



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE PUEBLA**
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**“Síntesis de compuestos de coordinación con Mn (II)
con coligante picolinamido, ligante puente azido y su
caracterización electrónica”**

Tesis

Presentada para obtener el título de:

Licenciatura en Química

Presenta:

Ana Karen Giron Moreno

Directora de tesis:

Dra. Yasmi Reyes Ortega

Octubre de 2015, Puebla, Pue.

Índice

Resumen.....	5
Introducción.....	6
Justificación.....	7
Antecedentes.....	8
Hipótesis.....	12
Objetivo general.....	12
Objetivos específicos.....	12
Capítulo 1 Metodología	
1.1 Reactivos y equipo.....	13
1.2 Procedimiento de obtención de A.....	14
Capítulo 2 Resultados y discusión	
2.1 Obtención de A por síntesis tradicional.....	15
2.2 Caracterización física de A.....	15
2.3 Caracterización espacial por Rayos-X.....	16
2.4 Caracterización por EM.....	19
2.5 Caracterización por espectroscopia de UV-Vis.....	22
2.6 Caracterización por espectroscopia de IR.....	28
Capítulo 3	
Conclusiones.....	33
Bibliografía.....	34

Dedicatoria

Para mi mamá por ser fuente de inspiración con sus ejemplos y amor incondicional.

Agradecimientos

A mis padres que son los responsables de toda mi formación de vida y académica. Me formaron con reglas y con algunas libertades pero al final de todo me motivaron constantemente para alcanzar mis metas.

A mi hermano Lalo por ser una parte esencial en mi vida, por enseñarme a ser perseverante, valiente y por apoyarme en mis decisiones.

A mi hermana Frida por tu sinceridad y apoyo incondicional en este proceso, a pesar de todas las dificultades siempre hemos estado juntas.

A mis tías Angeles, Caty, Beti y Rosy que son mis consejeras, amigas, han estado presentes siempre en todo momento y han sido mis ejemplos a seguir.

A la Dra. Yasmi Reyes Ortega por haberme aceptado en su grupo de trabajo, así como también sus conocimientos, sus orientaciones, su manera de enseñar, su paciencia y su motivación han sido esenciales en este trabajo de tesis

A mi asesora metodológica M.C. María del Rosario Merino García por haberme tenido paciencia y dedicación para guiarme durante el desarrollo de la tesis.

A mis amigas de laboratorio Candy, Gaby, Lizy, Judith, Nailea por todos sus consejos, sus travesuras, sus burlas, gracias por todos los momentos felices y tristes que hemos pasado juntas.

Resumen

Gran parte del progreso que vivimos proviene de la comprensión de las propiedades químicas y físicas de las sustancias. En años recientes un nuevo enfoque de la química sintética ha surgido y ha sido dirigida a la obtención de compuestos de coordinación. En este trabajo realizado en el laboratorio de Química Inorgánica del Centro de Química, ICUAP, se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de un nuevo compuesto de coordinación a partir de los ligantes picolinamida (pca), azido (puente) e ion metálico Mn(II). El producto obtenido es $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{pca})] = \mathbf{A}$ (pca = 2-piridincarboxamida), cristaliza en forma de cristales rectangulares de color amarillo, con punto de fusión 254-256 °C. En UV-Vis se muestran solo dos transiciones de carga características del pca, $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$, pero no transiciones $d-d$, esto quiere decir que su geometría es octaédrica de espín alto $s = 5/2$. En IR se observan las vibraciones características de los ligantes pca, azido y de los nuevos enlaces Mn-O y Mn-N. En EM FAB⁺ se muestra el patrón de abundancia del Mn con una relación $m/z = 55$ y por el análisis DART solo se obtuvieron fragmentos estables de la molécula. La estructura de **A** pertenece al grupo espacial $P2_1/c$ y cristaliza en un sistema monoclinico. Con una geometría octaédrica distorsionada alrededor del ion Mn(II). Los ligantes puente azidos intercomunican a los iones Mn(II), formando una red tridimensional. Los resultados de los estudios electrónicos se integran perfectamente con la estructura de **A**.

Introducción

La investigación en el campo de los compuestos de coordinación hizo rápidos progresos, ya que existe un gran número de aplicaciones de estos [1]. Gran parte de las investigaciones se centran en las estructuras, propiedades físico-químicas y usos potenciales de los complejos formados entre los iones de metales *d*, que actúan como ácidos de Lewis, y los ligantes que actúan como bases. En un compuesto de coordinación, las bases de Lewis, moléculas o aniones poseen átomos con pares electrónicos libres dadores de densidad electrónica denominados ligantes. El átomo de un ligante unido directamente al átomo-ion del ion-metálico se llama átomo donador [2]. Por lo tanto, un compuesto de coordinación se forma cuando una base de Lewis se enlaza a un centro metálico (átomo o ion) que es un ácido de Lewis. Muchos de los compuestos de coordinación están formados por los iones de metales de la primera serie de transición [3]. La característica más importante de estos iones es que tienen incompleta su capa *d*. Esta característica les confiere propiedades especiales como, presentar diversos estados de oxidación, y dan lugar a compuestos generalmente coloreados dependiendo del tipo de ligantes que se coordinen a éste.

En los organismos vivos existen este tipo de compuestos con iones de metálicos que intervienen en muchas reacciones biológicas [4]. Los compuestos de coordinación desempeñan funciones importantes en animales y plantas formando el grupo de metalobiomoléculas [5]. Las porfirinas son ligantes tetradentados para el metal central, y el complejo metal-porfina se denomina metaloporfirina. La estructura de la clorofila es una porfirina donde el ion metálico central es Mg^{2+} [6].

La estructura electrónica de un compuesto de coordinación se puede establecer investigando sus propiedades electrónicas cuando se hacen estudios de la interacción de la componente eléctrica de la radiación con la materia [1]. Cuando estos compuestos de coordinación tienen iones de metales de transición tienen la capacidad para formar compuestos paramagnéticos por la presencia de electrones desapareados en su estructura electrónica [6]. En general, las propiedades magnéticas dependen del número de electrones desapareados que posee el ion de transición y del ordenamiento de sus espines en el material [7]. El estudio del comportamiento magnético es determinante en la caracterización de los

compuestos de coordinación que tienen electrones desapareados, los cuales responden a la componente magnética de la radiación cuando interactúan con ésta [8].

Diferentes grupos de investigación han orientado su trabajo hacia la síntesis de nuevos compuestos de coordinación, como por ejemplo, el caso de complejos del ion manganeso con ligantes macrocíclicos donde se presentan dos estados de oxidación del Mn(II) y Mn(III), principalmente, mostrando interacciones ferromagnéticas [9].

Finalmente en este trabajo de investigación se propone la síntesis de complejos a partir de los ligantes pca, azido (puente) y el ion Mn^{2+} . Los compuestos obtenidos se caracterizarán por espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis), Infrarrojo (IR). La pureza se determinará por punto de fusión (p.f.) y espectrometría de masas (EM). Si se obtiene un monocristal adecuado se harán estudios por cristalografía de rayos-X.

Justificación

Los compuestos de coordinación con iones de Mn^{2+} han sido ampliamente estudiados por dos razones principales: 1) Su importancia biológica, y 2) la naturaleza paramagnética del ion de Mn^{2+} en varios estados de espín que le confiere a la materia propiedades magnéticas [10]. Los compuestos de coordinación metal-puente azido han sido de gran interés en el campo de la investigación por sus diversas estructuras y aplicaciones como materiales [11].

También se han sintetizados compuestos de Mn^{n+} con diversas estructuras de compuestos cluster y se diseñan los caminos de síntesis para obtener dichos compuestos para estudiar sus propiedades electrónicas y magnéticas [12]. A partir de estos antecedentes se busca la obtención de nuevos compuestos de Mn^{2+} que se caracterizarán fisicoquímicamente por: p.f., solubilidad, EM, UV-Vis e IR, y si se logra un monocristal adecuado por cristalografía de rayos-X.

Antecedentes

La interacción del ion Mn^{2+} con diferentes tipos de ligantes da lugar a compuestos con diferentes estados de oxidación del ion Mn^{n+} , siendo los más comunes Mn^{2+} y Mn^{3+} [13]. Los complejos de manganeso polinucleares han sido estudiados por razones biológicas y por su naturaleza electrónica y paramagnética. Por lo tanto, un nuevo campo de magnetismo molecular se ha desarrollado. Sintéticamente se han hecho intentos para obtener compuestos tipo clusters. Existe una metodología para lograr este tipo de diseño el cual se basa en ensamblar ligantes flexibles con iones metálicos [11].

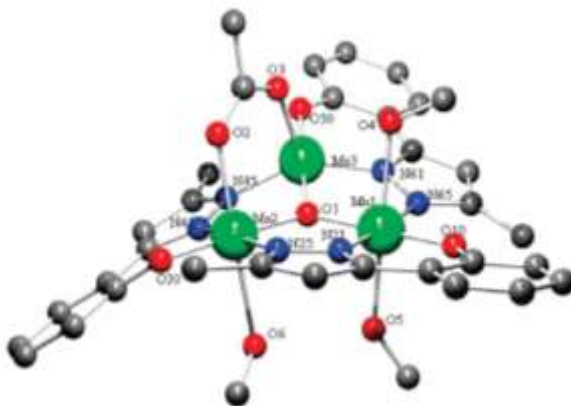


Figura 1. Estructura tipo clusters de Mn [7].

La comunicación que existe entre el triángulo formado por iones de Mn^{3+} puenteados por iones oxígeno, como se muestra en la Figura 1, determinan interacciones intermoleculares antiferromagnéticas [11]. El diseño y síntesis de compuestos de coordinación de metales de transición puenteados por pequeños ligantes conjugados, tales como el ciano, azido, oxalato, tiociano y nitruro, actualmente son estudiados en vista de su estructura que puede proporcionar patrones de comunicación magnética [7].

El ion aziduro se utiliza para enlazar dos o más iones metálicos en diversas posiciones. Se han reportado que el ligante azido exhibe varios modos de coordinación, esto depende de la naturaleza del ligante y el estado de oxidación del ion metálico central [14].

Se han reportado síntesis de Mn^{2+} , Cd^{2+} y Cu^{2+} coordinados con coligante aminocarboxilato y ligante puente azido que forman polímeros tridimensionales, la construcción de redes puente-azido es de particular interés, porque su estructura mejora

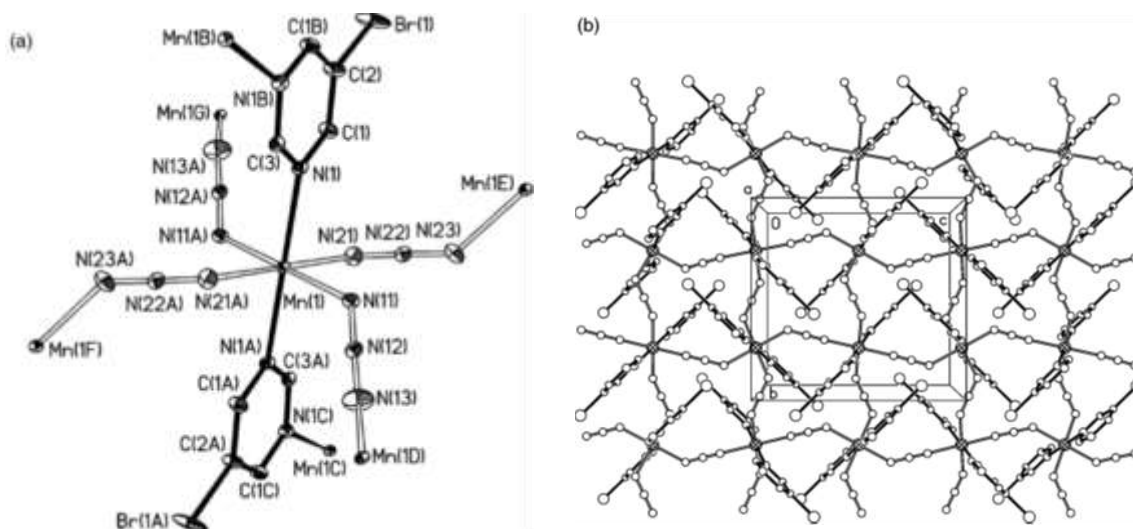


Figura 3. (a) Compuesto de coordinación de Mn(II) con 5-bromopirimidina y ligante puente azido. (b) Polímero en 2D construido con la molécula (a) [16].

En este trabajo se propone utilizar como ligante puente el azido buscando la comunicación magnética entre centros metálicos a través de éste.

El ligante pca que se observa en la Figura 4 se propone en esta investigación. Es de gran importancia farmacéutica porque se utiliza en la síntesis de medicamentos para tratar la diabetes tipo 1 [17]. También este ligante es utilizado en la síntesis de coordinación como un ligando bidentado, donde forma un anillo de cinco miembros cuando se coordina con metales, además de que es capaz de formar compuestos bimetálicos con actividad catalítica [18].

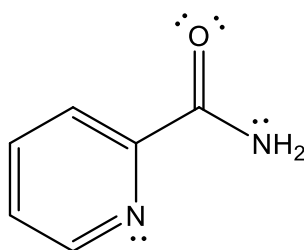


Figura 4. Estructura del ligante pca.

Por otro lado, se han reportado diferentes compuestos de coordinación utilizando derivados del ligante picolinamida obtenidos mediante el mecanismo de autoensamble, pudiendo producir redes supramoleculares multidimensionales gracias no sólo a enlaces

metal-ligantes, sino también diversas interacciones supramoleculares no covalente (enlaces por puente de hidrógeno), como se muestra en la Figura 5 [18].

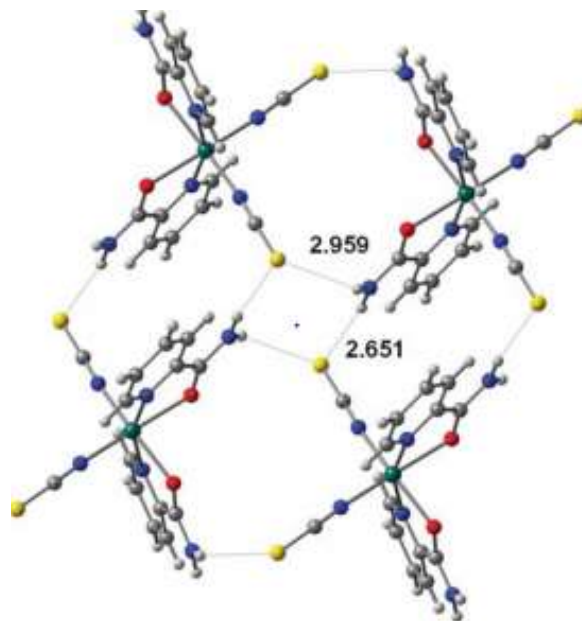


Figura 5. Arreglo en 2D para un compuesto de coordinación de Ni con ligante pca.

En nuestro grupo de trabajo se han realizado compuestos de coordinación por el método de síntesis directa, a partir de los ligantes pca, azido (puente) y Cu^0 , cuya estructura de rayos X se muestra en la Figura 6, el ion Cu(II) está rodeado por dos moléculas de pca formando una geometría rectangular plana [19].

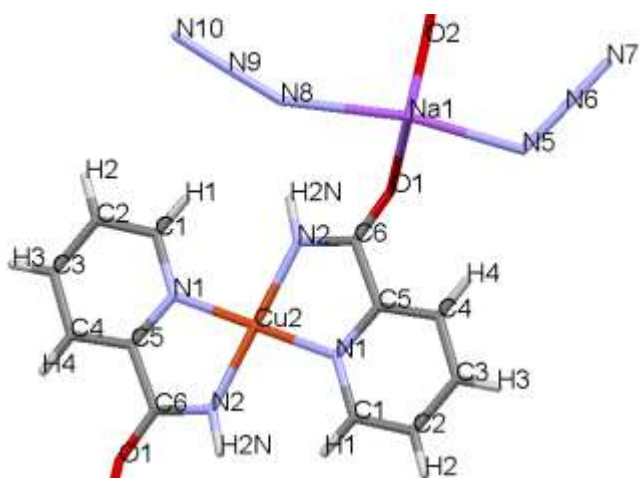


Figura 6. Compuesto de coordinación con Cu(II) con el ligante pca y azida de sodio.

Hipótesis

Se podrán sintetizar nuevos compuestos de coordinación a partir del ligante pca, azido como ligante puente y Mn^{2+} que formen estructuras, a partir de la síntesis tradicional, que aporten conocimiento a la química de coordinación y que tengan posterior aplicación.

Objetivo general

Obtener compuestos de coordinación con coligante pca, ligante puente azido y Mn^{2+} estableciendo condiciones de reacción reproducibles, caracterizar física y electrónicamente los productos de reacción.

Objetivos específicos

1. Establecer las condiciones reproducibles y óptimas de reacción, utilizando la síntesis tradicional para la obtención de compuestos de coordinación a partir del ligante pca, ligante puente N_3Na y $Mn(II)$.
2. Realizar su caracterización de punto de fusión, pruebas de solubilidad y EM.
3. Hacer su caracterización electrónica mediante espectroscopias de UV-Vis e IR.
4. Realizar la caracterización estructural por rayos-X en caso de tener un monocristal adecuado.
5. Integrar los resultados obtenidos.

Capítulo 1

Metodología

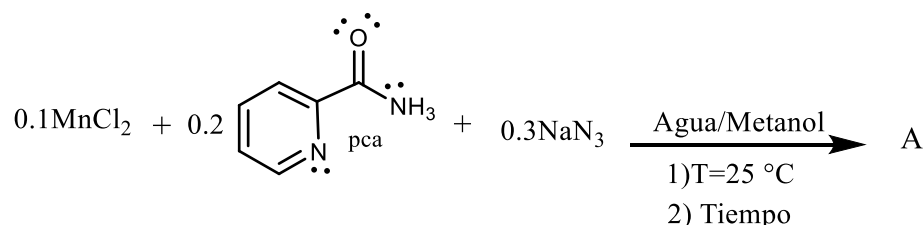
1.1 Reactivos y equipo

El coligante que se utiliza en este trabajo es picolinamida, se adquiere en el laboratorio de Sigma-Aldrich, el ligante puente NaN_3 , la sal MnCl_2 son adquiridos en diferentes fuentes comerciales, al igual que los disolventes empleados que son grado reactivo. La determinación del punto de fusión se realiza por triplicado en un fusiómetro marca Stuart, modelo SMP10. Los espectros de UV-Vis se llevan a cabo en disolución en la zona de 1200-200 nm se obtienen en el espectrofotómetro Shimadzu UV-3100S, se utilizan celdas de cuarzo, utilizando agua como disolvente en concentraciones de 2×10^{-5} M de pca, 2.55×10^{-4} M de aziduro y 1.15×10^{-5} M de A. Para la obtención de los espectros de IR se utiliza un espectrofotómetro Nicolet Magna- IR 750, en la zona media del IR, de $4000-400 \text{ cm}^{-1}$, las mediciones se hacen utilizando pastillas comprimidas de KBr. Los equipos ya mencionados se encuentran en el Centro de Química del Instituto de Ciencias de la BUAP.

La medición de EM mediante la técnica de FAB^+ y DART se realiza en el equipo The MStation JMS-700 del Laboratorio de Espectrometría de Masas del Instituto de Química de la UNAM y se usó una matriz de glicerol y trietanolamina.

1.3 Procedimiento de obtención de A

La preparación de los complejos metálicos generalmente implica la reacción de una sal de metal de transición y alguna otra molécula o ion [20]. Para la síntesis de este trabajo se realiza bajo el método tradicional, estableciendo las condiciones óptimas y reproducibles que se muestra en el Esquema 1 [21].



Esquema 1. Condiciones de reacción para la obtención de A.

Se adiciona 0.1mmol de pca disuelto en 2 ml de metanol, en un matraz de bola de 25 ml con una bala magnética de agitación, después se agrega el MnCl_2 disuelto en 2 ml de metanol, la reacción se deja reposar por 10 minutos, por último se adiciona gota a gota el aziduro de sodio previamente disuelto en una mezcla de agua y metanol 0.5/1.5 ml respectivamente. Después de agregar el aziduro de sodio la reacción toma un color ligeramente amarilla. Pasadas 2 horas se detiene la reacción, se obtiene una disolución transparente de color amarilla tenue, se filtra y se deja en un vaso de precipitado. Posteriormente al quinto día se observan pequeños cristales amarillos los cuales se filtran por gravedad, las aguas madres se dejan en refrigeración por siete días se forman más cristales amarillos.

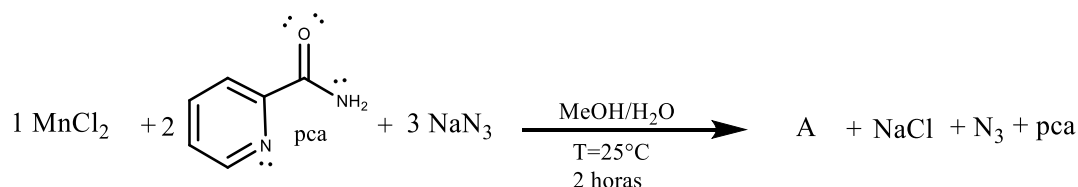
Los cristales amarillos se lavan con metanol frío, se obtienen con un rendimiento de 70%, fusionan en 254-256 °C, son solubles en H_2O , DMSO y CH_2OH ; R-X: sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$, $a = 7.2465(7)$, $b = 16.6245(14)$, $c = 8.0092(7)$, $\alpha = 90$, $\beta = 96.949(8)$, $\gamma = 90$, $V = 957.776$; EM (m/z); Peso molecular = 260.93 g/mol; UV-Vis en agua (λ_{max} nm/ ϵ $\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$) 211/18028.06, 263/6808.06; IR en pastillas de KBr (ν cm^{-1}) 3197.96, 3140.10 ($\nu_{\text{N-H}_2}$), 3394.70, 2104.33, 2054.18 ($\nu_{\text{N=N}}$), 1666.49 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1566.19 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1400.31 ($\nu_{\text{C-N}}$).

Capítulo 2

Resultados y discusión

2.1 Obtención de A por síntesis tradicional

La preparación de los complejos metálicos generalmente implica la reacción de una sal y alguna otra molécula o ion [22]. Para la síntesis de compuestos de coordinación se propone el método tradicional, estableciendo las condiciones óptimas y reproducibles. Se utiliza la sal $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pca y aziduro de sodio en disolución. En el Esquema 2 se muestran las condiciones óptimas de reacción.



Esquema 2. Condiciones de reacción reproducibles para la obtención de **A**.

El método empleado más frecuente para la síntesis de compuestos de coordinación es el de las reacciones de sustitución en disolución acuosa. Este método consiste en la reacción entre una sal de un metal en disolución acuosa y agentes coordinadores, en este caso los ligantes pca y azido [22]. El compuesto **A** se prepara fácilmente por la reacción entre la disolución del $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, del pca y el exceso de aziduro de sodio. El cambio de color de la disolución transparente a amarillo tenue indica que a temperatura ambiente el cloro es reemplazado por los ligantes pca y azido, en una mezcla de disolventes metanol/agua. La mezcla de disolventes es esencial en la reacción ya que ayuda a solvatar a la sal metálica, donde se forman iones, para que los ligantes se coordinen al metal [23]. En la reacción solo hay una sustitución de ligantes ya que el estado de oxidación del Mn^{2+} permanece igual.

2.2 Caracterización física de A

En este trabajo se realizan pruebas de solubilidad que se ocupan para preparar y purificar el producto obtenido de la reacción, también se determina el punto de fusión que nos informa si el producto está puro y para verificar que sea **A**. En la Tabla 1 se da la información de la caracterización física del compuesto.

Tabla 1. Pruebas de solubilidad y de fusión de A	
Disolventes en el que es soluble	Punto de fusión
Agua, DMSO y metanol	254-256 °C

2.3 Caracterización espacial por Rayos- X

Los cristales de un elemento o compuesto particular tienden a presentar una morfología externa semejante, es decir tienen la combinación de caras planas con tamaños y formas constantes, actualmente cualquier forma de empaquetamiento regular implica la existencia de un gran ordenamiento en el interior de la materia, por lo tanto, es posible que difracten los rayos-X [24]. La técnica más precisa para determinar la estructura espacial de las moléculas que forman monocristales se basa en la interacción de rayos-X con las nubes electrónicas de los átomos que conforman la estructura cristalina y difractan los rayos-X incidentes por los planos ordenados que forman estos átomos en la red cristalina [25].

Los cristales de **A** son prismas rectangulares amarillos. El compuesto cristaliza en un sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1/c$. En la Tabla 2 se presentan los datos cristalográficos.

Tabla 2. Datos cristalográficos obtenidos para A	
Composición	$C_6 H_6 Mn N_8 O$
Grupo espacial	$P2_1/c$
a (Å)	7.2465(7)
b (Å)	16.6245(14)
c (Å)	8.0092(7)
$\alpha(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	96.949(8)
$\gamma(^{\circ})$	90
$V(\text{Å}^3)$	957.776
Z, Z'	4,0
R-Factor (%)	3.96

La estructura de **A** es polimérica y tridimensional. Los iones de Mn(II) tienen estructuras octaédricas distorsionadas, y los ligantes azidos están puenteados a iones Mn(II) de otra molécula de **A**.

La esfera de coordinación está formada por el coligante *pca* y cuatro ligantes puente azido, cada ión Mn(II) están coordinados a átomos donadores O del carbonilo y al N del anillo de la piridina del *pca* y cuatro N que pertenecen a grupos azido. Cada ligante puente azido está coordinado de extremo a extremo puentando a los iones de Mn(II). De los cuatro azidos dos de ellos puentean a dos unidades mononucleares [Mn(N₃)₂(*pca*)] formando cadenas entidades dinucleares a lo largo del plano *ab*. Los otros dos azidos puentean a las dimericas a través del plano *ac*, como se observa en la Figura 7.

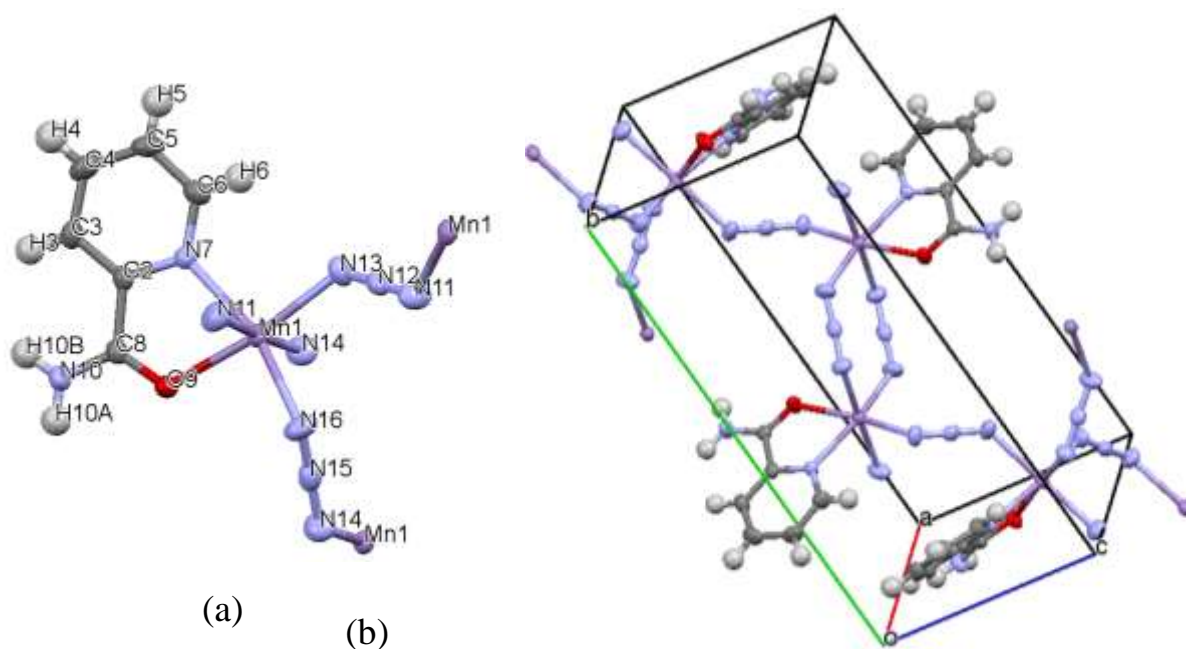


Figura 7. a) Numeración atómica, Mn1 es Mn(II), b) Celda unidad de A.

Tabla 3. Distancias y ángulos de enlace de A			
Distancias (Å)		Ángulos (°)	
N7-Mn1	2.240	O9-Mn1-N16	92.32
O9-Mn1	2.236	N16-Mn1-N13	97.40
N11-Mn1	2.245	N7-Mn1-N13	98.23
N14-Mn1	2.242	N7-Mn1-O9	72.56
N13-Mn1	2.173	N11-Mn1-N14	176.80
N16-Mn1	2.191		

En la Tabla 3 se muestra los ángulos de la molécula y se puede ver que el ángulo 72.56° que forma el ion de Mn(II) con el anillo de la piridina y el carbonilo está muy tensionado, lo que hace que A tenga una geometría octaédrica distorsionada.

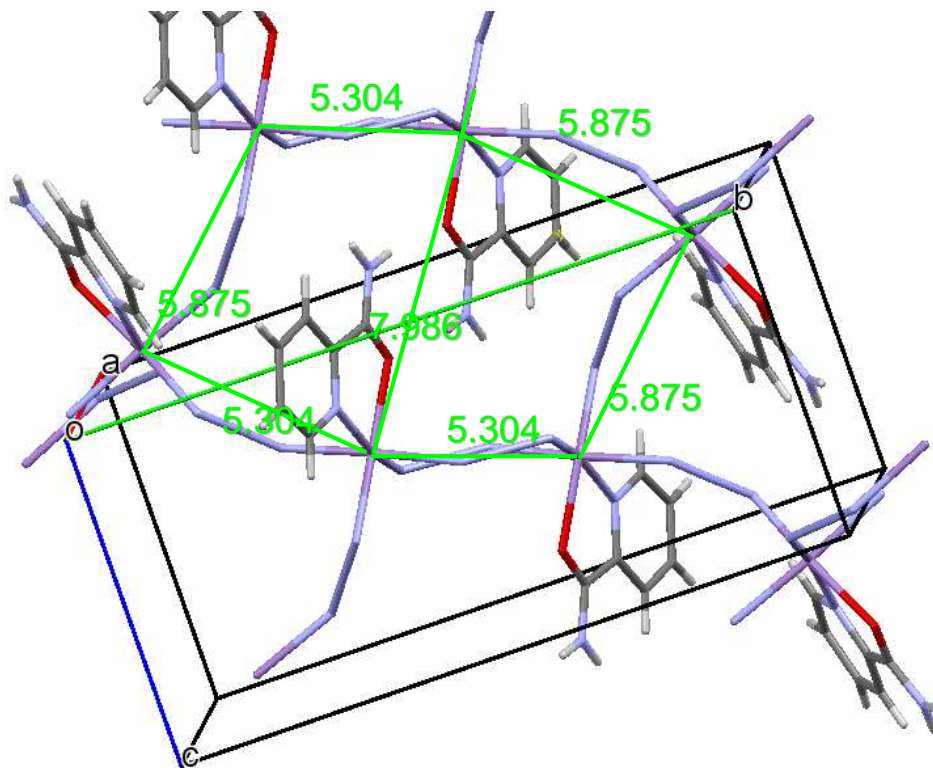


Figura 8. Distancias Mn-Mn de A vistas a través de la dirección cristalográfica *a*.

Las distancias Mn-Mn cuando están unidos por dos ligandos azido son más cortas, están de forma ecuatorial, en comparación con la distancia Mn-Mn puenteados por un ligante azido ecuatorial y otro azido axial al plano *a*. En la Figura 8 se puede observar la distancia más grande de Mn-Mn 7.986\AA que corresponde a iones Mn que no están puenteados por azidos con los carbonilos del pca antiparalelos.

2.4 Caracterización por EM

La espectrometría de masas (EM) es una técnica para medir la masa molecular también es posible obtener información acerca de las moléculas por las masas de los fragmentos producidos cuando se rompen las moléculas. La EM consiste de tres etapas: 1) las moléculas son sometidas al bombardeo de un haz de electrones de muy alta energía y se convierten en iones; 2) Los iones son separados mediante la relación masa/carga (m/z); 3) Los iones con la misma relación m/z son detectados y graficada con relación m/z [26].

La técnica de FAB^+ o FAB^- permite conocer el peso molecular de las moléculas a partir de la formación de iones. Un espectro de masas será, en consecuencia, una información bidimensional que representa un parámetro relacionado con la abundancia de los diferentes tipos de iones en función de la relación masa/carga de cada uno de ellos [27].

Los procesos que tienen lugar en un espectrómetro de masas son en consecuencia de naturaleza química. La presencia y abundancia en el espectro de determinados tipos de iones, identificables a partir de su masa, será función de la estructura química de cada compuesto. Otra información importante del análisis de un espectro de masas es la abundancia isotópica de los átomos que conforman a la molécula la cual da la información necesaria para la asignación correcta de cada pico a cada fragmento de la molécula debido a que todos los elementos tienen isotopía [6].

Para este trabajo también se utilizó el método nuevo DART (Ionización por análisis directo en tiempo real), donde las especies ionizadas de la muestra se analizan a presión atmosférica, esta técnica sirve para sólidos, líquidos y gases colocando la muestra entre el sistema DART y el analizador sin necesidad de uso de disolventes [28].

El espectro de masas de un compuesto se presenta típicamente como una gráfica de barras con las masas (valores m/z) en el eje x , y la intensidad o abundancia relativa de los iones de cierta relación m/z en el eje y . Al pico más alto que se le asigna una intensidad del 100% se llama pico base, y el pico que corresponde al radical catión sin fragmentar se llama pico principal o ion molecular (M^+) [26]. Para el caso de **A** los espectros de masas (Figura 9 y 10) por FAB^+ muestra el patrón de abundancia del Mn en relación $m/z = 55$, para el espectro de la técnica DART no se observa este patrón de abundancia. La mayoría de las señales para

el espectro de FAB⁺ corresponde a los fragmentos generados por la matriz que es una mezcla de glicerol y trietanolamina.

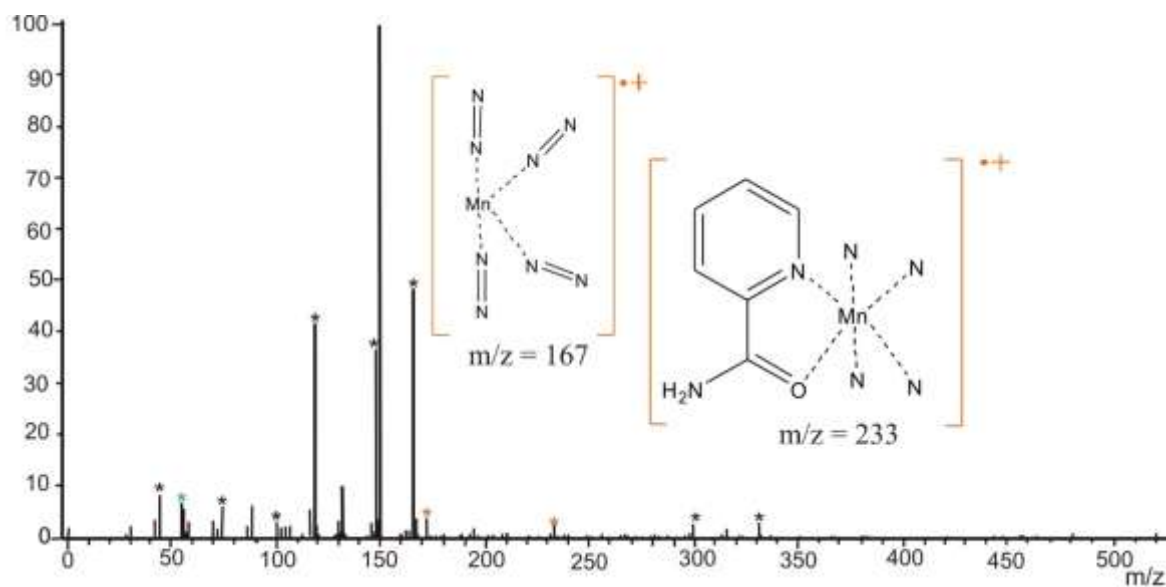


Figura 9. Espectro de masas FAB⁺ de A con los fragmentos observados en $m/z = 167, 233$ (*Señales correspondientes a la fragmentación de la matriz glicerol y trietanolamina).

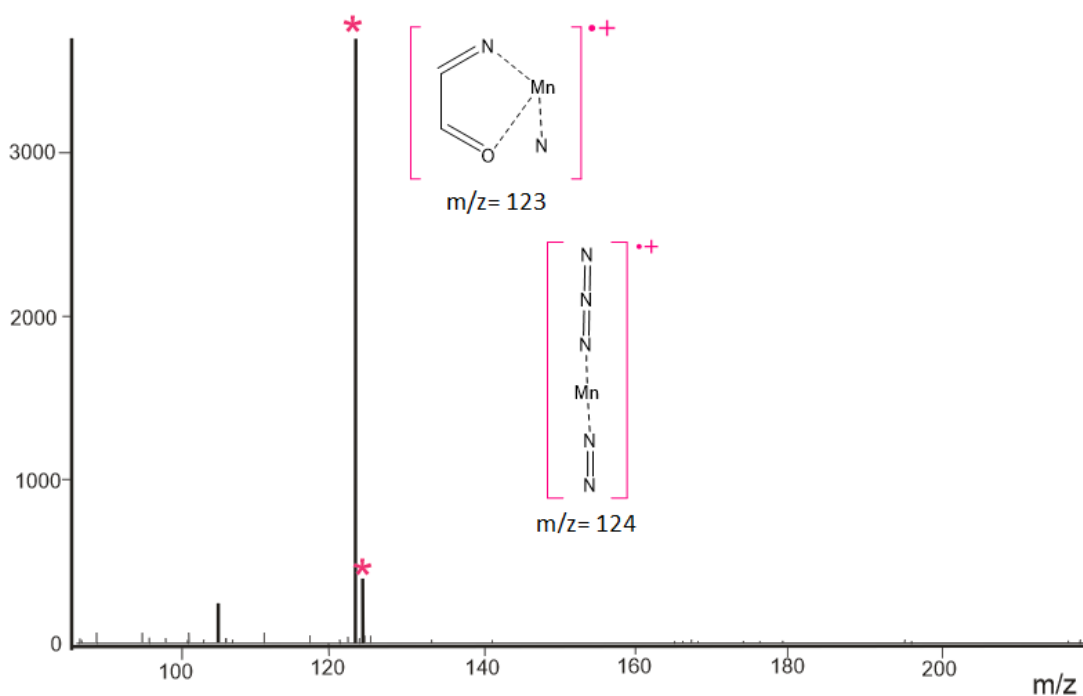


Figura 10. Espectro de masas DART de A con los fragmentos en $m/z = 123, 124$.

La masa esperada para **A** es de $m/z = 261$ como un monómero, en ambos espectros de esta zona no se observó este ion molecular, la masa concuerda con el monómero de la estructura de rayos-X, esto informa que como los azidos esta conectados a otros iones de Mn^{2+} formando una red polimérica no se pudo identificar el monómero correspondiente de **A** por lo que en FAB^+ como en DART se observan los fragmentos para **A**.

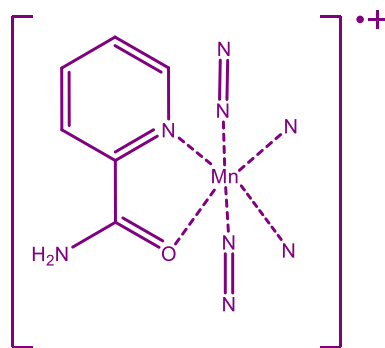


Figura 11. Estructura teórica del pico ion molecular esperado para **A**.

En el espectro de FAB^+ se muestra que los fragmentos localizados no son muy estables ya que la intensidad de la señal de la relación $m/z = 167$ y 233 son muy pequeñas, a lo que respecta de DART se observa señales con mayor intensidad en relación $m/z = 123$ y 124 . La disparidad entre los dos espectros de masas se debe a que son técnicas de ionización diferentes, en FAB^+ se utiliza una matriz y DART no, por lo cual la estabilidad de los fragmentos es diferente [28].

2.5 Caracterización por espectroscopia de UV-Vis.

En esta región del espectro electromagnético se llevan a cabo transiciones electrónicas. El UV-Vis es una espectroscopia de absorción de la radiación electromagnética de las regiones del Ultravioleta cercano y del Visible. Esta técnica se utiliza para conocer la estructura electrónica de los compuestos, así como qué tipo de electrones realizan las transiciones electrónicas. Esta espectroscopia nos permite caracterizar compuestos que tengan metales de transición, moléculas orgánicas con enlaces conjugados o con heteroátomos y biomacromoléculas [29].

En la mayoría de las moléculas, los electrones se encuentran en distintos tipos de orbitales moleculares, estos se forman por la combinación lineal de los orbitales atómicos (CLOA), por combinación lineal se entiende a la suma y resta de las funciones de onda de los orbitales atómicos que se encuentran en la molécula para dar origen a los orbitales moleculares que se extienden sobre toda la molécula. Cada combinación lineal de dos o más orbitales atómicos dan como resultado un orbital molecular de menor energía (orbital de enlace) y uno de mayor energía (orbital de antienlace) [30]. Los diferentes tipos de orbitales moleculares son: 1) los orbitales σ , los cuales son los de más baja energía, se forman por traslape directo de los orbitales atómicos s , p_z y d_z^2 , en el eje z , se caracterizan por tener un eje internuclear de simetría dando origen a los enlaces σ ; 2) los orbitales π son de más alta energía que los σ , corresponden al traslape lateral de los orbitales p_x , p_y , d_{xy} , $d_x^2-d_y^2$, d_{xz} y d_{yz} se caracterizan por tener un eje internuclear de antisimetría y dan origen a enlaces dobles o triples [23]; 3) los orbitales de no enlace n , que se originan por los átomos con electrones no compartidos, se encuentran en niveles de energía cercana a los orbitales atómicos. Como ya se mencionó a cada orbital de enlace le corresponde uno de antienlace, los cuales se etiquetan como (π^* , σ^*) son de mayor energía porque al formar un enlace se libera energía y al generar un antienlace se tiene menor energía potencial [27].

La teoría de la espectroscopia de UV-Vis propone un modelo en el que la energía que se absorbe puede promocionar a un electrón de un orbital σ o π enlazante o no enlazante, a un orbital antienlazante vacío. Los diferentes tipos de transiciones electrónicas en moléculas

organicas son: $\sigma\text{-}\sigma^*$, $\pi\text{-}\pi^*$, $n\text{-}\sigma^*$, $n\text{-}\pi^*$ [31]. Además de éstas, en compuestos de coordinación se encuentran las transiciones $d\text{-}d$ (Figura 11) [22].

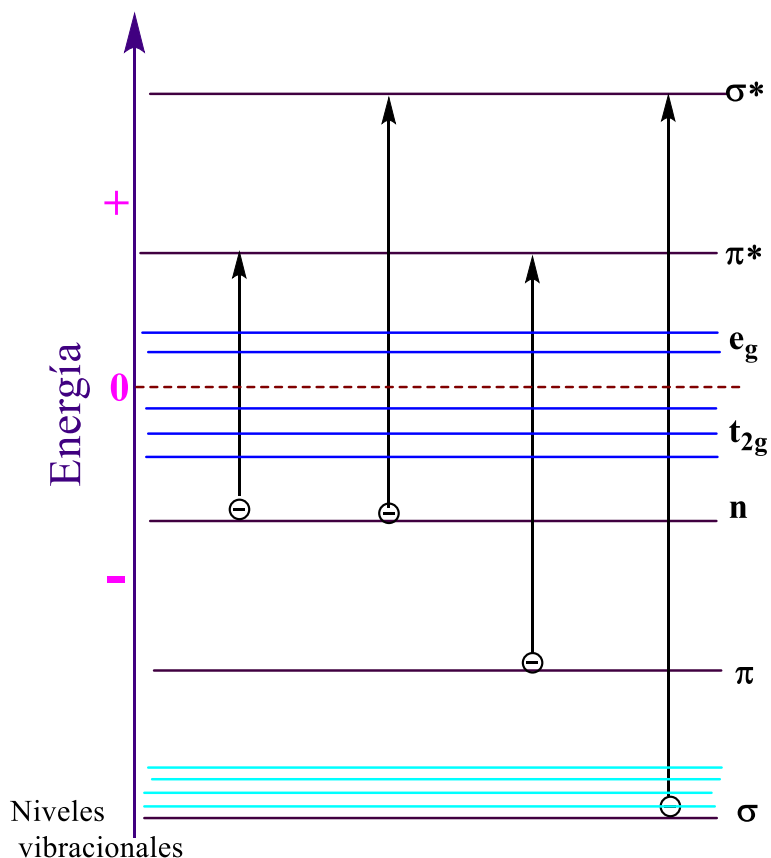


Figura 11. Esquema de orbitales moleculares.

Para que una transición pueda ser observada se deben cumplir ciertos requisitos denominados reglas de selección, que para la espectroscopia de UV-Vis son las siguientes:

1. Son prohibidas las transiciones que involucran un cambio de espín o cambio en la multiplicidad de espín entre el estado basal y el estado excitado [23].
2. En una molécula con centro de simetría son prohibidas las transiciones entre estados de igual simetría, llamada regla de Laporte [4].
3. Para moléculas no simétricas se establece que las transiciones dependen de la simetría del estado basal y del estado excitado. La probabilidad de la transición o fuerza del oscilador está dada por la siguiente ecuación.

$$f = \left[\int \psi_i \dot{M} \psi_f dt \right]^2$$

Donde ψ_i y ψ_f son el estado inicial y final y dt el tiempo de la transición. Si el resultado de la integral de los estados inicial y final, el operador de momento dipolar electrónico \widehat{M}_x , \widehat{M}_y o \widehat{M}_z es de una simetría totalmente simétrica A_1 , es decir con todos los orbitales del estado basal doblemente ocupados la transición es permitida [32].

Debido a que hay muchas transiciones posibles y cada transición consiste en un número considerable de líneas, porque para una molécula la absorción del UV por lo general ocurre en un amplio intervalo de longitudes de onda ya que normalmente tienen muchos modos excitados de vibración y rotacionales a temperatura ambiente, el espectrofotómetro no siempre es capaz de resolver cada una, así que el equipo lo que hace es trazar una envolvente de todo el espectro, lo que se observa en el espectro son bandas muy anchas de absorción cercanas a la longitud de onda de mayor probabilidad de la transición [31].

Para llevar a cabo la caracterización por espectroscopia de UV-Vis del compuesto de Mn(II), primero se realizaron los espectros de los reactivos. En la siguiente Figura 12 se muestra el espectro del ligante puente azido en el cual se observan sus transiciones $\pi-\pi^*$, solo se asignaron los hombros que se observan en el espectro ya que el equipo no las puede resolver porque pueden aparecer en λ menores.

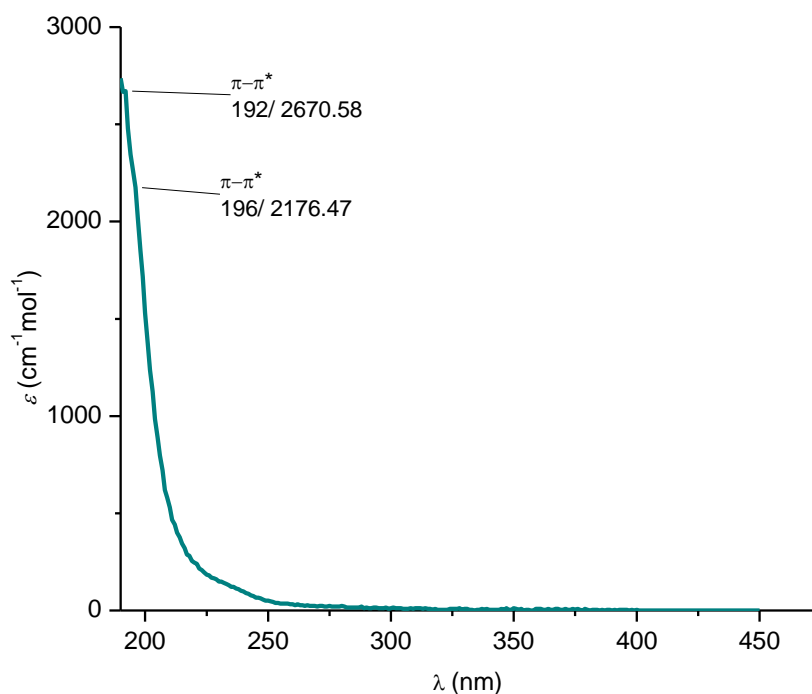


Figura 12. Espectro del ligante puente azido en agua.

El espectro del coligante pca (Figura 13) que presenta cuatro transiciones con máximos en: i) $\lambda_{\max} = 217 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 17670.01 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) que corresponde a la transición $\pi-\pi^*$ del sistema aromático de la piridina; ii) en $\lambda_{\max} = 264 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 6096.04 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 267 nm ($\varepsilon = 1002.98 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y 274 nm ($\varepsilon = 1393.82 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) correspondientes a transiciones de $n-\pi^*$ de los pares libres del el N aromático, del O del carbonilo y N de la amida correspondiendo a la región visible del espectro [23].

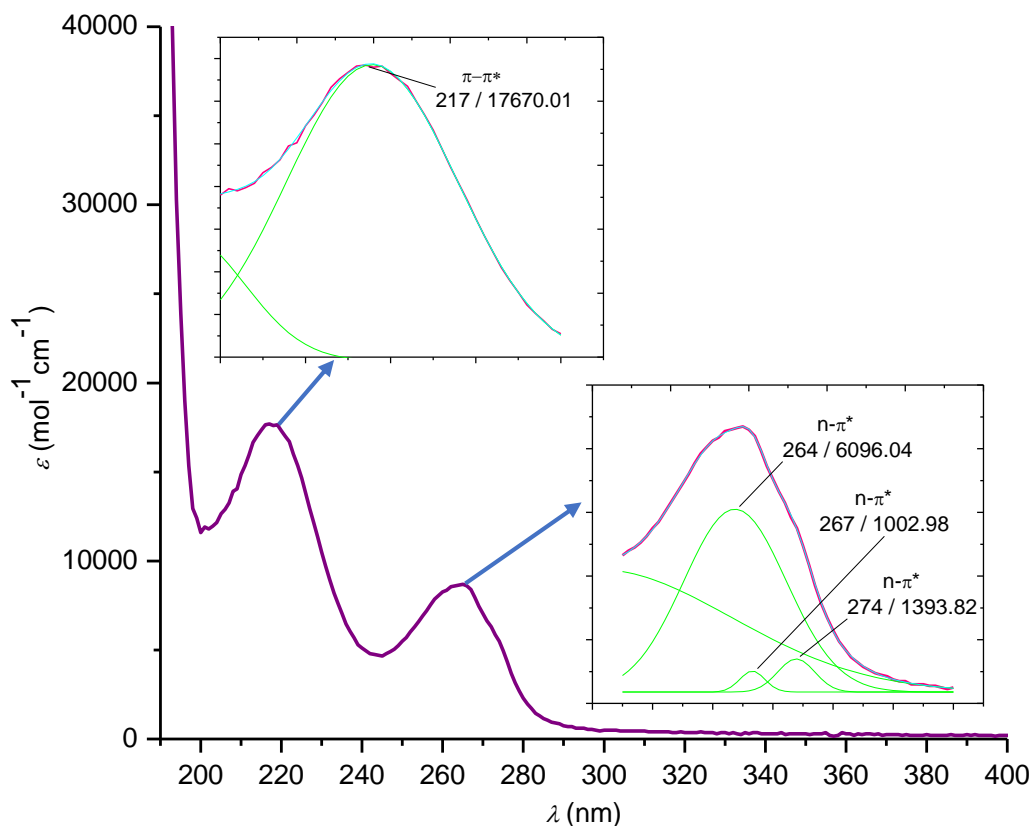


Figura 13. Espectro de UV-Vis del coligante pca en agua.

Los compuestos de metales de transición que tienen orbitales d que no estén completamente ocupados absorben determinadas longitudes de onda en la región visible y dejan pasar otras, por lo tanto son coloridos. El color de un compuesto de coordinación se debe a la radiación con longitudes de onda del color transmitido complementario del color absorbido [16].

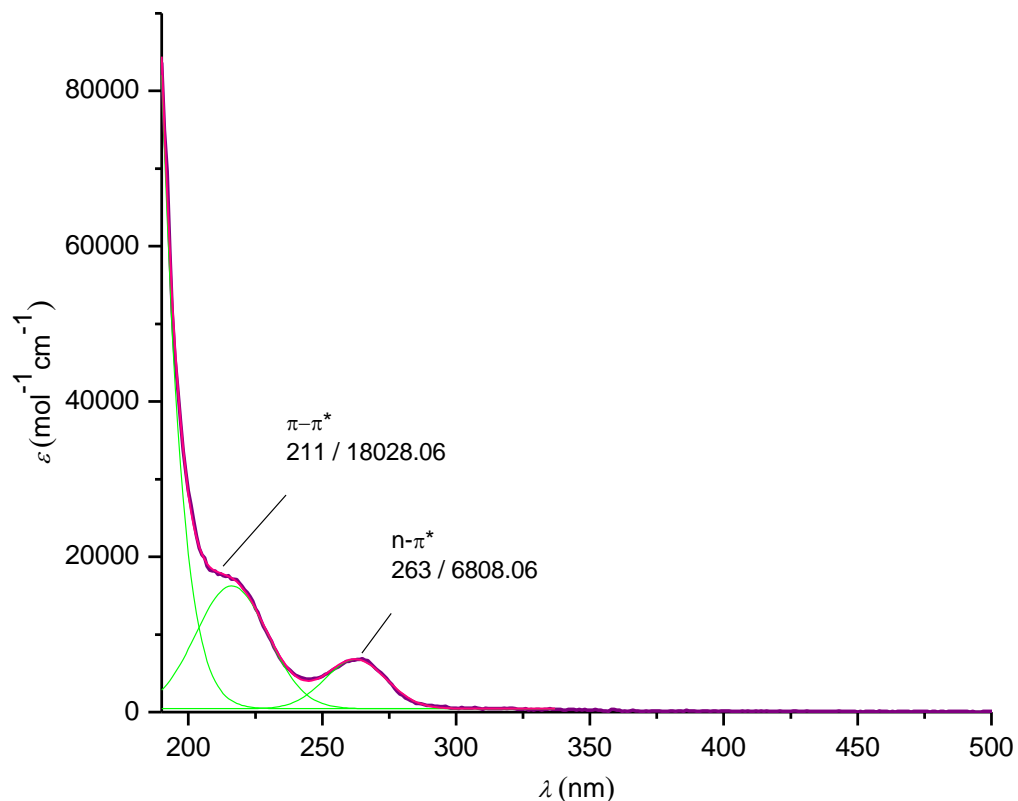


Figura 14. Espectro del UV-Vis de **A**

En la Figura 14 se muestra el espectro UV-Vis de **A** donde se observan las transiciones con $\lambda_{\text{max}} = 211 \text{ nm}$ ($\epsilon = 18028.06 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y 263 nm ($\epsilon = 6808.06 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) que corresponde a las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. En la siguiente Tabla 4 se muestran las absorptividades molares de las transiciones del ligante pca y de **A**.

Tabla 4. Absorptividades molares de las transiciones en el UV-Vis				
Compuesto	Tipo de transición	$\lambda(\text{nm})$	Absorbancia	$\epsilon(\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1})$
pca	$\pi-\pi^*$	217	0.354	17670.01
	$n-\pi^*$	264	0.173	6096.04
		267	0.168	1002.98
		274	0.11	1394.82
A	$\pi-\pi^*$	211	0.204	18028.06
	$n-\pi^*$	263	0.078	6808.06

En la Tabla 4 se muestra que **A** tiene mayor absorptividad indicando que la transición es más permitida [33]. También se observa en que en **A** existe un desplazamiento de las

bandas a una mayor energía, este desplazamiento es debido a la coordinación del pca al metal formando una distorsión en los ángulos formados por los átomos N-Mn-O. La espectroscopia de UV-Vis permite comprobar la formación de compuestos de coordinación debido a la aparición de las bandas *d-d* prohibidas por simetría. Sin embargo, en el espectro de **A** no se observan transiciones *d-d* informándonos que el ion Mn(II) tiene una geometría octaédrica, con una configuración electrónica de alto espín 5/2, lo que es congruente con la estructura cristalina resuelta por difracción de rayos-X. Como el ion Mn(II) es un d^5 con 5 electrones desapareados uno en cada de los orbitales atómicos *d*, para que estos transiten tiene que darse un cambio de espín o de la multiplicidad de espín, implicando que las transiciones *d-d* estén doblemente prohibidas, tanto por la regla de selección de Laporte, como también en la regla de la multiplicidad de espín. El resultado es que las transiciones *d-d* en este compuesto sean poco probables al grado de no verse en el espectro [23, 33].

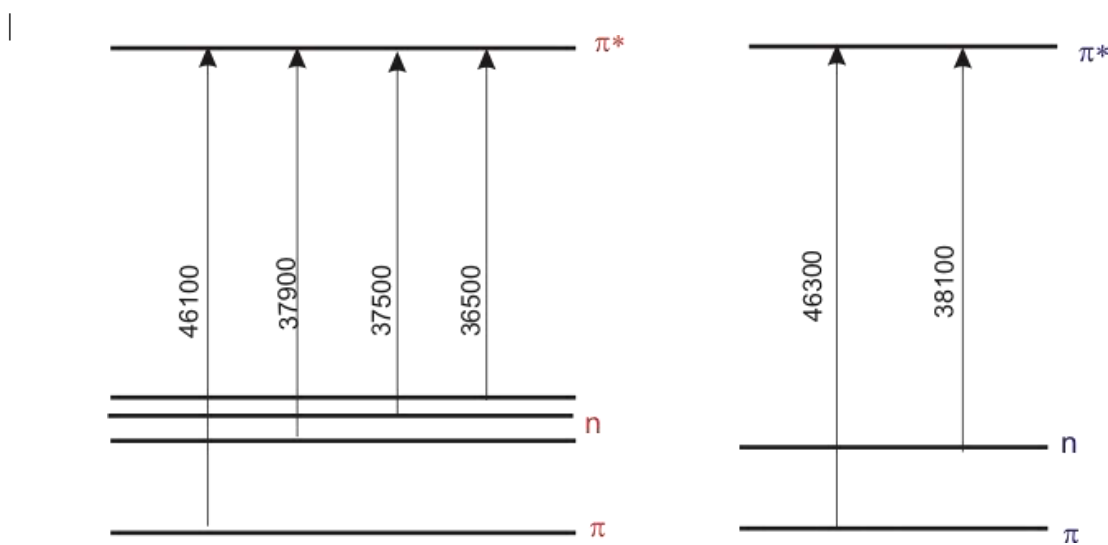


Figura 15. Orbitales Moleculares del ligante pca y el compuesto de Mn^{2+}

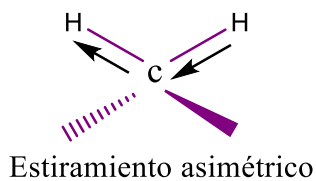
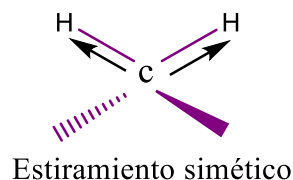
Para la construcción del diagrama de orbitales moleculares (Figura 15) se hizo la simulación del espectro mediante funciones Gaussianas, las cuales permiten conocer el número de bandas presentes bajo la envolvente [30]. En el diagrama OM se puede observar la desaparición de dos transiciones $n-\pi^*$ que aparecen en el ligante debido a que la coordinación del Mn(II). Como se observa en la estructura de rayos-X, el único heteroátomo que no se coordina al ion Mn(II) es el N del grupo amida, por lo que podemos concluir que esta transición corresponde a los electrones no compartidos de este átomo.

2.6 Espectroscopia de IR.

El IR es una espectroscopia de absorción que permite conocer los grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. Una molécula absorbe radiación de la región del infrarrojo excitando la vibración molecular y generando señales en energías que corresponden a las vibracionales de cada enlace específico; porque en una molécula los átomos enlazados no están fijos sino que vibran los enlaces, vibrando la molécula como un todo [27]. Los átomos que constituyen a una molécula están unidos por enlaces covalentes o parcialmente covalentes que se pueden considerar como un resorte, y en consecuencia vibran con movimientos casi periódicos. Cada estado de energía vibracional se caracteriza por tener movimientos vibracionales de enlace a los que se les denominan modos normales de vibración que se definen con la dirección, frecuencia y amplitud de los movimientos independientes y autorepetitivos que tiene una molécula [32]. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Considerando una molécula formada por N átomos, las coordenadas x , y , z describen la posición de cada átomo en el espacio [34]. De acuerdo a esto tendremos que los grados de libertad de la molécula queda descrita por $3N$ coordenadas. Por lo tanto, para conocer el número total de modos normales de vibración de una molécula se utiliza la regla $3N-5$ (para moléculas lineales) y $3N-6$ (para moléculas no lineales) [31].

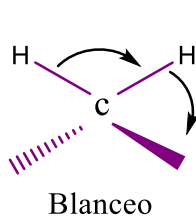
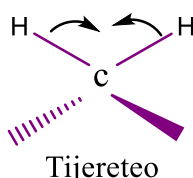
Los modos vibracionales que presentan las moléculas que absorben en el infrarrojo son: de tensión (ν) que son cambios en la distancia del eje de enlace entre dos átomos y de flexión (δ) que se originan por cambios en el ángulo de enlace. Las moléculas que tienen dos átomos presentan vibraciones de tensión y flexión, en las moléculas de más de tres átomos pueden producirse estas vibraciones y sus posibles combinaciones. En la Figura 16 se muestran las variaciones de los modos vibracionales [35].

Vibraciones de estiramiento



Vibraciones de Flexión

En el plano



Fuera del plano

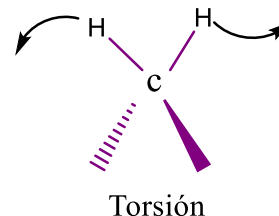
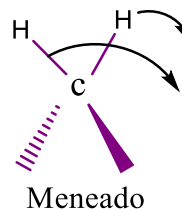


Figura 16. Variaciones de los modos vibracionales activos en el infrarrojo [35].

La interacción de la radiación infrarroja con los estados vibracionales de una molécula sólo es posible si el vector del campo eléctrico de la radiación incidente oscila con la misma frecuencia con la que oscila el momento dipolar del enlace. Para que las vibraciones se observen en un espectro de IR, la molécula debe cumplir una regla de selección:

- 1) Las únicas transiciones que pueden ocurrir son las que cumplen $\Delta \nu = +1$ (siendo ν el número cuántico vibracional) [32].

Una vibración es activa en el infrarrojo únicamente si el momento dipolar eléctrico molecular (que es el momento dipolar resultante) puede ser modificado por la energía de la radiación [34].

Casi todas los enlaces de moléculas con enlaces covalentes absorben en el IR, excepto las moléculas simétricas, ya que estas tienen momentos dipolares iguales a cero [31].

Para la caracterización y análisis de **A** por esta espectroscopia se realiza la asignación de las bandas de absorción del IR de las materias primas. Esto permite hacer una comparación con el espectro de IR de **A** para establecer y proponer semejanzas en las estructuras por cambio en las bandas, por aparición o desaparición de las mismas. En la Tabla 5 se puede observar las bandas de vibraciones de enlaces características de los ligantes pca, azido y de **A**.

Tabla 5. Vibraciones de enlace (en cm^{-1}) características de los ligantes pca [36], azido [37] y de A [39].			
Posición de las absorciones	pca	NaN3	A
N-H ₂ ν	3417.85, 3275.12, 3180.61		3197.96, 3140.10
N=N ν		3390.85, 2131.33	3394.70, 2104.33, 2054.18
C=O ν	1664.56		1666.49
C=C ν	1587.41		1566.19
C-N ν	1392.60		1400.31
C=C ν	997.19		1014.55
C-H γ	756.09		750.30
C-C-N $\delta_{\text{(amida)}}$	520.77		509.20
N-H γ	420.48		435.91
Mn-N			663.51
Mn-O			568.99

El espectro de IR del **A** presenta bandas de absorción tanto del coligante como del ligante puente [38], se muestra en la Figura 17. La comparación de los espectros de los ligantes libres y de **A** muestra un desplazamiento a menores energías en este último. Estas señales pertenecen a los enlaces N-H₂ de las amidas [31]. Las bandas de vibración característica del ligante puente azido [37] corresponden al mismo tipo de enlace del azido, sin embargo pueden observarse dos señales que indican que las azidas no son equivalentes. Lo anterior se reforzó cuando se resolvió la estructura de **A** en la que se reportan ángulos y distancias de coordinación azido-Mn(II) distintos para una coordinación igual.

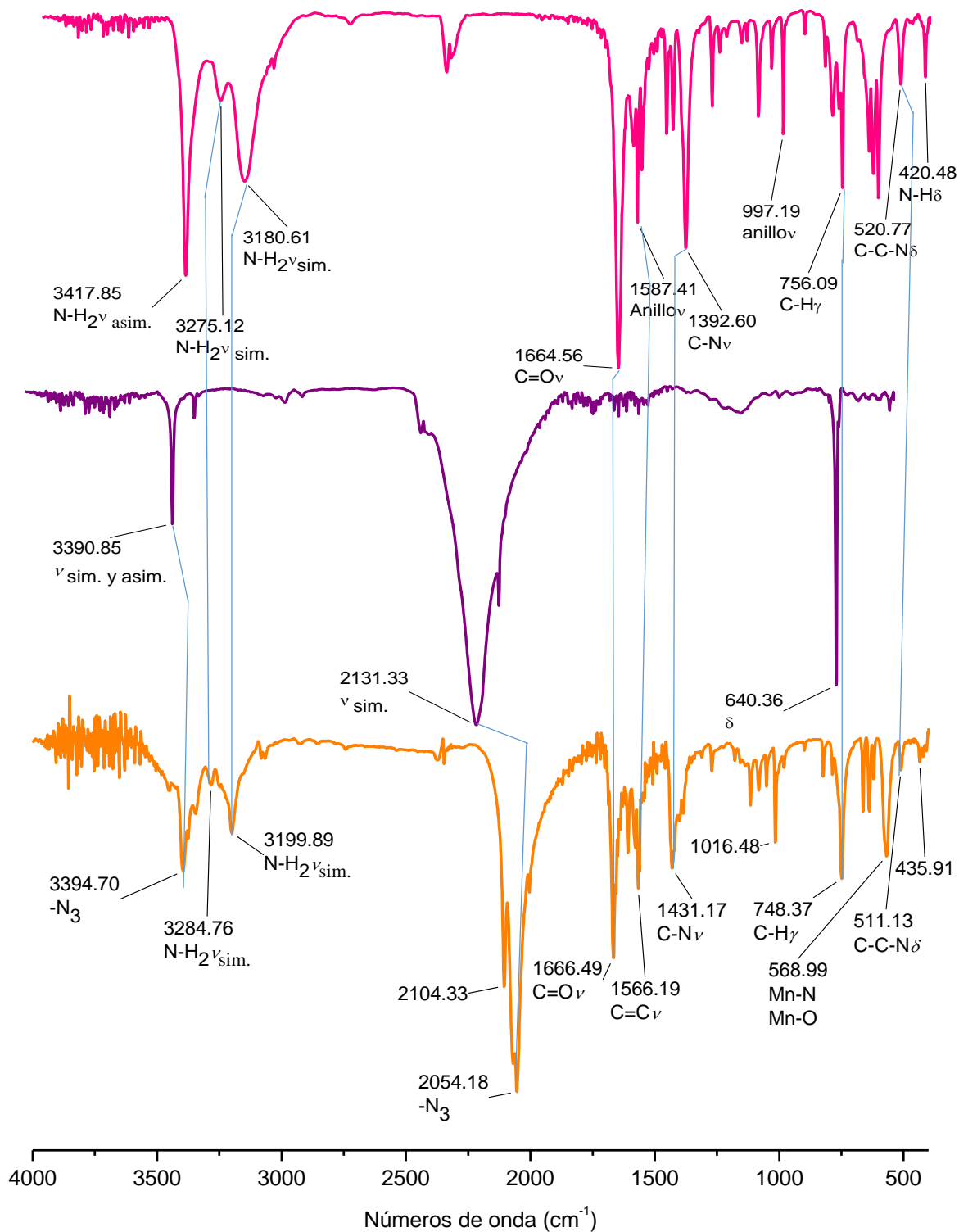


Figura 17. Espectro IR del coligante pca, ligante puente azido y A, en pastillas de KBr; ν : vibración de estiramiento, δ : vibración de flexión, γ : vibración de balanceo, τ : vibración de torsión, asim.: asimétrico, sim.: simétrico.

En 1666.49 cm^{-1} se presenta la vibración de estiramiento del enlace C=O perteneciente a la amida que se encuentra ligeramente desplazada a mayor energía, esto se debe directamente a la coordinación del Mn(II), que es altamente electronegativo y retira densidad electrónica al oxígeno, y a su vez el oxígeno puede retirar densidad electrónica del anillo aromático, doble enlace C=O necesita mayor energía para vibrar por lo tanto la distancia de enlace se acorta. En 1566.19 cm^{-1} se observa la vibración de tensión del enlace C=C del anillo aromático con un ligero desplazamiento hacia menores energías respecto al ligante pca, lo que concuerda con el desplazamiento de la vibración del carbonilo a mayores energías, el ion metálico retira densidad electrónica de los enlaces directamente unidos a él y estos a su vez retiran densidad electrónica a sus vecinos. En 1431.17 cm^{-1} se presenta la vibración de enlace de estiramiento de C-N con variación de desplazamiento hacia mayores energías y se observa un acortamiento del enlace. La vibración del enlace C-C-N, que se encuentra en 511.13 cm^{-1} [31], se desplazó a menor energía, esto ocurrió por la formación de los enlaces Mn-N, Mn-O. En esta región la bandas que contienen las vibraciones de los enlaces Mn-N y Mn-O se han reportado alrededor de, 500 cm^{-1} y 580 cm^{-1} [39].

Capítulo 3

Conclusiones

- ❖ Se obtuvo un compuesto de coordinación **A** en forma de cristales rectangulares de color amarillo a través del método de síntesis tradicional.
- ❖ Se establecieron las condiciones de reacción reproducibles para **A**, también se determinó su p.f. y su solubilidad.
- ❖ Mediante la cristalografía de rayos-X se resolvió la estructura cristalina de **A** que consiste en una red polimérica de Mn(II), formada por cadenas tridimensionales coordinados al Mn(II), los ligantes pca y azido. Cada ligante azido puentea a iones Mn(II) de extremo a extremo.
- ❖ Por EM técnica de FAB⁺ se obtuvieron fragmentos de **A**. Por DART se obtuvieron dos fragmentos con señales de gran intensidad correspondientes **A**.
- ❖ El espectro de UV-Vis de **A** no muestra bandas *d-d*, por lo tanto es un Mn(II), *d⁵* alto espín $s = 5/2$ y con geometría octaédrica.
- ❖ La caracterización por IR muestra la aparición de las vibraciones del enlace de coordinación Mn-N y Mn-O. Como se puede observar en la estructura de rayos-X, se puede conocer la coordinación del Mn(II) por el movimiento de la banda del carbonilo del pca. Esto también ocurre en la banda de vibración del anillo del pca que también está coordinado el metal por el heteroátomo.
- ❖ De los resultados de los espectros EM, UV-Vis y IR se pudo proponer una estructura de **A** que se resolvió por cristalografía de rayos-X y que estuvieran acordes.

Bibliografía

1. G.B. Kauffman,. (trad., ed. y com.), *Classics in Coordination Chemistry Part I: The selected papers of Alfred Werner*, **1968**, Dover Publications, Nueva York.
2. R. Chang, *Química*, **2007**, Ed. McGraw-Hill, China.
3. M. D. Reboiras, *Química. La ciencia básica*, **2006**, Ed. Thomson, Madrid, España.
4. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Broschmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, **1999**, 6ªEd., John Wiley & Sons, Nueva York.
5. N. P. Chmel, L. E. N. Allan, J. M. Becker, G. J. Clarkson, S. S. Turner and Peter Scott, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1722.
6. D. P. Whiten, *Química General*, **1999**, Ed. McGraw-Hill, Madrid, España.
7. M. Yuan, F. Zhang, Z. Wang and S. Gao, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11235-11242
8. E. Ochiai, *Química Bioinorgánica*, **1985**, Editorial Reverté S.A., Barcelona, España.
9. N. Herron and D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3410-3415.
10. G. M. Godziela, D. Tilotta and H. M. Goff, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2142-2146.
11. P. Bhowmik, S. Biswas, S. Chattopadhyay, Carmen Diaz, C. J. Gómez García, A. Ghosh, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 12414–12421.
12. M. Vicciano-Chumillas, S. Tanase, I. Multkainen, U. Turpeinen, L. J. de Jongh, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5919-5929.
13. N. Herron and D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3410-3415.
14. E. Colacio, J. P. Costes, J. M. Domínguez Vera, I. B. Maimoun, J. Suarez Varela, *Chem. Comm.* **2005**, 534-536.
15. Z. L. Chen, C. F. Jiang, W. H. Yan, F. P. Liang, S. R. Batten, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4674-4684.
16. R. Vicente, B. Bitschnau, A. Egger, B. Sodin, F. A. Mautner, *Dalton Trans.* **2009**, 5120–5126.
17. V. Jovanovic, Y. Miyazaki, T. Ebata, M. Petkovic, *Phys. Chem, A.*, **2013**, *117*, 6474–6482.
18. M. Dakovic, D. Vila- Vicoso, M. J. Calhorda and Z. Popovic, *Crystengcomm*, **2011**, *13*, 5863.

19. M. R. Merino G. *Tesis de maestría*, BUAP, **2013**.
20. F. Cotton, G. Wilkinson, *Fundamentos de Química Inorgánica*, **1978**, Ed. Limusa, Barcelona, España.
21. Y. Reyes Ortega, J. L. Alcántara Flores, M. C. Hernández Galindo, D. Ramírez Rosales, S. Bernés, J. C. Ramírez García, R. Zamorano Ulloa y R. Escudero, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16312-16317.
22. F. Basolo, R. Johnson, *Química de los compuestos de coordinación*, **1980**, Editorial Reverté, España.
23. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Química Inorgánica*, **2005**, Oxford, México.
24. D. E. Sands, *Introducción a la cristalografía*, **1993**, Editorial Reverté, S.A., Barcelona, España.
25. H. F. Cortes, P. N. Martínez, H. A. Valencia, *Fundamentos de Cristalografía*, **2006**, Armenia, Colombia.
26. J. McMurry, *Química Orgánica*, **2012**, CENGAGE Learning, Mexico, D.F.
27. S. J. Weininger, F. Stermitz, *Química Orgánica*, **1988**, Editorial Reverté, Barcelona, España.
28. E. S. Chernetsova, P. O. Bochkov, M. V. Zatonskii, R. A. Abramovich, *Analytical Chem.* **2010**, *65*, 1537-1539.
29. D. C. Harris, *Análisis químico cuantitativo*, **2003**, Editorial Reverté, Barcelona, España.
30. D. Shriver, P. Atkins, *Química Inorgánica*, 3ª Ed. **1999**, W. H. Freeman Company New York.
31. D.L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz., *Introduction to Spectroscopy*, **2001**, Brooks/Cole Thomson Learning, United, States, of América.
32. R. S. Drago, *Physical Methods for Chemist*, 2º Ed. Saunders Collage Publishing, **1992**, USA.
33. J.P. Fackler and I. D. Chawla, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1130-1134.
34. R. Chang, *Basic principles of Spectroscopy*, 1971, Mc-Graw-Hill, New York.
35. R. M. Silverstein, F. X. Webster, *Spectrometric Identification of organic compounds*, **2005**, John Wiley & sons, Inc., USA, New York.
36. A. Borba, A. Gómez- Zavaglia and R. Fausto, *J. Phys. Chem.*, **2008**, *112*, 45-57.

37. J. I. Bryant, *J. Phys Chem.*, **1964**, 40, 3195-3203.
38. V. Jovanovic, Y. Miyazaki, T. Ebata, M. Petkovic, *Phys. Chem.*, **2013**, 117, 6474–6482.
39. K. Nakamoto, *Coordination Compounds. In Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, **1986**, 4th Ed.; John Wiley and Sons, Inc.: New York.