

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE Fe(II) Y Fe(III) CON BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE α -AMINO ÁCIDOS COMO SUSTITUYENTES

Tesis Entregada a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al
grado de Doctor en Ciencias con mención en Química

Por

Verónica del Rosario Paredes García

Septiembre, 2000

Profesor Patrocinante : Dra. Evgenia Spodine

Director de Tesis : Dr. Ramón O. Latorre

Este trabajo fue posible gracias al financiamiento otorgado por FONDECYT a través del proyecto de
Investigación para Estudiantes de Doctorado 2960043.

..	1
AGRADECIMIENTOS .	3
RESUMEN .	5
ABSTRACT .	7
INTRODUCCIÓN .	9
CAPÍTULO PRIMERO. LIGANTES . .	13
ANTECEDENTES . .	13
2. EXPERIMENTAL .	16
2.1 Reactivos y materiales . .	16
2.2. Síntesis de ligantes .	17
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN . .	17
3.1 Propiedades físicas de los ligantes . .	17
3.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones . .	19
3.3 Espectroscopía de infrarrojo .	22
3.4 Espectroscopía electrónica de los ligantes .	28
4. CONCLUSIONES . .	30
CAPÍTULO SEGUNDO: COMPLEJOS . .	33
1. ANTECEDENTES . .	33
1.1 Características generales del hierro y sus compuestos .	33
1.2 Propiedades magnéticas del hierro . .	37
1.3 Espectroscopía Mössbauer del hierro . .	39
1.4 Sitios activos en proteínas de hierro . .	42
2. EXPERIMENTAL .	44
2.1 Reactivos, Materiales y Equipos .	44
2.2 Síntesis de Complejos .	45
3. RESULTADOS Y DISCUSION . .	46
3.1. Propiedades físicas de los complejos .	46

3.1 Espectroscopía de infrarrojo .	47
3.3 Espectroscopía Mössbauer .	52
3.4 Electroquímica . .	58
3.5 Datos de conductividad eléctrica . .	64
3.6 Espectroscopía electrónica .	68
3.7 Susceptibilidad magnética .	70
4. CONCLUSIONES . .	73
BIBLIOGRAFIA .	77
APÉNDICE 1 .	81
APÉNDICE 2 .	85

A mis padres, esposo y amigos

Se informa a la escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata

Verónica del rosario Paredes GARCÍA

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 20 de Julio del 2000.

Director de Tesis:

Dr. Ramón O. Latorre:

Profesor Patrocinante:

Dra. Evgenia Spodine:

Comisión de Evaluación de la Tesis:

Dra. Ana María Atria:

Dr. Carlos Díaz:

Dr. José Zagal:

Dr. Nicolás Yutronic:

Dr. Marcelo Campos

AGRADECIMIENTOS

Al finalizar una de las etapas importantes en mi vida profesional quisiera agradecer a todas las personas que de una u otra manera, directa o indirectamente han cooperado en la realización de este trabajo, así como también, al Departamento de Química de la Facultad de Ciencias y a la Vicerrectoría Académica y Estudiantil por la asignación de la beca Luis Sepúlveda y de financiamiento de tesis.

Quiero agradecer en forma especial al Profesor Ramón O. Latorre de la Cruz por su amistad y fundamentalmente, por su contribución en mi desarrollo y formación tanto profesional como personal.

Mis sinceros agradecimientos también al Prof. C.W. Jones de Simon Fraser University y al Prof. A.B.P.Lever de York University ambas universidades canadienses, quienes tuvieron la gentileza de recibirme en sus laboratorios permitiéndome de esta manera ampliar mis horizontes y conocimientos como profesional. En especial agradezco al Prof. Lever por su gran amabilidad y desinteresado apoyo en el desarrollo de mi tesis.

A la Profesora Ana María Atria, de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, por su amistad y por su constante ayuda en la discusión de resultados.

He querido dejar para el último a tres personas que con su constante estímulo y apoyo hicieron posible culminar esta etapa, a mi amigo, compañero y hermano y futuro Doctor Diego Venegas Yazigi quien con su incondicional e invaluable amistad ha compartido conmigo los buenos y malos momentos, gracias Diego por haber permitido que lo que es nuestro “grupo” aun exista y, por seguir luchando conmigo en lo que creemos.

A la Profesora Evgenia Spodine de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas y al Profesor Bruce Cassels de la Facultad de Ciencias, a quienes agradezco en forma infinita por su calidad humana, comprensión y constante apoyo y preocupación. Además por encontrar en ellos un sentido verdadero de lo que debe ser la labor académica. Gracias Amigos.

He dejado mis agradecimientos finales a mi familia, a mis padres Rosa y Gustavo por su valiosa ayuda, y al Sr. Héctor Vega Cruz mi esposo, le agradezco su paciencia, comprensión, compañía, y sobre todo su amor.

Parte de los resultados descritos en esta Tesis han sido presentados:

- Latin American Conference on Applications of the Mössbauer Effect. (1994) Santiago, Chile
- XXI Jornadas Chilenas de Química. XXII Congreso Latinoamericano de Química. (1996) Concepción, Chile
- XXII Jornadas Chilenas de Química. (1997) Osorno, Chile
- XXXII International Conference on Coordination Chemistry. (1997) Santiago, Chile
- VII Encuentro de Química Inorgánica. (1999) Punta de Tralca, Chile
- XXIII Jornadas Chilenas de Química. (1999) Valdivia, Chile
- Acta Cryst. (2000) C56, e283

- Tetrahedron Asymm. Enviado a publicación

RESUMEN

Una serie de complejos diméricos de hierro formados a partir de iminas derivadas de α -amino ácidos (glicina, alanina, valina, leucina, isoleucina, fenilalanina) y salicilaldehído o 5-bromosalicilaldehído han sido sintetizados y caracterizados por técnicas espectroscópicas, además de medidas electroquímicas y magnetoquímicas.

Estos complejos diméricos presentan estructuras hexacoordinadas en las cuales el ion metálico se encuentra coordinado al nitrógeno imínico, oxígeno fenólico, oxígeno de moléculas de agua, y al oxígeno del grupo carboxilo, el cual a su vez actúa como puente entre los dos centros metálicos.

Diferencias importantes han sido observadas entre los complejos bromados y los no bromados. Por espectroscopía Mössbauer los complejos no bromados presentan dos sitios para el hierro, que de acuerdo a los valores de corrimiento químico ($0,67 \text{ mms}^{-1}$) indicarían la presencia de hierro(III) en alto spin. En los complejos bromados también fueron identificados dos sitios en alto spin para el hierro, sin embargo uno de ellos corresponde a hierro (III) ($0,56 \text{ mms}^{-1}$) y el otro a hierro(II) ($1,40 \text{ mms}^{-1}$).

A través de medidas de voltametría cíclica para los complejos no bromados se observaron tres cuplas redox correspondientes a: $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{III}}$ a $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}$ ($-0,30 \text{ V}$); $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}$ a $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{II}}$ ($-0,59 \text{ V}$) y $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{II}}$ a $\text{Fe}^{\text{I}}-\text{Fe}^{\text{I}}$ ($-1,10 \text{ V}$). En cambio, los complejos bromados presentaron sólo dos cuplas redox correspondientes a $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}$ a $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{II}}$ ($-0,48 \text{ V}$) y $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{II}}$ a $\text{Fe}^{\text{I}}-\text{Fe}^{\text{I}}$ ($-0,95 \text{ V}$).

Datos magnetoquímicos de los complejos indicarían la existencia de interacciones antiferromagnéticas principalmente de tipo intermolecular.

ABSTRACT

A series of dimeric complexes of iron have been prepared from salicylaldehyde and 5-bromosalicylaldehyde-derived imines of α -amino acids (glycine, alanine, valine, leucine, isoleucine, phenylalanine), and characterized by various spectroscopic techniques and electrochemical and magnetochemical measurements.

These dimeric complexes have six-coordinate structures in which the metal ion is coordinated to water oxygen, phenol oxygen, imine nitrogen and carboxylate oxygen, the latter group bridging both iron atoms.

Important differences have been identified between the brominated and unbrominated complexes. Mössbauer spectroscopy of unbrominated complexes shows two sites for iron, which according to their isomer shift ($0,67 \text{ mms}^{-1}$) correspond to high spin Fe(III). The spectra of the brominated complexes also show two high spin iron sites, but one is Fe(III) ($0,56 \text{ mms}^{-1}$) and the other is Fe(II) ($1,40 \text{ mms}^{-1}$).

Cyclic voltammetry of the unbrominated complexes displays three redox couples $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ to $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ ($-0,30 \text{ V}$); $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ to $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ ($-0,59 \text{ V}$) and $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ to $\text{Fe}^{\text{I}}\text{-Fe}^{\text{I}}$ ($-1,10 \text{ V}$). On the other hand, brominated complexes show two redox couples only $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ to $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ ($-0,48 \text{ V}$) and $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ to $\text{Fe}^{\text{I}}\text{-Fe}^{\text{I}}$ ($-0,95 \text{ V}$).

Magnetochemical results for all the complexes were consistent with a mainly intermolecular antiferromagnetic coupling.

INTRODUCCIÓN

Nos juzgamos a nosotros mismos por lo que no nos sentimos capaces de hacer, mientras que los demás nos juzgan por lo que hemos hecho. Henry Wadsonrth Longfellow.

Aunque la bioquímica involucra moléculas orgánicas elaboradas (y también otras simples) las reacciones orgánicas que ocurren en este campo son realmente deslumbrantes. Es importante también reconocer que la bioquímica no puede asociarse solamente a la química orgánica, ya que sin la participación de elementos metálicos y algunos otros que normalmente no están involucrados en la química orgánica, la vida al menos en la presente forma, no debería existir. La química inorgánica, especialmente la química de coordinación tiene un aporte tan esencial a la comprensión de la vida como lo tiene la química orgánica aunque en un campo mucho más pequeño.

Uno de los mayores roles que juegan los elementos metálicos en bioquímica es en las metaloenzimas. El término es aplicado a enzimas que no sólo requieren la participación de un ion (o iones) metálico en el sitio activo sino que además se enlazan a éste fuertemente aún en estado de reposo. Se conocen cientos de metaloenzimas y el rol del átomo metálico en la catálisis enzimática es una materia continua de investigación. Los detalles difieren caso a caso, pero parece ser que en muchos casos el ion metálico es retenido en una estereoquímica específica (estado entático) el cual aumenta la capacidad de enlace y/o activa el sustrato [1].

Las metaloenzimas pueden ser consideradas como una subclase (la mayor) de las metaloproteínas, esto es, proteínas que incorporan uno o más átomos metálicos como

parte de su estructura. Como ejemplos de esta última podemos mencionar, a las proteínas respiratorias (hemoglobina y mioglobina), proteínas de transporte de electrones (citocromos y ferredoxinas) y las proteínas de almacenamiento metálico.

El hierro es uno de los elementos del cual se podría decir que se encuentra en todos los sistemas vivientes. Su versatilidad es realmente única; participa en los centros activos de las moléculas responsables del transporte de oxígeno y electrones, además de diversas metaloenzimas tales como, nitrogenasa, varias oxidasas, hidrogenasas, reductasas, deshidrogenasas y desoxigenasas. En muchos de los casos poco o nada se conoce acerca del rol del hierro, sólo se sabe que se encuentra ahí, en otros casos se conoce su función pero el conocimiento acerca de su estructura molecular es escaso [2-4]. En casos como la hemoglobina, ferredoxinas, y citocromos tanto la estructura molecular como las propiedades electrónicas se conocen con bastante detalle.

El hierro no sólo se encuentra involucrado en un amplio rango de funciones, sino que también, se encuentra en una amplia gama de formas de vida, desde las bacterias hasta el hombre. Es extremadamente abundante en la corteza terrestre y presenta dos estados de oxidación fácilmente interconvertibles; sin duda estas propiedades han hecho que el hierro haya participado en los procesos de selección evolutiva en los diversos procesos de la vida.

En el último tiempo han recibido gran atención los complejos de hierro (II) y (III) con ligantes multidentados cíclicos y acíclicos, dentro de los cuales se encuentran las bases de Schiff, los cuales pueden ser usados como modelos para moléculas más complejas, tales como hemoglobina, mioglobina etc.. También juegan un rol importante en esclarecer la complejidad del entorno biológico que presentan algunas proteínas [5-7].

En algunos de los sistemas en estudio se ha observado el fenómeno del equilibrio alto-bajo spin tanto en sólido como en solución, lo cual ha ayudado a comprender la cinética y mecanismos de reacciones de transferencia electrónica de esfera interna, los procesos de entrecruzamiento de estados fotoquímicamente excitados y cuáles son los factores que determinan la velocidad de entrecruzamiento alto-bajo spin, ya que se cree que estos juegan un rol importante en algunas hemoproteínas [8-10].

En los complejos de hierro se ha observado una diversidad de geometrías (destacándose las octaédricas, pirámide base cuadrada, bipirámide trigonal, bipirámide pentagonal) y propiedades magnéticas inusuales atribuibles a fenómenos cooperativos como antiferro- y ferromagnetismo [11-13].

Estudios electroquímicos han podido establecer que las propiedades catalíticas están moduladas por el tipo de ligante unido al metal, pudiendo aumentar o disminuir el número de intercambio con pequeñas variaciones en el diseño del ligante, el centro metálico y la estructura del complejo presente en solución. Las investigaciones se han centrado principalmente en estudios de la actividad redox en función de la estructura y la factibilidad de su utilización como electrocatalizadores [14,15].

El uso como modelo de las bases de Schiff derivadas de amino ácidos, se ha debido principalmente a la participación de compuestos biológicos similares en reacciones metabólicas claves, tales como, transaminación, carboxilación, racemización y ruptura de enlace carbono-carbono entre otras, encontrándose que los iones metálicos coordinados

a este tipo de estructura promueven estas reacciones al mantener la planaridad de los intermediarios involucrados [16-20].

Por otro lado, también han sido de gran importancia en la química orgánica sintética, ya que han permitido diseñar catalizadores enantioselectivos, permitiendo de esta manera obtener compuestos ópticamente activos; siendo los complejos con bases de Schiff fenólicas los catalizadores más eficientes en estas reacciones asimétricas [21-23].

Complejos con bases de Schiff derivadas de salicilaldehído y α -amino ácidos constituyen modelos simples a través de los cuales es posible estudiar y dilucidar los mecanismos de las reacciones antes mencionadas, así como también, permite la correlación de estructuras, propiedades magnéticas, electrónicas, y ópticas de los sitios metálicos presentes en los sistemas biológicos.

De acuerdo a lo señalado, el interés en este campo de investigación se encuentra orientado al diseño de nuevos ligantes y a la obtención de los complejos correspondientes. La síntesis y caracterización del ligante libre permite un estudio comparativo de las propiedades fisicoquímicas con sus respectivos complejos, facilitando la elucidación estructural de estos últimos. Los diseños descritos se basan en la síntesis, caracterización y propiedades de una serie de complejos, manteniendo el diseño del ligante y variando el centro metálico o bien, la síntesis, caracterización y propiedades de una serie de complejos modificando el ligante y manteniendo el centro metálico.

Como un esfuerzo en incrementar la información sobre la química de coordinación del hierro en este campo, se propone en el presente trabajo estudiar la química del hierro, en fase sólida y solución de una serie de complejos de Fe(II) y Fe(III) con bases de Schiff polidentadas derivadas de salicilaldehído, 5-bromosalicilaldehído y α -amino ácidos con la finalidad, de establecer el tipo de comportamiento magnético y tipo de empaquetamiento que hace posible tal comportamiento, además de obtener información acerca del estado de oxidación del hierro y naturaleza del enlace químico involucrado en estos sistemas.

El trabajo de tesis ha sido dividido en dos capítulos, el primero referido a los ligantes, en el cual se muestra la síntesis y un estudio tanto de sus propiedades espectroscópicas y físico-químicas, y un segundo capítulo referido a los complejos de hierro en el cual se presenta la síntesis junto con un análisis espectroscópico, electroquímico y magnético de éstos.

CAPÍTULO PRIMERO. LIGANTES

ANTECEDENTES

Considerando la importancia de las reacciones que involucran las bases de Schiff [24], tanto desde el punto de vista orgánico como inorgánico y analítico, ha sido de interés incrementar el conocimiento de sus propiedades espectroscópicas y físico-químicas.

Las bases de Schiff corresponden a iminas N-sustituidas y pueden ser caracterizadas por la estructura presentada en el figura 1; el grupo $-C=N-$ es llamado azometino, R, R' y R'' pueden ser grupos alquílicos o arílicos iguales o diferentes.

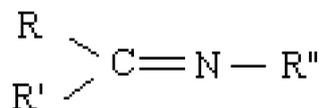


Figura 1. Estructura general de una base de Schiff

Estos compuestos se forman por condensación de una amina primaria y un compuesto carbonílico (cetona o aldehído), tal como se muestra en el figura 2. La reacción es reversible y alcanza el equilibrio en un tiempo notablemente corto [25].



Figura 2. Esquema de síntesis de iminas N-sustituidas

Estudios cinéticos han demostrado que la condensación ocurre por un mecanismo en dos etapas, e implica la formación de un intermediario de adición que corresponde a carbinolamina, tal como se muestra en la figura 3.

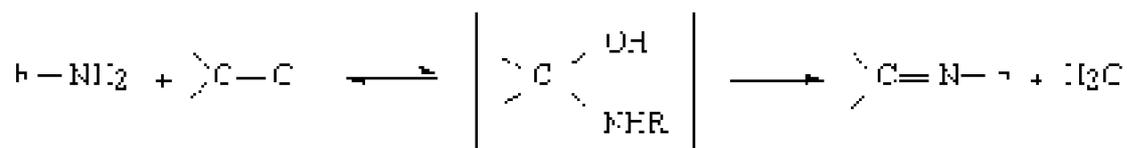


Figura 3. Mecanismo de formación de una base de Schiff

La etapa determinante de la velocidad de reacción es dependiente del pH. Trabajos cinéticos sobre reacciones de compuestos carbonílicos con aminas primarias han demostrado que la velocidad de reacción presenta un máximo a un determinado valor de pH, cuya posición depende de la naturaleza de la amina. Esta dependencia se muestra en la siguiente figura:

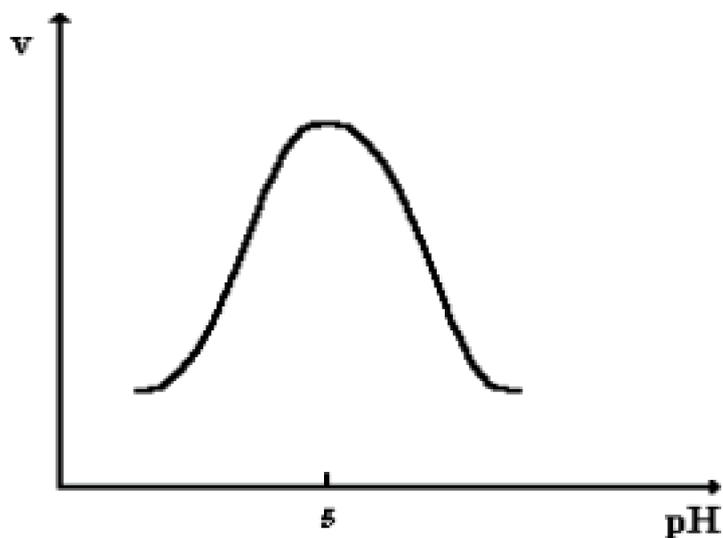
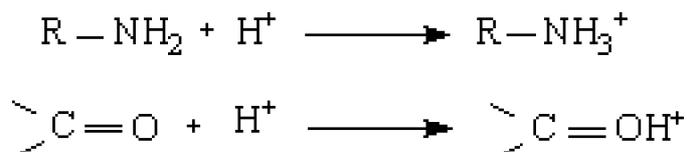


Figura 4. Velocidad de reacción versus pH para la reacción de condensación

La existencia de un pH óptimo podría interpretarse considerando los siguientes equilibrios:



Sin embargo, si la amina se encuentra protonada no resulta muy efectiva para el ataque al carbono polarizado del grupo carbonilo. Por otro lado, la protonación del grupo carbonílico favorece su reactividad frente a reactivos nucleofílicos. La situación más favorable es aquella en que la amina no se encuentra protonada y dispone del compuesto carbonilo protonado tal como se muestra en la siguiente figura:

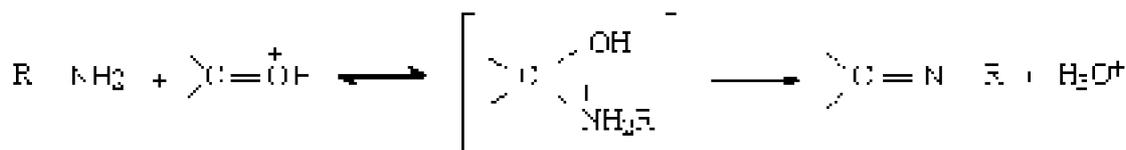
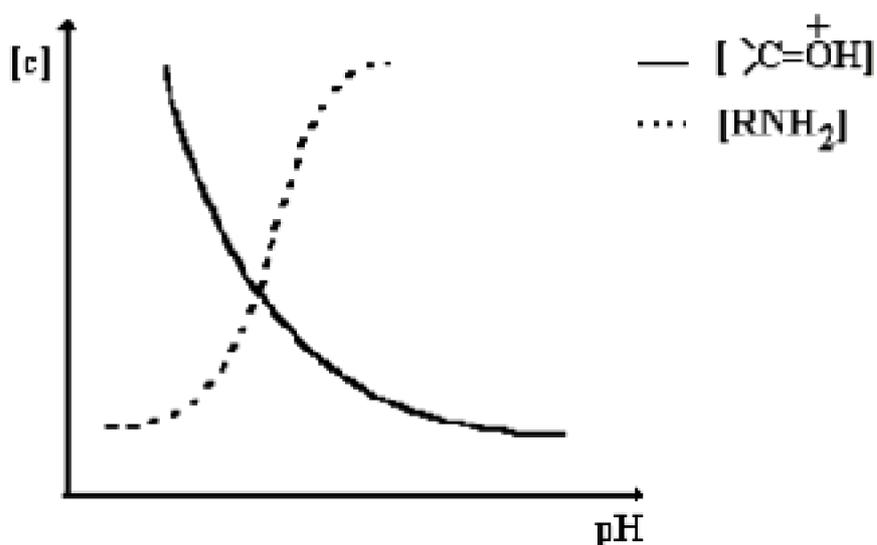


Figura 5. Reacción más favorable para la formación de la base de Schiff

Suponiendo que el mecanismo de reacción que se muestra en la figura 5 sea el más probable, la velocidad máxima ocurriría cuando la concentración del carbonilo protonado y la amina desprotonada sean máximas. Dado que las concentraciones son afectadas independientemente por la concentración de protones, el óptimo estará en la región donde se encuentre la mínima concentración de amina protonada y suficiente concentración del ácido conjugado del compuesto carbonílico. El pH óptimo se encuentra disponiendo de las curvas de titulación para ambas especies, y la cual estará dada por la intersección de ambas curvas, tal caso se muestra en la figura 6:



Variación de la concentración de R-NH_2 y >C=O^+ en función del pH

Figura 6.

Las curvas anteriores son válidas para cinéticas de primer orden, presentes en sistema tales como la formación de oximas, semicarbazonas y bases de Schiff [26].

La gran mayoría de los amino ácidos involucrados en reacciones bioquímicas, presentan un grupo amino en posición *alfa* con respecto al grupo carboxílico, y por tener tanto un grupo básico como un grupo ácido son compuesto de tipo anfotérico. En estado sólido los amino ácidos existen como iones dipolares, forma en la cual el grupo carboxilo está presente como ion carboxilato ($-\text{COO}^-$) y el grupo amino como amonio ($-\text{NH}_3^+$); en cambio en solución existe un equilibrio entre el ion dipolar y las formas aniónicas y catiónicas tal como se ilustra en la siguiente figura:

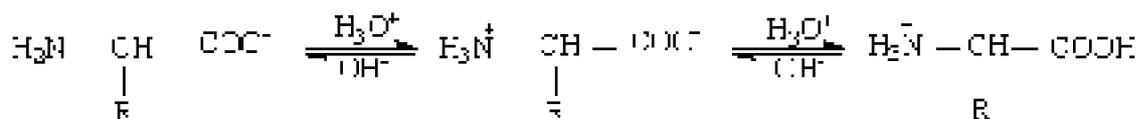


Figura 7. Especies posibles en solución de α -amino ácidos

Debido al equilibrio que presentan en solución los α -amino ácidos, la síntesis de las respectivas bases de Schiff deberá ser realizada a un pH mayor al del punto isoeléctrico, debido que bajo este pH la protonación del grupo amino desfavorece la formación de la base de Schiff. Por lo tanto, para los distintos amino ácidos estas condiciones serán diferentes y dependerán en gran medida del punto isoeléctrico, del pH del medio y, del pKa de cada uno de éstos.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos y materiales

Los reactivos utilizados en la síntesis de los ligantes fueron de calidad para análisis de procedencia Merck y Aldrich. Los solventes utilizados en espectroscopía de ultravioleta y de resonancia magnética nuclear fueron de grado espectroscópico.

Los espectros FTIR fueron registrados en un equipo Bruker modelo ISS 55, en el rango de $4000-200 \text{ cm}^{-1}$. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones (RMN ^1H y ^{13}C) se registraron en un equipo Bruker modelo AMX300 utilizando CD_3OD como solvente. La simulación de los espectros de RMN ^1H , fue realizada por introducción de los valores experimentales obtenidos para el corrimiento químico y acoplamiento magnético en el programa MestRe-C (Magnetic Resonance Companion, versión 1.5.1, departamento de química orgánica, Universidad de Santiago de Compostela).

Los espectros electrónicos fueron registrados en solución, en un equipo Unicam II en el rango de 200-800 nm. Para medidas en sólido (mull de Nujol) se utilizó un espectrofotómetro Carl-Zeiss modelo DMR-22.

2.2. Síntesis de ligantes

Los ligantes fueron sintetizados después de realizar importantes modificaciones al método descrito por Heinert [27]. Estas variaciones consisten en disolver el amino ácido en una solución de *i*-PrOH/KOH por calentamiento suave; posteriormente se agregó el aldehído en una relación estequiométrica de 1:1. Inmediatamente se produce la reacción de condensación que se ilustra en la figura 8. La mezcla se dejó reaccionar a reflujo por espacio de tres horas, luego se enfrió y el sólido formado fue filtrado y lavado con etanol y éter de petróleo. Los productos fueron recrystalizados en una mezcla de metanol-éter y secados al vacío.

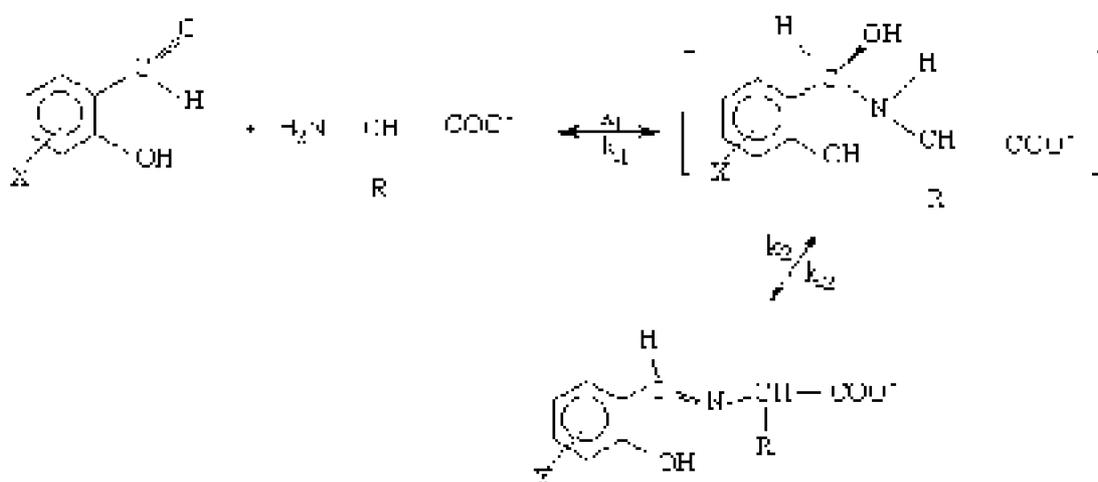


Figura 8. Reacción general para la obtención de ligantes. X=H, Br; R=H, Me, *i*-Pr, *i*-Bu, *sec*-Bu y bencilo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

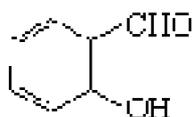
3.1 Propiedades físicas de los ligantes

Todos los ligantes fueron preparados como sales de potasio de acuerdo al procedimiento descrito en el punto 2.2. El ligante derivado de la reacción de condensación entre salicilaldehído y alanina no pudo ser aislado ni caracterizado.

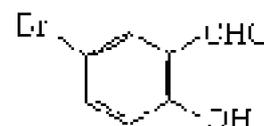
Las bases de Schiff sintetizadas por este método corresponden a sólidos de distinta tonalidad de amarillo, a excepción del derivado de glicina que fue obtenido tanto como un sólido amarillo y como un sólido naranja. Las características físicas de los ligantes se encuentran resumidas en la tabla 1. Para efectos de nomenclatura se usarán los siguientes nombres y abreviaciones:

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE Fe(II) Y Fe(III) CON BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE α -AMINO ÁCIDOS COMO SUSTITUYENTES

a) aldehidos



salicilaldehido
SA



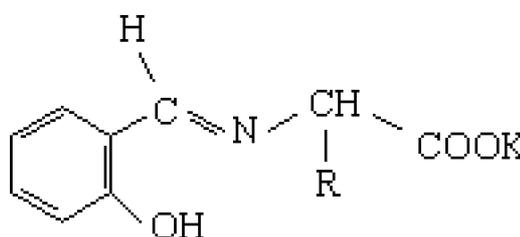
5-bromosalicilaldehido:
5-BrSA

b) α -amino ácidos



H	Glicina	Gly
Me	Alanina	Ala
i-Pr	Valina	Val
i-Bu	Leucina	Leu
sec-Bu	Isoleucina	Ile
bencilo	Fenilalanina	Fen

c) bases de Schiff derivadas de salicilaldehido



R	base de Schiff	abreviación
H	N-salicilidenglicina	SA-Gly
Me	N-salicilidenalanina	SA-Ala
i-Pr	N-salicilidenvalina	SA-Val
i-Bu	N-salicilidenleucina	SA-Leu
sec-Bu	N-salicilidenisoleucina	SA-Ile
bencilo	N-salicilidenfenilalanina	SA-Fen

d) bases de Schiff derivadas de 5-bromosalicilaldehido

R	base de Schiff	abreviación
H	N-5-bromosalicilidenglicina	5-BrSA-Gly
sec-Bu	N-5-bromosalicilidenisoleucina	5-BrSA-Ile

Tabla 1: Características físicas de los ligandos

Compuesto	Formula	Color	P.F. ($^{\circ}$ C)	% Rend.	Anal. Elemen. %C %H %N
SA-Gly	$C_9H_8KNO_3$	Amarillo	210-211	267-270	49,89 3,76 6,45 (49,75) (3,71) (6,45) 49,59 3,70 6,42 (49,75) (3,71) (6,45)
SA-Val	$C_{12}H_{14}KNO_3$	Amarillo	191-192	91	55,88 5,49 5,36 (55,85) (5,44) (5,40)
SA-Leu	$C_{13}H_{16}KNO_3$	Amarillo	192-194	85	57,08 5,88 5,18 (57,12) (5,90) (5,12)
SA-Ile	$C_{13}H_{16}KNO_3$	Amarillo	198-199	76	57,11 5,92 5,14 (57,12) (5,90) (5,12)
SA-Fen	$C_{16}H_{14}KNO_3$	Amarillo	194-196	83	65,50 4,50 4,53 (65,52) (4,59) (4,56)
5-BrSA-Gly	$C_9H_7BrKNO_3$	Amarillo	268-269	81	36,47 2,39 4,71 36,50 (2,38) (4,73)
5-BrSA-Ile	$C_{13}H_{15}BrKNO_3$	Amarillo	208-210	73	44,34 4,33 3,96 (44,32) (4,29) (3,98)

() valores calculados

3.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones

Antes de realizar las asignaciones correspondientes a las bases de Schiff se procedió a identificar las señales de los aldehidos precursores, en este caso salicilaldehido y 5-bromosalicilaldehido, además de los amino ácidos correspondientes.

En la figura 9a, se muestra el espectro correspondiente a SA. En éste se puede identificar en la región de los protones aromáticos un par de dobletes de dobletes ubicado a 7,75 y 6,95 ppm correspondientes a los protones H_d y H_a respectivamente con constantes de acoplamiento comprendidas entre 7,78 y 8,45 Hz para protones orto y, del orden 2,0 Hz para los protones en meta. El par de dobletes de triplete ubicados en 7,53 y 7,02 fueron asignados a los protones H_b y H_c respectivamente; la constante de acoplamiento para protones orto fue del orden de 7,55-7,8 Hz y de 1,5 Hz para los protones meta. El patrón de acoplamiento de los protones aromáticos es consecuente con un sistema del tipo ABCD. El singulete ubicado a 10,01 ppm corresponde al protón aldehídico; el protón del Ar-OH no se visualiza debido al intercambio de éste con el deuterio del solvente (CD_3OD).

En la figura 9b se encuentra el espectro correspondiente al 5-BrSA y en el cual se puede visualizar un par de dobletes ubicados a 6,87 y 7,78 ppm correspondientes a los protones H_a y H_c respectivamente, con una constante de acoplamiento orto de 8,9 Hz y 2,6 Hz para el acoplamiento meta. El doblete de dobletes es asignado al protón H_b presentando una constante de acoplamiento orto de 8,8 Hz y de 2,5 Hz para el acoplamiento meta. El patrón de acoplamiento de los protones aromáticos es consistente con un sistema tipo ABC o ABX.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE Fe(II) Y Fe(III) CON BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE α -AMINO ÁCIDOS COMO SUSTITUYENTES

La señal correspondiente al protón aldehídico aparece como un singulete en 10,0 ppm y al igual que en el caso de SA la señal del protón del hidroxilo se encuentra ausente. En la tabla 2 se encuentran resumidas las señales más características de los amino ácidos utilizados en la síntesis de los ligantes.

El espectro 9c corresponde a la base de Schiff resultante de la reacción de condensación entre 5-bromosalicilaldehído y glicina. Como se puede apreciar las señales características de los compuestos precursores, es decir, el protón aldehídico y los protones del grupo NH_2 se encuentran ausentes. La formación de esta base de Schiff queda además confirmada por la presencia de una señal ubicada alrededor de 8,20 ppm correspondiente al protón azometino así como también, por el desplazamiento observado en las señales de los protones alifáticos y aromáticos. Las señales más características de los diferentes ligantes se encuentran resumidas en la tabla 3.

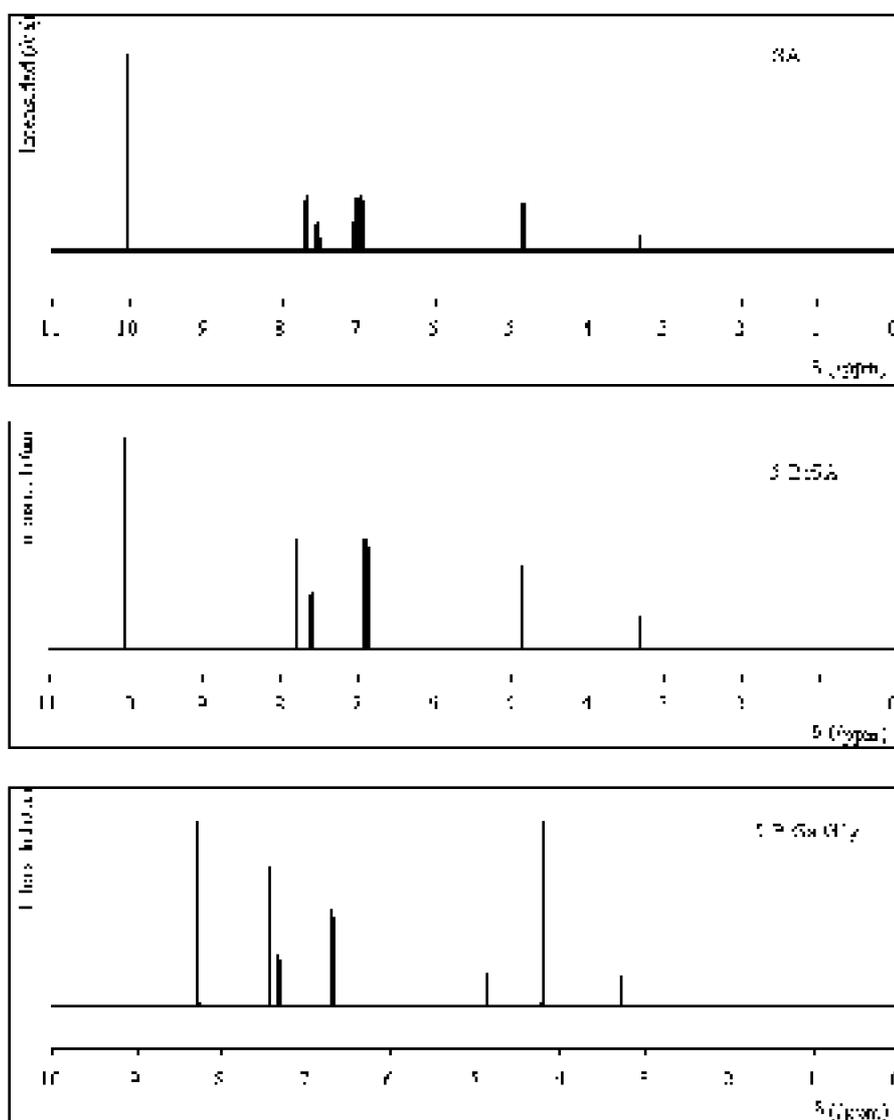


Figura 9. Espectros RMN ^1H simulados de a: salicilaldehído; b: 5-bromosalicilaldehído; c: 5-bromosalicilidenglicina

Tabla 2 : Asignaciones características por espectroscopía de RMN ¹H de los amino ácidos

Compuesto	δ (/ppm)		
	NH ₂	R N-CH-COO	H (R)
Gly	4,90 (s,2)	3,58 (s,2)	
Ala	4,92 (s,2)	3,78 (c,1)	1,45 (d,3)
Val	4,93 (s,2) 4,93(s,2)	3,90 (d,1)	2,38 (m,1) 1,08 (t,6)
Leu	5,01 (s,2)	3,25 (t,1)	1,65 (q,1) 1,42 (m,2)
Ile	5,00 (s,2)	3,01(d,1)	
Fen	4,87 (s,2)	4,35 (t,1)	3,3 (m,2)

Tabla 3: Asignaciones características por espectroscopía de RMN ¹H de los ligantes

δ (/ppm)				
Compuesto	H _α -N	H _{arom}	R N-CH-COO	H (R)
SA-Gly	8,24(s)	6,60-7,24	4,13(s,2)	
SA-Val	8,22(s)	6,58-7,25	3,59(d,1)	2,26(m,1) 0,89(t,6)
SA-Leu	8,28(s)	6,60-7,24	3,92(c,1)	1,55-1,71(m,3)0,87(t,6)
SA-Ile	8,22(s)	6,58-7,23	3,66(d,1)	2,04(m,1) 1,53(m,1) 1,08(m,1) 0,89(t,3) 0,84(d,3)
SA-Fen	7,78(s)	6,53-7,27	3,97(c,1)	3,28(c,1) 2,96(c,1)
5-BrSA-GLy	8,20(s)	6,70-7,39	4,14(s,2)	
5-BrSA-Ile	8,19(s)	6,65-7,55	3,72(s,1)	2,05(m,1) 1,53(m,1) 1,10(m,1) 0,90(d,3) 0,85(t,3)

abreviaciones: s: singulete, d:doblete, c:cuadruplete, q:quintuplete, se: sextuplete, m:multiplete. (): desdoblamiento de la señal, número de protones.

La formación de enlaces por puente de hidrógeno generalmente produce significantes desplazamientos a bajo campo en la resonancia del protón imínico. En el caso de la formación de este tipo de bases de Schiff este enlace se encuentra más restringido, lo que se observa a partir del desplazamiento químico que muestra el protón inicialmente aldehídico, el cual de 10 ppm es desplazado a 8,2 ppm. Al existir enlace por puente de hidrógeno la rotación libre del C₁ y C_{arom} (Figura 10) se encuentra restringida provocando de esta manera un mayor desdoblamiento del hidrógeno imínico lo que se traduce en un desplazamiento químico a campo más bajo [28,29]. En la tabla 3 se observa que el ligante SA-Fen presenta el mayor impedimento para la formación de enlace por puente de hidrógeno.

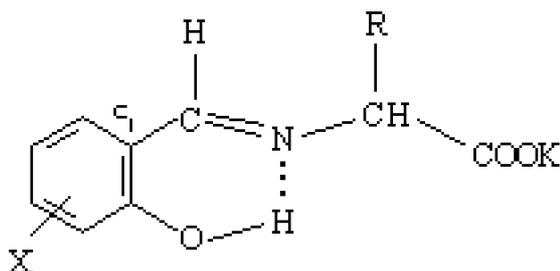


Figura 10 : Enlace por puente de hidrógeno de bases de Schiff

El reemplazo de un hidrógeno por un átomo de bromo en el anillo del aldehído, provoca un desplazamiento del protón imínico a un campo levemente mayor y, en concordancia con lo mencionado en el párrafo anterior implicaría un mayor impedimento a la formación de enlaces por puente de hidrógeno. Por otra parte, se observaron variaciones significativas en los desplazamientos químicos debido a la presencia de los diferentes sustituyentes de los amino ácidos (R), en especial el correspondiente a $-\text{CHR}-\text{COO}^-$, el cual se ve fuertemente influenciado por un efecto de apantallamiento originado por las diferentes ramificaciones tal como se aprecia en la tabla 3.

3.3 Espectroscopía de infrarrojo

El análisis de los espectros infrarrojo también considera, en una primera etapa, la caracterización de las absorciones más representativas de los precursores que participan en la formación de los ligantes.

En la tabla 4 se resumen algunas de las absorciones más importantes de los aldehídos precursores, salicilaldehído y 5-bromosalicilaldehído. Como se puede apreciar, en la zona comprendida entre $1660-1680\text{ cm}^{-1}$, se encuentra una banda de intensidad fuerte la cual fue atribuida a la vibración de estiramiento del grupo carbonilo [30]. Cercanas a esta banda en la zona entre $1600-1620\text{ cm}^{-1}$ aparecen las vibraciones de estiramiento C=C del anillo bencénico. Otra característica de la absorción del grupo funcional aldehído, es la presencia entre $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ de dos bandas de intensidad débil producto de las vibraciones de estiramiento C-H, correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico de este enlace. La banda ancha en la zona entre $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ ha sido asignada a la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo [31]. En la región comprendida entre $800-600\text{ cm}^{-1}$ se destaca una banda ancha de intensidad mediana que diversos autores han interpretado como la vibración de deformación de OH [32]. En la tabla 5 se encuentran listadas las absorciones características de los amino ácidos precursores entre las cuales se pueden destacar las bandas de absorción simétrica y asimétrica del grupo carboxilo ubicadas entre $1390-1420\text{ cm}^{-1}$ y $1580-1600\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. En la zona entre $1490-1520\text{ cm}^{-1}$ se observó una banda correspondiente a la vibración de deformación del grupo NH_3^+ [32,33].

Por último la tabla 6 resume las absorciones características de los ligantes, destacándose principalmente la ausencia de las bandas correspondientes a la vibración de estiramiento del enlace C=O del grupo funcional aldehídico y a las vibraciones de

deformación del grupo NH_3^+ , así como también, la presencia de una nueva absorción entre $1630\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ la que fue asignada al estiramiento del grupo $\text{C}=\text{N}$ [34,35]. Estos hechos se utilizaron como criterio para verificar la formación de los ligantes junto con los resultados obtenidos por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones.

Por otro lado también se destaca la banda de absorción cercana a los 1600 cm^{-1} , la cual fue asignada a un acoplamiento entre las vibraciones de estiramiento $\text{C}=\text{C}_{\text{conj}}$ y $\text{COO}^-_{\text{asim}}$; la vibración de estiramiento simétrica del grupo carboxilo aparece cercana a los 1400 cm^{-1} [4]. En la región de los 1300 cm^{-1} se encuentra la banda de estiramiento $\text{C}-\text{O}_{\text{(fenólico)}}$ [36-38].

Uno de los objetivos de realizar un análisis espectroscópico de los ligantes fue establecer la forma tautomérica predominante en que se encuentra la base de Schiff en su estado libre. A través de esta técnica se ha podido establecer que el equilibrio ceto-enólico en el caso de bases de Schiff derivadas de o-hidroxibenzaldehído depende de la naturaleza de los sustituyentes; aquellos sustituyentes que aumentan la basicidad del nitrógeno imínico o la acidez del protón fenólico, facilitan la formación del enlace $-\text{OH}\cdots\text{N}-$, dando lugar a un equilibrio tautomérico entre las especies enol-imino y ceto-amina (figura 11).

Aldehído	ν (cm^{-1})					
	$\bar{\nu}\text{ C}-\text{O}$	$\bar{\nu}\text{ C}-\text{O}_{\text{conj}}$	$\bar{\nu}\text{ C}=\text{N}$	$\bar{\nu}\text{ C}=\text{O}$	$\delta\text{ C}\cdots\text{H}$	$\nu\text{ C}-\text{N}$
SA	1660	1620	2820-3020	1258	3150	---
S-B-SA	1678	1610	2840-3020	1270	3240	623

Tabla 4: Absorciones características de los aldehídos precursores

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE Fe(II) Y Fe(III) CON BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE α -AMINO ÁCIDOS COMO SUSTITUYENTES

amino ácidos	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)		
	$\bar{\nu}$ COO _a	$\bar{\nu}$ COO _s	$\bar{\nu}$ NH ₃ ⁺
Gly	1598	1413	1492
Ala	1600	1410	1485
Val	1590	1395	1502
Leu	1580	1396	1510
Ile	1582	1398	1518
Fen	1605	1400	1515

Tabla 5 : Absorciones características de los amino ácidos

Ligante	$\bar{\nu}$ C-H	$\bar{\nu}$ C=O(COO _a)	$\bar{\nu}$ C=O(COO _s)	$\bar{\nu}$ C-O(COO _a)	$\bar{\nu}$ C-O(COO _s)	$\bar{\nu}$ N-H	$\bar{\nu}$ C-H
SA-Gly (an)	1639	1590	1397	1401	...	3250	3049
SA-Gly (cat)	1639	1608	1300	1403	1508	3244	3038
SA-Val	1638	1605	1398	1398	1511	3244	3066
SA-Leu	1637	1604	1396	1397	1511	3245	3031
SA-Ile	1639	1608	1375	1377	1509	3263	3023
SA-Fen	1634	1616	1379	1376	1510	3269	3026
3-BzSA-Gly	1618	1627	1370	1403	1508	3275	3057
3-BzSA-Ile	1644	1612	1379	1382	1501	3217	3048

Tabla 6 : Absorciones características de los ligantes

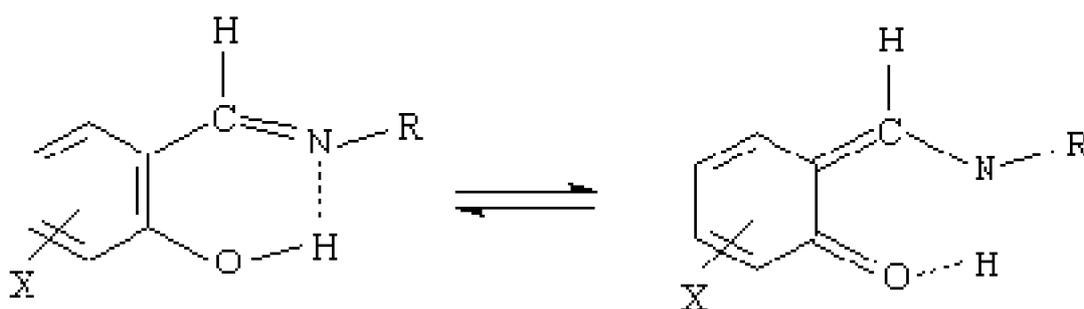


Figura 11. Equilibrio ceto-enólico presente en bases de Schiff

A partir de datos bibliográficos se ha podido establecer que en este tipo de sistema el equilibrio frecuentemente se encuentra desplazado hacia la forma enol-imino, ya que el tautómero ceto-amina no es lo suficientemente estable energéticamente como para compensar la pérdida de energía de resonancia [31]. En el caso de SA-Gly tal como fue mencionado anteriormente dos formas cristalinas fueron obtenidas, y notorias diferencias se observaron a través de los espectros FTIR que se muestran en la figura 12.

Una característica importante del ligante libre es la existencia y la fuerza del puente de hidrógeno intramolecular originado entre el protón hidroxílico o fenólico ubicado en posición orto con respecto al grupo imínico y el nitrógeno del mismo.

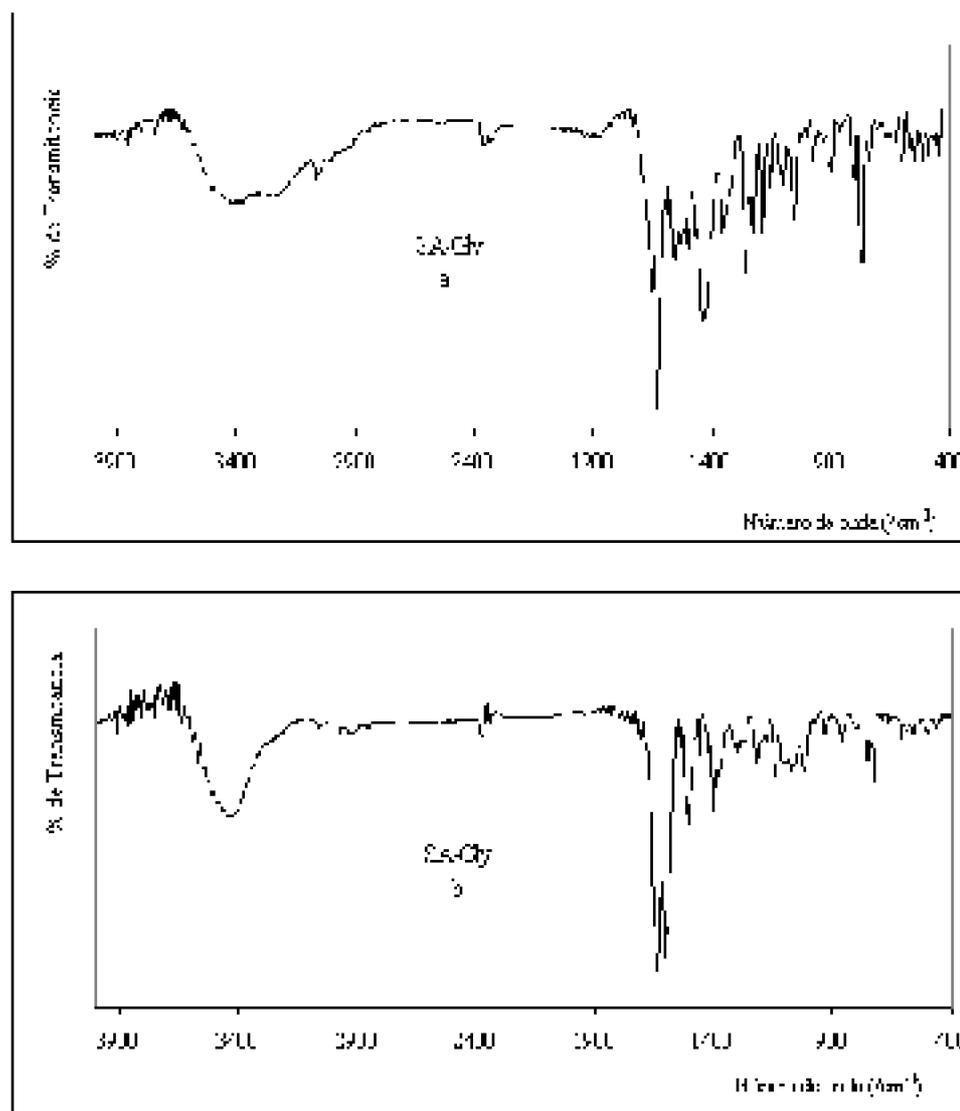


Figura 12. Espectros FTIR de SA-Gly a: sólido amarillo; b: sólido naranja

Bellamy y colaboradores [40] a través de un estudio con dicetonas, determinaron que la fuerza del puente de hidrógeno intramolecular se refleja en el desplazamiento a menor energía de la vibración de estiramiento -C=O , existiendo además una relación lineal con la energía de la vibración del doble enlace -C=C- adyacente al grupo carbonilo (figura 13 estructuras b y d). Esta misma relación podría ser establecida para la vibración de estiramiento -C=N- y el doble enlace -C=C- del sistema aromático en bases de Schiff derivadas de salicilaldehído y 5-bromosalicilaldehído.

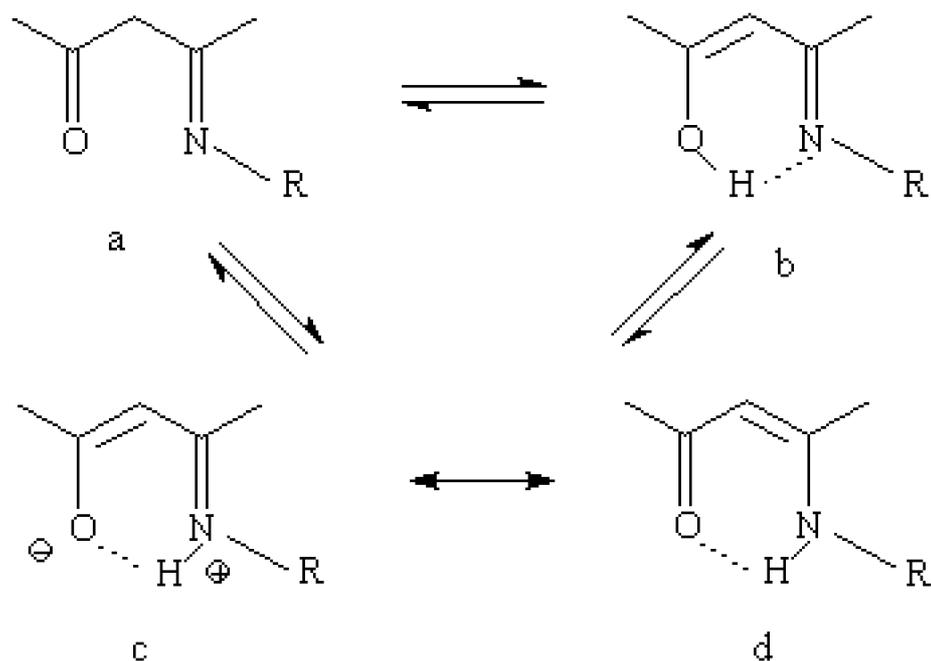


Figura 13. Equilibrio ceto-enólico en bases de Schiff derivadas de acetilacetona

Por otro lado, Teyssie y colaboradores [38] han informado que el grupo OH libre en estado líquido o solución produce una banda aguda en la zona comprendida entre $3636\text{-}3610\text{ cm}^{-1}$, fácilmente distinguible de la banda de estiramiento NH libre la cual aparece a 3500 cm^{-1} . Los OH enlazados presentan una banda de absorción que disminuye en energía en proporción a la fuerza del enlace en que se encuentran participando. Ueno y colaboradores [41] confirmaron que la formación de puentes por enlace de hidrógeno en estos sistemas causa un desplazamiento de la banda de OH a una menor energía, produciendo además un ensanchamiento de la misma debido a la deslocalización de electrones dentro de la estructura.

A través de estudios espectroscópicos realizados por Cronwell, Weinstein y Wyman [42,43] en bases de Schiff derivadas de acetilacetona fue posible establecer que los espectros pueden ser completamente interpretados asumiendo que en este tipo de compuestos la forma tautomérica de amida existe predominantemente (figura 13, estructura d).

La banda de absorción para amida I (figura 14) ha sido asignada en la región de $1610 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ y corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C=O. La banda de absorción para amida II (figura 14) correspondiente al bending del N-H fue asignada en $1590 \pm 5\text{ cm}^{-1}$; en la zona comprendida entre $1520\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ se encuentra la vibración de estiramiento del enlace C \equiv C o C \equiv N.

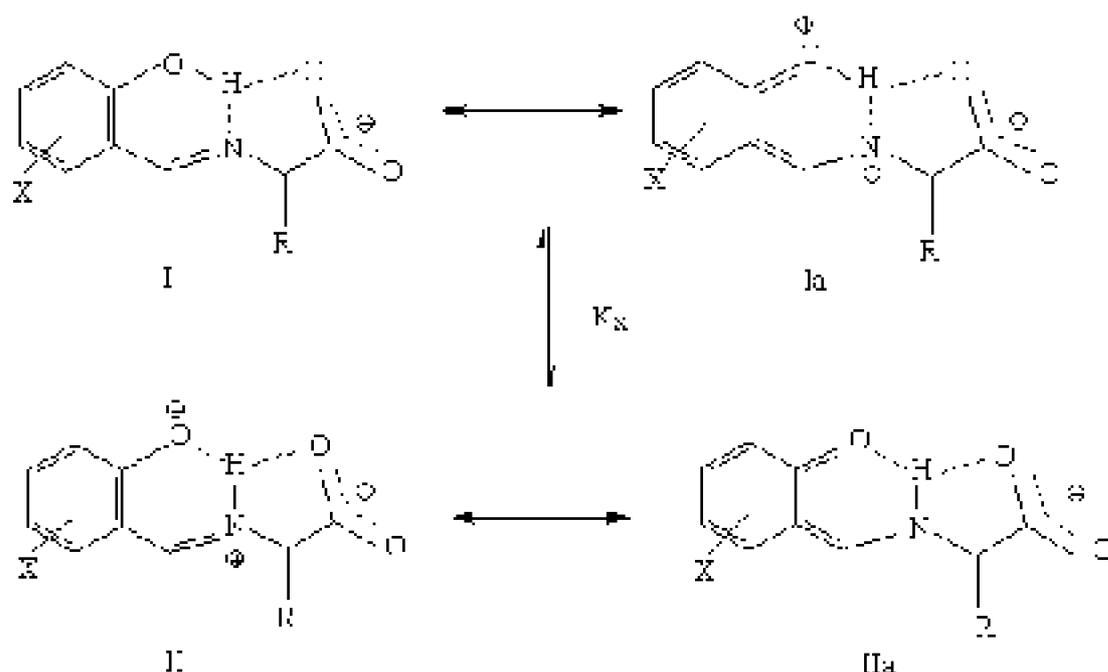


Figura 14. Formas posibles en el equilibrio keto-enólico de los ligantes

Haciendo una analogía con este estudio, la inusual intensidad de la banda de absorción correspondiente al enlace $\text{C}=\text{N}$ ($1625\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$) en la mayoría de los ligantes, así como también, la presencia de la banda de 1510 cm^{-1} y la disminución bastante significativa en la intensidad de la absorción correspondiente al enlace $\text{C}-\text{O}$ permite que una reinterpretación de los espectros y de la estructura de estos compuestos pueda ser realizada.

La banda que aparece entre $1625\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ podría ser asignada a una absorción de amida I, (figura 14) y la banda ancha que aparece entre $1580\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ a la superposición de la banda de amida II y la banda de estiramiento asimétrica del grupo carboxilato. La absorción que aparece en la zona de los $1500\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ podría ser atribuida al estiramiento $\text{C}=\text{C}$ o $\text{C}=\text{N}$ de la amida conjugada.

De esta manera y por lo expuesto anteriormente se puede inferir que en el caso de SA-Gly no sólo la forma enol-imina se encuentra presente. En el sólido amarillo aparentemente el equilibrio se encuentra desplazado hacia la forma enólica y un mayor desplazamiento del equilibrio hacia la forma keto produce un cambio de coloración en el ligante (sólido naranja). Si bien no se realizaron cuantificaciones también es posible inferir que en el sólido naranja la forma keto se encuentra en una mayor cantidad que en el sólido amarillo.

De acuerdo con los datos espectroscópicos de la tabla 6 en los demás ligantes estudiados este equilibrio también se encuentra presente, y el comportamiento de éstos es análogo al discutido para SA-Gly.

3.4 Espectroscopía electrónica de los ligantes

Espectros de ultravioleta típicos para bases de Schiff derivadas de α -amino ácidos se encuentran esquematizados en la figura 15. Debido a problemas de solubilidad de estos ligantes sólo pudieron ser registrados usando metanol como solvente. La tabla 7 resume la posición de las absorciones electrónicas máximas características para cada uno de los ligantes sintetizados junto con sus respectivos coeficientes de extinción molar aparente. De acuerdo con los resultados se puede inferir que todos los espectros presentan un mismo patrón de bandas en el cual podemos distinguir cuatro absorciones características

Las bandas de absorción cercanas a 400 y 280 nm corresponden a las transiciones π - π_1^* (π_1) y π - π_2^* (π_2) respectivamente de la forma ceto-enamina; figura 14, estructura IIa [44-46]. Las absorciones ubicadas a 250 y 310 nm corresponden a las transiciones π - π_1^* (π_1) y π - π_2^* (π_2) respectivamente de la forma enol-imina; figura 14, estructura I. La banda ubicada en la zona de los 200 nm corresponde a transiciones n - π^* y π - π^* del grupo carboxilo.

Los espectros derivados de 5-bromosalicilaldehído presentan el mismo patrón de bandas que sus análogos de salicilaldehído, excepto por un desplazamiento a menor energía de las dos absorciones con longitud de onda mayor.

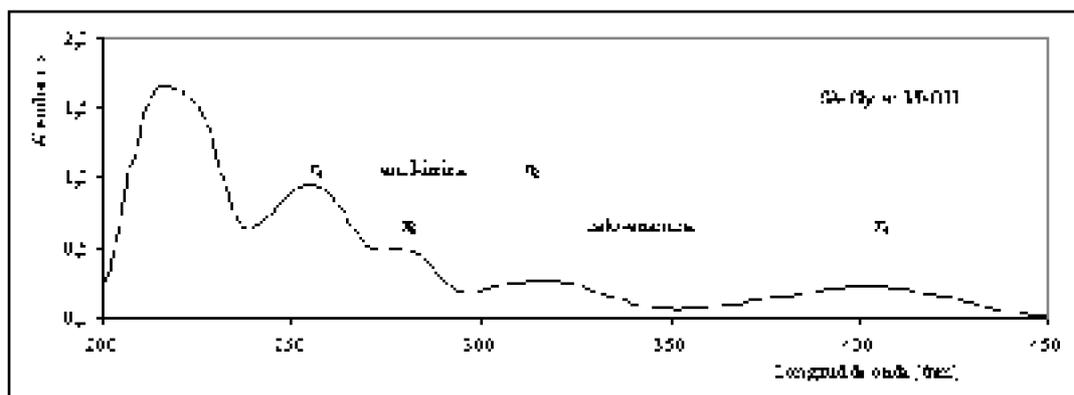


Fig. 15. Espectro electrónico típico de bases de Schiff derivadas de α -amino ácidos

Figura 15. Espectro electrónico típico de bases de Schiff derivadas de α -amino ácidos

Tabla 7 : Absorciones electrónicas características de los ligantes

Ligante	Solvente	λ_{max} (nm)				
		π - π_1^* COO	π_2 enol	π_2 ceto	π_1 enol	π_1 ceto
SA-Gly	MeOH	220 (4,25)	256 (3,98)	278 (3,71)	316 (3,43)	404 (3,37)
SA-Val	MeOH	220 (4,19)	256 (3,96)	276 (3,80)	316 (3,44)	402 (3,46)
SA-Leu	MeOH	216 (4,20)	256 (4,01)	276 (3,76)	316 (3,51)	402 (3,41)
SA-Ile	MeOH	220 (4,15)	256 (3,94)	276 (3,80)	316 (3,42)	402 (3,45)
SA-Fen	MeOH	216 (4,21)	258 (3,99)	282 (3,70)	316 (3,50)	404 (3,33)
5-BrSA-Gly	MeOH	226 (4,38)	252 (3,98)	276 (3,59)	328 (3,36)	414 (3,43)
5-BrSA-Ile	MeOH	228 (4,37)	252 (4,02)	278 (3,72)	328 (3,35)	414 (3,54)

() : valores entre paréntesis corresponden a $\log \epsilon$. ϵ es un coeficiente de extinción aparente.

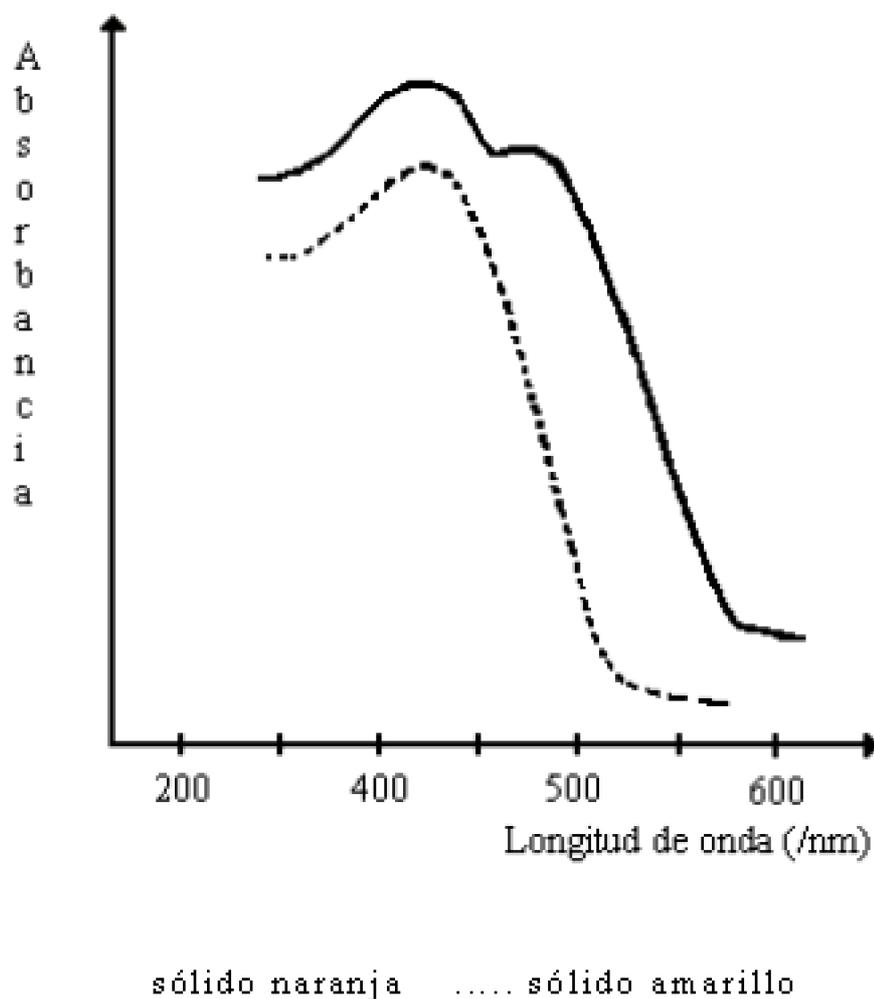


Figura 16. Espectro electrónico en fase sólida de SA-Gly

Datos de espectroscopía electrónica en fase sólida para el ligante SA-Gly tanto en su coloración amarilla como naranja se encuentran en la figura 16. La base de Schiff de coloración amarilla presenta una sola absorción en la región de 405 nm, lo cual sería indicativo de la presencia de una sola especie. Sin embargo, en el ligante con coloración naranja se observan dos absorciones a 410 y 435 nm. Por analogía a los datos obtenidos en solución la absorción de mayor longitud de onda corresponde a la forma ceto y la de menor longitud de onda a la forma enólica, confirmándose de esta manera que en el sólido naranja existe la presencia de estas dos especies (ceto-enamina, enol-imina).

4. CONCLUSIONES

1. Se realizó la síntesis de cinco bases de Schiff derivadas de salicilaldehído: N-salicilidenglicina, N-salicilidenvallina, N-salicilidenleucina, N-salicilidenisoleucina y

N-salicilidenfenil-alanina, y dos bases de Schiff derivadas de 5-bromocalicilaldehído: N-5-bromosalicilidenglicina y N-5-bromosalicilidenisoleucina. Si bien la síntesis de algunos de estos ligantes ha sido informada en literatura se tuvieron que introducir variaciones significativas en el procedimiento descrito en la literatura para obtener los ligantes puros y realizar la caracterización espectroscópica y físico-químicas de éstos.

2. Del estudio espectroscópico realizado a los ligantes en solución se puede concluir que a través de la espectroscopía electrónica se pudo identificar dos especies en solución correspondientes a la forma ceto y enólica. Bajo el supuesto que las dos especies presenten igual probabilidad de transición es posible inferir que la forma enólica es la mayoritaria.

Por estudio de resonancia magnética nuclear de protones se detectó sólo la presencia de la forma enólica lo cual podría ser explicado en términos que en esta escala de tiempo este equilibrio no pudo ser detectado.

3. Del estudio espectroscópico en fase sólida realizado a los ligantes podemos concluir que las bases de Schiff presentan equilibrio tautomérico aún en estado sólido. A través de medidas de FTIR se observó en los espectros de todos los ligantes la presencia de una banda en la zona de los 1510 cm^{-1} atribuida a la vibración del enlace $-\text{C}=\text{C}-$ o $-\text{C}=\text{N}-$ de la amida conjugada que junto a la inusual intensidad de la banda correspondiente a la vibración del enlace $-\text{C}=\text{N}$ serían indicativos de la existencia de este equilibrio en estado sólido.

CAPÍTULO SEGUNDO: COMPLEJOS

1. ANTECEDENTES

1.1 Características generales del hierro y sus compuestos

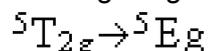
El hierro(II) y hierro (III) presenta un sistema d^6 y d^5 respectivamente, corresponden a iones metálicos pertenecientes a la primera serie de transición y se caracterizan en general por formar compuestos que presentan un comportamiento interesante tanto desde el punto de vista estructural como magnético, lo cual ha motivado un constante estímulo en la investigación de estas propiedades.

Estos sistemas presentan una diversidad de geometrías siendo la octaédrica, seudoctaédrica y las pentacoordinadas las más comunes. El tipo de estructura muestra una fuerte dependencia con las condiciones experimentales de la síntesis (naturaleza del solvente, temperatura, pH, etc.), del tipo de ligante y del contraión correspondiente [47].

Los complejos de hierro(II) son conocidos en una amplia variedad de estados de spin y estereoquímicas que incluyen coordinación 7, 6, 5, 4, 3 (tabla 8). El estado base del hierro(II) (sistema d^6) es un 5D el cual es desdoblado frente un campo ligante octaédrico o tetraédrico en dos estados 5T_2 y 5E , no existiendo ningún otro estado con multiplicidad

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE Fe(II) Y Fe(III) CON BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE α -AMINO ÁCIDOS COMO SUSTITUYENTES

de spin cinco, por lo cual sólo una transición d-d se encuentra permitida por spin (figura 17). Los complejos de alto spin hexacoordinado presentan un estado base $(t_{2g})^4(e_g)^2$ ($^5T_{2g}$) y el único estado excitado permitido es $(t_{2g})^3(e_g)^3$ (5E_g), la transición



ocurre en la región del visible o bien en la zona del infrarrojo cercano ($\sim 10.000 \text{ cm}^{-1}$) presentándose como una banda ancha y poco resuelta, debido a que el estado excitado se encuentra sujeto a una distorsión por efecto Jahn-Teller resultando un desdoblamiento del estado 5E en $^5A_1 + ^5B$. Los momentos magnéticos son del orden de $5,2 \mu_B$ en compuestos magnéticamente diluidos [48]. Especies hexacoordinadas del tipo $\text{Fe(II)}L_5Z$ o $\text{Fe(II)}L_4Z_2$ muestran un desdoblamiento similar del estado 5E_g , aunque no necesariamente un efecto Jahn-Teller explica el desdoblamiento de estos sistemas. Los espectros para especies hexacoordinadas en un campo octaédrico pueden ser también discutidos en términos de distorsión tetragonal.

Tabla 8 : Estados de oxidación y estereoquímica de Fe(II) y Fe(III)

Estado de oxidación	Número de coordinación	Geometría
$\text{Fe}^{II} d^6$	4	td
	4	cuadrado
	5	tbp
	5	sp
	6	oh
$\text{Fe}^{III} d^5$	8	dodecahedro
	3	trigonal
	4	td
	5	sp
	5	tbp
	6	oh
	7	bipirámide pentagonal

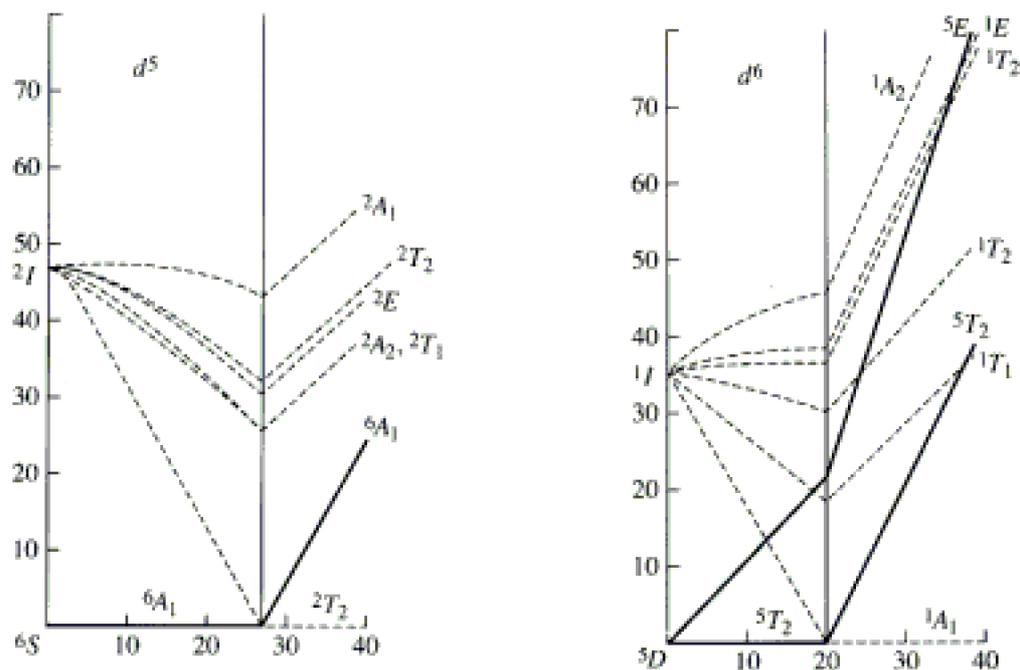
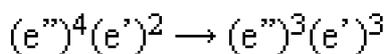


Figura 17. Diagrama de Tanabe –Sugano para sistemas d^5 y d^6

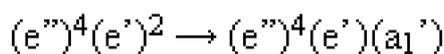
Existe también una gran variedad de especies octaédricas y pseudooctaédricas de Fe(II) en bajo spin, se caracterizan por presentar dos transiciones electrónicas



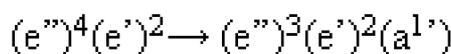
Las especies pentacoordinadas generalmente presentan geometría de pirámide cuadrada o bipirámide trigonal. Los complejos con estructura pirámide cuadrada son similares a un octaedro distorsionado pero con un mayor desdoblamiento del estado 5E . Generalmente los complejos de alto spin presentan dos bandas en el infrarrojo cercano asignadas a las transiciones del estado $(e'')^3(e')^2(a_1')$. Complejos de bajo spin tienen un estado base $(e'')^4(e')^2$ presentando tres transiciones, la primera



ubicada en la zona de los 9.000 cm^{-1} y con un coeficiente de extinción molar de $800 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, la segunda transición es atribuida a la transición



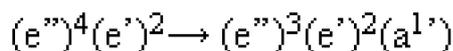
ubicada en aproximadamente 18.000 cm^{-1} con un coeficiente de extinción molar de $4.000 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ por último, la tercera transición correspondiente



aparece en la región de 30.000 cm^{-1} con un coeficiente de extinción molar de 9.000

$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [49,50].

Los complejos con coordinación cuatro presentan geometrías cuadrado plano y tetraédrica. Los complejos cuadrado plano por lo general presentan spin intermedio ($S=1$), observándose una absorción en la región del infrarrojo cercano de muy baja intensidad, y otra en la zona del rojo entre $11.000\text{-}15.000\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a una banda de transferencia de carga. Los complejos tetraédricos por lo general son de alto spin con valores entre $5,0\text{-}5,2\ \mu_{\text{B}}$ correspondiente a cuatro electrones desapareados con una pequeña contribución orbital de segundo orden. Existe una sola transición permitida a baja energía aproximadamente en la zona de los 4.000cm^{-1} debida a la transición



El término fundamental para complejos de Fe(III) en alto spin es un ${}^6\text{S}$, el cual no puede ser desdoblado por un campo cristalino a ninguna otra simetría y la ausencia de otro estado sextuplete provoca que las transiciones d-d en un sistema en alto spin se encuentren prohibidas por spin, además de ser prohibidas por Laporte [47]. Las transiciones desde ${}^6\text{S}$ a un nivel doblete de spin se encuentran altamente prohibidas (cambio de spin de 2) y raramente pueden ser observadas. Estados de spin de cuartetos pueden ser obtenidos a partir de las siguientes configuraciones $(t_{2g})^4(e_g)$, $(t_{2g})^3(e_g)^2$ y $(t_{2g})^2(e_g)^3$ y en un campo fuertemente octaédrico tienen energías de $-10Dq$, 0 y $+10Dq$ relativo al ${}^6\text{S}$. Las configuraciones $(t_{2g})^4(e_g)$ y $(t_{2g})^2(e_g)^3$ producen estados ${}^4\text{T}_{1g}$ y ${}^4\text{T}_{2g}$, y la configuración $(t_{2g})^3(e_g)^2$ produce estados ${}^4\text{A}_{1g}$, ${}^4\text{A}_{2g}$, ${}^4\text{T}_{1g}$, ${}^4\text{T}_{2g}$ y $2\ {}^4\text{E}_g$. Los estados ${}^4\text{A}_{1g}$, ${}^4\text{A}_{2g}$ y ${}^4\text{E}_g$ tienen energías independientes de cualquier campo cristalino, por lo que en un diagrama de Tanabe-Sugano aparecen en forma horizontal. En el límite de campo débil, ${}^4\text{A}_{1g}$, y uno de los ${}^4\text{E}_g$ son originados desde ${}^4\text{G}$, el ${}^4\text{A}_{2g}$ deriva de un ${}^4\text{F}$ y el otro ${}^4\text{E}_g$ se origina de un ${}^4\text{D}$, de aquí que las transiciones a estos niveles en el espectro de un d^5 provee una evaluación directa de las energías de los niveles ${}^4\text{G}$, ${}^4\text{F}$ y ${}^4\text{D}$. Por otro lado, los niveles ${}^4\text{T}_{1g}$ y ${}^4\text{T}_{2g}$ son derivados a partir de las tres configuraciones, por lo que presentan energías dependiente del campo ligante, éstas bandas de absorción generalmente no son muy anchas y pueden ser fácilmente reconocidas desde un espectro. En general los complejos acéntricos deberían dar absorciones más intensas que un complejo centrosimétrico, permitiendo de esta manera distinguir estereoquímicas en los sistemas d^5 [51].

Los complejos de hierro (III) debido a su gran poder oxidante presentan una gran tendencia a presentar bandas de transferencia de carga que en general obscurecen la banda débil correspondiente a las transiciones d-d, ya que estas transiciones se encuentran prohibidas por spin tal como se aprecia en el diagrama de Tanabe-Sugano para el hierro (III) (figura 17).

Los complejos de hierro (III) de tipo octaédrico en alto spin ($S=5/2$) presentan momentos magnéticos muy cercanos a los valores de spin-only es decir, $5,9\ \mu_{\text{B}}$ debido a que el estado base (derivado del estado ${}^6\text{S}$ del ion libre) no presenta momento angular, y no existe un mecanismo efectivo que introduzca algún acoplamiento con el estado excitado. Para complejos en bajo spin con una configuración t_{2g}^5 ($S=1/2$), el valor teórico esperado es de $1,73\ \mu_{\text{B}}$. Generalmente tienen una considerable contribución

orbital en sus momentos, a temperatura ambiente se obtienen valores de aproximadamente $2,3 \mu_B$. Los momentos sin embargo son intrínsecamente dependientes de la temperatura, es así como a la temperatura de 77K el momento magnético decrece a $1,9\mu_B$ [47,52]. Sin embargo, para los complejos de hierro(III) que presentan transición de spin se observa que el momento magnético disminuye desde un valor de $5,9 \mu_B$ a un valor de $2,3 \mu_B$, lo que generalmente va acompañado de un cambio de color pudiendo ser caracterizados a través de espectroscopía electrónica [53].

Los complejos pentacoordinados pueden presentar estructuras del tipo pirámide de base cuadrada, pirámide de base cuadrada distorsionada o bipirámide trigonal, pudiendo ser alto o bajo spin dependiendo de los ligantes. Dentro de esta última categoría es común encontrar complejos dinucleares de μ -oxo. Tienen un término fundamental con estado de spin 4 y muestran absorciones débiles en la región del infrarrojo cercano ($6.500-8.400\text{cm}^{-1}$). Los complejos con geometría de bipirámide trigonal muestran bandas prohibidas por spin entre 5.000 y 20.000cm^{-1} y una absorción de transferencia de carga entre $27.000-33.000 \text{cm}^{-1}$ [54]. También es común para los compuestos de hierro presentar complejos poliméricos con puente μ -oxo. Existen además complejos diméricos y poliméricos μ -hidroxo y μ -carboxilato entre otros. Se han informado complejos hexacoordinados de hierro (III) monoméricos y diméricos; estos últimos originados por la presencia de puentes μ -oxo del tipo Fe-O-Fe [55,56]. Tanto las estructuras monoméricas y diméricas presentan espectros electrónicos análogos, observándose cuatro bandas de absorción en la zona del visible, y sólo la posición de la banda y los valores de los coeficientes de extinción molar permitirían diferenciarlos unos de otros [57]. También se han informado complejos de valencia mixta Fe(II)-Fe(III), con puentes carboxilatos, y fenómenos de entrecruzamiento de spin y equilibrio alto-bajo spin [58,59]. La determinación de la estructura para este tipo de complejos debe ser hecha por técnica de difracción de rayos X y su caracterización físico-química por técnicas tales como susceptibilidad magnética, espectroscopía Mössbauer, infrarroja, ultravioleta entre otras.

1.2 Propiedades magnéticas del hierro

Algunos de los fenómenos magnéticos que presenta el hierro son dia, para, ferro, ferri y antiferromagnetismo (figura 18). Una sustancia diamagnética es aquella que es suavemente repelida por un campo magnético; en cierta medida toda materia posee esta propiedad. El comportamiento diamagnético es debido a pequeños momentos magnéticos inducidos por el campo exterior, y por lo tanto no existe en ausencia del campo externo.

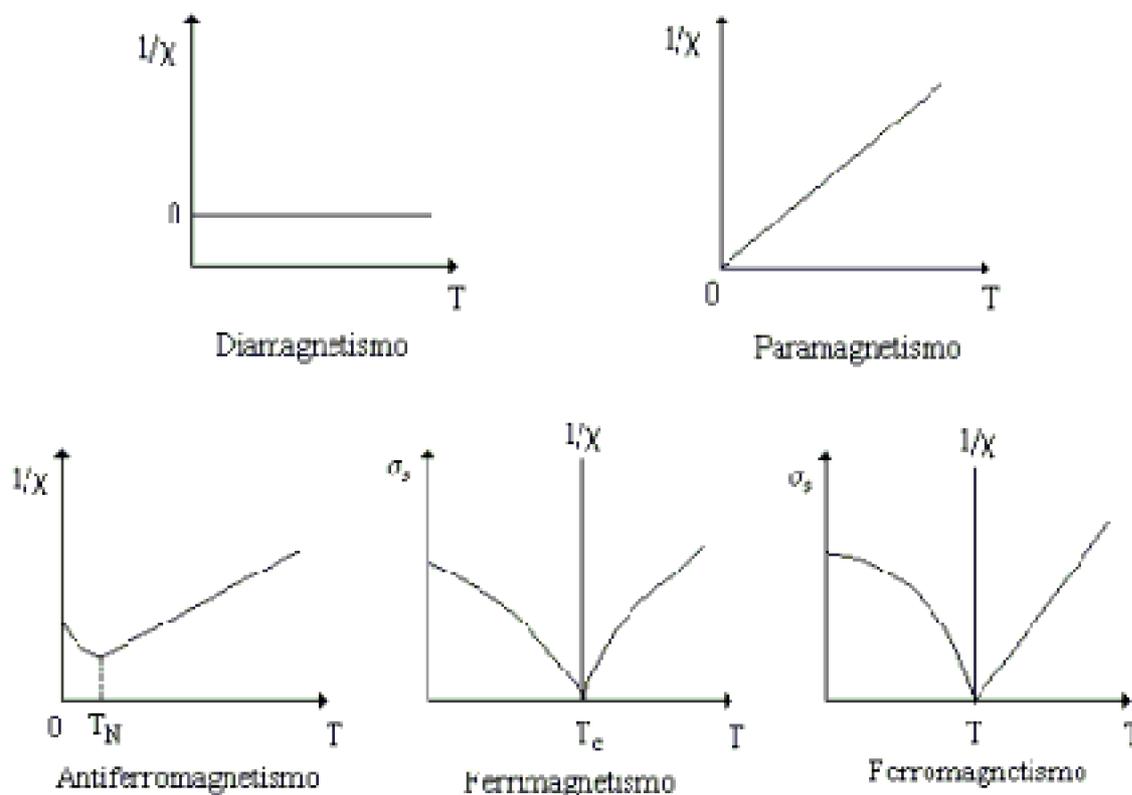


Figura 18. Diferentes tipos de magnetismo en función de la temperatura

Las sustancias paramagnéticas son atraídas por un campo magnético externo con una fuerza que es proporcional a la intensidad y a la gradiente del campo. En general el paramagnetismo es causado por la presencia de iones o moléculas que poseen electrones desapareados, con un momento total distinto de cero. Una de las relaciones más utilizadas para cuantificar el diamagnetismo y el paramagnetismo es la determinación de la susceptibilidad magnética, la cual permite obtener el momento magnético.

Cuando interaccionan especies paramagnéticas entre ellas dan origen a fenómenos cooperativos como son el ferro, ferri y antiferromagnetismo. El ferro y ferrimagnetismo presentan características comunes, entre éstas se pueden mencionar la magnetización espontánea, saturación magnética, histéresis. Sin embargo, existen algunas diferencias entre ellos que permite identificar los diferentes fenómenos magnéticos. Así, un compuesto ferrimagnético se desmagnetiza más rápidamente al subir la temperatura que un compuesto ferromagnético. Para los compuestos ferrimagnéticos al comenzar la zona paramagnética, el inverso de la susceptibilidad no es lineal en función de la temperatura, por lo tanto no obedece la ley de Curie-Weiss, en cambio el ferromagnético sí. Los compuestos de tipo ferrimagnético presentan dos sitios magnéticos diferentes, en cambio un compuesto ferromagnético presenta sitios magnéticos idénticos en la red cristalina. El comportamiento ferrimagnético se puede considerar como un antiferro-magnetismo imperfecto, ya que tiene una estructura que se caracteriza por presentar dos sitios con spin diferente con una fuerza de intercambio negativa entre ambos sitios. Así, en una de las redes los iones estarían magnetizados espontáneamente en un sentido, mientras que

en el otro sitio estarían en sentido opuesto, y como las magnitudes de la magnetización son diferentes no se anulan. Por otra parte, los compuestos antiferromagnéticos en general corresponden a sustancias aislantes o a lo más semiconductoras; su gran resistividad eléctrica significa que no tienen electrones libres y que los electrones responsables de las propiedades magnéticas se encuentran localizadas únicamente en los iones. La dependencia con la temperatura de un antiferromagneto se ilustra en la figura 18. Como se puede observar existe una transición de fase que se conoce como transición de Néel y que ocurre a una temperatura denominada T_N . Sobre la temperatura de Néel obedecen la ley de Curie-Weiss $\chi=C/(T-\theta)$, donde χ es la susceptibilidad magnética, C es la constante de Curie, y θ es un parámetro empírico de corrección que se encuentra relacionado con la fuerza de interacción entre los momentos; su signo depende si la interacción hace que el momento adyacente se alinee en la misma dirección ($\theta > 0$) u opuesto ($\theta < 0$) uno con otro. Bajo la temperatura de Néel los momentos magnéticos se alinean en direcciones opuestas unos con otros lo que da como resultado valores relativamente pequeños de susceptibilidad magnética.

1.3 Espectroscopía Mössbauer del hierro

La espectroscopía Mössbauer, al igual que otras espectroscopías corresponde a una técnica que estudia las transiciones entre estados energéticos. Probablemente se encuentra más relacionada a la espectroscopía de resonancia magnética nuclear debido a que en ambos tipos de espectroscopías se encuentran involucradas transiciones nucleares. La fuente de radiación electromagnética en el caso de la espectroscopía Mössbauer de hierro es ^{57}Co radiactivo, inserto en matriz de paladio. El decaimiento del ^{57}Co a ^{57}Fe produce una fuente de fotones con energía de 14,4 KeV, energía que es necesaria para excitar el estado nuclear fundamental del ^{57}Fe a su primer estado excitado. Los niveles nucleares del hierro para el estado fundamental y para el primer estado excitado se encuentran representados en la figura 19.

La información contenida en un espectro Mössbauer puede ser dividida en forma muy general en dos partes. La primera parte se encuentra relacionada con la energía de los estados nucleares y cómo éstos son influenciados por el entorno magnético y electrónico. El parámetro que da cuenta de esto es el desplazamiento químico (δ).

Debido a que la función de onda de los orbitales ns tienen una densidad de probabilidad no nula en el núcleo, la interacción electrostática deberá producir leves desplazamientos en los niveles de energía nuclear comparado con los que debería presentar un núcleo simple de hierro (figura 19a). La energía dependerá entonces del tamaño del núcleo y de la densidad de electrones s , siendo el desplazamiento químico expresado como:

$$\delta = \text{constante} [|\psi_{ns}(0)|^2_{\text{std}} - |\psi_{ns}(0)|^2_{\text{abs}}] \delta R/R \quad (1)$$

donde $|\psi_{ns}(0)|^2_{\text{std}}$ y $|\psi_{ns}(0)|^2_{\text{abs}}$ representan la densidad de probabilidad electrónica de los electrones ns en el núcleo tanto en el material de referencia estándar y en el absorbente en estudio. El término $\delta R/R$ representa la diferencia entre los radios del

estado nuclear excitado y el estado nuclear fundamental. El corrimiento químico es por consiguiente función tanto de las propiedades nucleares como electrónicas del sistema. Para cada núcleo los términos $|\Psi_{ns}(0)|_{std}^2$ y $\delta R/R$ son constantes por lo que el término $|\Psi_{ns}(0)|_{abs}^2$ se encuentra relacionado directamente con el corrimiento químico, el cual generalmente es expresado en unidades de velocidad Doppler (mm s^{-1}).

Una amplia variedad de estudios han demostrado que el δ es altamente sensitivo al número de coordinación y el estado de oxidación. Por ejemplo compuestos octaédricos de hierro(II) en alto spin ($3d^6$, $S=2$) presentan corrimientos químicos a temperatura ambiente entre 1,1 y 1,3 mms^{-1} relativo al hierro natural. En cambio en los compuestos análogos de hierro(III) ($3d^5$, $S=5/2$) el corrimiento químico varía entre un rango de 0,3-0,5 mms^{-1} . Por otro lado, en general se cumple que una disminución en el número de coordinación disminuye el corrimiento químico. Por ejemplo para complejos tetraédricos de hierro (II) en alto spin el δ se encuentra entre 0,7-0,9 mms^{-1} , valores menores a los presentados por estructuras octaédricas. La figura 20 resume los corrimientos químicos para los estados de oxidación más importantes del hierro [60].

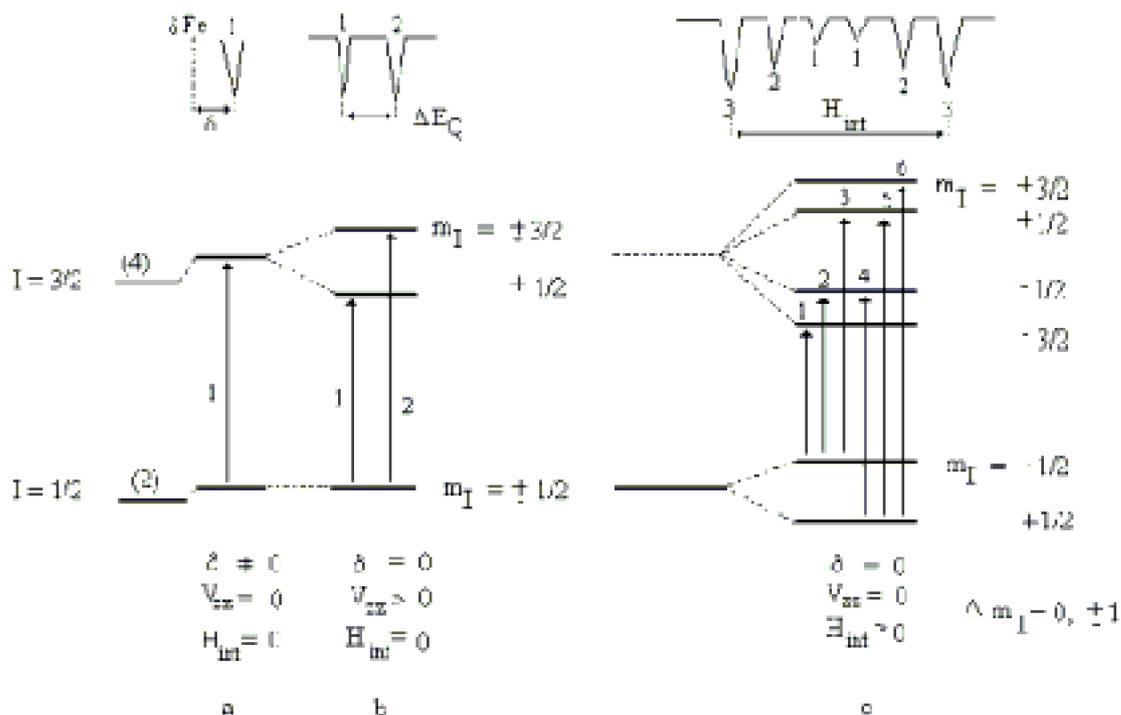


Figura 19. Diagrama del desplazamiento químico de los niveles nucleares de energía en función del entorno químico, gradiente de campo eléctrico y un campo magnético interno

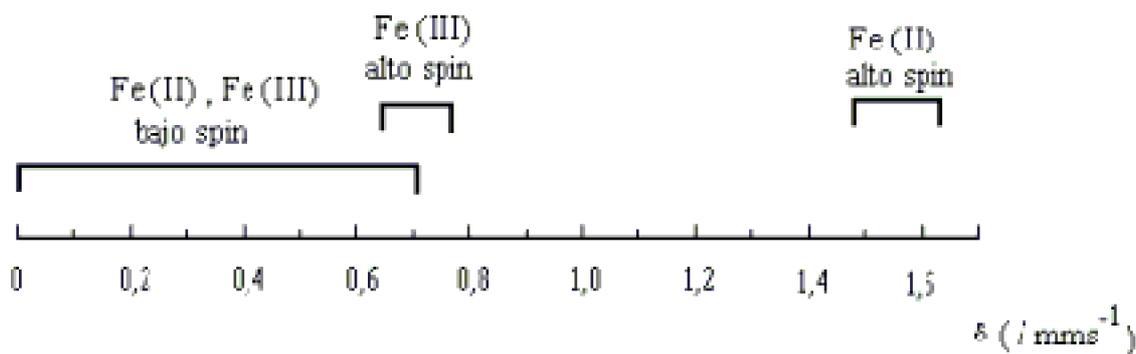
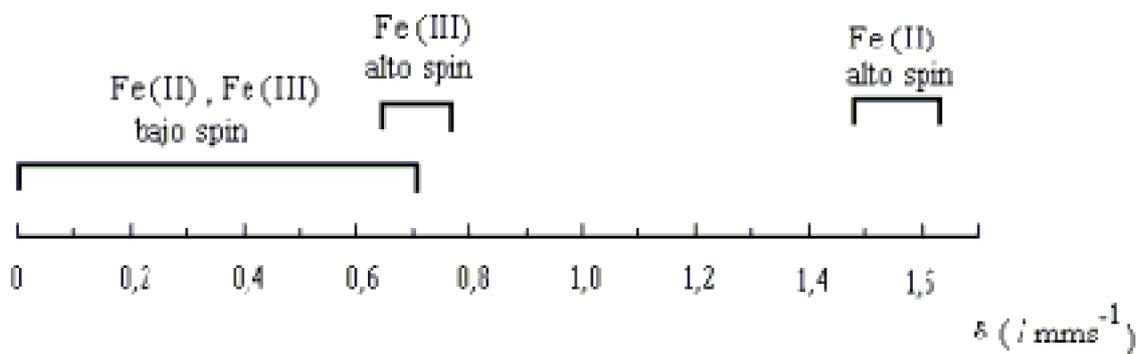


Figura 20. Desplazamiento químico de núcleos de hierro referido al $Na_2\{Fe(CN)_5NO\}2H_2O$

La segunda parte está relacionada con la dinámica de la transición nuclear y la red cristalina que contiene al núcleo. Generalmente se asume que el núcleo se encuentra en un entorno electrónico simétrico en el cual la degeneración del estado nuclear es retenida. Sí ahora se asume una asimetría en el entorno electrónico, el núcleo experimenta una gradiente de campo eléctrico que se expresa usualmente como V_{xx} , V_{yy} y V_{zz} de modo que la degeneración del estado nuclear de spin puede ser parcialmente perdida.

La pérdida de degeneración se encuentra ilustrada en la figura 19b, suponiendo un caso especial donde el eje principal del tensor gradiente de campo eléctrico V_{zz} es mayor que cero, $V_{yy} = V_{zz}$ y el parámetro de asimetría η es igual a cero.

La deformación del núcleo desde una simetría esférica es descrita por el momento cuadrupolar ΔE_Q , el cual es expresado también en unidades de velocidad Doppler, es decir mms^{-1} . Es costumbre seleccionar un sistema de coordenadas de modo que se cumplan las siguientes condiciones:



El parámetro de asimetría η , se encuentra dado por:

$$V_{zz} + V_{yy} + V_{xx} = 0 \quad (2)$$

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$$

En la figura 19b sí V_{zz} es menor que cero entonces el estado excitado $I \pm 3/2$ debería

desdoblarse en forma inversa, lo que corresponde a un entorno electrónico tetragonal. Un valor positivo de V_{zz} corresponde a un exceso de densidad electrónica en el plano XY comparado con el eje Z, mientras que un valor negativo de V_{zz} corresponde a un exceso de densidad electrónica a lo largo del eje Z.

El rompimiento del entorno simétrico produce dos transiciones de igual intensidad si el absorbente es un material policristalino. La interacción cuadrupolar se encuentra entonces dado por la separación de las dos líneas. El desdoblamiento es función tanto de las propiedades nucleares (el momento cuadrupolar) y de términos electrónicos V_{zz} y η .

Los compuestos de hierro presentan un amplio rango de interacciones cuadrupolares que están relacionadas con los estados de spin y la distorsión de geometrías. Por ejemplo, compuestos pseudooctaédricos de Fe (II) en alto spin¹ presentan valores de ΔE_Q que varían entre 0 para compuestos simétricos y 3,5 mms^{-1} en compuestos altamente distorsionados. Resultados similares son observados en complejos tetraédricos de Fe(II), pero en un rango de valores de ΔE_Q mucho menor. Sin embargo, para compuestos de Fe(II) en bajo spin (t_{2g}^6) el desdoblamiento cuadrupolar usualmente se encuentra en el rango de 0,2-0,7 mms^{-1} [60].

1.4 Sitios activos en proteínas de hierro

Una amplia variedad de proteínas contienen sitios activos en base a iones metálicos unidos a grupos funcionales tales ácidos carboxílicos e imidazol de las proteínas. Estos iones metálicos generalmente se unen entre sí a través de puentes de pequeños aniones ($O^{-2,1}$ $S^{-2,2}$). La naturaleza ha seleccionado estos elaborados sitios polinucleares para participar en reacciones redox, en la fijación de oxígeno, en la transformación química de substratos o bien para actuar como transportadores de electrones. La gran variedad de metaloproteínas polinucleares en los cuales se encuentra involucrado el hierro se describe en la tabla 9.

Proteína	Función	Sítio	Estado de oxidación
Ferredoxina	Transporte electrones	Fe_2S_2	$2Fe(II)$ $Fe(III)Fe(II)$
Lententrone	Fijación de oxígeno	$Fe_2O(RCOO)_2$	$2Fe(II)$ $Fe(III)Fe(II)$
Melan monooxigenasa	$CH_4 + O_2 + NADH + H^+ \rightarrow CH_3OH + NAD^+ + H_2O$	$Fe_2O(RCOO)_2$	$2Fe(II)$ $2Fe(III)$
Ribonucleótido reductasa	$R-CH \rightarrow R-H$	$Fe_2O(RCOO)_2$	$Fe(II)Fe(II)$ $2Fe(II)$ $2Fe(III)$
Fosfatasa púrpura ácida	desconocida	$Fe_2O(RCOO)_2$	$2Fe(II)$ $2Fe(III)$
Citocromo c oxidasa	$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$	hemo-Cu	$Fe(III)Cu(II)$
FD II	transporte electrones	Fe_3S_4	$3Fe(III)$ $2Fe(III)$ - $1Fe(II)$
H-PIP _{CT}	transporte electrones	Fe_4S_4	$2Fe(III)$ $1Fe(II)$
H-PIP _{rod}	transporte electrones	Fe_4S_4	$2Fe(III)$ $2Fe(II)$ $1Fe(III)$ $3Fe(II)$
Sulfito reductasa	$SO_3^{2-} \rightarrow S^{2-}$	hemo+ Fe_4S_4	$Fe(III) - 2Fe(III)$ $2Fe(II)$

Tabla 9 : Ejemplos de sitios polinucleares de hierro en metaloproteínas

Como se puede apreciar, centros dinucleares de hierro presentan una amplia gama de funciones y se puede decir que Fe_2O corresponde al centro de hierro más versátil que se ha encontrado en biología. Así un centro hemo es capaz de actuar en la transferencia de electrones y en el enlazamiento y activación de oxígeno, pero no cumple ningún papel en la química no redox, mientras que los cluster de hierro-azufre participan en la transferencia electrónica y la química no redox pero no directamente en la química de O_2 . Sin embargo, las proteínas que contienen la unidad Fe_2O son capaces de todas estas funciones [61-63].

Los complejos metálicos con bases de Schiff derivadas de amino ácidos juegan un rol importante en la modelación de bases de Schiff más complicadas como son las derivadas de PLP (piridoxal fosfato), y amino ácidos. Estos complejos son intermediarios claves en una variedad de reacciones metabólicas que involucran amino ácidos como por ejemplo, descarboxilación, transaminación, racemización, y rompimiento de enlace C-C; estas reacciones son catalizadas por enzimas que requieren PLP como cofactor [17,64].

Los métodos de síntesis empleados en la formación de complejos metálicos se basan principalmente en la reacción directa del ion metálico con la base de Schiff actuando como ligante libre, o bien, por la reacción del aldehidato del ion metálico correspondiente con la amina primaria para obtener el complejo correspondiente.

El primer método implica la preparación del ligante libre para su posterior reacción con el ion metálico. Este método ha sido el más tradicional para obtener los complejos, sin embargo no resulta apropiado cuando no es posible aislar la base de Schiff o cuando ésta se hidroliza total o parcialmente en la formación del complejo. Cuando ocurre esto último se obtienen productos colaterales debido a que los precursores que forma el ligante son excelentes coordinantes y son difíciles de remover al usar técnicas de purificación. También en este caso es importante el tipo de solvente, de manera que en el medio se encuentre la forma enol-imina y no de lugar a la formación de otros tautómeros que podrían impedir la formación del complejo u obtener bajos rendimientos. En este método también es importante el pH del medio de manera que permita la existencia de la forma iónica de la base de Schiff, la que es más favorable para la formación del complejo. El pH debe ser controlado para evitar que el ion metálico origine productos laterales de contaminación (óxidos, hidróxidos etc.).

El segundo método es la síntesis llamado "in situ"; en este caso la formación de la base de Schiff ocurre en presencia del ion metálico que se encuentra coordinado al aldehído precursor para dar el complejo directamente. Si la presencia del ion metálico controla la formación de la base de Schiff como complejo metálico se dice que un "efecto template" o "efecto controlado" está operando en la reacción.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos, Materiales y Equipos

Los reactivos usados para la síntesis de los complejos fueron de calidad pro-análisis de procedencia Merck y Aldrich. Los solventes utilizados en espectroscopía ultravioleta y de resonancia magnética nuclear fueron de grado espectroscópico.

Los espectros FT-IR fueron registrados en pastillas de bromuro de potasio un equipo Perkin-Elmer en el rango de $4000-200\text{ cm}^{-1}$. Los espectros electrónicos fueron obtenidos en un equipo Unicam II en el rango de $200-1100\text{ nm}$ utilizando metanol como solvente.

Los espectros Mössbauer para los complejos de hierro se obtuvieron en muestras de polvo fino y se registraron en un espectrofotómetro de aceleración constante, con una fuente de Co^{57} , con 10mCi de intensidad inicial en matriz de paladio. La captación de rayos gamma se realizó con un detector Reutes-Stokes, conectado a un sistema de amplificación y selección Ortec. La acumulación de la información se llevó a cabo mediante un multicanal Canberra de 1024 canales. Las medidas Mössbauer a 77K se realizaron en un termo de experimentación de nitrógeno líquido acoplado a un sistema de

vacío compuesto por una bomba difusora modelo Leybodiff-Heraeus 410 y una bomba mecánica de vacío [52]. Se usó hierro natural para calibrar la velocidad y nitroprusiato sódico como referencia para el valor del desplazamiento isomérico. Los espectros fueron ajustados y simulados por un programa de análisis de efecto Mössbauer en un computador PC.

Las medidas de susceptibilidad magnética fueron obtenidas utilizando un susceptómetro magnetómetro SHE modelo 906, con detector SQUID, calibrado con el complejo de $\text{Hg}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ utilizando un portamuestra de aleación aluminio-silicio. Los datos de susceptibilidad magnética fueron corregidos por el diamagnetismo de los átomos constituyentes y ajustados por el método de cuadrados mínimos, que consiste en minimizar la suma de la diferencia al cuadrado entre los valores experimentales y la función de prueba evaluada en cada punto experimental. Detalles del programa utilizado en el ajuste se encuentran en el apéndice 1.

Las medidas de conductividad eléctrica se realizaron utilizando un conductímetro Radiometer modelo CDM-83 y un electrodo del tipo CDC-304, usando N,N-dimetilformamida como solvente y manteniendo la temperatura a 25°C .

Las medidas electroquímicas fueron llevadas a cabo usando un equipo Princeton Applied Research Corporation modelo 173, 174 y 179. Las medidas de voltametría cíclica fueron realizadas en N,N-dimetilformamida (DMF). El solvente fue secado sobre P_2O_5 y destilado antes de ser usado; hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) fue recristalizado desde etanol y secado al vacío a 200°C por 24 horas antes de ser usado como electrolito soporte en una concentración 0,1M. Alambre de platino fue usado como electrodo y contraelectrodo, y Ag/AgCl fue usado como electrodo de referencia.

El contenido de la celda fue purgado con nitrógeno y se usó ferroceno como referencia interna, pero los potenciales son informados versus SCE, asumiendo que la cupla Fc^+/Fc se encuentra a 0,4V versus SCE en DMF. Medidas de polarografía fueron obtenidas desde un equipo Voltammograph BAS CV27.

2.2 Síntesis de Complejos

Existen varios métodos para la obtención de los complejos metálicos con bases de Schiff derivadas de salicilaldehído. Para cada procedimiento experimental se debe tener en cuenta el período de reacción, la temperatura, el tipo de solvente, el metal o el ligando entre otros factores.

Para la obtención de los complejos Fe(III) a partir de los ligantes bromados y no bromados se utilizó el método descrito por L. Casella y colaboradores [58], introduciendo algunas modificaciones. Se disolvió el ligante (0,001mol) en metanol a temperatura ambiente; se agregó adicionalmente 0,001 mol de hidróxido de potasio con la finalidad de formar el fenóxido de potasio. La sal metálica (0,001 mol) en este caso $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, fue agregada directamente a la reacción, la mezcla de reacción se dejó por espacio de 5-6 horas a temperatura ambiente con agitación y bajo corriente de nitrógeno, luego se filtró para extraer todo el KNO_3 formado. El filtrado fue concentrado bajo vacío y el producto fue precipitado por adición de n-hexano.

Se obtuvo un sólido violeta oscuro el cual se lavó varias veces con solvente, y fue secado en una pistola Abderhalden provista de pentóxido de fósforo, con reflujo de tolueno.

El complejo obtenido a partir de alanina, ligante que no pudo ser aislado ni caracterizado de acuerdo a lo informado en el capítulo anterior, fue sintetizado por reacción directa del aldehído el amino ácido y la sal metálica correspondiente [58].

Diversas variaciones al método descrito para la obtención de los complejos de Fe(III) fueron realizadas con los ligantes no bromados con la finalidad de obtener los complejos de Fe(II), sin embargo en todos los casos la oxidación de Fe(II) a Fe(III) fue detectada.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Propiedades físicas de los complejos

Todos los complejos fueron preparados de acuerdo al procedimiento descrito en el punto 2.2; los complejos sintetizados por este método corresponden a sólidos amorfos de color violeta oscuro con fórmula molecular $[\text{Fe}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m$.

Las características físicas de los complejos se encuentran resumidas en la tabla 10. Para efectos de nomenclatura se usarán los siguientes nombres y abreviaciones:

Ligante	Complejo
SA-Gly	Fe-SA-Gly
SA-Ala	Fe-SA-Ala
SA-Val	Fe-SA-Val
SA-Leu	Fe-SA-Leu
SA-Ile	Fe-SA-Ile
SA-Fen	Fe-SA-Fen
5-BrSA-Gly	Fe-5-BrSA-Gly
5-BrSA-Ile	Fe-5-BrSA-Ile

Tabla 10: Características físicas de los complejos de fórmula general $[\text{Fe}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m$

Complejo	n	m	Color	% Rend	Anal. Elemen. %Fe (exp) %Fe (calc)
Fe-SA-Gly	2	3	Café rojizo	75,7	15,56 15,64
Fe-SA-Ala	2	1	Café rojizo	60,4	16,33 16,23
Fe-SA-Val	2	3	Café rojizo	77,3	13,77 13,69
Fe-SA-Leu	2	3	Café rojizo	82,5	13,17 13,23
Fe-SA-Ile	2	4	Café rojizo	80,1	13,19 13,23
Fe-SA-Fen	2	3	Café rojizo	75,4	11,29 11,35
Fe-5Br-SA-Gly	1	5	Café rojizo	73,3	11,53 11,62
Fe-5-Br-SA-Ile	1	5	Café rojizo	75,8	10,44 10,51

En general los complejos presentan una alta insolubilidad en la mayoría de los solventes orgánicos de baja polaridad como CHCl_3 , CCl_4 , CHCl_2 , acetona, n-hexano, alcohol butílico y éter etílico. Se solubilizan fácilmente en solventes de alta polaridad como metanol y N,N-dimetilformamida y si bien son solubles en agua, los complejos se hidrolizan generándose nuevamente las bases de Schiff correspondientes.

3.1 Espectroscopía de infrarrojo

La asignación de los modos vibracionales en estos sistemas es bastante compleja, debido al extenso acoplamiento vibracional existente. La asignación se realizó tomando en cuenta solamente aquellas vibraciones que están directamente involucradas en la coordinación del ligante al ion metálico, es decir, las vibraciones correspondientes al enlace $-\text{C}=\text{N}$, $-\text{C}-\text{O}$ (fenólico) y $-\text{COO}^-$ simétrica y asimétrica. Las tablas 11, 12 y 13 resumen las vibraciones características de los complejos en comparación con el ligante libre.

Tabla 11 : Vibración característica del enlace $-\text{C}=\text{N}$ en los complejos

Complejo	$\nu \text{ C}=\text{N} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$
Fe-SA-Gly	1630	-9
Fe-SA-Ala	1626	*
Fe-SA-Val	1624	-14
Fe-SA-Leu	1626	-11
Fe-SA-Ile	1624	-15
Fe-SA-Fen	1624	-10
Fe-5Br-SA-Gly	1633	-15
Fe-5Br-SA-Ile	1623	-21
$\Delta\nu = (\text{complejos} - \text{ligantes})$		
* El ligante SA-Ala no pudo ser separado y tampoco caracterizado		

Tabla 12: Vibración característica del enlace $-\text{C}-\text{O}$ (fenólico) en los complejos

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE Fe(II) Y Fe(III) CON BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE α -AMINO ÁCIDOS COMO SUSTITUYENTES

Complejo	ν C-O (cm^{-1})	$\Delta \nu$ (cm^{-1})
Fe-SA-Gly	1300	+3
Fe-SA-Ala	1306 1626	*
Fe-SA-Val	1312	+34
Fe-SA-Leu	1310	+31
Fe-SA-Ile	1311	+36
Fe-SA-Fen	1308	+31
Fe-5Br-SA-Gly	1303	+33
Fe-5Br-SA-Ile	1306	+29
$\Delta \nu = (\text{complejos} - \text{ligantes})$		

Tabla 13 : Vibraciones características del enlace $-\text{COO}^-$ en los complejos

Complejo	ν COO^-_s (cm^{-1})	$\Delta \nu$ (cm^{-1})	ν COO^-_a (cm^{-1})	$\Delta \nu$ (cm^{-1})	$\Delta \nu'$ (cm^{-1})
Fe-SA-Gly	1366	-34	1541	-67	175
Fe-SA-Ala	1369	*	1543	*	164
Fe-SA-Val	1377	-6	1542	-63	172
Fe-SA-Leu	1367	-11	1541	-68	175
Fe-SA-Ile	1368	-15	1541	-67	158
Fe-SA-Fen	1356	-18	1541	-75	183
Fe-5Br-SA-Gly	1362	-40	1529	-98	166
Fe-5Br-SA-Ile	1372	-10	1527	-86	155
$\Delta \nu = (\text{complejos} - \text{ligantes})$ $\Delta \nu' = (\nu \text{COO}^-_a - \nu \text{COO}^-_s)$					

En comparación con los datos de los ligantes (tabla 6 cap. I), se puede apreciar que la vibración del enlace $-\text{C}=\text{N}$, tiene un desplazamiento hacia menores energías en los complejos respecto de los ligantes, comportamiento inverso a la vibración del enlace $-\text{C}-\text{O}$ (fenólico) cuya vibración se desplaza hacia valores de mayor energía en todos los complejos derivados de salicilaldehído y 5-bromosalicilaldehído. En las figuras 21 y 22 se muestra los cambios en la intensidad y en las energías de las vibraciones asociadas a los enlaces que participan en la coordinación.

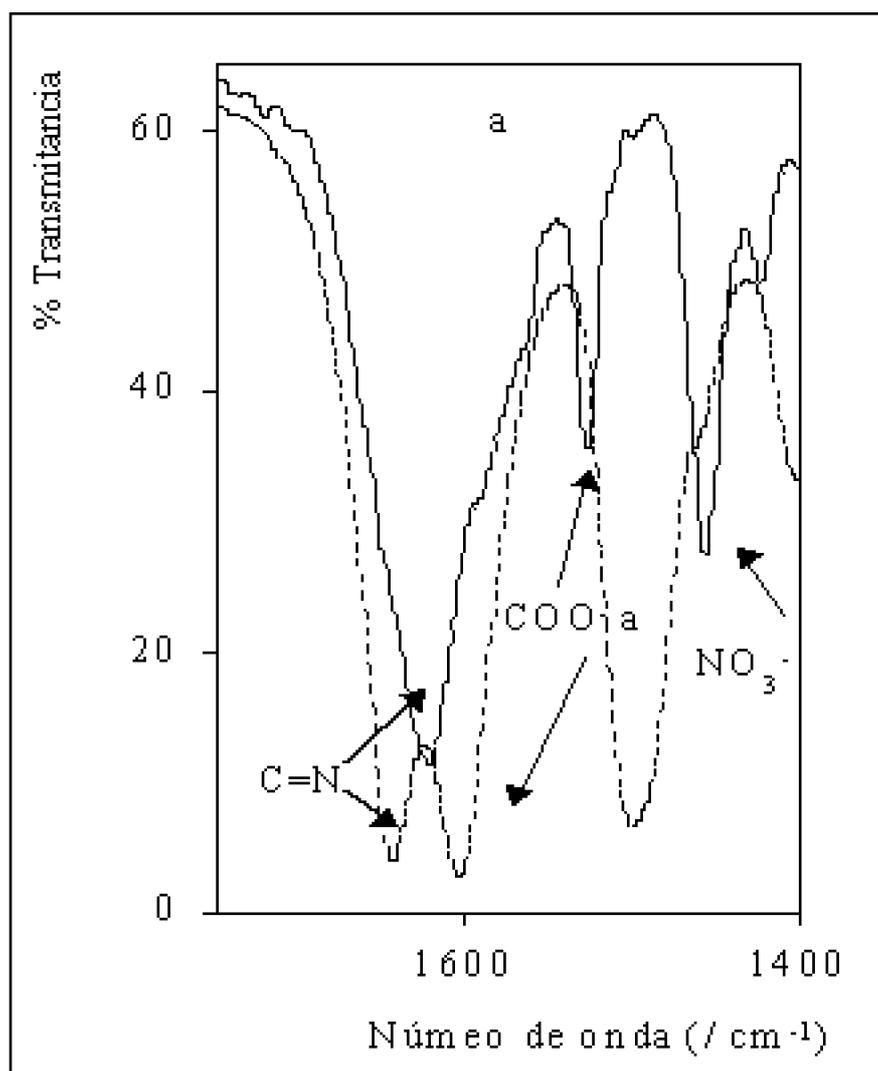


Figura 21. Vibraciones $\text{C}=\text{N}$ y COO^- características de los complejos y ligantes
---- ligante — complejos

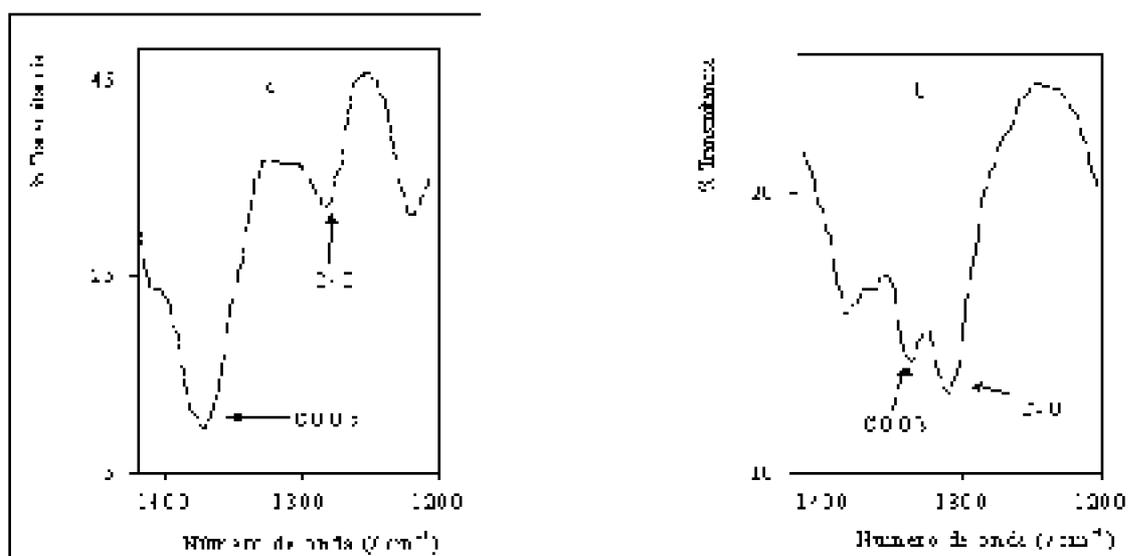


Figura 22. Vibraciones características COO^- s y C-O en complejos y ligantes a) Sal-Ile b) Fe-Sal-Ile

Los resultados obtenidos pueden ser interpretados por la formación de un anillo quelato de seis miembros con cierto carácter de deslocalización π , existiendo un sistema de resonancia cruzada (cross resonance) en la cual participan orbitales $d\pi$ del ion metálico central y orbitales π de los ligandos [59], tal como se muestra en la figura 23.

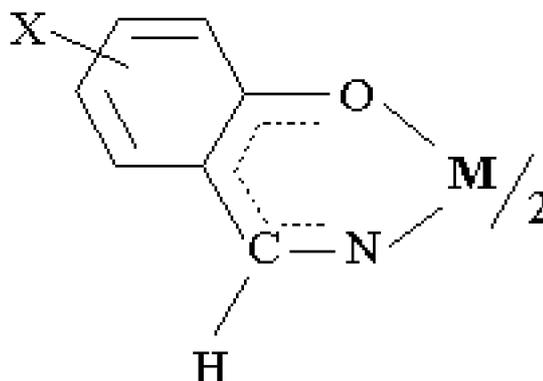


Figura 23. Deslocalización de la nube π por formación de anillos quelatos

Por otro lado, el desplazamiento de las bandas de absorción asociadas al grupo carboxilato, simétrica y antisimétrica se encuentran especificadas en la tabla 13. De acuerdo con estos resultados se puede destacar que la diferencia existente entre estas dos energías de vibración (valor cercano a 170 cm^{-1}), junto con la disminución de energía de ambas absorciones de los complejos respecto los ligandos libres, permite suponer que el grupo carboxilato se encuentra haciendo de puente entre los dos átomos metálicos [60-63]. Hacia la zona de menor energía se puede observar una banda de absorción en la zona de $800\text{-}810 \text{ cm}^{-1}$, la cual puede ser asignada a vibraciones del anillo quelato, debido a que no se encuentra presente en el ligando libre [64]. En la zona comprendida entre los $645\text{-}680 \text{ cm}^{-1}$ se observa la banda correspondiente a vibraciones fuera del plano δ O-C-O del grupo carboxilato que actúa como puente [65]. Se ha realizado una asignación tentativa para las vibraciones metal-ligante Fe-N y Fe-O, las

cuales son de baja intensidad y aparecen en la zona comprendida entre $600-200\text{cm}^{-1}$, encontrándose ausentes en el espectro del ligante libre. Para los complejos las asignaciones han sido realizadas basándose en trabajos de Nakamoto y Sharma [66-69] los cuales asignan la energía de vibración del enlace Fe-N en el rango de $410-600\text{cm}^{-1}$, Fe-O entre $420-390\text{cm}^{-1}$. La tabla 14 resume los datos de la zona metal-ligante. La figura 24 muestra la superposición de los espectros del ligante libre y el complejo Fe-BrSA-Gly.

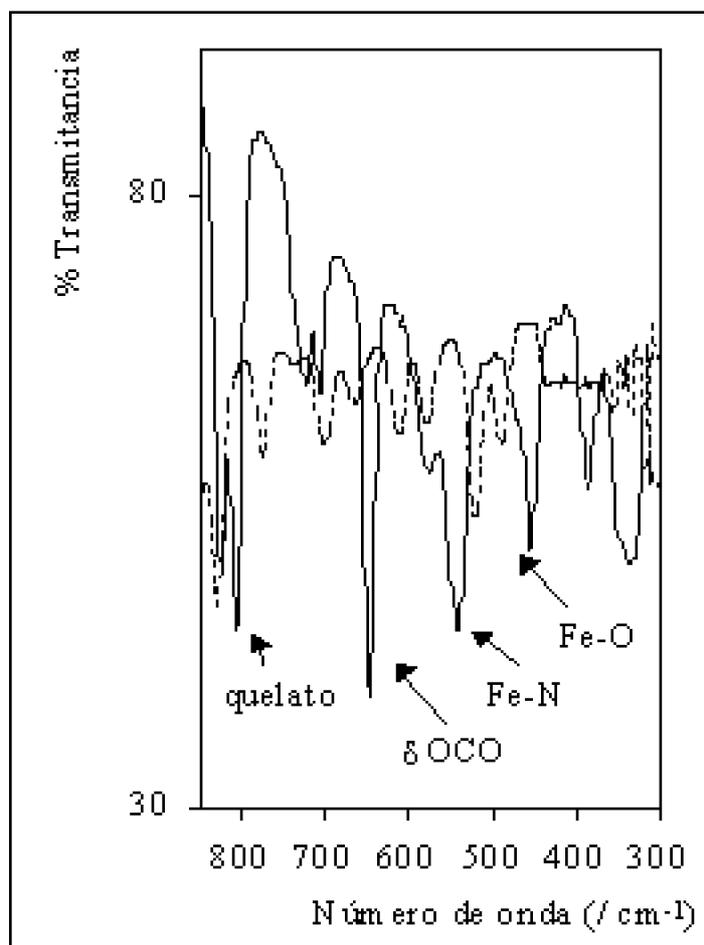


Figura 24. Absorciones metal-ligante de los complejos

----- ligante — complejo

Tabla 14 : Vibraciones características metal-ligante

Complejo	$\nu\text{Fe-N}$	$\nu\text{Fe-O}$	δOCO	$\nu\text{quelato}$
Fe-SA-Gly	549,7	451,4	615,3	802,4
Fe-SA-Ala	551,7	452,3	609,5	803,9
Fe-SA-Val	555,5	457,5	615,3	806,5
Fe-SA-Leu	555,5	459,2	613,5	800,4
Fe-SA-Ile	559,4	459,2	615,3	800,4
Fe-SA-Fen	549,9	455,8	609,4	802,2
Fe-5Br-SA-Gly	541,2	455,8	647,3	809,1
Fe-5Br-SA-Ile	541,1	461,5	648,1	807,4

3.3 Espectroscopía Mössbauer

Con la finalidad de obtener información acerca del estado de oxidación del átomo de hierro, la simetría del entorno estructural y la naturaleza del enlace químico involucrado en los complejos sintetizados, se realizó un estudio por espectroscopía Mössbauer. Los parámetros obtenidos por esta técnica, corrimiento químico (δ), desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q), el ancho de línea (Γ) y la intensidad entregan información que da cuenta del estado en que se encuentra el hierro en su entorno.

En las tablas 15 y 16 se encuentran los parámetros Mössbauer para todos los complejos en estudio, los cuales fueron obtenidos utilizando un método de ajuste por cuadrados mínimos a partir de los valores experimentales [70]. Como se puede observar en todos ellos fueron establecidos dos sitios para el centro metálico. En las figuras 25 y 26 se encuentran representados los espectro Mössbauer característicos para la serie de complejos de hierro derivado de salicilaldehído y 5-bromosalicilaldehído y los diferentes α -amino ácidos.

Los valores de corrimiento químico se encuentran referidos al nitroprusiato sódico, y tanto a temperatura ambiente como a 77K son característicos de iones férricos, que presentan un estado fundamental 6A_1 para toda la serie de compuesto derivados de salicilaldehído. Los espectros muestran en todos estos complejos dos dobletes solapados que se revelan por los hombros existentes en cada espectro, y por el ancho y asimetría de las señales obtenidas. El mejor ajuste obtenido a partir de los datos experimentales sería indicativo de la presencia de dos centros de hierro no equivalentes con una razón de área aproximada de 1:1, y por consiguiente, la proporción relativa de hierro en ambos sitios es la misma. Los corrimientos químicos son similares para ambos dobletes ($\delta_1 \approx 0,60 \text{ mms}^{-1}$, $\delta_2 = 0,70 \text{ mms}^{-1}$) y los valores se encuentran en el rango de Fe(III) en alto spin [70]. En todos los compuestos de esta serie el segundo sitio presenta un valor de desdoblamiento cuadrupolar mayor al que presenta el primer sitio, lo cual sería indicativo de una variación en la gradiente de campo eléctrico, causada probablemente por pequeñas distorsiones de una simetría octaédrica [52,71].

Sin embargo, en los complejos derivados de 5-bromo salicilaldehído, los valores de corrimiento químico estarían indicando la presencia de Fe(III) y Fe(II), ambos en alto spin con estado base 6A_1 y 5T_2 respectivamente. Los espectros muestran en todos estos complejos dos dobletes claramente identificables. El mejor ajuste obtenido a partir de los datos experimentales sería indicativo de la presencia de dos centros de hierro no equivalentes con una razón de área de aproximadamente de 1:1, y al igual que en el caso de los complejos de la serie de salicilaldehído la proporción relativa de hierro en ambos sitios es similar.

Un valor de corrimiento químico de $1,14 \text{ mms}^{-1}$ con un desdoblamiento cuadrupolar de aproximadamente $2,67 \text{ mms}^{-1}$ sería indicativo de un hierro(II) en alto spin [70,71].

Los valores de corrimiento químico de $0,50 \text{ mms}^{-1}$ con un desdoblamiento cuadrupolar del orden de $0,9 \text{ mms}^{-1}$ son consistentes con la presencia Fe(III) también en

alto spin [70,71]. Corrimientos químicos similares han sido observados en sistemas pseudo-octaédricos que presentan esfera de coordinación NO con puente de carboxilato como por ejemplo, $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{Me}_3\text{TACN})](\text{ClO}_4)_2$ (Me_3TACN =1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoñano) [65,72-77]. Los parámetros Mössbauer observados en esta clase de compuestos son similares a los observados para los átomos de hierro en diversas formas de hemeritina, en las cuales también existe una esfera de coordinación formada por átomos de nitrógeno y oxígeno con puente carboxilos entre los átomos metálicos [53-55].

Si bien no existen grandes fluctuaciones en el valor del corrimiento químico se puede observar una tendencia al aumento de éste, en la medida que aumenta el tamaño de la cadena, lo que podría ser explicado por una mayor densidad electrónica en el átomo metálico. El hecho que estas diferencias no sean significativas se debe posiblemente al efecto de retrodonación (metal-ligante) que compensa los efectos de donación ligante-metal [60], manteniéndose de esta manera una cantidad relativamente constante de densidad electrónica alrededor de cada átomo de hierro.

Tabla 15: Parámetros Mössbauer de los complejos de hierro derivados de salicilaldehídos y α -amino ácidos

Complejo	Temperatura (K)	S. (/mms ⁻¹) Sitio 1 Sitio 2	ΔE_Q (/mm s ⁻¹) Sitio 1 Sitio 2	A ₁ , A ₂
Fe-SA-Gly	298 77	0,6010 0,6995 0,6115 0,7113	0,6037 0,8493 0,5935 0,8876	1,01 1,15
Fe-Sa-Ala	298 77	0,6110 0,6837 0,6288 0,6954	0,5781 0,7233 0,5543 0,6992	1,13 1,08
Fe-SA-Val	298 77	0,5235 0,6432 0,5504 0,6536	0,6366 0,8760 0,6000 0,8504	1,07 1,08
Fe-SA-Leu	298 77	0,6457 0,6603 0,6532 0,6841	0,6371 0,8221 0,6221 0,8005	1,23 1,14
Fe-SA-Ile	298 77	0,6607 0,7561 0,6576 0,7532	0,8182 1,0090 0,8001 0,9833	1,15 1,09
Fe-SA-Fen	298 77	0,6635 0,8036 0,6722 0,7967	0,3940 0,6859 0,3834 0,6801	1,09 1,07

Tabla 16 : Parámetros Mössbauer de los complejos de hierro derivados de 5-bromosalicilaldehídos y α -amino ácidos

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE Fe(II) Y Fe(III) CON BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE α -AMINO ÁCIDOS COMO SUSTITUYENTES

Complejo	Temperatura (K)	δ (mm s ⁻¹) Sitio		ΔE_Q (mm s ⁻¹) Sitio		A ₁ , A ₂
		1	2	1	2	
Fe-5BrSA-Gly	298	0,5115	1,3957	0,9115	2,6799	1,05
Fe-5BrSA-Ile	298	0,5603	1,4059	0,9635	2,6547	1,32

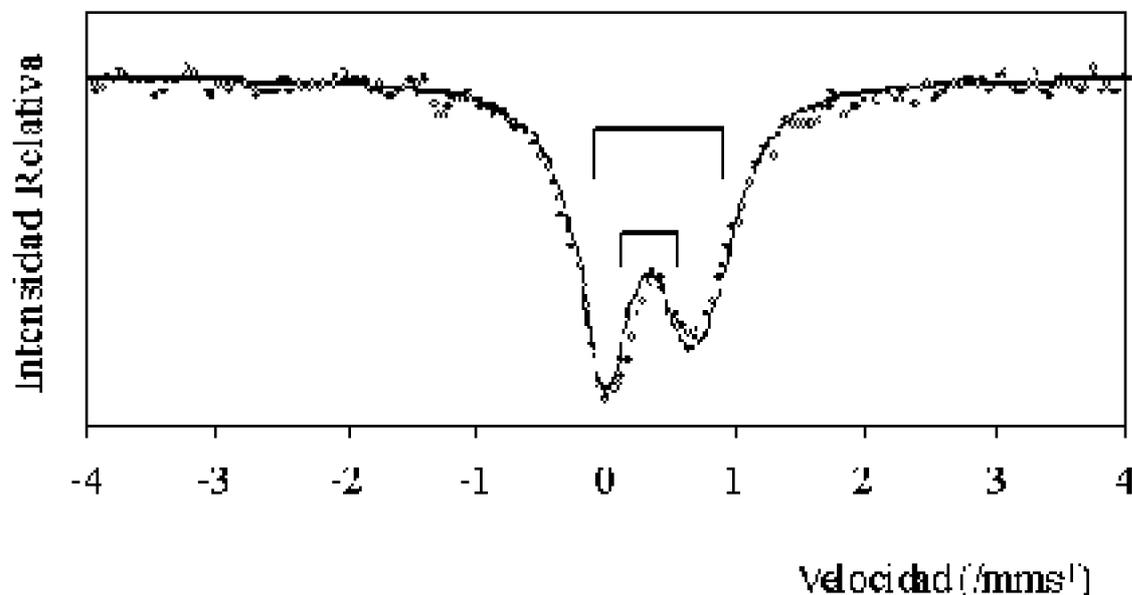


Figura 25. Espectro Mössbauer de Fe-SA-Gly a 298 K

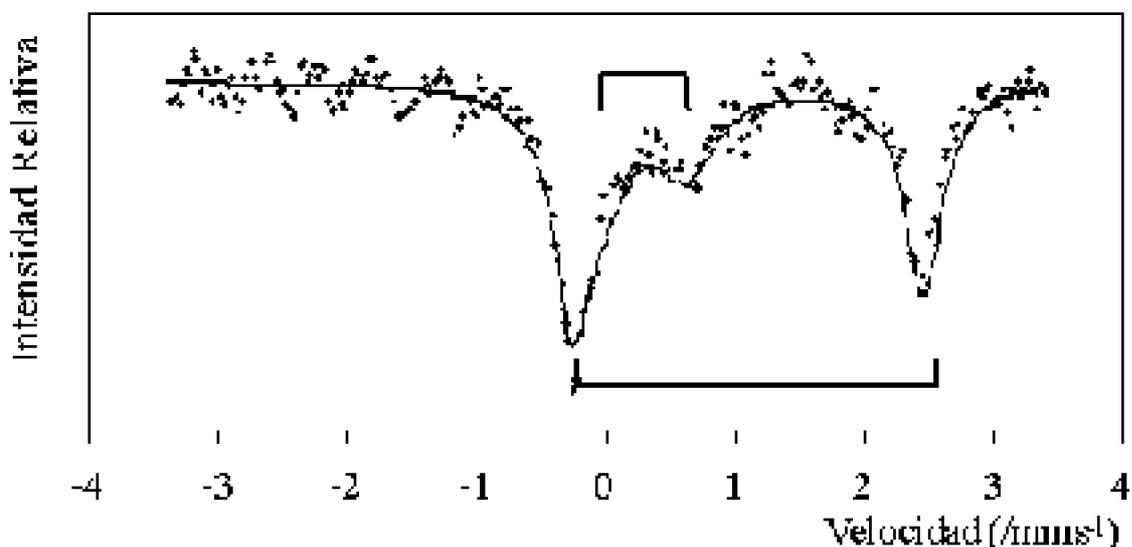


Figura 26. Espectro Mössbauer de Fe-5BrSA-Gly a 298 K

Espectros Mössbauer a diferentes temperaturas para el complejo Fe-SA-Ala se muestra en la figura 27. A temperatura ambiente se observa un doblete asimétrico y a medida que la temperatura decrece aumenta la señal menos intensa, pero una leve asimetría en las líneas espectrales es mantenida aún a temperaturas de 4 K.

El fenómeno observado en los espectros Mössbauer al variar la temperatura también ha sido observado en algunos complejos de hierro derivados de bases de Schiff

tridentadas [78-79] y tetradentadas [80,81]. En general, los espectros de los complejos de hierro presentan una o dos líneas simétricas, es decir del mismo ancho e intensidad, rara vez estos presentan la intensidad y el ancho diferentes, como lo observado en estos sistemas. Este fenómeno podría deberse al efecto Goldanskii-Karyagin (diferencia en la probabilidad de las transiciones Mössbauer), el cual se produce por una anisotropía vibracional la cual se ve reflejada en la intensidad relativa de las líneas. Estos autores han demostrado que cuando existe anisotropía vibracional, la probabilidad de las transiciones se encuentra dada por la siguiente relación [82]:

$$\frac{I_{\pi}}{I_{\sigma}} = \frac{\int_{\theta}^{\pi} I_{\pi}(\theta) f'(\theta) \text{sen}(\theta) d\theta}{\int_{\theta}^{\pi} I_{\sigma}(\theta) f'(\theta) \text{sen}(\theta) d\theta} \neq 1 \quad (4)$$

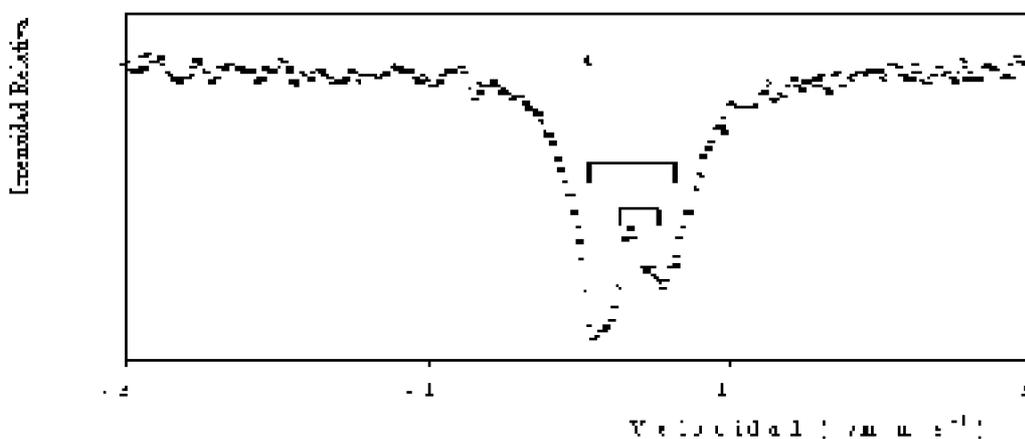
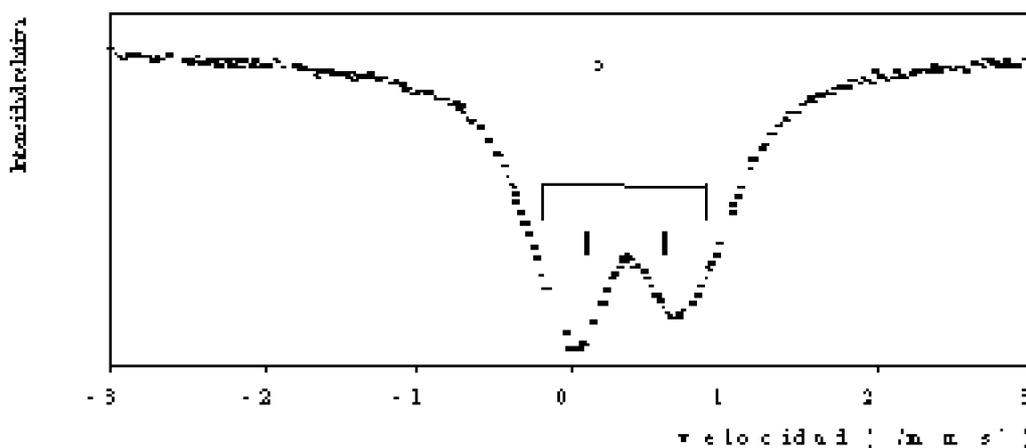
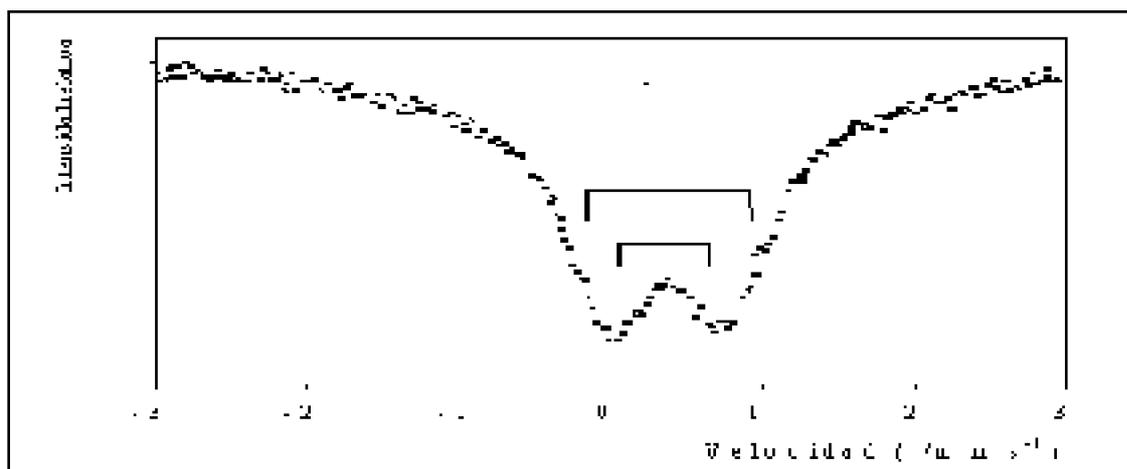


Figura 27. Espectros Mössbauer del complejo Fe-SA-Ala a diferentes temperaturas. a) 298K. b) 77K. c) 4K





donde $I_{\pi}(\theta)$, $I_{\sigma}(\theta)$ son las intensidades relativas de las bandas espectrales debido al gradiente de campo, $f(\theta)$ es el factor de Debye-Waller, y θ es el ángulo formado entre la dirección del fotón incidente y la dirección del eje principal de la gradiente de campo eléctrico. El análisis de la ecuación 4 aparece en el apéndice 2.

Cohen y colaboradores [83], han demostrado que las intensidades de las líneas para este caso vienen dadas por las siguientes relaciones:

$$\pi ([\pm 3/2] \longrightarrow [\pm 1/2]) = \frac{3(120+40a)}{120+40a} \quad (5)$$

$$\sigma ([\pm 1/2] \longrightarrow [\pm 1/2]) = \frac{2(120+40a)}{120+40a} \quad (6)$$

donde $a = k^2 \langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle$, los términos que se encuentran entre paréntesis corresponden a los valores de desplazamiento cuadrático medio de las amplitudes vibracionales paralela y perpendicular respectivamente en la dirección del spin y gradiente de campo eléctrico, k es la magnitud de la radiación gama. Si se hace un análisis de las expresiones 5 y 6 podemos apreciar que la línea de mayor intensidad corresponde a la π y la línea de menor intensidad a σ .

Es posible determinar el signo del componente principal del gradiente de campo eléctrico V_{zz} sin la aplicación de un campo externo, debido a que la transición $\sigma(\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2)$ es la afectada [71], y por lo tanto, la línea de mayor intensidad corresponde a la transición π . En este caso la línea π se encuentra a menor velocidad, es decir, a menor energía lo que implica que el componente principal del gradiente de campo eléctrico V_{zz} es negativo, lo que implica que el núcleo de hierro presentaría una distribución de carga prolata (alargada hacia los polos). En la figura 28 se esquematiza el diagrama de niveles de energía para el desdoblamiento cuadrupolar del ^{57}Fe .

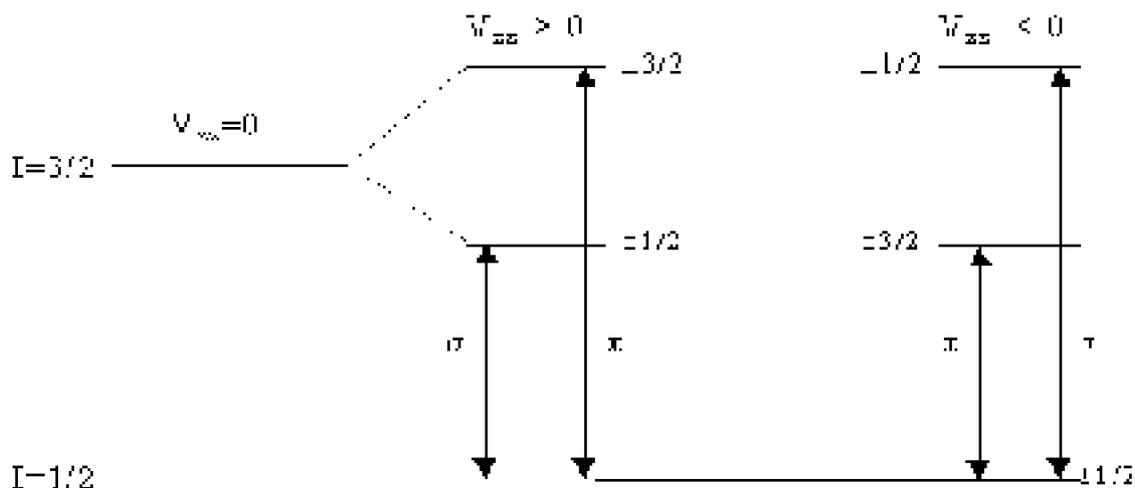


Figura 28. Niveles de energía nuclear para el desdoblamiento cuadrupolar del ^{57}Fe

Otro factor que podría estar afectando el ancho de línea es el efecto de relajación, el cual se ha manifestado en algunos sistemas en los cuales se encuentra presente el hierro. Blume [84] muestra que en el caso de iones férricos hemínicos, en ausencia de un campo magnético externo, presentan un campo cristalino axial el que se desdobra en tres dobletes electrónicos. El ancho de línea es más significativo a alta temperatura debido a que son ocupados los dobletes electrónicos de más alta energía, dando un tiempo de relajación mayor que la frecuencia precesional de los núcleos.

En un estudio más detallado Buckley [81] ha mostrado que para los complejos $[\text{Fe}(\text{salen})]_2\text{O}$ y $[\text{Fe}(\text{salen})\text{Cl}]_2$ este fenómeno se debe a una relajación spin-spin debido al acoplamiento que se produce entre los centros metálicos, siendo de naturaleza intramolecular, es decir, interacción indirecta a través del puente. La relajación se describe en forma más apropiada en término del spin total ($S_T = \sum s_i$) y del desdoblamiento de los estados de los spines sin la aplicación de campo magnético. Esta descripción se opone a la propuesta por Blume en términos de dobletes de Kramer de iones individuales. En el caso de interacciones negativas (antiferromagnetismo) el estado de más baja energía es aquel que tiene un spin total igual a cero ($S_T = 0$). Así con una disminución de la temperatura se produce un progresivo aumento de la población en el estado base, desapareciendo el ensanchamiento debido a la relajación. Sin embargo, con un aumento de la temperatura se produce un poblamiento de los niveles con spines distintos de cero ($S_T = 1, 2, 3, 4, \dots$); así el tiempo de relajación aumenta resultando una asimetría en el ancho de línea.

Otro factor importante que se debe considerar para explicar la asimetría de las líneas es aquel que deriva de la orientación del componente principal de gradiente de campo eléctrico (V_{zz}) y el campo interno, Blume y Tjon [84] han demostrado que si el campo interno se encuentra paralelo al V_{zz} la transición que sufre primero el ensanchamiento es la σ .

De acuerdo a todo lo analizado anteriormente y apoyados en la evidencia experimental es posible inferir que se está en presencia de un fenómeno combinado Glodanskii-Karayagin y de relajación de spin, debido posiblemente al entorno asimétrico

en que se encuentra el hierro lo que provocaría diferencias en las componentes de gradiente de campo eléctrico que se verían reflejadas en las intensidades de las líneas.

3.4 Electroquímica

Un estudio electroquímico de los complejos a través de voltametría cíclica permite obtener información acerca de los procesos redox presentes en los compuestos. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 17, y los voltamogramas cíclicos de los complejos Fe-SA-Gly y Fe-5Br-SA-Gly son presentados en las figuras 29 y 30 respectivamente. En todas las mediciones se usó como referencia interna la cupla Fc^+/Fc , y los potenciales se encuentran referidos al SCE.

En los complejos derivados de salicilaldehído se pueden observar tres cuplas redox, la primera cupla con $E_{1/2}$ de $-0,30V$ ha sido asignada al proceso de reducción $Fe^{III}-Fe^{III}/Fe^{III}-Fe^{II}$; el segundo proceso redox ha sido asignado a la cupla $Fe^{III}-Fe^{II}/Fe^{II}-Fe^{II}$ el cual presenta un $E_{1/2}$ de $-0,60 V$; el tercer proceso redox ha sido atribuido a la reducción $Fe^{III}-Fe^{II}/Fe^{II}/Fe^{I}$.

En la figura 31 se representa el polarograma correspondiente al complejo Fe-SA-Gly y el análisis de las ondas polarográficas indica que las dos primeras reducciones son a un electrón y el tercer proceso de reducción corresponde a dos electrones.

Los complejos derivados de 5-bromosalicilaldehído presentan un proceso de reducción con un potencial de media onda de $-0,51 V$ atribuido a la cupla $Fe^{III}-Fe^{II}/Fe^{II}-Fe^{II}$ y una segunda cupla redox con un potencial de media onda de $-0,90 V$ correspondiente al proceso $Fe^{III}-Fe^{II}/Fe^{II}-Fe^{I}$ (figura 32).

Tabla 17 : Datos electroquímicos para complejos de hierro derivados de salicil- y 5-bromosalicilaldehído en DMF^a

Complejo	Onda Redox	E_{pa}	E_{pc}	ΔE	$E_{1/2}$	i_{pa}/i_{pc}
Fe-SA-Gly	I II III	-0,27 -0,56 -1,02	-0,33 -0,62 -1,02	0,06 0,06 0,14	0,30 -0,59 -1,16	2,20 1,33
Fe-SA-Ala	I II III	-0,29 -0,56 -1,06	-0,36 -0,62 -1,06	0,07 0,06 0,12	0,33 -0,59 -1,16	2,40 1,65
Fe-SA-Val	I II III	-0,28 -0,52 -1,03	-0,33 -0,59 -1,03	0,05 0,07 0,11	0,29 -0,53 -1,17	1,98 1,23
Fe-SA-Leu	I II III	-0,29 -0,55 -1,07	-0,35 -0,62 -1,07	0,06 0,07 0,14	0,31 -0,53 -1,14	1,33 1,14
Fe-SA-Ile	I II III	-0,30 -0,52 -1,06	-0,36 -0,59 -1,06	0,06 0,07 0,11	0,32 -0,54 -1,17	1,34 1,34
Fe-SA-Fen	I II III	-0,31 -0,50 -1,05	-0,38 -0,57 -1,07	0,07 0,07 0,12	0,30 -0,55 -1,13	2,05 1,16
Fe-5BrSA-Gly	I II III	-0,18 -0,43 -0,94	-0,24 -0,53 -0,94	0,10 0,10 0,10	0,21 -0,48 -0,95	1,07 1,17

^a Todos los potenciales se encuentran en volts y referido a SCE. Velocidad de barrido=200mVcm⁻¹; $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$; $E_{1/2} = 1/2(E_{pa} + E_{pc})$; E_{pa} y E_{pc} corresponden a potencial de peak anódico y catódico respectivamente.

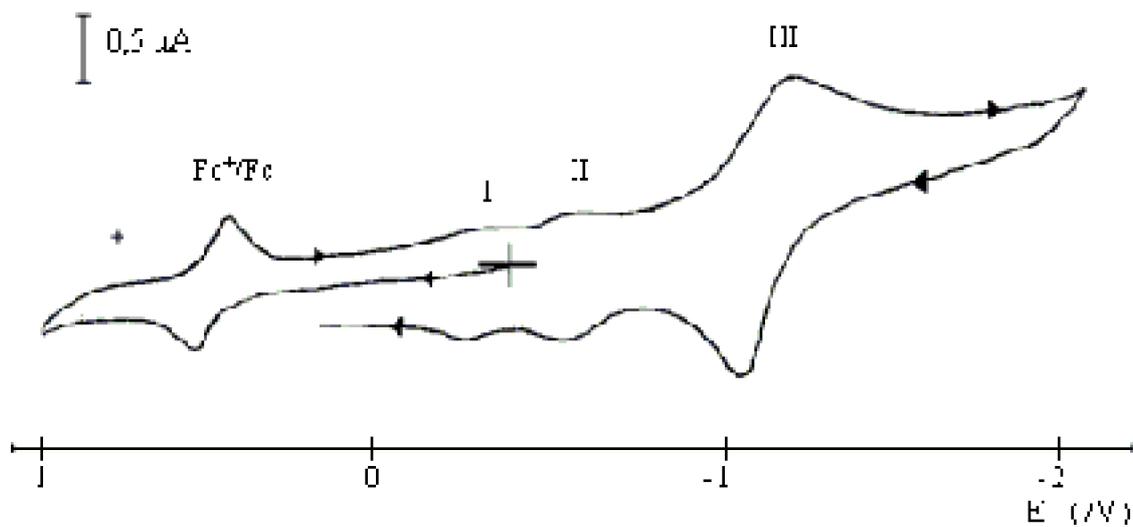


Figura 29. Voltamograma cíclico de Fe-SA-Gly 10^{-3} M en DMF y 0,1 M TBAPF₆.
Velocidad de barrido 200 mVs^{-1} . Potenciales referidos a SCE.

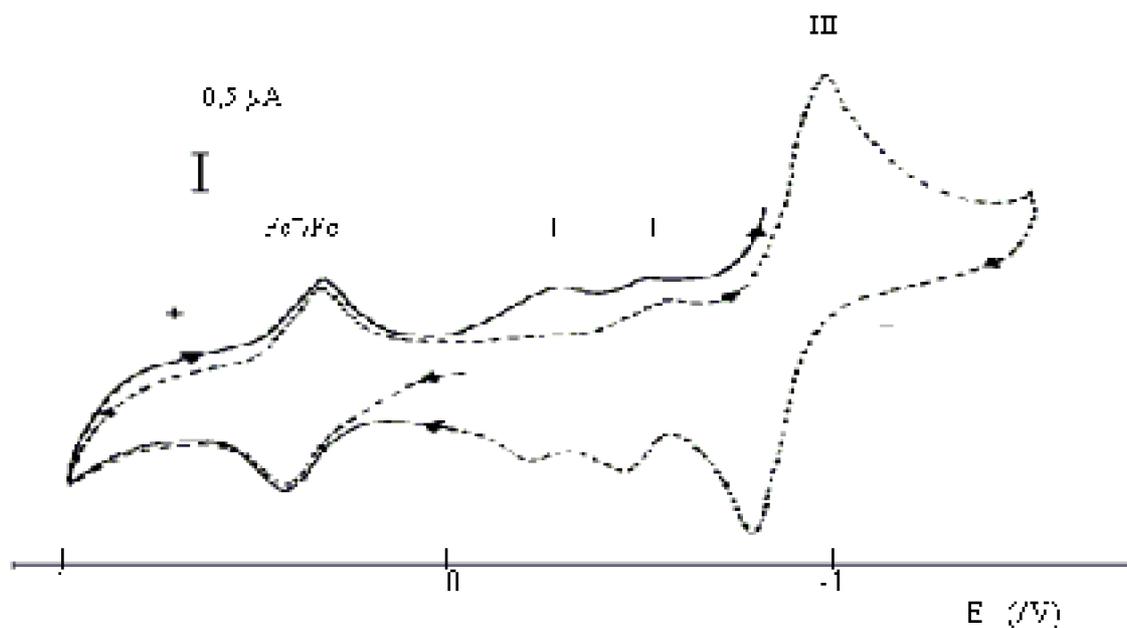


Figura 30. Voltamograma cíclico de Fe-5BrSA-Gly 10^{-3} M en DMF y 0,1 M TBAPF₆.
Velocidad de barrido 200 mVs^{-1} . Potenciales referidos a SCE.

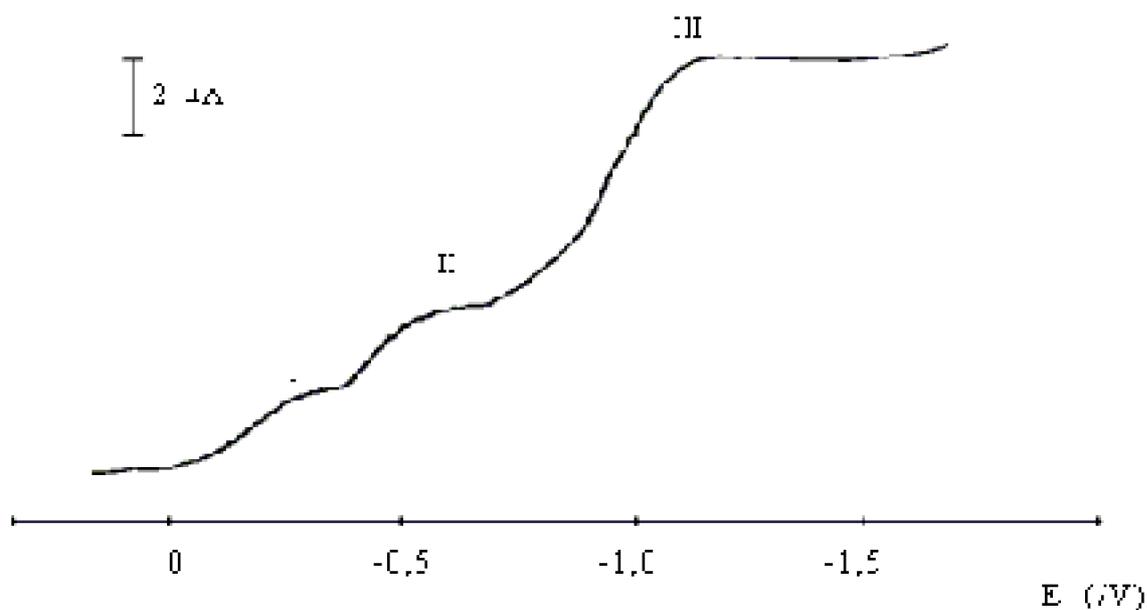


Figura 31. Polarograma de Fe-SA-Gly en DMF. Potenciales referidos a SCE

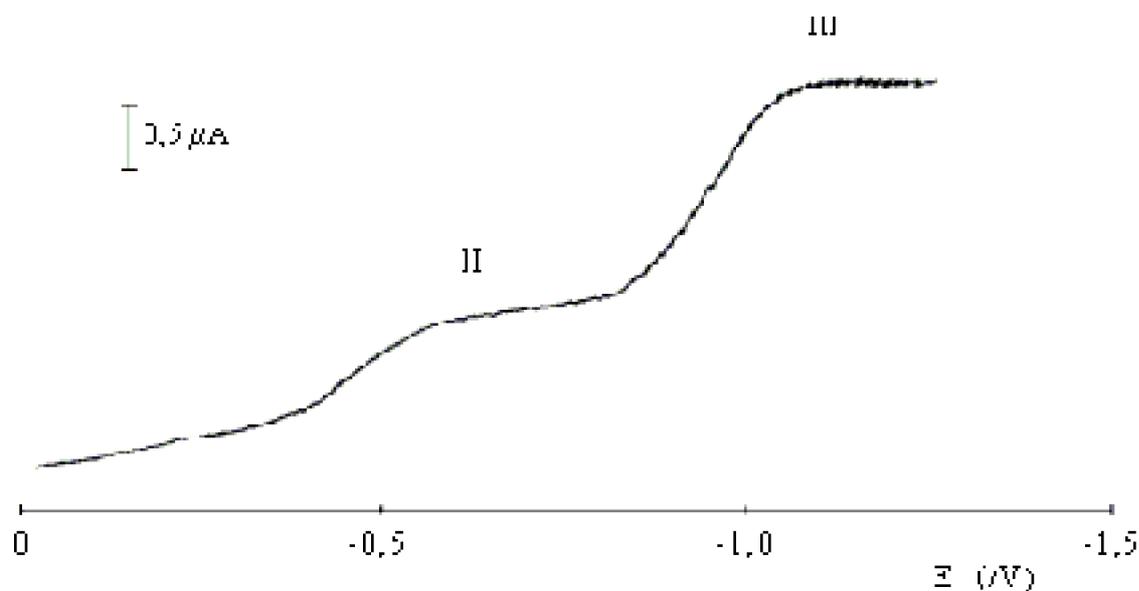


Figura 32. Polarograma de 5BrSA-Gly. Potenciales referidos a SCE.

El polarograma correspondiente al complejo Fe-5BrSA-Gly muestra dos ondas de reducción. La primera onda corresponde a un proceso de reducción a un electrón y la segunda a dos electrones. En el cálculo del número de electrones a través de la ecuación de Ilkovic se usó un coeficiente de difusión (D) de $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, tanto para los complejos derivados de salicilaldehído y 5-bromosalicilaldehído [85-86].

En general las propiedades redox de complejos dinucleares de hierro con puente μ -oxo o μ -carboxilato son producto creciente de investigación, debido principalmente a la similitud de estos entornos con una amplia variedad de metaloproteínas [43-55,87,88]. Datos de voltametría cíclica de literatura para complejos dinucleares de hierro como $[\text{Fe}(\text{salen})]_2\text{O}$ (salen=1,2-bis(salicilidenamino)etano) y $[\text{Fe}(\text{TPP})]_2\text{O}$

(TPP=tetrafenilporfirina) muestran una reducción químicamente reversible a un potencial de media onda de aproximadamente $-1,00$ V respecto a SCE, siendo los siguientes procesos de reducción irreversibles [89,90]. El complejo con tres puentes $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{OAc})_2(\text{MTACN})_2]^{2+}$ (MTACN=N,N',N''-trimetil-1,4,7-triazaciclo nonano) muestra un onda cuasi reversible a un electrón con un potencial de media onda de $-0,37$ V referido a SCE [72]. Para los tres complejos mencionados anteriormente el proceso redox involucrado corresponde a la obtención del complejo de valencia mixta, es decir $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}$. Una segunda reducción para el complejo $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{OAc})_2(\text{MTACN})_2]^{2+}$ fue informada a $-0,55$ V respecto a SCE, y corresponde a un proceso de reducción a un electrón para la especie de valencia mixta, es decir $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{II}}$. Los valores de potencial de media onda ubicados aproximadamente a $-1,2$ V respecto al SCE corresponden a un sistema cuasi reversible que ha sido atribuido a la reducción de las especies de Fe(II) [91]. Estos valores se encuentran de acuerdo con los datos que se presentan en la tabla 17, y por ende serian indicativos de dos procesos de reducción consecutivos de Fe(III) a Fe(II), correspondiendo el tercer proceso a la reducción de las especies de Fe(II) a Fe(I).

La gráfica de la corriente de peak anódica en función de la raíz de la velocidad de barrido para el complejo Fe-SA-Gly (figura 33) muestra una dependencia lineal indicando que la reacción de transferencia electrónica se encuentra controlada por difusión, comportamiento que también fue observado en el resto de los complejos de la serie de salicilaldehído.

El efecto de los sustituyentes en el anillo aromático y su relación con el potencial electroquímico fue estudiado en una serie de complejos derivados de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{X-SA})_2\text{trien}]^+$, donde SA corresponde a salicilaldehído, trien a trietilentetraamina y X corresponde a los distintos sustituyentes del anillo aromático como H, NO_2 , OCH_3 , Br, Cl. La reducción electroquímica de los complejo derivados de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{X-SA})_2\text{trien}]^+$ corresponde a una transferencia electrónica a un electrón que fue asignada a la reducción de Fe(III) a Fe(II) y en los cuales el potencial de media onda dependiendo del sustituyente varió entre $-0,21$ y $-0,53$ V respecto al SCE. En general grupos electro donores como el OCH_3 , hacen al centro metálico más rico en electrones dificultando así el proceso de reducción en comparación con el compuesto no sustituido, mientras que los grupos electro aceptores como Cl, Br, NO_2 provocan un efecto contrario [92,93].

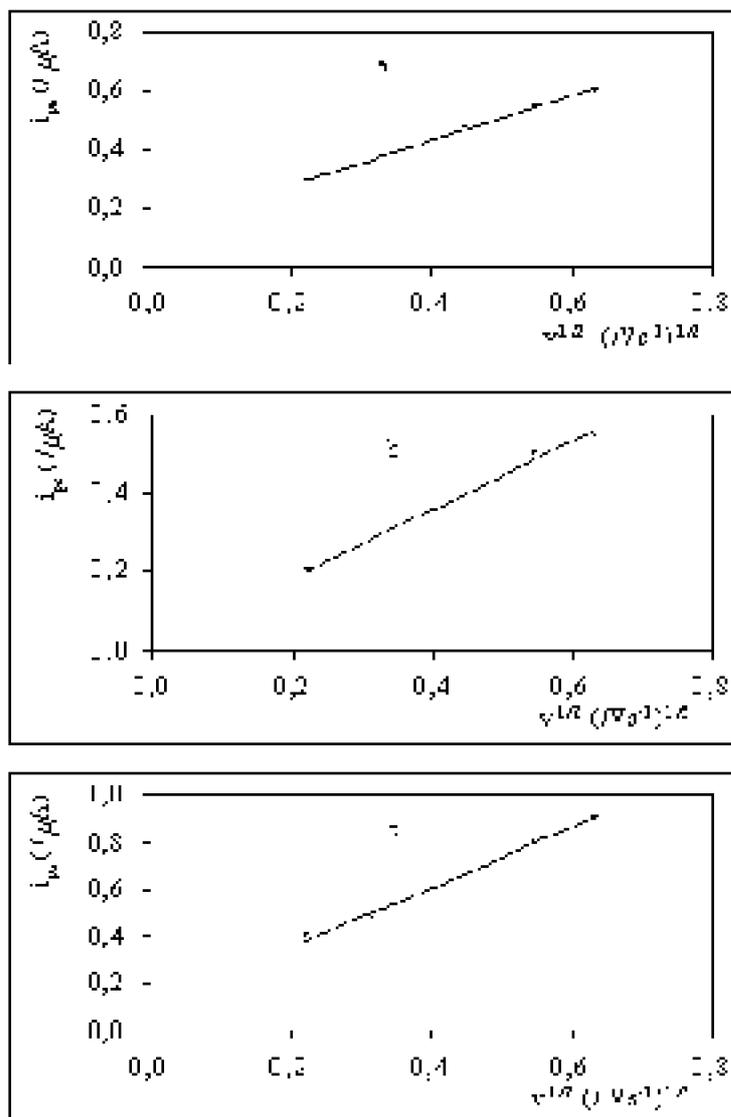


Figura 33. Gráfico de corriente catódica (i_w) en función de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) para el complejo Fe-SA-Gly. a: onda I ; b: onda II ; c: onda III.

El complejo Fe-5BrSA-Gly presenta potenciales de media onda levemente menores que su análogo no sustituido Fe-SA-Gly, tal diferencia puede ser explicada por un efecto inductivo del bromo que hace que el proceso de reducción sea más fácil en concordancia con lo mencionado en el párrafo anterior, lo que se traduce en una mejor estabilización del Fe(II), generando de esta manera un complejo de valencia mixta, lo cual es observado en el voltamograma presentado en la figura 30. Realizando un barrido en el sentido de la reducción durante el primer ciclo sólo se observaron dos reducciones la primera atribuida a Fe(III)-Fe(II)/Fe(II)-Fe(II) y la segunda a Fe(II)-Fe(II)/Fe(I)-Fe(I) [88,94], sin embargo, en el sentido de oxidación a medida que el potencial se hace más positivo se observaron tres oxidaciones las cuales fueron asignadas a la oxidación de las siguientes especies Fe(I)-Fe(I)/Fe(II)-Fe(II), Fe(II)-Fe(II)/Fe(II)-Fe(III) y Fe(II)-Fe(III)/Fe(III)-Fe(III) respectivamente. Una nueva onda de reducción es observada a partir del segundo ciclo que fue asociada a la reducción de la especie Fe(III)-Fe(III)/Fe(II)-Fe(III) (figura 30). Estos tres procesos redox de

acuerdo con los criterios de Nicholson y Shain (ΔE_p y el cociente de i_{pc}/i_{pa}), se clasifican como cuasi reversibles. Medidas polarográficas muestran sólo dos reducciones, en las cuales existe en un caso una transferencia electrónica de un electrón y en el segundo dos electrones, lo que reafirma la existencia de un complejo de valencia mixta.

La reducción de diversos iones inorgánicos como Zn^{2+} , Pb^{2+} y Fe^{2+} , formalmente corresponde a un proceso de transferencia de dos electrones, siendo muy poco probable debido a la barrera de activación que esta transferencia electrónica ocurra en un sólo paso, en otras palabras, los procesos de transferencia multielectrónica ocurren usualmente en pasos separados.

Para cada transferencia electrónica heterogénea existe una relación expresada por la ecuación 7:



la cual se encuentra caracterizada por una constante de velocidad heterogénea y por un potencial estándar. En el caso de dos reducciones consecutivas, y de acuerdo con la ecuación 7 se pueden plantear las siguientes ecuaciones:



las ecuaciones 8 y 9 pueden ser estudiadas como una reacción de disproporción o coproporción de acuerdo a la siguiente ecuación:



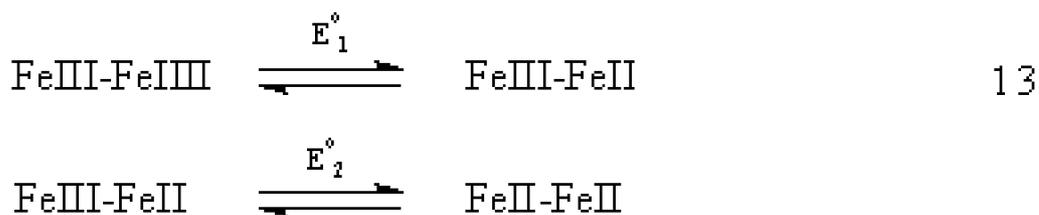
La posición de equilibrio para la coproporción generalmente es alcanzada dentro de la escala de tiempo de las medidas voltamométricas, siendo esta constante igual a:

$$K = \frac{[Red_1]^2}{[Ox][Red_2]} \quad 11$$

La cual puede ser obtenida a partir de la diferencia de los potenciales estándar de acuerdo con la siguiente ecuación

$$RT \ln K = - nF (E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2) \quad 12$$

En el caso de los complejos dinucleares de valencia mixta, la magnitud del acoplamiento electrónico entre los dos sitios metálicos a través del ligante puente puede ser obtenido por medidas electroquímicas. La diferencia entre los potenciales de media onda esquematizados en las ecuaciones 8 y 9 permite calcular la energía libre y la constante de coproporciónación. Para el complejo Fe-5-BrSA-Gly los procesos redox involucrados para la reducción de FeIII a FeII, pueden ser ejemplificados de la siguiente manera:



De acuerdo con la tabla 17 la diferencia de potenciales de los dos procesos de reducción es de 0,27 V, lo que implica que la constante de coproporciónación (K_C) para el complejo de valencia mixta es del orden de $4 \cdot 10^4$. Por consiguiente estos valores son consistentes con un débil acoplamiento electrónico entre los sitios redox, lo que se traduce en una moderada deslocalización de carga entre los centros metálicos [95,80].

3.5 Datos de conductividad eléctrica

Para determinar la conductividad molar a dilución infinita (λ_0) se graficó la conductividad molar (λ) en función de la raíz cuadrada de la concentración ($C^{1/2}$) tal como se muestra en la figura 18 para los complejos Fe-SA-Ala y Fe-5BrSA-Ile. En la gráfica se puede observar una línea recta con pendiente negativa pudiéndose inferir que se cumple la ley de Kohlrausch ($\lambda = \lambda_0 - bc^{1/2}$), obteniéndose valores de conductividad a dilución infinita (obtenida por extrapolación) entre 63 y 68 $\text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$ para los complejos de la serie del salicialdehído y de 175-189 $\text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$ para los complejos bromados. Estos valores se encuentran resumidos en la tabla 18.

Al comparar los datos de λ en función de la $c^{1/2}$ obtenidos experimentalmente con aquellos obtenidos por la expresión de Onsager [96] que se encuentran representados en la figura 34 para los complejos Fe-SA-Ala y Fe-5BrSa-Ile, permite establecer que los complejos se comportan como electrolitos fuertes en el rango de las concentraciones estudiadas descartándose la formación de pares iónicos en solución, debido a que tanto las ecuaciones Kohlrausch y Onsager responden a una linealidad coherente en el intervalo de concentraciones estudiadas. Por otra parte la diferencia que se encuentra en la pendiente de las rectas puede ser atribuida al tamaño del catión y del anión presente en la solución el cual no es considerado en la ecuación de Onsager.

Tabla 18 : Datos de conductividad molar de los complejos en DMF a 25 °C

Compuesto	Conductividad molar ($\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$)
Fe-SA-Gly	175,96
Fe-SA-Ala	162,51
Fe-SA-Val	176,01
Fe-SA-Leu	154,33
Fe-SA-Ile	190,31
Fe-SA-Fen	187,67
Fe-5BrSA-Gly	64,46
Fe-5BrSA-Ile	63,98

Intervalos de conductividad molar para distintos tipos de electrolitos en las mismas condiciones experimentales que los complejos estudiados en esta tesis se presentan en la tabla 19.

Tabla 19 : Intervalos de conductancia molar para los distintos electrolitos en DMF a 25°C

Intervalos de conductancia molar ($\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$)	Tipo de electrolito
65-90	1:1
130-170	2:1
200-240	3:1

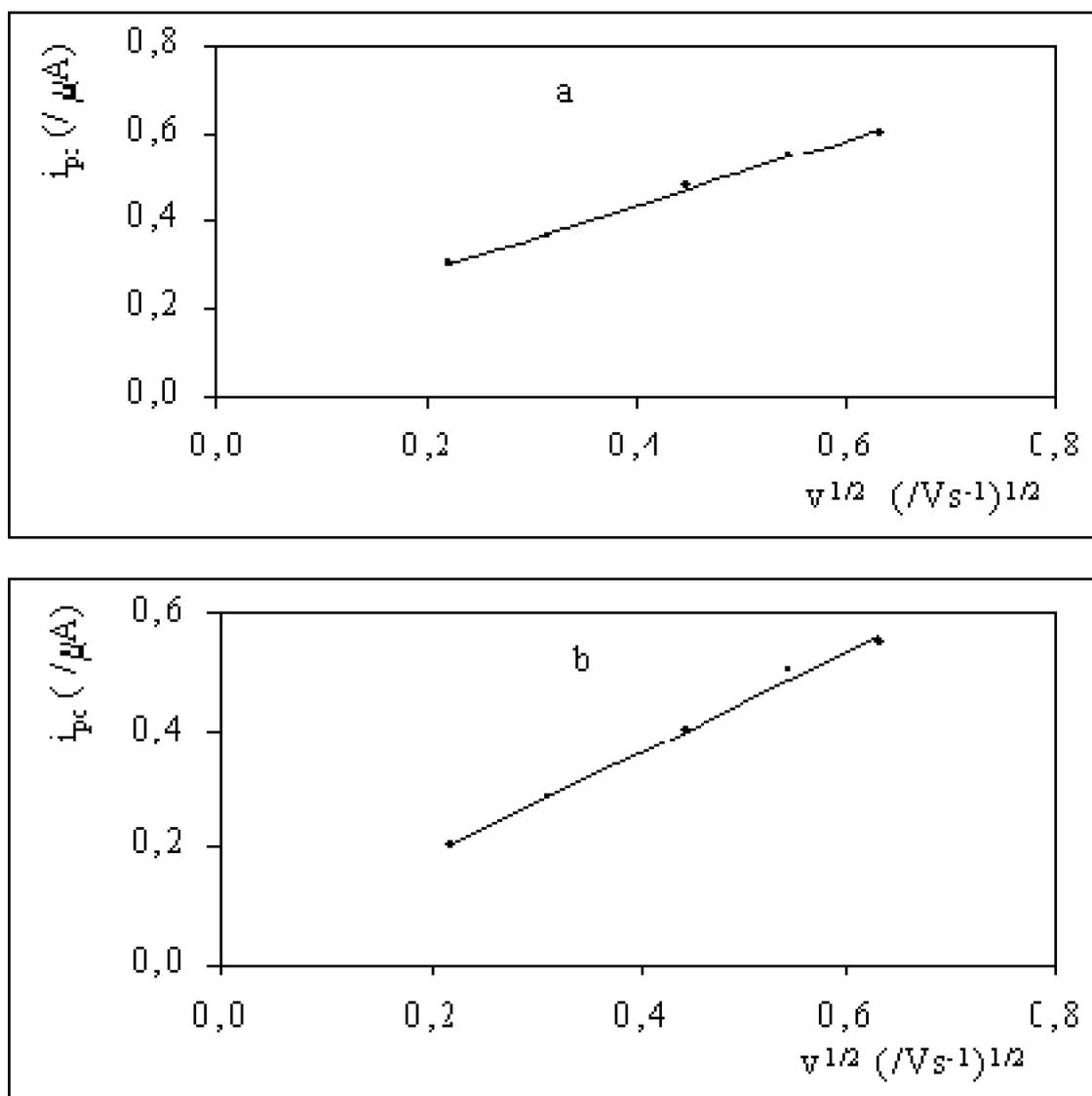


Figura 34. Gráfico de conductividad molar en función de $C^{1/2}$ a: Fe-SA-Ala b: Fe-5BrSA-Ile.

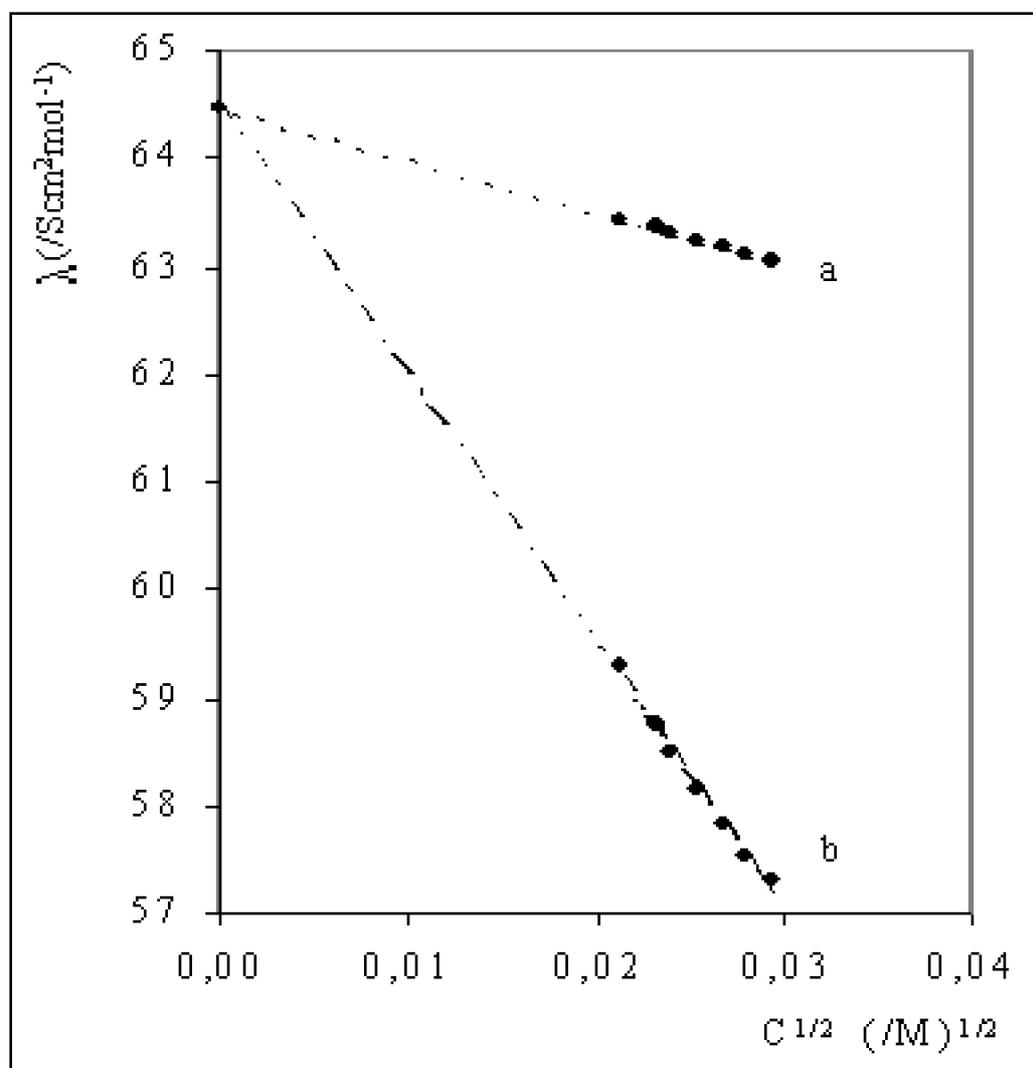
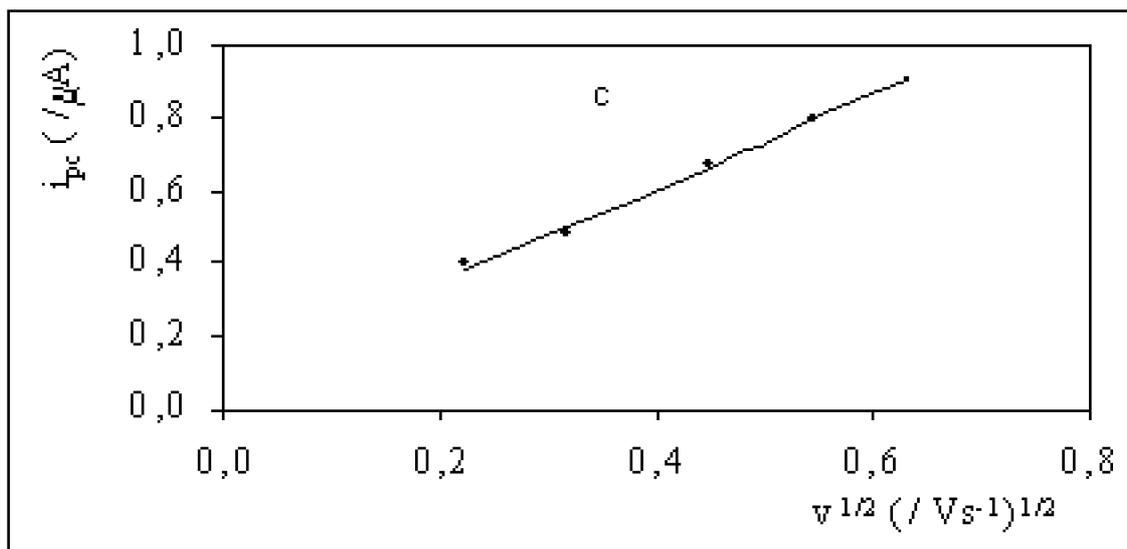


Figura 35. Gráfico de conductividad molar en función de $C^{1/2}$ del complejo Fe-5BrSA-Gly. a: datos calculados según ecuación de Onsager, b: datos experimentales.

De acuerdo con la tabla 18, y en comparación con los datos presentados en la tabla 19, se puede concluir que en solución los complejos derivados de salicilaldehído se comportan como electrolitos del tipo 2:1 a diferencia de los derivados bromados que se comportan como electrolitos 1 :1.

3.6 Espectroscopía electrónica

La información que se puede obtener de la estructura de los complejos a partir de los espectros electrónicos es limitada debido fundamentalmente a que las transiciones d-d en hierro(III) ($S=5/2$, 6A_1) se encuentran prohibidas por spin y por Laporte (figura 1), lo que hace que las bandas que presentan los espectros sean débiles dificultándose las asignaciones para las transiciones que dan origen a las bandas observadas. Los espectros electrónicos de los complejos se encuentran ampliamente dominados por las transiciones electrónicas originadas por los cromóforos del hierro-salicilaldiminato. Así por ejemplo, las transiciones originadas desde el grupo carboxilo (transferencia de carga ligante-metal) se encuentran hacia la zona del ultravioleta-ultravioleta cercano (200 nm) . Las bandas de transferencia de carga ligante-metal producidas por el fenolato son causantes del color rojo-púrpura de las soluciones, son de intensidad intermedia y se encuentran en la región del visible (450-550 nm). Estas bandas corresponden a una transferencia de carga desde los orbitales π de los oxígenos fenólicos a los orbitales $d\pi$ del hierro [97,98]. Las absorciones electrónicas máximas para cada complejo son esencialmente las mismas y se encuentran especificadas en las tablas 20 y 21. En las figuras 36 y 37 se encuentran representados los espectros electrónicos en metanol de los complejos de Fe-SA-Ile y Fe-5BrSA-Ile respectivamente.

Tabla 20 : Absorciones electrónicas características de complejos de hierro y salicilaldiminas

Complejo	Solvente	λ_{max} (nm)
Fe-SA-Gly	MeOH	218 (4,45) 236 (4,60) 264 (4,38) 294 (4,03) 310 (3,97) 422 (3,41) 480 (3,44)
Fe-SA-Ala	MeOH	218 (4,58) 236 (4,68) 262 (4,42) 296 (4,13) 310 (4,07) 420 (3,56) 478 (3,58)
Fe-SA-Val	MeOH	218 (4,52) 236 (4,63) 262 (4,48) 292 (4,04) 308 (4,02) 420 (3,54) 476 (3,56)
Fe-SA-Leu	MeOH	218 (4,46) 236 (4,64) 262 (4,45) 292 (4,04) 308 (4,04) 420 (3,50) 476 (3,53)
Fe-SA-Ile	MeOH	218 (4,52) 236 (4,63) 264 (4,48) 294 (4,03) 310 (4,03) 420 (3,53) 476 (3,56)
Fe-SA-Fen	MeOH	216 (4,51) 236 (4,62) 262 (4,44) 294 (4,03) 312 (3,99) 418 (3,50) 480 (3,52)

Tabla 21 : Absorciones electrónicas características de complejos de hierro y 5-bromosalicilaldiminas

Complejo	Solvente	λ_{max} (nm)
Fe-BrSA-Gly	MeOH	210 (4,52) 232 (4,75) 258 (4,75) 294 (4,19) 314 (4,04) 418 (3,95) 478 (3,67) 574 (3,69)
Fe-BrSA-Ile	MeOH	208 (4,53) 230 (4,74) 242 (4,75) 292 (4,21) 318 (4,07) 412 (3,95) 474 (3,72)

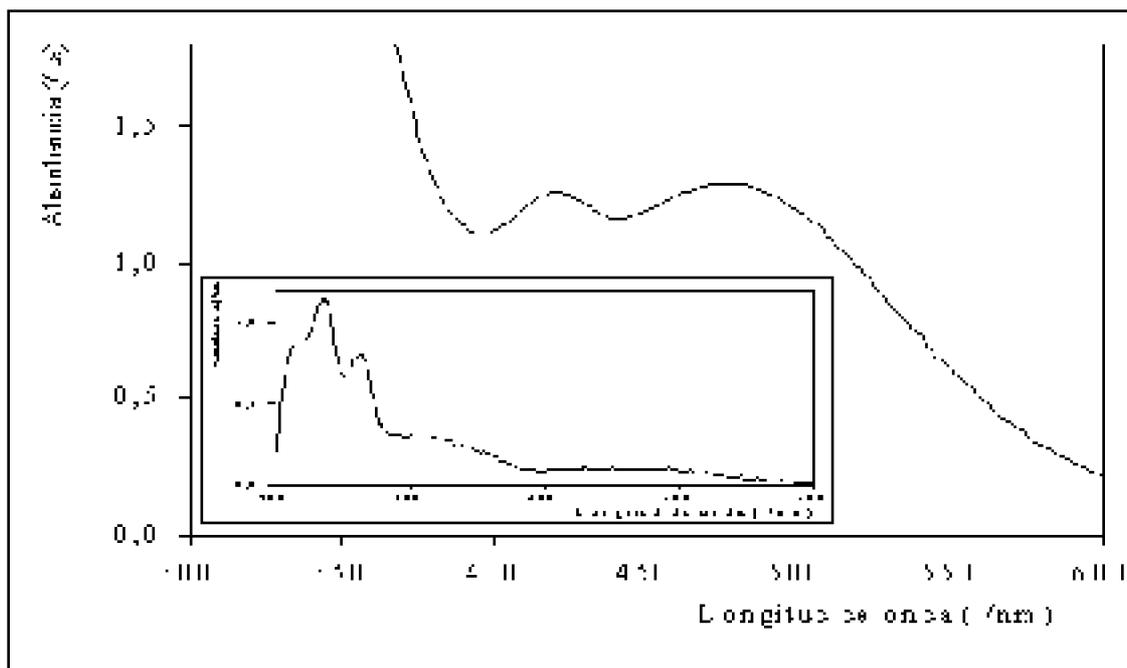


Figura 36. Espectro electrónico de complejos Fe-SA-IIe

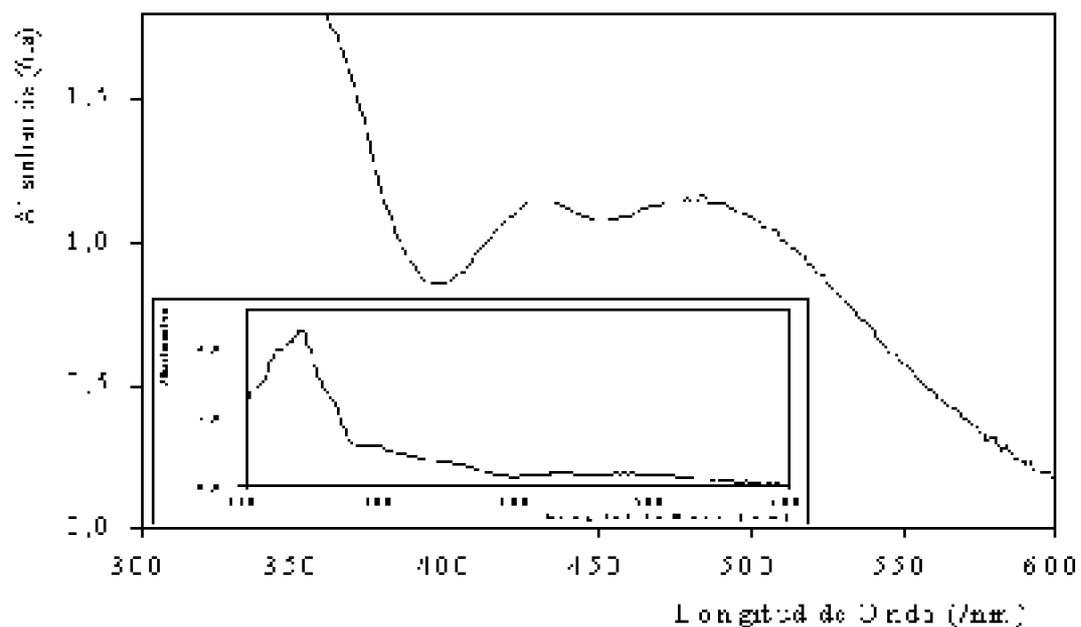


Figura 37. Espectro electrónico de complejos Fe-5BrSA-IIe

Las bandas de absorción comprendidas entre la zona de 230- 260 nm son asignadas a transiciones $\pi \pi^*$ de tipo bencenoíde, [98]. Las otras bandas observadas en los espectros de absorción cercanas a 320 y 480 deben corresponder en su origen a bandas de transferencia de carga ligante-metal, puesto que sus intensidades son mucho mayores que las esperadas para transiciones de campo ligante de complejos de hierro en alto spin [61-64]. Problemas de solubilidad de los complejos en una gran variedad de

solventes permitieron solo obtener un registro de estos en MeOH.

La banda del visible y la banda cercana a los 320 nm han sido asignadas a transiciones de transferencia de carga desde el fenolato al hierro [97,98], las bandas de absorción en 295 y 420 nm han sido asignada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ originadas principalmente por el cromóforo azometino [99].

Estudios realizados a complejos mononucleares de hierro-fenolato han demostrado que la transición de transferencia de carga fenolato a hierro se desplaza hacia mayores energías en la medida que aumenta el número de fenolatos/carboxilatos enlazados al centro metálico. Esto es una consecuencia de la disminución de la acidez de Lewis del centro de hierro debido al incremento de la basicidad del átomo donador, permitiendo de esta manera disminuir el 'gap' de energía entre el orbital d semi lleno del metal (t_{2g}) y los orbitales llenos del fenolato. Por otro lado también se ha observado que un aumento en la conjugación debido a la estructura de los ligantes reduce el 'gap' de energía $p_{\pi} - p_{\pi}^*$, facilitando de esta manera la transición de transferencia de carga [97].

Un patrón similar de bandas se observa tanto para los complejos de hierro(III) y hierro(II) sintetizados. Sin embargo, un leve desplazamiento hacia mayores energías es observado para los sistemas de hierro(III), debido posiblemente al aumento de la carga formal positiva sobre el centro metálico [99,100]. En el caso de los complejos derivados de 5-bromosalicilaldehído un mayor número de bandas fue observado, presumiblemente debido a la presencia de complejos de valencia mixta de hierro [99-102].

3.7 Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética para los diferentes complejos sintetizados fue medida en un rango de 5-300K. Valores de momento magnético (μ_{eff}) en función de la temperatura para los complejos Fe-SA-Val y Fe-5BrSA-Gly se encuentran dados en la figura 38 y 39 respectivamente. En ambas gráficas se observó que en un rango de temperatura comprendido entre 300-50K el momento magnético disminuye muy suavemente y bajo una temperatura de 50K esta disminución se hace un poco más pronunciada. Esta tendencia del momento magnético en función de la temperatura podría ser indicativa de un acoplamiento antiferromagnético.

Complejos dinucleares de hierro(III) con puente μ -oxo presentan comportamiento antiferromagnético a bajas temperaturas y los valores típicos de J se encuentran comprendidos entre -80 y -105 cm^{-1} . Así por ejemplo el complejo $[\text{Fe}(\text{salen})_2\text{O}]$ posee un $J = -92 \text{ cm}^{-1}$ [53-55]; estos valores son comparables también con el acoplamiento existente en compuestos del tipo $(\mu\text{-oxo})\text{bis}(\mu\text{-carboxilato})\text{dihierro(III)}$ los cuales presentan valores de J cercanos a -120 cm^{-1} . Con la finalidad de establecer el tipo y la magnitud del acoplamiento existente en los complejos en estudio, se gráfico el $1/\chi_M$ en función de la temperatura. En la figura 40 se encuentran los resultados obtenidos para el complejo Fe-SA-Gly.

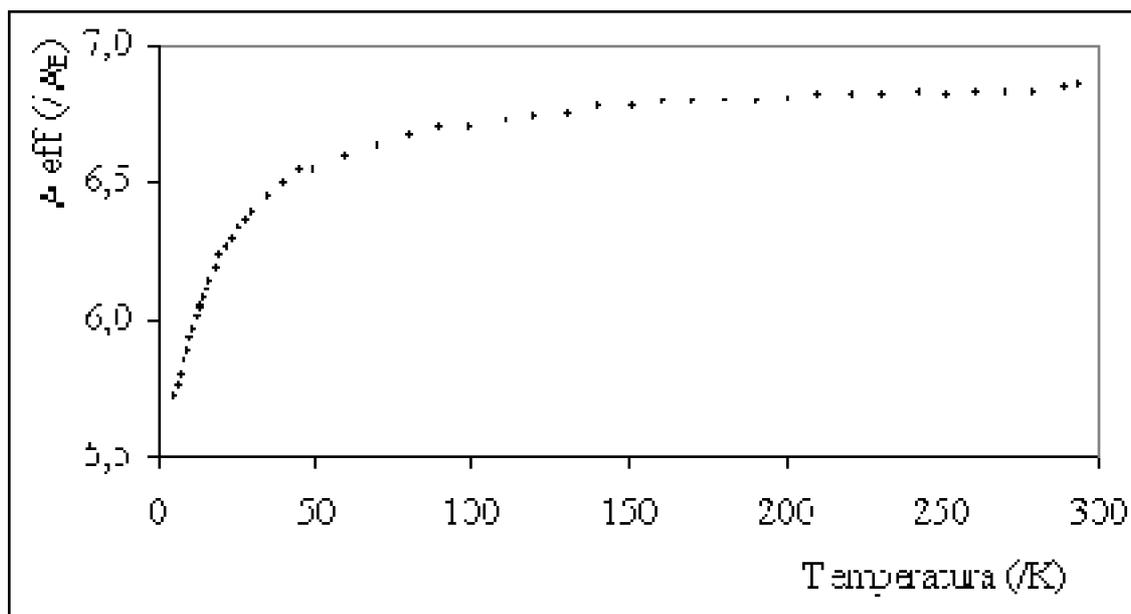


Figura 38. Variación del momento magnético en función de la temperatura para el complejo Fe-SA-Val.

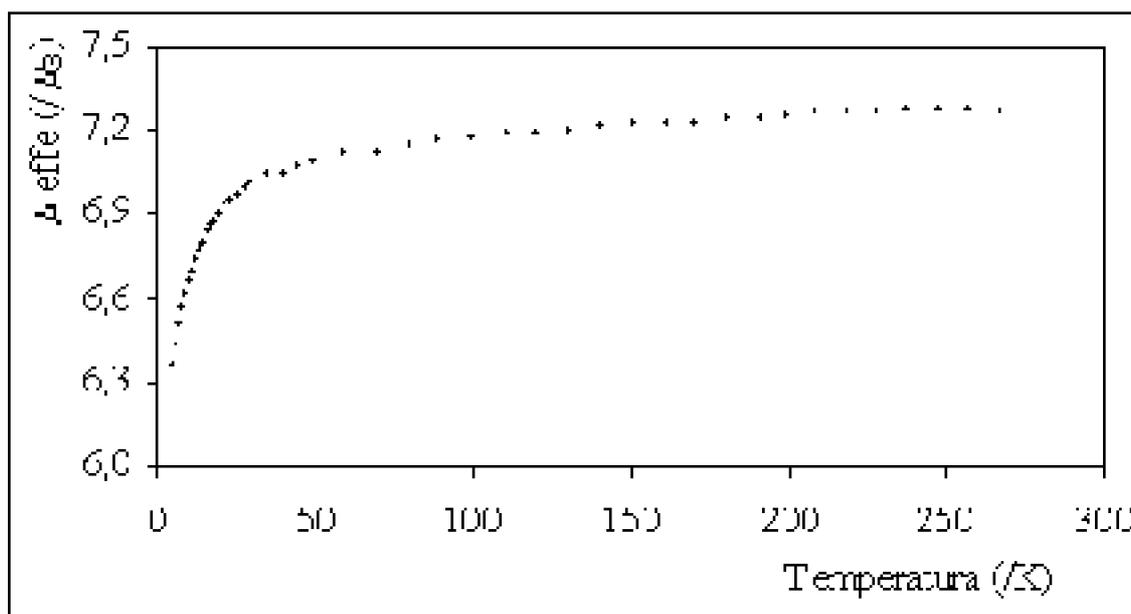


Figura 39. Variación del momento magnético en función de la temperatura para el complejo Fe-5BrSA-Gly

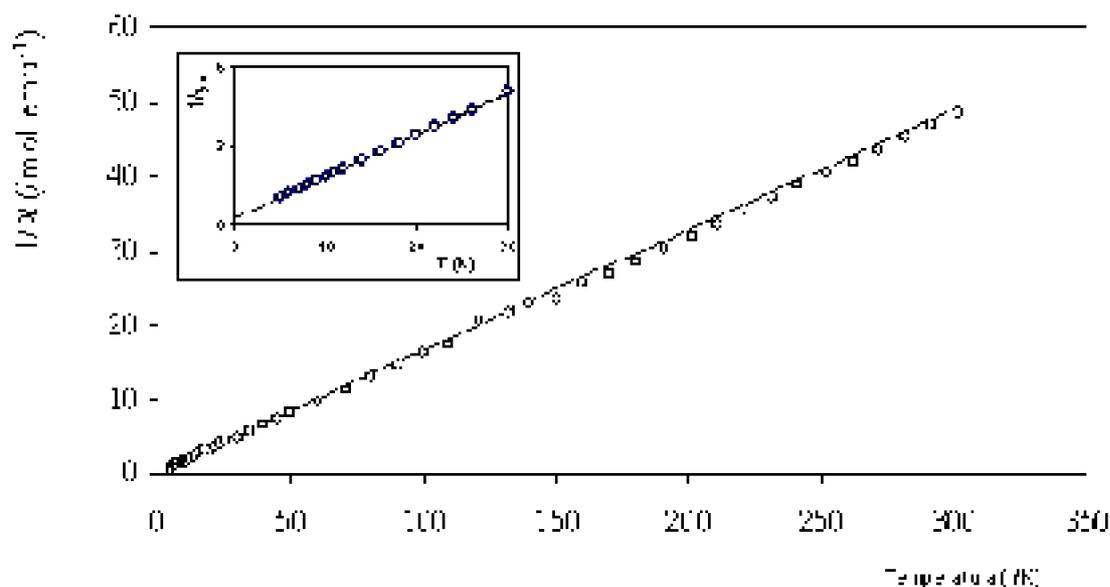


Figura 40. Gráfico $1/\chi_M$ en función de la temperatura para el complejo Fe-SA-Gly

De acuerdo con la figura 40 se observó que la variación del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura cumple con una linealidad que no pasa por el origen permitiendo inferir que el complejo sigue la ley de Curie-Weiss ($\chi_M = C/(T-\theta)$).

Este comportamiento se cumple para todos los complejos estudiados en esta tesis, y los parámetros magnéticos suponiendo sistemas con spin aislado y antiferromagnéticamente acoplados tanto para Fe(III) y Fe(II) se encuentran resumidos en la tabla 22. En sistemas en los cuales existe interacción magnética la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura se encuentra dada por la ecuación de Van Vleck:

$$\chi_M = Ng^2\mu_B^2 f(J, T) / 3kT \quad 14$$

donde J es la interacción de intercambio intramolecular en el Hamiltoniano H ($H = -2JS_1 \cdot S_2$) y con valores propios de energía $E = -J[S(S+1)]$; S_1 y S_2 son los spines locales los cuales en ausencia de una interacción antiferromagnética presentan un estado base de spin S igual a la suma de éstos ($S = S_1 + S_2$). N corresponde al número de Avogadro, g es el factor de desdoblamiento de Lande, μ_B es el magnetón de Bohr y $f(J, T)$ corresponde a una suma de exponenciales del tipo e^{-x} donde n es un entero y $x = J/kT$ [95,103].

Tabla 22: Parámetros magnéticos calculados de los complejos con spines no acoplados

Sistema	S_1, S_2	μ_{eff} por átomo de Fe esperado	Rango de valores de C exp (emuKmol^{-1})	Rango de μ_{eff} exp por dmero (μ_B)
Fe(III,III)	5/2,5/2	5,91	6,02-6,66	6,86-7,28
Fe(III,II)	5/2,2	4,89-5,91	6,17-6,66	7,00-7,28

Tabla 23: Parámetros magnéticos experimentales de los complejos

Compuesto	μ_{eff} por dmero/(μB) 300 K	G	-J (cm^{-1})	θ (K)
Fe-SA-Gly	7,05	2,37	0,12	-1,46
Fe-SA-Ala	7,10	2,37	0,21	-2,68
Fe-SA-Val	6,86	2,18	0,16	-4,27
Fe-SA-Leu	6,71	2,20	0,15	-2,36
Fe-SA-Ile	7,00	2,19	0,12	-5,14
Fe-SA-Fen	7,24	2,39	0,09	-1,66
Fe-SA-5BrSA-Gly	7,27	2,62	0,17	-2,50
Fe-SA-5BrSA-Ile	6,98	2,53	0,14	-2,23

De acuerdo con los datos presentados, los valores del μ_{eff} experimental por átomo de hierro son menores a los obtenidos suponiendo un sistema no acoplado magníticamente (tablas 22 y 23).

Con la finalidad de explicar la diferencia en los momentos magnéticos se utilizó la ecuación de Van Vleck para calcular la constante de acoplamiento J. Los valores de J indican la existencia de un acoplamiento antiferromagnético intramolecular muy débil (tabla 23) [95,104].

Por otro lado, suponiendo que la muestra se comporta como un paramagneto de Curie-Weiss, el valor de la constante θ (tabla 23) da cuenta de un acoplamiento antiferromagnético intermolecular. Este último comportamiento parece ser el más adecuado para el explicar la conducta magnética de los sistemas en estudio [105].

4. CONCLUSIONES

De acuerdo con el estudio realizado en esta tesis se puede concluir que :

1. Se sintetizaron y analizaron ocho complejos de hierro derivados de α -amino ácidos, salicilaldehído y 5-bromosalicilaldehído. De acuerdo al análisis de hierro obtenido, la fórmula general de todos los complejos es $[\text{Fe}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m$; donde $n=1$ o 2 y $m= 1-5$, dependiendo del complejo.

2. De los datos espectroscópicos obtenidos por FTIR, se puede inferir que la coordinación del ligante al metal ocurre a través de los átomos de N imínico, O fenólico y O del carboxilato. Este último actúa como puente entre los dos átomos de hierro.

3. A través del análisis por espectroscopía Mössbauer se identificó dos sitios de hierro diferentes. El corrimiento químico indica que en el caso de los complejos derivados de salicilaldehído los dos átomos de hierro corresponden a Fe(III) en alto spin. Estos dos sitios presentan diferencias en el valor del desdoblamiento cuadrupolar, implicando distorsiones diferentes en cada átomo.

En los complejos obtenidos a partir de 5-bromosalicilaldehído también fueron

identificados dos sitios para el metal. Uno de ellos presenta un corrimiento químico similar también a un Fe(III) en alto spin. Sin embargo en el segundo sitio, el corrimiento químico corresponde a un Fe(II) en alto spin, lo cual es indicativo de la presencia de complejos de valencia mixta. El desdoblamiento cuadrupolar de este segundo sitio es bastante mayor que el correspondiente a hierro (III) lo que indicaría la existencia de una mayor asimetría.

Los valores de corrimiento químico y desdoblamiento cuadrupolar se encuentran bastantes relacionados con aquellos presentados por núcleos de hierro en compuestos biológicos con una esfera de coordinación compuesta de N y O con puente de carboxilato.

4. Por medida de voltametría cíclica fue posible determinar los procesos redox de los complejos diférricos. Se identificaron dos cuplas redox para el proceso de reducción de Fe(III) a Fe(II) y una cupla redox para la reducción del hierro II. Medidas polarográficas indican que para las dos reducciones del hierro (III), en cada proceso se encuentra involucrado un electrón. En la reducción de Fe(II) existe una transferencia de dos electrones.

Para el complejo de valencia mixta se observan en el primer ciclo dos cuplas redox, la primera corresponde a la reducción de un Fe(III) a Fe(II) y la segunda a la reducción de las especies de Fe(II). Se observaron sólo dos ondas polarográficas. En la primera onda la transferencia es de un electrón y de dos para la segunda.

5. Datos de conductimetría refuerzan la hipótesis de la estructura propuesta para estos complejos diméricos, ya que para el caso del complejo diférrico la conductividad en DMF corresponde a la que presenta un electrolito 2:1. El complejo de valencia mixta corresponde a un electrolito 1:1.

6. Los espectros electrónicos presentan prácticamente el mismo patrón de bandas en las dos series de complejos. Las bandas de transferencia de carga son provocadas principalmente por el fenolato del ligante (transferencia de carga ligante-metal).

Para los complejos de valencia mixta no se apreció ninguna absorción electrónica correspondiente a la banda de intervalencia en la zona comprendida entre 500-2600 nm.

7. A través de las medidas de susceptibilidad magnética se evidenció la presencia de un acoplamiento antiferromagnético intramolecular muy débil. Probablemente el antiferromagnetismo observado se deba principalmente a interacciones intermoleculares

De los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja, electrónica y Mössbauer, además de las medidas electroquímicas, magnéticas a temperatura variable y a la revisión bibliográfica realizada en esta tesis, es posible sugerir en complejos de hierro con bases de Schiff derivadas de salicilaldehído, 5-bromosalicilaldehído y α -amino ácidos, una especie dimérica cuyo modelo es el siguiente:

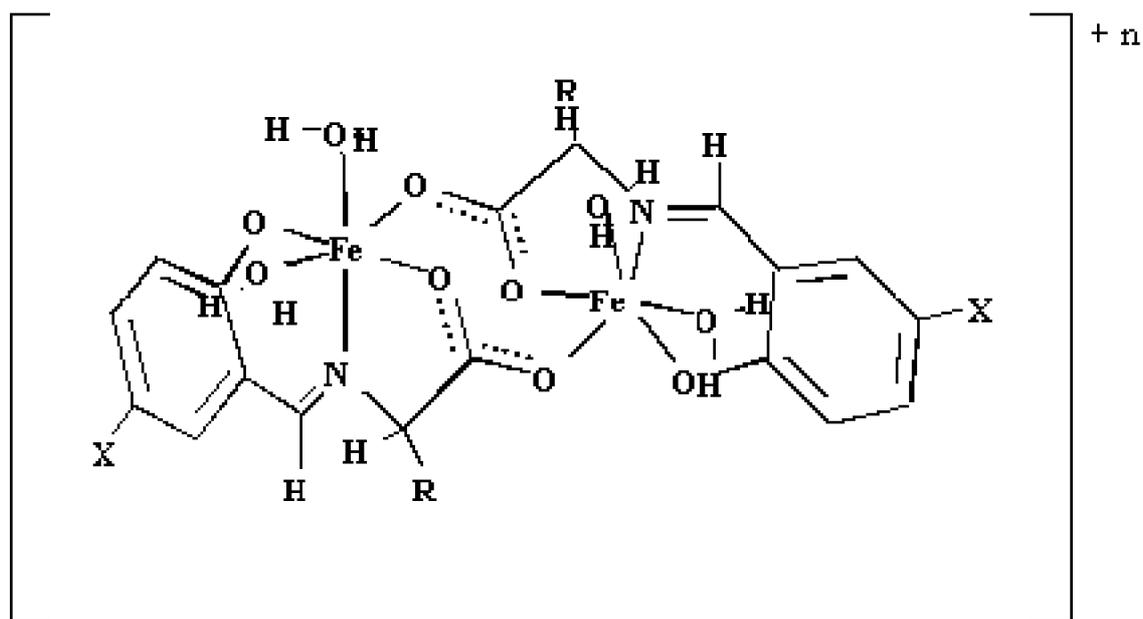


Figura 41. Estructura general del complejo binuclear $[Fe_2L_2(H_2O)_4]^{+n}$. $X=H, Br$, $n=+1$ ó $+2$

Si bien este tipo de estructura ha sido propuesto para otros metales [69-71], no existe información así como tampoco caracterización de una estructura similar para complejos de hierro.

BIBLIOGRAFIA

1. R. J. P. Williams. *J. Mol. Catal.* 1, (1986)
2. J. W. Whittaker, E. I. Solomon. *J. Am. Chem. Soc.* 108, 835 (1986)
3. L. Que, Jr. *J. Chem. Educ.* 62, 938 (1985)
4. T. Tanase, T. Inagaki, Y. Yamada, E. Ota. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 713 (1998)
5. S. Taylor, G. Luther, H. Waite. *Inorg. Chem.* 33, 5819 (1994)
6. K. Kadish, F. D'Souza, K. Smith, A. Tabard. *Inorg. Chem.* 34, 2984 (1995)
7. C. Carrano, H. Dreschel. *Inorg. Chem.* 35, 6429 (1996)
8. M. Haddad, W. Federer, M. W. Linch, D. Hendrickson. *Inorg. Chem.* 17, 123 (1981)
9. S. Martin, P. McIlroy, C. Stevenson. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 991 (1986)
10. T. Nakamoto, M. Katada, K. Endo, H. Sano. *Polyhedron.* 15, 2131 (1996)
11. M. Haddad, W. Federer, M. W. Linch, D. Hendrickson. *Inorg. Chem.* 20, 131 (1981)
12. G. S. Patterson, R. H. Holm. *Bioinorg. Chem.* 4, 257 (1975)
13. X. Ding, E. Bill, H. Winkler. *J. Chem. Phys.* 99, 6421 (1993)
14. F. Lovechio, E. Gore, D. Busch. *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3109 (1974)
15. M. Sato, Y. Hayashi. *Organometallics.* 15, 721 (1996)
16. Y. Mathews, P. Joy, H. Manohar. *Polyhedron.* 30, 2181 (1991)
17. T. Pineda, M. Blazquez, M. Dominguez, F. García. *Anales de Química.* 89, 652

(1993)

18. M. Taqui, R. Kuresky, M. Khan. *Tetrahedron Asymm.* 2, 1015 (1996)
19. F. Dianzhong, W. Bo. *Trans. Met. Chem.* 18, 101 (1993)
20. W. Kwik, A. Tay. *Tetrahedron.* 1293 (1990)
21. Y. Wu, P. Ahlbergh. *J. Org. Chem.* 57, 6324 (1992)
22. L. Canali, D. C. Sherrington. *Chem. Soc. Rev.* 28, 85 (1999)
23. Y. Voloshin, O. Varzatskii, E. Yu, Y. Maletin. *Inorg. Chim. Acta.* 255, 255 (1997)
24. B. Ehrenberg, A. Lewis. *T.K. Porta. Proc. Natl. Acad. Sci.* 77, 6571 (1980)
25. R. W. Layer. *Chem. Rev.* 63, 489 (1963)
26. P. Y. Sollenberg, R. B. Martín. *The Chemistry of Funtional Groups, Cap.7.* Wiley And Sons (1968)
27. D. H. Heinert, A. T. Martell. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3257 (1962)
28. R. H Holm, G. W. Everett. *Prog. Inorg. Chem.* 7, 83 (1966)
29. J. J. Charette. *Spectrochim. Acta.* 19, 1275 (1963)
30. J. R. Dyer. *Aplicación de Espectroscopía de Absorción de Compuestos Orgánicos,* p. 22. Prentice Hall International (1973)
31. I. Fleming, D. H. Williams. *Spectroscopic Method in Organic Chemistry.* p. 49. Mc Graw Hill, New York (1966)
32. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon. *Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos.* p. 178. Alhambra S.A. Madrid (1980)
33. M. M. Campos, R. G. Díaz, A. M. Edwards, S. Kennedy, E. Silva, J. Derouault, M. Rey-Lafon. *Vibrational Spectroscopy.* 6, 173 (1994)
34. L. Cloughert, J. Sousa. *J. Org. Chem.* 22, 462 (1957)
35. P. Glouchinsky, G. Mockler. *Spectrochim.* 33A, 1073 (1977)
36. J. E. Kovacic. *Spectrochim.* 23A, 183 (1967)
37. P. Teyssie, J. J. Charette. *J. Phys. Chem.* 65, 735 (1961)
38. P. Teyssie, J. J. Charette. *Spectrochim. Acta* 19, 1407 (1963)
39. M. F. Corrigan, I. D. Rae, B. O. West. *Aust. J. Chem.* 31, 587 (1978)
40. J. Bellamy, L. Baecher. *J. Chem. Soc.* 83, 2099, 3914 (1961)
41. K. Ueno, A. Martell. *J. Phys. Chem.* 60, 1270 (1960)
42. N. H. Cronwell, F. A. Miller. *J. Am. Chem. Soc.* 71, 3337 (1949)
43. J. Weinstein, G. M. Wyman. *J. Org. Chem.* 23, 1618 (1958)
44. D. H. Heinert, A. T. Martell. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 183 (1963)
45. H. Smith, E. Burrows, R. Lynch. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 707 (1977)
46. D. H. Heinert, A. T. Martell. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 188 (1963)
47. B. N. Figgis. *Introduction to Ligand Field.* Interscience Publishers. New York (1966)
48. F. A. Cotton, G. Wilkinson. *Advances Inorganic Chemistry.* p 1338. John Wiley &

- Sons. New York (1988)
49. S. C. Jain, A. V. R. Warriar, H. K. Seghal. *J Phys. Soc.* 6, 193 (1973)
 50. N. J. Norgett, J. H. M. Thormley, L. M. Venanzi. *J. Chem. Soc. A*, 540 (1967)
 51. A.B. P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. p 452. Elsevier Science. Amsterdam (1986)
 52. D. N. Hendrickson. *Inorg. Chem.* 25, 160 (1986)
 53. N. Matsumoto. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2575 (1985)
 54. J. C. Daran, Y. Yeamin, L. M. Martin. *Inorg. Chem.* 19, 2395 (1980)
 55. J. A. Bertrand, P. G. Eller. *Inorg. Chem.* 13, 927 (1974)
 56. M. Garloch, F. E. Fabbs. *J. Chem. Soc. A*, 1900 (1967)
 57. M. Gullotti, L. Casella, A. Parini, R. Ugo. *J. Chem. Soc. Dalton.* 339 (1977)
 58. F. V. Wells, S. W. McCann, H. H. Wickmann, S. L. Kessels. *Inorg. Chem.* 21, 2306 (1982)
 59. E. Bill, A. Kostikas. *J. Chem. Phys.* 99, 6421 (1993)
 60. V. I. Goldanskii, R. H. Herber. *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*. Academic Press. New York (1968)
 61. G. Blandim, J. Girerd. *Chem. Rev.* 90, 1359 (1990)
 62. D. Kurtz. *Chem Rev.* 90, 585 (1990)
 63. J. Vincent, G. Olivier, B. Averill. *Chem. Rev.* 90, 1447 (1990)
 64. Y. Belokon, M. G. Ryzhow. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 2010 (1983)
 65. L. Casella, M. Gullotti, G. Pacchianni. *J. Am. Chem. Soc.* 104, 2386 (1982)
 66. G. Percy. *Spectrochim. Acta.* 32A, 1287 (1976)
 67. K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds*. p. 232. John Wiley & Sons. New York (1986)
 68. L. Casella, M. Gullotti. *J. Am. Chem. Soc.* 103, 6342 (1981)
 69. R. Santhi, K. S. Nangajara, R. Udupa. *Inorg. Chim. Acta.* 133, 211 (1987)
 70. D. Sattari, E. Alipour, S. Shirani. *J. Inorg. Biochem.* 45, 115 (1992)
 71. R. C. Burrows, J. C. Bailar. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 4150 (1966)
 72. P. Poganiuch, S. Liu, G. Papaly, S. Lippard. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 4645 (1991)
 73. R. Condrate, K. Nakamoto. *J. Phys. Chem.* 42, 2590 (1965)
 74. R. Wu, M. Poyzarz, F. Sowry. *Inorg. Chem.* 37, 1913 (1998)
 75. T. Behnke, K. Nakamoto. *Inorg. Chem.* 6, 433 (1967)
 76. B. C. Sharma, C. Patel. *Indian J. Chem.* 8, 747 (1970)
 77. G. Long. *Mössbauer Spectroscopy applied to Inorganic Chemistry*. p. 43. Plenum Press. New York (1984)
 78. L. May. *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*. Plenum Press. New York (1971)
 79. J. Hartman, R. Lynn, P. Chaukuri, K. Pohl. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 7387 (1987)

80. V. Grillo, R. Hanson, L. Gaham. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 305, (1997)
81. S. Lippard. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27, 344 (1988)
82. S. Ayed, J. Dilworth, S. Howe. *Polyhedron*. 12, 2297 (1993)
83. K. Murray. *Coord. Chem. Rev.* 12, 1 (1974)
84. W. Tolman, S. Liu, J. Bentsen, S. Lippard. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 152 (1991)
85. A. Van der Bergen, K. S. Murray, B. O. West. *J. Chem. Soc. A*, 2051 (1961)
86. L. Spreer, A. Li, B. MacQueen. *Inorg. Chem.* 33, 1753 (1994)
87. Y. Maeda, K. Kawano, T. Oniki. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3533 (1995)
88. A. N. Buckley, G. U. Wilson, K. S. Murray. *Solid State Comm.* 7, 471 (1969)
89. V. Goldanskii, E. Makarov. *Physics Letters*. 6, 339 (1963)
90. S. G. Cohen, P. Gieler, R. Kaplov. *Phys. Rev.* 141, 423 (1966)
91. M. Blume, J. Tjon. *Phys. Rev.* 165, 446 (1968)
92. A. Bettelheim, R. Paresh, O. Dozen. *J. Electrochem. Soc.* 129, 2247 (1982)
93. K. Kadish, C. H. Su, J. Wilson. *Inorg. Chem.* 21, 2312 (1982)
94. K. Kadish, M. Autret, V. Fares. *Inorg. Chem.* 36, 204 (1997)
95. G. Losada, M. Mendiola, M. Sevilla. *Inorg. Chim. Acta*, 125, 255 (1997)
96. G. Balducci, G. Chottard. *Inorg. Chem.* 33, 1972 (1994)
97. B. Carré, F. Soulet, F. Fabre. *Polyhedron*. 12, 641 (1993)
98. R. Saalfrank, S. Trummer, C. Sadler. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35, 2206 (1996)
99. K. Kadish, K. Schaeper, C. Merrill, B. Welch. *Inorg. Chem.* 19, 2816 (1980)
100. M. Lubben, A. Meetsme. *Inorg. Chim. Acta*. 123, 215 (1994)
101. A. Nivorozhkin, P. Mialone, R. Davydov, S. Styring. *Inorg. Chem.* 36, 846 (1997)
102. B. Snyder, G. Patterson, R. Holm. *J. Am. Chem. Soc.* 111, 5214 (1989)
103. L. Kessels, D. Hendrickson. *Inorg. Chem.* 17, 2630 (1973)
104. K. Ramesh, R. Murherjee. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 83 (1976)
105. D. Cook, D. Cummis, D. McKenzie. *J. Chem. Soc.* 1369 (1976)
106. W. Quayle, G. Peeters, G. Deroy. *Inorg. Chem.* 21, 2226 (1982)
107. K. Taft, G. Papaefthymiou, S. Lippard. *Inorg. Chem.* 33, 1510 (1994)
108. L.K. Joop, L. K. F. De Vries, J. Trooster. *J. Chem. Soc. Dalton*. 1771 (1974)
109. A. Earnshaw. *Introduction to Magnetochemistry*. Academic Press. London (1968)
110. G. De Munno, W. Ventura. *Inorg. Chem.* 37, 1458 (1998)
111. M. Kato, Y. Yamada, T. Inagaki. *Inorg. Chem.* 34, 2645 (1995).

APÉNDICE 1

Programas en lenguaje BASIC usados en la optimización de parámetros magnéticos para un acoplamiento antiferromagnético usando el método de los cuadrados mínimos ¹ :

a) Dímero de Fe(III)-Fe(III)

¹ Erich Steiner. The Chemistry Maths Book. Oxford University Press Inc. p. 500. New York (1998)

```
OPEN "exp.res" FOR OUTPUT AS #2
gmin = "valor mínimo aproximado para g": gmax = "valor
máximo aproximado para g": gs = .01
Jmin = 0: Jmax = "valor máximo aproximado de J": Js = .01
h = 0: min = 100
  FOR g = gmin TO gmax STEP gs
    FOR J = Jmin TO Jmax STEP Js
      OPEN "filename.prn" FOR INPUT AS #1
      dif = 0: h = h + 1
      FOR K = 1 TO 48
        INPUT #1, T, chim
        X = EXP(J / (.69503 * T))
        num = 55 + 30 * X ^ 10 + 14 * X ^ 18 + 5 * X ^ 24 + X
        ^ 28
        den = 11 + 9 * X ^ 10 + 7 * X ^ 18 + 5 * X ^ 24 + 3 * X
        ^ 28 + X ^ 30
        C = (.3753 * g * g) / T
        F = ((C * num) / den)
        dif = dif + ABS(F - chim)
      NEXT K
      IF dif < min THEN
        min = dif: hmin = h
      END IF
      PRINT #2, h, g, J, dif
      CLOSE #1
    NEXT J
  NEXT g
CLOSE #2
```

b) Dímero de Fe(III)-Fe(II)

```

OPEN "exp.res" FOR OUTPUT AS #2
gmin = "valor mínimo aproximado para g": gmax = "valor
máximo aproximado para g": gs = .01
Jmin = 0: Jmax = "valor máximo aproximado de J": Js = .01
h = 0: min = 100
  FOR g = gmin TO gmax STEP gs
    FOR J = Jmin TO Jmax STEP Js
      OPEN "filename.prn" FOR INPUT AS #1
      dif = 0: h = h + 1
      FOR K = 1 TO 44
        INPUT #1, T, chim
        X = EXP(J / (.69503 * T))
        num = (165 / 4) + 21 * X ^ 9 + (35 / 4) * X ^ 16 + (5 /
2) * X ^ 21 + (1 / 4) * X ^ 24
          den = 10 + 8 * X ^ 9 + 6 * X ^ 16 + 4
        * X ^ 21 + 2 * X ^ 24
        C = (.3753 * g * g) / T
        F = ((C * num) / den)
        dif = dif + ABS(F - chim)
      NEXT K
      IF dif < min THEN
        min = dif: hmin = h
      END IF
      PRINT #2, h, g, J, dif
      CLOSE #1
    NEXT J
  NEXT g
CLOSE #2
PRINT "el minimo es"; min, "en par"; hmin

```


APÉNDICE 2

La probabilidad de que exista emisión gama sin retroceso está dada por la siguiente expresión:

$$f = \exp - \left[\frac{E_\gamma^2 \langle X^2 \rangle}{\eta^2 c^2} \right] = - \left[\frac{\langle X^2 \rangle}{\Delta^2} \right] \quad 1$$

donde $\langle X^2 \rangle$ es igual al desplazamiento cuadrático medio.

Cuando existe simetría axial, (cualquier compuesto químico no amorfo) existen diferentes movimientos de núcleos a lo largo de un eje o plano de simetría (anisotropía) respecto de los otros, siendo posible entonces, definir un eje z a lo largo del eje principal del gradiente de campo eléctrico, de tal manera que el movimiento promedio sea tal que:

$$\langle X_x^2 \rangle = \langle X_y^2 \rangle = \langle X_\perp^2 \rangle \quad 2$$

$$\langle X_z^2 \rangle = \langle X_\parallel^2 \rangle$$

Sea θ es el ángulo entre la dirección del gradiente de campo eléctrico (z) y la dirección del fotón incidente y X, la amplitud de todas las vibraciones del núcleo. Sí i es el vector unitario en la dirección del fotón gama incidente, entonces es posible demostrar:

$$\langle (iX)^2 \rangle = \langle X_x^2 \rangle \cos^2 \theta + \langle X_y^2 \rangle \sin^2 \theta \cos^2 \phi + \langle X_z^2 \rangle \cos^2 \theta \quad 3$$

De acuerdo con la ecuación 2, tenemos que:

Fig073.gif

Entonces la primera fracción efectiva de absorción $f(\theta)$ debe ser de acuerdo a la ecuación 1:

Fig074.gif

Sí por otra parte, la relación de intensidades de las bandas espectrales debido a la gradiente de campo eléctrico sigue la ley:

$$\frac{I\pi}{I\sigma} = \frac{3(1 + \cos^2 \theta)}{5 - 3\cos^2 \theta} = \frac{I\pi(\theta)}{I\sigma(\theta)} = A' \quad 6$$

En donde A' es unitario en una muestra policristalina.

Entonces la probabilidad de las transiciones viene dada por la integración de los términos de las ecuaciones 5 y 6.

$$A = \frac{i\pi}{i\sigma} = \frac{\int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} I\pi(\theta) f'(\theta) \sin(\theta) d\theta}{\int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} I\sigma(\theta) f'(\theta) \sin(\theta) d\theta} = 1 \quad 7$$

Si

$$\langle X_{\perp}^2 \rangle = \langle X_{\parallel}^2 \rangle$$

entonces A toma el valor unitario (isotropía) y si A es diferente de 1 existe anisotropía vibracional, efecto Goldanskii-Karyagan.