



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Licenciatura en Química

CENTRO DE QUÍMICA ICUAP

Laboratorio de Química Inorgánica

“Síntesis y caracterización por espectroscopías IR, RD, RDX y RPE del compuesto de coordinación con Mn(II), (III); y los ligantes 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol y azida de sodio”

TESIS

Para obtener el grado de Licenciada en Química

PRESENTA

Jacqueline García Salazar

DIRECTORA DE TESIS

Dra. Yasmi Reyes Ortega

CO-DIRECTOR

M. en C. Aarón Refugio Pérez Benítez

Puebla, Pue

2020



AGRADECIMIENTOS

Proyecto CONACyT #268178 por las mediciones en el equipo de difracción de rayos X y al Dr. Sylvain Bernès del IFUAP.

Proyecto CONACyT #225115 por las mediciones de RPE, al Dr. Daniel Ramírez, M. C. y a F. M. Natasha Arellano del IPN.

Al Dr. Horacio López Sandoval (FQ-UNAM) por las instalaciones para las mediciones de UV-VIS en estado sólido.

A la Vicerrectoría de Estudios de Posgrado de la BUAP, HEAS I NAT 2018 y 2019 y REYOG NAT G 2018 y 2019 por el proyecto financiado EQI ORIZABA 2019.

PARTICIPACIONES:

“6to. Encuentro de Jóvenes Investigadores”



IX Encuentro de Química Inorgánica, Orizaba, Veracruz, 2019



Contenido

INDICE DE FIGURAS, ESQUEMAS, TABLAS	5
ABREVIATURAS	7
1. INTRODUCCIÓN	8
2. ANTECEDENTES	9
2.1 LIGANTES POLIOLES	9
2.2 LIGANTES AZIDO COMO PUENTE MOLECULAR	12
2.3 COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON Mn²⁺	14
3. HIPÓTESIS	16
4. OBJETIVOS	16
4.1 GENERAL	16
4.2 ESPECÍFICOS	16
5. METODOLOGÍA	17
5.1 EQUIPOS Y REACTIVOS	17
6. SÍNTESIS	18
6.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	18
7. MARCO TEÓRICO	19
7.1 TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO	19
7.2 ASPECTOS GENERALES DE UV-VIS	21
7.3 FUNDAMENTOS DE UV-VIS-SÓLIDO (REFLECTANCIA DIFUSA)	22
7.3.1 REGLAS DE SELECCIÓN DE UV-VIS	23
7.3.2 FUNDAMENTOS DE REFLECTANCIA DIFUSA	23
7.4 FUNDAMENTO DE INFRARROJO	26
7.4.1 REGLAS DE SELECCIÓN	27
7.5 CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X	29

7.6 FUNDAMENTOS DE RPE.....	31
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
8.1 MÉTODO DE OBTENCIÓN	34
8.2 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA	34
8.3 CARACTERIZACIÓN POR UV-VIS	35
8.4 CARACTERIZACIÓN POR IR.....	38
8.5 CARACTERIZACIÓN POR RPE.....	40
8.6 CARACTERIZACIÓN POR RDX	42
9. CONCLUSIONES	49
10. BIBLIOGRAFÍA	50

INDICE DE FIGURAS, ESQUEMAS, TABLAS

FIGURAS

Figura 1: Modos de coordinación y puenteo de alcoholes tripodales (μ indica el número de coordinación de cada centro metálico, μ representa el número total de centros metálicos). (Brechin, 2005).....	11
Figura 2: Izquierda; estructura del compuesto $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{py})_3]$, derecha; Icosaedro idealizado, donde los átomos azules representan los vértices faltantes. (Brechin, 2005)	12
Figura 3: Modos de puenteo del ligante azido.....	13
Figura 4: La estructura del compuesto $[\text{Ni}_{10}(\text{tmp})_2(\text{N}_3)_8(\text{acac})_6(\text{MeOH})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ vista perpendicular (arriba) y paralela (abajo) (Guillerm Aromí, 2005).....	14
Figura 5: Núcleo del $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$	15
Figura 6: a) Estructura del compuesto polinuclear b) Cadena polimérica	16
Figura 7: Desdoblamiento energético de los orbitales d en un campo cristalino octaédrico ideal.	20
Figura 8 : Componentes de la radiación	21
Figura 9: Fenómeno de Reflectancia Difusa	24
Figura 10: Aproximación de Kubelka-Munk, donde I es el flujo de la iluminación difusa monocromática, J es el flujo de luz difusamente dispersa. (Bert M. Weckhuysen, 1999)...	25
Figura 11: Desplazamiento de equilibrio de dos masas conectadas por un resorte.....	26
Figura 12: a) Estados vibracionales correspondientes a los niveles de energía vibracional, vibración de un oscilador armónico simple; b) los niveles vibracionales no son equidistantes.	28
Figura 13: Interacción de rayos-X con una red cristalina.....	29
Figura 14: Celdas unitarias mostrando longitudes axiales y ángulos entre ellos	30
Figura 15: Efecto Zeeman electrónico con un nivel de energía E_1 más baja (estado basal) y un estado de mayor energía (estado excitado) E_2	32
Figura 16: Comparación del espectro a) Absorción b) Primera derivada	33
Figura 17: Espectro UV-Vis del ligante H_4peol	36
Figura 18: Espectro de RD del compuesto $[\text{MnH}_4\text{Peol}]$ en sólido.....	37
Figura 19: Diagrama de orbitales moleculares propuesto para el compuesto $[\text{MnH}_4\text{Peol}]$. 38	

Figura 20: Espectro de IR de los ligantes NaN_3 (azul), H_4peol (rosa) y el compuesto MnH_4Peol (verde).....	40
Figura 21: Espectros de RPE del compuesto $[\text{MnH}_4\text{Peol}]$ a 300 K y 77 K, Izquierda: con un barrido de campo de 2250-4250 Gauss. Derecha: un acercamiento con una ventana de campo de 3000-2750 Gauss, con los desdoblamientos de interacción hiperfina, $\mathcal{H} = S \cdot A \cdot I$ con un valor de la constante de acoplamiento hiperfino $A \sim 90$ Gauss.....	41
Figura 22: Estructura molecular de $[\text{MnH}_4\text{Peol}]$ vista desde el eje cristalino b.....	44
Figura 23. Nodo monomérico formado por los seis octaedros $[\text{MnO}_5\text{N}]$ enlazados al grupo oxo central, los ligantes $(\text{Hpeol})^{3-}$ no involucrados en la polimerización, y seis ligantes N_3^-	44
Figura 24: Parte del polímero, visto a lo largo del eje $\text{Mn}_1-\mu_6\text{O}-\text{Mn}_2$ en el cristal. Los átomos de sodio se representan con esferas magentas, y los ligantes puentes azidas y H_4peol se representan con un estilo "sticks and balls". Se omiten los átomos de hidrógeno y el agua de red.	45
Figura 25: Vista del empaquetamiento del compuesto $[\text{MnH}_4\text{Peol}]$	47
Figura 26: Comunicación de los cúmulos con N_3 del compuesto $[\text{MnH}_4\text{Peol}]$	48

ESQUEMAS

Esquema 1: Estructuras de polialcoholes a) H_3thme , b) H_4peol , c) H_3tea , d) H_4edte	9
Esquema 2: Polioles, a) 4-butanodiol, b) 1,2,3-propanotriol (glicerina), c) 2,2-dihidroximetil-1,3-propanodiol (pentaeritritol)	10
Esquema 3: Condiciones de reacción reproducibles para la obtención del nuevo compuesto de coordinación.....	18

TABLAS

Tabla 1: Parámetros de Redes de Bravais	30
Tabla 2: Características de materias primas y producto $[\text{MnH}_4\text{peol}]$	35
Tabla 3: Transiciones obtenidas por medio deconvolución de gaussianas de los espectros experimentales de UV-Vis.	36
Tabla 4: Vibraciones de enlace de los ligantes de H_4Peol , NaN_3 y compuesto obtenido. ...	39
Tabla 5: Datos cristalográficos de la celda unitaria.....	42

ABREVIATURAS

H₃thme: trimetiletano= 1,1,1-tris-(hidroximetil)-etano

H₄peol: pentaeritritol= 2,2-Bis(hidroximetil)1,3-propanodiol

H₃tea: trietanolamine= tris(2-hidroxietil)amina

H₄edte: etilenodiaminatetraetanol= *N,N,N,N*-Tetrakis (2-Hidroxipropil)etilendiamina

IR: Infrarrojo

NIR: Infrarrojo cercano

UV-Vis: Ultravioleta visible

DRX: Difracción de rayos-X

SMM: Magnetos unimoleculares

TMI: Iones de metales de transición

Py: Piridina

Acac: Acetilacetona

Ac: Acetato

RPE: Resonancia Paramagnética Electrónica

OM: Orbital Molecular

OA: Orbital Atómico

EM: Espectrometría de Masas

RD: Reflectancia Difusa

TCLM: Transiciones de Transferencia de carga Ligante-Metal

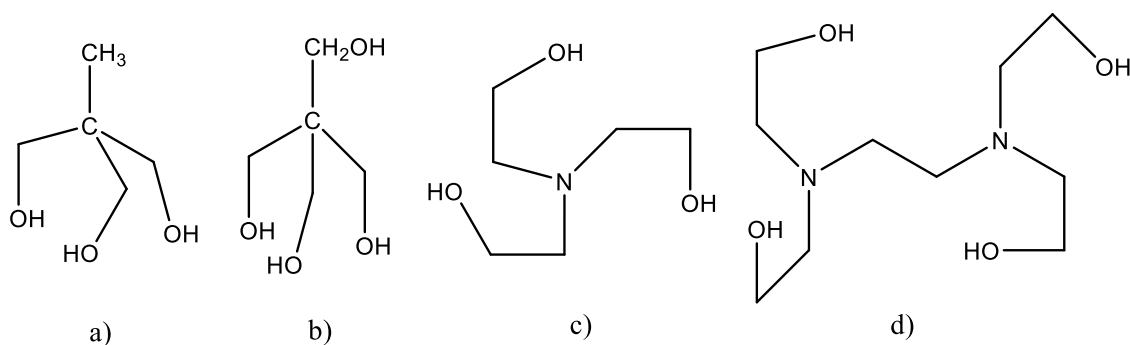
1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos de coordinación “son compuestos formados por los metales de transición en sus estados de oxidación ($\geq 2+$) cuando están enlazados con iones o moléculas inorgánicas u orgánicas”. El estudio de la síntesis y las determinaciones estructurales son importantes, se apoyan en los progresos de la teoría electrónica de su estructura, la cual proporciona una interpretación de las propiedades espectroscópicas, magnéticas, estructurales, termodinámicas y cinéticas de los compuestos de coordinación. (Purcell, Kotz, & Beltrán, 1979)

La química de coordinación polinuclear con iones metálicos $3d$ basada en el mecanismo de autoensamble de sales metálicas y ligantes ha sido de gran interés debido a que los *clústeres* de tamaño nano con espín alto presentan propiedades como los magnetos unimoleculares (SMM) que ofrecen aplicaciones como magnetos o materiales a nanoescala. (Huo, 2017) La aleatoria e impredecible naturaleza de las síntesis de este tipo de clústeres surge por la afinidad de la coordinación y versatilidad de los ligantes orgánicos y ligantes puente, así como la flexibilidad de los iones de manganeso para formar diversas geometrías. (Huo, 2017)

Los ligantes polioles como H_3thme , H_4peol , H_3tea , H_4edte (Esquema 1) tienen diferentes grados de desprotonación, generando aniones multimodales que actúan como ligantes quelantes, y puente formando arreglos poliméricos que comprenden unidades fusionadas generalmente con alto espín. Para sintetizar compuestos polinucleares, la estructura de los productos obtenidos dependerá del nivel de desprotonación, así como de la presencia de otros

ligantes puente. (Brechin, 2005) (Huo, 2017) (Moragues-Canovás, 2006)



Esquema 1: Estructuras de polialcoholes a) H₃thme, b) H₄peol, c) H₃tea, d) H₄edte

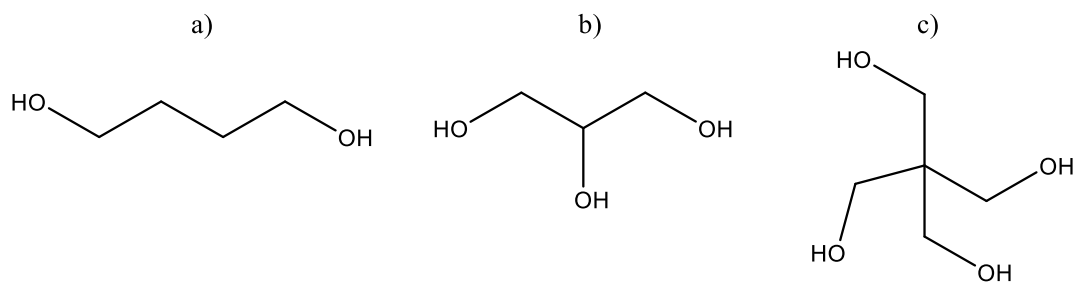
El ligante puente influye en las propiedades magnéticas y en el comportamiento de las moléculas. La azida ha demostrado ser un ligante muy versátil y ha funcionado como acoplador magnético en la síntesis de compuestos *3d*, este atributo se debe a la versatilidad del autoensamble, el cual sucede generalmente en μ -(1,1), μ -(1,3), μ -(1,1,1), μ -(1,1,3) con interacciones antiferromagnéticas. (Konar, 2003)

En este trabajo se propone la síntesis y caracterización espectroscópica con las técnicas IR, UV-Vis, DRX y RPE del compuesto que se forme cuando se hagan reaccionar el H₄peol con aziduro de sodio y MnCl₂.

2. ANTECEDENTES

2.1 LIGANTES POLIOLES

Los alcoholes que contienen múltiples grupos hidroxilo (-OH) reciben el nombre de polioles, alcoholes polihídricos o polialcoholes (Esquema 2). (Koleske, 1995) Las propiedades físicas de estos compuestos están determinados por los grupos hidroxilo (-OH) que al formar puentes de hidrógeno generalmente tendrán temperaturas de ebullición altas, alta viscosidad y bajará su solubilidad. (Elvers, 2014)



Esquema 2: Polioles, a) 4-butanodiol, b) 1,2,3-propanotriol (glicerina), c) 2,2-dihidroximetil-1,3-propanodiol (pentaeritritol)

Es posible clasificar los polioles de acuerdo al número de grupos (-OH) que tiene en su estructura, dioles, trioles y tetroles. (Elvers, 2014) (Esquema 3) Los alcoholes tripodales se han utilizado previamente en la síntesis de cúmulos oxo-vanadio y oxo-molibdeno pero hasta los últimos años se han explorado las reacciones de alcoholes como el H₃thme y sus análogos (Esquema 1) en la síntesis de clusteres de metales de transición 3d. en particular con iones de Mn, Fe y Ni en principio los iones metálicos paramagnéticos unidos en conjuntos triangulares dan como resultado moléculas con alto espín, presentan un comportamiento como ligantes quelantes o ligantes puente, el cual depende del grado de desprotonación, el cual dirige a diversos modos de coordinación y de puenteo con los centros metálicos. (Figura 1) (Brechin, 2005; Huo, 2017; Moragues-Canovás, 2006)

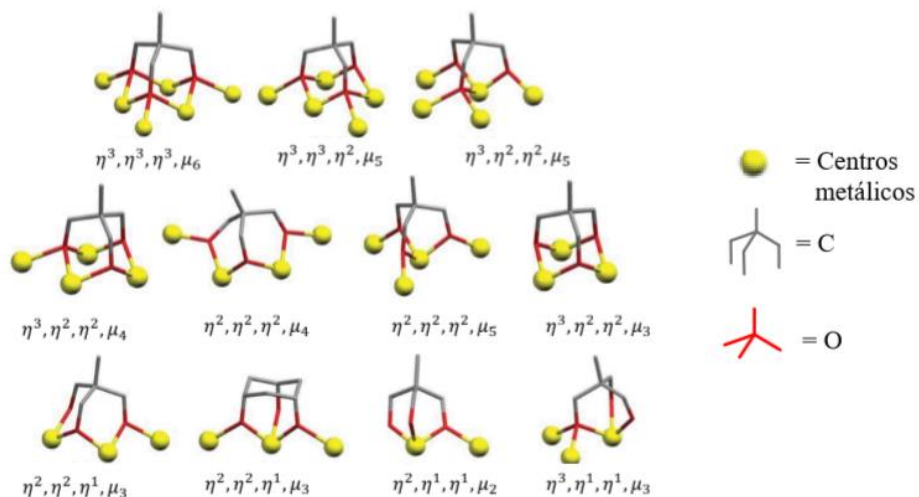


Figura 1: Modos de coordinación y puenteo de alcoholes tripodales (μ indica el número de coordinación de cada centro metálico, μ representa el número total de centros metálicos). (Brechin, 2005)

En 2005 Brechin reporta la síntesis de clusteres con iones de Mn^{2+} y Mn^{3+} y el ligante H_3thme con triángulos oxo-centrado prefabricados como $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})\text{L}]^{0/+}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{L} = \text{py}, \text{MeCN}$ etc) que presentan la propiedad de SMM. La reacción del ligante con el triángulo $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{py})_3]$ en MeCN forma una especie nonanuclear con fórmula $[\text{Mn}_9\text{O}_7(\text{O}_2\text{CMe})_{11}(\text{thme})(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ que comprende una serie de triángulos de diez bordes compartidos que describen parte de un icosaedro idealizado en el cual faltan tres de los doce vértices. (Figura 2) Su núcleo central está formado por $[\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{O}_7]^{14+}$ el cual se describe como una serie de unidades $[\text{Mn}_3\text{O}]$ que comparten vértices y bordes con $S = 17/2$ (Brechin, 2005)

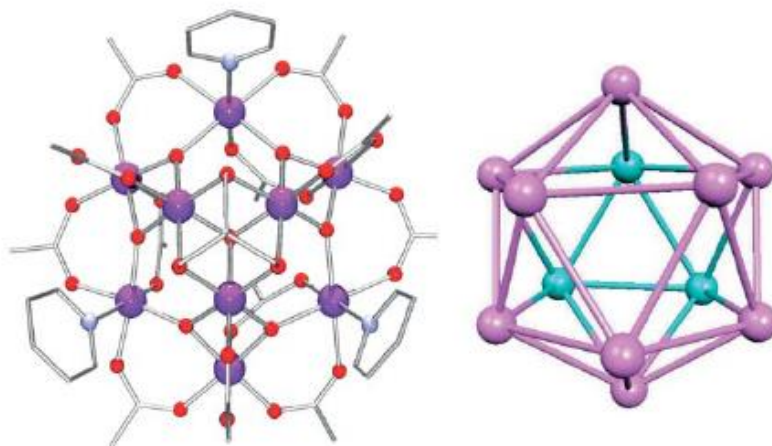


Figura 2: Izquierda; estructura del compuesto $[Mn_3O(O_2CMe)_6(py)_3]$, derecha; Icosaedro idealizado, donde los átomos azules representan los vértices faltantes. (Brechin, 2005)

2.2 LIGANTES AZIDO COMO PUENTE MOLECULAR

El ligante azido ha sido utilizado ampliamente en química de coordinación, la mayoría de las veces formando arreglos de 1-D, 2-D y 3-D de compuestos dinucleares. Es un ligante muy versátil, presenta diferentes modos de coordinación y ha probado ser eficiente para mediar el acoplamiento entre centros paramagnéticos (Karmakar, 2004); (Escuer, 2006). Las formas más comunes de puenteo del ligante azido son $\mu\text{-}n^1\text{-N}_3^-$ (end-on) y $\mu\text{-}n^{1,3}\text{-N}_3^-$ (end-to-end) (Figura 3), generalmente facilitando las interacciones del intercambio ferro y antiferromagnéticas respectivamente, aunque se han reportado ejemplo de acoplamientos ferromagnéticos con la forma de puenteo end- to- end. También se han reportado correlaciones magnetoestructurales entre la fuerza de la interacción magnética y en ángulo M-N-M en esos puentes con iones Cu^{2+} y Mn^{2+} , por esta razón, el ligante azido constituye una entrada adecuada en los clústeres de alto espín. (Karmakar, 2004) (Escuer, 2006) (Guillerm Aromí, 2005)

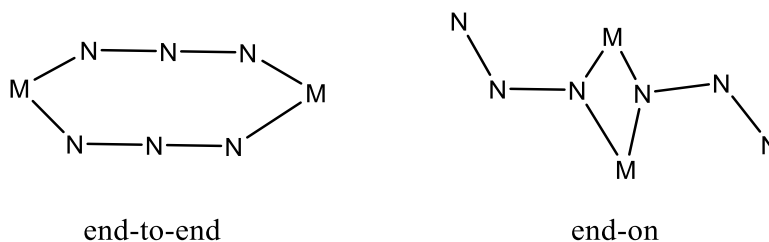


Figura 3: Modos de puenteo del ligante azido.

En los últimos años se han reportado compuestos polinucleares con puentes de azida que tienen interacciones ferromagnéticas con número de espín alto que muestran comportamiento de SMMs. Por ejemplo, Aromí reportó en 2005 la síntesis de un compuesto obtenido por la reacción de $\text{Ni}(\text{acac})_2$, H_3tmp y NaN_3 en MeOH , (Figura 4) la estructura comprende un plano cuadrado, un núcleo $[\text{Ni}_{10}\text{O}_{10}(\text{N}_3)_8]$ donde los oxígenos se originan a partir de dos ligantes $\mu_6^- \text{tmp}^{3-}$ y los grupos acac^- presentes en dos modos de coordinación (terminal y puente) mientras que los ligantes N_3^- se encuentran puenteados (μ o μ_3); y además, posee un $S = 10$. Este compuesto es un ejemplo que demuestran que la incorporación de azida en una reacción conduce a un mayor número de coordinaciones, lo que beneficia la estructural y sus propiedades magnéticas. (Escuer, 2006)

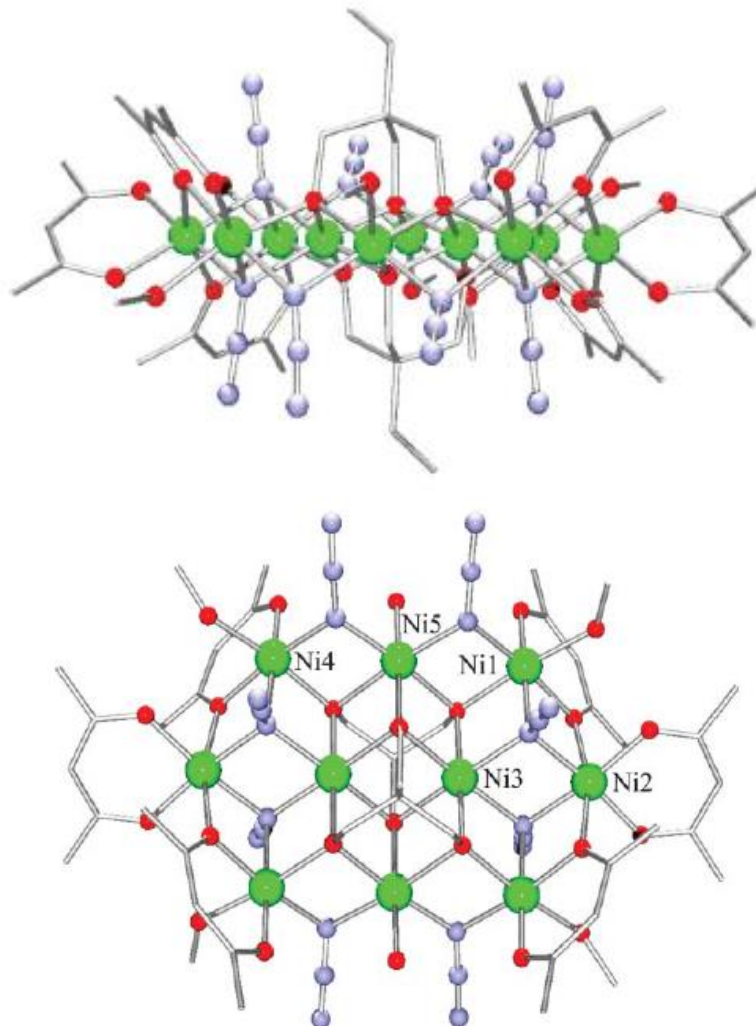


Figura 4: La estructura del compuesto $[Ni_{10}(tmp)_2(N_3)_8(acac)_6(MeOH)_6] \cdot H_2O$ vista perpendicular (arriba) y paralela (abajo) (Guillerm Aromí, 2005)

2.3 COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON Mn^{2+}

Los iones de Mn^{2+} son normalmente utilizados para la síntesis de SMMs. La razón de esto es porque se inclinan a presentar una combinación inusual de los estados basales con valores de espín elevados que frecuentemente muestran los cúmulos de iones Mn. Y además, con iones anisotrópicos aislados de Mn^{3+} que están asociados con la presencia de una distorsión de Jahn-Teller. (Guillerm Aromí, 2005)

El primer compuesto reportado con características de SMM fue el $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{Ac})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Mn_{12}) sintetizado por Lis (Lis, 1980), pero descrito magnéticamente por Caneshi en 1998 el núcleo magnético Mn_{12} (Figura 5). Está conformado por cuatro iones Mn^{4+} ($S = 3/2$) en un tetraedro central rodeado de ocho iones Mn^{3+} ($S = 2$), los iones se acoplan por puentes de oxígeno, los cuatro iones internos y los ocho externos apuntan en direcciones opuestas produciendo un espín total ($S = 10$), el núcleo se encuentra rodeado por los ligantes de acetato, aíslan cada núcleo vecino cristalizando en una red tetragonal centrada.

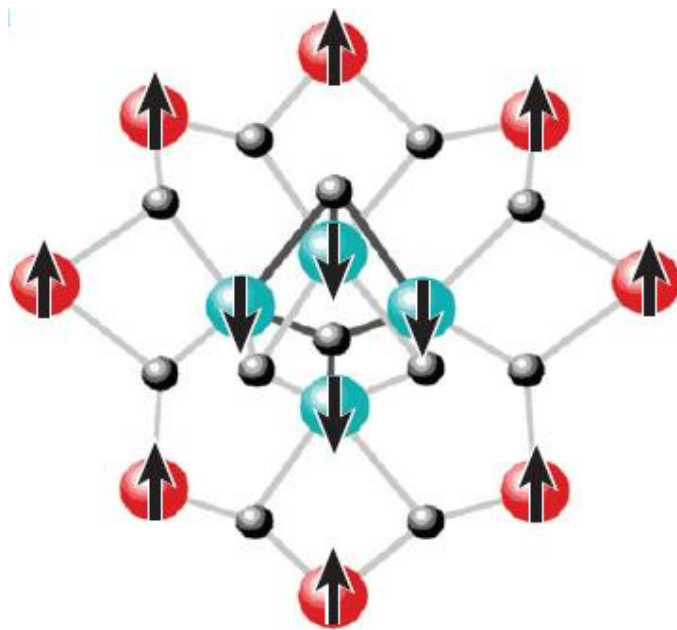


Figura 5: Núcleo del $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$.

En 2007 Chandra-Mondal et al. reportaron la obtención de un compuesto polinuclear de Mn_6 mixo-valente con un centro μ_6 -oxo y su polímero quiral, el ion azido puentea la cadena polimérica manteniendo el núcleo Mn_6 (Figura 6). (Mondal., 2007)

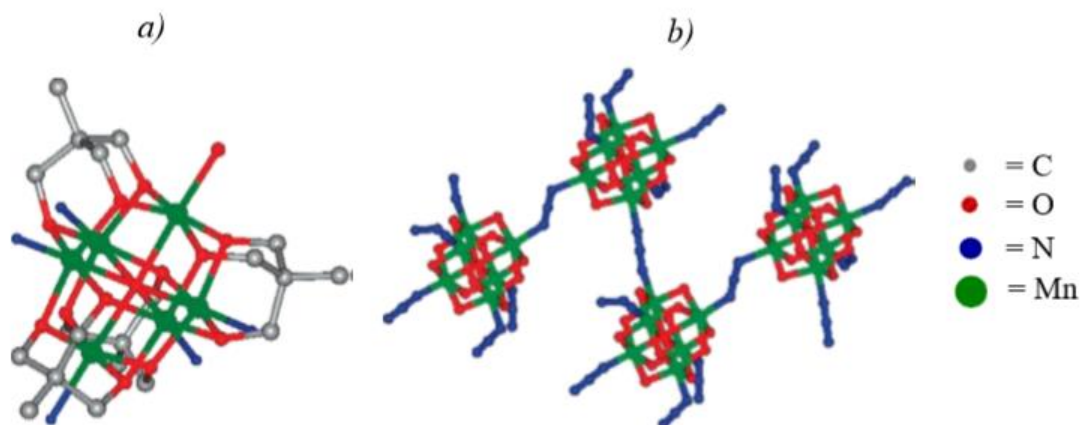


Figura 6: a) Estructura del compuesto polinuclear b) Cadena polimérica

3. HIPÓTESIS

Es posible sintetizar compuestos de coordinación a partir de la sal MnCl_2 , el ligante (H_4peol) y el ligante puente aziduro, caracterizarlos fisicoquímicamente por temperatura de fusión y espectroscópicamente por las técnicas de UV-Vis o RD, IR, RDX y RPE.

4. OBJETIVOS

4.1 GENERAL

Establecer las condiciones de reacciones reproducibles para llevar a cabo la obtención de compuestos de coordinación con iones de la primera serie de transición y caracterizarlo por diferentes técnicas espectroscópicas.

4.2 ESPECÍFICOS

- Hacer la reacción entre $\text{H}_4\text{Peol} + \text{N}_3^- + \text{Mn}^{2+}$ en disolución con base en la metodología reportada por Chandra Mondal en 2007
- Purificar él o los compuestos obtenidos.
- Medir la temperatura de fusión del o los compuestos obtenidos.

- Analizar los compuestos obtenidos por RD, IR, DRX y RPE.

5. METODOLOGÍA

5.1 EQUIPOS Y REACTIVOS

Los reactivos se adquirieron con proveedores de productos químicos grado reactivo y fueron utilizados sin purificación previa. Se utilizó una balanza analítica Plus Ohaus Modelo AP250E. La determinación de temperatura de fusión se utilizó un equipo de la marca SEV utilizando cubreobjetos de vidrio redondo.

Las mediciones de UV-Vis-NIR (reflectancia difusa, $4000-5000\text{ cm}^{-1}$) se realizaron en un espectrómetro Cary-5E de la UNAM.

Los espectros de IR se midieron en un espectrofotómetro Excalibur FTS 300 en la región IR-medio utilizando pastillas de KBr.

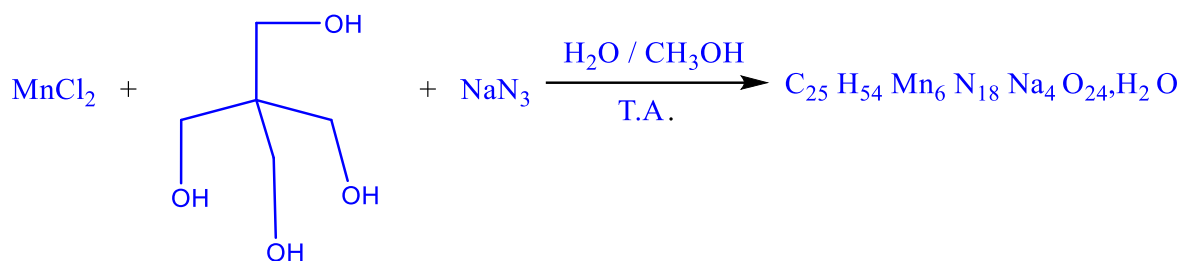
Los estudios de RPE se realizaron en un espectrómetro Bruker Elexsys-500-II del laboratorio de la ESFM-IPN a temperatura de 300 K y a 77 K, usando el puente de banda X aproximadamente a 9.4 GHz, con una acumulación de 11 acumulaciones.

Los datos cristalográficos se obtuvieron con el equipo de difracción de rayos X del IF-UAP marca STOE (Darmstadt, Alemania), modelo Stadivari, la fuente de rayos X con una microfuelle de marca AXO (Dresden, Alemania), con un ánodo de plata. El monocromador selecciona la radiación $\text{Ag-K}\alpha$ (longitud de onda = 0.56083 \AA como mezcla de las radiaciones $\text{Ag-K}\alpha_1$ y $\text{Ag-K}\alpha_2$) y es un doble espejo multicapa de geometría elíptica, modelo Astix-f-110/320. Los datos de difracción se colectan con el programa X-Area 1.76 y se utilizan los programas SHEXL y OLEX para el refinamiento de las estructuras.

6. SÍNTESIS

6.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se disolvieron 0.0059 moles (0.3833 g) del ligante NaN_3 con 14 ml de MeOH y 0.0018 moles (0.2250 g) de MnCl_2 con 2 ml de MeOH, ambas disoluciones se mezclan en un matraz de bola, con agitación y tapado, la mezcla de observa de color café clara. Se disolvieron 0.0062 moles (0.8441 g) del ligante H_4peol en 20 ml de una mezcla 2:1 MeOH/ H_2O . Transcurrida una hora la mezcla de NaN_3 y MnCl_2 toma un color amarillo y se le añade una disolución de H_4peol , y se deja en agitación magnética por 5 días.



Esquema 3: Condiciones de reacción reproducibles para la obtención del nuevo compuesto de coordinación.

Después de ese tiempo la reacción es filtrada por gravedad obteniéndose una disolución color café la cual fue almacenada a temperatura ambiente en una caja petri para aumentar la superficie de evaporación del disolvente. Se forman cristales cafés estables a temperatura ambiente y atmósfera oxidante e insolubles. Los cristales tienen forma rómbica con una temperatura de descomposición de 273°C . IR (KBr cm^{-1}) 3342 ($\nu_{\text{O-H}}$), 2924 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2854 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2059 (ν_{N_3}), 1647 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1112 ($\nu_{\text{C-O}}$), UV-Vis $\lambda_{\text{máx}}$ nm(cm^{-1}): 331 (30211.48), 376 (26595.74), 450 (22222.22), 565 (17699.12), 871 (11481.06), DRX parámetros de celda grupo espacial $R\bar{3}$, $a = 13.1732(2) \text{ \AA}$, $b = 13.1732(2) \text{ \AA}$, $c = 24.6032(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$; RPE (Polvo, 300 K/77 K) con valores $g_{300\text{K}} = 2.0099$ y $g_{77\text{K}} = 2.0147$; Rendimiento = 68%.

7. MARCO TEÓRICO

7.1 TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO

La teoría del campo cristalino (TCC) surge para interpretar propiedades de compuestos de coordinación. Es un modelo basado en la interacción electrostática entre el ion metálico y los ligantes; considerando a los ligantes como cargas puntuales negativas que repelen los electrones en los orbitales d del ion metálico central. Por la interacción de repulsión $e-e$ los orbitales atómicos (OA) d , en una estructura octaédrica, rompen su degeneración en dos grupos, uno de energía potencial menos negativa, e_g , ($d_{x^2-y^2}$, d_z^2) y el otro grupo con energía potencial más negativa, t_{2g} , (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}).

El ΔE que separa a los dos grupos de OAs queda establecida por el ion central y su estado de oxidación, y la naturaleza de los ligantes. El parámetro, (Δ_o), y se denomina parámetro de desdoblamiento de campo cristalino octaédrico. Los electrones de los orbitales e_g son los que directamente interactúan electrostáticamente con los electrones de los ligantes, por lo que se repelen con mayor fuerza y suben en energía del ión metálico idealizado, mientras que los orbitales t_{2g} que se encuentran en los planos, xy , xz , yz , que no interactúan electrostáticamente con los electrones de los ligantes (Figura 7). (E. Huheey, 1997) (P. Atkins, 2006)

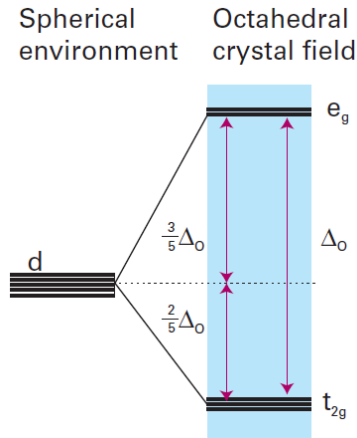


Figura 7: Desdoblamiento energético de los orbitales d en un campo cristalino octaédrico ideal.

La Δ_o (E. Huheey, 1997) puede variar por diferentes factores: *estado de oxidación, naturaleza del ión metálico, número y geometría de los ligantes, naturaleza de los ligantes y la asimetría de la estructura*. Por otro lado, experimentalmente se hicieron los estudios de las interacciones electrostáticas de los ligantes con un ion específico y surgió la serie espectroquímica en la que tienen un orden creciente de energía de campo cristalino,

$I^- < Br^- < S^{2-} < Cl^- < NO_2^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < O^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3C\equiv N < py < NH_3 < en < bpy < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$, determinando así las energías de las transiciones electrónicas que ocurren cuando las muestras absorben energía de la región del visible. Lo anterior informa que se está presente un compuesto de coordinación.

La fuerza del campo cristalino y la separación de energía Δ_o también depende de la naturaleza del ion central.

Los estudios de la dependencia de la energía de campo cristalino por el ion presente en una molécula, produce la serie espectroquímica cuya fuerza de campo cristalino que decrece del Mn^{2+} al Pt^{4+} como: $Mn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Co^{3+} > Mo^{3+} > Rh^{3+} > Ru^{3+} > Pd^{4+} > Ir^{3+} > Pt^{4+}$.

(E. Huheey, 1997)

7.2 ASPECTOS GENERALES DE UV-VIS

El espectro electromagnético contiene todas las longitudes de onda de energía como el ultravioleta (UV), visible, infrarrojo (IR) y rayos X, de acuerdo al modelo ondulatorio de la luz. Las energías contenidas están formadas por campos eléctricos y campos magnéticos inseparables (Figura 8). La radiación se propaga en una dirección (eje z) y los campos eléctricos y magnéticos se encuentran de manera perpendicular entre ellos (en los planos xz, yz) y se desplazan en la dirección-z. Estas ondas viajan a la velocidad de la luz, c ($2.997 \times 10^8 \text{ Ms}^{-1}$). La intensidad de la radiación es directamente proporcional a la amplitud de la onda emitida en los planos xz y yz. Los diferentes tipos de radiaciones se deben a la variación de la magnitud de la longitud de onda λ . (Drago, 1992)

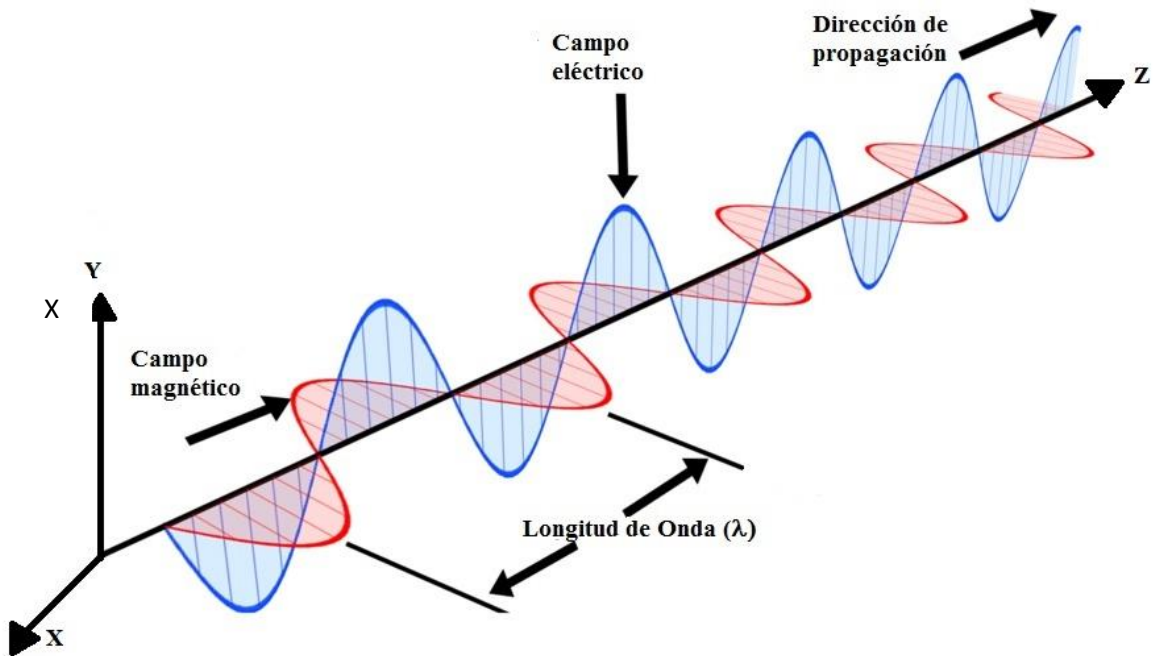


Figura 8: Componentes de la radiación

La absorción de energía de la componente eléctrica de la radiación por una molécula la lleva a un estado excitado. Para que la absorción ocurra la energía de radiación debe ser igual a la diferencia de energía (ΔE) de los niveles de energía cuantizados del estado basal con los diferentes estados de energía excitados de la molécula. (Ecuación 1)

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde h es la constante de Planck (6.623×10^{-27} Js), c es la velocidad de la luz en el vacío ($2.997 \times 10^8 \text{ Ms}^{-1}$) y λ es la longitud de onda de la radiación.

La espectroscopía molecular mide la cantidad de energía absorbida por una muestra. En un átomo el cambio de un estado inducido por la absorción de la radiación cuantificada corresponde a la excitación del electrón de un estado basal a un estado excitado. Las transiciones moleculares electrónicas, vibracionales y rotacionales, son inducidas por la componente eléctrica de la radiación electromagnética con la parte eléctrica del electrón. Un cambio en el estado electrónico de una molécula ocurre cuando un electrón enlazante, no-enlazante de una molécula en su estado basal se excita y pasa a un orbital molecular vacío con energía menos negativa. (Drago, 1992)

7.3 FUNDAMENTOS DE UV-VIS-SÓLIDO (REFLECTANCIA DIFUSA)

En una molécula podemos encontrar electrones en los diferentes tipos de orbitales moleculares y atómicos, σ^b y σ^* , π^b y π^* , d y f , con energías potenciales distintas en su lado estado basal, al ser excitados estos electrones pasan a orbitales moleculares con energía menos negativa dando lugar a que se pueblen los estados excitados. (Drago, 1992)

7.3.1 REGLAS DE SELECCIÓN DE UV-VIS (E. Huheey, 1997)

- El campo eléctrico de la radiación que se hace incidir no puede cambiar la orientación de los espines de los electrones en un compuesto.
- Para moléculas octaédricas con un centro de simetría las transiciones permitidas son las que suceden entre orbitales con simetrías diferentes: las transiciones de gerade (simétrico al centro de inversión) a ungerade (no simétrico al centro de inversión) ($g \rightarrow u$) y son transiciones prohibidas de ungerade a gerade ($u \rightarrow g$), las ($g \rightarrow g$) y ($u \rightarrow u$). Por lo tanto, las transiciones $d-d$ en metales de transición con un centro de simetría están prohibidas.
- Las transiciones en moléculas sin un centro de simetría dependen de la simetría del estado inicial y final.

7.3.2 FUNDAMENTOS DE REFLECTANCIA DIFUSA.

Al interactuar la radiación con la materia ocurren varios procesos: reflexión, dispersión o absorción. En la RD se hace incidir luz de la región UV-Vis e infrarrojo cercano (NIR) a una muestra en polvo, la radiación es reflejada en todas las direcciones cuando el material ha absorbido la longitud de onda incidente que coincide con ΔE del estado inicial y el excitado (Figura 9).

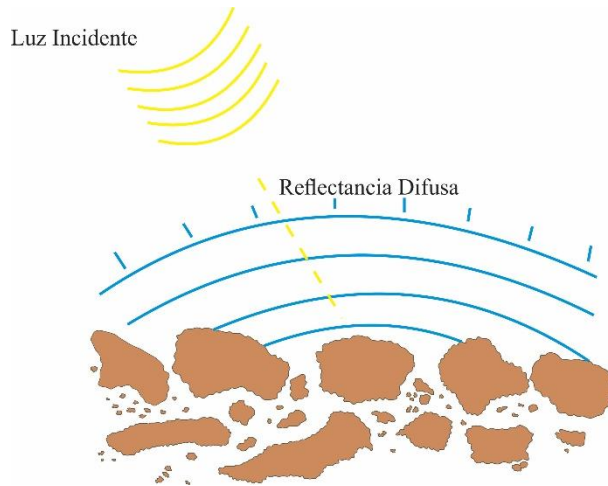


Figura 9: Fenómeno de Reflectancia Difusa

La transferencia de radiación describe la reflexión difusa por la siguiente ecuación:

$$\frac{-dI}{\kappa\rho dS} = I - \frac{j}{\kappa} \quad \text{Ecuación (2)}$$

donde I es la luz incidente de una λ dada; $\frac{dI}{dS}$ es el cambio de la intensidad con respecto a la longitud de la trayectoria dS ; ρ es la densidad del medio; κ es el coeficiente de atenuación correspondiente a la pérdida total de la radiación debida a la absorción-dispersión y j es la función de dispersión, esta ecuación puede ser resuelta introduciendo simplificaciones que están relacionadas con condiciones experimentales fácilmente de alcanzar. (Bert M. Weckhuysen, 1999)

La ecuación (2) se puede simplificar por la teoría de Kubelka-Munk (Bert M. Weckhuysen, 1999) la cual explica el fenómeno de RD, y dice que el flujo de luz incidente y dispersado se aproxima a dos flujos I y J perpendiculares a la superficie de la muestra (Figura 10)

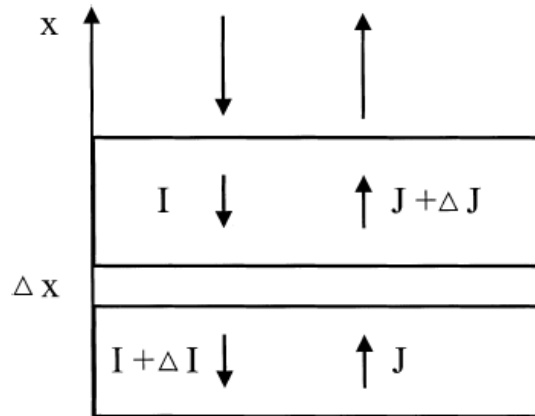


Figura 10: Aproximación de Kubelka-Munk, donde I es el flujo de la iluminación difusa monocromática, J es el flujo de luz difusamente dispersa. (Bert M. Weckhuysen, 1999)

Cuando se tiene una muestra gruesa la RD (R_∞) está relacionada con una absorción molar (K) y un coeficiente de dispersión (S) expresada por la siguiente ecuación de Kubelka-Munk. (Bert M. Weckhuysen, 1999)

$$f(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\kappa}{S} \quad \text{Ecuación (3)}$$

La ecuación (3) se utiliza para parametrizar los datos experimentales del espectro, es válida bajo las siguientes condiciones (Bert M. Weckhuysen, 1999):

- Irradiación monocromática difusa en una muestra en polvo.
- Dispersión de luz isotrópica.
- Una capa gruesa de muestra.
- Una baja concentración de TMIs
- Una distribución uniforme de TMIs.
- Ausencia de Fluorescencia.

Cuando es utilizada la ecuación de Kubelka-Munk la dispersión de datos disminuye y se logra ver espectros más definidos en sus máximos de absorción.

7.4 FUNDAMENTO DE INFRARROJO

La radiación del IR pertenece al intervalo de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ y contiene energía comparable con la requerida para provocar transiciones vibracionales en las moléculas. La descripción clásica para el modelo vibracional se representa para una molécula diatómica con dos masas (A y B) conectadas por un resorte en un estado de equilibrio (Figura 11-a). Cuando sucede un desplazamiento por aplicación de una fuerza sobre estas masas que se denominan como A' y B' y se sueltan, se requiere una fuerza en sentido contrario para volver a su posición de equilibrio y el resorte se encoje (Figura 11).

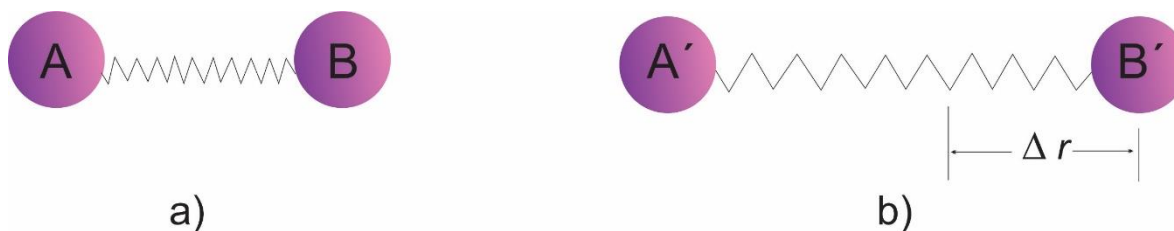


Figura 11: Desplazamiento de equilibrio de dos masas conectadas por un resorte.

La fuerza que se ejerce sobre el resorte para regresar a la posición de equilibrio es proporcional al desplazamiento, Δr , se puede expresar como:

$$f \propto -\Delta r \quad \text{Ecuación (4)}$$

El movimiento resultante cuando A' y B' son liberados y oscilan se describe como un *movimiento armónico simple*. La constante de fuerza k de la ley de Hooke es llamada *constante de Hooke* para un sistema molecular unidos por un enlace.

$$f = -k\Delta r \quad \text{Ecuación (5)}$$

Para el *oscilador armónico* de dos átomos conectados por un enlace, la energía potencial se da por la siguiente ecuación:

$$V = -\frac{1}{2}kX^2 \quad \text{Ecuación (6)}$$

Donde X es el desplazamiento de dos masas de su posición de equilibrio. Un gráfico de la energía potencial del sistema como función de la distancia entre dos masas es una parábola simétrica con respecto a la distancia internuclear entre las masas, r_e .

El modelo clásico de resorte no es válido para una molécula debido a que el sistema puede encontrarse en estados continuos de energía; sin embargo, un enlace puede estar sólo niveles de energía cuantizados discretos (Ecuación 7). La vibración de los enlaces es anarmónica. Un tratamiento mecánico cuántico del sistema molecular da la siguiente ecuación para los estados de energía cuantizados permitidos de una molécula que es un oscilador anarmónico:

$$E_n = hv\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad \text{Ecuación (7)}$$

dónde h = constante de Planck y v_1, v_2, v_3, \dots números cuánticos vibracionales

7.4.1 REGLAS DE SELECCIÓN

Cuando una molécula interacciona con la radiación electromagnética infrarroja involucra la interacción de la componente de campo eléctrico oscilante de la radiación con el momento dipolar eléctrico oscilante en la molécula. Las moléculas absorberán esta radiación como energía de excitación vibracional cuando sucede un cambio en el momento dipolar de la molécula; por lo tanto, el estiramiento de moléculas diatómicas homonucleares no darán lugar a absorciones de IR. (Drago, 1992)

De la aproximación del oscilador anarmónico cuántico se deriva la regla de selección, indica que durante la absorción de radiación solo pueden ocurrir transiciones donde $\Delta v = +1$, siendo v el número cuántico vibracional. Esto se debe a que la mayoría de las moléculas a temperatura ambiente se encuentran en un nivel vibracional basal v_0 , y las transiciones ocurren de este nivel a v_1 . La *frecuencia basal* (Figura 12) corresponde a la frecuencia de esta energía, los niveles vibracionales pueden observarse en un pozo de potencial. De acuerdo a esta regla de selección las transiciones marcadas como 2 y 3 (Figura 12) no podrían llevarse a cabo. Sin embargo, se debe considerar que la mayoría de las moléculas no son simétricas, por lo que estas transiciones ocurren.

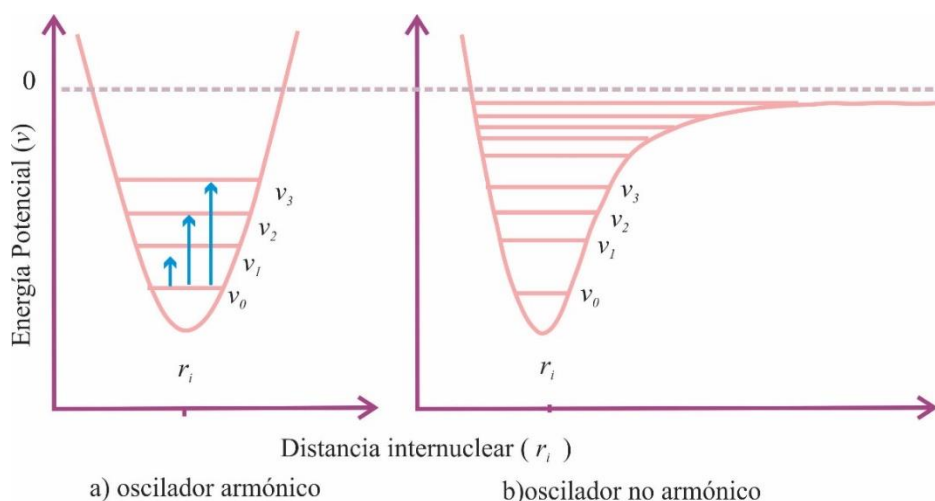


Figura 12: a) Estados vibracionales correspondientes a los niveles de energía vibracional, vibración de un oscilador armónico simple; b) los niveles vibracionales no son equidistantes.

La transición (2) ocurre con una frecuencia alrededor del doble que la frecuencia basal, mientras que la (3) ocurre con una frecuencia que es tres veces la frecuencia basal (Figura 12b). Las transiciones (2) y (3) son referidas como sobretonos de primer y segundo orden respectivamente. La intensidad del primer sobretono es frecuentemente un orden de magnitud

menor que la frecuencia fundamental, así, el segundo sobretono tiene generalmente una orden de magnitud menor que el primer sobretono.

7.5 CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X

Para determinar la estructura de los sólidos se utiliza la cristalografía de rayos-X, es necesario comprender como interaccionan los rayos-X con un monocristal para producir una difracción para obtener la estructura tridimensional de un monocristal. Conceptualizando, los haces difractados son “reflejados” desde planos en una red cristalina análoga al reflejo de un objeto en un espejo (Figura 13).

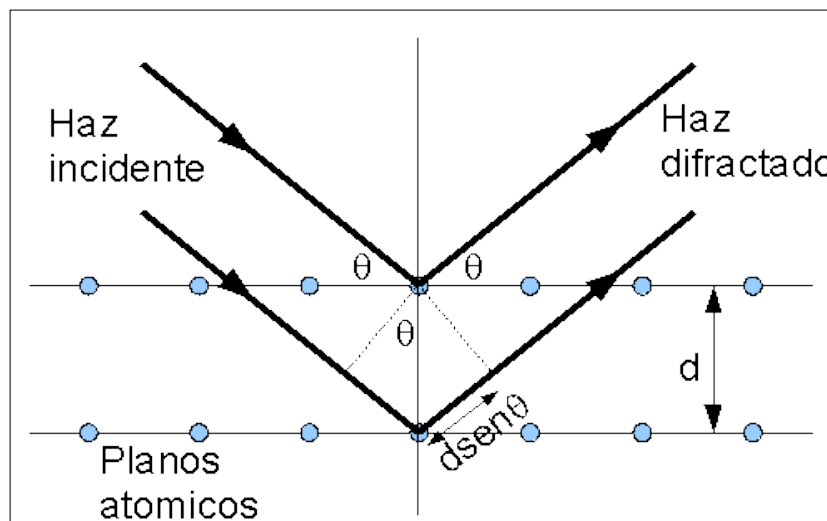


Figura 13: Interacción de rayos-X con una red cristalina.

Matemáticamente la forma en la que interactúan los rayos-X con los monocristales puede expresarse a través de la ley de Bragg (Ecuación 8) que nos muestra como son los rayos X reflejados desde los planos en una red cristalina.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ecuación (8)}$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación, d es la distancia perpendicular entre planos adyacentes y θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano difractado (Figura 8). La difracción ocurre cuando las ondas dispersadas están en fase. Una celda unidad se designa por parámetros de red, a , b , c , α , β y γ , que corresponden a las longitudes de las aristas y los ángulos de la celda unitaria (Figura 13). (Drago, 1992) El ordenamiento repetitivo más sencillo de puntos a partir de los cuales puede crearse un cristal, se denomina celda unitaria, puede tener una de las siete formas fundamentales o celdas de Bravais (Tabla 1), que se construyen a partir de paralelepípedos con seis lados en pares paralelos. Se definen de acuerdo a la simetría del cristal, que conduce a ciertas relaciones entre los bordes de las celdas unitarias y ángulos para cada sistema. (James E. Huhhey, 2005)

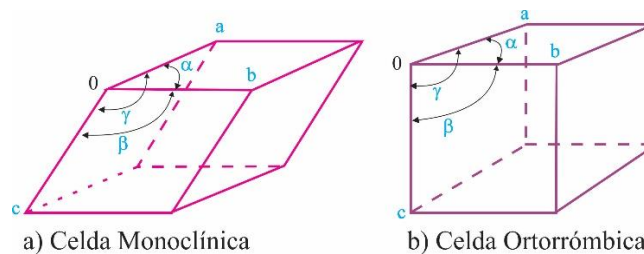


Figura 14: Celdas unitarias mostrando longitudes axiales y ángulos entre ellos

Tabla 1: Parámetros de Redes de Bravais

Sistema Cristalino	Parámetros independientes	Parámetros
Triclínico	6	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	4	$a \neq b \neq c;$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Ortorrómbico	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	$a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$
Cúbico	1	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

7.6 FUNDAMENTOS DE RPE

La resonancia paramagnética electrónica es una técnica espectroscópica utilizada para el estudio de moléculas, iones o átomos que tengan electrones desapareados capaces de absorber la radiación de las microondas. Cuando hay una interacción del espín electrónico desapareado $m_s = \pm 1/2$ con un campo magnético aplicado (H) sucede un desdoblamiento de energías, el cual se denomina efecto Zeeman electrónico (Figura 15). El Hamiltoniano que describe el efecto Zeeman de la interacción de un electrón con un campo magnético aplicado es:

$$\hat{H} = g\beta\vec{H} \cdot \hat{S}_z \quad \text{Ecuación (9)}$$

Donde el valor de 2.0023 corresponde a g para un electrón libre, β es el magnetón de Bohr, \vec{H} es el campo magnético aplicado, \hat{S}_z es el operador de espín en la dirección z .

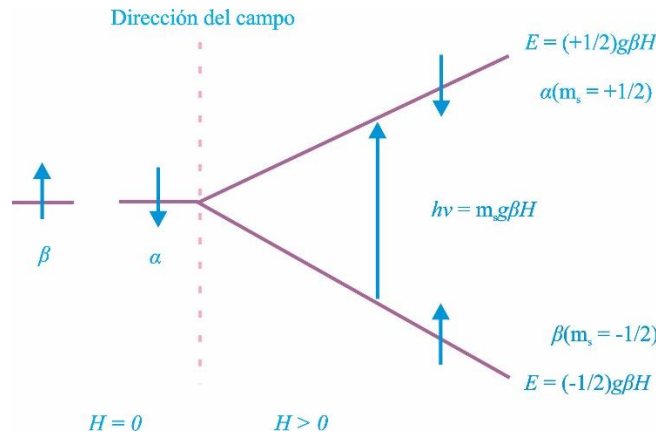


Figura 15: Efecto Zeeman electrónico con un nivel de energía E_1 más baja (estado basal) y un estado de mayor energía (estado excitado) E_2 .

El Hamiltoniano del efecto Zeeman opera sobre α y β , que son funciones de onda del espín electrónico, y que corresponden a los momentos de espín alineados con la dirección del campo aplicado ($m_s = -1/2$) y en dirección opuesta ($m_s = +1/2$) (Figura 15).

La energía de transición está dada por:

$$E_2 - E_1 = \left(+\frac{1}{2}\right)g\beta H - \left(-\frac{1}{2}\right)g\beta H \therefore g\beta H \left(+\frac{1}{2}\right) - \left(-\frac{1}{2}\right) \quad \text{Ecuación (10)}$$

Al aplicar un campo magnético perpendicular al campo H, de la región de microondas, y absorber dicha energía es porque el ΔE del Zeeman es exactamente igual a la energía de las microondas y el sistema tiene un cambio en la orientación del momento magnético de espín, de $m_s = +1/2$ (↑) a $m_s = -1/2$ (↓).

La transición de RPE proporciona el valor de g para el electrón libre considerando algunas contribuciones al efecto Zeeman electrónico, principalmente el acoplamiento del desdoblamiento a campo cero, interacción espín electrónico y espín nuclear o interacción hiperfina, interacción de intercambio magnético, o interacción entre los dipolos magnéticos

de los espines electrónicos. El valor de g es la relación de energías de las microondas ($h\nu$) respecto a la energía del campo (βH) en donde sucede la transición de RPE (Ecuación 10). La regla de selección para la RPE: $\Delta m_l = 0$; $\Delta m_s = \pm 1$, mientras hay cambio del espín electrónico, el espín nuclear debe permanecer sin cambio.

La representación gráfica del espectro de RPE se da por la intensidad (I) respecto al campo aplicado (H) representado por la primera derivada de la curva de absorción (Figura 16-b) para una mejor observación de características que con una banda de absorción ancha (Figura 16-a).

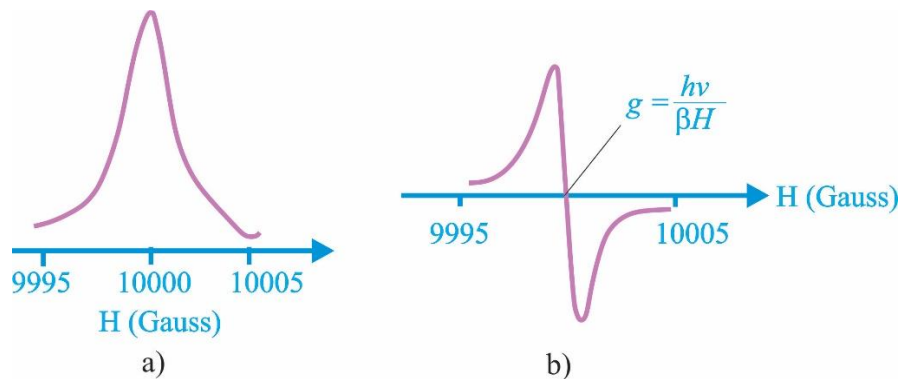


Figura 16: Comparación del espectro a) Absorción b) Primera derivada

Otras interacciones que pueden ser observadas en un espectro de RPE son: interacción hiperfina (A), interacciones de intercambio, interacciones espín-espín e interacciones dipolares.

$$g = \frac{h\nu}{\beta H} = \frac{\text{energía de microondas}}{\text{energía del Zeeman}} \quad \text{Ecuación(11)}$$

Donde ν es la frecuencia fija de las microondas y H es el campo al que aparece la señal, se obtiene del espectro.

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 MÉTODO DE OBTENCIÓN

Para la obtención del nuevo compuesto de coordinación se utilizó la metodología de Hernandez-Anzaldo 2009 como ruta de síntesis, con la estequiometría reportada por Chandra Mondal en 2007. La reacción consiste en disolver la sal de ión metálico Mn^{2+} , así como los ligantes, en MeOH. Los iones de Mn^{2+} se solvatan y le dan un color rosa a la disolución. Ambas disoluciones se mezclan en un mismo matraz y se dejan en agitación a temperatura ambiente para lograr una mezcla homogénea. La disolución toma una coloración amarilla. Este cambio de color indica que el NaN_3 se coordinó al ion metálico. Transcurrida una hora de reacción se añade la disolución del ligante H_4Peol en una mezcla de MeOH y H_2O .

Esta reacción es de ácido-base de Lewis, donde los iones de manganeso actúan como ácido y los ligantes NaN_3 y H_4Peol actúan como bases. En el seno de la reacción los cristales se forman de color café oscuro con forma de rombo, ya que el compuesto es insoluble en los disolventes comunes que se tienen en un laboratorio.

8.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

Se realizó la caracterización del compuesto obtenido, el cual no funde en el intervalo de 25-300° C, pero se observa su descomposición.

Se realizaron pruebas de solubilidad a las materias primas y el producto $[MnH_4peol]$ con los disolventes disponibles en el laboratorio y se muestra insoluble (Tabla 2).

Tabla 2: Características de materias primas y producto [MnH₄peol]

PRODUCTO	ESTADO FÍSICO Y COLOR	TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN (°C)	SOLUBILIDAD
NaN ₃	Polvo policristalino Blanco	275	Agua
MnCl ₂	Polvo Rosa	654	Agua
[MnH ₄ peol]	Cristales cafés	273	Insoluble

8.3 CARACTERIZACIÓN POR UV-VIS

La caracterización electrónica del compuesto de coordinación [MnH₄Peol] y el ligante H₄peol se realizó por la técnica UV-Vis en sólido, esto porque el compuesto obtenido resultó insoluble en los disolventes disponibles del laboratorio. Se realizó un tratamiento de datos mediante la ecuación de Kubelka Munk (Bert M. Weckhuysen, 1999) y deconvolución de los espectros de UV-Vis en sólido con Gaussianas para conocer las transiciones electrónicas contenidas bajo de la envolvente, para así proponer un diagrama de OM con base a los valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ obtenidos.

El ligante H₄peol muestra una sola banda en su espectro que corresponde a los electrones de no enlace presentes en el oxígeno del grupo funcional (OH) alcohol, asignándose a la transición $n \rightarrow \sigma^*$ con un valor $\lambda_{m\acute{a}x} = 263$ nm (Figura 17). En la Tabla 3 se resumen las transiciones electrónicas de los espectros de UV-Vis de [MnH₄Peol] y el ligante.

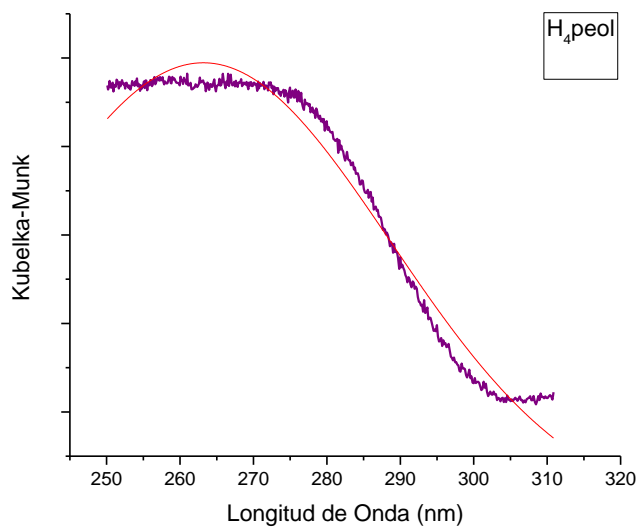


Figura 17: Espectro de RD del ligante H_4peol

Tabla 3: Transiciones obtenidas por medio deconvolución de gaussianas de los espectros experimentales de UV-Vis.

Compuesto	$\lambda_{m\acute{a}x}(nm/cm^{-1})$				
	$n \rightarrow \sigma^*$	L \rightarrow M $n \rightarrow d_{x^2-y^2}$	d \rightarrow d $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ $d_z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$		
H_4peol	263 21505	-	-	-	-
[MnH₄Peol]	331 30211	376 26595	450 22222	565 17699	871 11481

El espectro de RD del compuesto [MnH₄Peol] es un espectro ancho y poco definido como todos los espectros de este tipo de espectroscopía. Para identificar las transiciones electrónicas se trataron los datos con la ecuación de Kubelka-Munk y se llevó a cabo una

deconvolución con gaussianas con el software OriginPro®. Se identificaron bandas de absorción de baja energía, características de compuestos de coordinación y correspondientes a las bandas de transiciones $d-d$ (Tabla 3). La presencia de estas bandas se debe a que los orbitales d rompen su degeneración cuando los ligantes se coordinan al ion metálico generando repulsiones electrostáticas. Con base al número de bandas y a los valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ se propone una hexacoordinación y geometría octaédrica para los iones $Mn^{3+} d^4$, $Mn^{2+} d^5$. El espectro muestra cinco bandas de absorción: la banda con $\lambda_{m\acute{a}x} = 331$ nm asignada a la transición $n \rightarrow \sigma^*$ de los electrones de no enlace de los grupos $-OH$ del ligante H_4peol , la banda con $\lambda_{m\acute{a}x} = 376$ nm se asigna una TCLM de los pares de electrones solitarios del oxígeno al ion manganeso $O \rightarrow Mn$ y tres bandas con $\lambda_{m\acute{a}x} = 450$ nm, 565 nm, 871 nm para construir el diagrama de orbitales moleculares.

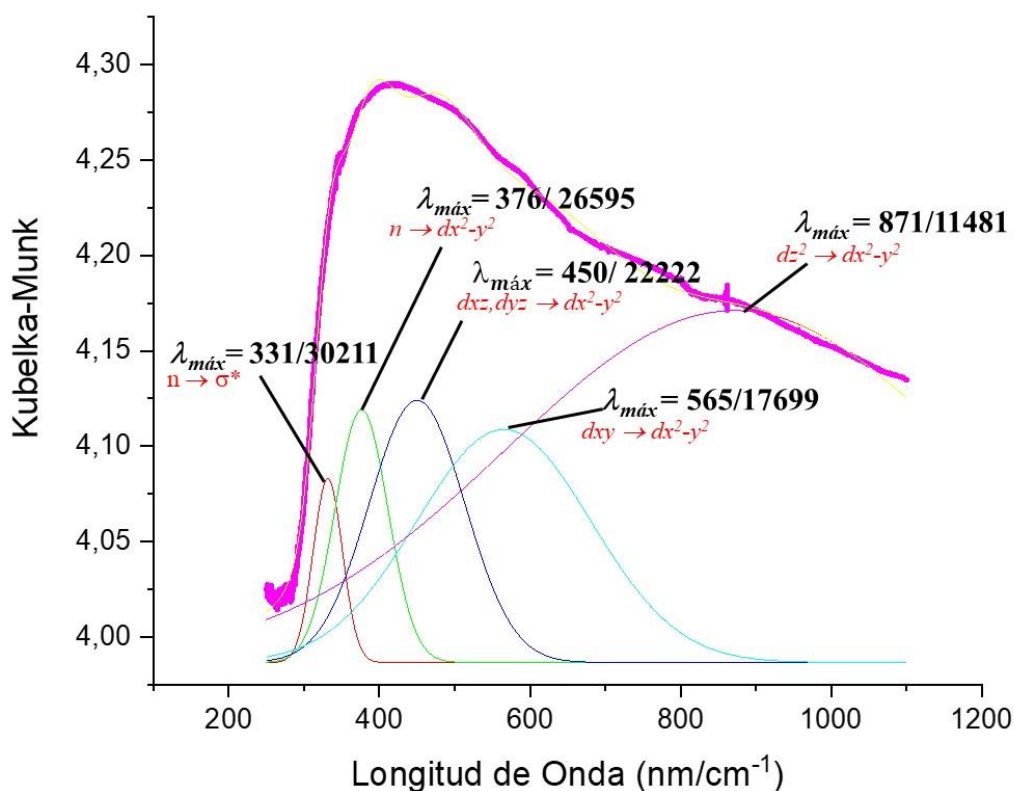


Figura 18: Espectro de RD del compuesto $[MnH_4Peol]$ en sólido.

Las transiciones se asignarían de la siguiente manera para una geometría octaédrica:

${}^5B_{1g} \leftarrow {}^5E_g$ (450 nm), ${}^5B_{1g} \leftarrow {}^5B_{2g}$ (565 nm) y ${}^5B_{1g} \leftarrow {}^5A_{1g}$ (871 nm) (Figura 19)

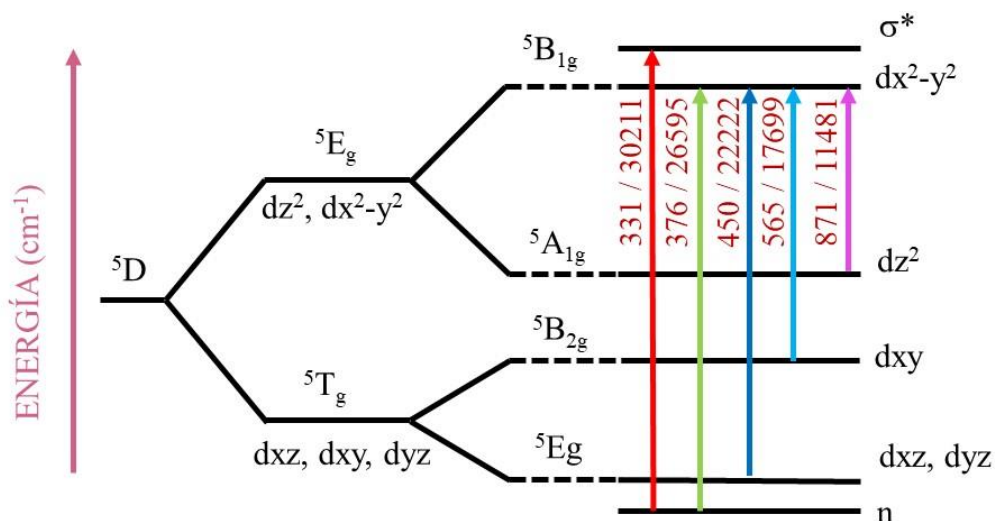


Figura 19: Diagrama de orbitales moleculares propuesto para el compuesto [MnH₄Peol].

De acuerdo a la información presentada podemos confirmar que se obtuvo un compuesto de coordinación, donde el ion Mn se encuentra unido a los ligantes orgánicos utilizados, el compuesto se propone con una geometría octaédrica distorsionada tal como se observa en el diagrama de orbitales moleculares (Figura 19).

8.4 CARACTERIZACIÓN POR IR

La caracterización por IR informó de la formación del compuesto de coordinación [MnH₄Peol]. Haciendo una comparación de los espectros de IR de los ligantes H₄peol, NaN₃ y el compuesto [MnH₄Peol] (Figura 20) se observaron la presencia de bandas características de los ligantes, el ensanchamiento y desplazamiento de dichas bandas, así como la aparición de nuevas bandas por la presencia del ion metálico coordinado.

En la Tabla 4 se presenta un resumen de las vibraciones representativas de enlace que corresponden a los grupos funcionales que se desplazaron, desaparecieron, aparecieron respecto a los espectros de IR de los ligantes H₄peol, NaN₃ y el compuesto [MnH₄Peol].

Tabla 4: Vibraciones de enlace de los ligantes de H₄Peol, NaN₃ y compuesto obtenido.

Compuesto	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)				
	OH	CH	N ₃	CO	M/O
H₄Peol	3323	2956/2887	_____	1130/1014	_____
NaN₃	_____	_____	2127/ 638	_____	_____
[MnH₄Peol]	3442	2924/2854	2059	1112/1018	514

En el espectro de IR del compuesto [MnH₄Peol] se aprecia que la banda característica de vibración del enlace O-H en 3442 cm⁻¹ muestra un ensanchamiento de la forma de línea con respecto al polialcohol libre. Lo anterior informa que se ha coordinado al ion metálico. El desplazamiento de la banda hacia energía más alta se debe a la formación del enlace Mn-OH provoca que la densidad electrónica del oxígeno se mueva hacia el ión metálico y el enlace O-H se acorta, se vuelve más fuerte, por lo tanto, la transición vibracional requiere de más energía. Las bandas características del N₃⁻ en el compuesto [MnH₄Peol], nos informan que se encuentra coordinado al ligante. La forma de línea y su posición desplazada hacia menor energía indica que está coordinado al ion Mn. La densidad electrónica del anión ⁻N=N⁺=N⁻ cuando se coordina a un centro electronegativo como el ion Mn²⁺ o Mn³⁺, hace que los dobles enlaces se debiliten y tengan más carácter de enlace sencillo, por lo que la energía requerida para se lleve a cabo una transición vibracional sea menor. (Drago, 1992)

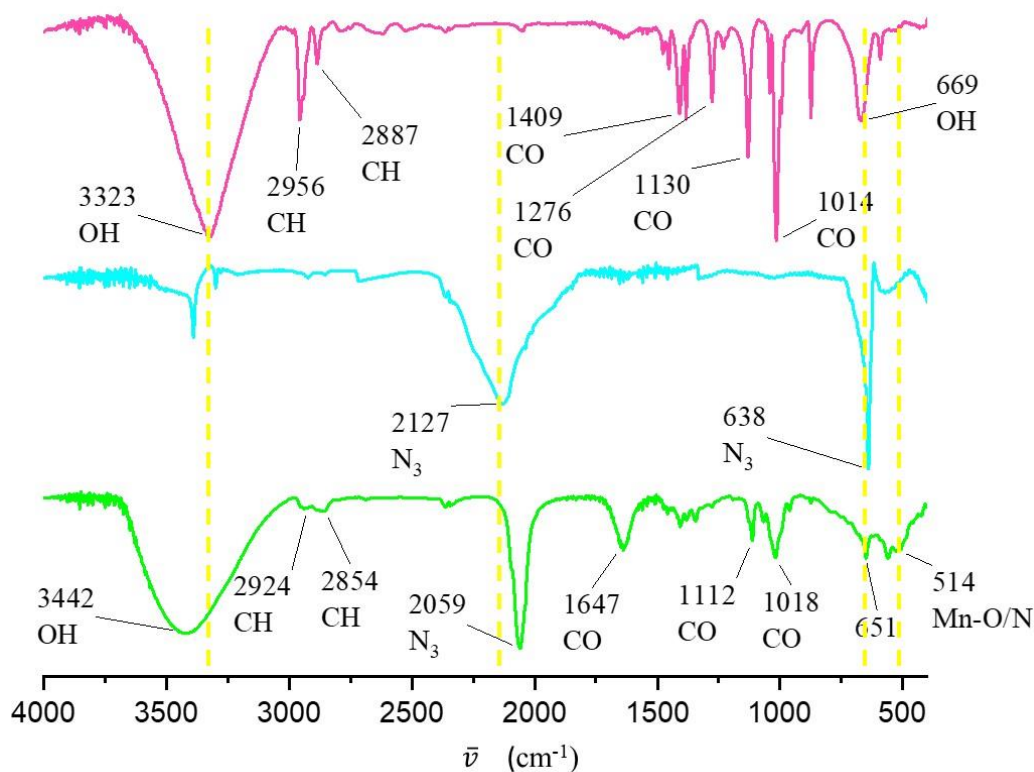


Figura 20: Espectro de IR de los ligantes NaN₃ (azul), H₄peol (rosa) y el compuesto MnH₄Peol (verde).

El espectro [MnH₄Peol] (Figura 15) nos informa la formación del compuesto de coordinación, se muestran cambios significativos en la forma de línea respecto a los espectros de los ligantes, se observa el ensanchamiento de las bandas y la aparición de nuevas bandas, dichos cambios se deben a la coordinación de los iones metálicos con los ligantes.

8.5 CARACTERIZACIÓN POR RPE

La caracterización con la técnica de resonancia paramagnética electrónica se llevó a cabo con muestras cristalinas usando temperatura de; 300K y 77K. Los espectros del compuesto [MnH₄Peol] se midieron en banda X (9.5 GHz), ambos espectros muestran singuletes, anchos y se observan los desdoblamientos de la interacción hiperfina espín electrónico-espín nuclear.

Se calcularon los valores de g para obtener los valores de espín; $g_{300K} = 2.009$ y $g_{77K} = 2.014$, para un espín $s = 1/2$.

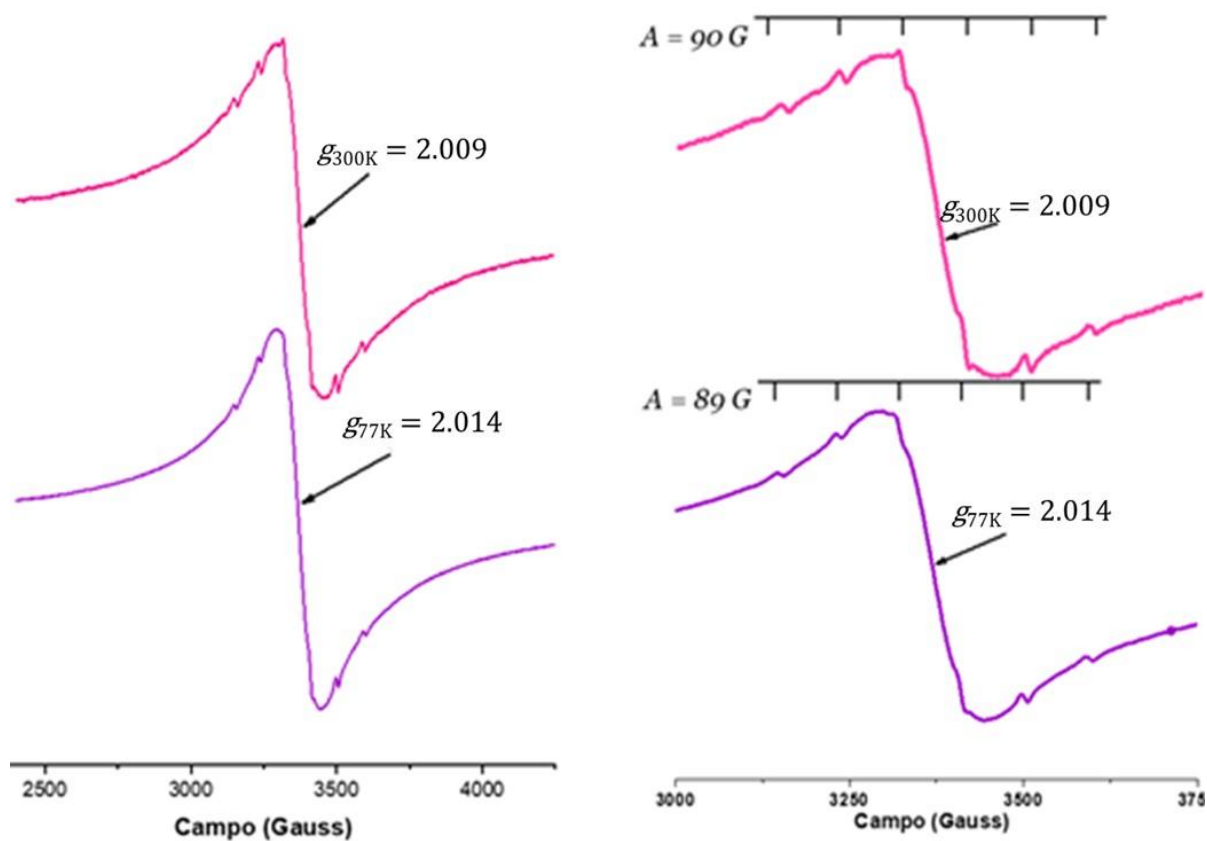


Figura 21: Espectros de RPE del compuesto $[MnH_4Peol]$ a 300 K y 77 K Izquierda: con un barrido de campo de 2250-4250 Gauss. Derecha: un acercamiento con una ventana de campo de 3000-2750 Gauss, con los desdoblamientos de interacción hiperfina, $\hat{H} = \hat{S} \cdot \vec{A} \cdot \hat{I}$ con un valor de la constante de acoplamiento hiperfino $A \sim 90$ Gauss.

Se calculó la relación de áreas de los espectros a 77 K y a 300 K. El área bajo la curva a 77 K aumenta notoriamente con respecto al área del espectro a 300 K, esto sucede porque al bajar la temperatura sucede un aumento de población de espines desapareados. La relación de áreas da un valor de $\frac{A_{77K}}{A_{300K}} = 2.99 < 3.75$ que corresponde valor a un paramagneto ideal, cuyo producto de $\chi T = constante$. El valor de la relación de áreas informa que cuando la temperatura se baja los espines magnéticos del electrón apareados ordenados

antiferromagnéticamente se orientan con el campo a 77 K; sin embargo, sigue siendo el orden antiferromagnético el que impera en el sistema. (Drago, 1992)

8.6 CARACTERIZACIÓN POR RDX

La caracterización por difracción de rayos-X fue posible porque se obtuvo in situ un monocristal del compuesto MnH_4Peol para su medición. El compuesto se encuentra en el sistema cristalino hexagonal con ángulos $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ y con la siguiente relación de los ejes cristalinos $a = b \neq c$ cumpliendo los parámetros de redes de Bravais para el sistema antes mencionado (Tabla 5).

Tabla 5: Datos cristalográficos de la celda unitaria

<i>Compuesto</i>	MnH₄Peol
<i>Fórmula</i>	C ₂₅ H ₅₄ Mn ₆ N ₁₈ Na ₄ O ₂₄ ,H ₂ O
<i>Grupo Espacial</i>	R3
<i>Longitudes de celda (Å)</i>	<i>a</i> 13.1732(2) <i>b</i> 13.1732(2) <i>c</i> 24.6032(3)
<i>Ángulos de Celda (°)</i>	α 90 β 90 γ 120
<i>Volumen de Celda (Å³)</i>	3697.47
<i>Z, Z'</i>	Z: 3 Z': 0

Factor R (%)	3.44
---------------------	------

La estructura molecular del compuesto de coordinación con fórmula $[C_{25}H_{54}Mn_6N_{18}Na_4O_{24}, H_2O]$ corresponde a un polímero 3D, el cual está compuesto por cúmulos $[Mn_6Na_4]$ que a su vez se puentean por aniones azida N_3^- y moléculas H_4Peol . Los cuatro aniones de Na^+ balancean las cargas, el grado de oxidación intermedio para el manganeso, $Mn^{2.666+}$, se tendría un compuesto con valencia mixta Mn(II/III). Se tiene presencia de moléculas de agua hidratando el cristal y que actúan como ligante completando la coordinación octaédrica de los iones de Na^+ en el cúmulo.

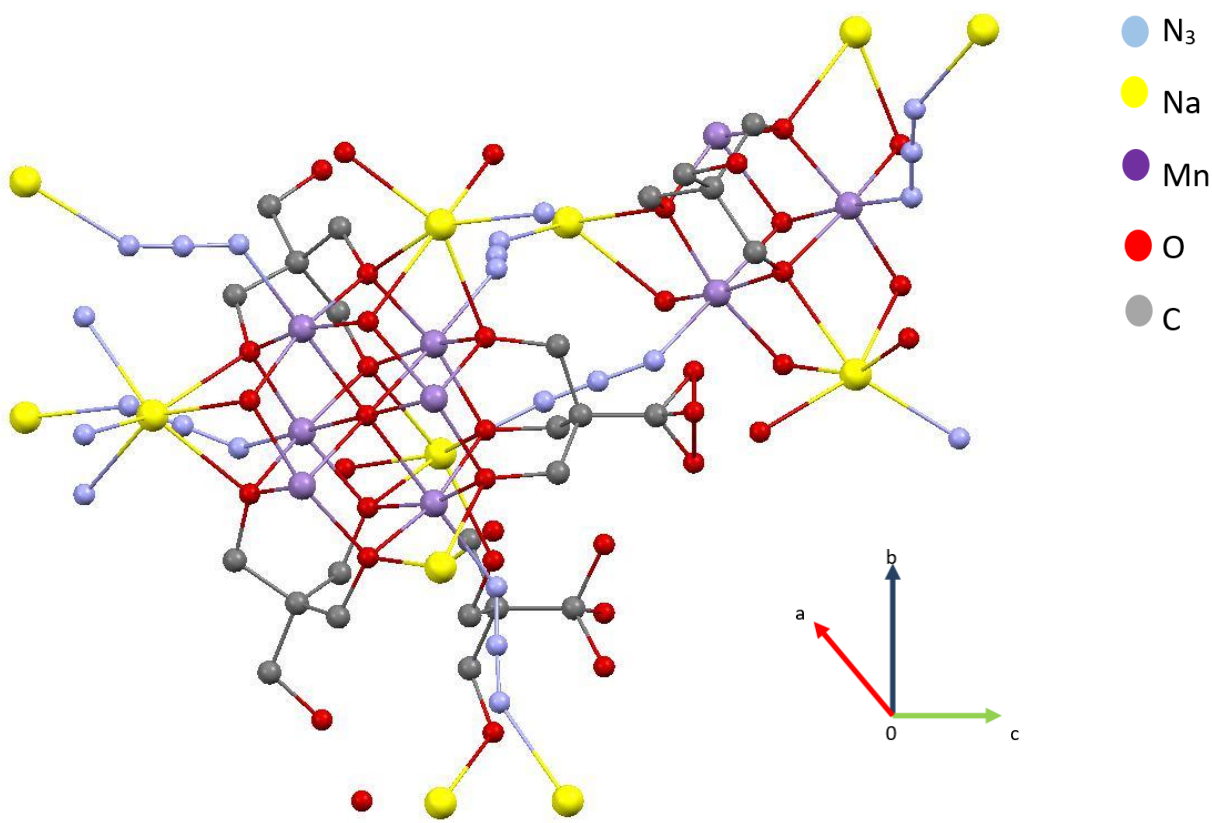


Figura 22: Estructura molecular de [MnH₄Peol] vista desde el eje cristalino b.

El compuesto consiste de aniones oxo, O²⁻, coordinados a seis iones metálicos formando un octaedro [Mn₆]. El enlace O-Mn se encuentra a una distancia en el intervalo 2.224(5)-2.273(6) Å, común para el fragmento [Mn₆-μ₆O], este cúmulo está coordinado a cuatro iones (Hpeol)³⁻ tridentados y seis aniones N³⁻, por lo que cada centro metálico tiene una geometría de coordinación octaédrica distorsionada [MnO₅N]. El arreglo que se observa en los polioxometalatos de Lindqvist [Mo₆O₁₉]²⁻ es similar al que se tiene en los octaedros agrupados alrededor del ion oxo central comparten aristas (Figura 22). La molécula se encuentra polimerizada por los iones azida que se dirigen hacia el exterior con unas distancias de coordinación van de 2.021(3) hasta 2.273(6) Å en cada octaedro [MnO₅N] (Figura 19).

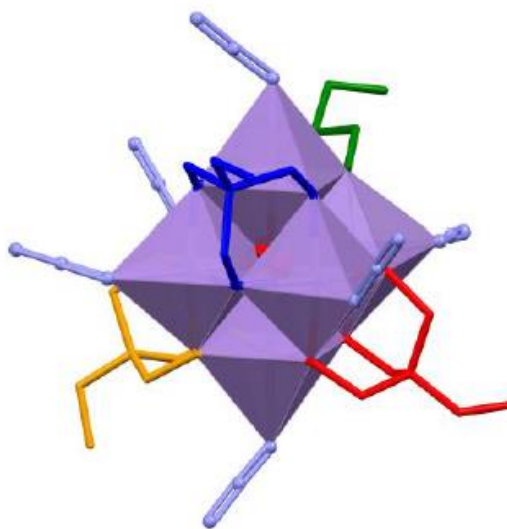


Figura 23. Nodo monomérico formado por los seis octaedros [MnO₅N] enlazados al grupo oxo central, los ligantes (Hpeol)³⁻ no involucrados en la polimerización, y seis ligantes N₃⁻

En la Figura 23 se tiene una representación de cómo se completa el nodo básico con cuatro iones Na^+ , ocupando la mitad de las ocho caras del octaedro $[\text{Mn}_6-\mu_6\text{O}]$. Este tipo de disposición es similar a la reportado para el compuesto de Mn y el poliol H_3thme por Chandra. (Mondal., 2007) En estas estructuras el cúmulo se polariza por medio de las cuatro moléculas de NaN_3 , están dispuestas sobre cuatro caras de un octaedro, por lo que necesariamente es un polímero 3D. Las moléculas de H_4peol participan en la construcción de la red del polímero 3D insertándose entre los iones de Na^+ .

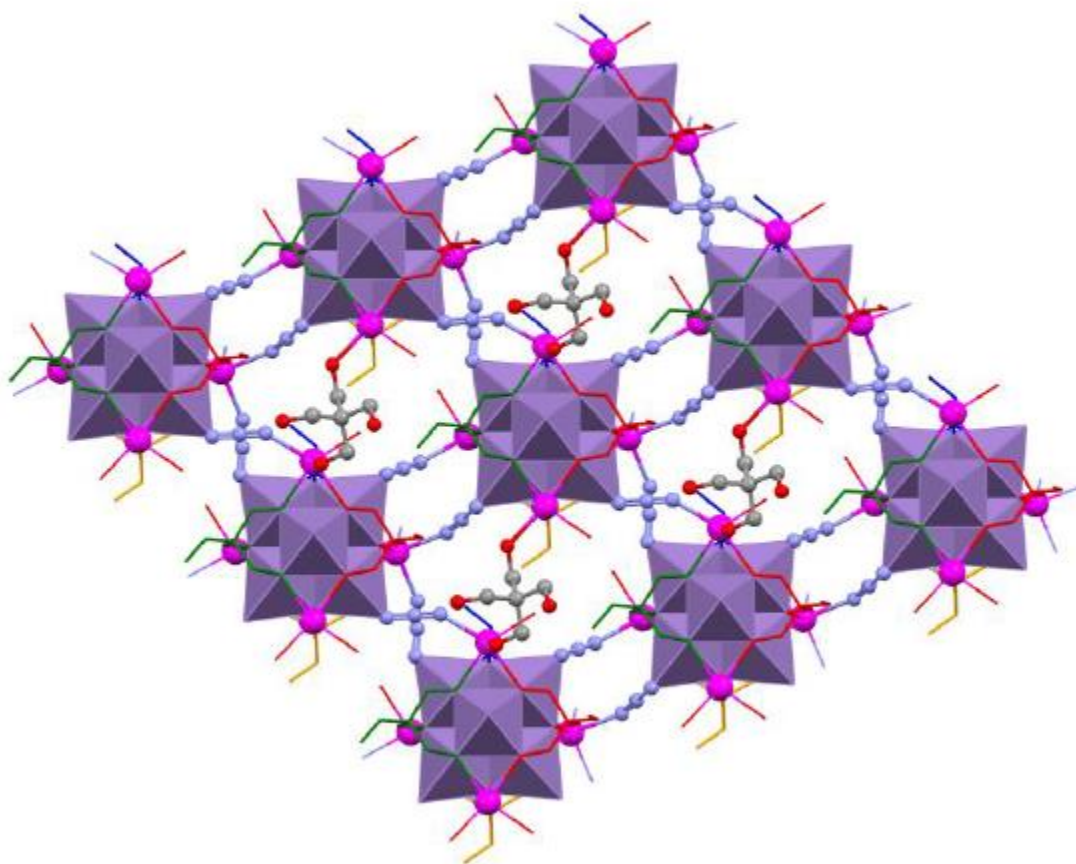


Figura 24: Parte del polímero, visto a lo largo del eje $\text{Mn}_1-\mu_6\text{O}-\text{Mn}_2$ en el cristal. Los átomos de sodio se representan con esferas magentas, y los ligantes puentes azidas y H_4peol se representan con un estilo "sticks and balls". Se omiten los átomos de hidrógeno y el agua de red.

Con el arreglo anterior, el sitio Na1 está coordinado a una molécula H₄peol, con una coordinación incompleta, la cuál será completada con una molécula de agua para alcanzar la coordinación octaédrica. Los sitios Na⁺ en el cristal tienen coordinaciones distintas, esto da función de involucramiento de cada uno en el proceso de polimerización, donde el sitio Na1 tiene una geometría octaédrica distorsionada [NaO₅N] (Figura 22), este cúmulo contiene cinco átomos de O que provienen de cinco sitios no equivalentes de la coordinación al H₄peol. El empaquetamiento cristalino está conformado por cadenas en zig-zag de cúmulos puenteados por N₃ (Figura 24). El ion Na2 forma un octaedro [NaO₃N₃] (Figura 22), este último caso, los átomos de O son equivalentes por simetría *R3* del cristal y los tres átomos de N pertenecerán a tres de los ligantes N₃⁻ también equivalentes por simetría, con esta información podemos decir que el sitio de coordinación para Na2 será menos distorsionado que Na1.

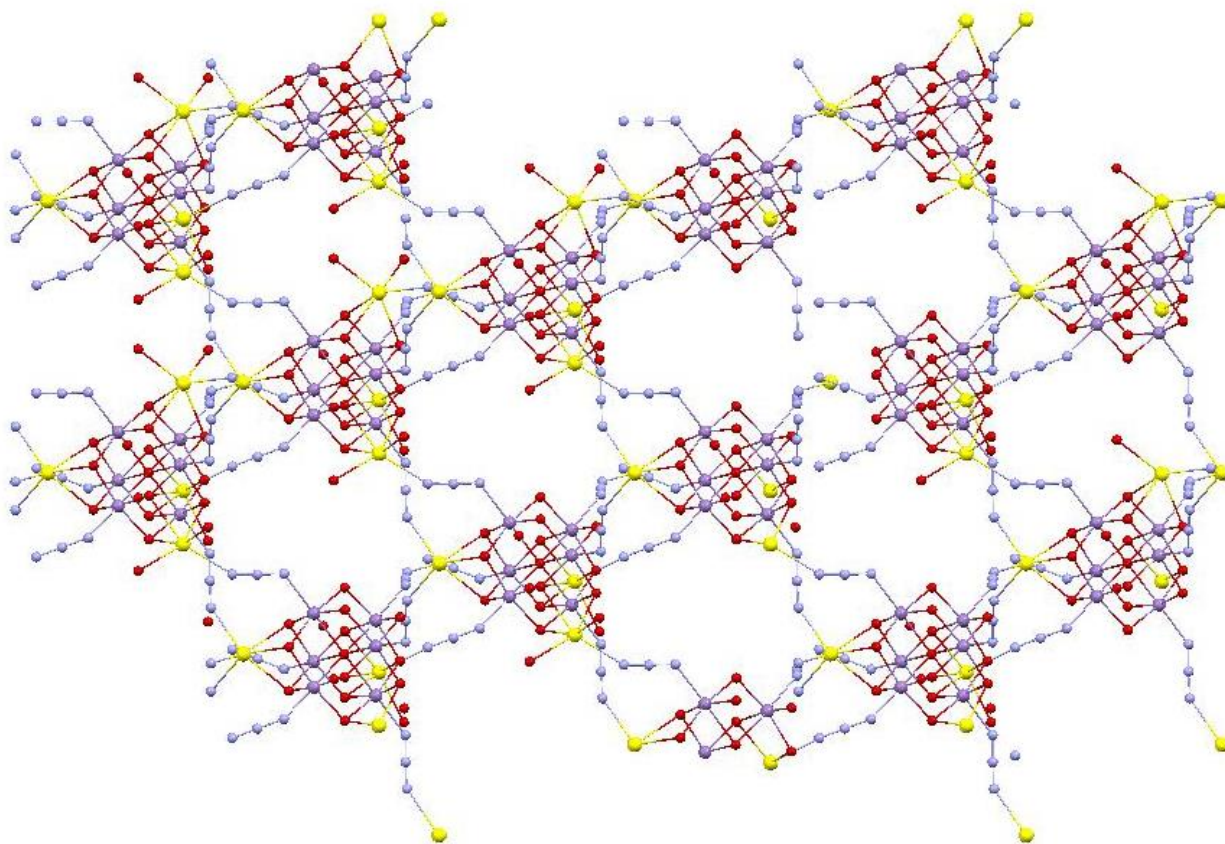


Figura 25: Vista del empaquetamiento del compuesto [MnH₄Peol]

La fórmula del compuesto de coordinación sin el agua de cristalización sería; $[\text{Mn}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{O},\text{O}'\text{O}''\text{-Hpeol})_4(\mu_3\text{-H}_4\text{peol})(\mu\text{-NaN}_3)_4(\mu\text{-N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$. Las azidas se encuentran en modo de coordinación *end-end*, y la molécula H₄peol construyen este polímero, ambos ligantes no están coordinados directamente a los centros metálicos de Mn, sino los cationes Na⁺, los azidas se encuentran enlazados a los metales Mn (Figura 25).

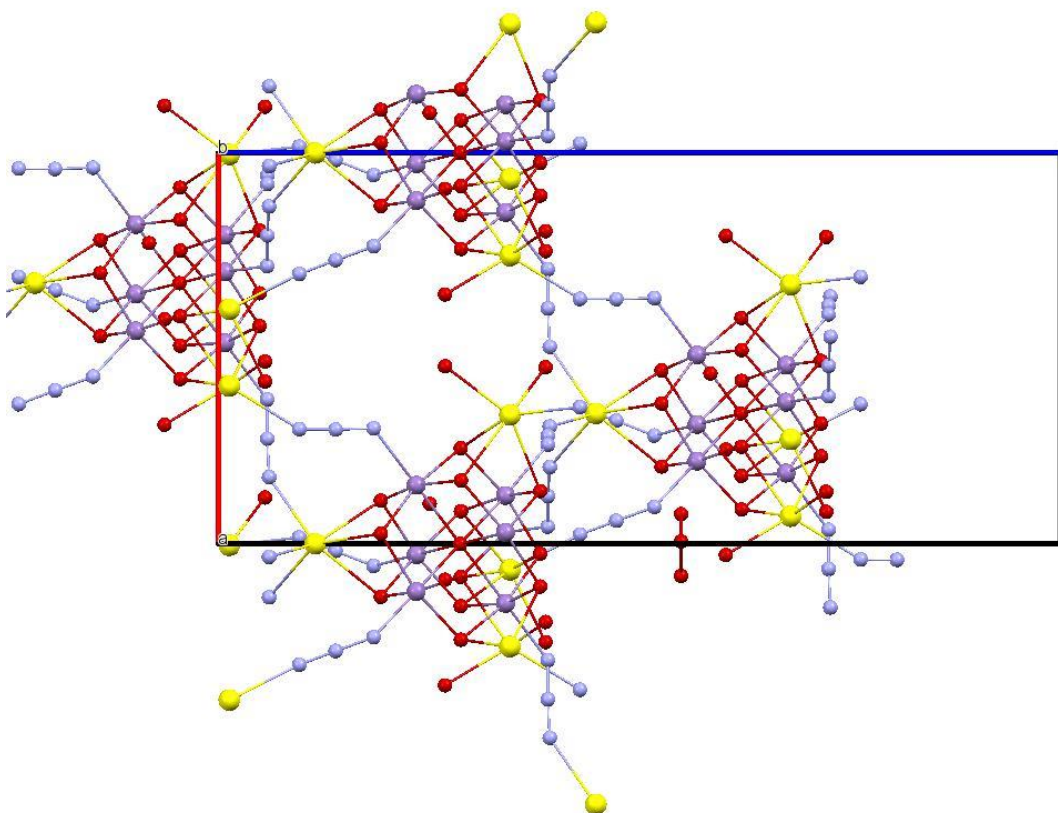


Figura 26: Comunicación de los cúmulos con N_3 del compuesto $[MnH_4Peol]$

Un cúmulo de 6 iones Mn están coordinados a un O^- central formando una estructura octaédrica casi perfecta con ángulos $\sim 90^\circ$ y $\sim 180^\circ$, cada Mn. En el cuarto grupo hidroxilo de H_4peol tiene un comportamiento igual al grupo metilo de H_3thme en el polímero reportado por Chandra Mondal en 2007, es decir, el grupo OH del puente neutro H_4peol no participa en la polimerización, como sucede con los grupos OH libres en los cuatro ligantes $(Hpeol)^{3-}$ coordinado directamente a los centros metálicos. Lo que predice un comportamiento globalmente antiferromagnético para el compuesto como podíamos observarlo anteriormente en RPE.

9. CONCLUSIONES

- Se sintetizó un nuevo compuesto de coordinación utilizando el ligante H₄peol, el ligante puente azido con cloruro de Mn²⁺, y se obtuvieron monocristales color café insolubles con una temperatura de descomposición de 273° C y con una estructura muy cercana a las de SMM.

- Por medio de la caracterización de UV-Vis en sólido se observan transiciones electrónicas *d-d* con una baja energía, lo que nos confirma que el compuesto obtenido es un compuesto de coordinación, como anteriormente se habló es una de las principales características que presenta este tipo de compuestos. Mediante esta espectroscopía y la construcción de OM se propone que el compuesto tiene una geometría octaédrica con la propuesta de estados de oxidación mixto de Mnⁿ⁺.

- La caracterización por IR muestra el espectro de un nuevo compuesto por el cambio en la forma de línea con señales ensanchadas y desplazadas hacia una menor energía y nuevas vibraciones típicas de compuestos de coordinación.

- La caracterización por RPE permitió determinar los estados de oxidación y de espín del ion Mn y se observó indirectamente al núcleo del manganeso por la interacción magnética del espín electrónico y el espín nuclear. Además, la relación de áreas o poblaciones de espín a 77 K y 300 K sugirien un orden antiferromagnético.

- Los estudios de DRX dieron como resultado que el compuesto no se encuentra reportado hasta ahora, y confirma la propuesta de una geometría octaédrica alrededor de los iones de manganeso, la que se hizo por los estudios de UV-Vis es correcta. Con la estructura resuelta

se confirma que el compuesto tiene un estado de oxidación que corresponde a $Mn^{2.666+}$; un compuesto de valencia mixta que sería Mn (II/III).

10. PROYECCIÓN DEL TRABAJO

Deben hacerse estudios más profundos del comportamiento magnético del compuesto porque es un fuerte candidato para tener las características de un magneto unimolecular.

Preparar otros compuestos de coordinación con este tipo de ligantes y con otros iones de transición o con mezcla de éstos, para obtener posibles magnetos unimoleculares.

Sería bueno que se probaran estos compuestos y tantos otros que ya hay en algunas de las aplicaciones de computación cuántica.

11 BIBLIOGRAFÍA

- Bert M. Weckhuysen, e. a. (1999). Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, 441-451.
- Brechin, E. K. (2005). Using tripodal alcohols to build high-spin molecules and single-molecule magnets. *Chemical Communications*, 5141-5153.
- Drago, R. S. (1992). *Physical methods for chemists*. Ft. Worth: Saunders College Pub.
- Elvers, B. (2014). *Ullmann's Fine Chemical*. Alemania: Wiley-VCH.
- Escuer, A. (2006). Azide as a Bringing Ligand and Magnetic Coupler in Transition Metal Clusters. *Inorganic Chemistry*, 4721-4736.
- Guillerm Aromí, S. P. (2005). Synthesis, structure and magnetic properties of a decametalllic Ni single-molecule magnet. *ChemComm*, 5038-5040.
- Huo, D.-B. e. (2017). Two new clusters with Mn (II)-Mn (IV) magnetic exchange from the use of polyalcohol ligands. *Journal of Coordination Chemistry*, 936-948.
- James E. Huhhey, e. a. (2005). *Química Inorgánica*. Oxford New York: Alfaomega.

- Karmakar, T. K. (2004). Magneto-Structural Correlations: Synthesis of a Family of End-On Azido-Bridged Manganese (II) Dinuclear Compounds with S=5 Spin Ground State. *Inorganic Chemistry*, 2391-2399.
- Koleske, J. V. (1995). *Paint and Coating Testing Manual*. Philadelphia, PA: ASTM International.
- Konar, S. (2003). Syntheses, Structural Analyses, and Magneto-Structural Correlations of Three Polymeric Fe(II) Complexes with Azide Ligand. *Inorganic Chemistry*, 5966-5973.
- Lis, T. (1980). Preparation, Structure, and Magnetic Properties of a Dodecanuclear Mixed-Valence. *Acta Crystallographica*, 2042-2046.
- Mondal., K. C. (2007). Azido-Bridged, Synthesis of a Mn₆ Cluster and Its Self-Assembly of an. *Inorganic Chemistry*, 5625-5629.
- Moragues-Canovás, M. e. (2006). Ferromagnetic Cobalt Metalloclusters. *Inorganic Chemistry*, 7038-7040.
- P. Atkins, e. a. (2006). *Química Inorgánica*. México: Mc Graw.
- Purcell, K. F., Kotz, J. C., & Beltrán, J. (1979). *Química Inorgánica*. Barcelona : Reverté.