

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MAGNÉTICA DE
COMPUESTOS DE HIERRO(III) CON LIGANTES
BENCIMIDAZÓLICOS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

YOLIA JUDITH LEÓN PAREDES

MÉXICO, D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

À Ti

À Ustedes

Agradecimientos

A la Dra. Silvia E. Castillo Blum, por haberme asesorado y proporcionado los medios para incursionar en el área científica.

A la Dra. Norah Y. Barba Behrens y al Dr. Hugo Torrens por sus valiosos cometarios durante la realización de esta tesis.

Al apoyo técnico de la USAI:

- *A la Dra. Martha E. Sosa Torres y Alejandro Solano Peralta por la obtención de los espectros de RPE.*
- *A la Q. Marisela Gutiérrez por la obtención de los espectros de IR.*
- *A la Q.F.B. Margarita Guzmán y a la Q.F.B. Yeni Islas por la obtención de los análisis elementales.*
- *A la Q. Georgina Duarte por la obtención de los espectros de masas.*
- *A la Q. Margarita Portilla B. por la obtención de los análisis termogravimétricos.*

A Noel Nava del Instituto Mexicano del Petróleo por la obtención de los espectros de Mössbauer.

A Paty Fierro por su apoyo y amistad.

Al Proyecto IN211803 de DGAPA-UNAM y al proyecto 41128 de CONACYT, por el apoyo económico brindado para la realización de ésta Tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme permitido VIVIR aquí y por abrirme las puertas de todas sus escuelas y facultades.

*Por la gloria de mi equipo
El espíritu hablará
México
Pumas
Universidad*

No tengo palabras para agradecerles

TODO

Por la herencia familiar
Por las alegrías

A mis padres: Salvador y Lilia
A mis hermanos: Luci y Gerri
A mis abuelitas: Lucia y Gloria
A los Leones
A los Paredes

A mis grandes amigos
We were together a lot and it was good times for all of us.
Acid, the ocean, poetry and music.
J. M.(1943-1971)

Los de las vacaciones

Sandra, Gaby, Fidel, Carlos, Alfonso y Darío

Los colegas

Tania, Cesar, Carmen y Paola.

Los del lab. 214

Yamilet, Xiomara, Juan, Kiram, Israel, Flor, Sandra y Juan
Carlos.

Los vecinos

Horacio, Yoe, Omar, Israel y Dona

Los de otras Facultades

Eréndira y Mildret

Y a todos aquellos que han disfrutado conmigo de la Universidad

Jurado asignado:

Presidente	Norah Yolanda Barba Beherens
Vocal	Hugo Torrens Miquel
Secretario	Silvia Elena Castillo Blum
1^{er} suplente	Laura María Gasque Silva
2° suplente	Martha Elena Sosa Torres

Sitio donde se desarrollo el tema: Laboratorio 214 de la División de Estudios de Posgrado. Edificio B. Facultad de Química. UNAM.

ASESOR: Silvia Elena Castillo Blum

SUSTENTANTE: Yolia Judith León Paredes

INDICE

1 INTRODUCCIÓN	3
2 OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo general	5
2.2 Objetivos particulares	5
3 FUNDAMENTO TEÓRICO	6
3.1 Teorías	7
3.2 Magnetismo	9
3.3 Espectroscopía electromagnética	11
3.3.1 Espectroscopía Mössbauer	11
3.3.2 Espectroscopía electrónica: UV- visible	18
3.3.3 Espectroscopía infrarroja	19
3.3.4 Resonancia Paramagnética Electrónica	20
4 ANTECEDENTES	25
4.1 Bioinorgánica	26
4.2 El hierro	29
4.3 Diseño de ligantes para el hierro	32
4.3.1 El bencimidazol	32
4.3.2 Ligantes en esta tesis	36
5 SECCIÓN EXPERIMENTAL	40
5.1 Metodología	40
5.2 Reactivos	40
5.3 Instrumentación	41
5.4 Síntesis de los compuestos de coordinación	42
5.4.1 Síntesis a partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	42
5.4.2 Síntesis a partir de $[\text{Fe}(\text{dmsO})_6](\text{NO}_3)_3$	42
6 ANALISIS	44
6.1 Caracterización química	45
6.1.1 Compuestos de coordinación con ligantes bidentados	45
6.1.2 Compuestos de coordinación con ligantes polidentados	46
6.2 Caracterización Espectroscópica	48
6.2.1 Espectroscopía IR	48
6.2.2 Espectroscopía electrónica: UV- visible	49
6.3 Caracterización magnética	53
6.3.1 Momento magnético efectivo	53
6.3.2 Espectroscopía Mössbauer	54
6.3.3 Espectroscopía de RPE	58
CONCLUSIONES	64
BIBLIOGRAFIA	68
ANEXO 1	73

ABREVIATURAS

2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina	bbimpy
2-(2'-piridil)bencimidazol	2pb
2-(4-tiazolil) bencimidazol	4tb
2-guanidinobencimidazol	2gb
Análisis elemental calculado	<i>Anal. Cal.</i>
Análisis elemental experimental	<i>Anal. Exp.</i>
Análisis termogravimétrico	TGA
Constante giromagnética	g
Desdoblamiento cuadrupolar	ΔE_Q
Desdoblamiento magnético	ΔE_M
Desplazamiento isomérico	δ
Dimetil sulfóxido	dmsO
Etanol	EtOH
Fast atom bombardment	FAB
Infrarrojo	IR
Metanol	MeOH
Momento magnético efectivo	μ_{eff}
Resonancia paramagnética electrónica	RPE
Superóxido dismutasa	SOD
Tris(2-bencimidazolilmetil)amina	ntb
Ultravioleta	UV

1 INTRODUCCIÓN

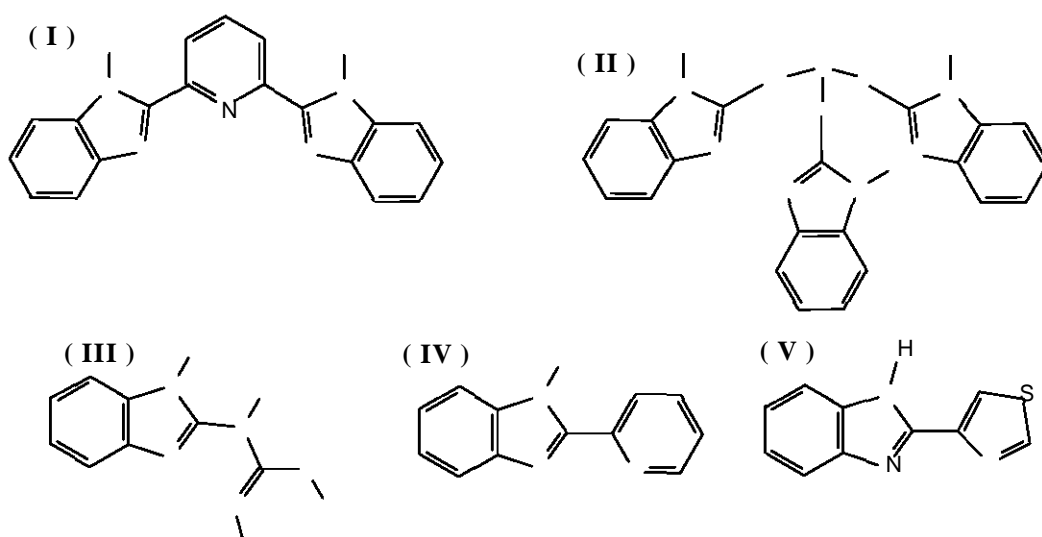
A mediados de 1950 Marcus ^[1] introdujo los conceptos básicos de la teoría de **transferencia electrónica** que más tarde fueron ampliados por Hush ^[2], Levich, Dogonadze ^[3] y otros; y, hasta el siglo pasado, su principal objetivo era entender el proceso que se lleva a cabo durante la fotosíntesis en el fotosistema I, es decir, ¿Qué función desempeñaba el electrón? y ¿Cómo la naturaleza ha optimizado la eficiencia de este sistema? ^[4]

La elucidación de los mecanismos de transferencia electrónica se ha dividido en cuatro áreas: teórica, **sistemas inorgánicos**, sistemas orgánicos y sistemas biológicos. Cada una con la intención de emular y describir al sistema biológico. Para ello se han utilizado las estructuras cristalinas de enzimas extraídas de bacterias fotosintéticas, así como sus respectivos sistemas modificados, además de moléculas con átomos donadores-aceptores de electrones ^[4].

La mayoría de los modelos de proteínas con grupos donadores-aceptores de electrones están constituidos por entidades orgánicas y un ion metálico. Los estudios de los aductos orgánicos donadores-aceptores han sido complementados con el estudio de sus análogos inorgánicos, debido a que los metales de transición poseen varios estados de oxidación, además de que las propiedades fotoquímicas de sus compuestos de coordinación están relacionadas con sus propiedades de transferencia de electrones. De esta manera es posible proponer mecanismos de transferencia de electrones utilizando al sistema biológico como reductor y al compuesto de coordinación como oxidante.

Debido a que el imidazol forma parte de la histidina, uno de los aminoácidos más abundantes en los centros activos de las metaloproteínas, nuestro grupo de trabajo se ha dedicado a la obtención de compuestos de coordinación de metales de transición con ligantes derivados del bencimidazol, con el objetivo de describir la interacción entre los metales de transición y los nitrógenos bencimidazólicos y, en un futuro, la interacción de los compuestos obtenidos con diversas proteínas, como la ferredoxina, para estudiar reacciones de transferencia electrónica.

En este trabajo se describe la obtención, caracterización química, espectroscópica y magnética de los compuestos de coordinación sintetizados a partir del nitrato de hexadimetilsulfóxidohierro(III) con los siguientes ligantes bencimidazólicos: **(I)** 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy), **(II)** tris(2-bencimidazolilmetil)amina (ntb), **(III)** 2-guanidinobencimidazol (2gb), **(IV)** 2-(2'-piridil)bencimidazol (2pb), **(V)** 2-(4-tiazolil) bencimidazol (4tb).



2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Caracterizar química, espectroscópica y magnéticamente los compuestos de coordinación de Fe^{III} con ligantes derivados del bencimidazol

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar compuestos de coordinación con ligantes bencimidazólicos a partir del [Fe(dmsO)₆](NO₃)₃.
- Caracterizarlos mediante técnicas analíticas (análisis elemental, análisis termogravimétrico) y espectroscópicas (IR y UV- visible).
- Determinar el momento magnético efectivo, μ_{ef} .
- Obtener e interpretar espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE).
- Obtener e interpretar espectros de Mössbauer.

3 FUNDAMENTO TEÓRICO

Inicialmente a la combinación estequiométrica de dos o más compuestos inorgánicos se les conocían como complejos y usualmente eran descritos como sales dobles. En algunas ocasiones no era posible distinguir entre la sal doble y el compuesto de coordinación debido a su comportamiento en solución acuosa; por ejemplo, para el compuesto “A” los rayos-X mostraron que los iones cloruro estaban distribuidos en una geometría tetraédrica alrededor del catión Co^{II} , pero en solución acuosa se lleva a cabo un equilibrio de disociación que da origen a la especie $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ cuya existencia es característica de la sal doble (**Tabla 3.1**).

	Sal doble	Compuesto de coordinación
A	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$	$\text{K}_2[\text{CoCl}_4]$
B	$\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

El desarrollo de la química de coordinación estructural comenzó a finales del siglo XIX con los estudios de dos extraordinarios químicos, el danés S. M. Jørgensen y el suizo A. Werner, quienes sintetizaron compuestos de coordinación con aminas de los iones metálicos de Co^{III} , Pt^{IV} y Pt^{II} , estudiaron sus transformaciones, grados de ionización y la estabilidad de sus isómeros. Con estos antecedentes experimentales se formularon las bases de la química de coordinación.

En 1893 Werner desarrolló la teoría de coordinación, con la cual pretendía explicar el comportamiento químico y la estructura de lo que llamó “*compuestos moleculares*”, introdujo conceptos como: *valencia primaria* y *secundaria* o *número de coordinación*, *compuesto de adición* e *intercalación*.

La *valencia primaria*, o ionizable, se considera como la electrovalencia normal del ion metálico y se determina como el número de cargas positivas y negativas que deben ser satisfechas por los aniones y cationes presentes, respectivamente. La *valencia secundaria*, o número de coordinación, está dada por el arreglo espacial de los enlaces metal–ligante (moléculas orgánicas neutras o iones) ^[7]. En el **Tabla 3.2** se ejemplifican estos conceptos con los iones Pt^{IV} , Co^{III} y Pt^{II} .

Ion metálico	Valencia primaria	Número de coordinación	Geometría
Pt^{IV}	4	6	octaédrica
Co^{III}	3	6	octaédrica
Pt^{II}	2	4	cuadrada

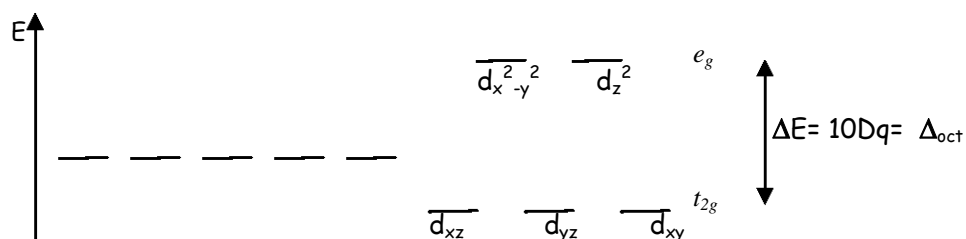
Inicialmente, la teoría Werneriana estaba restringida a una geometría octaédrica, cuadrada o tetraédrica; actualmente mediante la técnica de cristalografía de rayos-X es posible determinar la forma y dimensiones de cualquier poliedro de coordinación. La termodinámica y la cinética de formación y transformación de los complejos han permitido determinar los mecanismos de reacción, incluso se ha logrado proponer medios de complejación selectiva ^[6].

3.1 TEORIAS

Para describir la geometría de los compuestos de coordinación, el enlace que se lleva a cabo entre el ion metálico y los iones o moléculas orgánicas, así como para predecir y explicar sus propiedades se han postulado varias teorías; entre las que destacan: la *teoría de enlace valencia* y la *teoría del campo cristalino* ^[8,9].

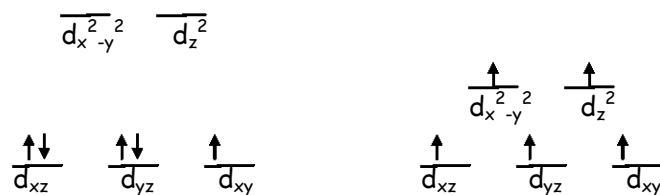
La **teoría de enlace valencia**, formulada por Linus Pauling en la década de los años 30, considera a los ligantes como bases de Lewis y a los iones metálicos como ácidos de Lewis y la formación de un enlace coordinado entre los orbitales híbridos del átomo metálico y los pares de electrones de los ligantes. De manera particular, en un ambiente octaédrico, para el ion Fe^{III} , los orbitales híbridos d^2sp^3 son los que participan en el enlace de coordinación.

La **teoría del campo cristalino**, propuesta por Hans Bethe en 1929 y ampliada por Van Vleck, se basa en las interacciones electrostáticas entre los ligantes y el ion metálico, considera a los ligantes como cargas puntuales negativas alrededor de una carga positiva y propone el desdoblamiento de los orbitales d degenerados del ion metálico.



Los electrones de la capa de valencia pueden encontrarse apareados o desapareados ya sea en los orbitales t_{2g} o e_g ; si la energía de apareamiento es mayor que el $10Dq$ se denominan compuestos de campo débil o alto espín, pero si la energía de apareamiento es menor al $10Dq$ se denomina campo fuerte o espín bajo.

Para una configuración d^5 en un entorno octaédrico, se tienen las siguientes configuraciones:



(a) campo fuerte o bajo espín

(b) campo débil o alto espín

3.2 MAGNETISMO

A la atracción de un material hacia otro se le denominó magnetismo y fue identificado en minerales como la magnetita, Fe_3O_4 . Faraday en 1831 descubrió la inducción electromagnética y en 1845 introdujo el concepto de campo magnético y demostró que algunos materiales son magnetizables ^[9].

La magnetización, \mathbf{M} , puede definirse como el momento magnético dipolar adquirido por una sustancia cuando está bajo la influencia de un campo magnético externo, \mathbf{H} .

La suma del campo magnético, \mathbf{H} , y la magnetización, \mathbf{M} , se llama inducción magnética y se representa como: $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$. Otro concepto importante es la susceptibilidad magnética, χ , y se define como: $\delta\mathbf{M}/\delta\mathbf{H}$; a campos no muy grandes y a temperaturas no muy pequeñas se puede aproximar a $\chi = \mathbf{M}/\mathbf{H}$ ^[5]. Al depender de la cantidad de materia tanto la magnetización como la susceptibilidad se pueden expresar en unidades de cantidad de masa (**Tabla 3.3**)^[8].

Tabla 3.3 Unidades de la magnetización y de la susceptibilidad.

	Volumétrica	Másica	Molar
Magnetización	\mathbf{M}_v (gauss = G)	$\mathbf{M}_g = \mathbf{M}_v \rho^{-1}$ ($\text{G}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	$\mathbf{M}_M = \mathbf{M}_g \mathbf{P}_M$ ($\text{G}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
Susceptibilidad	χ_v	$\chi_g = \chi_v \rho^{-1}$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	$\chi_M = \chi_g \mathbf{P}_M$ ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)

En una sustancia pueden existir tanto electrones desapareados como apareados. Una sustancia es **diamagnética** si ésta es repelida por una región de campo grande, es decir, si al aplicar el campo magnético la contribución de los electrones desapareados es mucho menor que la de los electrones apareados; en este caso, la

inducción magnética será menor que el campo magnético aplicado por lo que la magnetización y la susceptibilidad serán negativas. En una molécula, todos los átomos contribuyen al diamagnetismo; Pascal propuso que esta contribución intrínseca está dada por: $\chi_{\text{dia}} = \lambda + \sum \mathbf{n}_i \chi_i$, donde \mathbf{n}_i es el número de átomos y χ_i es la contribución a la susceptibilidad de cada tipo de átomo, y λ es la corrección en función al tipo de enlaces que hay en la molécula. A cada átomo, molécula o ion se le asigna un momento magnético dipolar que, en presencia de un campo magnético externo, tenderá a orientarse; pero debido a las interacciones entre las moléculas este dipolo se orientan al azar. A este comportamiento se le denomina **paramagnetismo** (Fig. 3.1-a), está en función de la temperatura y se le conoce como ley de Curie: $\chi_m = \mathbf{C}\mathbf{T}^{-1}$, donde la constante de Curie, \mathbf{C} , es característica de cada átomo y especie [6]. En la sustancia paramagnética la contribución de los electrones desapareados es mucho mayor que la de los electrones apareados, en este caso, la inducción magnética será mayor que el campo magnético aplicado por lo que la magnetización y la susceptibilidad serán positivas. A bajas temperaturas es posible la orientación de los dipolos magnéticos, si adoptan una configuración antiparalela es conocido como comportamiento **antiferromagnético** (Fig. 3.1-b) y si adoptan una configuración paralela se conoce como **ferromagnético** (Fig. 3.1-c) [11].

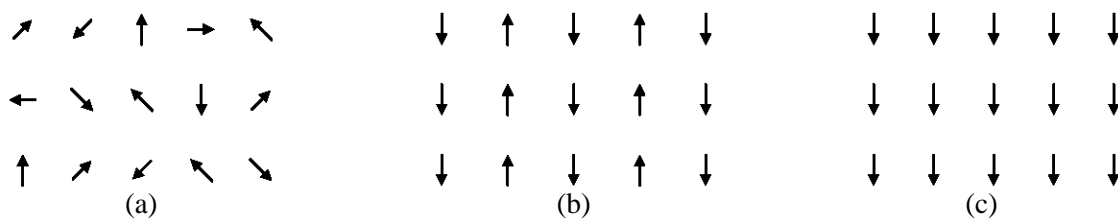


Fig. 3.1 Representación de la orientación de los espines electrónicos en un comportamiento (a) paramagnético, (b) antiferromagnético y (c) ferromagnético.

3.3 ESPECTROSCOPIA ELECTROMAGNÉTICA

La innovación tecnológica en el área de la espectroscopía ha permitido comprender el enlace metal-ligante, así como, explicar el comportamiento magnético y químico de los compuestos de coordinación en función de su estructura electrónica [7].

La espectroscopía electrónica se basa en la interacción de la radiación electromagnética con la materia; al incidir un haz de luz de cierta longitud de onda sobre una molécula, ésta absorbe un fotón y pasa de un estado de menor energía (o basal) a un estado de mayor energía. Dependiendo de la energía irradiada se llevarán a cabo diferentes procesos en la molécula y existen determinadas técnicas espectroscópicas para caracterizar cada uno de ellos [8] (Fig. 3.2).

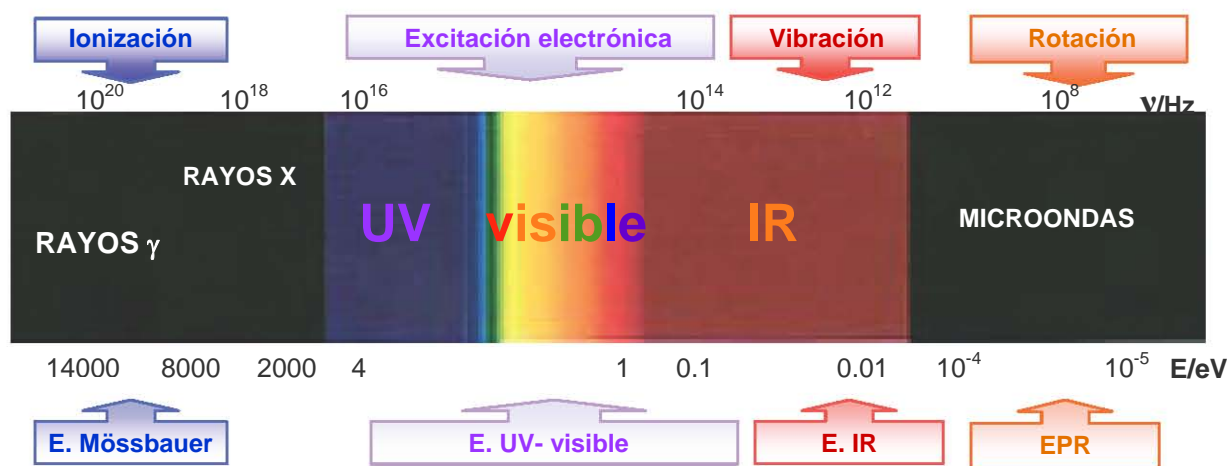


Fig. 3.2 Espectro electromagnético y técnicas espectroscópicas.

3.3.1 Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer se basa en el fenómeno de absorción de energía de resonancia nuclear y estudia la interacción de las transiciones de espín nuclear con el entorno electrónico y magnético. La posibilidad de observar un efecto resonante en una transición nuclear involucrando la radiación γ fue sugerida por Kuhn en 1924;

pero fue Rudolf Mössbauer quien estableció las condiciones experimentales y además describió teóricamente el fenómeno de absorción de resonancia nuclear, trabajo por el cual recibió el premio Nóbel de Física en 1961. La espectroscopía Mössbauer se ha utilizado para caracterizar metaloproteínas que contengan “átomos Mössbauer”^[13].

Para que se lleve a cabo el **Efecto Mössbauer** se requiere que ocurra la absorción y la emisión de energía de resonancia nuclear^[12]: Considerando un núcleo de masa, M , en un estado excitado, E_e , con un tiempo de vida media, τ , la transición al estado basal, E_g , ocurre al emitir un cuanto de rayo γ . Este cuanto de rayo γ es absorbido por un núcleo del mismo tipo en estado basal por lo que adquirirá un estado energético, E_e ; para regresar a su estado basal el núcleo deberá emitir nuevamente un rayo γ o un electrón (**Fig 3.3**).

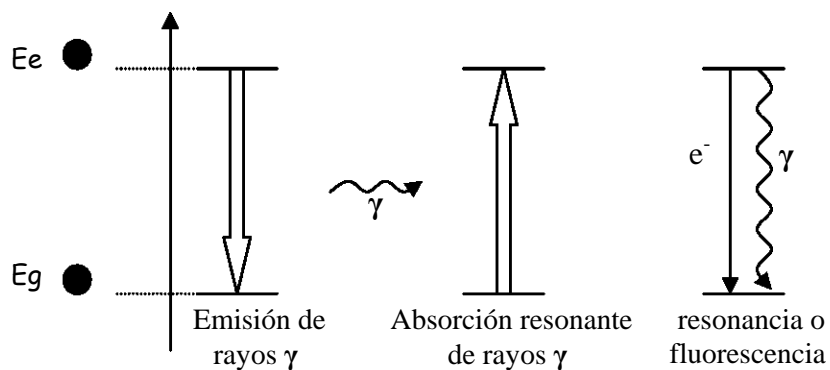


Fig. 3.3 Fenómeno de absorción de resonancia nuclear.

Simultáneamente al emitirse el rayo γ , durante el fenómeno de absorción de resonancia nuclear, también se produce un movimiento de velocidad v en dirección opuesta a la del rayo γ emitido. Este efecto ocasiona que la energía del rayo γ

emitido disminuya, $E_e - E_R$, por lo tanto la magnitud de la energía necesaria para poder excitar otro núcleo deberá ser $E_e + E_R$ (**Fig. 3.4**)

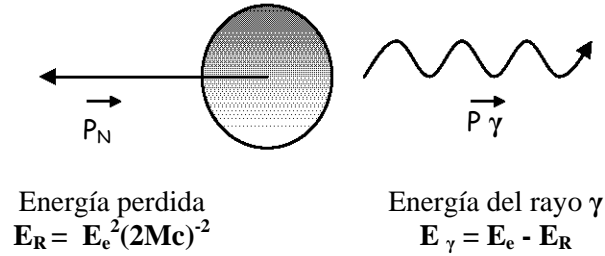


Fig. 3.4 Efecto rebote (“recoil”)

Las bandas de emisión y absorción de rayos γ se representan como una función de probabilidad, $I(E)$:

$$I(E) \propto \frac{\Gamma (2\pi)^{-2}}{(E - E_e)^2 + (\Gamma (2\pi)^{-2})^2}$$

En donde, para cada fuente emisora de rayos γ , existe una expresión matemática,

$\Gamma = \hbar\tau^{-1}$, que relaciona su tiempo de vida media, τ , con el ancho de la banda de resonancia, Γ (**Fig. 3.5**).

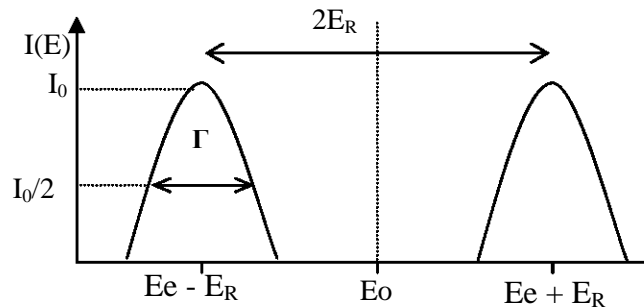


Fig. 3.5 Bandas de emisión y absorción de rayos γ de un átomo aislado

Para que se lleve a cabo el fenómeno de absorción de energía de resonancia nuclear, deben traslaparse las bandas de emisión y absorción de rayos γ . Por ello Mössbauer planteó que, durante la emisión y absorción de rayos γ , existe la probabilidad de que haya una fracción libre de efecto rebote que corresponde al número de transiciones nucleares que dan origen al fenómeno de absorción de resonancia nuclear. A este planteamiento se le denominó **Efecto Mössbauer**.

En el experimento de Mössbauer se plantea ^[13] que la fuente emisora de rayos γ se encuentre en movimiento (efecto Doppler). El cuanto de rayo γ , al ser emitido a una velocidad \mathbf{v} , tendrá una energía adicional, \mathbf{E}_D , positiva si la fuente se acerca a la muestra y negativa si se aleja. Por lo que la energía del cuanto de rayo γ se expresará como $\mathbf{E}_\gamma = \mathbf{E}_e \pm \mathbf{E}_D$ (**Fig. 3.6**).

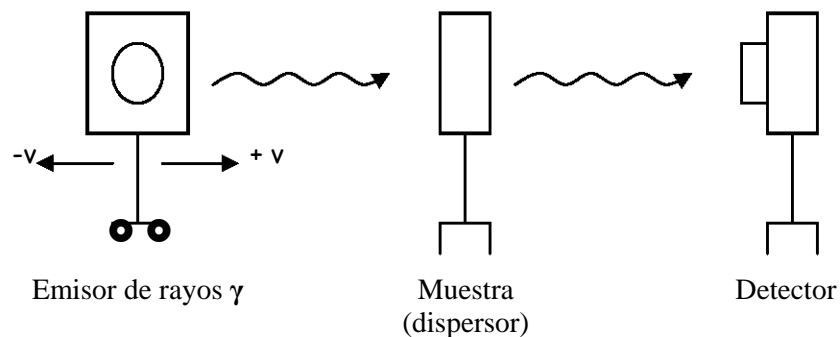


Fig. 3.6 Experimento Mössbauer.

El efecto Doppler es capaz de proporcionar la energía necesaria, E_D , para disminuir el efecto rebote y originar el traslape de las bandas de absorción y de emisión. A velocidades muy positivas o muy negativas el efecto de resonancia es prácticamente cero, mientras que a velocidades cercanas a cero se obtiene desde un traslape parcial hasta uno total (**Fig. 3.7**).

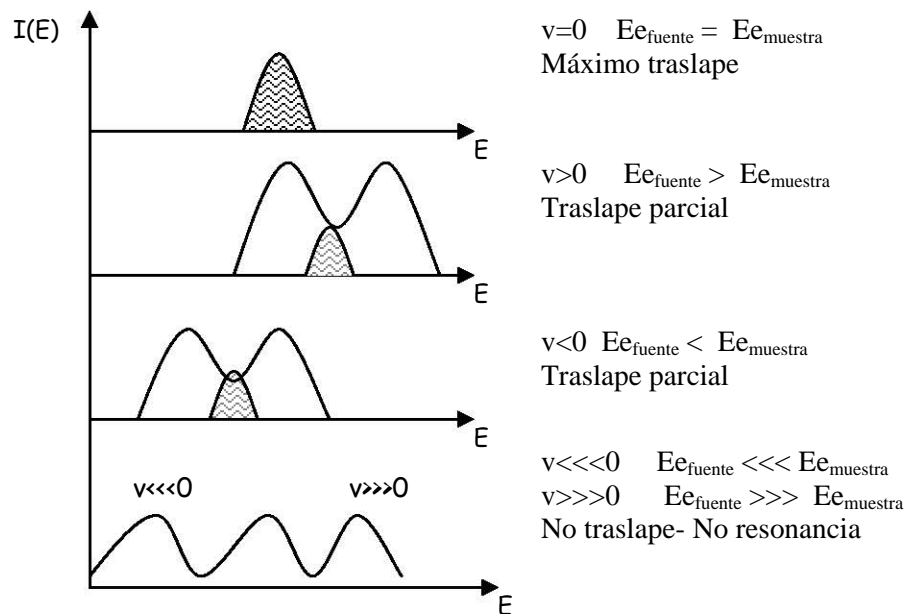


Fig. 3.7 Esquema de variación del traslape entre las bandas de la muestra y del emisor a distintas velocidades.

La fuente de los rayos γ es un isótopo radiactivo químicamente inerte que debe poseer una línea de emisión, $E_{e_{fuente}}$, tan cercano e intensa como sea posible a la de la muestra, $E_{e_{muestra}}$, así como una gran fracción libre de efecto rebote. En la **Tabla 3.4** se muestran los isótopos radioactivos que son empleados con mayor frecuencia en la espectroscopía Mössbauer.

Tabla 3.4 Isótopos importantes en espectroscopía Mössbauer

Isótopo	Abundancia %	Energía del rayo γ KeV	Vida media de la transición Mössbauer 10^{-9} s	Isótopo superior	Vida media del isótopo superior
^{57}Fe	2.14	14.4	97.8	^{57}Co	270 días
^{119}Sn	8.58	23.83	17.8	$^{119\text{m}}\text{Sn}$	245 días
^{121}Sb	57.25	37.15	3.5	$^{119\text{m}}\text{Sn}$	76 años
^{129}I	0	27.77	16.8	^{129}Te	33 días
^{151}Eu	47.82	21.54	9.5	^{151}Sm	98 años
^{197}Au	100	77.35	1.89	^{197}Pt	18 horas

Uno de los iones metálicos más estudiados por medio de esta espectroscopía es el hierro, y para ello se utiliza el isótopo ^{57}Co para irradiar las muestras, este isótopo puede ser producido en un ciclotrón mediante la reacción nuclear $^{56}\text{Fe} (d,n) \rightarrow ^{57}\text{Co}$. En la **Fig. 3.8** se observa el esquema de decaimiento del ^{57}Co , que dará origen al “átomo Mössbauer” ^{57}Fe .

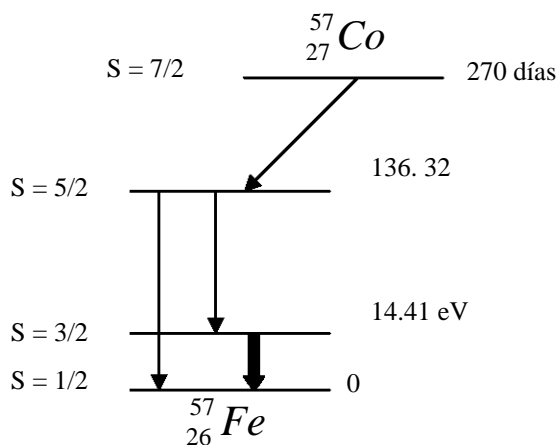


Fig. 3.8 Esquema de decaimiento del ^{57}Co

En la **Fig. 3.9** se muestra el espectro característico del fenómeno de absorción de resonancia nuclear, el cual está descrito como función de las velocidades del Efecto Doppler.

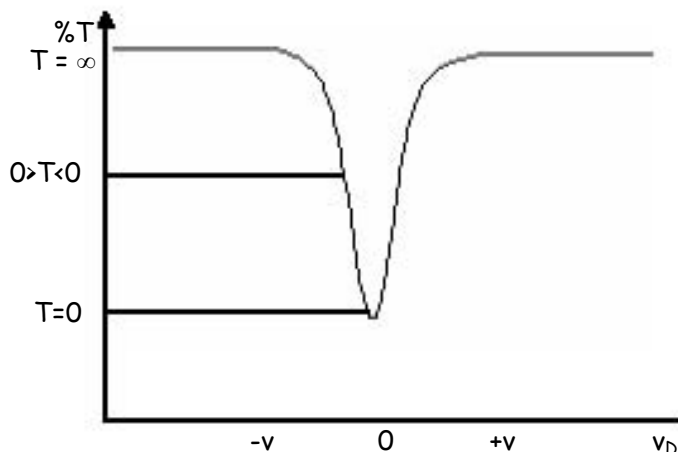


Fig. 3.9 Espectro de Mössbauer

Los parámetros proporcionados por un espectro son: el desplazamiento isomérico, el desdoblamiento cuadrupolar y el desdoblamiento magnético. En la **Tabla 3.5** se enlistan estos parámetros, las interacciones que representan y la información que proporcionan.

Tabla 3.5 Parámetros Mössbauer y tipos de interacciones

Tipos de interacción	Parámetros Mössbauer	Información proporcionada
<p><u>Monopolo eléctrico</u> Interacción entre el núcleo y los electrones en el sitio nuclear.</p>	<p>Desplazamiento isomérico “δ”</p>	<p>a) Estado de oxidación del átomo Mössbauer, estado de spin. b) En compuestos de coordinación: efectos de covalencia entre el átomo central y los ligantes y deslocalización de los electrones <i>d</i> debida al efecto de electrodonación.</p>
<p><u>Cuadrupolo eléctrico</u> Interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico de un núcleo y el gradiente de campo eléctrico en el sitio nuclear.</p>	<p>Desdoblamiento cuadrupolar “ΔE_Q”</p>	<p>a) Simetría molecular. b) Estado de oxidación. c) Estado de spin. d) Propiedades de enlace.</p>
<p><u>Dipolo magnético</u> Interacción entre el momento magnético dipolar del núcleo y el campo magnético en el núcleo.</p>	<p>Desdoblamiento magnético “ΔE_M”</p>	<p>a) Propiedades magnéticas. b) Fenómeno antiferromagnético, paramagnético y diamagnético. c) Valor absoluto y dirección del campo magnético local.</p>

La espectroscopia Mössbauer es una técnica muy sensible que ha permitido estudiar las interacciones hiperfinas del hierro. Se han realizado estudios teóricos que describen el comportamiento electrónico del hierro en función del ambiente generado en los sitios activos de las proteínas^[14]; esta técnica ha permitido caracterizar compuestos de coordinación de Fe^{III} con o-hidroxioximas (ligantes bidentados donadores de electrones a través de átomos de nitrógeno y oxígeno, Fig. 3.10) del tipo $[\text{Fe}_2(\text{ligan-H})_4(\text{OH})_2]$ ^[15], así como compuestos con tiosemicarbazonas que son relevantes debido a las propiedades biológicas que presentan al estar coordinadas a un metal^[16].

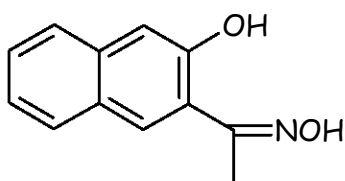


Fig. 3.10 2-hidroxiacetofenoxima

3.3.2 Espectroscopía electrónica: UV-visible

A la zona del espectro electromagnético comprendida entre 50 000 y 3 333 cm^{-1} suele denominarse como espectro electrónico y corresponde al **UV**, al **visible** y al **IR-cercano**. La radiación electromagnética utilizada tiene la energía suficiente para originar transiciones electrónicas, vibracionales y rotacionales, es decir, para promover un electrón de un orbital molecular fundamental a un orbital molecular excitado, $\nu_0 \rightarrow \nu_0'$. En este tipo de espectros se evalúa el **10Dq** o energía de desdoblamiento de campo cristalino generada por el ligante sobre los orbitales atómicos del metal^[5,7]. La intensidad de las bandas de absorción es función del carácter permitido o no permitido de las transiciones y están dadas por las reglas de selección.

- 1ª Regla de selección o de Laporte: Una transición es permitida si, entre orbitales, ocurre de gerade (orbitales atómicos d) a ungerade (orbitales atómicos p), o viceversa: $g \rightarrow u$ ó $u \rightarrow g$, es decir, es prohibida si sólo ocurre una redistribución de electrones dentro del mismo tipo de orbitales.
- 2ª Regla de selección: Una transición es permitida si no incluye cambio del estado de espín. Cualquier transición para la cual $\Delta S \neq 0$ está prohibida.

En un espectro electrónico también es posible observar transiciones debidas a la transferencia de carga, es decir, desplazamiento de electrones de orbitales moleculares con mayor carácter del ligante a orbitales moleculares con un mayor carácter metálico (**ligante** \rightarrow **metal**, **TCLM**) o viceversa (**metal** \rightarrow **ligante**, **TCML**). La intensidad de estas transiciones es mayor que la intensidad de transiciones permitidas por espín.

3.3.3 Espectroscopía Infrarroja

Las radiaciones infrarroja y de microondas no inducen transiciones electrónicas pero modifican el estado vibracional de la molécula. Cuando una molécula absorbe un fotón en la región de infrarrojo se producen transiciones vibracionales y rotacionales, que pueden ser de estiramiento o de flexión y simétricas o antisimétricas (**Fig. 3.11**).

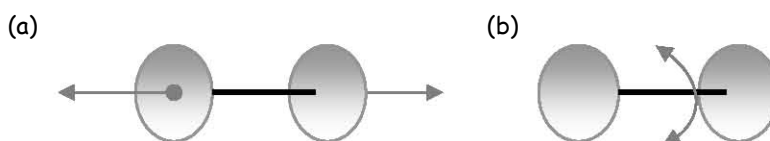


Fig 3.11 Formas de vibración: (a) estiramiento, ν , y (b) flexión

La energía absorbida depende del enlace, los enlaces no polares (C-H) dan lugar a absorciones débiles, mientras que los polares (C=O) originan absorciones intensas^[11].

La región del **IR** abarca desde el final de la zona superior de la región visible hasta la región de las microondas; se usa, esencialmente, para la identificación grupos funcionales en estructuras de compuestos orgánicos, además existen otras dos regiones: IR cercano e IR lejano, zonas en las cuales es posible observar bandas fundamentales, de combinación y armónicas.

3.3.4 Resonancia Paramagnética Electrónica

A partir del año de 1945 se comenzó a desarrollar la Resonancia Paramagnética Electrónica (**RPE**), aunque el primer espectro fue obtenido por Zavoisky en 1944 en el cual detectó una absorción de radiofrecuencias (133 MHz) en una muestra de CuCl_2 , bajo un campo magnético de 4.75mT, que fue interpretada como una transición de RPE^[17].

Esta técnica se basa en la absorción de radiación de microondas por moléculas, iones o átomos que poseen electrones desapareados, mide la absorción de radiación electromagnética por un sistema paramagnético colocado en un campo magnético estático. La muestra puede ser un monocristal, sólidos policristalinos, soluciones fluidas y congeladas, matrices de vidrio e incluso sistemas biológicos *in vivo*.

Esta técnica espectroscópica se basa en el efecto Zeeman: Un átomo en fase gaseosa que posee un momento magnético dipolar diferente de cero, $\mu \neq 0$, puede interactuar con un campo magnético externo caracterizado por una inducción

magnética, \mathbf{H} , es decir, $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$ ^[17, 18, 19]. El momento magnético atómico relaciona los momentos magnéticos de espín, \mathbf{S} , y órbita, \mathbf{L} , de acuerdo con la expresión:

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{-e}{2m_e} (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) = -\gamma_e (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S})$$

en donde e , m_e y γ_e corresponden a la carga, a la masa y al radio giromagnético del electrón, respectivamente. El momento magnético también puede expresarse como: $\boldsymbol{\mu}_e = -g \boldsymbol{\beta} \mathbf{S}$ tomando en cuenta sólo el vector del momento angular de espín, \mathbf{S} ; g corresponde a la constante giromagnética y $\boldsymbol{\beta}$ es el magnetón de Bohr.

La energía del momento magnético de un electrón en un campo magnético se expresa como: $E = -\boldsymbol{\mu}_e \cdot \mathbf{H}$, o como: $E = g\boldsymbol{\beta} H m_s$, donde m_s corresponde al número cuántico de espín magnético, considerando $S=1/2$ y que la dirección del campo aplicado está definida por el eje z , entonces existen dos niveles de energía $E_{+1/2} = +1/2 g\boldsymbol{\beta} H$ y $E_{-1/2} = -1/2 g\boldsymbol{\beta} H$; la energía de ambos estados es linealmente dependiente de \mathbf{H} por lo que la diferencia de energía, ΔE , entre ambos estados está dada por la expresión: $\Delta E = +1/2 g\boldsymbol{\beta} H - (-1/2 g\boldsymbol{\beta} H) = g\boldsymbol{\beta} H_0$ ^[17] (Fig. 3.12).

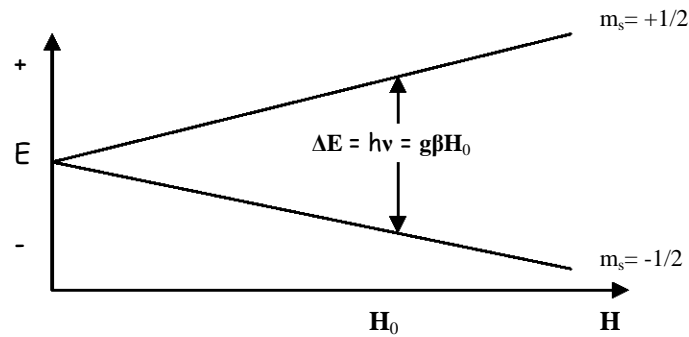


Fig. 3.12 Niveles energéticos para un electrón desapareado al aplicar un campo magnético.

En un experimento de RPE la condición de resonancia, $\Delta E = h\nu = g\beta H_0$, se cumple si existe un campo magnético oscilante perpendicular a H_0 que genere transiciones entre los niveles $m_s = +1/2$ y $m_s = -1/2$ a una frecuencia determinada, ν_0 , originando un espectro de absorción (Fig. 3.13).

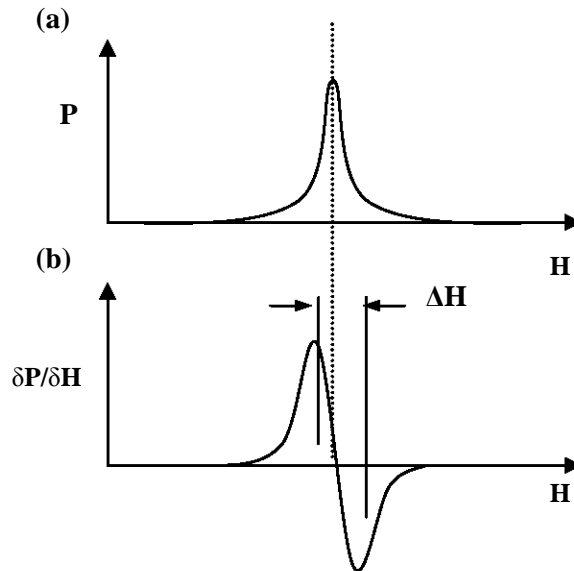


Fig 3.13 (a) Espectro de absorción y (b) gráfico de su primer derivada

El parámetro g , o tensor $g(g_x, g_y, g_z)$, depende de la simetría de los alrededores del centro paramagnético. Cuando $g_x = g_y = g_z$ se trata de un ambiente isotrópico, cuando $g_x = g_y (=g_{\perp}) \neq g_z (=g_{\parallel})$ es un ambiente axial y cuando $g_x \neq g_y \neq g_z$ es un ambiente rómbico^[17] (Fig. 3.14).

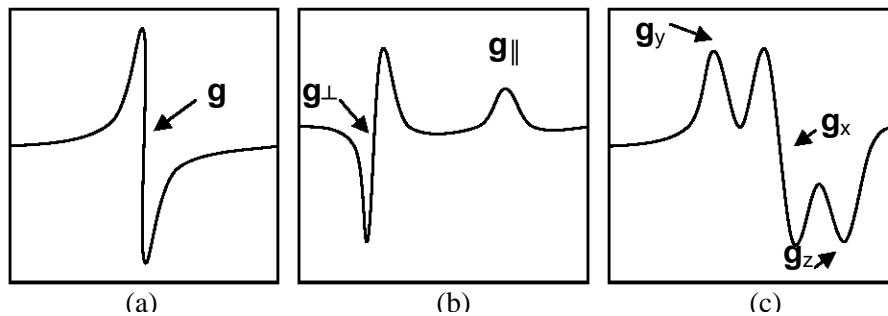


Fig 3.14 Espectros de RPE. Asignación del tensor g en un ambiente (a) isotrópico, (b) axial y (c) rómbico.

Mediante los parámetros obtenidos en el espectro de la RPE es posible establecer las estructuras electrónicas de los compuestos y su dependencia con la geometría y composición de la esfera de coordinación. El parámetro **A** indica las **interacciones hiperfinas**, es decir, aquellas existentes entre el espín del núcleo observado y el electrón; brinda información acerca de la localización y naturaleza de los átomos vecinos^[17, 18, 19]. En la **Fig. 3.15** se muestra el espectro del compuesto $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ en el cual se observa el tensor g_{\perp} , g_{\parallel} y el parámetro A.

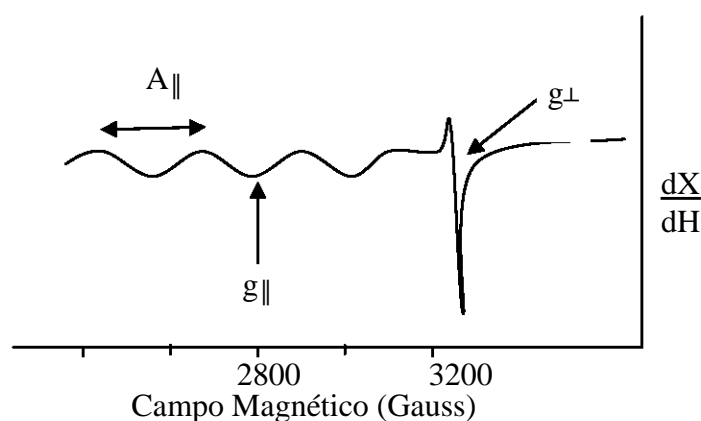


Fig. 3.15 Espectro de RPE de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

Otro tipo de **interacciones** que pueden observarse en un espectro de RPE son las que se llevan a cabo entre el espín nuclear de átomos vecinos y el electrón y se denominan **superhiperfinas**; pero cuando existe más de un electrón desapareado también hay interacciones entre ellos y generan que, a campo cero, se desdoblén los niveles de energía, esta interacción está descrita por los parámetros **E** y **D**, y no son proporcionados gráficamente. Estos parámetros varían arbitrariamente pero de acuerdo al valor de su cociente proporcionan información acerca de ambiente electrónico^[17] (**Tabla 3.6**).

Tabla 3.6 Información proporcionada por $ E/D $			
	Ambiente	$S_{Fe^{III}}$	g
$ E/D = 0$	axial	5/2	$g_{\perp} \neq g_{\parallel}$
$ E/D = 1/3$	rómbico	5/2	$g_x \neq g_y \neq g_z$
		1/2	$g_{\perp} \neq g_{\parallel}$
$D = 0$	isotrópico		$g_x = g_y = g_z$

La RPE se ha utilizado para caracterizar radicales libres, sitios activos de proteínas y compuestos de coordinación. Esta técnica se ha utilizado en el estudio de las metaloproteínas que contienen iones Cu^{II} , Co^{III} , Fe^{III} , Mn^{II} , Mn^{III} y Mo^V y cúmulos como $\{Fe_2O\}^{3+}$ y $\{Fe_4S_4\}^{+, 3+}$ ^[20]; así como de compuestos de coordinación modelo de agentes quelatantes naturales, o sideróforos, que son utilizados por microorganismos para transportar hierro^[21]; este método es muy sensible y es capaz de detectar iones Fe^{III} de alto espín en muy bajas concentraciones (μM), además ha permitido que proteínas sin actividad catalítica, como la ferredoxina, sean monitoreadas durante su purificación. Esta técnica puede distinguir entre Fe^{III} de alto y de bajo espín, para el ion férrico los parámetros g y A proporcionan información adicional acerca del arreglo geométrico preferente de los ligantes.

4 ANTECEDENTES

Los elementos de transición se han conocido en función de las necesidades e inquietudes del hombre; hasta finales del primer milenio sólo se conocían aquéllos que tenían aplicaciones bélicas o importancia comercial; es decir, el hierro, el cobre, la plata y el oro. Durante el siglo XVIII fueron descubiertos tres elementos más: el cobalto por George Brandt, el níquel por Axel Ferderick y el manganeso por Johan Gottlieb Gahn; y durante el siglo XIX se descubrió el resto de los elementos de transición, de tal manera que para el siglo XX sólo restaba descubrir el europio (1901), el lutecio (1907), el prometio (1943), el hafnio (1923), el renio (1925) y el tecnecio (1937)^[6].

La química de los elementos de transición difiere de la de los elementos representativos en que los primeros forman compuestos en dos o más estados de oxidación, es decir, poseen propiedades redox importantes; además los compuestos de los elementos de transición son coloridos y poseen electrones desapareados, lo que les infiere propiedades magnéticas interesantes; por ejemplo, paramagnéticas o ferromagnéticas, entre otras.

El desarrollo de la química de los elementos de transición ha sido exitoso; la diversidad en el comportamiento de los metales de transición ha permitido el desarrollo de nuevos compuestos benéficos y útiles en áreas como la medicina, la agricultura y la industria.

4.1 BIOINORGÁNICA

La química bioinorgánica^[22] es la relación de grandes áreas del conocimiento, por ejemplo, la bioquímica y la química inorgánica. Su principal

objetivo es estudiar el papel de los metales en los organismos; es decir, de aquellos metales necesarios para el funcionamiento del metabolismo de los seres vivos, de aquellos capaces de perturbarlo o de aquellos que muestran una actividad en el tratamiento de ciertas enfermedades.

Tabla 4.1 Elementos con interés biológico	
Esenciales	C, H, O, N, P, S, Na, K, Mg
Esenciales (traza)	V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W, B, Se, Si, F, I
Tóxicos	Cd, Hg, Tl, Pb, Bi, As, Be, U
Con interés farmacológico	Ti, Tc, Ru, Pt, Au, Li, Ba, Gd

En la antigüedad solía utilizarse el Hg^{2+} (para el tratamiento de la sífilis), el Mg^{2+} (para desórdenes intestinales) y el Fe^{2+} (para la anemia) pero con el desarrollo de la química orgánica y la introducción de nuevos compuestos, como la penicilina, llegaron a sustituirse; sin embargo, actualmente, el uso de fármacos inorgánicos ha tenido un gran impacto. Por ejemplo, para combatir el cáncer se usa el Cisplatino, para la artritis reumatoide el Aurofin ^[22] y para la visualización de tumores en el tejido cerebral se utilizan

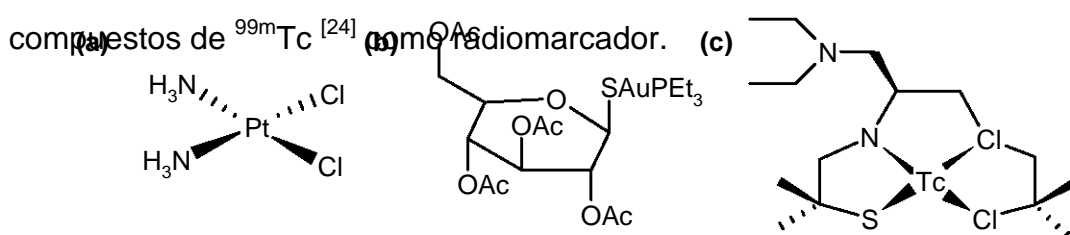
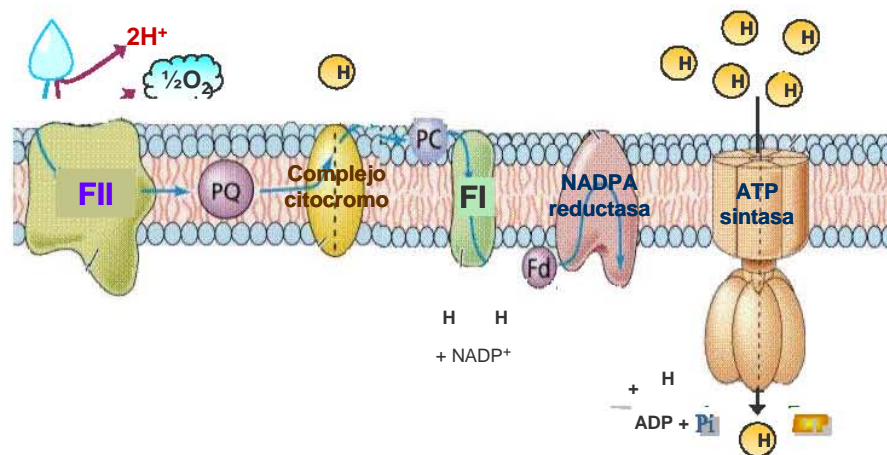


Fig. 4.1 Estructura del (a) Cisplatino, (b) Aurofin y (c) de un compuesto de tecnecio.

En los organismos, algunos metales de transición se encuentran constituyendo los sitios activos de las metaloproteínas. Las metaloproteínas pueden desempeñar diversas funciones en los organismos: estructural,

almacenamiento y transporte de biomoléculas, funciones catalíticas o transporte de electrones. Para cumplir estas funciones se llevan a cabo diversas reacciones en los sitios activos, por ejemplo, reacciones ácido-base, en las que el ion metálico se considera como un ácido de Lewis, y reacciones redox, a través de las cuales se explica la transferencia de electrones en los procesos metabólicos de sistemas biológicos.

Por ejemplo, durante la fotosíntesis se llevan a cabo diversas reacciones de transferencia de electrones en diversos organelos celulares con el fin de transformar la **energía luminosa** y el **agua** en **energía química** o **ATP** (Fig. 4.2).



Durante la fotosíntesis intervienen proteínas tales como la ferredoxina, la plastocianina, los citocromos, la NADPA- reductasa o la ATP-sintasa que debido a que poseen en sus sitios activos metales como el hierro tienen propiedades redox^[25]. En la **Fig. 4.3** se muestra el centro activo del citocromo P-450.

5 SECCIÓN EXPERIMENTAL

5.1 METODOLOGÍA

El siguiente diagrama de flujo ejemplifica la metodología que se llevó a cabo para la síntesis y caracterización de los compuestos obtenidos.

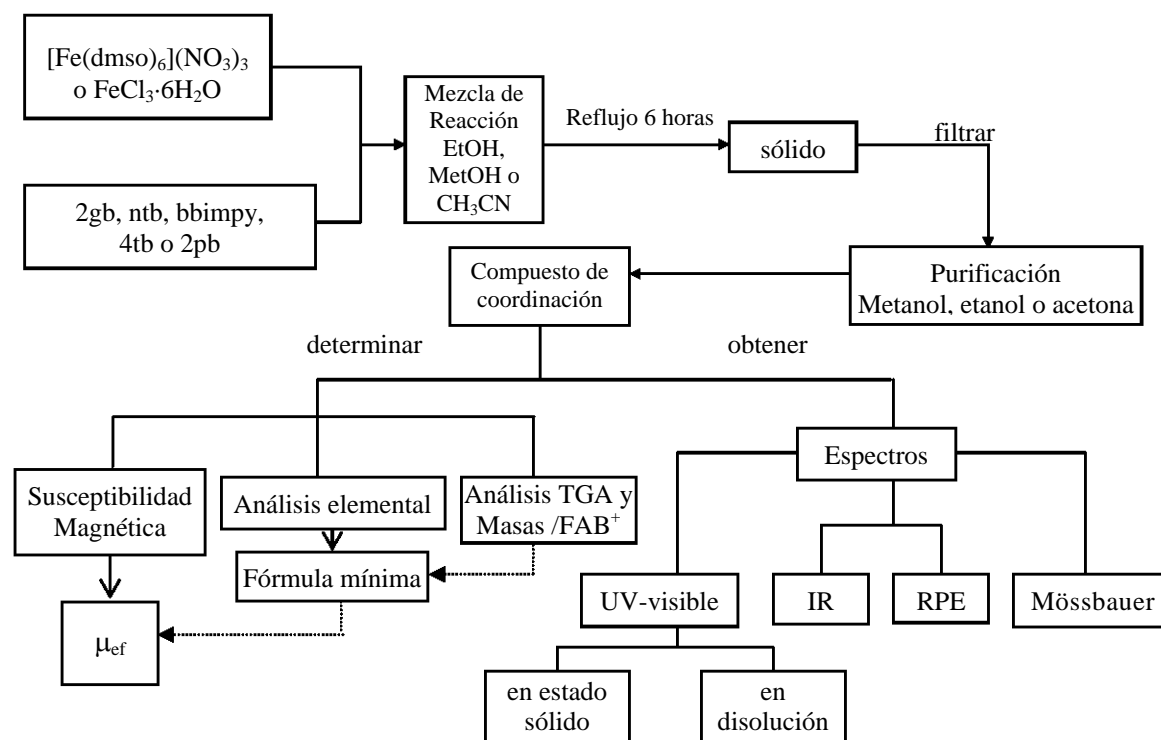


Fig. 5.1 Diagrama experimental

5.2 REACTIVOS

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, dimetil sulfoxido (dmsO), metanol (MeOH), acetonitrilo (CH_3CN), etanol (EtOH), 2-guanidinobencimidazol (2gb), tris(2-bencimidazolilmetil)amina (ntb), 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy), 2-(2'piridil)bencimidazol (2pb), 2-(4'-tiazolil)bencimidazol (4tb), 2-(2-aminometil)bencimidazol (2amb). Todos los reactivos son de Aldrich y de grado analítico.

5.3 INSTRUMENTACIÓN

Espectros de IR^a: Espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR modelo 1605 en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Técnica: pastilla en KBr.

Análisis elemental^a: Microanalizador Fison modelo EA1108 (CHNS-O) usando como estándar sulfanilamida.

Espectros de Masas^a: Espectrómetro de masas JEOL modelo SX-102A tipo doble sector, geometría inversa, utiliza una cámara de ionización y sonda para muestra a temperatura ambiente en atmósfera de Xenón de alta pureza para el cañón FAB, como matriz se utiliza alcohol 3-nitrobencílico.

Espectros electrónicos en disolución^b: Espectrofotómetro UV- visible HP8452A en el intervalo de 200nm (50000 cm^{-1}) a 1000nm (10000 cm^{-1}).

Espectros electrónicos en estado sólido^b: Espectrómetro CARY 5E UV-Vis-NIR de Varian. Técnica de reflectancia difusa en el intervalo de 40000 a 4000 cm^{-1} .

Susceptibilidad magnética^b: Balanza Johnson- Matthey tipo MSB modelo MKII. Por el método de Gouy.

Espectros RPE^a: Espectrómetro Bruker modelo Elexsys E-500 con frecuencia de operación de 9.45GHz (Banda-X) y sistema de enfriamiento Oxford ITCS03S

Espectros Mössbauer^c: Espectrómetro Austin Science Associates modelo S-600. Se operó en el modo de aceleración constante con una fuente de 40 mCi (1460 MBq) Co/Rodio. Los valores de desplazamiento isomérico son relativos al hierro metálico.

^a USAI, FQ-UNAM

^b Unidad de Posgrado. FQ-UNAM

^c IMP

5.4 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

5.4.1 Síntesis a partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Fe}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

Se disolvieron 0.8 mmol (326 mg) de **ntb** en 15 mL de MeOH, se agregó a una disolución de 0.8 mmol (220 mg) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL de MeOH; se mantuvo en agitación durante 40 minutos. Se obtuvieron 432 mg de un polvo rojo. *Rend: 85.52%* para $\text{Fe}_2\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{O}_7\text{N}_{28}\text{Cl}_6$ *Anal. Cal. C45.56%, H4.46%, N15.5%* *Anal. Exp. C45.62%, H4.19%, N15.85%*

$[\text{Fe}(\text{2pb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

Se disolvieron 1.5 mmol (293mg) de **2pb** en 20 mL de acetonitrilo caliente, se agregó a una disolución de 0.5 mmol (136 mg) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL de acetonitrilo; se mantuvo en agitación y calentamiento durante 1 hora. Se obtuvieron 598 mg de un sólido cristalino rojo. *Rend: 71.6%*; $\text{Fe}_2\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_{12}\text{OCl}_6$ *Anal. Cal. C51.32%, H3.41%, N14.96%* *Anal. Exp. C51.38%, H3.33%, N14.76%*

5.4.2 Síntesis a partir de $[\text{Fe}(\text{dmso})_6](\text{NO}_3)_3$

$[\text{Fe}(\text{dmso})_6](\text{NO}_3)_3$

Se preparó, por calentamiento durante seis horas, de una disolución de 14 mmol (5.6 g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de **dmso** ^[65]. Se obtuvieron 6.7 mg de un sólido cristalino amarillo. *Rend: 77.85%*; para $\text{FeC}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_9\text{S}_6\text{N}_3$ *Anal. Cal. C20.28%, H5.11%, N5.91%, S27.07%* *Anal. Exp. C20.32%, H5.02%, N5.89%, S30.45%*

[Fe(2gb)₂(NO₃)₂]NO₃·2CH₃OH

Se disolvieron 3 mmol (523 mg) de **2gb** en 10 mL de metanol, se adicionó a una disolución de 1 mmol (711 mg) de **[Fe(dmso)₆](NO₃)₃** en 15 mL de metanol; se mantuvo en condiciones de reflujo durante 6 horas. Se obtuvieron 295 mg de un polvo naranja. *Rend: 48.5%*; para FeC₁₈H₂₆O₁₁N₁₃ *Anal. Cal. C 32.94%, H 3.99%, N27.74% Anal. Exp. C 32.05%, H 3.38%, N 27.38%*

[Fe(2gb)₃](NO₃)₃·2H₂O

Se disolvieron 3 mmol (523 mg) de **2gb** en acetonitrilo, se adicionó a una disolución de 1 mmol (711 mg) de **[Fe(dmso)₆](NO₃)₃** en acetonitrilo; se mantuvo en condiciones de reflujo durante 6 horas. Se obtuvieron 650 mg de un polvo naranja. *Rend: 83.8%*; para FeC₂₄H₃₁O₁₁N₁₈ *Anal. Cal. C35.88%, H3.89%, N31.38% Anal. Exp. C35.48%, H3.58%, N30.94%*

[Fe(4tb)₂(NO₃)₂]NO₃

Se disolvieron 1.5 mmol (363mg) de **4tb** en 10 mL de acetonitrilo, se adicionó a una disolución de 0.5 mmol (355mg) de **[Fe(dmso)₆](NO₃)₃** en 15 mL de acetonitrilo; se mantuvo a reflujo durante 6 horas. Se obtuvieron 100 mg de un polvo naranja. *Rend: 61.25%*; para FeC₂₀H₁₄N₉S₂O₉ *Anal. Cal. C37.28%, H2.19%, N16.56%, S9.95%, Anal. Exp. C32.06%, H2.9%, N14.275, S7.41%*

[Fe(Hbbimpy)(H₂bbimpy)](NO₃)₂

Se mezclaron 2 mmol (622 mg) de **H₂bbimpy** y 1 mmol (711 mg) de **[Fe(dmso)₆](NO₃)₃** en 25 mL de acetonitrilo, se mantuvo en condiciones de reflujo durante 6 horas. Se obtuvieron 677.44 mg de un polvo verde. *Rend: 84.52%*; para

$\text{FeC}_{38}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_{12}$ *Anal. Cal.* **C**56.94%, **H**3.14%, **N**20.97%, *Anal. Exp.* **C**57.55%,
H3.60%, **N**20.62%

[Fe(ntb)(NO₃)₂]NO₃·H₂O

Se disolvieron 0.8 mmol (325 mg) de **ntb** en 15 mL de MeOH, se agregó a una disolución de 0.8 mmol (220 mg) de **FeCl₃·6H₂O** en 10 mL de MeOH; se mantuvo en agitación durante 40 minutos. Se obtuvieron 349 mg de un polvo rojo. *Rend:* 25.45% para $\text{FeC}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{N}_{10}$ *Anal. Cal.* **C**43.2%, **H**3.47%, **N**20.99% *Anal. Exp.* **C**44.26%,
H3.16%, **N**18.24%

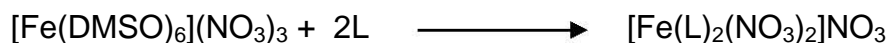
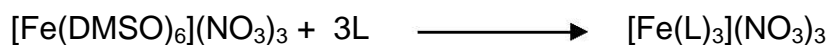
6 ANÁLISIS

6.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La síntesis de los compuestos de coordinación de Fe^{III} se llevó a cabo utilizando como materia prima el nitrato de hexadimetilsulfóxidohierro(III), con el fin de evitar la reacción de hidrólisis del hierro y sabiendo que la afinidad del Fe^{III} por ligantes con átomos de nitrógeno donadores de electrones es mayor que su afinidad por el dimetilsulfóxido, además de que la síntesis del compuesto de coordinación se ve favorecida por la formación de anillos quelatos. Las síntesis de los compuestos se llevo a cabo en distintos disolventes; los cuales se eligieron tomando en cuenta la solubilidad del ligante y de la materia prima y, en algunos casos, el rendimiento. También se realizaron síntesis de los compuestos a partir del cloruro de hierro(III) hexahidratado que ya han sido caracterizados anteriormente^[66].

6.1.1 Compuestos de coordinación con ligantes bidentados

Para los compuestos sintetizados a partir del nitrato de hexadimetilsulfóxidohierro(III) con ligantes bidentados las posibles reacciones globales de sustitución de ligante que se llevaron a cabo son:



donde L corresponde a los ligantes:

- 2-guanidinobencimidazol (**2gb**)
- 2-(2'piridil)bencimidazol (**2pb**)
- 2-(4'-tiazolil)bencimidazol (**4tb**)

En la **Tabla 6.1** se muestran los compuestos obtenidos con Fe^{III} y los ligantes bidentados.

Tabla 6.1 Fórmula molecular, características físicas, y rendimientos de los compuestos de Fe^{III} con ligantes bidentados

Fórmula molecular	Características físicas	Rendimiento %
$[\text{Fe}(\text{2gb})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Polvo naranja	83.8
$[\text{Fe}(\text{2gb})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	Polvo naranja	48.5
$[\text{Fe}(\text{2pb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Sólido cristalino rojo	71.6
$[\text{Fe}(\text{4tb})_2(\text{NO}_3)_3] \text{NO}_3$	Polvo naranja	61.25

El compuesto $[\text{Fe}(\text{2gb})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fue sintetizado en acetonitrilo (T.eb. 82°C) y el compuesto $[\text{Fe}(\text{2gb})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{OH}$ fue sintetizado en metanol (T.eb. 64°C); en este caso el disolvente de síntesis afecta en el número de ligantes coordinados al ion metálico y en el rendimiento de la reacción, es decir, a mayor

temperatura de ebullición se favorece el proceso de sustitución. A partir del resultado anterior, las reacciones de obtención del **[Fe(2pb)₂Cl₂]Cl·1/2H₂O** y **[Fe(4tb)₂(NO₃)₂]NO₃**, se llevaron a cabo en acetonitrilo con el fin de obtener los compuestos trisquelato, pero sólo en el primer caso se obtuvo, mientras que en el segundo caso sólo se obtuvo el compuesto bisquelato.

Para corroborar la fórmula molecular y determinar que moléculas se encuentran en la esfera de coordinación se llevó a cabo el análisis de los termogramas así como de los espectros de masas. En el espectro de masas del **[Fe(2gb)₂(NO₃)₂]NO₃·2CH₃OH** se aprecian las señales de fragmentos que corresponden a **[Fe(2gb)₂NO₃]⁺** y **{[Fe(2gb)₂(NO₃)₂]NO₃}⁺** en 413 y 567 m/z, respectivamente. En el espectro de masas de **[Fe(2pb)₂Cl₂]Cl·1/2H₂O** se observa el fragmento en 516m/z correspondiente a **[Fe(2pb)₂Cl₂]⁺**. En el espectro de masas del **[Fe(4tb)₂(NO₃)₂]·NO₃** se observa el fragmento **[Fe(4tb)₂(NO₃)]⁺** en 520m/z.

La conductividad del compuesto **[Fe(2pb)₂Cl₂]Cl·1/2H₂O** en metanol es 251 cm² ohm⁻¹mol⁻¹ que corresponde a un electrolito 2:1. De los otros compuestos no fue posible obtenerla ya que son insolubles.

Otra de las técnicas que se utilizaron para caracterizar estos compuestos fue el análisis termogravimétrico en donde se observó un patrón de degradación.

6.1.2 Compuestos de coordinación con ligantes polidentados

Tanto el **[Fe(dmsO)₆](NO₃)₃** como el bbimpy son insolubles en acetonitrilo, sin embargo ambos se disolvieron durante el proceso de reacción para la síntesis del compuesto **[Fe(Hbbimpy)(H₂bbimpy)](NO₃)₂** y, durante el tiempo de reflujo, se

observó un precipitado de color gris-verdoso. La posible reacción de sustitución de ligante que se llevó a cabo es: $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3 + 2\text{L} \rightarrow [\text{Fe}(\text{L})_2](\text{NO}_3)_3$

Se propone la desprotonación de uno de los ligantes, tomando como referencia el compuesto $[\text{Fe}(\text{Hbbimpy})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ de Fe^{II} sintetizado en etanol/ Et_3N ^[64]. Se descarta que se trate que el compuesto sea de Fe^{II} debido al comportamiento magnético que presenta. De acuerdo al análisis del espectro de masas se pudo corroborar la fórmula propuesta, dado que, mediante la técnica de FAB^+ , se identificaron dos fragmentos importantes: el $\{[\text{Fe}(\text{Hbbimpy})(\text{H}_2\text{bbimpy})_2](\text{NO}_3)_2\}^+$ y el $[\text{Fe}(\text{Hbbimpy})(\text{H}_2\text{bbimpy})]^+$ en 792 y 676 m/z, respectivamente.

Con el ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina, ligante tetradentado, se llevaron a cabo diferentes reacciones dos de ellas a partir del $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en dos diferentes disolventes (EtOH y MeOH), y otra a partir del $[\text{Fe}(\text{dmsO})_6](\text{NO}_3)_3$ en MeOH . En los tres casos se obtuvo el compuesto trisquelato pero con diferente rendimiento. La posible reacción de sustitución que se llevó a cabo es: $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]\text{X}_3 + \text{L} \rightarrow \text{FeLX}_3$

Mediante la técnica de FAB^+ , se identificó el fragmento $[\text{Fe}(\text{ntb})\text{X}]$ para $\text{X}=\text{Cl}^-$ o NO_3^- en 448 y 500 m/z, respectivamente. El compuesto $[\text{Fe}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ fue sintetizado anteriormente ^[66] y se obtuvo en un rendimiento del 82 %; en nuestro caso, para el compuesto $[\text{Fe}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ obtuvimos un rendimiento del 85.5%, que es comparable con el anterior, mientras que para el compuesto $[\text{Fe}(\text{ntb})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ del cual obtuvimos sólo en 25.4 %. De esta manera podemos decir que tanto el rendimiento como su capacidad de cristalizar (**Tabla 6.2**) están influenciados por los contraiones, cloruros y nitratos. La conductividad en metanol, 129 y 132 $\text{cm}^2 \text{ohm}^{-1} \text{mol}^{-1}$, de los compuestos $[\text{Fe}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Fe}(\text{ntb})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ corresponde a un electrolito 1:1 es.

Tabla 6.2 Fórmula molecular, características físicas, y rendimientos de los compuestos de Fe^{III} con ligantes polidentados

Fórmula molecular	Características físicas	Rendimiento%
[Fe(Hbbimpy)(H ₂ bbimpy)](NO ₃) ₂	Polvo verde	84.56
[Fe(ntb)Cl ₂]Cl·3.5H ₂ O	Cristales rojos	85.52
[Fe(ntb)(NO ₃) ₂]NO ₃ ·H ₂ O	Polvo rojo	25.45

6.2 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

6.2.1 Espectroscopia IR

Tanto el espectro IR del bencimidazol como sus derivados muestran señales de vibración características que, al ser comparadas con las de los compuestos de coordinación, indican la formación del enlace de coordinación entre el ion metálico y los átomos donadores del ligante.

El bencimidazol presenta un equilibrio tautomérico, que se muestra en la **Fig. 6.1**, que hace indistinguibles las distancias de enlace C-N y C=N; este equilibrio se ve reflejado en la aparición de una sola señal en el espectro de IR. Al coordinarse con un metal de transición este equilibrio se desplaza hacia una de las 2 formas tautoméricas, permitiendo la distinción entre las vibraciones de enlace C-N y C=N.

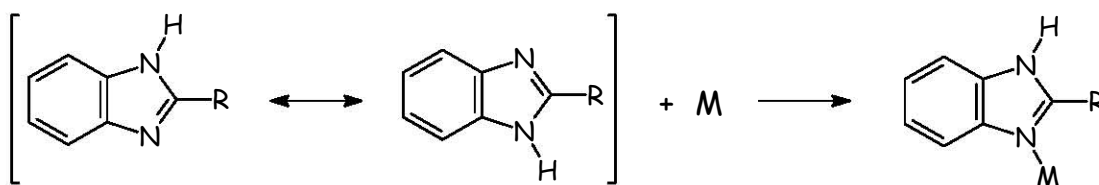


Fig. 6.1 Equilibrio tautomérico del bencimidazol

En la **Tabla 6.3** se muestran las frecuencias de vibración características del bencimidazol: $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{N}-\text{H})$. En todos los compuestos se observa que

estas frecuencias están desplazadas hacia mayor energía, lo que indica que en todos los compuestos el bencimidazol se encuentra unido al metal de transición a través del nitrógeno imidazólico.

Tabla 6.3 Frecuencias de vibración de los ligantes y de los compuestos de Fe ^{III} con ligantes bidentados				
LIGANTE	v(N-H)	v(C=C) y v(C=N)	δ(N-H)	δ(C-H)
Compuesto de Coordinación				
2gb	3140	1648, 1598, 1540	1450	740
[Fe(2gb) ₃](NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	3201	1671, 1610, 1552	1463	741
[Fe(2gb) ₂ (NO ₃) ₂](NO ₃)·2CH ₃ OH	3332	1666, 1612, 1551	1464	741
2pb	3055	1594, 1568	1442, 1400	744
[Fe(2pb) ₂ Cl ₂](Cl)·1/2H ₂ O	3021	1604	1456, 1444	746
4tb	3044	1620, 1591	1453	747
[Fe(4tb) ₂ (NO ₃) ₂](NO ₃)	3044	1621, 1578	1455	740
ntb	3112	1624, 1536	1436	740
[Fe(ntb)Cl ₂](Cl)·3.5H ₂ O	3108	1623, 1543	1451	745
[Fe(ntb)(NO ₃) ₂](NO ₃)·H ₂ O	3107	1624, 1544	1447	745
bbimpy	3055	1599, 1588, 1571	1459	741
[Fe(Hbbimpy)(H ₂ bbimpy)](NO ₃) ₂	3064	1603, 1573	1466	741

Los ligantes **bbimpy** y **2pb** también se coordinan a través del nitrógeno piridínico dado que la frecuencia de vibración asociada al anillo de la piridina, para el **bbimpy** en 1311 cm⁻¹ y para el **2pb** en 1314 cm⁻¹, se encuentra desplazada hacia mayor energía, 1317 y 1322 cm⁻¹, en los compuestos **[Fe(Hbbimpy)(H₂bbimpy)](NO₃)₂** y **[Fe(2pb)₂Cl₂](Cl)·1/2H₂O**, respectivamente. En los compuestos **[Fe(2gb)₃](NO₃)₃·2H₂O** y **[Fe(2gb)₂(NO₃)₂](NO₃)·2CH₃OH** el ligante 2gb se encuentra unido de forma bidentada, ya que la vibración **v(NH...H)** correspondiente al grupo guanidino, en el ligante a 3099 cm⁻¹, se encuentra se encuentra desplazada hacia mayor energía, en el trisquelato a 3196 cm⁻¹ y en el bisquelato a 3201 cm⁻¹. El ligante **4tb** también se encuentra formando anillos quelato en el compuesto **[Fe(4tb)₂(NO₃)₃](NO₃)** ya que la

frecuencia de vibración asociada al anillo tiazolil, en 1404 cm^{-1} , se encuentra desplazada hacia mayor energía, a 1427 cm^{-1} . Estos desplazamientos de las bandas de vibración características de cada ligante son indicativos del enlace existente entre el ion Fe^{III} y los nitrógenos donadores de electrones de los ligantes.

6.2.2 Espectroscopia electrónica: UV-visible

Esta zona del espectro se analizó mediante dos técnicas: en estado sólido, por el método de reflectancia difusa, y en disolución. Para los compuestos de Fe^{III} de alto espín las transiciones **d-d** son prohibidas por las dos reglas de selección, aun así es posible observar bandas en los espectros en solución cuyos coeficientes de extinción molar son muy pequeños, es decir, son de muy baja intensidad. Dado que los ligantes son especies aromáticas altamente donadoras de densidad electrónica la señal que sobresale en estos espectros, tanto en disolución como en estado sólido, corresponde a una señal de transferencia de carga ligante-metal (**TCLM**).

El estado basal de un ion $3d^5$ de alto spin está expresado como ${}^6A_{1g}$ y los estados subsecuentes son, de mayor a menor energía, ${}^4T_{1g}$, ${}^4A_{1g}$, y el par degenerado, 4E_g y ${}^4A_{1g}$; mientras que para bajo spin el estado basal corresponde a ${}^2T_{2g}$ y los subsecuentes son: ${}^2T_{1g}$ y . Las transiciones son prohibidas por spin por ello las intensidades de las bandas esperadas son débiles. Las transiciones son ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, 4E_g y ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ y para el ion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ aparecen en 12600 cm^{-1} , $18200\text{--}24200\text{ cm}^{-1}$, $24600\text{--}25400\text{ cm}^{-1}$ y 27700 cm^{-1} , respectivamente^[10]. El ion hexaacuohierro(III) es una de las especies en la que se observan estas transiciones en la zona asociada al visible.

Haciendo una analogía con los compuestos que poseen átomos donadores de nitrógeno de la serie espectroquímica ($\text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{py}, \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bpi}, \text{fen}$), las bandas correspondientes a las transiciones antes mencionadas en los compuestos de coordinación de los derivados bencimidazólicos estarán desplazadas hacia menor energía debido a que los ligantes generan un campo de mayor fuerza sobre el ion Fe^{III} y dado que el ion Fe^{III} posee una carga positiva es capaz de polarizar a los ligantes coordinados a él por lo que genera absorciones de transferencia de carga a menor energía ^[67] que se traslaparan con las transiciones prohibidas *d-d*.

En la **Fig. 6.2 y 6.3** se muestran los espectros UV-visible del compuesto **$[\text{Fe}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$** , de alto spin, en donde se observan las transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ correspondientes al ligante, las señales de **TCLM** y una transición prohibida *d-d*.

En la **Fig. 6.4** se observa el espectro UV-visible del compuesto **$[\text{Fe}(\text{2gb})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$** , de bajo spin, en donde se muestran las señales de **TCLM** y bandas que se han asignado como transiciones ${}^2\text{T}_{1g} \leftarrow {}^2\text{T}_{2g}$ del Fe^{III} ^[69] en la región entre **8000** y **12000** cm^{-1} .

En los espectros obtenidos de los compuestos de Fe^{III} de alto spin y de bajo spin sobresale las señales de **TCLM**, en estado sólido, y las correspondientes a transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ del ligante, en solución.

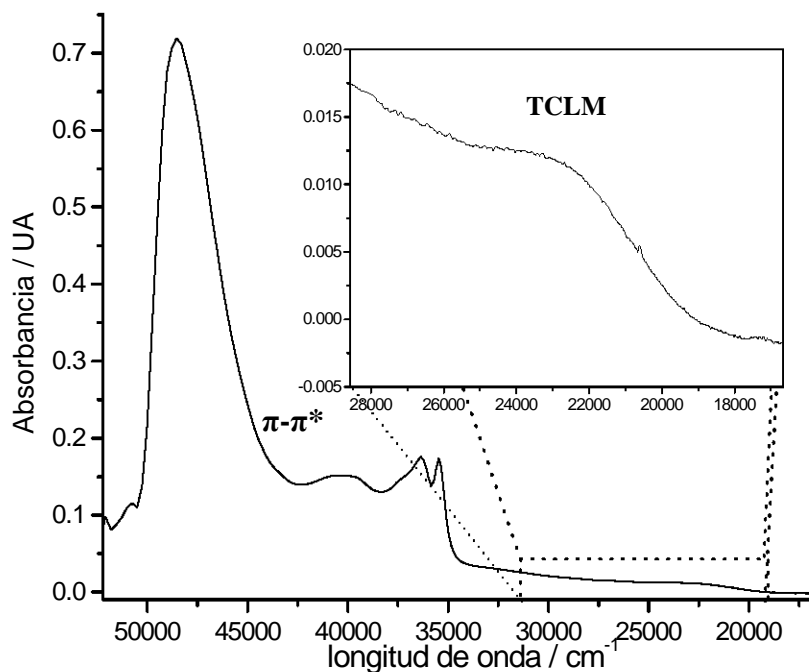


Fig. 6.2 Espectro electrónico UV-visible del compuesto $\text{Fe}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ en solución, $1 \times 10^{-3}\text{M}$.

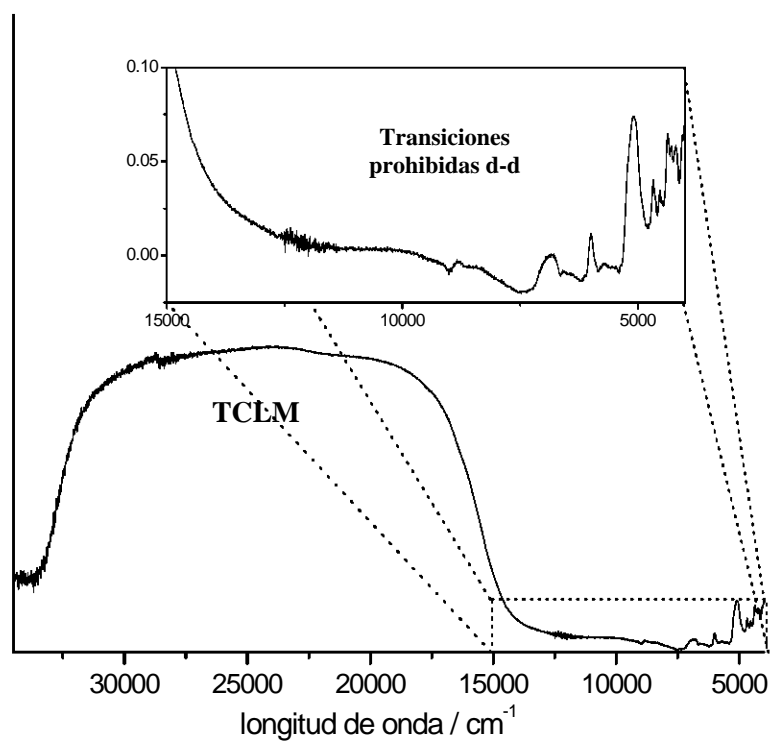


Fig. 6.3 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Fe}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ en estado sólido.

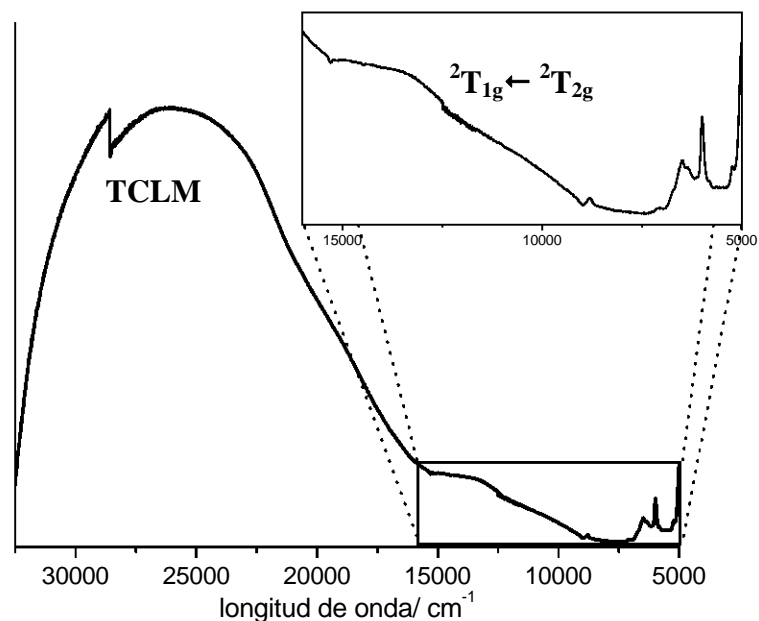


Fig. 6.4 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Fe}(\text{2gb})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ en estado sólido.

6.3 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

6.3.1 Momento magnético efectivo

El momento magnético efectivo (μ_{eff}) de los compuestos se determinó mediante la ecuación $\mu_{\text{eff}} = 2.84 \cdot \sqrt{X_C \cdot T}$ a partir de los valores de susceptibilidad magnética obtenidos (ver Anexo 1). La **Tabla 6.4** muestra que los compuestos de Fe^{III} obtenidos son tanto de alto espín ($5e^-$ desapareados) como de bajo espín ($1e^-$ desapareado), con valores de momento magnético efectivo de 5.92 y 2.25, respectivamente; aunque se han informado valores de 5.7 a 6.0 para compuestos de espín libre y de 2.0 a 2.5 para compuestos de espín apareado ^[69] como lo podemos ver en nuestros resultados.

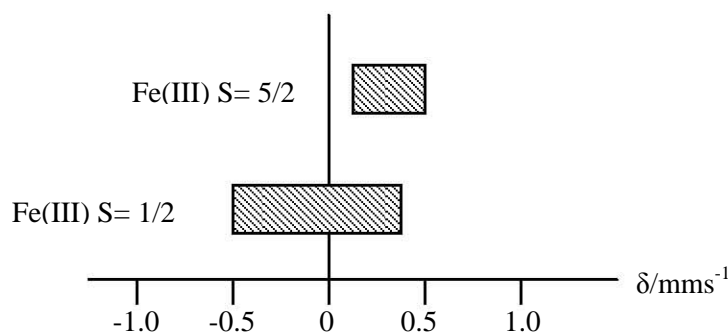
Tabla 6.4 Susceptibilidad magnética de los compuestos de Fe^{III}

Compuestos de Fe ^{III}	$\mu_{\text{eff}} / \text{MB}$
[Fe(dmsO) ₆](NO ₃) ₃	5.79
[Fe(2gb) ₃](NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	3.00
[Fe(2gb) ₂ (NO ₃) ₂](NO ₃)·2CH ₃ OH	2.00
[Fe(ntb)Cl ₂](Cl)·3.5H ₂ O	5.81
[Fe(2pb) ₂ Cl ₂](Cl)·1/2H ₂ O	6.19
[Fe(4tb)(NO ₃) ₂](NO ₃)	5.35
[Fe(Hbbimpy)(H ₂ bbimpy)](NO ₃) ₂	2.07

El valor del momento magnético efectivo para el **[Fe(2pb)₂Cl₂](Cl)·1/2H₂O** es mayor, 6.19 MB, que el reportado para los compuestos de alto spin y el del compuesto **[Fe(2gb)₃](NO₃)₃·2H₂O** también es mayor, 3.00 MB, que el reportado para los compuestos de bajo spin.

6.3.2 Espectroscopía Mössbauer

Desde un punto de vista químico el desplazamiento isomérico es consecuencia de la contribución de los electrones **s**, mientras que el desdoblamiento cuadrupolar lo es de los electrones **d** y **p** [68]. En todos los espectros Mössbauer es apreciable una señal amplia con un desplazamiento isomérico positivo cercano a cero que corresponde a Fe^{III}, ya sea, de alto espín, $S=5/2$, o de bajo espín, $S=1/2$ [13] (Fig. 6.5).

**Fig. 6.5** Representación gráfica del desplazamiento isomérico de Fe^{III} y Fe^{II} de alto y bajo espín

Dado que es posible apreciar una señal con cierta amplitud y sabiendo que el parámetro ΔE_Q describe qué tanto ha sido alterada la simetría del ion metálico podemos decir que para todos los compuestos no hay una simetría octaédrica regular lo que es de esperarse ya que ningún ligante bidentado es simétrico.

Generalmente un espectro típico de Mössbauer, si la geometría del ion central no ha sido distorsionada, presentará una sola señal, localizada a cierto desplazamiento químico característico del metal, o si ha sido distorsionada aparecerán dos con un desdoblamiento cuadrupolar característico de la distorsión. Los espectros de Mössbauer, obtenidos a temperatura ambiente, de los compuestos de coordinación sintetizados en este trabajo no son espectros típicos. Las señales obtenidas pueden ser atribuidas a las interacciones entre el momento magnético dipolar del núcleo y del campo magnético alrededor del núcleo, generado por los electrones desapareados, lo que es adecuado aseverar dado que el ion Fe^{III} presenta un comportamiento paramagnético.

En la **Fig. 6.6** se muestra el espectro Mössbauer del compuesto **$[Fe(Hbbimpy)(H_2bbimpy)](NO_3)_2$** en donde se observan una señal que puede interpretarse como cuatro señales. El pico central es la suma de dos de ellas. Estas señales son originadas por los electrones desapareados del ion Fe^{III} , y están descritas por el parámetro ΔE_M , que indica un comportamiento paramagnético. El desplazamiento isomérico, $\delta=0.19 \text{ mms}^{-1}$, indica que se trata de un ion Fe^{III} de bajo espín, pero con un desdoblamiento cuadrupolar pequeño, $\Delta E_Q = 0.86 \text{ mms}^{-1}$, lo cual indica que al tener dos ligantes tridentados orientados de manera perpendicular alrededor del ion metálico la perturbación de la densidad electrónica no es muy

grande; aún así, dada la estructura del ligante, la diferencia generada por los nitrógenos imidazólicos y los piridínicos es apreciable mediante este parámetro.

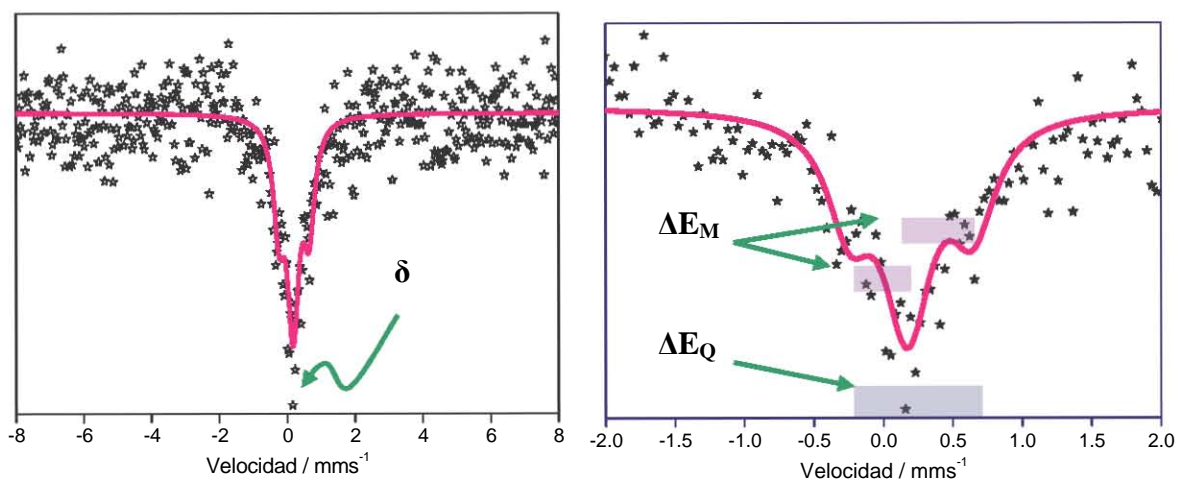


Fig. 6.6 Espectro Mössbauer del compuesto $[\text{Fe}(\text{Hbbimpy})(\text{H}_2\text{bbimpy})](\text{NO}_3)_2$

En la **Fig. 6.7** se muestra el espectro Mössbauer del compuesto $[\text{Fe}(\text{2pb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ tiene un desplazamiento isomérico, $\delta = 0.27 \text{ mms}^{-1}$, y dado su $\mu_{\text{ef}} = 6.16$, y comparándolo con la **Fig. 6.5** deducimos que se trata de un ion Fe^{III} de alto espín, con un $\Delta E_Q = 0.99 \text{ mms}^{-1}$; también presenta interacción entre el momento magnético dipolar del núcleo y el campo magnético en el núcleo, ΔE_M

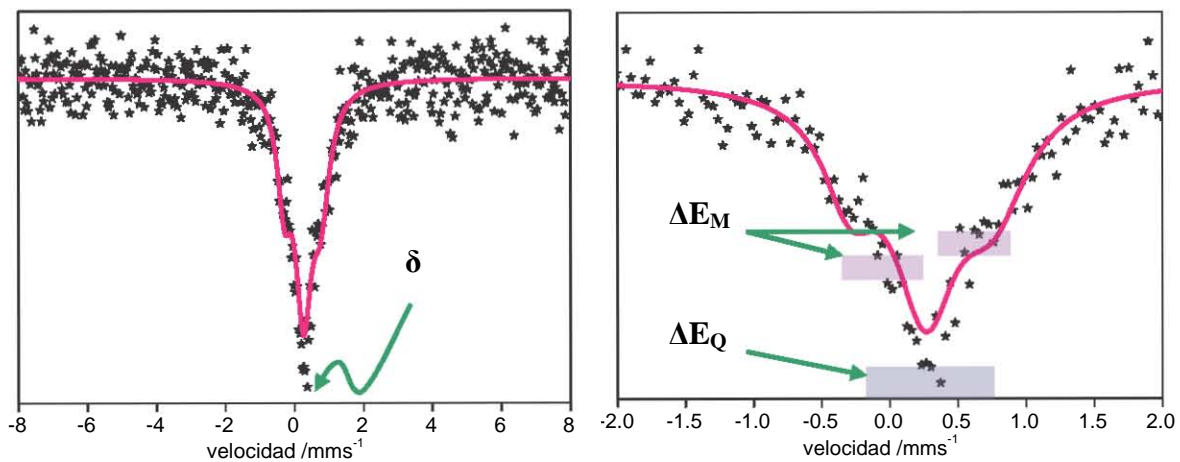


Fig. 6.7 Espectro Mössbauer del compuesto $[\text{Fe}(\text{2pb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

En la **Fig. 6.8** se muestra el espectro Mössbauer del compuesto $[\text{Fe}(\text{2gb})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ el cual tienen un desplazamiento isomérico $\delta = 0.28 \text{ mms}^{-1}$ y un $\Delta E_Q = 0.92 \text{ mms}^{-1}$. Se puede proponer que el compuesto trisquelato, de acuerdo con su momento magnético efectivo, $\mu_{\text{ef}} = 3.0$, sea una mezcla de Fe^{III} de alto y bajo espín dado que al compararlo con la **Fig. 6.5** nos percatamos que la señal se encuentra en el intervalo correspondiente a ambos estados de espín.

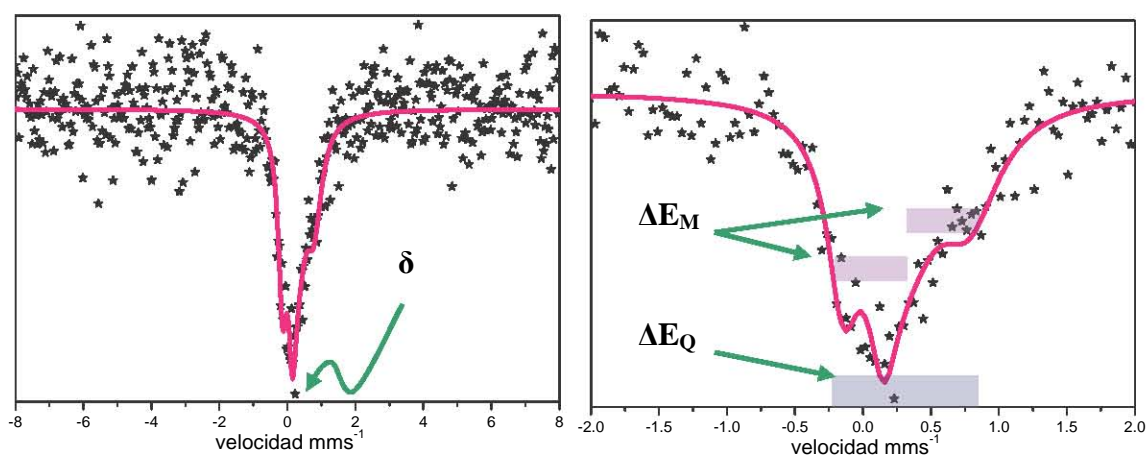


Fig. 6.8 Espectro Mössbauer del compuesto $[\text{Fe}(\text{2gb})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En la **Fig. 6.9** se muestra el espectro Mössbauer del compuesto $[\text{Fe}(\text{2gb})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ el cual tienen un desplazamiento isomérico $\delta = 0.27 \text{ mms}^{-1}$ y un $\Delta E_Q = 0.87 \text{ mms}^{-1}$.

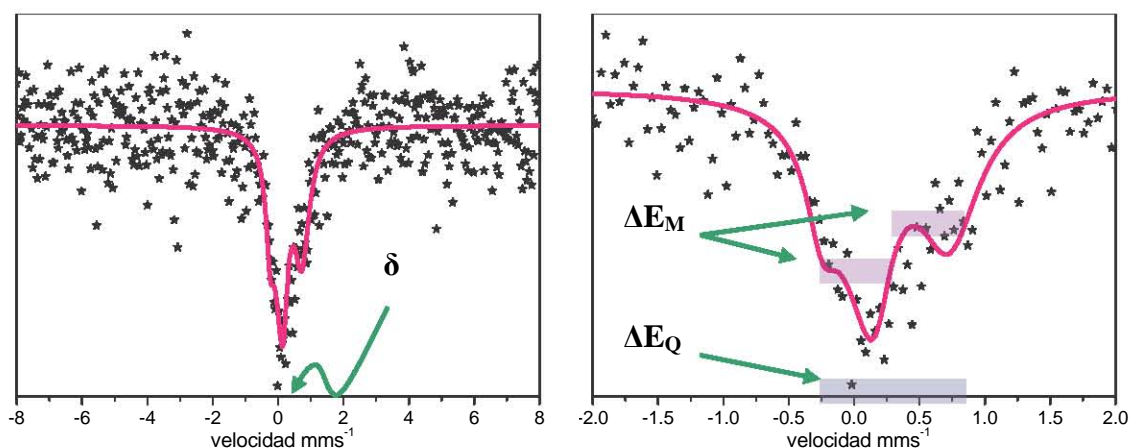


Fig 6.9 Espectros de Mössbauer del compuesto $[\text{Fe}(\text{2gb})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

Las señales de los dos compuestos de ligante **2gb** son similares. el desplazamiento isomérico es muy cercano pero el desdoblamiento cuadrupolar varía un poco, $\Delta E_Q=0.87$ para el bisquelato y $\Delta E_Q=0.99$ para el trisquelato, lo que es congruente ya que tienen diferentes sustituyentes y por lo tanto la simetría alrededor del núcleo es distinta.

6.3.3 Espectroscopía de RPE

Para los compuestos de coordinación de Fe^{III} destacan tres tipos de espectros de RPE que describen el tipo de ambiente y el estado de espín del sistema; (a) si es de bajo espín se encuentra en un ambiente rómbico y presentara tres valores de **g** (g_x , g_y y g_z) si es de alto espín presentara dos valores de **g** (g_{\perp} y g_{\parallel}) ya sea en un ambiente (b) axial o en uno (c) rómbico. Las barras horizontales que se encuentran sobre y debajo de la línea ejemplifican un máximo y un mínimo, respectivamente, y la barra vertical un punto de inflexión (Fig. 6.10).

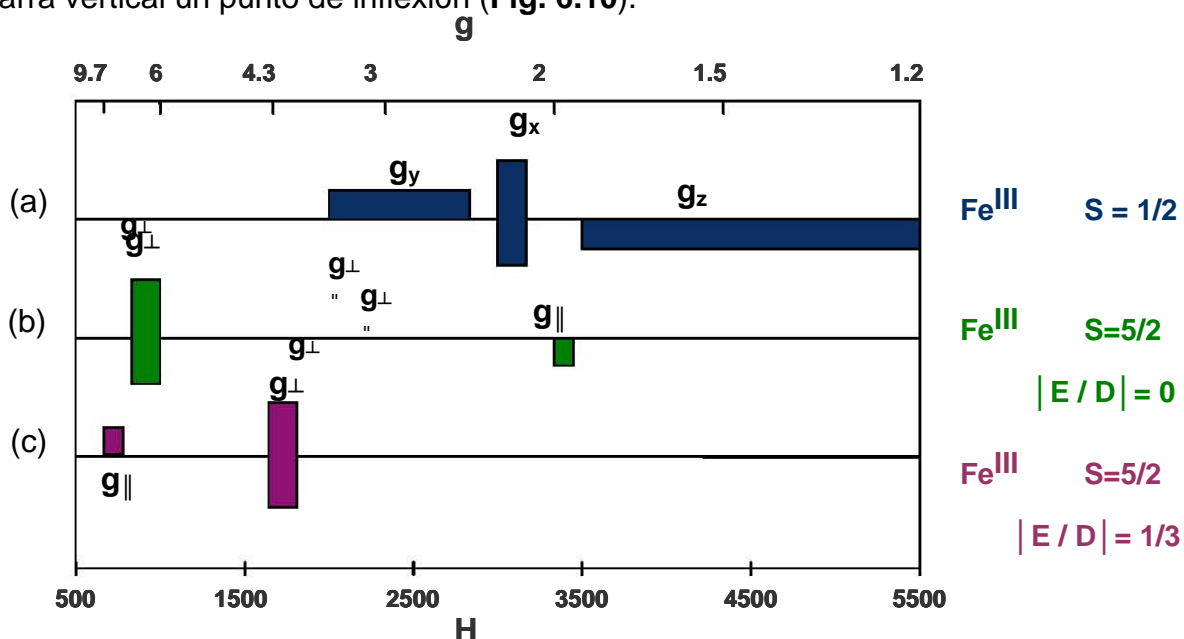


Fig. 6.10 Diagrama que relaciona el campo, H, con la constante giromagnética, g, y muestra el tipo de espectro de acuerdo al tipo de ambiente: a) y c) rómbico y b) axial

En la **Fig. 6.11** se muestran los espectros de RPE en estado sólido, tanto a 77 K como a temperatura ambiente, del compuesto **[Fe(Hbbmpy)(H₂bbmpy)](NO₃)₂**; ambos corresponden a espectros típicos de Fe^{III} de bajo espín en un ambiente axial^[35] cuyos valores son: **g_⊥**= 2.23 y **g_∥**= 1.92. Debido al gran tamaño y aromaticidad del ligante las señales están bien definidas, esto es porque son menores las interacciones entre los núcleos de hierro (III) de moléculas adyacentes.

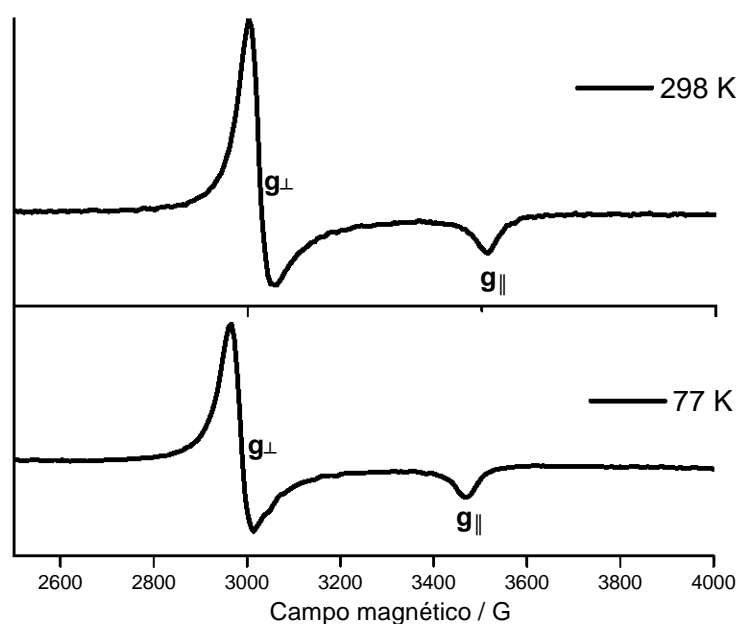


Fig 6.11 Espectros de RPE del compuesto **[Fe(Hbbmpy)(H₂bbmpy)](NO₃)₂**

Inicialmente en los espectros de los compuestos **[Fe(2pb)₂Cl₂]Cl·1/2H₂O** y **[Fe(ntb)Cl₂]Cl·3.5H₂O** se observaba una sola señal muy amplia. Para describir adecuadamente los espectros de los compuestos de Fe^{III} se realizaron diluciones magnéticas en estado sólido. Para ello se utilizaron dos compuestos diamagnéticos: que se pulverizaron simultáneamente con su análogo paramagnético. Para el compuesto **[Fe(2pb)₂Cl₂]Cl·1/2H₂O** se utilizó el **[Co(2pb)₂(NO₃)] C₂H₆O** y para el **[Fe(ntb)Cl₂]Cl·3.5H₂O** el **[Co(NH₃)₄CO₃]NO₃**.

En la **Fig. 6.12** se muestra el espectro de RPE en estado sólido a 4 K del compuesto **[Fe(2pb)₂Cl₂]Cl·1/2H₂O**. Se observa una señal definida, con un valor de 4.30 que puede ser g_{\perp} de una especie de Fe^{III} de alto spin en un ambiente rómbico, y otra señal poco definida a 6.01 (observable como un hombro sobre la señal de g_{\perp}) esta señal corresponde a la g_{\perp} de una especie de Fe^{III} de alto spin en un ambiente axial. Ambas señales pertenecen a dos tipos de espectros diferentes de Fe^{III} de alto spin (**ver Fig. 6.10**) por lo que en conjunto se interpretan como una especie de Fe^{III} de alto espín en un ambiente axial distorsionado.

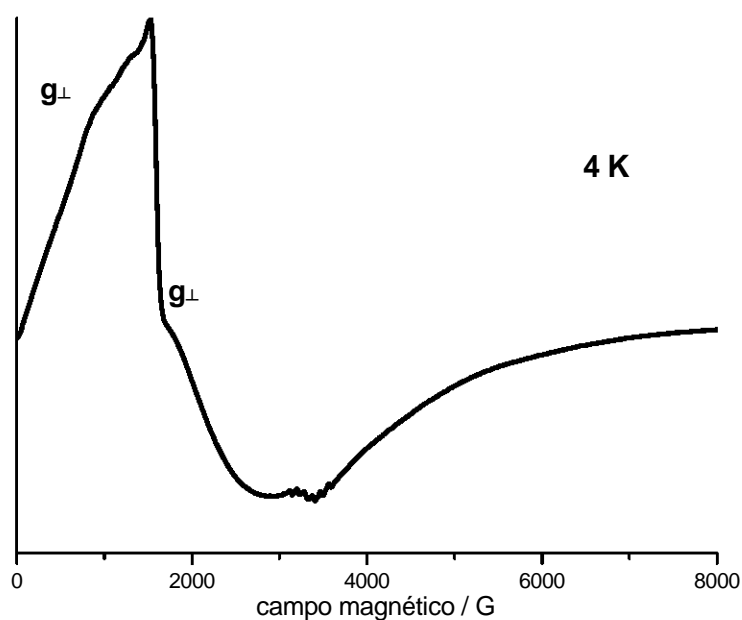


Fig 6.12 Espectro de RPE del compuesto **[Fe(2pb)₂Cl₂]Cl·1/2H₂O**

En la **Fig. 6.13** se muestra el espectro de RPE en estado sólido a 77 K del compuesto **[Fe(ntb)Cl₂]Cl·3.5H₂O** en el cual se observan dos valores de “g”: g_{\perp} = 6.00 y g_{\parallel} = 2.2. Estas señales son interpretadas como las correspondientes a una especie de Fe^{III} de alto espín en un ambiente axial.

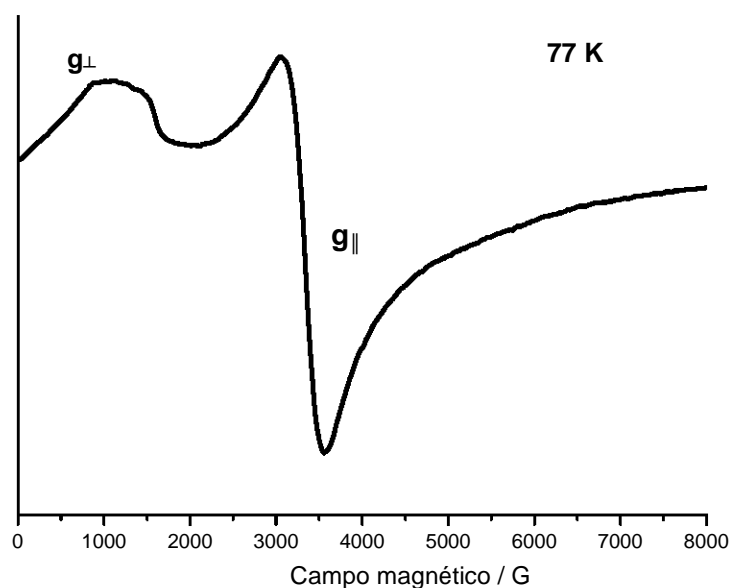


Fig 6.13 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{ntb})(\text{Cl})_2]\text{Cl}\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

En la **Fig. 6.15** se muestra el espectro de RPE en estado sólido a 298 K del compuesto $[\text{Fe}(\text{4tb})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$, el cual muestra una señal muy amplia a pesar de que se disminuyó la temperatura. El espectro corresponde al de una especie de Fe^{III} de **alto espín** en un ambiente isotrópico, con valor de $g_x = g_y = g_z = 2.04$. La anchura de la señal indica que existe interacción entre núcleos de hierro de moléculas adyacentes.

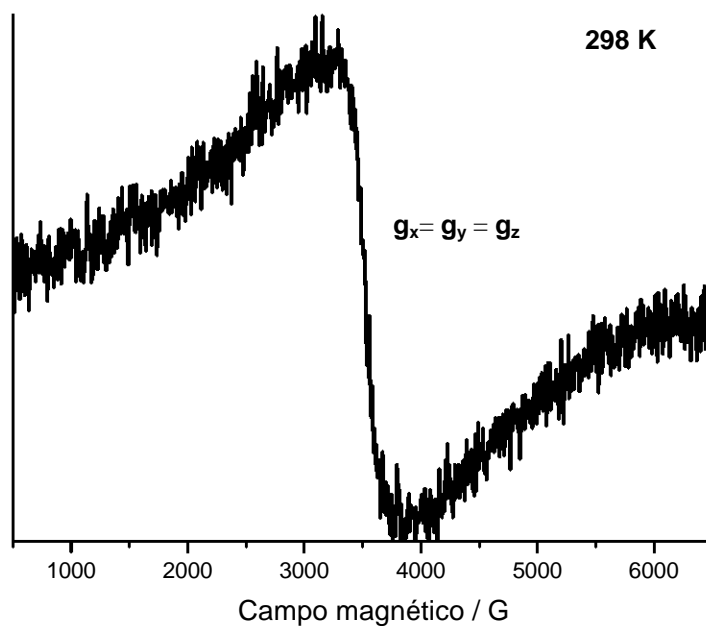


Fig 6.15 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{4tb})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$

A diferencia de los espectros de RPE anteriores, el espectro de RPE a temperatura ambiente del compuesto $[\text{Fe}(\text{2gb})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 6.16) no tiene señales bien definidas, y dado que posee señales en varios valores de g , podemos decir que posiblemente sea una mezcla de sistemas de Fe^{III} de bajo espín y de alto espín, lo cual coincide con el valor obtenido de $\mu_{\text{ef}} = 3.0 \text{ MB}$. Al disminuir la temperatura a 77 K es apreciable la existencia de una señal definida y de mayor intensidad, a 4.35 G que corresponde a la g_{\perp} de un Fe^{III} de alto spin en un ambiente rómbico e indica que a bajas temperaturas el equilibrio $\text{Fe}_{5/2}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Fe}_{1/2}^{\text{III}}$ se desplaza y prevalece la especie de Fe^{III} de alto espín.

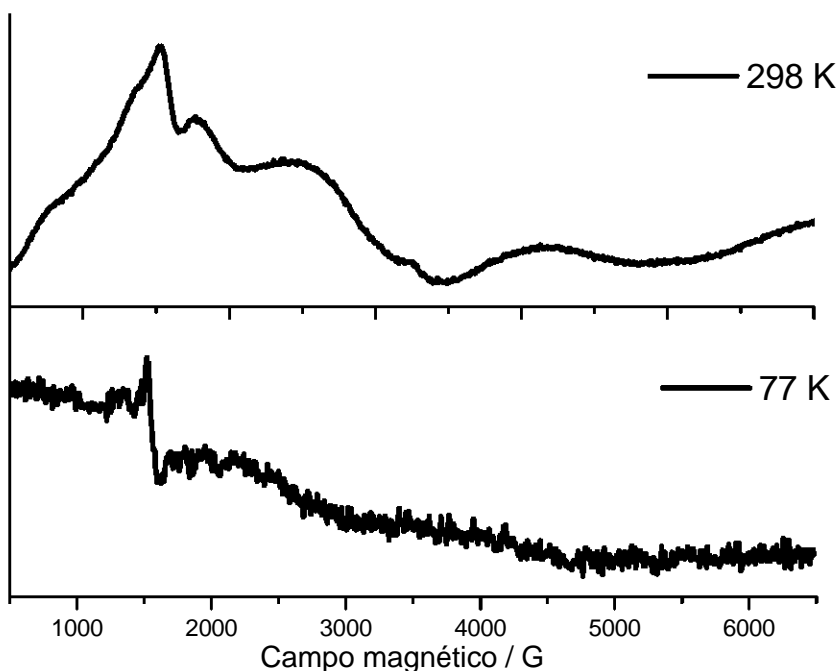


Fig 6.16 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{2gb})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 1/5\text{CH}_3\text{CN}$

El espectro de EPR de la especie $[\text{Fe}(\text{2gb})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (Fig. 6.17) fue adquirido a 77 K y presenta una señal muy ancha con valor de $g = 1.99$ que corresponde a un Fe^{III} de bajo espín en un ambiente axial.

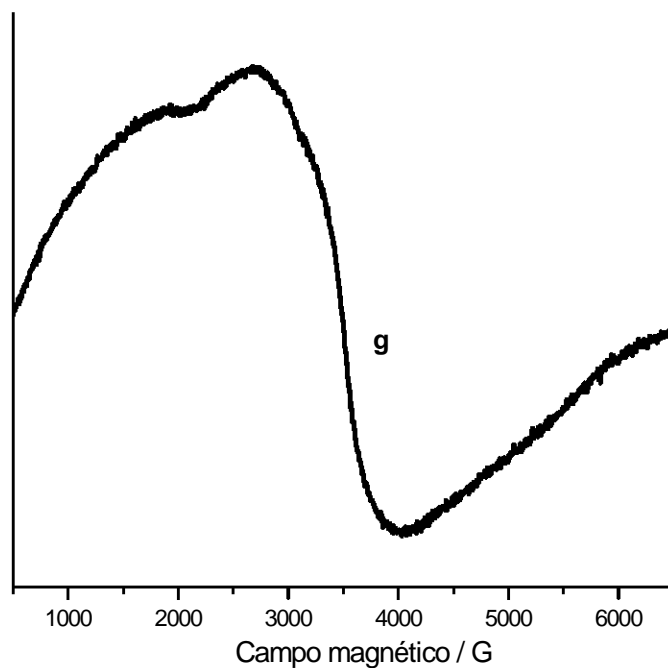


Fig 6.17 Espectro de RPE del compuesto $[\text{Fe}(\text{2gb})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

CONCLUSIONES

De acuerdo con la información recabada mediante las técnicas experimentales para caracterizar los compuestos de coordinación de Fe^{III} podemos mencionar que:

- ❖ El compuesto **$\text{Fe}(\text{Hbbimpy})(\text{H}_2\text{bbimpy})](\text{NO}_3)_2$** :
 - Posee dos ligante **bbimpy** que actúan como ligantes tridentados.
 - Posee un ion Fe^{III} de bajo espín con una geometría octaédrica en un ambiente axial.

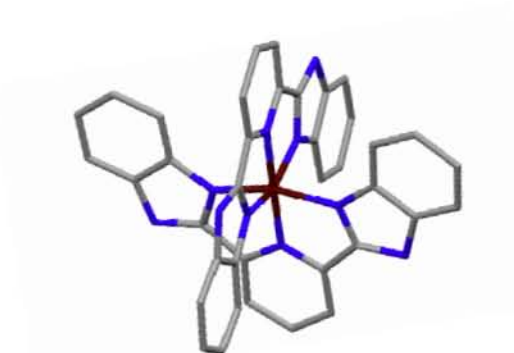


Fig. 1 Estructura propuesta para el compuesto **$\text{Fe}(\text{Hbbimpy})(\text{H}_2\text{bbimpy})](\text{NO}_3)_2$**

- ❖ El compuesto **$[\text{Fe}(\text{2pb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$** :
 - Posee dos ligantes 2pb que actúan como ligantes bidentados.
 - Posee un ion Fe^{III} de alto espín con una geometría octaédrica en un ambiente axial.
 - Y dado que el ligante es bidentado y no simétrico pueden existir isómeros *fac* y *mer* (**Fig. 2**).

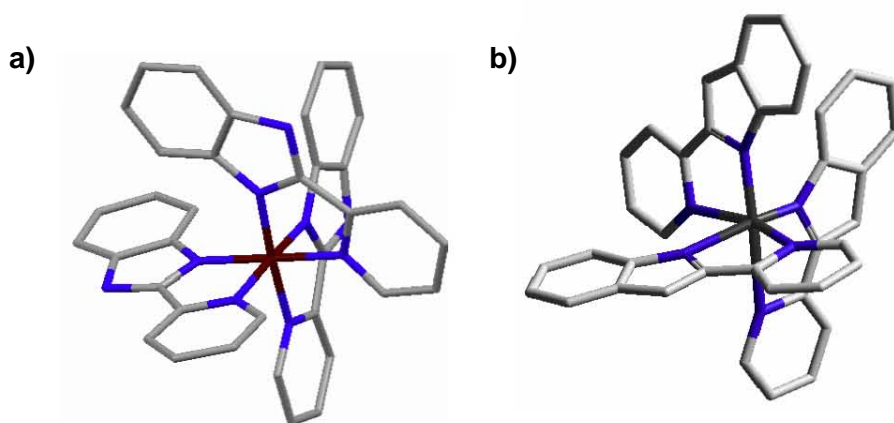


Fig. 2 Estructura propuesta para los isómeros (a)*fac* y (b)*mer* del compuesto $[\text{Fe}(\text{2pb})_3]\text{Cl}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

❖ El compuesto $[\text{Fe}(\text{4tb})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$:

- Posee dos ligantes 4tb que actúan como ligantes bidentados.
- Posee un ion Fe^{III} de bajo espín con una geometría octaédrica en un ambiente isotrópico.
- Y puede presentar isómeros *cis* y *trans* (**Fig. 3**).

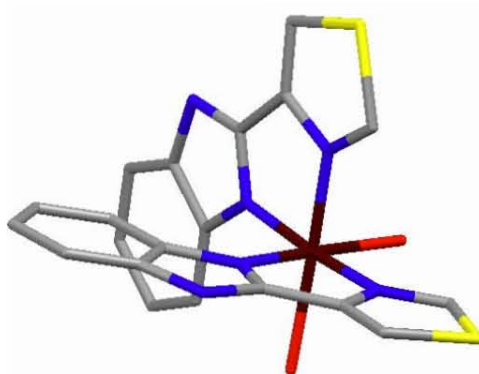


Fig. 3 Estructura propuesta para el isómero *trans* del compuesto $[\text{Fe}(\text{4tb})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$

- ❖ El compuesto de $[\text{Fe}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$:
 - Posee un ion Fe^{III} de alto espín con una geometría octaédrica en un ambiente axial.

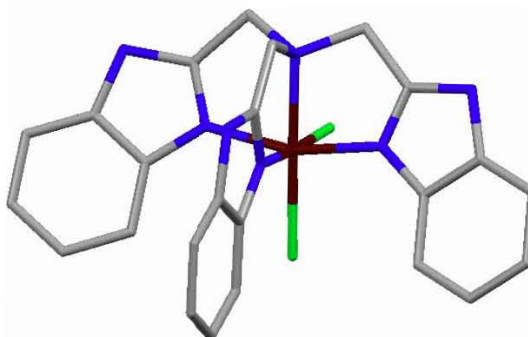


Fig. 4 Estructura propuesta el compuesto $[\text{Fe}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

- ❖ El compuestos $[\text{Fe}(\text{2gb})_3](\text{NO}_3)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 - Está constituido por una mezcla especies de Fe^{III} de alto y bajo spin. Al disminuir la temperatura a 77 K la especie de Fe^{III} de bajo spin en un ambiente rómbico predomina.
 - Corresponde a un Fe^{III} con una geometría octaédrica.
 - Y dado que el ligante es bidentado y no simétrico pueden existir isómeros geométricos *fac* y *mer* (**Fig.5**).

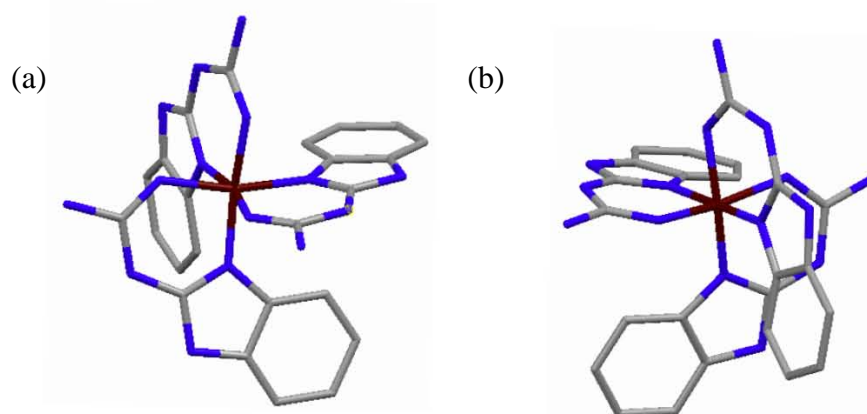


Fig. 5 Estructuras propuestas para los isómeros (a)*fac* y (b)*mer* del compuesto $[\text{Fe}(\text{2gb})_3](\text{NO}_3)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- ❖ En el compuesto $[\text{Fe}(\text{2gb})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$:

- predomina un ion Fe^{III} de bajo espín con una geometría octaédrica en un ambiente axial.
- Y puede presentar isómeros *cis* y *trans*.

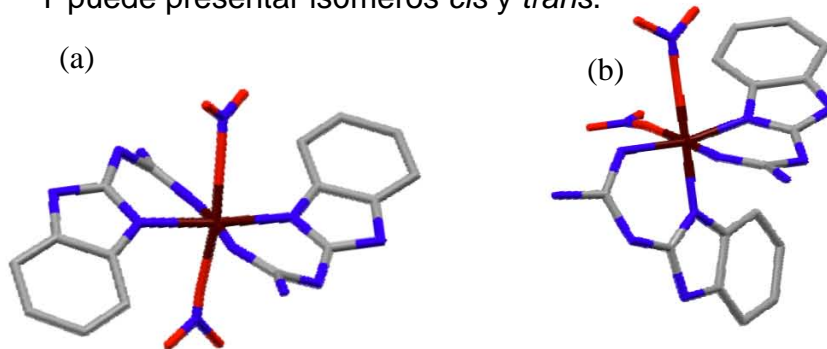


Fig 6.10 Estructura propuesta para los isómeros (a)*cis* y (b)*trans* del compuesto $[\text{Fe}(\text{2gb})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

- ❖ En los compuestos de coordinación con ligantes bidentados las señales de RPE son menos definidas que con los ligantes polidentados, ya que los primeros permiten las interacciones entre los átomos de Fe^{III} .
- ❖ Al disminuir la temperatura es posible definir las señales en un espectro de EPR, así como desplazar equilibrios de alto y bajo espín.
- ❖ En los espectros de Mössbauer se aprecian los parámetros δ , ΔE_Q correspondientes a Fe^{III} y ΔE_M , tanto de alto spin como de bajo spin. Para asignar adecuadamente las señales en los espectros de Mössbauer es necesario modificar la temperatura o el campo externo aplicado.
- ❖ Finalmente, para complementar estas conclusiones se deberá realizar el estudio del análisis de la susceptibilidad en función de la temperatura para corroborar el comportamiento magnético de algunos compuestos de coordinación.

BIBLIOGRAFIA

1. R. A. Marcus. *J. Chem. Phys.*, 43(1965)679
2. N. S. Hush. *Trans. Faraday Soc.* 57(1961)557
3. V. G. Levich, R. R. Dogonadze, *Dokl. Phys. Chem.* 124(1959)9
4. J. R. Bolton, *et al*, Introducción en "Electron Transfer in Inorganic, Organic, and Biological Systems". Editado por J. R. Bolton, N. Mataga, G. McLendon, 1991.
5. Basolo, F. y Johnson R., *Química de los Compuestos de Coordinación*. Editorial Reverté. 1980. Cap. 1 y 2.
6. F. A. Cotton. *J. Chem., Dalton Trans.*, (2000)1961
7. J. Ribas Gispert, *Química de Coordinación*, Ed. Omega, 2000.
8. C. J. O'Connor, *Magnetochemistry- Advances in Theory and Experimentation*. Cap. 1
9. A. F. Orchard, *Magnetochemistry*. Oxford University Press, 2003, Cap. 1.
10. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter *Química Inorgánica*. Oxford University Press. 1993. Cap. 11
11. D.C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*. Editorial Reverté S.A. 2001. Capítulo 19.
12. E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, S. Craddock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*. CRC Press. 1987.
13. G. Gülich, and J. Ensling, *Mössbauer Spectroscopy*. En "Inorganic and Electronic Structure and Spectroscopy". Editado por E. I. Solomon y A. B. P. Lever. John Wiley and Sons, Inc., 1999, Cap. 3, Vol. I.
14. M.I. Oshtrakh. *Spectrochimica Acta Part A* 60 (2004) 217.

15. S. Chandra, Sangeetika, S. Dutta Sharma. *Spectrochim. Acta Part A* 59 (2003) 755.
16. A. Sreekanth, M.R.P. Kurup. *Polyhedron* 23 (2004) 969.
17. A. Bencini and D. Gatteschi, Electron Paramagnetic Resonance. En "Inorganic and Electronic Structure and Spectroscopy". Editado por E. I. Solomon y A. B. P. Lever. John Wiley and Sons, Inc., 1999, Cap. 2, Vol. 1.
18. A. J. Thomson. Electron Paramagnetic Resonance and Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy. En "Perspectives in Modern Chemical Spectroscopy". Editado por D. L. Andrews y P. S. Belton; Springer – Verlag, 1990, Cap. 12.
19. J. R. Wasson. Electron Spin Resonance Spectroscopy. En "Instrumental Analysis". Editado por H. H. Baver, G. D. Christian, J. E. O'Reilleey. Allyn and Bacon Inc. 1987. Cap. 13.
20. K.K. Andersson, A.-L. Barra. *Spectrochimica Acta Part A* 58 (2002) 1101.
21. M. Gaspar, R. Grazina, A. Bodor, E. Farkas and M. A. Santos *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 799.
22. S. J. Lippard, J. M. Berg. Principles of Bioinorganic Chemistry. University Science Books. Cap. 1.1, 1.2.
23. Lippard, S. J. Metals in Medicine. En "Bioinorganic Chemistry". Editado por I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard y J. S. Valentine, 1994, Cap. 9.
24. H. F. Kung, Y. Chi-Chou, Y. Guo, C. Yu, J. Billings, V. Subramayan, J. C. Calabrese. *J. Med. Chem.* 32(1989)434
25. A. L. Lehninger. Bioquímica. Ediciones Omega. 2000. Cap. 22.
26. A. Cenicerós-Gómez; Tesis de Doctorado. Fac. de Química- UNAM (2001)
27. M. Bargallo. Tratado de Química Inorgánica, Ed. Porrúa, 1962.
28. S.M. Nelson. Iron(III) and Higher states. En "Comprehensive Coordination Chemistry". G. Wilkinson, R.D. Gillard, J. A. McCleverty. Eds. Pergamon. 1987, Cap. 44.2. Vol. 4

29. L.G. Sillen. *Q. Rev., Chem. Soc.*, 13(1959)146
30. A. Jacobs and M. Worwood. *Iron in Biochemistry and Medicine*. Academic Press Inc. 1974
31. S. Calogero, L. Stievano, a L. Diamandescu, D. Mihăilă-Tărăbășanu and G. Valle. *Polyhedron* 16 (1997) 3953
32. Z.D. Liu, R.C. Hider. *Coordination Chemistry Reviews* 232 (2002) 151
33. M. Haga. Fundamentals: Ligands, complexes, synthesis, purification, and structure. En "Comprehensive Coordination Chemistry II"; J. A. McCleverty y T. J. Meyer; Eds. Pergamon. 2004, Chapter 1.8. Vol.1
34. T.M. Aminabhavi, N.S. Biradar, S.B. Patil y D.E. Hoffman, *Inorg. Chim. Acta*.125 (1986) 125.
35. K. F. Khaled. *Electrochimica Acta* 48(2003) 2493
36. J. Kaizer, E.J. Klinker, N. Young Oh, J-U Rohde, W. Ju Song, A. Stubna, J. Kim, E. Münck, W. Nam, and L. Que, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 472
37. R. Viswanathan, M. Palaniandavar, T. Balasubramanian, P. T. Muthitah; *J.Chem.Soc., Dalton Trans*, (1996) 2519
38. R. Viswanathan, M, Palaniandavar. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995)1259
39. R.H. Heistand II, R.B. Lauffer, E.F. Fikrig and L. Que Jr.; *J. Am. Chem. Soc.*; 104(1982)2789
40. N. Barba-Behrens, J.L. Bautista, M. E. Ruiz, P. Joseph-Nathan, A. Flores, R. Contreras, *J. Inorg. Biochem.* 40(1990) 201
41. S. E. Castillo-Blum y N. Barba-Behrens. *Coordination Chemistry Reviews*. 196(2000)3
42. N. Barba-Behrens, A. Vázquez- Olmos, S. E. Castillo-Blum, *et al. Transition Met. Chem.* 21(1996) 31

43. N. Andrade-López, A. Ariza-Castolo, R. Contreras, A. Vázquez-Olmos, N. Barba-Behrens y H. Tlahuext. *Heteroatom Chemistry*. 8(1997) 397
44. A. Cenicerós-Gómez, N. Barba-Behrens, S. Bernès, H. Nöth, S. E. Castillo-Blum. *Inorg. Chim. Acta* 304(2000)230
45. A. Cenicerós-Gómez, N. Barba-Behrens, E. Quiroz-Castro, S. Bernès, H. Nöth, S. E. Castillo-Blum. *Polyhedron* 19(2000)1821
46. H.D. Brown, A.R. Matzuk, I.R.K. Ilves, *et al.* *J. Am. Soc.* 83 (1961) 1764.
47. M. Coulet *et al.* *Chemico-Biological Interactions* 127 (2000) 109
48. T. Mizutani, K. Ito, H. Nomura, K. Nakanishi. *Food Chem. Toxicol.* 28 (1990)169
49. M. Devereux *et al.* *Journal of Inorganic Biochemistry* 98(2004)1023
50. J. M. Grevy, F. Tellez, S. Bernès, H. Nöth, R. Contreras, N. Barba-Behrens. *Inorg. Chim. Acta* 339(2002)532
51. A. W. Addison, S. Burman, C. G. Wahlgren *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2621.
52. M. Enamullah, M.N. Uddin, D. Hossain, M. Kabir, A. Awwal, W. Linert. *J. Coord. Chem.*, 49(2000)171
53. R. Boča, M. Vrbová, R. Werner, W. Haase. *Chemical Physics Letters*. 328(2000)188
54. T. A. Kabanos, A. D. Keramidas, D. Mentzafos, U. Russo, A. Terkis, J. M. Tsangaris. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1992)2729
55. J. García Lozano, J. Server-Carrió, E. Coret, J.-V. Folgado, E. Escrivà, R. Ballesteros. *Inorg. Chim. Acta* 245(1996)75
56. W. Shuangxi, Z. Ying, Z. Fangjie, W. Qiuying, W. Liufang. *Polyhedron* 11(1992)1909
57. W. Linert, M. Konecny, F. Renz. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1994)1523

58. S. Wang, S. Yu, Q. Luo, Q. Wang, J. Shi, Q. Wu. *Transition Metal Chemistry*, 19(1994)205
59. S. B. Sanni, H. J. Behm, P. T. Beurskens, A. T. H. Lenstra, A. W. Addison, M. Palaniandavar. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1988)1429
60. B. Kwak, K. Woong Cho, M. Pyo, M. Soo Lah; *Inorg. Chim. Acta* 290(1994)21
61. E. Quiroz- Castro, S. Bernès, N. Barba-Behrens, R. Tapia- Benavides, R. Contreras, H. Nöth. *Polyhedron* 19(2000)1479
62. A. R. Oki, P. Gogineni, M. Yurchenko, V. G. Young, Jr. *Inorgánica Chimica Acta* 257(1997)279
63. B. Kwak, K. Woong Cho, M. Pyo, M. Soo Lah. *Inorganica Chimica Acta*, 290(1999)21
64. M. Pascaly, Ç. Nazikkol, F. Schweppe, A. Wiedemann, K. Zurlinden, B. Krebs. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626(2000)50
65. C.H. Langfordand, F.M. Chung; *J. Am. Chem.Soc.*, 90(1968)4485
66. R. Boča, P. Baran, L. DlháňJ. Šima. G. Wiesinger, F. Renz, U. El-Ayaan y W. Linert. *Polyhedron* (1947)47
67. A. B. P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopic*. 2^a Edición. John Wiley and Sons, Inc.1989
68. L. Duellund, H. Toftlund. *Spectrochimica Acta Part A* 56 (2000) 331.
69. N. Chandra Saha. A. Saha, R. J. Butcher, S. Chaudhuri, N. Saha, *Inorg. Chim. Acta* 339(2002)348
70. J.A. Chamizo: *Tesis Lic.*; Fac. de Química, UNAM; México (1976)

ANEXO 1

Ejemplo de cálculo del momento magnético efectivo.

$$X_g = 2.24 \text{ E } -4 \text{ (Dado por la balanza)}$$

$$Mm = 594.23 \text{ g/mol}$$

$$X_{\text{Fe}} = -10 \text{ E } -6$$

$$X_{4\text{tb}} = -112.16 \text{ E } -6$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = -10.46 \text{ E } -6$$

$$X_{\text{Cl}} = -20.1 \text{ E } -6$$

$$X_{\text{CH}_3\text{CN}} = -26.34 \text{ E } -6$$

$$T = 296.15$$

$$\mathbf{X_M} = \mathbf{X_g} \cdot \mathbf{Mm}$$

$$(2.24\text{E} - 4) \cdot 594.23 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.013317$$

$$\mathbf{X_D} = \sum n\mathbf{X_i}$$

$$\mathbf{X_i} = \{ \mathbf{X} : \mathbf{X} \in \text{tes.dePascal} \}$$

$$(-10\text{E} - 6) + 2 \cdot (-112.16\text{E} - 6) + 3 \cdot (-20.1\text{E} - 6)$$

$$+ \frac{1}{3}(-10.46\text{E} - 6) + \frac{1}{2}(-26.34\text{E} - 6) = -299.85\text{E} - 6$$

$$\mathbf{X_C} = \mathbf{X_M} - \mathbf{X_D}$$

$$0.013317 - (-299.85\text{E} - 6) = 0.1361654$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84 \cdot \sqrt{\mathbf{X_C} \cdot \mathbf{T}}$$

$$2.84 \cdot \sqrt{(0.136165 \cdot 296.15)} = 5.7030$$