



# **"Benemérita Universidad Autónoma de Puebla"**

Facultad de Ciencias Químicas

## **"Síntesis de compuestos de coordinación con $\text{Co}^{2+}$ , coligante picolinamido, ligante puente azido y su caracterización electrónica"**

Tesis presentada para obtener el título de:

Licenciatura en Química

**"Presenta: Cándida Pastor Ramírez "**

Asesor de tesis: Dra. Yasmi Reyes Ortega

Octubre 2015

# ÍNDICE

---

	Página
❖ RESUMEN	3
❖ INTRODUCCIÓN	4
❖ JUSTIFICACIÓN	5
❖ ANTECEDENTES	6
❖ HIPÓTESIS	12
❖ OBJETIVO (S) GENERAL Y ESPECÍFICOS	12
<b>CAPÍTULO I</b>	
<hr/>	
❖ <b>METODOLOGÍA</b>	
I.1 EQUIPOS, REACTIVOS Y CONDICIONES	13
I.2 MÉTODO DE SÍNTESIS TRADICIONAL	13
<b>CAPÍTULO II</b>	
<hr/>	
❖ <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
II.1 SÍNTESIS DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN	14
II.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICA	14
II.3 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS	15
II.4 CARACTERIZACIÓN POR INFRARROJO	21
II.5 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS	25
<b>CAPÍTULO III</b>	
<hr/>	
❖ <b>CONCLUSIONES</b>	29
❖ <b>BIBLIOGRAFÍA</b>	31

## RESUMEN

En este trabajo se presentan las condiciones reproducibles de reacción a partir de los ligantes 2-piridincaboxamido (pca), azido (puente) y  $\text{Co}^{2+}$ . Fue obtenido un solo compuesto  $[\text{Co}^{2+}(\text{pca})(\text{azido})]$  con punto de descomposición de  $240^\circ\text{C}$ , soluble en DMSO y agua. Por espectroscopia de UV-Vis se observaron las bandas con un  $\lambda_{\text{max}}$  en 247 nm asignada a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ , en 309 nm asignadas a las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$ , y en 542 nm, 622 nm las transiciones  $d \rightarrow d$  características de los compuestos de coordinación con iones de metales de transición. En espectroscopia de IR se observa la nueva banda  $\nu_{\text{Co-N}}$  en  $588.28 \text{ cm}^{-1}$ , las bandas características del pca,  $\nu_{\text{C=O}}$  en  $1618.27 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{\text{C-N}}$  en  $1404.17 \text{ cm}^{-1}$ , así como la banda del  $\text{N}_3^-$  coordinado en  $2056.11 \text{ cm}^{-1}$  y  $2027.18 \text{ cm}^{-1}$ . Finalmente se demuestra la formación de nuevos enlaces por la coordinación de los ligantes al  $\text{Co}^{2+}$  y se propone una estructura para dicho compuesto.

## INTRODUCCIÓN

El enfoque de la química sintética en este trabajo está dirigido a la obtención de nuevos compuestos con propiedades magnéticas. Los metales de transición que son los átomos centrales en los compuestos de coordinación, contienen orbitales de valencia parcialmente llenos que son capaces de coordinarse con ligantes para formar dichos compuestos. Varias teorías han sido utilizadas para la descripción de los compuestos de coordinación. La teoría de enlace valencia hace referencia a la hibridación de orbitales atómicos que tengan la orientación en el espacio que les permita aceptar pares de electrones de los ligantes para formar enlaces de coordinación covalente. La teoría de campo ligante describe el enlace en los compuestos de coordinación en términos de orbitales moleculares constituidos por los orbitales  $d$  del átomo metálico y los orbitales de los ligantes [1]. La teoría de campo cristalino, considera la interacción entre el metal y el ligante como una reacción ácido-base de Lewis, la base con pares de electrones sería el ligante y el aceptor serían los orbitales vacíos en el metal en su papel de ácido; sin embargo, muchas interacciones se deben a fuerzas electrostáticas, como es el caso de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , o moléculas polares que se unen con sus extremos negativos a pesar de la existencia de pares de electrones no compartidos. Cuando el ligante se aproxima al ion metálico sus orbitales  $d$  son perturbados por la carga negativa del ligante. Parte de la energía del ion y la de los ligantes se libera (el compuesto es estable) cuando los ligantes son atraídos hacia el metal central, pero existe también una repulsión entre los electrones externos del metal y las cargas negativas de los ligantes. Pero los orbitales  $d$  no se comportan de la misma manera bajo la influencia de un campo cristalino octaédrico, cuando los ligantes se aproximan, la orientación de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  en el plano  $xy$  y  $d_{z^2}$  en el eje  $z$ , entonces son repelidos con más fuerza que los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  que están orientados entre los ejes a los que se aproximan los ligantes, y es cuando se da el desdoblamiento de energía, los  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  aumentan su energía y los otros la disminuyen. Finalmente la teoría de orbitales moleculares propone que si dos núcleos se colocan a una distancia de equilibrio y se adicionan dos electrones, éstos entrarán en los orbitales moleculares, ésta teoría

ayuda a explicar el magnetismo de los compuestos de coordinación con iones de metales de transición y han dado un gran impulso a las investigaciones, haciéndolas más extensas y detalladas. [2].

La química de coordinación representa un área de investigación importante para la ciencia ya que existe un gran número de aplicaciones de éstas [3]. Los compuestos de coordinación de Co(II), no tan conocidos como los de Co(III) que fueron los primeros estudiados, son muy importantes, dado que el ion dispone de 7 electrones en los orbitales 3*d*. Esto hace que esos orbitales *d* rompan su degeneración porque interaccionan con los ligantes, permitiendo que se lleven a cabo transiciones electrónicas por absorción de energía del espectro visible, además de que provoca que el compuesto presente color, entre otras cosas [4].

En este trabajo de investigación se propone la síntesis de nuevos compuestos de coordinación a partir del coligante pca, azida (ligante puente) y Co<sup>2+</sup>. Así como el estudio de sus propiedades electrónicas por medio de las espectroscopias de UV-Vis e IR.

## JUSTIFICACIÓN

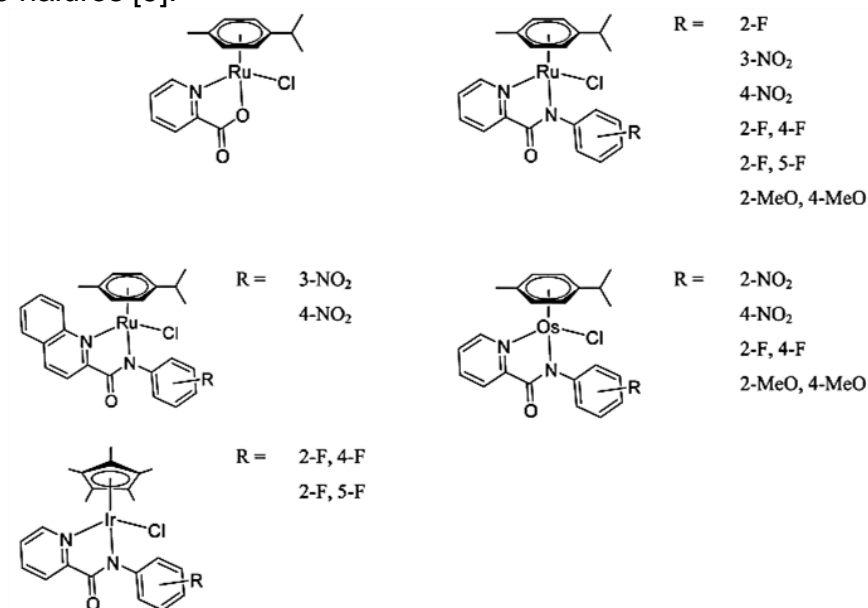
El interés en los compuestos de coordinación con iones de metales de transición reside generalmente en las propiedades físicas y químicas del ion metálico. Estos compuestos además de tener propiedades químicas importantes presentan propiedades físicas de gran interés, así como un extenso color característico de cada complejo, una estructura cristalina definida e importantes propiedades magnéticas [5]. Trabajos recientes de síntesis química para los compuestos de coordinación presentan la caracterización física y estructural de compuestos de iones de cobalto con un enfoque en sus propiedades magnéticas [6]. Con base en los resultados encontrados en estos trabajos se propone la obtención y caracterización de nuevos compuestos de Co<sup>2+</sup>, y el estudio de su estructura electrónica (UV-Vis, IR). El análisis de estos estudios nos informará acerca de la parte electrónica del compuesto de coordinación.

## ANTECEDENTES

Los compuestos de coordinación son especies que contienen un átomo o ion central (que puede ser un metal) rodeado por un grupo de iones o moléculas llamadas ligandos (de la palabra latina *ligare*, que significa “unir”) o agentes complejantes [3]. Los ligandos constituyen la esfera de coordinación del ion metálico en el complejo. El átomo del ligando que se coordina al ion metálico es el átomo donador de densidad electrónica, y el número de átomos donadores define el número de coordinación del ion metálico, que es el aceptor de electrones [4].

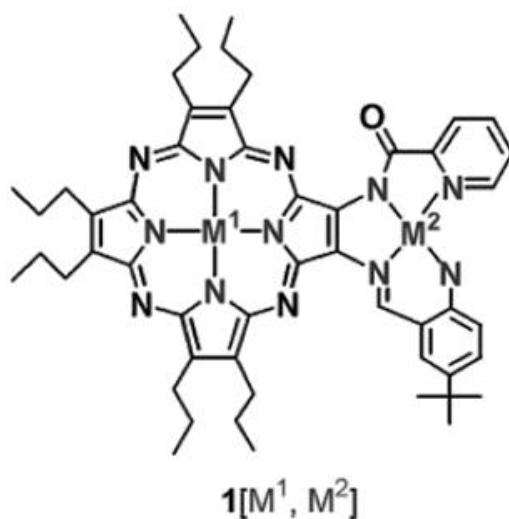
El interés en la química de coordinación del cobalto(II) utilizando ligandos conjugados catecolato y semiquinona, se ha extendido a estudios sobre los complejos que contienen grupos dioxieleno atados. Este trabajo informa la comunicación electrónica y comportamiento magnético que se presenta entre ambos centros metálicos en diferentes intervalos de temperatura [7].

El ligando propuesto a utilizar en esta investigación, *pca*, muestra una importante actividad biológica así como su actividad como inhibidor de la poli (ADP-Ribosa) sintetasa [8]. Otros estudios muestran la síntesis de complejos de iridio, rutenio, osmio y rodio que contienen al ligando *pca* (Figura 1), los cuales son usados como agentes anticancerígenos y muestran citotoxicidades prometedoras con la presencia de haluros [9].



**Figura 1.** Complejos de Ru, Ir y Os con derivados de *pca*.

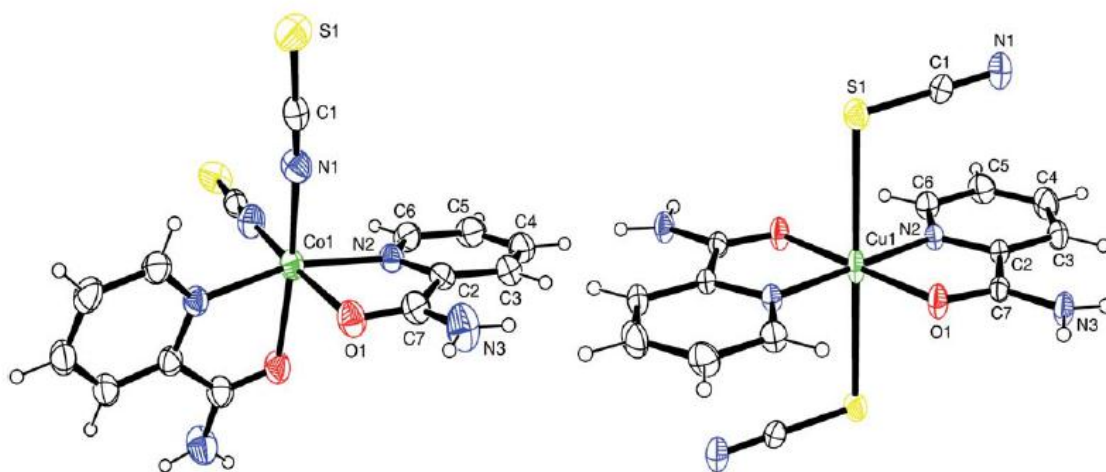
De igual manera, la síntesis de sistemas bimetalicos es de gran interés debido a sus aplicaciones en catálisis, así como en química biomimética. Para ello se utilizan quelatos mononucleares de ligantes híbridos salicilideno / picolinamida (Figura 2), los cuales se han sintetizados con iones metálicos tales como el Mn(III), Cu(II) y el catión VO(II). Estudios magnéticos mostraron que el cambio de acoplamiento de los pares de iones metálicos, Mn(III)Cl-Cu(II) y VO(II)-Cu(II), es mucho más fuerte que entre Cu(II) y Cu(II). Los cambios de acoplamiento son esencialmente los mismos que los que se determinó para la base de Schiff porfirazinas (pzs). Por lo tanto, el ligante híbrido elimina la dimerización encontrada que ocurre cuando Cu(II) se une a la periferia del bis(picolinamido)pzs y crea un sistema de ligante más robusto que las bases de Schiff pzs mientras que conserva la capacidad que muestran para promover el acoplamiento de espín entre  $M^1$  y  $M^2$  (Figura 2). Este resultado se explica por la orientación relativa de los orbitales magnéticos de los iones metálicos acoplados [10].



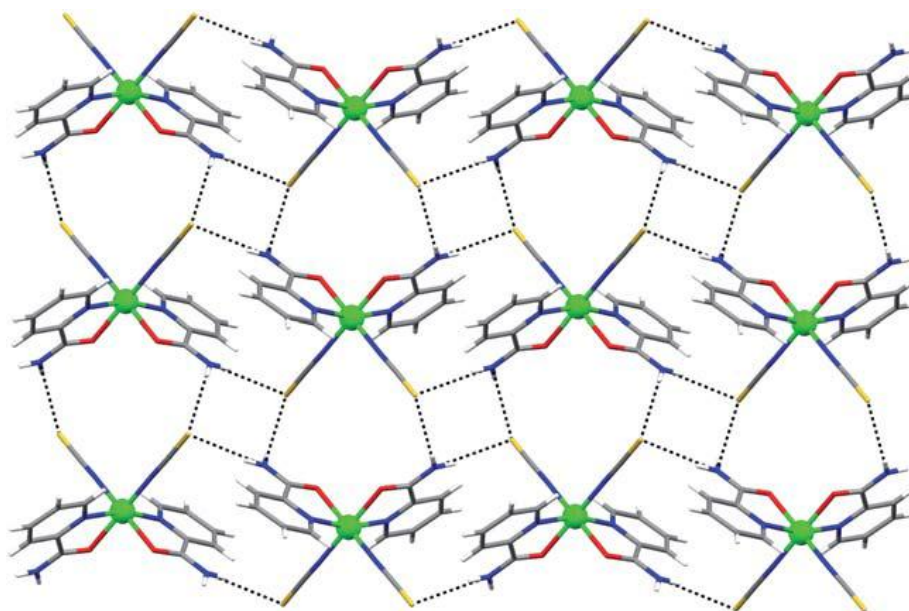
**Figura 2.** Dos sistemas que contienen salicilideno y picolinamida.

En otros trabajos abordan el autoensamble de moléculas orgánicas y bloques de construcción de metal-ion que puede producir una nueva generación de redes supramoleculares multidimensionales gracias a los enlaces no sólo metal-ligante,

sino también a varias interacciones moleculares (puentes de hidrógeno, interacción de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , C-H...interacción  $\pi$ , etc.). La estrategia sintética supramolecular empleada en este trabajo utiliza la capacidad de coordinación versátil del SCN-, como un ligante bifuncional, y picolinamido, preferentemente a N, O- como ligante bidentado, promoviendo un entorno de coordinación octaédrica alrededor del metal [M (NCS)<sub>2</sub>(pia)<sub>2</sub>], M=Co(II), Ni(II), y [Cu(SCN)<sub>2</sub>(pia)<sub>2</sub>] (Figuras 3 y 4) [11].



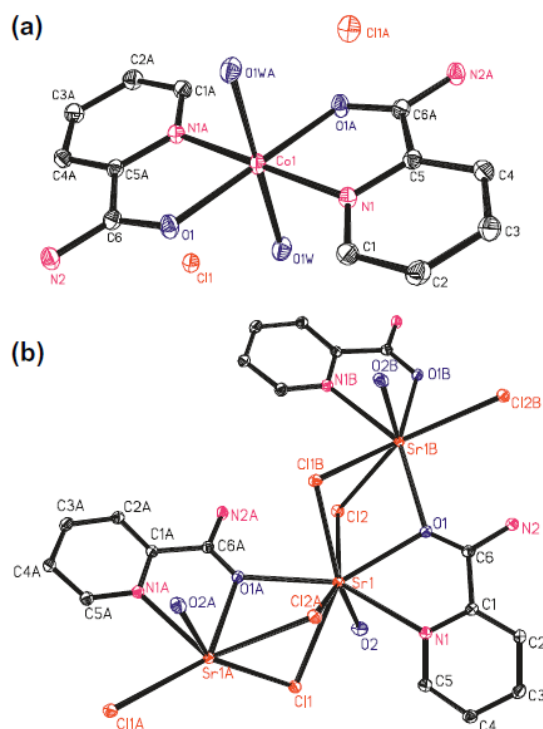
**Figura 3.** Diseños ORTEP de [Co (NCS)<sub>2</sub>(pia)<sub>2</sub>] y [Cu(SCN)<sub>2</sub>(pia)<sub>2</sub>] con el esquema de numeración de átomo. El diseño correspondiente a Ni (II) es muy similar al de Co(II).



**Figura 4.** Embalaje de cristal de [Co (NCS)<sub>2</sub>(pia)<sub>2</sub>] y [Ni (NCS)<sub>2</sub>(pia)<sub>2</sub>] visto en el plano (1 0 -1).



El grupo carboxamida en la estructura primaria de las proteínas es biológicamente significativa y un donante versátil en la síntesis de la química de coordinación. Las interacciones entre el metal y grupos amida son importantes. Para iones de metales de transición, por ejemplo, interacciones ion cobalto-amida, los complejos-Co con ligantes de piridina-amida se han sintetizado y caracterizado a causa de su actividad antibacteriana [12], éstos pueden formar polímeros de coordinación con buenas propiedades magnéticas, eléctricas o de catálisis a través de auto-ensamble [13-15], y también se utilizan para imitar las interacciones proteína-metal [16-17]. En otras investigaciones el campo de interacciones metal-amida es impulsado por intentar comprender las interacciones entre los iones metálicos y el nylon, una especie de polímero con grupos amida, en el que los iones metálicos pueden mejorar la estabilidad y propiedades de los materiales de nylon a través de interacciones metal-amida [18-19]. La síntesis de estructuras de coordinación formados por Co(II) y Sr(II) con nicotinamida, isonicotinamida y picolinamida son estudiadas y caracterizadas por difracción de rayos X, en la Figura 5 se muestran las formas de enlace de ambos metales, ya que estos pueden formar redes [20].



**Figura 5.** Las estructuras cristalinas de Co-pca (a) y Sr-pca (b).

Además, el ligante azido se ha utilizado para la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación ya que juega un papel importante en el campo del magnetismo molecular como un ligante puente debido a sus diversos modos de puenteo y su capacidad de transmitir eficazmente el acoplamiento magnético [21]. Los iones de cobre(II) normalmente poseen cuatro, cinco o seis estructuras coordinadas debido al efecto Jahn – Teller, el cual nos indica que el sistema experimentará una distorsión, de forma que algunos de estos niveles se estabilizaran y otros se desestabilizaran por la coordinación del ligante al ion metálico. El acoplamiento del complejo de cobre a los iones de azida, permite la formación de una nueva familia de compuestos magnéticos. Los ligantes azida coordinados al Cu(II) en la base de la pirámide de coordinación favorecen un fuerte acoplamiento magnético y los ángulos del puente Cu-N<sub>azido</sub>-Cu en los complejos **1-3** (Figura 6) son casi 101° que corresponden a la presencia de acoplamiento ferromagnético. Los puentes de azida en los modos de extremo a extremo aparecen en el complejo **3** que une a las azida puente cadenas 1D finales en una capa 2D [22].

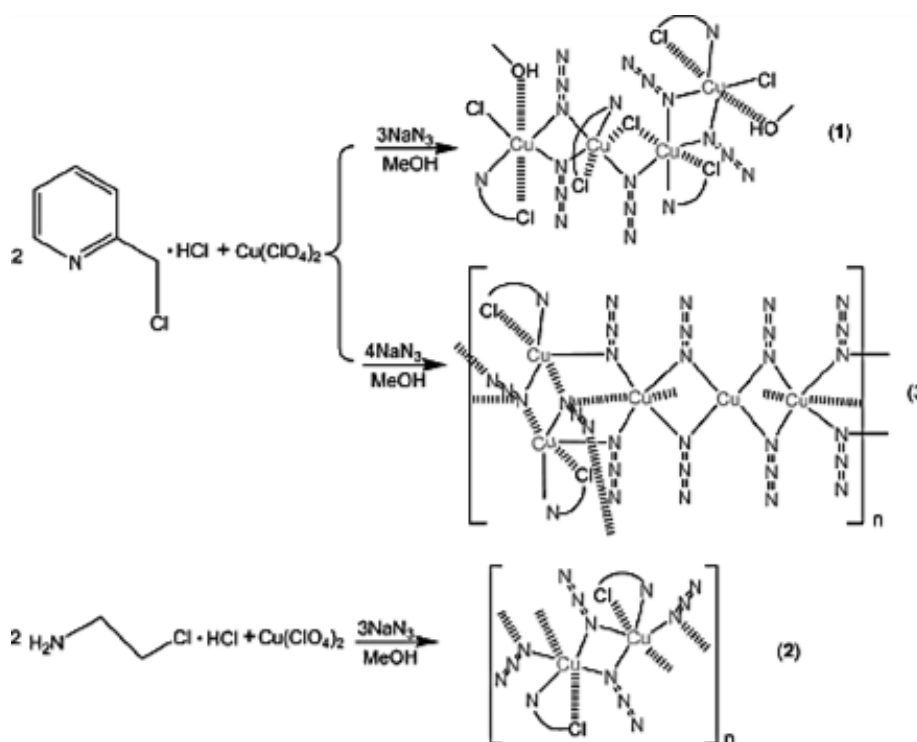


Figura 6. Complejos de Cu-N<sub>azido</sub>-Cu [15].

Otros estudios muestran que el ángulo Cu-N(azida)-Cu en este complejo se calculó en 89,1°. Éste es inusualmente bajo en comparación con el mismo ángulo en otros complejos binucleares azido-puente final. Aunque se esperaba una fuerte interacción ferromagnética entre los centros metálicos en el complejo el acoplamiento que en realidad se encontró es antiferromagnético, esto se debe a que la interacción magnética depende del modo de coordinación entre los iones metálicos y el puenteo del grupo azido [23]. En otros casos se presentan compuestos con un fuerte acoplamiento antiferromagnético que tienen grandes ángulos de puente azida ( $-2J > 780 \text{ cm}^{-1}$ ), mientras que en algunos se tienen ángulos de puente azida mucho más pequeñas y muestran antiferromagnetismo débil [24]. De igual manera otro compuesto ha caracterizado estructuralmente (Figura 7) y magnéticamente. Los estudios magnéticos mostraron que los acoplamientos ferromagnéticos ocurren entre los iones de cobalto(II) adyacentes a través de puentes de  $\text{N}_3^-$  y los acoplamientos antiferromagnéticos entre los iones de cobalto (II) y radicales orgánicos [25]. Una importante investigación es la de un compuesto de valencia mixta, compuesto trinuclear de cobalto, éste muestra actividades catalíticas eficientes hacia diversas olefinas y alcoholes con excelentes rendimientos, así como el momento magnético del ion cobalto (II) en un estado de espín alto [26].

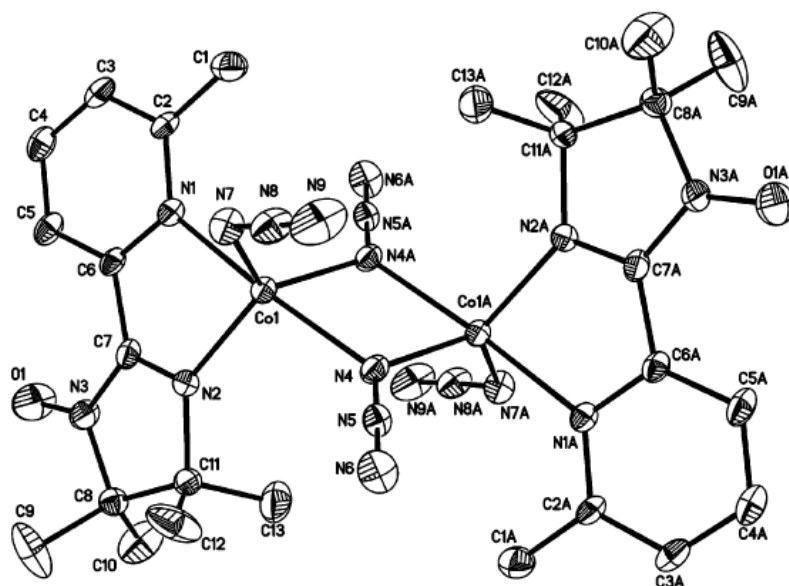


Figura 7. Diagrama ORTEP del compuesto de coordinación.

## **HIPÓTESIS**

Es posible sintetizar nuevos compuestos de coordinación utilizando como coligante picolinamido, ligante puente azido y Co(II) con estructuras electrónicas, espaciales y magnéticas de nuestro interés.

## **OBJETIVO GENERAL**

Obtener compuestos de coordinación con coligante picolinamido, ligante puente azido, Co(II) y caracterizarlos espacial y electrónicamente.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- 1.- Obtener compuestos de coordinación reproducibles por síntesis tradicional a partir del ligante pca, ligante puente azido y Co(II).
- 2.- Hacer la caracterización física del o los compuestos obtenidos mediante punto de fusión y solubilidad.
- 3.- Hacer la caracterización electrónica de los compuestos obtenidos por espectroscopia UV-Vis e IR.
- 4.- Determinar el peso molecular del compuesto mediante espectrometría de masas.
- 5.- Caracterizar la estructura espacial del compuesto en caso de obtener un monocristal.

## CAPITULO I

---

### MÉTODOLOGIA

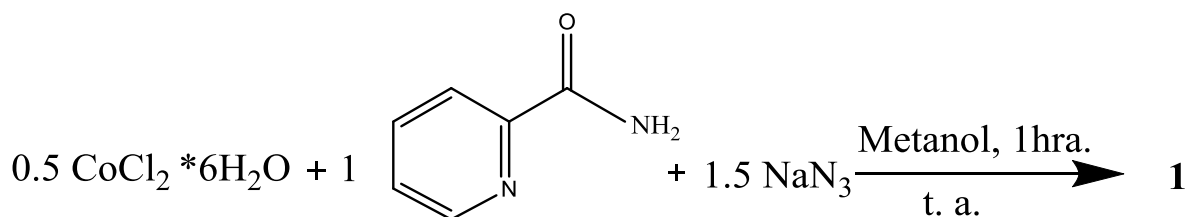
#### I.1 EQUIPOS, REACTIVOS Y CONDICIONES.

Los reactivos ocupados fueron adquiridos de los laboratorios Sigma-Aldrich y utilizados sin previa purificación. Los disolventes fueron obtenidos grado industrial y utilizados con previa filtración y destilación. En la determinación del punto de fusión se utilizó el equipo marca SEV. Para la caracterización electrónica mediante IR se utilizó un espectrofotómetro Nicolet-Magna-IR 750 con pastillas comprimidas de KBr en la zona media de  $4000-400\text{cm}^{-1}$ . Los espectros de UV-Vis, se obtuvieron en un espectrofotómetro Shimadzu UV-3100S, en la zona de 2200-200nm en una disolución de agua a una concentración de  $1.24 \times 10^{-5}$  M. Todo se llevó acabo a temperatura ambiente.

#### I.2 MÉTODO DE SÍNTESIS TRADICIONAL

Para la obtención de los compuestos de coordinación se propone el método de síntesis tradicional [4], estableciendo las condiciones óptimas y reproducibles de reacción. Los complejos metálicos se preparan generalmente por la reacción entre una sal del metal con alguna otra molécula o ion [3]. En este trabajo se utiliza  $\text{CoCl}_2$ , el ligante pca, azida sódica en una disolución de metanol (Figura 8).

En un matraz de bola de 100 ml se adiciona 1 mmol de pca disueltos en 5 ml de metanol, a continuación se le agrega 0.5 mmol de  $\text{CoCl}_2$  disueltos en 10 ml de metanol, el color de la disolución es rosa, se deja en agitación magnética por media hora y después se le agrega 1.5 mmol de  $\text{NaN}_3$  disueltos en una mezcla 1/3 ml de agua/metanol respectivamente. Se mantiene a temperatura ambiente por media hora y posteriormente se detiene la reacción. El color de la disolución final es guinda, la cual se filtra y se deja en un vaso de precipitado para que se evapore el disolvente. Después de dos días se obtienen cristales guindas que se filtran.



**Figura 8.** Esquema de reacción reproducible y óptima.

## CAPITULO II

---

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### II.1 SINTESIS DEL COMPUESTOS DE COORDINACION

La síntesis del compuesto de coordinación se llevó a cabo por síntesis tradicional, este método consiste en la reacción entre una sal de un metal en disolución y los ligantes, los cuales tienen pares de electrones disponibles para unirse al metal. El compuesto se prepara haciendo una disolución de metanol con la sal de cobalto, obteniendo una disolución color morada, de igual manera se prepara una disolución de metanol con el pca y se pone en agitación para lograr una mezcla homogénea, obteniendo una disolución rosa, el cambio de color indica que a temperatura ambiente el ligante es capaz de coordinarse al cobalto, después de un tiempo se le agrega el ligante azido, el cual se coordina rápidamente al cobalto presentando una disolución guinda. La formación del compuesto de coordinación representa una reacción ácido-base. En este caso los iones cobalto representan el ácido y los ligantes pca y azido actúan como base. La disolución se deja evaporar lentamente hasta que se obtienen cristales guindas.

#### II.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICA

En la caracterización física de **1** por punto de fusión, la cual informa acerca de la pureza del compuesto, se observó la temperatura de descomposición y se efectuaron las pruebas de solubilidad, así como el cálculo del rendimiento total de la reacción (Tabla 1).

Tabla 1. Características principales de 1.

Producto	Color	Punto de descomposición	Solubilidad	Rendimiento
1	Cristales guindas	240°C.	Agua, DMSO, DMF, THF.	52.58%
pca	Polvo policristalino blanco	100-101	Agua	

### II.3 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE UV-Vis

La espectroscopia de UV-Vis permite el análisis de moléculas basándose en la medida de absorción de la luz que se produce al interaccionar la radiación UV o visible del espectro electromagnético, con la molécula, y promocionar al electrón de un estado basal a un estado excitado. La luz absorbida está dentro de la zona de 180 a 800 nm. En una molécula los electrones se encuentran en diferentes tipos de orbitales moleculares ( $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  enlazantes, antienlazantes y no enlazantes) con diferentes energías en el estado basal. Estos electrones pueden ser excitados hacia orbitales moleculares de mayor energía dando lugar a varios estados excitados posibles como se muestran en la Figura 9, y como consecuencia van a transitar desde el estado basal hacia esos estados excitados [27].

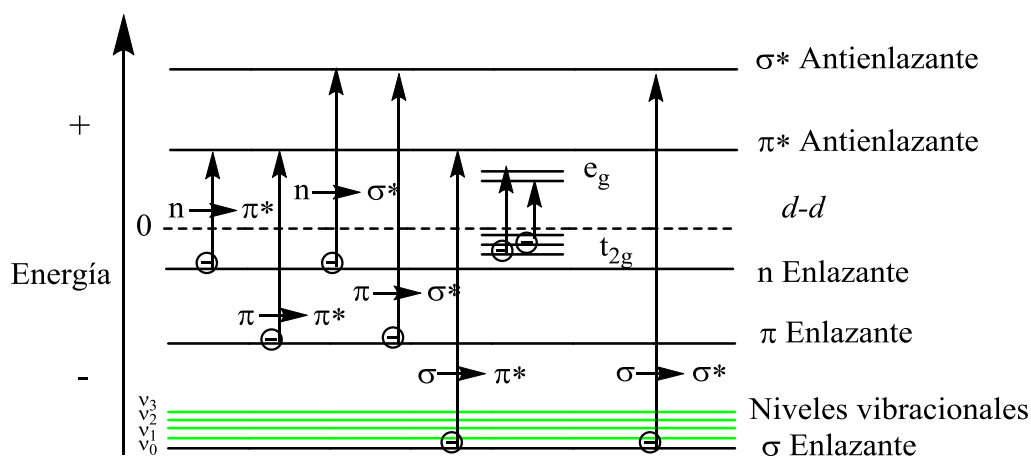


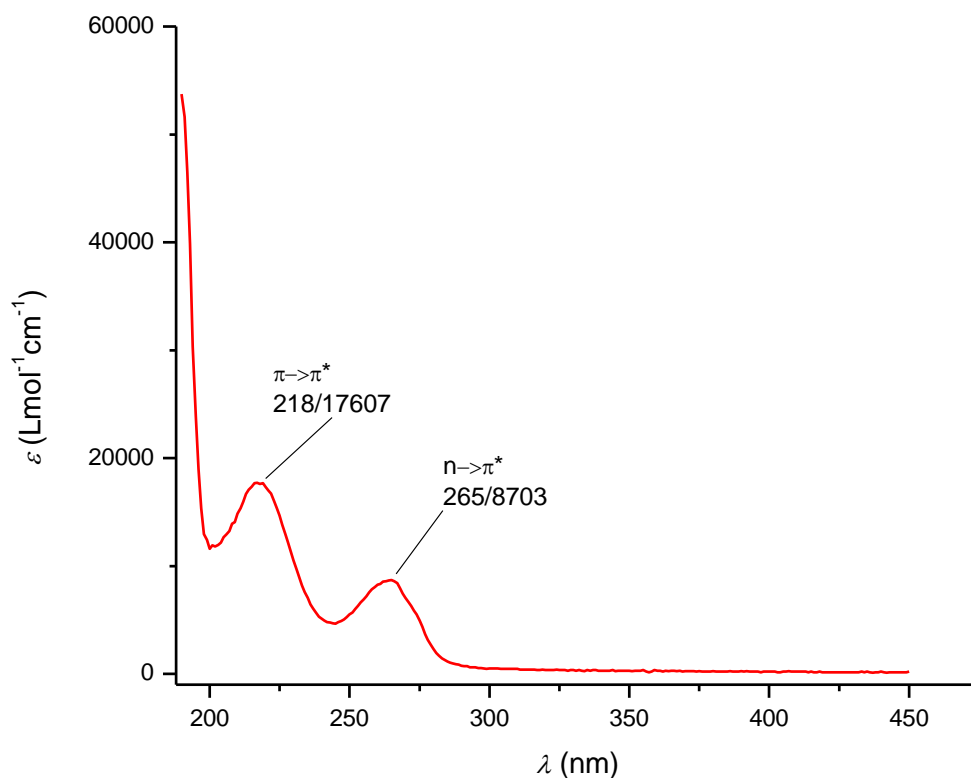
Figura 9. Diagrama de transiciones electrónicas.

La probabilidad de que una transición electrónica ocurra está determinada por las siguientes reglas de selección de esta espectroscopia:

- La regla de multiplicidad de espín: Únicamente las transiciones entre estados de la misma multiplicidad son permitidas, las cuales implican una promoción de los electrones del estado basal al estado excitado sin que cambie su espín.
- La regla de Laporte o de simetría: Para moléculas con un centro de simetría las transiciones permitidas van de un estado basal  $u$  a un estado excitado  $g$  o viceversa  $u \rightarrow g$  y  $g \rightarrow u$ , pero transiciones de  $g \rightarrow g$ ;  $u \rightarrow u$  son prohibidas porque van de un estado basal a un excitado de la misma simetría [1].
- Para moléculas sin un centro de simetría, las transiciones permitidas dependen de la simetría de su estado inicial y final [27].

En la caracterización electrónica de **1** a través de la espectroscopia UV-Vis se puede observar el desplazamiento de las transiciones permitidas  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  características del pca (Figura 10) [8] como consecuencia de la coordinación del ligante al centro metálico. Las bandas de transiciones prohibidas  $d-d$ , características de los compuestos de coordinación de Co(II) se pueden observar en el espectro de UV-Vis de **1** [7].





**Figura 10.** Espectro de UV-Vis de **1** en agua con gaussianas.

En la Tabla 2 se muestran los valores del desplazamiento de las transiciones electrónicas observadas en los espectros de los ligantes *pca* y  $\text{NaN}_3$  comparándolos con el producto obtenido y la aparición de dos nuevas transiciones *d-d*.

**Tabla 2.** Valores y asignación de las transiciones electrónicas de la materia prima y **1**.

Compuesto	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$
<i>pca</i>	218	265	-
$\text{NaN}_3$	-	-	-
<b>1</b>	247	309	550

Los compuestos de coordinación del  $\text{Co}^{2+}$  disponen de 7 electrones en los orbitales  $3d$ , esto hace que el desdoblamiento de esos orbitales en función de la interacción con los ligantes, permita transiciones electrónicas por absorción de energía en el espectro UV-Vis.

La serie espectroquímica de Tsuchida, clasifica a los ligantes de acuerdo a la fuerza de dicho ligante en la interacción con los iones centrales, en este caso el  $\text{Co}^{2+}$ , sería:

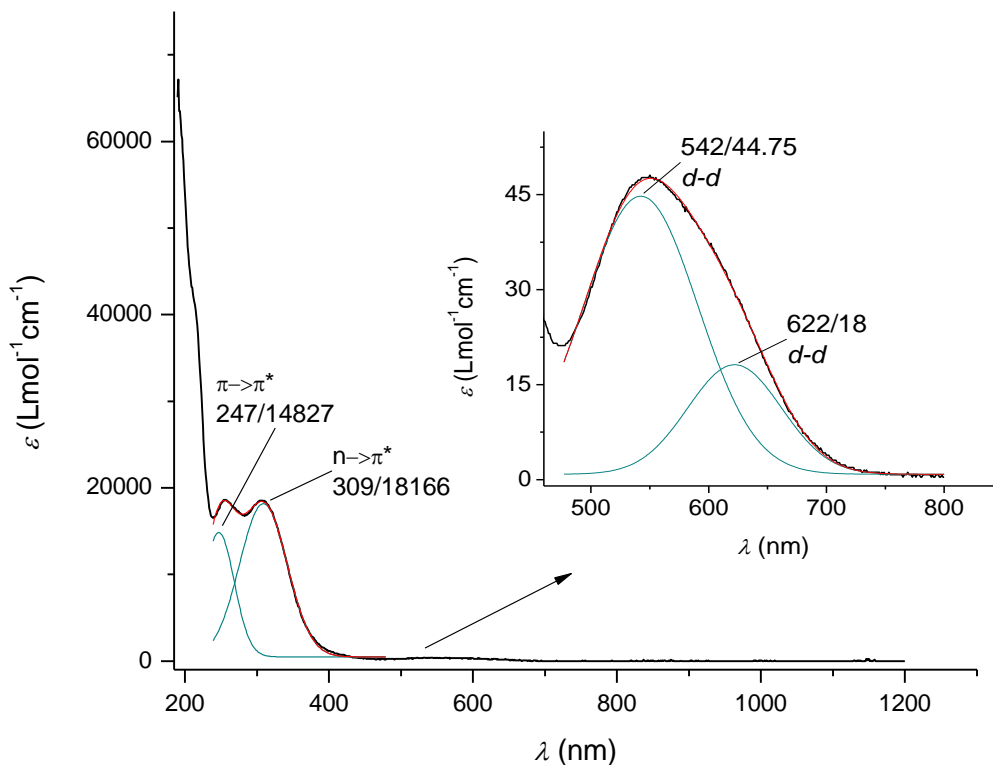


Cuanto mayor sea la interacción con los orbitales  $d$ , según su orientación espacial, mayor es el desdoblamiento, y por lo tanto, mayor será la diferencia de energía y menor longitud de onda. En función de la radiación absorbida en la Tabla 3 se muestran los colores complementarios y la energía aproximada de cada compuesto.

**Tabla 3.** Colores complementarios de acuerdo a la longitud de onda absorbida.

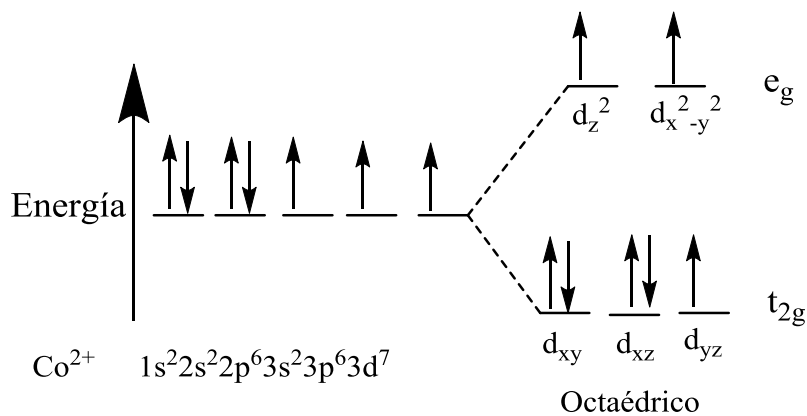
Radiación absorbida	UV	Violeta	Indigo	Azul	Azul verdoso	Verde	Amarillo limón	Amarillo	Naranja	Rojo	Púrpura
$\lambda$ (nm)	<400	410	430	480	500	530	560	580	610	680	720
Energía ( $\text{cm}^{-1}$ )	25000	24400	23200	20800	20000	18900	17900	17300	16400	14700	13900
Color del compuesto	Incoloro	Amarillo limón	Amarillo	Naranja	Rojo	Púrpura	Violeta	Indigo	Azul	Azul verdoso	Verde
											

Mediante un ajuste con funciones gaussianas es posible conocer el número exacto y las energías de transiciones contenidas en cada banda (Figura 11).



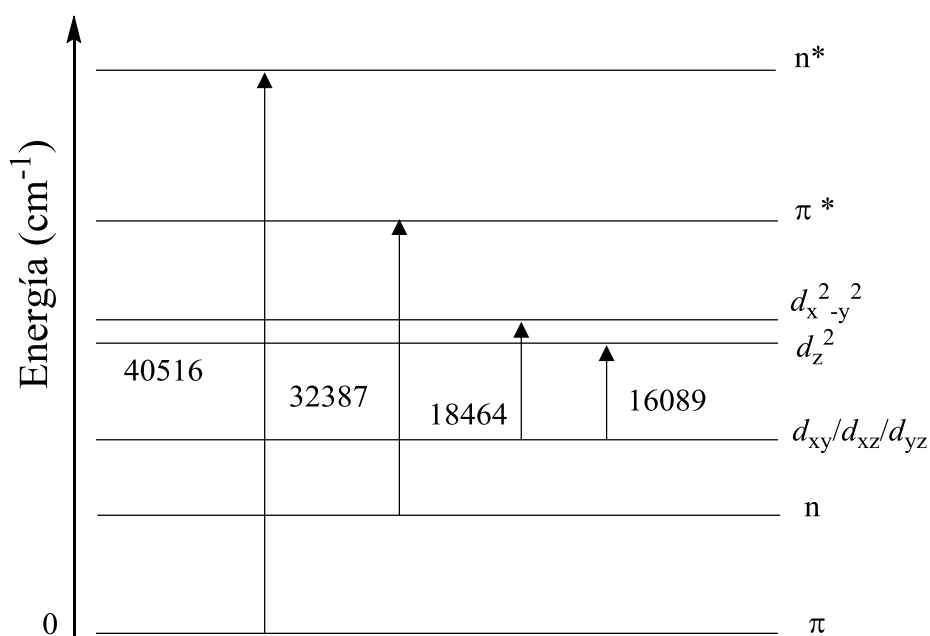
**Figura 11.** Espectro de UV-Vis de **1** en agua con gaussianas.

En el compuesto **1** se propone una geometría octaédrica de espín alto por lo que tendría la siguiente configuración, de acuerdo a los 7 electrones *d* del  $\text{Co}^{2+}$  (Figura 12).



**Figura 12.** Diagrama de niveles energéticos para el ion  $\text{Co}^{2+}$  en geometría Octaédrica de espín alto.

Al realizar los diagramas de orbitales moleculares encontramos dos bandas de absorción, una en  $\lambda_{\max} = 247\text{nm}$ , asignada a la transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $\lambda_{\max} = 309\text{ nm}$ , para la transición electrónica  $n \rightarrow \pi^*$  sabemos que los ligantes al tomar una disposición alrededor del  $\text{Co}^{2+}$  pueden provocar una distorsión en el orbital  $d_z^2$  por la coordinación del ligante azido; además de observar una modificación en las energías absorbidas (Figura 13). La geometría octaédrica implica una mayor absorción de energía para que los electrones pasen a estados de mayor energía, mientras que otras geometrías como la tetraédrica o plano cuadrada implican una menor.



**Figura 13.** Diagrama de Orbitales Moleculares y transiciones electrónicas en la espectroscopia UV-Vis de 1.

En la Tabla 4 se muestran los valores de las longitudes de onda, absorbancias, energías y absortividades molares calculadas mediante la Ley de Lambert Beer de 1.

**Tabla 4.** Valores de las longitudes de onda, absorbancias, energías y absortividades molares de 1.

$\lambda_{\max}(\text{nm})$	Absorbancia	$E(\text{cm}^{-1})$	$\varepsilon(\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1})$
247	0.18855	40516.53	14827
309	0.22573	32387.00	18166
542	0.11739	18464.18	44.75
622	0.0444	16089.36	18

De acuerdo a la espectroscopia de UV-Vis podemos decir que hay presencia de un compuesto de coordinación de  $\text{Co}^{2+}$  con geometría octaédrica distorsionada de espín alto  $s = 1$ , que de acuerdo a las energías calculadas complementan la información de la estructura propuesta.

#### II.4 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE IR

Todas las moléculas tienen una cierta cantidad de energía y están en movimiento constante. Los enlaces de una molécula presentan transiciones vibracionales que se llevan a cabo entre un estado electrónico vibracional basal y otro excitado. Los movimientos de los átomos que preservan el centro de masa molecular y se realizan de forma auto-repetitiva y acoplada se denominan modos normales o vibraciones normales [27].

Cada forma en la cual una molécula puede vibrar se llama modo normal. Un sistema de  $N$  átomos no combinados y con libertad para moverse en el espacio tridimensional posee  $3N$  grados de traslación. Si los  $N$  átomos están combinados formando una molécula, el número total de grados de libertad sigue siendo igual a  $3N$ . Sin embargo, en una molécula se necesitan tres grados de libertad para describir la traslación del centro de gravedad de la misma. En las moléculas no lineales se necesitan otros tres grados de libertad para describir la rotación de la molécula, ya que toda rotación se puede descomponer en tres componentes alrededor de tres ejes perpendiculares. Si aceptamos que solamente hay tres tipos de movimientos, tendremos entonces que el total de los grados de libertad de traslación, más los de vibración, más los de rotación, es igual a  $3N$ , lo que significa que quedan  $3N-6$  (3 de traslación y 3 de rotación) coordenadas para describir los

movimientos de los átomos unos con relación a otros, para una orientación dada de la molécula. Las moléculas lineales exigen solamente dos coordenadas rotacionales, por lo cual poseen  $3N-5$  grados de libertad vibracionales [28].

Cada modo normal tiene una frecuencia que depende de una manera complicada de las masas de los átomos que se mueven en la vibración y de las constantes de fuerza asociadas con los movimientos involucrados.

La cantidad de energía que contiene una molécula no es variable en forma continua, es decir, no puede tener o absorber cualquier cantidad de energía, por eso se dice que está *cuantizada*; esto es, una molécula únicamente puede estirarse o doblarse en frecuencias específicas que corresponden a niveles de energía específicos [29]. Existen dos reglas de selección para la espectroscopia de infrarrojo:

1<sup>a</sup>. Establece que para que una molécula absorba radiación infrarroja debe de existir un cambio en el momento dipolar eléctrico de la molécula mientras ésta vibra.

2<sup>a</sup>. Sólo son permitidas las transiciones en estados vibracionales consecutivos:  $\Delta \nu = \pm 1$ . Al ser IR una espectroscopia de absorción y no de emisión,  $\Delta \nu = +1$ . La banda más importante de una banda de un modo vibracional es la debida a la transición entre el estado más poblado y el primer estado excitado  $\nu_0 = 0 \rightarrow \nu_1 = 1$  y recibe el nombre de banda fundamental [28].

En la caracterización electrónica por espectroscopia de IR se observan las bandas características de los ligantes  $\text{pca}$  y  $\text{N}_3^-$ , afectados por la coordinación al centro metálico, de igual manera la presencia, desaparición y cambios en las intensidades de las bandas.

En **1** se observa la banda de vibración de estiramiento característica del carbonilo del grupo funcional amida,  $\nu_{\text{C=O}} = 1664 \text{ cm}^{-1}$ , desplazada a una energía menor en  $1618 \text{ cm}^{-1}$ , esto se debe a que el enlace va perdiendo el carácter de doble enlace, a un enlace sencillo por la donación de densidad electrónica al átomo del sodio, por lo tanto se requiere menos energía para que éste enlace vibre. De igual manera se observan dos bandas asignadas a un cambio importante en las energías de acuerdo a los dos tipos de coordinación del  $\text{-N}_3$  una en  $2056 \text{ cm}^{-1}$ , desplazada a energías menores por la coordinación al ion metálico y otra de  $2027 \text{ cm}^{-1}$  por la

interacción de los iones de  $\text{Na}^+$  al átomo de O del pca por el carácter básico de Lewis. Las bandas características de los enlaces  $\nu_{\text{C-N}}$  en  $1392\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{\text{C-C-N}}$  en  $518\text{ cm}^{-1}$ , son desplazadas a  $1404\text{ cm}^{-1}$  y  $499\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, debido a la coordinación del N al Co. Así mismo se observa la aparición de una banda correspondiente al enlace Co-N en  $588\text{ cm}^{-1}$  (Tabla 5).

**Tabla 5.** Comparación de las bandas de infrarrojo del producto obtenido con la materia prima.

Compuesto	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) C=O	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) -N <sub>3</sub>	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) C-N	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) Co-N	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) C-C-N
pca	1664.56		1392.60	-	520.79
NaN <sub>3</sub>	-	2127.47	-	-	
1	1618.27	2056.11, 2027.18	1404.17	588.28	499.56

Finalmente al comparar los espectros de los ligantes pca, NaN<sub>3</sub> y **1**, como puede observarse en la Figura 14, el desplazamiento de las bandas características  $\nu_{\text{C=O}}$ ,  $\nu_{\text{C-N}}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$ ,  $\nu_{\text{C-C-N}}$ , así como la aparición de la banda  $\nu_{\text{Co-N}}$ , están de acuerdo con la estructura que se propone [13, 20].

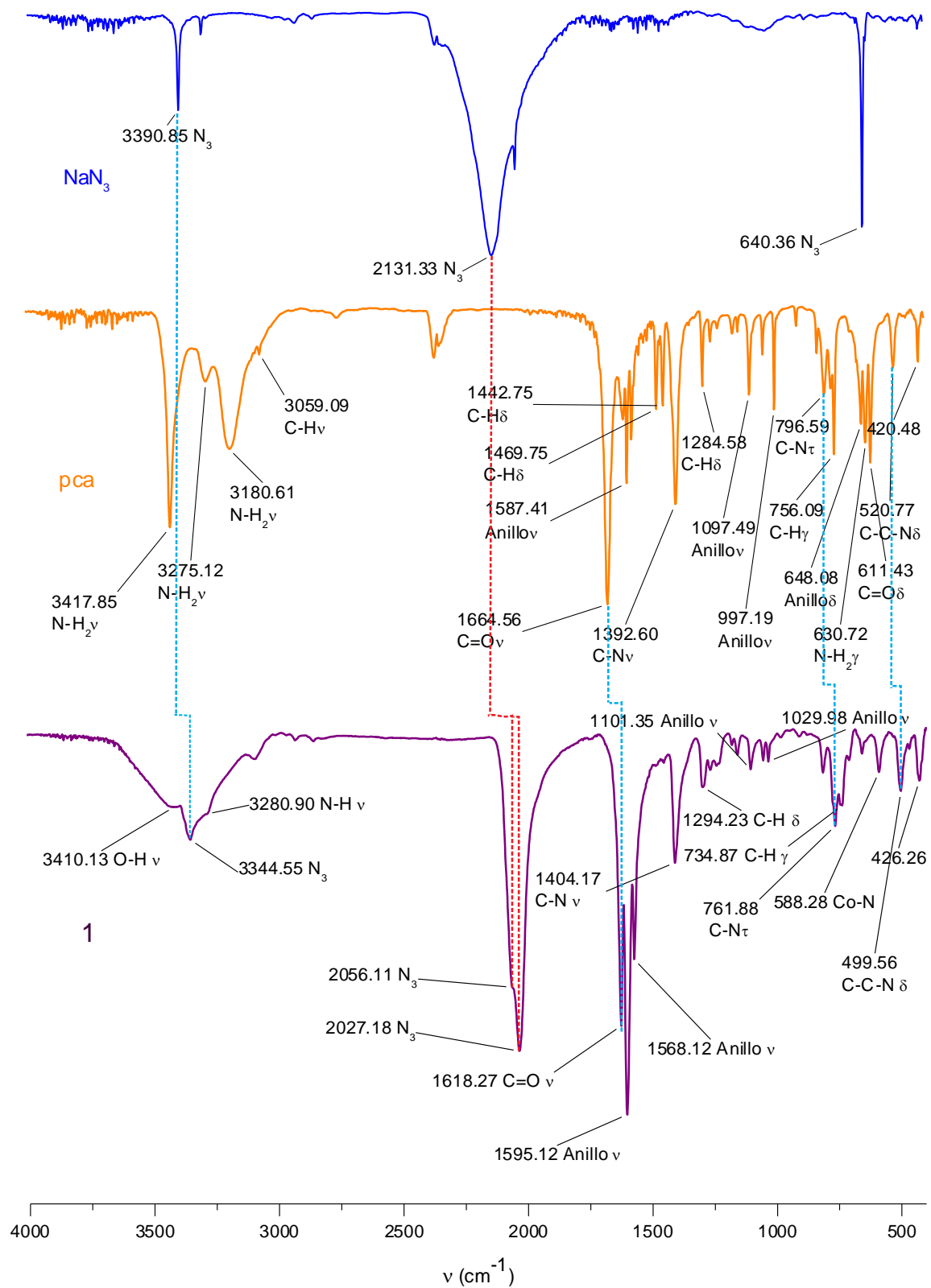


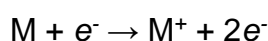
Figura 14. Espectros de IR del  $\text{NaN}_3$ , *pca* y de **1** en pastillas de KBr.



## II.5 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La espectrometría de masas es una técnica analítica que proporciona información tanto cualitativa (estructura) como cuantitativa (masa molecular o concentración) de las moléculas analizadas previamente convertida en iones (FAB<sup>+</sup>, FAB<sup>-</sup>). Es decir, estudia la masa de los átomos, moléculas o fragmentos de moléculas y está diseñada para provocar la ionización y fragmentación de una molécula, bombardeándola con partículas de elevada energía, tales como electrones. Analizando la mezcla de fragmentos iónicos resultante, determinando su relación de masa/carga para medir su abundancia relativa, cuyo valor es expresado en porcentaje; éste último se obtiene dividiendo el número de átomos de un isótopo entre el número total de átomos del elemento al que pertenece.

El bombardeo de una molécula con partículas de elevada energía puede conducir a la separación de uno de los electrones de la molécula:

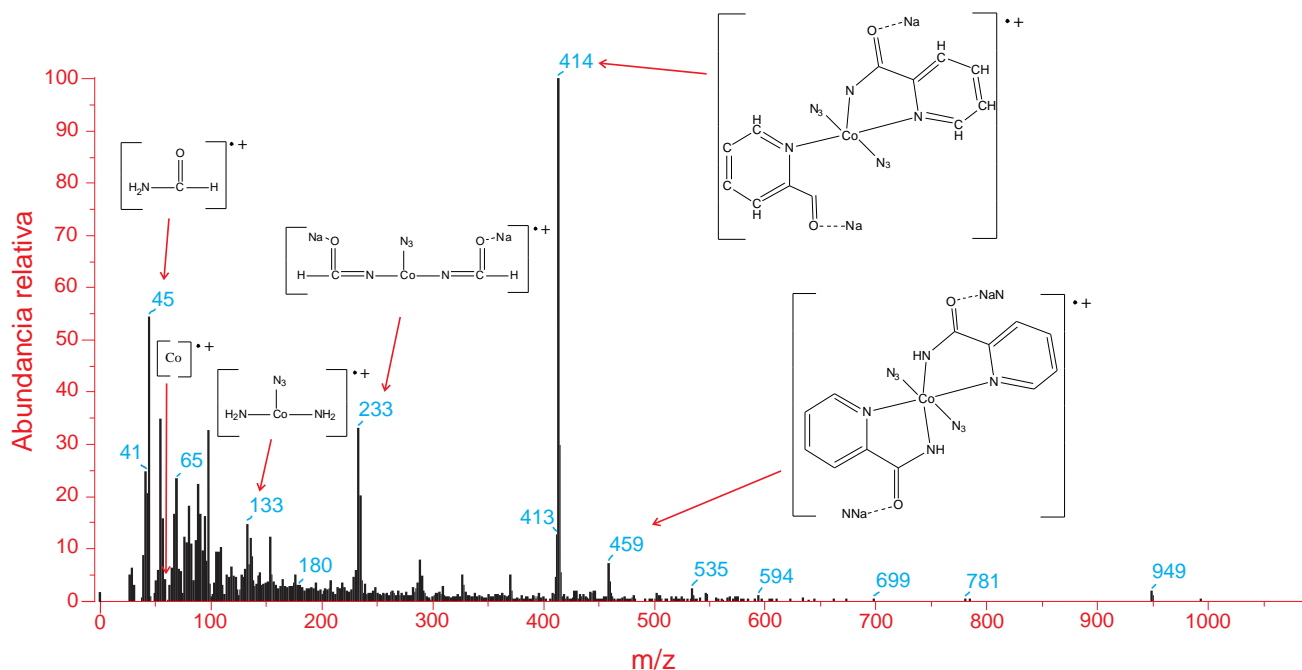


El ion con carga positiva resultante, se denomina ion molecular, y como su masa ( $m/e$ , donde  $e = 1$ ) puede ser medida con gran precisión en un espectrómetro de masas [29].

Debido a la existencia de isótopos en los diferentes elementos es posible observar características particulares para moléculas formadas por un grupo específico de átomos. Esta información facilita la asignación y caracterización de las señales detectadas por la ruptura de una molécula en el espectrómetro de masas. La distribución isotópica, que es característica de un elemento en particular, se presenta como un arreglo de señales correspondientes a cada uno de los isótopos del elemento, con intensidades proporcionales a las abundancias de cada isótopo. La distribución o contribución isotópica es definitiva en la asignación de una señal a un fragmento molecular, y por lo tanto, es una contribución para conocer la estructura de un compuesto [30].

Se obtuvo el espectro de masas de **1** con los fragmentos correspondientes (Figura 15); se encontró la señal con la distribución isotópica característica del Co<sup>59</sup>.

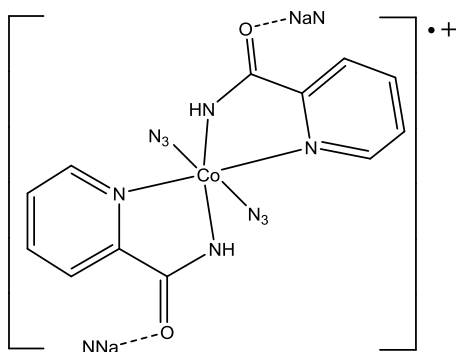
Algunas de las señales que se observan en el espectro corresponden a los fragmentos generados por la matriz utilizada en el análisis (NBA).



**Figura 15.** Espectro de masas de **1** con los fragmentos moleculares observados en una matriz de NBA.

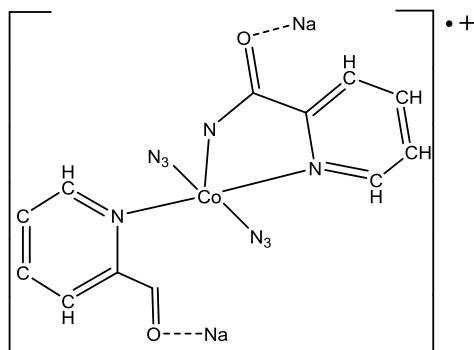
De acuerdo a la estructura que se propone se asignaron los picos encontrados en la siguiente fragmentación del compuesto.

El pico ion molecular que se presenta con una relación de  $m/z = 459$  representa el fragmento de peso molecular igual a 459 g/mol que corresponde a  $[C_{12}H_{10}CoN_{12}Na_2O_2]$  con pérdida de 4 nitrógenos,  $[C_{12}H_{10}CoN_{14}Na_2O_2] - 4N$  (Figura 16).



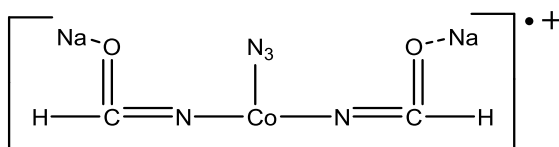
**Figura 16.** Estructura teórica del pico ion molecular para  $[CoC_{12}H_{10}N_{12}Na_2O_2]$ .

El fragmento  $[\text{CoC}_{12}\text{H}_7\text{N}_9\text{Na}_2\text{O}_2]$  con un peso molecular de 414 g/mol corresponde al compuesto de la Figura 17 cuyo pico ion molecular se presenta con una relación de  $m/z = 414$ .



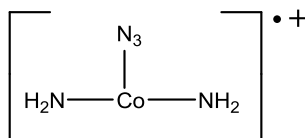
**Figura 17.** Estructura teórica del pico ion molecular con relación de  $m/z = 414$ .

El fragmento  $[\text{CoC}_2\text{H}_2\text{N}_5\text{Na}_2\text{O}_2]$  con un peso molecular de 233 g/mol corresponde al compuesto de la Figura 18 cuyo pico ion molecular se presenta con una relación de  $m/z = 233$ .



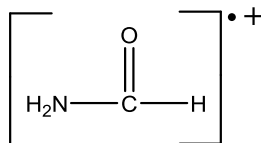
**Figura 18.** Estructura teórica del pico ion molecular con relación de  $m/z = 233$ .

El fragmento  $[\text{CoH}_4\text{N}_5]$  con un peso molecular de 133 g/mol corresponde al compuesto de la Figura 19 cuyo pico ion molecular se presenta con una relación de  $m/z = 133$ .



**Figura 19.** Estructura teórica del pico ion molecular con relación de  $m/z = 133$ .

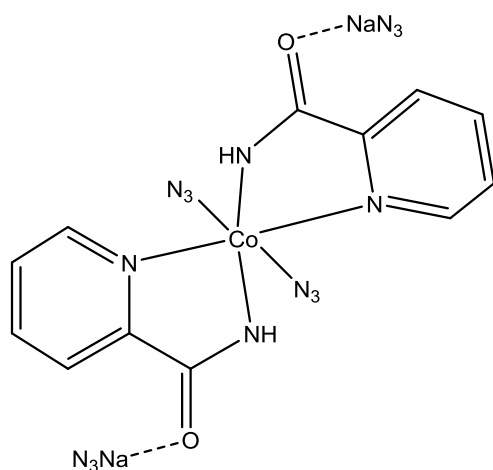
Por último el fragmento  $[\text{COH}_3\text{N}]$  con un peso molecular de 45 g/mol corresponde al compuesto de la Figura 20 cuyo pico ion molecular se presenta con una relación de  $m/z = 45$ .



**Figura 20.** Estructura teórica del pico ion molecular con relación de  $m/z = 45$ .

De acuerdo a los fragmentos obtenidos en el análisis de EM podemos tener más certeza de que la estructura propuesta, con un peso molecular de 515 g/mol - 56g/mol de 4 nitrógenos igual a 459 g/mol, es altamente probable. Además, la coordinación del pca al cobalto y de los dos tipos del ligante azido observado en IR soportan perfectamente la estructura propuesta, así como el análisis realizado de las demás espectroscopias.

Debido a que no se obtuvo un monocristal de **1**, no se resolvió la estructura espacial del compuesto, pero de acuerdo a la literatura y a una comparación de los espectros se concluye que el cambio en las vibraciones de los ligantes se debe a la coordinación del N del anillo piridínico y el N de la amida al  $\text{Co}^{2+}$ , de igual manera se tiene una azida coordinada al ión metálico y otra enlazada al O del pca, así como la aparición de la nueva banda Co-N (Figura 19) [20].



**Figura 19.** Estructura molecular propuesta para **1**.

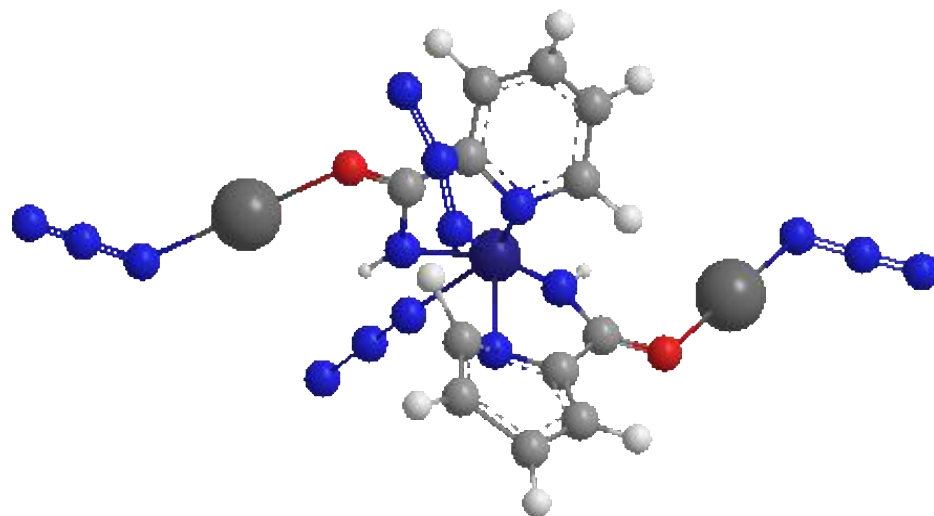
## CAPITULO III

---

### CONCLUSIONES

- Se establecieron las condiciones reproducibles de reacción por el método de síntesis tradicional para la obtención de **1** a partir del coligante pca, ligante puente  $\text{NaN}_3$  y  $\text{Co}^{2+}$ . Se determinaron las propiedades fisicoquímicas de **1**, punto de descomposición y solubilidad.
- Con base en la caracterización electrónica mediante IR se observó el desplazamiento de las bandas características del pca y del aziduro de sodio, así como la aparición de una nueva banda Co-N, esto nos indica la coordinación del N al ion metálico, complementando la estructura que se propone.
- La espectroscopia UV-Vis nos muestra las transiciones *d-d* características de los compuestos de coordinación, así como las bandas desplazadas del pca, con lo que comprobamos la formación de un compuesto de coordinación y de acuerdo con la literatura, aporta información para proponer que el compuesto tiene una geometría octaédrica.
- Por medio de la espectrometría de masas pudimos identificar el pico ion molecular del fragmento  $[\text{CoC}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_{12}\text{Na}_2\text{O}_2]$  con una relación de  $m/z = 459$  g/mol, lo cual nos ayudó a confirmar la estructura propuesta.
- Los cristales obtenidos no son adecuados para la resolución por difracción de rayos-X por lo que se trabaja en la obtención de un monocristal.

- A partir de los resultados obtenidos se propone la siguiente estructura simulada con el programa Chem Draw.



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] William Atkins Peter, Jones Loretta. *Principios de química: los caminos del descubrimiento*. **2006**. 3ª Ed. Médica Panamericana.
- [2] E. Huheey James, A. Keiter Ellen, L. Keiter Richar. *Química inorgánica*. Principios de estructura y reactividad. **2005**. Alfaomega Grupo Editor S. A. de C. V.
- [3] Fred Basolo; Ronald Johnson. *Química de los compuestos de coordinación*. **1980**. Reverté, S.A..Impreso en España.
- [4] Reyes Ortega Yasmi, Alcántara-Flores José L., Hernández Galindo María C., Ramírez Rosales Daniel, Bernés Sylvain, Ramírez García Juan C., Zamorano Ulloa Rafael, Escudero Roberto., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16312-16317.
- [5] Revista RECITEIA Vol. 3. N°1.
- [6] Andreas Eichhöfer, Yanhua Lan, Valeriu Mereacre, Tilmann Bodenstein, y Florian Weigend. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 1962–197.
- [7] Yusaku Suenaga y Cortlandt G. Pierpont. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6183-6191.
- [8] Ana Borba, Andrea Gómez-Zavaglia, and R. Fausto. *J. Phys. Chem.* **2008**, 112, 45-57.
- [9] Zahra Almodares, Stephanie J. Lucas, Benjamin D. Crossley, Aida M. Basri, Christopher M. Pask, Andrew J. Hebden, Roger M. Phillips, and Patrick C. McGowan. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 727–736.
- [10] Chang Zhong, Min Zhao, Tomasz Goslinski, Charlotte Stern, Anthony G. M. Barrett, and Brian M. Hoffman. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3983-3989.
- [11] Marijana Dakovic, Diogo Vila-Vicosa, Maria José Calhorda and Zora Popovic. *CrystEngComm.* **2011**, 13, 5863.
- [12] A. Mishra, N.K. Kaushik, A.K. Verma, R. Gupta, *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, 43, 2189.
- [13] G. Kumar, A.P. Singh, R. Gupta, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 32, 5103.
- [14] R. Sahu, V. Manivannan, *Inorg. Chim.* **2010**, 363, 4008.
- [15] A. Mishra, A. Ali, S. Upreti, M.S. Whittingham, R. Gupta, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5234.
- [16] M. Dakovic, M. Dosen, Z. Popovic, *J. Chem. Crystallogr.* **2011**, 41, 180.
- [17] B.K. Singh, P. Mishra, B.S. Garg, *Spectrochim.* **2008**, 69, 880.

- [18] Y.J. Wu, Y.Z. Xu, D.J. Wang, Y. Zhao, S.F. Weng, D.F. Xu, J.G. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 2869.
- [19] Y.Z. Xu, W.X. Sun, W.H. Li, X.B. Hu, H.B. Zhou, S.F. Weng, F. Zhang, X.X. Zhang, J.G. Wu, D.F. Xu, G.X. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 2685.
- [20] Junhui Xue, Xiaohui Hua, Limin Yang, Weihong Li, Yizhuang Xu, Guozhong Zhao, Gaohui Zhang, Liming Liu, Kexin Liu, Jia'er Chen, Jinguang Wua. *Journal of Molecular Structure.* **2014**. 108-117, 1059.
- [21] Álvarez S., F. F. de Biani, Ruiz Eliseo, Cano Joan., Novoa J. J. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3221.
- [22] Laurence K. Thompson, Santokh. S. Tandon, y Mike E. Manuel. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**. *34*, 2356-2366.
- [23] Subratanath Koner, Sandip Saha, Tallal Mallah, y Ken-Ichi Okamoto. *Inorg. Chem.* **2004**.*43*, 840-842.
- [24] Wen-Bo Shi, Ai-Li Cui, and Hui-Zhong Kou. *Am. Chem. Soc.* **2012**.*12*, 3436–3443.
- [25] Li-Ya Wang, Bin Zhao, Chen-Xi Zhang, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, y Shi-Ping Yan. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5804-5806.
- [26] Jong Won Shin, Sankara Rao Rowthu, Min Young Hyun, Young Joo Song, Cheal Kim, Bong Gon Kimc and Kil Sik Min. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 5762.
- [27] Allinger L. Norman. *Química Orgánica.* **1997**. Vol 1. Reverté.
- [28] Drago R. S., *Physical Methods for Chemists*, **1992**. 2<sup>a</sup> Ed., Saunders College Publishing, USA.
- [29] John McMurry. *Química Orgánica.* **2012**. Cengage Learning Editores.
- [30] McLafferty W. F., Turecek F. *Interpretation of mass spectra* **1993**, 4th Ed., University Science Books, USA.