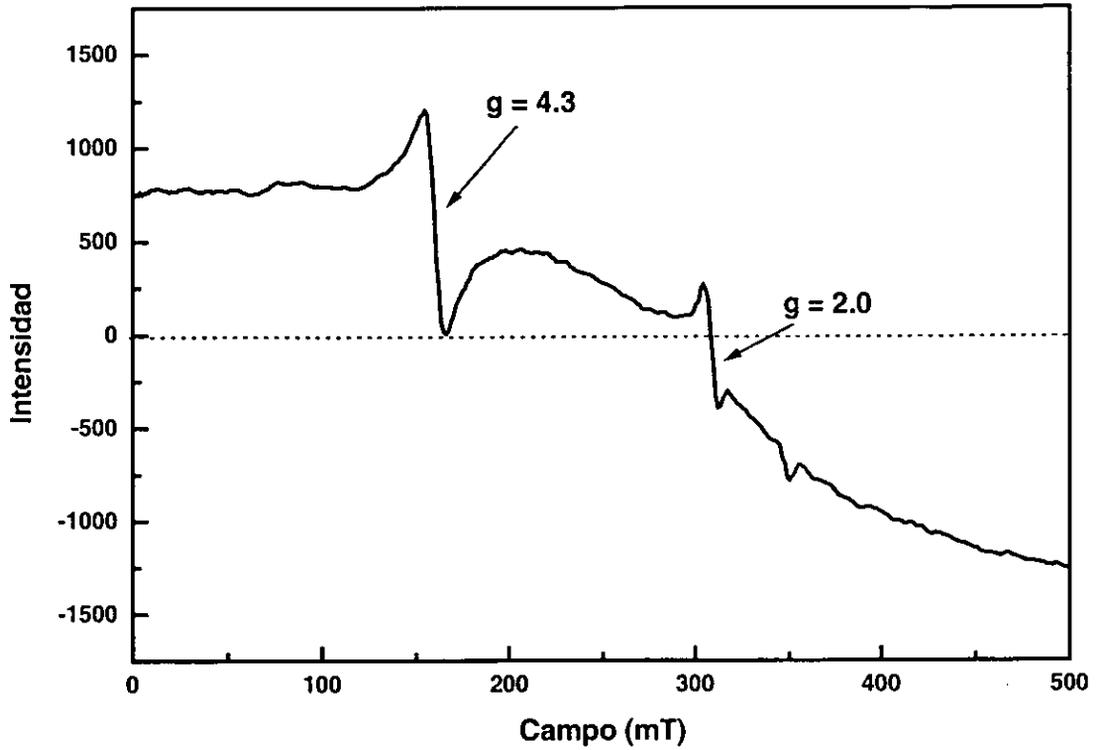


Fig. 43.- Espectro epr del vidrio del compuesto café a 77 K.

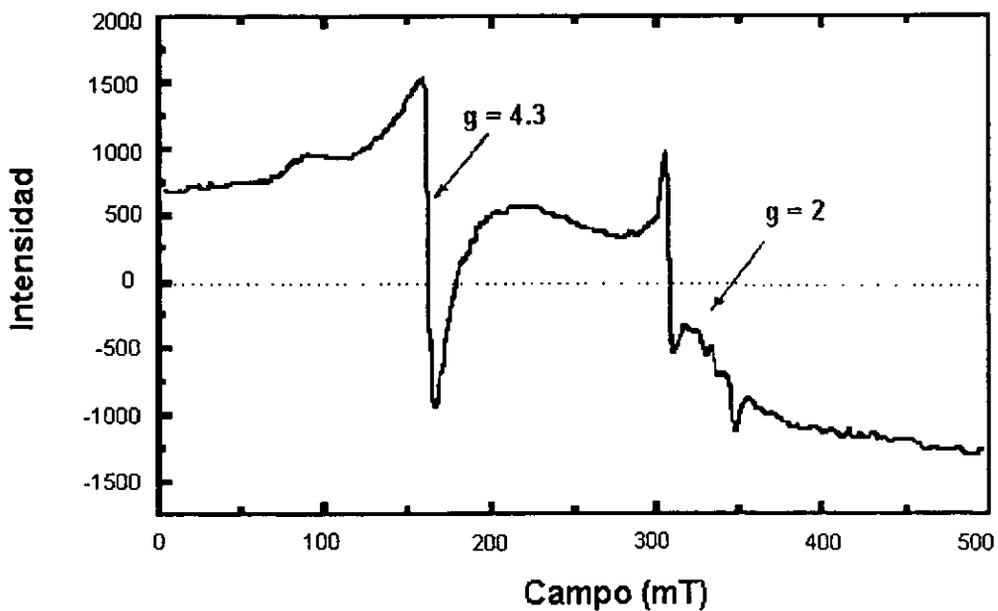


Fig. 44.- Espectro epr del vidrio del compuesto morado a 77 K.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

- ♦ La interacción reversible de los compuestos de coordinación hierro-picdien con oxígeno molecular se manifiesta en la formación de un compuesto en disolución acuosa color café que al reaccionar con oxígeno promueve la formación de un compuesto color morado de mayor estabilidad. Estos compuestos se forman, siempre y cuando exista un pH constante de 4.7, pues de otra forma, cuando el pH de la mezcla de reacción es ácido, se favorecen reacciones de aumento de tamaño de ligante.
- ♦ Para la formación de los compuestos morados en disolución acuosa, basta la presencia de oxígeno molecular proveniente ya sea del aire o del agua utilizada como disolvente, favoreciéndose esta reacción a baja temperatura.
- ♦ El pH de la reacción es determinante para la formación de los compuestos de hierro en distinto estado de oxidación. A $\text{pH} \approx 4.7$ se lleva a cabo la formación de compuestos de coordinación hierro-picdien, donde el hierro se encuentra en estado de oxidación (III). Por otro lado, cuando la mezcla final de reacción se encuentra a pH ácido (≈ 2.2) se forman los compuestos de coordinación en donde el hierro presenta estado de oxidación (II). De igual forma, al trabajar en etanol, la formación de compuestos de hierro (II) es favorecida.

- ◆ Al llevar a cabo la reacción de hierro (III) mas triclórhidrato de picdien en etanol, bajo atmósfera de aire, favorece la reacción de formación de compuestos de estado de oxidación (II). Además, no se requiere de sal precipitante para aislar el compuesto.
- ◆ Los compuestos de hierro (II) obtenidos de etanol, presentan fotocromismo.
- ◆ Las propiedades magnéticas del compuesto fotocromico $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$ son particularmente interesantes. Este compuesto presenta comportamientos no comunes, pues el momento magnético dependiente de la temperatura presenta un valor de 6.28 MB, con una tendencia a seguir aumentando al incrementar la temperatura, sin observarse la meseta esperada para un compuesto de comportamiento Curie-Weiss.
- ◆ Se propone que las reacciones de formación de los compuestos hierro-picdien en presencia de O_2 aislados en este trabajo, se llevan a cabo vía radicales libres. Los espectros de epr de la mayoría de las especies aisladas, muestran señales que se asignan a radicales. También se evidencian en el experimento de seguimiento por epr de la formación del compuesto morado en disolución acuosa.

BIBLIOGRAFÍA

1. - Bertini I., Gray H., Lippard S., Valentine J.S. *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books. USA 1994, pp. 1-167.
2. - Voet and Voet. *Biochemistry*. John Wiley and Sons. USA, 1990. pp 210-241.
- 3.- Vaska L., *Acc. Chem. Res.* , 1976, 9, p. 175.
- 4.- Jones, R.D., Summerville, D. A., y Basolo, F., *Chem. Rev.*, 79, 129, 1979.
- 5.- Vogt, L.H., Faigenbaum, H.M. y Wiberley, S.E., *Chem. Rev.*, 63, 269, 1963.
- 6.-Tsumaki, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 13, 252, 1938.
- 7.- Drake, J. F., *Nature*, 182, 1084, 1958.
- 8.- Nakamoto, K., *Coord. Chem. Rev.*, 100, 363, 1990.
- 9.- Niederhoffer, E. C., Timmons, J. H., and Martell, A.E., *Chem. Rev.*, 84, 137, 1984.
- 10.- R.K. Murmann and E.A. Healy. *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 93, 2092.
- 11.- P. Krumholz, *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 609.
- 12.-E.R. Gardner, F. M. Mekhail and J. Burgess, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1974, 6, 133.
- 13.- P. Krumholz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 2163.
- 14.- A. M. da Costa Ferreira and H. E. Toma, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983, 2151.
- 15.- V. L. Goedken. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1972, 207.
- 16.- Raleigh C. J.; Martell A.E. *Inorg. Chem.* 1985, 24, pp. 142 - 148.
- 17.- Círigo Landgrave C. *Tesis de Licenciatura*, Facultad de Química, UNAM, 1991
- 18.- D. Ramírez, M. Méndez, I. Zenteno, M.E. Sosa, R. Zamorano. *Estudio magnético de nuevos transportadores de oxígeno mediante EPR*. V Coloquio de Investigación, ESFM. IPN. 1996. pp 16-21
- 19.- Ramírez Rosales D. *Tesis Maestría en Ciencias*. ESFM, IPN. 1995.

- 20.- Ortiz Frade L.A., *Tesis de Licenciatura*, Facultad de Química, UNAM, 1997.
- 21.- Ortiz Frade, et al. *XXXIII International Conference on Coordination Chemistry*. Florence Italy. 1998, p. 188.
- 22.- Drago, R. *Physical Methods for Chemists*. Saunders College Publishing., 1992. pp. 559-586.
- 23.- Mabss, F. E. *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*. Elsevier. 1st. ed. Netherlands, 1992. p. 30.
- 24.- D. Ramírez-Rosales. *Tesis de Licenciatura*. ESFM-IPN, 1994.
- 25.- E.T. Smith, M.W.W. Adams. *Biochimica et Biophysica Acta*. 1206, 1994, pp. 105-112.
- 26.- Meier B. et al. *Biochem. J.* 1995, 310, pp. 945-950.
- 27.- Sahlin M. et al. *Journal of Biological Chemistry*. 1995, 270, No. 21, pp. 12361-12372.
- 28.- Ling J. et al. *J. Biol. Chem.* 1994 269, pp. 5595 - 5601.
- 29.- Herrick R.C., Stapleton H. J. *The Journal of Chemical Physics*. Vol. 65. No. 11, 1976, pp. 4778-4785.
- 30.- Pispisa B., et al. *J. Phys. Chem.* 1988, 92, pp. 3422-3429.
- 31.- Sakurai H., Tsuchiya K. Migita K., *Inorganic Chemistry*, Vol. 27, No. 22, 1988, pp. 3877 - 3879.
- 32.- Burger R. M. et al. *J. Biol. Chem.* 1981. 256, p. 11636.
- 33.- Guajardo R. , et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. 115. pp. 7971-7977.
- 34.- Becker D. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1996. 118, pp. 905 - 906.
- 35.- Schulten K. *J. Chem. Phys.* 1985. Vol. 82. No. 3. pp. 1312 - 1316.
- 36.- E. Ahmed, C. Chatterjee, C. J. Cooksey, M. L. Tobe, G. Williams and M. Humanes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1989, 645)
- 37.- Angelici, R. J. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, 2a. edición. W.B Saunders Company. USA, 1977 pp. 213.
- 38.- Cotton F.A. et al. *Química Inorgánica Básica*. Edit. Limusa, 1984, p. 56.

-
- 39.- K. Ogura and K. Takamagari, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 1519.
- 40.- D. Coucouvanis *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 2460.
- 41.- A. K. Cheetham *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 3136, 3141.
- 42.- D.J. C. Yates and J.A. McHenry, *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 3193.
- 43.- M.E. Sosa, R.A. Toscano, *Acta Cryst.* 1987, C53, 1585-1588.
- 44.- K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley-Interscience Pub. 3th ed. USA, 1978, pp. 137,246,247.
- 45.- Toftlund H. and S. Y-Andersen. *Acta Chem. Scandinavica*. A35, 1981, 575-585.
- 46.- Bradley, G. *et al.* *J. Chem. Soc. Dalton*, 7, 1474, 1977, pp. 522-526.
- 47.- F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed. USA, 1988, p. 710.
- 48.- Werner, A. *Chem. Ber.*, 1914, 47, p. 3087

ANEXO

Compuesto $\text{Fe}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)\text{Zn}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12}$

En las síntesis de los compuestos morados obtenidos cuando el pH de reacción es de 4.7, coprecipita un compuesto de color café, el cual es insoluble tanto en disolventes polares como no polares. Por el contrario, al trabajar las síntesis a $\text{pH} \approx 2.2$ como es el caso del compuesto $[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O})](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la formación de este compuesto café no se favorece. En el presente anexo se muestran algunos resultados de la caracterización de este compuesto café, cuya fórmula mínima propuesta es $\text{Fe}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)\text{Zn}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12}$.

Aún cuando no contamos con los elementos suficientes para la elucidación de la estructura de este compuesto, deseamos dejar evidencia escrita en esta tesis de los resultados obtenidos.

Para el aislamiento de este compuesto café, se llevó a cabo la reacción de formación del compuesto morado, bajo las mismas condiciones de reacción del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien-OH})\text{O}_2](\text{PF}_6)(\text{Cl})_{1.75}[\text{FeCl}_4]_{0.25}$ antes descrito, con la diferencia de que se partió de sulfato ferroso. En este experimento se hizo reaccionar una disolución acuosa de 0.2779 g de sulfato ferroso hexahidratado mas una disolución acuosa de 0.2990 g de ligante picdien obtenido de la síntesis con acetatos. De esta síntesis, se obtuvo el compuesto café cuyo análisis elemental se presenta a continuación:

	C	H	N	S
% calculado	18.55	3.41	6.76	6.19
% encontrado	19.44	3.87	5.91	6.53

El espectro de infrarrojo de este compuesto muestra las siguientes bandas, de las cuales se puede advertir la presencia del ligante orgánico picdien, al igual que una banda muy ancha en la región entre 3000 -3400 cm^{-1} que junto con el análisis elemental, nos hace proponer los grupos hidroxilo:

Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
3402	O-H
3246	N-H v
1608	C=C arom
1574	N-H δ
1442	CH ₂ δ
1116 , 616	SO ₄ ⁼
1050 , 976	O-H δ

De acuerdo con la literatura⁴⁴, las bandas en 1116 y 646 cm^{-1} son asignadas a grupos SO₄⁼ en la molécula. El espectro de infrarrojo se muestra a continuación:

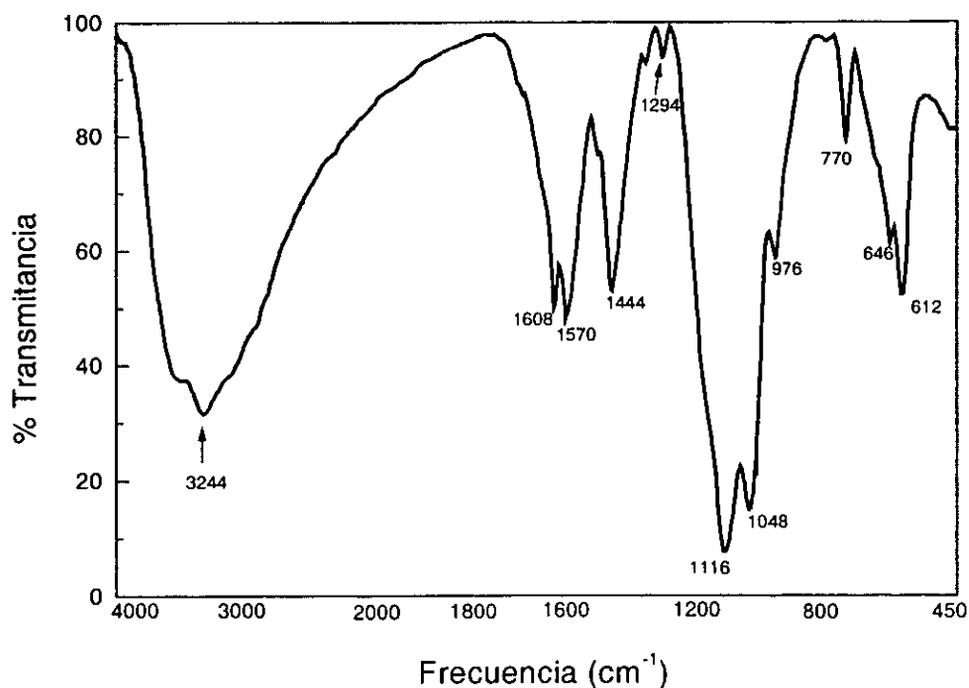


Fig.45.- Espectro infrarrojo del compuesto $\text{Fe}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)\text{Zn}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12}$

En la literatura, Alfred Werner ⁴⁸ reporta un compuesto polinuclear de cobalto, libre de átomos de carbono, cuya estructura presenta únicamente ligantes OH⁻ y NH₃:

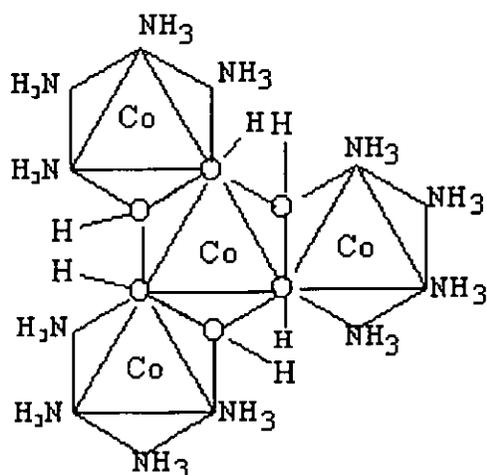


Fig. 46.- Estructura del compuesto polinuclear reportado por Werner

Tomando como modelo este ejemplo y de acuerdo a la fórmula mínima propuesta, se sugiere como primera hipótesis que en el compuesto $\text{Fe}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)\text{Zn}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12}$, los grupos OH⁻, SO₄⁼ y el ligante picdien estén coordinados a los átomos de hierro y zinc en un arreglo similar al compuesto de Werner.

Se obtuvo la susceptibilidad magnética de masa de este compuesto, resultando ser de $\chi_g = 1.0828$ (unidades cgs g⁻¹). Adicionalmente, se obtuvo el espectro epr de este compuesto a 300 K, obteniéndose un espectro de 6 líneas perfectamente definidas de tipo isotrópico, en la región de $g = 2.047$, las cuales no cambian al enfriar el compuesto a 77 K. Es importante mencionar que el espectro de epr de este compuesto es muy similar al obtenido en el seguimiento de la oxigenación, cuando se obtiene el espectro de epr de la solución café a 300 K (ver figura 39), para cuya explicación se requiere de un análisis más profundo con mayores evidencias experimentales. El espectro se muestra a continuación:

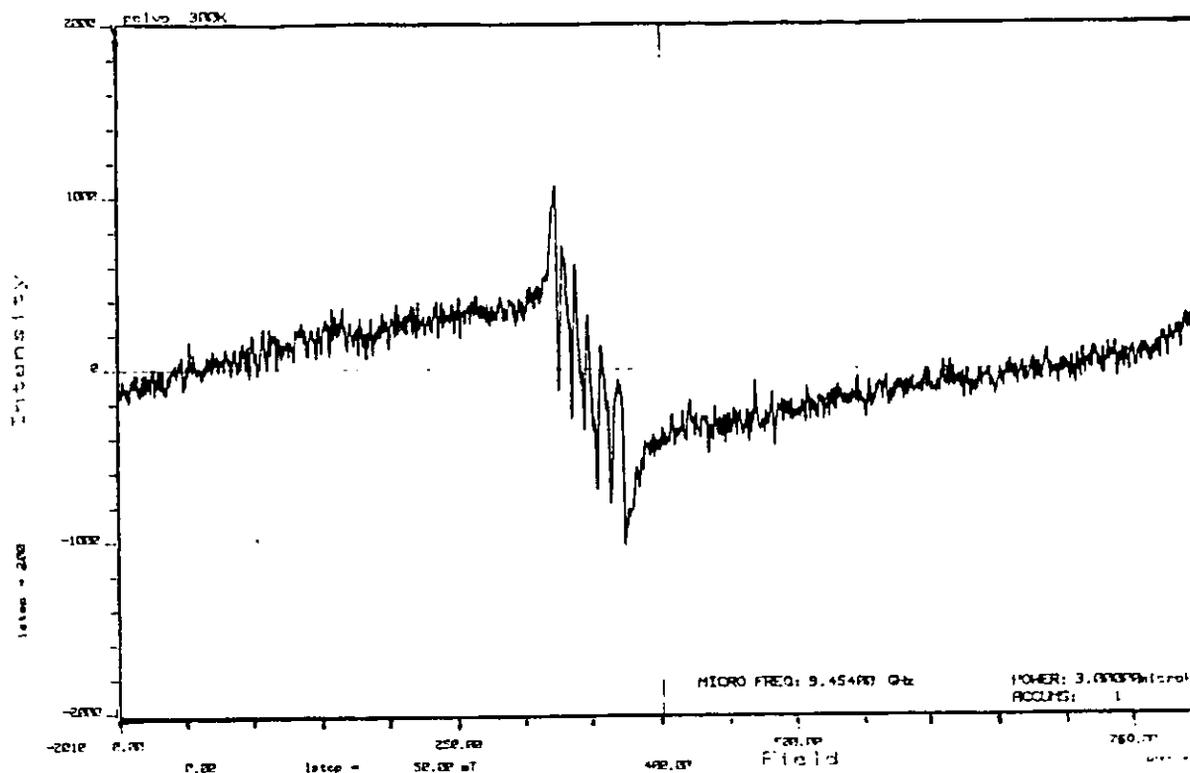


Fig. 47.- Espectro EPR a 300 K del compuesto $\text{Fe}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)\text{Zn}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12}$

El espectro de Mössbauer de este compuesto muestra un doblete típico de hierro, con un desplazamiento isomérico de 0.2037 y un desdoblamiento cuadrupolar de 0.6979, lo que indica la presencia de especies de Fe(III) de bajo espín. Esto es consistente con el valor de g encontrado en el epr, sin embargo, la asignación del estado de oxidación del metal de acuerdo al espectro de Mössbauer es un tanto relativa puesto que los valores de desplazamiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar de este compuesto caen justamente en la región en la cual se traslapan los valores

esperados para hierro III de alto espín y los esperados para hierro III de bajo espín. El espectro de Mössbauer se muestra a continuación:

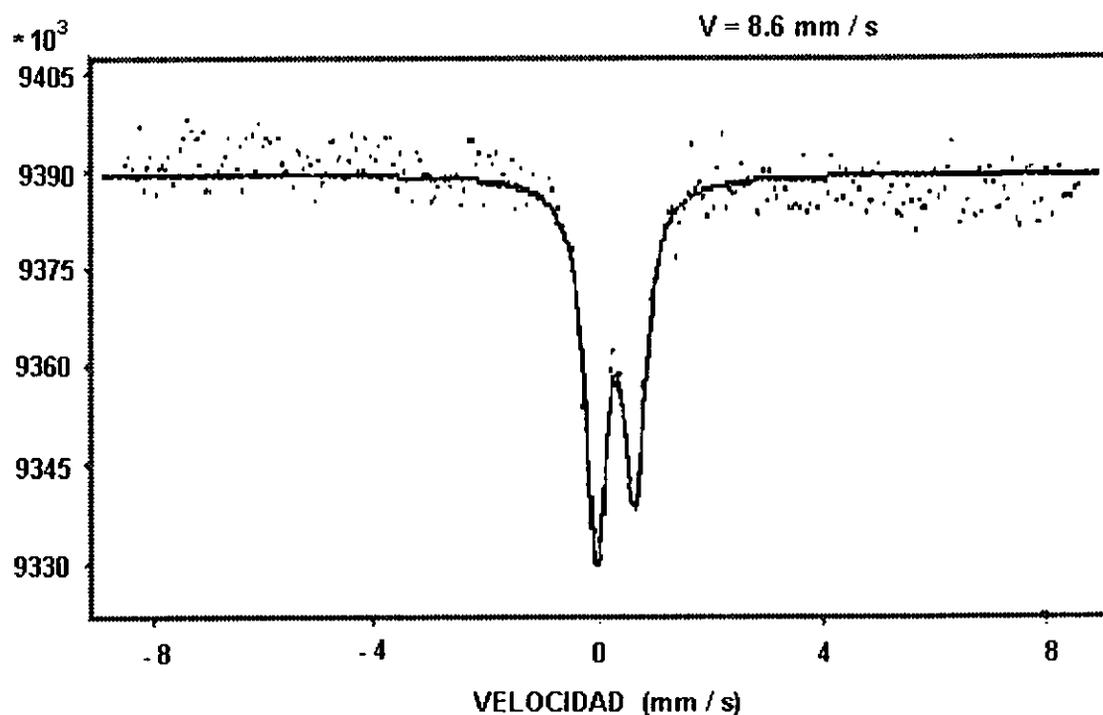


Fig. 48.- Espectro Mössbauer del compuesto $\text{Fe}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)\text{Zn}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12}$

Por otro lado, se realizó la medición de susceptibilidad magnética a diferentes temperaturas, cuyos resultados requieren de un estudio más profundo para su explicación. La gráfica de las mediciones de susceptibilidad magnética a diferentes temperaturas se muestra a continuación:

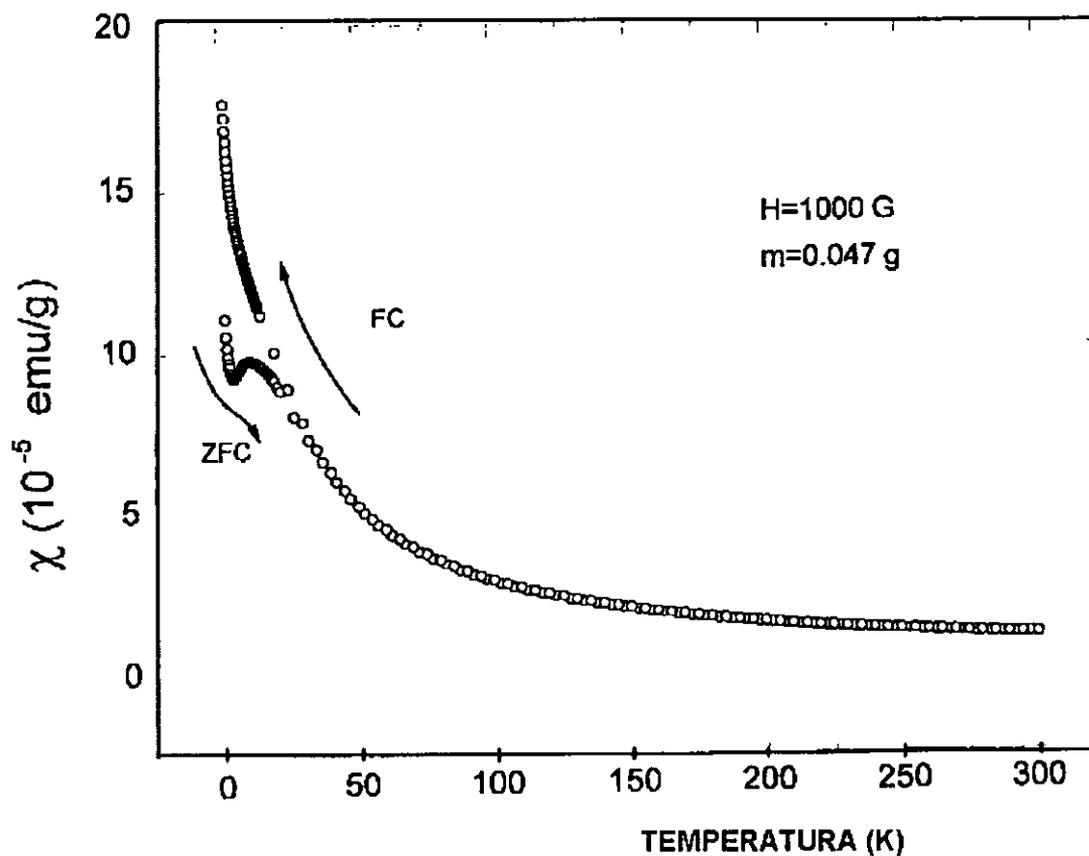


Fig. 49.- Susceptibilidad magnética del compuesto $\text{Fe}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)\text{Zn}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12}$ a temperatura variable.

Aún cuando no contamos con los elementos necesarios para la completa interpretación de esta gráfica, deseamos dejar evidencia escrita en esta tesis de que se trata de un comportamiento poco común, como antecedente para futuras investigaciones.