



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Instituto de Ciencias-Centro de Química

Posgrado en Ciencias Químicas

“Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación a partir de iones metálicos (Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)), doxiciclina (DOX) y oxido de N-lutidina (ONL) buscando propiedades de magnetos moleculares y/o biológicas”

Tesis Que para obtener el grado de
Doctora en Ciencias Químicas en el área de Química
Inorgánica

Presenta:

M. en C. María del Rosario Merino García
CVU 417887

Directora de tesis

Dra. Yasmi Reyes Ortega
CVU 21933

Octubre 2018

Contenido

	Página
Índice de Figuras y esquemas	iii
Índice de Estructuras viii	
Índice de tablas	x
Índice de anexos	xi
Abreviaturas	xii
Resumen	1
Introducción	2
Antecedentes	4
Justificación	8
Hipótesis	8
Objetivo general	9
Objetivos específicos	9
Metodología	
Equipos, reactivos y condiciones	10
Síntesis de compuestos de coordinación	11
Resultados y Discusión	

Síntesis de los compuestos de coordinación	14
Caracterización por espectroscopia de UV-Vis	18
Caracterización por espectroscopia de IR	34
CARACTERIZACIÓN POR EM	
50	
Caracterización por espectroscopia de RPE	57
Caracterización por mediciones de M vs T	97
Caracterización por cristalografía de rayos x de monocristal de 6 Ni(II) y 9 Cu(II)	111
Caracterización por cristalografía de rayos x de polvos de 1-10	119
Ensayos como atrapadores de espín con DPPH de 1-5	129
Conclusiones	135
Bibliografía	137
Anexos	144

Índice de figuras y esquemas

	Página
Figura 1.- Compuestos de coordinación de Cu(II) y Ni(II) reportados por Abdel-Rahman et al con las estructuras sugeridas por los autores.....	3
Figura 2.- Estructuras de compuestos de coordinación formados por óxido de N-piridina y plata.....	5
Figura 3.- Estructuras metal-organicas basadas en Mn(II) con pendientes de óxido de N-piridina.....	6
Figura 4.- Dibujos ORTEP del compuestos [Fe(TPP)(3,5-Me ₂ PyNO) ₂] ⁺ a lo largo de los ejes O-Fe-O y N-Fe-N.....	6
Esquema 1.- Condiciones de reacción reproducibles para la obtención de los nuevos compuestos de coordinación 1-5	9
Esquema 2.- Condiciones de reacción reproducibles para la obtención de los nuevos compuestos de coordinación 6-10	10
Esquema 3.- Molécula de doxiciclina con etiquetas para los 4 anillos existentes en la estructura.....	11
Figura 5.- Distribución espacial más estable (minimización de E por MM2 en ChemBio 3D Ultra) de la molécula de doxiciclina.....	13

Figura 6.- Estructura del ligante ONL determinada por DRX de monocristal.....	14
Figura 7.- Representación de las componentes de la radiación electromagnética monocromática polarizada en el plano.....	15
Figura 8 .- Zonas energéticas del espectro electromagnético.....	16
Figura 9.- Desdoblamiento de los orbitales d en un campo cristalino octaédrico y orientaciones de los cinco orbitales d con respecto a la de los ligantes en un compuesto de coordinación octaédrico.....	18
Figura 10.- Desdoblamiento de orbitales d para un complejo plano cuadrado.....	18
Figura 11.- Espectros de UV-Vis en disolución metanólica de 1-5 en el intervalo de 200-800 nm.....	20
Figura 12.- Espectro de UV-Vis en disolución metanólica de 1 en el intervalo de 200-800 nm	22
Figura 13.- Diagrama de OM de 1 construido a partir del ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis.....	22
Figura 14.- Diagrama de OM de 2 y 3 construido a partir del ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis	23
Figura 15.- Diagrama de OM de 4 y 5 construido a partir del ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis	24
Figura 16.- Espectro de UV-Vis-NIR de muestras en polvo de los compuestos de 6-10 en el intervalo	25
Figura 17.- Ordenamiento de los orbitales para diferentes geometrías de campo ligante.....	26
Figura 18.- Diagrama de OM de 6-8 construido a partir del ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis-NIR	27
Figura 19.- Diagrama de OM de 9 y 10 construido a partir del ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis-NIR	28
Figura 20 .- Energía potencial del oscilador armónico. a y -a corresponden a los límites de la región del espacio donde $V \leq E$	30
Figura 21.- Energía potencial (incluye la repulsión internuclear) en función de distancia internuclear R, para una molécula diatómica en un estado electrónico enlazante.....	31
Figura 22.- Energía potencial para la vibración de una molécula diatómica	

(línea continua) y para un oscilador armónico (línea punteada).....	32
Figura 23.- Espectros IR de DOX y 1-5 de muestras sólidas en KBr en el intervalo de 4000-400 cm ⁻¹	35
Esquema 4.- Esfera de coordinación propuesta para los compuestos 1-5	36
Figura 24.- Espectro IR de DOX y 1-5 en el intervalo de 1000-400 cm ⁻¹	37
Esquema 5.- Esferas de coordinación propuestas para los compuestos 6-10	40
Figura 25.- Espectros de IR de ONL y 6-10 en el intervalo de 4000-400 cm ⁻¹	41
Figura 26.- Acercamiento en la zona de 1000 a 400 cm ⁻¹ de los espectros de IR de 6-10 y ONL.....	42
Figura 27.- Abundancia isotópicas relativas de Fe, Ni y Cu calculadas en ChemBioDraw Ultra.....	44
Figura 28.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de 1 Ni(II)	45
Figura 29.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de 2 Mn(II)	45
Figura 30.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de 3 Cu(II)	46
Figura 31.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de 4 Co(II)	46
Figura 32.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de 5 Fe(III)	47
Figura 33.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de 6 Ni(II)	47
Figura 34.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de 7 Fe(III)	48
Figura 35.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de 8 Mn(II)	48
Figura 36.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de 9 Cu(II)	49
Figura 37.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de 10 Co(II)	49
Figura 38.- Componentes de campo magnético (B ₁) y campo eléctrico (E ₁) en un haz electromagnético monocromático, polarizado en el plano con propagación sobre el eje z.....	50

Figura 39.- Desdoblamiento de los niveles de energía de los estados de momento magnético de espín para un sistema con un electrón desapareado	51
Figura 40.- Pentágono mágico.....	53
Figura 41.- (A) Término del estado basal $S = 0$ y (B) componentes $m_s = 1, 0$ y -1 del estado de espín $S = 1$	57
Figura 42.- Diagrama de niveles de energía para complejos de Ni (II) con geometría octaédrica, con distorsiones sobre el eje z y con geometría plano.....	58
Figura 43.- Componentes de momento de espín electrónico para un estado triplete....	58
Figura 44.- Espectro de RPE de 1 Ni(II) de muestra en polvos medido en banda X a 77 y 300 K	60
Figura 45.- Espectros de RPE de 1 Ni(II) en disolución de DMSO a 77 K.....	61
Figura 46.- Espectro EPR de 2 Mn(II) de muestra en polvo en banda X a 77 y 300 K....	63
Figura 47.- Configuraciones electrónicas de alto espín y bajo espín para un ion metálico d^5	64
Figura 48.- Seis transiciones que ocurren en el espectro de RPE para el acoplamiento hiperfino del ion Mn II con $I = 5/2$ [Drago 1992].....	65
Figura 49.- Espectro EPR de 2 Mn(II) en disolución de DMSO a 77 K.....	66
Figura 50.- Espectro EPR de 3 Cu(II) de muestra en polvo en banda X a 77 y 300 K....	68
Figura 51.- Espectro EPR de 3 Cu(II) en disolución de DMSO a 77 K.....	69
Figura 52.- Espectro de EPR en banda X de polvos de 4 Co(II) a 77 y 300 K.....	71
Figura 53.- Espectro de EPR de 4 Co(II) en disolución de DMSO a 77 K.....	72
Figura 54.- Espectro de RPE de 5 Fe(III) de muestra en polvo en banda X a 77 y 300 K.....	73
Figura 55.- Desdoblamiento de la degeneración de los estados magnéticos de un ion d^7 con un número impar de electrones por desdoblamiento de campo cero y	

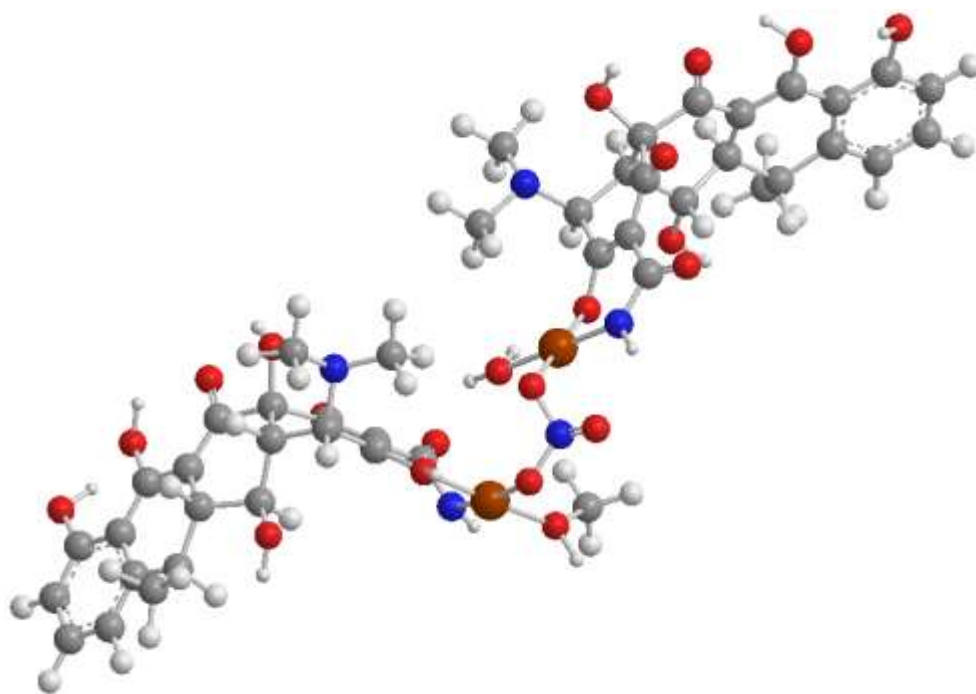
por el campo magnético aplicado.....	74
Figura 56.- Espectro de RPE de 5 Fe(III) de muestra en polvo en banda X a 300 K variando la potencia de las microondas.....	75
Figura 57.- Espectro de RPE de 5 Fe(III) de muestra en polvo en banda X a 77 K variando la potencia de las microondas.....	76
Figura 58.- Espectro de RPE de 6 Ni(II) de muestra en polvo en banda X a 93 y 300 K.....	78
Figura 59.- Espectro de RPE de 6 Ni(II) en disolución de DMSO a 93 K.....	79
Figura 60.- Espectro EPR de 7 Fe(III) de muestra en polvo en banda X a 93 y 300 K.....	80
Figura 61.- Espectro EPR de 7 Fe(III) en disolución de DMSO a 93 K.....	81
Figura 62.- Espectro EPR de 8 Mn(II) de muestra en polvo en banda X a 93 y 300 K.....	83
Figura 63.- Espectro EPR de 8 Mn(II) en disolución de DMSO a 93 K.....	84
Figura 64.- Espectro EPR de 9 Cu(II) de muestra en polvo en banda X a 93 y 300 K.....	86
Figura 65.- Espectro EPR de 9 Cu(II) en disolución de DMSO a 93 K.....	87
Figura 66.- Espectro EPR de 10 Co(II) de muestra en polvo en banda X a 93 y 300 K.....	88
Figura 67.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de 1 Ni(II)	94
Figura 68.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de 2 Mn(II)	95
Figura 69.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de 3 Cu(II)	96
Figura 70.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de 4 Co(II)	97
Figura 71.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de 5 Fe(III)	98
Figura 72.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de 6 Ni(II)	99

Figura 73.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de 7 Fe(III)	100
Figura 74.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de 8 Mn(II)	101
Figura 75.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de 9 Cu(II)	102
Figura 76.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de 10 Co(II)	103
Figura 77.- Disposición de trama de escaneo del microscopio electrónico de barrido..	106
Figura 78.- Diagrama de rayos simplificado para un microscopio electrónico de barrido incluyendo los efectos de demagnificación y barrido.....	107
Figura 79.- Micrografías por MEB de 6-10 en resoluciones de 50, 10, 5 y 2 μm	109
Figura 80.- Reflexión de rayos X por los planos de una red cristalina.....	111
Figura 81.-Estructura molecular de 9 Cu^{II} en vista ORTEP a través del eje cristalino b con elipsoides al 30% de probabilidad.....	114
Figura 82.- Representación de un sistema pentacoordinado donde M corresponde al ion metálico y A-E a los ligantes coordinados.....	115
Figura 83.- Ángulos de enlace O-Cu-O en la estructura cristalina de 9 Cu^{II}	115
Figura 84.- Interacciones por puente de H en la estructura cristalina de 9 Cu^{II}	116
Figura 85.-Estructura molecular de 6 Ni^{II} en vista ORTEP a través del eje cristalino b con elipsoides al 30% de probabilidad.....	118
Figura 86.- Primeros vecinos de coordinación en la estructura cristalina de 6 Ni(II)	118
Figura 87.- Empaquetamiento cristalino de 6 Ni(II) visto a través del eje cristalino b...	119
Figura 88.- Difractograma de rayos X de muestras en polvo de 1 Ni(II)	122
Figura 89.- Difractograma de rayos X de muestras en polvo de 2 Mn(II)	122

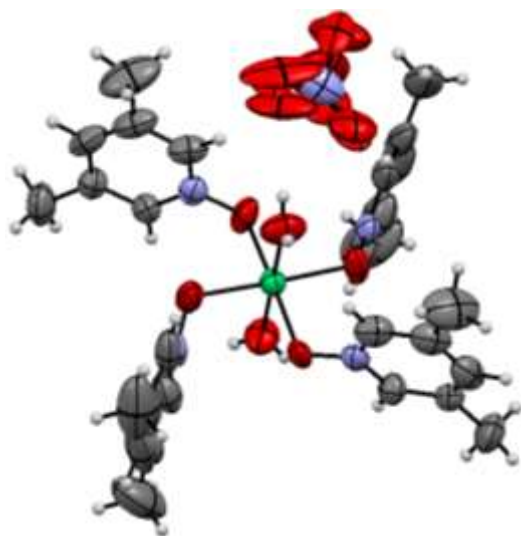
Figura 90.- Difractograma de rayos X de muestras en polvo de 3 Cu(II)	123
Figura 91.- Difractograma de rayos X de muestras en polvo de 4 Co(II)	123
Figura 92.- Difractograma de rayos X de muestras en polvo de 5 Fe(III)	124
Figura 93.- Patrón de difracción de rayos X de polvos de hidrato de doxiciclina.....	125
Figura 94.- Conformación de menor energía de la estructura propuesta para los compuestos 1-5	126
Figura 95.- Patrón teórico de difracción de rayos X de polvos de ONL.....	127
Figura 96.- Difractograma de rayos X de muestras en polvo de 7 Fe(III)	127
Figura 97.- Difractograma de rayos X de muestras en polvo de 8 Mn(II)	128
Figura 98.- Difractograma de rayos X de muestras en polvo de 9 Cu(II)	129
Figura 99.- Estructura propuesta para los compuestos 7 Fe(III), 8 Mn(II) y 10 Co(II)	130
Esquema 7.- Reacción de oxidación del radical DPPH que se puede detectar visualmente por un cambio de coloración.....	131
Figura 100.- Seguimiento de la actividad como atrapador de radicales libres de 2 Mn(II) frente a DPPH.....	133
Figura 101.- Seguimiento de la actividad como atrapador de radicales libres de 3 Cu(II) frente a DPPH.....	133
Figura 102.- Seguimiento de la actividad como atrapador de radicales libres de 4 Co(II) frente a DPPH.....	134
Figura 103.- Disminución de la concentración de DPPH en presencia de 2 Mn(II)	135

Índice de Estructuras

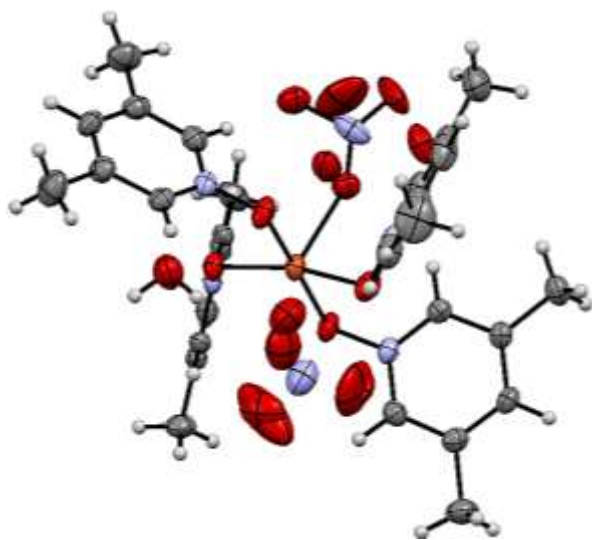
Estructura propuesta para los compuestos **1-5**.



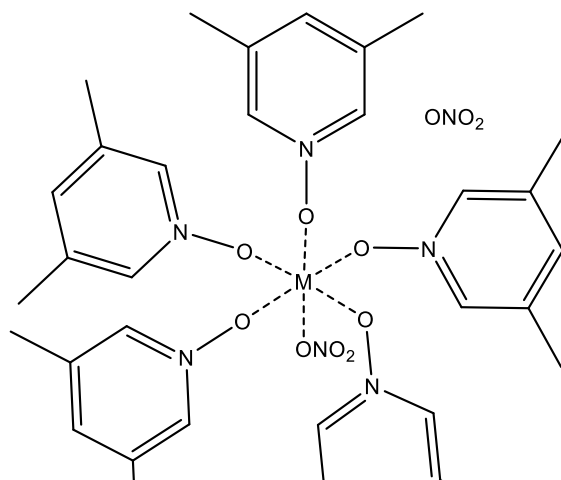
Estructura resuelta por Difracción de rayos x de monocristal de **6 Ni(II)**.



Estructura resuelta por Difracción de rayos X de monocristal de **9 Cu(II)**.



Estructura propuesta para los compuestos **7 Fe(III)**, **8 Mn(II)** y **10 Co(II)**.



Índice de Tablas

	Página
Tabla 1.- λ_{\max} de las transiciones electrónicas observadas en el intervalo de 200-800 nm para el ligante DOX y los compuestos de coordinación 1-10 por UV-Vis.....	13
Tabla 2.- λ_{\max} de las transiciones electrónicas observadas en el intervalo De 250-2000 nm (40,000-5000 cm^{-1}) para los compuestos de coordinación 6-10 por RD.....	20
Tabla 3.- Absorciones de las vibraciones de enlace del ligante DOX y compuestos 1-5 ...	25
Tabla 4.- Absorciones de las vibraciones de enlace del ligante ONL y compuestos 6-10	30

Tabla 5.- Valores de g y relaciones de áreas de los espectros medidos a 77 y 300 K de **1-10** en RPE y su correlación con el tipo de interacción magnética probable entre centros metálicos de **1-10** a 77 o 93 K y 300 K de muestras en polvo.44

Tabla 6.- Momento magnético efectivo en MB para los iones metálicos de la primera serie de transición.

Tabla 7.- Parámetros de los siete sistemas cristalinos

Tabla 8.- Datos cristalográficos de la estructura cristalina resuelta de **10 Ni(II)**.

Tabla 9.- Datos cristalográficos de la estructura cristalina resuelta de **9 Cu(II)**.

Tabla 10.- Porcentajes de disminución de la concentración inicial de DPPH de **1-4**, DOX y Trolox.

Índice de Anexos

	Página
Anexo 1.- Espectros de UV-Vis y UV-Vis-NIR(RD) de 1-10 ajustados con Gausianas.....	144
Anexo 2.- Ajustes por partes de los datos de magnetización de 6 Ni(II) y 7 Fe(III)	
Anexo 3.- Parámetros de recolección de datos de la obtención de las estructuras cristalinas por difracción de rayos X de monocristal y datos cristalográficos de 6 Ni(II) y 9 Cu(II)	
Anexo 4.- MEB de 6-10	

Abreviaturas

UV-Vis	Ultravioleta-Visible
RD	Reflectancia Difusa
IR	Infrarrojo
EM	Espectrometría de Masas

RPE	Resonancia Paramagnética Electrónica
DR-X	Difracción de Rayos-X
ORTEP	Programa de trazado de elipsoides térmicos de Oak Ridge
AE	Análisis Elemental
MM	Magnetos moleculares
ADN	Acido desoxirribonucleico
MMP-2	Metaloproteinasa 2
s-PLA2	Fosfolipasa cardiaca
k	Constante de fuerza
χ	Susceptibilidad
3D	Tres dimensiones
m_s	Momento magnético de espín
H	Campo magnético
DPPH	1,1-difenil-2-picril-hidrazilo
MOF	Estructuras metal-orgánicas
MMP-2	Metaloproteinasa cardiaca 2
s-PLA2	Fosfolipasa de hígado 2
c.a.	concentración aproximada
fp	fuera del plano
ep	en el plano
p. f.	punto de fusión
p.desc.	punto de descomposición
MEB	Microscopia electrónica de barrido

Resumen

La síntesis de compuestos químicos con propiedades magnéticas ha recibido relevancia en los últimos años por sus potenciales aplicaciones en la computación cuántica y el almacenamiento computacional. Al mismo tiempo la química ha

mantenido un enfoque en la obtención de compuestos de coordinación con intervención en procesos biológicos como antioxidantes e inhibidores bacterianos. En este trabajo de investigación se reporta y discute la síntesis de nuevos compuestos de coordinación (**1-10**) a partir de iones de metales de la primera serie de transición; Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) y Cu(II); ligantes doxiciclina, DOX, y oxido de *N*-lutidina, ONL, los cuales presentan características de MM y/o propiedades biológicas. **1-10** se han caracterizado por EM, p. f. y técnicas espectroscópicas electrónicas y magnéticas. El análisis por espectroscopia de IR de **1-10** informa de la presencia del ligante DOX en **1-5** y ONL en **6-10** y de las nuevas bandas de vibración, en el intervalo de 700 y 400 cm^{-1} , características de los enlaces ion metálico-N e ion metálico-O. En los espectros de UV-Vis de **1-5** están presentes las transiciones $n-\pi^*$ características del ligante DOX, mientras que para **6-10** se observan las transiciones $\pi-\pi^*$ características del ligante ONL. Las nuevas transiciones $d-d$ en el intervalo 400-600 nm confirman la formación de éstos. Para **1-10** por EM se encuentran los fragmentos que corresponden a estructuras donde están presentes, en cada caso, la DOX como el ONL coordinado a los iones metálicos. Los estudios de RPE y M vs T nos informan de interacciones antiferromagnéticas dominantes descartando el comportamiento de magneto molecular. Los compuestos **1-4** tienen una respuesta antioxidante positiva frente al DPPH, disminuyendo la concentración de este último %, lo que confirma su actividad biológica como atrapadores de radicales libres. La caracterización por las diferentes espectroscopias electrónicas y magnéticas, así como los análisis fisicoquímicos de los nuevos compuestos permiten proponer una estructura con geometría local plano cuadrada alrededor de los iones metálicos para **1-5** y de pirámide de base cuadrada u octaédrica distorsionada para **6-10**.

Introducción

El trabajo de investigación química se ha dirigido, en buena parte, a la obtención de nuevos compuestos con base en el diseño molecular que correlacione la estructura, el comportamiento químico, y sus respuestas únicas a la radiación electromagnética. Específicamente en el área de la química inorgánica la síntesis de compuestos con propiedades magnéticas de MM ha recibido relevancia en los últimos años, por sus potenciales aplicaciones en la computación cuántica y el almacenamiento computacional [Gatteshi 2003, Dong-Ping 2010, Gómez-Coca 2013]. Al mismo tiempo compuestos de coordinación formados con ligantes que han manifestado actividad biológica por si solos presentan un aumento de esta actividad debido a la presencia de los iones metálicos en su estructura. Ejemplo de estos son los compuestos con ligantes de la familia de las tetraciclinas que coordinados con Pd(II) inhiben el crecimiento de cepas de *Escherichia coli*, incluso en cepas resistentes a la propia tetraciclina [Chartone-Souza 2005, Guerra 2005].

Por otro lado, Abdel-Rahman y colaboradores reportan la síntesis, caracterización espectroscópica, estudios teóricos, estudios de interacción con ADN y actividad como antimicrobianos, de complejos de Cu(II) y Ni(II) (Figura 1) [Abdel-Rahman 2017]. Ambos compuestos con geometría octaédrica son capaces de enlazarse a ADN a través de interacciones de intercalación, de acuerdo con los resultados de espectroscopia UV-Vis y mediciones de viscosidad. Los metales de transición pueden unirse al ADN ya sea mediante interacciones covalentes con una base nitrogenada del ADN, que ha reemplazado a un ligante lábil del complejo y/o interaccionando electrostáticamente, haciendo una intercalación o unión de tipo surco [Dasari 2014, Pages 2015, Barone 2013]. Además, los dos compuestos mostraron actividad bactericida ante el *Staphylococcus aureus*, la *Escherichia coli* y la *Pseudomonas aeruginosa*; y anti fúngica con *Aspergillus flavus*, *Candida albicans* y *Trichophyton rubrum*.

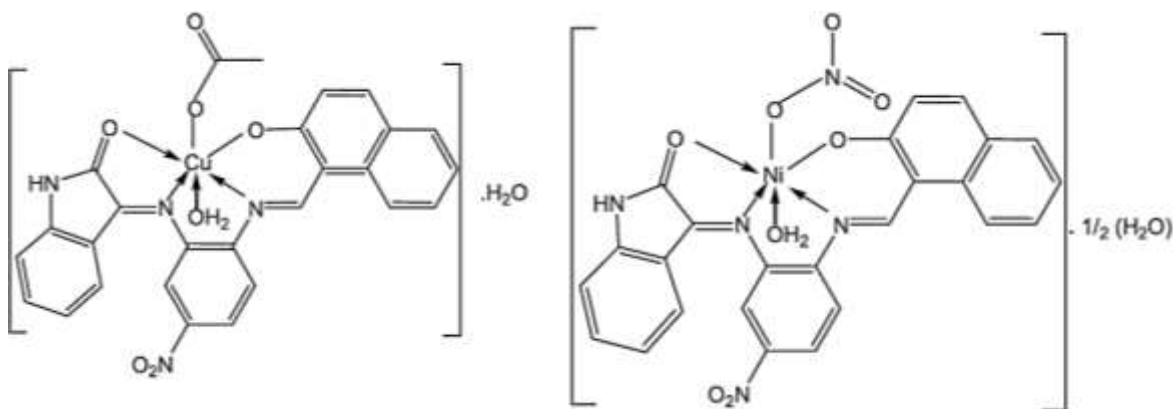


Figura 1.- Compuestos de Cu(II) y Ni(II) reportados por Abdel-Rahman et al [Abdel.] con las estructuras sugeridas por los autores.

En este trabajo de investigación se propone la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación a partir de los iones de metales de transición: Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), DOX y ONL buscando propiedades magnéticas de magnetos moleculares y/o actividad biológica.

Antecedentes

Los compuestos de coordinación con propiedades MM retienen la magnetización debido a la presencia de una barrera de energía que bloquea la reorientación del momento magnético. Esta barrera depende del espín total S en el estado basal y del parámetro axial de desdoblamiento de campo cero D [Gatteschi 2003]. El interés en esta familia de complejos se origina en su potencial aplicación tecnológica respecto al almacenamiento de datos y en la espintrónica [Gatteschi 2003, Dong-Ping 2010, Gómez-Coca 2013]. El $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{MeCO}_2\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fue el primer compuesto sintetizado que posee en su estructura doce iones de Mn^{III} y Mn^{IV} con un espín total $S = 10$, presentando χ_M diferente de cero a diferentes frecuencias con máximos en diferentes temperaturas dando lugar al primer compuesto magnético molecular estudiado con características de magneto macromolecular [Gatteschi 2003, Dong-Ping 2010, Gómez-Coca 2013].

Diversas investigaciones de compuestos mononucleares con iones metálicos de la primera serie de transición [Gatteschi 2003, Dong-Ping 2010, Gómez-Coca 2013] han demostrado que es posible obtener sistemas de coordinación con características de MM. Gómez-Coca

sintetizó un complejo mononuclear de Ni^{II} con la anisotropía magnética más grande reportada para sistemas del tipo MM [Gatteschi 2003, Dong-Ping 2010, Gómez-Coca 2013]. La geometría de pirámide trigonal alrededor del centro metálico con distorsiones Jahn Teller axial produce un desdoblamiento de los orbitales *d* que da lugar a la aparición del parámetro axial (*D*) de desdoblamiento de campo cero [Gatteschi 2003, Dong-Ping 2010, Gómez-Coca 2013], propiedad fundamental en magnetos unimoleculares para su potencial aplicación en el campo la computación cuántica con el almacenamiento computacional [Gatteshi 2003, Dong-Ping 2010, Gómez-Coca 2013].

La síntesis de nuevos compuestos de coordinación a partir de moléculas que se utilizan como medicamentos ha surgido debido a la resistencia generada por microorganismos a los propios medicamentos [Guerra 2005]. Los mecanismos de resistencia a drogas como la doxiciclina son conocidos; sin embargo, la presencia de los iones metálicos interfiere con estos, permitiendo la acción de los compuestos como antimicrobianos y antitumorales [Guerra 2005, Silva 2011].

Guerra y colaboradores en 2005 reportaron la síntesis de complejos de Pd(II) con una tetraciclina, doxiciclina y clorotetraciclina, para probar su actividad como inhibidores del crecimiento bacteriano y encontraron que el compuesto de Pd(II)-tetraciclina inhibía el crecimiento de dos cepas de *Escherichia coli*, siendo 16 veces más potentes contra la cepa HB101/pBR322, una cepa resistente a la tetraciclina [Guerra 2005].

Utilizando Pt (II) y tetraciclina Chartone-Souza y colaboradores reportaron la síntesis de un nuevo compuesto de coordinación que presenta una eficiencia 6 veces mayor en la inhibición del crecimiento de la cepa HB101/pBR322 de *E. coli* que es resistente a la tetraciclina [Chartone-Souza 2005].

Silva y colaboradores reportan la síntesis de complejos de Cu(II), DOX y fenantrolina los cuales son capaces de enlazarse a ADN y romperlo, por lo que se administra en células tumorales. Los dos compuestos que se estudiaron inhiben el crecimiento de células K562 de forma más activa que los ligantes aislados, y su actividad citotóxica esta correlacionada con la concentración intracelular de Cu(II) y el número de aductos Cu-ADN que se forman dentro de la célula [Silva 2011].

Importantes descubrimientos fueron hechos recientemente por Hernández-Anzaldo y colaboradores quienes utilizando compuestos de coordinación con DOX y Pd(II) administrándolos en ratones observan una disminución en la expresión de MMP-2 y un aumento en la expresión de s-PLA₂ cardiaca, estableciendo un nuevo eje de interacción entre estas dos enzimas involucradas en la regulación de la presión sanguínea, inflamación y fiebre relacionadas con enfermedad cardiovascular [Hernández-Anzaldo 2015].

Por otra parte, pocos compuestos de coordinación han sido reportados usando la molécula oxido de *N*-lutidina como ligante, cuyas características como bloques de construcción prometedores en la química supramolecular han sido reportadas [Guohai 2010]. Puttreddy reportó la síntesis de cuatro nuevas estructuras supramoleculares de compuestos de coordinación que contienen oxido de *N*-piridina y Ag(I) (Figura 2) [Puttreddy 2014].

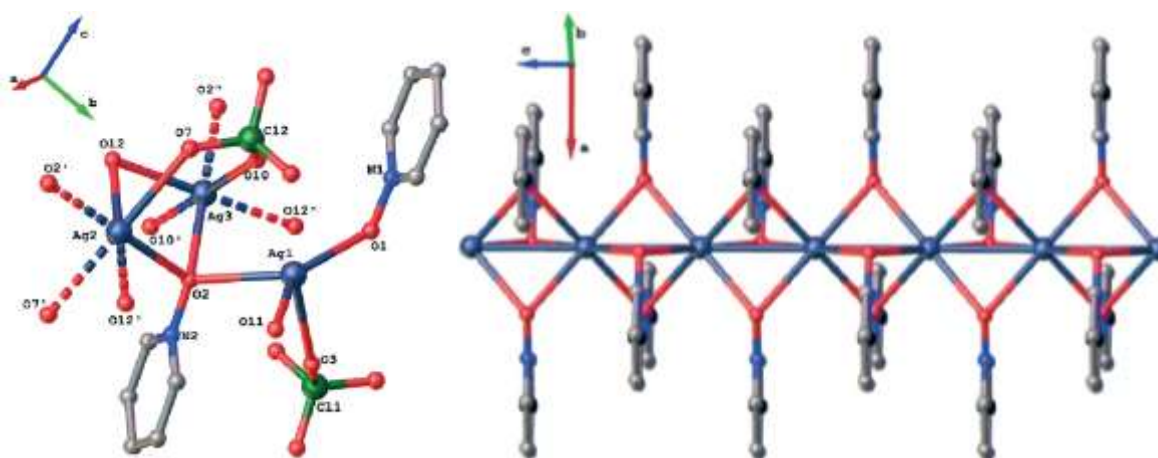


Figura 2.- Estructuras de compuestos de coordinación formados por oxido de *N*-piridina y plata (Código de colores: C = gris, N = azul claro, O = rojo, Ag = azul eléctrico y Cl = verde; los hidrógenos son omitidos por claridad).

Xu y colaboradores sintetizaron una serie de compuestos de Mn(II) del tipo estructuras metal-orgánicas (MOFs por su abreviatura en inglés) donde utilizan oxido de *N*-piridina y derivados como ligantes neutros para puentear a los iones metálicos a través de sus átomos de oxígeno buscando mantener las características estructurales que mantengan su prometedora propiedad como adsorbedores de gases [Xu 2010].

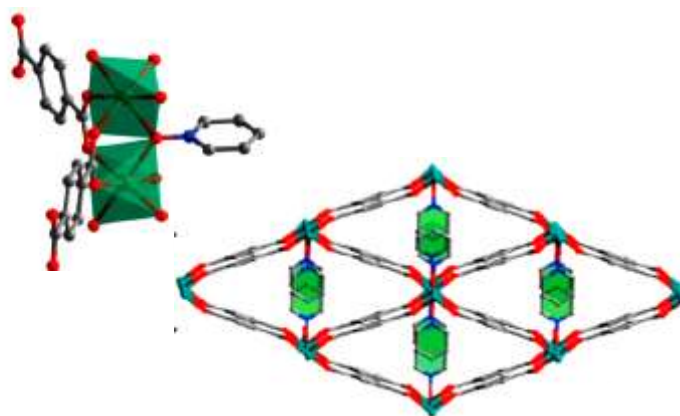


Figura 3.- Estructuras metal-orgánicas basadas en Mn(II) con pendientes de óxido de N-piridina

Los óxidos de N-piridina y óxidos de N-piridina sustituida son ligantes que se han utilizado para estabilizar el estado de alto espín 5/2 en complejos $[\text{Fe}(\text{porfirina})(\text{Ligante})_2]^+$ [Hoshino 2005]. Ohgo y colaboradores reportaron la síntesis de complejos porfirinatos bis(piridina N-oxido) de Fe(III) donde los anillos de piridina que ocupan posiciones axiales comprimen el anillo de porfirina induciendo la deformación de la conformación en forma de silla comúnmente observada en el anillo de porfirina (Figura 4) [Ohgo 2006].

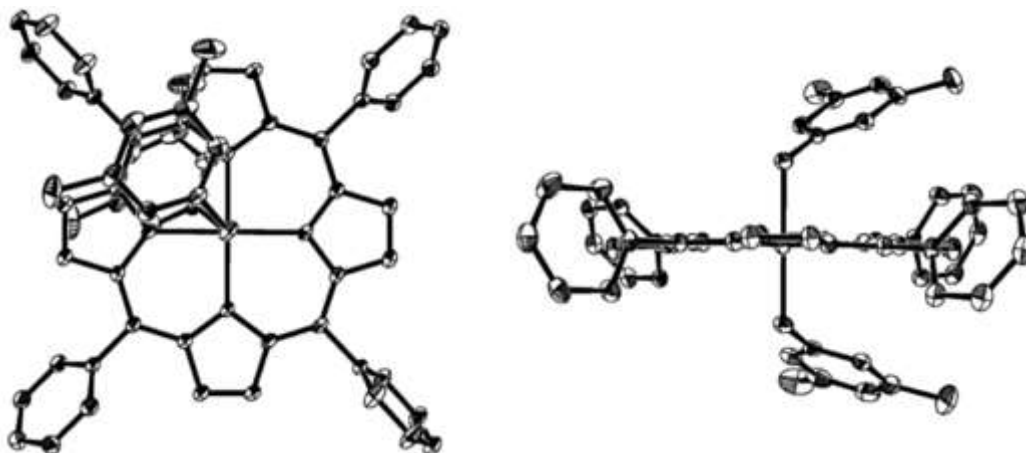


Figura 4.- Dibujos ORTEP del compuestos $[\text{Fe}(\text{TPP})(3,5\text{-Me}_2\text{PyNO})_2]^+$ a lo largo de los ejes O-Fe-O (izquierda) y N-Fe-N (derecha).

En este trabajo de investigación se propone la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación a partir de los iones de metales de transición: Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), DOX y ONL buscando propiedades magnéticas de magnetos moleculares y/o actividad biológica.

Justificación

Las potenciales aplicaciones de compuestos de coordinación con propiedades de magnetos unimoleculares o de una sola molécula y/o actividad biológica dan lugar a un vasto campo de estudio correlacionando los resultados del diseño molecular, la síntesis y caracterización fisicoquímica y biológica de nuevos compuestos de coordinación.

Hipótesis

Es posible obtener nuevos compuestos de coordinación a partir de los iones de metales de transición Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) y Cu(II), con los ligantes DOX y ONL, que presenten características electrónicas, magnéticas y estructurales de magnetos moleculares y/o propiedades de interés biológico.

Objetivo general

Obtener nuevos compuestos de coordinación a partir de iones de metales de transición Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), DOX y ONL con posibilidad de presentar características de magnetos moleculares y/o propiedades de interés biológico.

Objetivos específicos

- 1.- Establecer las condiciones reproducibles de reacción por el método de síntesis tradicional para obtener compuestos de coordinación a partir de los ligantes DOX y ONL con sales de los metales Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) y Cu(II) (Esquemas 1 y 2).
- 2.- Determinar su punto de fusión, pruebas de solubilidad y/o AE.
- 3.- **Hacer** la caracterización electrónica de los compuestos por espectroscopias de UV-Vis e IR.

- 4- **Hacer** la caracterización magnética de los complejos obtenidos por medio de la espectroscopia de RPE y por mediciones de Magnetización variando la temperatura y/o el campo magnético.
- 5.- Caracterizar la estructura espacial de los compuestos mediante EM y DR-X de monocristal y polvos.
- 6.- Hacer las pruebas biológicas para establecer la posible actividad biológica de los compuestos de coordinación obtenidos.
- 7.- Establecer las correlaciones entre los resultados de los estudios electrónicos, magnéticos y estructurales para su discusión, redacción y publicación de los artículos correspondientes y la tesis doctoral.

Metodología

Equipos, reactivos y condiciones.

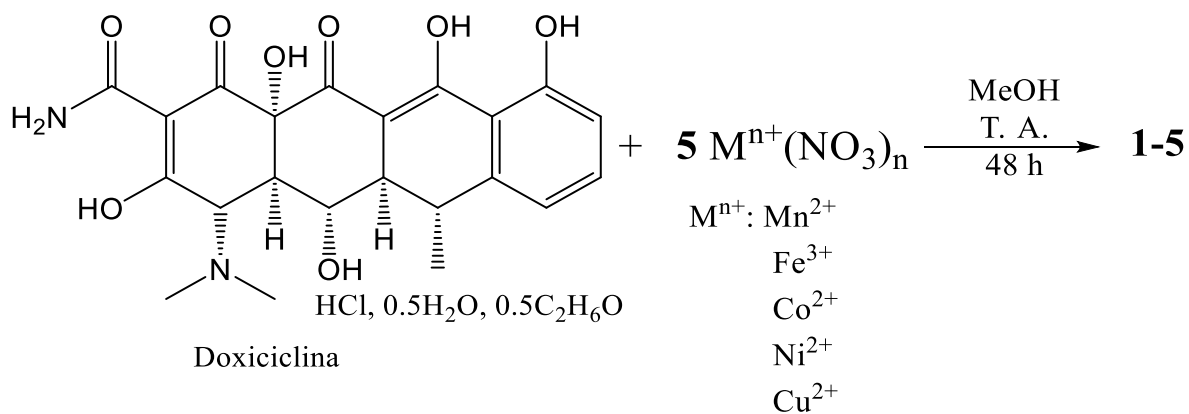
Los reactivos se adquirieron de la casa comercial Sigma-Aldrich y se utilizaron sin previa purificación. Los disolventes fueron adquiridos en grado ACS. Las mediciones de punto de fusión de los compuestos se determinaron en un fusiómetro marca SEV. Los espectros de EM se obtuvieron en el equipo JEOLMStation JMS-700 mediante la técnica de FAB⁺ usando NBA como matriz de soporte. Los espectros de UV-Vis en disolución metanólica en la zona de 800-200 nm se midieron en el espectrofotómetro HACH 5000 usando celdas de cuarzo. Los espectros de IR en la zona de 4000-400 cm⁻¹ se hicieron en el espectrofotómetro Nicolet Magna-IR 750 de muestras en pastillas comprimidas de KBr. Los equipos anteriormente mencionados se ubican en el Centro de Química del Instituto de Ciencias y en la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP. Los espectros de RPE de muestras en polvo a 77 K y 300 K se obtuvieron en el espectrómetro Bruker Eleksys-500-II del Laboratorio de Mediciones Magnéticas y Biofísicas de la ESFM del IPN. Las mediciones de magnetización de muestras en polvo se efectuaron en **capsulas de gelatina**, con un campo de 1000 Oe un magnetómetro PPMS Dyna Cool-9 en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K en el Laboratorio de Mediciones Magnéticas del Instituto de Física de la BUAP. Los estudios de DR-X de monocristal a temperatura ambiente hicieron en el Difractómetro Stadivari del Instituto de

Física de la BUAP. El ajuste de los datos de χ_M se hizo con el programa OriginPro 8.5 usando con los modelos de Curie-Weiss [Drago 1992], Myers [Myers 1969], Bleaney-Bowers [Bleaney 1952, Tandon 1994], Bonner-Fisher [Bonner 1964], Ising [Ising 1925], y Hatfield [Hatfield 1981].

Síntesis de los compuestos de coordinación

Compuestos 1-5

DOX (0.1 mmol, 51.29 mg) se disuelve en 10 mL de MeOH y se añaden 54 μ L de TEA (trietilamina, 0.4mmol). Después de 30 minutos son pesados 0.5 mmol de la sal metálica (145.4 mg **1** Ni(NO₃)₂·6H₂O), 125.5 mg (**2** Mn(NO₃)₂·4H₂O), 120.8 mg (**3** Cu(NO₃)₂·3H₂O), 145.8 mg (**4** Co(NO₃)₂·6H₂O) y 202 mg (**5** Fe(NO₃)₂·9H₂O)) y disueltos en 10 mL de MeOH; ésta disolución es agregada a la disolución metanólica del ligante DOX manteniendo únicamente agitación magnética.



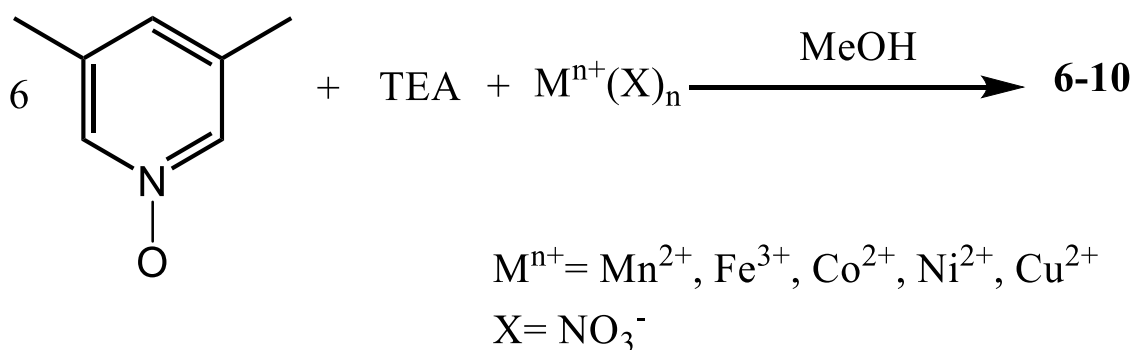
Esquema 1.- Condiciones de reacción reproducibles para la obtención de los nuevos compuestos de coordinación 1-5.

Después de 48 horas la reacción es detenida y el producto de la reacción es filtrado con la ayuda de vacío, obteniendo un producto sólido y una disolución la cual es almacenada en viales para la evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente. El aspecto de los compuestos es el siguiente: **1 Ni(II)** es un polvo verde, p. desc. : 70°C, IR (KBr cm⁻¹): 3352, 1610, 1458, 1385, 1177, 584, 419. **2 Mn(II)** es un polvo amarillo, p. desc.: 210°C, IR (KBr cm⁻¹): 3392, 1599, 1458, 1385, 1169, 507, 419. **3 Cu(II)** es un polvo café, p. desc.: No se

observa, IR (KBr cm^{-1}): 3400, 1616, 1458, 1385, 1169, 503, 410. **4 Co(II)** es café rojizo oscuro p. desc.: 143°C IR (KBr cm^{-1}): 3379, 1597, 1456, 1385, 1169, 592, 419. **5 Fe(III)** es un polvo café oscuro, p. desc.: No se observa, IR (KBr cm^{-1}): 3415, 1614, 1454, 1385, 1169, 583, 415; UV-Vis (λ_{max} , nm): **1 Ni(II)** = 264, 315, 500; **2 Mn(II)** = 274, 327, 404; **3 Cu(II)** = 256, 330, 500; **4 Co(II)** = 273, 307, 459; **5 Fe(III)** = 262, 298, 462; RPE (polvo, 300 K/ 77 K): **1 Ni(II)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = \perp 2.109, \parallel 3.515/2.124, A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 2.060$, **2 Mn(II)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = 4.413, 2.003/4.066, 2.004, A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 2.652$, **3 Cu(II)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = 2.125/2.125, A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 1.831$ **4 Co(II)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = 2.166/2.056, A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 1.083$, **5 Fe(III)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = 4.198, 2.056/4.206, 2.055, A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 3.995$; EM (m/z): **1 Ni(II)** = 1089, **2 Mn(II)** = 994, **3 Cu(II)** = 1121, **4 Co(II)** = 1097, **5 Fe(III)** = 1016; $\mu_{\text{eff}} =$ **1 Ni(II)** = 0.134 MB, **2 Mn(II)** = 0.238 MB, **3 Cu(II)** = 0.006 MB, **4 Co(II)** = 0.02 MB, **5 Fe(III)** = 0.177 MB.

Compuestos 6-10

El ligante ONL (0.6 mmol) se disuelve en 10 mL de metanol aplicando agitación magnética. Se añade TEA (trietilamina, 0.6 mmol) y después de 30 min se adiciona 0.1 mmol de (29 mg **6** $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 25.1 mg (**7** $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 24.16 mg (**8** $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 29.14 mg (**9** $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y 40.39 mg (**10** $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) disuelto en 10 mL de MeOH (7.5 mL).



Esquema 2.- Condiciones de reacción reproducibles para la obtención de los nuevos compuestos de coordinación 6-10.

Pasadas 48 horas de reacción, es detenida la agitación magnética y los productos son filtrados por medio de vacío. Se obtienen sólidos y sus disoluciones correspondientes. El aspecto de

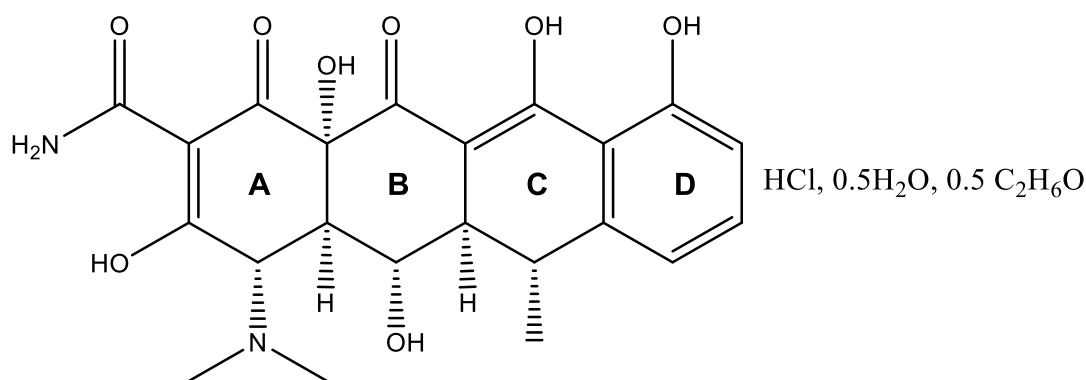
los compuestos es el siguiente: **6 Ni(II)** es un polvo verde, p. desc. : 235 °C, IR (KBr cm⁻¹): 3433, 1628, 1385, 1286, 1159, 469. **7 Fe(III)** es un polvo café, p. desc.: NO, IR (KBr cm⁻¹): 3402, 1629, 1385, 1310, 1156, 700, 445. **8 Mn(II)** es un verde oscuro, p. desc.: 219 °C, IR (KBr cm⁻¹): 3365, 1626, 1385, 1310, 1167, 551. **9 Cu(II)** es café p. desc.: 225 °C, IR (KBr cm⁻¹): 3482, 1636, 1385, 1346, 1161, 1053, 744, 507, 424. **10 Co(II)** es color naranja, p. desc.: 125 °C, IR (KBr cm⁻¹): 3447, 1628, 1385, 1165, 1047, 669, 517, 405. UV-Vis-RD (λ_{\max} , cm⁻¹): **6 Ni(II)** = 32658, 14318, 9681, 7820; **7 Fe(III)** = 25248, 20350, 16862, 10244; **8(II)** = 26103, 17774, 11304; **9 Cu(II)** = 27908, 12993; **10 Co(II)** = 25072, 19034, 16594, 15617, 8178. RPE (polvo, 300 K/ 77 K): **6 Ni(II)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = 2.400/2.771$, $A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 75.539$, **7 Fe(III)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = 2.040/2.163$, $A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 3.443$, **8(II)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = 3.357$, $2.047/2.042$, $A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 0.936$, **9 Cu(II)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = 2.916$, 2.261 , $2.032/2.755$, 2.231 , 2.080 , $A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 0.847$, **10 Co(II)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = 2.434/2.910$, $A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 0.776$; EM (m/z): **6 Ni(II)** = 706, **7 Fe(III)** = 681, **8 Mn(II)** = 1089, **9 Cu(II)** = 805, **10 Co(II)** = 419; μ_{eff} : **6 Ni(II)** = 1.31 MB, **7 Fe(III)** = 0.445 MB, **8(II)** = 0.026 MB, **9 Cu(II)** = 1.82 MB, **10 Co(II)** = 1.19 MB.

Resultados y su discusión

Síntesis de los compuestos de coordinación

Compuestos 1-5

La ~~molécula de~~ DOX posee varios sitios potenciales de coordinación: átomos de oxígeno de los grupos fenol, cetona y enol así como átomos de nitrógeno de la amina terciaria y del grupo amida (Esquema 3).



Esquema 3.- ~~Molécula de~~ doxiciclina con etiquetas para los 4 anillos existentes en la estructura.

De acuerdo con lo reportado en la literatura la molécula de DOX puede adoptar dos conformaciones diferentes de acuerdo con el pH en el que se encuentra: en intervalos de pH ácidos a neutros la DOX presenta interacciones por puente de hidrógeno intra-molecular entre el átomo de N de la amida y el átomo de oxígeno de enol del anillo A, mientras que en pH básico esta interacción no está presente [Lamb 1988]. De forma comercial la DOX se adquiere en la forma hidrato, es decir, con moléculas de HCl, H₂O y C₂H₆O (etanol); por lo tanto, cuando se disuelve el medio es ácido por lo que la molécula se encontrará protonada y llevando a cabo interacciones por puentes de hidrógeno. En la reacción de coordinación, el ligante DOX se encuentra disuelto en metanol y se añade TEA, una base para romper la interacción O-H-N y tener a los átomos de nitrógeno y oxígeno disponibles para su coordinación a los iones metálicos. Existen diversas hipótesis y una discusión exhaustiva con respecto a cuáles son los átomos que llevan a cabo la coordinación debido al número elevado de heteroátomos presentes en la molécula como potenciales ligantes [Baker 1966, Lamb 1988, Guerra 2005]; sin embargo, de acuerdo con las condiciones de reacción establecidas y reportes de compuestos semejantes, el sitio de coordinación corresponde al grupo amida y el átomo de O del grupo enol en el anillo A de la DOX. Las sales de los iones metálicos se usan en forma de nitratos en diferente grado de hidratación, por lo que estos grupos, tanto los iones nitrato (NO₃⁻) como moléculas de agua también están disponibles para la coordinación, puesto que la DOX se coordinaría de forma bidentada [Baker 1966, Guerra 2005, De Paula 2008, Silva 2011], formando compuestos de coordinación tetra-coordinados si se considera que un ion nitrato y una molécula de agua se coordinan también. Esta propuesta y su congruencia se discutirá con base en los resultados obtenidos por las diferentes

espectroscopias en el desarrollo de este trabajo. Es importante recordar que la molécula de DOX no es una molécula plana (Figura 5) por lo que la coordinación de dos moléculas a un ion metálico implicaría mayores interacciones de repulsión electrostática debido al volumen de la molécula, considerando que se coordina a través de los grupos amida y oxígeno de enol, por lo que la geometría alrededor del centro metálico tendería a ser tetraédrica, posibilidad que no es congruente con los resultados obtenidos en la caracterización por UV-Vis.

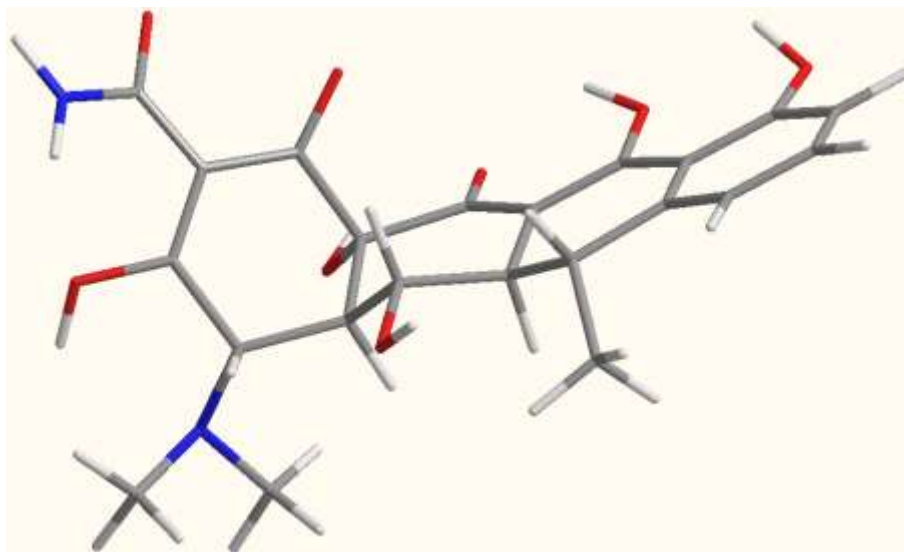


Figura 5.- Distribución espacial más estable (minimización de E por MM2 en ChemBio 3D Ultra) de la molécula de doxiciclina. Código de colores: gris= carbono, blanco= hidrogeno, rojo= oxígeno, azul= nitrógeno.

Los compuestos **1-5** presentan punto de descomposición, en intervalos de temperatura diferente al del ligante de partida; además que se obtienen disoluciones que dan lugar a la precipitación de polvos, incluso después de redissolver. La obtención de un monocristal no ha sido exitosa, debido a la flexibilidad conformacional del ligante DOX, por lo que la estabilización de la estructura cristalina **requiere de la disminución de esa movilidad**.

Compuestos 6-10

El ligante ONL es una molécula plana cuyo sitio potencial coordinante es el átomo de oxígeno del enlace **retrodativo** O-N [Merino-Gacía 2016, Lukomska 2015]. Este enlace se ve fortalecido por la introducción de densidad de los grupos metilo, que se encuentran en

posición meta respecto al átomo de nitrógeno, permitiendo que el átomo de nitrógeno comparta su par de electrones con el oxígeno de manera más efectiva. Cuando se lleva a cabo la reacción entre el ligante ONL y los iones metálicos se utiliza una mayor relación estequiometrica del ligante respecto a la de los iones debido a que solo un átomo puede coordinarse, sin embargo se debe considerar que el ligante ONL posee dos grupos metilo, que se caracterizan por ser grupos voluminosos en esta molécula (Figura 6).

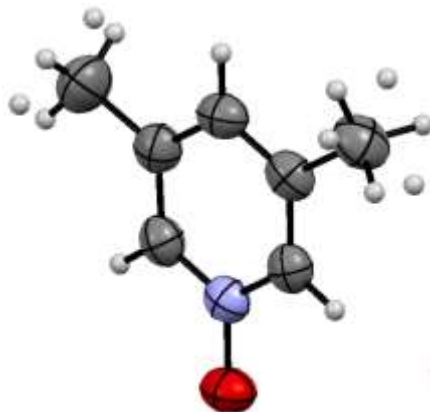


Figura 6.- Estructura del ligante ONL determinada por DRX de monocristal. Código de colores: gris= carbono, blanco= hidrógenos, azul= nitrógeno, rojo= oxígeno.

Además, de acuerdo con los reportes de los compuestos de coordinación reportados con ligantes derivados de óxido de piridina [Puttreddy 2014, Ohgo 2006, Xu 2010], la molécula no proporciona ninguna carga negativa para compensar la carga 2+ y 3+ de los iones; por lo que es necesario la presencia de otros contraiones para la neutralización de su carga positiva. Los iones nitrato poseen una carga negativa, por lo que es de esperar que estén presentes formando parte de la estructura de los nuevos compuestos. Los compuestos **6-10** presentan puntos de descomposición diferentes al punto de fusión del ONL (37-38 °C **crystal dihidratado**), obteniéndose productos en forma de polvos que, una vez aislados; presentan baja solubilidad tanto en disolventes polares como no polares.

Caracterización por espectroscopia UV-Vis

Marco Teórico

El espectro electromagnético está compuesto por dos campos perpendiculares entre sí, la componente de campo eléctrico y la componente de campo magnético (Figura 7).

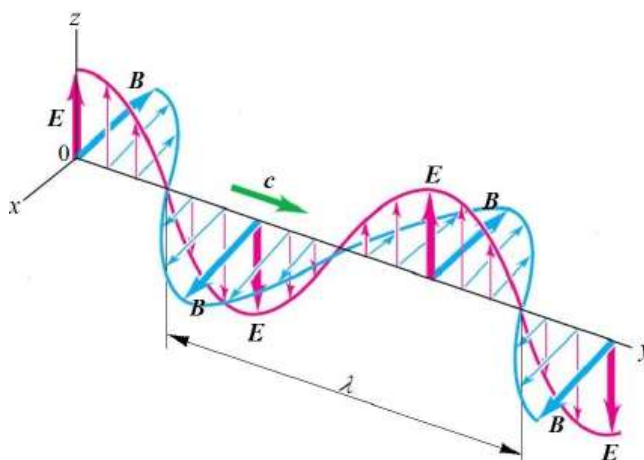


Figura 7.- Representación de las componentes de la radiación electromagnética monocromática polarizada en el plano. \vec{E} es el campo eléctrico, \vec{B} el campo magnético, λ es la longitud de onda y c la velocidad de propagación de la luz [modificado de <https://es.scribd.com/document/274091493/Radiacion-Del-Cuerpo-Negro>].

La interacción de la energía de un intervalo de longitudes de onda específico de la radiación electromagnética con la materia resulta en la absorción de energía, que permite su caracterización proporcionando información acerca de la naturaleza química y física del sistema que se está estudiando. Para que la absorción ocurra la energía de la radiación debe coincidir con la diferencia en energía, ΔE (Ec. 1), entre los niveles de energía cuantizados que corresponden a los diferentes estados de la molécula [Drago 1992].

$$\Delta E = hc/\lambda \quad (\text{Ec. 1})$$

donde h es la constante de Planck ($6.6262 \times 10^{-34} \text{ Js}$), c es la velocidad de la luz ($2.99 \times 10^8 \text{ m/s}$) y λ es la longitud de onda [Drago 1992]. El intervalo de 200-2500 nm (UV-Vis -IR cercano) del espectro electromagnético (Figura 8) tiene la energía adecuada para que los electrones en las moléculas hagan transiciones electrónicas entre un estado basal

y estados excitados. Como no es posible conocer la estructura electrónica de la molécula en el estado excitado, se recurre a la estructura electrónica del estado basal proponiendo que las transiciones electrónicas ocurren entre los orbitales de más baja energía que contienen a los electrones y los de más alta energía, vacíos, pero que pertenecen al mismo estado basal.



Figura 8 .- Zonas energéticas del espectro electromagnético, que comprende desde la radiofrecuencia (frecuencias bajas, longitud de onda grande) hasta los rayos gamma (frecuencias altas, longitud de onda corta) [Modificada de

<https://www.cancer.gov/espanol/cancer/causas-prevencion/riesgo/radiacion/hoja-informativa-campos-electromagneticos>].

Es por esto que a través de la espectroscopia de UV-Vis-IR cercano se estudian a los diferentes tipos de electrones (σ , π , n , d , f) pertenecientes a los enlaces que conforman una molécula. Para esto, se parte del supuesto que cuando los electrones llevan a cabo estas transiciones la estructura molecular no cambia en el corto tiempo necesario para que se lleve a cabo la transición electrónica (10^{-15} s). Por lo tanto, durante la transición, la molécula se encontrará a sí misma con una configuración molecular y de energía cinética vibracional idéntica en el estado excitado a la que tenía en el estado basal; a esta suposición se le conoce como el principio de Franck-Condon [Drago 1992].

Las condiciones para que ocurra la absorción de la luz por la materia están resumidas en las reglas de selección [Drago 1992] establecidas por medio de cálculos mecánico cuánticos:

-En moléculas centrosimétricas las únicas transiciones permitidas son las que se lleven a cabo desde un estado par a un estado impar ($g \rightarrow u$) y desde un estado impar a un estado par ($u \rightarrow$

g); conocida también como regla de Laporte. Desde el punto de vista de la mecánica cuántica la probabilidad de la transición puede calcularse mediante la integral de momento de transición (Ec. 2).

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{el} \hat{M} \psi_{el}^{ex} dv \quad (\text{Ec. 2})$$

-Las transiciones entre estados de diferente multiplicidad de espín están prohibidas ($M_s = 0 \rightarrow M_s = 1$).

-En moléculas sin un centro de simetría la permitividad de la transición estará determinada por la simetría de los estados inicial y final.

Si las transiciones son posibles de acuerdo con estas reglas son denominadas transiciones permitidas y aquellas que no cumplen estas condiciones se denominan transiciones prohibidas. La intensidad de la absorción de una transición (Ec. 3) está relacionada con la probabilidad de la transición, cuanto más probable más intensa es la absorción. Las transiciones prohibidas tienen baja probabilidad y por lo tanto absorciones de baja intensidad [Drago 1992]. Esta probabilidad de cada transición electrónica se puede calcular del espectro de UV-Vis experimental con la Ec. 3.

$$f \approx (4.6 \times 10^{-9}) \epsilon_{max} \Delta\nu_{1/2} \quad (\text{Ec. 3})$$

donde ϵ_{max} es la absorptividad molar en el pico máximo y $\Delta\nu_{1/2}$ es el ancho de banda a la mitad de la intensidad máxima. La observación de bandas de absorción en el intervalo de energías del Visible e IR cercano es característico de un ion metálico $3d$ formando parte de un compuesto de coordinación. De acuerdo con la teoría del campo cristalino un ion metálico en estado gaseoso tendrá sus cinco orbitales d degenerados; sin embargo, cuando forma un compuesto de coordinación las cargas o densidad de carga electrónica pertenecientes a los ligantes interactúan repulsivamente con los electrones de los orbitales d del ion metálico rompiendo su degeneración [Huheey 2005]. Considerando el caso de un complejo hexacoordinado donde los seis ligantes ocupan posiciones simétricas de un octaedro y el ion metálico ocupa el origen del sistema de coordenadas, los orbitales que presentan una mayor repulsión son los $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} con respecto a los dirigidos entre los ejes d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , dividiéndose en dos grupos e_g y t_{2g} con diferente energía (Figura 9) [Huheey 2005, Atkins

2010]. La diferencia en energía que se genera entre los dos grupos de orbitales d es conocida como energía de desdoblamiento de campo cristalino Δ_o ó $10Dq$ [Figura 5].

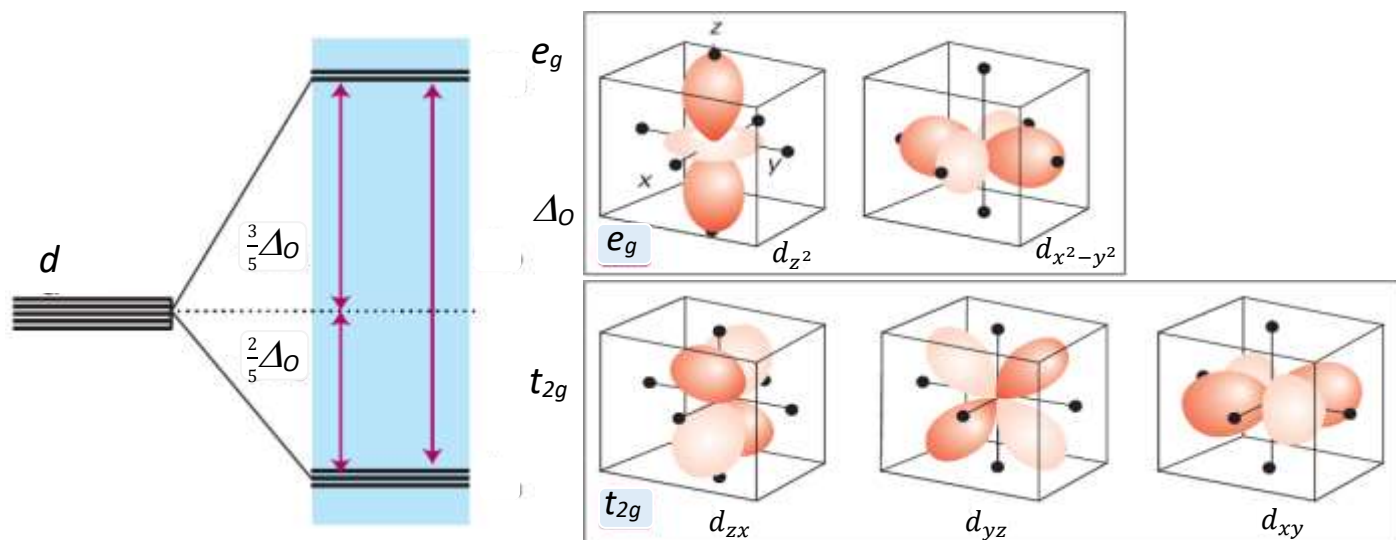


Figura 9.- Desdoblamiento de los orbitales d en un campo cristalino octaédrico y orientaciones de los cinco orbitales d con respecto a la de los ligantes en un compuesto de coordinación octaédrico [Shriver-Atkins].

La magnitud de Δ_o es afectada por el número y naturaleza de los ligantes; así como del estado de oxidación, naturaleza y geometría local del ion metálico. Diferentes geometrías locales de coordinación producirán diferentes magnitudes de Δ (Figura 10) [Huheey 2005]. Las energías de las zonas del Visible e IR cercano del espectro electromagnético coinciden con las magnitudes de Δ_o reportadas [Huheey 2005]. La absorción de energía en este intervalo de la radiación por los compuestos de coordinación, proporciona información útil en la propuesta de la geometría local de los iones metálicos en compuestos de coordinación.

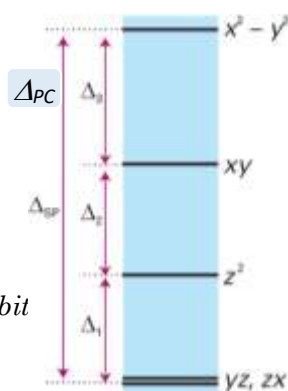


Figura 10.- Desdoblamiento de orbitales d en un campo cristalino plano cuadrado [Shriver-Atkins].

Por la regla de Laporte, las absorciones correspondientes a transiciones electrónicas entre los orbitales d desdoblados por interacciones de repulsión y espín orbita (interacción de campo cristalino) son prohibidas ($d \rightarrow d: g \rightarrow g$); por lo tanto, no deberían observarse [Levine 1975, Drago 1992]. Sin embargo, la mayoría de los compuestos de coordinación no forman geometrías locales perfectas; esta disminución en la simetría rompe las reglas de selección permitiendo que se lleven a cabo transiciones electrónicas de baja intensidad debido a que la intensidad integrada $|\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{el} \alpha \hat{M} \psi_{el}^* \beta d\tau|^2 \neq 0$; esto implicaría que $\int \alpha \beta d\tau = 1$ si $\alpha = \beta$, condición necesaria para que no haya un cambio de espín [Drago 1992, Huheey 2005].

1-10 conforman 2 grupos: **1-5**, formados a partir del ligante DOX y **6-10**, obtenidos de ONL. En la Tabla 1 se muestran las λ_{max} del ligante DOX en 268 nm que corresponde a transiciones $\pi-\pi^*$ debidas al anillo fenólico y en 352 nm que pertenece a transiciones $\pi-\pi^*$ de los dobles enlaces de los anillos alifáticos de la DOX así como a transiciones $n-\pi^*$ de los pares de electrones libres de los heteroátomos en esta molécula (ANEXO 1)[McCormick 1957, Ammat 2012].

Tabla 1.- λ_{max} de las transiciones electrónicas observadas en el intervalo de 200-800 nm para el ligante DOX y los compuestos de coordinación **1-5** por UV-Vis.

Compuesto	λ_{max} (nm)			f	Referencias
	Transición $\pi-\pi^*$	Transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$	Transiciones $d-d$		
DOX	268	352	--		McCormick 1957, Silva 2011, Santos 2014, Ammat 2012
1 Ni(II)	264	315	500	3.32E-7	Chakraborty 2015, Raman 2001, Lever 1997
2 Mn(II)	274	327	404	2.51E-7	Lever 1997, Drago 1992
3 Cu(II)	256	330	500	1.6E-8	Lever 1997, Patel 1989, Drago 1992
4 Co(II)	273	307	459	3.35E-8	Mishra 2007, Lever 1997
5 Fe(III)	262	298	462	3.48E-8	Herold 2004, Lever 1997

Los espectros de los compuestos **1-5** en disolución metanólica se muestran en conjunto en la Figura 11. A partir de los espectros medidos se hace un ajuste mediante Gaussianas que reproducen al espectro original [Origin 8.5]. El número de gaussianas indica el número de transiciones bajo la envolvente y la λ_{\max} de estas gaussianas proporciona la energía de la transición correspondiente. A partir de esta información se construye el diagrama de OM del compuesto de interés, informando de la geometría más probable alrededor del centro metálico, de acuerdo con la teoría y cálculo teórico, de la ruptura de la degeneración de los orbitales atómicos d , reportado en la literatura [Tanabe 1954, Huhhey 2005, Atkins 2010].

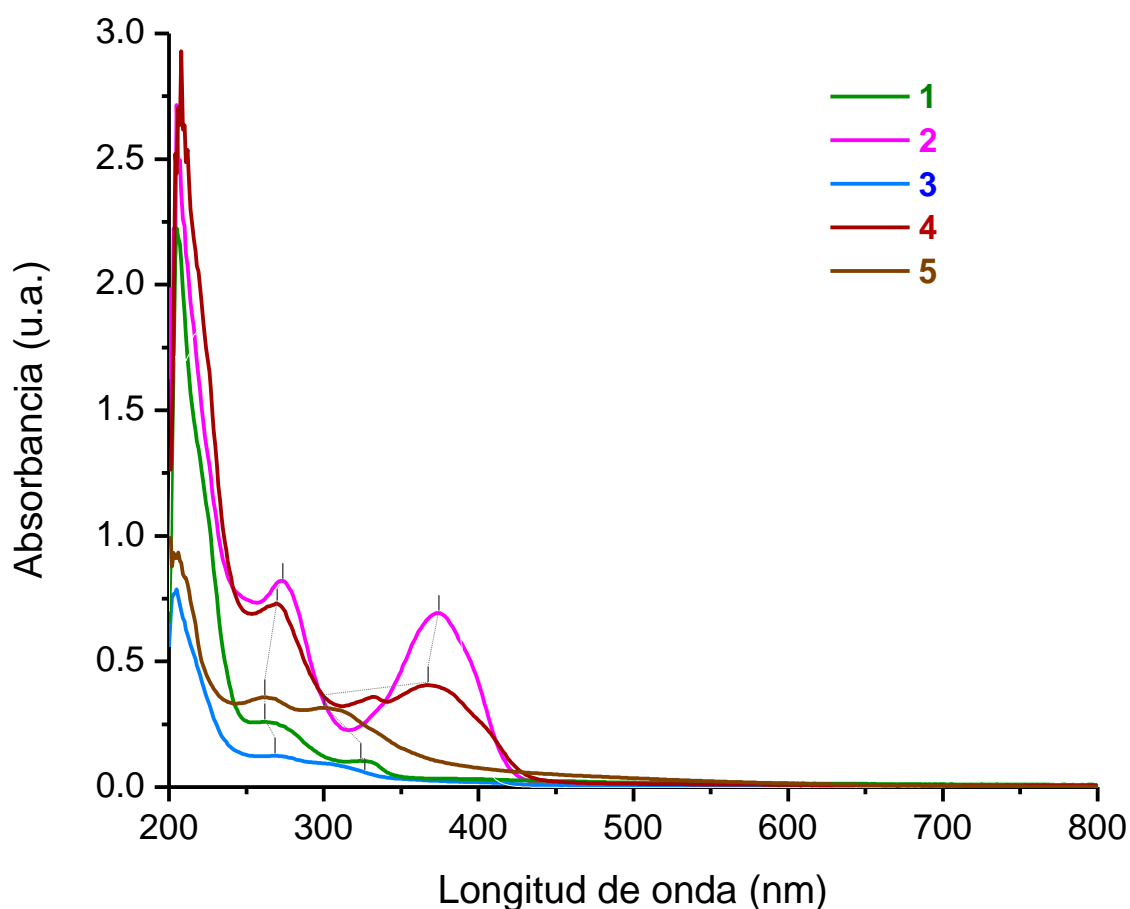


Figura 11.- Espectros de UV-Vis en disolución metanólica de **1-5** en el intervalo de 200-800 nm.

Los cinco compuestos presentan transiciones $\pi-\pi^*$ informando que el anillo fenólico no es afectado por la coordinación (ver diagrama de OM de DOX en anexo 1), y $n, \pi-\pi^*$, incluida la absorción del grupo amida, en el intervalo de energías de $46000-33000 \text{ cm}^{-1}$; así como, transferencias de carga metal ligante y ligante metal en el intervalo de $33000-$

26000 cm^{-1} [Lever 1984, McCormick 1957, Ammat 2012, Santos 2014], confirmando la coordinación del liante DOX con los iones metálicos.

1 Ni(II) se forma a partir del ligante DOX y Ni(II); este ion metálico tiene 8 electrones en sus orbitales $3d$. De acuerdo con el diagrama de orbitales moleculares construido la absorción en 19990 cm^{-1} corresponde a una transición de ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ (Raman 2001, Lever 1997). La energía de esta absorción es semejante a las reportadas para compuestos con geometrías plano cuadradas [Chakraborty 2015, Raman 2001, Atkins 2010], de acuerdo con el ordenamiento teórico de los orbitales d en una geometría perfecta (Figura 10). **2 Mn(II)** sintetizado con Mn(II) tiene energías de absorción de 25100 y 24752 cm^{-1} correspondientes a la transición de ${}^2A_1 \rightarrow {}^2T_2$ (Drago 1992); mientras que en **3 Cu(II)** que contiene Cu(II) la absorción de 21775 cm^{-1} corresponde a una transición $B_{1g} \rightarrow E_g$ (Drago 1992). En **4 Co(II)**, las absorciones en 24761 y 23851 son asignadas a la transición ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ (Mishra 2007, Lever 1997). Finalmente la absorción de **5 Fe(III)** en 21644 cm^{-1} de Fe(III) se asigna a la transición ${}^2A_1 \rightarrow {}^2T_2$ (Herold 2004, Drago 1992). Las intensidades de las absorciones correspondientes a estas transiciones entre orbitales d son de baja intensidad debido a su baja permitividad (Tabla 1) derivada de la regla de Laporte. La semejanza en los valores de energía de las transiciones observadas indican que la geometría más probable de acuerdo con la literatura alrededor del centro metálico es plano cuadrada lo que es congruente con el ordenamiento de los diagramas de OM construidos con un acomodo de orbitales d similar al esperado teóricamente (Figura 10) [Atkins 2010].

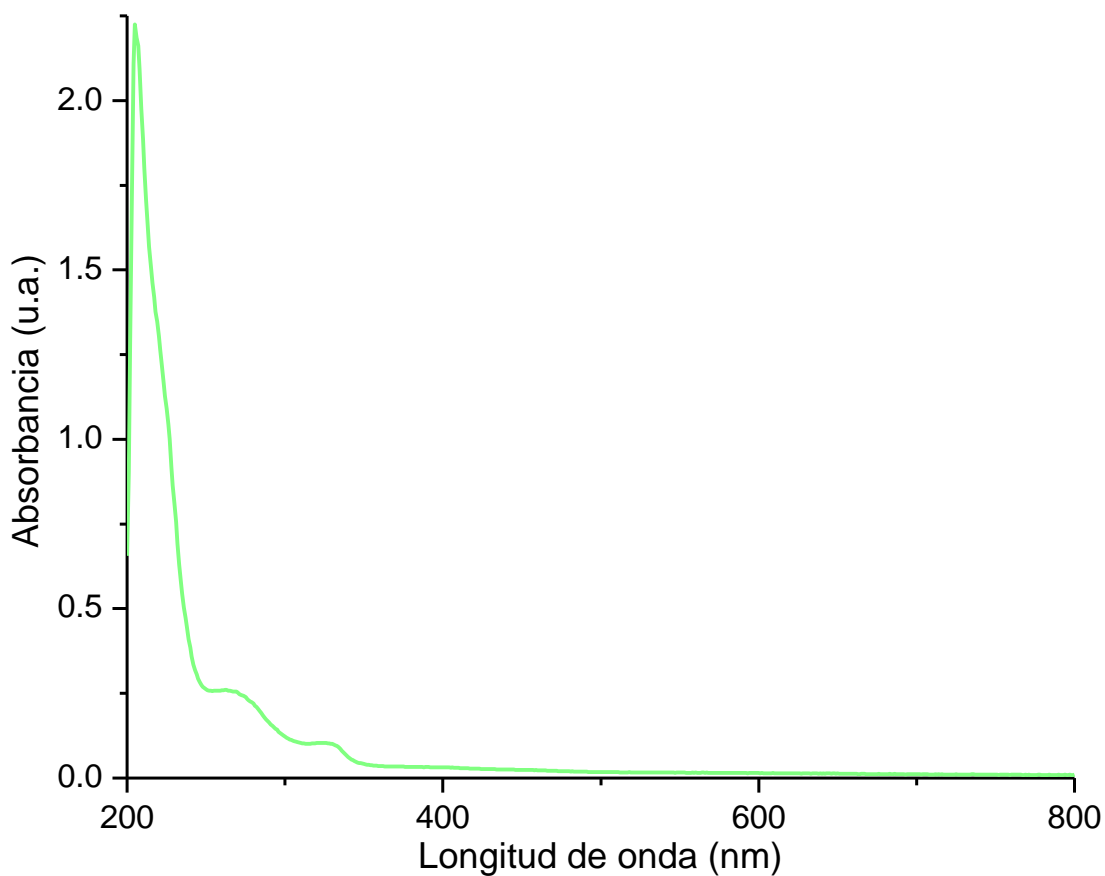


Figura 12.- Espectro de UV-Vis en disolución metanólica de 1 Ni(II) en el intervalo de 200-800 nm.

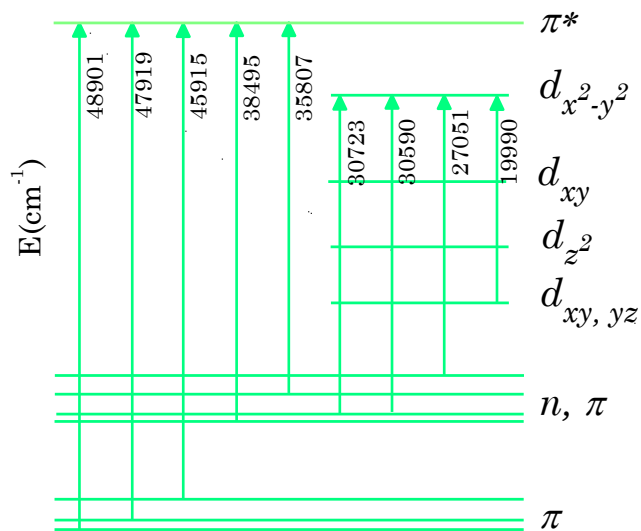


Figura 13.- Diagrama de OM de 1 Ni(II) construido a partir del ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis.

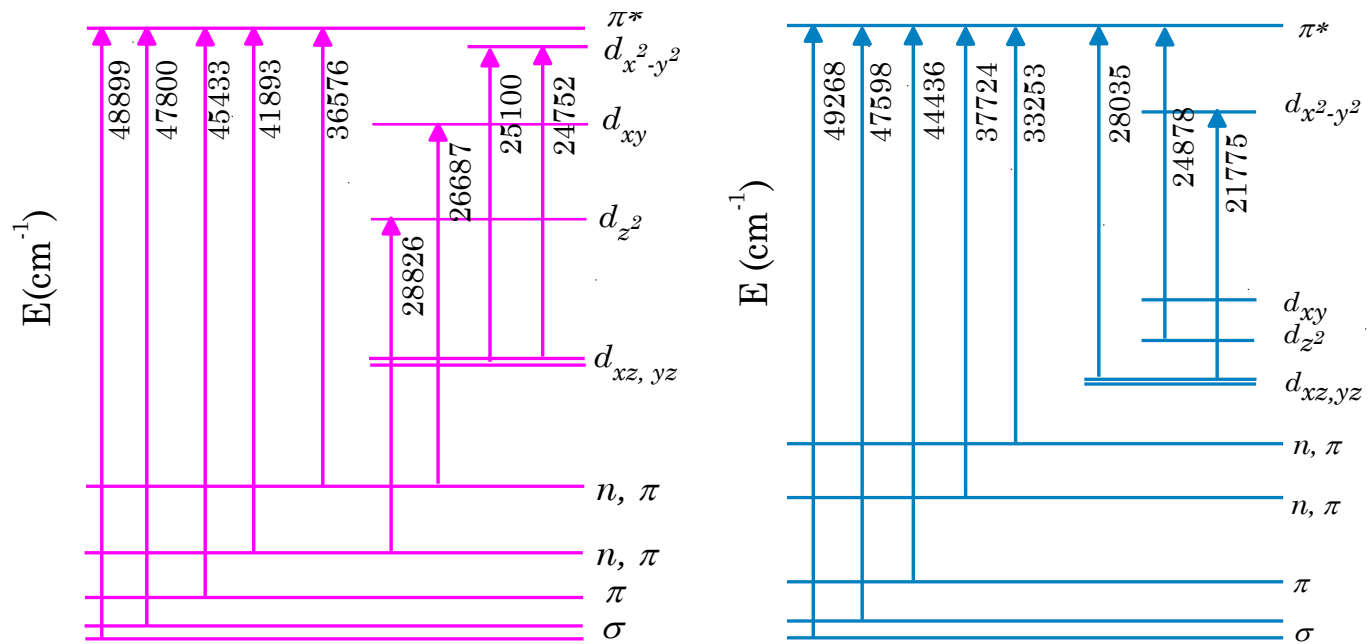


Figura 14.- Diagrama de OM de 2 Mn(II) y 3 Cu(II) contruidos a partir del ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis.

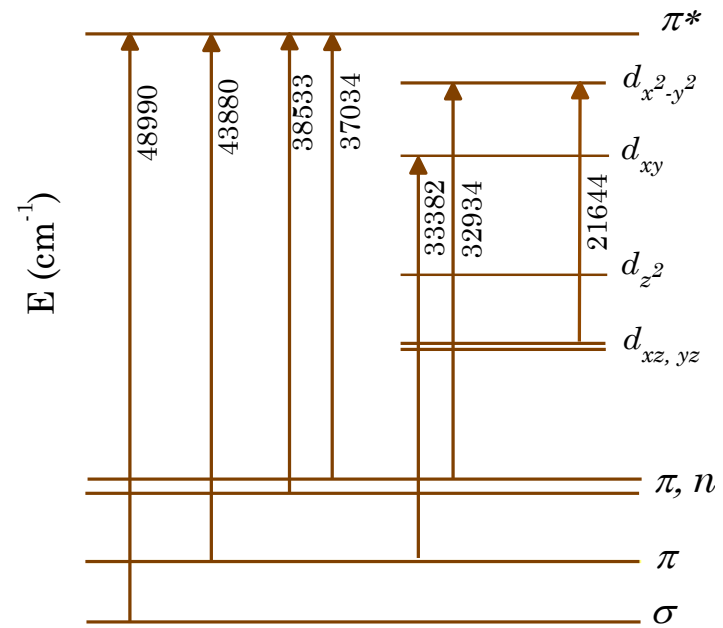
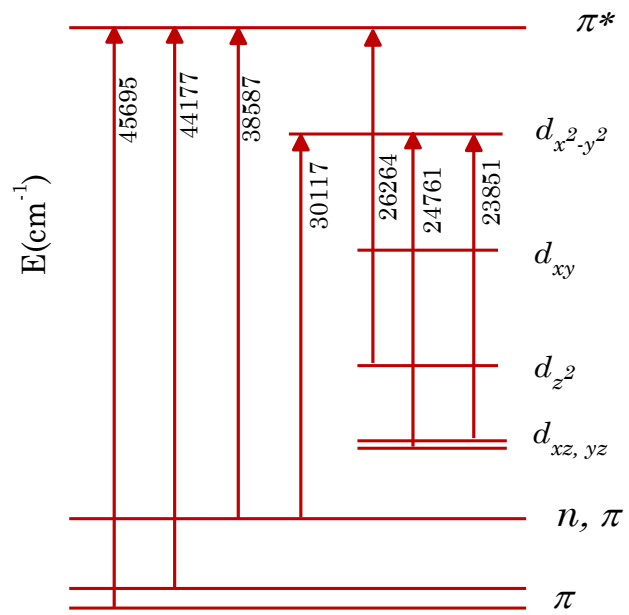


Figura 15.- Diagrama de OM de 4 Co(II) y 5 Fe(III) contruidos a partir del ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis.

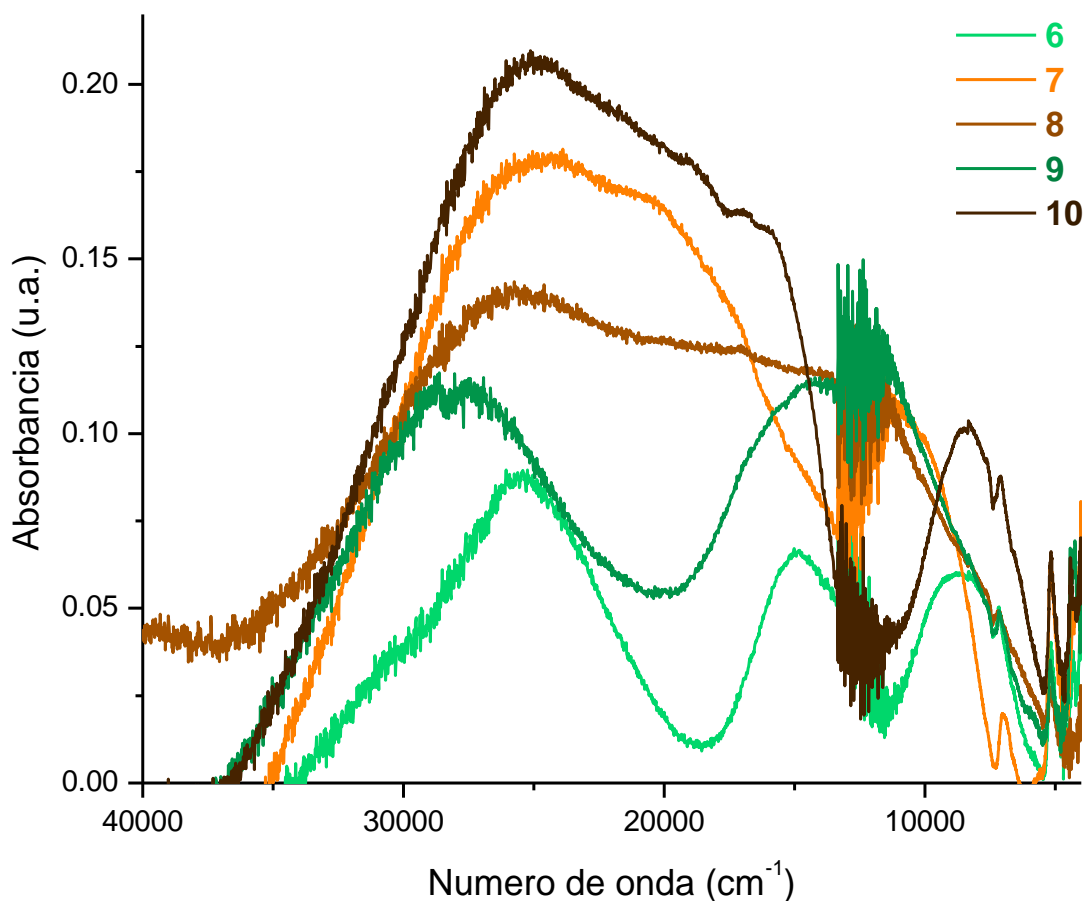


Figura 16.- Espectros UV-Vis-NIR por RD de muestras en polvo de los compuestos **6-10**.

En la figura 16 se muestran los espectros UV-Vis-NIR por RD de **6-10**. En el intervalo de 32000-25000 cm^{-1} se presenta la transición $\pi-\pi^*$ característica del anillo aromático del ONL (Anexo1) [Pavia 2014, Silverstein 2005]. Las energías de las transiciones $d-d$ (Tabla 2) en **6 Ni(II)** correspondientes a las transiciones ${}^3A_2 \rightarrow {}^1E$, ${}^1E \rightarrow {}^1E$ y ${}^3T_2 \rightarrow {}^1E$, **7 Fe(III)** ${}^2T_2 \rightarrow {}^2A_1$, ${}^2T_1 \rightarrow {}^2A_1$ y ${}^2A_2 \rightarrow {}^2A_1$, **8 Mn(II)** ${}^2T_2 \rightarrow {}^2A_1$ y ${}^2T_1 \rightarrow {}^2A_1$, **9 Cu(II)** $B_{1g} \rightarrow E_g$ y **10 Co(II)** ${}^2E \rightarrow {}^2A_2$, ${}^2T_1 \rightarrow {}^2A_2$, ${}^2T_2 \rightarrow {}^2A_2$ y ${}^2A_1 \rightarrow {}^2A_2$. Las energías de estas transiciones indican que las geometrías más probables alrededor de los iones metálicos en estos compuestos es pirámide de base cuadrada u octaédrica altamente distorsionada sobre el eje z, de acuerdo con el diagrama de OM teórico para estas geometrías (Figura 17) [Atkins 2010] y la semejanza con los diagramas de OM construidos para **6-10** (Figuras 18 y 19) [Lever 1997, McCleverty 2004, Abosedo 2016, Tabbi 2013, Bera 2012].

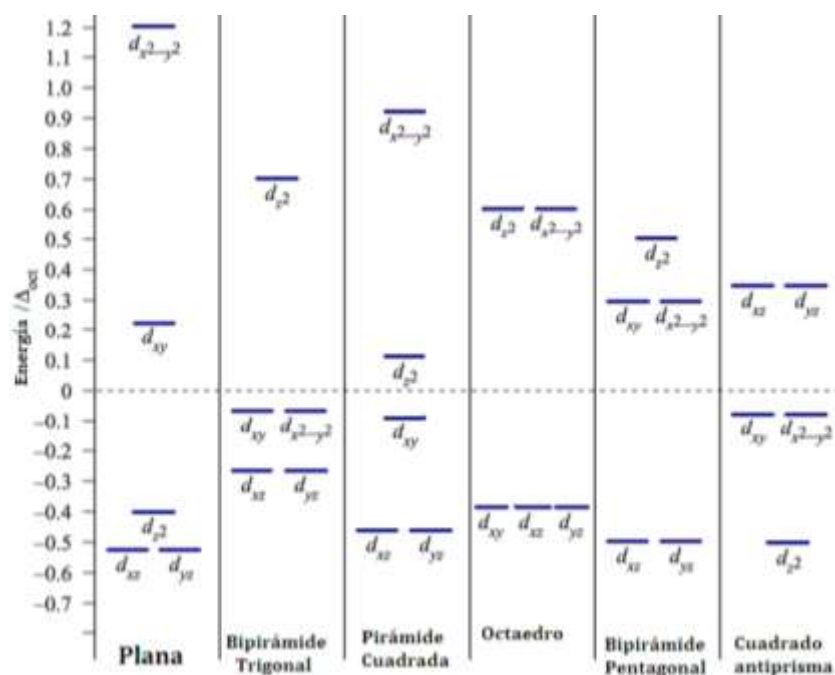


Figura 17.- Ordenamiento de los orbitales para diferentes geometrías de campo ligante.

http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Coordinacion1-3_3268.pdf

Tabla 2.- λ_{max} de las transiciones electrónicas observadas en el intervalo de 40,000-5000 cm^{-1} (250-2000 nm) para los compuestos de coordinación 6-10 por RD.

Compuesto	λ_{max} (cm^{-1})			Referencias
	Transición $\pi-\pi^*$	Transiciones $d-d$	f	
ONL	32885	--		Silverstein 2005
6 Ni(II)	32658	14318 9681 7820	2.48E-6 2.99E-7 1.37E-6	Lever 1997, McCleverty 2003
7 Fe(III)	25248	20350 16862 10244	4.55E-8 3.41E-6 3.48E-6	Lever 1997, McCleverty 2003
8 Mn(II)	26103	17774 11304	2.75E-6 3.10E-6	Lever 1997, McCleverty 2003
9 Cu(II)	27908	12993	6.95E-6	Abosedo 2016, Tabbi 2013, Lever 1997
10 Co(II)	25072	19034 16594 15617 8178	7.48E-7 1.51E-6 1.39E-6 2.27E-6	Bera 2012, Lever 1997

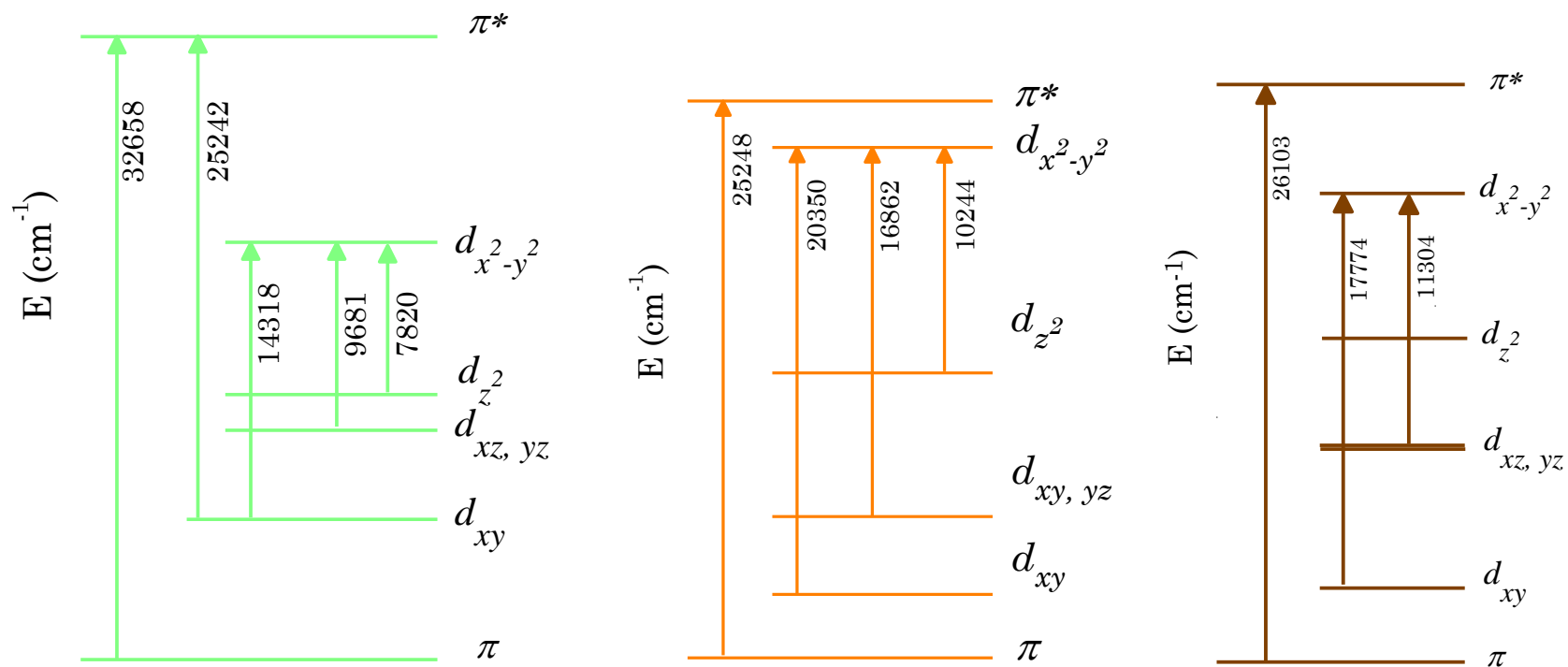


Figura 18.- Diagrama de OM de **6 Ni(II)**, **7 Fe(II)** y **8 Mn(II)** contruidos a partir del ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis-NIR.

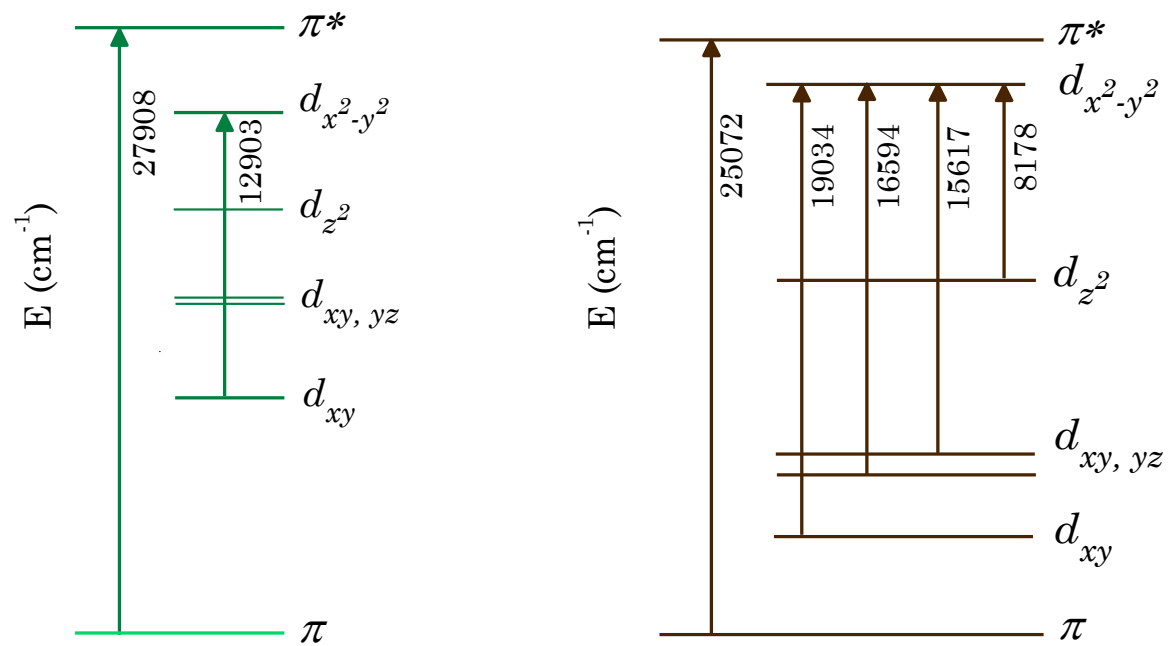


Figura 19.- Diagrama de OM de 9 Cu(II) y 10 Co(II) contruidos a partir del ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis-NIR.

Caracterización por espectroscopia de IR

Marco Teórico

Todos los átomos de la materia en condiciones naturales se encuentran vibrando con una energía determinada por la masa de los átomos y el tipo de enlace que une a dos átomos particulares. Estas vibraciones son estados de energía vibracionales que están caracterizadas por la dirección, frecuencia y amplitud de los movimientos que llevan a cabo los átomos en las moléculas. Las vibraciones normales o modos normales son desplazamientos autorepetitivos e independientes de los átomos que preservan el centro de masa de la molécula, donde todos los átomos vibran en fase con la misma frecuencia dando como resultado cambios en las longitudes o ángulos de enlace. Una molécula no-lineal tendrá $3N-6$ modos normales de vibración mientras que una lineal presentara $3N-5$ vibraciones normales, siendo N igual al número de átomos presentes en la molécula [Huhhey 2005, Silverstein 2005, Levine 1975]. Los niveles de energía vibracionales más bajos de una molécula diatómica pueden aproximarse mediante los niveles de un oscilador armónico, bajo la condición de que la descripción de los movimientos vibracionales de los átomos considera a cada uno de los enlaces presentes en una molécula como una entidad diatómica que se puede definir como un sistema de dos masas unidas mediante un resorte (oscilador armónico simple) donde los dos átomos se mueven a una nueva posición y una fuerza ejercida por el resorte actuará para llevar al sistema al estado inicial o de equilibrio [Drago 1992]. De forma clásica, la fuerza ejercida por un resorte se define por su constante de fuerza k , a través de la Ley de Hooke

$$f = -k\Delta r \quad (\text{Ec. 4})$$

Y para un sistema diatómico esta fuerza corresponderá la energía potencial V , que está determinada por:

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (\text{Ec. 5})$$

donde x representa el desplazamiento de las dos masas de su posición de equilibrio.

Cuando se hace un tratamiento mecánico cuántico de la energía total del oscilador armónico simple se obtiene que

$$E = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (\text{Ec. 6})$$

donde ν es el nivel vibracional y ν es la frecuencia vibracional. De acuerdo con esto, los niveles de energía del oscilador armónico simple son equidistantes. La energía potencial de este oscilador es igual o menor que la energía total del sistema y establece la probabilidad para encontrar la partícula en cualquier punto de x (Figura 20). $-a$ y a corresponden a los límites en los que esta condición se cumple, es decir, es la región permitida para la oscilación, las regiones fuera de estos son las regiones prohibidas para el oscilador armónico simple.

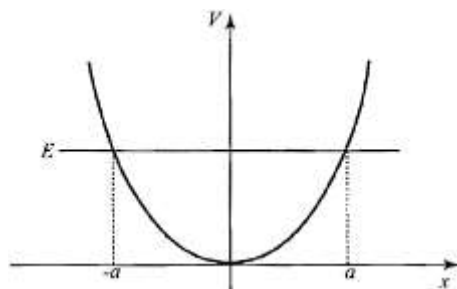


Figura 20 .- Energía potencial del oscilador armónico. a y $-a$ corresponden a los límites de la región del espacio donde $V \leq E$.

La energía de una molécula puede aproximarse como la suma de las energías traslacional, rotacional, vibracional y electrónica [Levine 2001]. De acuerdo con el principio de Born-Oppenheimer es posible resolver por separado la energía electrónica U de la molécula diatómica suponiendo que los núcleos se mantienen en una posición estacionaria. La energía electrónica U del sistema depende de la distancia R entre los dos núcleos de la molécula $U = U(R)$; debido a esto se hace la consideración que $U(R)$ es la energía potencial. Por lo tanto, la energía de la molécula es igual a la suma de la energía cinética del movimiento traslacional del sistema como un todo a través del espacio y de la energía del movimiento interno de las dos partículas (átomos). Este último está compuesto del movimiento de vibración, el cual corresponde al cambio en la distancia R entre los núcleos y del movimiento de rotación, que corresponde al cambio en la orientación espacial de la línea que une a los núcleos. La energía vibracional contendrá tanto el término de energía cinética de una partícula con masa $\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2$ (masa reducida) y el término de energía potencial $U(R)$. La forma del gráfico de energía potencial de una molécula diatómica se muestra en la Figura 21 [Levine 2001]. El mínimo de la curva de energía potencial corresponde a la distancia de equilibrio entre los núcleos, R_e .

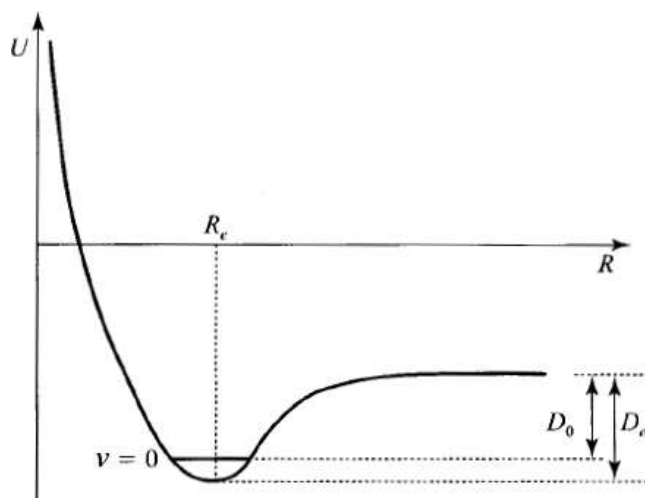


Figura 21.- Energía potencial (incluye la repulsión internuclear) en función de distancia internuclear R , para una molécula diatómica en un estado electrónico enlazante; D_0 es la energía de disociación del estado vibracional fundamental y D_e es la energía de disociación de equilibrio.

Si se hace coincidir el cero de la curva de energía potencial del oscilador armónico simple con el mínimo de la curva de energía potencial para la vibración de una molécula diatómica, ambas curvas coinciden (Figura 22). Con base en esto, se espera que los niveles más bajos de energía vibracionales de una molécula diatómica se puedan aproximar de forma razonable a los niveles de energía vibracionales del oscilador armónico simple. Para el oscilador armónico cuántico los niveles energéticos vibracionales no toman todos los valores de energía, ésta está cuantizada, siendo ν_n el nivel energético vibracional y $n = 1, 2, 3$, etc el número cuántico vibracional.

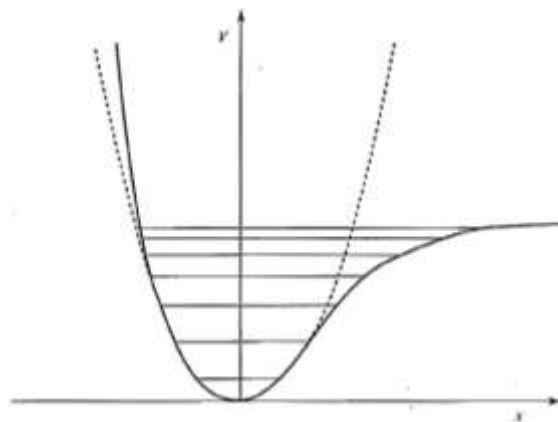


Figura 22.- Energía potencial para la vibración de una molécula diatómica (línea continua) y para un oscilador armónico (línea punteada); se muestran los niveles de energía vibracionales enlazantes de la molécula diatómica. x es la distancia internuclear y V energía potencial.

Por lo tanto, la energía necesaria para que se lleven a cabo transiciones entre niveles vibracionales diferentes está definida por ΔE

$$\Delta E = h\nu = \left(\frac{h}{2\pi}\right) \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \quad (\text{Ec. 7})$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \quad \mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} \quad (\text{Ec. 8})$$

donde, h es la constante de Plank, k corresponde a la constante de fuerza del enlace; μ representa la masa reducida de los átomos involucrados en el enlace y $\bar{\nu}$ es la frecuencia de vibración característica de un enlace particular. Siendo ΔE el gap de energía entre el estado basal y ν_1 . Sin embargo, a partir del espectro experimental de IR conocemos ΔE que es la energía donde aparece la banda de absorción. De esta manera se puede despejar k y así podemos conocer la constante de fuerza del momento de transición.

Es posible observar estas transiciones a través a la interacción de la componente eléctrica del espectro electromagnético (perteneciente a la zona de IR) con el momento dipolar eléctrico de las moléculas. Para que una molécula absorba esta radiación y pueda usarla como energía de excitación entre niveles vibracionales, deberá presentarse un cambio en su momento dipolar cuando vibra (condición de absorción del IR). De esta manera cualquier cambio en la dirección o magnitud del dipolo durante una vibración dará lugar a un dipolo oscilante que puede interactuar con la componente eléctrica de la radiación IR produciéndose así la absorción de ésta. Si el momento dipolar eléctrico de la molécula no cambia cuando se esta siendo irradiado no habrá transición vibracional. La regla de selección que se debe cumplir establece que las únicas transiciones que se pueden presentar son aquellas en las que el cambio en el numero cuántico vibracional sea igual a uno, $\Delta v = \pm 1$ [Levine 2001, Drago 1992]. A temperatura ambiente casi todas las moléculas se encuentran en el nivel vibracional basal ν_0 y las transiciones vibracionales que se presentan corresponden a transiciones desde este estado basal ν_0 al nivel vibracional ν_1 ($\Delta v = \nu_0 \rightarrow \nu_1 = +1$) [Drago 1992, Levine 2001].

La frecuencia $\bar{\nu}$ de vibración es característica para un enlace particular; es por esto que un análisis correcto del espectro IR de un compuesto proporciona información acerca de la estructura de la molécula en estudio y los grupos funcionales presentes en ella [Drago 1992].

IR de **1-5**

En la Tabla 3 se resume la información de los estudios de IR del ligante DOX y de **1-5**. El ligante DOX presenta vibraciones de enlace característicos de los grupos funcionales presentes en esta molécula como la vibración de estiramiento del enlace O-H en 3449 cm^{-1} de los grupos alcohol, enol y fenol; el estiramiento asimétrico de N-H en 3331 cm^{-1} de la amida primaria. Dos bandas vibracionales de C=O se observan, una en 1686 cm^{-1} del carbonilo de la amida y otra en 1616 cm^{-1} de los carbonilos alifáticos así como vibración de estiramiento C=C en 1460 cm^{-1} y C-O en 1177 cm^{-1} (Figura 23)[Santos 2014, Leypold 2003, Mishra 2007, Silva 2011, Abosede 2016]. Una banda muy ancha en la zona de 3300-3450 atribuida a la vibración O-H se mueve hacia menor energía en los compuestos de coordinación pero no desaparece; lo que informa es que el oxígeno del grupo enol es el que se coordina, pues en este grupo es en donde se lleva a cabo el intercambio del protón quedando el oxígeno del enol con carga negativa para coordinarse al centro metálico. La anchura de esta banda se atribuye a la presencia de moléculas de agua en la esfera de coordinación [Backus 2004, Brubach 2005] y a las vibraciones correspondientes a los grupos hidroxilo de fenol y alcohol que no se coordinan a los iones metálicos. La vibración característica del grupo NH_2 de la amida no se resuelve en los compuestos **1-5** (Tabla 3 y Figura 23) debido a su combinación con la vibración O-H. Las vibraciones de los C=O se han mezclado en una sola absorción en un intervalo de 1577 a 1616 cm^{-1} debido probablemente a dos posibilidades: a) el N de la amida se está coordinando al ión metálico y retira densidad electrónica del enlace C=O; b) quien se está coordinando al centro metálico es el átomo de O del enlace carbonilo de amida, ocasionando el mismo efecto. El oxígeno comparte densidad electrónica con el ion coordinado, originando el mismo comportamiento que en la propuesta a, es decir, el enlace C=O se alarga disminuyendo su constante de fuerza (Tabla 3) y por lo tanto la energía que requiere para hacer la vibración de estiramiento. Bajo esta consideración, el espectrofotómetro no es capaz de diferenciar a los dos tipos de C=O convolucionandolos en una sola absorción. Como puede observarse en la tabla las

vibraciones C=C del anillo prácticamente no se ven afectadas por la coordinación (Tabla 3, Figura 23) informando que el grupo fenilo no está involucrado en la coordinación.

Tabla 3.- Absorciones de las vibraciones de enlace del ligante DOX y compuestos 1-5.

Compuesto	Absorción de la vibración de enlace, cm^{-1} (k , dinas cm^{-1})									
	OH	NH ₂	C=O amida	C=O alifático	N-H ₂	C=C	NO ₂	C-O	M-O	M-N
DOX	3449 (6.646)	3331 (6.147)	1686 (11.49)	1616 (10.556)	1560 (1.348)	1460 (7.543)	-	1177 (5.6)	-	-
1 Ni(II)		3352 (6.277)		1610 (10.478)		1458 (7.522)	1385 (8.44)	1177 (5.6)	584 (2.526)	419 (1.17)
2 Mn(II)		3392 (6.42)		1599 (10.335)		1458 (7.522)	1385 (8.44)	1169 (5.524)	507 (1.876)	419 (1.15)
3 Cu(II)		3400 (6.458)		1616 (10.556)		1458 (7.522)	1385 (8.44)	1169 (5.524)	503 (1.905)	410 (1.137)
4 Co(II)		3379 (6.378)		1597 (10.31)		1456 (7.501)	1385 (8.44)	1169 (5.524)	592 (2.597)	419 (1.171)
5 Fe (III)		3415 (6.51)		1614 (10.53)		1454 (7.48)	1385 (8.44)	1169 (5.524)	583 (2.49)	415 (1.136)

Una vibración que no está presente en el ligante DOX y se observa en los compuestos de coordinación es la de 1385 cm^{-1} (Figura 23) que de acuerdo con la literatura pertenece a la vibración de estiramiento del grupo NO₂ perteneciente al anión nitrato [Khan 2016, Chakraborty 2015, Addison 1960], informando así que esta molécula también forma parte de la estructura de 1-5. La vibración del enlace C-O se mantiene presente en los compuestos de coordinación confirmando que los grupos alcohol y fenol no intervienen en la coordinación.

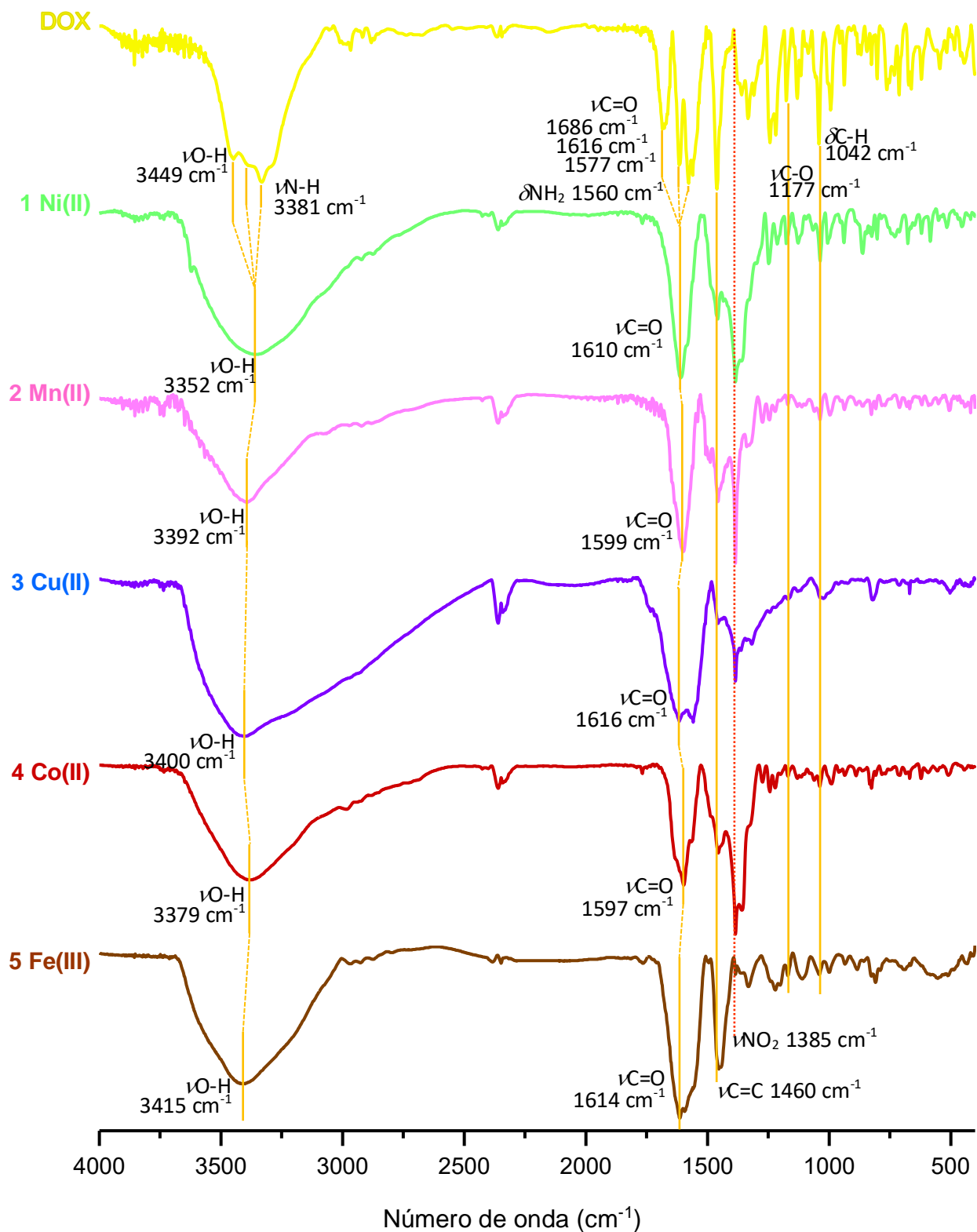
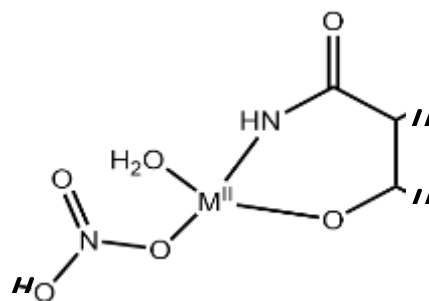


Figura 23.- Espectros IR de DOX y 1-5 de muestras sólidas en KBr en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} .

En la zona de baja energía, alrededor de 945 cm^{-1} en la DOX (Figura 24) puede observarse que la vibración de estiramiento del enlace C-N está presente en los cinco compuestos de coordinación en frecuencias muy cercanas; lo que implica que el grupo de la amina terciaria del anillo A no está involucrado en la coordinación. Se observan diferencias en la forma de línea de los compuestos **1-5** respecto al ligante DOX de partida (Figura 24) como la vibración asignada a la flexión de tijereteo del grupo O-C-N de la amida en 774 cm^{-1} (recuadro amarillo Figura 24) que se ha desplazado a mayor energía en **1 Ni(II)**, **3-5** y a menor energía en **2 Mn(II)** [Leroy 1962, Dziegielewski 1973]. La vibración de deformación asimétrica fuera del plano del grupo NH_2 originalmente en 673 y 662 cm^{-1} se convierte en una sola absorción (recuadro gris Figura 24) lo que confirma la coordinación de este grupo al ion metálico. La vibración en 621 cm^{-1} correspondiente a la vibración del anillo fenólico (recuadro naranja Figura 24) permanece presente en los cinco compuestos de coordinación en energías semejantes. Se observan nuevas bandas de vibración de los enlaces M-O y M-N en los intervalos de $502\text{-}592\text{ cm}^{-1}$ y $409\text{-}468\text{ cm}^{-1}$ (Tabla 3, Figura 24), respectivamente [Nakamoto 2009, Chandra 2005, Leypold 2003, Silva 2011, Abosedo 2016, Mishra 2007, Bhaskar 2015, Allan 1987]. Con base en esta información y a lo observado en la caracterización por UV-Vis se propone que alrededor de los iones metálicos existe una molécula de DOX coordinando a los centros metálicos a través del átomo de oxígeno del enol y del átomo de nitrógeno de la amida que se ha desprotonado, con iones nitrato y moléculas de H_2O completando la esfera de coordinación en una geometría plano cuadrada.



Esquema 4.- Esfera de coordinación propuesta para los compuestos **1-5**.



Figura 24.- Espectro IR de DOX y 1-5 en el intervalo de 1000-400 cm^{-1} .

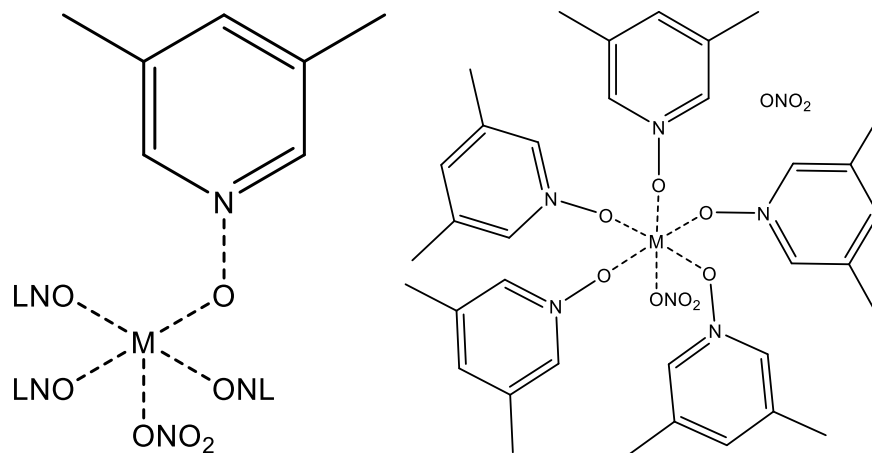
IR de **6-10**

En la Tabla 4 se resume la información de las bandas vibracionales del ligante ONL y de los compuestos de coordinación **6-10**. En la parte baja de la Figura 25 se presenta el espectro IR del ligante ONL; presenta tres vibraciones características en 3468, 3416 y 3358 cm^{-1} del enlace O-H, debido a la existencia de puentes de H con moléculas de agua presentes en su estructura cristalina [Merino-García 2016], los cuales forman una sola banda muy ancha en **6-10** posiblemente debido a la disminución en el ordenamiento cristalino de las moléculas de H_2O [Backus 2004]. En 1638 cm^{-1} en el ligante se observa la vibración de flexión de la molécula de agua [Brubach 2005, Desseyn 1995] que en **6-10** no se resuelve ya que se combina con la vibración del enlace C=C del anillo aromático en 1593 cm^{-1} recorrida a energías mayores en los compuestos **6-10** en un intervalo de 1626-1636 cm^{-1} , debido a que el N atrae densidad electrónica del anillo aromático por la deficiencia que presenta cuando el oxígeno se coordina a los iones metálicos, acortando la distancia entre los átomos de C del ONL. La vibración del anillo no se afecta considerablemente durante la coordinación, al disminuir a 1385 cm^{-1} con respecto a 1389 cm^{-1} como se observa en el espectro de ONL; sin embargo, de acuerdo con la literatura esta absorción es característica de la vibración del grupo NO_2 del ion nitrato [Addison 1960], informando que este anión se está coordinando a los centros metálicos de **6-10**. Como se observa, la vibración del enlace N-O originalmente en 1308 cm^{-1} [Shoba 2014, Shindo 1956] cambia apreciablemente su energía recorriéndose a mayores frecuencias en el caso de **7-10** y a menor frecuencia en **6 Ni(II)**, debido a un acortamiento y alargamiento, respectivamente, en este enlace pues el O está coordinándose a los iones. Las vibraciones de flexión C-H del anillo aromático de los grupos metilo en **6-10** se observan en frecuencias cercanas a las observadas en el ONL en 1159 y 1047 cm^{-1} [Green 1970]. En la zona de baja energía, de 1000-400 cm^{-1} (Figura 26), las absorciones son asignadas a vibraciones de flexión del anillo aromático que se presentan desplazadas, más anchas y con menor intensidad respecto al ONL pues la coordinación de varias moléculas del ligantes a través del oxígeno a los iones metálicos limita el espacio en que puede moverse la molécula, por lo que estas diferentes flexiones se llevan a cabo un menor número de veces, dando lugar a su ensanchamiento y menor intensidad. Este cambio en la forma de línea en los compuestos **6-10** confirma la formación de los compuestos de coordinación, corroborado por la aparición de las nuevas vibraciones de enlace O-M en el intervalo de 500-400 cm^{-1}

[Nakamoto 2009, Kumar 2003, Leypold 2003, Abosede 2016, Mishra 2007], pues como se observa en los espectros no se resuelven absorciones en esta zona en el ligante de partida. Con base en esta información y a la caracterización por UV-Vis-NIR se propone que **6-10** corresponden a estructuras donde están presentes varias moléculas del ligante ONL y el anión nitrato coordinadas a un ion metálico, donde las geometrías locales más probables corresponden a pirámide de base cuadrada u octaédrica (Esquema 5).

Tabla 4.- Absorciones de las vibraciones de enlace del ligante ONL y compuestos **6-10**.

Absorción de la vibración de enlace, cm^{-1} (ϵ , dinas cm^{-1})							
Compuesto	OH	C=C _{anillo}	C-C	NO ₃	N-O	C-H	M-O
ONL	3468 (6.72) 3416 (6.52) 3358 (6.3)	1593 (8.98)	1458 (7.52)	1385 (8.44)	1308 (7.53)	1159 (0.85)	-
6 Ni(II)	3433 (6.58)	1628 (9.38)		1385 (8.44)	1286 (7.28)	1159 (0.85)	469 (1.63)
7 Fe(III)	3402 (6.47)	1629 (9.39)		1385 (8.44)	1310 (7.55)	1165 (0.86)	445 (1.45)
8 Mn(II)	3365 (6.33)	1626 (9.35)		1385 (8.44)	1310 (7.55)	1167 (.86)	551 (2.22)
9 Cu(II)	3482 (6.77)	1593 (8.98)		1385 (8.44)	1310 (7.55)	1163 (0.86)	424 (1.35)
10 Co(II)	3447 (6.64)	1616 (9.24)		1385 (8.44)	1310 (7.55)	1163 (0.86)	516 (1.97)



Esquema 5.- Esferas de coordinación propuestas para los compuestos 6-10.

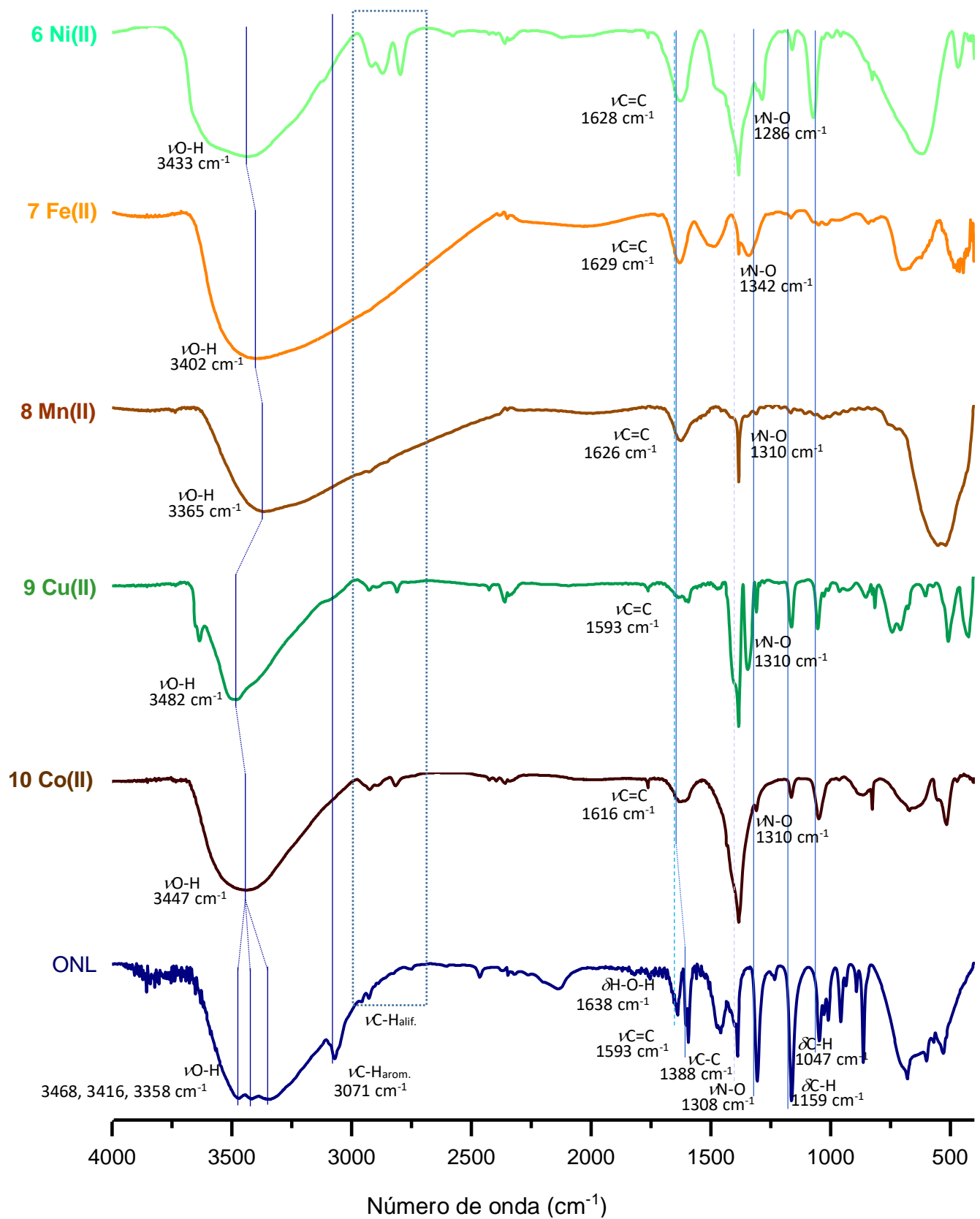


Figura 25.- Espectros de IR de ONL y 6-10 en el intervalo de 4000-400 cm⁻¹.

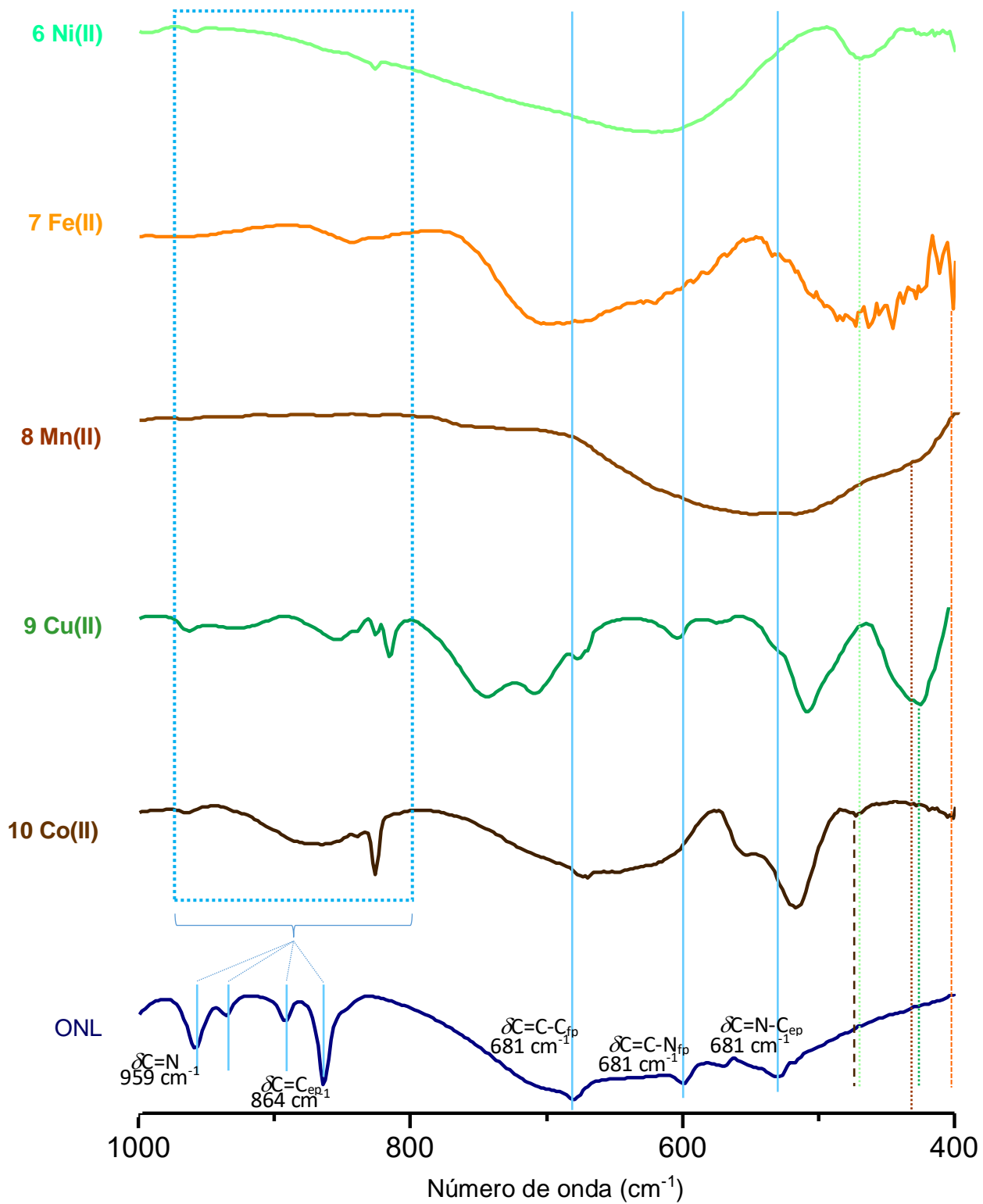


Figura 26.- Acercamiento en la zona de 1000 a 400 cm^{-1} de los espectros de IR de 6-10 y ONL.

Caracterización por EM

El análisis de compuestos mediante espectrometría de masas requiere inicialmente la producción de iones en fase gaseosa del compuesto que experimentara la fragmentación. Si los fragmentos generados corresponden a iones moleculares pueden ser separados en el espectrómetro de masas de acuerdo a su relación masa/carga (m/z) y en proporción a su abundancia, produciendo así un espectro de masas donde se grafica la abundancia del ion en función de m/z . El pico más intenso es el pico base y su abundancia es asignada convencionalmente como el 100 %. Las abundancias de todos los demás picos son proporcionales al pico base [de Hoffmann 2007]. En el espectro de un compuesto puro, si se presenta el ion molecular le corresponde al valor más alto de m/z y proporciona la masa molecular del compuesto [de Hoffmann 2007]. El espectrómetro de masas contiene un entrada de muestra para la introducción del compuesto a analizar, una fuente de ionización que produce los iones de la muestra, uno o varios analizadores de masas para separar los iones, un detector para contar los iones generados y el procesador de datos que da lugar al espectro de masas [de Hoffmann 2007].

Cada fragmento detectado por el espectrómetro corresponderá a una determinada composición de átomos, caracterizada por su distribución isotópica característica. En las Figuras 28-37 se muestran los espectros de masas de los compuestos **1-10**. Aquellos compuestos que contienen Fe (**5 Fe(III)** y **7 Fe(III)**), Ni (**1 Ni(II)** y **6 Ni(II)**) y Cu (**3 Cu(II)** y **9 Cu(II)**) deben presentar un patrón de distribución isotópica característico en las señales que sean asignadas a fragmentos donde este contenido el ion metálico debido a los isotopos más abundantes de cada elemento; esta distribución también dependerá del número de iones presentes en la estructura de cada fragmento. En la Figura 27 se muestran los patrones de abundancia isotópica relativa característicos los elementos Fe, Ni y Cu simulados en ChemBioDraw Ultra [Perkin Elemer]. Mn y Co no presentan una distribución isotópica particular al tener únicamente un isótopo establew. En el compuesto **1 Ni(II)**, que corresponde a Ni(II), se observa el patrón de distribución característicos de este ion metálico, lo que confirma la presencia de este en la estructura propuesta. En los compuestos **4-10** se encuentran fragmentos con relaciones m/z que corresponden a fragmentos que contienen al ligante DOX u ONL, al ion metálico así como moléculas de nitrato, agua o metanol que son congruentes con las estructuras propuestas a partir de las espectroscopias de UV-Vis e IR.

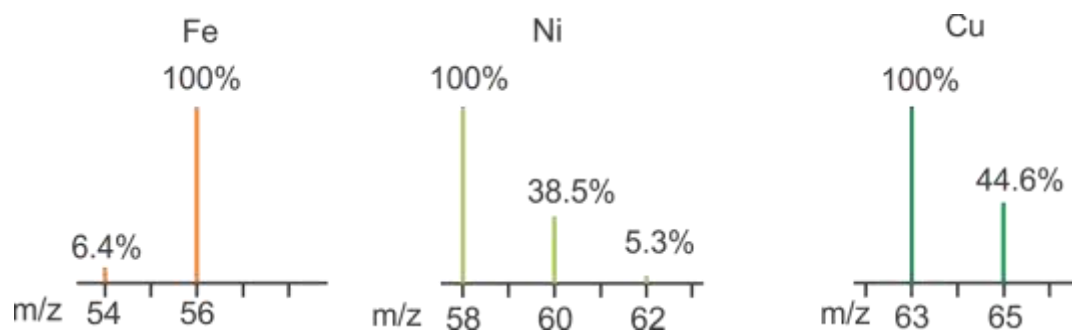


Figura 27.- Abundancia isotópicas relativas de Fe, Ni y Cu calculadas en ChemBioDraw Ultra [Perkin Elmer].

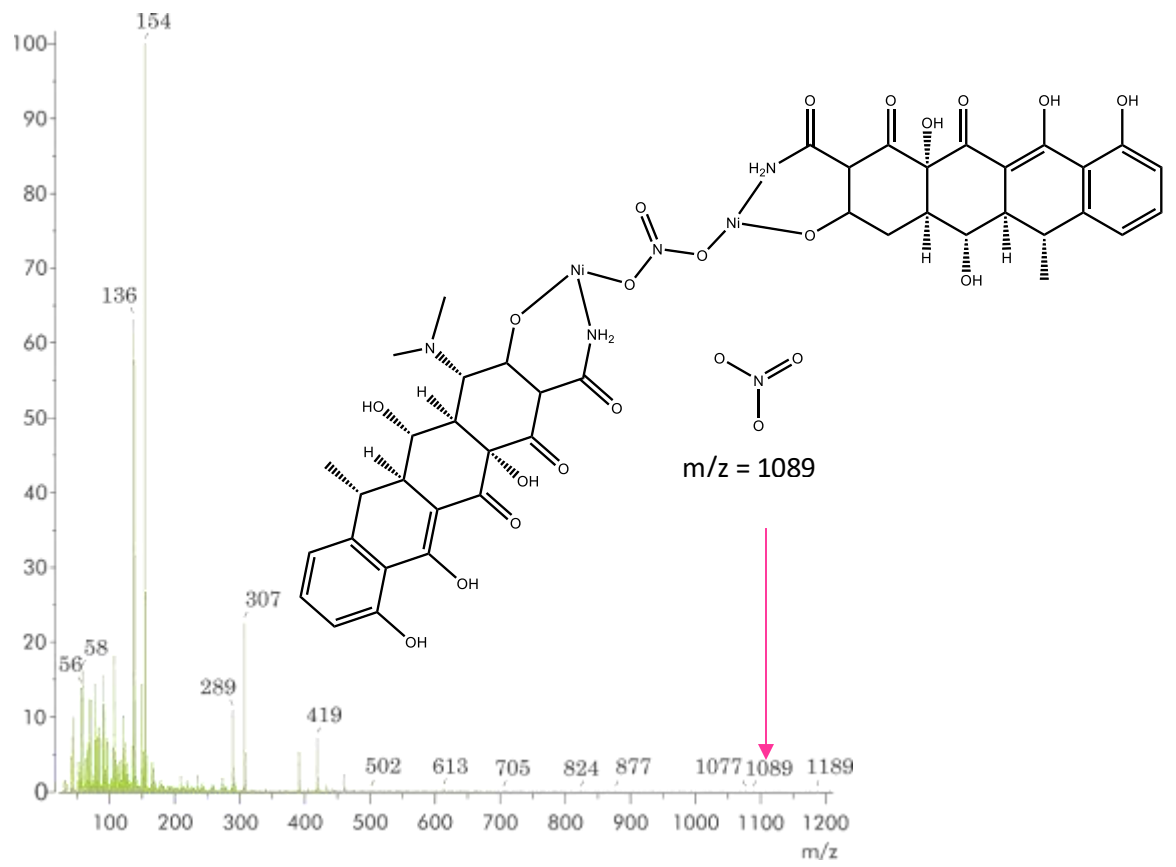


Figura 28.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de 1 Ni(II).

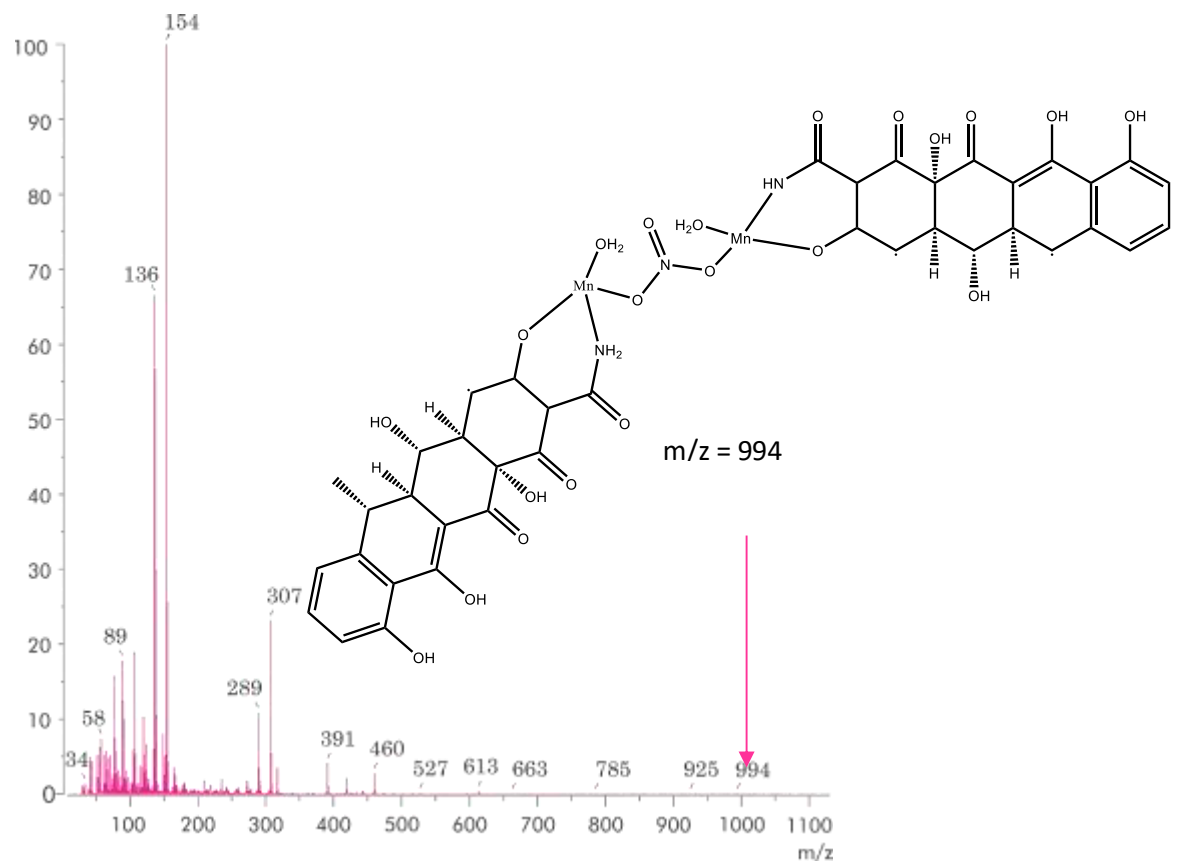


Figura 29- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de **2 Mn(II)**.

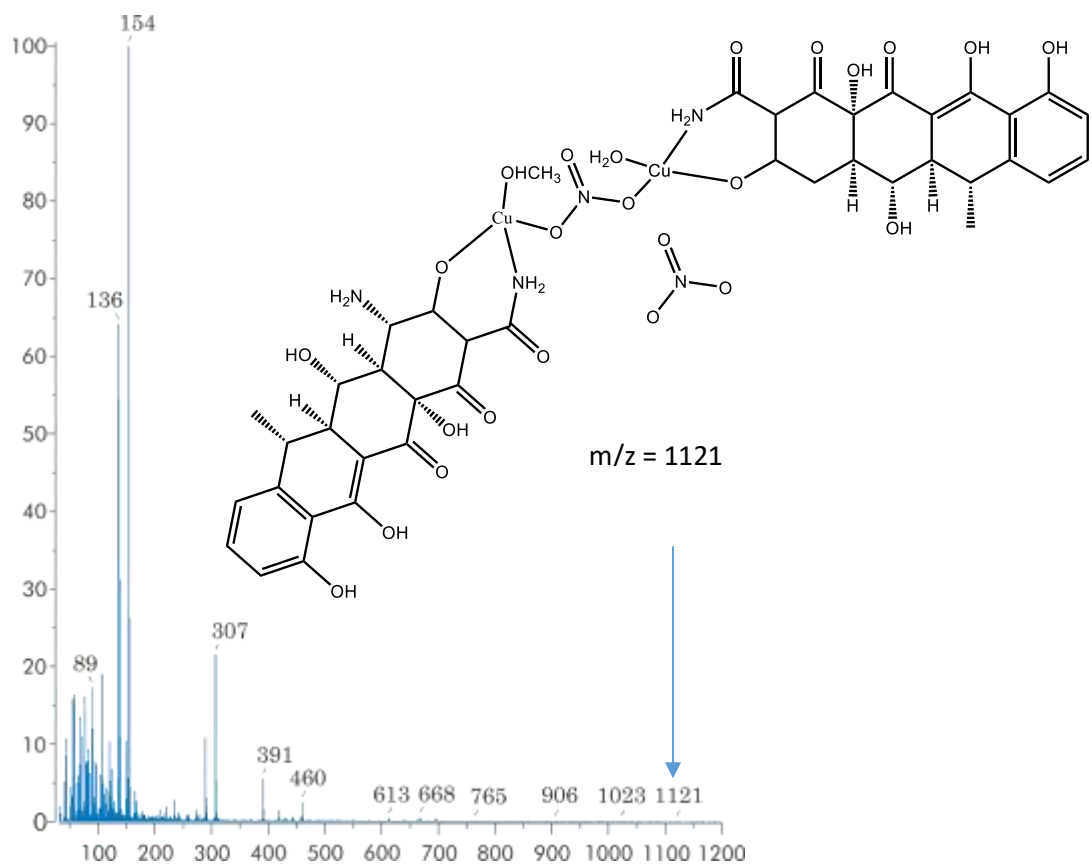


Figura 30.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de **3 Cu(II)**.

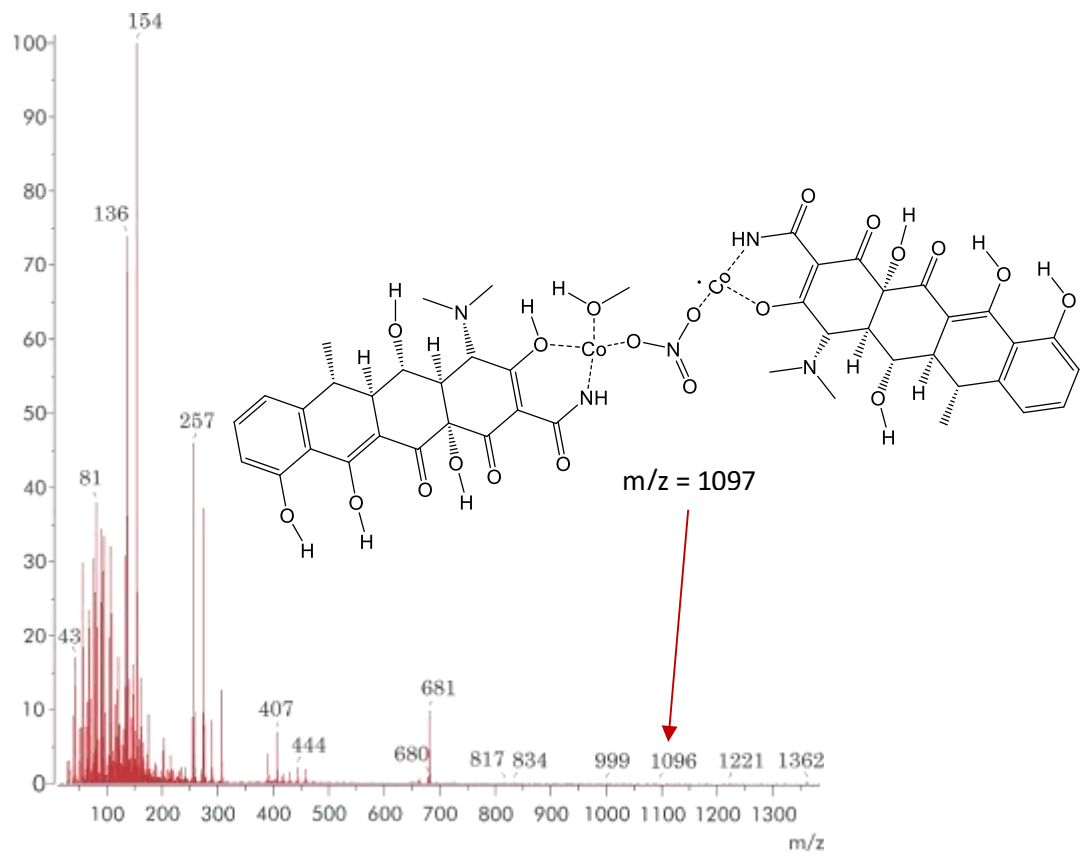


Figura 31.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de 4 Co(II).

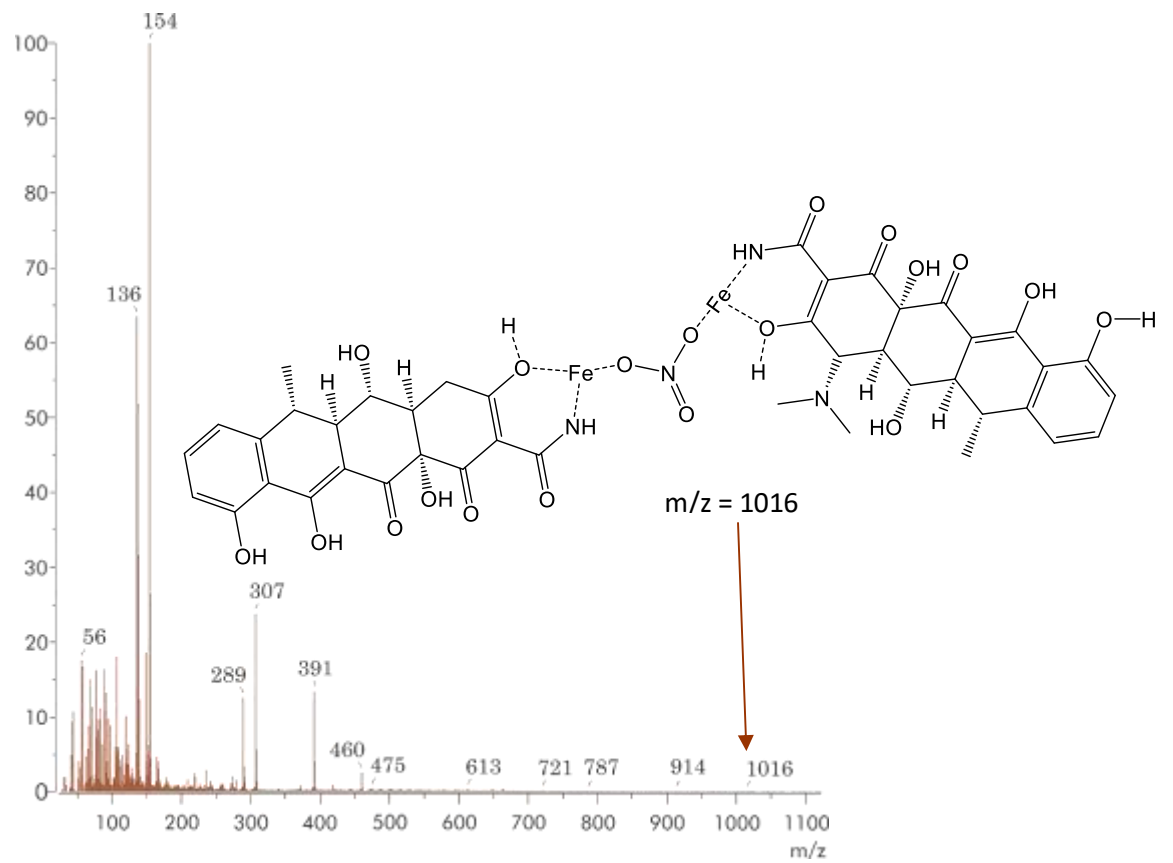


Figura 32.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de **5 Fe(III)**.

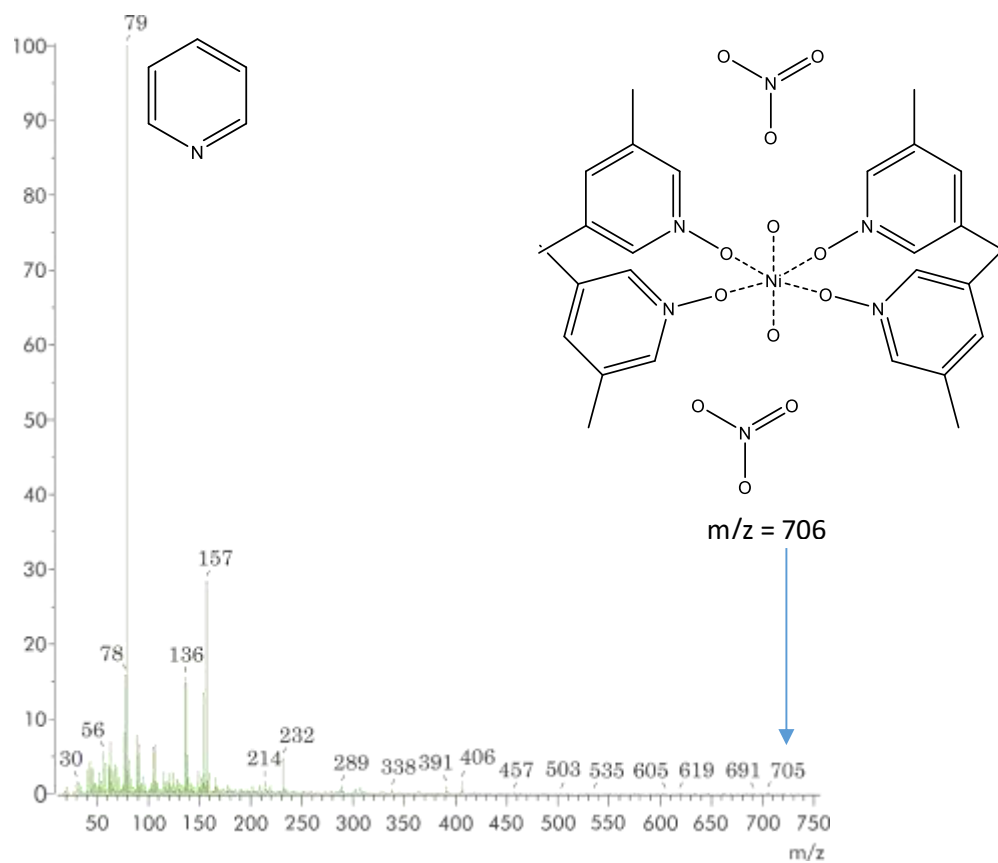


Figura 33.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de **6 Ni(II)**.

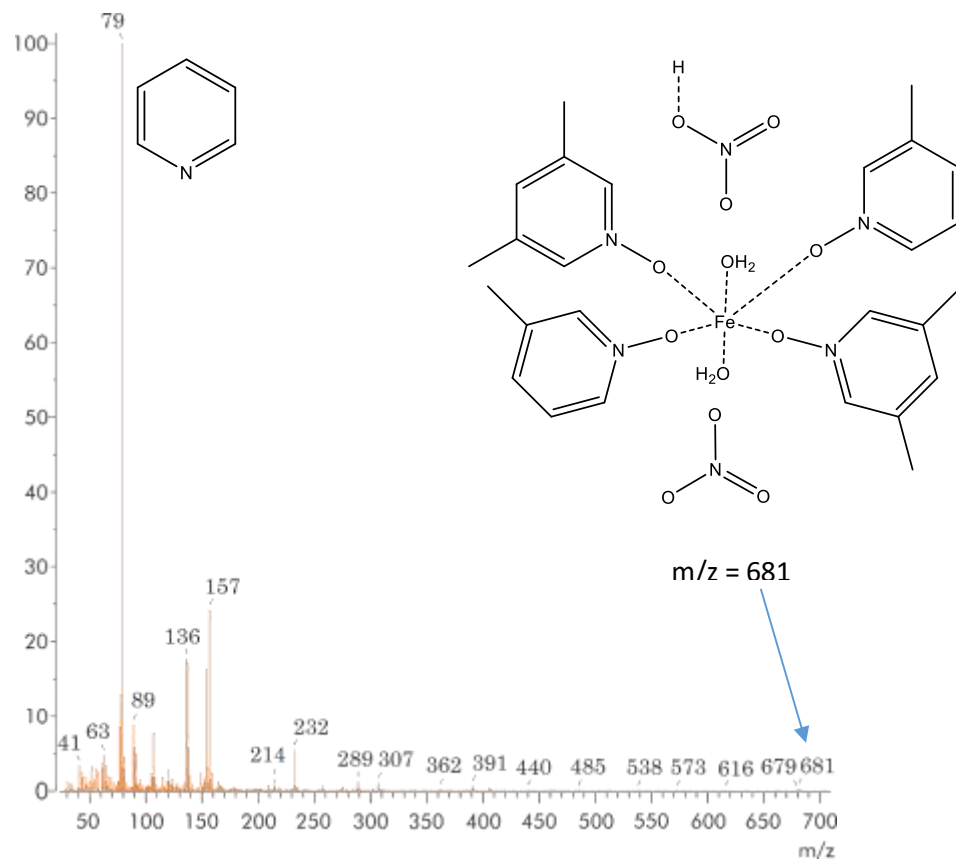


Figura 34.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de **7 Fe(III)**.

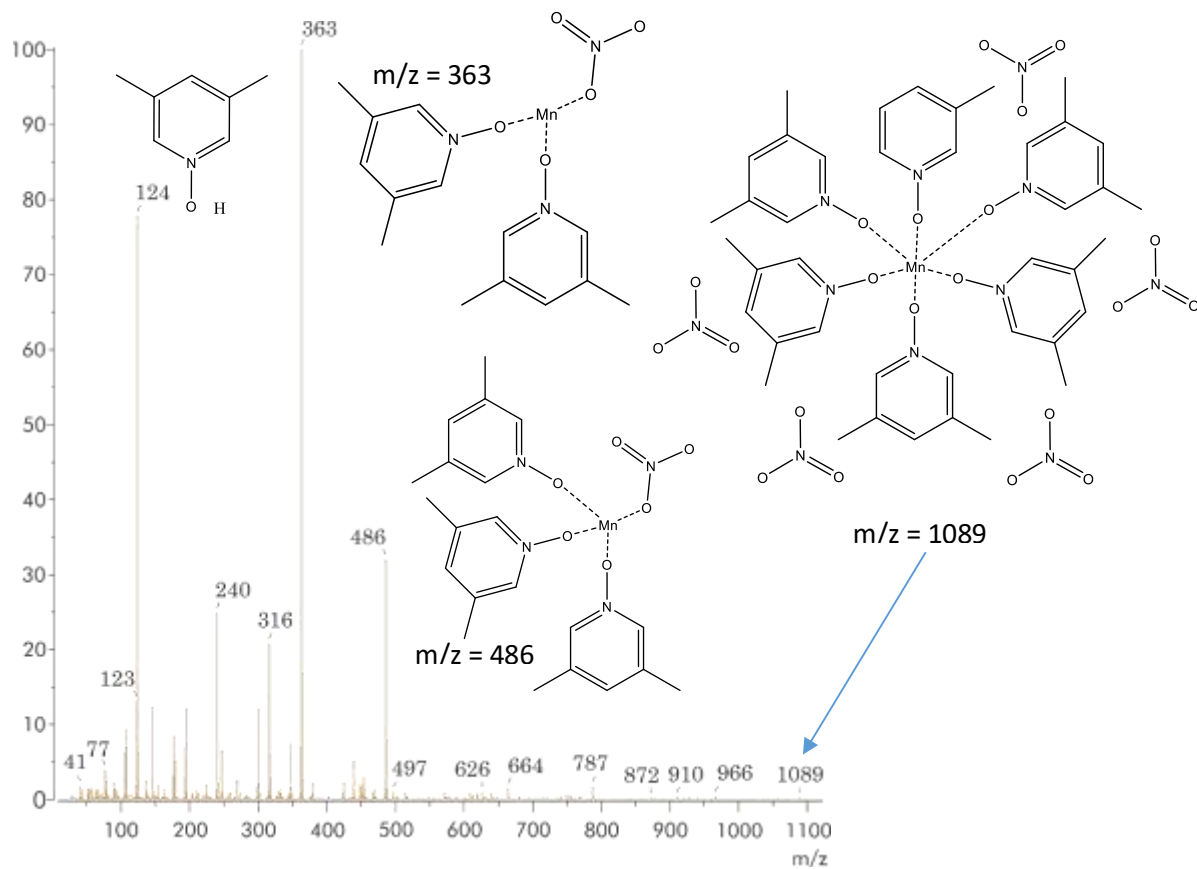


Figura 35.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de 8 Mn(II) .

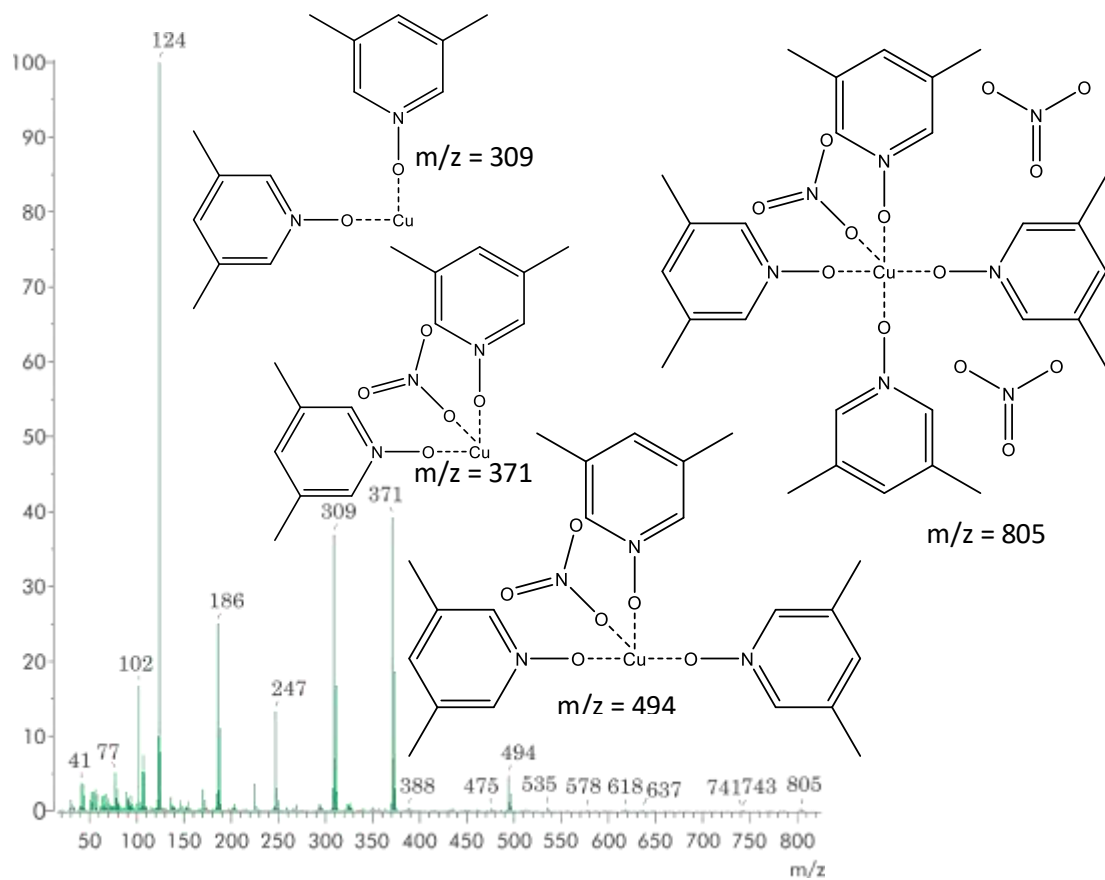


Figura 36.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de **9 Cu(II)**.

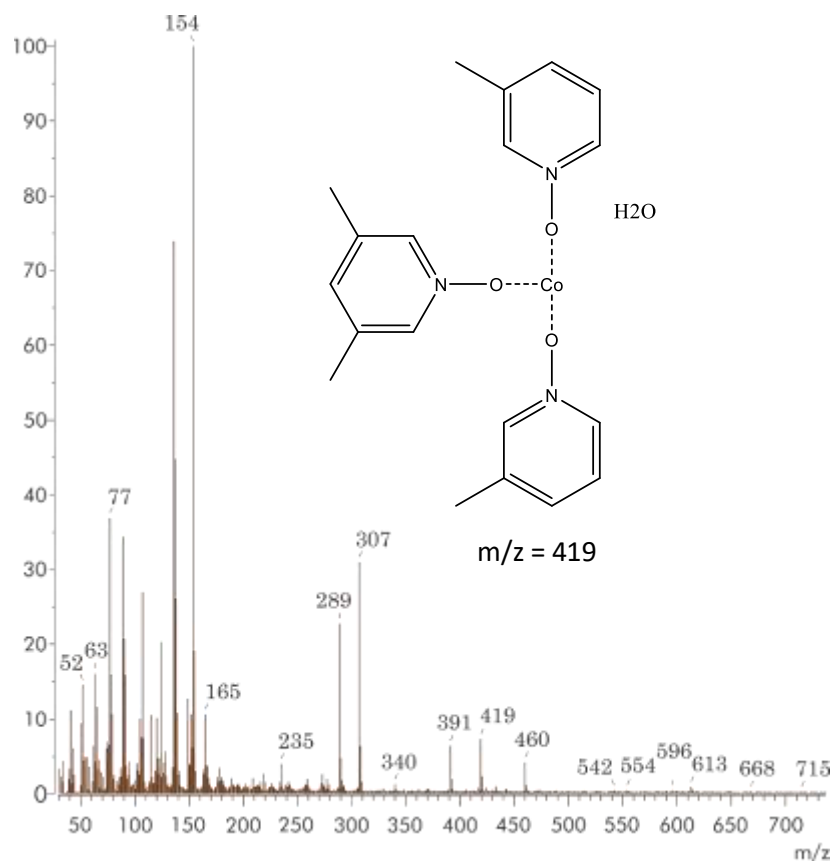


Figura 37.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de **10 Co(II)**.

Resumen

La síntesis de compuestos químicos con propiedades magnéticas ha recibido relevancia en los últimos años por sus potenciales aplicaciones en la computación cuántica y el almacenamiento computacional. Al mismo tiempo la química ha mantenido un enfoque en la obtención de compuestos de coordinación con intervención en procesos biológicos como antioxidantes e inhibidores bacterianos. En este trabajo de investigación se reporta y discute la síntesis de nuevos compuestos de coordinación (**1-10**) a partir de iones de metales de la primera serie de transición; Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) y Cu(II); ligantes doxiciclina, DOX, y oxido de *N*-lutidina, ONL, los cuales presentan características de MM y/o propiedades biológicas. **1-10** se han caracterizado por EM, p. f. y técnicas espectroscópicas electrónicas y magnéticas. El análisis por espectroscopia de IR de **1-10** informa de la presencia del ligante DOX en **1-5** y

ONL en **6-10** y de las nuevas bandas de vibración, en el intervalo de 700 y 400 cm^{-1} , características de los enlaces ion metálico-N e ion metálico-O. En los espectros de UV-Vis de **1-5** están presentes las transiciones $n-\pi^*$ características del ligante DOX, mientras que para **6-10** se observan las transiciones $\pi-\pi^*$ características del ligante ONL. Las nuevas transiciones $d-d$ en el intervalo 400-600 nm confirman la formación de éstos. Para **1-10** por EM se encuentran los fragmentos que corresponden a estructuras donde están presentes, en cada caso, la DOX como el ONL coordinado a los iones metálicos. Los estudios de RPE y M vs T nos informan de interacciones antiferromagnéticas dominantes descartando el comportamiento de magneto molecular. Los compuestos **1-4** tienen una respuesta antioxidante positiva frente al DPPH, disminuyendo la concentración de este último %, lo que confirma su actividad biológica como atrapadores de radicales libres. La caracterización por las diferentes espectroscopias electrónicas y magnéticas, así como los análisis fisicoquímicos de los nuevos compuestos permiten proponer una estructura con geometría local plano cuadrada alrededor de los iones metálicos para **1-5** y de pirámide de base cuadrada u octaédrica distorsionada para **6-10**.

Introducción

El trabajo de investigación química se ha dirigido, en buena parte, a la obtención de nuevos compuestos con base en el diseño molecular que correlacione la estructura, el comportamiento químico, y sus respuestas únicas a la radiación electromagnética. Específicamente en el área de la química inorgánica la síntesis de compuestos con propiedades magnéticas de MM ha recibido relevancia en los últimos años, por sus potenciales aplicaciones en la computación cuántica y el almacenamiento computacional [Gatteshi 2003, Dong-Ping 2010, Gómez-Coca 2013]. Al mismo tiempo compuestos de coordinación formados con ligantes que han manifestado actividad biológica por si solos presentan un aumento de esta actividad debido a la presencia de los iones metálicos en su estructura. Ejemplo de estos son los compuestos con ligantes de la familia de las tetraciclinas

que coordinados con Pd(II) inhiben el crecimiento de cepas de *Escherichia coli*, incluso en cepas resistentes a la propia tetraciclina [Chartone-Souza 2005, Guerra 2005].

Por otro lado, Abdel-Rahman y colaboradores reportan la síntesis, caracterización espectroscópica, estudios teóricos, estudios de interacción con ADN y actividad como antimicrobianos, de complejos de Cu(II) y Ni(II) (Figura 1) [Abdel-Rahman 2017]. Ambos compuestos con geometría octaédrica son capaces de enlazarse a ADN a través de interacciones de intercalación, de acuerdo con los resultados de espectroscopia UV-Vis y mediciones de viscosidad. Los metales de transición pueden unirse al ADN ya sea mediante interacciones covalentes con una base nitrogenada del ADN, que ha reemplazado a un ligante lábil del complejo y/o interaccionando electrostáticamente, haciendo una intercalación o unión de tipo surco [Dasari 2014, Pages 2015, Barone 2013]. Además, los dos compuestos mostraron actividad bactericida ante el *Staphylococcus aureus*, la *Escherichia coli* y la *Pseudomonas aeruginosa*; y anti fúngica con *Aspergillus flavus*, *Candida albicans* y *Trichophyton rubrum*.

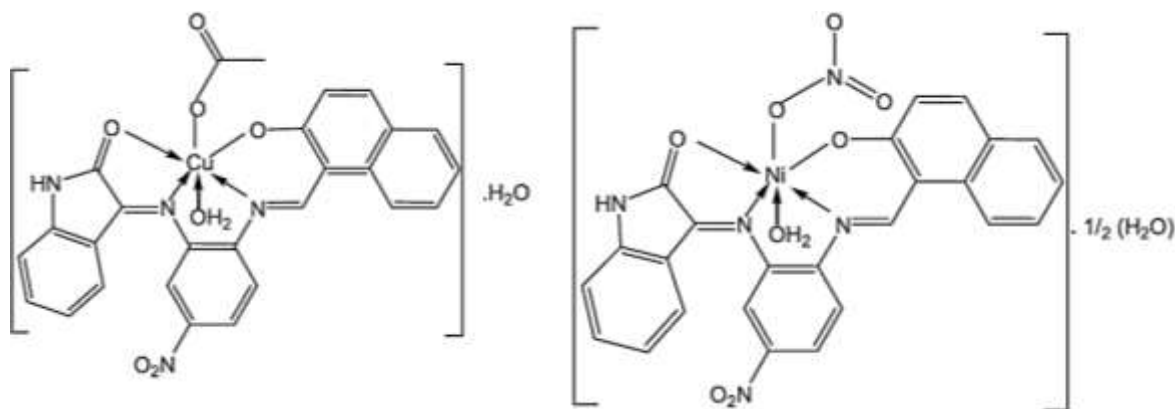


Figura 1.- Compuestos de Cu(II) y Ni(II) reportados por Abdel-Rahman et al [Abdel.] con las estructuras sugeridas por los autores.

En este trabajo de investigación se propone la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación a partir de los iones de metales de transición: Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), DOX y ONL buscando propiedades magnéticas de magnetos moleculares y/o actividad biológica.

Antecedentes

Los compuestos de coordinación con propiedades MM retienen la magnetización debido a la presencia de una barrera de energía que bloquea la reorientación del momento magnético. Esta barrera depende del espín total S en el estado basal y del parámetro axial de desdoblamiento de campo cero D [Gatteschi 2003]. El interés en esta familia de complejos se origina en su potencial aplicación tecnológica respecto al almacenamiento de datos y en la espintrónica [Gatteschi 2003, Dong-Ping 2010, Gómez-Coca 2013]. El $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{MeCO}_2\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fue el primer compuesto sintetizado que posee en su estructura doce iones de Mn^{III} y Mn^{IV} con un espín total $S = 10$, presentando χ_M diferente de cero a diferentes frecuencias con máximos en diferentes temperaturas dando lugar al primer compuesto magnético molecular estudiado con características de magneto macromolecular [Gatteschi 2003, Dong-Ping 2010, Gómez-Coca 2013].

Diversas investigaciones de compuestos mononucleares con iones metálicos de la primera serie de transición [Gatteschi 2003, Dong-Ping 2010, Gómez-Coca 2013] han demostrado que es posible obtener sistemas de coordinación con características de MM. Gómez-Coca sintetizó un complejo mononuclear de Ni^{II} con la anisotropía magnética más grande reportada para sistemas del tipo MM [Gatteschi 2003, Dong-Ping 2010, Gómez-Coca 2013]. La geometría de pirámide trigonal alrededor del centro metálico con distorsiones Jahn Teller axial produce un desdoblamiento de los orbitales d que da lugar a la aparición del parámetro axial (D) de desdoblamiento de campo cero [Gatteschi 2003, Dong-Ping 2010, Gómez-Coca 2013], propiedad fundamental en magnetos unimoleculares para su potencial aplicación en el campo la computación cuántica con el almacenamiento computacional [Gatteschi 2003, Dong-Ping 2010, Gómez-Coca 2013].

La síntesis de nuevos compuestos de coordinación a partir de moléculas que se utilizan como medicamentos ha surgido debido a la resistencia generada por microorganismos a los propios medicamentos [Guerra 2005]. Los mecanismos de resistencia a drogas como la doxiciclina son conocidos; sin embargo, la presencia de los iones metálicos interfiere con estos, permitiendo la acción de los compuestos como antimicrobianos y antitumorales [Guerra 2005, Silva 2011].

Guerra y colaboradores en 2005 reportaron la síntesis de complejos de Pd(II) con una tetraciclina, doxiciclina y clorotetraciclina, para probar su actividad como inhibidores del crecimiento bacteriano y encontraron que el compuesto de Pd(II)-tetraciclina inhibía el crecimiento de dos cepas de *Escherichia coli*, siendo 16 veces más potentes contra la cepa HB101/pBR322, una cepa resistente a la tetraciclina [Guerra 2005].

Utilizando Pt (II) y tetraciclina Chartone-Souza y colaboradores reportaron la síntesis de un nuevo compuesto de coordinación que presenta una eficiencia 6 veces mayor en la inhibición del crecimiento de la cepa HB101/pBR322 de *E. coli* que es resistente a la tetraciclina [Chartone-Souza 2005].

Silva y colaboradores reportan la síntesis de complejos de Cu(II), DOX y fenantrolina los cuales son capaces de enlazarse a ADN y romperlo, por lo que se administra en células tumorales. Los dos compuestos que se estudiaron inhiben el crecimiento de células K562 de forma más activa que los ligantes aislados, y su actividad citotóxica esta correlacionada con la concentración intracelular de Cu(II) y el número de aductos Cu-ADN que se forman dentro de la célula [Silva 2011].

Importantes descubrimientos fueron hechos recientemente por Hernández-Anzaldo y colaboradores quienes utilizando compuestos de coordinación con DOX y Pd(II) administrándolos en ratones observan una disminución en la expresión de MMP-2 y un aumento en la expresión de s-PLA₂ cardiaca, estableciendo un nuevo eje de interacción entre estas dos enzimas involucradas en la regulación de la presión sanguínea, inflamación y fiebre relacionadas con enfermedad cardiovascular [Hernández-Anzaldo 2015].

Por otra parte, pocos compuestos de coordinación han sido reportados usando la molécula oxido de *N*-lutidina como ligante, cuyas características como bloques de construcción prometedores en la química supramolecular han sido reportadas [Guohai 2010]. Puttreddy reportó la síntesis de cuatro nuevas estructuras supramoleculares de compuestos de coordinación que contienen oxido de *N*-piridina y Ag(I) (Figura 2) [Puttreddy 2014].

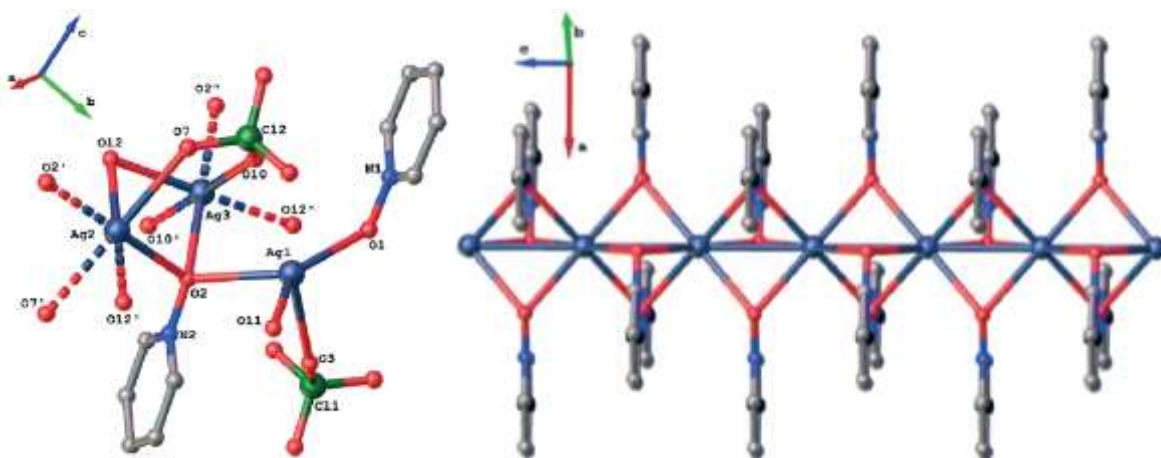


Figura 2.- Estructuras de compuestos de coordinación formados por óxido de N-piridina y plata (Código de colores: C = gris, N = azul claro, O = rojo, Ag = azul eléctrico y Cl = verde; los hidrógenos son omitidos por claridad).

Xu y colaboradores sintetizaron una serie de compuestos de Mn(II) del tipo estructuras metal-orgánicas (MOFs por su abreviatura en inglés) donde utilizan óxido de N-piridina y derivados como ligantes neutros para puentear a los iones metálicos a través de sus átomos de oxígeno buscando mantener las características estructurales que mantengan su prometedora propiedad como adsorbedores de gases [Xu 2010].

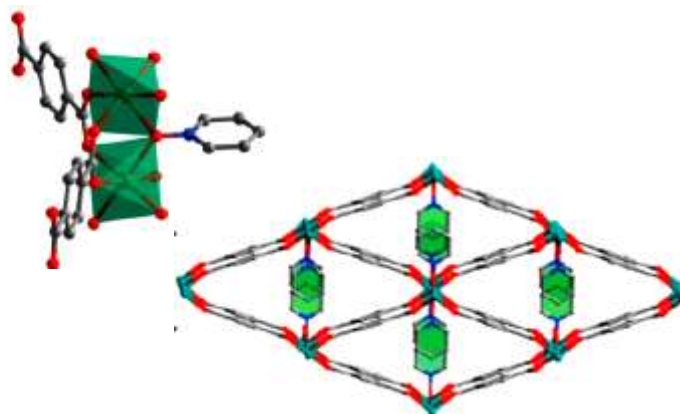


Figura 3.- Estructuras metal-orgánicas basadas en Mn(II) con puentes de óxido de N-piridina

Los óxidos de N-piridina y óxidos de N-piridina sustituida son ligantes que se han utilizado para estabilizar el estado de alto espín 5/2 en complejos $[\text{Fe}(\text{porfirina})(\text{Ligante})_2]^+$ [Hoshino 2005]. Ohgo y colaboradores reportaron la síntesis de complejos porfirinatos bis(piridina N-óxido) de Fe(III) donde los anillos de piridina que ocupan posiciones axiales comprimen el

anillo de porfirina induciendo la deformación de la conformación en forma de silla comúnmente observada en el anillo de porfirina (Figura 4) [Ohgo 2006].

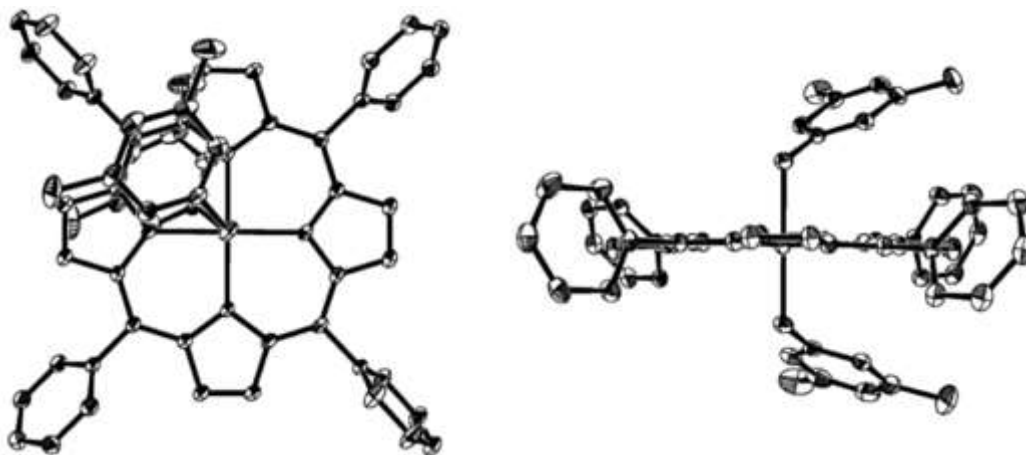


Figura 4.- Dibujos ORTEP del compuesto $[Fe(TPP)(3,5-Me_2PyNO)_2]^+$ a lo largo de los ejes O-Fe-O (izquierda) y N-Fe-N (derecha).

En este trabajo de investigación se propone la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación a partir de los iones de metales de transición: Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), DOX y ONL buscando propiedades magnéticas de magnetos moleculares y/o actividad biológica.

Justificación

Las potenciales aplicaciones de compuestos de coordinación con propiedades de magnetos unimoleculares o de una sola molécula y/o actividad biológica dan lugar a un vasto campo de estudio correlacionando los resultados del diseño molecular, la síntesis y caracterización fisicoquímica y biológica de nuevos compuestos de coordinación.

Hipótesis

Es posible obtener nuevos compuestos de coordinación a partir de los iones de metales de transición Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) y Cu(II), con los ligandos DOX y ONL, que presenten características electrónicas, magnéticas y estructurales de magnetos moleculares y/o propiedades de interés biológico.

Objetivo general

Obtener nuevos compuestos de coordinación a partir de iones de metales de transición Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), DOX y ONL con posibilidad de presentar características de magnetos moleculares y/o propiedades de interés biológico.

Objetivos específicos

- 1.- Establecer las condiciones reproducibles de reacción por el método de síntesis tradicional para obtener compuestos de coordinación a partir de los ligandos DOX y ONL con sales de los metales Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) y Cu(II) (Esquemas 1 y 2).
- 2.- Determinar su punto de fusión, pruebas de solubilidad y/o AE.
- 3.- Hacer la caracterización electrónica de los compuestos por espectroscopias de UV-Vis e IR.
- 4.- Hacer la caracterización magnética de los complejos obtenidos por medio de la espectroscopia de RPE y por mediciones de Magnetización variando la temperatura y/o el campo magnético.
- 5.- Caracterizar la estructura espacial de los compuestos mediante EM y DR-X de monocristal y polvos.
- 6.- Hacer las pruebas biológicas para establecer la posible actividad biológica de los compuestos de coordinación obtenidos.
- 7.- Establecer las correlaciones entre los resultados de los estudios electrónicos, magnéticos y estructurales para su discusión, redacción y publicación de los artículos correspondientes y la tesis doctoral.

Metodología

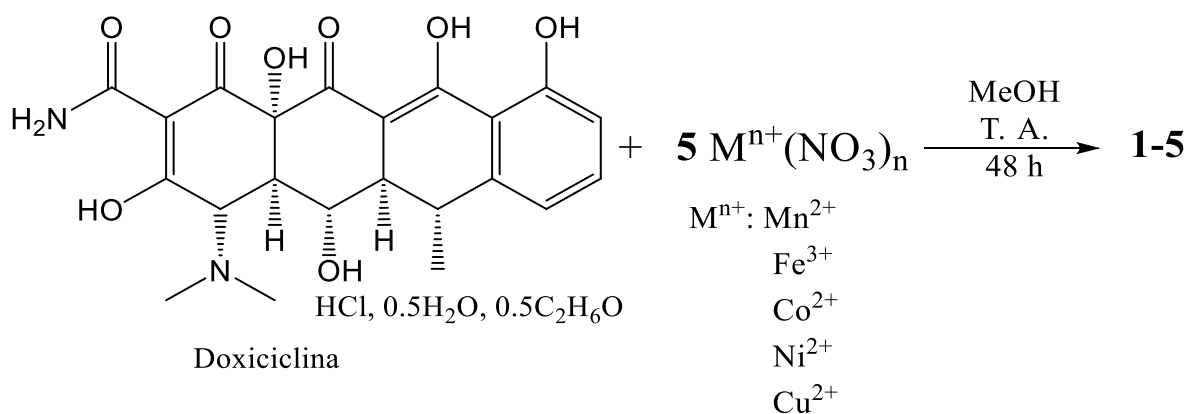
Equipos, reactivos y condiciones.

Los reactivos se adquirieron de la casa comercial Sigma-Aldrich y se utilizaron sin previa purificación. Los disolventes fueron adquiridos en grado ACS. Las mediciones de punto de fusión de los compuestos se determinaron en un fusiómetro marca SEV. Los espectros de EM se obtuvieron en el equipo JEOLMStation JMS-700 mediante la técnica de FAB⁺ usando NBA como matriz de soporte. Los espectros de UV-Vis en disolución metanólica en la zona de 800-200 nm se midieron en el espectrofotómetro HACH 5000 usando celdas de cuarzo. Los espectros de IR en la zona de 4000-400 cm⁻¹ se hicieron en el espectrofotómetro Nicolet Magna-IR 750 de muestras en pastillas comprimidas de KBr. Los equipos anteriormente mencionados se ubican en el Centro de Química del Instituto de Ciencias y en la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP. Los espectros de RPE de muestras en polvo a 77 K y 300 K se obtuvieron en el espectrómetro Bruker Elexsys-500-II del Laboratorio de Mediciones Magnéticas y Biofísicas de la ESFM del IPN. Las mediciones de magnetización de muestras en polvo se efectuaron en capsulas de gelatina, con un campo de 1000 Oe un magnetómetro PPMS Dyna Cool-9 en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K en el Laboratorio de Mediciones Magnéticas del Instituto de Física de la BUAP. Los estudios de DR-X de monocristal a temperatura ambiente hicieron en el Difractómetro Stadivari del Instituto de Física de la BUAP. El ajuste de los datos de χ_M se hizo con el programa OriginPro 8.5 usando con los modelos de Curie-Weiss [Drago 1992], Myers [Myers 1969], Bleaney-Bowers [Bleaney 1952, Tandon 1994], Bonner-Fisher [Bonner 1964], Ising [Ising 1925], y Hatfield [Hatfield 1981].

Síntesis de los compuestos de coordinación

Compuestos 1-5

DOX (0.1 mmol, 51.29 mg) se disuelve en 10 mL de MeOH y se añaden 54 μ L de TEA (trietilamina, 0.4mmol). Después de 30 minutos son pesados 0.5 mmol de la sal metálica (145.4 mg **1** Ni(NO₃)₂·6H₂O), 125.5 mg (**2** Mn(NO₃)₂·4H₂O), 120.8 mg (**3** Cu(NO₃)₂·3H₂O), 145.8 mg (**4** Co(NO₃)₂·6H₂O) y 202 mg (**5** Fe(NO₃)₂·9H₂O)) y disueltos en 10 mL de MeOH; ésta disolución es agregada a la disolución metanólica del ligante DOX manteniendo únicamente agitación magnética.



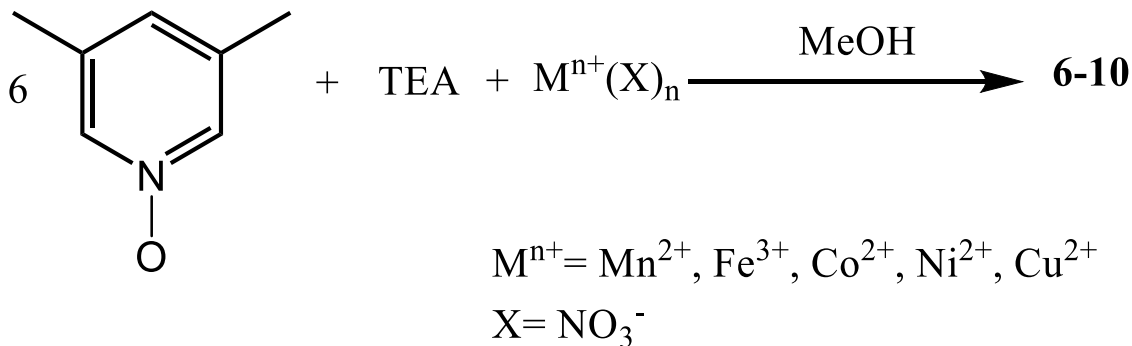
Esquema 1.- Condiciones de reacción reproducibles para la obtención de los nuevos compuestos de coordinación 1-5.

Después de 48 horas la reacción es detenida y el producto de la reacción es filtrado con la ayuda de vacío, obteniendo un producto sólido y una disolución la cual es almacenada en viales para la evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente. El aspecto de los compuestos es el siguiente: **1 Ni(II)** es un polvo verde, p. desc. : 70°C, IR (KBr cm⁻¹): 3352, 1610, 1458, 1385, 1177, 584, 419. **2 Mn(II)** es un polvo amarillo, p. desc.: 210°C, IR (KBr cm⁻¹): 3392, 1599, 1458, 1385, 1169, 507, 419. **3 Cu(II)** es un polvo café, p. desc.: No se observa, IR (KBr cm⁻¹): 3400, 1616, 1458, 1385, 1169, 503, 410. **4 Co(II)** es café rojizo oscuro p. desc.: 143°C IR (KBr cm⁻¹): 3379, 1597, 1456, 1385, 1169, 592, 419. **5 Fe(III)** es un polvo café oscuro, p. desc.: No se observa, IR (KBr cm⁻¹): 3415, 1614, 1454, 1385, 1169, 583, 415; UV-Vis (λ_{\max} , nm): **1 Ni(II)** = 264, 315, 500; **2 Mn(II)** = 274, 327, 404; **3 Cu(II)** = 256, 330, 500; **4 Co(II)** = 273, 307, 459; **5 Fe(III)** = 262, 298, 462; RPE (polvo, 300 K/ 77 K): **1 Ni(II)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = \perp 2.109, \parallel 3.515/2.124, A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 2.060$, **2 Mn(II)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = 4.413, 2.003/4.066, 2.004, A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 2.652$, **3 Cu(II)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = 2.125/2.125, A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 1.831$ **4 Co(II)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = 2.166/2.056, A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 1.083$, **5 Fe(III)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = 4.198, 2.056/4.206, 2.055, A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 3.995$; EM (m/z): **1 Ni(II)** = 1089, **2 Mn(II)** = 994, **3 Cu(II)** = 1121, **4 Co(II)** = 1097, **5 Fe(III)** = 1016; μ_{eff} = **1 Ni(II)** = 0.134 MB, **2 Mn(II)** = 0.238 MB, **3 Cu(II)** = 0.006 MB, **4 Co(II)** = 0.02 MB, **5 Fe(III)** = 0.177 MB.

Compuestos 6-10

El ligante ONL (0.6 mmol) se disuelve en 10 mL de metanol aplicando agitación magnética.

Se añade TEA (trietilamina, 0.6 mmol) y después de 30 min se adiciona 0.1 mmol de (29 mg **6** Ni(NO₃)₂·6H₂O), 25.1 mg (**7** Fe(NO₃)₂·9H₂O), 24.16 mg (**8** Mn(NO₃)₂·4H₂O), 29.14 mg (**9** Cu(NO₃)₂·3H₂O) y 40.39 mg (**10** Co(NO₃)₂·6H₂O)) disuelto en 10 mL de MeOH (7.5 mL).



Esquema 2.- Condiciones de reacción reproducibles para la obtención de los nuevos compuestos de coordinación 6-10.

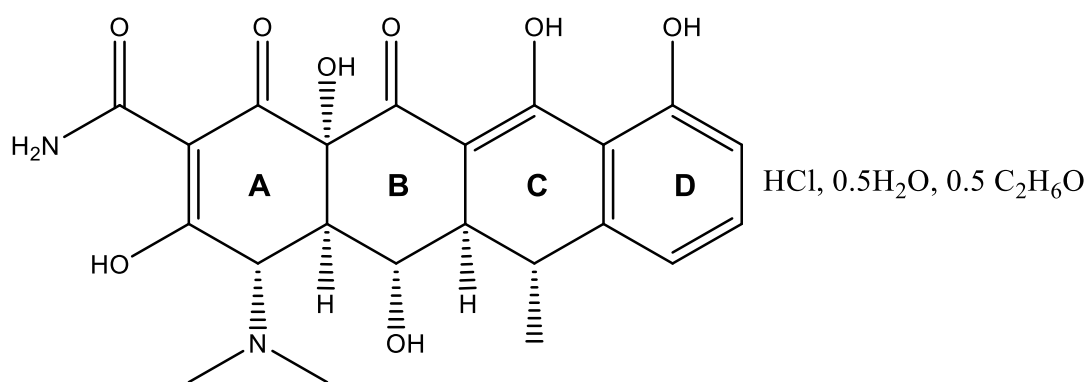
Pasadas 48 horas de reacción, es detenida la agitación magnética y los productos son filtrados por medio de vacío. Se obtienen sólidos y sus disoluciones correspondientes. El aspecto de los compuestos es el siguiente: **6 Ni(II)** es un polvo verde, p. desc.: 235 °C, IR (KBr cm⁻¹): 3433, 1628, 1385, 1286, 1159, 469. **7 Fe(III)** es un polvo café, p. desc.: NO, IR (KBr cm⁻¹): 3402, 1629, 1385, 1310, 1156, 700, 445. **8 Mn(II)** es un verde oscuro, p. desc.: 219 °C, IR (KBr cm⁻¹): 3365, 1626, 1385, 1310, 1167, 551. **9 Cu(II)** es café p. desc.: 225 °C, IR (KBr cm⁻¹): 3482, 1636, 1385, 1346, 1161, 1053, 744, 507, 424. **10 Co(II)** es color naranja, p. desc.: 125 °C, IR (KBr cm⁻¹): 3447, 1628, 1385, 1165, 1047, 669, 517, 405. UV-Vis-RD (λ_{max} , cm⁻¹): **6 Ni(II)** = 32658, 14318, 9681, 7820; **7 Fe(III)** = 25248, 20350, 16862, 10244; **8(II)** = 26103, 17774, 11304; **9 Cu(II)** = 27908, 12993; **10 Co(II)** = 25072, 19034, 16594, 15617, 8178. RPE (polvo, 300 K/ 77 K): **6 Ni(II)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = 2.400/2.771$, $A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 75.539$, **7 Fe(III)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = 2.040/2.163$, $A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 3.443$, **8(II)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = 3.357$, $2.047/2.042$, $A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 0.936$, **9 Cu(II)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = 2.916$, 2.261 , $2.032/2.755$, 2.231 , 2.080 , $A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 0.847$, **10 Co(II)** $g_{300\text{ K}}/g_{77\text{ K}} = 2.434/2.910$, $A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 0.776$; EM (m/z): **6 Ni(II)** = 706, **7 Fe(III)** = 681, **8 Mn(II)** = 1089, **9 Cu(II)** = 805, **10 Co(II)** = 419; μ_{eff} : **6 Ni(II)** = 1.31 MB, **7 Fe(III)** = 0.445 MB, **8(II)** = 0.026 MB, **9 Cu(II)** = 1.82 MB, **10 Co(II)** = 1.19 MB.

Resultados y su discusión

Síntesis de los compuestos de coordinación

Compuestos 1-5

La ~~molécula de~~ DOX posee varios sitios potenciales de coordinación: átomos de oxígeno de los grupos fenol, cetona y enol así como átomos de nitrógeno de la amina terciaria y del grupo amida (Esquema 3).



Esquema 3.- ~~Molécula de~~ doxiciclina con etiquetas para los 4 anillos existentes en la estructura.

De acuerdo con lo reportado en la literatura la molécula de DOX puede adoptar dos conformaciones diferentes de acuerdo con el pH en el que se encuentra: en intervalos de pH ácidos a neutros la DOX presenta interacciones por puente de hidrógeno intra-molecular entre el átomo de N de la amida y el átomo de oxígeno de enol del anillo A, mientras que en pH básico esta interacción no está presente [Lambs 1988]. De forma comercial la DOX se adquiere en la forma hiclato, es decir, con moléculas de HCl, H₂O y C₂H₆O (etanol); por lo

tanto, cuando se disuelve el medio es ácido por lo que la molécula se encontrará protonada y llevando a cabo interacciones por puentes de hidrógeno. En la reacción de coordinación, el ligante DOX se encuentra disuelto en metanol y se añade TEA, una base para romper la interacción O-H-N y tener a los átomos de nitrógeno y oxígeno disponibles para su coordinación a los iones metálicos. Existen diversas hipótesis y una discusión exhaustiva con respecto a cuales son los átomos que llevan a cabo la coordinación debido al número elevado de heteroátomos presentes en la molécula como potenciales ligantes [Baker 1966, Lambs 1988, Guerra 2005]; sin embargo, de acuerdo con las condiciones de reacción establecidas y reportes de compuestos semejantes, el sitio de coordinación corresponde al grupo amida y el átomo de O del grupo enol en el anillo A de la DOX. Las sales de los iones metálicos se usan en forma de nitratos en diferente grado de hidratación, por lo que estos grupos, tanto los iones nitrato (NO_3^-) como moléculas de agua también están disponibles para la coordinación, puesto que la DOX se coordinaría de forma bidentada [Baker 1966, Guerra 2005, De Paula 2008, Silva 2011], formando compuestos de coordinación tetra-coordinados si se considera que un ion nitrato y una molécula de agua se coordinan también. Esta propuesta y su congruencia se discutirá con base en los resultados obtenidos por las diferentes espectroscopias en el desarrollo de este trabajo. Es importante recordar que la molécula de DOX no es una molécula plana (Figura 5) por lo que la coordinación de dos moléculas a un ion metálico implicaría mayores interacciones de repulsión electrostática debido al volumen de la molécula, considerando que se coordina a través de los grupos amida y oxígeno de enol, por lo que la geometría alrededor del centro metálico tendería a ser tetraédrica, posibilidad que no es congruente con los resultados obtenidos en la caracterización por UV-Vis.

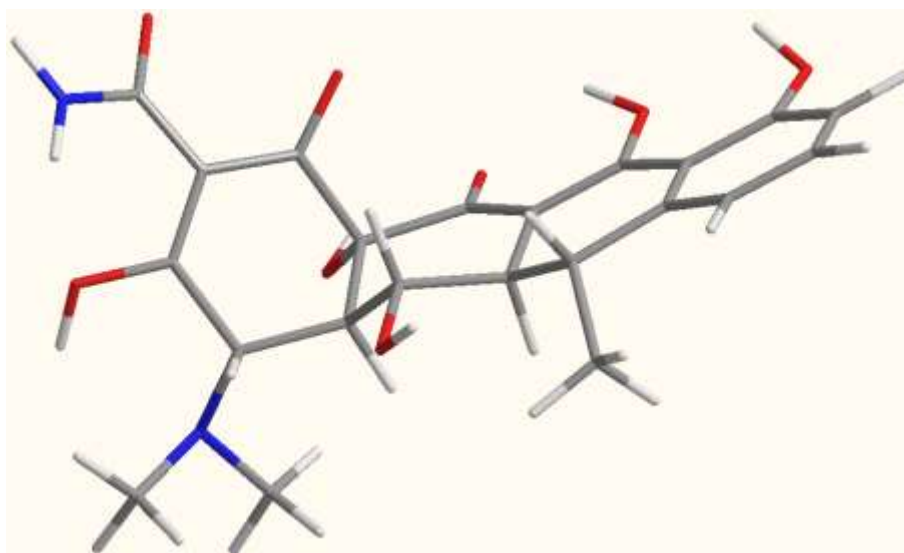


Figura 5.- Distribución espacial más estable (minimización de E por MM2 en ChemBio 3D Ultra) de la molécula de doxiciclina . Código de colores: gris= carbono, blanco= hidrogeno, rojo= oxígeno, azul= nitrógeno.

Los compuestos **1-5** presentan punto de descomposición, en intervalos de temperatura diferente al del ligante de partida; además que se obtienen disoluciones que dan lugar a la precipitación de polvos, incluso después de redissolver. La obtención de un monocristal no ha sido exitosa, debido a la flexibilidad conformacional del ligante DOX, por lo que la estabilización de la estructura cristalina requiere de la disminución de esa movilidad.

Compuestos 6-10

El ligante ONL es una molécula plana cuyo sitio potencial coordinante es el átomo de oxígeno del enlace retrodativo O-N [Merino-Gacía 2016, Lukomska 2015]. Este enlace se ve fortalecido por la introducción de densidad de los grupos metilo, que se encuentran en posición meta respecto al átomo de nitrógeno, permitiendo que el átomo de nitrógeno comparta su par de electrones con el oxígeno de manera más efectiva. Cuando se lleva a cabo la reacción entre el ligante ONL y los iones metálicos se utiliza una mayor relación estequiométrica del ligante respecto a la de los iones debido a que solo un átomo puede coordinarse, sin embargo se debe considerar que el ligante ONL posee dos grupos metilo, que se caracterizan por ser grupos voluminosos en esta molécula (Figura 6).

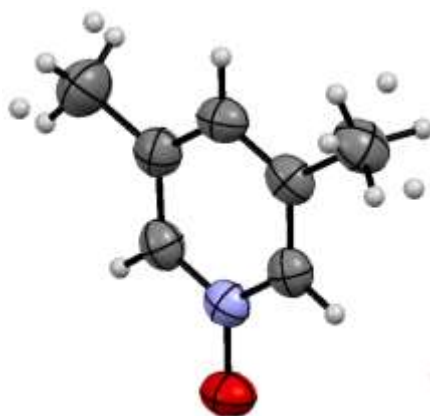


Figura 6.- Estructura del ligante ONL determinada por DRX de monocristal. Código de colores: gris= carbono, blanco= hidrógenos, azul= nitrógeno, rojo= oxígeno.

Además, de acuerdo con los reportes de los compuestos de coordinación reportados con ligantes derivados de óxido de piridina [Puttreddy 2014, Ohgo 2006, Xu 2010], la molécula no proporciona ninguna carga negativa para compensar la carga 2+ y 3+ de los iones; por lo que es necesario la presencia de otros contraiones para la neutralización de su carga positiva. Los iones nitrato poseen una carga negativa, por lo que es de esperar que estén presentes formando parte de la estructura de los nuevos compuestos. Los compuestos **6-10** presentan puntos de descomposición diferentes al punto de fusión del ONL (37-38 °C cristal dihidratado), obteniéndose productos en forma de polvos que, una vez aislados; presentan baja solubilidad tanto en disolventes polares como no polares.

Caracterización por espectroscopia UV-Vis

Marco Teórico

El espectro electromagnético está compuesto por dos campos perpendiculares entre sí, la componente de campo eléctrico y la componente de campo magnético (Figura 7).

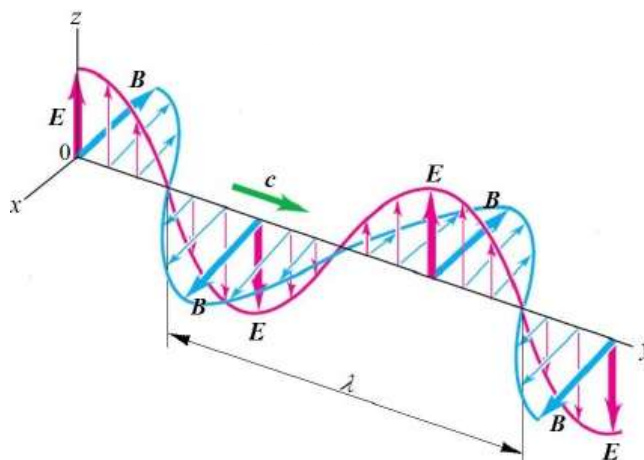


Figura 7.- Representación de las componentes de la radiación electromagnética monocromática polarizada en el plano. \vec{E} es el campo eléctrico, \vec{B} el campo magnético, λ es la longitud de onda y c la velocidad de propagación de la luz [modificado de <https://es.scribd.com/document/274091493/Radiacion-Del-Cuerpo-Negro>].

La interacción de la energía de un intervalo de longitudes de onda específico de la radiación electromagnética con la materia resulta en la absorción de energía, que permite su caracterización proporcionando información acerca de la naturaleza química y física del sistema que se está estudiando. Para que la absorción ocurra la energía de la radiación debe coincidir con la diferencia en energía, ΔE (Ec. 1), entre los niveles de energía cuantizados que corresponden a los diferentes estados de la molécula [Drago 1992].

$$\Delta E = hc/\lambda \quad (\text{Ec. 1})$$

donde h es la constante de Planck ($6.6262 \times 10^{-34} \text{ Js}$), c es la velocidad de la luz ($2.99 \times 10^8 \text{ m/s}$) y λ es la longitud de onda [Drago 1992]. El intervalo de 200-2500 nm (UV-Vis -IR cercano) del espectro electromagnético (Figura 8) tiene la energía adecuada para que los electrones en las moléculas hagan transiciones electrónicas entre un estado basal y estados excitados. Como no es posible conocer la estructura electrónica de la molécula en el estado excitado, se recurre a la estructura electrónica del estado basal proponiendo que las transiciones electrónicas ocurren entre los orbitales de más baja energía que contienen a los electrones y los de más alta energía, vacíos, pero que pertenecen al mismo estado basal.



Figura 8.- Zonas energéticas del espectro electromagnético, que comprende desde la radiofrecuencia (frecuencias bajas, longitud de onda grande) hasta los rayos gamma (frecuencias altas, longitud de onda corta) [Modificada de

<https://www.cancer.gov/espanol/cancer/causas-prevencion/riesgo/radiacion/hoja-informativa-campos-electromagneticos/>].

Es por esto que a través de la espectroscopia de UV-Vis-IR cercano se estudian a los diferentes tipos de electrones (σ , π , n , d , f) pertenecientes a los enlaces que conforman una molécula. Para esto, se parte del supuesto que cuando los electrones llevan a cabo estas transiciones la estructura molecular no cambia en el corto tiempo necesario para que se lleve a cabo la transición electrónica (10^{-15} s). Por lo tanto, durante la transición, la molécula se encontrará a sí misma con una configuración molecular y de energía cinética vibracional idéntica en el estado excitado a la que tenía en el estado basal; a esta suposición se le conoce como el principio de Franck-Condon [Drago 1992].

Las condiciones para que ocurra la absorción de la luz por la materia están resumidas en las reglas de selección [Drago 1992] establecidas por medio de cálculos mecánico cuánticos:

-En moléculas centrosimétricas las únicas transiciones permitidas son las que se lleven a cabo desde un estado par a un estado impar ($g \rightarrow u$) y desde un estado impar a un estado par ($u \rightarrow g$); conocida también como regla de Laporte. Desde el punto de vista de la mecánica cuántica la probabilidad de la transición puede calcularse mediante la integral de momento de transición (Ec. 2).

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{el} \hat{M} \psi_{el}^{ex} dv \quad (\text{Ec. 2})$$

-Las transiciones entre estados de diferente multiplicidad de espín están prohibidas ($M_s = 0 \rightarrow M_s = 1$).

-En moléculas sin un centro de simetría la permitividad de la transición estará determinada por la simetría de los estados inicial y final.

Si las transiciones son posibles de acuerdo con estas reglas son denominadas transiciones permitidas y aquellas que no cumplen estas condiciones se denominan transiciones prohibidas. La intensidad de la absorción de una transición (Ec. 3) está relacionada con la probabilidad de la transición, cuanto más probable más intensa es la absorción. Las transiciones prohibidas tienen baja probabilidad y por lo tanto absorciones de baja intensidad [Drago 1992]. Esta probabilidad de cada transición electrónica se puede calcular del espectro de UV-Vis experimental con la Ec. 3.

$$f \approx (4.6 \times 10^{-9}) \epsilon_{max} \Delta\nu_{1/2} \quad (\text{Ec. 3})$$

donde ϵ_{max} es la absorptividad molar en el pico máximo y $\Delta\nu_{1/2}$ es el ancho de banda a la mitad de la intensidad máxima. La observación de bandas de absorción en el intervalo de energías del Visible e IR cercano es característico de un ion metálico $3d$ formando parte de un compuesto de coordinación. De acuerdo con la teoría del campo cristalino un ion metálico en estado gaseoso tendrá sus cinco orbitales d degenerados; sin embargo, cuando forma un compuesto de coordinación las cargas o densidad de carga electrónica pertenecientes a los ligantes interactúan repulsivamente con los electrones de los orbitales d del ion metálico rompiendo su degeneración [Huheey 2005]. Considerando el caso de un complejo hexacoordinado donde los seis ligantes ocupan posiciones simétricas de un octaedro y el ion metálico ocupa el origen del sistema de coordenadas, los orbitales que presentan una mayor repulsión son los $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} con respecto a los dirigidos entre los ejes d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , dividiéndose en dos grupos e_g y t_{2g} con diferente energía (Figura 9) [Huheey 2005, Atkins 2010]. La diferencia en energía que se genera entre los dos grupos de orbitales d es conocida como energía de desdoblamiento de campo cristalino Δ_o ó $10Dq$ [Figura 5].

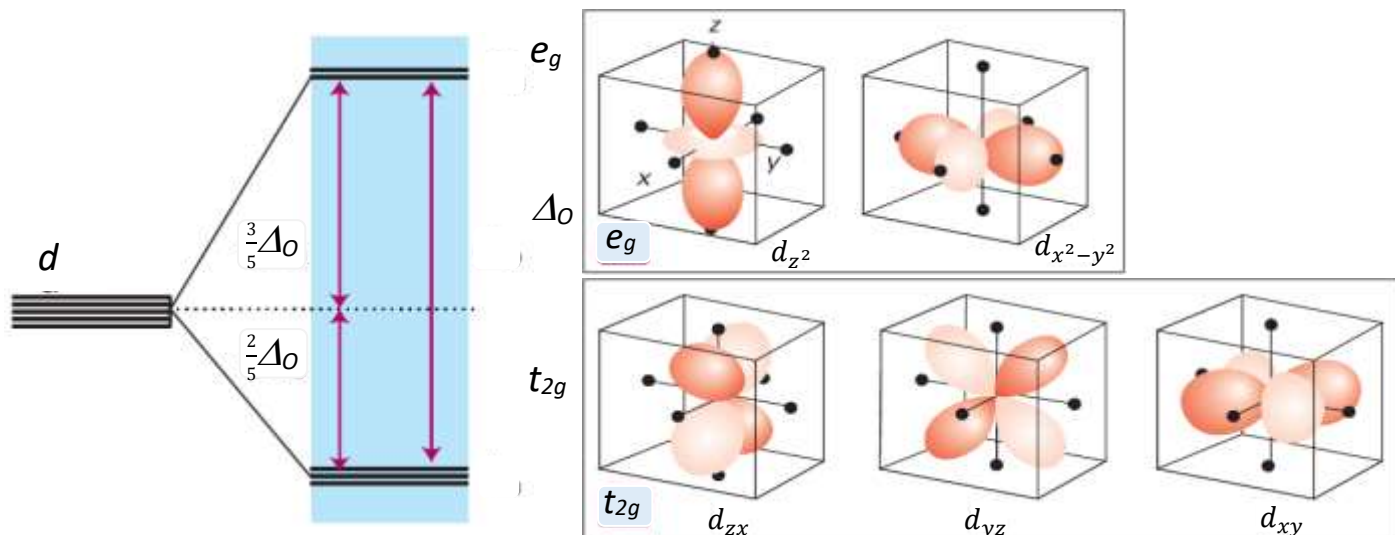


Figura 9.- Desdoblamiento de los orbitales d en un campo cristalino octaédrico y orientaciones de los cinco orbitales d con respecto a la de los ligantes en un compuesto de coordinación octaédrico [Shriver-Atkins].

La magnitud de Δ_o es afectada por el número y naturaleza de los ligantes; así como del estado de oxidación, naturaleza y geometría local del ion metálico. Diferentes geometrías locales de coordinación producirán diferentes magnitudes de Δ (Figura 10) [Huheey 2005]. Las energías de las zonas del Visible e IR cercano del espectro electromagnético coinciden con las magnitudes de Δ_o reportadas [Huheey 2005]. La absorción de energía en este intervalo de la radiación por los compuestos de coordinación, proporciona información útil en la propuesta de la geometría local de los iones metálicos en compuestos de coordinación.

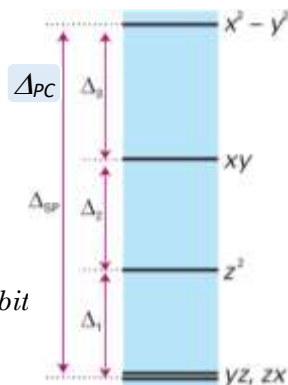


Figura 10.- Desdoblamiento de orbitales d en un campo cristalino plano cuadrado [Shriver-Atkins].

Por la regla de Laporte, las absorciones correspondientes a transiciones electrónicas entre los orbitales d desdoblados por interacciones de repulsión y espín orbita (interacción de campo

cristalino) son prohibidas ($d \rightarrow d: g \rightarrow g$); por lo tanto, no deberían observarse [Levine 1975, Drago 1992]. Sin embargo, la mayoría de los compuestos de coordinación no forman geometrías locales perfectas; esta disminución en la simetría rompe las reglas de selección permitiendo que se lleven a cabo transiciones electrónicas de baja intensidad debido a que la intensidad integrada $|\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{el} \alpha \hat{M} \psi_{el}^* \beta d\tau|^2 \neq 0$; esto implicaría que $\int \alpha \beta d\tau = 1$ si $\alpha = \beta$, condición necesaria para que no haya un cambio de espín [Drago 1992, Huheey 2005].

1-10 conforman 2 grupos: **1-5**, formados a partir del ligante DOX y **6-10**, obtenidos de ONL. En la Tabla 1 se muestran las λ_{max} del ligante DOX en 268 nm que corresponde a transiciones $\pi-\pi^*$ debidas al anillo fenólico y en 352 nm que pertenece a transiciones $\pi-\pi^*$ de los dobles enlaces de los anillos alifáticos de la DOX así como a transiciones $n-\pi^*$ de los pares de electrones libres de los heteroátomos en esta molécula (ANEXO 1)[McCormick 1957, Ammat 2012].

Tabla 1.- λ_{max} de las transiciones electrónicas observadas en el intervalo de 200-800 nm para el ligante DOX y los compuestos de coordinación 1-5 por UV-Vis.

Compuesto	λ_{max} (nm)			f	Referencias
	Transición $\pi-\pi^*$	Transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$	Transiciones $d-d$		
DOX	268	352	--		McCormick 1957, Silva 2011, Santos 2014, Ammat 2012
1 Ni(II)	264	315	500	3.32E-7	Chakraborty 2015, Raman 2001, Lever 1997
2 Mn(II)	274	327	404	2.51E-7	Lever 1997, Drago 1992
3 Cu(II)	256	330	500	1.6E-8	Lever 1997, Patel 1989, Drago 1992
4 Co(II)	273	307	459	3.35E-8	Mishra 2007, Lever 1997
5 Fe(III)	262	298	462	3.48E-8	Herold 2004, Lever 1997

Los espectros de los compuestos **1-5** en disolución metanólica se muestran en conjunto en la Figura 11. A partir de los espectros medidos se hace un ajuste mediante Gaussianas que reproducen al espectro original [Origin 8.5]. El número de gaussianas indica el número de transiciones bajo la envolvente y la λ_{max} de estas gaussianas proporciona la energía de la

transición correspondiente. A partir de esta información se construye el diagrama de OM del compuesto de interés, informando de la geometría más probable alrededor del centro metálico, de acuerdo con la teoría y cálculo teórico, de la ruptura de la degeneración de los orbitales atómicos d , reportado en la literatura [Tanabe 1954, Huhhey 2005, Atkins 2010].

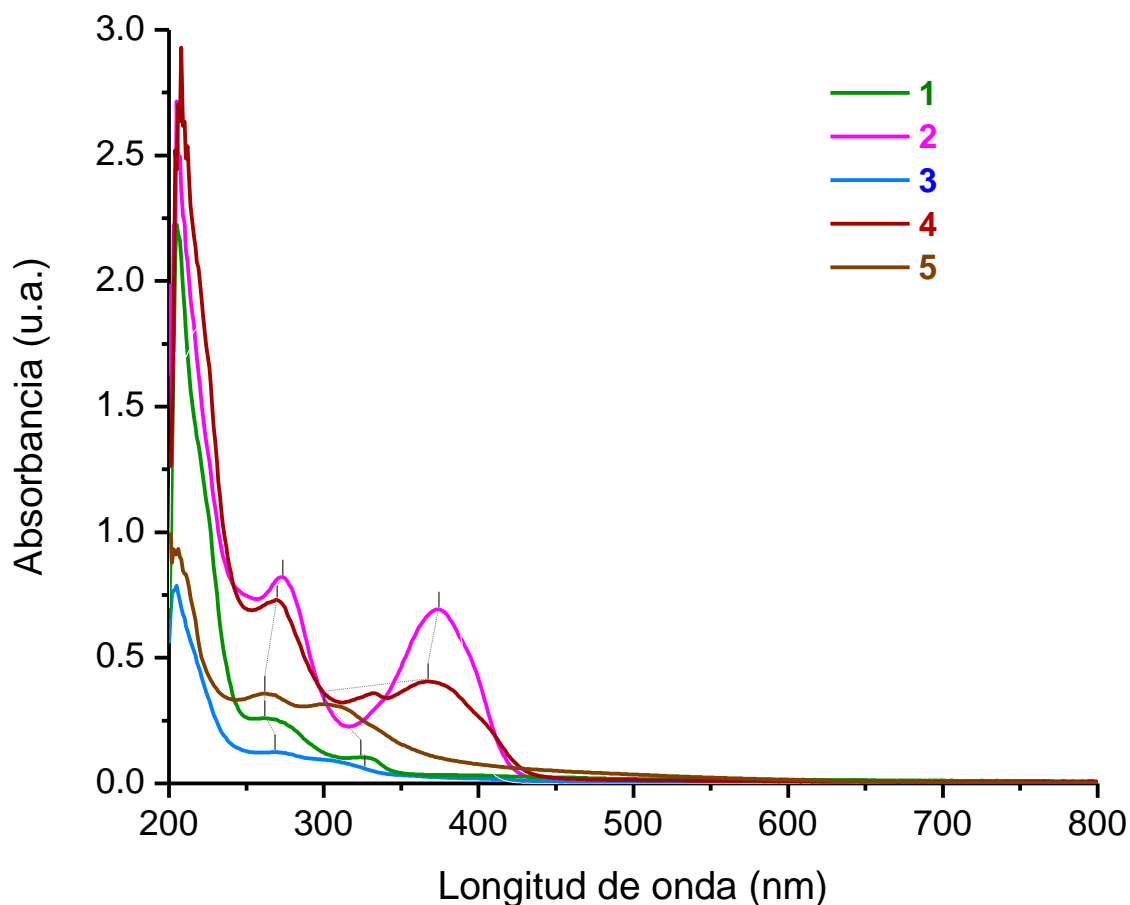


Figura 11.- Espectros de UV-Vis en disolución metanólica de 1-5 en el intervalo de 200-800 nm.

Los cinco compuestos presentan transiciones $\pi-\pi^*$ informando que el anillo fenólico no es afectado por la coordinación (ver diagrama de OM de DOX en anexo 1), y $n, \pi-\pi^*$, incluida la absorción del grupo amida, en el intervalo de energías de $46000-33000\text{ cm}^{-1}$; así como, transferencias de carga metal ligante y ligante metal en el intervalo de $33000-26000\text{ cm}^{-1}$ [Lever 1984, McCormick 1957, Ammat 2012, Santos 2014], confirmando la coordinación del liante DOX con los iones metálicos.

1 Ni(II) se forma a partir del ligante DOX y Ni(II); este ion metálico tiene 8 electrones en sus orbitales $3d$. De acuerdo con el diagrama de orbitales moleculares construido la

absorción en 19990 cm^{-1} corresponde a una transición de ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ (Raman 2001, Lever 1997). La energía de esta absorción es semejante a las reportadas para compuestos con geometrías plano cuadradas [Chakraborty 2015, Raman 2001, Atkins 2010], de acuerdo con el ordenamiento teórico de los orbitales d en una geometría perfecta (Figura 10). **2 Mn(II)** sintetizado con Mn(II) tiene energías de absorción de 25100 y 24752 cm^{-1} correspondientes a la transición de ${}^2A_1 \rightarrow {}^2T_2$ (Drago 1992); mientras que en **3 Cu(II)** que contiene Cu(II) la absorción de 21775 cm^{-1} corresponde a una transición $B_{1g} \rightarrow E_g$ (Drago 1992). En **4 Co(II)**, las absorciones en 24761 y 23851 son asignadas a la transición ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ (Mishra 2007, Lever 1997). Finalmente la absorción de **5 Fe(III)** en 21644 cm^{-1} de Fe(III) se asigna a la transición ${}^2A_1 \rightarrow {}^2T_2$ (Herold 2004, Drago 1992). Las intensidades de las absorciones correspondientes a estas transiciones entre orbitales d son de baja intensidad debido a su baja permitividad (Tabla 1) derivada de la regla de Laporte. La semejanza en los valores de energía de las transiciones observadas indican que la geometría más probable de acuerdo con la literatura alrededor del centro metálico es plano cuadrada lo que es congruente con el ordenamiento de los diagramas de OM contruidos con un acomodo de orbitales d similar al esperado teóricamente (Figura 10) [Atkins 2010].

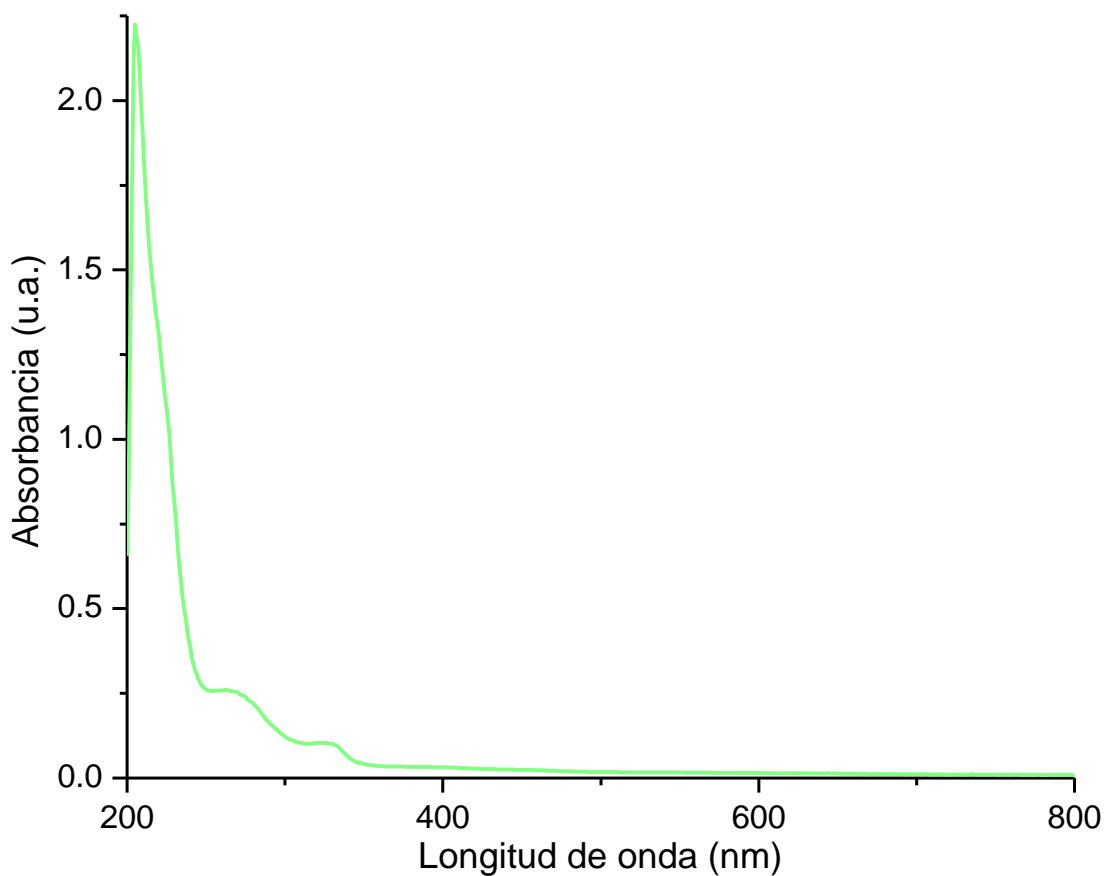


Figura 12.- Espectro de UV-Vis en disolución metanólica de 1 Ni(II) en el intervalo de 200-800 nm.

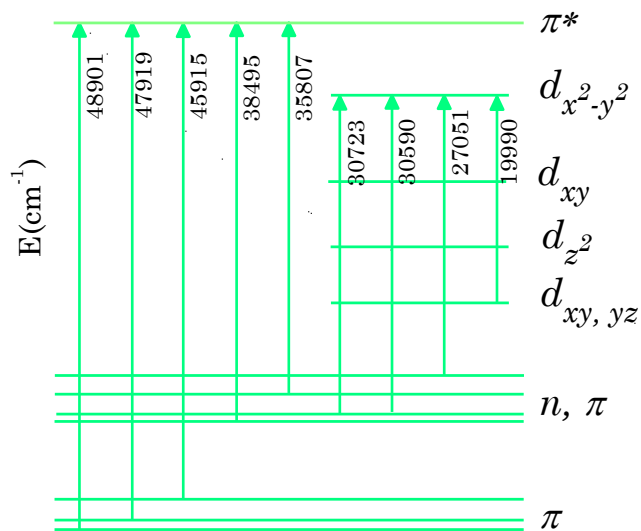


Figura 13.- Diagrama de OM de 1 Ni(II) construido a partir del ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis.

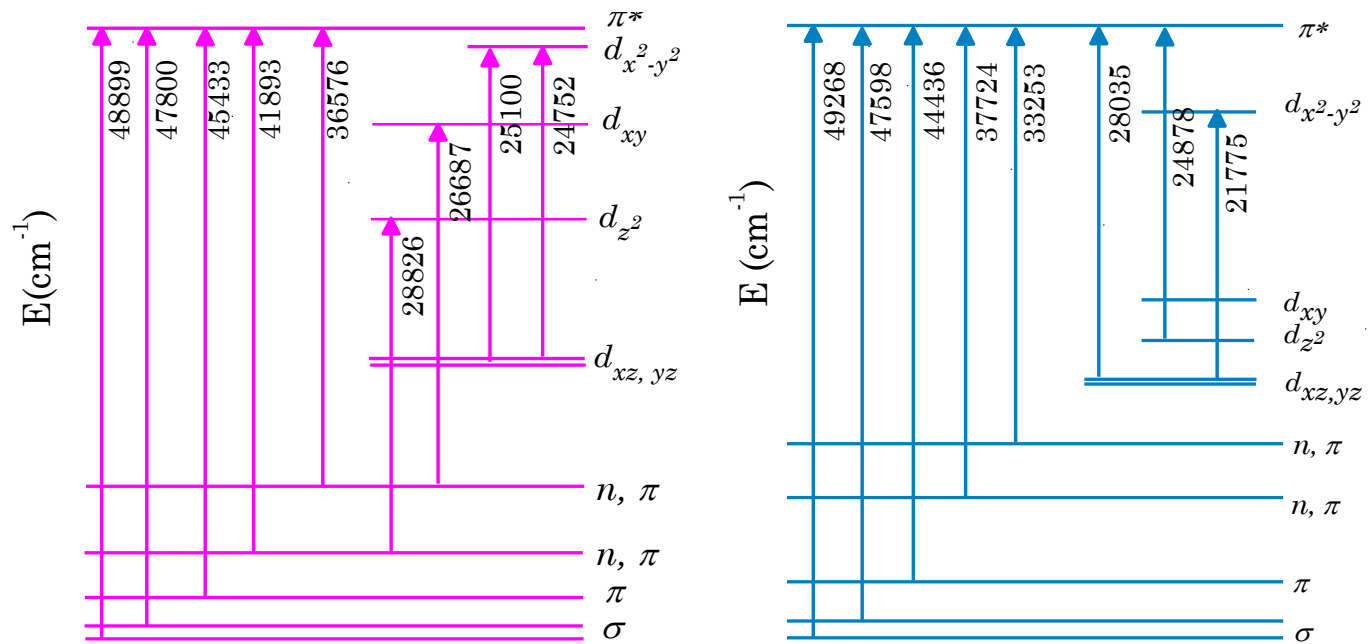


Figura 14.- Diagrama de OM de 2 Mn(II) y 3 Cu(II) contruidos a partir del ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis.

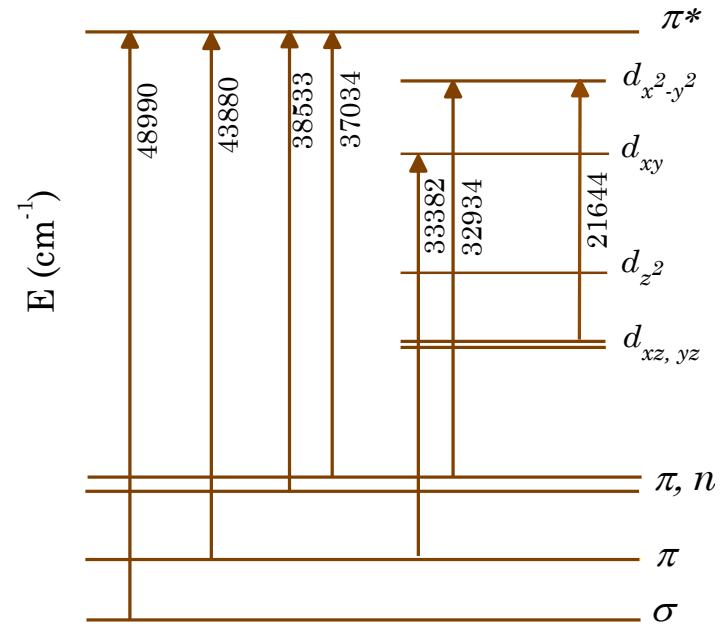
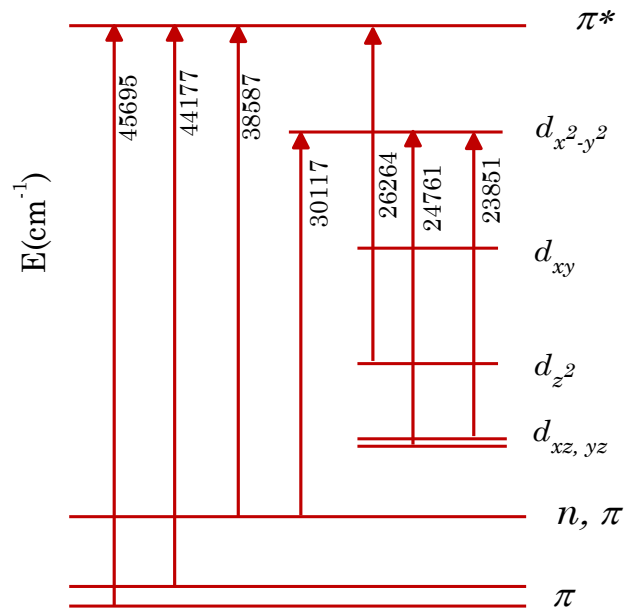


Figura 15.- Diagrama de OM de 4 Co(II) y 5 Fe(III) contruidos a partir del ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis.

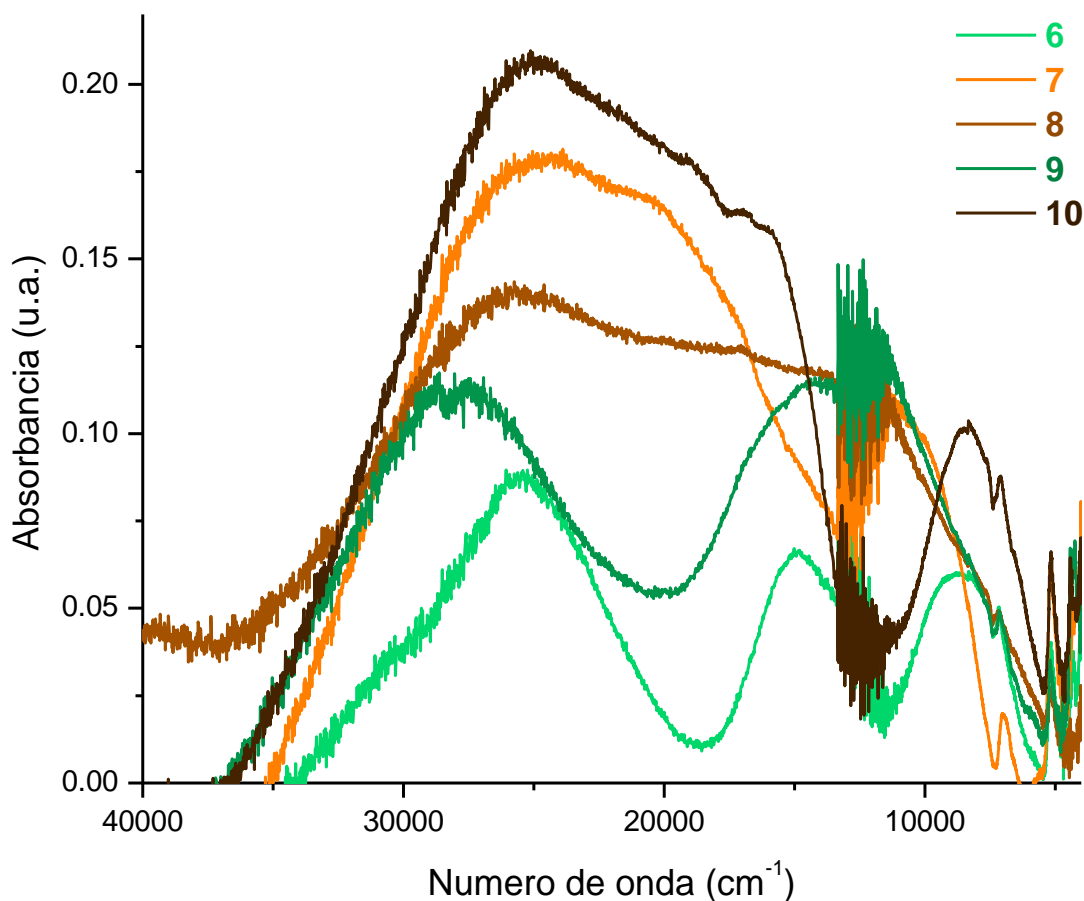


Figura 16.- Espectros UV-Vis-NIR por RD de muestras en polvo de los compuestos **6-10**.

En la figura 16 se muestran los espectros UV-Vis-NIR por RD de **6-10**. En el intervalo de 32000-25000 cm^{-1} se presenta la transición $\pi-\pi^*$ característica del anillo aromático del ONL (Anexo1) [Pavia 2014, Silverstein 2005]. Las energías de las transiciones $d-d$ (Tabla 2) en **6 Ni(II)** correspondientes a las transiciones ${}^3A_2 \rightarrow {}^1E$, ${}^1E \rightarrow {}^1E$ y ${}^3T_2 \rightarrow {}^1E$, **7 Fe(III)** ${}^2T_2 \rightarrow {}^2A_1$, ${}^2T_1 \rightarrow {}^2A_1$ y ${}^2A_2 \rightarrow {}^2A_1$, **8 Mn(II)** ${}^2T_2 \rightarrow {}^2A_1$ y ${}^2T_1 \rightarrow {}^2A_1$, **9 Cu(II)** $B_{1g} \rightarrow E_g$ y **10 Co(II)** ${}^2E \rightarrow {}^2A_2$, ${}^2T_1 \rightarrow {}^2A_2$, ${}^2T_2 \rightarrow {}^2A_2$ y ${}^2A_1 \rightarrow {}^2A_2$. Las energías de estas transiciones indican que las geometrías más probables alrededor de los iones metálicos en estos compuestos es pirámide de base cuadrada u octaédrica altamente distorsionada sobre el eje z, de acuerdo con el diagrama de OM teórico para estas geometrías (Figura 17) [Atkins 2010] y la semejanza con los diagramas de OM construidos para **6-10** (Figuras 18 y 19) [Lever 1997, McCleverty 2004, Abosedo 2016, Tabbi 2013, Bera 2012].

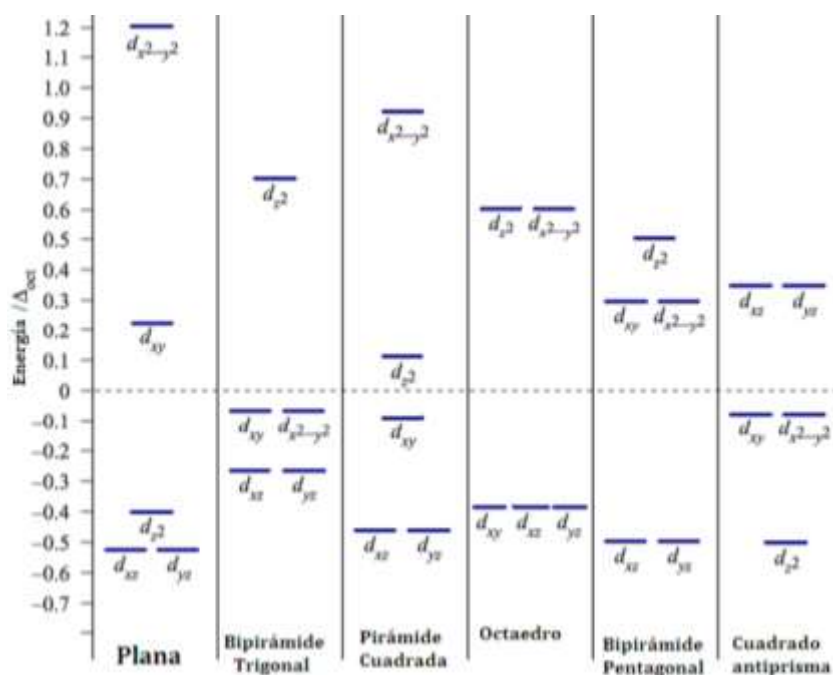


Figura 17.- Ordenamiento de los orbitales para diferentes geometrías de campo ligante.

http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Coordinacion1-3_3268.pdf

Tabla 2.- λ_{max} de las transiciones electrónicas observadas en el intervalo de 40,000-5000 cm^{-1} (250-2000 nm) para los compuestos de coordinación 6-10 por RD.

Compuesto	λ_{max} (cm^{-1})			Referencias
	Transición $\pi-\pi^*$	Transiciones $d-d$	f	
ONL	32885	--		Silverstein 2005
6 Ni(II)	32658	14318 9681 7820	2.48E-6 2.99E-7 1.37E-6	Lever 1997, McCleverty 2003
7 Fe(III)	25248	20350 16862 10244	4.55E-8 3.41E-6 3.48E-6	Lever 1997, McCleverty 2003
8 Mn(II)	26103	17774 11304	2.75E-6 3.10E-6	Lever 1997, McCleverty 2003
9 Cu(II)	27908	12993	6.95E-6	Abosedo 2016, Tabbi 2013, Lever 1997
10 Co(II)	25072	19034 16594 15617 8178	7.48E-7 1.51E-6 1.39E-6 2.27E-6	Bera 2012, Lever 1997

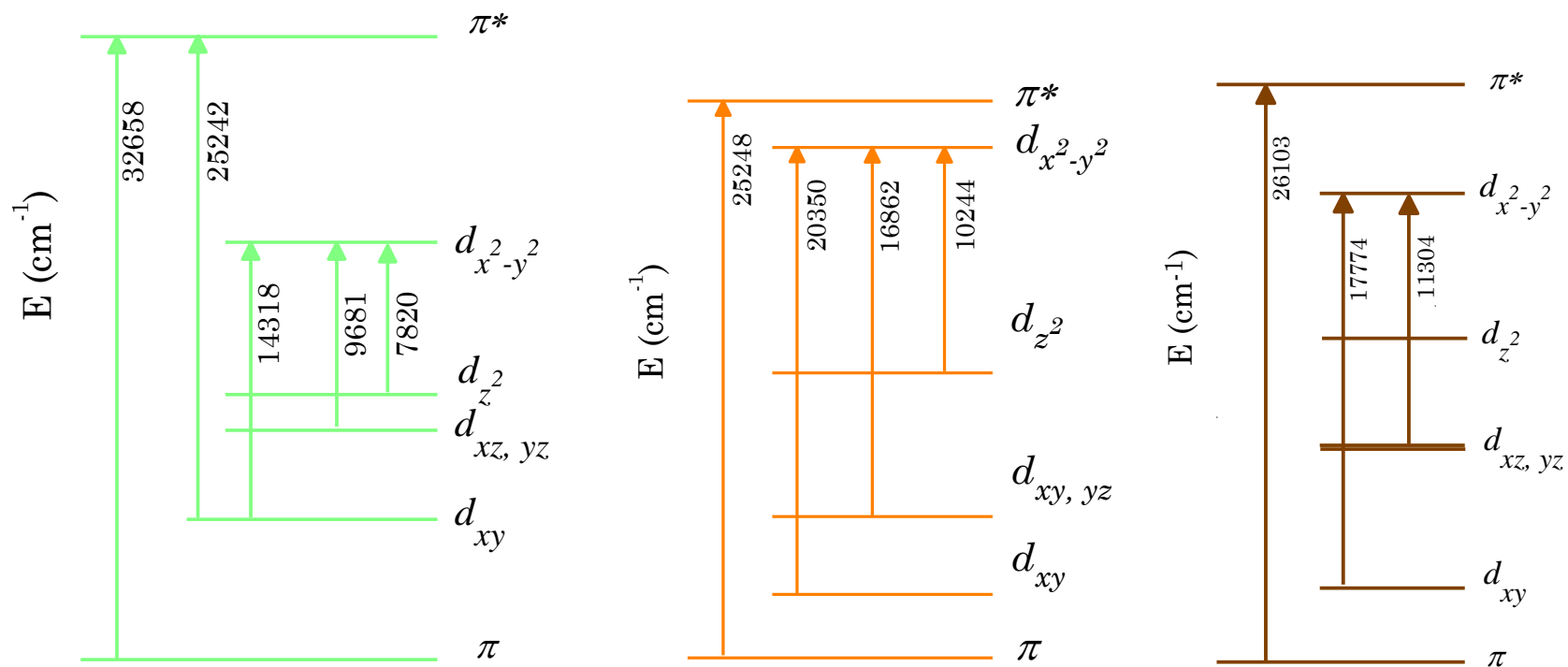


Figura 18.- Diagrama de OM de **6 Ni(II)**, **7 Fe(II)** y **8 Mn(II)** construidos a partir del ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis-NIR.

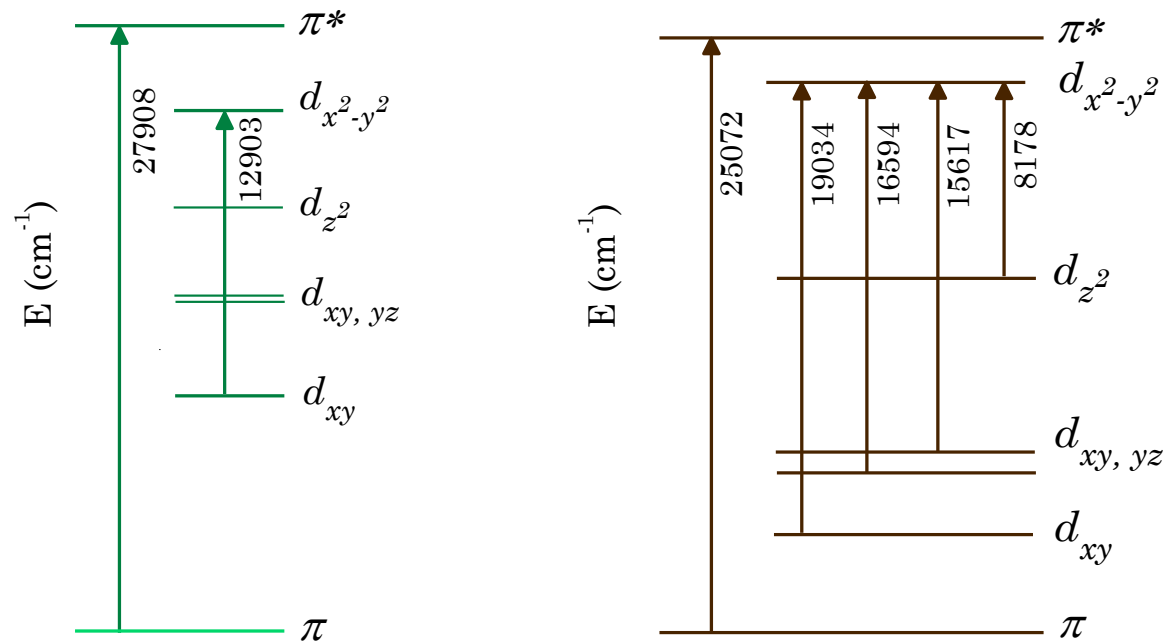


Figura 19.- Diagrama de OM de 9 Cu(II) y 10 Co(II) contruidos a partir del ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis-NIR.

Caracterización por espectroscopia de IR

Marco Teórico

Todos los átomos de la materia en condiciones naturales se encuentran vibrando con una energía determinada por la masa de los átomos y el tipo de enlace que une a dos átomos particulares. Estas vibraciones son estados de energía vibracionales que están caracterizadas por la dirección, frecuencia y amplitud de los movimientos que llevan a cabo los átomos en las moléculas. Las vibraciones normales o modos normales son desplazamientos autorepetitivos e independientes de los átomos que preservan el centro de masa de la molécula, donde todos los átomos vibran en fase con la misma frecuencia dando como resultado cambios en las longitudes o ángulos de enlace. Una molécula no-lineal tendrá $3N-6$ modos normales de vibración mientras que una lineal presentara $3N-5$ vibraciones normales, siendo N igual al número de átomos presentes en la molécula [Huhhey 2005, Silverstein 2005, Levine 1975]. Los niveles de energía vibracionales más bajos de una molécula diatómica pueden aproximarse mediante los niveles de un oscilador armónico, bajo la condición de que la descripción de los movimientos vibracionales de los átomos considera a cada uno de los enlaces presentes en una molécula como una entidad diatómica que se puede definir como un sistema de dos masas unidas mediante un resorte (oscilador armónico simple) donde los dos átomos se mueven a una nueva posición y una fuerza ejercida por el resorte actuará para llevar al sistema al estado inicial o de equilibrio [Drago 1992]. De forma clásica, la fuerza ejercida por un resorte se define por su constante de fuerza k , a través de la Ley de Hooke

$$f = -k\Delta r \quad (\text{Ec. 4})$$

Y para un sistema diatómico esta fuerza corresponderá la energía potencial V , que está determinada por:

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (\text{Ec. 5})$$

donde x representa el desplazamiento de las dos masas de su posición de equilibrio.

Cuando se hace un tratamiento mecánico cuántico de la energía total del oscilador armónico simple se obtiene que

$$E = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (\text{Ec. 6})$$

donde ν es el nivel vibracional y ν es la frecuencia vibracional. De acuerdo con esto, los niveles de energía del oscilador armónico simple son equidistantes. La energía potencial de este oscilador es igual o menor que la energía total del sistema y establece la probabilidad para encontrar la partícula en cualquier punto de x (Figura 20). $-a$ y a corresponden a los límites en los que esta condición se cumple, es decir, es la región permitida para la oscilación, las regiones fuera de estos son las regiones prohibidas para el oscilador armónico simple.

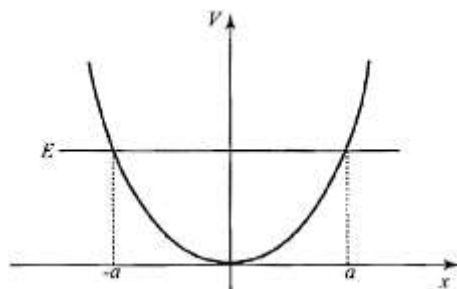


Figura 20 .- Energía potencial del oscilador armónico. a y $-a$ corresponden a los límites de la región del espacio donde $V \leq E$.

La energía de una molécula puede aproximarse como la suma de las energías traslacional, rotacional, vibracional y electrónica [Levine 2001]. De acuerdo con el principio de Born-Oppenheimer es posible resolver por separado la energía electrónica U de la molécula diatómica suponiendo que los núcleos se mantienen en una posición estacionaria. La energía electrónica U del sistema depende de la distancia R entre los dos núcleos de la molécula $U = U(R)$; debido a esto se hace la consideración que $U(R)$ es la energía potencial. Por lo tanto, la energía de la molécula es igual a la suma de la energía cinética del movimiento traslacional del sistema como un todo a través del espacio y de la energía del movimiento interno de las dos partículas (átomos). Este último está compuesto del movimiento de vibración, el cual corresponde al cambio en la distancia R entre los núcleos y del movimiento de rotación, que corresponde al cambio en la orientación espacial de la línea que une a los núcleos. La energía vibracional contendrá tanto el término de energía cinética de una partícula con masa $\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2$ (masa reducida) y el término de energía potencial $U(R)$. La forma del gráfico de energía potencial de una molécula diatómica se muestra en la Figura 21 [Levine 2001]. El mínimo de la curva de energía potencial corresponde a la distancia de equilibrio entre los núcleos, R_e .

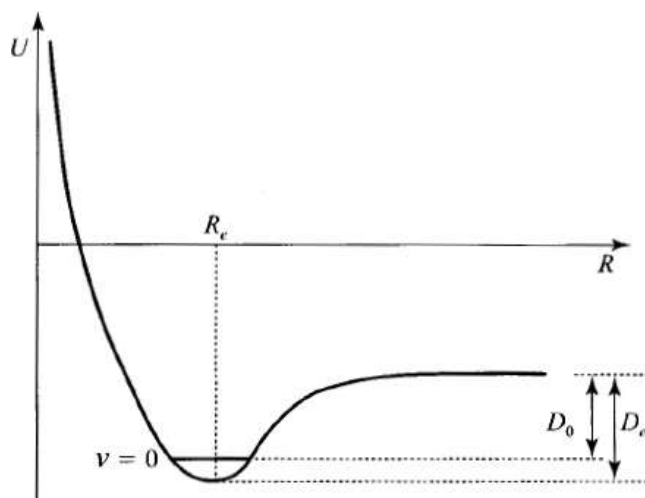


Figura 21.- Energía potencial (incluye la repulsión internuclear) en función de distancia internuclear R , para una molécula diatómica en un estado electrónico enlazante; D_0 es la energía de disociación del estado vibracional fundamental y D_e es la energía de disociación de equilibrio.

Si se hace coincidir el cero de la curva de energía potencial del oscilador armónico simple con el mínimo de la curva de energía potencial para la vibración de una molécula diatómica, ambas curvas coinciden (Figura 22). Con base en esto, se espera que los niveles más bajos de energía vibracionales de una molécula diatómica se puedan aproximar de forma razonable a los niveles de energía vibracionales del oscilador armónico simple. Para el oscilador armónico cuántico los niveles energéticos vibracionales no toman todos los valores de energía, ésta está cuantizada, siendo ν_n el nivel energético vibracional y $n = 1, 2, 3$, etc el número cuántico vibracional.

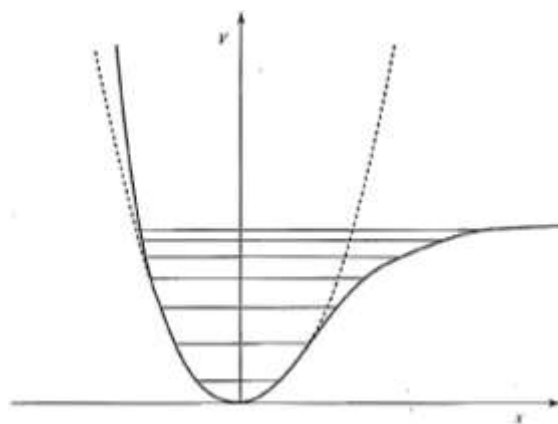


Figura 22.- Energía potencial para la vibración de una molécula diatómica (línea continua) y para un oscilador armónico (línea punteada); se muestran los niveles de energía vibracionales enlazantes de la molécula diatómica. x es la distancia internuclear y V energía potencial.

Por lo tanto, la energía necesaria para que se lleven a cabo transiciones entre niveles vibracionales diferentes está definida por ΔE

$$\Delta E = h\nu = \left(\frac{h}{2\pi}\right) \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \quad (\text{Ec. 7})$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \quad \mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} \quad (\text{Ec. 8})$$

donde, h es la constante de Plank, k corresponde a la constante de fuerza del enlace; μ representa la masa reducida de los átomos involucrados en el enlace y $\bar{\nu}$ es la frecuencia de vibración característica de un enlace particular. Siendo ΔE el gap de energía entre el estado basal y ν_1 . Sin embargo, a partir del espectro experimental de IR conocemos ΔE que es la energía donde aparece la banda de absorción. De esta manera se puede despejar k y así podemos conocer la constante de fuerza del momento de transición.

Es posible observar estas transiciones a través a la interacción de la componente eléctrica del espectro electromagnético (perteneciente a la zona de IR) con el momento dipolar eléctrico de las moléculas. Para que una molécula absorba esta radiación y pueda usarla como energía de excitación entre niveles vibracionales, deberá presentarse un cambio en su momento dipolar cuando vibra (condición de absorción del IR). De esta manera cualquier cambio en la dirección o magnitud del dipolo durante una vibración dará lugar a un dipolo oscilante que puede interactuar con la componente eléctrica de la radiación IR produciéndose así la absorción de ésta. Si el momento dipolar eléctrico de la molécula no cambia cuando se esta siendo irradiado no habrá transición vibracional. La regla de selección que se debe cumplir establece que las únicas transiciones que se pueden presentar son aquellas en las que el cambio en el numero cuántico vibracional sea igual a uno, $\Delta v = \pm 1$ [Levine 2001, Drago 1992]. A temperatura ambiente casi todas las moléculas se encuentran en el nivel vibracional basal ν_0 y las transiciones vibracionales que se presentan corresponden a transiciones desde este estado basal ν_0 al nivel vibracional ν_1 ($\Delta v = \nu_0 \rightarrow \nu_1 = +1$) [Drago 1992, Levine 2001].

La frecuencia $\bar{\nu}$ de vibración es característica para un enlace particular; es por esto que un análisis correcto del espectro IR de un compuesto proporciona información acerca de la estructura de la molécula en estudio y los grupos funcionales presentes en ella [Drago 1992].

IR de **1-5**

En la Tabla 3 se resume la información de los estudios de IR del ligante DOX y de **1-5**. El ligante DOX presenta vibraciones de enlace característicos de los grupos funcionales presentes en esta molécula como la vibración de estiramiento del enlace O-H en 3449 cm^{-1} de los grupos alcohol, enol y fenol; el estiramiento asimétrico de N-H en 3331 cm^{-1} de la amida primaria. Dos bandas vibracionales de C=O se observan, una en 1686 cm^{-1} del carbonilo de la amida y otra en 1616 cm^{-1} de los carbonilos alifáticos así como vibración de estiramiento C=C en 1460 cm^{-1} y C-O en 1177 cm^{-1} (Figura 23)[Santos 2014, Leypold 2003, Mishra 2007, Silva 2011, Abosedo 2016]. Una banda muy ancha en la zona de 3300-3450 atribuida a la vibración O-H se mueve hacia menor energía en los compuestos de coordinación pero no desaparece; lo que informa es que el oxígeno del grupo enol es el que se coordina, pues en este grupo es en donde se lleva a cabo el intercambio del protón quedando el oxígeno del enol con carga negativa para coordinarse al centro metálico. La anchura de esta banda se atribuye a la presencia de moléculas de agua en la esfera de coordinación [Backus 2004, Brubach 2005] y a las vibraciones correspondientes a los grupos hidroxilo de fenol y alcohol que no se coordinan a los iones metálicos. La vibración característica del grupo NH_2 de la amida no se resuelve en los compuestos **1-5** (Tabla 3 y Figura 23) debido a su combinación con la vibración O-H. Las vibraciones de los C=O se han mezclado en una sola absorción en un intervalo de 1577 a 1616 cm^{-1} debido probablemente a dos posibilidades: a) el N de la amida se está coordinando al ión metálico y retira densidad electrónica del enlace C=O; b) quien se está coordinando al centro metálico es el átomo de O del enlace carbonilo de amida, ocasionando el mismo efecto. El oxígeno comparte densidad electrónica con el ion coordinado, originando el mismo comportamiento que en la propuesta a, es decir, el enlace C=O se alarga disminuyendo su constante de fuerza (Tabla 3) y por lo tanto la energía que requiere para hacer la vibración de estiramiento. Bajo esta consideración, el espectrofotómetro no es capaz de diferenciar a los dos tipos de C=O convolucionandolos en una sola absorción. Como puede observarse en la tabla las

vibraciones C=C del anillo prácticamente no se ven afectadas por la coordinación (Tabla 3, Figura 23) informando que el grupo fenilo no está involucrado en la coordinación.

Tabla 3.- Absorciones de las vibraciones de enlace del ligante DOX y compuestos 1-5.

Compuesto	Absorción de la vibración de enlace, cm^{-1} (k , dinas cm^{-1})									
	OH	NH ₂	C=O amida	C=O alifático	N-H ₂	C=C	NO ₂	C-O	M-O	M-N
DOX	3449 (6.646)	3331 (6.147)	1686 (11.49)	1616 (10.556)	1560 (1.348)	1460 (7.543)	-	1177 (5.6)	-	-
1 Ni(II)		3352 (6.277)		1610 (10.478)		1458 (7.522)	1385 (8.44)	1177 (5.6)	584 (2.526)	419 (1.17)
2 Mn(II)		3392 (6.42)		1599 (10.335)		1458 (7.522)	1385 (8.44)	1169 (5.524)	507 (1.876)	419 (1.15)
3 Cu(II)		3400 (6.458)		1616 (10.556)		1458 (7.522)	1385 (8.44)	1169 (5.524)	503 (1.905)	410 (1.137)
4 Co(II)		3379 (6.378)		1597 (10.31)		1456 (7.501)	1385 (8.44)	1169 (5.524)	592 (2.597)	419 (1.171)
5 Fe (III)		3415 (6.51)		1614 (10.53)		1454 (7.48)	1385 (8.44)	1169 (5.524)	583 (2.49)	415 (1.136)

Una vibración que no está presente en el ligante DOX y se observa en los compuestos de coordinación es la de 1385 cm^{-1} (Figura 23) que de acuerdo con la literatura pertenece a la vibración de estiramiento del grupo NO₂ perteneciente al anión nitrato [Khan 2016, Chakraborty 2015, Addison 1960], informando así que esta molécula también forma parte de la estructura de 1-5. La vibración del enlace C-O se mantiene presente en los compuestos de coordinación confirmando que los grupos alcohol y fenol no intervienen en la coordinación.

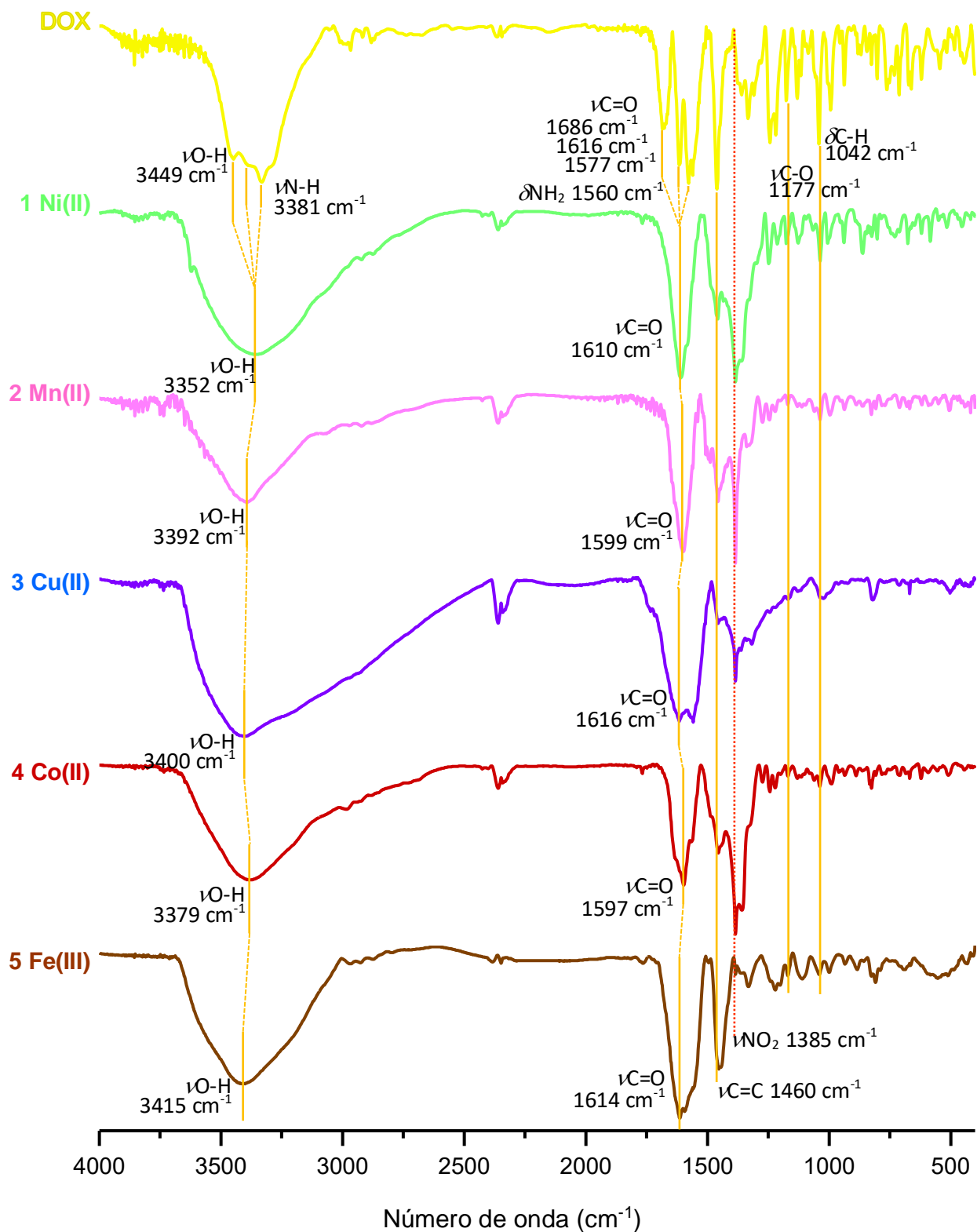
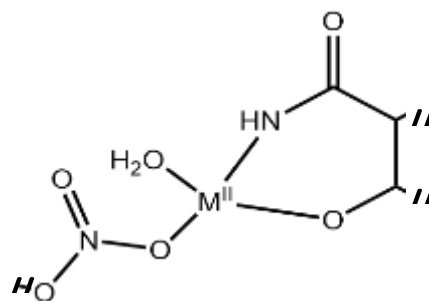


Figura 23.- Espectros IR de DOX y 1-5 de muestras sólidas en KBr en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} .

En la zona de baja energía, alrededor de 945 cm^{-1} en la DOX (Figura 24) puede observarse que la vibración de estiramiento del enlace C-N está presente en los cinco compuestos de coordinación en frecuencias muy cercanas; lo que implica que el grupo de la amina terciaria del anillo A no está involucrado en la coordinación. Se observan diferencias en la forma de línea de los compuestos **1-5** respecto al ligante DOX de partida (Figura 24) como la vibración asignada a la flexión de tijereteo del grupo O-C-N de la amida en 774 cm^{-1} (recuadro amarillo Figura 24) que se ha desplazado a mayor energía en **1 Ni(II)**, **3-5** y a menor energía en **2 Mn(II)** [Leroy 1962, Dziegielewski 1973]. La vibración de deformación asimétrica fuera del plano del grupo NH_2 originalmente en 673 y 662 cm^{-1} se convierte en una sola absorción (recuadro gris Figura 24) lo que confirma la coordinación de este grupo al ion metálico. La vibración en 621 cm^{-1} correspondiente a la vibración del anillo fenólico (recuadro naranja Figura 24) permanece presente en los cinco compuestos de coordinación en energías semejantes. Se observan nuevas bandas de vibración de los enlaces M-O y M-N en los intervalos de $502\text{-}592\text{ cm}^{-1}$ y $409\text{-}468\text{ cm}^{-1}$ (Tabla 3, Figura 24), respectivamente [Nakamoto 2009, Chandra 2005, Leypold 2003, Silva 2011, Abosedo 2016, Mishra 2007, Bhaskar 2015, Allan 1987]. Con base en esta información y a lo observado en la caracterización por UV-Vis se propone que alrededor de los iones metálicos existe una molécula de DOX coordinando a los centros metálicos a través del átomo de oxígeno del enol y del átomo de nitrógeno de la amida que se ha desprotonado, con iones nitrato y moléculas de H_2O completando la esfera de coordinación en una geometría plano cuadrada.



Esquema 4.- Esfera de coordinación propuesta para los compuestos **1-5**.



Figura 24.- Espectro IR de DOX y 1-5 en el intervalo de 1000-400 cm^{-1} .

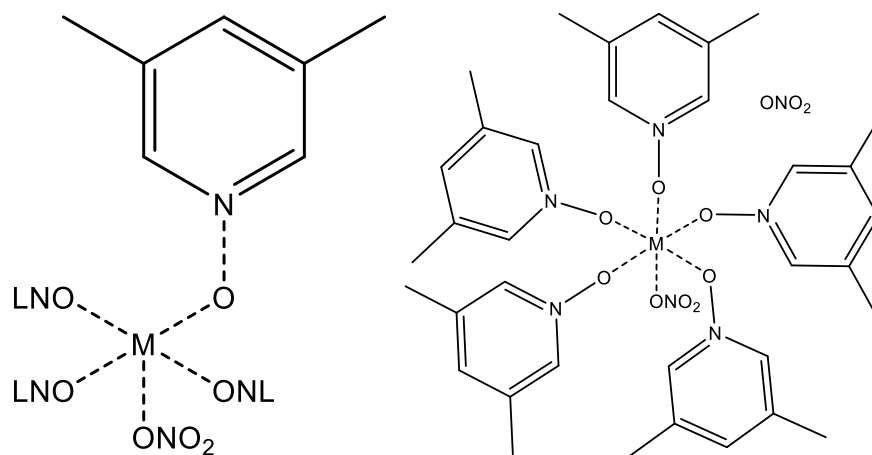
IR de **6-10**

En la Tabla 4 se resume la información de las bandas vibracionales del ligante ONL y de los compuestos de coordinación **6-10**. En la parte baja de la Figura 25 se presenta el espectro IR del ligante ONL; presenta tres vibraciones características en 3468, 3416 y 3358 cm^{-1} del enlace O-H, debido a la existencia de puentes de H con moléculas de agua presentes en su estructura cristalina [Merino-García 2016], los cuales forman una sola banda muy ancha en **6-10** posiblemente debido a la disminución en el ordenamiento cristalino de las moléculas de H_2O [Backus 2004]. En 1638 cm^{-1} en el ligante se observa la vibración de flexión de la molécula de agua [Brubach 2005, Desseyn 1995] que en **6-10** no se resuelve ya que se combina con la vibración del enlace C=C del anillo aromático en 1593 cm^{-1} recorrida a energías mayores en los compuestos **6-10** en un intervalo de 1626-1636 cm^{-1} , debido a que el N atrae densidad electrónica del anillo aromático por la deficiencia que presenta cuando el oxígeno se coordina a los iones metálicos, acortando la distancia entre los átomos de C del ONL. La vibración del anillo no se afecta considerablemente durante la coordinación, al disminuir a 1385 cm^{-1} con respecto a 1389 cm^{-1} como se observa en el espectro de ONL; sin embargo, de acuerdo con la literatura esta absorción es característica de la vibración del grupo NO_2 del ion nitrato [Addison 1960], informando que este anión se está coordinando a los centros metálicos de **6-10**. Como se observa, la vibración del enlace N-O originalmente en 1308 cm^{-1} [Shoba 2014, Shindo 1956] cambia apreciablemente su energía recorriéndose a mayores frecuencias en el caso de **7-10** y a menor frecuencia en **6 Ni(II)**, debido a un acortamiento y alargamiento, respectivamente, en este enlace pues el O está coordinándose a los iones. Las vibraciones de flexión C-H del anillo aromático de los grupos metilo en **6-10** se observan en frecuencias cercanas a las observadas en el ONL en 1159 y 1047 cm^{-1} [Green 1970]. En la zona de baja energía, de 1000-400 cm^{-1} (Figura 26), las absorciones son asignadas a vibraciones de flexión del anillo aromático que se presentan desplazadas, más anchas y con menor intensidad respecto al ONL pues la coordinación de varias moléculas del ligantes a través del oxígeno a los iones metálicos limita el espacio en que puede moverse la molécula, por lo que estas diferentes flexiones se llevan a cabo un menor número de veces, dando lugar a su ensanchamiento y menor intensidad. Este cambio en la forma de línea en los compuestos **6-10** confirma la formación de los compuestos de coordinación, corroborado por la aparición de las nuevas vibraciones de enlace O-M en el intervalo de 500-400 cm^{-1}

[Nakamoto 2009, Kumar 2003, Leybold 2003, Abosede 2016, Mishra 2007], pues como se observa en los espectros no se resuelven absorciones en esta zona en el ligante de partida. Con base en esta información y a la caracterización por UV-Vis-NIR se propone que **6-10** corresponden a estructuras donde están presentes varias moléculas del ligante ONL y el anión nitrato coordinadas a un ion metálico, donde las geometrías locales más probables corresponden a pirámide de base cuadrada u octaédrica (Esquema 5).

Tabla 4.- Absorciones de las vibraciones de enlace del ligante ONL y compuestos **6-10**.

Absorción de la vibración de enlace, cm^{-1} (ϵ , dinas cm^{-1})							
Compuesto	OH	C=C _{anillo}	C-C	NO ₃	N-O	C-H	M-O
ONL	3468 (6.72) 3416 (6.52) 3358 (6.3)	1593 (8.98)	1458 (7.52)	1385 (8.44)	1308 (7.53)	1159 (0.85)	-
6 Ni(II)	3433 (6.58)	1628 (9.38)		1385 (8.44)	1286 (7.28)	1159 (0.85)	469 (1.63)
7 Fe(III)	3402 (6.47)	1629 (9.39)		1385 (8.44)	1310 (7.55)	1165 (0.86)	445 (1.45)
8 Mn(II)	3365 (6.33)	1626 (9.35)		1385 (8.44)	1310 (7.55)	1167 (0.86)	551 (2.22)
9 Cu(II)	3482 (6.77)	1593 (8.98)		1385 (8.44)	1310 (7.55)	1163 (0.86)	424 (1.35)
10 Co(II)	3447 (6.64)	1616 (9.24)		1385 (8.44)	1310 (7.55)	1163 (0.86)	516 (1.97)



Esquema 5.- Esferas de coordinación propuestas para los compuestos 6-10.

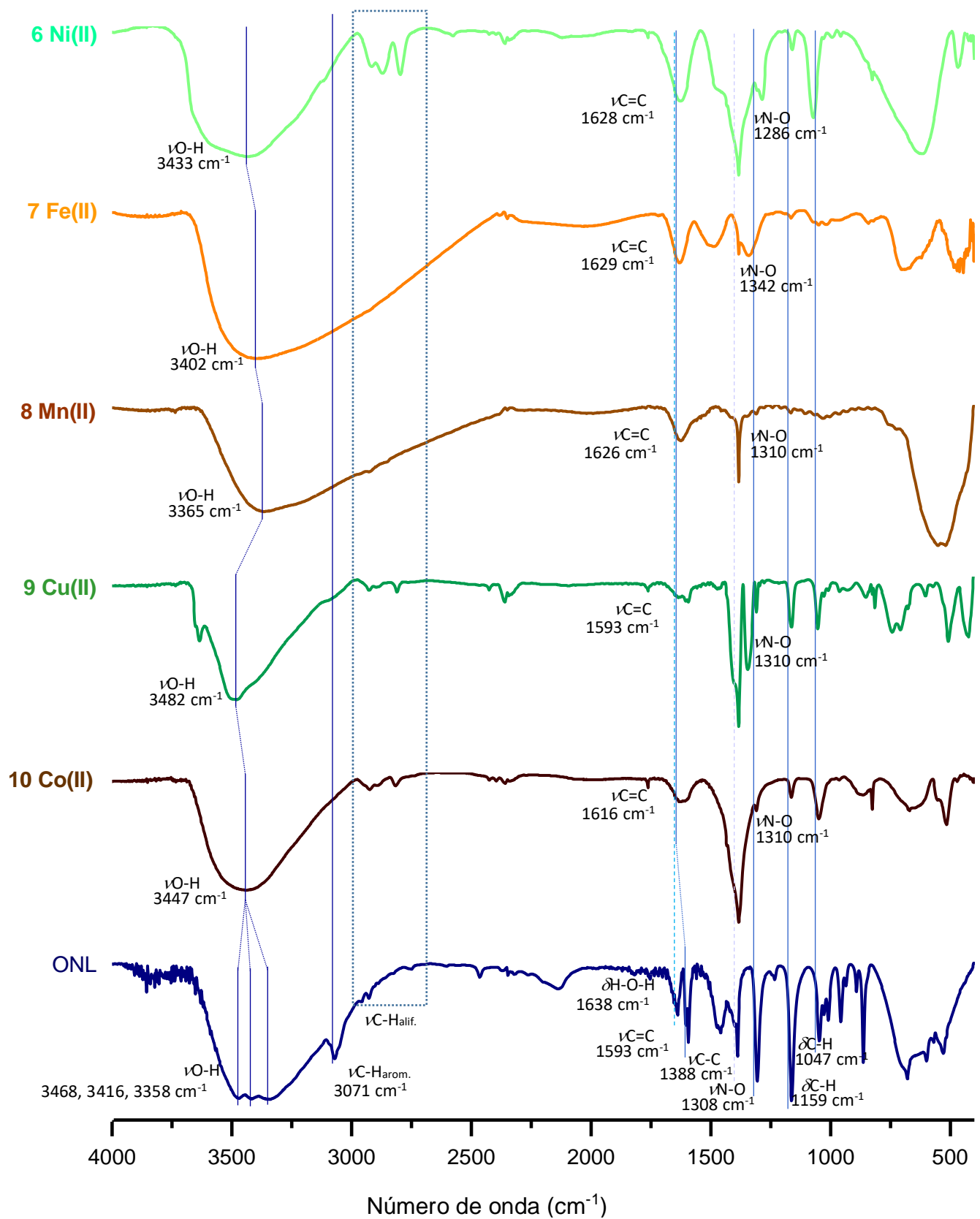


Figura 25.- Espectros de IR de ONL y 6-10 en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} .

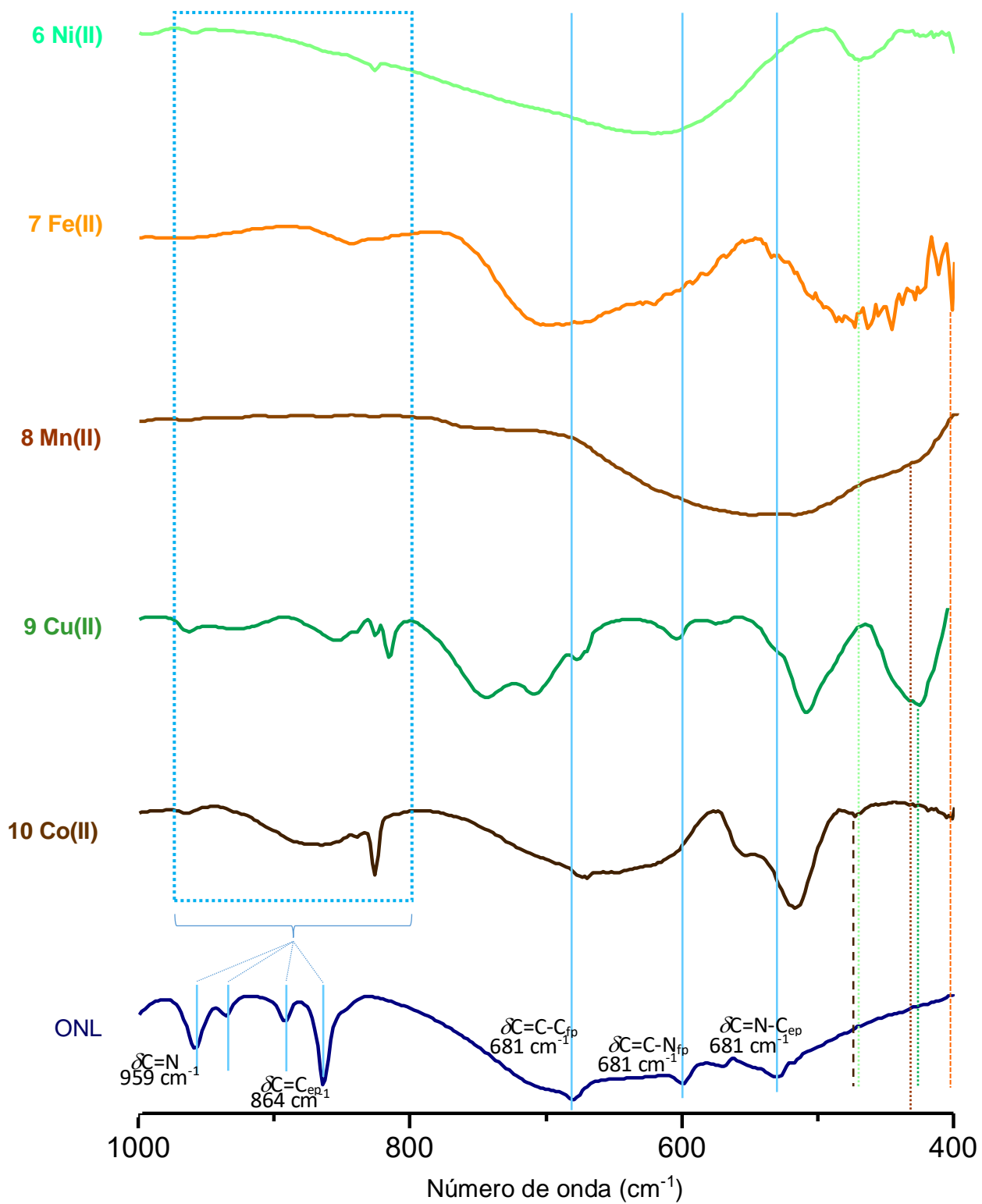


Figura 26.- Acercamiento en la zona de 1000 a 400 cm^{-1} de los espectros de IR de 6-10 y ONL.

Caracterización por EM

El análisis de compuestos mediante espectrometría de masas requiere inicialmente la producción de iones en fase gaseosa del compuesto que experimentara la fragmentación. Si los fragmentos generados corresponden a iones moleculares pueden ser separados en el espectrómetro de masas de acuerdo a su relación masa/carga (m/z) y en proporción a su abundancia, produciendo así un espectro de masas donde se grafica la abundancia del ion en función de m/z . El pico más intenso es el pico base y su abundancia es asignada convencionalmente como el 100 %. Las abundancias de todos los demás picos son proporcionales al pico base [de Hoffmann 2007]. En el espectro de un compuesto puro, si se presenta el ion molecular le corresponde al valor más alto de m/z y proporciona la masa molecular del compuesto [de Hoffmann 2007]. El espectrómetro de masas contiene un entrada de muestra para la introducción del compuesto a analizar, una fuente de ionización que produce los iones de la muestra, uno o varios analizadores de masas para separar los iones, un detector para contar los iones generados y el procesador de datos que da lugar al espectro de masas [de Hoffmann 2007].

Cada fragmento detectado por el espectrómetro corresponderá a una determinada composición de átomos, caracterizada por su distribución isotópica característica. En las Figuras 28-37 se muestran los espectros de masas de los compuestos **1-10**. Aquellos compuestos que contienen Fe (**5 Fe(III)** y **7 Fe(III)**), Ni (**1 Ni(II)** y **6 Ni(II)**) y Cu (**3 Cu(II)** y **9 Cu(II)**) deben presentar un patrón de distribución isotópica característico en las señales que sean asignadas a fragmentos donde este contenido el ion metálico debido a los isotopos más abundantes de cada elemento; esta distribución también dependerá del número de iones presentes en la estructura de cada fragmento. En la Figura 27 se muestran los patrones de abundancia isotópica relativa característicos los elementos Fe, Ni y Cu simulados en ChemBioDraw Ultra [Perkin Elemer]. Mn y Co no presentan una distribución isotópica particular al tener únicamente un isótopo establew. En el compuesto **1 Ni(II)**, que corresponde a Ni(II), se observa el patrón de distribución característicos de este ion metálico, lo que confirma la presencia de este en la estructura propuesta. En los compuestos **4-10** se encuentran fragmentos con relaciones m/z que corresponden a fragmentos que contienen al ligante DOX u ONL, al ion metálico así como moléculas de nitrato, agua o metanol que son congruentes con las estructuras propuestas a partir de las espectroscopias de UV-Vis e IR.

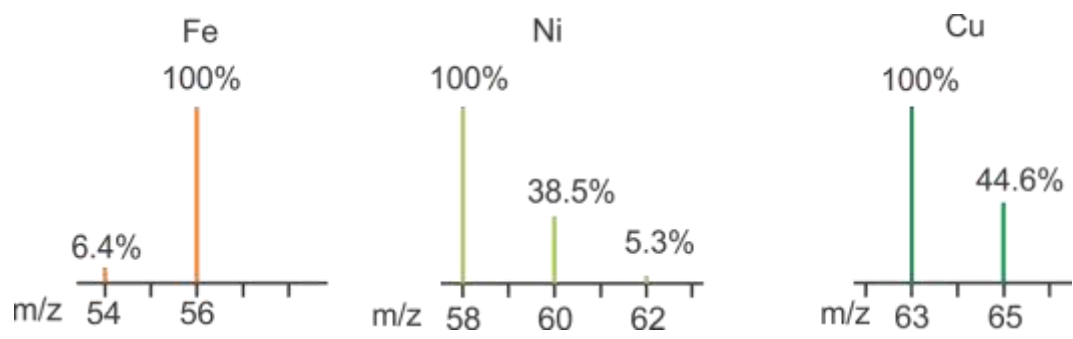


Figura 27.- Abundancia isotópicas relativas de Fe, Ni y Cu calculadas en ChemBioDraw Ultra [Perkin Elmer].

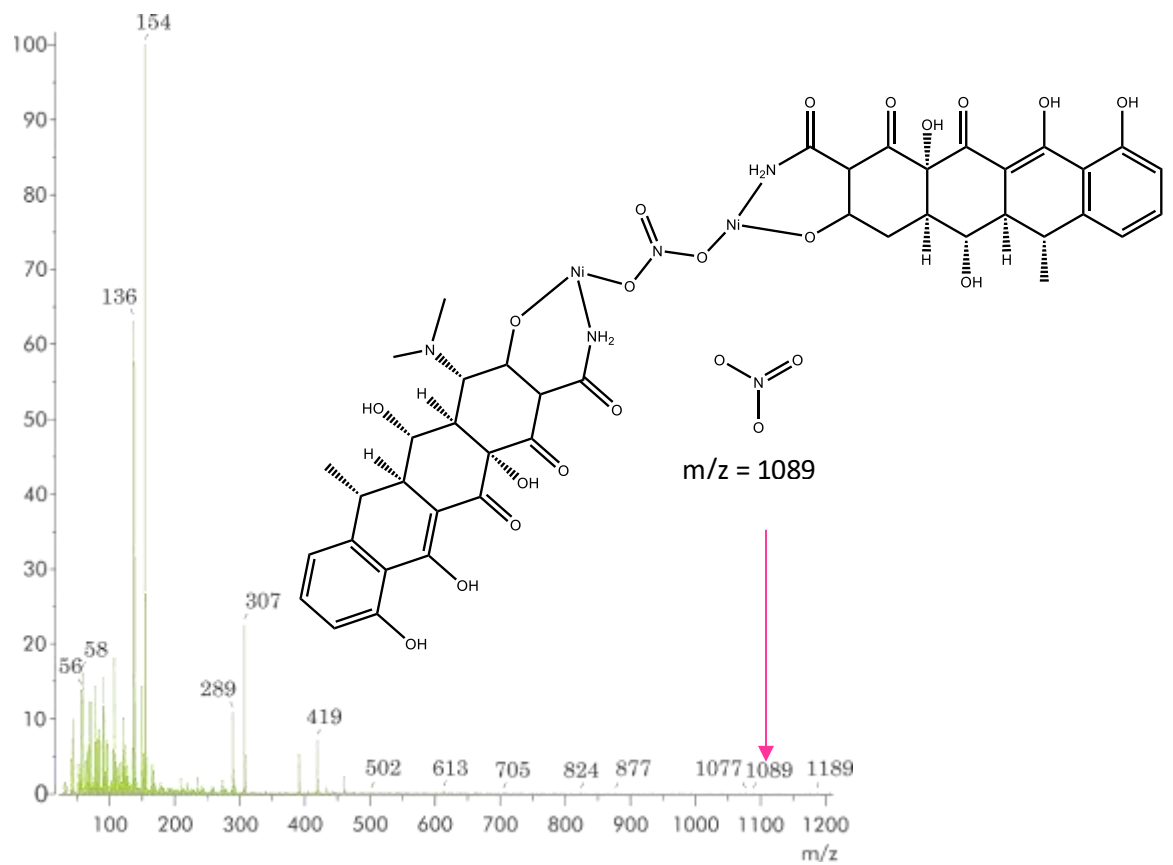


Figura 28.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de 1 Ni(II).

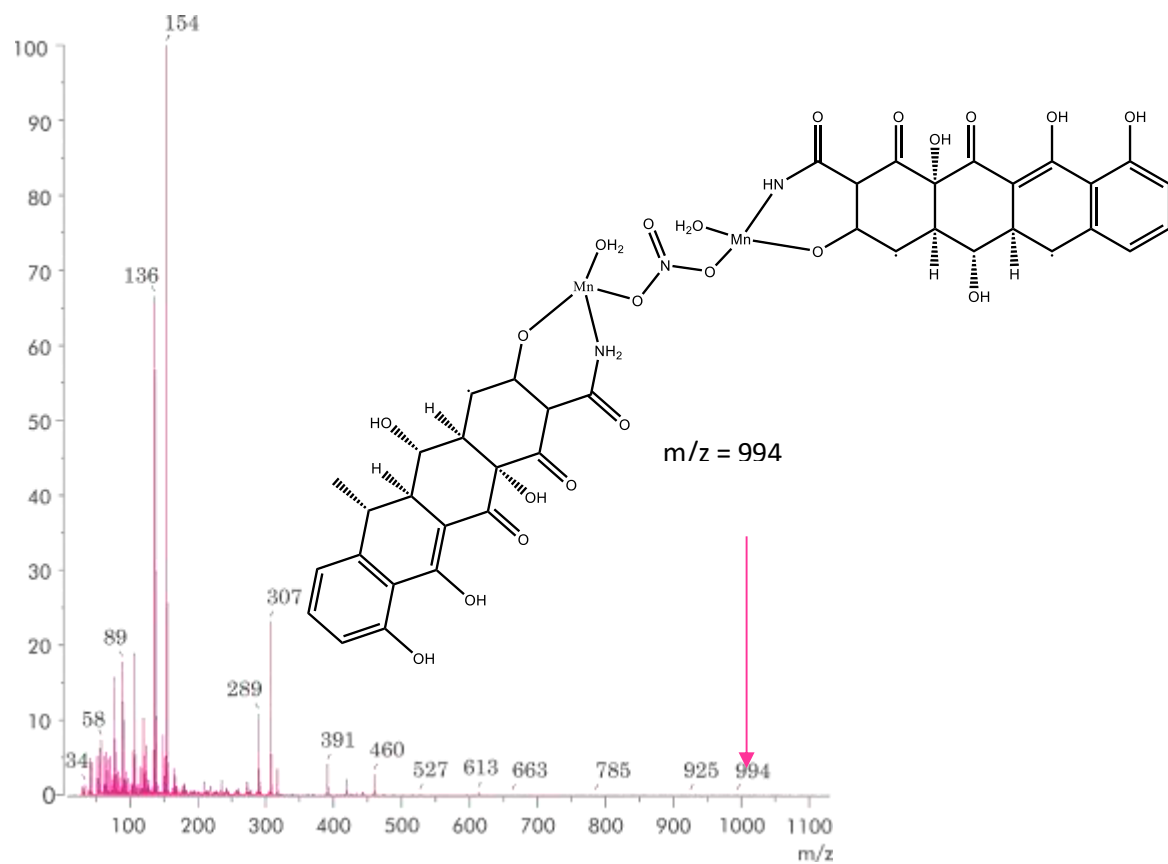


Figura 29- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de **2 Mn(II)**.

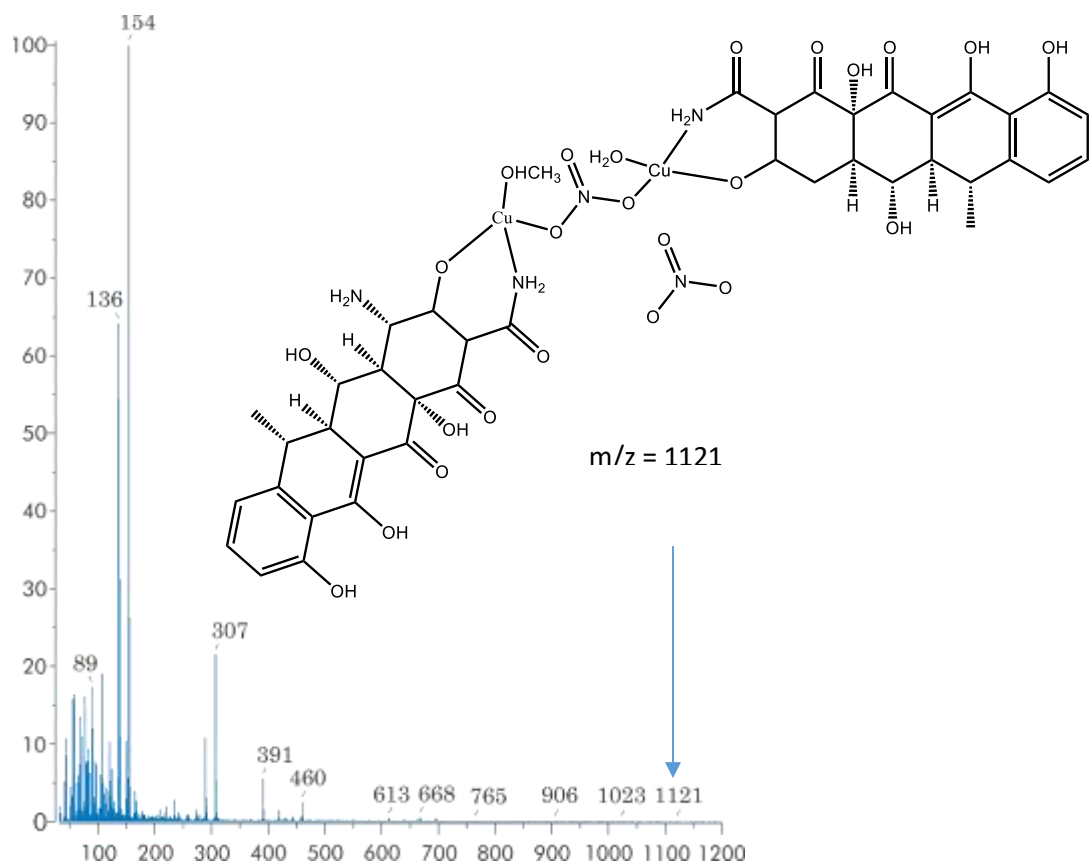


Figura 30.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de **3 Cu(II)**.

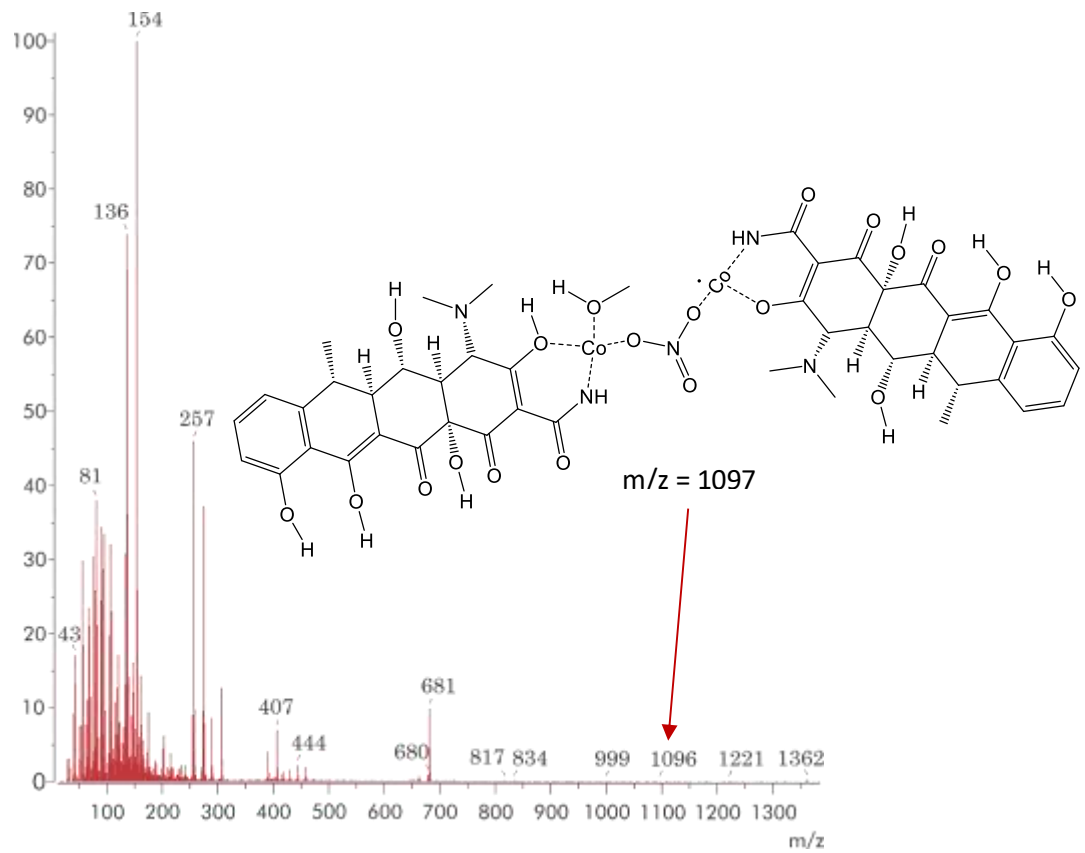


Figura 31.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de 4 Co(II).

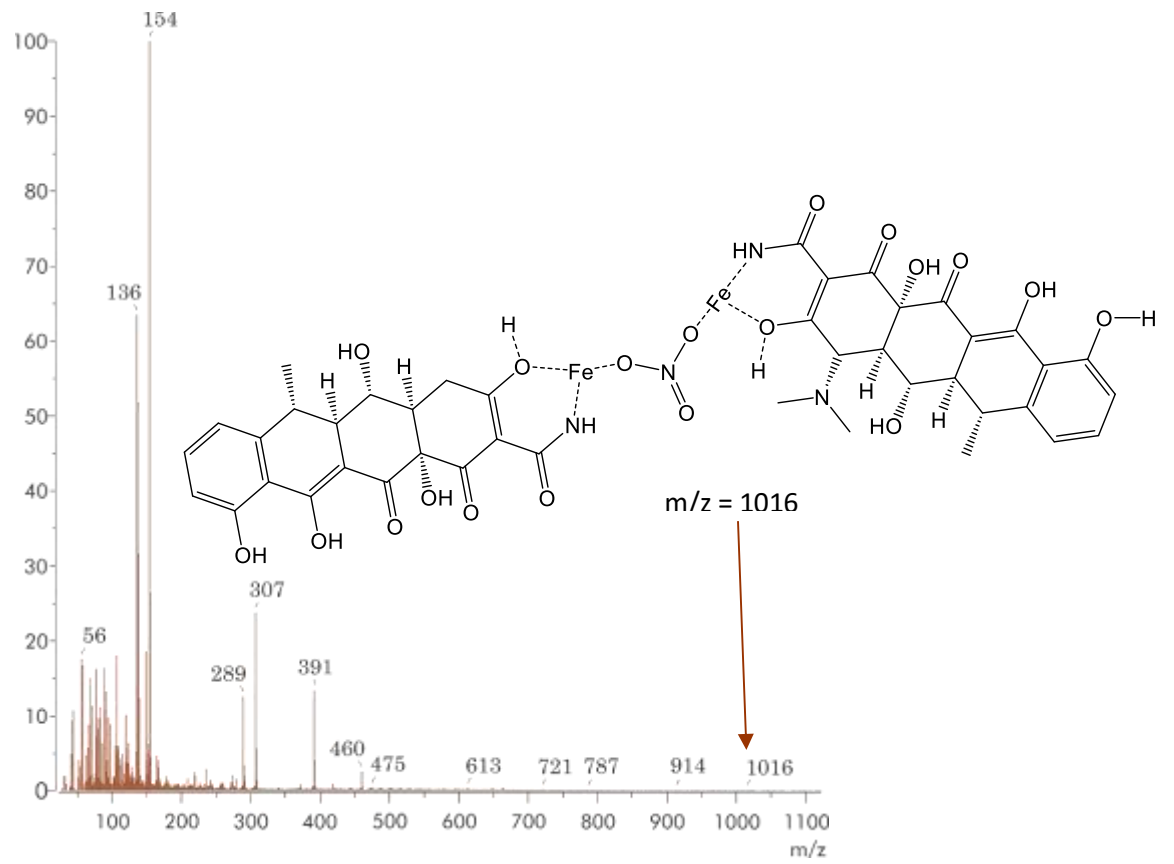


Figura 32.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de 5 Fe(III).

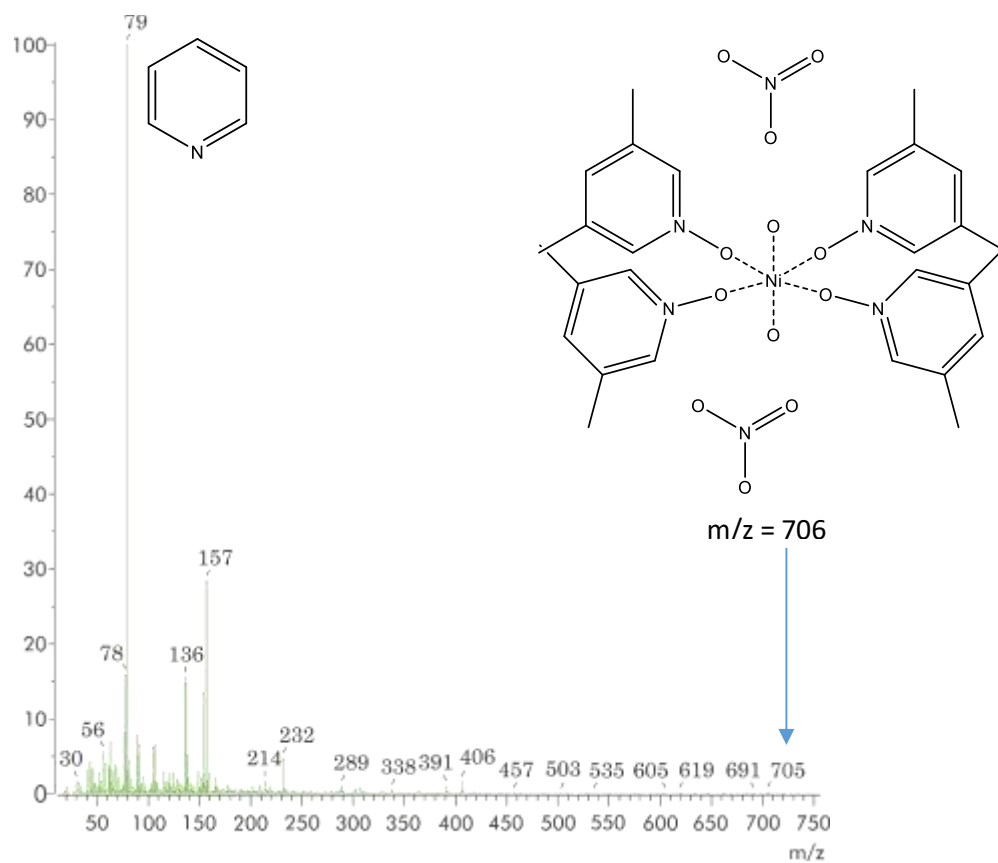


Figura 33.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de **6 Ni(II)**.

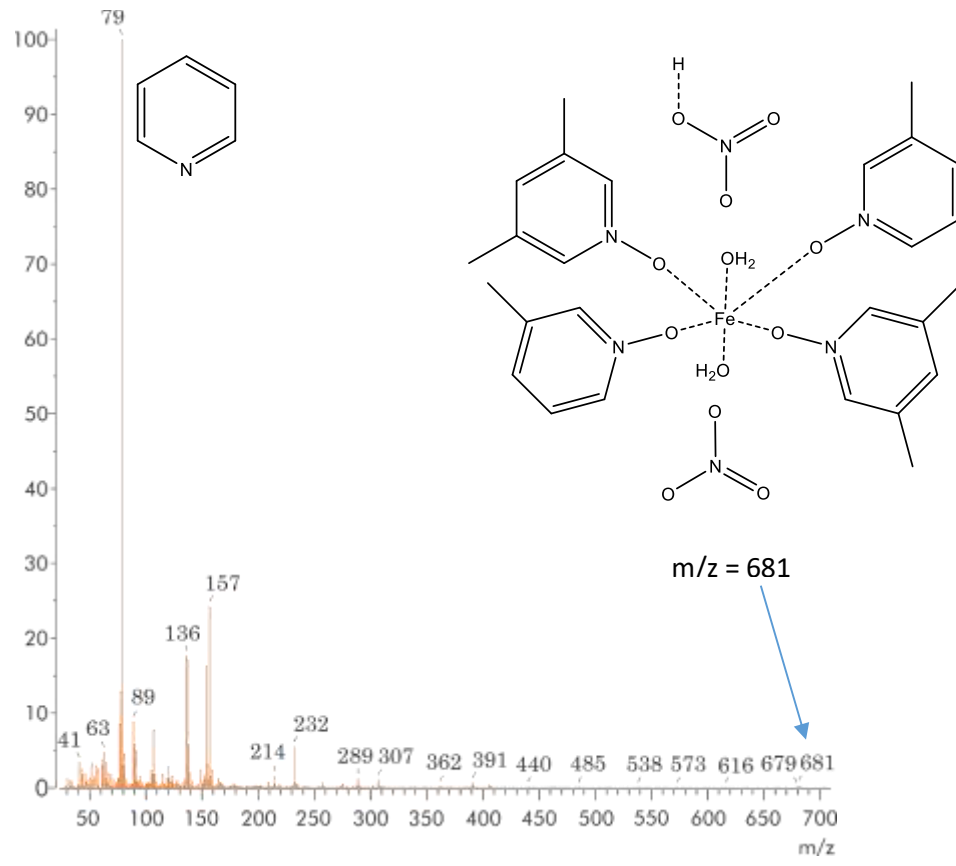
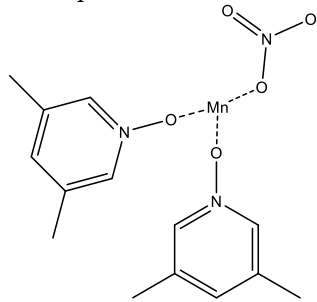


Figura 34.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de **7 Fe(III)**.



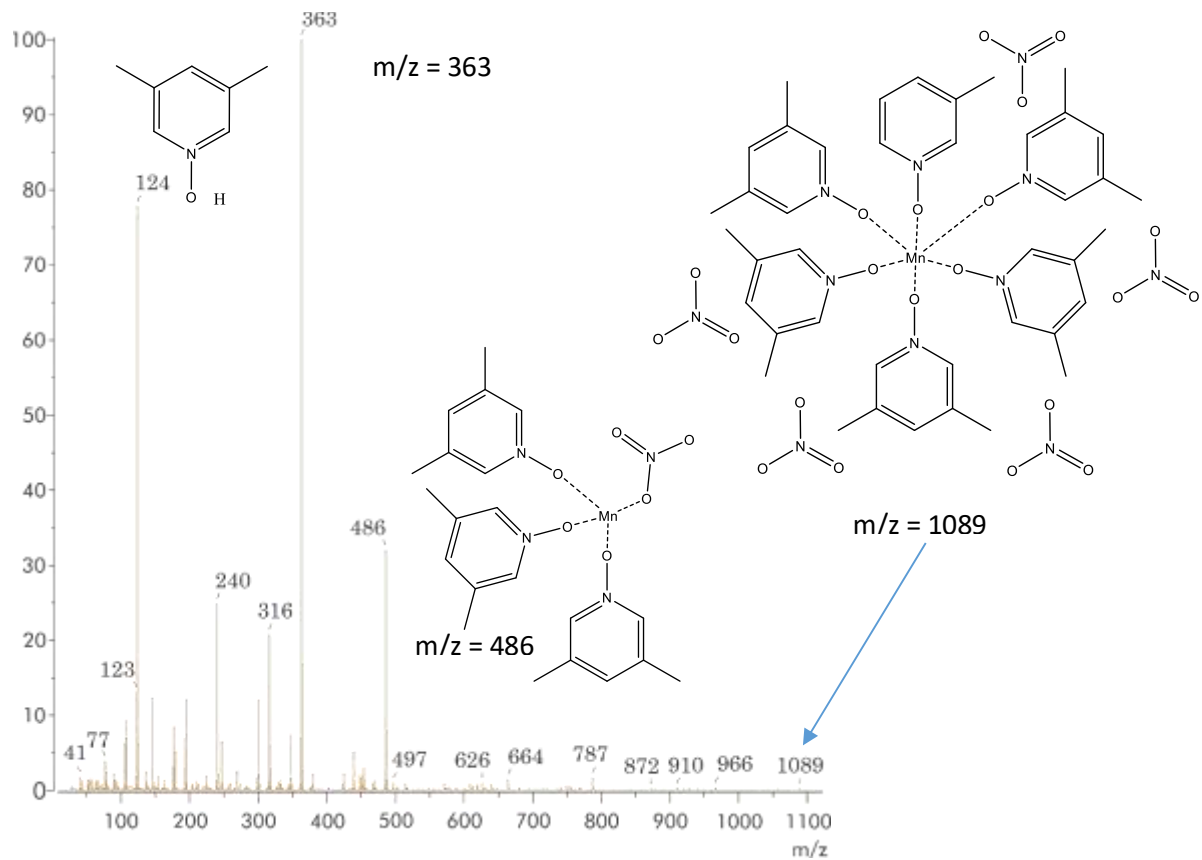


Figura 35.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de 8 Mn(II) .

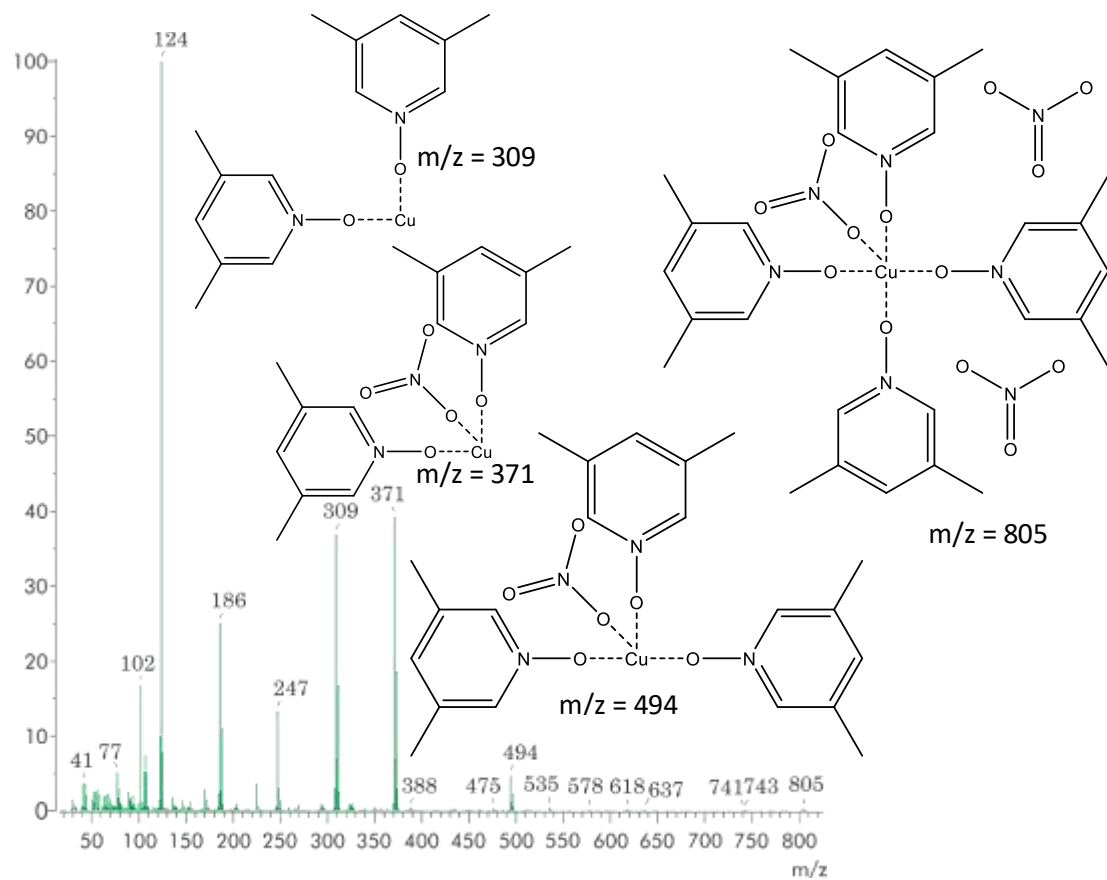


Figura 36.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de **9 Cu(II)**.

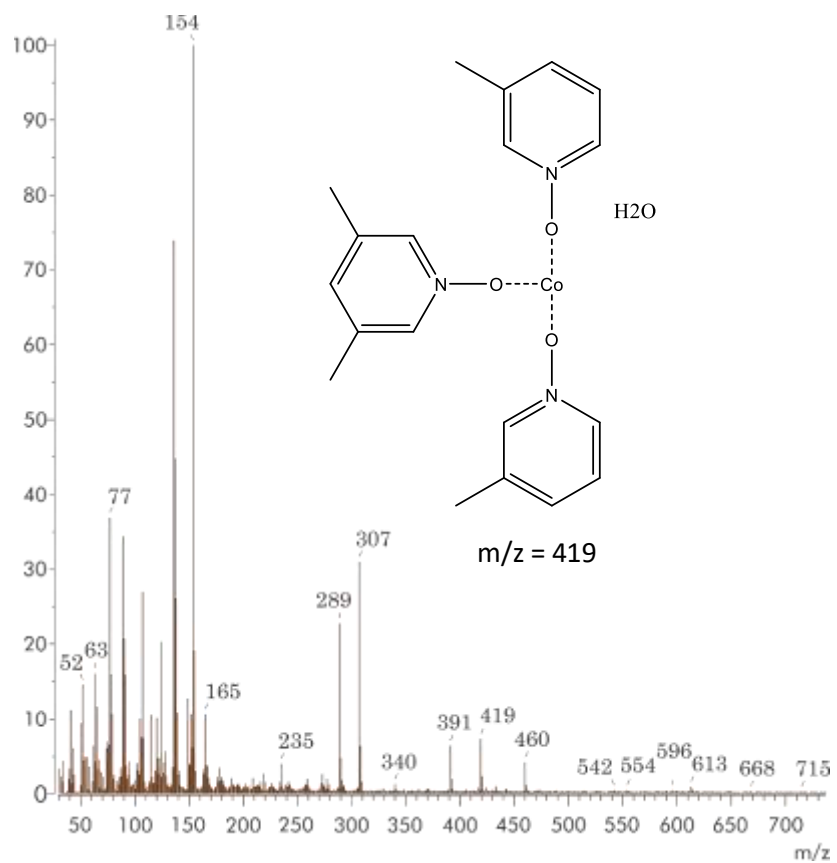


Figura 37.- Espectro de masas por la técnica de FAB+ de **10 Co(II)**.

Caracterización magnética por RPE

Marco Teórico

La RPE es una técnica espectroscópica que trata la interacción entre la radiación electromagnética y los momentos magnéticos de los electrones principalmente [Weil 2007]. La radiación electromagnética está compuesta por dos campos (eléctrico y magnético) perpendiculares entre sí y con respecto a la dirección de propagación, que oscilan a la misma frecuencia (Figura 38). Para que ocurra la absorción la energía de un cuanto de radiación aplicada debe corresponder a la separación entre ciertos niveles de energía en la molécula y la componente magnética oscilante de la radiación electromagnética debe interactuar con el momento magnético contenido en la molécula [Weil 2007].

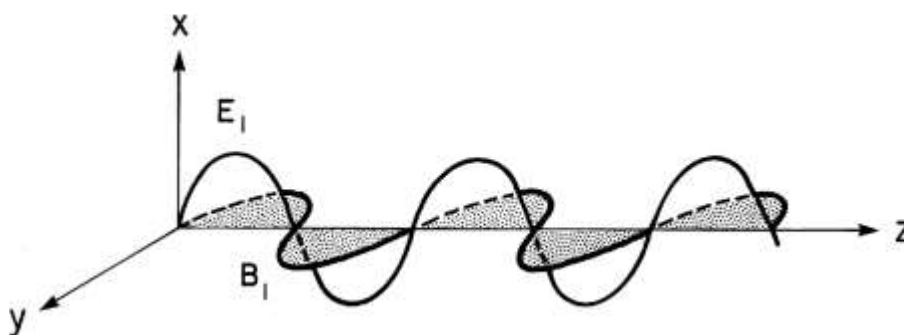


Figura 38.- Componentes de campo magnético (B_1) y campo eléctrico (E_1) en un haz electromagnético monocromático, polarizado en el plano con propagación sobre el eje z [Weil 2007].

Cada electrón posee un momento dipolar magnético intrínseco originado de su espín. Sin embargo, en muchos sistemas los electrones se encuentran apareados de tal manera que el momento neto es igual a cero. Por lo tanto, solo aquellas especies que contienen uno o más electrones desapareados tienen el momento de espín neto necesario para que exista interacción con un campo electromagnético. El momento magnético en un átomo o molécula se puede originar ya sea de electrones desapareados y/o de núcleos magnéticos. El momento dipolar magnético de estas partículas proviene de su momento angular y momento de espín electrónico o nuclear [Weil 2007]. El número cuántico de momento magnético de espín m_s describe la orientación que el espín toma cuando se le aplica un campo magnético, cuyos únicos valores posibles para un solo electrón desapareado son $m_s = -\frac{1}{2}$ y $+\frac{1}{2}$, que corresponden a las orientaciones a favor y en contra del campo magnético aplicado,

respectivamente. La RPE estudia sistemas con electrones desapareados, cuyo m_s interactúa con el campo magnético aplicado originando el desdoblamiento de los diferentes estados de energía, efecto Zeeman (Figura 39). Los espines de los electrones desapareados pueden llevar a cabo transiciones entre dos estados, m_s , diferentes por absorción de energía en el intervalo de microondas del espectro electromagnético que es la energía necesaria para inducir un cambio en la orientación del espín electrónico [Drago 1992].

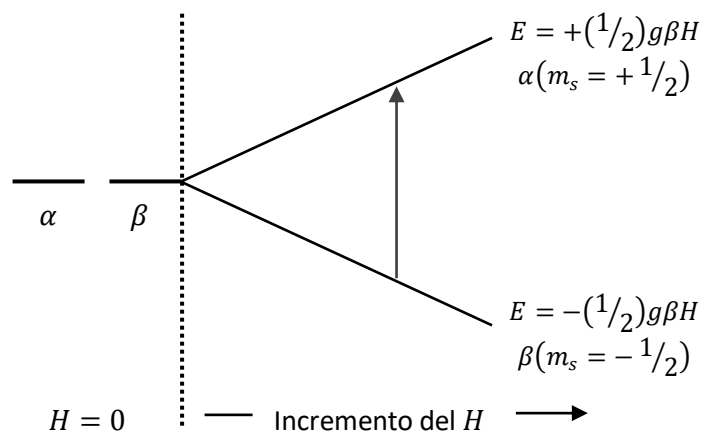


Figura 39.- Desdoblamiento de los niveles de energía de los estados de momento magnético de espín para un sistema con un electrón desapareado [Drago 1992].

El Hamiltoniano mediante el cual se expresa la interacción del campo magnético (H) con el momento magnético de espín del electrón desapareado es (Ec. 9):

$$\hat{H} = g\beta_e H \hat{S}_z \quad (\text{Ec. 9})$$

donde g es igual a 2.0023193 para el electrón libre, β es el magnetón de Bohr para el electrón, \hat{S}_z es la proyección del vector operador de espín sobre el eje z y \vec{H} es el campo magnético aplicado.

Las transiciones permitidas en RPE son aquellas que cumplen la regla de selección en las que $\Delta m_s = \pm 1$ y $\Delta m_l = 0$ [Drago 1992]. Existen diferentes efectos que modifican la energía de estos estados contribuyendo a cambios en la frecuencia (energía) necesaria para que se induzcan las transiciones de RPE y que ayudan a interpretar el comportamiento del sistema de estudio. Un análisis cuidadoso de las características encontradas en el espectro de RPE aporta la información necesaria para establecer el tipo de interacciones presentes entre las

entidades que conforman a los compuestos y en la proposición de estructuras electrónicas, magnéticas e incluso moleculares con base en los rasgos observados en sistemas con características semejantes [Mabbs 1993]. Uno de los principales parámetros a estudiar es el valor del factor espectroscópico g (Ec. 10), el cual contiene información acerca del momento magnético angular orbital (L), momento magnético de espín (S) y del momento magnético total (J) de un electrón, perteneciente a un electrón desapareado de un ion metálico [Skomski 2008].

$$g = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{Ec. 10})$$

En sistemas específicos como los compuestos de coordinación, la presencia de un ion central metálico de la primera serie de transición hace más probable la existencia de electrones desapareados en el sistema de estudio; que dependiendo de la naturaleza del centro metálico Ec. 11 determinará la posición de g con un valor específico de campo magnético de acuerdo con [Drago 1992]:

$$g = \frac{h\nu}{\beta H} \quad (\text{Ec. 11})$$

donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia de microondas aplicada.

En los compuestos de coordinación de metales de la primera serie de transición que se encuentran en estado sólido el momento angular orbital del electrón estará parcialmente cancelado por la interacción de campo ligante; sin embargo, si éste se acopla al momento de espín, aunque sea débilmente, el momento angular orbital se refuerza. Debido a este acoplamiento se puede observar la anisotropía de g . La influencia de este acoplamiento espín-órbita sobre el valor de g se resume en la expresión general (Ec. 12) para sistemas con $S = 1/2$:

$$g = 2.0023 + \frac{n\lambda}{E(0) - E(n)} \quad (\text{Ec. 12})$$

Los valores de n se obtienen de los números sobre las flechas del llamado pentágono mágico (Figura 40) y representan la contribución al acoplamiento espín-órbita por la circulación o movimiento de un electrón desapareado o de un hueco entre orbitales d . La magnitud de estas contribuciones depende de los orbitales entre los cuales se presenta la circulación electrónica. [Drago 1992].

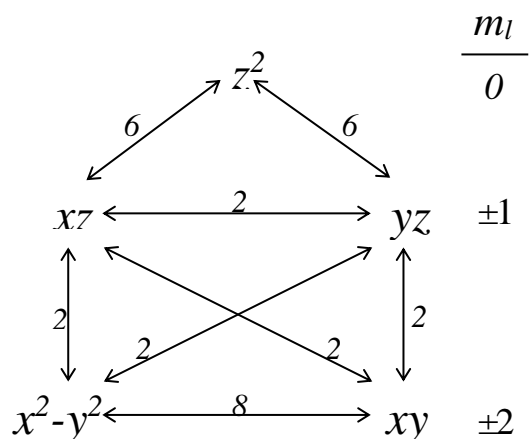


Figura 40.- “Pentágono mágico”; los números sobre las flechas indican el valor de n con el que contribuye a la Ec. 12 al llevarse a cabo la circulación electrónica entre aquellos orbitales d en los que está permitido.

Esta circulación electrónica solo se presenta entre orbitales con el mismo número cuántico de momento orbital o bien entre orbitales donde $\Delta m_l = 1$. λ representa la constante de acoplamiento espín-órbita para un ion específico y $E(0)$ y $E(n)$ representan las energías electrónicas el estado basal y excitado respectivamente, es decir, la diferencia en energía de la transición entre el orbital en el que se encuentra el electrón desapareado y el orbital al que transita por la aplicación de energía. La circulación del electrón desapareado entre los orbitales da lugar a un momento resultante perpendicular al plano originado por la circulación entre los orbitales involucrados, el cual interactúa también con el campo magnético aplicado contribuyendo a un aumento en el valor de g (Ec 12).

Generalidades

En la Tabla 5 se muestran los valores de g de los compuestos **1-10** de muestras en polvo medidas a baja temperatura en 77 o 93 K y 300 K. Los espectros de **1-10** (Figuras 44-68) fueron medidos en banda X, aproximadamente de 9-10 GHz. La relación del área de un espectro medido a temperatura ambiente y el área medida a baja temperatura es un parámetro que proporciona información acerca de la posible existencia de interacciones de intercambio magnético entre los espines de electrones desapareados con iones magnéticos [Alcántara

2003, Feher 1970]. La magnitud de esta relación de áreas sugiere algunos tipos de interacciones magnéticas, que se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5.- Valores de g y relaciones de áreas de los espectros medidos a 77 y 300 K de 1-10 en RPE y su correlación con el tipo de interacción magnética probable entre centros metálicos de 1-10 a 77 o 93 K y 300 K de muestras en polvo.

Compuesto	Configuración electrónica d^n	Valores de g		Relación de áreas $A_{77}/A_{300\text{ K}}$	Tipo de interacción magnética probable
		77 o 93 K	300 K		
				3.89	P
1 Ni(II)	d^8	$g_1 = 2.382$ $g_2 = 2.156$ $g_3 = 1.962$	$g_1 = 2.305$ $g_2 = 2.050$ $g_3 = 1.842$ $g = 2.137$	2.060	AF
2 Mn(II)	d^5	4.066 2.004	4.413 2.005	2.652	AF
3 Cu(II)	d^9	2.126	2.125	1.831	AF
4 Co(II)	d^7	2.056	2.166	1.083	AF
5 Fe(III)	d^5	4.206 2.056	4.198 2.055	3.995	P
6 Ni(II)	d^8	1.918	2.115	75.539	F
7 Fe(III)	d^5	1.958	2.045	3.443	AF
8 Mn(II)	d^5	2.042	3.357 2.047	0.936	AF
9 Cu(II)	d^9	$g_1 = 2.755$ $g_2 = 2.231$ $g_3 = 2.080$	$g_1 = 2.916$ $g_2 = 2.261$ $g_3 = 2.032$	0.847	AF
10 Co(II)	d^7	2.910	2.434	0.776	AF

P = paramagnético, AF = antiferromagnético, F = ferromagnético.

Con base en esta información se propone que en los compuestos **1-4** y **7-10** están presentes interacciones de tipo antiferromagnético entre los centros metálicos. Como se puede observar en los valores de la Tabla 5; de forma general esta interacción antiferromagnética entre los iones magnéticos es más fuerte en los compuestos que tienen al ONL como ligante, pues las relaciones entre los valores de las áreas son menores a uno, en comparación con los compuestos que tienen DOX que son mayores a la unidad. En **5 Fe(III)** el valor de la relación de áreas es muy cercano al reportado para centros paramagnéticos; lo que indicaría que en este compuesto la interacción dominante se presenta entre cada uno de los iones magnéticos y el campo magnético usado en el experimento de RPE, sin interacciones entre centros metálicos vecinos. Mientras que en el compuesto **6 Ni(II)** el valor es mucho mayor que el característico para centros paramagnéticos, indicando interacciones ferromagnéticas entre los iones Ni (II).

Como se discute en la caracterización por mediciones de magnetización, algunos de estos resultados son congruentes con los obtenidos en la sección que se discutirá más adelante. Sin embargo, se debe considerar que las temperaturas y los campos magnéticos utilizados en RPE son de 300 y 77 K y de 0-8000 Oe, mientras que en magnetización el intervalo de temperatura es mayor, de 300-2 K y el campo magnético usado es un campo fijo de 1000 Oe, por lo que las condiciones no son las mismas para cada uno de estos sistemas, por lo que es natural obtener algunos resultados diferentes en el comportamiento magnético de **1-10** en cada una de estas caracterizaciones.

Compuestos **1-5**

En la Figura 44 se presenta el espectro de **1 Ni(II)** de muestra en polvo. En este compuesto está presente el ion metálico Ni(II) con configuración electrónica d^8 y de acuerdo con la geometría plano cuadrada propuesta para el compuesto, el arreglo de los ocho electrones en los orbitales d da lugar a una configuración sin electrones desapareados. Por lo tanto, no debería presentarse absorción de microondas por transiciones entre estados con diferente m_s . En algunos compuestos de Ni(II) ha sido reportada la existencia de comportamiento magnético “anómalo” respecto a los resultados comúnmente encontrados para compuestos con este ion metálico [Barefield 1968]. Uno de los fenómenos a los que ha sido atribuido este

comportamiento es a la existencia de un equilibrio entre un estado de espín singlete y un estado de espín triplete (Figuras 41 y 43) [Barefield 1968, Ballhausen 1959].

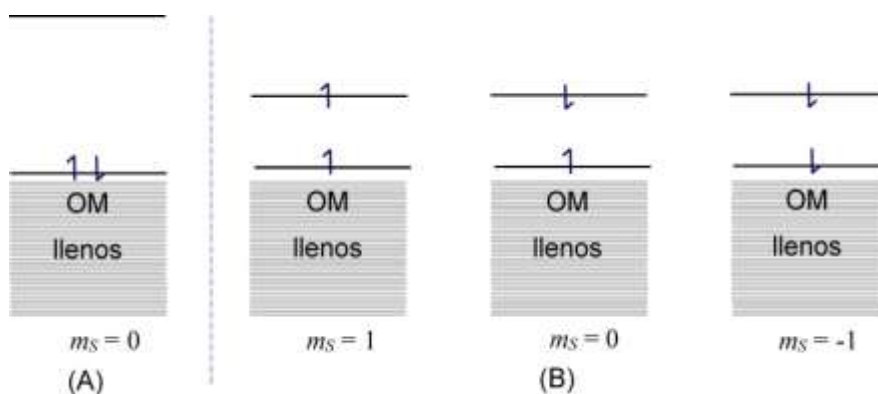


Figura 41.- (A) Término del estado basal singlete $S = 0$ y (B) componentes $m_s = 1, 0$ y -1 del estado de espín $S = 1$, con dos estados triplete y uno singlete.

En una geometría plano cuadrada ideal el orbital de mayor energía correspondería al $d_{x^2-y^2}$, por lo que se encontraría vacío. Si comienza a presentarse una interacción a través del orbital d_z^2 (interacción axial), el orbital $d_{x^2-y^2}$ baja en energía. Si la diferencia en energía entre el orbital más alto ocupado y el más bajo desocupado es comparable a la energía del medio Δ_2 , entonces un electrón del orbital HOMO ocupara el orbital LUMO dando lugar a un estado de espín triplete [Ballhausen 1959]; de esta forma un complejo de Ni(II) con geometría plano cuadrada puede presentar un estado basal con electrones desapareados [Figura 42].

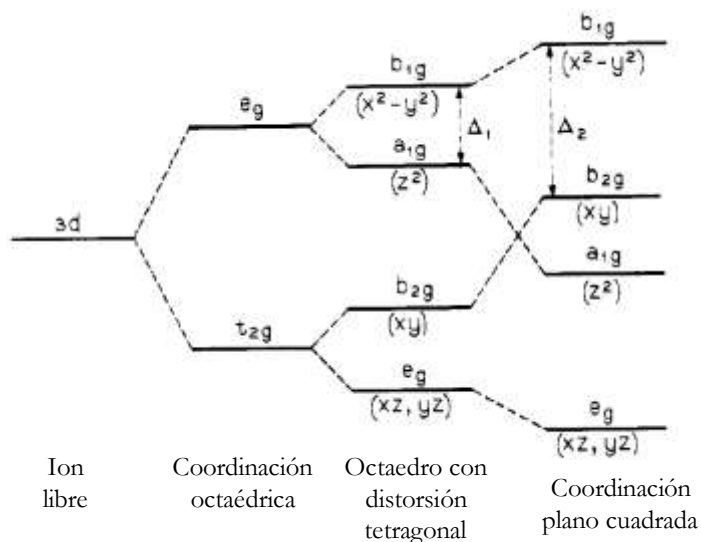


Figura 42.- Diagrama de niveles de energía para complejos de Ni (II) con geometría octaédrica, con distorsiones sobre el eje z y con geometría plano cuadrada [Ballhausen 1958].

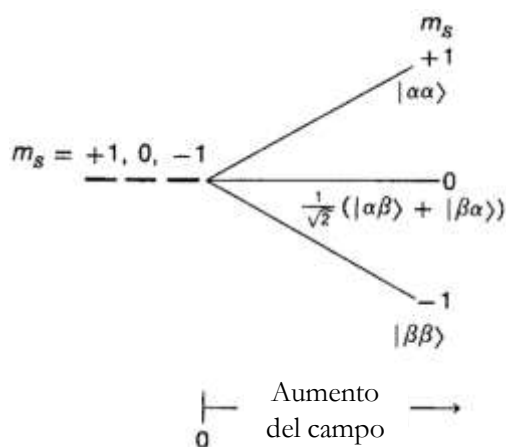


Figura 43.- Componentes de momento de espín electrónico para un estado triplete.

En el espectro de **1 Ni(II)** se observa la presencia de una especie de Ni(II) que da lugar a un singulete con un valor de $g = 2.137$. De acuerdo con la caracterización de UV-Vis en este compuesto la geometría más probable alrededor del ion Ni(II) es plano cuadrada mientras que por EM se observa que en este compuesto están presentes dos iones metálicos con ambientes químicos y magnéticos similares. Sin embargo, la forma de línea del espectro es similar a otras especies reportadas de Ni(II) con geometrías plano cuadradas con distorsiones rómbicas que no logran resolverse en un intervalo de 4-300 K [Inorganic Chemistry, 2003, 42, 3925-393?]. De acuerdo con la relación establecida por Mabbs [Mabbs 1993] entre la forma observada del espectro y la simetría local alrededor de un ion metálico en un compuesto de coordinación. En el caso del compuesto **1 Ni(II)**, que presenta una geometría local plano cuadrada se espera un espectro axial dos valores de g , la forma de línea característica de iones con simetría D_{4h} . Sin embargo, la baja relación señal/ruido, no permite la resolución de las dos absorciones esperadas. El valor de g medido experimentalmente es mayor al de g para el electrón libre, 2.0023, que de acuerdo con la Ec. 10 informa que el acoplamiento espín-orbita es más efectivo. Al bajar la temperatura a 77 K en el espectro se observan nuevamente dos especies de Ni(II), aunque la especie con espectro singulete se observa con mayor intensidad, indicando que la transición para esta especie es más permitida, cubriendo a la señal para la transición de la especie rómbica, por lo que únicamente se miden

tres valores de g para las dos especies: $g_1 = 2.382$, $g_2 = 2.156$ y $g_3 = 1.962$. Esto ocurre porque al disminuir la temperatura de 300 K a 77 K, se disminuye la energía térmica del medio haciendo que la simetría alrededor de los iones Ni(II) aumente, permitiendo que crezca la señal debido a que la población en el estado excitado decae al estado basal más rápidamente y la transición es observada más veces.

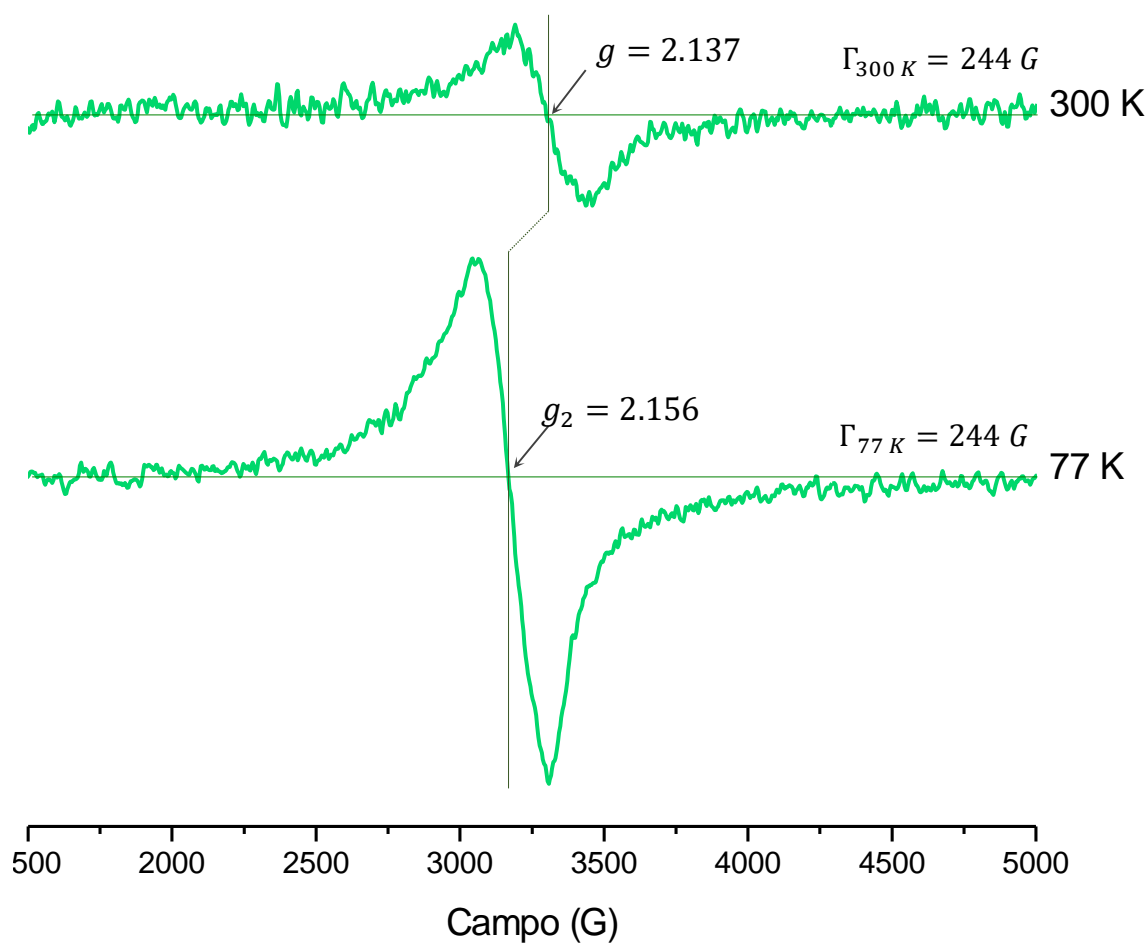


Figura 44.- Espectro de RPE de **1 Ni(II)** de muestra en polvos medido en banda X a 77 y 300 K.

Cuando se disuelve el compuesto **1 Ni(II)** en DMSO, como se puede observar en la Figura 45A, se observa una mayor resolución del espectro y separación entre las señales de las dos especies rómbicas de Ni(II) presentes en este compuesto. Las dos especies dan lugar a dos grupos de valores de g muy cercanos entre sí, debido a la contribución por acoplamiento espín-orbita. Esto informa que el disolvente permite que las moléculas del compuesto **1 Ni(II)** tengan mayor libertad para cambiar de conformación, dando lugar a una estructura

con mayor movilidad cuya geometría está moviéndose entre menos simétrica y más simétrica y con ambientes magnéticos no equivalentes con valores de g muy cercanos.

Al disminuir la concentración a 0.33 mg/mL se observan dos valores de $g = 2.055$ y $g = 2.028$ (Figura 45B), correspondientes a las dos transiciones $\Delta m_s = \pm 1$, que siguen resolviéndose en dos absorciones con $g = 2.051$ y $g = 2.028$ en una c.a. = 0.11 mg/mL (Figura 45C). El aumento en el ancho de línea del espectro en esta última concentración, informa de un aumento en el número de interacciones dipolares que ensanchan el espectro.

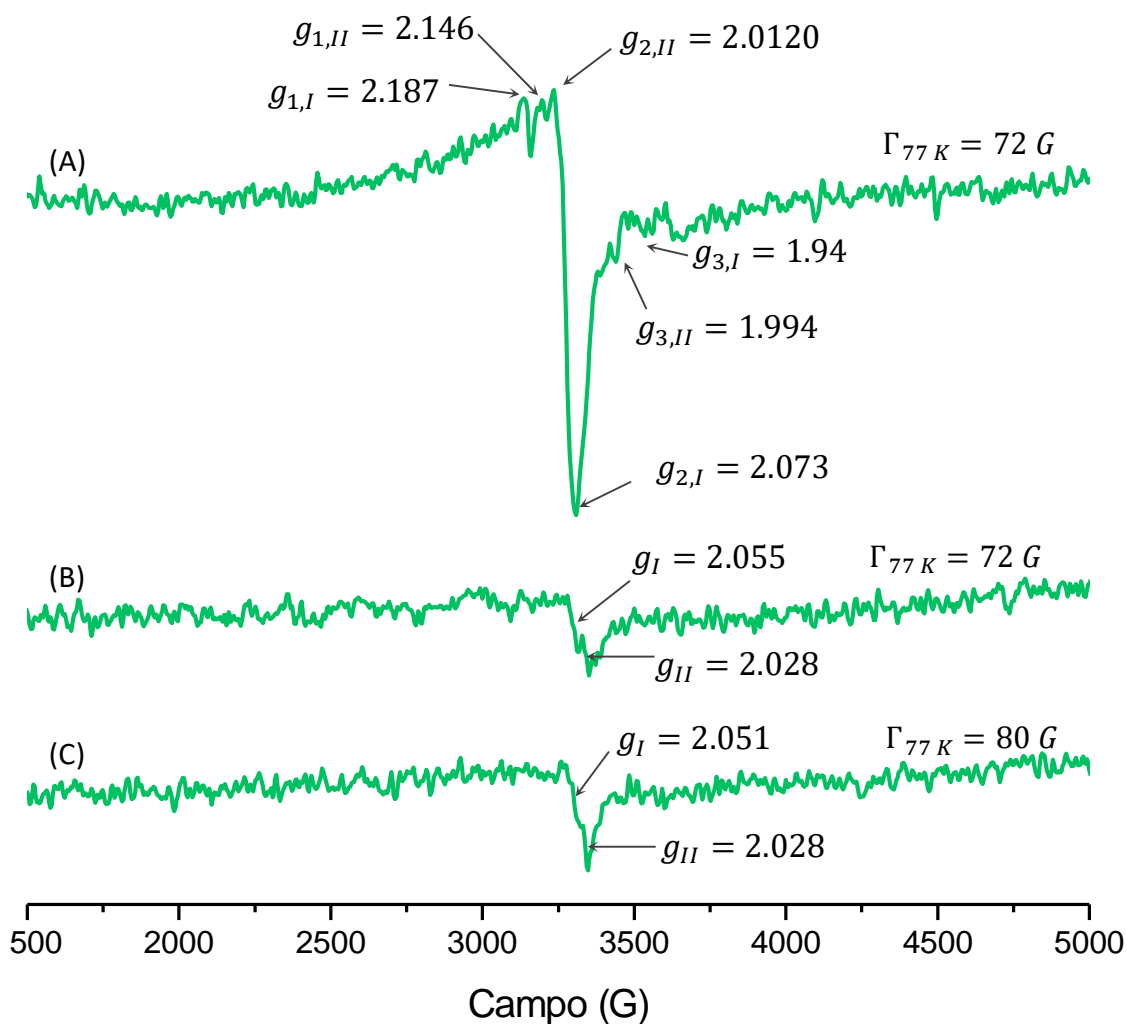


Figura 45.- Espectros de RPE de 1 Ni(II) en disolución de DMSO a 77 K: (A) c.a. = 0.98 mg/mL, (B) c.a. = 0.33 mg/mL y en (C) c.a. = 0.11 mg/mL.

Con base en esto se propone que el Hamiltoniano para el compuesto **1 Ni(II)** a 300 K como a 77 K, tanto de muestra en polvo como en disolución está conformado por la interacción del campo magnético con el ion metálico y la contribución por interacciones dipolares:

$$\hat{H} = g_z \beta \hat{S}_z \overrightarrow{H}_z + g_y \beta \hat{S}_y \overrightarrow{H}_y + g_x \beta \hat{S}_x \overrightarrow{H}_x + h \hat{S} \cdot \mathbf{T} \cdot \hat{I} \quad (\text{Ec. 13})$$

donde los primeros tres términos son el Zeeman electrónico, h es la constante de Planck y $\hat{S} \cdot \mathbf{T} \cdot \hat{I}$ corresponde a la interacción dipolar que contiene al tensor de interacción dipolar \mathbf{T} .

El compuesto **2 Mn(II)** con configuración electrónica d^5 para el ion metálico, da lugar a dos absorciones en RPE muy anchas. A 300 K con un valor de $g = 2.005$ [Duboc 2006] (Figura 47) que de acuerdo con la literatura [Morzyk-Ociepa 2014, Kumar 2003, Fu 2010] corresponde a una transición $\Delta m_s = \pm 1$ para una especie con $m_s = \pm 1/2$, y otra con $g = 4.413$ que corresponde a una especie $m_s = \pm 3/2$ de Mn(II). De acuerdo con la teoría los dobletes de Kramer para un sistema como el ion Mn(II) se desdoblan en $\pm 1/2$, $\pm 3/2$ y $\pm 5/2$ (Figura 46) [Drago 1992]. Estos dobletes rompen su degeneración por la aplicación de campo magnético en los correspondientes estados, que en una frecuencia adecuada pueden dar lugar a la observación de las cinco señales o estructura fina del ion Mn(II) [Drago 1992, Coffino 1996, Duboc 2006].

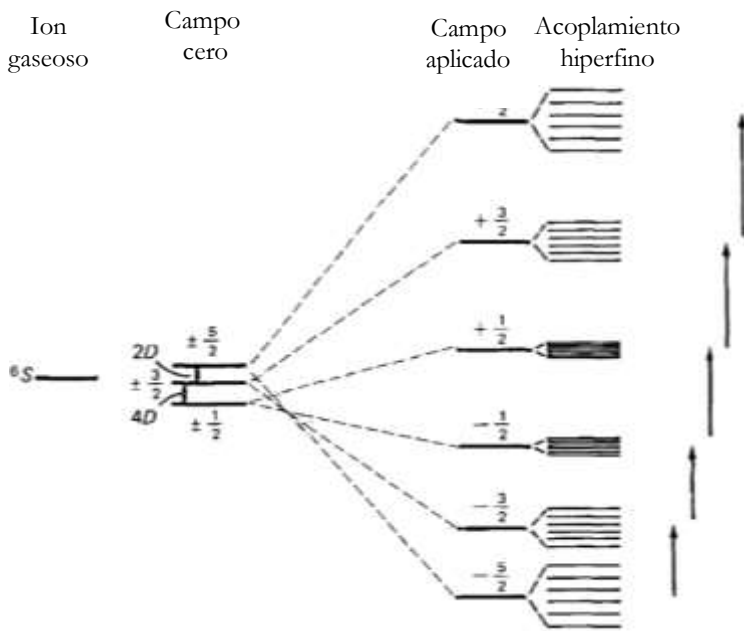


Figura 46.- Desdoblamiento de los niveles magnéticos en el ion Mn(II) en campo cero, campo aplicado y por acoplamiento espín electrónico-espín nuclear (hiperfino). Las flechas representan las transiciones de estructura fina permitidas para este ion que se observarían en una geometría octaédrica.

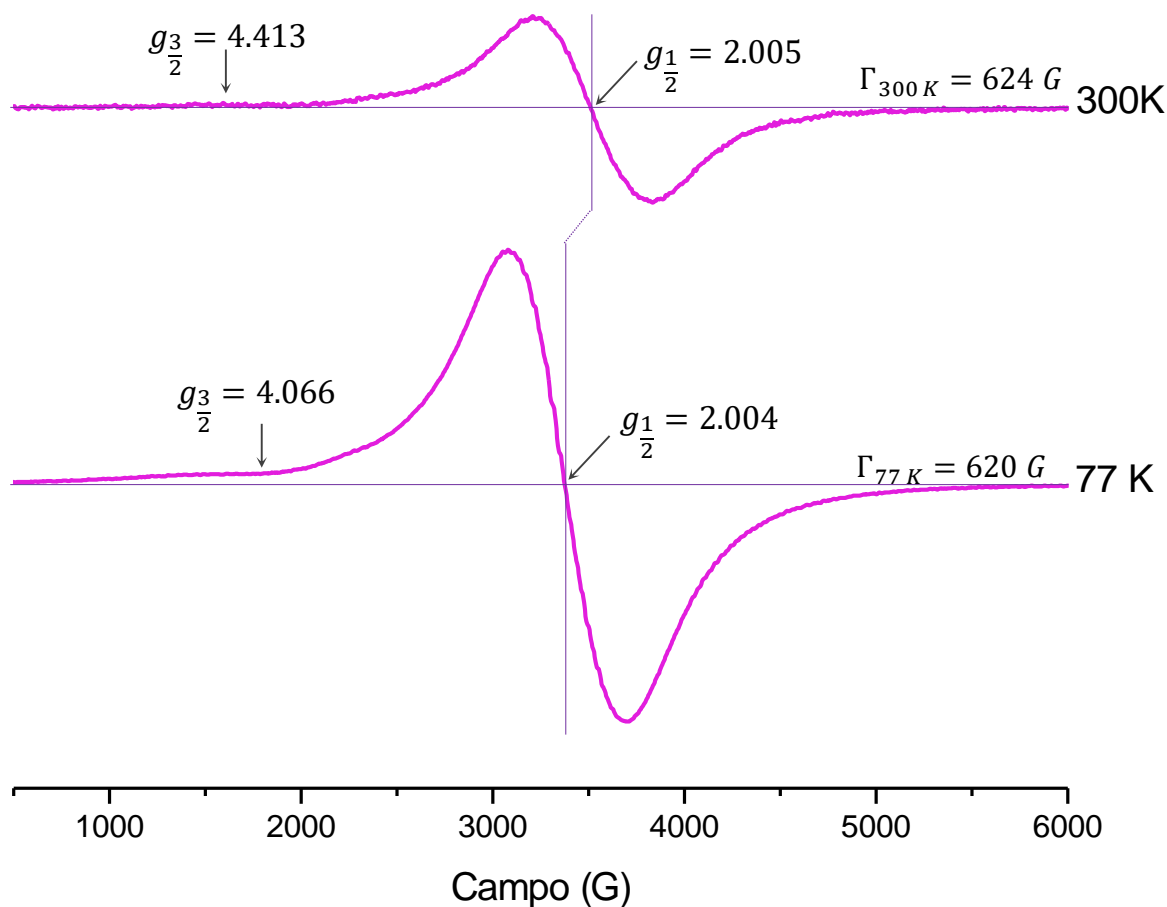


Figura 47.- Espectro EPR de **2 Mn(II)** de muestra en polvo en banda X a 77 y 300 K.

Al disminuir la temperatura a 77 K para el estado $m_s = 1/2$ el valor de $g = 2.004$; ambos valores tanto a 300 K como a 77 K son muy cercanos al valor reportado al del electr3n desapareado, indicando de una baja movilidad del electr3n desapareado entre orbitales d (acoplamiento esp3n-orbita), informando de una fuerte localizaci3n del esp3n desapareado, que a su vez indica que la estructura magn3tica y espacial se mantienen tanto a temperatura baja como a temperatura ambiente. De acuerdo con la espectroscopia de UV-Vis corresponde a una geometr3a plano cuadrada. En este caso, la observaci3n de los valores de g correspondiente a los estado $m_s = \pm 3/2$ y $m_s = \pm 1/2$ indica que corresponde a una especie con configuraci3n electr3nica de esp3n bajo con un solo electr3n desapareado (Figura 48). Como se observa en ambos espectros a 300 y 77 K, la persistencia de esta especie en estas temperaturas indica que la existencia de estas especies no es dependiente de la temperatura. La disminuci3n de cuatro gauss en el ancho de l3nea de los espectros al bajar la temperatura

informa que las interacciones de intercambio dominan sobre las interacciones dipolares [Weil 2007, Drago 1992].

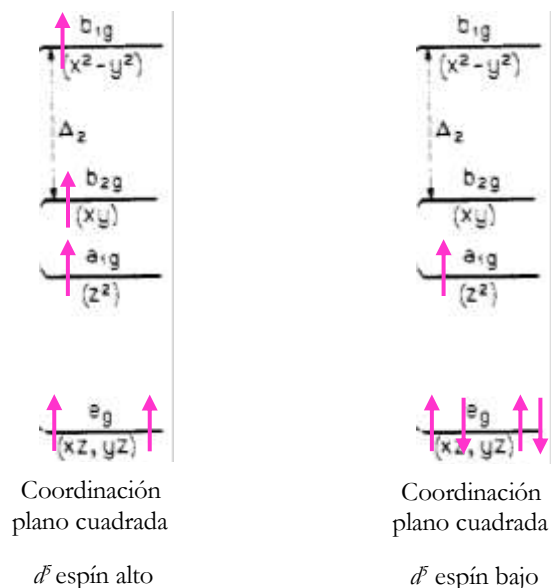


Figura 48.- Configuraciones electrónicas de alto espín y bajo espín para un ion metálico d^7 .

Cuando se lleva a cabo la disolución del compuesto **2 Mn(II)** en DMSO se resuelve el desdoblamiento hiperfino de la señal correspondiente al estado $m_s = \pm 1/2$ dando lugar a seis absorciones que mejoran su resolución al disminuir la concentración de la disolución (Figura 50). Este desdoblamiento de la señal debe su origen a la interacción entre el momento de espín electrónico del electrón desapareado y el momento de espín nuclear presente en el Mn. Esta interacción se llama interacción hiperfina, descrita por el Hamiltoniano $\hat{H} = A\hat{S} \cdot \hat{I}$ donde \hat{I} es el operador de momento de espín nuclear, \hat{S} es el operador de momento de espín electrónico y A representa la constante de acoplamiento hiperfino del momento de espín electrónico con el momento de espín nuclear del átomo en el que se encuentra el electrón desapareado (Figura 49). El número de señales resultantes se calcula como: N° de señales = $2nI + 1$ donde n indica el número de núcleos equivalentes con momento de espín nuclear I .

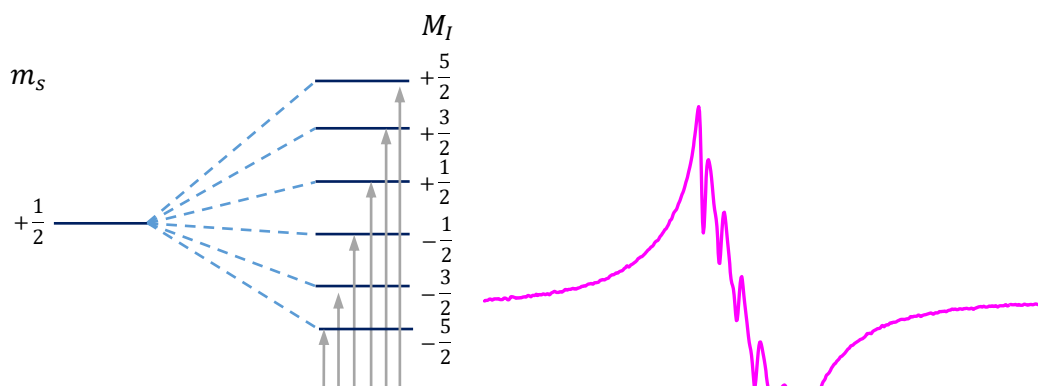


Figura 49.- Seis transiciones que ocurren en el espectro de RPE para el acoplamiento hiperfino del ion Mn(II) con $I = 5/2$ [Drago 1992].

En el ion Mn(II), el momento de espín nuclear $I = 5/2$, da lugar a las seis señales observadas en los espectros en disolución, $2(1)(5/2)+1 = 6$ (Figura 50A, B y C), con una constante de acoplamiento hiperfino $A = 92.8$ G para la disolución con una c.a. = 1.1 mg/mL (Figura 49A).

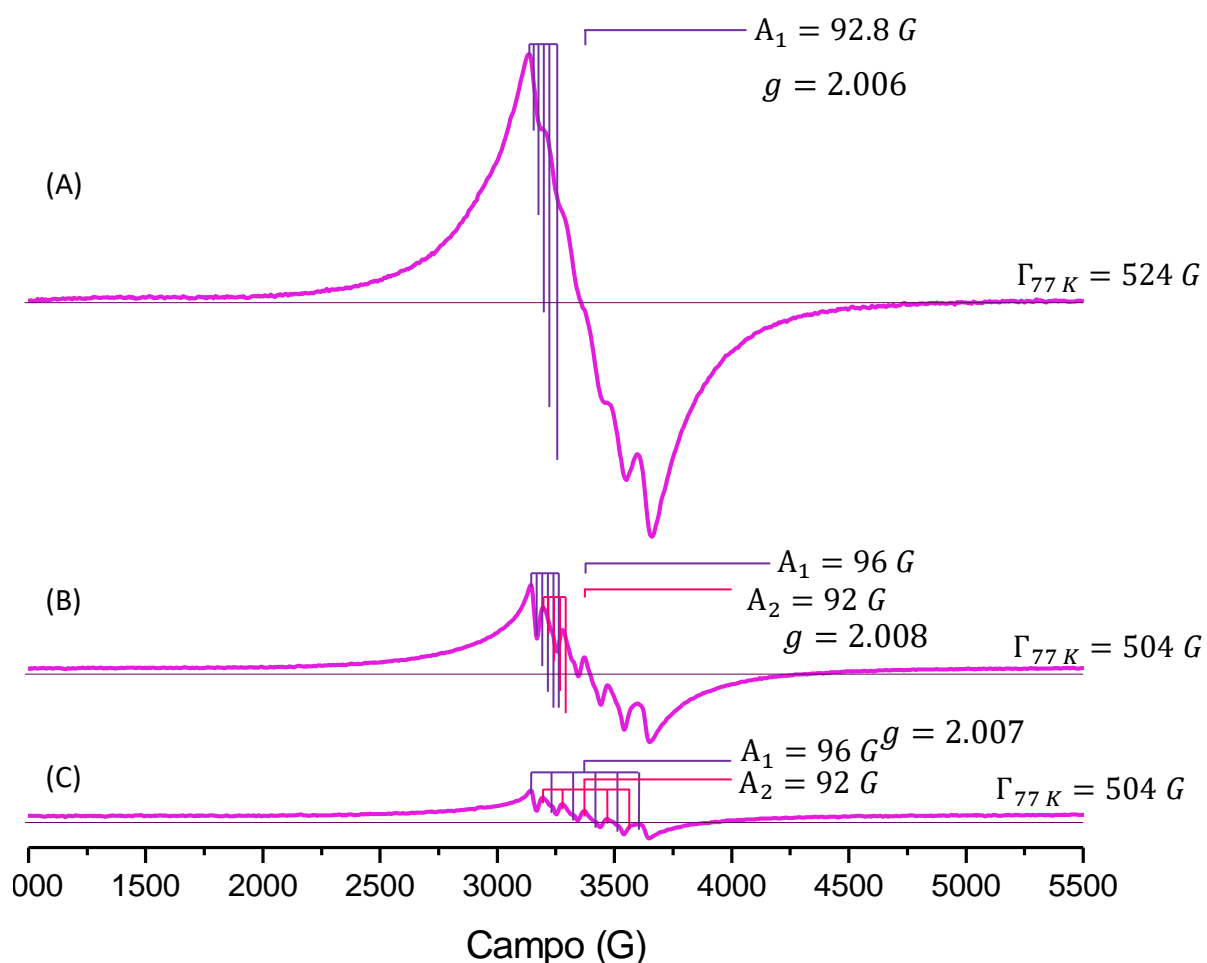


Figura 50.- Espectro EPR de **2 Mn(II)** a 77 K en disolución de DMSO en concentraciones de A) 1.1 mg/mL, B) 0.36 mg/mL y C) 0.12 mg/mL.

Sin embargo, al disminuir la concentración, las señales iniciales se resuelven en 11 en los espectros con c.a. de 0.36 mg/mL y 0.12 mg/mL (Figura 50B y C), que corresponden a dos grupos de señales que presentan dos constantes de acoplamiento, uno con un valor $A_1 = 96$ y otro con valor $A_2 = 92$ G lo que informa que existen dos especies de Mn(II) que no son magnéticamente equivalentes [Garriga 2006, Syiemlieh 2018]. Los valores de g se mantienen en valores cercanos a 2.0023, debido a una baja contribución por acoplamiento espín-orbita; así mismo, se observa una disminución de veinte gauss en el ancho de línea informando de la existencia de interacciones de intercambio que se manifiestan en un estrechamiento de la señal de RPE del compuesto **2 Mn(II)** [Weil 2007, Drago 1992]. Por lo tanto, el Hamiltoniano del sistema contiene las contribuciones por la interacción del espín electrónico con el campo magnético (primer término), así como la interacción hiperfina entre

el momento de espín electrónico y el momento de espín nuclear del ion metálico (segundo término):

$$\hat{H} = g\beta\vec{H} \cdot \hat{S}_z + A\hat{I} \cdot \hat{S} \quad (\text{Ec. 14})$$

En compuesto **3 Cu(II)**, con una configuración electrónica d^9 , se observan singuletes anchos tanto a 300 K como a 77 K, con valores de $g = 2.125$ y $g = 2.126$, respectivamente, como se observa en la Tabla 5 y en la Figura 51. Este tipo de señales anchas con un solo valor de g se originan por un acoplamiento de intercambio a través de la desalineación de ejes moleculares locales de diferentes moléculas (acoplamiento dipolar) y relajación espín-red mejorada [Sreekanth 2003]. Los valores de g son mayores a 2.0023 (electrón libre), informando de la existencia de acoplamiento espín-orbita, que aumenta al bajar la temperatura. Un mayor acoplamiento indica una mayor movilidad del momento de espín o menor localización del electrón desapareado sobre un orbital d determinado. Estos valores se encuentran dentro de los valores reportados para compuestos de Cu(II) de configuración electrónica d^9 , con un solo electrón desapareado [Garriba 2006, Chandra 2004, Boopathy 1987].

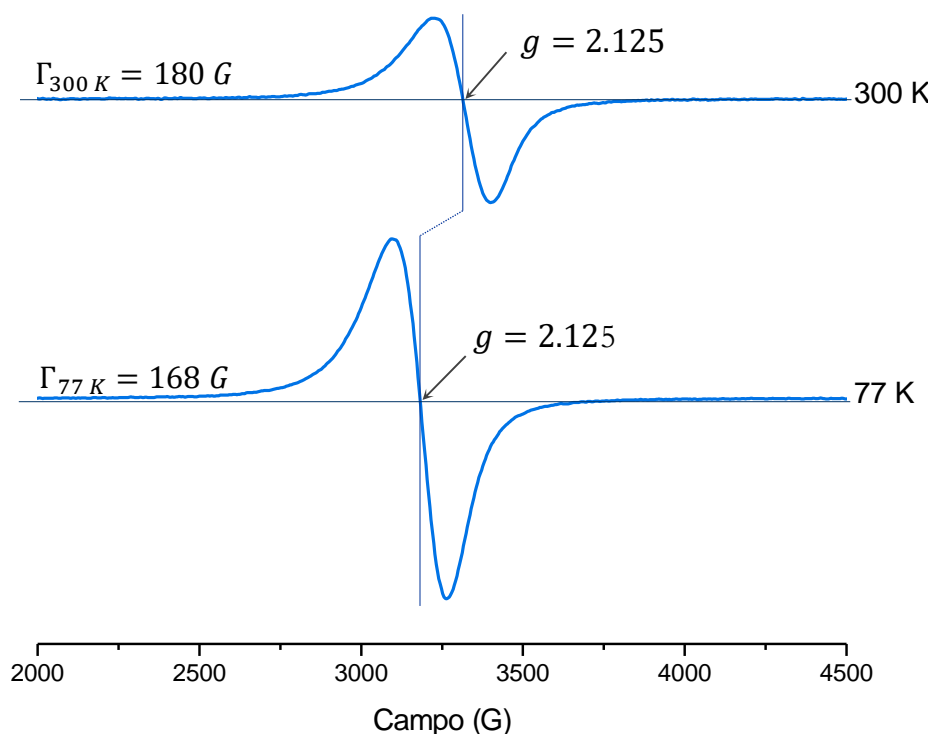


Figura 51.- Espectro EPR de **3 Cu(II)** de muestra en polvo en banda X a 77 y 300 K.

De acuerdo con la correlación establecida por Mabbs, respecto a la forma del espectro y la simetría probable alrededor del centro metálico, la geometría para el ion Cu(II) corresponde a un sistema de mayor simetría que para la plano cuadrada como se propone en la caracterización de UV-Vis en este trabajo. Sin embargo, cuando se lleva a cabo la disolución del compuesto **3 Cu(II)** en DMSO se observa la resolución de un espectro axial con interacción hiperfina con cuatro señales en g_{\parallel} con una constante de acoplamiento hiperfino $A = 137$ G, en las tres disoluciones de diferente concentración medidas (Figura 52A, B y C). La forma de este espectro es congruente con lo reportado por Mabbs, lo que corrobora que la geometría propuesta alrededor del ion Cu(II) en este compuesto es plano cuadrada. Los valores de g_{\parallel} mayores a g_{\perp} indican que el estado fundamental para el electrón desapareado corresponde al orbital $d_{x^2-y^2}$ [Angelusiu 2010, Chandra 2004, Sreekanth 2003, Raman 2001, Boopathy 1987, Maki 1958, Mabbs 1993].

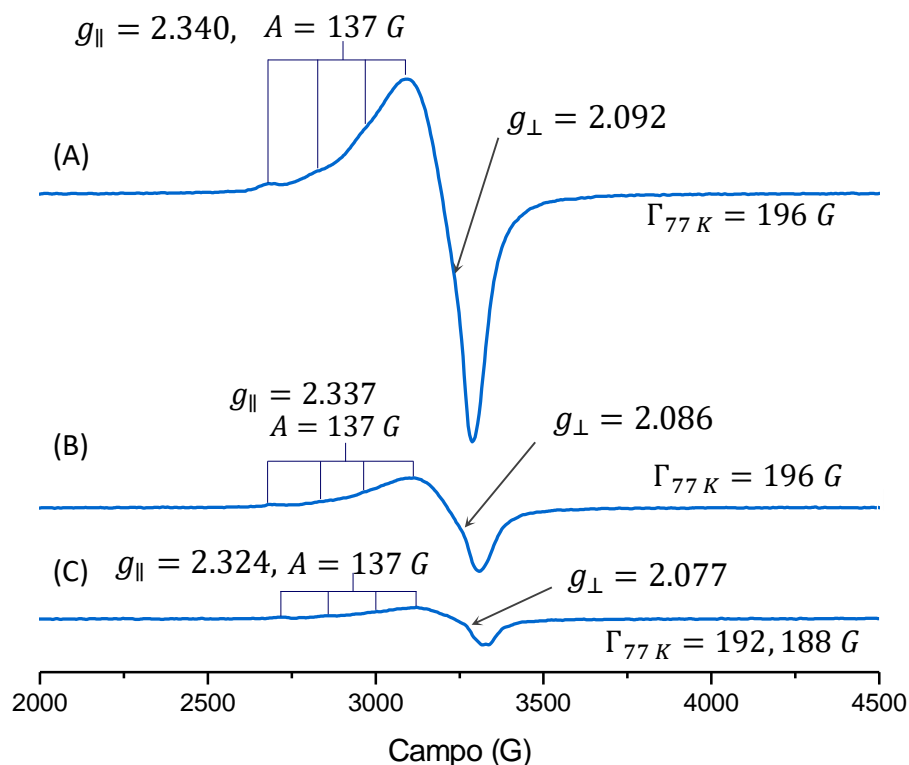


Figura 52.- Espectro EPR de **3 Cu(II)** a 77 K en disolución de DMSO en concentraciones de A) 1.11 mg/mL, B) 0.37 mg/mL y C) 0.12 mg/mL..

Como puede observarse en la Figura 52A-C al disminuir la concentración del compuesto se mejora la resolución de las componentes paralela y perpendicular del espectro. Por lo tanto, las contribuciones a la energía que se incluyen en el Hamiltoniano corresponden a la interacción Zeeman con desdoblamiento axial:

$$\hat{H} = g_{\parallel}\beta\hat{S}_z\vec{H}_z + g_{\perp}\beta(\hat{S}_x\vec{H}_x + \hat{S}_y\vec{H}_y) + A\hat{I} \cdot \hat{S} \quad (\text{Ec. 15})$$

El ion Co(II) posee siete electrones en sus orbitales *d*. En una geometría plano cuadrada, como la propuesta para el compuesto **4 Co(II)**, estos siete electrones se arreglan quedando un electrón desapareado en el orbital de mayor energía. Por lo tanto, es común observar en compuestos de coordinación de Co(II) absorciones de RPE debido a la presencia de un electrón desapareado. En el espectro a 300 K de **4 Co(II)** (Figura 53) obtenido en condiciones experimentales de alta ganancia y acumulaciones se observa una señal muy ancha característica de compuestos con interacciones magnéticas muy fuertes que amarran magnéticamente a los electrones desapareados, disminuyendo la población de momentos de espín electrónico que puedan llevar cabo la transición de RPE. Las interacciones espín-espín entre iones metálicos vecinos provocan pequeños campos magnéticos que alteran el campo magnético aplicado desplazando los niveles de energía y produciendo una distribución de energías que da como resultado el ensanchamiento de la señal [Drago 1992]. Otro efecto importante que contribuye al ensanchamiento es la interacción de los iones paramagnéticos con las vibraciones térmicas de la red, causando tiempos de relajación muy cortos que producen señales anchas, cuyos rápidos mecanismo de relajación no permiten que se lleve a cabo la detección de la señal a temperatura ambiente [Pietrzyk 2011, Chandra 2005, Drago 1992]. Al disminuir la temperatura se aumentan el número de transiciones de RPE permitiendo una mejor resolución de estas señales. Esto efectivamente se observa en el espectro de este compuesto a 77 K produciendo una señal con valor de $g = 2.056$, que es característico de sistemas con un electrón desapareado [Maurya 2015, Fu 2010, Chandra 2005], con contribuciones por acoplamiento espín orbita reflejado en el valor de $g > 2.0023$ para el electrón libre.

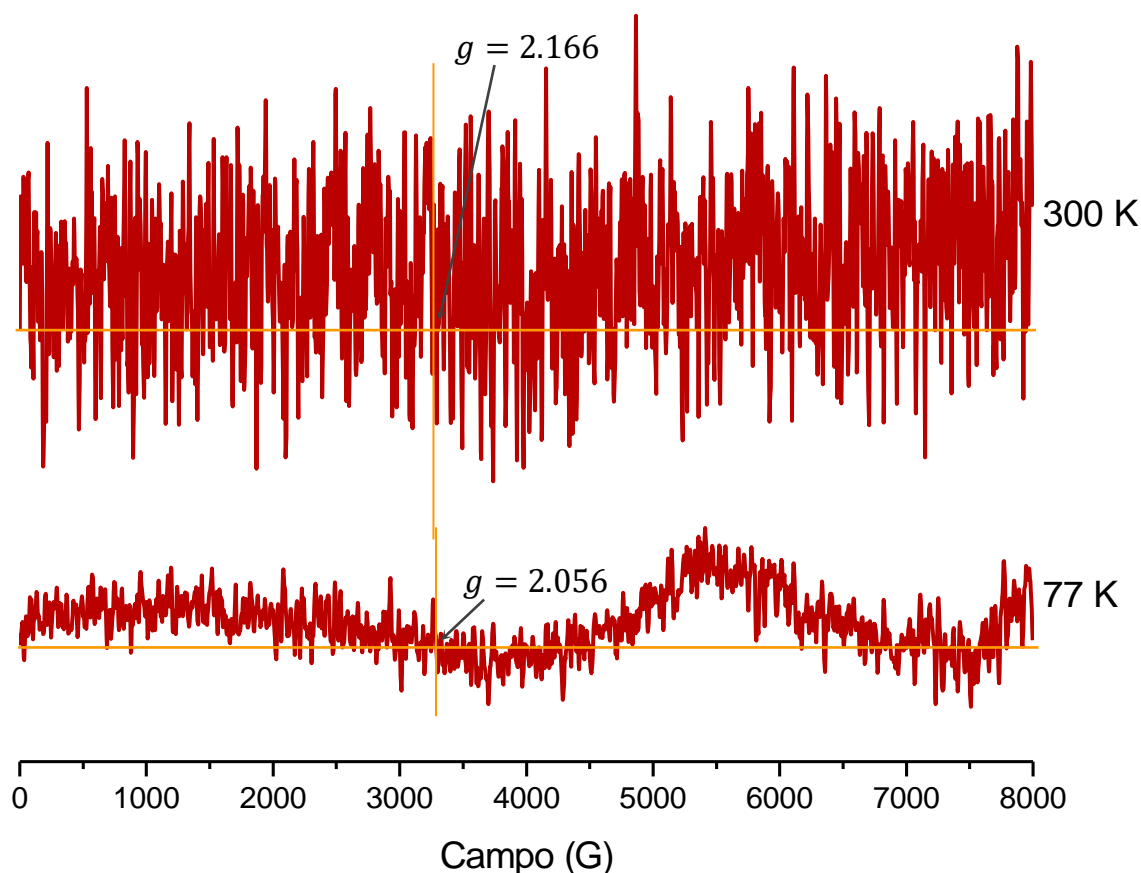


Figura 53.- Espectro de EPR de polvos en banda X de **4 Co(II)** a 77 K (frecuencia= 9.462439 GHz, potencia = 1.002 mW, tiempo= 30 s, Modulación = 1 G, puntos = 2000, constante de tiempo = 0.001, escaneos = 6) y 300 K (frecuencia= 9.858351 GHz, potencia = 1.002 mW, tiempo= 30 s, Modulación = 1 G, puntos = 2000, constante de tiempo = 0.01, escaneos = 1)

Al disolver **4 Co(II)** en DMSO (Figura 54A-C) con concentraciones de A) 0.71, B) 0.24 y C) 0.08 mg/mL, los espectros de RPE muestran la interacción del electrón desapareado con el campo magnético dominada por interacciones magnéticas que dan lugar a espectros anchos con procesos de relajación espín-red más efectivos [Chandra 2005] informando que la estructura magnética no es dependiente de la temperatura. La geometría y estructura propuestas por UV-Vis y EM soportan la propuesta de dos iones de Co(II) en una misma molécula de **4 Co II** con orbitales magnéticos que no son ortogonales y que condicionan el apareamiento de los espines desapareados, cumpliendo así el principio de exclusión de Pauli. El Hamiltoniano que describe a este sistema propuesto se compone por la interacción del Zeeman electrónica con fuertes interacciones dipolares y de intercambio magnético:

$$\hat{H} = g\beta\vec{S} \cdot \vec{H} + h\hat{S} \cdot \mathbf{T} \cdot \hat{I} + \hat{S}_1 \cdot \mathbf{J} \cdot \hat{S}_2 \quad (\text{Ec. 16})$$

donde \mathbf{T} corresponde al tensor de interacción dipolar.

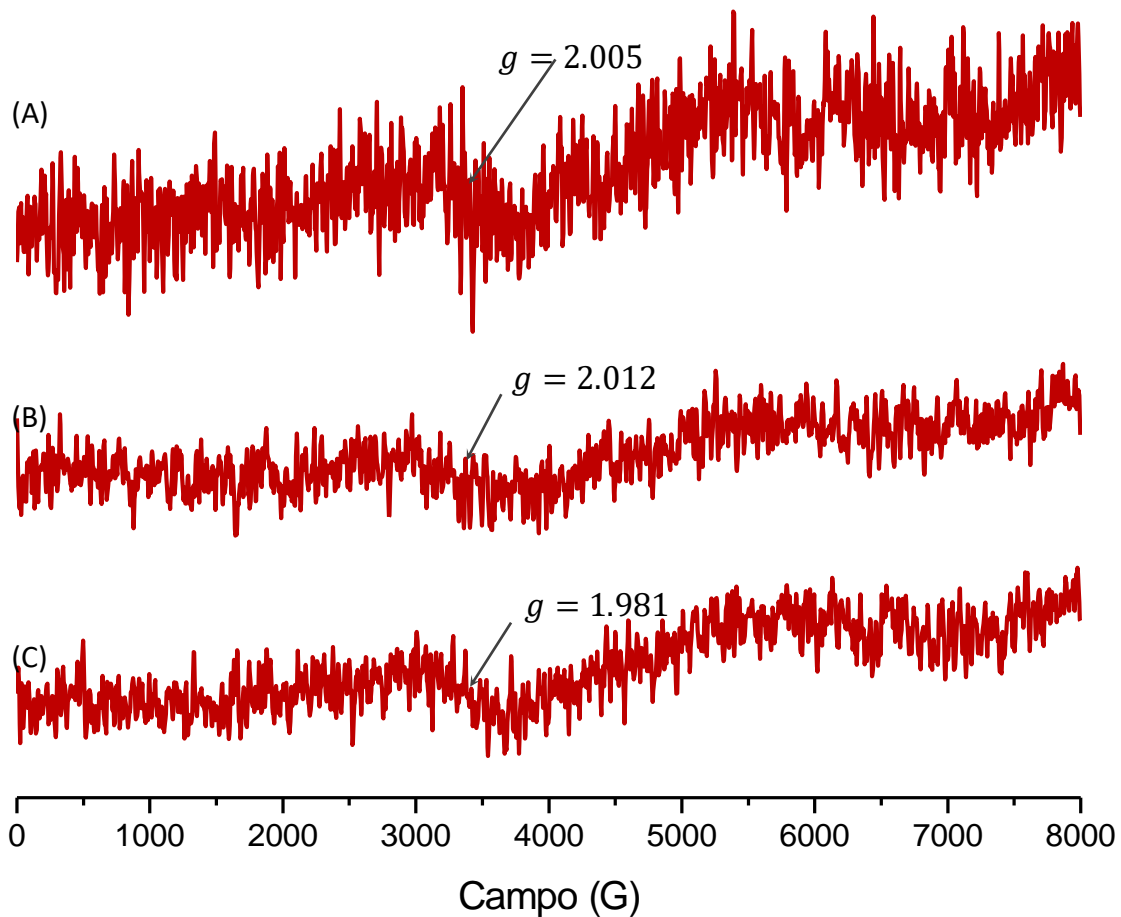


Figura 54.- Espectro de EPR de 4 **Co(II)** a 77 K en disolución de DMSO en concentraciones de A) 0.71 mg/mL, B) 0.24 mg/mL y C) 0.08 mg/mL.

El compuesto **5 Fe(III)** contiene a un ion con configuración electrónica d^5 . Los espectros de RPE de muestras en polvo de **5 Fe(III)** muestran a un electrón desapareado que da lugar a la absorción en RPE con valores de $g = 2.055$ a 300 K y en $g = 2.056$ a 90 K (Figura 55) y que corresponde a una transición entre estados con $m_s = \pm 1/2$. Como se observa en los espectros se presenta otra absorción con valores de $g = 4.198$ tanto a 300 K y $g = 4.206$ a 90 K, que de acuerdo con otros reportes corresponde al estado de espín $\pm 3/2$ del Fe(III) [Azarkh 2015, Bhoon 1983, Feher 1970, Reyes-Ortega 1998, Sanchez-Sandoval 2001, Anzaldo 2013].

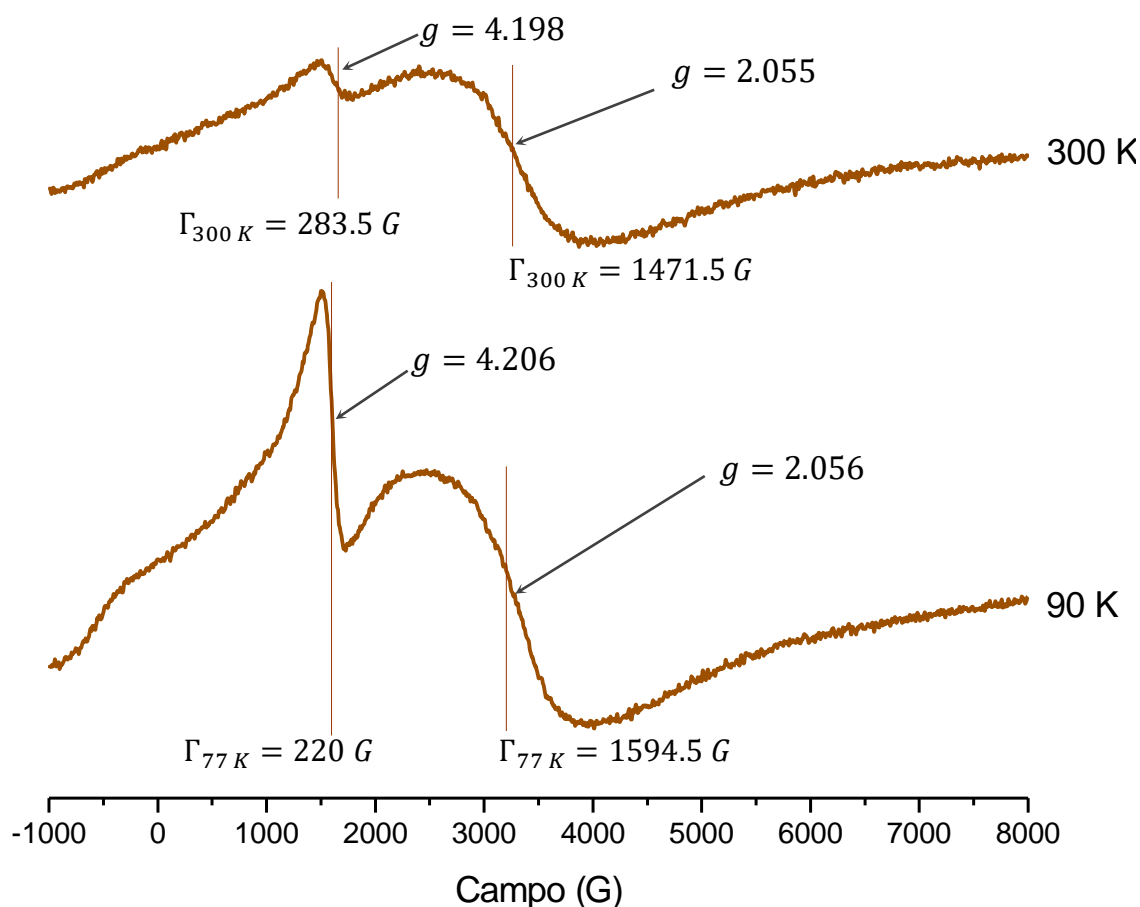


Figura 55.- Espectro de RPE de 5 Fe(III) de muestra en polvo en banda X a 90 y 300 K.

El valor de g para el estado con $m_s = \pm 3/2$ se mantiene al disminuir la temperatura, indicando que la transición para este estado es independiente de la temperatura, informando de su existencia y estabilidad [Drago 1992, Feher 1970]. Maltempo y Moss [Maltempo 1976] hicieron estudios de hierro-proteínas cuyos estudios de RPE mostraron espectros con señales de $g \sim 4$ y $g \sim 2$ que corresponden a Fe(III) con $S = 3/2$, especies que no se observan solas. Siempre hay presencia de $S = 5/2$ y $S = 3/2$. Se hicieron diferentes estudios de este tipo de espectros y se propuso una mezcla cuántica de estados de espín de Fe(III) , $S = 5/2$, $S = 3/2$. Haciendo uso de los gráficos de Maltempo y Moss [Maltempo 1976] para conocer el porcentaje de mezcla cuántica de espín en el compuesto 5 Fe(III) los valores de $g_{77\text{K}} = 4.198$ y $g_{300\text{K}} = 4.206$ corresponden 10.6 % y 11.3 %, respectivamente.

Al disminuir la temperatura de 300 K a 90 K se observa que el crecimiento en la altura de las señales no es proporcional para las transiciones de los $m_s = \pm 3/2$ y $m_s = \pm 1/2$, pues mientras la señal a 90 K con valor de $g \sim 2$ la señal crece 143 % respecto de esta misma señal a 300 K, la señal con valores de $g \sim 4$ crece 647%. Esto indica que aumenta la población del estado $m_s = \pm 3/2$, por lo que esta transición se hace más probable llevándose a cabo un mayor número de veces esta transición. De acuerdo con diversos reportes, este estado es común en compuestos de Fe(III) con desdoblamiento de campo cero grande [Bou-Abdallah 2008, Kliava 1986, Oosterhuis 1974, Maltempo 1974, Finotelli 2004]. Como se observa en ambos espectros de **5 Fe(III)** está presente una transición en campo cero (Figura 55) debido al desdoblamiento de los dobletes de Kramer, pues de acuerdo con esta regla, aquellos estados con uno o más electrones desapareados se desdoblarán aun en ausencia de campo magnético (Figura 56) [Drago 1992]. Si se tiene un sistema donde la simetría es menor a la de un octaedro perfecto, los niveles podrían no estar degenerados en campo magnético cero. Los anchos de línea de las absorciones para los estados $m_s = \pm 3/2$ y $m_s = \pm 1/2$ disminuyen al bajar la temperatura, indicándonos que las interacciones de intercambio se hacen más efectivas a 77 K.

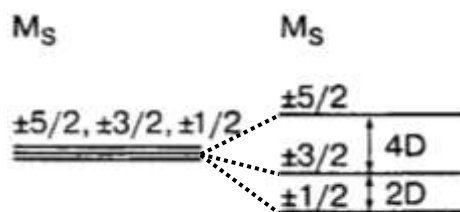


Figura 56.- Efecto del desdoblamiento de campo cero sobre la degeneración de los estados magnéticos de un ion d^5 .

Tomando en cuenta las interacciones observadas en los espectros de este compuesto el Hamiltoniano [Drago 1992] que se describe a continuación contiene las contribuciones que dan lugar de este comportamiento, formado por el desdoblamiento de campo cero, la interacción del Zeeman electrónico y la interacción de intercambio :

$$\hat{H} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + g\beta \vec{H} \cdot \hat{S} + \hat{S}_1 \cdot J \cdot \hat{S}_2 \quad (\text{Ec. 17})$$

Como se mencionó anteriormente, el crecimiento de las señales de RPE de **5 Fe(III)** al bajar la temperatura no es proporcional para ambas transiciones, es por esto que se hizo un experimento de variación de potencia, esperando observar el apagado de una de las señales. En las Figuras 57 y 58 se muestran los espectros de **5 Fe(III)** a 77 y 300 K haciendo variación de potencia, observando un aumento en la intensidad de las señales en ambas temperaturas conforme aumenta la potencia aplicada en el experimento, que inicia en 0.50 mW y finaliza en 200 mW. La intensidad de las señales a 300 K para la transición de los estados $m_s = \pm 3/2$ y $m_s = \pm 1/2$ aumentaron 1627 % y 1611 %, respectivamente, mientras que a 77 K estas mismas transiciones aumentan 1911% y 1743%, respectivamente. Como lo indican estos datos a temperatura ambiente el crecimiento en la intensidad de las absorciones para los estados mezclados cuánticamente $m_s = \pm 3/2$ y $m_s = \pm 1/2$ es similar, sin embargo, a baja temperatura la señal del estado mezcla cuántica de estados de espín $S = 3/2$, $S = 5/2$, hace más veces la transición magnética, en comparación con el estado $S = 1/2$ cuya señal empieza a saturarse y ya no crece a la misma velocidad que la otra especie.

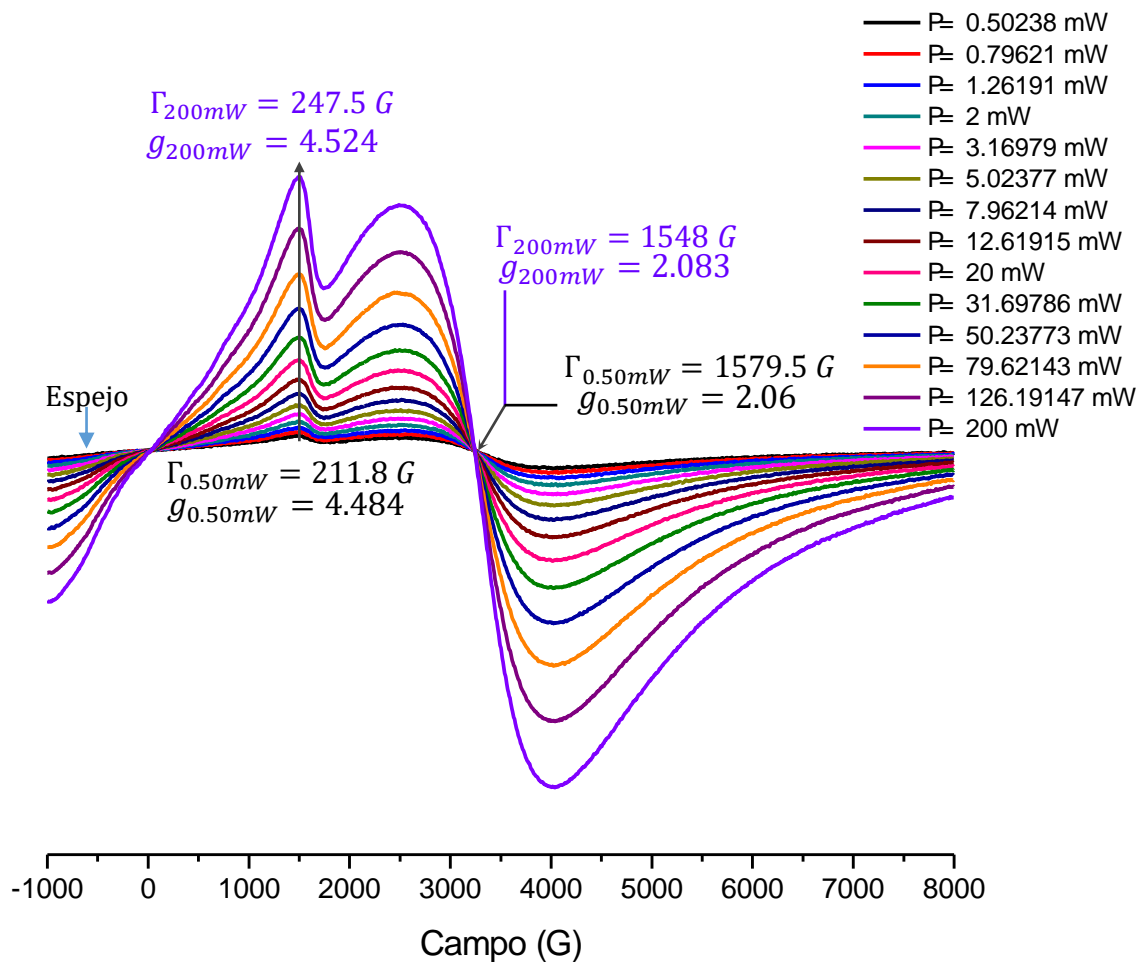


Figura 57- Espectro de RPE de 5 Fe(III) de muestra en polvo en banda X a 300 K variando la potencia de las microondas.

En estos experimentos, tanto a 300 K como a 77 K, los anchos de línea para las transiciones del estado $m_s = \pm 1/2$ disminuyen con el aumento de la potencia, informando que las interacciones por intercambio son dominantes ya que estrechan el ancho de línea de estas absorciones. Particularmente, en el experimento de variación de potencia a 77 K, se comienza a resolver una absorción alrededor de 998 G, que corresponde a un valor de $g = 6.768$ de Fe(III) con $m_s = \pm 5/2$ [Ide 2017] que se hace presente a baja temperatura y potencias altas.

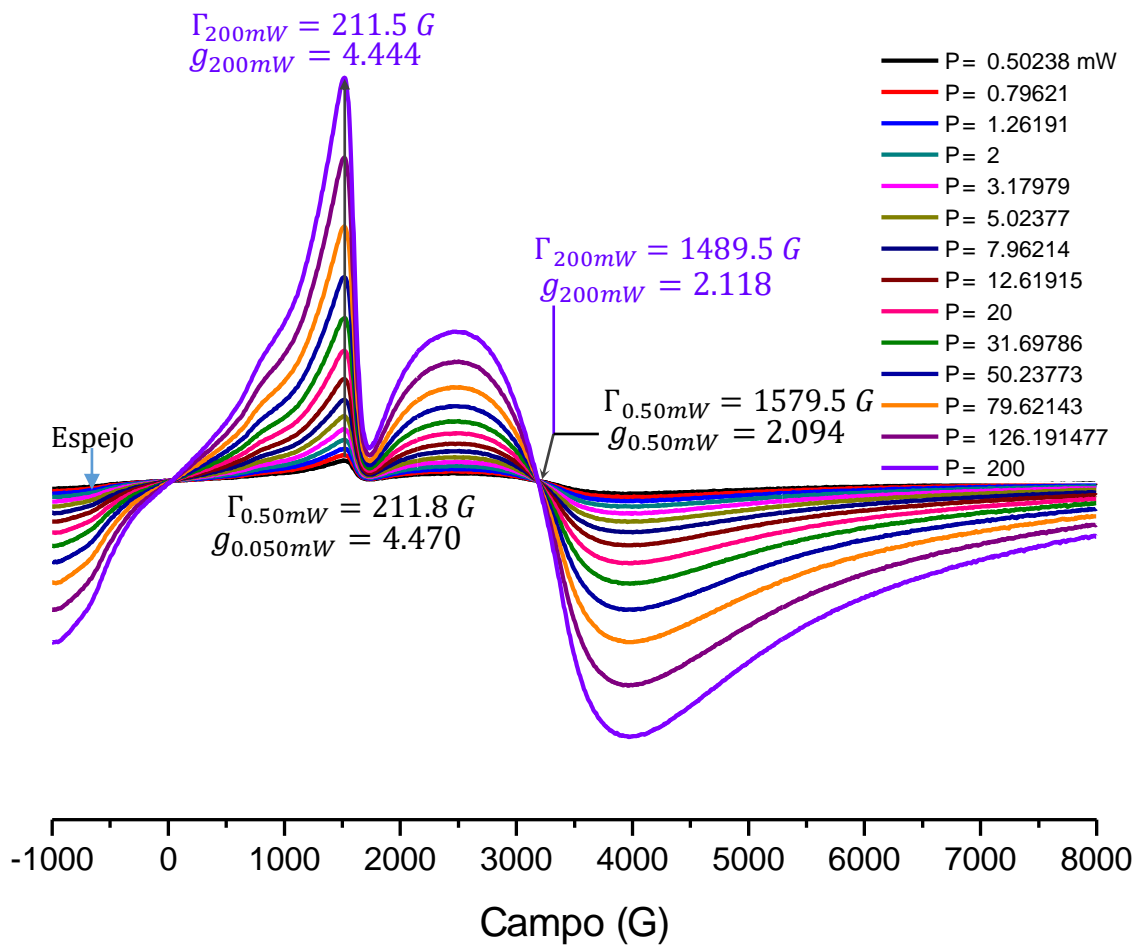


Figura 58.- Espectro de RPE de 5 Fe(III) de muestra en polvo en banda X a 77 K variando la potencia de las microondas.

El compuesto **6 Ni(II)** que tiene a un ion metálico con 8 electrones en sus orbitales d , presenta un espectro muy ancho con un solo valor $g = 2.115$ a temperatura ambiente (Figura 59) característico para compuestos de Ni(II) con una configuración electrónica d^8 sin electrones desapareados, que podría considerarse una absorción no resonante de RPE. Al bajar la temperatura a 93 K se observa la resolución de una señal con colas abiertas debido a la gran anchura del espectro un valor de $g = 1.918$ atribuido a un equilibrio de estados de espín singlete y triplete, permitiendo la observación de una transición entre estados $S = 0$ y $S = 1$ [Barefield 1968]. De acuerdo con la correlación hecha por Mabbs [Mabbs 1993] la forma simple del espectro corresponde a un sistema con geometría octaédrica, que es como se describe más adelante por difracción de rayos X de monocristal. Efectivamente corresponde a la estructura molecular de **6 Ni(II)** con geometría octaédrica distorsionada

sobre el eje z alrededor del ion metálico. En valores de campo magnético negativo se observa la existencia de absorciones por desdoblamiento de campo cero tanto a 300 como a 93 K [Drago 1992].

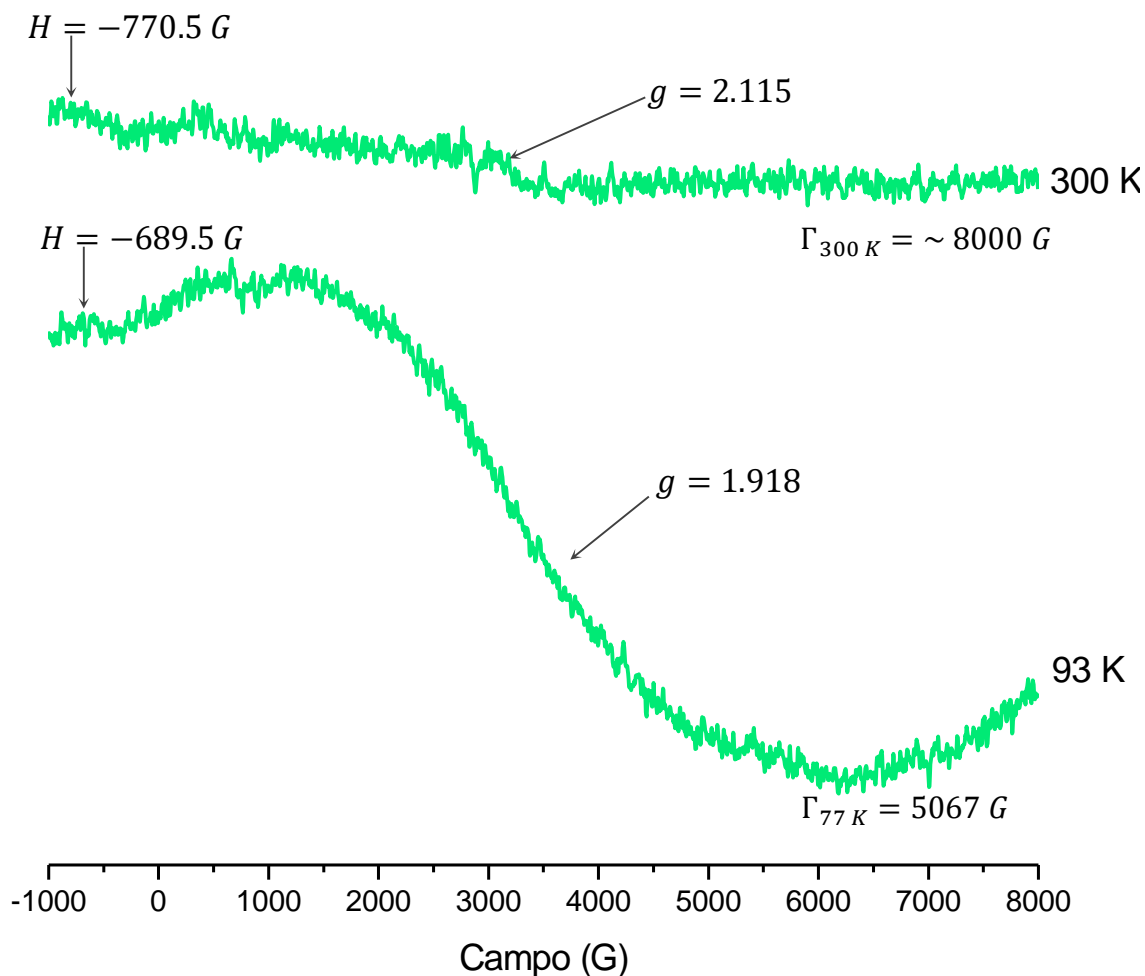


Figura 59.- Espectro de RPE de 6 Ni(II) de muestra en polvo en banda X a 93 y 300 K.

La disminución en la anchura de la señal informa de la existencia de interacciones intercambio magnético [Weil 2007, Drago 1992] a baja temperatura que permiten una mejor resolución del espectro. Además de observarse señales por desdoblamiento de campo cero y señales con colas abiertas. Con base en esto la forma del Hamiltoniano propuesto para este sistema se presenta a continuación y contiene a la contribución por la interacción del

momento de espín electrónico con el campo magnético, así como la contribución por la interacción de intercambio entre espines vecinos:

$$\hat{H} = g\beta\hat{S} \cdot \vec{H} + h\hat{S} \cdot \mathbf{T} \cdot \hat{I} + \hat{S}_1 \cdot J \cdot \hat{S}_2 \quad (\text{Ec. 18})$$

Cuando se lleva a cabo la disolución del compuesto **6 Ni(II)** en DMSO (Figura 60A y B) con concentraciones de 1.46 y 0.48 mg/mL, se pierde la señal de RPE, comenzando a observarse con mayor intensidad una absorción entre 5500-6000 G, atribuida a agua (estrella Figura 60A y B), que no permite una mejor resolución de la señal entre $S = 0$ y $S = 1$.

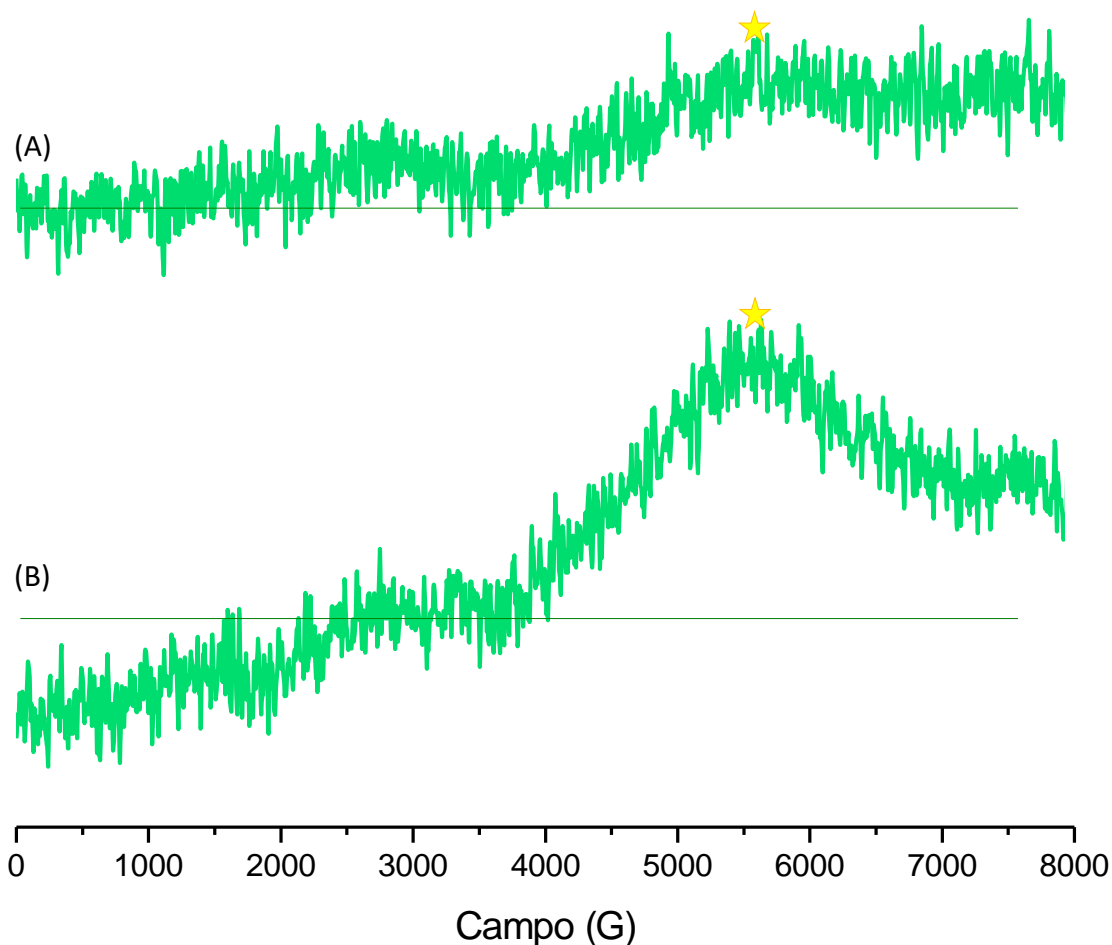


Figura 60.- Espectro de RPE de **6 Ni(II)** a 93 K en disolución de DMSO en concentraciones de A) 1.46 mg/mL y B) 0.48 mg/mL.

Los espectros medidos a 300 y 90 K del compuesto **7 Fe(III)** con configuración electrónica d^5 , son singuletes anchos con valores de $g = 2.045$ y $g = 1.958$, respectivamente. Los espectros corresponden a una transición entre estados $m_s = -1/2$ y $m_s = +1/2$ (Figura 61).

Ambas señales son señales muy anchas y el ancho de línea aumenta al disminuir la temperatura, debido a procesos de relajación muy rápidos por interacción entre los momentos de espín magnéticos y la red y dominantes interacciones dipolares a baja temperatura [Weil 2007, Drago 1992]. El cambio en el valor de g al bajar la temperatura indica un cambio en la estructura magnética a 90 K. De acuerdo con los resultados obtenidos por Mabbs, la forma simple del espectro de RPE para este compuesto corresponde a una geometría de coordinación alrededor de ion metálico octaédrica, resultado congruente con los resultados obtenidos por UV-Vis y EM. Para este sistema la principal interacción que contribuye a la energía es la interacción del momento de espín electrónico con el campo magnético con contribuciones por interacciones dipolares y de intercambio, por lo tanto, el Hamiltoniano se expresa como sigue:

$$\hat{H} = g\beta\hat{S}\vec{H} + h\hat{S} \cdot \mathbf{T} \cdot \hat{I} + \hat{S}_1 \cdot J \cdot \hat{S}_2 \quad (\text{Ec. 19})$$

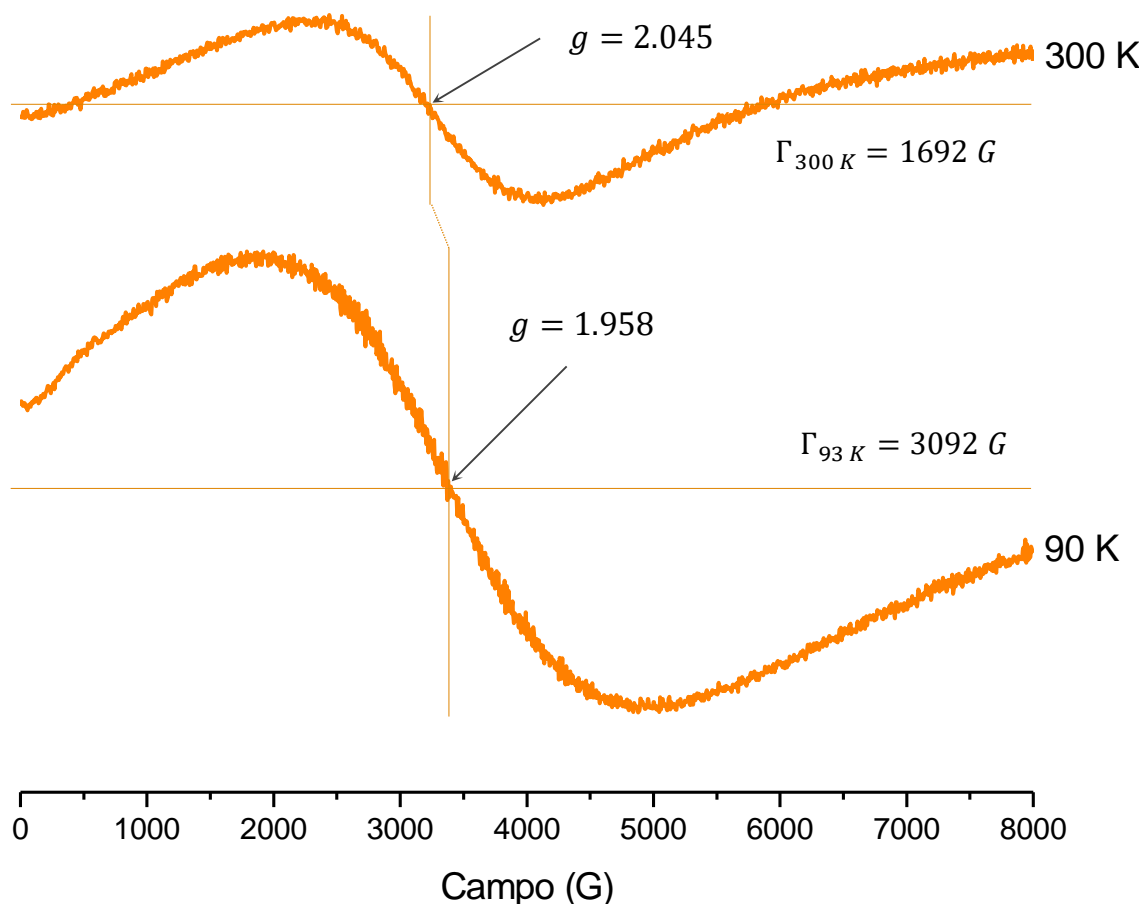


Figura 61.- Espectro EPR de 7 Fe(III) de muestra en polvo en banda X a 93 y 300 K.

Cuando se disuelve el compuesto **7 Fe(III)** en DMSO con concentraciones de 0.7 y 0.23 mg/mL (Figura 62A y B) no se observa una mejor resolución de la señal mostrando que las interacciones magnéticas no se rompen al disminuir la concentración de las moléculas en el disolvente [Drago 1992]. Sin embargo, si se observa una disminución en el ancho de línea que informa de la existencia de interacciones de intercambio que estrechan el ancho de línea del espectro. En este espectro también se observa la absorción de las microondas por agua entre 5500 y 6000 G (estrella Figura 62B).

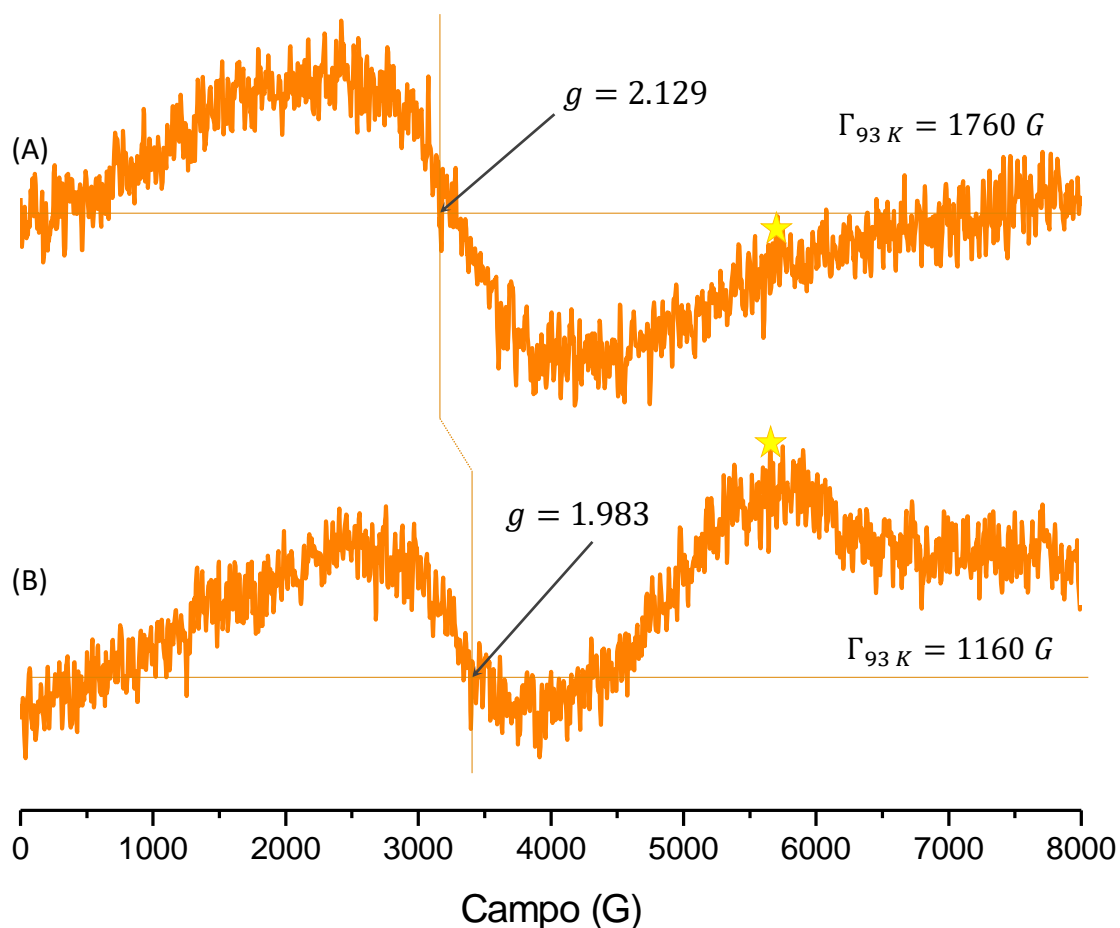


Figura 62.- Espectro EPR de **7 Fe(III)** en disolución de DMSO a 93 K.

En el compuesto **8 Mn(II)** a 300 K se observan dos absorciones (Figura 63), una con valor de $g = 3.357$ que corresponde a una transición con estado de espín electrónico $\pm 3/2$ para un Mn(IV) y otra con valor de $g = 2.047$ que corresponde a una transición con estado de espín $m_s = \pm 1/2$ para un Mn(II) de bajo espín. Como se observa en el espectro a 93 K la señal

con valor de $g = 2.042$, indica que a esta temperatura solo se observa el estado con $m_s = \pm 1/2$. La disminución del ancho de línea del espectro de 652 a 600 G no da ninguna información respecto al tipo de interacciones magnéticas dominantes. Los valores de g son mayores que para el electrón libre por la contribución del acoplamiento espín-orbita que aumenta al bajar la temperatura. De acuerdo con Mabbs [Mabbs 1993] estas dos absorciones simples indican que la geometría de coordinación alrededor del ion Mn(II) corresponde a un octaedro distorsionado sobre el eje z o pentacoordinada.

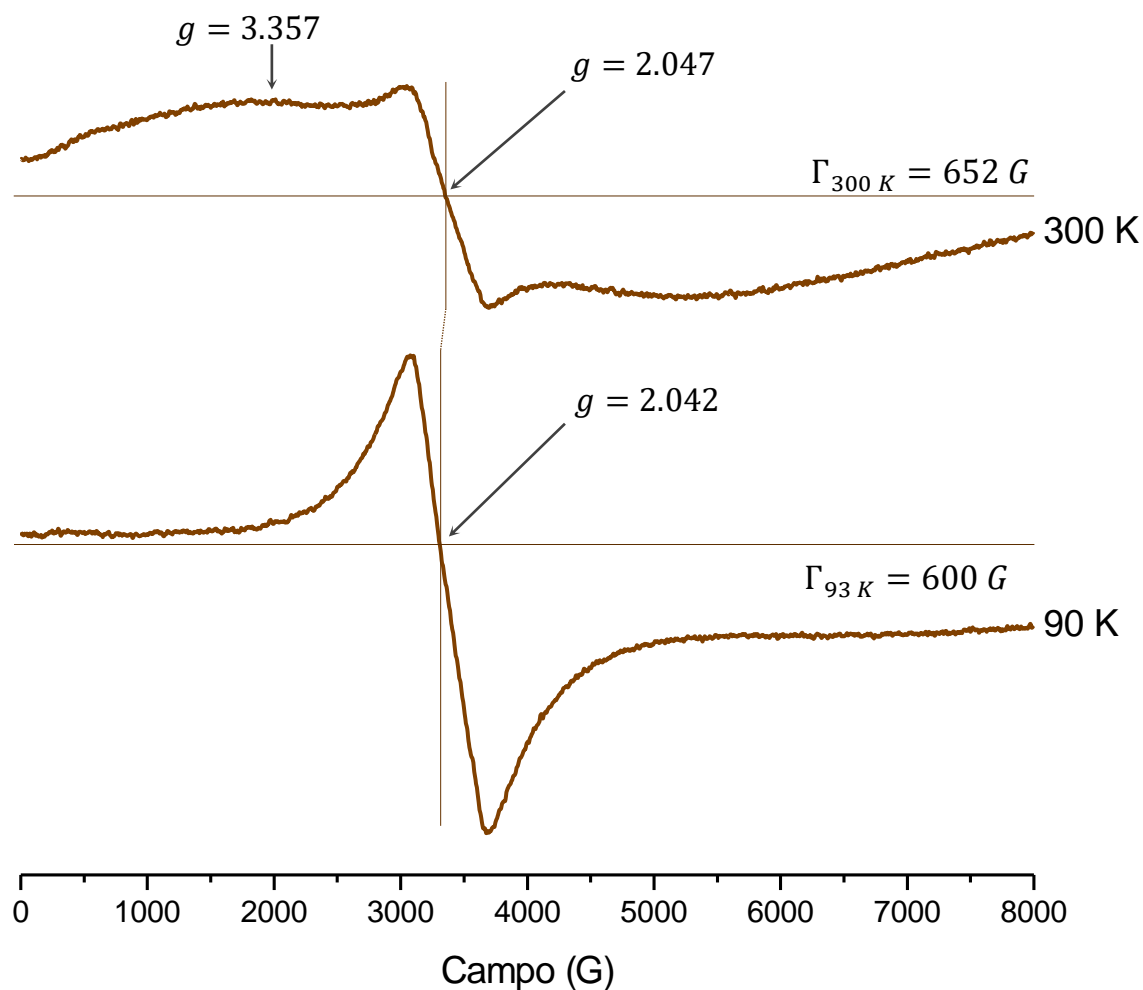


Figura 63.- Espectro EPR de 8 Mn(II) de muestra en polvo en banda X a 93 y 300 K.

Al disolver el compuesto 8 Mn II en DMSO (Figura 64A y B) se resuelven tres grupos de señales correspondientes para al acoplamiento hiperfino característico del ion Mn(II) con espín nuclear $I = 5/2$, con tres constantes de acoplamiento cercanas $A = 95, 97$ y 97 G (c.a. =

1.76 y 0.58 mg/mL), informando de la existencia de tres especies de Mn(II) con ambientes químicos similares, pero con estructura magnética diferente. Los valores de g para estos espectros son menos lejanos al reportado para el electrón desapareado (2.0023) y los anchos de línea disminuyen debido a interacciones de intercambio.

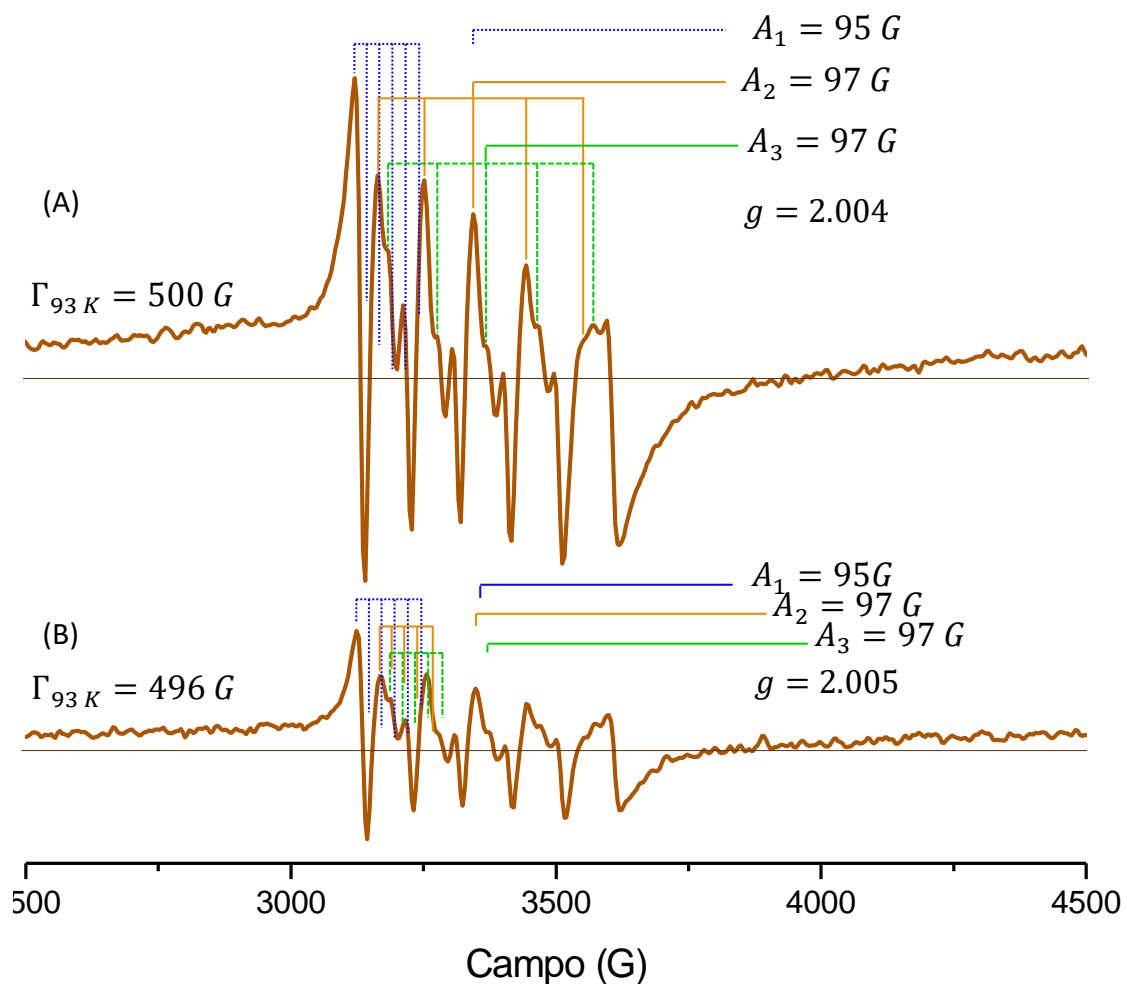


Figura 64.- Espectro EPR de 8 Mn(II) a $93 K$ en disolución de DMSO en concentraciones de A) 1.76 mg/mL y B) 0.58 mg/mL mostrando tres patrones de desdoblamiento hiperfino.

Con base en estas características observadas en los espectros de RPE de 8 Mn(II) , el Hamiltoniano para este sistema se propone de la siguiente forma con las contribuciones por la interacción Zeeman electrónica, el acoplamiento hiperfino entre los momentos magnéticos de espín electrónico y nuclear del ion Mn(II) y la interacción de intercambio entre iones paramagnéticos vecinos:

$$\hat{H} = g\beta\vec{H}\hat{S}_z + A\hat{I} \cdot \hat{S} + \hat{S}_1 \cdot J \cdot \hat{S}_2 \quad (\text{Ec. 20})$$

En el compuesto **9 Cu(II)** con iones que tienen una configuración electrónica d^9 , el arreglo de electrones en una geometría de pirámide de base cuadrada, de acuerdo con la caracterización de UV-Vis muestra únicamente a un electrón desapareado. Se obtienen espectros rómbicos con valores de $g_1 = 2.916$, $g_2 = 2.261$ y $g_3 = 2.032$ a 300 y a 93 K con $g_1 = 2.755$, $g_2 = 2.231$ y $g_3 = 2.080$ mayores que para el electrón libre debido a la existencia de acoplamiento espín-orbita (Figura 65). La forma de este espectro es congruente con el reporte de Mabbs [Mabbs 1993] para simetrías menores a C_{4v} .

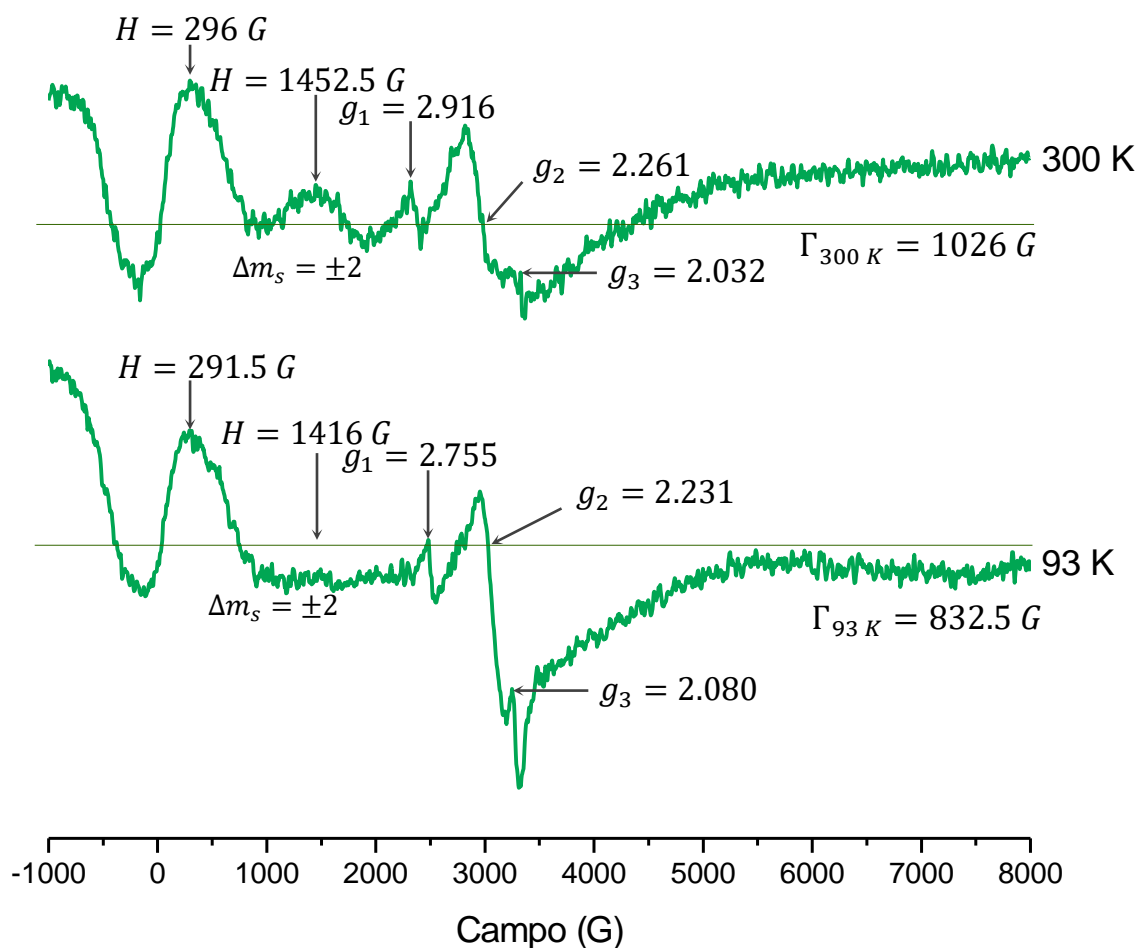


Figura 65.- Espectro EPR de **9 Cu(II)** de muestra en polvo en banda X a 93 y 300 K. Además se observan dos absorciones adicionales: en $H = 1452.5$ G a 300 K y a 93 K en $H = 1416$ G que corresponden a la transición prohibida $\Delta m_s = \pm 2$ (Figura 66) [Drago 1992,

Kovala-Demertzi 2005, Sharrock 1985, Bencini 1985]. La otra señal presente tanto a 77 y 300 K corresponde al desdoblamiento de campo cero en $H = 296$ G a 300 K y en $H = 291.5$ G a 93 K (Figura 65) [Drago 1992, Kovala-Demertzi 2005, Sharrock 1985, Bencini 1985].

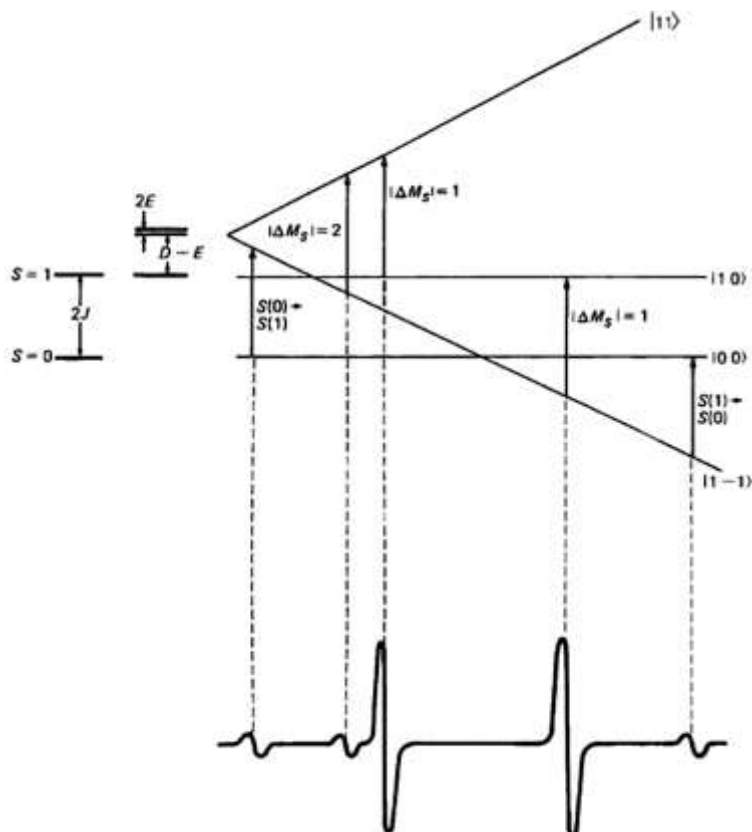


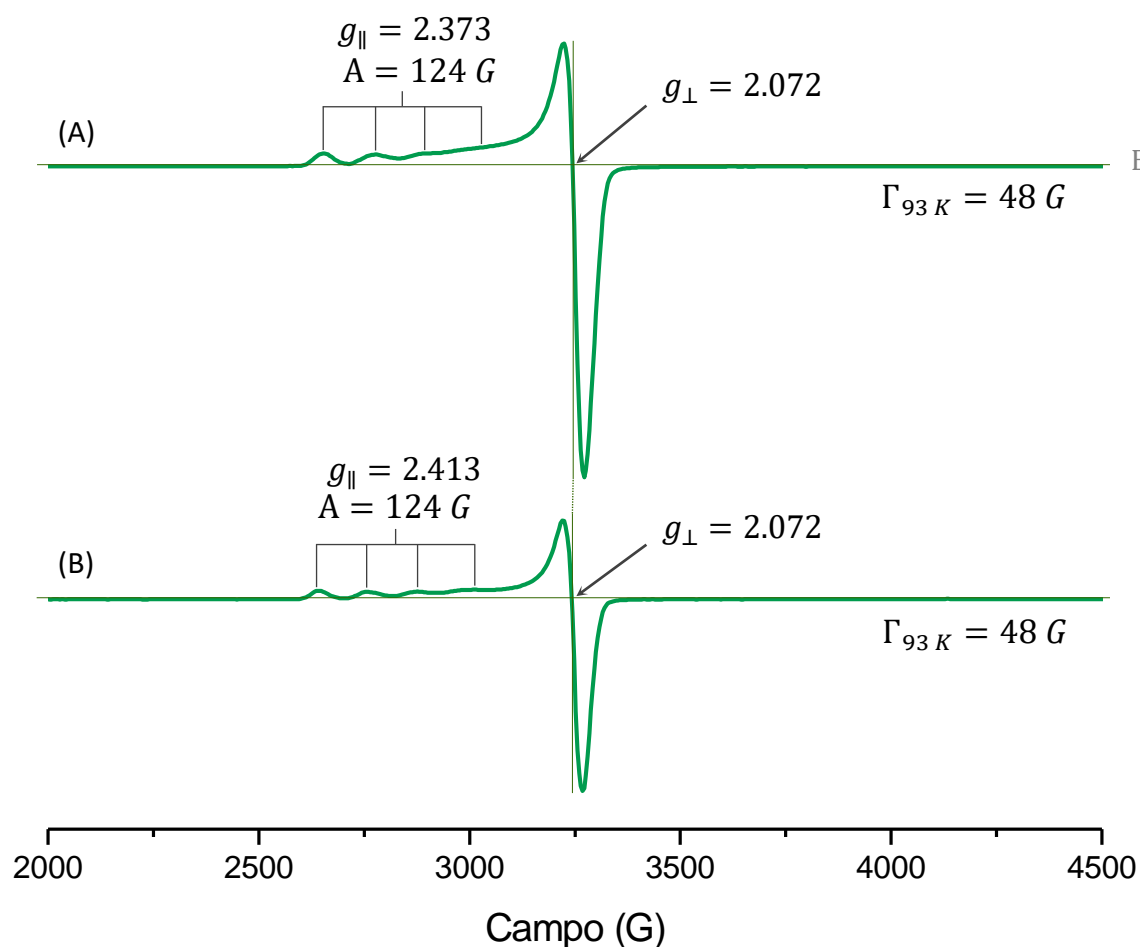
Figura 66.- Niveles de energía (parte superior) y espectro de RPE de monocristal (parte inferior) de una molécula de contiene dos átomos de cobre d^9 influenciados por interacción de intercambio y por efectos de campo cero [Drago 1992].

Al disminuir la temperatura se presenta una disminución en el ancho de línea, debido al aumento de interacciones de intercambio entre espines vecinos, la forma del espectro nos indica que la estructura magnética es anisotrópica la cual se vuelve menos anisotrópica cuando se lleva a cabo la disolución del compuesto. En estado sólido las contribuciones a la energía del sistema se incluyen en el Hamiltoniano siguiente:

$$\hat{H} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + g_z \beta \hat{S}_z \vec{H}_z + g_y \beta \hat{S}_y \vec{H}_y + g_x \beta \hat{S}_x \vec{H}_x + A \hat{I} \cdot \hat{S} + \hat{S}_1 \cdot J \cdot \hat{S}_2 \quad (\text{Ec. 21})$$

que corresponden en el orden presentado a la contribución por desdoblamiento de campo cero, la interacción Zeeman, la interacción hiperfina y por último la interacción de intercambio.

Las mediciones en disolución en DMSO de **9 Cu(II)** dan espectros axiales (Figura 67A y B) congruente con una simetría de coordinación mayor o igual C_{4v} . El compuesto tiene una geometría de pirámide de base cuadrada. Además estos espectros presentan desdoblamientos por acoplamiento hiperfino con una $A = 124$ G (Figura 65A y B), informando que la estructura magnética alrededor del ion metálico no cambia, además de que no muestra el desdoblamiento de campo cero.



Escriba aquí la ecuación

Figura 67.- Espectro EPR de **9 Cu(II)** a 93 K en disolución de DMSO en concentraciones de A) 0.73 mg/mL y B) 0.24 mg/mL.

Por lo tanto, las contribuciones para el Hamiltoniano de estos espectros en disolución son entonces: la interacción del Zeeman electrónico y la interacción hiperfina entre los momentos magnéticos nuclear y electrónico del Cu(II):

$$\hat{H} = g_{\parallel}\beta\hat{S}_z\vec{H}_z + g_{\perp}\beta(\hat{S}_x\vec{H}_x + \hat{S}_y\vec{H}_y) + A\hat{I} \cdot \hat{S} \quad (\text{Ec. 22})$$

Los espectros de RPE del compuesto **10 Co(II)** medidos a 300 y 93 K muestran señales anchas con valores de $g = 2.434$ y $g = 2.910$ (Figura 68), respectivamente; además en valores negativos de campo magnético se observa una señal de campo cero, tanto a baja como alta temperatura, debido a la existencia de los dobletes de Kramer, los cuales se encuentran desdoblados aun sin la presencia de campo magnético aplicado [Zahariou 2017,Drago 1992] y que se incrementa a 93 K. El ensanchamiento de estas señales se atribuye a la existencia de fuertes interacciones magnéticas que condicionan a los espines disminuyendo la probabilidad con la que los espines electrónicos pueden cambiar su orientación. Además, interacciones espín-red presentes causan tiempos de relajación cortos y espectros anchos [Chandra 2005]. Este ion es un d^7 y puede mostrar un electrón, dos electrones o tres electrones desapareados en una geometría tetraédrica. Los diferentes estados de espín muestran campos ligantes bajo, intermedio o campo alto. Por lo que la geometría alrededor del ion Co(II) es tetraédrica y muestra diferentes campos ligantes que dan lugar a todas las señales del espectro de RPE. Por lo tanto, la transición observada corresponde a una transición entre estados $m_s = \pm 1/2$. Los valores de g de este compuesto a alta y baja temperatura son mayores al valor reportado para el electrón desapareado (2.0023), debido a importantes contribuciones por acoplamiento espín-orbita, que indica que esta circulación se vuelve más efectiva a baja temperatura, debido a una estabilización de los orbitales d que se localizan debido a la disminución de la energía del medio.

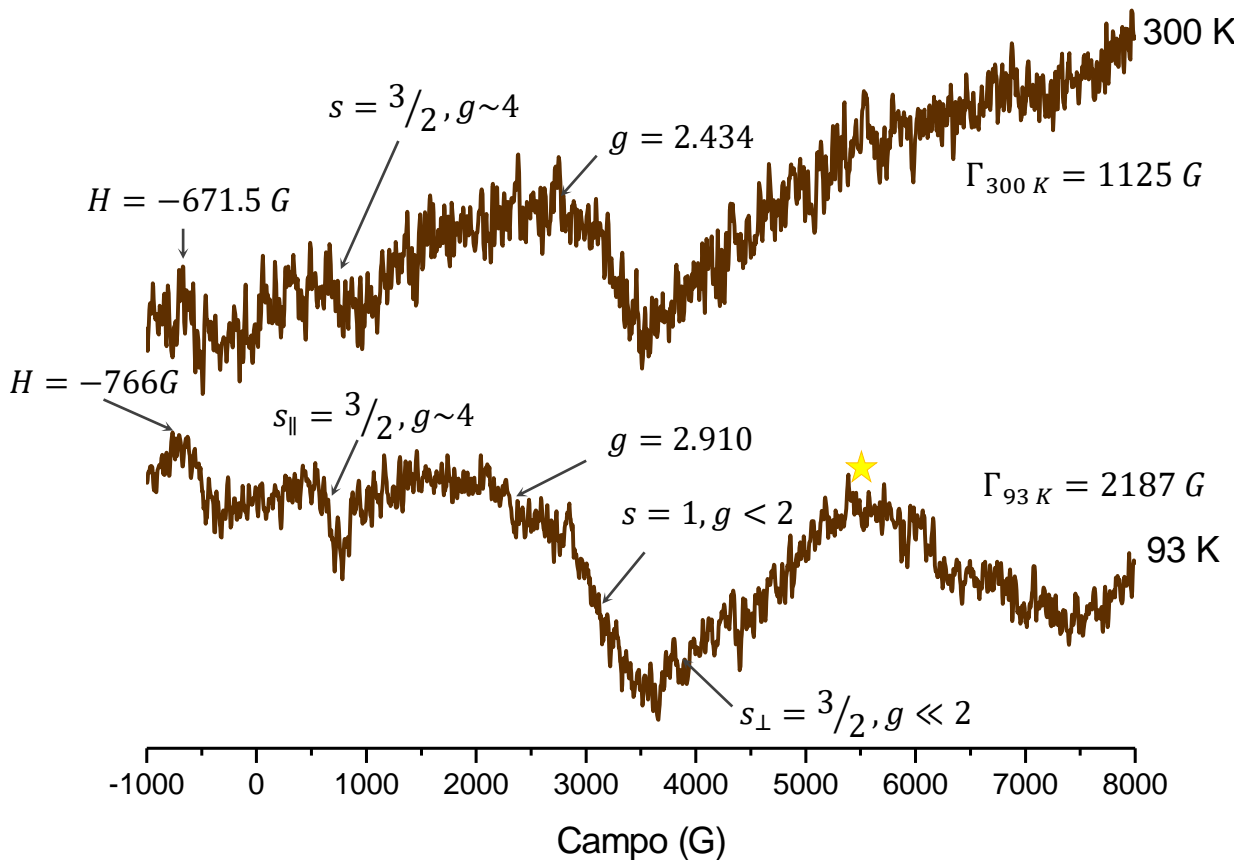


Figura 68.- Espectro EPR de 10 Co(II) de muestra en polvo en banda X a 93 y 300 K.

La contribución principal a la energía de este sistema corresponde a la interacción entre el momento de espín electrónico y el campo magnético, con contribuciones por interacciones de intercambio antiferromagnético como se representa en el siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{H} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + g_z g \beta \vec{H} \hat{S}_z + \hat{S}_1 \cdot J \cdot \hat{S}_2 \quad (\text{Ec. 23})$$

Caracterización magnética por mediciones de Magnetización

Las propiedades magnéticas de los átomos, moléculas, y compuestos se deben principalmente a los electrones desapareados que poseen momento magnético de espín y por lo tanto son susceptibles de responder a la acción de un campo magnético externo. Cuando

están presentes espines desapareados el comportamiento magnético está relacionado con el número y arreglo de esos espines.

La susceptibilidad magnética volumétrica χ_v informa que tan susceptibles a orientarse son los espines desapareados en las moléculas de una sustancia cuando se aplica un campo magnético determinado (Ec. 24).

$$\chi_v = \frac{M'}{H_0} \quad (\text{Ec. 24})$$

Donde M' es la magnetización resultante y H_0 es el campo magnético aplicado. La χ_v dividida entre la masa de la muestra usada en la medición proporciona la susceptibilidad gramo χ_g que al ser multiplicada por el peso molecular del compuesto estudiado da lugar a la susceptibilidad molar χ_M , forma en la que comúnmente se reporta esta magnitud en la literatura. Sin embargo, el valor de χ_M corresponde a la susceptibilidad molar medida $\chi_{M(\text{medida})}$ y no al valor real de la contribución del centro paramagnético $\chi_{M(\text{para})}$, pues en todos los compuestos con respuesta magnética ha de estar presente una contribución diamagnética a la susceptibilidad $\chi_{M(\text{dia})}$. Esta contribución diamagnética es originada por la circulación de electrones apareados inducida por el campo magnético aplicado. La $\chi_{M(\text{para})}$ (Ec. 25) en compuestos de coordinación se obtiene al restar la $\chi_{M(\text{dia})}$ a la $\chi_{M(\text{medida})}$.

$$\chi_{M(\text{para})} = \chi_{M(\text{medida})} - \chi_{M(\text{dia})} \quad (\text{Ec. 25})$$

De forma habitual en la literatura la χ_{para} se reporta simplemente como χ_M . El signo de esta propiedad es negativo para sustancias diamagnéticas y positivo en compuestos paramagnéticos. En distintos comportamientos como el para, ferro y antiferromagnetismo existe una dependencia de la χ_M con la variación de la temperatura. Cuando se grafica χ_M vs T los compuestos ferromagnéticos muestran la temperatura de Curie (T_C) que corresponde al punto donde el sistema cambia de un comportamiento ferromagnético a uno paramagnético; mientras que en los antiferromagnetos la temperatura de Néel (T_N) es el punto máximo de la susceptibilidad después del cual se presenta una disminución. La χ_M en los sistemas paramagnéticos es dependiente de la temperatura y se presenta debido a la interacción de los momentos magnéticos de espín y angular orbital de los electrones con el campo magnético. Este tipo de comportamiento es característico de compuestos que contienen iones con un solo electrón desapareado (spin-only) donde la respuesta del centro

magnético corresponde únicamente a la interacción del momento magnético de espín con el campo aplicado, sin contribuciones de momento orbital. El comportamiento de este tipo de sistemas se explica a través de la Ley de Curie (Ec. 26)

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \quad (\text{Ec. 26})$$

Donde N es el número de Avogadro, g es el factor espectroscópico para el electrón y β es el magnetón de Bohr. Este modelo establece que existe un comportamiento lineal entre la susceptibilidad y el inverso de la temperatura, cuando $\chi_M \rightarrow 0$, $T \rightarrow \infty$ [Drago 1992]. La mayoría de los resultados experimentales no presentan este comportamiento ideal; es decir, se presentan gráficos de χ_M^{-1} vs T lineales pero sus intersecciones en el eje de la T no se dan en cero. Para estos comportamientos se aplica la Ley de Curie-Weiss (Ec. 27 y 28).

$$\chi = \frac{C}{T \pm \theta} \quad (\text{Ec. 27})$$

$$C = \frac{Ng^2\beta^2}{4k} \quad (\text{Ec. 28})$$

C es la constante de Curie-Weiss y θ representa la temperatura de corrección o la magnitud de la temperatura necesaria para que la susceptibilidad se haga cero. Los gráficos de χ_g de los compuestos **1-10** se ajustan con diferentes modelos obteniendo mejores resultados con la ecuación de Curie-Weiss y de Bleaney-Bowers según sea el caso.

Compuestos **1-5**

En los compuestos **1-5** los mejores resultados se obtuvieron con la ecuación de ajuste del modelo de Curie-Weiss. Es común encontrar este comportamiento en sistemas magnéticamente concentrados o materiales sólidos paramagnéticos puros, donde las interacciones interiónicas o intermoleculares causan que los momentos magnéticos vecinos se comiencen a alinear y contribuyan al desplazamiento en la intersección en cero de la χ_M con el inverso de la T [Drago 1992]. Esto significa que los centros magnéticos en **1-5** se comportan como paramagnetos, observándose principalmente la interacción del momento magnético de espín con el campo magnético aplicado. En los gráficos de μ_{eff} de **1-5** se observa que los valores de momento magnético efectivo máximo es menor que el reportado para un

solo espín desapareado a 300 K (Tabla 6). Cuando la temperatura comienza a disminuir estos valores aumentan llegando a un máximo en un intervalo de temperaturas de 40-75 K para disminuir nuevamente al bajar hasta 2 K. Este comportamiento es indicativo de la presencia de interacciones de intercambio antiferromagnético entre los espines desapareados lo que es congruente con los ajustes de χ_g que ajustan con el modelo de Curie-Weiss.

Tabla 6.- Momento magnético efectivo en MB para los iones metálicos de la primera serie de transición. http://www4.tecnun.es/asignaturas/PFM_Mat/Prog/Dia_Para.pdf

Ion	Confi- guración	p (calc) = $g[S(S+1)]^{1/2}$	p (exp)
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	1,73	1,8
V ³⁺	3d ²	2,83	2,8
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	3,87	3,8
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	4,90	4,9
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	5,92	5,9
Fe ²⁺	3d ⁶	4,90	5,4
Co ²⁺	3d ⁷	3,87	4,8
Ni ²⁺	3d ⁸	2,83	3,2
Cu ²⁺	3d ⁹	1,73	1,9

* p = momento magnético efectivo

Los centros magnéticos en estos compuestos se comportan como paramagnetos, con valores bajos de momento magnético efectivo que son congruentes con distribuciones electrónicas de los electrones en sus orbitales d de bajo espín, de acuerdo con los resultados obtenidos en UV-Vis y RPE, donde la geometría propuesta es plano cuadrada en los cinco compuestos y esta geometría provoca la existencia de un número bajo de electrones desapareados. En estos cinco compuestos la contribución antiferromagnética por interacciones intermoleculares o interionicas es dominante a diferencia de algunos compuestos coordinados con iones de la primera serie de transición y derivados de tetraciclina o ligantes con átomos de N y O donadores, donde los valores de momento magnético efectivo tanto a temperatura ambiente como a 105 K corresponden a sistemas paramagnéticos con arreglos de alto espín [Baker 1966, Bhaskar 2015, Patel 1989, Schweinfurth 2017].

En el compuesto **1 Ni(II)** el valor de momento magnético efectivo es igual 0.124 MB a 300.2 K (Figura 69) informando de la existencia de interacciones de intercambio antiferromagnético a temperatura ambiente, este valor es menor al reportado para sistemas con un solo electrón desapareado sin interacciones (Tabla 6). La dispersión de datos que disminuye al bajar la temperatura informa de un acomodo de la estructura magnética del sistema, que se hace más uniforme al disminuir la energía del medio. El valor de μ_{eff} llega a un máximo de 0.134 MB a 53.8 K disminuyendo nuevamente, indicando que esta temperatura correspondería a la temperatura de Néel del compuesto, resultados congruentes con los resultados del ajuste de los datos de χ_g para un sistema paramagnético con interacciones de intercambio antiferromagnético con un valor $\theta = -1.23$ K.

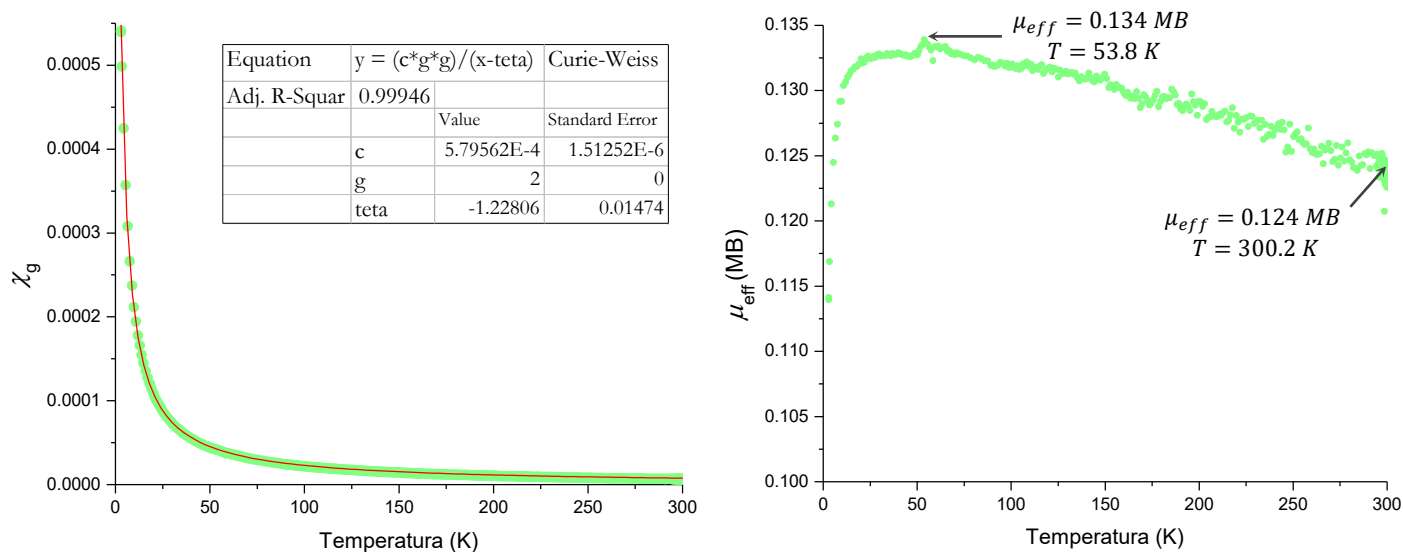


Figura 69.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de **1 Ni(II)**.

En el compuesto **2 Mn(II)** a 300.2 K el $\mu_{eff} = 0.185$ MB, valor menor al de un solo electrón desapareado (Tabla 7), informa de la presencia de interacciones de intercambio antiferromagnético a temperatura ambiente; este valor de momento magnético aumenta hasta un máximo de 0.238 MB a 47.3 K (Figura 70) para disminuir nuevamente con el descenso de la temperatura. La temperatura a de 47.3 K corresponde a la temperatura de Néel de este sistema con interacciones de intercambio antiferromagnético, que es congruente con un valor $\theta = -2.07$ K.

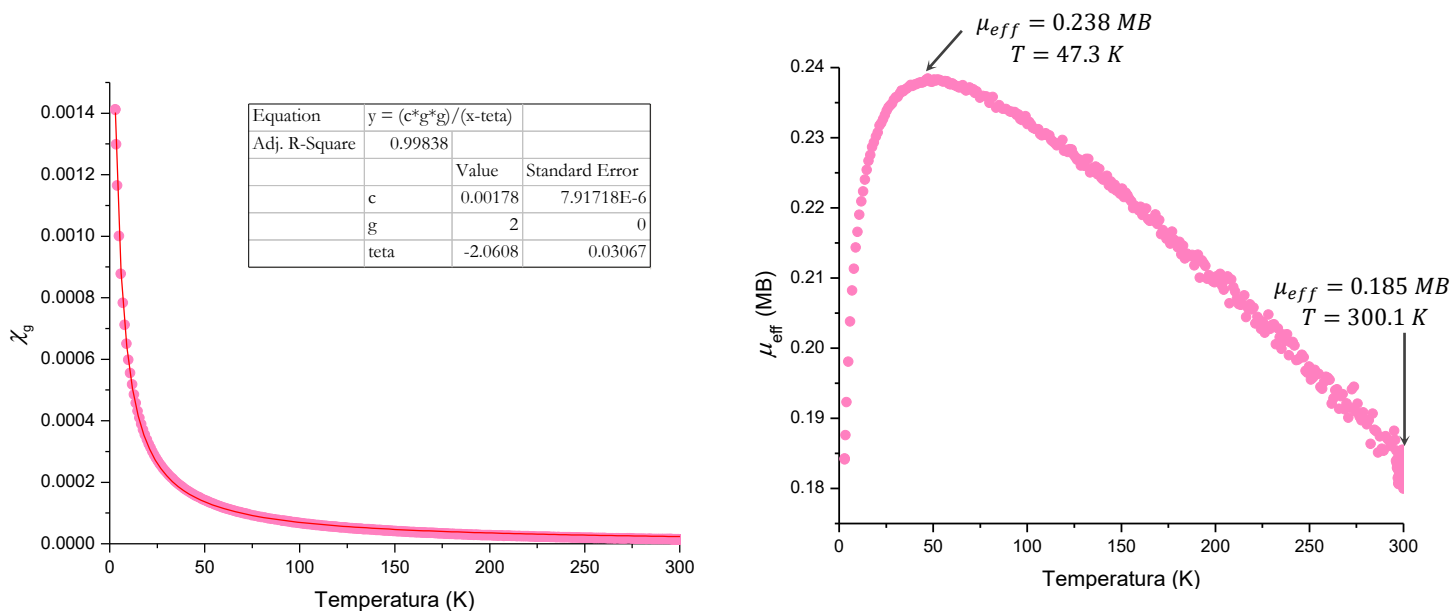


Figura 70.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de **2 Mn(II)**.

En el caso del compuesto **3 Cu(II)** a 300.2 K $\mu_{eff} = 0.0055$ MB, valor muy bajo con respecto al valor de solo espín para iones con un electrón desapareado (Tabla 6) indica que el sistema presenta interacciones de intercambio antiferromagnético fuertes con datos muy dispersos (Figura 71) debido a desorden en la estructura magnética, que se va ordenando con la disminución de la temperatura. El valor de momento magnético efectivo llega a un valor máximo de 0.0062 MB en 65.6 K, su temperatura de Néel, para disminuir nuevamente a un valor menor en 2 K que el medido a 300 K. El valor de $\theta = -0.83$ K es congruente con la existencia de interacciones de intercambio antiferromagnético que dan lugar a los bajos valores de momento magnético.

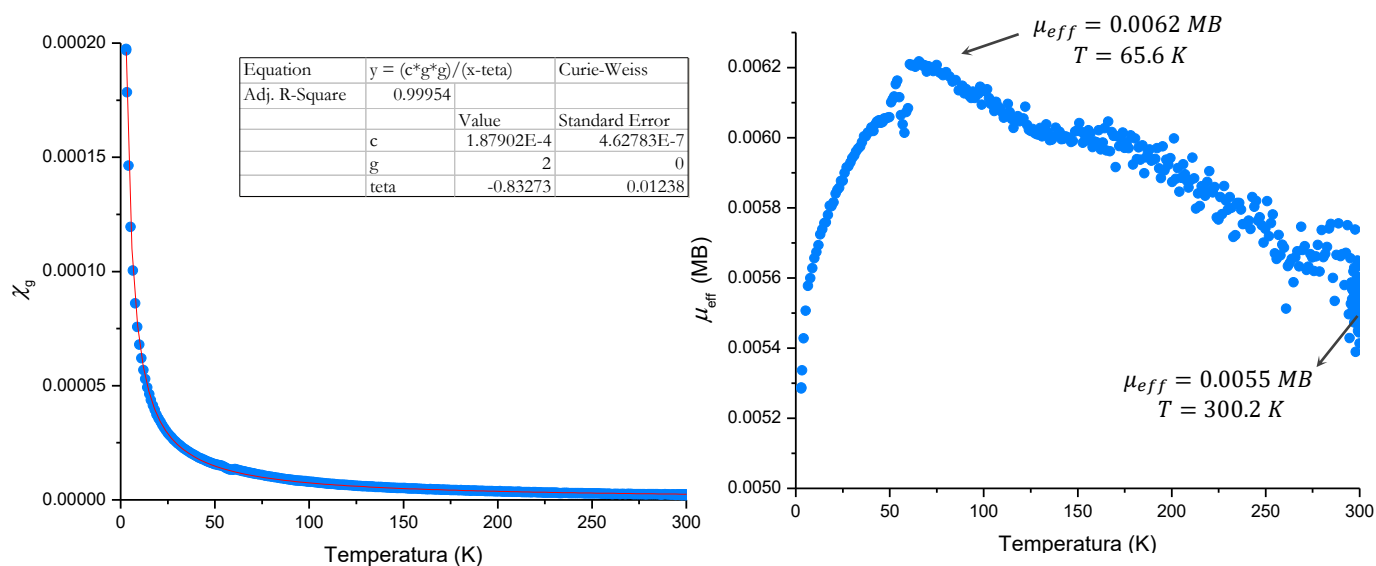


Figura 71.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de **3 Cu(II)**.

En el caso de **4 Co(II)** las valores de μ_{eff} a 300 K es 0.2 MB (Figura 72), mucho menor al valor de momento magnético efectivo de solo espín para compuestos un solo electrón desapareado debido a interacciones de intercambio antiferromagnético (Tabla 6). Al disminuir la temperatura este valor va aumento hasta llegar a un valor máximo de 0.204 MB a 252 K, disminuyendo nuevamente hasta 0.156 MB en 3 K indicando un aumento de las interacciones de intercambio antiferromagnético con la disminución de la temperatura. Como se puede observar este valor de μ_{eff} aún sigue siendo menor que el reportado para un solo electrón desapareado, informando que la interacción de intercambio antiferromagnético permanece. Los datos de χ_g como se observa ajustan para un modelo paramagnético presentando interacciones de intercambio antiferromagnético de origen intermolecular de acuerdo con los resultados obtenidos con el ajuste con la ecuación de Curie-Weiss [Kahn 1993, Drago 1992] donde el valor de $\theta = -1.13$ K.

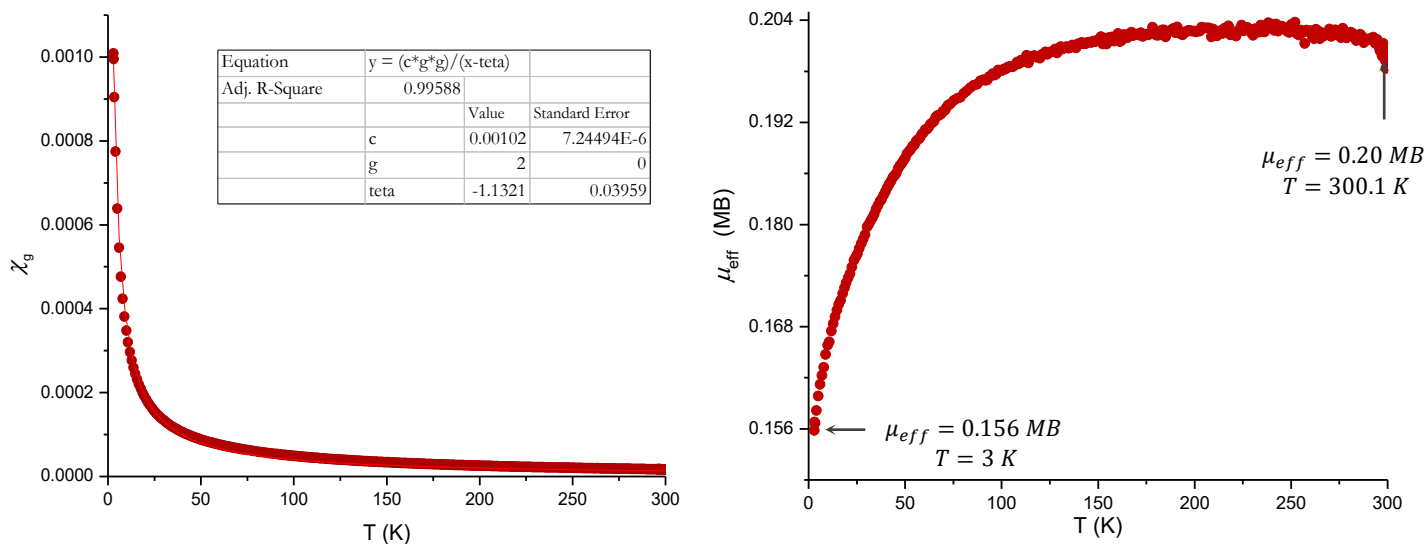


Figura 72.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de **4 Co(II)**.

En el compuesto **5 Fe(III)** se observan valores dispersos alrededor de 300 K con un valor de $\mu_{eff} = 0.152$ MB (Figura 73), menor al esperado para compuestos con un solo electrón desapareado (Tabla 6), que se van ordenando al disminuir la temperatura que de esta forma informa de un ordenamiento de los espines dentro del sistema magnético. Estos valores llegan a un máximo de 0.177 MB a 53.4 K, que corresponde a la Temperatura de Néel de este sistema antiferromagnético con un valor de $\theta = -1.42$ K. Después de esta temperatura el momento magnético efectivo disminuye gradualmente hasta llegar a 2 K con un valor menor al medido a 300 K.

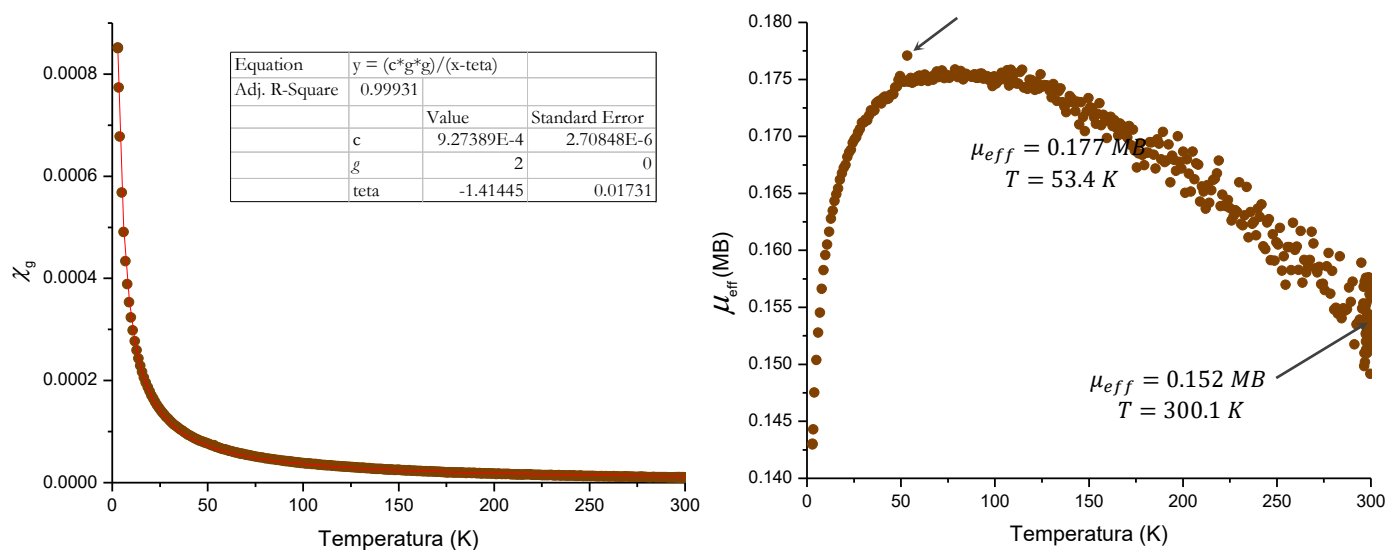


Figura 73.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de **5 Fe(III)** con $\theta = -1.42$ K.

Compuestos 6-10

Debido a que en el ajuste de los datos de χ_g de **6-10** no se obtienen buenos resultados usando el modelo de Curie-Weiss, se ajustan considerando la posible existencia de interacciones de intercambio magnético. Los mejores resultados se obtienen con la función de Bleaney Bowers (Ec. 29) [Bleaney 1952, Tandon 1994]

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{3k(T-\theta)} \left[1 + \frac{1}{3} \exp(-2J/kT) \right]^{-1} (1 - \rho) + \frac{(N\beta^2 g^2)\rho}{4kT} + N\alpha \quad (\text{Ec. 29})$$

donde k es la constante de Boltzmann, ρ corresponde a la fracción de una impureza magnéticamente diluida y $N\alpha$ es el paramagnetismo independiente de la temperatura. Esta función se basa en el Hamiltoniano de espín $\hat{H} = -\sum_{i,j} J_{i,j} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$. En sistemas de dos centros con $S_i=S_j=1/2$ corresponde a $\hat{H} = -J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$ [Bleaney 1952] para el intercambio magnético en dímeros con un espín desapareado. Los datos que se utilizan y reportan son los valores de $g = 2$, la constante de acoplamiento antiferromagnético J , θ , así como el coeficiente de correlación lineal r^2 .

En el compuesto **6 Ni(II)** el valor de momento magnético efectivo 300.2 K es de 0.285 MB (Figura 74) indicando la existencia de interacciones antiferromagnéticas a temperatura ambiente. Sin embargo, al disminuir la temperatura llega a un valor máximo de $\mu_{eff} = 1.31$ MB en 10.9 K, acercándose al valor de 1.8 MB reportado para sistemas solo espín. La temperatura con el valor máximo de momento magnético corresponde a la temperatura de Néel de este sistema antiferromagnético con un valor de la constante de acoplamiento antiferromagnético a baja temperatura de $J = -3.54 \text{ cm}^{-1}$ (Anexo 2). Al bajar la temperatura del medio se disminuye la energía cinética de las moléculas, llevándolas a adquirir la conformación más estable. Si se considera que a baja temperatura la distorsión de la geometría octaédrica alrededor del ion Ni(II) (recuadro Figura 74) disminuye mientras los átomos de oxígeno se acercan de manera equidistante al ion metálico, pues de acuerdo con los resultados de UV-Vis se tiene una estructura octaédrica distorsionada y por EPR se observa un $S = 1$ (dos electrones desapareados), a la temperatura de 10.9 K en la que se observa el mayor valor de μ_{eff} , el sistema se acerca más a una geometría octaédrica por lo que es más probable tener electrones desapareados en el ion Ni(II) los cuales al disminuir aún

más la temperatura la geometría se comprimirá sobre el eje z de la molécula obligando a los electrones a aparearse nuevamente.

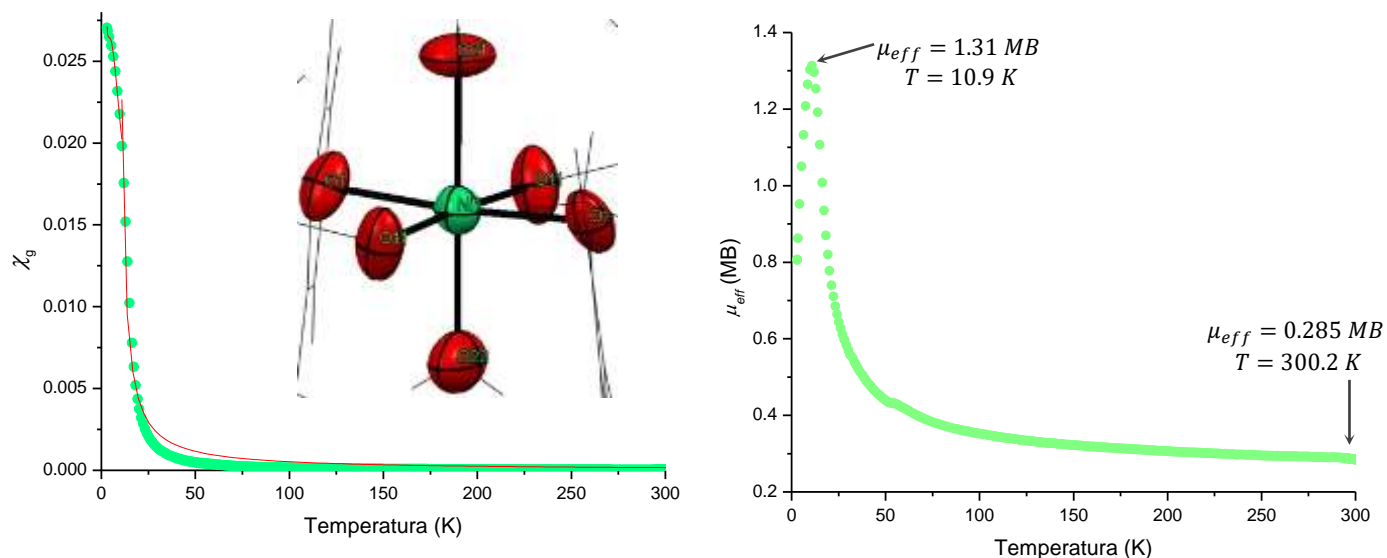


Figura 74.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de **6 Ni(II)**. En el gráfico de χ_g se muestra un recuadro de la geometría local alrededor del ión metálico de **6 Ni(II)**.

En el compuesto **7 Fe(III)** el valor de $\mu_{eff} = 0.378$ MB a 300.1 K (Figura 75), menor al esperado para un sistema con un solo electrón desapareado informando de la existencia de interacciones de intercambio antiferromagnético a temperatura ambiente. Conforme baja la temperatura el momento magnético efectivo aumenta a 0.445 MB en 76 K para disminuir nuevamente de forma pronunciada hasta 2 K. Este compuesto tiene una constante de acoplamiento antiferromagnético con valor de $J = -0.96$ cm⁻¹ a baja temperatura, de acuerdo con los ajustes realizados con la ecuación de Bleaney-Bowers (Anexo 2).

← $\mu_{eff} = 0.445$ MB
 $T = 76$ K

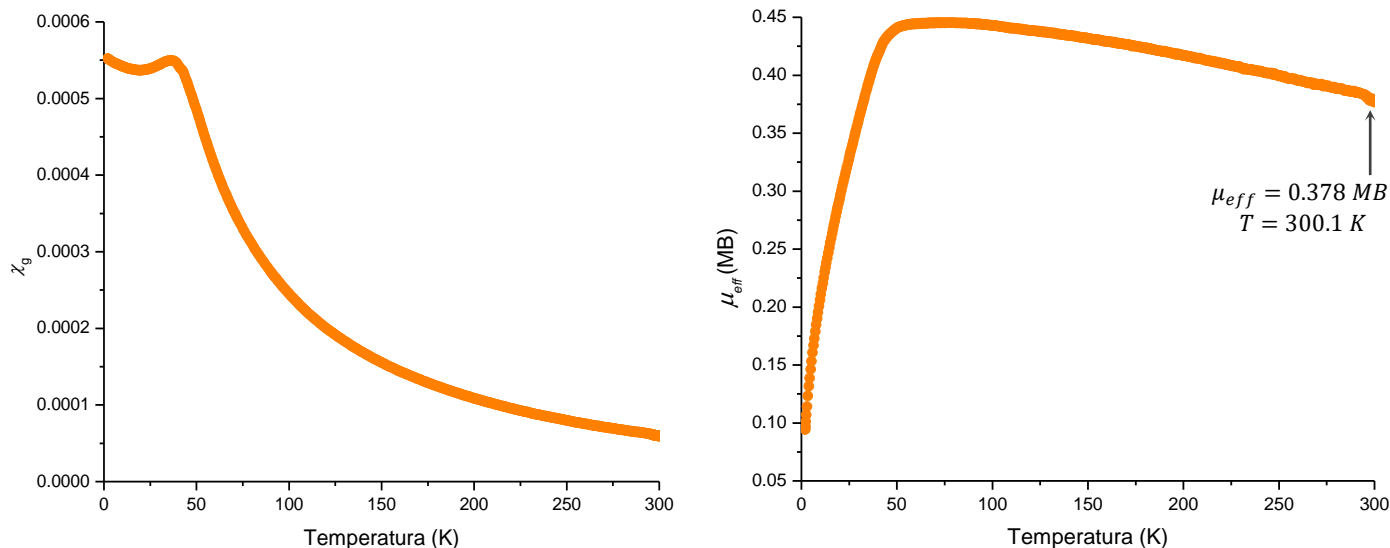


Figura 75.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de **7 Fe(III)**.

En el compuesto **8 Mn(II)** el valor a 299.7 K de $\mu_{eff} = 0.026$ MB (Figura 76), menor al reportado para sistemas con un solo electrón desapareado (Tabla 6), informando de la existencia de interacciones de intercambio antiferromagnético a temperatura ambiente las cuales prevalecen y se hacen más fuertes al disminuir la temperatura hasta 2 K llegando a un valor de $\mu_{eff} = 0.006$ MB, con un valor de $J = 1.63 \text{ cm}^{-1}$ y $\theta = -21.24$ K.

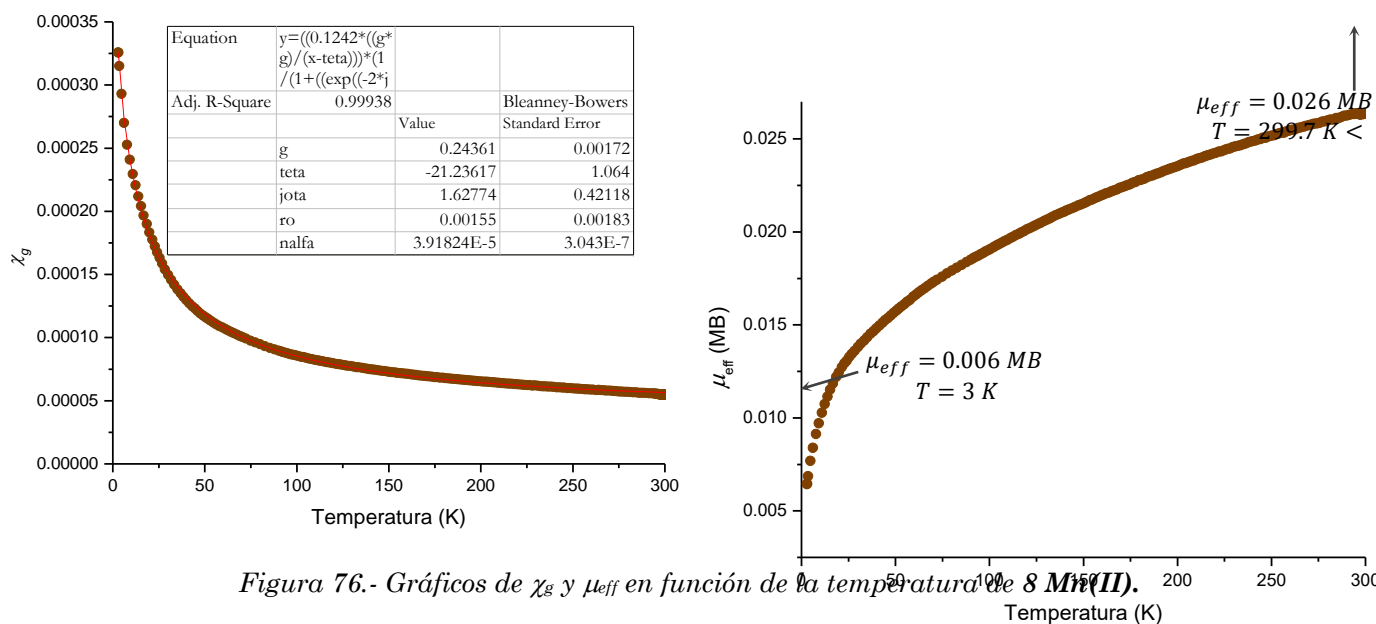


Figura 76.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de **8 Mn(II)**.

El compuesto **9 Cu(II)** no tiene valores positivos de χ_M desde 300 K hasta 83 K (Figura 77), por lo que el momento magnético efectivo no se puede calcular, esto informa que existen interacciones antiferromagnéticas fuertes que dan valores para sistemas diamagnéticos [Drago 1992]. A partir de 82.6 K $\mu_{eff} = 0.282$ MB, menor al esperado para un sistema con un solo electrón desapareado. Al disminuir más la temperatura el momento magnético efectivo llega a un valor máximo $\mu_{eff} = 1.82$ MB a 6.2 K, que corresponde al valor esperado para un sistema con un electrón desapareado lo que indica que a esta temperatura las interacciones de intercambio antiferromagnético se rompen, observándose únicamente a un sistema paramagnético sin interacciones de intercambio. Al disminuir más la temperatura el momento magnético disminuye nuevamente, por lo que la temperatura de Néel para este sistema antiferromagnético corresponde a 6.2 K y $\theta = -0.25$ K. De acuerdo con UV-Vis y como se discutirá en rayos X de monocristal más adelante, la geometría alrededor del ion Cu(II) es pirámide de base cuadrada y de acuerdo con la caracterización de RPE el electrón desapareado se encuentra sobre el orbital $d_{x^2-y^2}$, por lo tanto, en el intervalo de 300-82.7 K (Figura 77) se lleva a cabo un apareamiento de los espines de centros magnéticos vecinos a través del espacio, dando lugar a una respuesta característica de sistemas diamagnéticos con valores negativos de χ_M (Drago 1992). A partir de 82.6 K la respuesta de la susceptibilidad comienza a crecer en valores mayores a cero llegando al valor máximo de μ_{eff} localizado en 6.2 K donde se rompe la interacción de intercambio antiferromagnético, observándose la respuesta magnética de un electrón desapareado aislado. Los valores pequeños de teta (θ) y J indican que a baja temperatura la interacción de intercambio antiferromagnético es débil.

$$\begin{aligned}\mu_{eff} &= 1.82 \text{ MB} \\ T &= 6.2 \text{ K}\end{aligned}$$

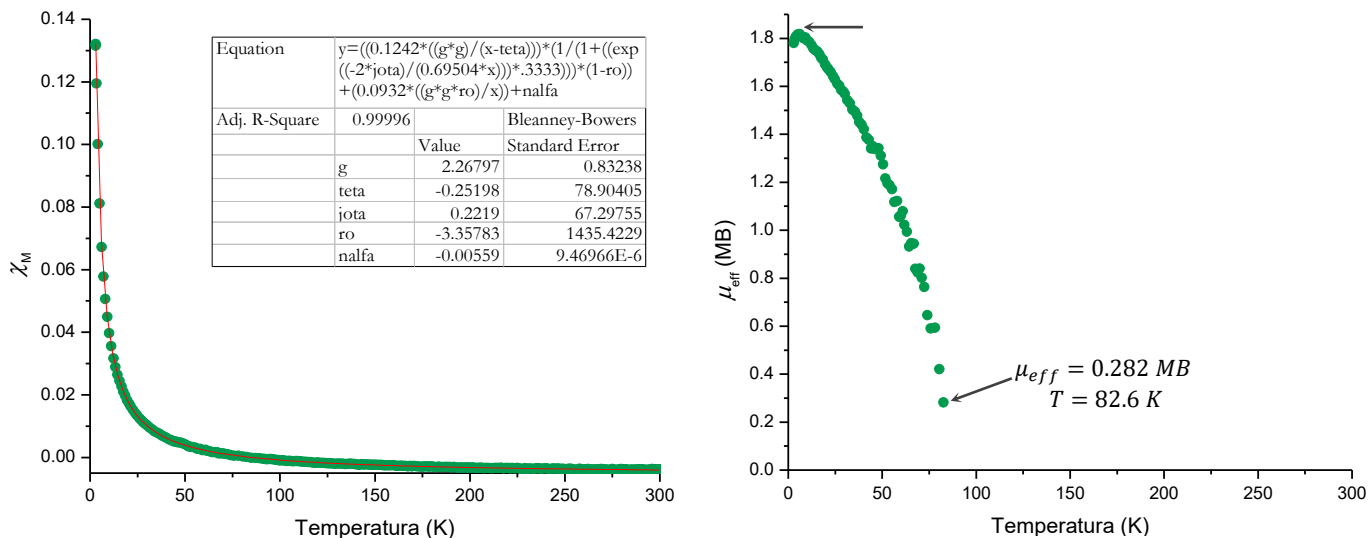


Figura 77.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de **9 Cu(II)**.

En el compuesto **10 Co(II)** se tiene un valor de $\mu_{eff} = 0.423$ MB a 300.2 K (Figura 78), menor al esperado para compuestos con un solo electrón desapareado indicando que en este sistema también dominantes interacciones antiferromagnéticas, y aumenta con la disminución de la temperatura llegando a un máximo de $\mu_{eff} = 1.19$ MB a 6.5 K, que corresponde a su temperatura de Néel, para disminuir nuevamente al bajar la temperatura. El valor de la constante de acoplamiento antiferromagnético para este sistema $J = -108.09$ cm⁻¹.

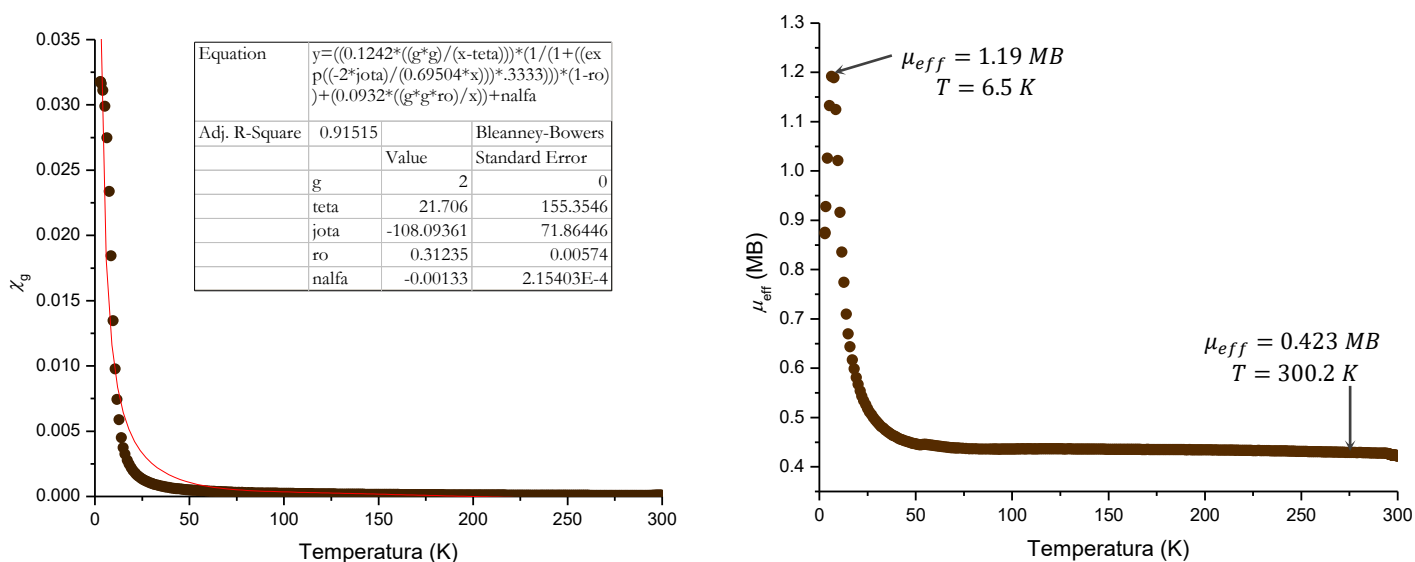


Figura 78.- Gráficos de χ_g y μ_{eff} en función de la temperatura de **10 Co(II)**.

De manera general, los valores de μ_{eff} para **6-10** (Figura 69-78) son menores que el valor de solo espín a 300 K. Al disminuir la temperatura estos valores aumentan llegando a un valor máximo en el caso de **6 Ni(II)**, **7 Fe(III)**, **9 Cu(II)** y **10 Co(II)** cuyo valores son cercanos al valor de solo espín (Tabla 7) para nuevamente disminuir al bajar a 2 K. Este comportamiento es característico de interacciones de intercambio antiferromagnético que ajusta con la ecuación de Bleaney-Bowers (Ec. 29) [Bleaney 1952]. En el caso del compuesto **8 Mn(II)** llegan a un valor casi de cero en 2 K, informando que las interacciones antiferromagnéticas son dominantes, haciendo se cancelen los momentos magnéticos vecinos, este comportamiento en el momento magnético efectivo es similar al reportado en complejos dinucleares de Cu formados a partir de derivados de óxido de piridina [Hatfield 1981]. Estas mediciones ayudan a corroborar la propuesta de que los complejos **6-10** contienen iones con configuraciones de electrones *d* de espín bajo, pues en sistemas con configuraciones de alto espín los valores de momento magnético efectivo son mayores [Prabhakaran 1972].

Caracterización por difracción de rayos X

La determinación de la estructura molecular de un compuesto se hace a través de la difracción de rayos X de monocristal que es una metodología poderosa e inequívoca en la obtención de la estructura tridimensional de un sistema. Los rayos X interactúan con los electrones de los átomos que componen a las moléculas del monocristal proporcionando un patrón de difracción que da lugar a una estructura cristalina tridimensional. Experimentalmente los haces de rayos X son irradiados sobre la muestra y estos son reflejados por los planos

presentes en la red cristalina (Figura 79) [Drago 1992]. La expresión matemática que describe esta interacción es conocida como Ley de Bragg (Ec.30).

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (\text{Ec. 30})$$

Donde n es un numero entero, λ es la longitud de onda de la radiación, d es el espaciamento perpendicular entre planos adyacentes de la estructura cristalina y θ es el ángulo de incidencia y reflexión del haz los rayos X (Figura 79) [Drago 1992].

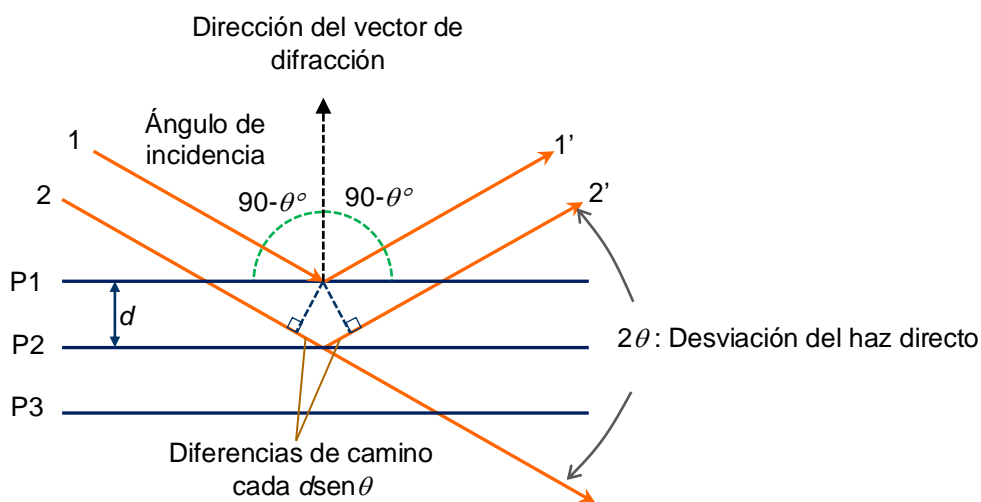


Figura 79.- Reflexión de rayos X por los planos de una red cristalina [Drago 1992].

Las ondas de radiación electromagnética 1 y 2 chocan con los planos P1 y P2 haciendo el ángulo θ ; para que se presente la difracción las ondas generadas 1' y 2' deben ser reflejadas en fase por los planos y estos ocurre solamente cuando las longitudes de los caminos recorridos son un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente, $n\lambda$ (Drago 1992). Cuando la diferencia en la longitud de camino $2d\text{sen}\theta$ es igual a $n\lambda$ se satisface la ecuación de Bragg y resultando en interferencia constructiva que produce una difracción máxima o reflexión. A cada reflexión de rayos X del cristal se le asigna un valor de hkl que representa el índice de Miller para los puntos y planos de la red. Los máximos de difracción recolectados de un monocristal producen una intensidad y un ángulo de difracción para cada reflexión; la intensidad de la reflexión depende de la naturaleza y arreglo de los átomos en la celda unidad y 2θ depende únicamente de las dimensiones de la red cristalina.

Existen catorce clases de redes cristalinas o redes de Bravais agrupadas en siete sistemas cristalinos caracterizados por seis parámetros de red (Tabla 7); abc corresponden a las longitudes de la celda unidad y $\alpha\beta\gamma$ que indican los ángulos formados entre estas longitudes.

Tabla 7.- Parámetros de los siete sistemas cristalinos

Sistema cristalino	Nº de parámetros independientes	Parámetros
Triclínico	6	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	4	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Ortorrómico	3	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	2	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	2	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Cúbico	1	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Las estructuras cristalinas de **6 Ni(II)** y **9 Cu(II)** se determinaron por medio de difracción de rayos X de monocristal, pues se obtuvo el cristal adecuado para su medición. El compuesto **6 Ni(II)** cristaliza en sistema cristalino ortorrómico, con ángulos $\alpha\beta\gamma = 90^\circ$ y valores diferentes entre sí para abc (Tabla 8). En la estructura molecular de **6 Ni(II)** cuatro moléculas de ONL coordinan al ion metálico a través de los átomos O, además de dos moléculas de agua completando una geometría octaédrica (Figura 80).

Tabla 8.- Datos cristalográficos de la estructura cristalina resuelta de **10 Ni(II)**.

Compuesto	6 Ni(II)
Formula	$C_{28}H_{40}N_4NiO_6, 2(NO_3)$
Grupo espacial	Iba2
Longitudes de celda	a 19.8011(8) b 10.2118(3)

	c 17.0878(8)
Ángulos de celda	α 90 β 90 γ 90)
Volumen de celda	3455.24
Z, Z'	Z : 4 Z' : 0
Factor R(%)	5.51

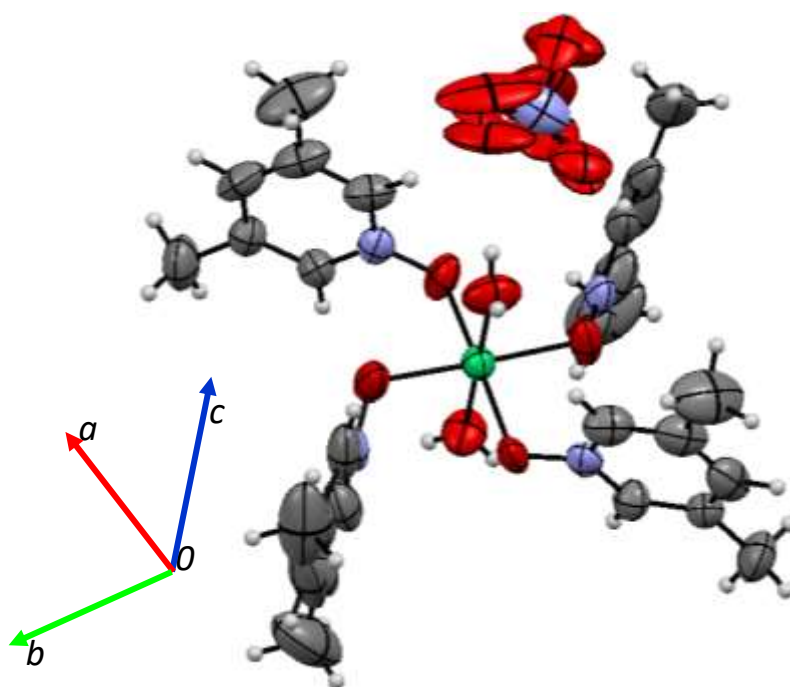
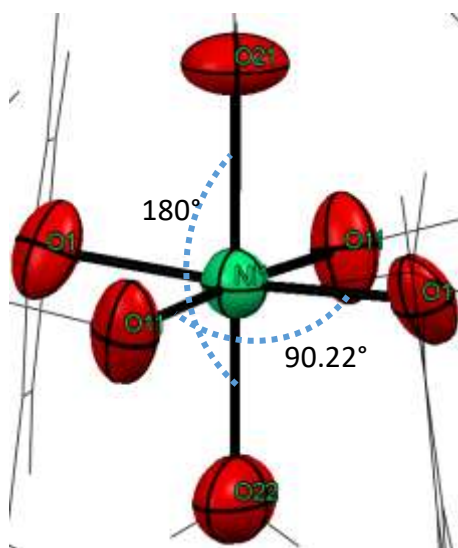


Figura 80.-Estructura molecular de **6 Ni(II)** en vista ORTEP a través del eje cristalino *b* con elipsoides al 30% de probabilidad. Código de colores: Verde = Ni, Rojo = O, Azul = N, Gris = C y Blanco = H.

Las distancias Ni1-O1 = 2.043 Å, Ni1-O11 = 2.033 Å corresponden a los enlaces entre el ion metálico y las moléculas de ONL, mientras que las distancias Ni1-O21 = 2.098 Å y Ni1-O22 = 2.066 Å corresponden a los enlaces de coordinación con moléculas de agua (Figura 81). De acuerdo con los resultados discutidos en UV-Vis, las geometrías propuestas para estos compuestos consistían en una geometría de pirámide de base cuadrada u octaédrica con

distorsiones sobre el eje z. Como se observa, las distancias N-O sobre el eje z son mayores a las distancias N-O en el plano; además de que la distancia Ni1-O22 es aún más grande que la distancia Ni1-O21, lo que es congruente con la propuesta establecida mediante la técnica espectroscópica mencionada.



*Figura 81.- Primeros vecinos de coordinación en la estructura cristalina de **6 Ni(II)**.*

Los ángulos de enlace formados por los átomos $O1-Ni-O11 = 90.22^\circ$ $O11-Ni-O1 = 89.92^\circ$ y el ángulo $O21-Ni-O22 = 180^\circ$ (Anexo3) son muy cercanos a los ángulos de un octaedro perfecto (90° , 180°). El empaquetamiento cristalino de **6 Ni(II)** forma capas del compuesto de coordinación de Ni(II) octaédrico intercaladas con capas de iones nitrato a lo largo del eje cristalino *b* (Figura 82).

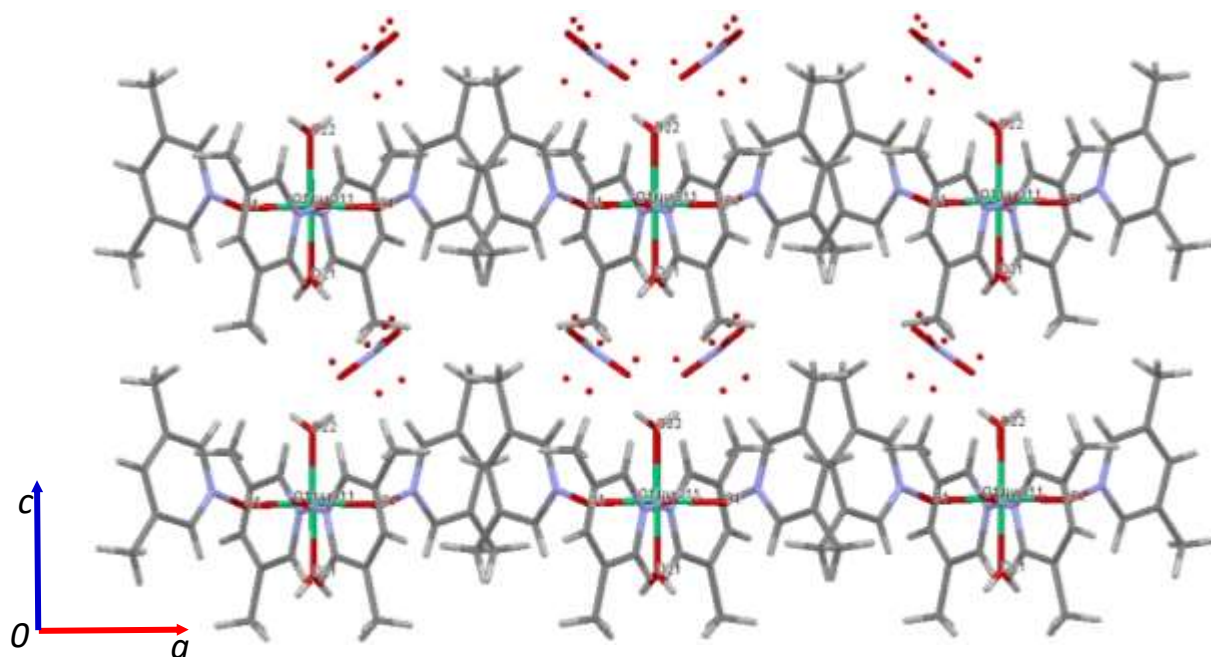


Figura 82.- Empaquetamiento cristalino de **6 Ni(II)** visto a través del eje cristalino *b*.

9 Cu(II) cristaliza en un sistema cristalino triclinico con valores diferentes para los parámetros *a*, *b* y *c* así como para α , β y γ (Tabla 9), donde cuatro moléculas de ONL se han coordinado al ion metálico a través del átomo de oxígeno del grupo óxido del ligante.

Tabla 9.- Datos cristalográficos de la estructura cristalina resuelta de **9 Cu(II)**.

Compuesto	9 Cu(II)
Formula	$C_{28}H_{36}CuN_5O_7, NO_3, H_2O$
Grupo espacial	P -1
Longitudes de celda	<i>a</i> 8.7059(5) <i>b</i> 13.7186(8) <i>c</i> 14.8464(9)
Ángulos de celda	α 100.969 β 105.972(5) γ 96.487(5)
Volumen de celda	1647.67
Z, Z'	Z: 2 Z':0

La pentacoordinación del centro metálico es completada por un grupo nitrato que se coordina de forma monodentada. Sin embargo como puede observarse el ion se encuentra en estado de oxidación 2+, y los átomos de oxígeno no están compensando ninguna carga, pues existe un enlace retrodonativo con el átomo de N [Merino-García 2016, Lukomska 2015] por lo que otro grupo nitrato neutraliza la carga del Cu(II) sin coordinarse a él. Debido a esto, los átomos de oxígeno del NO_3^- presenta un alto grado de desorden (Figura 83).

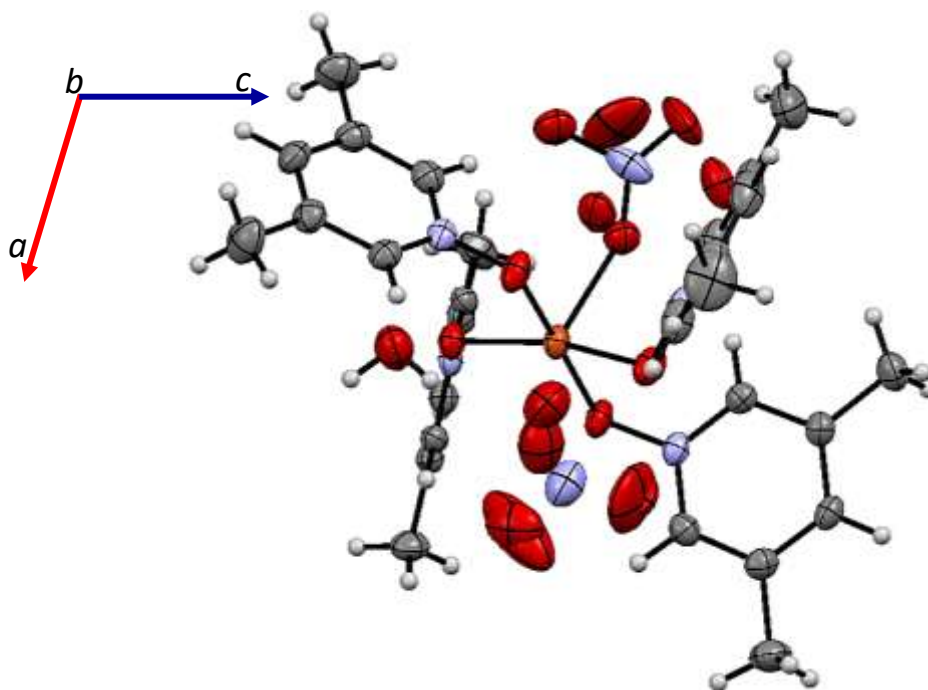


Figura 83.-Estructura molecular de 9 Cu^{II} en vista ORTEP a través del eje cristalino b con elipsoides al 30% de probabilidad. Código de colores: Naranja = Cu, Rojo = O, Azul = N, Gris = C y Blanco = H.

Para compuestos de coordinación pentacoordinados se ha definido el parámetro geométrico τ (Ec. 31), que es un índice del grado de trigonalidad en un continuo estructural entre pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal [Addison 1984]. En una geometría pirámide de base cuadrada τ es igual a cero e igual a uno en una geometría de bipirámide trigonal [Addison 1984].

$$\tau = (\beta - \alpha)/60 \quad (\text{Ec. 31})$$

Donde β corresponde al mayor de los ángulos basales en la estructura del compuesto, formado por los átomos B-M-C y α al ángulo formado por los átomos D-M-E (Figura 84). Si $\beta = \alpha = 180^\circ$ el sistema se considera una geometría de pirámide de base cuadrada perfecta; en cambio, en una geometría ideal de bipirámide trigonal $\beta > \alpha = 120^\circ$.

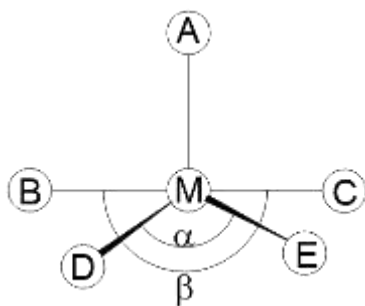


Figura 84.- Representación de un sistema pentacoordinado donde M corresponde al ion metálico y A-E a los ligandos coordinados [Modificado de Addison 1984].

En el compuesto **9 Cu(II)** el ángulo $\beta = 176.10^\circ$ está formado por los átomos O1-Cu1-O21 y el ángulo $\alpha = 166.18^\circ$ lo conforman los átomos O31-Cu1-O11 (Figura 85); sustituyendo estos valores en la Ec. 11 se obtiene un valor de $\tau = 0.165$ que indica que la geometría local alrededor del ion Cu(II) es muy cercana a pirámide de base cuadrada [Addison 1984].

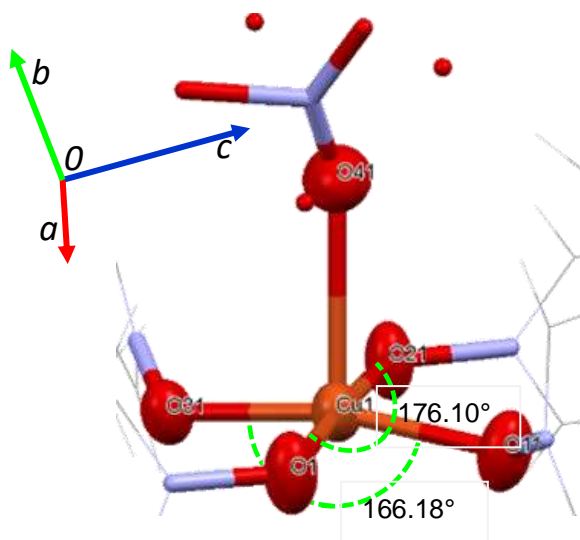
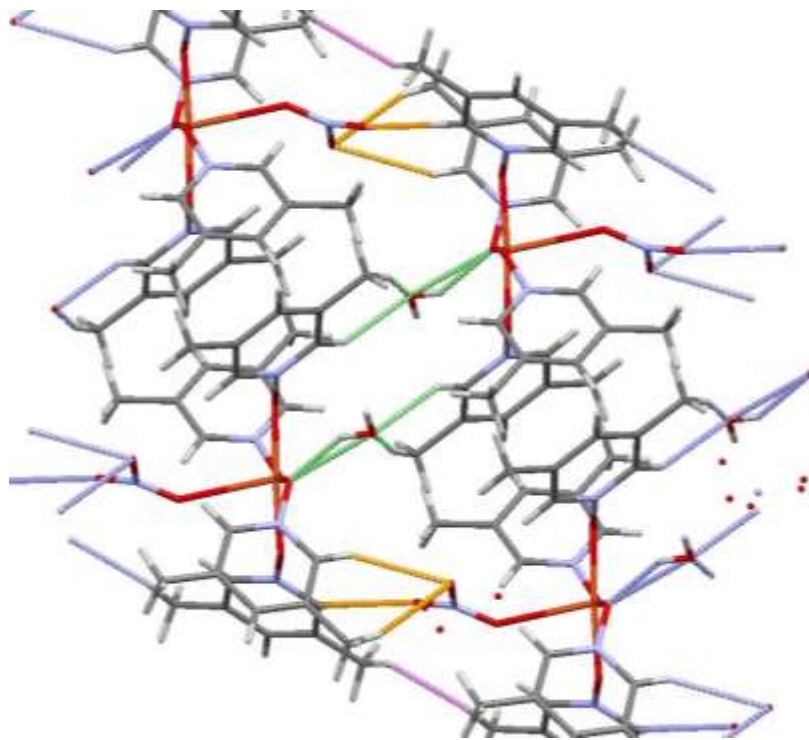


Figura 85.- Ángulos de enlace O-Cu-O en la estructura cristalina de **9 Cu(II)**.

En la figura 86 se hace una diferenciación con diferentes colores de las interacciones observadas en la estructura cristalina de **9 Cu(II)**; interacciones H---H (color lila) con una distancia 2.332 Å entre hidrógenos de los grupos metilo de moléculas vecinas de ONL. En naranja se muestran las interacciones O---H de los átomos de oxígeno del grupo nitrato coordinado al ion Cu^{II} con hidrógenos del anillo aromático (2.199 y 2.708Å) así como con hidrógenos del grupo metilo de ONL (2.587Å). En verde se observan las interacciones O---H del oxígeno de las moléculas de agua con los hidrógenos de ONL (2.479 y 2.661Å), interacciones de H de H₂O con oxígeno del ONL con una distancia de 2.141Å y una interacción de van der Waals entre el O de ONL y el O del H₂O, cuya distancia de 2.934Å es menor que la suma de radios de VDW (3Å) y de radios covalente-iónico (2.99Å) [Huheey 2005]. De acuerdo con las distancias de enlace de los átomos de oxígeno coordinados al ion Cu(II), quien lleva a cabo esta interacción es el átomo más alejado del centro metálico (O-Cu = 1.948 Å) y con la mayor distancia O-N (1.35). De acuerdo con Steiner [Steiner 2002] corresponden a interacciones débiles electrostáticas entre los átomos involucrados.



*Figura 86.- Interacciones por puente de H en la estructura cristalina de **9 Cu(II)**.*

Caracterización por Difracción de rayos X de polvos de 1-5 y de 7-9

La difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red, los rayos X dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados. La dispersión de rayos x por un átomo es la resultante de la dispersión por cada electrón. El factor de dispersión atómico, f , de un átomo es por tanto proporcional al número de electrones que posee ese átomo. La diferencia de fase en la onda generada por 2 electrones origina una interferencia parcialmente destructiva; el efecto neto de interferencia entre los rayos dispersados por todos los electrones en el átomo origina un descenso gradual en la intensidad dispersada al aumentar el ángulo 2θ . La amplitud dispersada por una celda unidad se obtiene sumando la amplitud dispersada por todos los átomos en la celda unidad, de nuevo la suma debe tener en cuenta la diferencia de fase entre todas las ondas dispersadas [Suryanarayana 2013, Warren 2012, Waseda 2011].

A diferencia de un monocristal una muestra policristalina contiene una gran cantidad de pequeños cristales (de tamaño entre 10^{-7} y 10^{-4} m) que adoptan aleatoriamente todas las orientaciones posibles. Todos los planos de un espaciado hkl dado difractan al mismo ángulo 2θ respecto al haz incidente de manera que todos los rayos difractados se sitúan en un cono de semiángulo 2θ respecto al haz incidente. Para cada conjunto de planos se producirá la difracción a un ángulo de Bragg diferente dando lugar a una serie de conos de difracción.

El difractómetro de polvos usa un detector de rayos X, típicamente un contador Geiger o un detector de centelleo. En la geometría Bragg-Brentano la fuente de rayos X y el detector se colocan a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra. El ángulo 2θ se varía de forma continua [Suryanarayana 2013, Warren 2012, Waseda 2011]. Un difractograma de rayos X recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ) obteniéndose una serie de picos. Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son: posición de los picos expresada en valores de θ , 2θ , d ó $q = 1/d^2$; intensidad del pico que se puede tomar como alturas o áreas de los picos. Al pico más intenso

se le asigna un valor de 100 y el resto se reescala respecto a éste [Suryanarayana 2013, Warren 2012, Waseda 2011].

En la caracterización mediante esta técnica de los compuestos **1-9** (Figuras 87-91, 96-98) se obtienen patrones de difracción con absorciones muy anchas que nos informan de la baja cristalinidad de los compuestos sintetizados a partir de DOX y ONL.

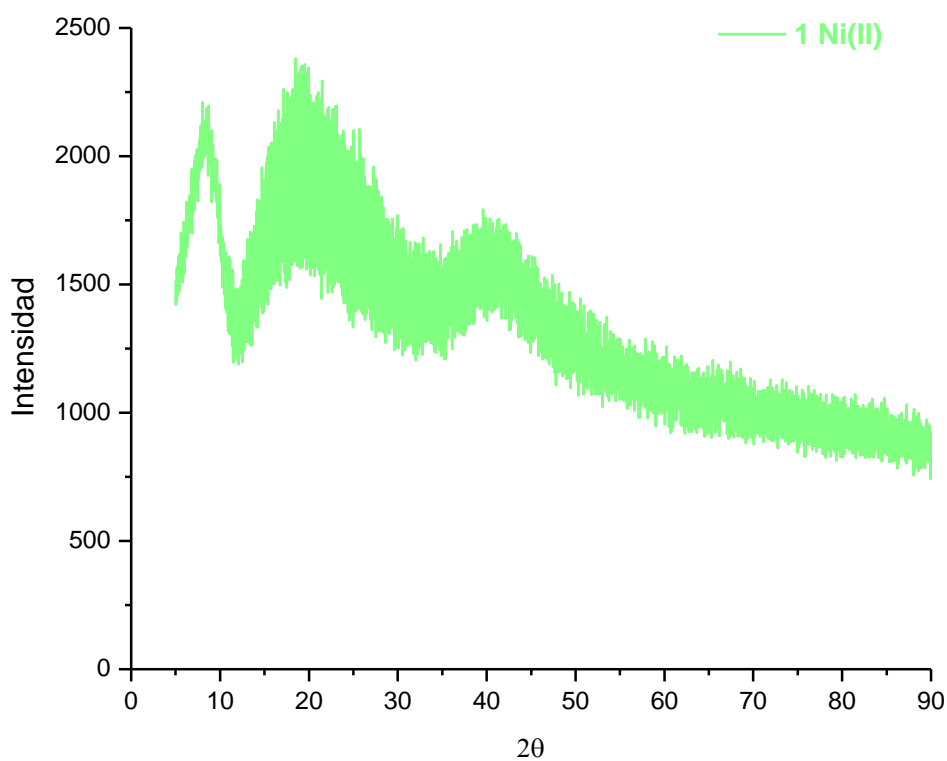


Figura 87.- Difractograma de rayos X de muestras en polvo de 1 Ni(II).

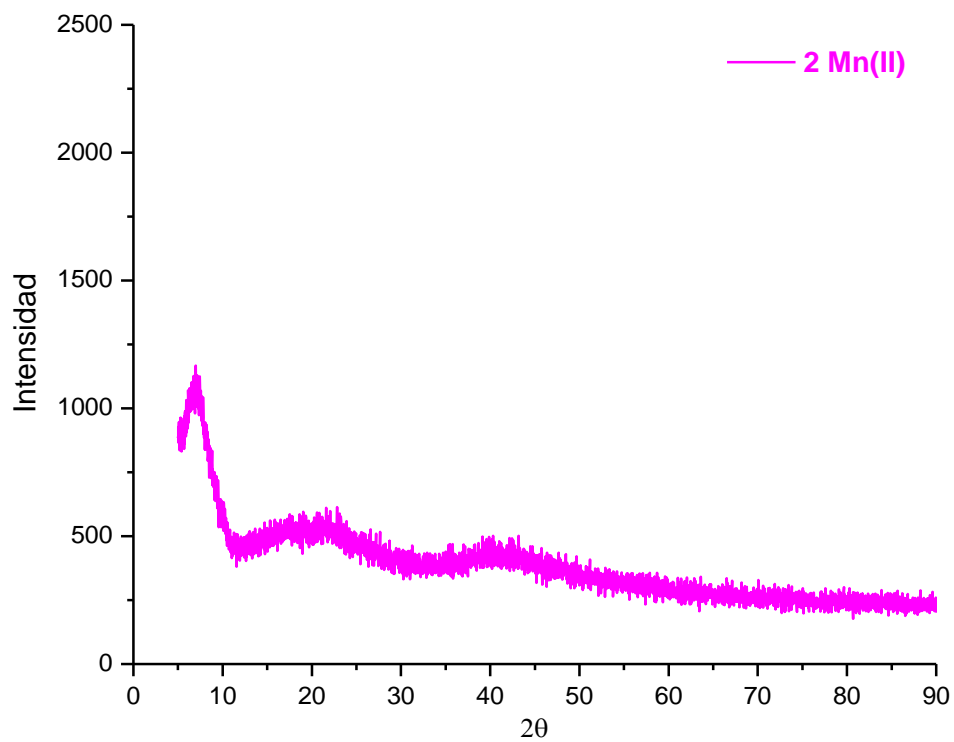


Figura 88.- Difractograma de rayos X de muestras en polvo de **2 Mn(II)**.

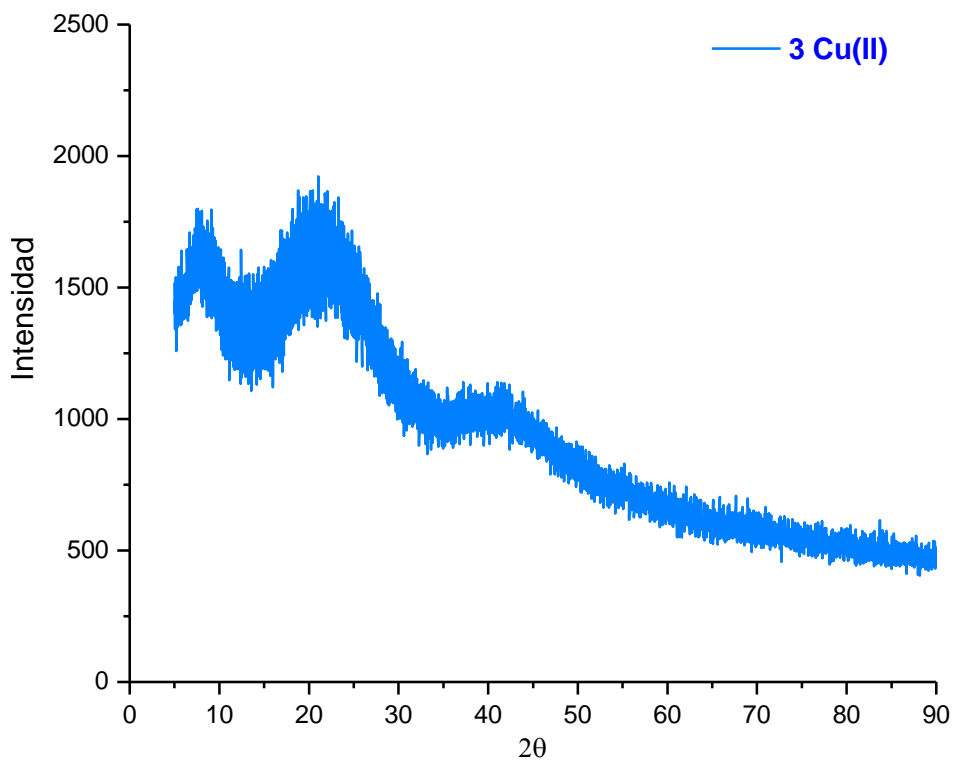


Figura 89.- Difractograma de rayos X de muestras en polvo de **3 Cu(II)**.

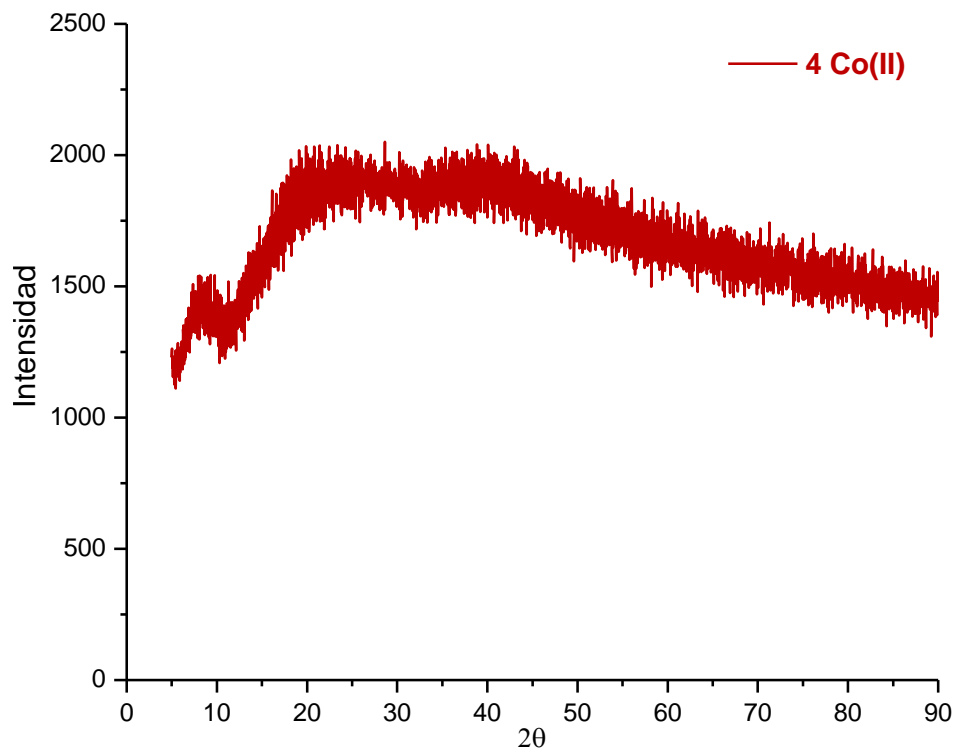


Figura 90.- Difractograma de rayos X de muestras en polvo de **4 Co(II)**.

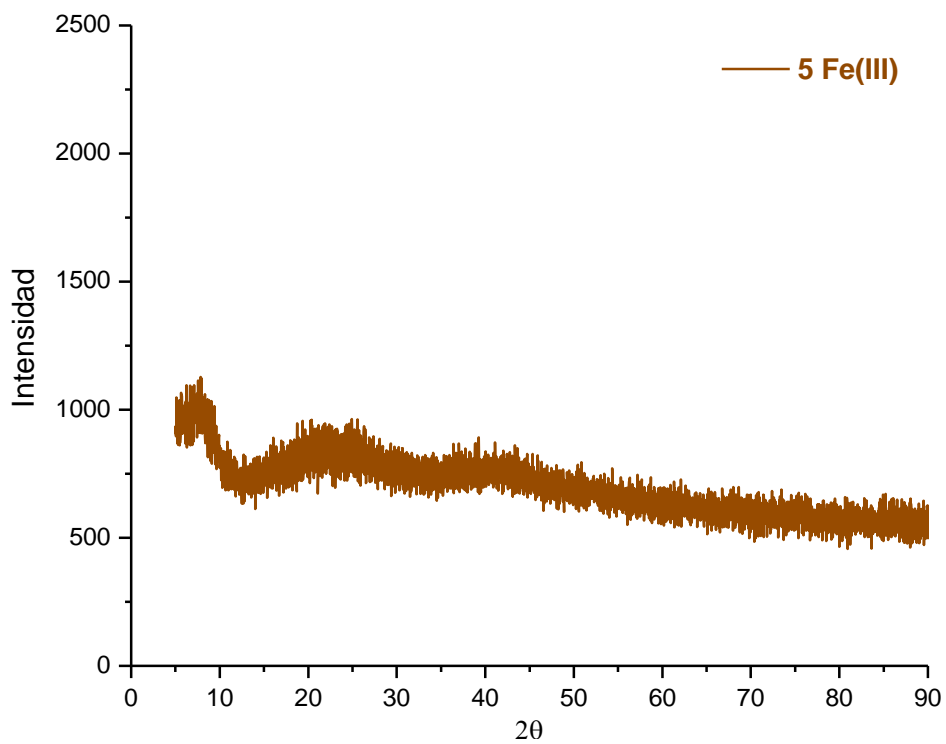


Figura 91.- Difractograma de rayos X de muestras en polvo de **5 Fe(III)**.

La baja intensidad y baja resolución de los picos de difracción que en realidad se pueden considerar bandas observados en los patrones de difracción de **1-5**, además del bajo número de picos de difracción informan que se trata esencialmente de sólidos amorfos, que no tienen un ordenamiento cristalino de largo alcance [Vargas 2011, Garvey 2005]. El patrón de difracción de rayos X del hiclato de DOX (Figura 92) ha sido reportado en la literatura y en los difractogramas de **1-5** no se observa la resolución de estos picos, por lo que no es posible hacer una comparación entre ellos [Thangadurai 2005]. Esto no implica que la molécula de DOX no está presente en los compuestos de coordinación, pues en diversos reportes se observa la presencia de sólidos amorfos que inicialmente eran sólidos policristalinos [Wang 2007].

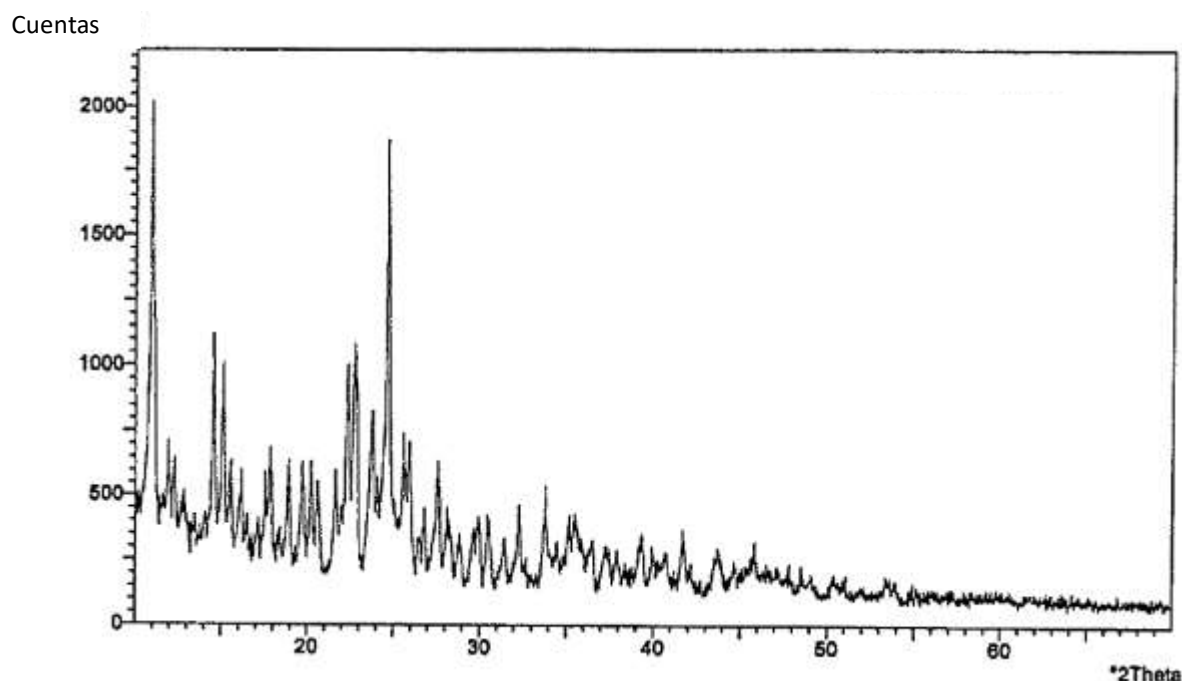
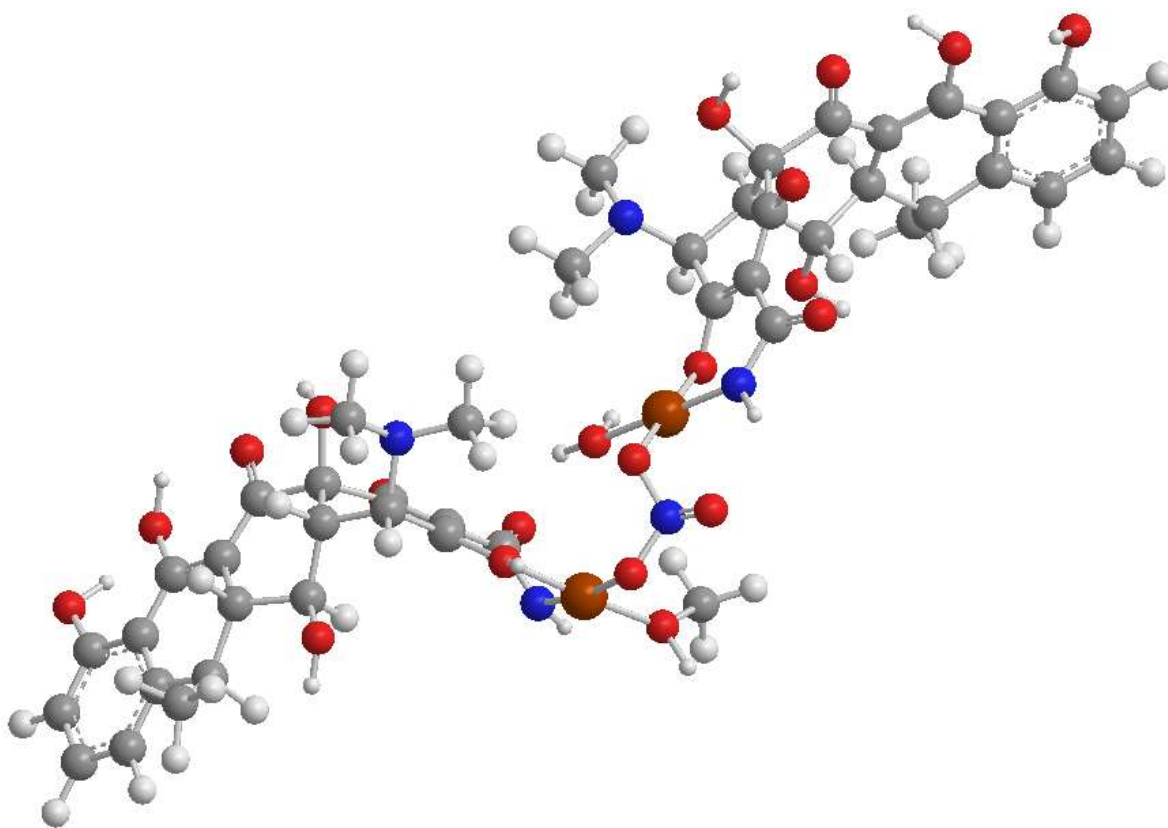


Figura 92.- Patrón de difracción de rayos X de polvos de hiclato de doxiciclina [Thangadurai 2005].

De acuerdo con los resultados obtenidos por EM, en estos compuestos están presentes dos moléculas de DOX coordinadas cada una a un ion metálico. La DOX presenta una alta movilidad y por lo tanto diferentes posibles conformaciones [Santos 2014, Lambs 1988] que no han permitido que se forme un ordenamiento cristalino adecuado para la determinación de su estructura espacial. Esto es congruente con el hecho de que no ha sido posible obtener un monocristal adecuado de alguno de estos compuestos para su resolución por difracción de

rayos X. No obstante, con base en los resultados obtenidos en las diferentes caracterizaciones espectroscópicas y magnéticas de este trabajo, se propone que los compuestos de coordinación **1-5** presenten la estructura mostrada en la Figura 93 con dos moléculas de DOX, cada una de ellas coordinadas a un centro metálico, los cuales se encuentran puenteados por un ion nitrato. Esta estructura y su conformación corresponden a la de menor energía de acuerdo con la minimización de energía realizada en ChemBio3D Ultra [Perkin Elmer].



*Figura 93.- Conformación de menor energía de la estructura propuesta para los compuestos **1-5**; código de colores: gris = carbono, blanco = hidrógeno, rojo = oxígeno, azul = nitrógeno, café = ion metálico (Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II) o Cu(II))[Perkin Elmer].*

Los patrones de difracción de los compuestos **7-9** (Figuras 95-97) presentan características similares a las observadas en **1-5**, con intensidades de difracción muy bajas con picos muy anchos informando que los sólidos de estos compuestos son amorfos [Vargas 2011, Bates 2006, Garvey 2005]. En los difractogramas de los compuestos de coordinación **7-9** no es

posible observar la resolución de los picos de difracción del patrón de difracción teórico del ONL (Figura 94).

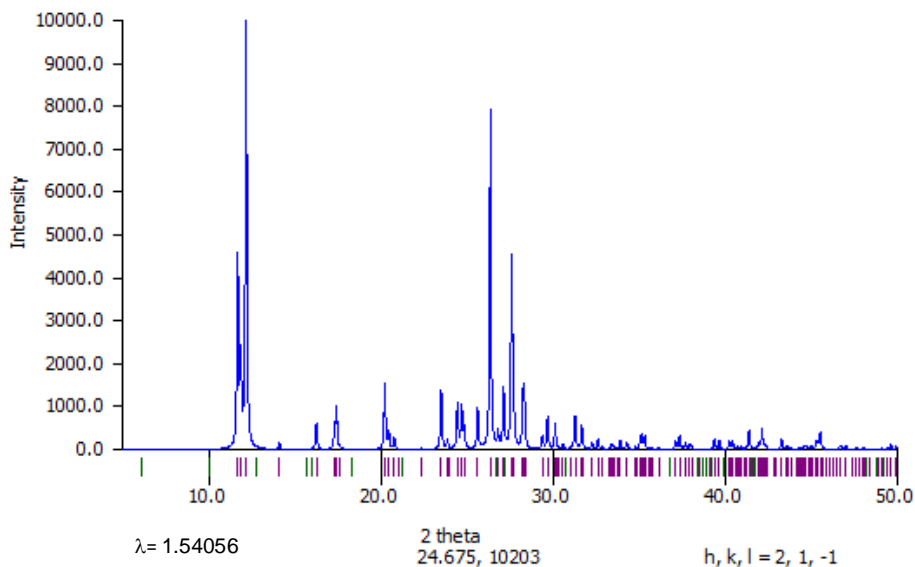


Figura 94.- Patrón teórico de difracción de rayos X de polvos de ONL [Mercury 3.7 CCDC].

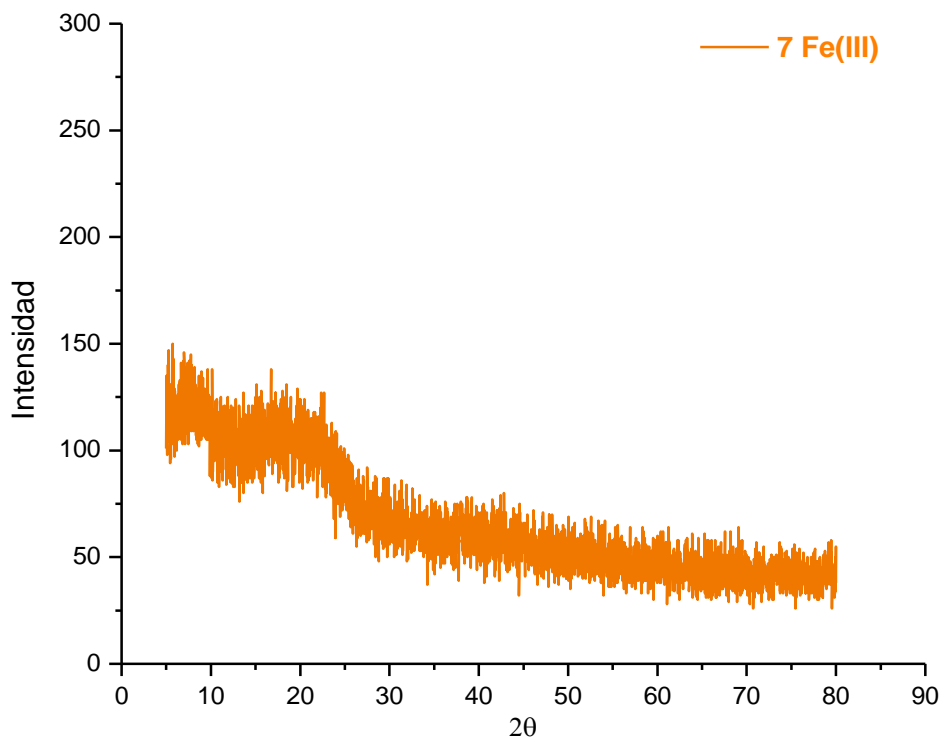


Figura 95.- Difractograma de rayos X de muestras en polvo de 7 Fe(III).

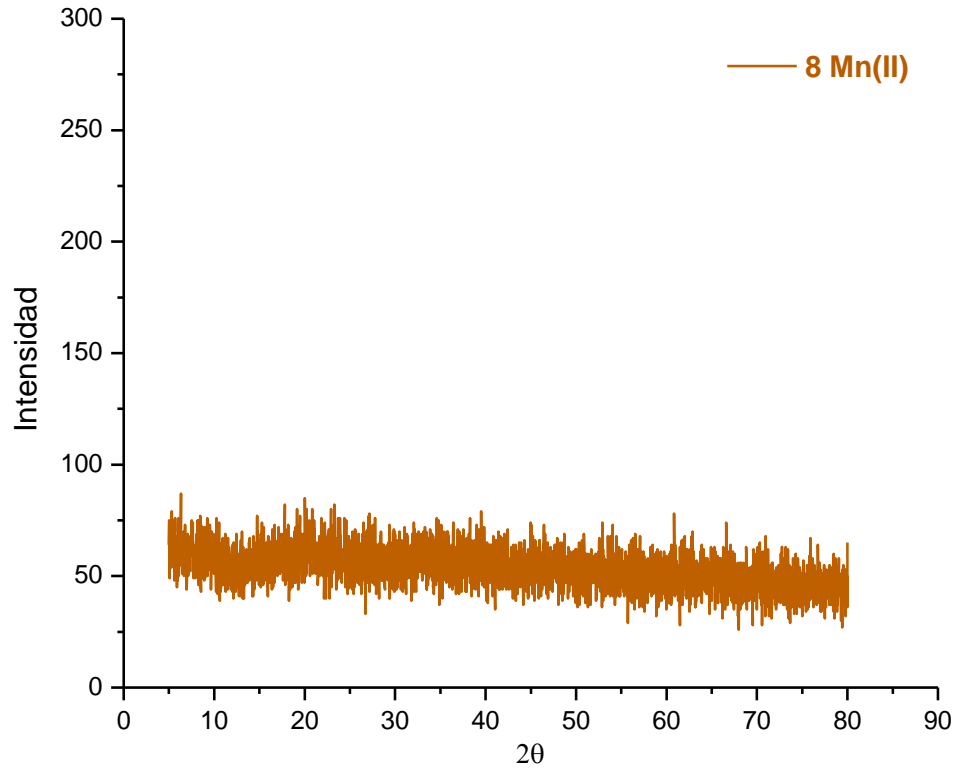


Figura 96.- Difractograma de rayos X de muestras en polvo de **8 Mn (II)**.

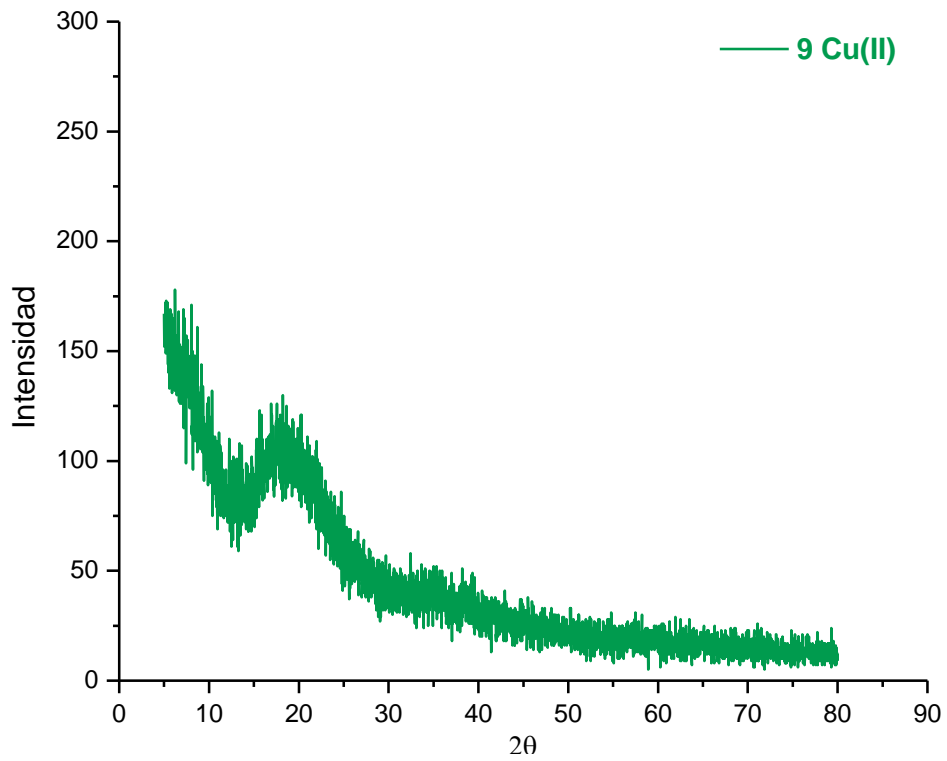


Figura 97.- Difractograma de rayos X de muestras en polvo de **9 Cu(II)**.

Es interesante la observación de un sólido amorfo en el caso del compuesto **9 Cu(II)**, ya que de este compuesto si fue obtenido el monocristal, cuya estructura corresponde a ion Cu(II) pentacoordinado con geometría de pirámide de base cuadrada, mientras que en el compuesto **6 Ni(II)** que contiene al ion Ni(II) corresponde a una geometría octaédrica con distorsiones sobre el eje z. Por lo tanto, en los compuestos de coordinación **7 Fe(III)**, **8 Mn(II)** y **10 Co(II)** se propone que la geometría alrededor de los iones metálicos es octaédrica con distorsiones sobre el eje z, como la observada para el compuesto **6 Ni(II)**, el ion nitrato está presente en estos compuestos directamente unido al ion metálico o fuera de la primera esfera de coordinación neutralizando las cargas de los diferentes iones metálicos (Figura 98).

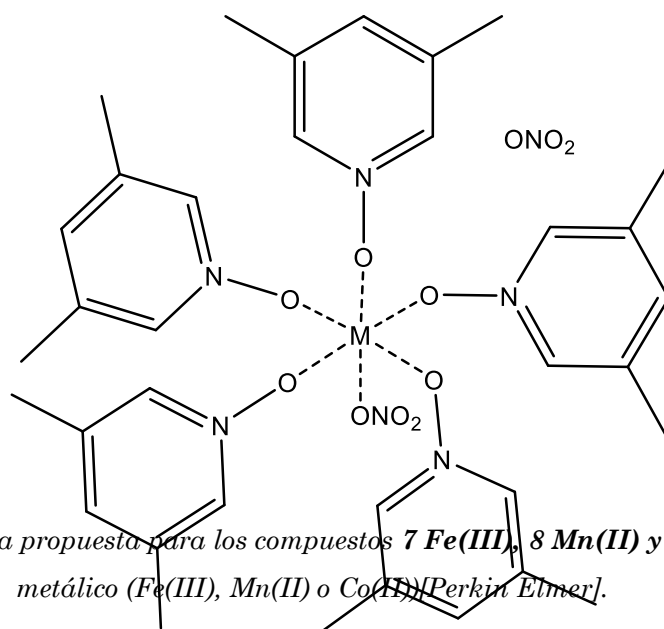
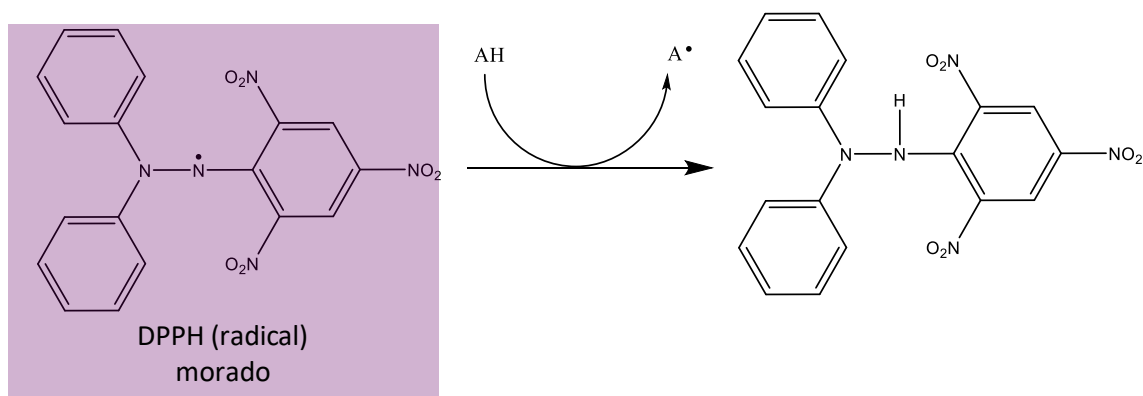


Figura 98.- Estructura propuesta para los compuestos **7 Fe(III)**, **8 Mn(II)** y **10 Co(II)**; M= ion metálico (Fe(III), Mn(II) o Co(II)) [Perkin Elmer].

Ensayos como atrapadores de espín con DPPH

El estudio de los radicales libres es una disciplina investigada más ampliamente en años recientes, principalmente en el estudio de su formación, eliminación y el daño que causan en los sistemas biológicos [Deng 2011] debido a su ya bien establecida contribución en muchos desordenes como la neurodegeneración, inflamación crónica, cáncer y envejecimiento fisiológico [Deng 2011]. Uno de los métodos desarrollados para el estudio de la eliminación de los radicales libres es el ensayo oxidativo de DPPH (1,2-difenil-2-picrilhidrazilo) un tipo de radical orgánico estable [Peng 2000]. Este ensayo permite realizar la cuantificación de

eliminación de un radical libre de un reactivo determinado la cual se puede expresar como habilidad antioxidante [Deng 2011]. Esta capacidad como inhibidor de los radicales libres es monitoreada por espectroscopia UV-Vis, debido a que el DPPH presenta una absorción característica cercana a 517 nm que se observa debido al electrón desapareado del radical; esta absorción desaparece en presencia del atrapador de radicales (antioxidante) cuando el electrón desapareado sobre el átomo de N es reducido al recibir un átomo de H del sistema de estudio que se está probando como antioxidante [Pyrzynska 2013, Kedare 2011, Deng 2011]. Este cambio se observa también de manera visual debido a un cambio de color de la disolución de DPPH de color morado a amarillo cuando ya ha sido reducido [Esquema 7].



Esquema 7.- Reacción de oxidación del radical DPPH que se puede detectar visualmente por un cambio de coloración.

Los compuestos **1-4** son probados para establecer si son capaces de reducir al radical libre del DPPH, probando de esta forma su potencial aplicación como antioxidantes (Baca 2016, Pyrzynska 2013). En las figuras 99-102 se muestra el seguimiento hecho por UV-Vis de los compuestos **1 Ni(II)**, **2 Mn(II)**, **3 Cu(II)** y **4 Co(II)** en presencia de DPPH. Como se observa en estos espectros la intensidad de la absorbancia del DPPH disminuye a través del tiempo, esto significa que está disminuyendo su concentración pues de acuerdo con la ley de Lambert-Beer

$$A = \varepsilon bC \quad (\text{Ec. 32})$$

Donde A es la absorbancia, C es la concentración de la muestra, b es la longitud de la celda y ε es el coeficiente de extinción molar).



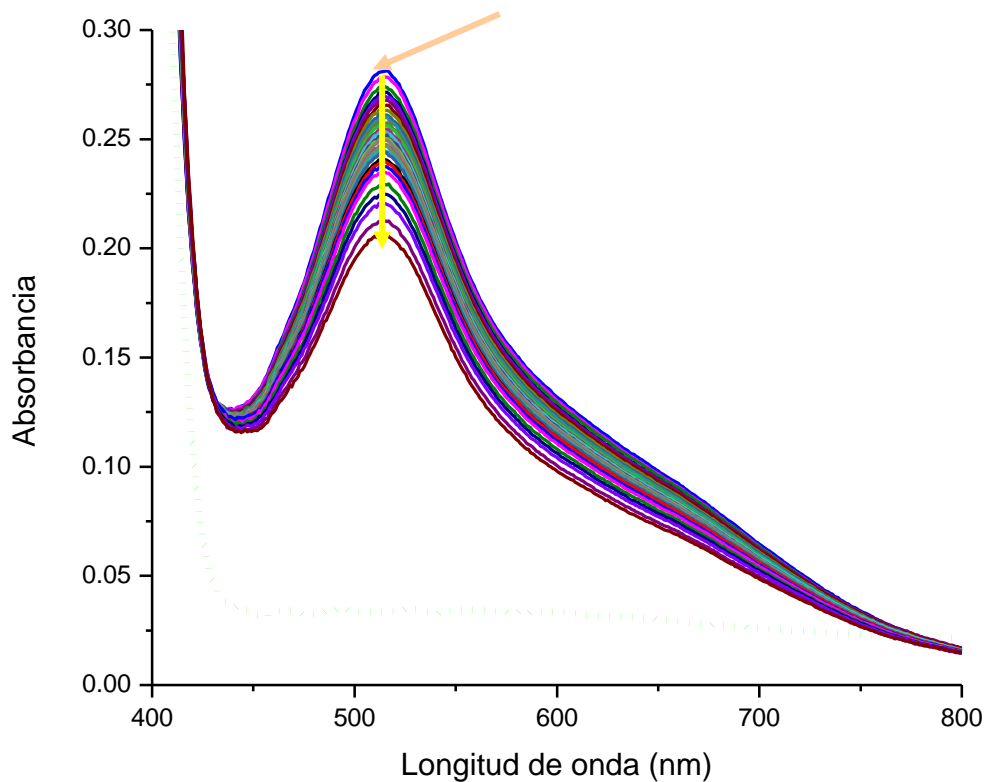


Figura 99.- Seguimiento por UV-Vis de la actividad como atrapador de radicales libres de 1 Ni(II) frente a DPPH.

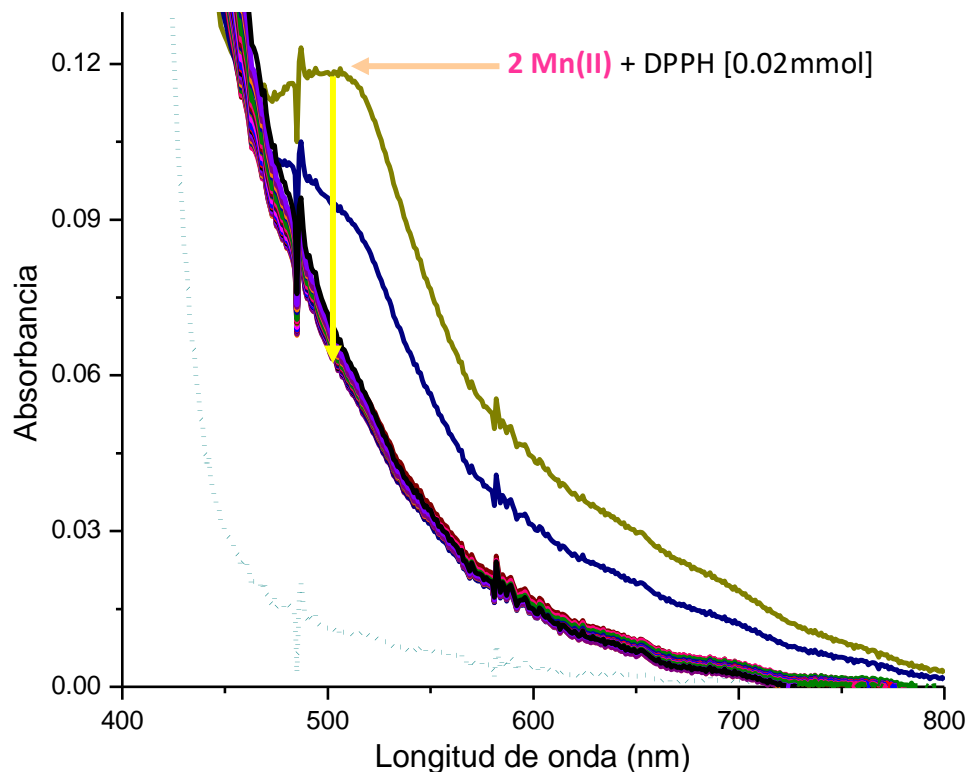


Figura 100.- Seguimiento por UV-Vis de la actividad como atrapador de radicales libres de **2** **Mn(II)** frente a DPPH.

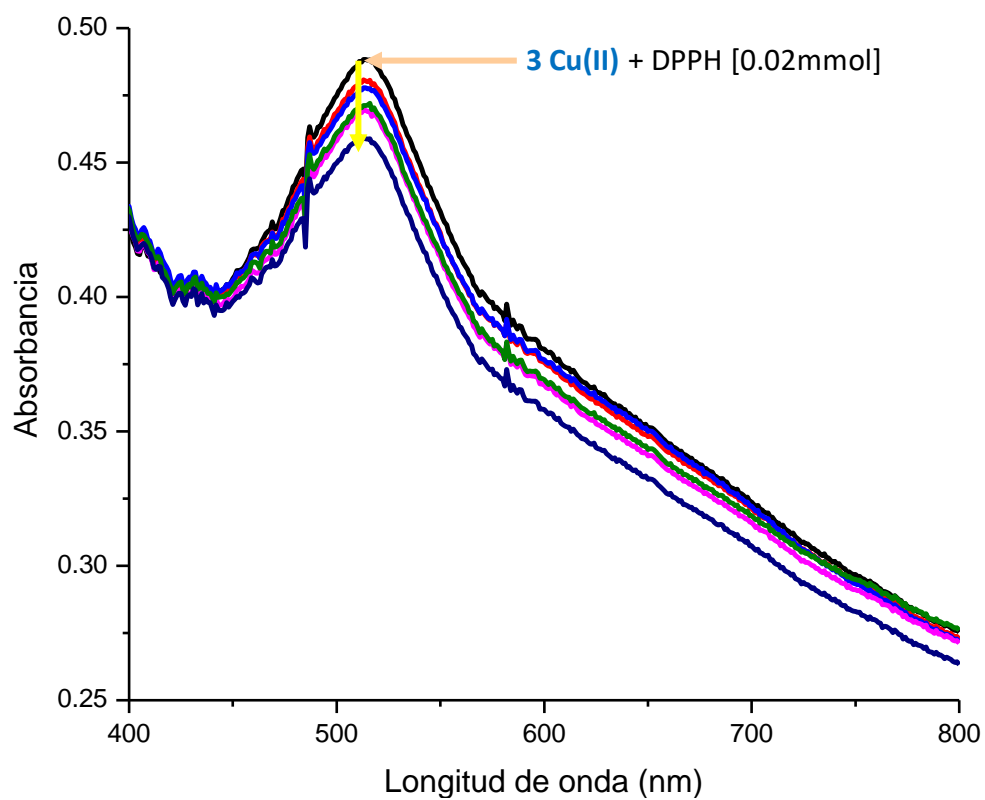


Figura 101.- Seguimiento por UV-Vis de la actividad como atrapador de radicales libres de **3** **Cu(II)** frente a DPPH.

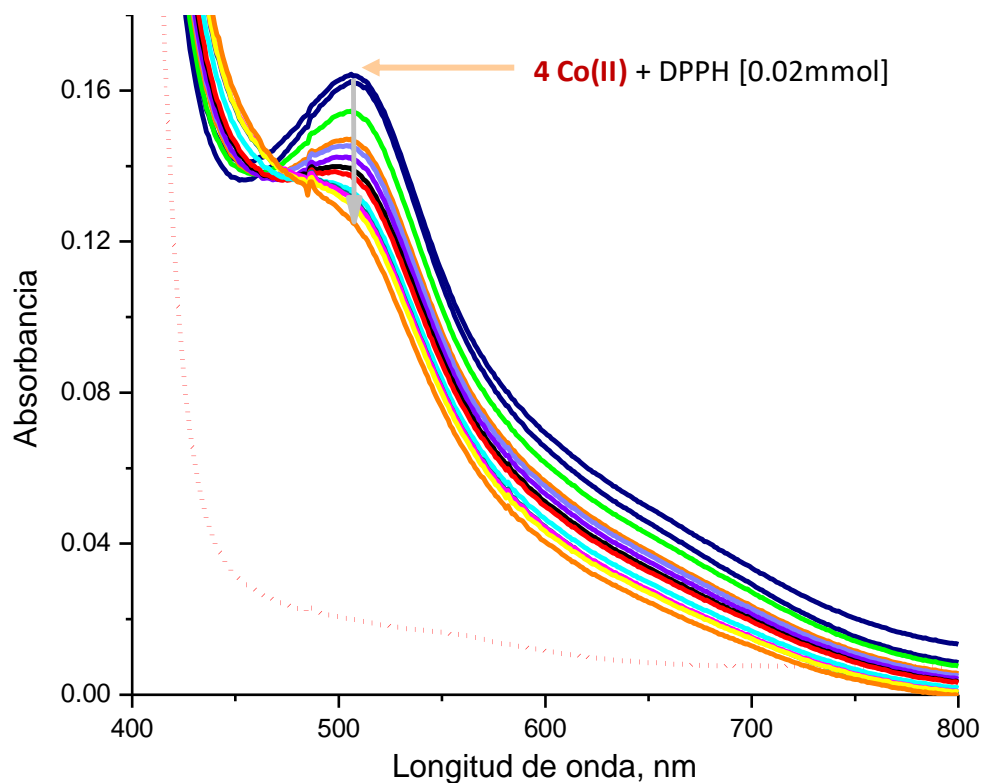


Figura 102.- Seguimiento por UV-Vis de la actividad como atrapador de radicales libres de **4 Co(II)** frente a DPPH.

Como puede observarse en los espectros de UV-Vis la absorbancia de DPPH disminuye a través del tiempo en presencia de los compuestos **2 Mn(II)** y **4 Co(II)**, confirmando la capacidad de estos compuestos como atrapadores de radicales libres y como potenciales sistemas antioxidantes [Baca 2016, Pyrzyńska 2013, Kedare 2011, Deng 2011]. En la Figura 103 se gráfica la disminución de concentración inicial de DPPH frente a **4 Co(II)** a través del tiempo.

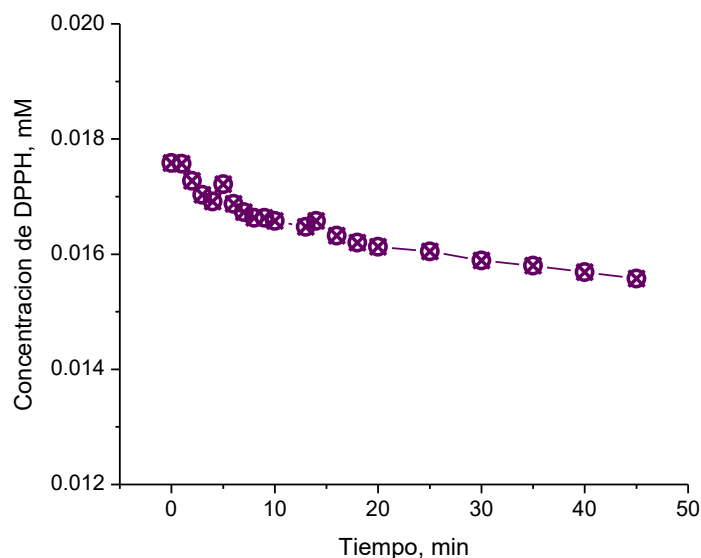


Figura 103.- Disminución de la concentración de DPPH en presencia de **4 Co(II)**.

De acuerdo con reportes de la literatura [Kladna 2012, Kraus 2005] la capacidad de compuestos que contienen derivados de tetraciclinas para atrapar radicales libres proviene de la presencia de un anillo fenólico sustituido como el Trolox, por lo que se puede considerar a la DOX como antioxidante monofenolico, lo que aplica a los compuestos de coordinación sintetizados a partir de ella. El mecanismo propuesto para esta actividad antioxidante establece que el radical DPPH abstrae un átomo de H del grupo hidroxilo de la DOX, generando una radical fenólico [Kladna 2012]:



El radical se puede deslocalizar fuera del anillo aromático en la DOX formando un radical libre derivado del fenol relativamente estable. **2 Mn(II)** disminuye la concentración de DPPH en 66 % respecto a su concentración inicial, mientras que **4 Co(II)** la disminuye en 22 %, por lo que de forma preliminar **2 Mn(II)** tiene una mayor actividad antioxidante que **4 Co(II)**. Este comportamiento también es observado en los compuestos **1 Ni(II)** y **3 Cu(II)**, aunque en menor proporción que en **2 Mn(II)** y **4 Co(II)**.

De acuerdo con la literatura, considerando que se manejen relaciones DPPH: Antioxidante similares a las usadas en este análisis (Tabla 10), los compuestos **1-4** presentan una actividad antioxidante mejor a la reportada para la DOX sola, mientras que el compuesto **2 Mn(II)** cercana a la reportada para el Trolox [Kladna 2012]. Esto también podría correlacionarse

con el número de electrones d sobre los iones metálicos, pues el ion Mn(II) con cinco electrones d tiene la mejor capacidad antioxidante, por lo que tiene un mayor capacidad para reducirse mientras que el ion Cu(II) únicamente tiene un hueco disponible para recibir al electrón desapareado del radical DPPH.

Tabla 10.- Porcentajes de disminución de la concentración inicial de DPPH de **1-4**, DOX y Trolox.

Compuesto	Relación de la concentración DPPH: Antioxidante	% de disminución de la concentración inicial de DPPH	Referencia
1 Ni(II)	1:1	25.8	Este trabajo
2 Mn(II)	1:1	65.75	Este trabajo
3 Cu(II)	2:1	8	Este trabajo
4 Co(II)	1:1	22.15	Este trabajo
DOX	1:1	0.30	Kladna 2012
Trolox	1:1	69.16	Kladna 2012

Con base en estos resultados se puede concluir que los compuestos **1-4** poseen la capacidad de disminuir la concentración de radicales libres, mejor que la capacidad antioxidante reportada para la DOX sola [Kladna 2012], por lo que se establece como positiva su potencial aplicación biológica como antioxidantes [Baca 2016, Pyrzynska 2013, Kedare 2011, Deng 2011].

Conclusiones

- Diez nuevos compuestos de coordinación han sido sintetizados a partir de los ligantes DOX y ONL con los iones metálicos Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II) y Cu(II) por medio de la metodología de síntesis tradicional.
- Con base en las transiciones observadas en los espectros UV-Vis se propone que la geometría local alrededor de los iones metálicos es plano cuadrada para **1-5** y de pirámide de base cuadrada y octaédrica con distorsiones sobre el eje z para **6-10**.

Además de acuerdo con las transiciones electrónicas observadas se propone que los diez compuestos poseen configuraciones electrónicas de bajo espín.

- De acuerdo con lo observado en IR y a la aparición de las nuevas vibraciones de enlace M-N y M-O se confirma la presencia del ligante DOX y ONL en **1-10**. La desaparición de la vibración de flexión del grupo NH₂ del grupo amida en la DOX informa que la coordinación en **1-5** se lleva a cabo a través del átomo de N de este grupo, así como por el oxígeno del grupo enol de este ligante. El corrimiento de la banda de vibración del enlace O-N indica que la coordinación se lleva a cabo a través del átomo de oxígeno del grupo oxido del ONL en **6-10**. En los diez compuestos está presente el grupo (NO₃)⁻ en la esfera de coordinación.
- Las absorciones observadas en las mediciones por RPE confirman que **1-10** contienen iones metálicos con configuraciones electrónicas de bajo espín, corroborando las geometrías propuestas por UV-Vis. La anchura de las bandas indican la existencia de interacciones espín-red por mecanismos de relajación rápidos. En los compuestos de contienen iones con momentos espín nuclear se corrobora la existencia de acoplamiento hiperfino además de desdoblamiento de campo cero. Las relaciones de áreas indican la existencia de interacciones antiferromagnéticas.
- Los datos de χ_g vs T y de μ_{eff} vs T confirman la existencia de interacciones de intercambio antiferromagnéticas dominantes entre los centros magnéticos en los compuestos **1-10**.
- Los datos de difracción de rayos-x de polvos de **1-5** y **7-9** indican una baja cristalinidad en estos compuestos, lo que es congruente ya que no ha sido obtenido un monocristal de alguno de estos compuestos.
- Las micrografías de los compuestos **6-10** informan de sistemas con una baja cristalinidad con microestructura mesoporosa en el caso de **8 Mn(II)**.
- De acuerdo con los resultados de los ensayos de inhibición de DPPH, **1-4** presentan actividad positiva en la disminución de la concentración de DPPH por lo que es posible su aplicación potencial como atrapadores de radicales libres.

Referencias

- Abdel-Rahman L., Abu-Dief A. M., Moustafa H., Hamdan S.K. *Appl. Organometal. Chem.* **2017**, *31*, e3555
- Abosedo O. O., Vyas N. A., Singh S. B., Kumbhar A. S., Kate A., Kumbhar A. A., Khan A., Erxleben A., Smith P., De Kock C., Hoffmann F., Obaleye J. A. *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 3003-3012.
- Addison C. C., Gatehouse B. M. *Journal of the Chemical Society* **1960**, *0*, 613-616.
- Addison A. W., Nageswara T. R., Reedijk J., Rijn J., Verschoor G. C. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **1984**, *0*, 349-1356.
- Alcántara-Flores J. L., Vázquez-Bravo J. J., Gutiérrez-Pérez R., Ramírez-Rosales D., Bernes S., Ramírez J. G. B., Zamorano-Ulloa R., Reyes-Ortega Y. *Journal of Molecular Structure* **2003**, *657*, 137-143.
- Allan J. R., Paton A. D., Turvey K., Bowley H. J., Gerrard D. L. *Inorganica Chimica Acta*, 1987, *132*,41-47.
- Ammat A., Fantacci S., De Angelis F., Carlotti B., Elisei F. *Theoretical Chemistry Accounts* **2012**, *131*, 1218.
- Angelusiu M. V., Barbuceanu S-F., Draghici C., Almajian G. L. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2010**, *45*, 2055-2062.
- Atkins P., Overton T., Rourke J., Weller M., Armstrong F., Hagerman M. *Shriver&Atkins' Inorganic Chemistry* **2010**, 5th Edition, Oxford University Press, GB.
- Azarkh M., Groenen E. J.J. *Journal of Magnetic Resonance* **2015**, *255*, 106–113.
- Baca S. E., Flores A. M., Ramírez R. D., Zamorano U. R.,Hernández A. S., Reyes O. Y. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques* **2016**,*7*, 7 pp .
- Backus E. H. G., Grecea M. L., Kleyn A. W., Bonn M. *Physical review Letters* **2004**, *92*(23), 236101-1-4.
- Baker W. A., Jr., Brown P. M. *Journal of the American Chemical Society*, **1966**, *88* (6), 1314-1317.

- Ballhausen C. J., Liehr A. D. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 538.
- Baraldi P., Fabbri G. *Spectrochimica Acta* **1981**, *37A*, 89-92.
- Barefield E. K., Busch D. H., Nelson S. M. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1968**, *22*, 457-498.
- Barone G., Terenzi A., Lauria A., Almerico A. M., Leal J. M., Busto N., García B. *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 2848-2862.
- Bastardo-González, E., Quijada, Y., Mendez, F., Brito, J. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* **2017**, *37*, 179-185.
- Bates S., Zografis G., Engers D., Morris K., Crowley K., Newman A. *Pharmaceutical Research* **2006**, *23*, 2333-2349.
- Bencini A., Gatteschi D., Zanchini C., Haasnoot J. G., Rinsch P., Reedijk J. *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 2812-2815.
- Bera M., Curtiss A. B. S., Musie G. T., Powell D. R. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 12093-12101.
- Bhaskar R., Salunke N., Yaul A., Aswar A. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, *151*, 621-627.
- BHOON Y. K. *Polyhedron* **1983**, *2*, 365-368.
- Bleaney B., Bowers K. D. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1952**, *214*, 451-465.
- Bhoopathy T. J., Payami F., Mohan S. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1987**, *96*, 487-489.
- Bonner J. C., Fisher M. E. *Phys. Rev.* **1964**, *A135*, 640.
- Bou-Abdallah F., Dennis N. C. *J Biol Inorg Chem* **2008**, *13*, 15-24.
- Brubach J.-B., Mermet A., Filabozzi A., Gerschel A., Roy P. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 184509-1-7.
- Chandra S., Sangeetika X. *Spectrochimica Acta Part A* **2004**, *60*, 147-153.
- Chandra S., Kumar U. *Spectrochimica Acta Part A* **2005**, *61*, 219-224.
- Chakraborty P., Mohanta S. *Polyhedron* **2015**, *87*, 98-108.
- Chartone-Souza E., Loyola T., Bucciarelli-Rodríguez M., Menezes M., Rey N., Pereira-Maia E. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2005**, *99*, 1001-1008.

- Coffino A. R., Peisach J. *JOURNAL OF MAGNETIC RESONANCE* **1996**, B111, 127–134.
- Dasari S., Tchounwou P. B. *European Journal of Pharmacology* **2014**, 740, 364-378.
- Edmond de Hoffmann, Vincent Stroobant *Mass Spectrometry: Principles and Applications* 2007, 489 John Wiley & Sons, England.
- De Paula F. C. S., Guerra W., Silva I., Silveira J., Vasconcelos F. B., Vieira L. Q., Pereira-Maia E. C. *Chemistry & Biodiversity* **2008**, 5, 2124-2130.
- Deng J., Cheng W., Yang G. *Food Chemistry* **2011**, 125, 1430-1435.
- Desseyen. H. O., Hereygers M. L. B. F, Perlepes S. P. *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY* **1995**, 26, 77-82.
- Dong-Ping L., Tian-Wei W., Cheng-Hui L., Dong-Sheng L., Yi-Zhi L., Xiao-Zeng Y. *Chemical Communications* **2010**, 46, 2929–2931.
- Draeger J. A. *Spectrochimica Acta* **1983**, 39A, 809-825.
- Drago R. S. *Physical Methods for Chemists* **1992**.
- Duboc C., Astier-Perret V., Chen H., Pécaut J., Crabtree R. H. , Brudvig G.W. , Collomb M.-N. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359,1541–1548.
- Dziegielewski J., Hanuza J., Ezowska-Tsebiatowska B., Siemion I. Z. *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, **1973**, 19, 275-287.
- Feher G. *Electron Paramagnetic Resonance with Applications to Selected Problems in Biology* **1970**, Gordon & Breach, USA.
- Finotelli P.V., Morales M.A., Rocha-Leão M.H., E.M. Baggio-Saitovitch, A.M. Rossi *Materials Science and Engineering* **2004**, C 24, 625–629.
- Fu Y., Su J., Yang S., Li G., Liao F., Xiong M., Lin J. *Inorganica Chimica Acta* **2010**,363, 645–652
- Gamo I. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1961**, 34(6), 760-764.
- Garriba E., Micera G. *Magnetic Resonance in Chemistry* **2006**, 44, 11-19.

- Garvey C.J., Parker I.H., Simon G. P. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 1568–1575.
- Gatteshi D., Sessoli R. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, 42, 268–297.
- Gómez-Coca S., Cremades E., Aliaga-Alcalde N., Ruiz E. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 7010–7018.
- Green J. H. S., Harrison D. J., Kynaston W., Paisley H. M. *Spectrochimica Acta* **1970**, 26A, 2139–2146.
- Guerra W., De Andrade-Azevedo E., De Souza-Monteiro A., Bucciarelli-Rodriguez M., Chartone-Souza E., Amaral-Nascimento A., Soares-Fontes A., Le-Moyec L., Pereira-Maia E. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2005**, 99, 2348–2354.
- Guohai Xu, Xiaoguang Zhang, Peng Guo, Chengling Pan, Hongjie Zhang, Cheng Wang *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 3656–3657.
- Hanif H., Nazir S., Mazhar K., Waseem M., Bano S., Rashid U. [*Applied Nanoscience*](#) **2017**, 7(8), 549–555.
- Hatfield W. E. *J. Appl. Phys.* **1981**, 52, 1985–1990.
- Hernández-Anzaldo S. Sánchez-Morales N., Zamorano-Ulloa R., Escudero R., Rosale M. de J., Reyes-Ortega Y. *Journal of Molecular Structure* **2013**, 1040, 39–46.
- Hernández-Anzaldo Samuel *Tesis de Doctorado: Matrix Metalloproteinases Negatively Regulate Cardiac Secreted Phospholipase A2 to Modulate Inflammation and Fever*, **2015**, Faculty of Graduate Students and Research, University of Alberta, Edmonton AB. Canada.
- Herold S., Fago A., Weber R. E., Dewilde S., Moens L. *The Journal of Biological Chemistry* **2004**, 279(22), 22841–22847.

- Hoshino A., Ohgo Y., Nakamura M. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 7333-7344.
- Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L. *Química Inorgánica Principios de Estructura y Reactividad* **2005**, 4ª Edición, Oxford University Press-Alfa Omega Grupo Editor, México.
- Ide Y., Murai N., Ishimae H., Suzuki M., Mori S., Takahashi M., Nakamura M., Yoshino K., Ikeue T. *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 242–249.
- Ising E. *Z. Phys.* **1925**, *31*, 253–258.
- Karayannis N. M., Mikulski C. M., Strocko M. J., Pytlewski L. L., Labes M. M. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1971**, *33*, 3185-3191.
- Kahn Olivier, *Molecular Magnetism* **1993**, VCH, USA.
- Kedare S. B., Singh R. P. S *J Food Sci Technol* **2011**, *48*(4), 412–422.
- Khan R., de Almeida A., Al-Farhan K., Alsalmeh A., Casini A., Ghazzali M., A. Reedijk J. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2016**, *165*, 128–135.
- Kladna A., Michalska T., Berczynski P., Kruk I., Aboul-Enein H. Y. *Luminescence* **2012**, *27*, 249-255.
- Kliava J. *Phys. Stat. Sol. (b)* **1986**, *134*, 411-455.
- Kovala-Demertzi D., Skrzypek D., Szymanska B., Galani A., Demertzis M.A. *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358*, 186–190.
- Kraus R. L., Pasieczny R., Lariosa-Willingham K., Turner M. S., Jiang A., Trauger J. W. *Journal of Neurochemistry* **2005**, *94*, 819-827.
- Kumar M., Srivastava M., Yadav R. A. *Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular Spectroscopy* **2013**, *111*, 242-251.
- Kumar T. M., Sain S., Mostafa G., Lu T-H., Ribas J., Monfort M., Ray N. C. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 709-716.
- Joy D. C. Scanning Electron Microscopy. In *Materials Science and Technology* 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, USA.

- Lambs L., Decoc-Le Révérend B., Kozlowski H., Berthon G. *Inorganic Chemistry*, **1988**, 27, 3001-3012.
- Leroy E. F. *The infrared spectra of primary aromatic amides-Retrospective Theses and Dissertations* **1962**, 2292, Iowa State University, USA.
- Lever A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, **1997**, 2a ed, Elsevier, USA.
- Levine I. N *Molecular Spectroscopy* **1975**, John Wiley & Sons, USA.
- Levine I. N. *Química cuántica* **2001**, Pearson Educación, España.
- Leybold C. F., Reiher M., Brehm G., Schmitt M. O., Schneider S., Matousek P., Towrie M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, 5, 1149–1157c.
- Licoccia S., Morgante E. R., Paolesse, Polizio F., Senge M. O., Tondello E., Boschi T. *Inorganic Chemistry* **1997**, 36, 1564-1570.
- López-Tocón I., Woolley M. S., Otero J. C., Marcos J. I. *Journal of Molecular Structure* **1998**, 470, 241-246.
- Lukomska M., Rybarczyk-Pirek A., Jablonski M., Palusiak M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17, 16375-16387.
- Mabbs F. E. *Chemical Society Reviews*, **1993**, 22(5), 313-324.
- Maki A. H., McGarvey B. R. *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 31-34.
- Maltempo M. M, Moss T. H., Cusanovich M.A. *Biochimica et Biophysica Acta* **1974**, 342, 290-305.
- Maltempo M. M. , Moss T. H. *Quarterly Reviews of Biophysics* 1976, 9, 181 215.
- Maurya R. C., Malik B. A., Mir J. M., Vishwakarma P. K., Rajak D. K., Jain N. *Journal of Molecular Structure* **2015**, 1099, 266-285.
- McCleverty J. A., Meyer T. J. *Comprehensive Coordination Chemistry II* **2004**, Elsevier, USA.
- McCormick J. R. D., Fox S. M., Smith L. L., Bitler B. A., Reichenthal J., Origoni V. E., Muller W. H., Winterbottom R., Doerschuk A. P. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, 79 (11), 2849–2858.

- Merino-García R., Ríos-Merino J., Bernès Sylvain, Reyes-Ortega Y. *Acta Crystallographica* **2016**, E72, 1687-1690.
- Mikulski C., Fleming J., Fleming D., Karayannis N. *Inorganica Chimica Acta* **1987**, I35, L9-L11.
- Mishra P., Singh B. K., Dhingra S., Sharma R. K., *Main Group Chemistry* **2007**, 6(2), 109-119.
- Morzyk-Ociepa B., Kokot M., Rózycka-Sokolowska E., Gielzak-Kocwin K., Filip-Psurska B., Wietrzyk J., Michalska D. *Polyhedron* **2014**, 67, 464-470.
- Myers B. E., Berger L., Friedberg, S. A. *J. Appl. Phys.* **1969**, 40, 1149.
- Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* **2009**, 6th Ed., John Wiley & Sons, USA.
- Ohgo Y., Hoshino A., Uekusa H., Nakamura M. *Inorganic Chemistry Communications* **2006**, 9, 1183-1186.
- Oosterhuis W. T. *The Electronic State of Iron in Some Natural Iron Compounds* **1974**.
- Pages B. J., Ang D. L., Wright E., Aldrich-Wright J. R. *Dalton Transactions* **2015**, 44, 3505-3526.
- Patel M. N., Patel V. J. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **1989**, 19(2), 137-155.
- Pavia D. L., Lampman G. M., Kriz G. S., Vyvyan J. R. *Introduction to the Spectroscopy* **2014**, 5th Ed., Cengage Learning, USA.
- Peng C., Chen S., Zhi-Fang L., Lin G. *Progress in Biochemistry and Biophysics* **2000**, 27, 658-661.
- Pietrzyk P., Srebro M., Radón M., Sojka Z., Michalak A. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 2316–2324.
- Prabhakaran C. P., Patel C. C. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* **1972**, 34, 3485-3489.

- Puttreddy R., Steel P. J. *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 556–560.
- Pyrzynska K., Pekal A. *Anal. Methods* **2013**, *5*, 4288–4295.
- Raman N., Pitchaikani-Raja Y., Kulandaisamy A. *Proceedings of the Indian Academy of Science (Chemical Sciences)* **2001**, *113*(3), 183-189.
- Rapheal P. F., Manoj E., Prathapachandra Kurup M. R. *Polyhedron* **2007**, *26*, 5088–5094.
- Raspanti M., Protasoni M., Manelli A., Guizzardi S., Mantovani V., Sala A., *2006*, *37*(1), 81-86.
- Reddy S. L., Endo T., Reddy G. S. *Advanced Aspects of Spectroscopy* **2012**, INTECH, 548 pp.
- Reedijk J., Nieuwenhuijse B. *Recueil* **1972**, *91*, 533-551.
- Reyes-Ortega Y., Alvarez-Toledano C., Ramírez-Rosales D., Sánchez-Sandoval A., González-Vergara E.e, Zamorano-Ulloa R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, *0*, 667-674.
- Robertson N. Gordon T. Y. *Molecular Materials* **2010**, Wiley, UK, 374 pp.
- Rosenthal M. R. *Journal of the Chemical Education* **1973**, *50*(5), 331-335.
- Sánchez-Sandoval, Ramírez-Rosales D., Zamorano-Ulloa R., Álvarez-Toledano C., Moya-Palencia M., Reyes-Ortega Y. *J. Biophys. Chem.* **2003**, *106*, 253-265.
- Santos O. M. M., Silva D. M., Martins F. T., Legendre A. O., Azarias L. C., Rosa I. M. L., Neves P. P., De Araujo M. B., Doriguetto A. C. *Crystal Growth & Design* **2014**, *14*, 3711-3726.
- Sharrock P., Melnik M. *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 52-56.
- Schweinfurth D., Krzystek J., Atanasov M., Klein J., Hohloch S., Telsler J., Demeshko S., Meyer F., Neese F., Sarkar B. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 5253–5265.
- Shindo H. *Pharmaceutical Bulletin* **1956**, *4*(6), 460-469.

- Shoba D., Periandi S., Boomadevi S., Ramalingam S., Fereyduni E. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular Spectroscopy* **2014**, 118, 438-447.
- Silva P., Guerra W., Silveira J., Ferreira A.M., Bortolotto T., Fischer F., Terenzi H., Neves A., Pereira-Maia A. *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, 6414–6424., USA.
- Silverstein M. R., Webster X. F., Kiemle J. D. *Spectrometric Identification Organic Compounds* **2005**, 7th Ed., John Wiley & Sons, USA.
- Skomski R. *Simple Models of Magnetism* **2008**, Oxford University Press.
- Sreekanth A., Prathapachandra-Kurup M. R. *Polyhedron* **2003**, 22, 3321–3332.
- Steiner T. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41, 48-76.
- Stolper E. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **1982**, 81, 1-17.
- Suryanarayana C., Norton M. G. *X-Ray Diffraction: A Practical Approach* 2013, Springer Science & Business Media, USA.
- Süheyla G. K., Kavlak I., Arslan T., Ögretir C. *Journal of Molecular Modeling* **2009**, 15, 79-90.
- Syiemlieh I., Kumar A., Kurbah S. D., De A. K., Lal R. A. *Journal of Molecular Structure* **2018**, 1151, 343-352
- Tabbì G., Giuffrida A., Bonomo R. P. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2013**, 128, 137-145.
- Tanabe Y., Sugano S. *Journal of the Physical Society of Japan* **1954**, 9(5), 766-779.
- Tandon S. S., Chen L., Thompson K. L., Bridson N. J. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 490-497.
- Teixeira J., Gaspar A., Garrido M., Garrido J., Borges F. *BioMed Research International* **2013**, 2013, 11 pp.
- Thangadurai S., Abraham J. T., Srivastava A. K., Nataraja-Moorthy M., Shukla S. K., Anjaneyulu Y. *Analytical Sciences* **2005**, 21, 833-838.

- Ülkü D., Huddle B. P., Morrow J. C. *Acta Crystallographica* **1971**, B27, 432.
- Ulrich-Bergmeyer H., Gawehn K. *Methods of Enzymatic analysis* **1974**, Vol 2, 3rd Ed., VCG, Germany.
- Vargas-Urbano M. A., Ochoa-Muñoz Y. H., Ortegón-Fernández Y., Mosquera P Rodríguez-Páez J.E., Rubén Jesús Camargo-Amado R.J. *Ingeniería & Desarrollo. Universidad del Norte*. **2011**, 29, 186-201.
- Wang J., Chew S.Y., Wexler D., Wang X., Ng S.H., Zhon S., Liu H.K. *Electrochemistry Communications* **2007**, 9, 1877–1880.
- Warren B. E. *X-Ray Diffraction 2012* ,Courier Corporation, USA.
- Waseda Y., Matsubara E., Shinoda K. **2011**, Springer Science & Business Media, USA.
- Weil J. A., Bolton J. R. *ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE Elementary Theory and Practical Applications* **2007**, John Wiley & Sons, USA.
- Xu G., Zhang X., Guo P., Pan C., Zhang H., Wang C. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 3656-3657.
- Zahariou G. *Inorganic Chemistry* **2017**, 56, 6105-6113.
- Zhang X-Y., Fang G., Leeflang S., Böttger A. J., Zadpoor A. A., Zhou J. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, 735, 1562-1575.
- [Zong S.](#), [Wei Wei W.](#), [Jiang Z.](#), [Yan Z.](#), [Zhu J.](#), [Xie J.](#) *RSC Advances* **2015**, 5, 55579 - 55587.

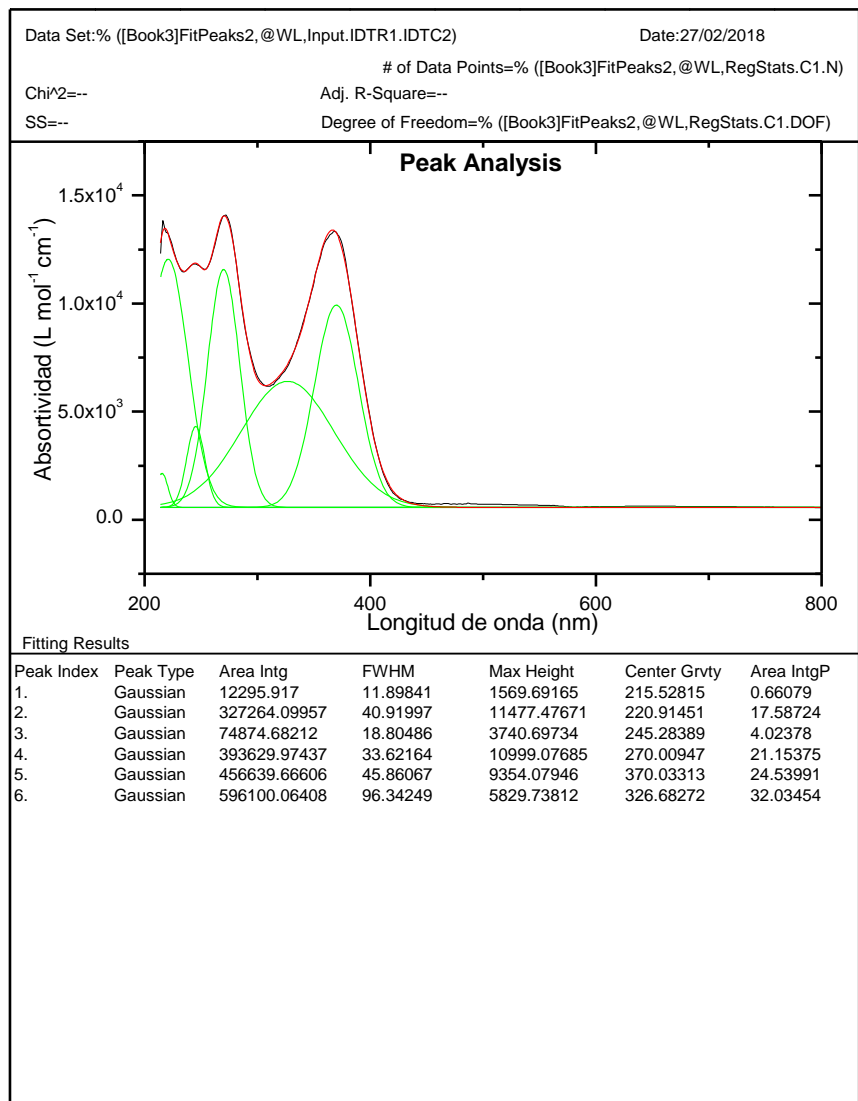
www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx

Anexo 1.- Espectros de UV-Vis y UV-Vis-NIR de DOX, ONL y **1-10** ajustados con Gaussianas

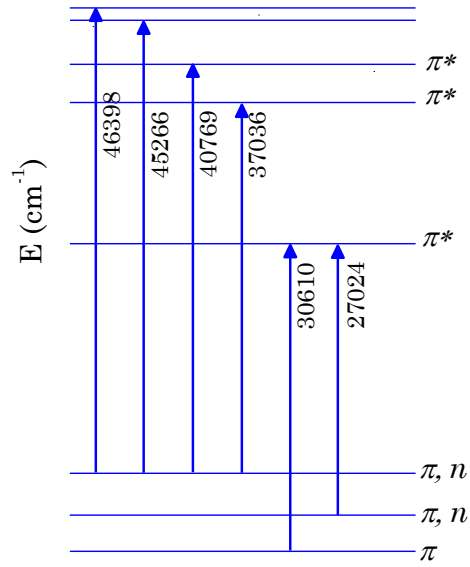
Software usado para ajustes: OriginPro8.5

Método de ajuste: Gaussianas

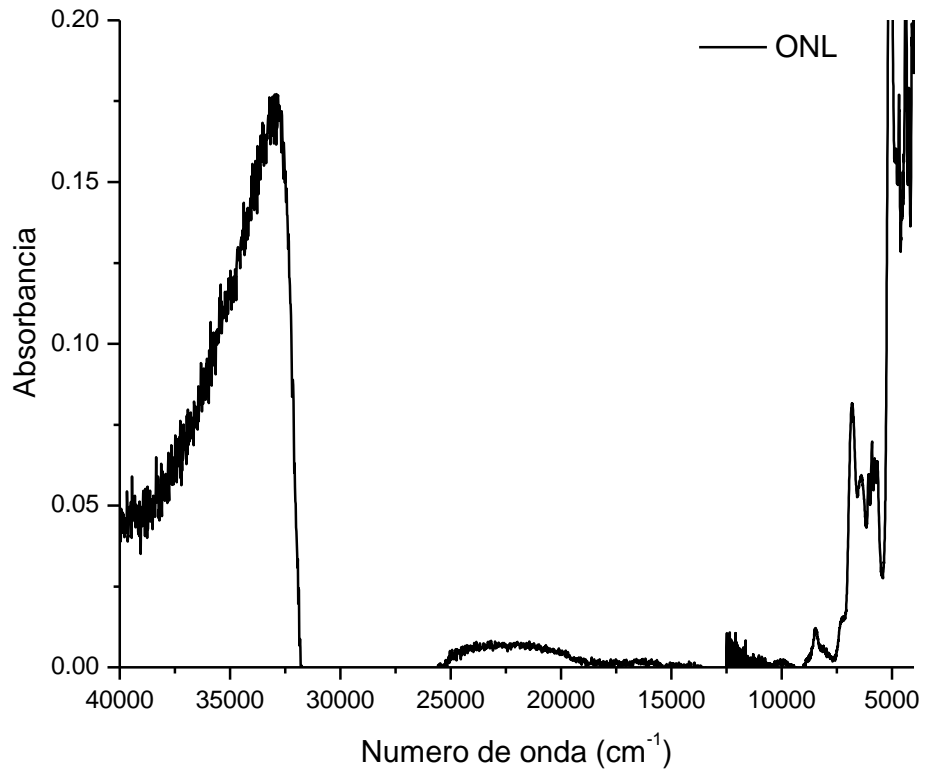
-Espectro UV-Vis de DOX ajustado con gaussianas



-Diagrama de OM construido a partir del ajuste del espectro UV-Vis del ligante DOX.

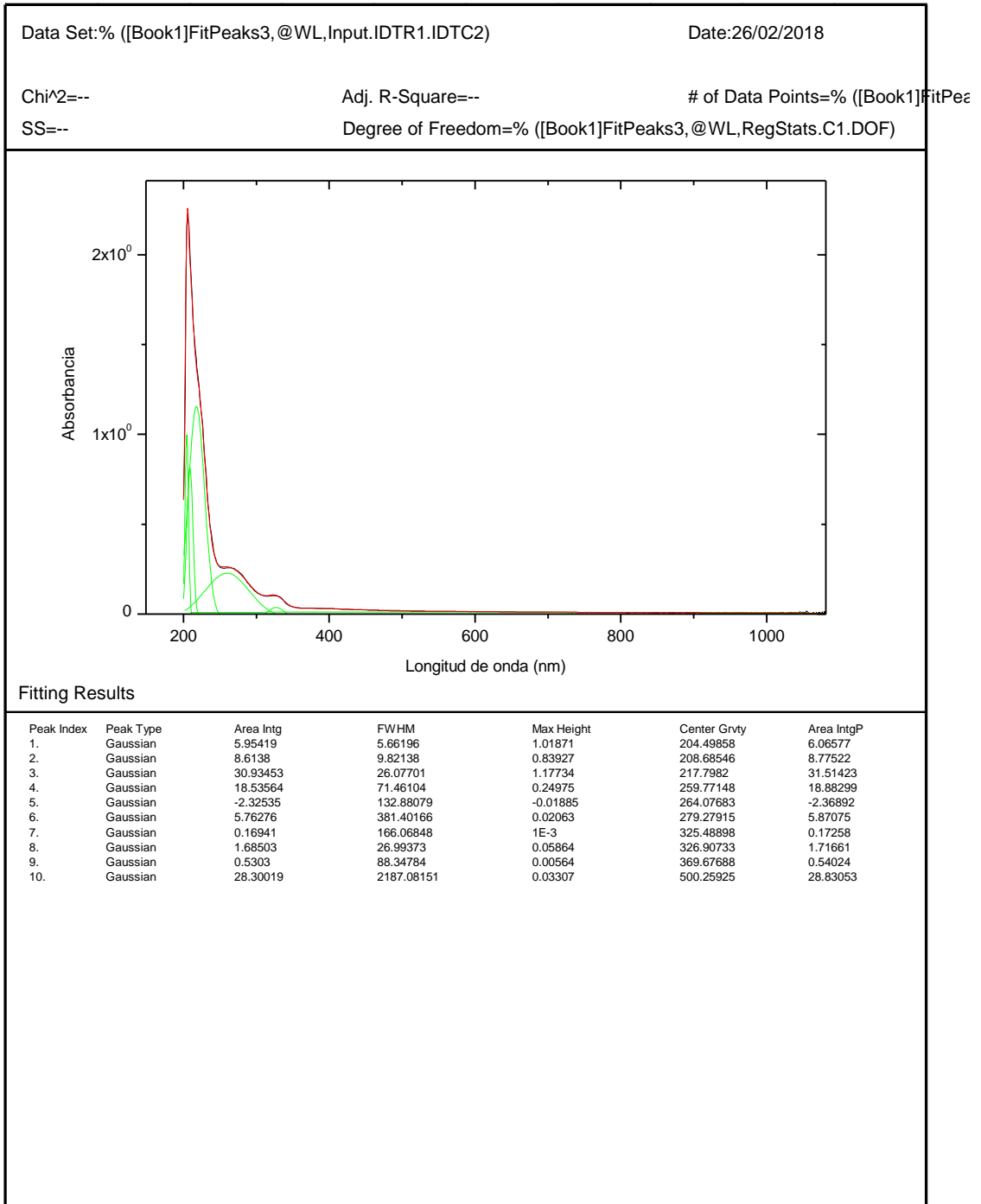


-Espectro UV-Vis-Nir de DOX ajustado con gaussianas



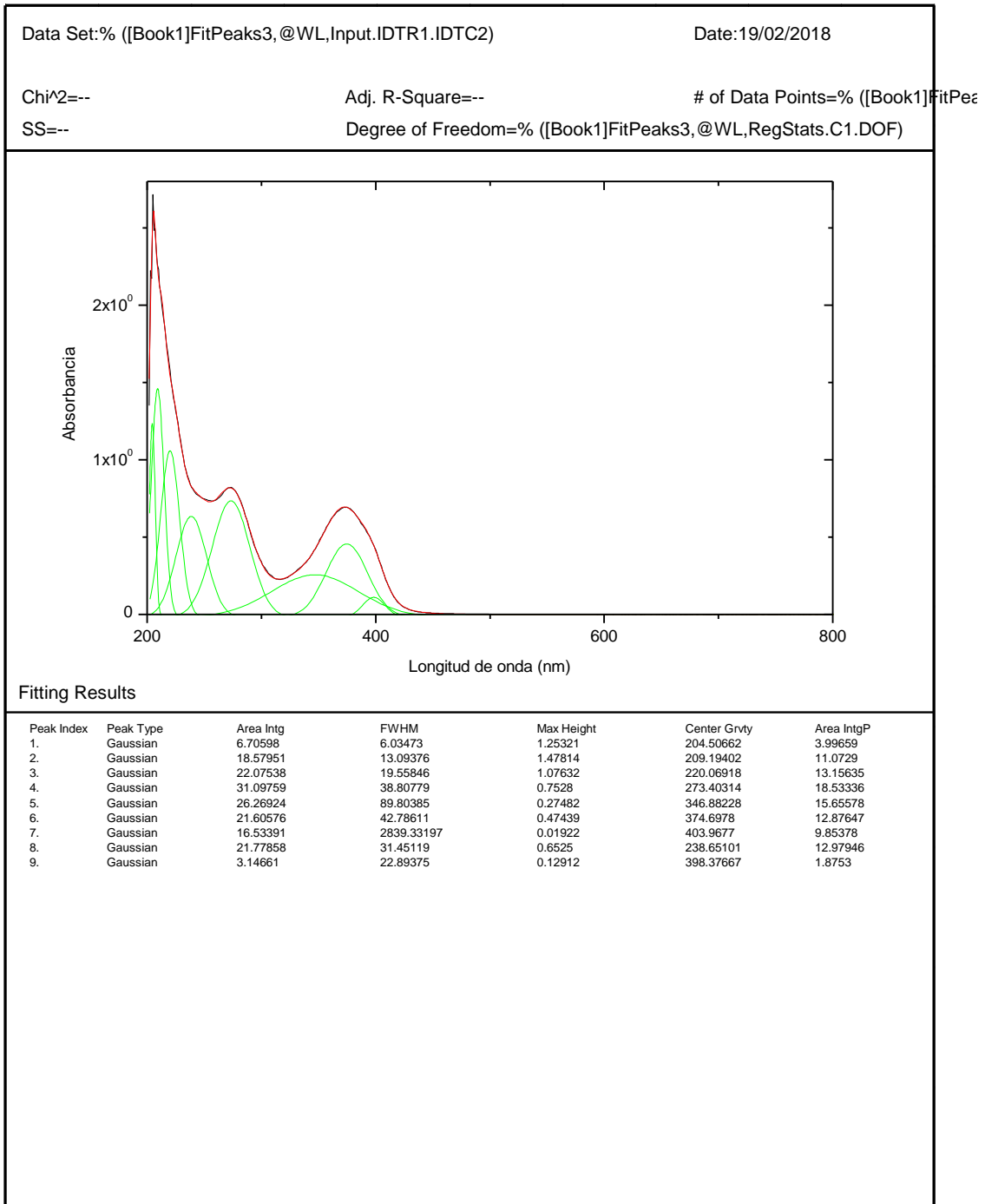
-Ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis de 1

Peak Analysis



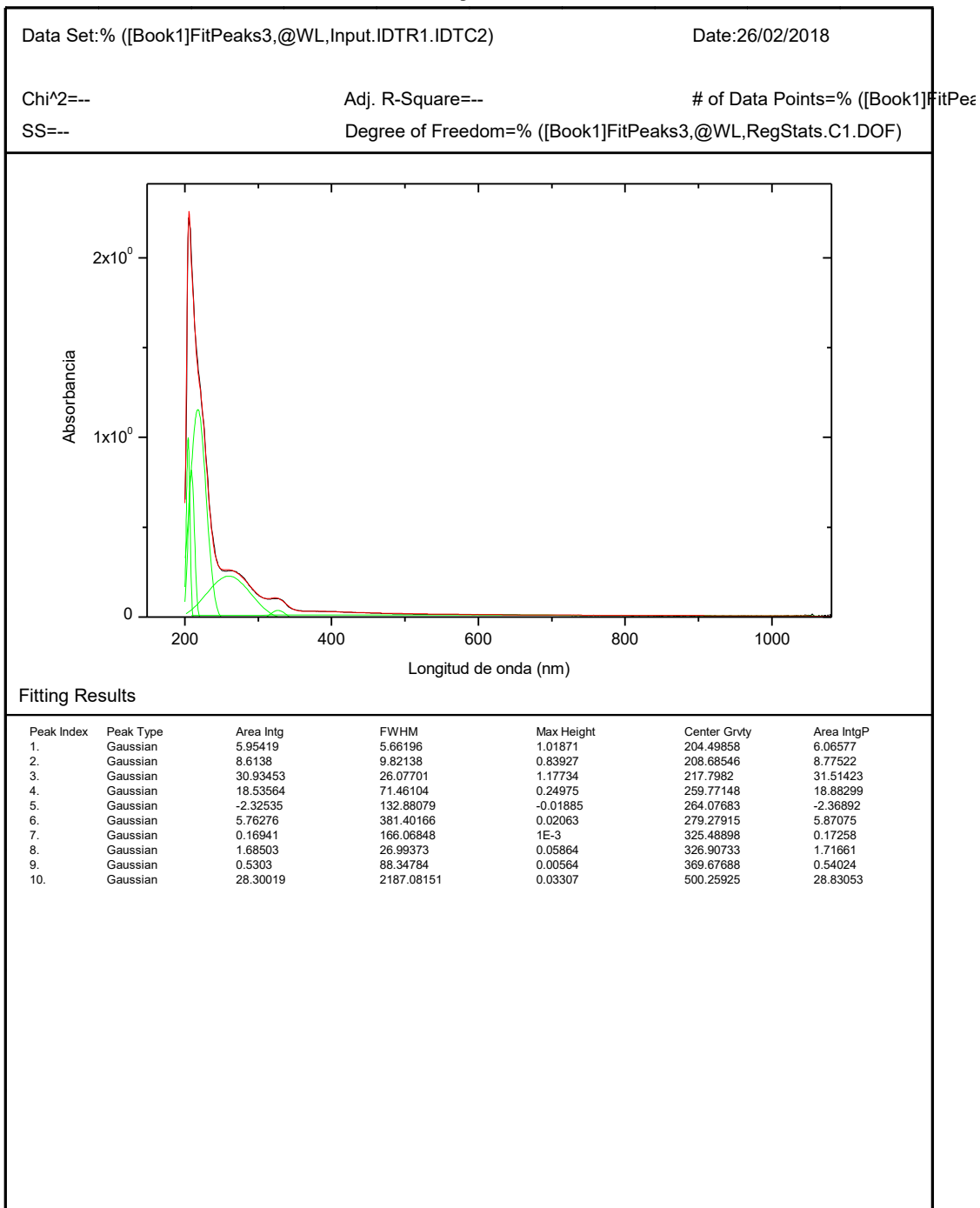
-Ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis de 2

Peak Analysis



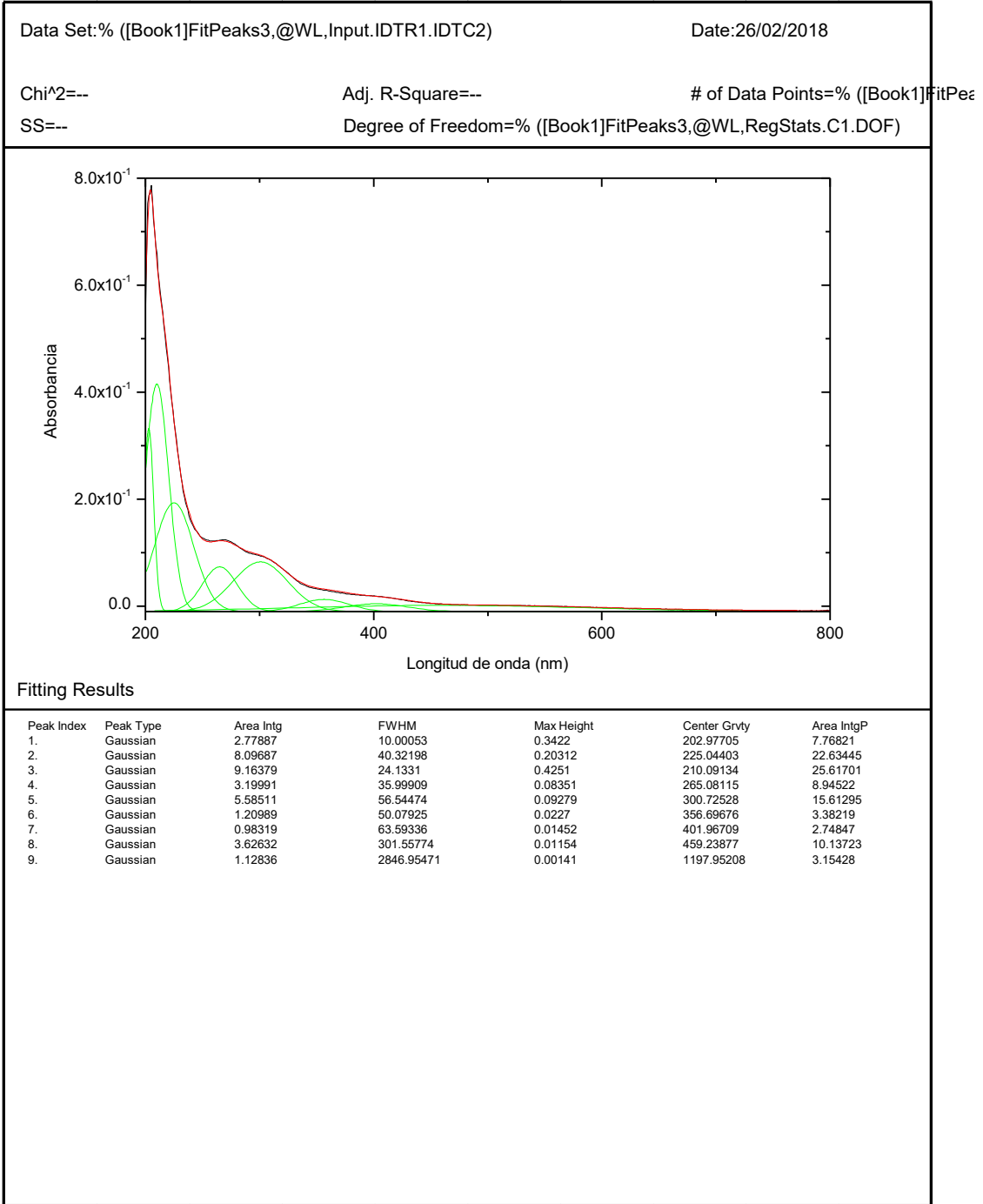
-Ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis de 3

Peak Analysis



-Ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis de 4

Peak Analysis



-Ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis de 5

Peak Analysis

Data Set: % ([Book1]FitPeaks10, @WL, Input.IDTR1.IDTC2)

Date: 27/02/2018

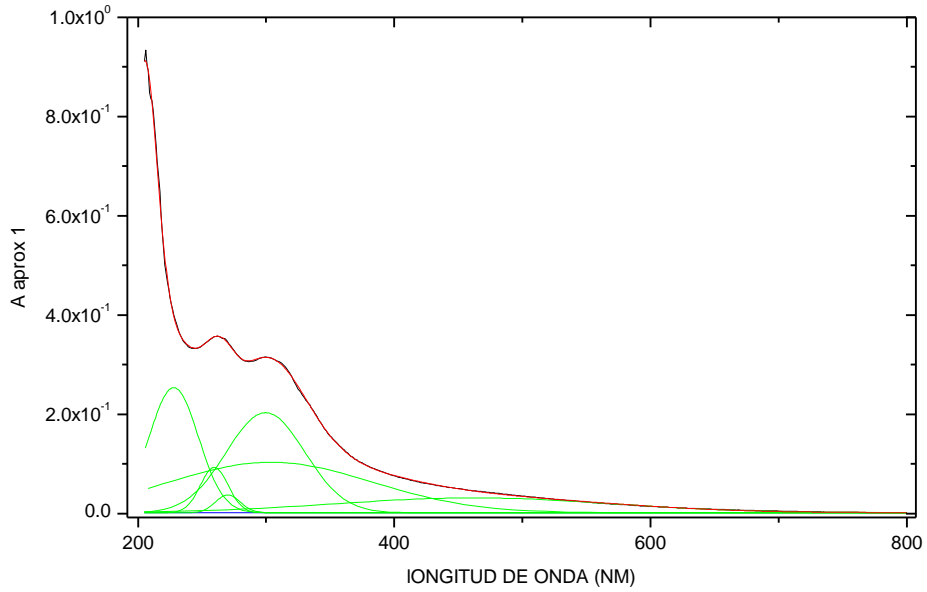
Chi^2=--

Adj. R-Square=--

of Data Points=% ([Book1]FitPec

SS=--

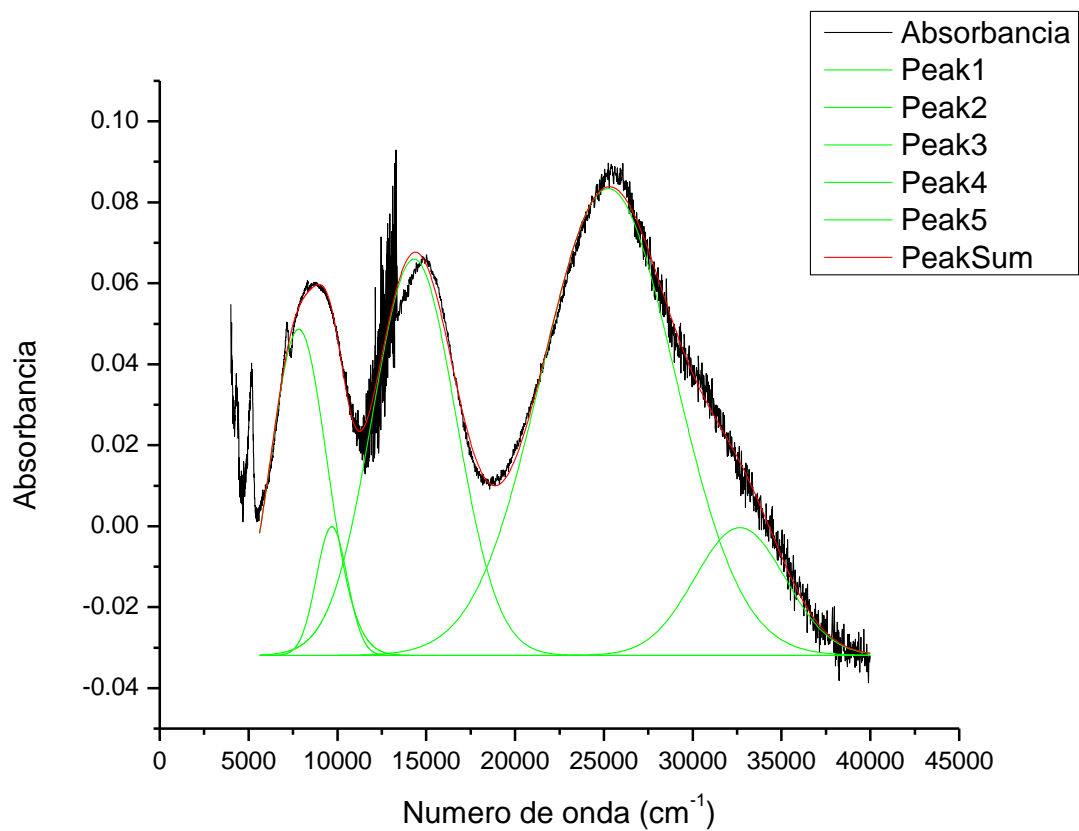
Degree of Freedom=% ([Book1]FitPeaks10, @WL, RegStats.C1.DOF)



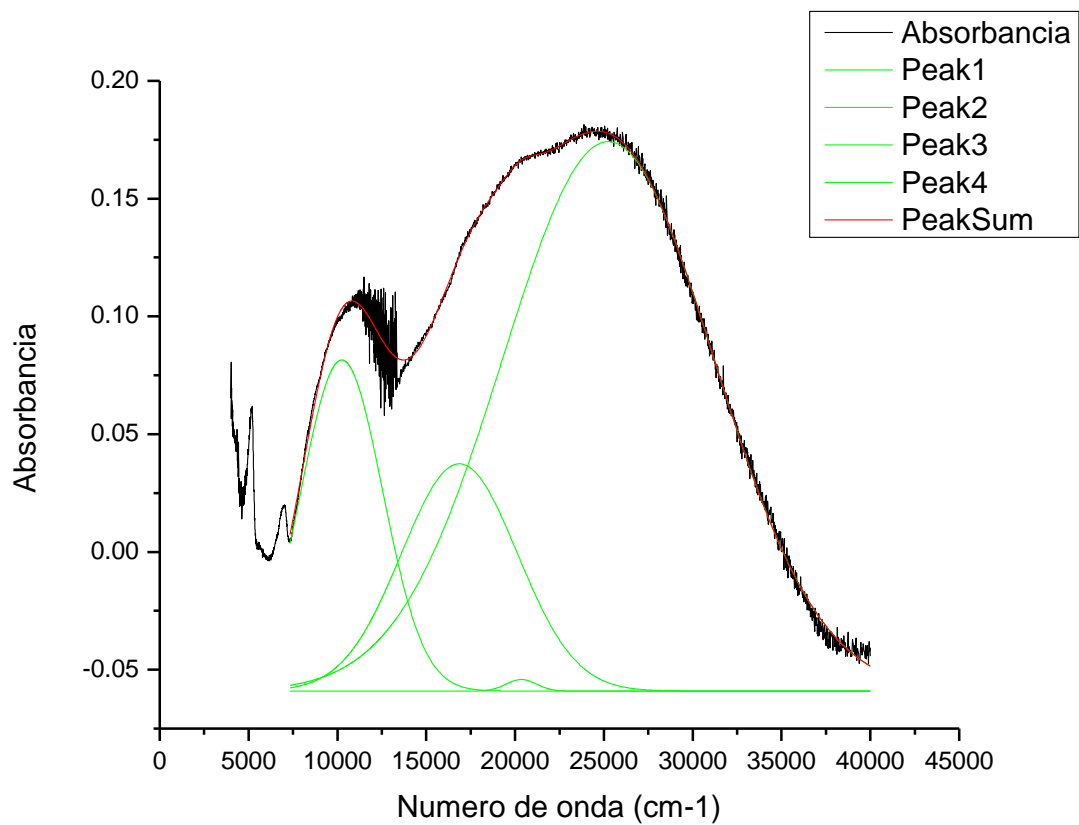
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1.	Gaussian	9.18611	25.02944	0.73805	204.12353	14.1765
2.	Gaussian	10.7388	45.32997	0.2521	227.89516	16.57269
3.	Gaussian	2.48278	25.559	0.09126	259.51438	3.83155
4.	Gaussian	0.85818	22.46248	0.03589	270.0287	1.3244
5.	Gaussian	15.47191	72.19411	0.20154	299.55532	23.87708
6.	Gaussian	18.07585	187.09051	0.10166	303.63278	27.89562
7.	Gaussian	7.98453	253.29111	0.02989	462.01619	12.32215

-Ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis-NIR de **6**



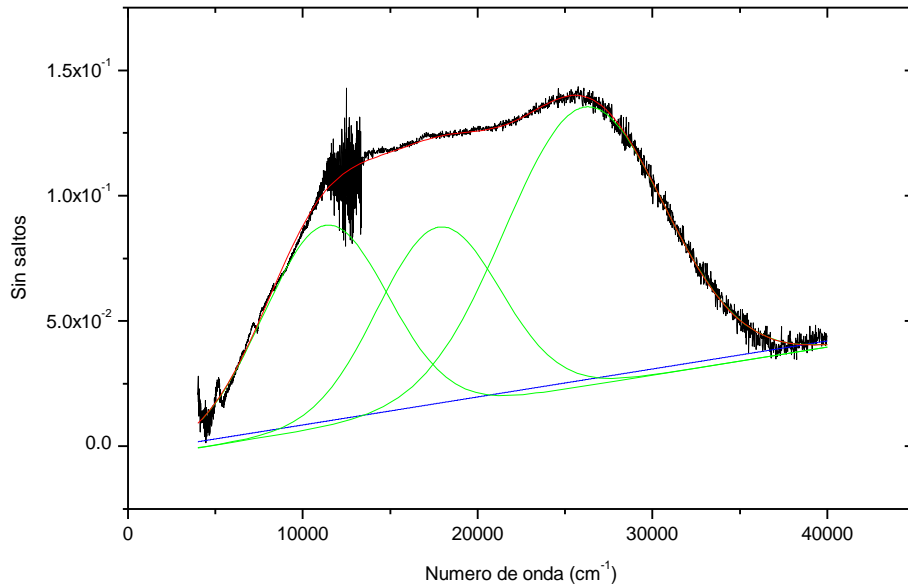
-Ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis-NIR de 7



-Ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis-NIR de 8

Peak Analysis

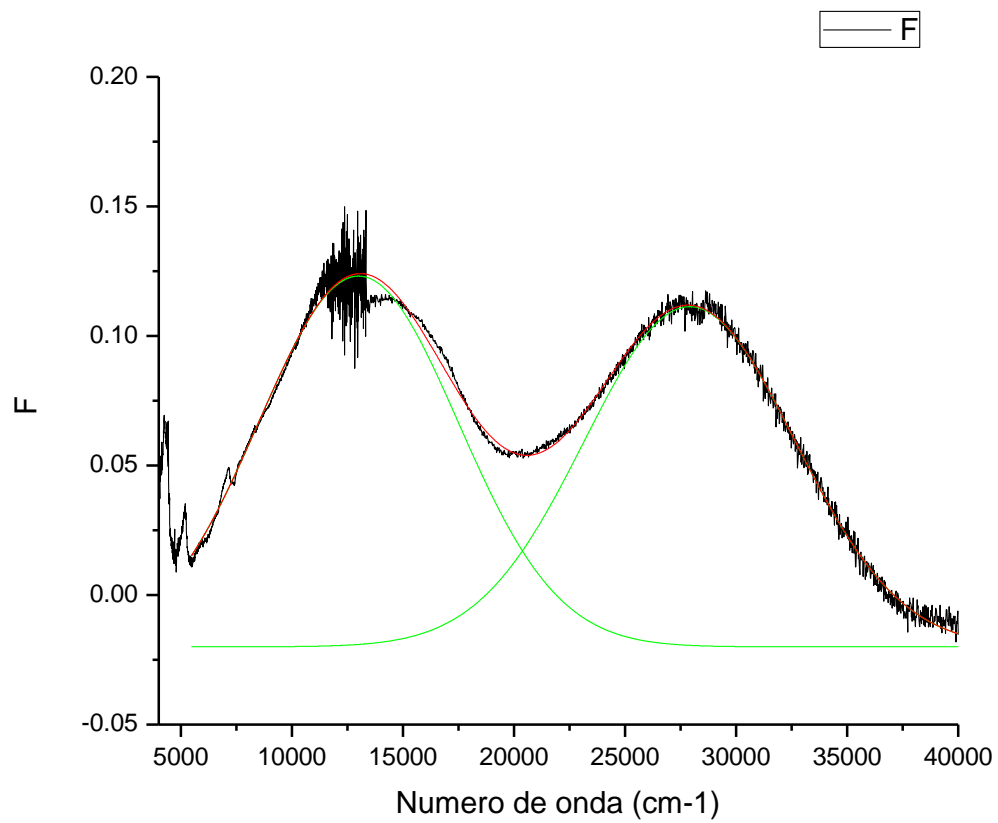
Data Set: % ([Book1]FitPeaks5,@WL,Input.IDTR1.IDTC2) Date: 27/02/2018
 Baseline: Line
 Chi^2=-- Adj. R-Square=-- # of Data Points=% ([Book1]FitPea
 SS=-- Degree of Freedom=% ([Book1]FitPeaks5,@WL,RegSt



Fitting Results

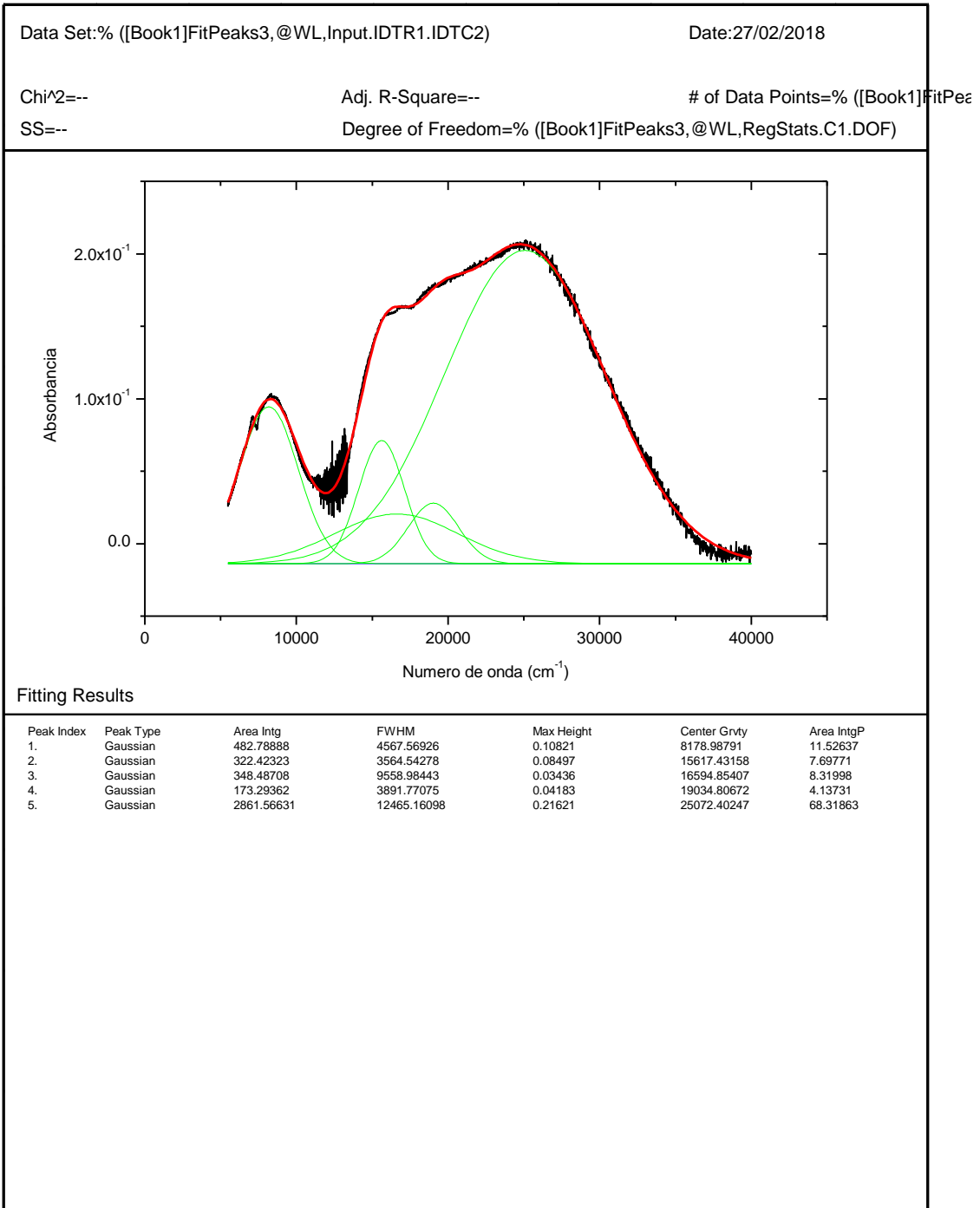
Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1.	Gaussian	1265.44747	10698.82771	0.11124	26103.50086	48.53446
2.	Gaussian	704.65478	8379.92608	0.08062	11304.58388	27.02604
3.	Gaussian	637.21532	8237.77865	0.07267	17774.26042	24.4395

-Ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis-NIR de 9

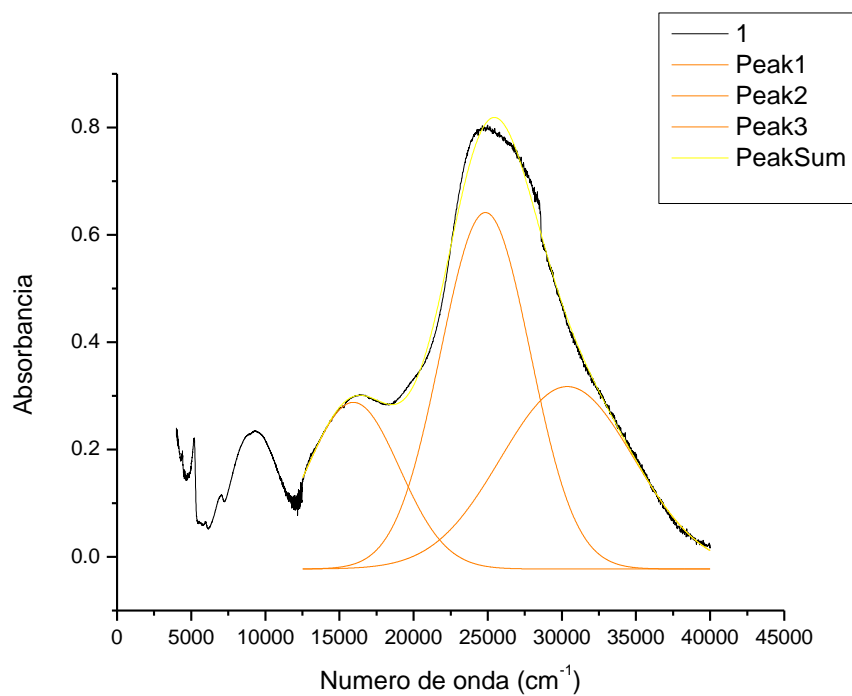


-Ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis-NIR de 10

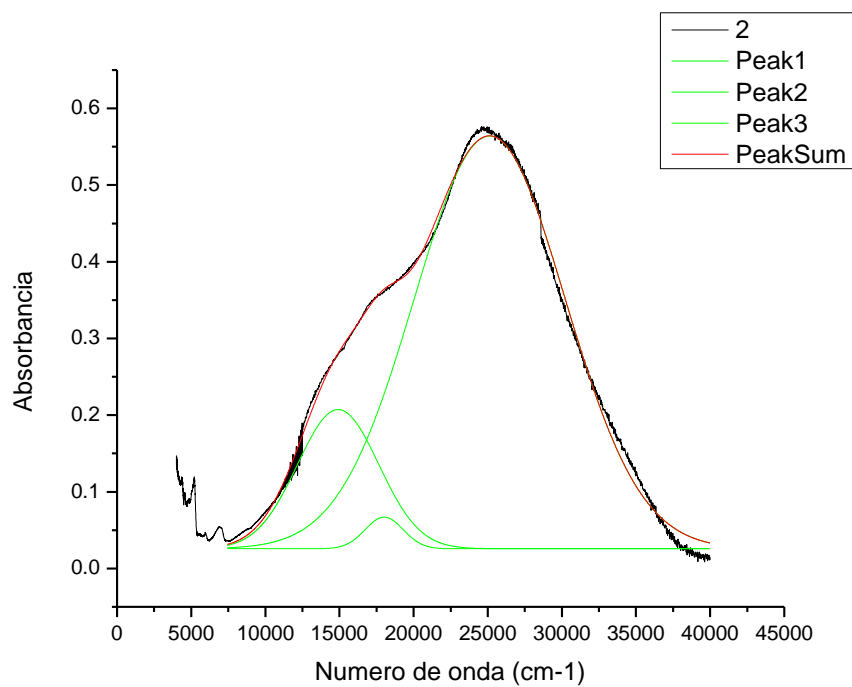
Peak Analysis



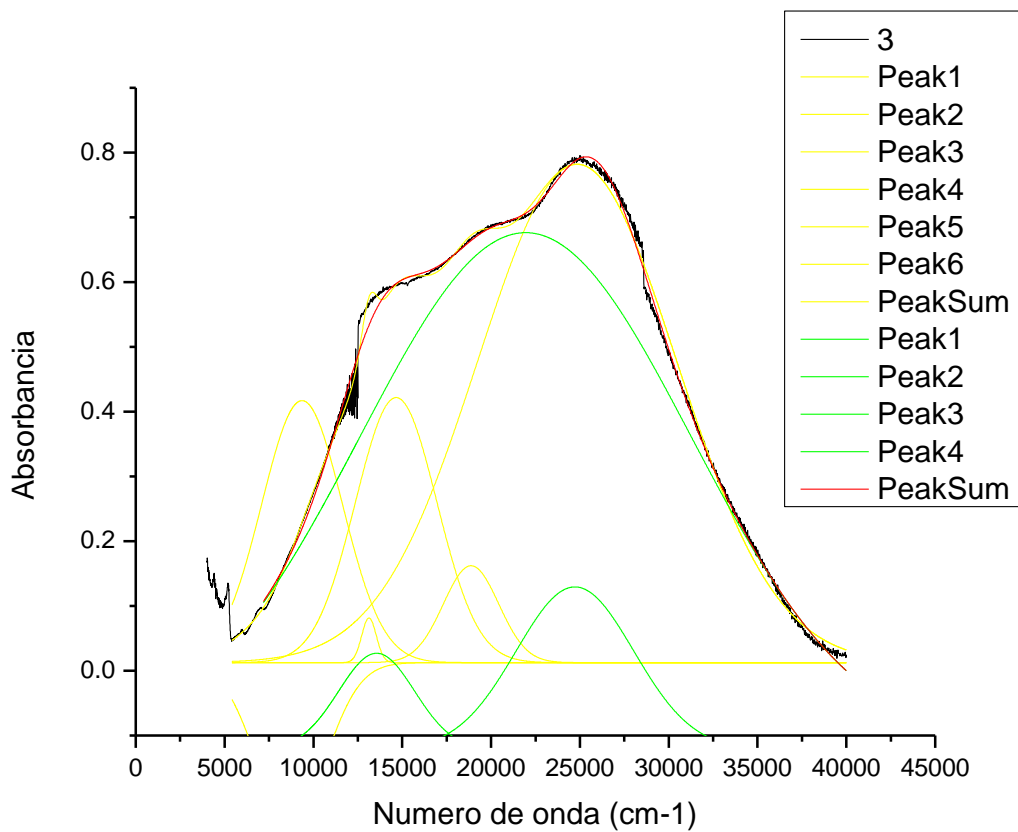
-Ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis-NIR de **1**



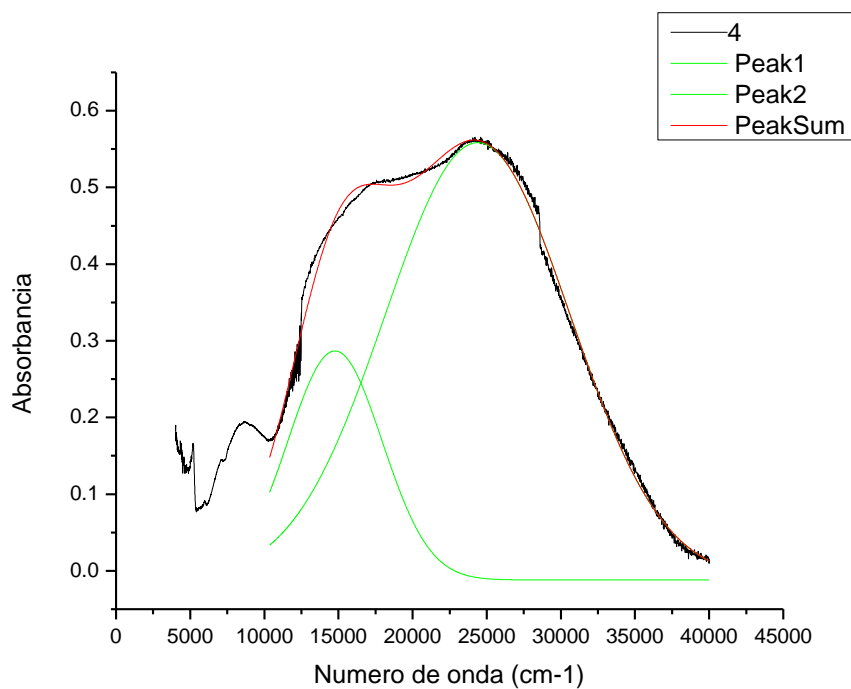
-Ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis-NIR de **2**



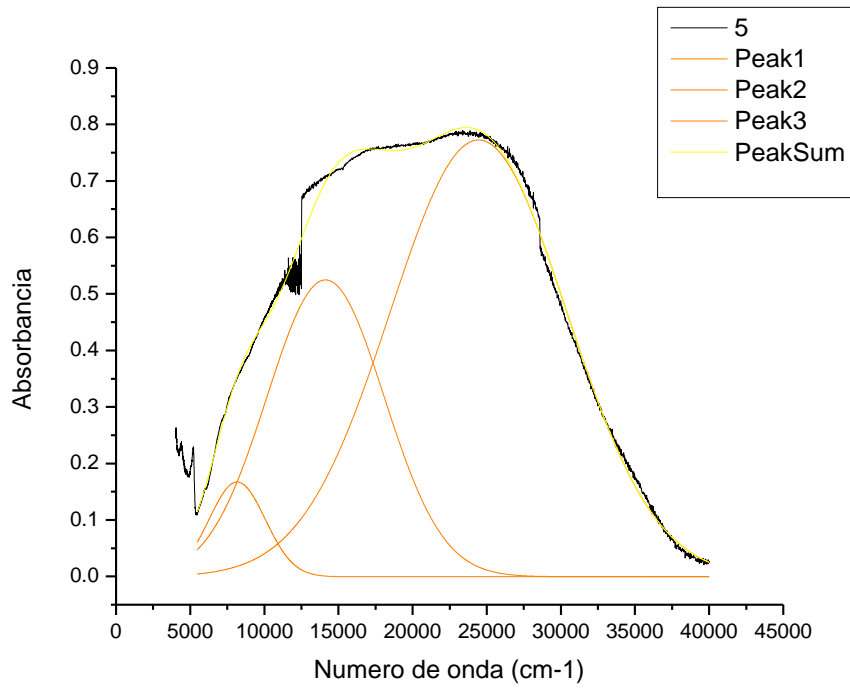
-Ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis-NIR de 3



-Ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis-NIR de 4

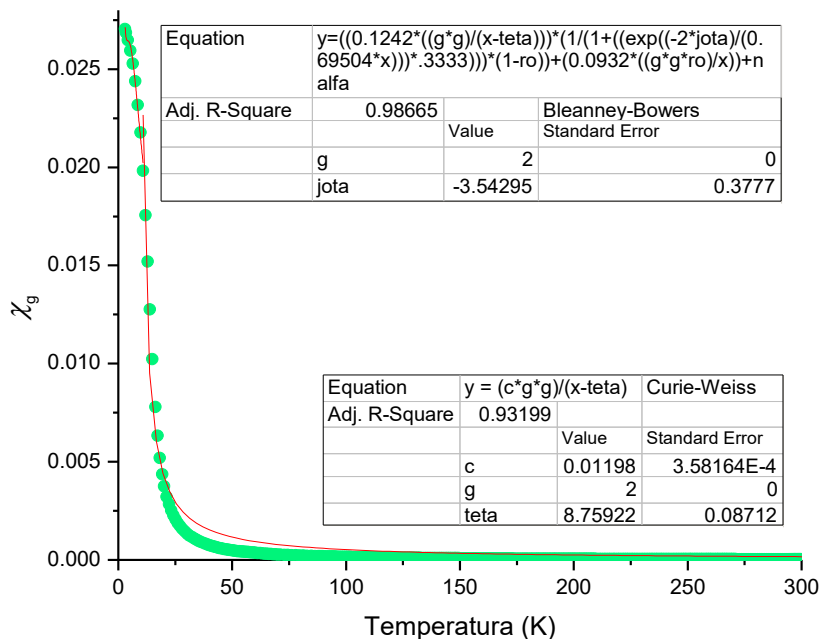


-Ajuste por gaussianas del espectro UV-Vis-NIR de 5

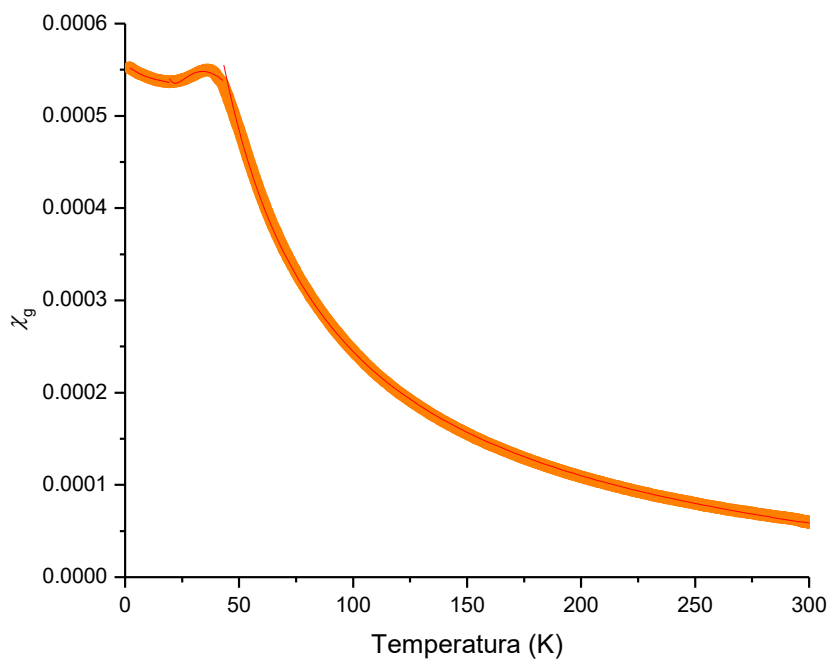


Anexo 2.- Ajustes de magnetización

-Ajuste por partes de los datos de χ_g en función de la temperatura de **6 Ni(II)**.



-Ajuste por partes de los datos de χ_g en función de la temperatura de **7 Fe(III)**.



Equation	$y = \left(\frac{0.1242 * ((g * g) / (x - \text{teta}))}{1 + (\exp((-2 * \text{jota}) / (0.69504 * x))) * 0.3333} \right) * (1 - \text{ro}) + (0.0932 * ((g * g * \text{ro}) / x) + \text{nalfa})$		
Adj. R-Square	0.99738		Bleanney-Bowers
2-19.5 K	Value		Standard Error
-- g	2		0
-- teta	-1102.7307		19.78921
-- jota	-0.96104		0.05074
-- ro	8.52558E-4		3.87156E-5
-- nalfa	2.00318E-4		5.85531E-6
Equation	$y = \left(\frac{0.1242 * ((g * g) / (x - \text{teta}))}{1 + (\exp((-2 * \text{jota}) / (0.69504 * x))) * 0.3333} \right) * (1 - \text{ro}) + (0.0932 * ((g * g * \text{ro}) / x) + \text{nalfa})$		
Adj. R-Square	0.99952		Bleanney-Bowers
19.5-42.9 K	Value		Standard Error
g	2		0
teta	-1898.12959		282.89953
jota	44.41767		16.3675
ro	0.05894		0.00175
nalfa	-1.89335E-4		1.59946E-5
Equation	$y = \left(\frac{0.1242 * ((g * g) / (x - \text{teta}))}{1 + (\exp((-2 * \text{jota}) / (0.69504 * x))) * 0.3333} \right) * (1 - \text{ro}) + (0.0932 * ((g * g * \text{ro}) / x) + \text{nalfa})$		
Adj. R-Square	0.99952		Bleanney-Bowers
19.5-42.9 K	Value		Standard Error
g	2		0
teta	-1898.12959		282.89953
jota	44.41767		16.3675
ro	0.05894		0.00175
nalfa	-1.89335E-4		1.59946E-5

9	N1	C6	Unknown	no	cyclic	1.37(1)	1
10	C2	H2A	Unknown	no	acyclic	0.93	1
11	C2	C3	Unknown	no	cyclic	1.37(1)	un
12	C3	C4	Unknown	no	cyclic	1.40(2)	un
13	C3	C7	Unknown	no	acyclic	1.52(2)	1
14	C4	H4A	Unknown	no	acyclic	0.93	1
15	C4	C5	Unknown	no	cyclic	1.35(1)	un
16	C5	C6	Unknown	no	cyclic	1.37(1)	un
17	C5	C8	Unknown	no	acyclic	1.53(1)	1
18	C6	H6A	Unknown	no	acyclic	0.93	1
19	C7	H7A	Unknown	no	acyclic	0.96	1
20	C7	H7B	Unknown	no	acyclic	0.96	1
21	C7	H7C	Unknown	no	acyclic	0.96	1
22	C8	H8A	Unknown	no	acyclic	0.96	1
23	C8	H8B	Unknown	no	acyclic	0.96	1
24	C8	H8C	Unknown	no	acyclic	0.96	1
25	O11	N11	Unknown	no	acyclic	1.335(7)	1
26	N11	C12	Unknown	no	cyclic	1.32(2)	1
27	N11	C16	Unknown	no	cyclic	1.37(1)	1
28	C12	H12A	Unknown	no	acyclic	0.93	1
29	C12	C13	Unknown	no	cyclic	1.41(2)	un
30	C13	C14	Unknown	no	cyclic	1.33(3)	un
31	C13	C17	Unknown	no	acyclic	1.55(3)	1
32	C14	H14A	Unknown	no	acyclic	0.93	1
33	C14	C15	Unknown	no	cyclic	1.36(3)	un
34	C15	C16	Unknown	no	cyclic	1.38(1)	un
35	C15	C18	Unknown	no	acyclic	1.45(2)	1
36	C16	H16A	Unknown	no	acyclic	0.93	1
37	C17	H17A	Unknown	no	acyclic	0.96	1
38	C17	H17B	Unknown	no	acyclic	0.96	1
39	C17	H17C	Unknown	no	acyclic	0.96	1
40	C18	H18A	Unknown	no	acyclic	0.96	1
41	C18	H18B	Unknown	no	acyclic	0.96	1
42	C18	H18C	Unknown	no	acyclic	0.96	1
43	O21	H21	Unknown	no	acyclic	0.8	1
44	O21	H21	Unknown	no	acyclic	0.8	1
45	O22	H22	Unknown	no	acyclic	0.7	1
46	O22	H22	Unknown	no	acyclic	0.7	1
47	O1	N1	Unknown	no	acyclic	1.339(7)	1
48	N1	C2	Unknown	no	cyclic	1.34(1)	1
49	N1	C6	Unknown	no	cyclic	1.37(1)	1

50	C2	H2A	Unknown	no	acyclic	0.93	1
51	C2	C3	Unknown	no	cyclic	1.37(1)	un
52	C3	C4	Unknown	no	cyclic	1.40(2)	un
53	C3	C7	Unknown	no	acyclic	1.52(2)	1
54	C4	H4A	Unknown	no	acyclic	0.93	1
55	C4	C5	Unknown	no	cyclic	1.35(1)	un
56	C5	C6	Unknown	no	cyclic	1.37(1)	un
57	C5	C8	Unknown	no	acyclic	1.53(1)	1
58	C6	H6A	Unknown	no	acyclic	0.93	1
59	C7	H7A	Unknown	no	acyclic	0.96	1
60	C7	H7B	Unknown	no	acyclic	0.96	1
61	C7	H7C	Unknown	no	acyclic	0.96	1
62	C8	H8A	Unknown	no	acyclic	0.96	1
63	C8	H8B	Unknown	no	acyclic	0.96	1
64	C8	H8C	Unknown	no	acyclic	0.96	1
65	O11	N11	Unknown	no	acyclic	1.335(7)	1
66	N11	C12	Unknown	no	cyclic	1.32(2)	1
67	N11	C16	Unknown	no	cyclic	1.37(1)	1
68	C12	H12A	Unknown	no	acyclic	0.93	1
69	C12	C13	Unknown	no	cyclic	1.41(2)	un
70	C13	C14	Unknown	no	cyclic	1.33(3)	un
71	C13	C17	Unknown	no	acyclic	1.55(3)	1
72	C14	H14A	Unknown	no	acyclic	0.93	1
73	C14	C15	Unknown	no	cyclic	1.36(3)	un
74	C15	C16	Unknown	no	cyclic	1.38(1)	un
75	C15	C18	Unknown	no	acyclic	1.45(2)	1
76	C16	H16A	Unknown	no	acyclic	0.93	1
77	C17	H17A	Unknown	no	acyclic	0.96	1
78	C17	H17B	Unknown	no	acyclic	0.96	1
79	C17	H17C	Unknown	no	acyclic	0.96	1
80	C18	H18A	Unknown	no	acyclic	0.96	1
81	C18	H18B	Unknown	no	acyclic	0.96	1
82	C18	H18C	Unknown	no	acyclic	0.96	1
83	N31	O31A	Unknown	no	acyclic	1.25(3)	1
84	N31	O32A	Unknown	no	acyclic	1.26(4)	1
85	N31	O33A	Unknown	no	acyclic	1.26(2)	1

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O1	Ni1	O11	89.9
2	O1	Ni1	O21	87.6
3	O1	Ni1	O22	92.4

4	O1	Ni1	O1	175.2
5	O1	Ni1	O11	90.2
6	O11	Ni1	O21	91.7
7	O11	Ni1	O22	88.3
8	O11	Ni1	O1	90.2
9	O11	Ni1	O11	176.6
10	O21	Ni1	O22	180
11	O21	Ni1	O1	87.6
12	O21	Ni1	O11	91.7
13	O22	Ni1	O1	92.4
14	O22	Ni1	O11	88.3
15	O1	Ni1	O11	89.9
16	Ni1	O1	N1	118.8
17	O1	N1	C2	121.2(6)
18	O1	N1	C6	117.1(6)
19	C2	N1	C6	121.7(7)
20	N1	C2	H2A	120.6
21	N1	C2	C3	119.0(9)
22	H2A	C2	C3	120
23	C2	C3	C4	119(1)
24	C2	C3	C7	118(1)
25	C4	C3	C7	123(1)
26	C3	C4	H4A	119
27	C3	C4	C5	122(1)
28	H4A	C4	C5	119
29	C4	C5	C6	117.5(8)
30	C4	C5	C8	122.7(8)
31	C6	C5	C8	119.8(8)
32	N1	C6	C5	120.7(7)
33	N1	C6	H6A	119.5
34	C5	C6	H6A	119.7
35	C3	C7	H7A	109
36	C3	C7	H7B	109
37	C3	C7	H7C	110
38	H7A	C7	H7B	109
39	H7A	C7	H7C	109
40	H7B	C7	H7C	109
41	C5	C8	H8A	110
42	C5	C8	H8B	109
43	C5	C8	H8C	109
44	H8A	C8	H8B	109

45	H8A	C8	H8C	110
46	H8B	C8	H8C	109
47	Ni1	O11	N11	118.7
48	O11	N11	C12	119.3(8)
49	O11	N11	C16	117.3(7)
50	C12	N11	C16	123.2(8)
51	N11	C12	H12A	121
52	N11	C12	C13	118(1)
53	H12A	C12	C13	121
54	C12	C13	C14	119(1)
55	C12	C13	C17	117(1)
56	C14	C13	C17	124(1)
57	C13	C14	H14A	119
58	C13	C14	C15	123(2)
59	H14A	C14	C15	118
60	C14	C15	C16	118(1)
61	C14	C15	C18	121(1)
62	C16	C15	C18	120(1)
63	N11	C16	C15	118(1)
64	N11	C16	H16A	121
65	C15	C16	H16A	121
66	C13	C17	H17A	110
67	C13	C17	H17B	109
68	C13	C17	H17C	110
69	H17A	C17	H17B	109
70	H17A	C17	H17C	110
71	H17B	C17	H17C	109
72	C15	C18	H18A	110
73	C15	C18	H18B	110
74	C15	C18	H18C	109
75	H18A	C18	H18B	110
76	H18A	C18	H18C	109
77	H18B	C18	H18C	109
78	Ni1	O21	H21	132
79	Ni1	O21	H21	132
80	H21	O21	H21	96
81	Ni1	O22	H22	123
82	Ni1	O22	H22	123
83	H22	O22	H22	114
84	Ni1	O1	N1	118.8
85	O1	N1	C2	121.2(6)

86	O1	N1	C6	117.1(6)
87	C2	N1	C6	121.7(7)
88	N1	C2	H2A	120.6
89	N1	C2	C3	119.0(9)
90	H2A	C2	C3	120
91	C2	C3	C4	119(1)
92	C2	C3	C7	118(1)
93	C4	C3	C7	123(1)
94	C3	C4	H4A	119
95	C3	C4	C5	122(1)
96	H4A	C4	C5	119
97	C4	C5	C6	117.5(8)
98	C4	C5	C8	122.7(8)
99	C6	C5	C8	119.8(8)
100	N1	C6	C5	120.7(7)
101	N1	C6	H6A	119.5
102	C5	C6	H6A	119.7
103	C3	C7	H7A	109
104	C3	C7	H7B	109
105	C3	C7	H7C	110
106	H7A	C7	H7B	109
107	H7A	C7	H7C	109
108	H7B	C7	H7C	109
109	C5	C8	H8A	110
110	C5	C8	H8B	109
111	C5	C8	H8C	109
112	H8A	C8	H8B	109
113	H8A	C8	H8C	110
114	H8B	C8	H8C	109
115	Ni1	O11	N11	118.7
116	O11	N11	C12	119.3(8)
117	O11	N11	C16	117.3(7)
118	C12	N11	C16	123.2(8)
119	N11	C12	H12A	121
120	N11	C12	C13	118(1)
121	H12A	C12	C13	121
122	C12	C13	C14	119(1)
123	C12	C13	C17	117(1)
124	C14	C13	C17	124(1)
125	C13	C14	H14A	119
126	C13	C14	C15	123(2)

127	H14A	C14	C15	118
128	C14	C15	C16	118(1)
129	C14	C15	C18	121(1)
130	C16	C15	C18	120(1)
131	N11	C16	C15	118(1)
132	N11	C16	H16A	121
133	C15	C16	H16A	121
134	C13	C17	H17A	110
135	C13	C17	H17B	109
136	C13	C17	H17C	110
137	H17A	C17	H17B	109
138	H17A	C17	H17C	110
139	H17B	C17	H17C	109
140	C15	C18	H18A	110
141	C15	C18	H18B	110
142	C15	C18	H18C	109
143	H18A	C18	H18B	110
144	H18A	C18	H18C	109
145	H18B	C18	H18C	109
146	O31A	N31	O32A	121(3)
147	O31A	N31	O33A	123(2)
148	O32A	N31	O33A	116(2)

-9 Cu(II)

Bond precision: C-C = 0.0035 Å

Wavelength=0.56083

Cell: a=8.7059(5) b=13.7186(8) c=14.8464(9)
alpha=100.969(5) beta=105.972(5) gamma=96.487(5)
Temperature: 295 K

	Calculated	Reported
Volume	1647.68(18)	1647.67(18)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1
Moiety formula	C28 H36 Cu N5 O7, N O3, H2	C28 H36 Cu N5 O7, N O3, H2
Sum formula	C28 H38 Cu N6 O11	C28 H38 Cu N6 O11
Mr	698.19	698.18
Dx, g cm ⁻³	1.407	1.407
Z	2	2
Mu (mm ⁻¹)	0.390	0.390
F000	730.0	730.0
F000'	730.74	
h,k,lmax	11,18,19	11,18,19
Nref	7868	7834
Tmin,Tmax		0.840,0.841
Tmin'		

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.840 Tmax=0.841
AbsCorr = SPHERE

Data completeness= 0.996 Theta(max)= 21.650

R(reflections)= 0.0360(5486) wR2(reflections)= 0.0988(7834)

S = 0.943 Npar= 485

Number	Atom1	Atom2	Type	Polymeric	Cyclcity	Length	SybylType
1	Cu1	O1	Unknown	no	acyclic	1.924(1)	1
2	Cu1	O11	Unknown	no	acyclic	1.930(2)	1
3	Cu1	O21	Unknown	no	acyclic	1.932(1)	1
4	Cu1	O31	Unknown	no	acyclic	1.948(2)	1
5	Cu1	O41	Unknown	no	acyclic	2.555(6)	1
6	O1	N1	Unknown	no	acyclic	1.344(2)	1
7	N1	C2	Unknown	no	cyclic	1.343(3)	1
8	N1	C6	Unknown	no	cyclic	1.330(3)	1
9	C2	H2	Unknown	no	acyclic	0.93	1
10	C2	C3	Unknown	no	cyclic	1.373(3)	un
11	C3	C4	Unknown	no	cyclic	1.378(4)	un
12	C3	C7	Unknown	no	acyclic	1.507(4)	1

13	C4	H4	Unknown	no	acyclic	0.93	1
14	C4	C5	Unknown	no	cyclic	1.380(4)	un
15	C5	C6	Unknown	no	cyclic	1.378(3)	un
16	C5	C8	Unknown	no	acyclic	1.513(4)	1
17	C6	H6	Unknown	no	acyclic	0.93	1
18	C7	H7A	Unknown	no	acyclic	0.96	1
19	C7	H7B	Unknown	no	acyclic	0.96	1
20	C7	H7C	Unknown	no	acyclic	0.96	1
21	C8	H8A	Unknown	no	acyclic	0.959	1
22	C8	H8B	Unknown	no	acyclic	0.96	1
23	C8	H8C	Unknown	no	acyclic	0.961	1
24	O11	N11	Unknown	no	acyclic	1.347(3)	1
25	N11	C12	Unknown	no	cyclic	1.338(3)	1
26	N11	C16	Unknown	no	cyclic	1.339(3)	1
27	C12	H12	Unknown	no	acyclic	0.93	1
28	C12	C13	Unknown	no	cyclic	1.370(4)	un
29	C13	C14	Unknown	no	cyclic	1.387(4)	un
30	C13	C17	Unknown	no	acyclic	1.501(5)	1
31	C14	H14	Unknown	no	acyclic	0.93	1
32	C14	C15	Unknown	no	cyclic	1.366(5)	un
33	C15	C16	Unknown	no	cyclic	1.377(4)	un
34	C15	C18	Unknown	no	acyclic	1.527(4)	1
35	C16	H16	Unknown	no	acyclic	0.93	1
36	C17	H17A	Unknown	no	acyclic	0.959	1
37	C17	H17B	Unknown	no	acyclic	0.96	1
38	C17	H17C	Unknown	no	acyclic	0.96	1
39	C18	H18A	Unknown	no	acyclic	0.96	1
40	C18	H18B	Unknown	no	acyclic	0.96	1
41	C18	H18C	Unknown	no	acyclic	0.96	1
42	O21	N21	Unknown	no	acyclic	1.348(2)	1
43	N21	C22	Unknown	no	cyclic	1.345(3)	1
44	N21	C26	Unknown	no	cyclic	1.337(2)	1
45	C22	H22	Unknown	no	acyclic	0.93	1
46	C22	C23	Unknown	no	cyclic	1.377(3)	un
47	C23	C24	Unknown	no	cyclic	1.381(2)	un
48	C23	C27	Unknown	no	acyclic	1.502(4)	1
49	C24	H24	Unknown	no	acyclic	0.93	1
50	C24	C25	Unknown	no	cyclic	1.378(3)	un
51	C25	C26	Unknown	no	cyclic	1.367(3)	un
52	C25	C28	Unknown	no	acyclic	1.519(3)	1
53	C26	H26	Unknown	no	acyclic	0.93	1

54	C27	H27A	Unknown	no	acyclic	0.96	1
55	C27	H27B	Unknown	no	acyclic	0.96	1
56	C27	H27C	Unknown	no	acyclic	0.96	1
57	C28	H28A	Unknown	no	acyclic	0.96	1
58	C28	H28B	Unknown	no	acyclic	0.96	1
59	C28	H28C	Unknown	no	acyclic	0.96	1
60	O31	N31	Unknown	no	acyclic	1.350(2)	1
61	N31	C32	Unknown	no	cyclic	1.344(3)	1
62	N31	C36	Unknown	no	cyclic	1.344(2)	1
63	C32	H32	Unknown	no	acyclic	0.93	1
64	C32	C33	Unknown	no	cyclic	1.379(3)	un
65	C33	C34	Unknown	no	cyclic	1.383(3)	un
66	C33	C37	Unknown	no	acyclic	1.506(3)	1
67	C34	H34	Unknown	no	acyclic	0.93	1
68	C34	C35	Unknown	no	cyclic	1.378(3)	un
69	C35	C36	Unknown	no	cyclic	1.378(3)	un
70	C35	C38	Unknown	no	acyclic	1.509(3)	1
71	C36	H36	Unknown	no	acyclic	0.93	1
72	C37	H37A	Unknown	no	acyclic	0.96	1
73	C37	H37B	Unknown	no	acyclic	0.96	1
74	C37	H37C	Unknown	no	acyclic	0.96	1
75	C38	H38A	Unknown	no	acyclic	0.96	1
76	C38	H38B	Unknown	no	acyclic	0.96	1
77	C38	H38C	Unknown	no	acyclic	0.961	1
78	N41	O41	Unknown	no	acyclic	1.194(6)	1
79	N41	O42	Unknown	no	acyclic	1.123(9)	1
80	N41	O43	Unknown	no	acyclic	1.401(5)	1
81	O61	H61A	Unknown	no	acyclic	0.79(4)	1
82	O61	H61B	Unknown	no	acyclic	0.88(5)	1

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O1	Cu1	O11	87.68(7)
2	O1	Cu1	O21	176.10(7)
3	O1	Cu1	O31	92.71(6)
4	O1	Cu1	O41	101.7(1)
5	O11	Cu1	O21	89.77(7)
6	O11	Cu1	O31	166.18(7)
7	O11	Cu1	O41	100.4(1)
8	O21	Cu1	O31	89.07(6)
9	O21	Cu1	O41	81.7(1)
10	O31	Cu1	O41	93.1(1)

11	Cu1	O1	N1	122.0(1)
12	O1	N1	C2	120.1(2)
13	O1	N1	C6	118.0(2)
14	C2	N1	C6	121.8(2)
15	N1	C2	H2	119.6
16	N1	C2	C3	120.7(2)
17	H2	C2	C3	119.6
18	C2	C3	C4	117.9(2)
19	C2	C3	C7	120.4(2)
20	C4	C3	C7	121.7(2)
21	C3	C4	H4	119.6
22	C3	C4	C5	120.9(2)
23	H4	C4	C5	119.5
24	C4	C5	C6	118.5(2)
25	C4	C5	C8	122.0(2)
26	C6	C5	C8	119.5(2)
27	N1	C6	C5	120.1(2)
28	N1	C6	H6	120
29	C5	C6	H6	119.9
30	C3	C7	H7A	109.5
31	C3	C7	H7B	109.5
32	C3	C7	H7C	109.5
33	H7A	C7	H7B	109.4
34	H7A	C7	H7C	109.5
35	H7B	C7	H7C	109.5
36	C5	C8	H8A	109.5
37	C5	C8	H8B	109.5
38	C5	C8	H8C	109.4
39	H8A	C8	H8B	109.5
40	H8A	C8	H8C	109.5
41	H8B	C8	H8C	109.4
42	Cu1	O11	N11	120.2(1)
43	O11	N11	C12	119.4(2)
44	O11	N11	C16	118.3(2)
45	C12	N11	C16	122.3(2)
46	N11	C12	H12	119.5
47	N11	C12	C13	121.0(2)
48	H12	C12	C13	119.5
49	C12	C13	C14	117.2(2)
50	C12	C13	C17	120.0(2)
51	C14	C13	C17	122.8(3)

52	C13	C14	H14	119.4
53	C13	C14	C15	121.2(3)
54	H14	C14	C15	119.4
55	C14	C15	C16	119.4(3)
56	C14	C15	C18	122.0(3)
57	C16	C15	C18	118.7(3)
58	N11	C16	C15	118.9(2)
59	N11	C16	H16	120.5
60	C15	C16	H16	120.5
61	C13	C17	H17A	109.5
62	C13	C17	H17B	109.4
63	C13	C17	H17C	109.5
64	H17A	C17	H17B	109.5
65	H17A	C17	H17C	109.5
66	H17B	C17	H17C	109.4
67	C15	C18	H18A	109.5
68	C15	C18	H18B	109.5
69	C15	C18	H18C	109.5
70	H18A	C18	H18B	109.4
71	H18A	C18	H18C	109.5
72	H18B	C18	H18C	109.5
73	Cu1	O21	N21	119.5(1)
74	O21	N21	C22	119.8(2)
75	O21	N21	C26	118.1(2)
76	C22	N21	C26	122.1(2)
77	N21	C22	H22	119.9
78	N21	C22	C23	120.2(2)
79	H22	C22	C23	119.9
80	C22	C23	C24	117.8(2)
81	C22	C23	C27	119.9(2)
82	C24	C23	C27	122.3(2)
83	C23	C24	H24	119.4
84	C23	C24	C25	121.2(2)
85	H24	C24	C25	119.4
86	C24	C25	C26	118.6(2)
87	C24	C25	C28	121.8(2)
88	C26	C25	C28	119.6(2)
89	N21	C26	C25	120.1(2)
90	N21	C26	H26	120
91	C25	C26	H26	119.9
92	C23	C27	H27A	109.5

93	C23	C27	H27B	109.5
94	C23	C27	H27C	109.5
95	H27A	C27	H27B	109.5
96	H27A	C27	H27C	109.5
97	H27B	C27	H27C	109.5
98	C25	C28	H28A	109.5
99	C25	C28	H28B	109.4
100	C25	C28	H28C	109.4
101	H28A	C28	H28B	109.5
102	H28A	C28	H28C	109.5
103	H28B	C28	H28C	109.5
104	Cu1	O31	N31	119.0(1)
105	O31	N31	C32	118.5(2)
106	O31	N31	C36	119.3(2)
107	C32	N31	C36	122.2(2)
108	N31	C32	H32	119.8
109	N31	C32	C33	120.4(2)
110	H32	C32	C33	119.8
111	C32	C33	C34	117.9(2)
112	C32	C33	C37	120.3(2)
113	C34	C33	C37	121.8(2)
114	C33	C34	H34	119.5
115	C33	C34	C35	121.1(2)
116	H34	C34	C35	119.5
117	C34	C35	C36	118.9(2)
118	C34	C35	C38	121.1(2)
119	C36	C35	C38	120.0(2)
120	N31	C36	C35	119.6(2)
121	N31	C36	H36	120.2
122	C35	C36	H36	120.2
123	C33	C37	H37A	109.5
124	C33	C37	H37B	109.5
125	C33	C37	H37C	109.5
126	H37A	C37	H37B	109.5
127	H37A	C37	H37C	109.5
128	H37B	C37	H37C	109.4
129	C35	C38	H38A	109.5
130	C35	C38	H38B	109.5
131	C35	C38	H38C	109.4
132	H38A	C38	H38B	109.5
133	H38A	C38	H38C	109.4

134	H38B	C38	H38C	109.4
135	O41	N41	O42	135.1(5)
136	O41	N41	O43	113.2(4)
137	O42	N41	O43	111.7(5)
138	Cu1	O41	N41	144.9(4)
139	H61A	O61	H61B	102(4)

Anexo 4.- MEB de **6-10**.

La microscopia electrónica de barrido, MEB, es una técnica de obtención y visualización de imágenes de la superficie de una muestra análoga a la técnica de microscopia por la dispersión de luz. Dos haces de electrones son usados simultáneamente, uno choca con la muestra a examinar y el otro choca un tubo de rayos catódicos visto por el operador. Como un resultado del impacto del haz incidente sobre la muestra se producen una variedad de emisiones de electrones y fotones. La señal elegida es colectada, detectada, amplificada y usada para modular el brillo del segundo haz de electrones así que una gran señal colectada produce un punto brillante sobre el tubo de rayos catódicos mientras que una señal pequeña produce un punto más tenue. Los dos haces son escaneados de forma sincronizada de tal forma que para cada punto escaneado sobre la muestra hay un punto correspondiente sobre el tubo de rayos catódicos. Típicamente, los haces escanean patrones cuadrados tanto en la muestra como en el tubo de rayos catódicos. Inician en la esquina arriba a la izquierda del área, escanean una línea de puntos paralelos en el borde superior y entonces cuando alcanzan el final de la línea regresa al borde inicial y escanea una segunda línea y así hasta que el área del cuadrado completo ha sido *rasterizada* o tramada (convertir en pixeles). Cada imagen completa es convencionalmente llamada marco. Si el área desplegada o mostrada del tubo de rayos catódicos es $A \times A$ en tamaño y el área escaneada sobre la muestra es $B \times B$ en tamaño, entonces las variaciones en la señal de la muestra será mapeada sobre el tubo de rayos catódicos como variaciones en el brillo con una magnificación lineal de A/B . Así un mapa o imagen ampliada del espécimen es producida sin la necesidad de lentes de imagen [Joy 2006].

Este método de imágenes ofrece varias ventajas importantes:

- Se alcanza la ampliación en una manera puramente geométrica y puede variarse cambiando simplemente las dimensiones del área escaneada sobre la muestra. Por lo tanto es fácil cambiar de una ampliación baja a un alta o a cualquier valor intermedio ya que no es necesario cambiar algún lente o incluso reenfocar la imagen.
- Cualquier emisión puede ser estimulada de la muestra bajo el impacto del haz de electrones incidentes,-por ejemplo electrones, rayos x, fotones visibles, calor o sonido- puede ser colectada detectada y usada para formar la imagen. El meB no está restringido a las imágenes

con radiaciones las cuales pueden ser enfocada por lentes y pueden dar vistas muy diferentes de la misma muestra.

-Se pueden producir varios tipos diferentes de imagen y mostrados simultáneamente de la misma área de la muestra de tal forma que diferentes tipos disponibles de información puede ser correlacionada. Solo es necesario proveer el detector adecuado, amplificar y la pantalla de visualización para cada señal de interés. Además estas señales se pueden mezclar con otras para generar aún más tipos de información de imágenes.

-Como la imagen sobre la pantalla está formada a partir de una señal eléctrica que varía con la posición del haz y por lo tanto con el tiempo, la imagen puede ser procesada electrónicamente para controlar o mejorar el contraste, reducir el ruido, identificar características, etc.

Una consecuencia de este arreglo es que un límite fundamental para la realización de la imagen se establece por la pantalla del tubo de rayos catódicos de visualización. La característica más pequeña que se puede discernir sobre el tubo de rayos catódicos es igual al tamaño del punto de electrones sobre la pantalla de visualización. Convencionalmente se asume que 1000 líneas, cada una con 1000 elementos de imagen o pixeles componen cada cuadro de imagen escaneado. Cada imagen por lo tanto está compuesta de 1000×1000 o 10^6 pixeles. Cuando el microscopio electrónico de barrido (meb) está en operación en una ampliación de M entonces la resolución en la imagen, es decir, el detalles más pequeño sobre la muestra que puede ser observada, es igual al tamaño del pixel dividida por la ampliación. Ya que el tamaño del punto sobre el tubo de rayos catódicos es típicamente de 100 a 200 micrómetros entonces para ampliaciones de unos pocos cientos la resolución está limitada a un micrómetro o menos. Solo en ampliaciones altas la resolución está limitada por las consideraciones más fundamentales óptico-electrónicas.

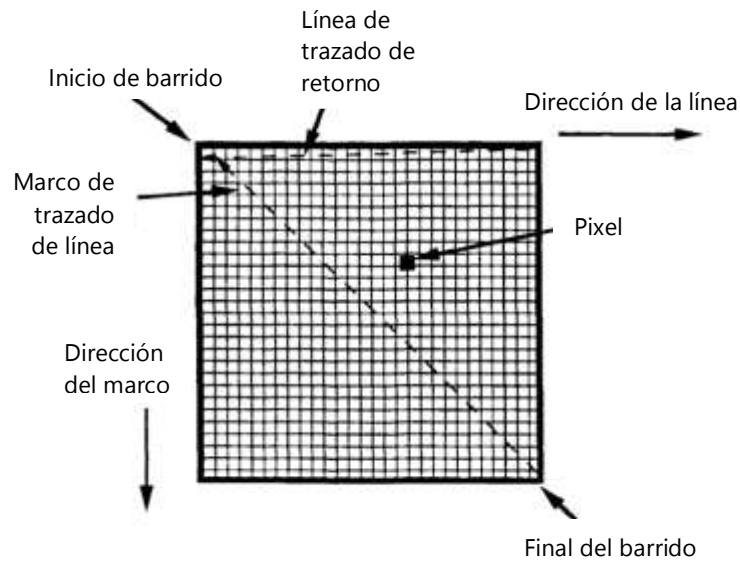


Figura 77.- Disposición de trama de escaneo del microscopio electrónico de barrido.

Los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido están contenidos en dos unidades, la comuna electrónica que contiene el haz de electrones escaneando la muestra y la consola de visualización que contiene el segundo haz de electrones el cual incide sobre el tubo de rayos catódicos.

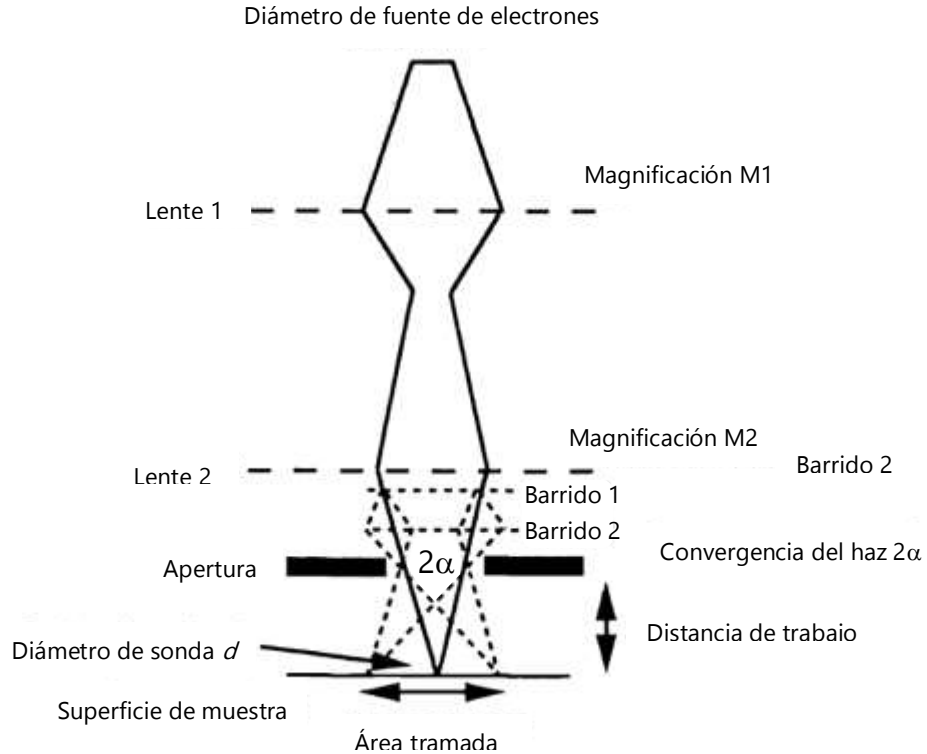


Figura 78.- Diagrama de rayos simplificado para un microscopio electrónico de barrido incluyendo los efectos de demagnificación y barrido.

El haz de electrones de alta energía incidente sobre la muestra es generado por una pistola de electrones, dos tipos básicos de la cuales son usadas actualmente: una es una pistola termoiónica en la que los electrones se obtienen por calentamiento de un cátodo del filamento de tungsteno o hexaborolantano entre 1500-3000 K. El cátodo se mantiene negativo en el voltaje acelerado requerido E_0 con respecto al ánodo a tierra de la pistola de tal forma que los electrones cargados negativamente son acelerados del cátodo y dejan el ánodo con una energía E_0 en kilo electronvolts (keV). Las pistolas termiónicas están tienen un uso muy amplio debido a que pueden correr con seguridad en vacíos de 10^{-5} Pa (es decir 10^{-7} torr) o más bajos. La fuente alternativa es la pistola de emisión de campo en la cual un alambre de tungsteno se mantiene cercano a un ánodo de extracción al cual es aplicado un potencial varios miles de volts. Los electrones túnelean fuera del alambre de tungsteno, el cual no necesita ser calentado y pueden estar a temperatura ambiente, en el vacío y entonces son acelerados como en la pistola termoiónica hacia el ánodo. Las pistolas de emisión de campo dependen una superficie emisora limpia atómicamente, de tal forma que deben ser operadas bajo condiciones de ultra alto vacío, típicamente en un vacío de 10^{-7} Pa (10^{-9} torr) o mejores. Para cada emisor la longitud completa de la columna de electrones atravesada por el haz de electrones desde la pistola hacia la cámara de muestra debe ser también bombeada para un vacío adecuado usando difusión de aceite, bombas turbo moleculares o bombas iónicas de forma individual o en combinación.

Los compuestos **6-10** fueron caracterizados sobre una placa de grafito que sirve como fondo de contraste para el análisis de la morfología de la superficie microscópica de los compuestos de coordinación. En la Figura 79 se muestran las micrografías obtenidas en magnificaciones de 50, 10, 5 y 2 μm .

Como se puede observar en las micrografías de la Figura 79 de manera general al aumentar la magnificación de las imágenes de 50 μm a 2 μm se pierde resolución, así como contraste. Este aumento en el brillo se debe a la baja conductividad de los muestras que están siendo analizadas, por lo que acumulan carga eléctrica en la superficie que da lugar a una mayor cantidad de brillo en la micrografía escaneada [Joy 2006].

En el compuesto **6 Ni(II)** se resuelve una estructura morfológica superficial microscópica laminar [Xiang-Yu 2018] que forma capas de grosor uniforme y ordenadas de forma

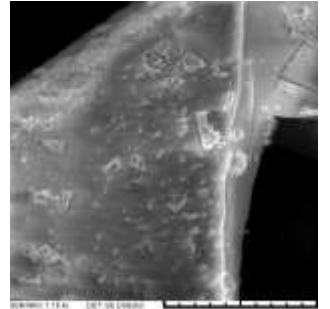
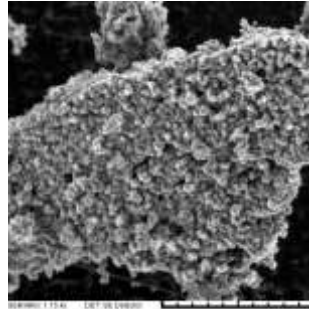
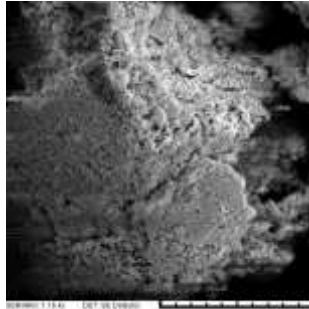
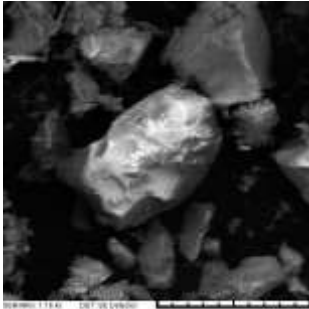
6 Ni(II)

7 Fe(III)

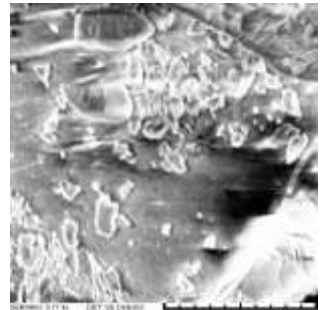
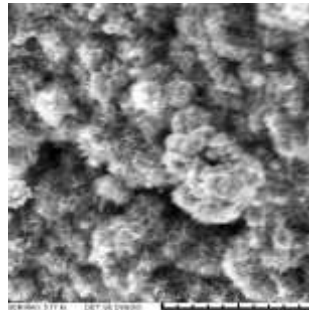
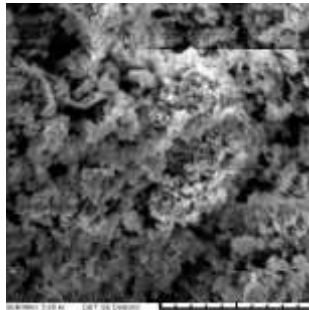
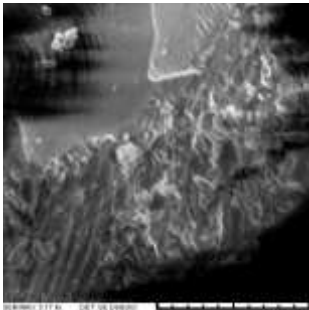
8 Mn(II)

10 Co(II)

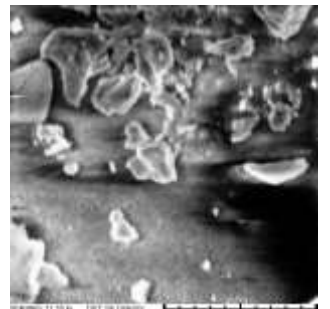
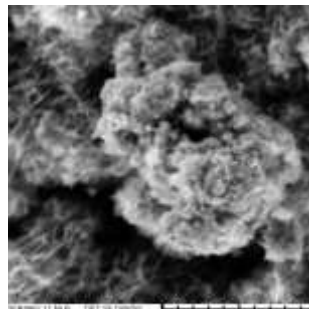
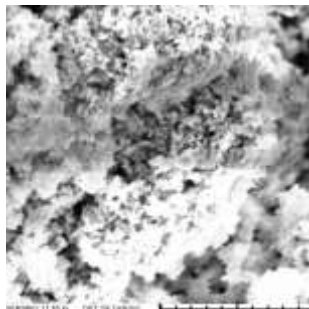
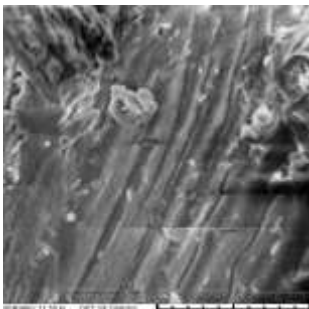
50 μm



10 μm



5 μm



2 μm

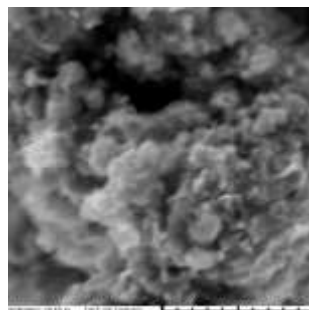
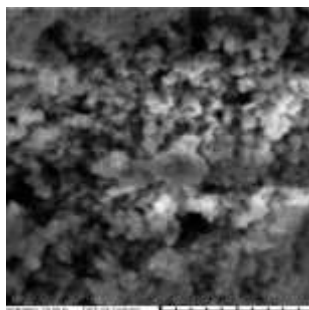
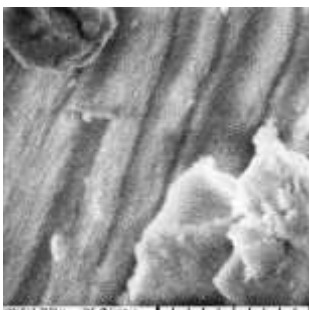


Figura 79.- Micrografías por MEB de 6-10 en resoluciones de 50, 10, 5 y 2 μm .

consecutiva. El grosor de las capas es del orden de 2 μm , si se considera el grosor de la capa que se visualiza como la parte más brillante de la micrografía a 2 μm de magnificación. Esta estructura microscópica de capas podría estar relacionada con la estructura cristalina de este compuesto. En el compuesto **7 Fe(III)** se observa una morfología microscópica porosa de aglomerados esféricos similar a las observadas en silicoaluminofosfatos mesoporosos [Bastardo-Gonzalez 2017, Hanif 2017] , sin embargo debido a la cantidad de electricidad sobre la muestra no es posible resolver la morfología de este aglomerado.

En el compuesto **8 Mn(II)** en una magnificación de 50 mm se observa una morfología microscópica de pequeños cúmulos aglomerados. Al ir aumentando la magnificación se observa la resolución de una estructura microscópica mesoporosa, es decir, con tamaños de poro entre 2-50 nm [Zhao 2012]. Los materiales con estas características son usados, de acuerdo con la literatura, como malla de tamizaje a nivel molecular en la separación y purificación de compuestos o mezclas de compuestos [Zong 2015, Zhao 2012].

El compuesto **10 Co(II)** presenta una estructura morfológica microscópica compacta; cuando se realizan la magnificación no se logra resolver la presencia de aglomerados o de poros de tamaño micrométrico, por lo que puede considerarse que la estructura a nivel microscópico es amorfa.