

00582

20
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Química
División de Estudios de Posgrado

Estudio de la relación magneto-estructural en
compuestos de Ni (II) y Cu (II) con un ligante
bencimidazólico sustituido

T E S I S
que presenta
América R. ^{os alba}Vázquez Olmos
para obtener el grado de
Doctor en Ciencias Químicas
(Química Inorgánica)

México, D. F., Ciudad Universitaria

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1998

267863



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

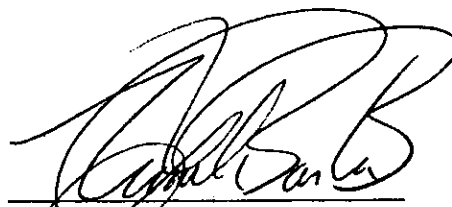
Jurado asignado:

Presidente:	Dr. Hugo Torrens Miquel
Primer Vocal:	Dra. Rosalinda Contreras Theurel
Segundo Vocal:	Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez
Tercer Vocal	Dr. Ramón Vicente Castillo
Secretario:	Dra. Martha Sosa Torres
Primer Suplente:	Dr. Cecilio Álvarez Toledano
Segundo Suplente	Dra. Erika Martin Arrieta

Lugar donde se desarrolló el trabajo:

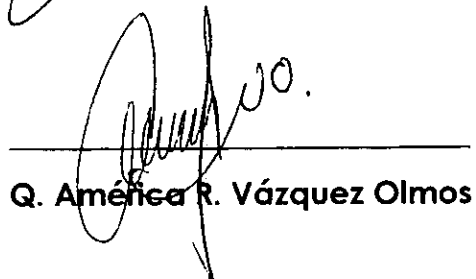
Laboratorio 211, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor:



Dra. Noráh Barba Behrens

Sustentante:



Q. América R. Vázquez Olmos

Agradezco a la Dra. **Noráh Barba Behrens** su dirección y apoyo en la realización de esta tesis.

De manera muy especial, agradezco a los Doctores: **David Díaz, Antonio Campero Celis y Ramón Vicente Castillo**. Así como a los Maestros en Ciencias: **Rosa María Hernández García y Alberto Toxqui Terán**, su valiosa contribución en la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), le agradezco el apoyo otorgado durante mis estudios de Maestría y Doctorado, así como a los proyectos PADEP 005350, 005334 y DGAPA-IN222096.

Resumen

El presente trabajo se refiere al estudio de la respuesta paramagnética, poco usual, observada en una serie de complejos cuadrados de Ni (II), con un ligante bencimidazólico sustituido, el 2-guanidinobencimidazol (2GB).

Los complejos de Ni (II) se sintetizaron a partir de sus sales de cloruro, bromuro, nitrato, acetato, sulfato, carbonato y tiocianato. La caracterización se llevó a cabo por diferentes técnicas espectroscópicas y por difracción de rayos-X de monocristal, en dos de los compuestos. También se realizaron cálculos mecánico cuánticos semiempíricos del tipo PM3. Los resultados obtenidos señalan, que la molécula del 2GB se coordina en forma de quelato a través de los nitrógenos N(3) y N(12), que la geometría alrededor del centro metálico es cuadrada, regular, que todos los compuestos son mononucleares y que no existen interacciones intermoleculares de corto alcance que generen distorsiones y por lo tanto, una mezcla de compuestos con espines en estados singulete y triplete. Solamente uno de los compuestos de níquel (II), con geometría cuadrada, es diamagnético, en éste las dos moléculas de 2GB coordinadas al ion metálico se encuentran desprotonadas en el N(1). También se obtuvo un compuesto con geometría octaédrica, el cual presenta un comportamiento magnético normal.

Se llevó a cabo un estudio por RPE en muestras policristalinas, en banda-X a 300K, de la molécula 2GB y de todos los compuestos de coordinación, sintetizados de níquel. A partir de sus espectros de RPE, se detectó la presencia de una pequeña población de radicales libres en el ligante y de trazas de Cu (II) en los complejos cuadrados de níquel (II), paramagnéticos.

Con el fin de estudiar el comportamiento químico y magnético del ligante 2GB con relación al ion metálico Cu (II), se sintetizaron y caracterizaron 8 compuestos de coordinación a partir de sus sales de cloruro, bromuro, nitrato, acetato, sulfato, carbonato y tiocianato. Nuevamente, en todos los compuestos la molécula de 2GB se coordinó en forma de quelato. Los compuestos obtenidos son monoméricos, presentan geometrías cuadradas y tetraédricas y tienen un comportamiento magnético normal.

A partir del estudio de RPE de los compuestos de coordinación de Cu(II)-2GB, es posible sugerir, que el entorno magnético del cobre en estos compuestos, es diferente al que se observa en las trazas de Cu (II), contenidas en los complejos de Ni(II)-2GB.

Adicionalmente, se sintetizaron y caracterizaron un complejo de Zn(II) y un complejo de Cd (II) a partir de sus sales de nitrato, con el fin de estudiar la influencia de las trazas de Cu (II) y del ligante 2GB, en las propiedades magnéticas de otro tipo de complejos. Ambos compuestos tienen un momento magnético efectivo igual a cero, a pesar de que en sus espectros RPE se observa la señal característica de un radical libre. El complejo de Cd(II)-2GB se empleó como matriz diamagnética y se *dopó* con diferentes concentraciones de Cu (II). En los espectros de RPE de los compuestos *dopados* se observó una señal característica de Cu (II). Sin embargo, aún en el compuesto de Cd(II)-2GB con mayor concentración de Cu (II), se midió un momento magnético efectivo igual a cero.

Finalmente, se concluye que la respuesta paramagnética, detectada en los compuestos de coordinación de Ni(II)-2GB con geometría cuadrada, es el resultado de la suma de diferentes contribuciones: **i)** la pequeña población de radicales libres que existe en el ligante 2GB. **ii)** La geometría plano-cuadrada, regular, de los compuestos. **iii)** Las trazas de Cu (II), contenidas en las sales de níquel grado analítico, que se usaron en las síntesis de los compuestos. Los factores anteriores, permiten que los espines de los electrones libres provenientes de la molécula del 2GB, circundantes a una impureza de Cu (II), adopten una orientación paralela, al espín del electrón desapareado de ésta, al aplicar un campo magnético.

El comportamiento magnético observado es de tipo cooperativo y en el se manifiesta un acoplamiento de intercambio indirecto, donde las entidades intermediarias son los electrones libres de los ligantes y la influencia ordenadora de estos espines, son las impurezas de Cu (II). El resultado neto de este comportamiento es el incremento de la energía de intercambio del sistema y el aumento del Paramagnetismo de Pauli de los electrones libres, dando como resultado un momento magnético efectivo diferente de cero, en los compuestos de coordinación. El comportamiento magnético observado, se conoce como Fluctuación de Espín Alrededor de una Impureza.

Abstract

This work is related with the peculiar paramagnetic behavior observed in a series of square-planar Ni (II) complexes, with a benzimidazolic ligand substituted, the 2-guanidinobenzimidazole (2GB)

These Ni (II) complexes were synthesized from chloride, bromide, nitrate, acetate, carbonate, sulfate and thiocyanate salts. Their characterization was carried out using different spectroscopies, and only for two compounds was used the mono-crystal X-ray diffraction. Also PM3 semi-empirical quantum mechanic computations were performed. The obtained results indicate that 2GB molecule is coordinated to the metallic cation through the nitrogen atoms N(3) and N(12). The geometry around of the coordination center is regular square-planar and all of the synthesized complexes are mononuclear, and there are not intermolecular interactions of short-range that cause the arising of a mixture of singulete and triplete spin states in those compounds. Only one of the square-planar Ni (II) complexes has a diamagnetic behavior, in this case both of the coordinated 2GB molecules to the metallic ion are deprotonated in the nitrogen N(1) atom. As well an octahedral Ni (II) compound was obtained, it has a normal magnetic behavior.

EPR study of the 2GB molecule and the Ni (II) complexes was carried out with polycrystalline samples using X-band at 300K. EPR spectra showed a small free radical population corresponding to the 2GB ligand and Cu (II) traces, in these paramagnetic square-planar Ni (II) coordination compounds.

In order to study the chemical and magnetic behavior of 2GB in relation to Cu (II) cation, were synthesized and characterized eight copper (II) coordination compounds with the 2GB ligand. These copper (II) complexes were prepared from chloride, bromide, nitrate, acetate, carbonate, sulfate and thiocyanate salts. Again the 2GB molecule was coordinated as a chelate ligand. The obtained compounds are monomeric, show square and tetrahedral geometries. In this case that complexes have a normal magnetic behavior. From the EPR study is possible to suggest that the Cu(II) environment is different in the coordination compounds of Cu (II)-2GB from that of the Cu(II) traces contained in the Ni(II)-2GB complexes.

Additionally, two more 2GB complexes were synthesized (one of Zn (II) and the other one of Cd (II)) from nitrate salts. In order to study the influence of the 2GB ligand and the Cu(II) traces over the magnetic properties in other kind of compound. Both compounds have magnetic moments equal to zero, in spite of the free radical signal observed in the EPR spectra. The Cd (II)-2GB was used as a diamagnetic host. Then, this complex was doped with different Cu(II) concentrations. The resulting EPR spectra showed a typical Cu(II) signal. However, it was found magnetic moment values equal to zero, eventhough for the Cd(II)-2GB complex with the highest copper (II) concentration.

In summary, the observed paramagnetism in the square-planar Ni(II)-2GB complexes is the result of the following contributions: **i)** the presence of a small free radical population in the 2GB molecule; **ii)** the regular square-planar geometry; **iii)** the copper (II) traces arising from the analytical grade Ni (II) salts used in the synthesis. This factors allow the spins of the free electrons of the 2GB stay around of the Cu(II) impurity, adopting a parallel orientation to the unpair electron when a magnetic field is applied. Therefore the observed magnetic behavior is of a cooperative type with an indirect exchange coupling, where free electrons of the ligand behave as intermediary entities and the Cu (II) impurities as the driving force for the ordering of the spins. The net result these contributions is an enhanced of the interchange energy of the system and an increase of the Pauli Paramagnetism of the free electrons, giving place to a effective magnetic moment different than zero, in the square-planar Ni(II)-2GB coordination compounds. The observed magnetic behavior is known as "spin fluctuation around an impurity".

Índice general

Contenido	página
Índice de figuras	i
Índice de tablas	v
Abreviaturas	vii
Introducción	ix
Objetivos	x
1 Antecedentes	1
1.1 Compuestos de Ni (II) con geometría cuadrada y $\mu_{\text{ef}} \neq 0$	1
1.2 Propiedades magnéticas de los sólidos	6
1.2.1 Diamagnetismo	7
1.2.2 Paramagnetismo en compuestos de coordinación	7
1.2.3 Propiedades magnéticas en sólidos con órdenes atómicos no periódicos	9
1.2.3.1 Conceptualización del orden magnético	11
2 El 2-guanidinobencimidazol	13
2.1 Tautómeros del 2GB	14
2.2 Estudios en disolución	15
2.2.1 Protonación del 2GB en disolución	16
2.3 Protonación del 2GB en estado sólido	18

Contenido	página
2.4 Caracterización del 2GB por espectroscopía IR	20
2.5 Estudio teórico-conformacional del 2GB	22
2.6 El 2GB en compuestos de coordinación	24
3 Resultados y discusión	25
3.1 Compuestos con Ni (II)	26
3.1.1 Compuestos de coordinación de Ni (II) con el ligante 2GB	26
3.1.2 Caracterización de los compuestos por espectroscopia IR	27
3.1.3 Caracterización por espectroscopia electrónica de absorción de los complejos de Ni (II)	32
3.1.4 Caracterización estructural por difracción de rayos-X	37
3.1.5 Propiedades magnéticas de los complejos de Ni (II)	42
3.1.6 Caracterización por resonancia paramagnética electrónica de los complejos de Ni (II)	45
3.1.7 Impurezas de cobre en las sales de níquel	54
3.1.8 Cálculos mecánico-cuánticos semiempíricos del tipo PM3 de los compuestos $[\text{Ni}(\text{2GB})_2]^{2+}$ y $[\text{Ni}(\text{2GB}^-)_2]$	57
3.1.8.1 Geometría	57
3.1.8.2 Entalpía de formación	58
3.1.8.3 Carga total	59
3.1.8.4 Momento dipolar eléctrico	60
3.1.8.5 Energía de los orbitales <i>HOMO</i> y <i>LUMO</i>	60
3.2 Compuestos con Cu (II)	64
3.2.1 Compuestos de coordinación de Cu (II) con el ligante 2GB	64
3.2.2 Caracterización de los compuestos por espectroscopia IR	65
3.2.3 Caracterización por espectroscopia electrónica de absorción de los complejos de Cu (II)	67

Contenido	página
3.2.4 Propiedades magnéticas del compuesto (12) $[\text{Cu}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	72
3.2.5 Caracterización por resonancia paramagnética electrónica	73
3.3 Compuestos con Zn (II) y Cd (II)	77
3.4 Comparación electrónica y magnética del 2GB con ligantes similares	83
3.5 Explicación del paramagnetismo de los compuestos de coordinación de Ni (II)-2GB con geometría cuadrada.	87
 4 Parte experimental	 91
4.1 Reactivos	91
4.2 Síntesis	91
4.2.1 Método general de síntesis	91
4.2.2 Síntesis de los compuestos $[\text{Cu}[\text{Cd}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	92
4.2.3 Obtención de los monocristales de los compuestos (1), (3), (7) y (16)	92
4.2.3.1 Compuesto (1) $[(\text{2GB}^+)(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]$	92
4.2.3.2 Compuesto (3) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$	93
4.2.3.3 Compuesto (7) $[\text{Ni}(\text{2GB}^+)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	93
4.2.3.4 Compuesto (16) $[\text{Zn}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$	93
4.3 Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos	94
4.4 Datos cristalográficos. Resolución y refinamiento de las estructuras	97

Contenido	página
5 Conclusiones	98
5.1 Conclusiones generales	98
5.2 Conclusiones particulares	101
6 Perspectivas	103
7 Referencias	104
Apéndice A	111
Apéndice B	121
B.1 Resonancia paramagnética Electrónica	121
B.2 Dominio de aplicación de la RPE	123
B.3 Algunas consideraciones experimentales	124
Apéndice C	126
C.1 El factor giromagnético, g	126
Artículos publicados	128

Índice de figuras

Figura	página
Figura 1.1. Diagrama ORTEP del compuesto de Ni (II) "cuadrado" y paramagnético, Ni[<i>t</i> -bu ₂ P(O)Ni-Pr] ₂ .	4
Figura 1.2. Diagrama del desdoblamiento de energía de los orbitales <i>d</i> , en diferentes geometrías.	5
Figura 1.3. Taxonomía del magnetismo.	10
Figura 2.1. Molécula del 2GB.	13
Figura 2.2. Estructuras del grupo guanidino (a) y del ion guanidonio (b).	14
Figura 2.3. Tautómeros A, B y C del 2GB.	15
Figura 2.4. Protonación del 2GB.	17
Figura 2.5. Diagrama ORTEP del compuesto (I) [(2GB ⁺)(OAc)(H ₂ O)] y distancias N-H.	18
Figura 2.6. Espectro de IR del 2GB tomado en pastilla de KBr.	21
Figura 2.7. Tautómero A y los diferentes isómeros del tautómero B.	23
Figura 3.1. Espectro de IR del compuesto (3) [Ni(2GB) ₂](NO ₃) ₂ tomado en pastilla de KBr.	30
Figura 3.2. Espectro de IR del compuesto (6) [Ni(2GB) ₂](NCS) ₂ tomado en pastilla de KBr.	30
Figura 3.3. Espectro de IR del compuesto (7) [Ni(2GB ⁺) ₂]·CH ₃ OH tomado en pastilla de KBr.	31
Figura 3.4. Espectro electrónico de absorción en estado sólido del compuesto (6) [Ni(2GB) ₂](NCS) ₂ .	32
Figura 3.5. Espectro electrónico de absorción en estado sólido de los compuestos (3) [Ni(2GB) ₂](NO ₃) ₂ y (7) [Ni(2GB ⁺) ₂]·CH ₃ OH.	34
Figura 3.6. Espectro electrónico de absorción en disolución (DMSO) del compuesto (1) [Ni(2GB) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O.	35
Figura 3.7. Diagrama ORTEP del compuesto (3) [Ni(2GB) ₂](NO ₃) ₂ .	37
Figura 3.8. Diagrama ORTEP del compuesto (7) [Ni(2GB ⁺) ₂]·CH ₃ OH.	37

Figura	página
Figura 3.9. Vista lateral de la estructura cristalina del compuesto (7) $[\text{Ni}(\text{2GB}^-)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ donde se observa que el centro metálico se encuentra perfectamente dentro del plano descrito por los cuatro nitrógenos coordinados. Lo mismo ocurre en el compuesto (3) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$.	39
Figura 3.10. Celda cristalina del compuesto (3) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$.	40
Figura 3.11. Celda cristalina del compuesto (7) $[\text{Ni}(\text{2GB}^-)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.	41
Figura 3.12. Representación gráfica del producto $X_M T$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$) en función de T (K), del compuesto (6) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.	43
Figura 3.13. Representación gráfica de a) X_M , b) $X_M T$, c) $1/X_M$ en función de T (K), del compuesto (3) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$.	43
Figura 3.14. Representación gráfica del $\mu_{\text{ef.}}$ (MB) en función de T (K), del compuesto (3) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$.	44
Figura 3.15. Espectro de RPE del ligante 2GB-A en estados sólido, tomado en banda X a 300K.	46
Figura 3.16. Espectro de RPE de los compuestos de (1) y (2) en estado sólido, tomados en banda X a 300K.	48
Figura 3.17. Espectro de RPE del compuesto (6) $[\text{Cu} \subset \text{Ni}(\text{2GB})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, en estado sólido, tomado en banda X a 300K.	49
Figura 3.18. Espectro de RPE del compuesto de (3) $[\text{Cu} \subset [\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2]$ en estado sólido, tomado en banda X a 300K.	50
Figura 3.19. Amplificación de una parte de la región de g_1 , del espectro de RPE del compuesto (3) $[\text{Cu} \subset [\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2]$.	51
Figura 3.20. Amplificación de la región de g_2 y g_3 , del espectro de RPE del compuesto de (3) $[\text{Cu} \subset [\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2]$.	51
Figura 3.21. Espectro de RPE del compuesto de (7) $[\text{Cu} \subset [\text{Ni}(\text{2GB}^-)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}]$ en estado sólido, tomado en banda X a 300K.	52
Figura 3.22. Diagrama de los orbitales frontera del compuestos P $[\text{Ni}(\text{2GB})_2]^{2+}$.	62
Figura 3.23. Diagrama de los orbitales frontera del compuestos D $[\text{Ni}(\text{2GB}^-)_2]$.	62
Figura 3.24. Espectro de IR del compuesto (12) $[\text{Cu}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	65

Figura	página
Figura 3.25. Espectros electrónicos de absorción en estado sólido de los compuestos (8) y (10), con geometría tetraédrica.	68
Figura 3.26. Espectro electrónico de absorción en estado sólido del compuesto (12) $[\text{Cu}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con geometría cuadrada.	68
Figura 3.27. Comparación de los espectros electrónicos de absorción en estados sólido de los compuestos (10) T_d y (12) D_{4h} , con el compuesto (15) $[\text{Cu}(\text{2GB}^-)_2]$.	69
Figura 3.28. Espectro electrónico en disolución (DMSO) de los compuestos (8) y (12).	70
Figura 3.29. Estructura propuesta para los compuestos 8 a 10, con geometría tetraédrica.	71
Figura 3.30. Estructura propuesta para los compuestos 11 a 14, con geometría cuadrada.	71
Figura 3.31. Gráficas de (a) X_M ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$), (b), $X_M T$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$) y (c) $1/X_M$ (mol cm^{-3}) en función de T (K) del compuesto (12) $[\text{Cu}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	72
Figura 3.32. Espectros de RPE en estado sólido tomados en banda X, a 300 K, de los compuestos (9-10) con geometría tetraédrica y del compuesto (13) con geometría cuadrada distorsionada.	74
Figura 3.33. Espectros de RPE en estado sólido tomados en banda X, a 300 K, de los compuestos (11) a (15) con geometría cuadrada distorsionada.	75
Figura 3.34. Diagrama ORTEP del compuesto (16) $[\text{Zn}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$.	78
Figura 3.35. Diagrama que muestra la participación de los oxígenos de ion nitrato, en la formación de puentes de hidrógeno del compuesto (16) $[\text{Zn}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$.	79
Figura 3.36. Espectros de RPE de los compuestos (16) $[\text{Zn}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$ y (17) $[\text{Cd}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en estado sólido, tomados en banda X, a 300 K.	80
Figura 3.37. Espectros de RPE de los compuestos $[\text{Cu} \cdots [\text{Cd}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ en estado sólido, tomados en banda X a 300 K.	81
Figura 3.38. Estructura de las moléculas comparadas con el 2GB.	83

Figura	página
Figura 3.39. Espectro de RPE del bencimidazol (bz) en estado sólido, tomado en banda-X, a 300K.	84
Figura 3.40. Espectro de RPE del 2-aminobencimidazol (2AB) en estado sólido, tomado en banda-X, a 300K.	84
Figura 3.41. Espectros electrónicos de absorción en estado sólido de los compuestos de Ni(II) con el ligante 2-aminobencimidazol 2AB.	86
Figura 3.42. Fluctuación de espín alrededor de una impureza. Representación esquemática de una "alberca" de estados deslocalizados de espines polarizados alrededor de una impureza.	89
Figura B1. Efecto de un campo magnético sobre la energía de un electrón desapareado.	121
Figura C1. Representación esquemática del tensor g y de los correspondientes espectros de RPE.	127

Índice de tablas

Tabla	página
Tabla 2a. RMN- ¹ H (δ en ppm) en DMSO- <i>d</i> ₆ con TMS como referencia externa.	17
Tabla 2b. RMN- ¹³ C (δ en ppm) en DMSO- <i>d</i> ₆ con TMS como referencia externa.	17
Tabla 2c. Distancias interatómicas seleccionadas del 2GB y del compuesto (I)[(2GB ⁺)(OAc)(H ₂ O)].	19
Tabla 2d. Ángulos de enlace seleccionados del 2GB y del compuesto (I)[(2GB ⁺)(OAc)(H ₂ O)].	20
Tabla 2e. Principales vibraciones en el IR medio, de la molécula 2GB.	21
Tabla 2f. Energía relativa entre las distintas configuraciones del 2GB en Kcal/mol.	22
Tabla 3a. Análisis elemental y momentos magnéticos efectivos, del ligante 2GB y de los compuestos de coordinación de Ni(II)-2GB.	26
Tabla 3b. Principales vibraciones en el IR medio, de los compuestos de coordinación de Ni(II)-2GB.	28
Tabla 3c. Longitudes de onda, de las bandas de absorción correspondiente a las transiciones d-d, tomadas del espectro electrónico en estado sólido de los compuestos Ni(II)-2GB.	33
Tabla 3d. Distancias interatómicas seleccionadas de los compuestos (3) y (7).	38
Tabla 3e. Ángulos de enlace N-Ni-N.	38
Tabla 3f. Valores de g encontrados en el espectro de RPE del ligante 2GB y de los compuestos de [Cu(II) _c Ni(II)].	53
Tabla 3g. Impurezas de Cu en ppm, presentes en algunas marcas comerciales convencionales de sales de níquel (II), grado analítico.	56
Tabla 3h. Comparación de algunos ángulos de enlace, obtenidos por PM3 y por rayos-X.	58
Tabla 3i. Comparación de algunas distancias de enlace, obtenidas por PM3 y por rayos-X.	58
Tabla 3j. Resultados de los parámetros calculados, por el método semiempírico PM3.	59
Tabla 3k. Carga total en eV sobre el metal y sobre los nitrógenos N(3) y N(12).	59

Tabla	página
Tabla 3l. Análisis elemental y momentos magnéticos efectivos de los compuestos de coordinación de Cu(II)-2GB.	64
Tabla 3m. Principales vibraciones en el IR medio, de los compuestos de Cu (II)-2GB.	66
Tabla 3n. Principales absorciones en el espectro electrónico en estado sólido, de los compuestos de Cu(II).	67
Tabla 3o. Datos de RPE de los compuestos de Cu(II)-2GB.	73
Tabla 3p. Análisis elemental y momentos magnéticos efectivos de los compuestos (16) y (17).	77
Tabla 3q. Principales vibraciones en el IR medio de los compuestos (16) y (17).	77
Tabla 3r. Valores de g obtenidos a partir de los espectro RPE de los diferentes bencimidazoles.	85
Tabla 4a. Principales parámetros experimentales de los espectros de RPE.	96
Tabla AI. Distancias interatómicas de los compuestos (I)[(2GB ⁺)(CH ₃ COO)(H ₂ O)], (3)[Ni(2GB) ₂](NO ₃) ₂ , (7)[Ni(2GB ⁻) ₂ ·CH ₃ OH] y (16)[Zn(2GB) ₂](NO ₃) ₂ comparadas con las del ligante 2GB.	111
Tabla AII. Ángulos de enlace de los compuestos [(2GB ⁺)(CH ₃ COO)(H ₂ O)] (3)[Ni(2GB) ₂](NO ₃) ₂ , (7)[Ni(2GB ⁻) ₂ ·CH ₃ OH] y (16)[Zn(2GB) ₂](NO ₃) ₂ comparados con los del ligante 2GB.	112
Tabla AIII. Datos cristalográficos del compuesto (I)[(2GB ⁺)·(CH ₃ COO) (H ₂ O)].	113
Tabla AIV. Datos cristalográficos del compuesto [Ni(2GB) ₂](NO ₃) ₂ .	114
Tabla AV. Datos cristalográficos del compuesto [Ni(2GB ⁻) ₂ ·(CH ₃ OH)].	115
Tabla AVI. Datos cristalográficos del compuesto [Zn(2GB) ₂](NO ₃) ₂ .	116
Tabla AVII. Coordenadas cristalográficas del compuesto (I)[(2GB ⁺)·(CH ₃ COO) (H ₂ O)].	117
Tabla AVIII. Coordenadas cristalográficas del compuesto [Ni(2GB) ₂](NO ₃) ₂ .	118
Tabla AIX. Coordenadas cristalográficas del compuesto [Ni(2GB ⁻) ₂ ·CH ₃ OH].	119
Tabla AX. Coordenadas cristalográficas del compuesto [Zn(2GB) ₂ ·(NO ₃) ₂].	120
Tabla BI. Características de las ondas habitualmente empleadas.	124

Abreviaturas

2AB	2-aminobencimidazol
2GB	2-guanidinobencimidazol
2GB-A	2-guanidinobencimidazol, tautómero A
2GB-IV	2-guanidinobencimidazol, isómero IV
abs	absorbancia
AE	afinidad electrónica
albendazol	5-fiopropil-2-metilcarbamato-bencimidazol
bz	bencimidazol
carbendazim	2-metil-bencimidazolcarbamato
CNDO	<i>complete neglect of differential overlap</i>
[Cu-Cd]	cobre incluido en un compuesto de cadmio
[Cu-Ni]	cobre incluido en un compuesto de níquel
DMF	dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
E_g	energía del <i>gap</i>
λ_g	longitud de onda del <i>gap</i>
ΔG[‡]	entalpía libre de activación
gap	diferencia <i>LUMO-HOMO</i>
gd	guanidino
g_e	factor giromagnético del electrón (2.0023)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
imz	imidazol
IR	espectroscopía infrarroja
(L:M)	relación estequiométrica (Ligante: Metal)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
M	molar
MB	Magnetones de Bohr
MMX	mecánica molecular

MNDO	<i>modified neglect of diatomic overlap</i>
Nα	(TIP) paramagnetismo independiente de la temperatura
nm	nanómetros
OAc	ion acetato
ORTEP	<i>Oak ridged thermal ellipsoid plot</i>
PI	potencial de ionización
PM3	MNDO reparametrizado
ppm	partes por millón
ri	radio iónico
RMN	resonancia magnética nuclear
RPE	resonancia paramagnética electrónica
TIP	(<i>temperature-independent paramagnetism</i>) paramagnetismo independiente de la temperatura
UAM-I	Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
UB	Universidad de Barcelona
ZFS	<i>zero-field splitting</i> (desdoblamiento a campo cero)
μ	momento dipolar eléctrico
ν	vibración de alargamiento
δ	vibración de deformación
χ_c	susceptibilidad magnética corregida
χ_D	constantes de Pascal (susceptibilidad diamagnética)
μ_{ef}	momento magnético efectivo

Introducción

En los últimos años, el conocimiento de los factores que gobiernan las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación, tanto mononucleares como polinucleares, ha experimentado un crecimiento significativo^[1-7], como consecuencia del desarrollo de nuevas teorías, que han permitido la interpretación de las mediciones magnéticas y su relación con parámetros estructurales.

Sin embargo, la mayor parte de los estudios dedicados a la interacción de intercambio de espín electrónico, se enfoca a aquellos compuestos en los cuales los centros magnéticos son metales de transición, mientras que los estudios relacionados con la interacción entre iones metálicos paramagnéticos y radicales orgánicos, son relativamente escasos^[8-18]. A partir de la comprensión de las propiedades magnéticas de esta segunda clase de compuestos, es posible diseñar nuevos materiales con propiedades magnéticas predecibles.

El presente trabajo trata sobre el estudio del comportamiento paramagnético poco estudiado, que se ha observado en compuestos de coordinación de Ni(II), con geometría cuadrada. El ligante empleado en la síntesis de los compuestos de coordinación discutidos en esta tesis, es una molécula derivada del bencimidazol, la cual estabiliza un radical libre y este hecho, es un factor que contribuye de manera importante, a la explicación del fenómeno magnético observado.

Esta tesis consta de 7 capítulos. El capítulo 1 se refiere a los precedentes bibliográficos relacionados con este trabajo. El capítulo 2, trata de manera general, las propiedades físicas y químicas, de la molécula empleada como ligante, el 2-guanidinobencimidazol (2GB). La discusión de los resultados obtenidos a partir de todos los sistemas estudiados, se lleva a cabo en el capítulo 3. El capítulo 4 se refiere al método de síntesis y a las técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos. Las conclusiones del trabajo se dan en el capítulo 5 y las perspectivas en el capítulo 6. Finalmente, las referencias bibliográficas, aparecen en el capítulo 7.

Objetivos

Este trabajo está enmarcado en dos áreas; la química de coordinación y la magnetoquímica.

Con el fin de contribuir al esclarecimiento del comportamiento magnético inusual, que se manifiesta en algunos compuestos de coordinación de Ni (II) con geometría cuadrada, se plantearon los siguientes objetivos:

Objetivo general

Realizar un estudio sistemático acerca de la variación del comportamiento magnético en función de la geometría, que se presenta alrededor de los iones metálicos Ni (II), Cu (II), Zn (II) y Cd (II), así como la influencia que ejerce el ligante 2-guanidinobencimidazol (2GB), en este comportamiento.

Los compuestos de coordinación que involucran estos iones metálicos, permiten comparar especies con configuración d^8 (las cuales pueden ser diamagnéticas o paramagnéticas dependiendo de la geometría del centro metálico), con relación a especies de configuración d^9 (paramagnéticas) y d^{10} (diamagnéticas).

Objetivos particulares

- a) Sintetizar y caracterizar los compuestos de coordinación de Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II), empleando como ligante la molécula 2-guanidinobencimidazol (2GB).
- b) Determinar la relación que existe entre la geometría de los compuestos obtenidos y su comportamiento magnético.

Se sabe que los compuestos de coordinación de Ni(II) tetracoordinados, son esencialmente cuadrados (diamagnéticos) o tetraédricos (paramagnéticos)[19, 20].

Sin embargo, no es extraño encontrar trabajos referidos en la literatura, donde se menciona que algunos compuestos de Ni(II) con geometría cuadrada, tienen momentos magnéticos efectivos diferentes de cero (de 0.5 a 1.8 MB), en estado sólido, a temperatura ambiente. Dichos trabajos son los precedentes bibliográficos relacionados con esta tesis y se reseñan a continuación.

1.1 Compuestos de Ni (II) con geometría cuadrada y $\mu_{\text{ef}} \neq 0$

El paramagnetismo en compuestos de coordinación de Ni(II) con geometría cuadrada, es un hecho que ha generado polémica y se ha atribuido a diferentes razones:

- a) a la estabilización de compuestos cuadrados de Ni(III) y Ni(IV) (partiendo de Ni(II), sin llevar a cabo una oxidación posterior)[20-23].
- b) A la estabilización de un radical libre en las moléculas empleadas como ligantes (especies Ni(II)-radical)[24-25].
- c) Al paramagnetismo independiente de la temperatura *TIP* (*temperature-independent paramagnetism*) del níquel[26, 27].
- d) A la estabilización de compuestos cuadrados de Ni(II), de alto espín[28-35].

Sin embargo, en ninguna de estas publicaciones se presenta un estudio sistemático alrededor del paramagnetismo de los compuestos, ni pruebas contundentes que apoyen las diferentes hipótesis.

Es importante mencionar que la síntesis de compuestos de Ni(III) y Ni(IV), involucra una reacción de oxidación, utilizando como agentes oxidantes algunas de estas especies: $S_2O_8^{2-}$, HNO_3 , halógenos, O_2 y otras más. O bien, procesos electroquímicos, a partir de compuestos de Ni(II)^[36-44]. Los compuestos de Ni(III), d^7 , son invariablemente paramagnéticos, con un electrón desapareado^[39]. Los estudios de susceptibilidad magnética y de RPE (resonancia paramagnética electrónica), son útiles en la caracterización de la estructura electrónica de tales especies. Particularmente la RPE, puede ayudar a establecer si el electrón desapareado (\bullet) se localiza en el ion metálico ($\bullet Ni(III)-L$), o bien, en el ligante ($Ni(III)-\bullet L$). En general, cuando en un espectro de RPE se observa que el valor de g , es cercano al del electrón ($g_e=2.0023$), el electrón desapareado se asocia al ligante y por lo tanto el níquel se encontrará en estado de oxidación (II). En cambio si se observa una gran contribución orbital (valor de g más alejado de g_e), el electrón desapareado se localizará en el centro metálico. Por otro lado los compuestos de Ni (IV) d^6 , adoptan geometrías octaédricas generando especies diamagnéticas, o bien con un ligero paramagnetismo independiente de la temperatura (*TIP, temperature-independent paramagnetism*)^{*}. La caracterización de tales compuestos, se basa en estudios que involucran procesos redox, principalmente y en el uso de técnicas espectroscópicas^[39].

* El paramagnetismo independiente de la temperatura *TIP*, se manifiesta en sistemas donde se lleva a cabo la mezcla de funciones de onda de estados excitados, con la función de onda del estado basal. Se ha observado que esto ocurre en sistemas con términos fundamentales A y E. El *TIP* se expresa generalmente como $N\alpha$ y suele tener un valor pequeño, pues depende de la separación entre E_i y E_j (energía del término fundamental y el excitado, respectivamente). Se ha estimado un valor aproximado de $60 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para especies mononucleares de Cu (II) y de $100 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para especies mononucleares de Ni (II)^[45]. Este último valor corresponde a un μ_{ef} de 0.48 MB, por lo tanto, momentos magnéticos efectivos mayores a éste, no pueden ser explicados solamente en función del *TIP*.

En cuanto al estudio de complejos cuadrados de Ni(II), de alto espín, los trabajos más recientes se comentan a continuación.

Kuchen y colaboradores^[31, 32] sintetizaron una serie de compuestos de coordinación de Ni(II) con diferentes fosfinas y los caracterizaron por medio de la espectroscopía electrónica de absorción (UV-vis y reflectancia difusa), difracción de rayos-X de monocristal y susceptibilidad magnética a diferentes temperaturas. Algunos de los compuestos sintetizados presentaron momentos magnéticos efectivos diferentes de cero ($\mu_{\text{ef}} < 2.8 \text{ MB}$). Sin embargo, esos compuestos presentaron las bandas de absorción características de complejos de Ni(II) con geometría tetraédrica, tanto en estado sólido, como en disolución. En primera instancia, el comportamiento magnético de estos compuestos, se explicó por la formación de un conglomerado de dos geometrías en estado sólido (cuadrada y tetraédrica) y por un equilibrio de éstas, en disolución. Este equilibrio se desplazaría hacia la geometría tetraédrica, con el incremento de la temperatura.

Estos mismos autores, también obtuvieron monocristales de un compuesto que presentaba un μ_{ef} de 3.40 MB a 197 K (en estado sólido) y un μ_{ef} de 3.49 MB a 293 K (en disolución)^[31]. A pesar de que estos momentos magnéticos son característicos de compuestos tetraédricos de Ni(II), el estudio por difracción de rayos-X de monocristal (figura 1.1), demostró sorprendentemente que el Ni (II) se encontraba tetracoordinado, pero con una geometría *perfectamente plana*, trans Ni-N(2)-O(2). Este fue el primer caso publicado en la literatura, de un compuesto de Ni(II) paramagnético, cuya geometría se confirmaba por difracción de rayos-X de monocristal. La respuesta paramagnética, en este caso, se atribuyó a la formación de un compuesto de Ni(II) de alto espín.

Sin embargo es necesario resaltar, que el ángulo O-Ni-N es de 74°, es decir, que la geometría alrededor del centro metálico, en este compuesto, no es cuadrada como afirman los autores, sino que existe una desviación de 16° con respecto al ángulo recto que debería observarse.

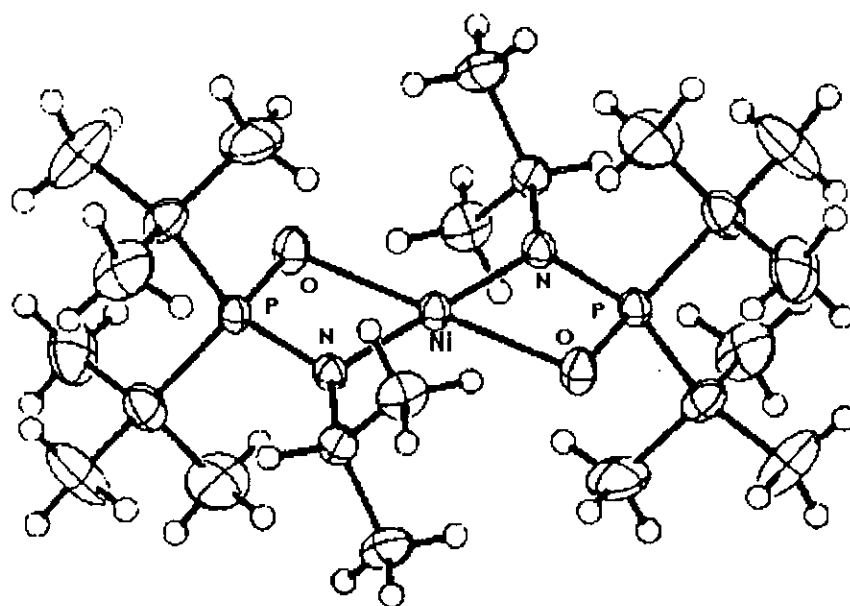


Figura 1.1. Diagrama ORTEP del compuesto de Ni(II) "cuadrado" y paramagnético, $\text{Ni}[\text{t-bu}_2\text{P}(\text{O})\text{Ni-Pr}]_2$ ^[31]

En 1994 Mink y Schmidtke,^[34] en el artículo ***Optical properties of $\text{Ni}[\text{t-bu}_2\text{P}(\text{O})\text{NR}]_2$. A paramagnetic d^8 complex with planar structure***, publicaron los resultados obtenidos a partir de un estudio teórico, sobre los compuestos sintetizados por el grupo de Kuchen. Con base en estos resultados, se atribuye el paramagnetismo del compuesto $\text{Ni}[\text{t-bu}_2\text{P}(\text{O})\text{Ni-Pr}]_2$ (μ_{ef} de 3.49 MB), a una mezcla entre los orbitales s y d del metal, lo que provoca un decremento en la energía del orbital dx^2-y^2 y un aumento en la del orbital dxy, permitiendo el desapareamiento de los electrones. En el caso del compuesto $\text{Ni}[\text{t-bu}_2\text{P}(\text{O})\text{N t-bu}]_2$ (μ_{ef} de 1.72 MB) se sugiere que el débil paramagnetismo de éste, es el resultado de un estado basal singlete, con un estado excitado de energía ligeramente mayor al del compuesto anterior, el cual se encuentra parcialmente poblado a temperatura ambiente.

Sin embargo, un año después Bridgeman y Gerloch^[46] en el artículo ***Comment on "Optical properties of $\text{Ni}[\text{t-bu}_2\text{P}(\text{O})\text{NR}]_2$. A paramagnetic d^8 complex with planar structure"***, ponen en entredicho los resultados obtenidos por Mink y Schmidtke y

atribuyen el paramagnetismo del compuesto $\text{Ni}[t\text{-bu}_2\text{P}(\text{O})\text{Ni-Pr}]_2$ (μ_{ef} de 3.49 MB) a la distorsión de la geometría cuadrada, debida al ángulo O-Ni-N de 74° , lo que genera el decremento de la energía del orbital $d_{x^2-y^2}$ y el aumento en la del orbital d_{xy} , como puede observarse en la figura 1.2.

Finalmente, fue aceptado por el grupo de Mink ^[35], que el ángulo de 74° , contribuye en cierta medida a que se genere un estado triplete en los compuestos de Ni(II). Sin embargo, ha quedado pendiente el caso del compuesto con μ_{ef} de 1.72 MB, del cual no se ha dado una explicación satisfactoria hasta el momento.

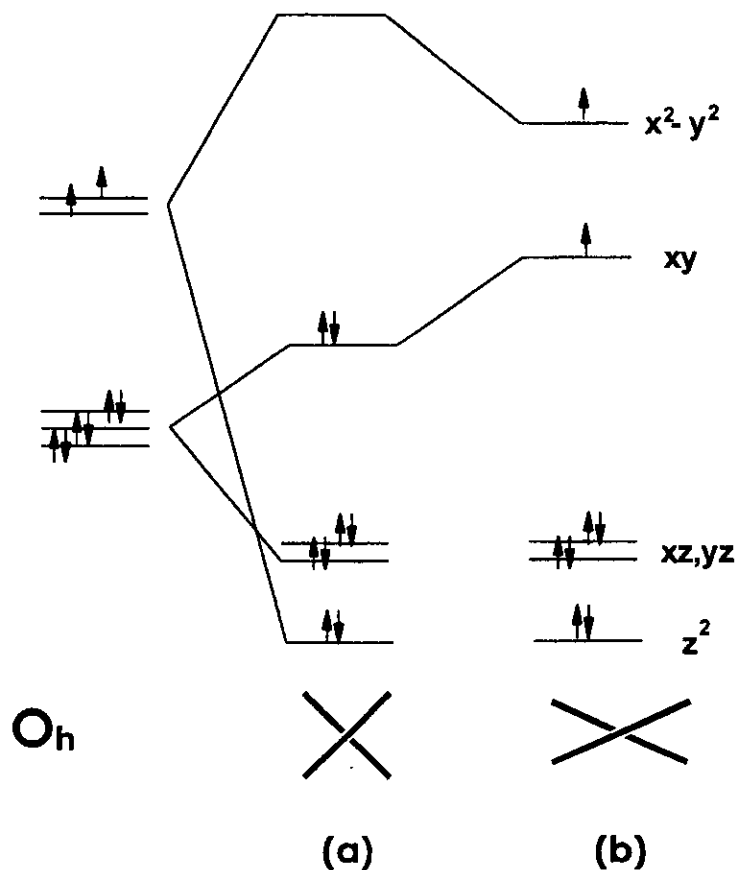


Figura 1.2. Diagrama del desdoblamiento de energía de los orbitales d, en diferentes geometrías. En **(a)** se muestra el desdoblamiento en un campo cuadrado y en **(b)** el desdoblamiento en un campo cuadrado distorsionado, en donde se observa un decremento en la energía del orbital $d_{x^2-y^2}$ y un incremento en la del orbital d_{xy} , generado por la disminución del ángulo de mordida del quelato^[46].

Debido a que el paramagnetismo de los compuestos de Ni (II) con geometría cuadrada, se ha observado principalmente en estado sólido, es necesario tener en cuenta algunos conceptos básicos sobre las propiedades magnéticas que se manifiestan en este estado de la materia.

1.2 Propiedades magnéticas de los sólidos.

La materia en general, puede presentar momentos dipolares magnéticos intrínsecos o inducidos, al aplicarles un campo magnético. En presencia del campo, los dipolos magnéticos, ya sean permanentes o inducidos, generarán para ellos mismos un campo de inducción que modificará al campo original. Lo anterior se puede expresar como: $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$. Siendo μ_0 la permeabilidad del vacío, \mathbf{B} la inducción magnética, \mathbf{M} la magnetización (momento dipolar magnético por unidad de volumen μ/V) y \mathbf{H} la intensidad del campo magnético aplicado. Por otro lado, la magnetización y el campo son proporcionales entre sí, por lo que \mathbf{M} se puede expresar como: $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$. Donde χ representa a la susceptibilidad magnética y puede expresarse de diferentes maneras: si se divide χ entre la densidad de la sustancia se obtiene la susceptibilidad por gramo $\chi/d = \chi_g$ (cm^3/g) y multiplicando ésta, por el peso molecular (PM), obtendremos la susceptibilidad molar $\chi_g \times \text{PM} = \chi_M$ [29]. El problema principal en el estudio de las propiedades magnéticas de los materiales es el de determinar χ_M y encontrar la manera en que depende de la temperatura T y del valor del campo magnético aplicado H [47].

En todas las sustancias (gaseosas, líquidas o sólidas) ocurren efectos magnéticos débiles. Sin embargo, la mayor proximidad de los átomos en los sólidos puede dar lugar a efectos cooperativos más fuertes. Cuando la interacción es tal que el momento magnético de los átomos se encuentra alineado, se produce un efecto magnético denominado **ferromagnetismo**. También existen otros efectos que conducen a la anulación total (**antiferromagnetismo**) o parcial (**ferrimagnetismo**)

de los momentos magnéticos de diferentes átomos. Los principales efectos magnéticos débiles son el **diamagnetismo** y el **paramagnetismo**^[48].

1.2.1 Diamagnetismo

Todas las sustancias exhiben diamagnetismo, pero los momentos magnéticos dipolares inducidos, causantes de éste, se encuentran minimizados en la mayoría de las sustancias, debido a la existencia de un momento magnético dipolar permanente. Un material diamagnético perfecto, excluye todo flujo de su interior de tal manera que $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ y $\chi = -1$. Sin embargo, para materiales diamagnéticos no perfectos, la magnitud de χ es generalmente del orden de 10^{-6} . La susceptibilidad diamagnética de un átomo, es proporcional al número de electrones n y a la suma de los valores al cuadrado del promedio de los radios orbitales del i electrón, \bar{r}_i :

$$\chi_A = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_i^n \bar{r}_i^{-2} = -2.83 \times 10^{10} \sum_i^n \bar{r}_i^{-2}$$

La susceptibilidad diamagnética χ_D de una molécula o de un compuesto de coordinación, puede obtenerse con una buena aproximación al sumar las contribuciones diamagnéticas de todos los átomos χ_A y de todos los grupos funcionales enlazados χ_B : $\chi_D = \sum_i \chi_{Ai} + \sum_i \chi_{Bi}$. Los valores de χ_A y χ_B se conocen como constantes de Pascal.^[49a]

1.2.2 Paramagnetismo en compuestos de coordinación.

En los sólidos formados por complejos metálicos, donde los electrones no apareados de los diferentes átomos metálicos están aislados efectivamente, la susceptibilidad puede ser analizada en términos de los momentos magnéticos. Se puede considerar al complejo metálico aislado, como un pequeño imán. Cada complejo en un sólido producirá su propio campo magnético debido a los electrones desapareados. Si el sólido está constituido por un solo tipo de compuesto de

coordinación, cada unidad compleja generará un campo magnético de la misma magnitud^[48]. Sin embargo, el movimiento térmico hace que la orientación de estos campos sea aleatoria. Por lo tanto, la susceptibilidad es dependiente de la temperatura y su valor está determinado por la intensidad relativa de su energía térmica kT y la energía de interacción magnética $-\mu \cdot H$.

En las sustancias paramagnéticas, la magnetización M , puede expresarse en función del número de Avogadro N , del factor g_e (2.0023), de β el magnetón de Bohr del electrón (0.93×10^{-20} erg gauss⁻¹), del campo magnético aplicado H , de la constante de Boltzman k (1.381×10^{-30} erg K⁻¹) y de la temperatura T , en grados kelvin:

$$M = Ng^2\beta^2H/4kT$$

y por lo tanto la susceptibilidad molar se relaciona con la magnetización de la siguiente forma: $\chi_M = M/H = Ng^2\beta^2/4kT$. Ésta es la llamada **ley de Curie** y predice que la relación entre la susceptibilidad contra el recíproco de la temperatura describirá una línea recta, con ordenada al origen igual a cero. Este tipo de comportamiento generalmente no se observa experimentalmente ya que la intersección no es cero. La ecuación que considera una ordenada al origen diferente de cero, describe la denominada **ley de Curie-Weiss**:

$$\chi = C / T - \theta$$

Donde C es $Ng^2\beta^2/4k$ y θ es la corrección a la temperatura. Es común tener intersecciones diferentes de cero en sistemas que no son magnéticamente diluidos.

Tanto χ como M son propiedades macroscópicas. Para describir las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación comúnmente se emplea una cantidad microscópica denominada momento magnético efectivo:

$$\mu_{ef} = 2.8284 (\chi_p T)^{1/2} \text{ en (MB)}$$

en esta ecuación χ_p es la susceptibilidad paramagnética, entendida como la susceptibilidad medida menos la susceptibilidad diamagnética: $\chi_p = \chi_{medida} - \chi_D$.

1.2.3 Propiedades magnéticas en sólidos con órdenes atómicos no periódicos

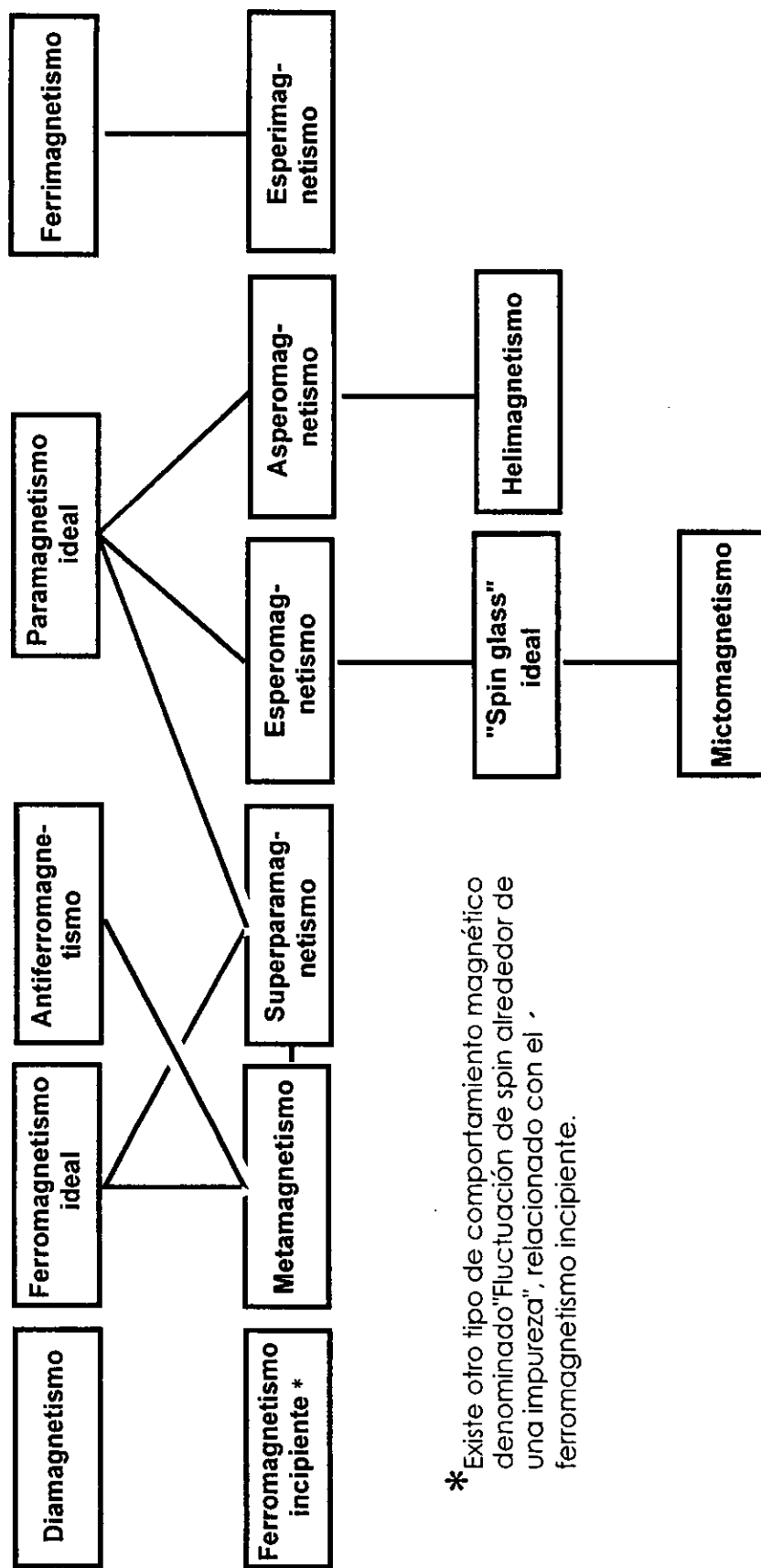
Hasta ahora solamente hemos tomado en cuenta el comportamiento magnético que se presenta en los sólidos ordenados. Es decir en aquellos sólidos con iones magnéticos idénticos, distribuidos a través de una red cristalina regular, sobre sitios atómicos equivalentes.

Sin embargo, también es necesario considerar dos tipos de sistemas relacionados en donde el orden atómico no es periódico:

a) sólidos amorfos^[50, 51], considerados el extremo opuesto de un monocristal. En este tipo de sólidos, no existen dos sitios atómicos equivalentes, es decir, que los átomos están empaquetados completamente al azar.

b) Sólidos desordenados^[51], en los cuales, diferentes átomos ocupan de manera irregular los sitios de una red cristalina regular.

Tomando en cuenta tanto a los sólidos amorfos como a los desordenados, se han reconocido nuevos tipos de comportamientos magnéticos, diferentes a aquellos que se presentan en una red cristalina regular. Debido a lo anterior, la clasificación de los diferentes comportamientos magnéticos, se ha expandido a partir de los 5 tipos originales, a prácticamente tres veces este número y la terminología relacionada con éstos, también se ha multiplicado proporcionalmente (figura 1.3). De hecho, se ha sugerido que el magnetismo necesita un taxonomista que se las arregle con nombres tales como mictomagnetismo, metamagnetismo, asperomagnetismo, esperomagnetismo, esperimagnetismo, *spin glass*, *cluster glass* y una docena más de términos comunes^[51].



* Existe otro tipo de comportamiento magnético denominado "Fluctuación de spin alrededor de una impureza", relacionado con el ferromagnetismo incipiente.

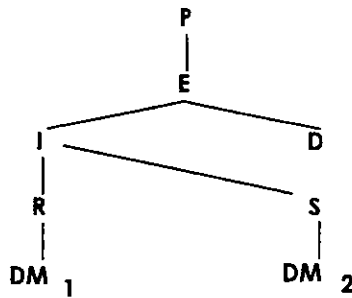
Figura 1.3. Taxonomía del magnetismo^[51].

1.2.3.1 Conceptualización del orden magnético

En los sólidos, la interpretación de los efectos magnéticos se ha desarrollado a partir de dos enfoques. El primero de ellos, considera que los momentos magnéticos discretos pueden asociarse con los iones presentes en un sólido. El segundo enfoque establece que esos momentos microscópicos interactúan mutuamente, no solo a través de fuerzas ordinarias dipolo-dipolo, sino a través de interacciones mecánico-cuánticas, denominadas interacciones de intercambio. Es posible distinguir dos clases de intercambios: **a) el directo o de contacto**, que opera entre los momentos de los iones que se encuentran lo suficientemente cerca como para que se lleve a cabo un traslape de sus funciones de onda, generando de esta forma un acoplamiento fuerte, pero de corto alcance, que decrece rápidamente conforme los iones se alejan. Y **b) el indirecto**, el cual tiene lugar cuando los momentos se acoplan a distancias relativamente grandes. Este tipo de intercambio actúa a través de un intermediario, como pueden ser los electrones de conducción, o en algunos casos, los ligantes.

También podemos distinguir dos tipos de magnetismo. Un tipo **no-cooperativo**, donde los momentos individuales se comportan de manera independiente y desconocen cada uno la existencia del otro y un tipo **cooperativo**, donde las interacciones mutuas entre los momentos son intrínsecamente importantes. En un estado magnético no-cooperativo, el campo externo aplicado es la fuerza ordenadora, mientras que en un cooperativo, el orden es el resultado de los acoplamientos de intercambio. El campo magnético aplicado, es frecuentemente, una manera de hacer evidente el orden microscópico a una escala macroscópica. Los acoplamientos de intercambio entre momentos magnéticos, en un magnetismo de tipo cooperativo, se describe de diferentes maneras dependiendo del contexto del que se trate, pero todos ellos derivan de la influencia del principio de Pauli, de tal manera que se puede establecer una jerarquía del acoplamiento de intercambio^[51], de la siguiente manera.

Jerarquía del acoplamiento de intercambio^[51]



P: El principio de exclusión de Pauli es la base de todas las fuerzas de intercambio.

E: Una interacción de intercambio es una descripción simbólica de los efectos del principio de Pauli sobre las repulsiones coulombicas entre fermiones.

I: Intercambio indirecto, es un acoplamiento entre sistemas cuánticos lo suficientemente alejados, por lo que es necesario involucrar a algunos intermediarios.

D: Intercambio directo, es un acoplamiento entre sistemas cuánticos lo suficientemente cercanos como para que se lleve a cabo un traslape de sus funciones de onda.

R: Es un tipo de intercambio indirecto donde los electrones de conducción son los intermediarios.

S: Superintercambio, es un tipo de intercambio indirecto en donde el intermediario es un ligante.

DM₁: El acoplamiento *Dzyaloshinsky-Moriya*, se lleva a cabo cuando la información de espín entre sistemas acoplados indirectamente, es modificada en forma asimétrica por efectos espín-órbita. En este caso los electrones de conducción son los intermediarios.

DM₂: Es un intercambio de tipo DM₁, excepto que en este caso el acoplamiento espín-órbita ocurre en un ligante, el cual es el intermediario.

El 2-Guanidinobencimidazol

2

En este capítulo se discuten de manera general, las propiedades físicas y químicas de la molécula empleada como ligante, en la síntesis de los compuestos de coordinación discutidos en esta tesis; el 2-guanidinobencimidazol (figura 2.1), en adelante 2GB.

El 2GB, es una molécula formada por un grupo bencimidazólico sustituido en la posición dos por un grupo guanidino. Es un sólido amarillo que funde en el intervalo de 248.2-248.7 °C, su peso molecular es de 175.20 uam y su fórmula mínima es $C_8H_9N_5$.

Fue sintetizado en 1897 (Ziegelbauer)^[52], a partir de una mezcla de dicianidamida y clorhidrato de *o*-fenilendiamina, refluendo en etanol. El compuesto obtenido recibió el nombre de *o*-fenilenbiguanida. Veinticuatro años después, Pellizzari^[53, 54], informa sobre la síntesis de la misma molécula empleando agua como disolvente. La "*o*-fenilenbiguanida de Ziegelbauer" recibe el nombre de 2-guanidinobencimidazol al inicio de los años 60^[55].

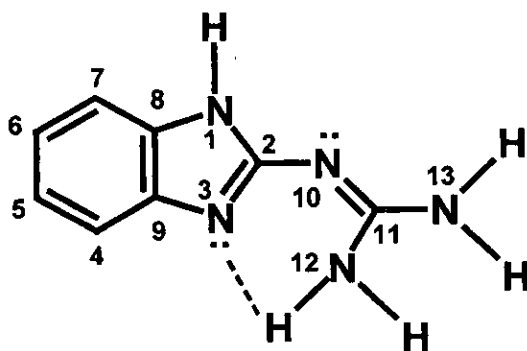


Figura 2.1. Molécula del 2GB.

Tanto el grupo guanidino, como el bencimidazol, son bases de Lewis de diferente fuerza. El guanidino es una sustancia orgánica cristalina, descubierta por Strecker en 1861 en el curso de sus trabajos sobre los compuestos del guano, del que se deriva el nombre de "guanidino"^[54]. Éste se encuentra en forma combinada en otros productos naturales, entre los cuales figuran los ácidos nucleicos, la clara de huevo, la estreptomina y el ácido fólico. Es una base monoácida de una fuerza equivalente a la del NaOH, su pK_a es de 14.38^[57], (14.63^[58]) y en presencia de H^+ forma el ion guanidonio, que puede representarse como un híbrido de resonancia con los tres átomos de nitrógeno simétricamente colocados alrededor del átomo de carbono, figura 2.2.

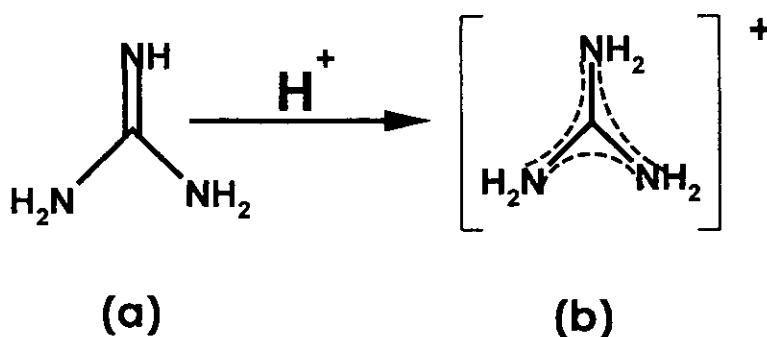


Figura 2.2. Estructuras del grupo guanidino **(a)** y del ion guanidonio **(b)**

Por otro lado, el bencimidazol ($C_7H_6N_2$) es una base de mucho menor fuerza que el guanidino, su pK_a es de 5.56^[59]. El pK_a del 2GB es de 7.09^[60], este valor intermedio ha sido interpretado como un decremento en la basicidad del grupo guanidino debido al sustituyente bencimidazólico, o bien, como un incremento en la basicidad del grupo bencimidazol debida al sustituyente guanidino.

2.1 Tautómeros del 2GB

El 2GB, está constituido por tres formas tautoméricas A^[60], B^[60] y C^[61], las cuales se estabilizan con puentes de hidrógeno intramoleculares, dando lugar a un anillo de seis miembros, figura 2.3.

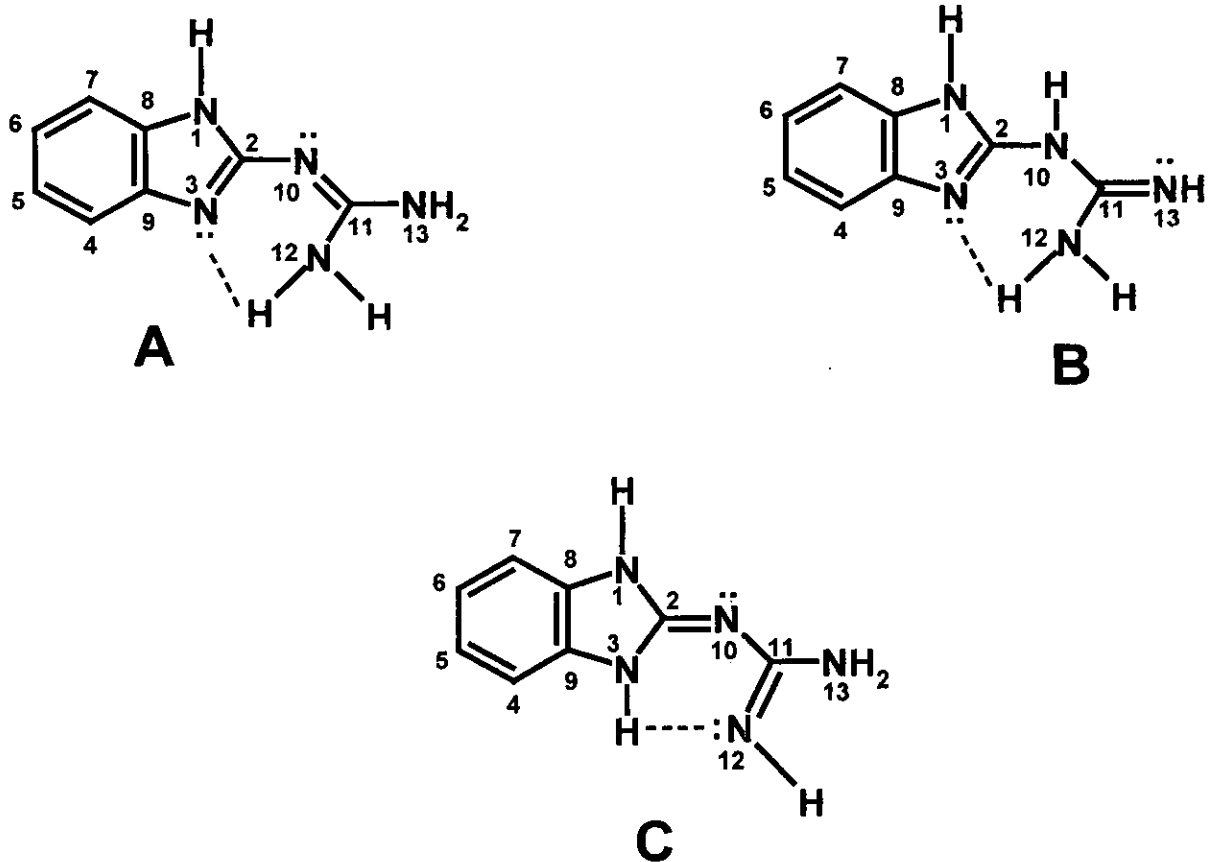


Figura 2.3. Tautómeros A, B y C del 2GB

Diversos estudios de RMN de ¹H^[60], ¹³C^[60, 62] y ¹⁵N^[63], así como la difracción de rayos-X de monocristal del 2GB (P.J. Steel, 1991) ^[64], revelaron que tanto en disolución como en estado sólido, el principal contribuyente es el tautómero A.

2.2 Estudios en disolución

El grupo de investigación de la Dra Rosalinda Contreras Theurel ha llevado a cabo el estudio en disolución por RM multinuclear de la molécula 2GB, más completo, informado en la literatura hasta el momento^[61]. Este grupo de investigación ha encontrado que el 2GB es una molécula que en disolución presenta un

comportamiento dinámico complejo. Los procesos que involucran este comportamiento son de tres tipos.

a) Interacciones por puentes de hidrógeno. El 2GB en disolución, forma tres tipos de interacciones por puentes de hidrógeno. A baja temperatura se observa el enlace N(3)---HN(12), así como la formación de asociaciones diméricas e interacciones con moléculas de agua de hidratación. Mientras que a temperaturas elevadas han encontrado la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares. Debido a estas interacciones, se ha propuesto que el equilibrio tautomérico del 2GB, ocurre como un proceso lento a temperatura ambiente.

b) Tautomería imidazólica y c) rotación de los enlaces C—N de la fracción guanidínica. A partir de los valores de ΔG_c^\ddagger obtenidos experimentalmente en el 2GB, para la rotación de los enlaces C—N y el equilibrio tautomérico imidazólico, se ha encontrado que la secuencia de eventos es la siguiente: rotación de los enlaces C(2)-N(10) ($\Delta G_c^\ddagger = 10.9$ Kcal/mol), C(11)-N(12) ($\Delta G_c^\ddagger \approx 10.9$ Kcal/mol), C(11)-N(13) ($\Delta G_c^\ddagger = 12.4$ Kcal/mol), N(10)-C(11) ($\Delta G_c^\ddagger = 12.4$ Kcal/mol) seguidos de la tautomería imidazólica ($\Delta G_c^\ddagger = 13.4$ Kcal/mol).

2.2.1 Protonación del 2GB en disolución

El 2GB es una molécula que posee preferencialmente, dos sitios básicos: el N(3) y el N(10), por lo que frente a ácidos de Lewis ó de Brönsted, puede ceder el par electrónico de estos nitrógenos, o bien, aceptar electrófilos en estos mismos sitios.

El grupo de la Dra Contreras-Tehurel ha determinado mediante estudios de RM multinuclear, que el N(3) del imidazol es el sitio más básico en la molécula del 2GB, figura 2.4 **(a)**, por lo que es el preferido para la protonación y la metilación. En condiciones ácidas fuertes (H_2SO_4 , 1.2 - 2.5 M) se lleva a cabo la protonación del N(3), figura 2.4 **(b)** y en condiciones ácidas aún más fuertes (H_2SO_4 12.1M) ocurre la

doble protonación del N(3) y del N(10), figura 2.4 (c). Éstos se observan con un desplazamiento químico de 12.7 y 10 ppm respectivamente. La forma de sus señales sugiere que en el H-N(10) se lleva a cabo un intercambio rápido con los protones ácidos del medio, ya que la señal asignada a éste es muy ancha, en relación con las observadas para H-N(1) y H-N(3). El seguimiento de las tres especies se llevó a cabo por RMN de ^1H ^[61] y ^{13}C ^[61]. En las tablas 2a y 2b se presentan los desplazamientos químicos correspondientes.

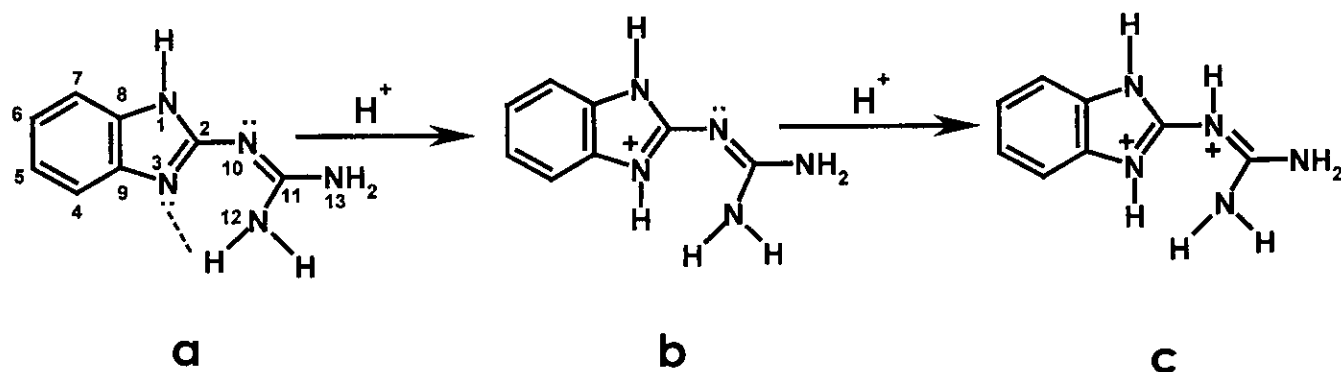


Figura 2.4. Protonación del 2GB^[61].

Tabla 2a. RMN- ^1H (δ en ppm) en DMSO- d_6 , con TMS como referencia externa^[61]

Compuesto	NH-1, 3	4-H	5-H	6-H	7-H	NH-10	NH ₂ -12, 13
a	11.12	7.20	6.92	6.92	7.20	-	6.89
b	12.48	7.65	7.42	7.42	7.65	-	8.55
c	12.72	8.54	8.42	8.42	8.54	10.02	8.32

Tabla 2b. RMN- ^{13}C (δ en ppm) en DMSO- d_6 , con TMS como referencia externa^[61]

Compuesto	C-2	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-11
a	158.90	111.69	119.36	119.36	112.69	135.70	135.70	158.73
b	143.84	113.65	125.00	125.00	113.65	130.77	130.77	155.71
c	139.20	113.50	127.05	127.05	113.50	128.17	128.17	154.03

2.3 Protonación del 2GB en estado sólido

Durante la realización de la presente tesis, se obtuvieron monocristales del compuesto $[(2GB^+)(OAc)(H_2O)]$ (figura 2.5) siguiendo el método de síntesis de la sección 4.3.3.1 (los datos cristalográficos aparecen en el apéndice A). En este compuesto la protonación del 2GB se lleva a cabo en el N(10) y no en el N(3), como se observa en disolución. Este hecho es consistente con los resultados obtenidos a partir de cálculos mecánico-cuánticos semiempíricos de tipo INDO, sobre la molécula del 2GB, realizados por el grupo de Acerete^[60], quienes informan que al optimizar las formas protonadas de los tautómeros A y B, siempre se obtiene la molécula del 2GB protonada en el N(10).

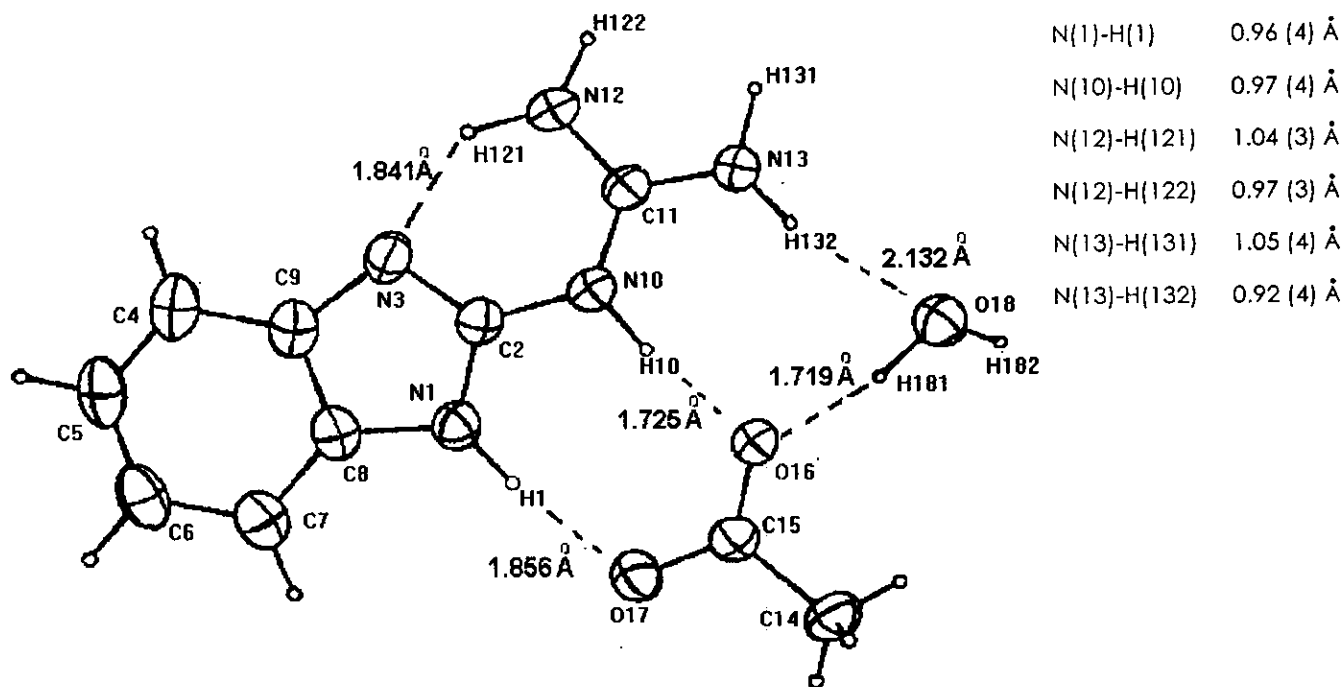


Figura 2.5. Diagrama ORTEP del compuesto (I) $[(2GB^+)(OAc)(H_2O)]$ y distancias N-H

En este compuesto, se observa la formación de dos tipos de puentes de hidrógeno: a) intermoleculares, en los que participan los oxígenos del ion acetato (**O(16)---H(10)**, **O(17)---H(11)**) y el oxígeno de una molécula de agua (**O(18)---H(132)**) y b) un enlace intramolecular entre el nitrógeno imidazólico y un hidrógeno de la porción guanidínica (**N(3)---H(121)**). La formación de estos puentes de hidrógeno le dan estabilidad al compuesto y propician la protonación en el N(10).

Si comparamos los ángulos y distancias informados en la literatura a partir de la difracción de rayos-X del 2GBI⁶⁴¹ y los del compuesto (I)[(2GB⁺)(OAc)(H₂O)] (tablas 2c y 2d), podemos observar que la distancia **N(10)-C(11)** pierde el carácter de doble enlace en el compuesto(I) debido a la protonación del N(10) y ahora la distancia **N(3)-C(2)** incrementa su carácter de doble enlace. Las distancias **N(1)-C(2)**, **N(12)-C(11)** y **N(13)-C(11)** son menores en el compuesto (I) con respecto a las mismas distancias en el 2GB, debido a que los hidrógenos de estos nitrógenos forman las interacciones por puentes de hidrógeno discutidas previamente. Los valores de estas distancia aparecen en la tabla 2c.

Tabla 2c. Distancias interatómicas seleccionadas del 2GBI⁶⁴¹ y del compuesto (I)[(2GB⁺)(OAc)(H₂O)]

Distancias Interatómicas (Å)	2GBI ⁶⁴¹	(I)[(2GB ⁺)(OAc)(H ₂ O)]
N(1) - C(2)	1.371 (3)	1.354(4)
N(1) - C(8)	1.388 (3)	1.393(4)
N(3) - C(2)	1.339 (3)	1.317(4)
N(3) - C(9)	1.405 (3)	1.398(4)
N(10) - C(2)	1.373 (3)	1.379(4)
N(10) - C(11)	1.321 (4)	1.344(4)
N(12) - C(11)	1.350 (4)	1.320(4)
N(13) - C(11)	1.357 (4)	1.330(4)

De la misma manera, debido a las interacciones por puente de hidrógeno presentes en el compuesto (I), los ángulos de enlace más afectados son los relacionados con el puente de hidrógeno intramolecular **N(3)---H(121): C(2)-N(10)-C(11)**, **N(3)-C(2)-N(10)** y **N(10)-C(11)-N(12)** y con el puente de hidrógeno intermolecular **H(1)---O(17): N(1)-C(8)-C(7)**, (tabla 2d).

Tabla 2d. Ángulos de enlace seleccionados del 2GBI⁶⁴¹ y del compuesto (I)[(2GB⁺)(OAc)(H₂O)]

Ángulos de enlace (^o)	2GBI ⁶⁴¹	[(2GB ⁺)(OAc)(H ₂ O)]
C(2)-N(1)-C(8)	107.9 (2)	105.3(3)
C(2)-N(10)-C(11)	120.5 (2)	124.7(3)
C(2)-N(3)-C(9)	104.6 (2)	103.4(3)
N(3)-C(9)-C(8)	110.4 (2)	110.2(3)
N(3)-C(2)-N(10)	130.5 (2)	126.3(3)
N(3)-C(9)-C(4)	130.6 (2)	129.5(3)
N(1)-C(2)-N(10)	117.3 (2)	118.5(3)
N(1)-C(8)-C(7)	104.9 (2)	131.2(3)
N(1)-C(2)-N(3)	112.2 (2)	115.2(3)
N(1)-C(8)-C(9)	104.9 (2)	105.9(3)
N(10)-C(11)-N(12)	125.4 (2)	121.2(3)
N(10)-C(11)-N(13)	116.7 (2)	118.7(3)

2.4 Caracterización del 2GB por espectroscopía IR

La molécula del 2GB se ha caracterizado mediante la espectroscopía vibracional, en la región del IR^[65-67]. Sin embargo, esa caracterización resulta ambigua y poco convincente. Por esa razón fue necesario llevar a cabo una asignación más detallada de las principales bandas vibracionales en el IR medio (tabla 2e), de la molécula del 2GB. Su espectro de IR se muestra en la figura 2.6.

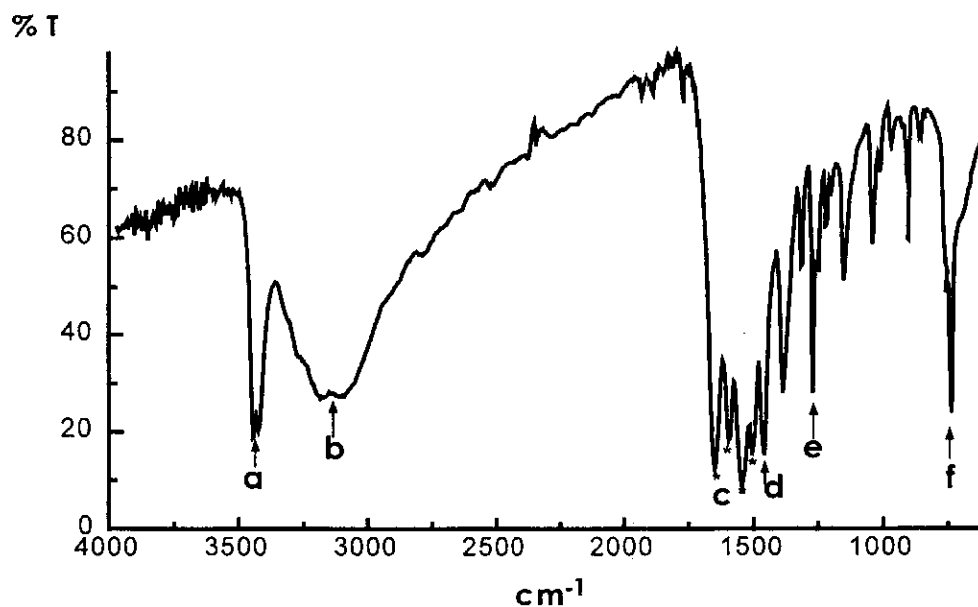


Figura 2.6. Espectro de IR del 2GB tomado en pastilla de KBr.

Tabla 2e. Principales vibraciones en el IR medio, de la molécula del 2GB

Vibración	Número de onda (cm ⁻¹)
(a) $\nu(\text{NH}_2)$ del gd.	3444
(b) $\nu(\text{NH}) + \nu(\text{CH})$ del bz	3140
*c) $\delta(-\text{NH}_2)$, $\nu_s(\text{C}=\text{N})$ del gd. y $\nu(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{NH})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ del bz	1648, 1598 1540, 1508
(d) $\nu_a(\text{N}-\text{C}-\text{N})$ del gd	1460
(e) $\nu_s(\text{anillo})$	1274
(f) $\delta(\text{CH})$ bz fuera del plano	740

*c está formada por las cuatro bandas designadas con el asterisco.

2.5 Estudio teórico-conformacional del 2GB

Se han hecho estudios por diferentes métodos de cálculo mecánico-cuánticos, semiempíricos como son: MMX, CNDO, MNDO y PM3^[68], para determinar la energía relativa (con respecto al tautómero A) de los diferentes isómeros del 2GB (figura 2.7), a partir del tautómero B. Con los cuatro métodos semiempíricos empleados, se encontró, que la estructura del tautómero A es siempre la más favorecida energéticamente hablando, siguiendo la tendencia: $A > B V > B II \approx B I > B III > B IV$. Este hecho se ha interpretado en función de la estabilización de puentes de hidrógeno en las estructuras de A, B I, B II, B III y BV, lo que genera una estabilidad adicional en la molécula. Sin embargo, al calcular la barrera rotacional entre el isómero B II y el isómero B IV (el menos estable), se encontró que ésta es menor a 17 kcal/mol, por lo que aún cuando los valores de energía relativa establecen el predominio de A, esto no impide que bajo condiciones de reacción adecuadas se establezca el isómero B IV. Los valores de energía relativa entre las diferentes configuraciones se muestran en la tabla 2f.

Tabla 2f. Energía relativa entre las distintas configuraciones del 2GB en Kcal/mol^[68]

Estructura	MMX	CNDO	MNDO	PM3
A	0.00	0.00	0.00	0.00
B I	2.09	4.94	13.52	11.06
B II	2.04	5.39	12.76	9.15
B III	12.66	5.93	14.46	13.12
B IV	15.50	10.07	18.93	19.24
B V	2.44	5.39	11.22	8.41

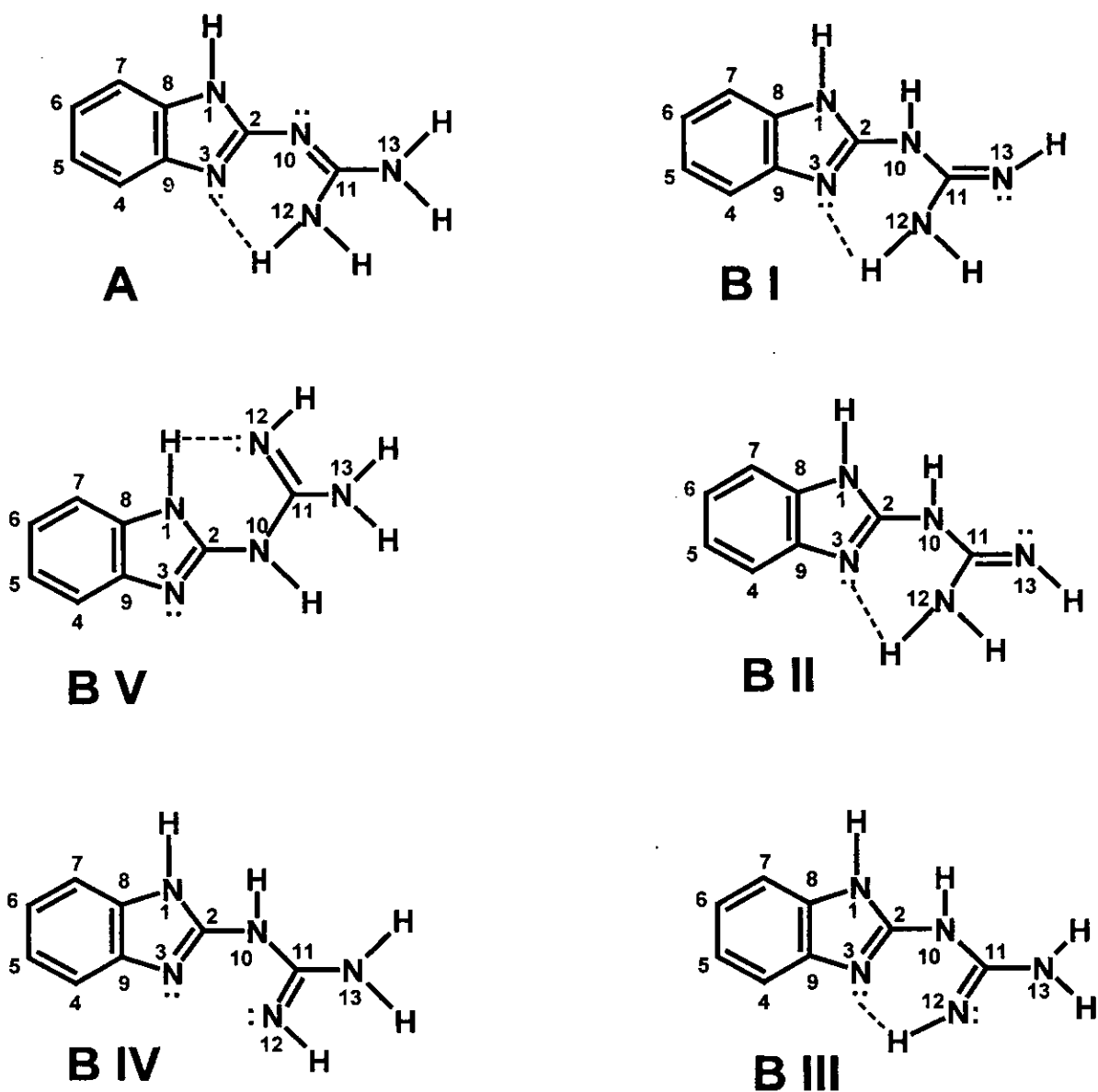


Figura 2.7. Tautómero A y los diferentes isómeros del tautómero B.^[68]

Con respecto a la posibilidad de que el 2GB se coordine a un ion metálico, en la figura 2.7 puede observarse que el isómero IV, es la única de las estructuras que por la localización de los pares libres de los dos nitrógenos sp^2 (tanto del grupo bencimidazol como del grupo guanidino) puede coordinarse al ion metálico, actuando como ligante bidentado y por razones estereoquímicas y electrónicas, probablemente el isómero V, es el que actúe como ligante monodentado.

2.6 El 2GB en compuestos de coordinación

Principalmente, en las décadas de los años cuarenta y sesenta, diferentes grupos de investigación hindúes, llevaron a cabo la síntesis y caracterización por espectroscopia IR, espectroscopia de absorción electrónica y análisis elemental, de compuestos de coordinación de Cr (III), Hg (II), Pd(II), V(IV), Ni(II), Co(II) y Cu(II) con el ligante 2GB^[55, 65, 69-75]. En todos los casos se sugirió que el 2GB se coordinaba de manera bidentada al metal y que la geometría de los compuestos, podía ser octaédrica o cuadrada, dependiendo del ion metálico del que se tratara.

Sin embargo, en ninguno de esos trabajos se llevó a cabo un estudio detallado de las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación, ni tampoco se informa sobre el estudio estructural a partir de la difracción de rayos-X de monocristal, de alguno de los compuestos.

Resultados y discusión

En este capítulo se discuten todos los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas espectroscópicas (y cálculos mecánico-cuánticos semiempíricos), aplicadas en la caracterización de los compuestos estudiados en esta tesis.

La sección 3.1 trata sobre los compuestos de coordinación de Ni(II) con el ligante 2GB. La discusión de éstos se lleva a cabo en el siguiente orden: análisis elemental y momento magnético efectivo, espectroscopía IR, espectroscopía electrónica, difracción de rayos-X, propiedades magnéticas, espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (RPE) y finalmente, se hace la discusión de los resultados obtenidos a partir de cálculos mecánico-cuánticos semiempíricos, del tipo PM3 de los compuestos $[\text{Ni}(\text{2GB})_2]^{2+}$ y $[\text{Ni}(\text{2GB}^-)_2]$. La sección 3.2, trata sobre los compuestos de coordinación de Cu(II) con el ligante 2GB, la discusión de resultados se lleva a cabo en el mismo orden que se siguió para los compuestos de níquel. Sin embargo, en este caso no se obtuvieron monocristales adecuados para llevar a cabo la difracción de rayos-X y no se realizaron cálculos teóricos sobre los compuestos de cobre.

También se llevó a cabo la síntesis y caracterización mediante las mismas técnicas espectroscópicas, de un compuesto de Zn(II) y un compuesto de Cd(II). Éste último fue empleado como matriz diamagnética de Cu(II). Los resultados obtenidos se discuten en la sección 3.3.

En la sección 3.4 se lleva a cabo una comparación del comportamiento electrónico y magnético del ligante 2GB con relación a moléculas similares. Finalmente, en la sección 3.5, se da la explicación del paramagnetismo de los compuestos de coordinación de Ni(II)-2GB con geometría cuadrada, a partir de los resultados previamente discutidos.

3.1 Compuestos con Ni (II)

3.1.1 Compuestos de coordinación de Ni (II) con el ligante 2GB

Se sintetizaron 7 compuestos de coordinación a partir de diferentes sales metálicas de Ni(II) y el ligante 2GB, siguiendo el método de síntesis que se describe en la sección 4.2. De acuerdo a los resultados de análisis elemental y termogravimétrico de cada uno de ellos, se propusieron las fórmulas mínimas que aparecen en la siguiente tabla. También se presentan los momentos magnéticos efectivos de cada compuesto.

Tabla 3a. Análisis elemental y momentos magnéticos efectivos, del ligante 2GB y de los compuestos de coordinación de Ni(II)-2GB

Compuesto	Análisis elemental Encontrado (Calculado)			χ_{cT} %(0.375)*	μ_{ef} (MB)
	%C	%H	%N		
C ₈ H ₉ N ₅ (2GB) amarillo	54.84 (54.83)	5.17 (5.18)	39.97 (39.99)	—	0.00
(1) [Ni(2GB) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O rojo	38.30 (38.58)	4.10 (4.05)	27.40 (28.12)	0.2867 (76.45)	1.51
(2) [Ni(2GB) ₂]Br ₂ ·3H ₂ O rojo	30.95 (30.85)	3.52 (3.88)	22.53 (22.48)	0.2905 (77.46)	1.52
(3) [Ni(2GB) ₂](NO ₃) ₂ cristales rojos	36.55 (36.04)	3.39 (3.40)	31.33 (31.52)	0.2458 (65.54)	1.40
(4) [Ni(2GB) ₂](OAc) ₂ rojo	45.80 (45.56)	4.60 (4.58)	26.08 (26.56)	0.3262 (86.98)	1.61
(5) [Ni(2GB) ₂]SO ₄ ·5H ₂ O rojo	32.58 (32.29)	3.97 (4.74)	23.53 (23.91)	0.1415 (37.77)	1.06
(6) [Ni(2GB) ₂](NCS) ₂ ·H ₂ O azul	39.98 (39.80)	3.71 (3.71)	30.87 (30.94)	1.3696	3.31
(7) [Ni(2GB) ₂]·CH ₃ OH cristales rojos	46.30 (46.03)	4.73 (4.41)	32.45 (32.87)	—	0.00

* χ_c es la susceptibilidad molar (χ_M), corregida con las constantes de Pascal (χ_D) y con el valor del TIP para el níquel ($N\alpha = 100 \times 10^{-6}$). $\chi_c = \chi_M - \chi_D - N\alpha$

* porcentaje de χ_{cT} de los compuestos, con respecto al χ_T de un electrón desapareado (0.375), suponiendo $g=2.000$.

De la tabla anterior se puede destacar lo siguiente:

- En todos los compuestos se coordinan dos moléculas de 2GB a cada ion metálico.
- El momento magnético efectivo (μ_{ef}) del compuesto (6), es característico de una geometría octaédrica (2.9 a 3.4 MB).^[76a, 77a]
- En el compuesto 7, las dos moléculas de ligante coordinadas al metal, se encuentran desprotonadas, generando el anion 2-guanidinobencimidazolato (2GB⁻), quien neutraliza la carga del Ni(II). Este es el único compuesto diamagnético.
- El resto de los compuestos (1-5), poseen $\mu_{\text{ef}} \neq 0$ (los valores de μ_{ef} que aparecen en la tabla 3a corresponden al de los compuestos recién sintetizados). Sin embargo, estos valores no corresponden ni al de compuestos tetraédricos (3.5 a 4.1 MB)^[76a, 77b], ni al de compuestos octaédricos, sino que son cercanos al de un electrón desapareado (1.73 MB). En la última columna se muestra el valor del producto $\chi_c T$ para cada uno de estos compuestos y el porcentaje en relación al $\chi_c T$ característico de un electrón desapareado suponiendo $g = 2.000$ (0.375). Estos porcentajes no son despreciables, ya que van de 37.77% a 86.98% y por lo tanto deben tomarse en cuenta.

3.1.2 Caracterización de los compuestos por espectroscopia IR

Como se mencionó en la sección 2.4, en el espectro IR del ligante se observan como señales principales:

- Una banda intensa en 3444 cm^{-1} debida a la vibración $\nu(\text{N-H} \cdots \text{N})$ del grupo guanidino^[66], seguida por una banda ancha centrada en 3140 cm^{-1} de intensidad media, que es la envolvente de las vibraciones [$\nu(\text{N-H}) + \nu(\text{C-H})$] del bencimidazol.
- En la región de 1648 a 1508 cm^{-1} se definen cuatro bandas. Dos de ellas, con mayor contribución del grupo guanidino: $\delta(-\text{NH}_2)$ en 1648 cm^{-1} (de intensidad fuerte) y $\nu_s(\text{C=N})$ en 1598 cm^{-1} (de intensidad media) y las dos restantes, con mayor contribución del grupo bencimidazol: [$\nu(\text{C=N}) + \delta(\text{N-H})$] en 1540 cm^{-1} (de intensidad fuerte) y $\nu(\text{anillo})$ en 1508 cm^{-1} (de intensidad media). Estas señales se modifican en los espectros de IR de los compuestos de coordinación (tabla 3.b),

debido a la coordinación del ion metálico y a que el ligante adopta la conformación del isómero IV (ver sección 2.5) cuando se encuentra como quelato.

Tabla 3.b. Principales vibraciones en el IR medio, de los compuestos de coordinación de Ni(II)-2GB

Compuesto	$\nu_s(\text{N-H})$ bz $\nu_s(\text{C-H})$ bz $\nu(\text{N-H} \cdots \text{N})$ gd cm ⁻¹		Guanidino $\delta(-\text{NH}_2)$, $\nu_s(\text{C=N})$,	Benzimidazol $\nu_s(\text{C=N}) + \delta(\text{N-H})$ $\nu(\text{anillo})$ cm ⁻¹
	C ₈ H ₉ N ₅ (2GB)	3444	3140	1648, 1598
(1) [Ni(2GB) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O	3360		1665, 1630	1584, 1560
(2) [Ni(2GB) ₂]Br ₂ ·3H ₂ O	3350		1660, 1630	1580, 1560
(3) [Ni(2GB) ₂](NO ₃) ₂ ^a	3378		1680, 1640	1590, 1570
(4) [Ni(2GB) ₂](OAc) ₂	3370		1670, 1645	1550 ^b
(5) [Ni(2GB) ₂]SO ₄ ·5H ₂ O ^c	3328		1684, 1634	1590, 1570
(6) [Ni(2GB) ₂](NCS) ₂ ^d	3412		1666, 1622	1584, 1561
(7) [Ni(2GB) ₂]·CH ₃ OH ^e	3374		1660, 1610	1572
	3386 ^e			

^a Se observa una banda intensa en 1385 cm⁻¹, debida a la vibración $\nu(\text{N=O})$ del NO₃⁻ iónico [79a].

^b Con contribución de la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ del grupo acetato [78b, 79b].

^c Se observa una banda intensa en 1113 cm⁻¹ debida a la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{S=O})$ del SO₄²⁻ iónico [78c, 79c].

^d Se observa una banda intensa en 2111 cm⁻¹, que indica la posible coordinación del ion SCN⁻ a través del N [78d, 79d].

^e Se presenta una señal fina e intensa, debida a la vibración $\nu(\text{H-O})$ del CH₃OH libre, en 3386 cm⁻¹ [78e].

En el caso particular de los complejos de Ni(II), se observan dos tipos de comportamientos en el IR medio.

El primero de ellos se presenta en los compuestos 1-6. En sus espectros de IR (figura 3.1) la primera banda asignada a la vibración $\nu(\text{N-H} \cdots \text{N})$ del grupo guanidino se desplaza hacia menor energía. La segunda banda, ahora con mayor contribución de la vibración $\nu(\text{N-H} \cdots \text{N})$ del grupo guanidino, se define y se desplaza hacia mayor energía. En el espectro de IR del compuesto (5) solamente se observa una banda ancha centrada en 3328 cm^{-1} debido al agua de cristalización presente en éste. Para todos estos compuestos, las bandas correspondientes a las vibraciones del grupo guanidino $\delta(-\text{NH}_2)$ y $\nu_s(\text{C=N})$ se desplazan hacia mayor energía (ca $1665, 1622 \text{ cm}^{-1}$) con respecto a la posición que presentan en el IR del ligante, sin coordinar. La primera banda conserva su intensidad, sin embargo, la segunda disminuye considerablemente, ya que el nitrógeno de la porción guanidínica N(12), es uno de los sitios de coordinación. De igual forma, las bandas asignadas a las vibraciones del bencimidazol [$\nu(\text{C=N}) + \delta(\text{N-H})$] y $\nu(\text{anillo})$, se observan desplazadas hacia mayor energía. La primera de ellas, con contribución de $\nu(\text{C=N})$, disminuye considerablemente su intensidad, debido a que el N(3) del bencimidazol es el segundo sitio de coordinación. La segunda banda conserva su intensidad.

El compuesto (6), la única especie hexacoordinada, es un caso particular dentro de este grupo de compuestos (figura 3.2). En su espectro de IR se definen las tres bandas debidas a la vibración $\nu(\text{N-H} \cdots \text{N})$ del grupo guanidino, las cuales aparecen en $3412, 3319$ y 3226 cm^{-1} . La banda asignada a la vibración $\nu(\text{C-N})$ del ion $\cdot\text{NCS}$, se observa en 2111 cm^{-1} , lo que indica que la coordinación se lleva a cabo a través del nitrógeno^[78d, 79d]. El resto del comportamiento en el IR para este compuesto, es similar al descrito previamente.

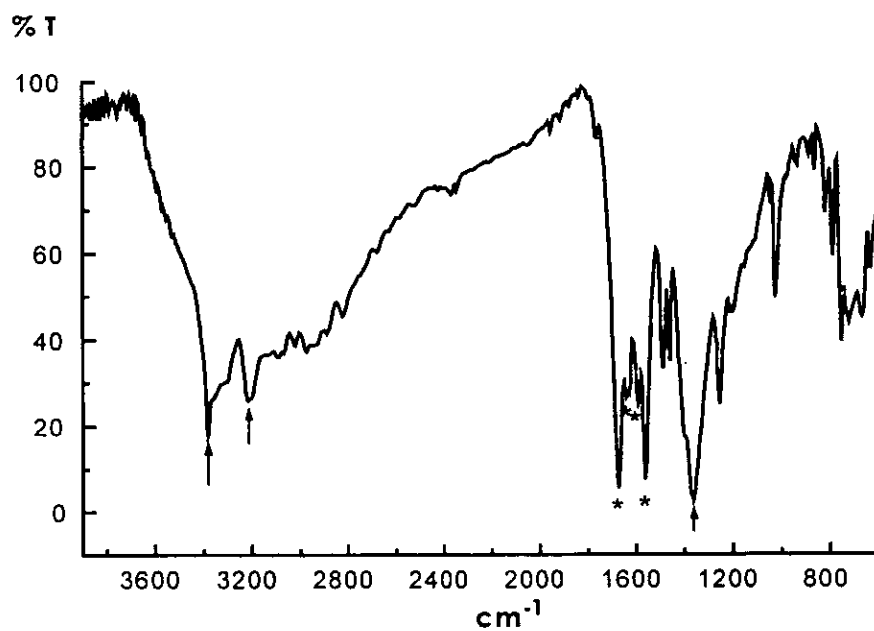


Figura 3.1. Espectro de IR del compuesto (3) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$ tomado en pastilla de KBr

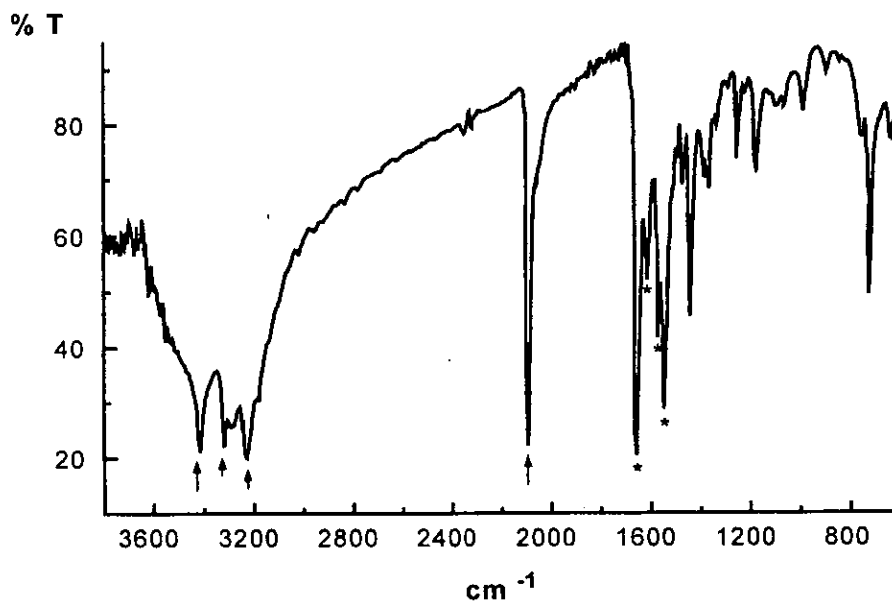


Figura 3.2. Espectro de IR del compuesto (6) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2(\text{NCS})_2]$ tomado en pastilla de KBr

El segundo tipo de comportamiento se observa en el compuesto 7, en donde el ligante se encuentra como anión ($2GB^-$). En su espectro IR (figura 3.3), se observan dos de las bandas asignadas a las vibraciones $\nu(N-H \cdots N)$ del grupo guanidino en 3432 y 3374 cm^{-1} y una banda más fina y más intensa que las anteriores, asignada a la vibración $\nu(O-H)_{st}$ del metanol libre^[78a], en 3386 cm^{-1} . Las bandas asignadas a las vibraciones $\delta(-NH_2)$ y $\nu_s(C=N)$ del grupo guanidino se desplazan hacia mayor energía, sin embargo en este caso, la primera disminuye en intensidad y la segunda prácticamente la conserva. La banda asignada a las vibraciones [$\nu(C=N) + \delta(N-H)$] del bencimidazol, no se observa debido a la desprotonación en el N(1) y a la coordinación del metal en el N(3) del bencimidazol. La señal asignada a la vibración $\nu(\text{anillo})$ del bencimidazol, se desplaza a mayor energía y conserva su intensidad.

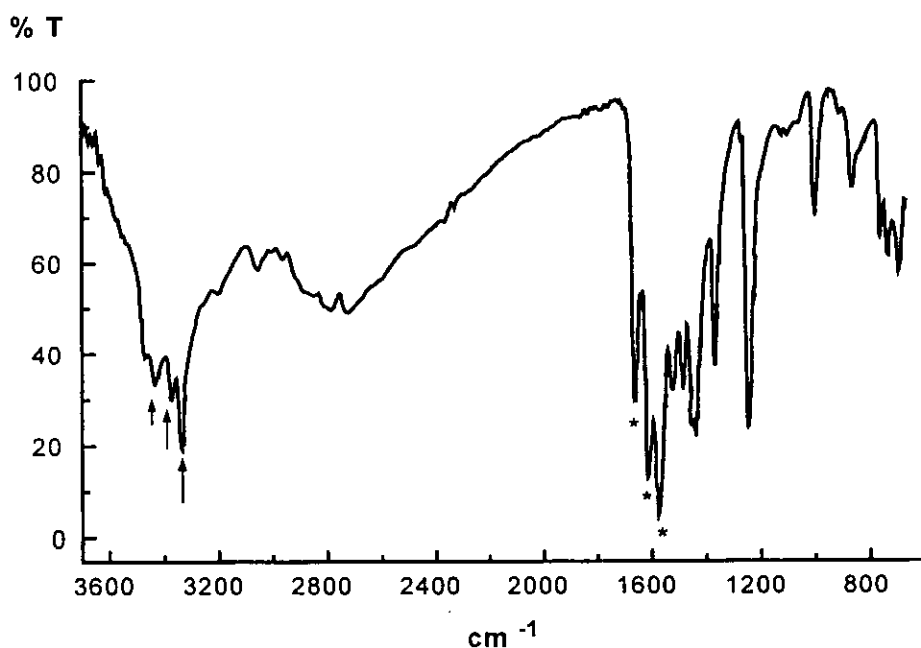


Figura 3.3. Espectro de IR del compuesto (7) $[Ni(2GB^-)_2] \cdot CH_3OH$ tomado en pastilla de KBr

3.1.3 Caracterización por espectroscopía electrónica de absorción de los complejos de Ni (II).

En los espectros electrónicos de absorción en estado sólido (reflectancia difusa) de los compuestos tetracoordinados (1-5 y 7), se observa una banda con un máximo de absorción, que se encuentra dentro del intervalo de energía donde se presenta la transición $\nu_2 \ ^1A_{1g} \leftarrow \ ^1A_{2g}$, (600 a 450 nm)^[76a, 77b, 80a] característica de los compuestos de Ni(II) con geometría cuadrada (tabla 3c). Es importante mencionar que en los espectros de todos estos compuestos, no se observa ninguna otra banda de absorción asignable a transiciones electrónicas de tipo d-d, que pudiera sugerir la existencia de una mezcla de compuestos de Ni (II) con geometría cuadrada y geometría tetraédrica, o bien la presencia de algún otro metal de transición.

El compuesto (6) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2(\text{NCS})_2]$ es la única especie hexacoordinada de Ni (II), que se obtuvo en la serie de compuestos sintetizados. En su espectro de absorción en estado sólido (figura 3.4) se observan las tres transiciones esperadas para un compuesto de Ni(II) con geometría octaédrica^[76b, 77c, 78b]: $\nu_1 \ ^3T_{2g}(\text{F}) \leftarrow \ ^3A_{2g}(\text{F})$ (1155 nm), $\nu_2 \ ^3T_{1g}(\text{F}) \leftarrow \ ^3A_{2g}(\text{F})$ (594 nm) y $\nu_3 \ ^3T_{1g}(\text{P}) \leftarrow \ ^3A_{2g}(\text{F})$ (388 nm).

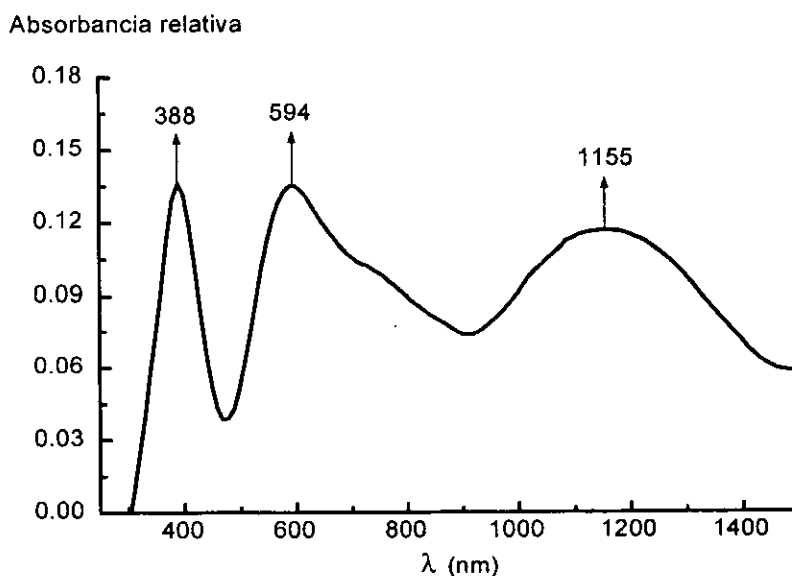


Figura 3.4. Espectro electrónico de absorción en estado sólido del compuesto (6) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2(\text{NCS})_2]$

Tabla 3c. Longitudes de onda de las bandas de absorción correspondiente a las transiciones d-d, tomadas del espectro electrónico en estado sólido de los compuestos Ni(II)-2GB

Compuesto	λ_m (nm)	λ_g (nm)	E_g (eV)*
(1) [Ni(2GB) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O	468	630.74	1.9626
(2) [Ni(2GB) ₂]Br ₂ ·3H ₂ O	486	640.00	1.9342
(3) [Ni(2GB) ₂](NO ₃) ₂ ·	478	641.00	1.9311
(4) [Ni(2GB) ₂](OAc) ₂	487	632.70	1.9565
(5) [Ni(2GB) ₂]SO ₄ ·5H ₂ O	471	632.10	1.9584
(6) [Ni(2GB) ₂](NCS) ₂	388 594 1155	1430	0.8656
(7) [Ni(2GB*) ₂]·CH ₃ OH	478	692.00	1.7888

λ_m , es la longitud de onda correspondiente al máximo de la banda de absorción.

λ_g , es la longitud de onda del gap (diferencia HOMO-LUMO)

E_g es la energía del gap

En la tabla anterior se puede ver que los máximos de absorción coinciden en los compuestos (3) [Ni(2GB)₂](NO₃)₂ (paramagnético) y (7) [Ni(2GB*)₂]·CH₃OH, (diamagnético). Sin embargo, al comparar ambos espectros (figura 3.5), se puede apreciar que el ancho de banda es mayor para el compuesto (7).

El ancho de la banda del espectro de absorción electrónica, se ha relacionado directamente con la diferencia de energías entre los orbitales HOMO-LUMO, gap (L. E. Brus[♥], 1983, 1984)^[81-83] de la siguiente manera. La energía del gap, E_g , esta dada por la siguiente ecuación:

$$E_g = h\nu_g = hc/\lambda_g$$

* 1eV= 23.063 Kcal = 96.5 Kjoules

♥ L. Brus aplicó este modelo a materiales semiconductores, sin embargo es un modelo más poderoso que puede aplicarse con buenos resultados, en estos sistemas.

Donde:

E_g es la energía del *gap* (diferencia HOMO-LUMO)

h es la constante de Planck (4.14×10^{-15} eV)

ν_g es la frecuencia relacionada con el *gap*

c es velocidad de la luz (2.99×10^8 m/s)

λ_g es la longitud de onda relacionada con el *gap*, en nm

Experimentalmente, de los espectros obtenidos por la técnica de reflectancia difusa, se obtuvo λ_g para todos los compuestos, a partir de la intersección de la tangente de la curva de absorción, con el eje de las longitudes de onda^[83], como se muestra en la figura 3.5.

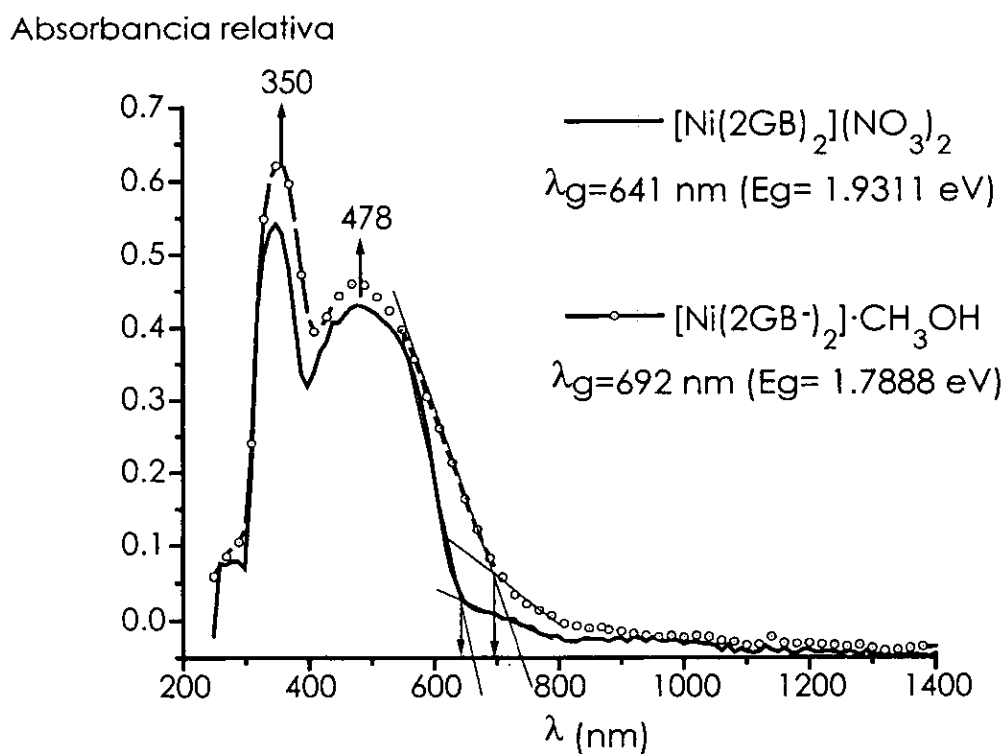


Figura 3.5. Espectro electrónico de absorción en estado sólido de los compuestos (3) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$ y (7) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Sustituyendo λ_g en la ecuación anterior, se obtiene, para los compuestos (3) y (7), las siguientes energías: $E_g(3) = 1.9311 \text{ eV}$ y $E_g(7) = 1.7888 \text{ eV}$. Estos valores son una

buena estimación del *gap*. En general, se puede observar en la tabla 3c, que los valores de E_g obtenidos a partir de los espectros de absorción electrónica en estado sólido, de los compuestos de Ni(II)-2GB, muestra el siguiente orden decreciente:

$$E_g(6)Oh \lll E_g(7)D_{4h} \text{ (diamagnético)} < E_g(1-5) D_{4h} \text{ (paramagnéticos)}$$

como era de esperarse, el compuesto con geometría octaédrica es quien posee un E_g menor. Sin embargo, contrariamente a lo esperado, los valores de E_g obtenidos para los compuestos con geometría cuadrada, paramagnéticos, son suficientemente grandes ($1.9485 \text{ eV} = 44.93 \text{ Kcal}$), como para pensar que existan electrones desapareados en el metal, que generen espines en estado triplete.

Por otro lado, todos estos compuestos son solubles únicamente en disolventes muy coordinantes como son DMSO y DMF, por lo que en disolución adquieren una geometría octaédrica (figura 3.6). En sus espectros UV-vis se pueden observar las tres transiciones características de compuestos de Ni(II), con esta geometría:

$\nu_1 \text{ } ^3T_{2g}(F) \leftarrow \text{}^3A_{2g}(F)$ (1032 nm), $\nu_2 \text{ } ^3T_{1g}(F) \leftarrow \text{}^3A_{2g}(F)$ (660 nm) y $\nu_3 \text{ } ^3T_{1g}(P) \leftarrow \text{}^3A_{2g}(F)$ (428 nm).

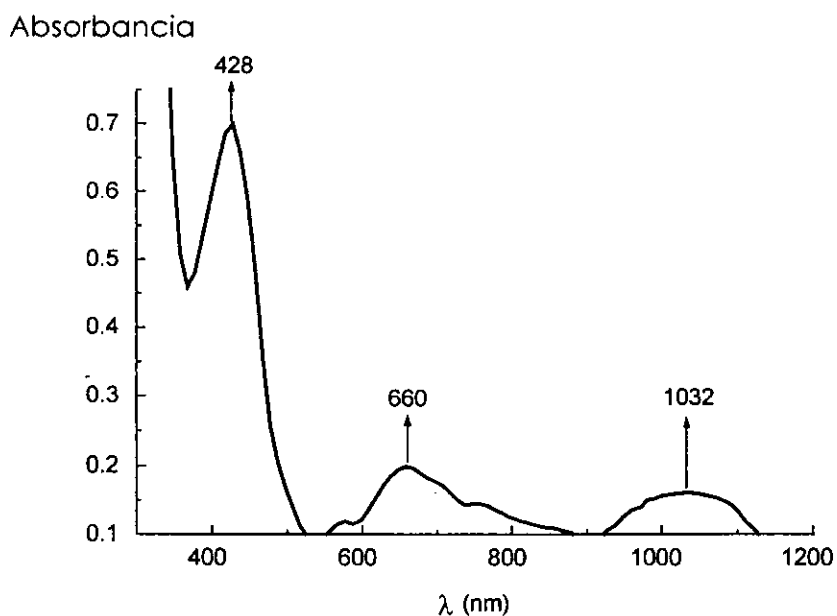


Figura 3.6. Espectro electrónico de absorción en disolución (DMSO) del compuesto (1)[Ni(2GB)₂]Cl₂·H₂O

A partir de los resultados anteriores, no es posible explicar el paramagnetismo observado en los compuestos 1 a 5, ya que sus espectros electrónicos en estado sólido, son característicos de compuestos de níquel (II) con geometría cuadrada. Es decir, que el paramagnetismo de éstos, no puede atribuirse, aparentemente, a distorsiones en la geometría, ni tampoco a la mezcla de compuestos con geometrías cuadrada y tetraédrica.

Por otro lado, la principal diferencia entre los espectros de absorción electrónica de las especies paramagnéticas y de la especie diamagnética, es que en esta última, el ancho de la banda de absorción es mayor. Lo que implica que el número de microestados permitidos, sea mayor.

Finalmente, la diferencia energética de los orbitales frontera, calculada a partir de los espectros electrónicos en estado sólido, de los compuestos con geometría cuadrada, descarta la posibilidad de que se lleve a cabo el desapareamiento de los electrones del metal y por lo tanto la generación de especies paramagnéticas.

No obstante, que los resultados anteriores sugieren que no existe una distorsión de la geometría alrededor del centro metálico, capaz de generar el paramagnetismo de los compuestos cuadrados, se llevó a cabo un estudio estructural (a partir de la difracción de rayos-X de monocristal) de los compuestos (3)[Ni(2GB)₂](NO₃)₂·y (7)[Ni(2GB·)₂].CH₃OH. Esto nos permitió comparar las diferencias estructurales, entre uno de los compuestos paramagnéticos y el compuesto diamagnético. Los resultados obtenidos se discuten en la siguiente sección.

3.1.4 Caracterización estructural por difracción de rayos-X

Siguiendo el método de síntesis descrito en la sección 4.2.3, se obtuvieron monocristales adecuados para llevar a cabo el estudio por difracción de rayos-X de los compuestos $(3)[Ni(2GB)_2](NO_3)_2$ (μ_{ef} de 1.4 MB) y $(7)[Ni(2GB^{\cdot-})_2]\cdot CH_3OH$ diamagnético. La difracción de rayos-X, reveló, que en ambos casos el Ni(II) se encuentra en una geometría perfectamente plana y que en el compuesto (7), los dos ligantes coordinados al metal están desprotonados en la posición N(1).

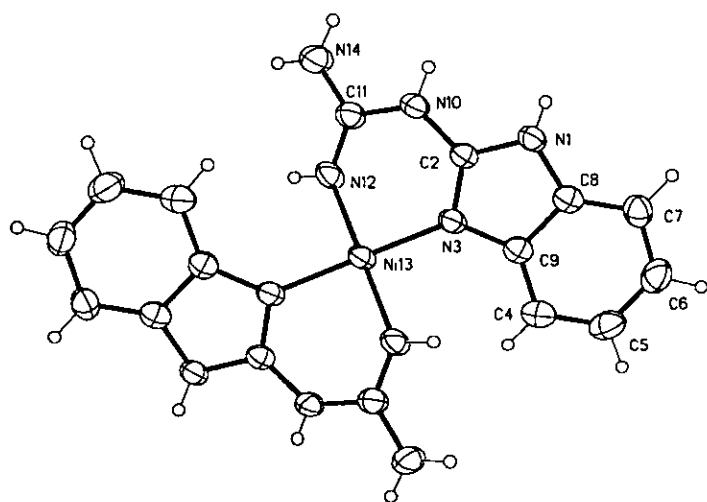
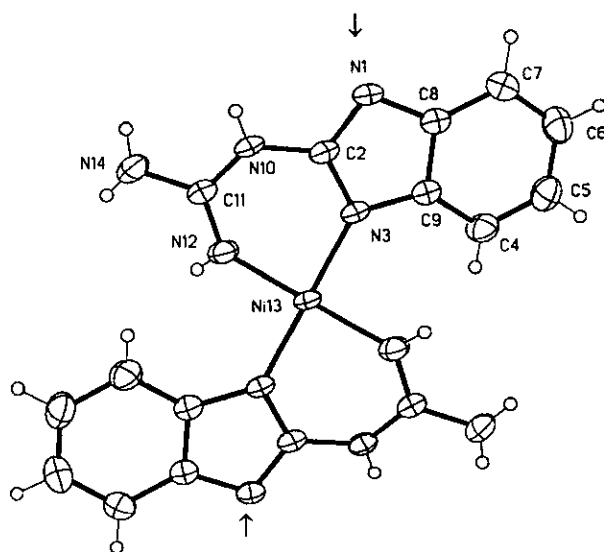


Figura 3.8. Diagrama ORTEP del compuesto $(7)[Ni(2GB^{\cdot-})_2]\cdot CH_3OH$

la flecha señala al N(1), que en este compuesto se encuentra desprotonado.

Figura 3.7. Diagrama ORTEP del compuesto $(3)[Ni(2GB)_2](NO_3)_2$



En general para ambos compuestos, los ángulos de enlace y las distancias interatómicas son muy similares.

En la tabla 3d se presentan algunas distancias interatómicas seleccionadas de los compuestos (3) y (7) donde se puede observar que no existe una gran diferencia estructural entre éstos. También se puede ver que existen dos distancias con carácter de doble enlace, localizadas entre N(3)=C(2) y C(11)=N(12).

Tabla 3d. Distancias interatómicas seleccionadas de los compuestos (3) y (7)

Distancias Interatómicas (Å)	(3) [Ni(2GB) ₂](NO ₃) ₂	(7) [Ni(2GB) ₂] ₂ ·CH ₃ OH
N(1) - C(2)	1.354 (7)	1.343 (4)
N(1) - C(8)	1.412 (7)	1.400 (4)
N(3) - C(2)	1.338 (6)	1.332 (4)
N(12) - C(11)	1.307 (7)	1.292 (4)
N(14) - C(11)	1.350 (8)	1.358 (5)
Ni(13) - N(3)	1.901 (5)	1.893 (2)
Ni(13) - N(12)	1.881 (4)	1.867 (3)

Si comparamos los ángulos que forma el metal, con los nitrógenos del ligante a los que se coordina en cada uno estos compuestos (tabla 3e), podemos ver claramente que la geometría alrededor del Ni es regular con respecto a un compuesto cuadrado y que éste se encuentra dentro del plano descrito por los cuatro nitrógenos coordinados, figura 3.9.

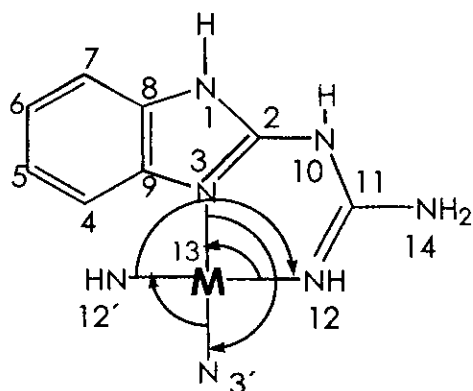


Tabla 3e. Ángulos de enlace N-Ni-N

Ángulos de enlace (°)	(3) [Ni(2GB) ₂](NO ₃) ₂	(7) [Ni(2GB) ₂] ₂ ·CH ₃ OH
N(3)-Ni(13)-N(3')	180.00	179.99
N(3)-Ni(13)-N(12)	91.3 (1)	91.9 (1)
N(3')-Ni(13)-N(12')	88.4 (1)	88.1 (1)
N(12)-Ni(13)-N(12')	179.99	179.99

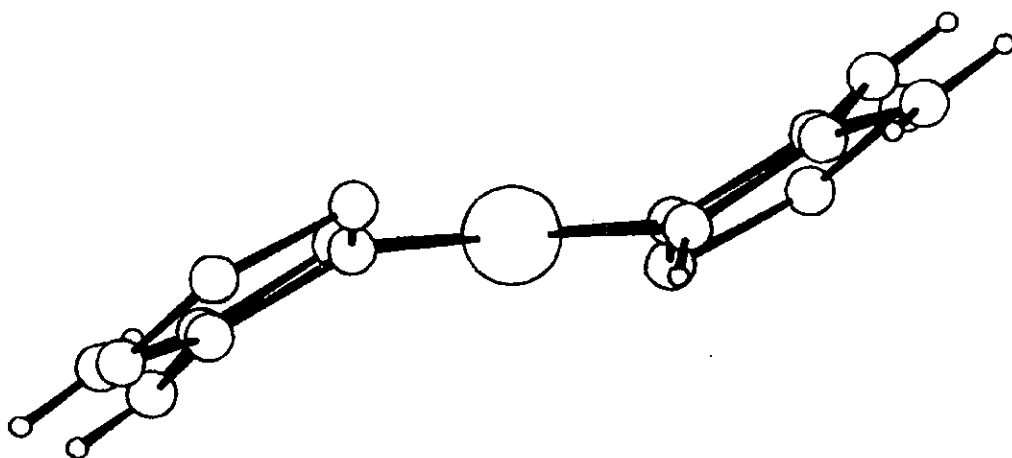


Figura 3.9. Vista lateral de la estructura cristalina del compuesto $(7)[Ni(2GB^-)_2] \cdot CH_3OH$, donde se observa que el centro metálico se encuentra perfectamente dentro del plano descrito por los cuatro nitrógenos coordinados.

Lo mismo ocurre en el compuesto $(3)[Ni(2GB)_2](NO_3)_2$.

Aún cuando la geometría alrededor del centro metálico sea cuadrada y perfectamente plana, en ambos compuestos, no debe descartarse la posibilidad de que se presenten interacciones intermoleculares de corto alcance, entre el metal y las moléculas vecinas, que pudieran favorecer la estabilización de un níquel en estado triplete.

Para comprobar o descartar esta posibilidad, se llevó a cabo un análisis minucioso de las celdas cristalinas de cada uno de los compuestos (figuras 3.10 y 3.11).

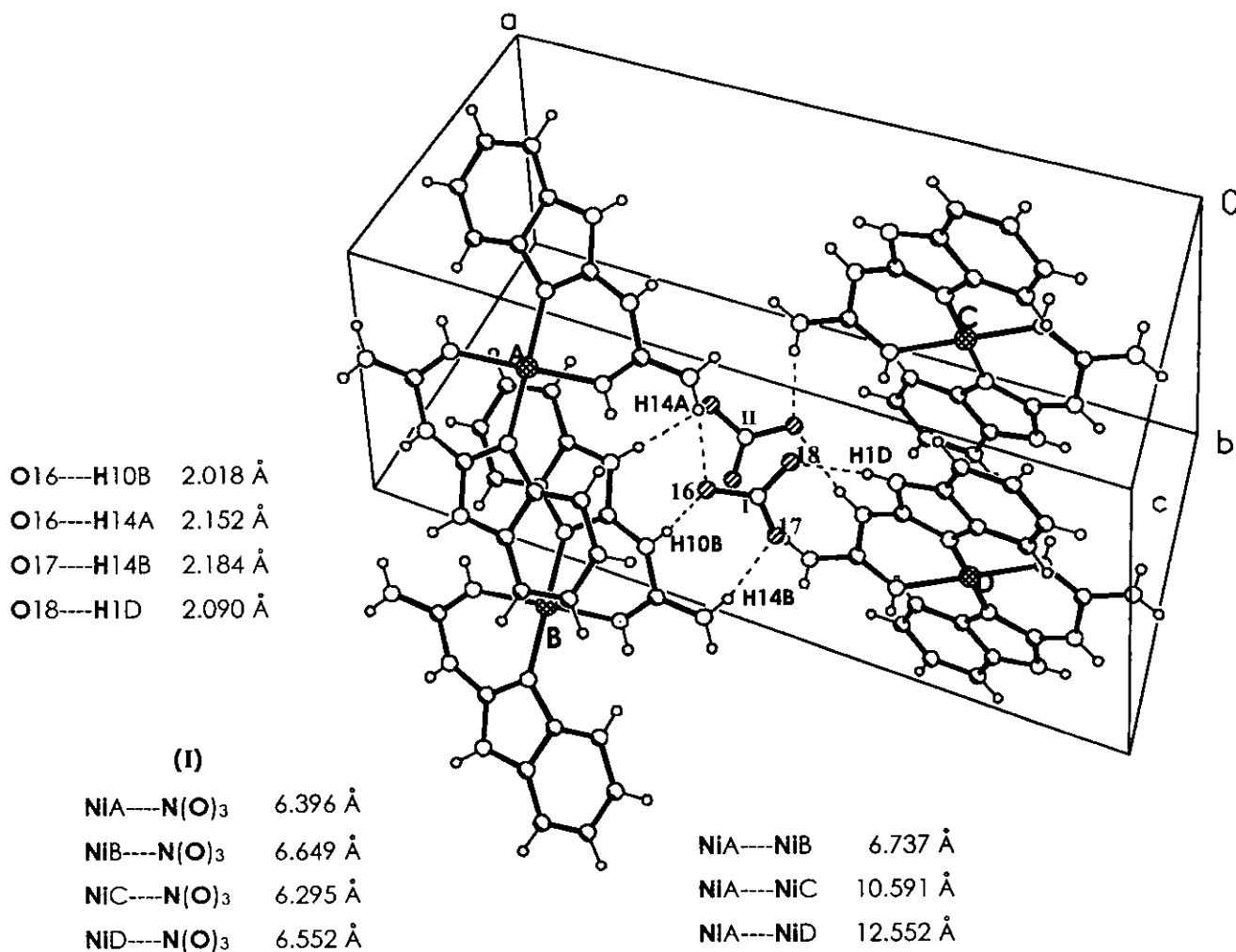


Figura 3.10. Celda unitaria del compuesto $(3)[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$ y distancias $\text{O} \cdots \text{H}$, $\text{Ni} \cdots \text{N}(\text{O})_3$ y $\text{Ni} \cdots \text{Ni}$

En el diagrama de la celda unitaria del compuesto (3) (figura 3.10), se observa la formación de puentes de hidrógeno en los que participan los oxígenos de los iones nitrato, estas distancias son en promedio, ligeramente más cortas (8.5%), que las informadas para compuestos similares^[84, 85]. Se determinaron las distancias entre los nitrógenos de éstos y los centros metálicos, encontrándose que son lo suficientemente grandes como para que se lleve a cabo una interacción $\text{Ni} \cdots \text{N}(\text{O})_3$. De igual forma, se determinaron las distancias entre los iones metálicos de las moléculas que conforman la celda. Éstos también se encuentran lo suficientemente alejados como para que se establezca una interacción $\text{Ni} \cdots \text{Ni}$.

En el diagrama de la celda cristalina del compuesto (7) $[\text{Ni}(\text{2GB}^-)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (figura 3.11), se observa la formación de puentes de hidrógeno entre el nitrógeno desprotonado N(1), de una molécula y el H-N(10) de otra.

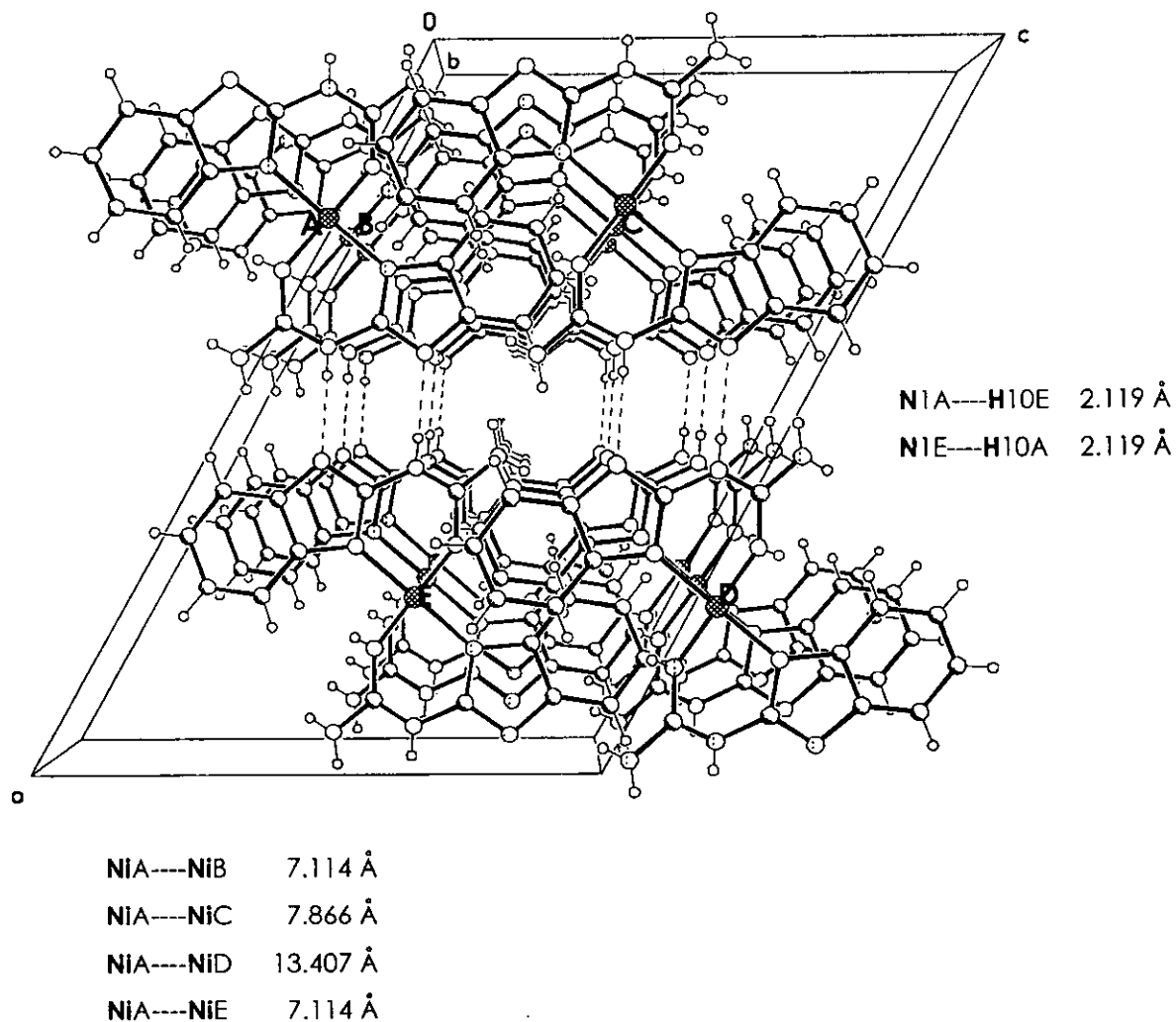


Figura 3.11. Celda unitaria del compuesto (7) $[\text{Ni}(\text{2GB}^-)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ y distancias N---H y Ni---Ni

En este caso, las distancias N---H son del mismo orden que las informadas en la literatura, para compuestos similares^[84, 85]. También se determinaron las distancias entre los iones metálicos de las moléculas que conforman la celda. Nuevamente se

observó que éstos se encuentran lo suficientemente alejados como para que se establezca una interacción **Ni---Ni**.

A partir de los resultados estructurales, discutidos en esta sección, no es posible explicar el comportamiento paramagnético observado en los compuestos 1-5. Hasta este momento se puede decir, que al menos en los compuestos (3) y (7), el centro metálico se encuentra en una geometría cuadrada regular y que en ninguno de ellos se establecen interacciones intermoleculares de corto alcance, entre el metal y las moléculas vecinas. Esto implica que el paramagnetismo de los complejos cuadrados de Ni(II)-2GB, no es el resultado de distorsiones en la geometría.

Para tratar de determinar el tipo de orden magnético que presentan los compuestos de Ni(II)-2GB, se llevó a cabo un estudio de susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura, en los compuestos (6)[Ni(2GB)₂(NCS)₂·H₂O (octaédrico) y (3)[Ni(2GB)₂](NO₃)₂ (cuadrado, paramagnético). Se eligió el compuesto (3), debido a que de éste se tiene mayor información estructural. Los resultados obtenidos se discuten a continuación.

3.1.5 Propiedades magnéticas de los complejos de Ni (II)

Las medidas de susceptibilidad magnética molar (X_M) a temperatura variable, realizadas en el intervalo de temperaturas de 240 a 4 K, del compuesto (6)[Ni(2GB)₂(NCS)₂·H₂O, sugieren que se trata de un complejo mononuclear. En la figura 3.12 se puede observar que el producto $X_M T$ permanece prácticamente constante en el intervalo de 240 a 30 K, registrando un valor de 1.38 cm³mol⁻¹K. Sin embargo, ese producto decrece en el intervalo de temperaturas de 20 a 4 K, desde 1.27 hasta 0.84 cm³mol⁻¹K. Esta variación es una manifestación del efecto del ZFS en el ion Ni(II) coordinado.

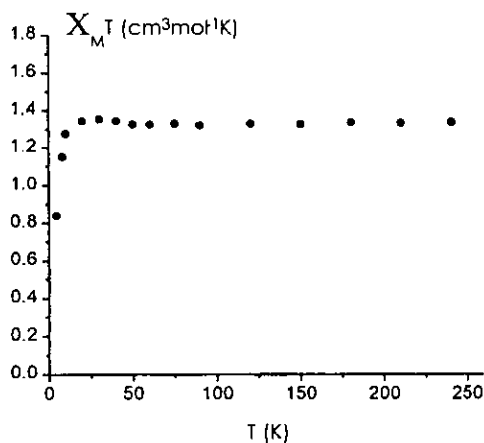
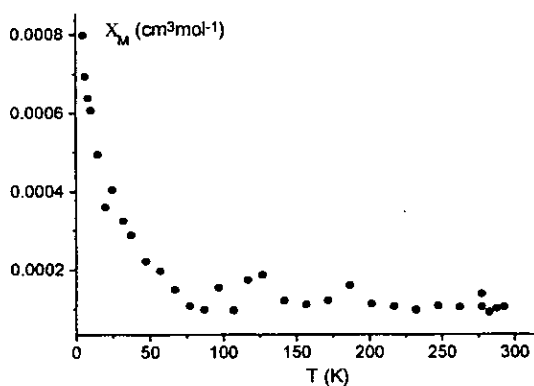
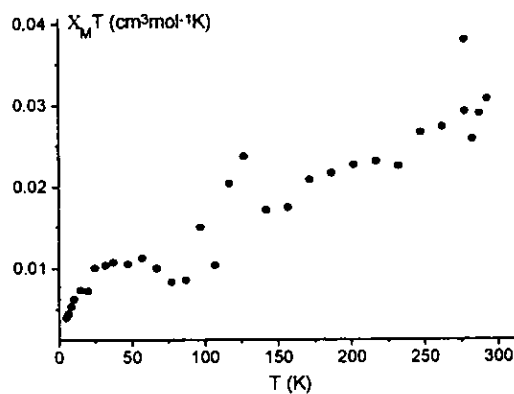


Figura 3.12. Representación gráfica del producto $X_M T$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$) en función de T (K), del compuesto (6) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

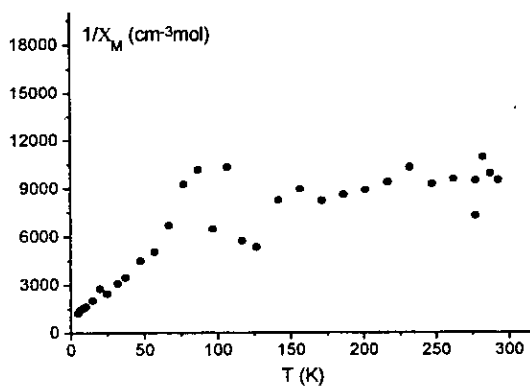
En la figura 3.13 se muestran las gráficas de: a) X_M ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$), b) $X_M T$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$) y c) $1/X_M$ ($\text{cm}^{-3} \text{mol}$) en función de T (K), en el intervalo de temperaturas de 292.84 a 5 K, del compuesto (3) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$.



a



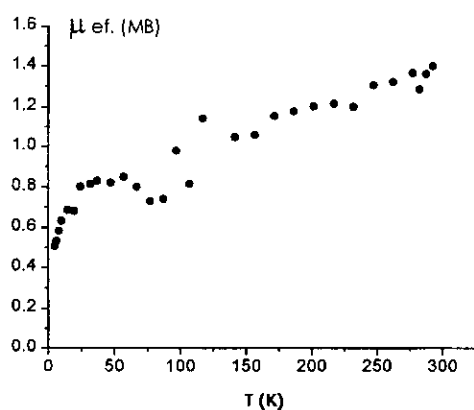
b



c

Figura 3.13. Representación gráfica de a) X_M , b) $X_M T$ y c) $1/X_M$ en función de T (K), del compuesto (3) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$.

En las gráficas anteriores, se puede observar la manifestación del ligero paramagnetismo del compuesto (3), que hace evidente la existencia de electrones desapareados en una proporción mucho menor, que la de moléculas del complejo, en la muestra. En otras palabras, no existe un electrón desapareado por cada molécula de compuesto de coordinación. Esa pequeña cantidad de electrones no apareados, genera un comportamiento magnético poco usual, que no se puede explicar con un modelo como el de Curie-Weiss.



No obstante la pequeña respuesta magnética del compuesto (3), éste presenta un momento magnético efectivo diferente de cero, en el intervalo de temperaturas estudiado (292.84 a 5 K). En la gráfica 3.14 se puede observar, que el μ_{ef} (MB) tiene un valor de 1.40 a temperatura ambiente y disminuye hasta 0.5, a 5 K.

Figura 3.14. Representación gráfica del μ_{ef} (MB) en función de T (K), del compuesto (3) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$

Es importante señalar en este momento, que la mayor respuesta paramagnética de los compuestos (1-5), se manifiesta cuando están recién sintetizados y disminuye con el tiempo, llegando a ser prácticamente diamagnética (0.63-0.0 MB a temperatura ambiente), en el transcurso de dos años.

A partir de los resultados discutidos en esta sección, fue posible evidenciar la existencia de electrones desapareados. Sin embargo, con un estudio magnético de este tipo, no es posible decidir si estos electrones provienen del ligante o bien, del ion metálico. Para poder determinar lo anterior, se realizó un estudio de RPE, en todos los complejos de Ni(II)-2GB. La discusión de esos resultados se lleva a cabo en la siguiente sección.

3.1.6 Caracterización por resonancia paramagnética electrónica de los complejos de Ni (II)

Debido a que los resultados discutidos hasta el momento, no permiten explicar el comportamiento paramagnético de los compuestos, se decidió llevar a cabo el estudio de éstos, por resonancia paramagnética electrónica (RPE).

La RPE es una técnica espectroscópica basada en la absorción de microondas por una sustancia paramagnética, colocada en un campo magnético intenso. Esta técnica resulta de gran utilidad en el estudio de sistemas que poseen un momento neto de spin electrónico (**ver apéndice B**).

Los experimentos de RPE se realizaron sobre muestras policristalinas del ligante y de los compuestos sintetizados. Se emplearon los espectrómetros Bruker ES200 y ED200 en banda X, a 300 K. Cabe señalar, que fue necesario trabajar con potencias (20 a 50 mW) y ganancias (2×10^5) grandes, para lograr obtener un buen espectro, los principales parámetros experimentales se presentan en el capítulo 4, tabla 4a. Los resultados obtenidos en ambos equipos, siempre fueron consistentes.

Como se mencionó en el capítulo 1, cuando un compuesto de Ni con geometría cuadrada (es decir donde no hay distorsiones), posee un $\mu_{ef} \neq 0$, podemos pensar: **a)** que el níquel no se encuentra en estado de oxidación (II), **b)** que se trata de un compuesto cuadrado de Ni (II), de alto espín, **c)** que el responsable del paramagnetismo es el *TIP* (paramagnetismo independiente de la temperatura) del níquel, o bien **d)** que se trate de un compuesto, en el cual, el ligante estabiliza un radical libre y se presente una especie Ni (II)-radical.

En los compuestos de coordinación de Ni(II)-2GB, los resultados espectroscópicos discutidos hasta el momento y la difracción de rayos-X de los compuestos (3) y (7), sugieren que en todos estos compuestos, el ion metálico se encuentra en estado de

oxidación (II) (configuración d^8) y en una geometría plano-cuadrada regular (compuestos 1-5 y 7). Debido a lo anterior, es factible pensar que los compuestos con geometría cuadrada, paramagnéticos sean especies Ni(II)-radical. Para comprobar o descartar esa posibilidad, se llevó a cabo un experimento RPE de una muestra policristalina del ligante 2GB, en banda X a 300 K. No obstante, que la determinación del momento magnético efectivo del ligante, por el método de Evans para muestras sólidas en polvo, indicara que el 2GB es un compuesto **diamagnético**. Cabe señalar que en la literatura no se informa sobre la estabilización "espontánea" de radicales libres en el 2GB, es decir sin una irradiación u oxidación previa, en la molécula.

Sin embargo, al llevar a cabo dicho experimento, se obtuvo **inesperadamente** un espectro donde se observa una señal de radical libre, con $g=2.0028$ (figura 3.15).

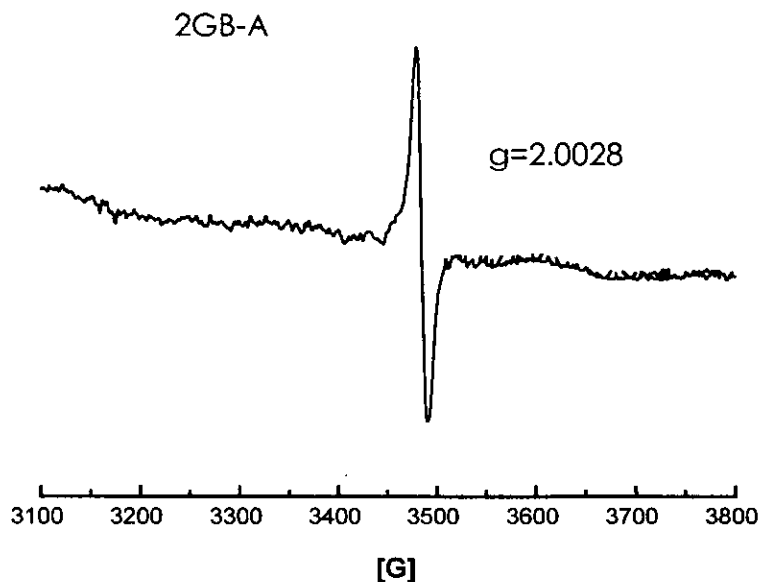


Figura 3.15. Espectro de RPE del ligante 2GB-A ♦
en estado sólido, tomado en banda X a 300K.

* El ligante en este caso se denota como 2GB-A, ya que se ha encontrado que tanto en estado sólido como en disolución, el tautómero A es la especie más favorecida (sección 2.5).

Desafortunadamente, no fue posible obtener mayor información sobre el tipo de radical que se estabiliza en la molécula 2GB-A, ya que esta señal no cambia al bajar la temperatura, en estado sólido y en disolución (tanto a 300, como a 77 K) la señal se pierde por completo.

Para tratar de incrementar la población de radicales libres en la molécula y de esta manera facilitar su estudio, se llevaron a cabo experimentos de RPE en muestras policristalinas, irradiadas durante 4 hrs, con longitudes de onda de 254 y 366 nm. Sin embargo, la señal solamente se incrementó durante algunos minutos, regresando después de este tiempo a su estado original, sin aportar mayor información.

El hecho de que el 2GB tenga un valor de $\mu_{\text{ef}} = 0$ y de una señal en RPE característica de radical libre, sugiere que solamente una pequeñísima parte de la población de moléculas del ligante se encuentra como radical. El hecho de poder detectar poblaciones tan pequeñas de radicales, se debe a la gran sensibilidad de la espectroscopía de RPE, ya que es posible detectar concentraciones de espines desapareados de 10^{-9}M [86].

Ahora bien, si esta pequeña población de radicales libres es la responsable del paramagnetismo que se presenta en los compuestos de níquel, al generar especies Ni (II)-radical, debería observarse la señal del radical en los espectros de RPE de los compuestos de Ni(II).

Sin embargo, en sus espectros de RPE se registraron, **inesperadamente, señales características de Cu (II)** (en adelante se empleará el símbolo de inclusión \subset , para referirnos al cobre (II) incluido en los compuestos de níquel (II)). Las señales observadas son de tres tipos, lo que sugiere que el Cu(II) se encuentra en ambientes diferentes, dependiendo del compuesto de níquel del que se trate.

En los compuestos (1) $[\text{Cu}_2\text{C}[\text{Ni}(\text{2GB})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ y (2) $[\text{Cu}_2\text{C}[\text{Ni}(\text{2GB})_2]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ se observa un espectro de tipo pseudoisotrópico (figura 3.16) con valores de g de 1.9977 y 2.0543, respectivamente (tabla 3e).

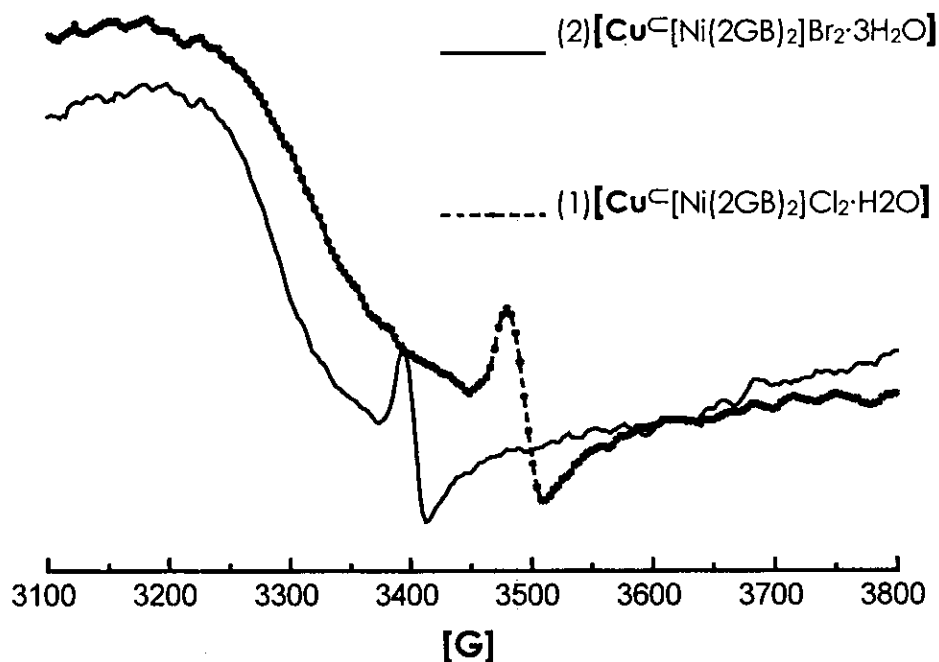


Figura 3.16. Espectro de RPE de los compuestos de (1) y (2) en estado sólido, tomados en banda X a 300K.

En contraste, los compuestos (5) $[\text{Cu}_2\text{C}[\text{Ni}(\text{2GB})_2]\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ y (6) $[\text{Cu}_2\text{C}[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, presentan espectros de tipo axial prólata (ver apéndice C), sin interacciones hiperfinas resueltas (figura 3.17). Sus correspondientes valores de g_{\parallel} y g_{\perp} se muestran en la tabla 3f.

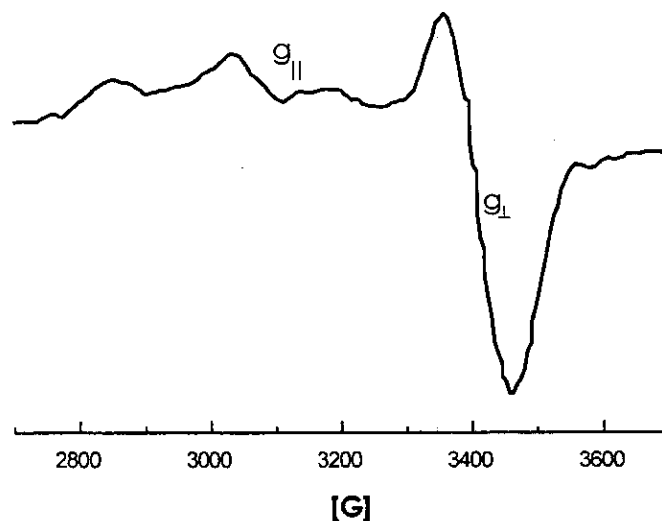


Figura 3.17. Espectro RPE del compuesto (6) $[\text{Cu} \subset \text{Ni}(\text{2GB})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, en estado sólido, tomado en banda X a 300K.

Ahora bien, debido a que en los espectros discutidos hasta el momento no se observa ningún acoplamiento hiperfino con el electrón desapareado del $\text{Cu}(\text{II})$, es probable que éste se encuentre incluido en los intersticios de la red cristalina que forman los compuestos (1), (2), (5) y (6) y no formando un compuesto de coordinación con el ligante 2GB.

Por otro lado, en el espectro de RPE del compuesto (3) $[\text{Cu} \subset [\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2]$, se observa una señal de tipo rómbica con interacciones superhiperfinas bien resueltas (figura 3.18). Los valores de g_1 , g_2 y g_3 se muestran en la tabla 3f.

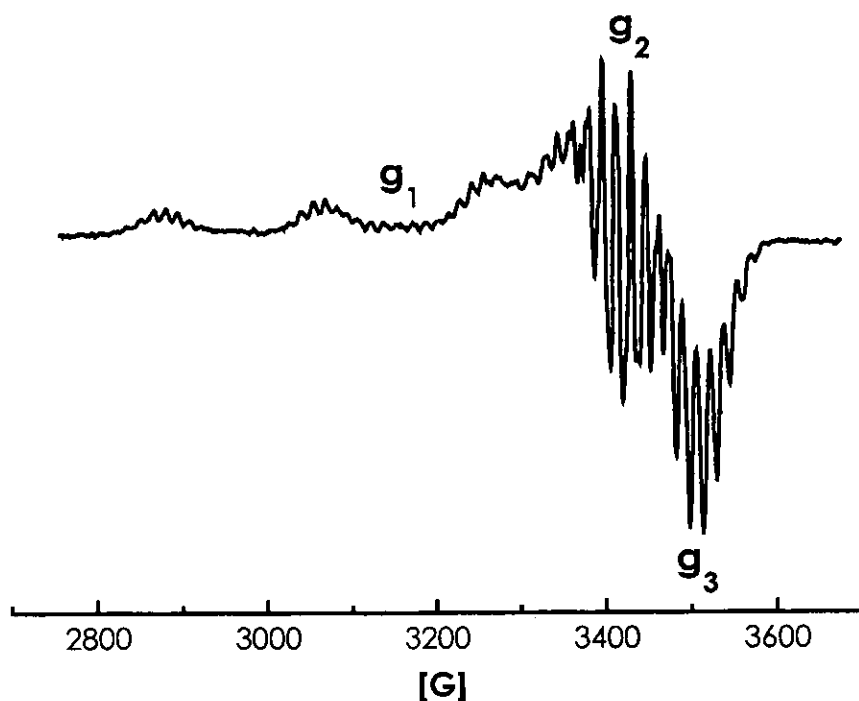


Figura 3.18. Espectro de RPE del compuesto de $(3)[Cu[Ni(2GB)_2](NO_3)_2]$ en estado sólido, tomado en banda X a 300K.

En el espectro anterior, se ve claramente que existe un acoplamiento superhiperfino con el electrón desapareado del Cu (II). Amplificando las regiones de g_1 , (figura 3.19) y de g_2 , g_3 (figura 3.20), puede observarse que dicho acoplamiento se debe a la coordinación de 4 nitrógenos ($2 \cdot n \cdot I_N + 1 =$ número de señales, en este caso $(2 \times 4 \times 1) + 1 = 9$). Este hecho sugiere, que en este caso, el Cu (II) aparentemente se encuentra sustituyendo al Ni (II), en algunas esferas de coordinación.

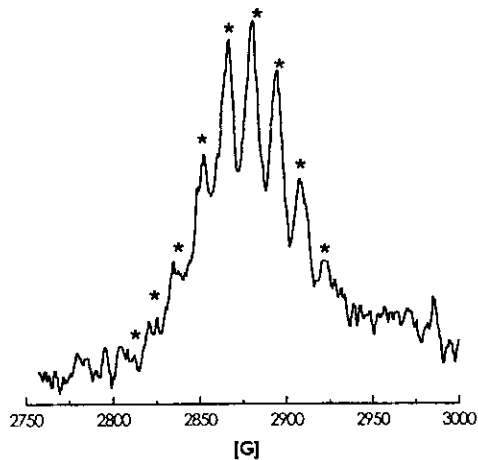
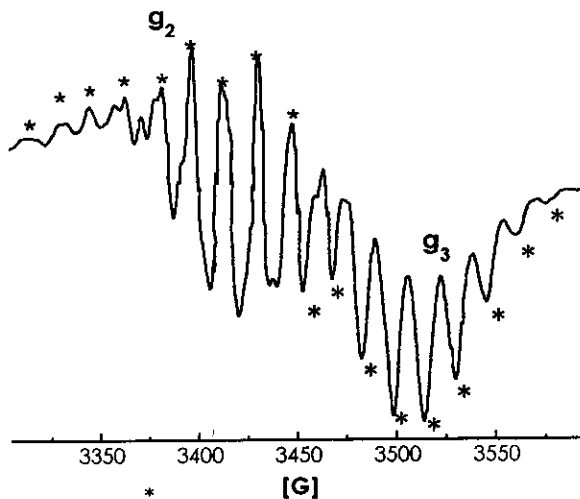


Figura 3.19. Amplificación de una parte de la región de g_1 , del espectro de RPE del compuesto $(3)[CuC[Ni(2GB)_2](NO_3)_2]$

*cada asterisco representa una señal

Figura 3.20. Amplificación de la región de g_2 y g_3 , del espectro de RPE del compuesto de $(3)[CuC[Ni(2GB)_2](NO_3)_2]$



C

*cada asterisco representa una señal

Las constantes de acoplamiento hiperfino para el nitrógeno son: $A_1^N = A_2^N = A_3^N = 14$ G y para el Cu(II) ($S = 1/2$, $I_{Cu} = 3/2$) son de: $A_1^{Cu} = 189$ G y $A_2^{Cu} = A_3^{Cu} = 48$ G.

Una señal tan definida como la que se observa en la figura 3.18, solamente se ha logrado obtener en disoluciones congeladas de compuestos de Cu (II)^[87-91], o bien, en compuestos "dopados" con Cu (II), a 77 K^[92-94]. Sin embargo en este caso fue posible observar esa definición en una muestra policristalina, a temperatura ambiente.

Los espectros discutidos hasta el momento, corresponden a los compuestos paramagnéticos.

Sin embargo, en el espectro RPE del compuesto (7)[Cu_c[Ni(2GB⁻)₂]₂·CH₃OH] (el único diamagnético), también se observa una señal de cobre con interacciones superhiperfinas resueltas (figura 3.21).

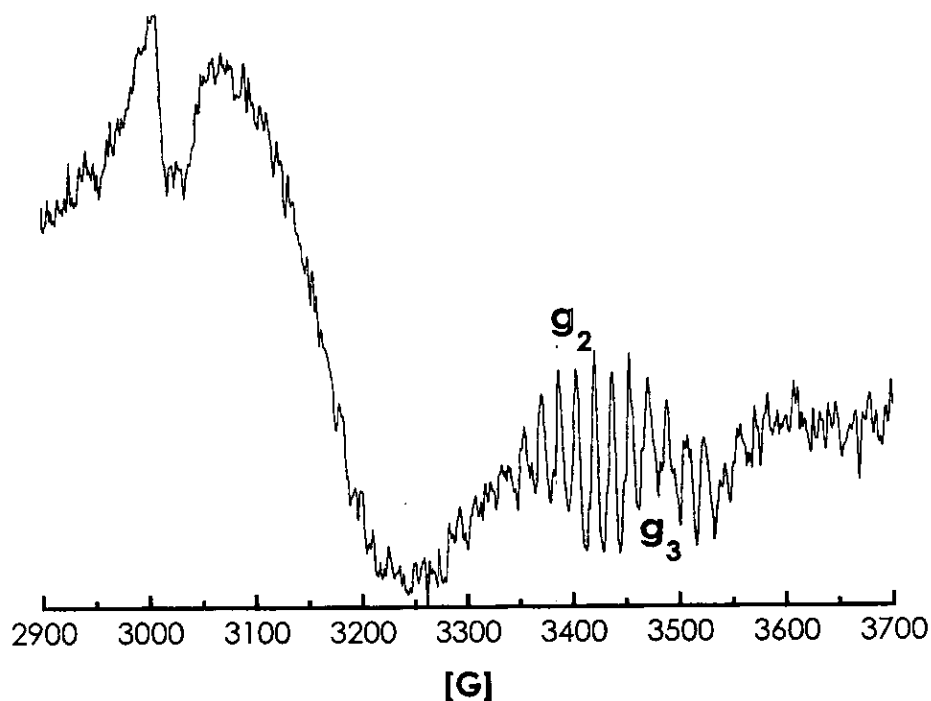


Figura 3.21. Espectro de RPE del compuesto de (7)[Cu_c[Ni(2GB⁻)₂]₂·CH₃OH] en estado sólido, tomado en banda X a 300K.

Esta señal es más débil que la del compuesto (3) $[\text{Cu}_c[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2]$ y solamente se define la región de g_2 y g_3 del espectro. Al igual que en el caso anterior, las constantes de acoplamiento hiperfino son, para el nitrógeno, $A_2^{\text{N}} = A_3^{\text{N}} = 14 \text{ G}$ y para el cobre, $A_2^{\text{Cu}} = A_3^{\text{Cu}} = 49 \text{ G}$.

Tabla 3f. Valores de g encontrados en el espectro de RPE del ligante 2GB y de los compuestos de $[\text{Cu}(\text{II})_c\text{Ni}(\text{II})]$

Compuesto	isotrópico	axial prólata		rómbrico		
	g	g_{\parallel}	g_{\perp}	g_1	g_2	g_3
$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5$ (2GB-A)	2.0028					
(1) $[\text{Cu}_c[\text{Ni}(\text{2GB})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	1.9977					
(2) $[\text{Cu}_c[\text{Ni}(\text{2GB})_2]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	2.0543					
(3) $[\text{Cu}_c[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2]$				2.2070	2.0656	1.9867
(4) $[\text{Cu}_c[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{OAc})_2]^*$	-	-	-	-	-	-
(5) $[\text{Cu}_c[\text{Ni}(\text{2GB})_2]\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$		2.1358	2.0344			
(6) $[\text{Cu}_c[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$		2.2505	2.0492			
(7) $[\text{Cu}_c[\text{Ni}(\text{2GB})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}]$				-	2.0599	1.9792

* En este compuesto, no se logró obtener un espectro de RPE bien resuelto.

A pesar de que los momentos magnético efectivos de los compuestos cuadrados, paramagnéticos (1-5), cambian en el transcurso de dos años, sus espectros de RPE no se modifican. Por lo tanto, el paramagnetismo de éstos, no puede explicarse solamente en función de la presencia de trazas de $\text{Cu}(\text{II})$.

3.1.7 Impurezas de cobre en la sales de níquel

Ahora bien, ¿Cuál es la causa de que se observen señales características de Cu(II), en los espectros de RPE de los compuestos de níquel?

En primer lugar, como ya se mencionó al inicio de la sección 3.1.5, la RPE es una técnica espectroscópica sumamente sensible que permite observar la presencia de **trazas de Cu (II)**, que en este caso, provienen de las sales de níquel (véase la tabla 3g) y porque los compuestos de coordinación de níquel con 2GB, al adoptar una geometría cuadrada, actúan como matrices diamagnéticas, favoreciendo de esta manera la detección de las impurezas de Cu(II). También en el compuesto (6) **[Cu₂[Ni(2GB)₂(NCS)₂]·H₂O]** se logró observar una señal de cobre (II). Esto se debe a que, aún cuando no es común emplear compuestos de Ni (II) con geometría octaédrica como matrices diamagnéticas, la capacidad que manifiestan este tipo de compuestos de romper la degeneración de la componente *m_s*, en ausencia de un campo magnético externo (*zero-field splitting*), ocasiona que las transiciones magnéticas no puedan ser observadas en la región de las microondas y por lo tanto no dan señal RPE^(49b).

El hecho de que el Cu(II) se encuentre como impureza en las sales de níquel (II), aunque parece desconcertante, no es un evento aislado y puede explicarse con base en los principios que rigen la formación de los minerales.

Existe una clasificación geoquímica de los elementos, de acuerdo a su abundancia en la Corteza Terrestre, los elementos principales y los elementos traza. Estos últimos están constituidos por el Sc (38 ppm), V (250 ppm), Cr (270 ppm), Co (47 ppm), Ni (135 ppm) y Cu (86 ppm), ya que su abundancia en la Corteza Terrestre es menor a las 1000 ppm. La distribución de estos elementos en los minerales se encuentra gobernada por ciertos principios basados en el tamaño y carga de los iones. Estos principios se conocen como Reglas de Goldschmidt (1937), las cuales se enuncian a continuación:

- a) Si dos iones poseen el mismo radio y la misma carga, se encontrarán dentro de un mineral determinado en cantidades proporcionales a sus abundancias. El elemento traza estará *camuflado* por el elemento principal.
- b) Si dos iones tienen radios similares y cargas idénticas, el ion más pequeño se concentrará principalmente en las fracciones iniciales de una cristalización mineral.
- c) Si dos iones tienen radios similares pero cargas diferentes, el ion con mayor carga formará preferencialmente la celda cristalina. Cuando el elemento traza tiene una carga mayor, éste es capturado por el elemento principal y participa en la formación de las fracciones iniciales. Si el elemento traza tiene una carga menor, será admitido por el elemento principal y entrará en las últimas fracciones.

Una implicación de las Reglas de Goldschmidt, es que durante la formación de un mineral, un elemento traza se incorporará dentro de la estructura cristalina si éste es de tamaño adecuado para remplazar al elemento anfitrión en ciertos lugares^[95].

Considerando lo anterior, no es extraño que el Cu(II) (ri de 71 pm y abundancia de 86 ppm), se encuentren de manera natural como impureza en los minerales y por consiguiente, en las sales de Ni(II) (ri de 69 pm y abundancia de 135 ppm).

En la síntesis de los compuestos de coordinación de níquel con 2GB, se emplearon diferentes marcas comerciales convencionales de sales de Ni(II) grado analítico. En la tabla 3g se presenta el contenido de impurezas de Cu(II) que aparecen en las etiquetas de los frascos de dichas sales.

Tabla 3g. Impurezas de Cu en ppm, presentes en algunas marcas comerciales convencionales de sales de níquel (II), grado analítico

Sal de níquel	Cu ppm
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ J. T. Baker	2
* $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Merck	-
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ J. T. Baker	2
$\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ J. T. Baker	100
$\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Merck	20
* $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ Strem Chemical	-
* $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Probus	-

*En estas marcas comerciales no se informa el análisis de impurezas.

Como se puede ver en la tabla anterior, el contenido de impurezas de cobre, parecen no ser significativas y por lo tanto no deberían influir en el comportamiento magnético de los compuestos sintetizados.

Para tratar de entender la influencia del cobre, en la respuesta paramagnética de los compuestos de níquel, se sintetizaron y caracterizaron una serie de 8 compuestos de coordinación de Cu(II)-2GB. Los resultados obtenidos se discutirán en la sección 3.2.

3.1.8 Cálculos mecánico-cuánticos semiempíricos del tipo PM3 de los compuestos $[\text{Ni}(\text{2GB})_2]^{2+}$ y $[\text{Ni}(\text{2GB}^-)_2]$

Con el fin de obtener mayor información sobre las propiedades electrónicas de los compuestos de níquel y tratar de correlacionarlas con los resultados experimentales, se llevaron a cabo cálculos mecánico-cuánticos semiempíricos de dos compuestos. Uno que representa a los complejos paramagnéticos, donde los ligantes coordinados al níquel son neutros $[\text{Ni}(\text{2GB})_2]^{2+}$, en adelante compuesto **P** y el otro que representa al compuesto diamagnético, donde los ligantes son aniones, $[\text{Ni}(\text{2GB}^-)_2]$, en adelante compuesto **D**.

El método de cálculo empleado fue PM3* con la aproximación de Hartree-Fock restringido (RHF), incluido en el paquete SPARTAN versión 4.0^[96]. Los parámetros estructurales y electrónicos calculados, se discuten a continuación.

3.1.8.1 Geometría

La geometría de las moléculas **P** y **D**, optimizada por este método, se comparó con las obtenidas por difracción de rayos-X de los compuestos equivalentes, (3) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$ y (7) $[\text{Ni}(\text{2GB}^-)_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$. Esta comparación (tablas 3h y 3i) refleja que los resultados obtenidos por PM3 son confiables, ya que el error promedio es de 0.0025 Å para longitudes de enlace y de 1.23° para ángulos de unión, en relación al compuesto (3) y de -0.02 Å para longitudes de enlace y -0.26° para ángulos de unión, en relación al compuesto (7).

* PM3 es un método semiempírico que surge como resultado de la reparametrización del método MNDO (*modified neglect of diatomic overlap*). MNDO fue desarrollado en 1977^[97, 98] y reparametrizado en 1989, obteniéndose MNDO-PM3^[99], llamado simplemente PM3, en el cual se reducen substancialmente los errores de MNDO en los cálculos de calores de formación, geometría molecular y momentos dipolares.

Tabla 3h. Comparación de algunos ángulos de enlace, obtenidos por PM3 y por rayos-X

Ángulos seleccionados	(3) P [Ni(2GB) ₂] ²⁺		(7) D [Ni(2GB ⁻) ₂]	
	R-X	PM3	R-X	PM3
N(3)-Ni-N(3')	180	179.94	179.99	179.99
N(3)-Ni-N(12)	91.3	89.25	91.9	88.70
N(3)-Ni-N(12')	88.7	90.75	88.1	91.35
N(12)-Ni-N(12')	179.99	179.94	179.99	179.94
Ni-N(12)-C(11)	126.8	125.75	126.4	127.69

Tabla 3i. Comparación de algunas distancias de enlace, obtenidas por PM3 y por rayos-X

Distancias seleccionadas	(3) P [Ni(2GB) ₂] ²⁺		(7) D [Ni(2GB ⁻) ₂]	
	R-X	PM3	R-X	PM3
Ni-N(3)	1.90	1.86	1.89	1.87
Ni-N(12)	1.88	1.86	1.86	1.85
N(3)-C(2)	1.34	1.38	1.33	1.41
N(12)-C(11)	1.30	1.33	1.29	1.32

3.1.8.2 Entalpía de formación

La entalpía de formación ΔH_f° estándar, se define, como el cambio de entalpía para la reacción en la que una mol de un compuesto determinado, se produce a partir de sus elementos en estado estándar^[100].

Mediante el método semiempírico empleado, el ΔH_f° se obtiene restando a la energía total las energías electrónicas de cada átomo y adicionando los calores de formación experimentales de los átomos en la molécula, ΔH_f° ^[101]:

$$\Delta H_f^{mol} = E_{tot}^{mol} - \sum_A E_{el}^A + \sum_A \Delta H_f^A$$

Los valores de ΔH_f° calculados (tabla 3j), indican que el compuesto **D** ($\Delta H_f^\circ = -329.72$ Kcal/mol) es mucho más favorecido termodinámicamente, que el compuesto **P** ($\Delta H_f^\circ = -22.85$ Kcal/mol). Esta diferencia, se debe a que **P** es un compuesto cargado y por lo tanto menos favorecido que el compuesto neutro, **D**.

Tabla 3j. Resultados de los parámetros calculados, por el método semiempírico PM3.

Compuesto	ΔH_f° Kcal/mol	μ Debye	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta(L-H)$ (eV)	dureza electrónica
P [Ni(2GB) ₂] ²⁺	-22.85	0.0219	-14.5989	-6.7496	7.8493	3.9246
D [Ni(2GB ⁻) ₂]	-329.72	0.0324	-8.0658	-0.8771	7.1887	3.5943

3.1.8.3 Carga total

En la tabla 3k se presentan los valores calculados de la carga total sobre el metal y sobre los nitrógenos coordinados a éste. Es importante recordar que la carga total representa la densidad electrónica sobre los átomos y no una carga formal.

Comparando los resultados obtenidos para ambos compuestos, podemos ver que tanto en **P** como en **D** el nitrógeno imidazólico, N(3), presenta una densidad electrónica mayor que el nitrógeno de la cadena guanidínica, N(12). Sin embargo, de manera general, la densidad electrónica entre el metal y los nitrógenos coordinados a éste, es mayor (11.11 % en Ni, 56 % en N(3) y 65 % en N(12)) en el compuesto **D**.

Tabla 3k. Carga total en eV sobre el metal y sobre los nitrógenos N(3) y N(12)

Compuesto	Ni (eV)	N(3) (eV)	N(12) (eV)
P [Ni(2GB) ₂] ²⁺	0.56	0.11	0.07
D [Ni(2GB ⁻) ₂]	0.63	0.25	0.20

3.1.8.4 Momento dipolar eléctrico

El momento dipolar eléctrico μ , es un vector que representa la magnitud del desplazamiento de carga. Se define como el producto de la distancia que separa a dos cargas (e), de signo opuesto, con dirección de la carga negativa a la positiva^[101].

La expresión clásica para expresar el momento dipolar eléctrico, de un conjunto de cargas discretas es:

$$\mu = \sum_i q_i r_i$$

en donde r_i es el vector de posición, que va del origen hasta la carga i . En un sistema neutro, consistente en varios puntos cargados, el momento dipolar neto es la suma de todos los vectores.

En nuestro caso, los valores de momento dipolar calculado (tabla 3j), reflejan que tanto el compuesto **P** ($\mu = 0.0219$ D) como el compuesto **D** ($\mu = 0.0324$ D) son especies poco polares, siendo **D** ligeramente más polar que **P**.

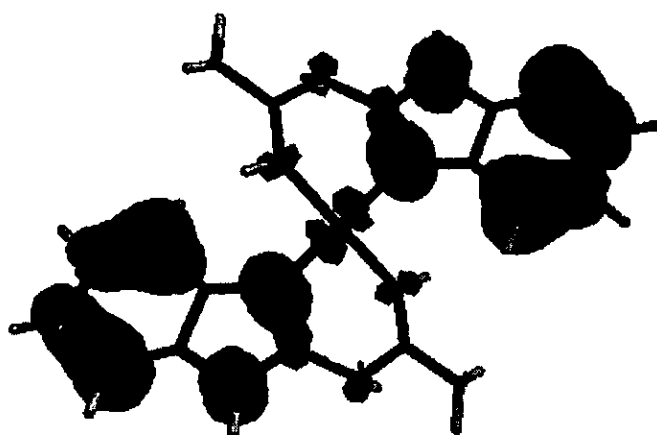
3.1.8.5 Energía de los orbitales *HOMO* y *LUMO*

Las energías de los orbitales frontera, *HOMO* (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y *LUMO* (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) pueden relacionarse de manera directa con la capacidad de donar o aceptar electrones por parte de una molécula^[102, 103]. Es decir, el potencial de ionización (PI), entendido como la energía necesaria para remover un electrón de una molécula en fase gaseosa, corresponde de manera aproximada, a la menos energía del orbital *HOMO* (PI = -*HOMO*). A su vez la afinidad electrónica (AE), entendida como la energía liberada cuando un electrón se adiciona a la capa de valencia de un átomo, corresponde a la menos energía del orbital *LUMO* (AE = -*LUMO*).

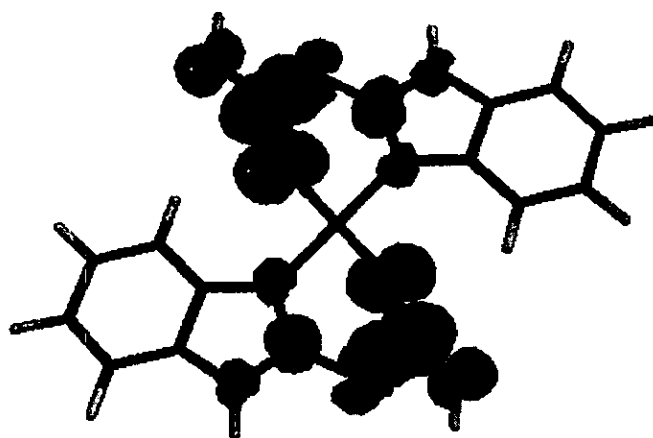
Por consiguiente, los átomos cuyos coeficientes de los orbitales atómicos contribuyen más al *HOMO*, constituyen el centro nucleofílico de la molécula, mientras que los que tienen una mayor contribución al *LUMO*, forman el centro electrofílico de la misma.

Los resultados obtenidos de las energías de los orbitales *HOMO*, *LUMO* y de la diferencia *LUMO-HOMO*, se presentan en la tabla 3j. Esos resultados, indican que el compuesto **P** tiene un porcentaje mayor de PI (44.75%) y AE (87.5%) al del compuesto **D**, lo que lo hace a **P** menos reactivo. La diferencia *LUMO-HOMO* es 8.41 % mayor en el compuesto **P**. Este resultado es consistente con el obtenido de manera experimental (8 %), a partir del ancho de banda de los espectros de reflectancia difusa (sección 3.1.2). En las figuras 3.22 y 3.23 se puede ver que en general, para ambos compuestos, el orbital *HOMO* está deslocalizado sobre el bencimidazol y el centro metálico (centros nucleofílicos), en cambio, el orbital *LUMO* se encuentra deslocalizado sobre la cadena guanidínica (centro electrofílico). No obstante, el orbital *HOMO* del compuesto **D** tiene una deslocalización más efectiva que el del compuesto **P**, ya que **D** comprende a las dos moléculas de $2GB^-$ a través del bencimidazol y del metal.

La energía de los orbitales frontera, se ha relacionado con la dureza electrónica absoluta de un compuesto. Pearson^[104] clasificó a los ácidos y a las bases en términos de dureza y blandura, encontrando que las especies químicas tienden a reaccionar con especies similares, es decir, duros con duros y blandos con blandos. Con el fin de cuantificar esta tendencia, Parr y Pearson^[105], definieron la dureza absoluta de un compuesto, como la mitad de la diferencia en energía entre el orbital *LUMO* y el *HOMO*. Los resultados de dureza absoluta se muestran en la tabla 3i, donde se puede observar que el compuesto **P**, (3.9246) es una especie ligeramente más dura que el compuesto **D** (3.5943).

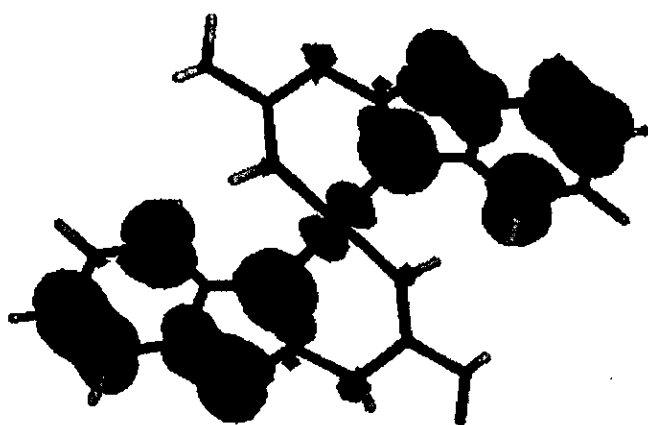


HOMO

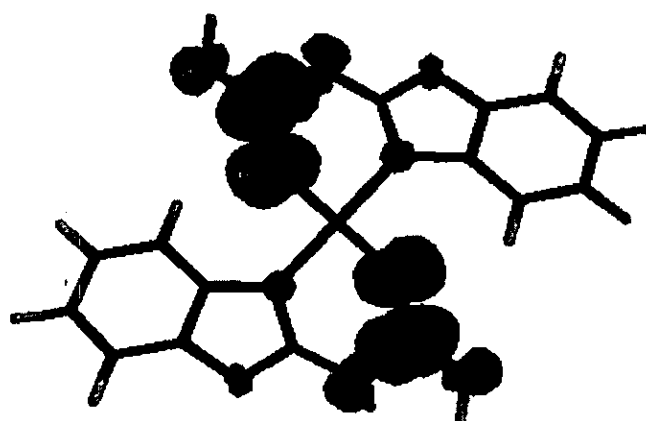


LUMO

Figura 3.22. Diagrama de los orbitales frontera del compuesto P $[\text{Ni}(\text{2GB})_2]^{2+}$



HOMO



LUMO

Figura 3.23. Diagrama de los orbitales frontera del compuesto D $[\text{Ni}(\text{2GB}^-)_2]$

En conclusión, los resultados obtenidos por el método semiempírico PM3, sugieren que el compuesto **D** es una especie más reactiva y más blanda, que el compuesto **P**. Además, la deslocalización de la densidad electrónica más efectiva del orbital *HOMO* sobre las dos moléculas de 2GB a través del bencimidazol y del metal, puede favorecer de manera eficiente el acoplamiento de electrones desapareados del ligante, generando un compuesto diamagnético. Por el contrario, la deslocalización de la densidad electrónica menos efectiva del orbital *HOMO*, en el compuesto **P**, podría ser la causa de que los electrones desapareados del ligante, permanezcan sin acoplarse, durante un largo tiempo (alrededor de 2 años).

3.2 Compuestos con Cu (II)

3.21 Compuestos de coordinación de Cu (II) con el ligante 2GB

Con el fin de estudiar el comportamiento del 2GB, con relación al ion metálico Cu(II) y de esta manera lograr un mayor entendimiento de la respuesta paramagnética, que se presenta en los compuestos de Ni(II)-2GB con geometría cuadrada. Se sintetizaron 8 compuestos de coordinación a partir de diferentes sales metálicas de Cu(II) y el ligante 2GB. El método general de síntesis se trata en la sección 4.2.1. En la tabla 3I se presentan los resultados del análisis elemental y los momentos magnéticos efectivos de cada uno de los compuestos.

Tabla 3I. Análisis elemental y momentos magnéticos efectivos de los compuestos de coordinación de Cu(II)-2GB

Compuesto	Análisis elemental Encontrado (Calculado)			$\chi_c T$	$\mu_{\text{efec.}}$ M.B.
	%C	%H	%N		
(8) [Cu(2GB)Cl ₂] café	31.36 (31.01)	3.03 (2.90)	22.34 (22.59)	0.5602	2.11
(9) [Cu(2GB)Br ₂] gris	26.04 (24.25)	2.48 (2.29)	18.29 (17.69)	0.4432	1.88
(10) [Cu(2GB)(H ₂ O) ₂]SO ₄ verde claro	25.50 (25.91)	3.50 (3.53)	18.33 (18.89)	0.3652	1.71
(11) [Cu(2GB) ₂]Br ₂ ·2H ₂ O verde oscuro	31.86 (31.63)	3.41 (3.65)	22.90 (23.07)	0.4384	1.87
(12) [Cu(2GB) ₂](NO ₃) ₂ ·H ₂ O verde oscuro	34.30 (34.56)	3.31 (3.62)	29.48 (30.23)	0.5873	2.16
(13) [Cu(2GB) ₂](OAc) ₂ ·H ₂ O verde oscuro	44.20 (43.67)	4.55 (4.76)	25.24 (25.46)	0.3638	1.70
(14) [Cu(2GB) ₂](SCN) ₂ ·2H ₂ O verde oscuro	38.95 (38.19)	3.91 (3.92)	29.19 (29.69)	0.3638	1.70
(15) [Cu(2GB) ₂]·H ₂ O verde seco	43.56 (42.90)	4.80 (4.93)	30.80 (31.13)	0.3652	1.71

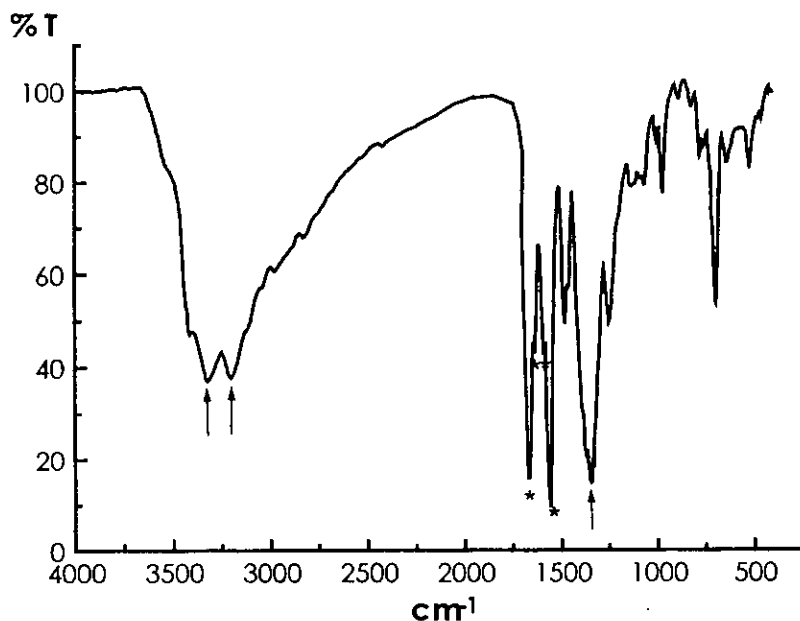
De la tabla anterior se puede destacar lo siguiente:

▲ χ_c , es la susceptibilidad molar (χ_M), corregida con las constantes de Pascal (χ_D) y con el valor del TIP para el cobre ($N\alpha = 60 \times 10^{-6}$). $\chi_c = \chi_M - \chi_D - N\alpha$

- Todos los compuestos son tetracoordinados.
- En los compuestos 8-10, solamente una molécula de 2GB se coordina a cada ion metálico. En los dos primeros compuestos la esfera de coordinación se completa con dos aniones, sin embargo, en el compuesto con sulfato, son dos moléculas de agua las que se coordinan al Cu(II).
- A diferencia del comportamiento anterior, en los compuestos (11-15) se coordinan dos moléculas del 2GB. En este caso los aniones se localizan fuera de la esfera de coordinación.
- En el compuesto 15, probablemente las dos moléculas de 2GB que se coordinan al Cu(II), se encuentran como aniones y son quienes neutralizan la carga del metal.
- Todos los compuestos tienen valores de momento magnético efectivo dentro del intervalo informado para compuestos de Cu (II), monoméricos (1.7 a 2.2 MB)^[49c].

3.2.2 Caracterización de los compuestos por espectroscopía IR

Figura 3.24. Espectro de IR del compuesto (12)[Cu(2GB)₂](NO₃)₂·H₂O



En todos estos compuestos se observa el mismo patrón espectral en el IR medio. La banda asignada a la vibración $\nu(\text{N-H} \cdots \text{N})$ del grupo guanidino, se desplaza hacia menor energía, y la segunda banda, ahora con mayor contribución de la vibración $\nu(\text{N-H} \cdots \text{N})$

del grupo guanidino, se define y aparece desplazada hacia mayor energía. En el espectro de IR del compuesto (10) $[\text{Cu}(\text{2GB})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ solamente se observa una banda ancha, centrada en 3407 cm^{-1} , debido al agua de coordinación. Para todos estos compuestos, las bandas correspondientes a las vibraciones $\delta(-\text{NH}_2)$ y $\nu_s(\text{C}=\text{N})_s$ del grupo guanidino, se desplazan a mayor energía. La primera conserva su intensidad, mientras que la segunda disminuye considerablemente ya que este nitrógeno N(12), es uno de los sitios de coordinación. De la misma manera, las bandas asignadas a las vibraciones $\{\nu(\text{C}=\text{N})_{st} + \delta(\text{N}-\text{H})\}$ y $\nu(\text{anillo})_{st}$ del bencimidazol, aparecen desplazadas hacia mayor energía. En este caso la primera de ellas con contribución de $\nu(\text{C}=\text{N})_{st}$, disminuye considerablemente en intensidad, debido a que este nitrógeno es el segundo sitio de coordinación N(3). La segunda banda conserva su intensidad.

Tabla 3m. Principales vibraciones en el IR medio, de los compuestos de Cu (II)-2GB

Compuesto	$\nu_s(\text{N}-\text{H})$ bz $\nu_s(\text{C}-\text{H})$ bz $\nu(\text{N}-\text{H} \cdots \text{N})$ gd cm^{-1}		Guanidino $\delta(-\text{NH}_2)$, $\nu_s(\text{C}=\text{N})$	Bencimidazol $\nu_s(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{N}-\text{H})$, $\nu(\text{anillo})$ cm^{-1}
	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5$ (2GB)	3444	3140	1648, 1598
(8) $[\text{Cu}(\text{2GB})\text{Cl}_2]$	3368 3198		1672, 1644	1586, 1568
(9) $[\text{Cu}(\text{2GB})\text{Br}_2]$	3360 3198		1672, 1644	1586, 1564
(10) $[\text{Cu}(\text{2GB})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4^{\text{a}}$	3407		1678, 1635	1585, 1564
(11) $[\text{Cu}(\text{2GB})_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3268 3132		1658, 1632	1580, 1562
(12) $[\text{Cu}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$	3423 3318		1668, 1637	1600, 1564
(13) $[\text{Cu}(\text{2GB})_2](\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3432 3354		1684, 1648	1570 ^c
(14) $[\text{Cu}(\text{2GB})_2](\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{d}}$	3322		1672, 1637	1590, 1570
(15) $[\text{Cu}(\text{2GB})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3382 3214		1675, 1635	1593, 1562

^a Se observa una banda intensa en 1113 cm^{-1} debida a la vibración $\nu_{as}(\text{S}=\text{O})$ del SO_4^{2-} iónico^[78c, 79c].

^b Se observa una banda intensa en 1385 cm^{-1} debida a la vibración $\nu(\text{N}=\text{O})$ del NO_3^- iónico^[79a]

^c Con contribución de la vibración $\nu_{as}(\text{COO})$ del grupo acetato^[78b, 79b].

^d Se observa una banda intensa en 2050 cm^{-1} , que indica la presencia de SCN^- iónico^[78e].

3.2.3 Caracterización por espectroscopía electrónica de absorción de los complejos de Cu (II).

En los espectros electrónicos de absorción en estado sólido (reflectancia difusa) de los compuestos de Cu(II), podemos observar 3 tipos de comportamientos.

Tabla 3n. Principales absorciones en el espectro electrónico en estado sólido, de los compuestos de Cu (II)

Compuesto	λ nm	λ_g nm	E_g eV
(8) [Cu(2GB)Cl ₂]	m 698, c 816	1298.67	0.9532
(9) [Cu(2GB)Br ₂]	m 720, c 861	1388.89	0.8912
(10) [Cu(2GB)(H ₂ O) ₂]SO ₄	m 698	1129.42	1.0960
(11) [Cu(2GB ₂)Br ₂ ·2H ₂ O]	m 590	986.11	1.2553
(12) [Cu(2GB) ₂](NO ₃) ₂ ·H ₂ O	m 593	1066.84	1.1603
(13) [Cu(2GB) ₂](OAc) ₂ ·H ₂ O	m 584	941.66	1.3145
(14) [Cu(2GB) ₂](SCN) ₂ ·2H ₂ O	m 593	1049.14	1.1799
(15) [Cu(2GB) ₂]H ₂ O	m 566 h 720	969.07	1.2774

m = máximo de la banda, **c** = banda distorsionada, centrada en, **h** = hombro
 λ_g , es la longitud de onda relacionada con el *band gap*
 E_g es la energía del *band gap* (diferencia HOMO-LUMO)

a) En los espectros de los compuestos 8 a 10 se observa una banda de absorción en la región donde absorben los compuestos de Cu (II) con geometría tetraédrica^[60c, d, 106a], estos resultados son consistentes con las fórmulas mínimas propuestas. En el caso de los compuestos (8)[Cu(2GB)Cl₂] (figura 3.25) y (9)[Cu(2GB)Br₂] la banda de absorción es ancha y distorsionada. Debido a la posición en que ésta se localiza, podemos pensar que estos compuestos presentan una geometría tetraédrica comprimida. Sin embargo, esta distorsión, no se presenta en el compuesto (10)[Cu(2GB)(H₂O)₂]SO₄ (figura 3.25), en donde se observa una banda de absorción muy simétrica.

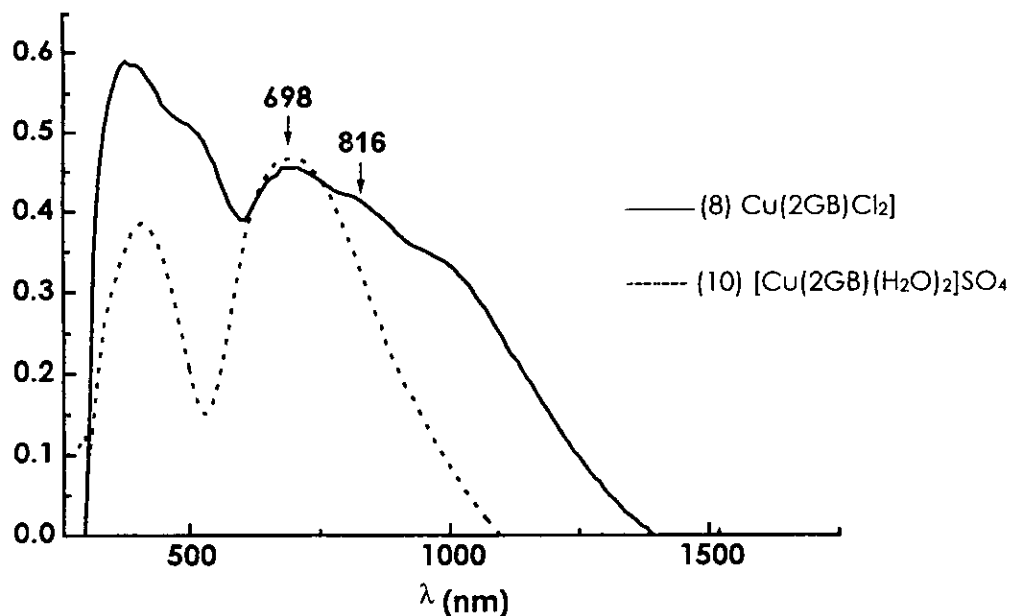


Figura 3.25. Espectros electrónicos de absorción en estado sólido de los compuestos (8) y (10), con geometría tetraédrica

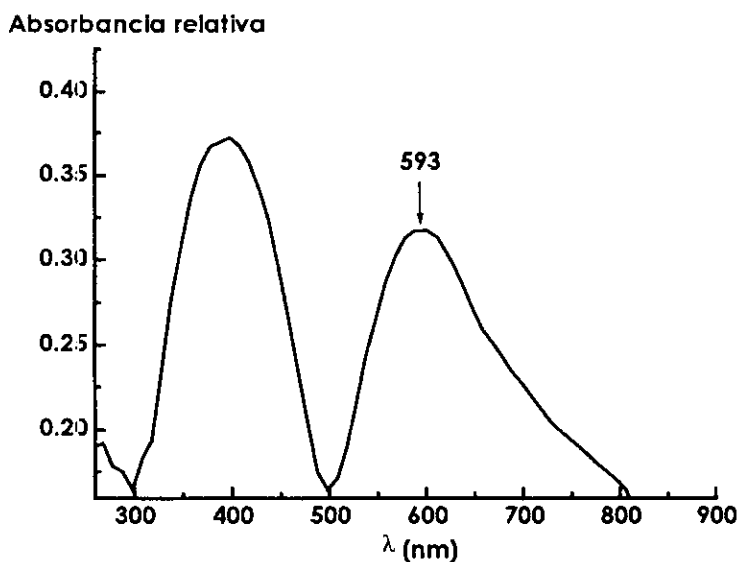


Figura 3.26. Espectro electrónico de absorción en estado sólido del compuesto (12) $[Cu(2GB)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O$ con geometría cuadrada

b) El siguiente comportamiento se presenta en los compuestos 11 a 14. En sus espectros electrónicos de absorción (reflectancia difusa), se observa claramente una banda de absorción poco distorsionada, con una $\lambda_{m\acute{a}x}$ característica de compuestos de Cu (II) con geometría cuadrada^[80d, e, 106a].

c:) Finalmente, en el espectro del compuesto (15) $[\text{Cu}(\text{2GB}^-)_2]\text{H}_2\text{O}$, se observa una banda de absorción muy distorsionada. Ésta podría ser la envolvente de la absorción de un compuesto con geometría cuadrada y otro con geometría tetraédrica.

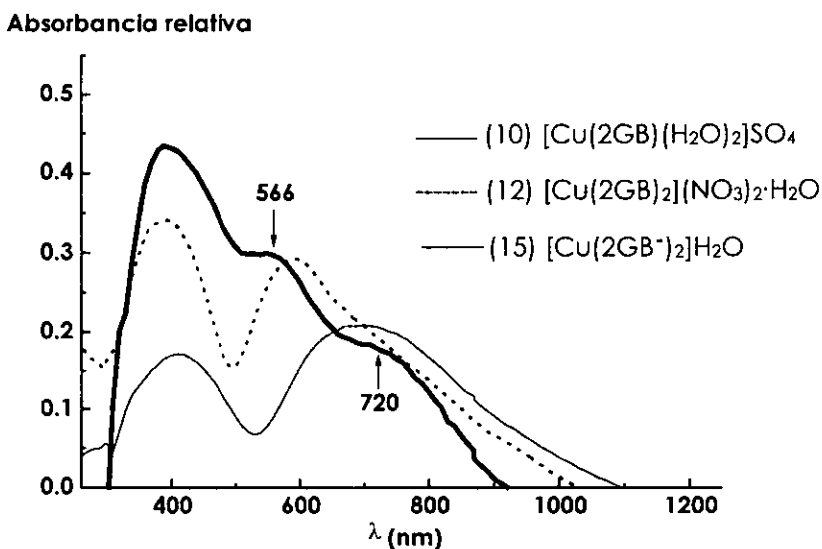


Figura 3.27. Comparación de los espectros electrónicos de absorción en estados sólido de los compuestos (10) Td y (12) D_{4h}, con el compuesto (15) $[\text{Cu}(\text{2GB}^-)_2]$

De la misma forma en que se calcularon los valores de E_g para los compuestos de níquel (sección 3.2.1), se determinaron para los compuestos de cobre. En la tabla 3n aparecen los valores de E_g , los cuales corresponden a las geometrías propuestas. En los compuestos (8), (9) y (10), (con geometría tetraédrica), se obtuvieron los valores menores de E_g , siendo más pequeños para los compuestos con geometría tetraédrica comprimida. El resto de los compuestos, para los que se sugiere una geometría cuadrada distorsionada, tienen valores de E_g que van de 1.1603 a 1.3145 eV. Estos valores son en promedio 35.62% menores a los calculados para los compuestos de níquel (II), con la misma geometría.

Por otro lado, también se llevó a cabo el estudio de estos compuestos, por espectroscopía electrónica de absorción en la región del UV-vis, en disolución. Debido a que los compuestos solamente se solubilizan en DMSO, este fue el disolvente empleado para llevar a cabo este estudio.

Se encontró que los compuestos tetraédricos mantienen su geometría en disolución de DMSO, pero ocurre un desplazamiento de las bandas de absorción, debido probablemente a la sustitución de los dos aniones coordinados al Cu(II), por moléculas del disolvente. Los compuestos cuadrados adoptan una geometría octaédrica, ya que en este caso, el disolvente ocupa las posiciones 5 y 6 alrededor del ion metálico (figura 3.28).

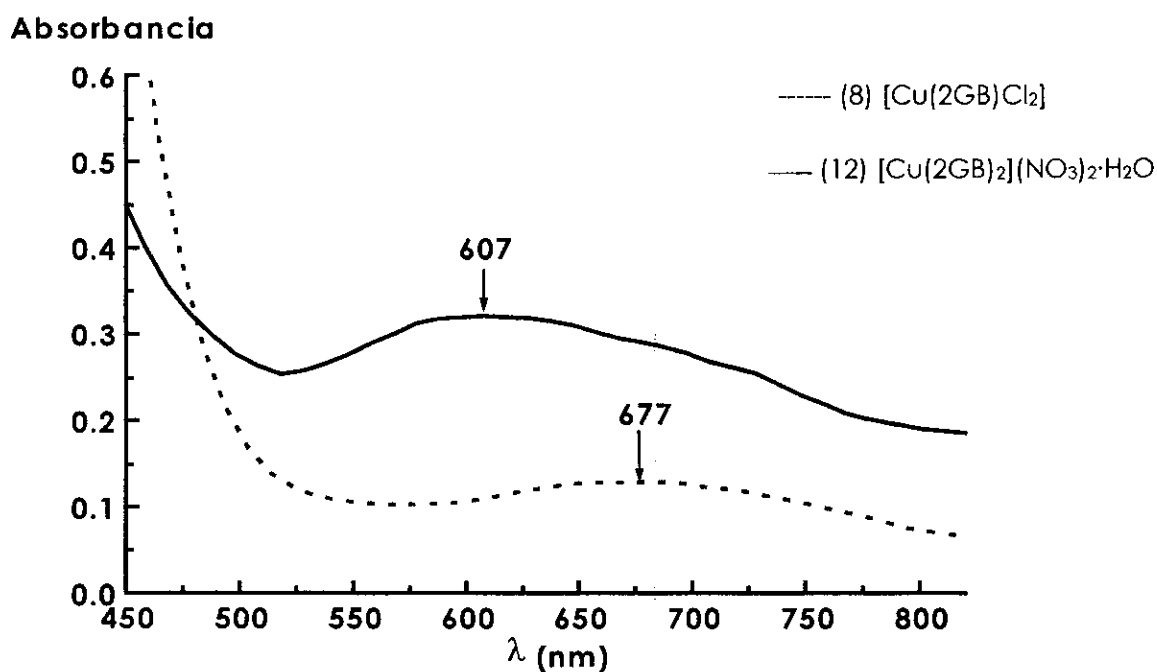


Figura 3.28. Espectro electrónico en disolución (DMSO) de los compuestos (8) y (12).

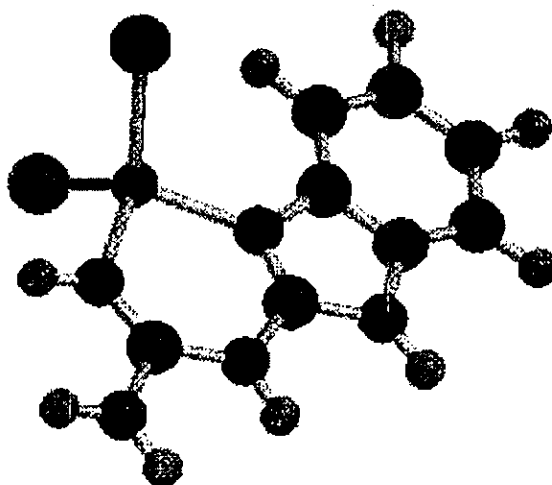


Figura 3.29. Estructura propuesta para los compuestos 8 a 10, con geometría tetraédrica.

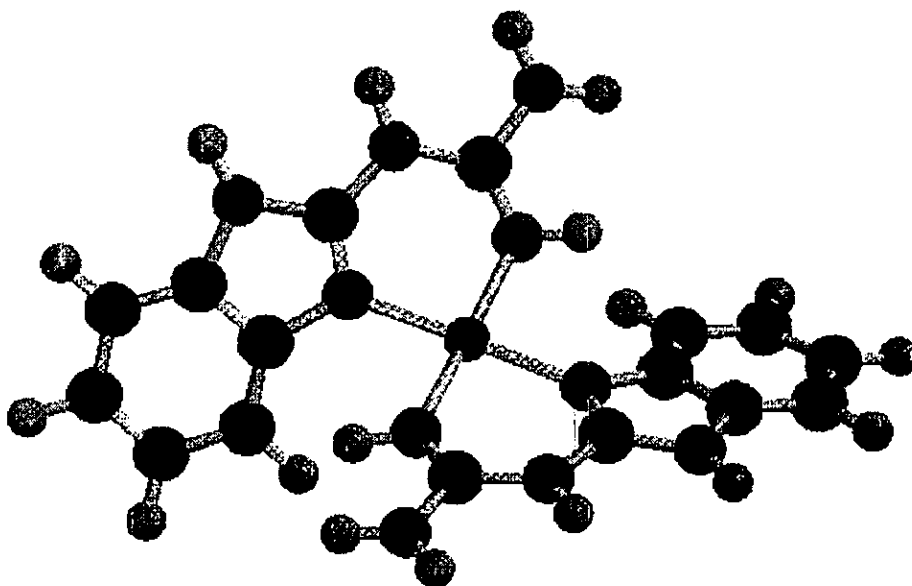


Figura 3.30. Estructura propuesta para los compuestos 11 a 14, con geometría cuadrada.

3.2.4 Propiedades magnéticas del compuesto

(12) $[\text{Cu}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Se llevó a cabo un estudio de susceptibilidad magnética molar (X_M) a temperatura variable del compuesto (12) $[\text{Cu}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en el intervalo de temperaturas de 277 a 15 K. Los resultados sugieren que se trata de un compuesto mononuclear con un típico comportamiento Curie-Weiss (línea continua). En la figura 3.31 se muestran las gráficas de (a) X_M ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$), (b), $X_M T$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$) y (c) $1/X_M$ (mol cm^{-3}) en función de T (K) del compuesto(12).

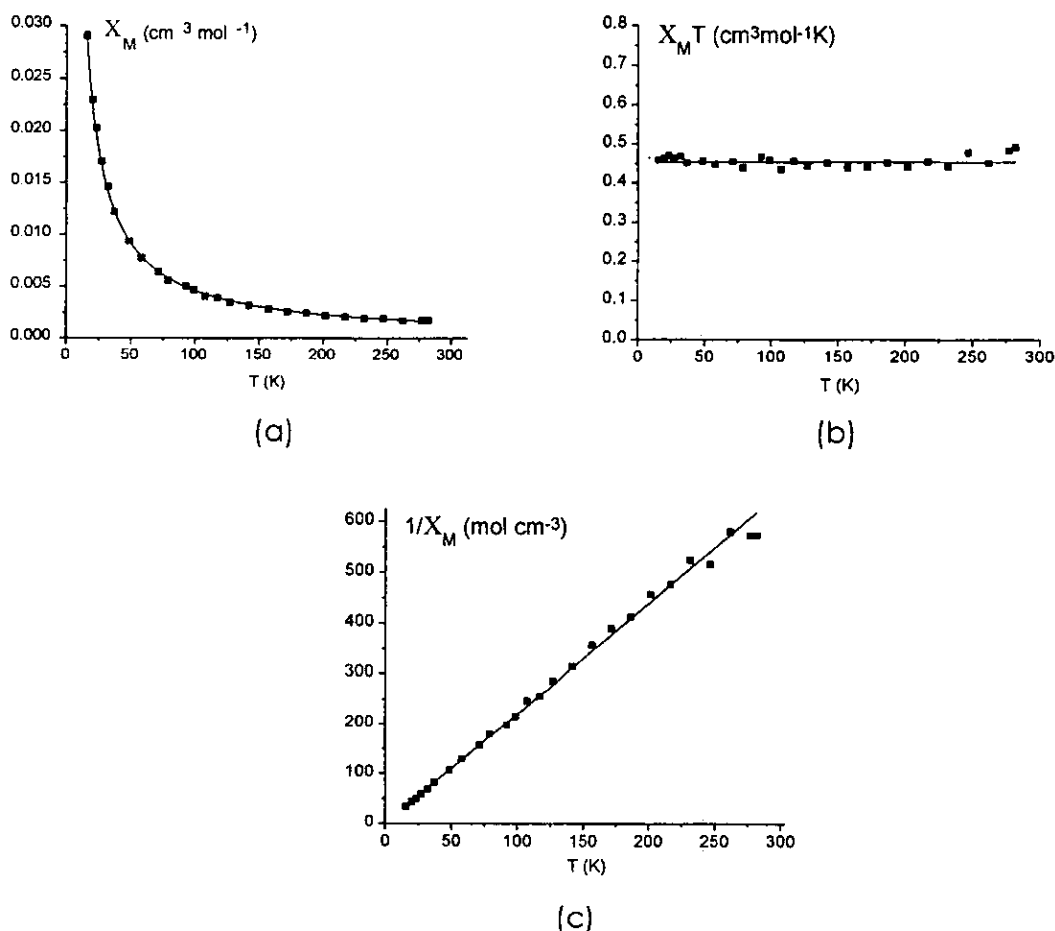


Figura 3.31. Gráficas de (a) X_M ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$), (b) $X_M T$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$) y (c) $1/X_M$ (mol cm^{-3}) en función de T (K) del compuesto(12) $[\text{Cu}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.2.5 Caracterización por resonancia paramagnética electrónica de los complejos de Cu (II)

Se llevó a cabo el estudio de resonancia paramagnética electrónica (RPE), en muestras policristalinas, de los compuestos de cobre sintetizados. Se emplearon los espectrómetros, Bruker ES200 (en banda X, a 300K) y ED200 (en banda X a 300 y 77 K).

Los resultados obtenidos en los diferentes equipos son consistentes y muestran 2 tipos de comportamientos magnéticos. El primero de ellos se presenta en los compuestos (8), (9), (10) y (13). Estos muestran espectros de tipo axial prólata con $g_{||} > g_{\perp}$ (figura 3.32), sin interacciones hiperfinas resueltas. Los valores de sus correspondientes $g_{||}$ y g_{\perp} aparecen en la tabla 3o.

Tabla 3o Datos de RPE de los compuestos de Cu(II)-2GB

axial prólata pseudo isotrópico

Compuesto	$g_{ }$	g_{\perp}	g
(8) [Cu(2GB)Cl ₂]	2.2682	2.0700	-
(9) [Cu(2GB)Br ₂]	2.2638	2.0703	-
(10) [Cu(2GB)(H ₂ O) ₂]SO ₄	2.2717	2.0786	
(11) [Cu(2GB) ₂]Br ₂ ·2H ₂ O	-	-	2.0739
(12) [Cu(2GB) ₂](NO ₃) ₂ ·H ₂ O	-	-	2.0766
(13) [Cu(2GB) ₂](OAc) ₂ ·H ₂ O	2.2186	2.0665	-
(14) [Cu(2GB) ₂](SCN) ₂ ·2H ₂ O			2.0613
(15) [Cu(2GB) ₂]H ₂ O			2.0950

Los resultados obtenidos sugieren que la respuesta paramagnética de estos compuestos es dependiente del tipo de ligante coordinado al cobre. Así, por ejemplo, podemos ver que el valor de $g_{||}$ muestra el siguiente orden decreciente:

$g_{\parallel}(\text{H}_2\text{O}) = 2.2717 > g_{\parallel}(\text{Cl}) = 2.2682 > g_{\parallel}(\text{Br}) = 2.2638 > g_{\parallel}(\text{OAc}) = 2.2186$ y en consecuencia el término puramente anisotrópico, $\Delta g = g_{\parallel} - g_e$ ($g_e = 2.0023$), queda en la relación: $\Delta g(\text{H}_2\text{O}) 0.2694 > \Delta g(\text{Cl}) 0.2659 > \Delta g(\text{Br}) 0.2615 \gg \Delta g(\text{OAc}) 0.2163$. Debido a que Δg es inversamente proporcional a la diferencia de energías $\Delta E^{[49d]}$, entre el estado basal (E_0) y cualquiera de los n estados excitados (E_n), ($\Delta E = E_0 - E_n$), entonces podemos decir, que ΔE es similar para los compuestos (8), (9) y (10), los cuales tienen geometría tetraédrica. Sin embargo, en el compuesto (13) el ΔE es considerablemente mayor, debido probablemente, a que este compuesto posee una geometría más distorsionada.

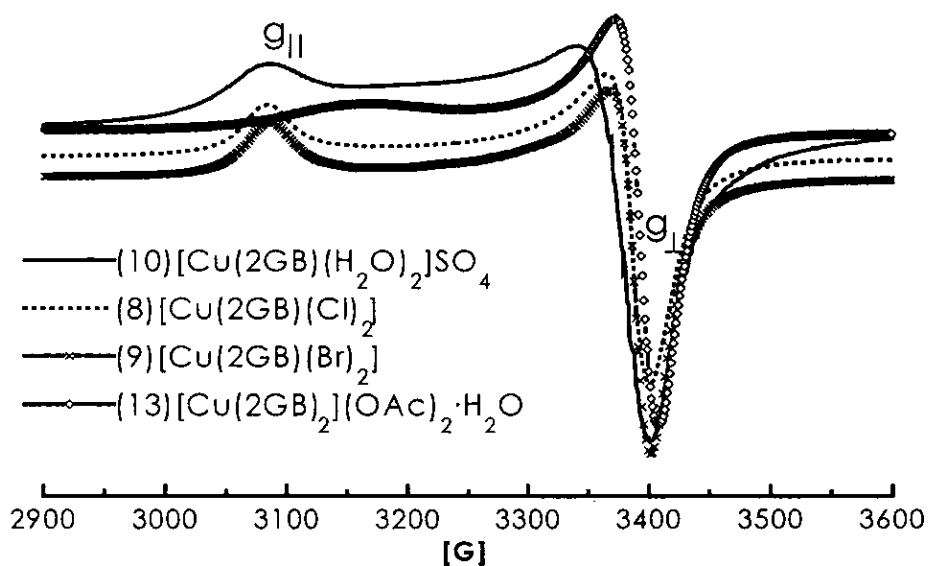


Figura 3.32. Espectros de RPE en estado sólido tomados en banda X, a 300 K, de los compuestos (9-10) con geometría tetraédrica y del compuesto (13) con geometría cuadrada distorsionada.

La figura 3.33, muestra los espectros RPE en banda X, a 300K, característicos del segundo tipo de comportamiento magnético (se incluye nuevamente el espectro

del compuesto (13), para hacer notar que éste, tiene un comportamiento intermedio). En este caso se puede observar que los compuestos para los que se propone una geometría cuadrada, (11-15), presentan espectros de tipo pseudoisotrópico. Los valores de g para cada uno de ellos, se muestran en la tabla 3o. Aún cuando en todos estos compuestos se coordinan dos moléculas de 2GB al Cu(II) y los aniones no forman parte de la esfera de coordinación, es probable que las diferencias espectrales se deban a distorsiones de la geometría cuadrada, ya sean inherentes a la esfera de coordinación, o bien a interacciones intermoleculares de corto alcance.

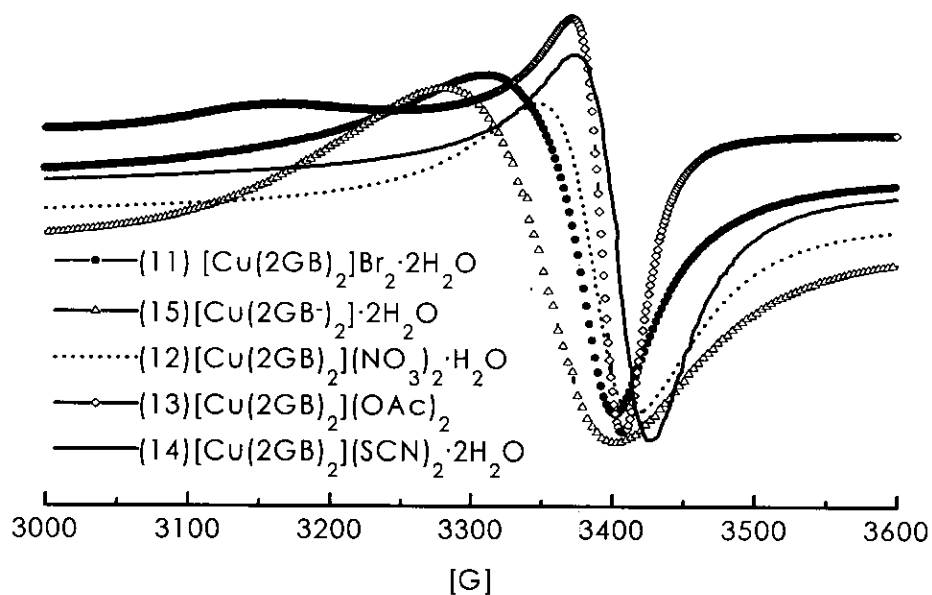


Figura 3.33. Espectros de RPE en estado sólido tomados en banda X a 300 K, de los compuestos (11) a (15) con geometría cuadrada distorsionada.

En los espectros RPE de las muestras en polvo, tomados en banda X a 77 K, no se observan cambios significativos espectrales y solamente se incrementó la resolución

espectral, indicando que no hay transformaciones magnéticas para ninguno de estos compuestos, en el intervalo de temperaturas 300 a 77 K.

En función de los resultados discutidos a lo largo de esta sección, se puede decir que el Cu (II), forma compuestos tetracoordinados con el 2GB. Al igual que con los compuestos de níquel, el ligante actúa como quelato. Todos estos compuestos son mononucleares, y presentan un comportamiento magnético normal.

Como puede verse, los espectros de RPE de los compuestos de Cu(II)-2GB, no pueden correlacionarse con los espectros RPE de los compuestos de Ni (II). Este hecho sugiere, que el entorno magnético del Cu(II), es muy diferente en los complejos sintetizados, al del Cu(II) que se encuentra en trazas, en los complejos de níquel.

Por otro lado, con el fin de estudiar la influencia de trazas de Cu (II) y del ligante 2GB, en las propiedades magnéticas, de otro tipo de complejos, se sintetizaron y caracterizaron un complejo de Zn(II) y un complejo de Cd(II). Los resultados alrededor de estos compuestos, se discuten a continuación.

3.3 Compuestos con Zn (II) y Cd (II)

Con el fin de estudiar la influencia de trazas de Cu (II) y del ligante 2GB en las propiedades magnéticas de otros compuestos diamagnéticos, se sintetizaron, un compuesto de Zn(II) y un compuesto de Cd(II), a partir de sus sales de nitrato, siguiendo el método de síntesis descrito en la sección 4.2.1. Los compuestos obtenidos se caracterizaron por análisis elemental, momento magnético efectivo y espectroscopía IR. Los resultados obtenidos se resumen en las tablas 3p y 3q.

Tabla 3p. Análisis elemental y momentos magnéticos efectivos de los compuestos (16) y (17)

Compuesto	Color	Análisis elemental Encontrado (Calculado)			μ_{ef} MB
		%C	%H	%N	
(16) $[\text{Zn}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$	cristales blancos	35.04 (35.68)	3.23 (3.37)	29.39 (31.23)	0
(17) $[\text{Cd}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	blanco	29.25 (29.99)	3.44 (3.77)	26.75 (26.23)	0

Tabla 3q. Principales vibraciones en el IR medio de los compuestos (16) y (17)

Compuesto	$\nu_s(\text{N-H})$ bz $\nu_s(\text{C-H})$ bz $\nu(\text{N-H} \cdots \text{N})$ gd cm^{-1}	Guanidino $\delta(-\text{NH}_2)$, $\nu_s(\text{C=N})$	Bencimidazol $\nu_s(\text{C=N}) + \delta(\text{N-H})$, $\nu(\text{anillo})$ cm^{-1}
(16) $[\text{Zn}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2^{\text{a}}$	3346 3230	1668, 1625	1583, 1558
(17) $[\text{Cd}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	3348 3220	1666, 1622	1584, 1560

^aSe observa una banda intensa en 1385 cm^{-1} debida a la vibración $\nu(\text{N=O})$ del NO_3^- iónico^[79a].

Los resultados obtenidos sugieren que en ambos compuestos:

- se coordinan dos moléculas del ligante 2GB, de la misma manera que en los compuestos de níquel y cobre, es decir, a través de los nitrógenos N(3) y N(12).

- Los iones nitrato se localizan fuera de la esfera de coordinación.
- Sus momentos magnéticos efectivos son iguales a cero, es decir, son compuestos diamagnéticos.

El compuesto (16), cristaliza en forma de prismas rectangulares de color blanco. Uno de estos cristales fue empleado en el estudio por difracción de rayos-X. Sus datos cristalográficos se muestran en el apéndice A.

La difracción de rayos-X, mostró que el Zn (II) se encuentra en una geometría tetraédrica distorsionada, (figura 3.34). Esta distorsión se debe en gran parte a que el ángulo de mordida del ligante es prácticamente un ángulo recto.

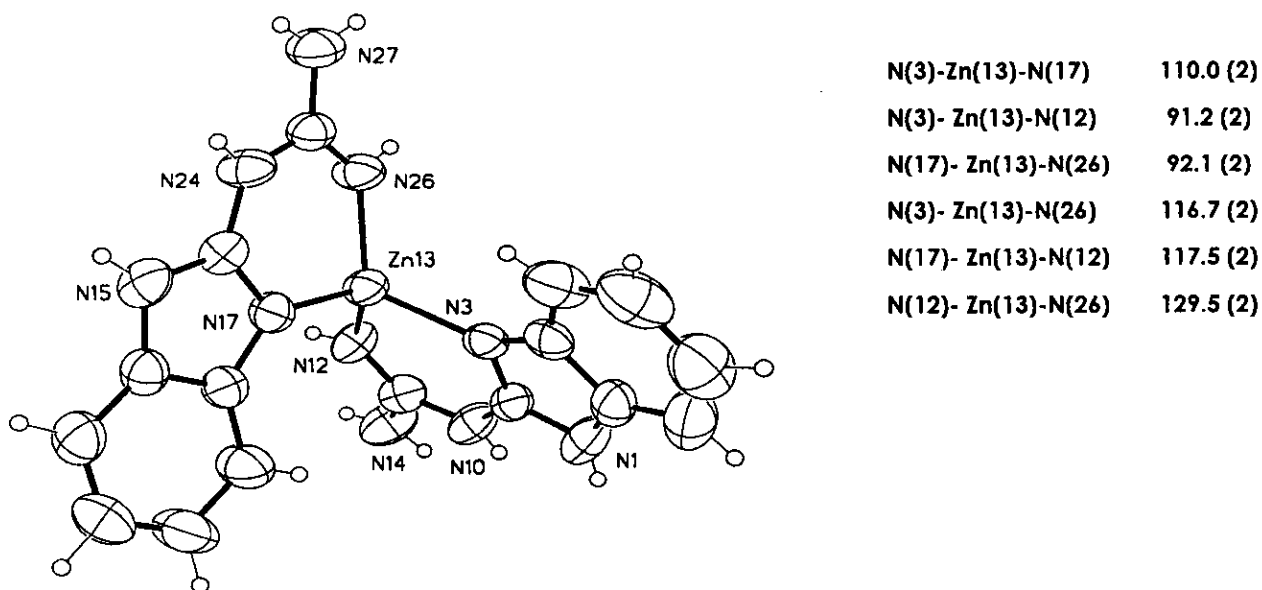
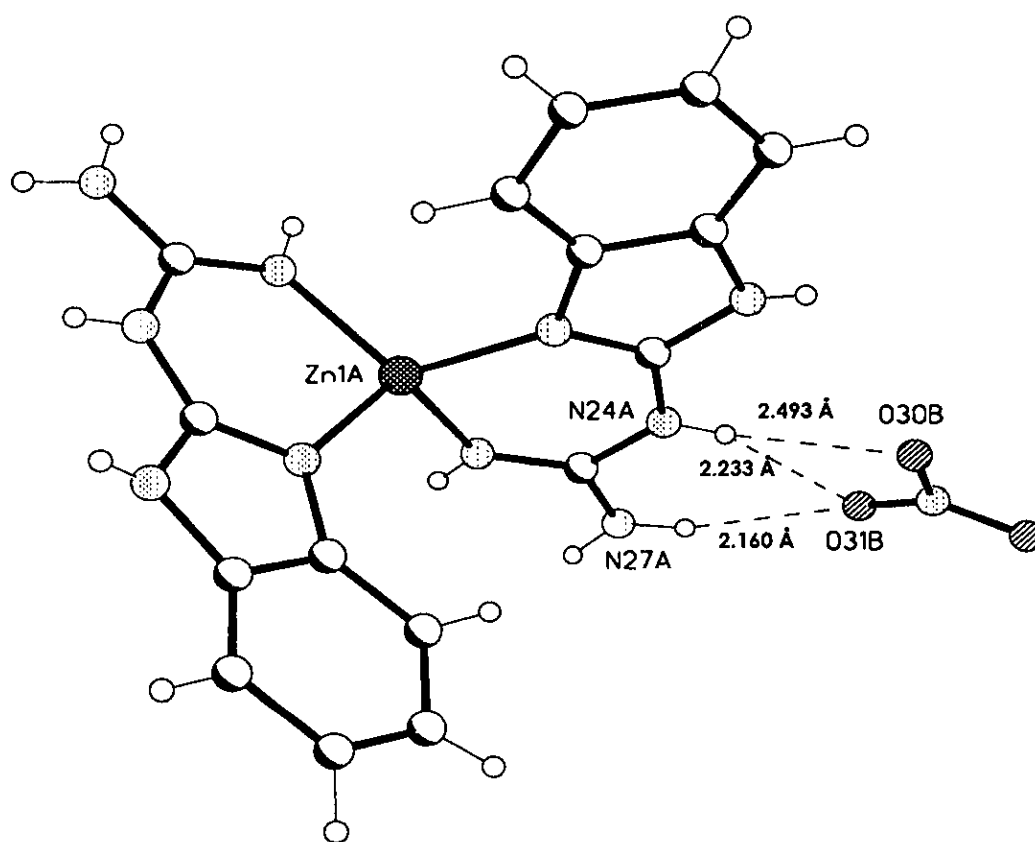


Figura 3.34. Diagrama ORTEP del compuesto (16)[Zn(2GB)₂](NO₃)₂

Al igual que en el compuesto de níquel $(3)[Ni(2GB)_2](NO_3)_2$ (sección 3.1.4), los oxígenos de los iones nitrato participan en la formación de puentes de hidrógeno, generando una celda cristalina similar. Sin embargo en el compuesto de cinc las distancias O---H (2.493 Å, 2.233 Å y 2.160 Å) son mayores con relación a las distancias O---H (2.184 Å, 2.152 Å y 2.018 Å) en el compuesto de níquel. También se determinaron las distancias intermetálicas, encontrándose que la distancia menor es de 6.363 Å y la mayor de 11.814 Å por lo que no es posible que se lleve a cabo una interacción de tipo Zn-Zn.



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Figura 3.35. Diagrama que muestra la participación de los oxígenos del ion nitrato, en la formación de puentes de hidrógeno del compuesto $(16)[Zn(2GB)_2](NO_3)_2$.

Nuevamente, no obstante que estos compuestos son diamagnéticos, en sus espectros de RPE se observa una señal de radical libre con $g = 2.0024$ (figura 3.36).

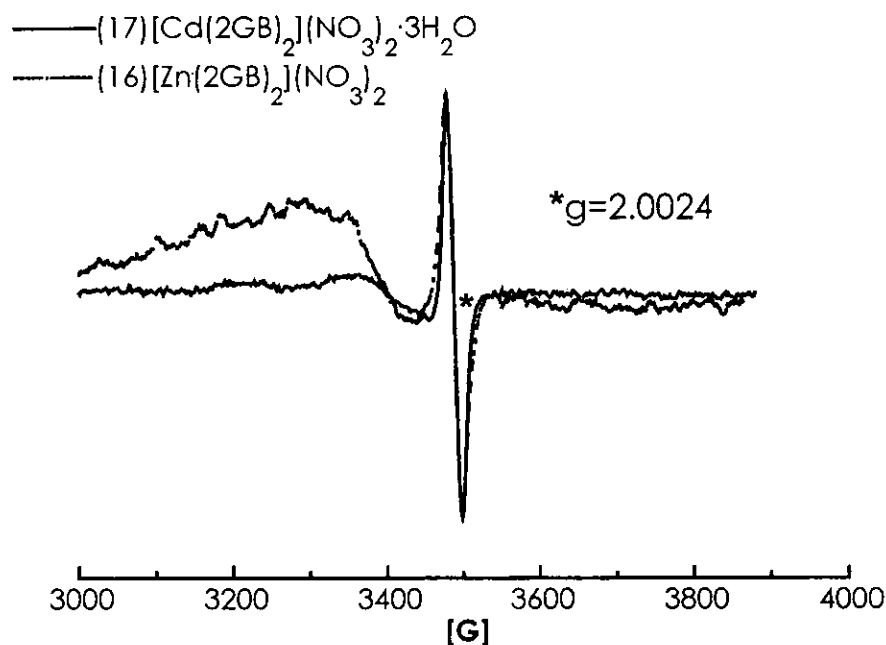


Figura 3.36. Espectros de RPE de los compuestos (16) $[\text{Zn}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$ y (17) $[\text{Cd}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en estado sólido, tomados en banda X, a 300 K.

Debido a que el compuesto (17) $[\text{Cd}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, presenta una señal de radical libre más intensa que el compuesto de Zn, se decidió emplearlo como matriz diamagnética de Cu (II).

Los compuestos de $[\text{Cu}_x[\text{Cd}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ se sintetizaron a partir del ligante 2GB y las sales de nitrato de Cd(II) y Cu(II) (sección 4.2.2), empleando las siguientes relaciones estequiométricas molares: (2GB:Cd:Cu) 1 : 1 : (2 X 10⁻³M), 1 : 1 : (1 X 10⁻³ M) y 1 : 1 : (5 X 10⁻⁵ M)

Estas cantidades de Cu(II) en los compuestos $[\text{Cu}_x[\text{Cd}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, no fueron detectadas por la espectroscopia electrónica de absorción en estado sólido

(reflectancia difusa) y los compuestos continuaron teniendo μ_{ef} de 0. Sin embargo, por RPE se detectó una señal de tipo axial prólata sin interacciones hiperfinas resueltas (figura 3.37), característica de Cu (II), con $g_{\parallel} = 2.2418$, $g_{\perp} = 2.0479$ y $A_{\parallel} = 164\text{G}$. En estas condiciones no se logró observar un espectro con interacciones superhiperfinas resueltas, no obstante las pequeñas concentraciones de Cu(II) con las que se trabajó. Para lograr reproducir un espectro similar al observado en el compuesto de níquel $(3)[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$, sería necesario trabajar con concentraciones menores de la sal de cobre, o bien, trabajar en soluciones congeladas a 77 K, como se informa en la literatura^[87-91].

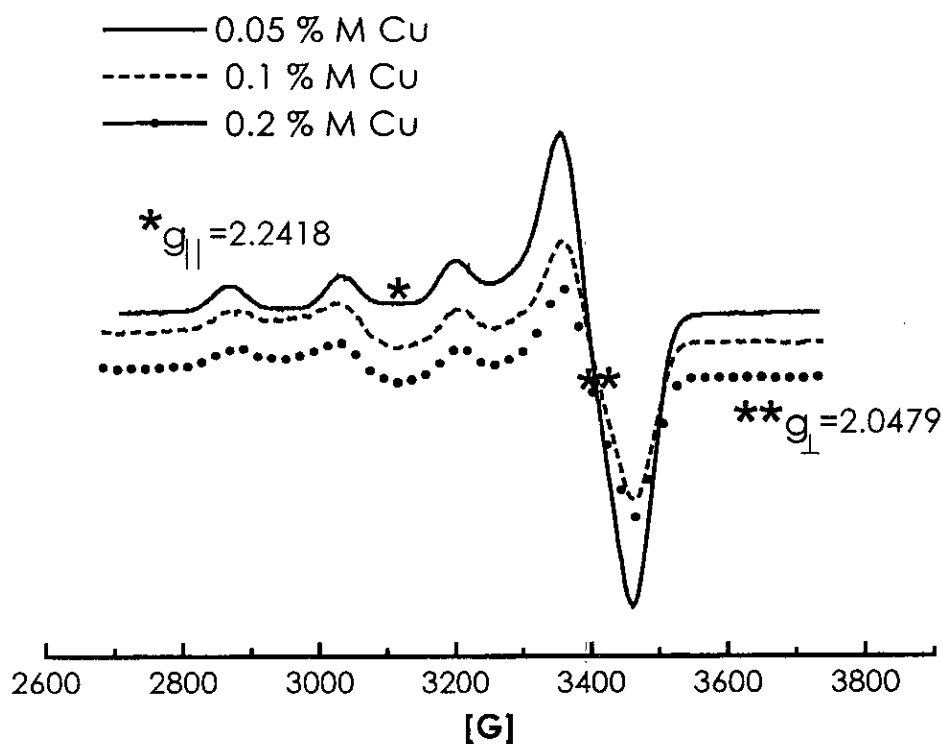


Figura 3.37. Espectros de RPE de los compuestos $[\text{Cu}_x[\text{Cd}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ en estado sólido, tomados en banda X a 300 K.

Aparentemente, aún cuando en estos compuestos, al igual que en los de Ni(II)-2GB (1-5), se tienen radicales libres, y trazas de Cu(II), en concentraciones mayores a las que poseen los compuestos de níquel. La respuesta magnética no cambia, ya que

siguen teniendo un $\mu_{\text{ef}}=0$. Por supuesto que entre los compuestos de Ni (II), Cd(II) y Zn(II), existen diferencias considerables, como son la geometría (en Ni(II) cuadrada y en Cd y Zn tetraédrica) y las contribuciones diamagnéticas intrínsecas, de cada uno de ellos ($\text{Ni} \ll \text{Zn} < \text{Cd}$).

Al parecer la respuesta magnética observada en los compuestos de Ni(II)-2GB (1-5) tiene tres contribuciones importantes: radical libre, trazas de Cu(II) y geometría. La relación entre ellas y la explicación del fenómeno magnético de los compuestos de Ni(II), se discutirá más adelante, en la sección 3.5.

Por otro lado, los compuestos de coordinación de Ni(II)-2GB, no son un caso aislado en el que se manifiesta un comportamiento aparentemente anómalo (ver capítulo 1) y es factible, que otros ligantes bencimidazólicos, formen compuestos de Ni (II) con respuestas magnéticas similares. En la siguiente sección se lleva a cabo una comparación electrónica y magnética del ligante 2GB, con otras moléculas bencimidazólicas sustituidas.

3.4 Comparación electrónica y magnética del 2GB con ligantes similares

Con el propósito de comparar el comportamiento en RPE del 2GB, con respecto a otros bencimidazoles (figura 3.38) que también se han empleado como ligantes en compuestos de coordinación, se llevó a cabo el estudio por RPE en muestras policristalinas a temperatura ambiente, en banda-X, del bencimidazol (figura 3.39) (bz), el 2-aminobencimidazol (2AB) (figura 3.40), el 2-metil-carbamato-bencimidazol (carbendazim) y el 5-tiopropil-2-metilcarbamato-bencimidazol (albendazol). A pesar de que todas estas moléculas son aparentemente diamagnéticas ($\mu_{\text{ef}}=0$).

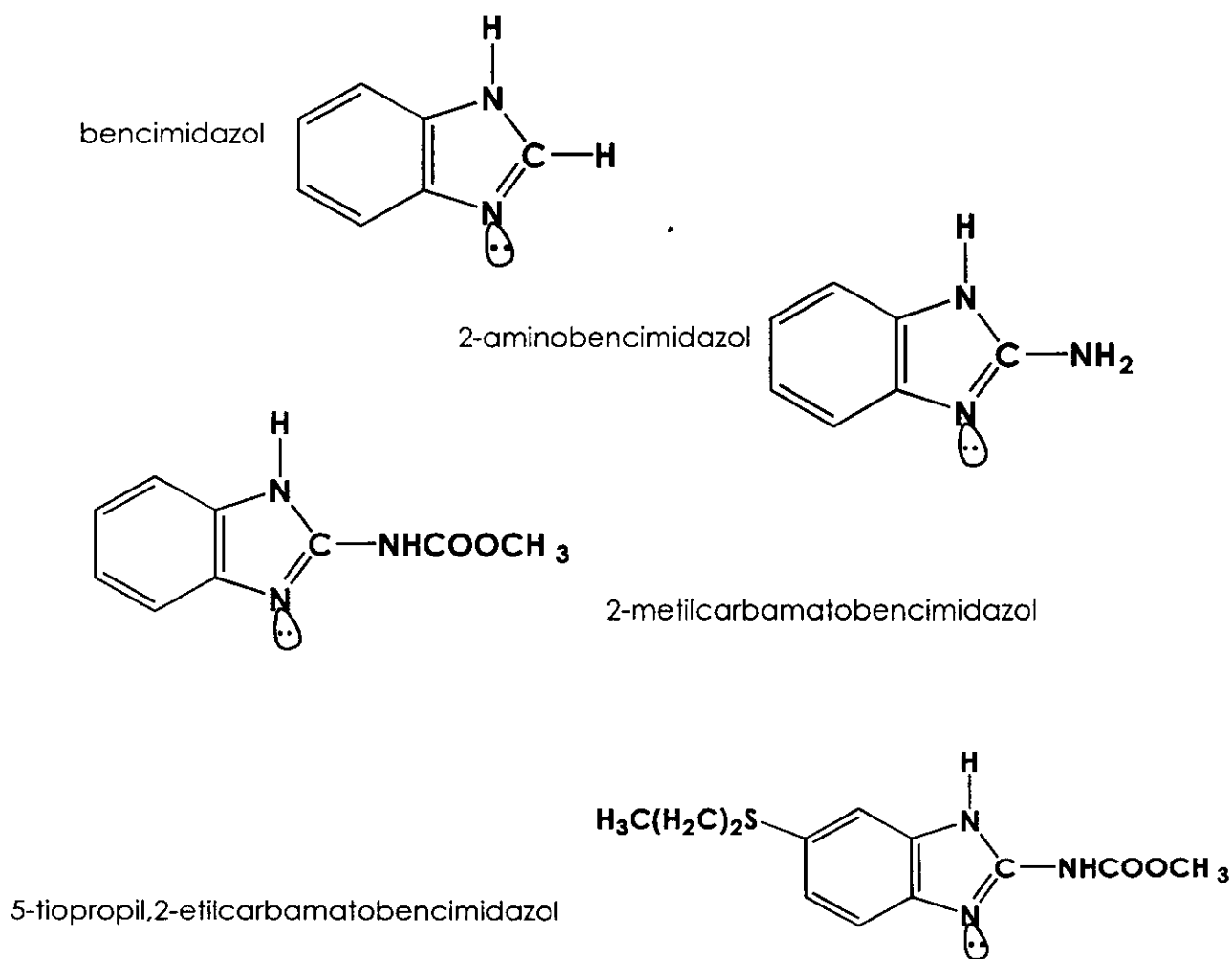


Figura 3.38. Estructura de las moléculas comparadas con el 2GB

Sin embargo, en sus espectros de RPE se observó una señal de radical libre. Sus respectivos valores de g , se muestran en la tabla 3r.

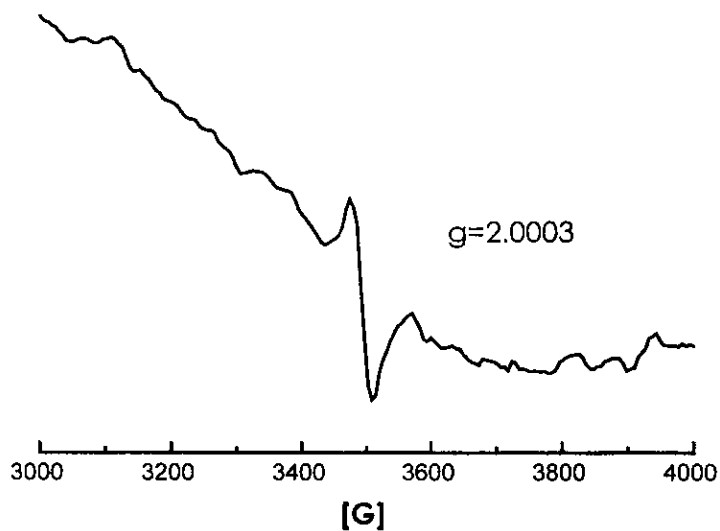


Figura 3.39. Espectro de RPE del bencimidazol (bz) en estado sólido, tomado en banda-X, a 300K

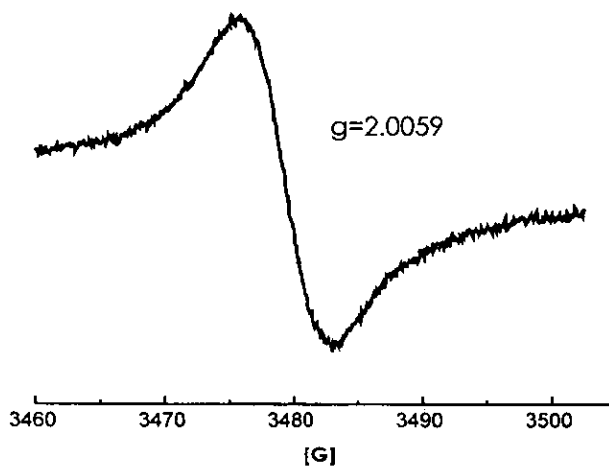


Figura 3.40. Espectro de RPE del 2-aminobencimidazol (2AB) en estado sólido, tomado en banda-X, a 300K

Tabla 3r . Valores de g obtenidos a partir de los espectro RPE de los diferentes bencimidazoles

Compuesto	g
bz	2.0003
2AB	2.0059
carbendazim	2.0014
albendazol	2.0124

Ahora bien, debido a que estas moléculas presentan un comportamiento similar en RPE al del 2GB, podemos pensar, que sus respectivos compuestos de coordinación con Ni(II) y geometría cuadrada, manifiesten una respuesta paramagnética similar a la observada en los compuestos de $[Ni(2GB)_2]X_2$. Sin embargo, con excepción del 2AB, el resto de los ligantes sólo estabilizan compuestos octaédricos de Ni (II)^[107-109].

Campbell y colaboradores^[27], han informado la síntesis y caracterización de compuestos de níquel (II) con el 2AB. Algunos de estos compuesto tienen geometría cuadrada ($[Ni(2AB)_4]X_2$ X= Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, SO₄⁻, ClO₄⁻) y momentos magnéticos efectivos diferentes de cero, que van de 0.91 a 1.84 M.B. Dicho comportamiento paramagnético fue explicado en función del *TIP* del níquel.

Se sintetizaron los compuestos del 2AB, con las sales de cloruros y bromuros de Ni(II)^[110]: $[Ni(2AB)_4]Cl_2$ (μ_{ef} de 1 MB) y $[Ni(2AB)_4]Br_2$ (μ_{ef} de 0.7 MB), con la finalidad de comparar el comportamiento electrónico de estos compuestos con relación a los del 2GB, mediante la espectroscopía electrónica de absorción en estado sólido (reflectancia difusa), figura 3.41.

Absorbancia relativa

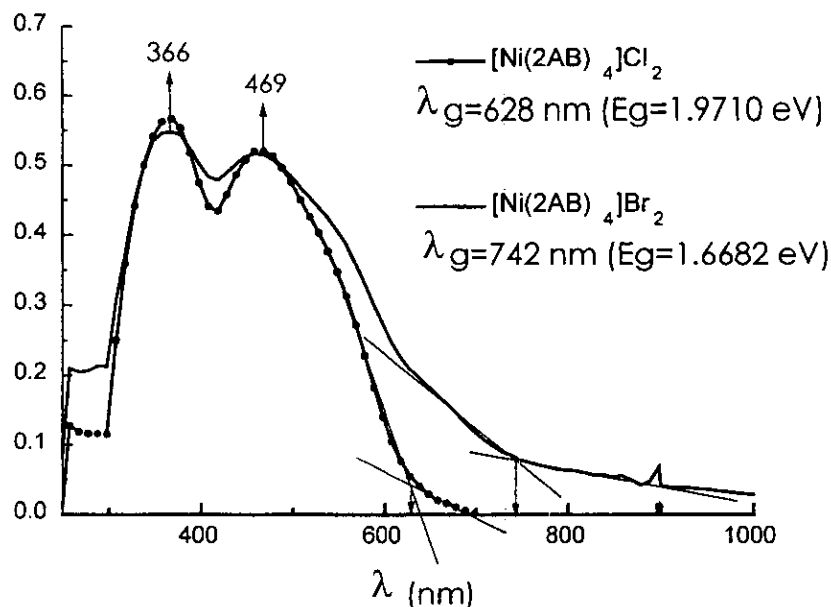


Figura 3.41. Espectros electrónicos de absorción en estado sólido de los compuestos de Ni(II) con el ligante 2-aminobencimidazol 2AB

En los espectros de absorción electrónica de los compuestos, [Ni(2AB)₄]Cl₂ y [Ni(2AB)₄]Br₂, se puede observar la banda de absorción correspondiente a la transición $\nu_2 \ ^1A_{1g} \leftarrow \ ^1A_{2g}$ característica de compuestos de Ni(II) con geometría cuadrada. Para ambos compuestos el máximo se localiza en 469 nm. Sin embargo, el ancho de banda es mayor para el compuesto con bromuros. De la misma forma que en la sección 3.1.2, se llevó a cabo el cálculo de E_g para estos compuestos, encontrando que el E_g del compuesto [Ni(2AB)₄]Cl₂ (E_g = 1.9710 eV) es 15.36% mayor que el del compuesto [Ni(2AB)₄]Br₂ (E_g = 1.6682 eV). Estos resultados son consistentes con los encontrados para los compuestos del 2GB.

3.5 Explicación del paramagnetismo de los compuestos de coordinación de Ni(II)-2GB con geometría cuadrada.

De acuerdo a los resultados discutidos en este capítulo, podemos decir en relación al paramagnetismo de los compuestos cuadrados de Ni(II)-2GB (1-5), lo siguiente:

a) Los compuestos de coordinación de Ni(II)-2GB, cuadrados y paramagnéticos, no son un caso aislado de la manifestación de un comportamiento magnético aparentemente anómalo.

b) A partir del estudio por difracción de rayos-X, de los compuestos (3) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$ (paramagnético) y (7) $[\text{Ni}(\text{2GB}^-)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (diamagnético) se pudo observar que en éstos, el ion Ni(II) se encuentra en un ambiente totalmente plano y que prácticamente no existen diferencias estructurales entre ellos. También se pudo determinar, que en ninguno de los dos compuestos se presentan interacciones intermoleculares de corto alcance, entre el centro metálico y las moléculas vecinas, que pudieran generar una distorsión de la geometría, y por lo tanto una mezcla de espines en estados, singulete y triplete.

c) Los resultados obtenidos a partir de los cálculos mecánico-cuánticos de los compuestos: **(P)** $[\text{Ni}(\text{2GB})_2]^{2+}$ (que representa a las especies paramagnéticas) y **(D)** $[\text{Ni}(\text{2GB}^-)_2]$ (que representa a la especie diamagnética), por el método semiempírico PM3, sugieren que la deslocalización de la densidad electrónica del orbital *HOMO*, ocurre entre el bencimidazol y el metal (centros nucleofílicos). Sin embargo, se observó que esta deslocalización es más efectiva en el compuesto **D** y por lo tanto, se puede sugerir, que en éste se favorezca el acoplamiento de los electrones desapareados del ligante, generando un compuesto diamagnético.

d) Debido a que en estos compuestos (1-5), la combinación de paramagnetismo y planaridad están relacionados con el estado sólido, entonces, la energía de red y el

tipo de malla cristalina deben estar íntimamente relacionadas con el comportamiento magnético que se manifiesta en estos compuestos.

e) La estabilización de un radical libre sobre los ligantes, es un hecho común que se ha propuesto, que ocurre, en compuestos de Ni(II) cuadrados con comportamientos similares a los de Ni(II)-2GB (1-5). Sin embargo, hasta ahora no se ha publicado un estudio formal, o una evidencia clara, acerca de este hecho experimental.

f) El paramagnetismo de los compuestos, por lo tanto, no debe atribuirse a un factor único, sino que es el resultado de la suma de diferentes contribuciones, dadas por:

i) La pequeña población de radicales libres que existe en el ligante 2GB.

ii) La geometría plano-cuadrada, regular, de los compuestos.

iii) Las impurezas de Cu(II) (provenientes de las sales de níquel grado analítico, empleadas en las síntesis de los compuestos) que se encuentran incluidas en los intersticios de las redes cristalinas de los compuestos 1, 2, 4 y 5, o bien, sustituyendo al Ni(II), en algunas esferas de coordinación del compuesto 3.

Por lo tanto, el fenómeno magnético que se presenta en estos compuestos, puede interpretarse, como el resultado de la interacción entre las impurezas de Cu(II) y los electrones libres de algunas moléculas del ligante 2GB, de la siguiente manera.

Al aplicar un campo magnético, los espines de los electrones libres provenientes de la molécula del 2GB, circundantes a una impureza de Cu(II), adoptan una orientación paralela al espín del electrón desapareado de ésta. Este es un fenómeno magnético de tipo cooperativo, en el que se manifiesta un acoplamiento indirecto, en donde las entidades intermediarias son los electrones libres de los ligantes y la influencia ordenadora de estos espines, son las impurezas de Cu(II) (ver sección 1.2.3.1). Cuando se lleva a cabo la polarización de los espines circundantes

a un ion cobre (II), se genera una "alberca" de estados deslocalizados de espines polarizados, lo que permite que el alineamiento éstos tienda a ser autopropagado. El resultado neto de este comportamiento es el incremento de la energía de intercambio del sistema y el aumento del *Paramagnetismo de Pauli* de los electrones libres, dando como resultado un momento magnético efectivo diferente de cero en los compuestos de coordinación. Este tipo de comportamiento magnético se conoce como *Fluctuación de Espín Alrededor de una Impureza* (C. M. Hurd)^[51] y puede ilustrarse de la siguiente manera:

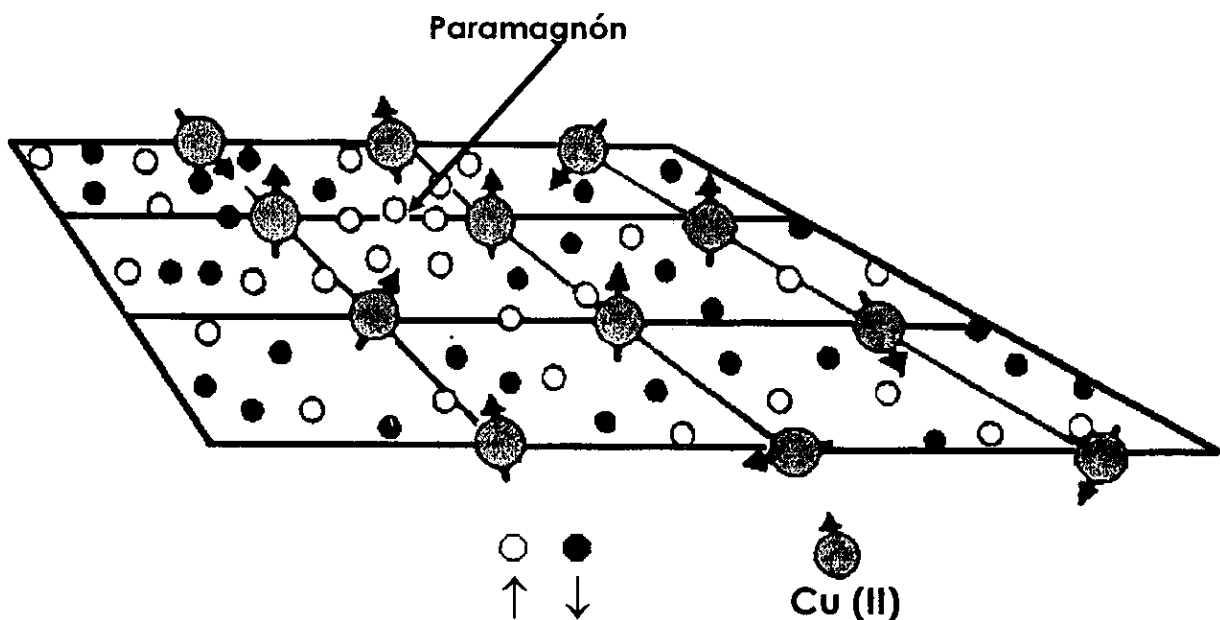


Figura 3.42. *Fluctuación de espín alrededor de una impureza.*

Representación esquemática de una "alberca" de estados deslocalizados de espines polarizados alrededor de una impureza.

En la figura 3.41, los círculos blancos representan a los electrones libres de los ligantes con espines hacia arriba, mientras que los círculos negros representan a esos electrones, con espines hacia abajo. Los círculos grises son las impurezas de Cu(II). La región donde los momentos magnéticos de los espines se orientan paralelamente, debido a la acción de las impurezas paramagnéticas, se conocen como **fluctuación de espín localizada ó paramagnón**.

En particular, en los sistemas de níquel estudiados en esta tesis, se manifiesta esta respuesta paramagnética, debido a la geometría perfectamente plana que adoptan los compuestos, favoreciendo la deslocalización de los electrones libres de los ligantes y su interacción con las impurezas de Cu(II).

Finalmente, se puede decir que el comportamiento magnético de los compuestos de Ni(II)-2GB cuadrados, paramagnéticos, no puede explicarse en función de una sola contribución. Si los únicos responsables del paramagnetismo de los compuestos fueran los electrones libres, provenientes del ligante, entonces, el comportamiento magnético del resto de los compuestos de Ni(II) (Octaédrico), Cu(II), Zn(II) y Cd(II) también debería afectarse. En los compuestos paramagnéticos, los electrones desapareados del ligante y del metal podrían acoplarse, produciendo un decremento en el momento magnético efectivo. Y en los compuestos de Zn (II) y Cd (II), se observarían momentos magnéticos efectivos diferentes de cero, lo cual no sucede.

O bien, si las impurezas de Cu(II) fueran las únicas responsables del paramagnetismo de los complejos cuadrados de Ni(II)-2GB, entonces, no se observaría la disminución de la respuesta paramagnética con el tiempo, en esta familia de compuestos.

Parte experimental

4.1 Reactivos

Las sales metálicas de Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II) empleadas en la síntesis de los compuestos discutidos en esta tesis, son grado analítico, marcas: J.T. Baker, Merck, Strem Chemical, Química Barsa y Probus. El disolvente utilizado fue metanol, grado analítico, marca Merck y el ligante 2GB, fue adquirido de los laboratorios Aldrich. Todos los reactivos fueron empleados sin purificación ulterior.

4.2 Síntesis

4.2.1 Método general de síntesis

Los compuestos: (1)[Ni(2GB)₂]Cl₂·H₂O, (2)[Ni(2GB)₂]Br₂·3H₂O, (4)[Ni(2GB)₂](OAc)₂, (5)[Ni(2GB)₂]SO₄·5H₂O, (6)[Ni(2GB)₂](NCS)₂·H₂O, (8)[Cu(2GB)Cl₂], (9)[Cu(2GB)Br₂], (10)[Cu(2GB)(H₂O)₂]SO₄, (11)[Cu(2GB₂)Br₂·2H₂O[▲], (12)[Cu(2GB)₂](NO₃)₂·H₂O, (13)[Cu(2GB)₂](OAc)₂·H₂O, (14) [Cu(2GB)₂](SCN)₂·2H₂O, (15) [Cu(2GB)₂]H₂O y (17)[Cd(2GB)₂](NO₃)₂·3H₂O, fueron sintetizados empleando una relación estequiométrica (L:M) 1:1 (en escala milimolar), disolviendo por separado el ligante y la sal metálica, en 15 mL de MeOH caliente. La disolución de la sal metálica se adicionó a la del ligante y se calentó a ebullición con agitación constante durante 30 min, después de este tiempo se dejó a temperatura ambiente, observándose dos días después la formación de un precipitado. El precipitado se filtró, se lavó con acetona y finalmente se secó al vacío. Todos los compuestos se obtuvieron con rendimientos mayores al 80 %.

[▲] Únicamente en este compuesto se empleó una relación estequiométrica (L:M) 1:2

4.2.2 Síntesis de los compuestos $[\text{Cu}_x[\text{Cd}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$

Los compuestos de cadmio dopados con Cu(II) $[\text{Cu}_x[\text{Cd}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ se sintetizaron a partir de la disolución en MeOH, del ligante 2GB y de las sales de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Química Barsa) y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (J. T. Baker), empleando las siguientes relaciones estequiométricas molares: (2GB: Cd: Cu) 1 : 1 : ($2 \times 10^{-3}\text{M}$), 1 : 1 : ($1 \times 10^{-3}\text{M}$) y 1 : 1 : ($5 \times 10^{-5}\text{M}$). La disolución de la sal metálica se adicionó a la del ligante y se calentó a ebullición con agitación constante durante 30 min, después de este tiempo se dejó a temperatura ambiente, observándose cuatro días después la formación de un precipitado. El precipitado se filtró, se lavó con acetona y finalmente se secó al vacío. Estos compuestos se obtuvieron con un rendimiento del 75 %.

4.2.3 Obtención de los monocristales de los compuestos (1) $[(\text{2GB}^+)(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]$, (3) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$, (7) $[\text{Ni}(\text{2GB}^-)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ y (16) $[\text{Zn}(\text{2GB})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$.

4.2.3.1 Compuesto (1) $[(\text{2GB}^+)(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]$

Se disolvieron 0.268 g. (1mmol) de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (J. T. Baker) en 15 mL de MeOH caliente, esta disolución se adicionó a 15 mL de una solución de 0.1752 g (1 mmol) de 2GB. La mezcla de color verde, se calentó a ebullición con agitación constante durante 30 minutos. Después de este tiempo se obtuvo un precipitado de color verde seco. Con el fin de recristalizar este compuesto, se disolvió en 20 mL de agua caliente, obteniéndose después de dos semanas cristales en forma de prismas hexagonales de color ámbar, los cuales fueron filtrados y secados al vacío. Uno de estos cristales se empleó en el estudio por difracción de rayos X.

4.2.3.2 Compuesto (3)[Ni(2GB)₂](NO₃)₂

En 15 mL de MeOH caliente se disolvieron 0.2908 g. (1mmol) de Ni(NO₃)₂·6H₂O (J. T. Baker), esta disolución se adicionó a 15 mL de una solución de 0.1752 g. (1mmol) de 2GB. La mezcla de color verde, se calentó a ebullición con agitación constante durante 30 minutos. Esta solución se cerró herméticamente y se dejó a temperatura ambiente. Dos días después se formaron cristales en forma de prismas rectangulares de color rojo ladrillo, los cuales fueron filtrados y secados al vacío. Uno de estos cristales se empleó para el estudio por difracción de rayos X.

4.2.3.3 Compuesto (7)[Ni(2GB⁻)₂](CH₃OH).

Se disolvieron 1.835 g. (5 mmol) de Ni(CO₃)₂·Ni(OH)₂·4H₂O (Probus) en 60 mL de agua caliente. Esta disolución se adicionó a otra de 0.876 g. (5 mmol) de 2GB en 40 mL de MeOH caliente. La mezcla anterior (pH≈14)^{*}, de color verde, se calentó a ebullición con agitación constante durante 30 minutos, después de este tiempo la solución se tornó roja. Esta disolución se cerró herméticamente y se dejó a temperatura ambiente, una semana después se formaron cristales en forma cúbica de color rojo ladrillo, los cuales fueron filtrados y secados al vacío.

4.2.3.4 Compuesto (16)[Zn(2GB)₂](NO₃)₂.

Una disolución de 0.2074 g. (1 mmol) de Zn(NO₃)₂·H₂O (J. T. Baker) en 15 mL de MeOH caliente, se adicionó a una disolución de 0.1752 g. (1 mmol) de 2GB en 15 mL de MeOH caliente. La mezcla anterior se calentó a ebullición con agitación constante durante 30 minutos, después de este tiempo se cerró herméticamente y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Una semana después se formaron cristales en forma de prismas rectangulares de color blanco, los cuales fueron filtrados y secados al vacío.

* A este pH, el 2GB se desprotona, generando el anion 2GB⁻.

4.3 Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos.

Puntos de fusión y solubilidad.

Todos los compuestos descomponen en el intervalo de 260-300 °C y son solubles únicamente, en DMSO y DMF

Análisis elemental.

Los análisis elementales (C, H y N) se realizaron en el *Microanalytical Department, University College, London* y en el Servicio Científico y Técnico de la Universidad de Barcelona.

Espectroscopia infrarroja.

Los espectros vibracionales en la región del IR medio, se llevaron a cabo en los espectrofotómetros Nicolet FT-IR 740 y FT-IR 520, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , empleando pastillas de Kbr.

Espectroscopia electrónica de absorción.

Los espectros electrónicos de absorción en disolución se obtuvieron en un espectrofotómetro de diodos H. P. 8452A en el intervalo de 250 a 820 nm y en un espectrofotómetro Cary 5E UV-vis-NIR en el intervalo de 250 a 2500 nm. Los espectros electrónicos de absorción en polvos, se obtuvieron por el método de reflectancia difusa, en un espectrofotómetro Cary 5E U.V.-Vis-NIR en el intervalo de 250 a 2500 nm.

Análisis termogravimétrico.

Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron en un termoanalizador marca Dupont-951, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, en el departamento de caracterización, del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM.

Resonancia paramagnética electrónica.

Los experimentos de RPE se llevaron a cabo en diferentes espectrómetros: Bruker ES200 en banda X a 300 K del Grupo de Magnetismo de la UB y Bruker ED200 en banda X, a 300, del Departamento de Química Inorgánica de la UAM-I. En la tabla 4a, aparecen los principales parámetros experimentales de los espectros de RPE de muestras policristalinas, de los ligantes y de los compuestos de coordinación discutidos en esta tesis.

Medidas de susceptibilidad magnética.

Las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente se realizaron en una balanza magnética Johnson-Matthey, por el método de Evans para muestras sólidas en polvo. Las medidas de susceptibilidad magnética en el intervalo de 290 a 4 K, se llevaron a cabo en un susceptómetro automático Manics DSM8, equipado con un crióstato de flujo de helio continuo Oxford CF 1200S y con un electroimán DRUSCH EAF 16 UE, del Grupo de Magnetismo Molecular de la UB.

Tabla 4a. Principales parámetros experimentales de los espectros de RPE

Compuesto	frecuencia (GHz)	potencia (mW)	ganancia	tiempo de barrido (s)
2GB-A	9.7688600	20.00	2.0×10^4	83.886
(1) [Ni(2GB) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O	9.7697670	0.632	2.5×10^4	167.772
(2) [Ni(2GB) ₂]Br ₂ ·3H ₂ O	9.7878700	0.632	2.5×10^4	167.772
(3) [Ni(2GB) ₂](NO ₃) ₂	9.7757660	25.10	2.5×10^5	1342.177
(4) [Ni(2GB) ₂](OAc) ₂	9.7755830	20.00	2.5×10^4	335.544
(5) [Ni(2GB) ₂]SO ₄ ·5H ₂ O	9.7830070	50.20	1.6×10^5	83.886
(6) [Ni(2GB) ₂ (SCN) ₂]·H ₂ O	9.7830070	50.20	1.6×10^5	83.886
(7) [Ni(2GB) ₂]·(CH ₃ OH)	9.7670630	20.00	1.0×10^6	671.089
(8) [Cu(2GB)Cl ₂]	9.7781540	50.20	5.0×10^1	83.886
(9) [Cu(2GB)Br ₂]	9.7793550	50.20	1.0×10^2	83.886
(10) [Cu(2GB)(H ₂ O) ₂]SO ₄	9.7875900	50.20	4.0×10^2	83.886
(11) [Cu(2GB) ₂]Br ₂ ·2H ₂ O	9.7778830	50.20	2.5×10^2	83.886
(12) [Cu(2GB) ₂](NO ₃) ₂ ·H ₂ O	9.7793550	50.20	1.0×10^2	83.886
(13) [Cu(2GB) ₂](OAc) ₂ ·H ₂ O	9.7791190	50.20	1.25×10^2	83.886
(14) [Cu(2GB) ₂](SCN) ₂ ·2H ₂ O	9.7866950	50.20	1.6×10^2	83.886
(15) [Cu(2GB) ₂]H ₂ O	9.7844080	50.20	2.0×10^2	83.886
(16) [Zn(2GB) ₂](NO ₃) ₂	9.7716930	20.00	3.2×10^4	167.772
(17) [Cd(2GB) ₂](NO ₃) ₂ ·3 H ₂ O	9.7719240	0.630	3.2×10^4	167.772
[Cu _c [Cd(2GB) ₂](NO ₃) ₂ ·3H ₂ O]0.2 M	9.7750110	0.630	1.60×10^4	167.772
[Cu _c [Cd(2GB) ₂](NO ₃) ₂ ·3H ₂ O]0.1 M	9.7752100	0.630	1.60×10^4	167.772
[Cu _c [Cd(2GB) ₂](NO ₃) ₂ ·3H ₂ O]0.05M	9.773638	0.630	3.2×10^4	167.772
bencimidazol (bz)	9.7730150	50.20	2.00×10^5	335.544
2-aminobencimidazol (2AB)	9.3821630	31.70	8.0×10^4	83.886
carbendazim	9.439000	10.00	2.5×10^5	120.00
albendazol	9.498900	10.00	2.5×10^5	120.000

4.4 Datos cristalográficos, resolución y refinamiento de las estructuras.

La difracción de rayos-X de monocristal, se realizó en el Cinvestav del IPN. El cristal seleccionado se montó en un difractómetro automático Enraf-Nonius CAD4F. Las correcciones fueron hechas por efectos de polarización y por la función de Lorentz. Se aplicaron las correcciones de absorción empíricas (Difabs)^[111]. Las intensidades fueron recogidas por radiación $K\alpha$ de Mo, monocromática, y la técnica de medida fue $\omega / 2\theta$ -scan.

Las estructuras fueron resueltas por métodos directos mediante el programa SHELX86^[112] y se refinaron utilizando el programa CRYSTALS ^[113] adaptado a una estación de trabajo Micro Vax II. Los hidrógenos se lograron encontrar en los mapas de diferencia de densidad electrónica, sus coordenadas atómicas fueron refinadas con un factor isotrópico global de temperatura. Los factores de estructura para Ni, Zn, H, C, N, y O, se tomaron de *International Tables for X-ray Crystallography*^[114], tomando en cuenta las dispersiones anómalas. Factores de temperatura anisotrópica fueron introducidos para los átomos diferentes a hidrógeno. El refinamiento por mínimos cuadrados se obtuvo al minimizar la función $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, donde F_o y F_c son los factores estructurales observados y calculados respectivamente.

En el apéndice A se dan los parámetros estructurales de los cuatro compuestos de coordinación, analizados por difracción de rayos-X de monocristal, así como sus datos cristalográficos.

En esta sección aparecen dos tipos de conclusiones: conclusiones generales, que involucran una revisión global de los resultados obtenidos a partir de todos los sistemas estudiados y conclusiones particulares, dedicadas a la explicación del comportamiento paramagnético de los compuestos de Ni(II)-2GB con geometría cuadrada.

4.1 Conclusiones generales

El ligante 2-guanidinobencimidazol, 2GB, es una molécula muy versátil que puede encontrarse en forma neutra, protonada ó desprotonada, dependiendo de las condiciones de reacción. Lo anterior se ha informado en la literatura (capítulo 1). Sin embargo, de ninguna de estas formas del ligante 2GB, se había realizado un estudio estructural por medio de la difracción de rayos-X de monocristal.

Durante la realización de esta tesis, se lograron obtener monocristales adecuados para el estudio por difracción de rayos-X de compuestos en donde el ligante 2GB, se comporta en cada una de sus formas posibles.

- En el compuesto (I)[(2GB⁺)(OAc)(H₂O)] (discutido en el capítulo 2), el ligante se encuentra protonado en el N(10).
- En los compuestos (3)[Ni(2GB)₂](NO₃)₂ y (16)[Zn(2GB)₂](NO₃)₂ (discutidos en el capítulo 3) el ligante se encuentra en forma neutra.
- Finalmente, en el compuesto (7)[Ni(2GB⁻)₂]-CH₃OH (discutido en el capítulo 3), el ligante está desprotonado en el N(1).

Se sintetizaron 17 compuestos de coordinación a partir del ligante 2GB y diferentes sales metálicas de Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II), sus fórmulas mínimas son las siguientes:

(1) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (2) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (3) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$, (4) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{OAc})_2$,
(5) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2]\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (6) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2](\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (7) $[\text{Ni}(\text{2GB})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, (8) $[\text{Cu}(\text{2GB})\text{Cl}_2]$,
(9) $[\text{Cu}(\text{2GB})\text{Br}_2]$, (10) $[\text{Cu}(\text{2GB})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$, (11) $[\text{Cu}(\text{2GB})_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
(12) $[\text{Cu}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (13) $[\text{Cu}(\text{2GB})_2](\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (14) $[\text{Cu}(\text{2GB})_2](\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
(15) $[\text{Cu}(\text{2GB})_2]\text{H}_2\text{O}$, (16) $[\text{Zn}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2$, y (17) $[\text{Cd}(\text{2GB})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

En todos los compuestos el ligante 2GB se coordina de manera bidentada a través de un nitrógeno imidazólico, N(3) y de un nitrógeno de la fracción guanidínica, N(12), adoptando la forma del isómero IV (sección 2.5). Todos los compuestos son mononucleares

Las geometrías de los compuestos en estado sólido son: cuadrada (1-5, 7), cuadrada distorsionada (11-14), tetraédrica (10), tetraédrica comprimida (8 y 9), tetraédrica distorsionada (16 y 17) y octaédrica (6).

El compuesto (7) es el único diamagnético de toda la serie de compuestos de Ni(II) sintetizados.

Los compuestos (1-5) tienen momentos magnéticos efectivos diferentes de cero (1.06-1.61 MB) en estado sólido, a temperatura ambiente (recién sintetizados), que no corresponden, ni al estado de oxidación, ni a la geometría que adopta el Ni (II). El paramagnetismo de esos compuestos disminuye considerablemente en el transcurso de 2 años.

Los compuestos (6-15) tienen momentos magnéticos efectivos característicos de la geometría que adopta el metal.

Por primera vez se aplicó la aproximación de L. Brus (la cual fue desarrollada para materiales semiconductores) para determinar los valores de E_g en este tipo de

sistemas, con buenos resultados. Los valores de E_g de los compuestos de níquel paramagnéticos (1-5) son ligeramente mayores al del compuesto de níquel diamagnético y 35.62 % en promedio, mayores a los compuestos de Cu (II) con geometría cuadrada distorsionada (11-14). Esto significa, que el confinamiento electrónico en los complejos cuadrados paramagnéticos de Ni(II)-2GB, es mayor que en el resto de los complejos.

A partir del estudio por difracción de rayos-X de los compuestos (3)[Ni(2GB)₂](NO₃)₂, (paramagnético) y (7)[Ni(2GB·)₂]·CH₃OH, (diamagnético) se pudo determinar que en ambos compuestos el níquel se encuentra en un ambiente perfectamente plano y que en ninguno de los compuestos se presentan interacciones intermoleculares de corto alcance, entre el centro metálico y las moléculas vecinas, que pudieran generar una distorsión de la geometría, y por lo tanto una mezcla de estados de espín, singulete y triplete.

Los resultados obtenidos a partir de los cálculos semiempíricos mecánico-cuánticos, del tipo PM3, de los compuestos: **(P)** [Ni(2GB)₂]²⁺ (que representa a las especies paramagnéticas) y **(D)** [Ni(2GB·)₂] (que representa a la especie diamagnética), señalan que en ambos compuestos, la deslocalización de la densidad electrónica del orbital *LUMO* se manifiesta principalmente en la cadena guanidínica (centro electrofílico), mientras que para el orbital *HOMO*, ocurre entre el bencimidazol y el metal (centros nucleofílicos). Se observó que la deslocalización electrónica del orbital *HOMO*, es más efectiva en el compuesto **D**. Este hecho sugiere, que es posible favorecer el acoplamiento de los electrones desapareados, generando un compuesto diamagnético. En cambio, la deslocalización de la densidad electrónica menos efectiva en el compuesto **P** podría ser la causa de que los electrones desapareados del ligante, permanezcan sin acoplarse, durante un largo tiempo (alrededor de 2 años).

Se llevó a cabo por primera vez un estudio de RPE de muestras policristalinas de la molécula 2GB y de otros bencimidazoles (bz, 2AB, carbendazim y albendazol). A

pesar de que todas estas moléculas son aparentemente diamagnéticas se observaron señales de radical libre en sus espectros de RPE.

A partir del estudio de RPE de los compuestos de Ni (II) (1-7), se detectaron impurezas de Cu(II) provenientes de las sales metálicas (grado analítico) de partida. Los resultados sugieren que los compuestos (1-7) participan como matrices diamagnéticas de las impurezas de cobre (II), las cuales se encuentran incluidas en los intersticios de las redes cristalinas de los compuesto (1, 2, 4, 5 y 6), mientras que en los compuestos (3) y (7) sustituyen al Ni (II) en algunas esferas de coordinación.

Los compuestos de Cu (II) con geometría tetraédrica (8-10) tienen señales de RPE de tipo axial prólata sin interacciones hiperfinas resueltas, mientras que el resto de los compuestos de cobre tienen señales pseudoisotrópicas, características de este ion metálico.

En los espectros de RPE de los compuestos (16) y (17) se observó una señal de radical libre con $g = 2.0024$, proveniente del ligante 2GB, sin embargo ambos compuestos tienen μ_{ef} de 0.

Los compuestos de Cd dopados con Cu (II), tienen señales de RPE axiales con interacciones hiperfinas resueltas, características de este catión. Todos estos compuestos tienen $\mu_{ef} = 0$.

4.2 Conclusiones particulares

El paramagnetismo de los compuestos cuadrados de Ni(II)-2GB, (1-5) es el resultado de la suma de diferentes contribuciones:

- i) La pequeña población de radicales libres que existe en el ligante 2GB.
- ii) La geometría plano-cuadrada, regular, de los compuestos.

iii) Las impurezas de Cu (II) (provenientes de las sales de níquel grado analítico, empleadas en las síntesis de los compuestos).

Al aplicar un campo magnético, las impurezas de Cu (II) generan una polarización indirecta de los espines de los electrones libres del ligante. Formando una "alberca" de estados deslocalizados de espines polarizados. Esto hecho permite que el alineamiento de los espines tienda a ser autoperpetuado. El resultado neto de este comportamiento es el incremento de la energía de intercambio del sistema y el aumento del Paramagnetismo de Pauli de los electrones libres de los ligantes, dando como resultado un momento magnético efectivo diferente de cero en los compuestos de coordinación (1-5). El comportamiento magnético observado en esta serie de compuestos cuadrados de Ni(II), es conocido como **Fluctuación de Espín Alrededor de una Impureza**.

En adición a los estudios realizados en esta tesis, con relación a los complejos cuadrados de Ni(II)-2GB, paramagnéticos, podría llevarse a cabo un estudio por difracción de neutrones. Esta técnica permite observar, con el mismo orden de magnitud, a todos los elementos^[115] y por lo tanto es posible distinguir entre Ni(II) y Cu(II). Lo anterior, contribuiría al conocimiento del fenómeno magnético observado, ya que permitiría conocer cual es la distribución de las impurezas^[116-119] de Cu(II) en cada uno de los compuestos.

Por otro lado, si se desea continuar en esta línea de investigación, resulta interesante el estudio de compuestos de coordinación homodinucleares, heterodinucleares y polinucleares, con ligantes derivados del bencimidazol, que estabilizan radicales libres. Este tipo de sistemas puede generar un panorama más amplio en el diseño de materiales moleculares con propiedades magnéticas predecibles.

El diseño de esta clase de materiales se relaciona directamente con una nueva área de investigación, desarrollada en el transcurso de las últimas dos décadas, denominada magnetismo molecular. Ésta es una área esencialmente multidisciplinaria que involucra, principalmente, síntesis química, física molecular y física del estado sólido y se considera el punto de intersección entre dos áreas que de otra manera serían incompatibles, la ciencia de materiales y la bioinorgánica^[120].

El interés en los materiales magnéticos moleculares, se ha incrementado en los últimos años^[121]. En Europa, por ejemplo, existen un grupo de investigación constituido por 20 laboratorios de Dinamarca, Francia, Alemania, Italia, Holanda, España e Inglaterra y en particular, en Japón, donde se ha establecido un fondo especial para la investigación en el área prioritaria de magnetismo-molecular.

-
- [1].- T. Otieno, S. J. Rettig, C. R. Thompson and J. Trotter, *Inorg. Chem.*, **34**, (1995), 1718.
- [2].- A. Escuer , R. Vicente, J. Ribas , and X. Solans , *Inorg. Chem.*, **34**, (1995), 1793.
- [3].- A. Neels, R. H. Stoeckli-Evans, A. Escuer, R. Vicente, *Inorg. Chem.*, **34**, (1995), 1946.
- [4].- G. Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, and A. Caneschi. *Inorg. Chem.*, **34**, (1995), 2048 .
- [5].- A. M. Romero, M. J. Salas, M. Quirós, M. Sánchez, J. Romero, D. Martín, *Inorg. Chem.*, **33**, (1994), 5477.
- [6].- A. Escuer , R. Vicente, J. Ribas. and M. S El Fallah, *Inorg. Chim. Acta*, **216**, (1994), 5.
- [7].- A. Escuer , R. Vicente, J. Ribas, B. Raynaud, *Inorg. Chim. Acta*, **216**, (1994), 139.
- [8].- A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.*, **22**, (1989), 392.
- [9].- A. Caneschi, D. Gatteschi, J. P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, **28**, (1989), 2940.
- [10].- A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, **29**, (1990), 4217.
- [11].- A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, **29**, (1990), 1756
- [12].- C. I. Cabello, A. Caneschi, R. L. Carlin, D. Gatteschi, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, **29**, (1990), 2582.
- [13].- A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, *Progr. Inorg. Chem.*, **39**, (1991), 331.
- [14].- D. Luneau, G. Risoan, P. Rey, A. Grand, A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, *Inorg. Chem.*, **32**, (1993), 5616.
- [15].- J. P. Tuchagues, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **22**, (1993), 2545.
- [16].- A. Caneschi, L. David, F. Ferraro and D. Gatteschi, C. A. Fabretti, *Inorg. Chem.*, **217**, (1994), 7.

- [17].- F. Lanfranc de Panthou, D. Luneau, R. Musin, L. Öhrström, A. Grand, P. Turek and P. Rey, *Inorg. Chem.*, **35**, (1996), 3484.
- [18].- M. Handa, M. Mikuriya, K. Kasuga, *Bulletin of the chemical society of japan.*, **71**, (1998), 119.
- [19].- J. E. Huheey, E. A. Keiter y R. L. Keiter, *Química Inorgánica principios de estructura y reactividad*, 4º ed., 1993, Oxford University Press, Harla México, Capítulo 4, pag. 429, 493.
- [20].- S. M. Owen and A. T. Brooker, *A guide to modern inorganic chemistry*, (1991), Longman Scientific and Technical, England, Produced by Longman Singapore Publishers, Singapore, pag. 169.
- [21].- S. I. Shupack, E. Billig, R. J. H. Clark, R. Williams, and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, (1964), 4594.
- [22].- A. H. Maki, N. Edelstein, A. Davison and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, (1964), 4580.
- [23].- J. F. Weiher, L. R. Melby and R. E. B, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, (1964), 4329.
- [24].- E. I. Stiefel, J.H. Waters, E. Billig, and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, (1965), 3016.
- [25].- R. Williams, E. Billig, J.H. Waters, and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, (1966), 43.
- [26].- W. J. Eilbeck, F. Holmes, and A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.*, **88**, (1967), 757.
- [27].- M. J. M. Campbell, D. W. Card, R. Grzeskowiak and M. Goldstein, *J. C. S. Dalton*, (1972), 1687.
- [28].- S. L. Holt Jr., R. J. Bouchard and R. L. Carlin, *J. Am. Chem Soc.*, **86**, (1964), 519.
- [29].- A. M. Gordon and D. H. Busch, *J. Am. Chem Soc.*, **86**, (1964), 4830.
- [30].- G. V. A. da Silva, M. C. R. M. P. Basto and A. A. S. C. Machado. *Collected Abstracts Latin-American Inorganic Chemistry Meeting*, Santiago de Compostela, España, (1993), 151
- [31].- T. Frömel, W. Peters, H. Wunderlich and W. Kuchen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, (1992), 612.
- [32].- T. Frömel, W. Peters, H. Wunderlich and W. Kuchen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, (1993), 907.

- [133].- A. Brück, U. Englert, W. Kuchen, and W. Peters, *Chem. Ber.*, **129**, (1996), 551.
- [134].- H. J. Mink and H.H. Schmidtke, *Chem. Phys. Letters.*, **231**, (1994), 235.
- [135].- H. J. Mink and H.H. Schmidtke, *Chem. Phys. Letters.*, **247**, (1995), 310.
- [136].- R. Williams, E. Billig, J. H. Waters, B. H. Gray, *J.Chem. Soc.*, **87**, (1966), 88.
- [137].- F. V. Lovecchio, E. S. Gore, D. H. D Bush, *J.Chem. Soc.*, **96**, (1974), 96.
- [138].- Y. Sigiura and M. Yoshiki, *Inorg. Chem.*, **18**, (1979), 5.
- [139].- K. Nag and A. Chakravorty, *Coord. Chem. Rev.*, **33**, (1980), 92.
- [140].- M. D. Grove, G. Koten and R. Zoet, *J.Chem. Soc.*, **105**, (1983), 1379.
- [141].- S. P. Albracht, E.G. Graf and R. K. Thauer, *Febbs Letters*, **2**, (1982), 140.
- [142].- H. J Krüger, Gang Peng and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **30**, (1991), 734.
- [143].- V. Ovcharenko, V. G. Romanenko, N. V. Ikoskii, N.R. Musin and R. Z., *Inorg. Chem.*, **33**, (1994), 3370.
- [144].- B. Castro and C. Freire, *Inorg. Chem.*, **29**, (1990), 5113.
- [145].- O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers Inc., USA, 1993, 6-7.
- [146].- A. J. Bridgeman and M. Gerloch, *Chem. Phys. Letters.*, **247**, (1995), 304.
- [147].- H. E. Hall, *Física del estado sólido*, Limusa, México, (1978), 171-172.
- [148].- L. Smart, E. Moore, *Química del estado sólido una introducción*, Addison-Wesley Iberoamericana, USA, (1995), 243-245.
- [149].- R. S. Drago, *Physical Methods*, 2nd. ed., Saunders College Publishing Inc., USA, (1992), a) 471-473, (b) 391, (c) 484, (d) 567, (e) chapter 9 and 13.
- [150].- N. B. Hannay, *Química del estado sólido*, Alhambra, Madrid, España (1971), 21.
- [151].-C. M. Hurd, *Contemp. Phys.*, **23**, (1982), 485.
- [152].- A. K. Banerjee and S.P.Ghosh, *J. Indian Chem. Soc.*, **38**, (1961), 237.
- [153].- G. Pellizzari, *D. Organische Chemie*, **III**, (1921), 526.
- [154].- G. Pellizzari, *Gazz. Chim. Ital.*, **51**, (1921), 89.
- [155].- P. C. Rây and M. N. Saha, *J. Indian Chem. Soc.*, **14**, (1937), 670.
- [156].- Kirk-Othmer, *Enciclopedia de Tecnología Química*, 1ª. ed. en español, **9**, 1.
- [157]. P. J. Taylor and A. R. Wait, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, (1968), 1765.
- [158].- M. Charton, *J.Org.Chem.*, **30**, (1965), 969

- [59].- J. Catalán, J. L. M. Abboud and J. Elguero, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **41**, (1987), 187.
- [60].- C. Acerete, J. Catalán, F. Fabero, M. Sánchez-Cabezudo, R.M. Claramut and J. Elguero, *Heterocycles*, **26**, (1987), 1581.
- [61].- N. Andrade-López, *Tesis Doctoral*, Departamento de Química, Cinvestav, IPN, México, (1997)
- [62].- E. Grundemann, H. Graubaum, D. Martin, E. Schiewald, *Magn. Reson. Chem.*, **24**, (1986), 21.
- [63].- G. R. Bedford, P.J. Taylor, G.A. Webb, *Magn. Reson. Chem.*, **33**, (1995), 383.
- [64].- P. J. Steel, *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, (1991), 1817.
- [65].- S. Mishra and Singh, *J. Indian Chem. Soc.*, **58**, (1981), 434.
- [66].- W. J. Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, (1959), 524.
- [67].- M. M. Cordes and J. L. Walter, *Spectrochimica Acta*, **24 A**, (1968), 1421.
- [68].- R. M. Hernández García, *Tesis de maestría*, F.Q., UNAM, México, (1996).
- [69].- P. C. Rây and A. Chakravarty, *J. Indian Chem. Soc.*, **18**, (1941), 609.
- [70].- P. C. Rây and N. Dutta, *J. Indian Chem. Soc.*, **25**, (1948), 569.
- [71].- P. C. Rây and S. Sen, *J. Indian Chem. Soc.*, **25**, (1948), 473.
- [72].- N. Dutta and Subrata, *J. Indian Chem. Soc.*, **41**, (1964), 62.
- [73].- A. K. Banerjee and S.P. Ghosh, *J. Indian Chem. Soc.*, **51**, (1974), 720.
- [74].- S. Mishra and Singh, *J. Indian Chem. Soc.*, **56**, (1979), 771.
- [75].- S. Mishra, Himanshu, and R. Jha, *J. Indian Chem. Soc.*, **21 A**, (1982), 1135.
- [76].- N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Pergamon Press, Great Britain, (1986), (a) 1346, (b) 145.
- [77].- F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., John Wiley and Sons, (1988), (a) 745, (b) 747, (c) 744.
- [78].- K. Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 4th ed. John Wiley & Sons, United States of America, (1986), (b) 232, (c) 250, (d) 283, (e) 383

- [79].-E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl y W. Simon, Versión española de J. Castells y F. Camps, *Tablas para la elucidación de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Alhambra, España, (1986), (a) 219, (b) 204, (c) 222, (d) 190, (e) 194
- [10].-A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier, Canada, (1986), (a) 534, (b) 507, (c) 568, (d) 572, (e) 570.
- [11].- L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **79**, (1983), 5566.
- [12].- L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **80**, (1984), 4403.
- [13].- Nedeljkovic J.M., Patel R.C., Kaufman P., Joyce-Pruden C. and O'Leary N., *J.Chem. Ed.*, **70**, (1993), 342-345.
- [14].-R. Caira, W. H. Watson, F. Vögtle and W. Müller, *Acta Cryst.*, **C40**, (1984), 1074.
- [15].- A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th ed., 1975, Clarendon Press Oxford, London, U.K. pag. 304
- [16].- J. A. Weil, J.R. Bolton and J.E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*, John Wiley and Sons, N.Y., U.S.A., 501.
- [17].- H. R. Gersmann and J.D. Swalen, *J. Chem. Phys.*, **36**, (1962), 3221.
- [18].- G. D. Smith, B. B. Garrett, S. L. Holt and R. E. Barden, *Inorg. Chem.*, **16**, (1977), 558.
- [19].- C. E. Brown, W. E. Antholine and W. Froncisz, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979), 590.
- [20].- R. P. Bonomo, F. Riggi and A. J. Di Bilio, *Inorg. Chem.*, **27**, (1988), 2510.
- [21].- P. J. Baesjou, Ph. D. Thesis, University of Leiden, Holland, (1997), 66-69.
- [22].- D. Foster and V.W. Weiss, *J. Chem. Phys.*, **72**, (1968), 2669.
- [23].-M. C. R. Symons, D. X. West and J. G. Wilkinson, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **10**, (1974), 995.
- [24].-M. C. R. Symons, D. X. West and J. G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975), 1696.
- [25].- R.G Burns, *Mineralogical application of crystal field theory*, 2nd ed. (1993), Cambridge University press, 300-352.
- [26].- Spartan Versión 4.0, Wavefunction, Inc. 18401 Von Karman Ave., # 370 Irvine, C A 92715 U S. A, (1995) Wavefunction, Inc.

- [97].- M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, (1977), 4899.
- [98].- M. J. S. Dewar and H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, (1977), 5231.
- [99].- J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, (1989), 209.
- [100].- I. N. Levine, *Physical Chemistry*, (1978), McGraw-Hill Kogakusha, LTD, Tokio, Japan, 129.
- [101].- A. Streitwieser Jr, *Molecular orbital theory for organic chemists*, (1961), John Wiley and Sons, Inc, Tokio, Japan, 51-2.
- [102].- K. Fukui, T. Yonesawa and H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, **20**, (1952), 722.
- [103].- K. Fukui, T. Yonesawa and H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, **22**, (1954), 1433.
- [104].- R.G. Pearson., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, (1963), 3533.
- [105].- R. G. Parr and R.G. Pearson., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, (1983), 7512.
- [106].- B. J. Hathaway in G. Wilkinson, *Comprehensive Chemistry*, **5**, Pergamon Press, U.K, (1987), (a) 112.
- [107].-D. M. L. Goodgame and M. Goodgame, *Inorg. Chem.*, **4**, (1965), 139.
- [108].-N. N. Y. Chan, M. Goodgame and M. J. Weeks, *J. Chem. Soc. (A)*, **4**, (1968), 2499.
- [109].- I. Velazquez Montes, Tesis de Maestria, FCUNAM, (1996).
- [110].- G. Osorio Monreal, Tesis de Licenciatura, FQUNAM, (1998).
- [111].- N. Walker and D. Stuart, *Acta Crystallogr.*, **39**, (1983), 158.
- [112].- G.M. Sheldrick, *SHELXS86, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, (1986).
- [113].- D.J. Watkin, J.R. Carruthers and P.W. Betteridge, *CRYSTALS, An Advanced Crystallographic Program System*; Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford, England, (1988).
- [114].- *International Tables for X-ray Crystallography*, **IV**, Kynoch Press, Birmingham, England, (1974)
- [115].- H. Ibach and H. Lüth, *Solid State Physics. An Introduction to Theory and Experiment*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany, (1991), chapter 3.
- [116].- E. Fawcett, *Physica B.*, **239**, (1997), 71.
- [117].- E. Fawcett, T. M. Holden and D. R. Noakes, *Physica B.*, **174**, (1991), 18
- [118].- V. Yu. Galkin, P. C. de Camargo, N. Ali, J. Schaf and E Fawcett, *Journal of magnetism and magnetic materials*, **159**, (1996), L23

- [119].- B. J. Sternlieb, E. Lorenzo, G. Shirane, S. A. Werner and E. Fawcett, *Physical review B.*, **50**, (1994), 16438
- [120].- O. Kahn, *Comments Cond. Mat. Phys.*, **17**, (1994), 39.
- [121].- D. Gatteschi, *Advanced Materials*, **6**, (1994), 635.
- [122].- D. Jay, R. Zamorano, E. Muñoz, R. Gleason y J. L. Boldú, *Ciencia*, **41**, (1990), 265.

Apéndice

A

En este apéndice se muestran las tablas correspondientes a: distancias interatómicas (AI), ángulos de enlace (AII), datos cristalográficos (AIII, AIV AV y AVI) y coordenadas cristalográficas (AVII, AVIII AIX y AX) de los compuestos (I)[(2GB⁺)(CH₃COO)(H₂O)], (3)[Ni(2GB)₂](NO₃)₂, (7)[Ni(2GB⁻)₂](CH₃OH) y (16)[Zn(2GB)₂](NO₃)₂.

Tabla AI. Distancias interatómicas de los compuestos (I)[(2GB⁺)(CH₃COO)(H₂O)], (3)[Ni(2GB)₂](NO₃)₂, (7)[Ni(2GB⁻)₂].CH₃OH y (16)[Zn(2GB)₂](NO₃)₂ comparadas con las del ligante 2GB⁽⁶⁴⁾

Distancias Interatómicas (Å)	2GB ⁽⁶⁴⁾	(I)[(2GB ⁺)(OAc)(H ₂ O)]	(3)[Ni(2GB) ₂](NO ₃) ₂	(7)[Ni(2GB ⁻) ₂].CH ₃ OH	(16)[Zn(2GB) ₂](NO ₃) ₂
N(1) - C(2)	1.371 (3)	1.354(4)	1.354 (7)	1.343 (4)	1.338 (7) 1.344 (6)
N(1) - C(8)	1.388 (3)	1.393(4)	1.412 (7)	1.400 (4)	1.369 (7) 1.392 (6)
N(3) - C(2)	1.339 (3)	1.317(4)	1.338 (6)	1.332 (4)	1.321 (6) 1.313 (5)
N(3) - C(9)	1.405 (3)	1.398(4)	1.416 (8)	1.392 (4)	1.394 (6) 1.384 (7)
N(10) - C(2)	1.373 (3)	1.379(4)	1.350 (7)	1.380 (4)	1.360 (7) 1.374 (8)
N(10) - C(11)	1.321 (4)	1.344(4)	1.372 (8)	1.346 (5)	1.367 (6) 1.368 (6)
N(12) - C(11)	1.350 (4)	1.320(4)	1.307 (7)	1.292 (4)	1.288 (6) 1.283 (6)
N(14) - C(11)	1.357 (4)	1.330(4)	1.350 (8)	1.358 (5)	1.328 (6) 1.339 (6)
C(4) - C(9)	1.385 (4)	1.388(4)	1.406 (8)	1.389 (5)	1.374 (8) 1.384 (7)
C(6) - C(7)	1.401 (4)	1.397(5)	1.410 (9)	1.376 (5)	1.350 (1) 1.368 (6)
C(8) - C(9)	1.396 (4)	1.390(4)	1.391 (7)	1.403 (4)	1.386 (7) 1.376 (6)
C(4) - C(5)	1.385 (4)	1.377(5)	1.380 (1)	1.376 (5)	1.390 (1) 1.365 (8)
C(5) - C(6)	1.394 (4)	1.386(4)	1.390 (1)	1.386 (5)	1.360 (1) 1.376 (9)
C(7) - C(8)	1.384 (4)	1.386(4)	1.374 (9)	1.397 (4)	1.379 (8) 1.387 (7)
M(13) - N(3)			1.901 (5)	1.893 (2)	1.996 (4) 1.987 (4)
M(13) - N(12)			1.881 (4)	1.867 (3)	1.942 (4) 1.953 (4)

Tabla AII. Ángulos de enlace de los compuestos [(2GB⁺)(CH₃COO)(H₂O)] (3) [Ni(2GB)₂](NO₃)₂, (7) [Ni(2GB)₂]-CH₃OH y (16) [Zn(2GB)₂](NO₃)₂ comparados con los del ligante 2GB⁶⁴

Ángulos de enlace (°)	2GB ⁶⁴	[(2GB ⁺)(OAc)(H ₂ O)]	(3) [Ni(2GB) ₂](NO ₃) ₂	(7) [Ni(2GB) ₂]-CH ₃ OH	(16) [Zn(2GB) ₂](NO ₃) ₂
C(2)-N(1)-C(8)	107.9 (2)	105.3(3)	106.5 (4)	103.3 (2)	107.7 (4) 107.3 (4)
C(2)-N(10)-C(11)	120.5 (2)	124.7(3)	122.1 (5)	122.9 (3)	129.0 (4) 127.9 (4)
C(2)-N(3)-C(9)	104.6 (2)	103.4(3)	104.8 (4)	103.0 (3)	104.6 (4) 105.0 (4)
N(3)-C(9)-C(8)	110.4 (2)	110.2(3)	109.1 (5)	109.1 (3)	109.4 (5) 09.7 (4)
N(3)-C(2)-N(10)	130.5 (2)	126.3(3)	126.3 (5)	120.5 (3)	125.4 (5) 25.8 (4)
N(3)-C(9)-C(4)	130.6 (2)	129.5(3)	131.6 (5)	129.7 (3)	130.5 (5) 130.1 (4)
N(1)-C(2)-N(10)	117.3 (2)	118.5(3)	120.4 (4)	122.5 (3)	121.8 (5) 121.3 (4)
N(1)-C(8)-C(7)	104.9 (2)	131.2(3)	128.9 (5)	132.1 (3)	132.0 (6) 132.2 (5)
N(1)-C(2)-N(3)	112.2 (2)	115.2(3)	113.3 (5)	117.0 (3)	112.8 (5) 112.8 (4)
N(1)-C(8)-C(9)	104.9 (2)	105.9(3)	106.2 (5)	107.5 (3)	105.6 (5) 105.2 (4)
N(10)-C(11)-N(12)	125.4 (2)	121.2(3)	119.6 (5)	121.4 (3)	121.4 (5) 121.9 (5)
N(10)-C(11)-N(14)	116.7 (2)	118.7(3)	114.9 (5)	115.4 (3)	113.9 (5) 114.3 (5)
N(12)-C(11)-N(14)	117.7 (3)	120.1(3)	125.4 (6)	123.2 (3)	124.6 (5) 123.8 (5)
C(5)-C(4)-C(9)	118.0 (2)	117.5(4)	116.8 (6)	117.7 (3)	116.7 (7) 117.4 (5)
C(5)-C(6)-C(7)	120.4 (3)	121.2(3)	121.1 (7)	121.9 (3)	122.1 (8) 122.1 (6)
C(7)-C(8)-C(9)	123.2 (2)	122.8(3)	124.9 (5)	120.3 (3)	122.4 (6) 122.7 (5)
C(4)-C(5)-C(6)	122.3 (3)	122.1(4)	122.8 (6)	121.3 (4)	122.0 (7) 121.8 (5)
C(6)-C(7)-C(8)	117.1 (3)	116.1(4)	115.0 (5)	117.5 (3)	116.6 (7) 115.8 (5)
C(4)-C(9)-C(8)	119.0 (2)	120.3(3)	119.2 (6)	121.2 (3)	120.2 (6) 120.2 (6)
Metal					
N(3)-M(13)-N(3')			180.00	179.99	110.0 (2)
N(3)-M(13)-N(12)			91.3 (1)	91.9 (1)	91.2 (2)
N(3)-M(13)-N(12')			88.7 (1)	88.1 (1)	116.7 (2)
N(12)-M(13)-N(12')			179.99	179.99	129.5 (2)
M(13)-N(3)-C(2)			120.6 (4)	122.7 (2)	122.0 (3)
M(13)-N(12)-C(11)			126.8 (4)	126.4 (3)	128.8 (4)

Tabla AIII. Datos cristalográficos del compuesto (I)[(2GB⁺)·(CH₃COO) (H₂O)]

Fórmula	C ₁₀ H ₁₅ N ₅ O ₆
Masa molecular (g/mol)	253.26
Grupo espacial	Pbca
a (Å)	4.987 (4)
b (Å)	14.928 (3)
c (Å)	33.958 (2)
α (°)	90.0
β (°)	90.0
γ (°)	90.0
V (Å ³)	2528.159 (7)
Z	8
Dimensiones del cristal	0.2 × 0.2 × 0.3
Difractómetro	Enraf-Nonius CAD4
(MoKα), λ(Å)	0.71069
Coef. de abs. lineal (cm ⁻¹)	0.94
ρ _{calc.} (g cm ⁻³)	1.331
Método	ω/2θ
2θ range (°)	2.03-25
Ancho de barrido (°)	0.39 + 0.55 tgθ
Temperatura de medida	Temperatura ambiente
Octantes colectados	0.5; 0.17, -0.40
Reflexiones colectadas	2634
Reflexiones únicas	2205
Reflexiones únicas empleadas	1235 (F _o) ² > 3σ(F _o) ²
R (int)	0.08
Decaimiento (%)	<1
R	0.037
Rw	0.033 W=1
S	2.31
No. de variables	209
Δρ _{min} (e/ Å ³)	-0.12
Δρ _{max} (e/ Å ³)	0.13

Tabla AIV. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Ni}(\text{2GB})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$

Fórmula	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{Ni}$
Masa molecular (g/mol)	523.0
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$C2/c$
a (Å)	22.511 (7)
b (Å)	6.735 (6)
c (Å)	15.345 (5)
β (°)	115.31 (3)
V (Å ³)	2103 (29)
Z	4
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, cm^{-1}	9.87
$\rho_{\text{calc.}}$ (g cm^{-3})	1.68
2θ range (°)	$3 < 2\theta < 50$
Método	$\omega/2\theta$
Ancho de barrido (°)	$0.9 + 0.34\text{tg}\theta$
Velocidad de barrido (°) min^{-1}	$1.8 < \text{sp.} < 5.5$
Reflexiones colectadas	4174
Reflexiones únicas	3674
R (int)	0.032
Reflexiones con $I > 3\sigma$	1167
R	0.0360
R_w	0.0388
No. de variables	335

Tabla AV. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Ni}(\text{2GB}^-)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Fórmula	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{O}\text{Ni}$
Masa molecular (g/mol)	441.12
Grupo espacial	C2/c
a (Å)	21.049 (3)
b (Å)	7.114 (1)
c (Å)	14.032 (2)
α (°)	90.0
β (°)	118.42 (1)
γ (°)	90.0 (1)
V (Å ³)	1848.04 (6)
Z	8
Dimensiones del cristal	0.2 × 0.2 × 0.3
Difractómetro	Enraf-Nonius CAD4
(MoK α), λ (Å)	0.71069
Coef. de abs. lineal (cm ⁻¹)	20.91
$\rho_{\text{calc.}}$ (g cm ⁻³)	1.91
Método	$\omega/2\theta$
2 θ range (°)	2.45-25
Ancho de barrido (°)	0.95 + 0.56 tg θ
Temperatura de medida	Temperatura ambiente
Octantes colectados	0.24; 0.8 - 16.14
Reflexiones colectadas	3606
Reflexiones únicas	1621
Reflexiones únicas empleadas	1297 (F_o) ² > 3 σ (F_o) ²
R (int)	1.57
Decaimiento (%)	<1
R	0.034
Rw	0.037
S	4.88
No. de variables	172
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e/ Å ³)	-0.38
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e/ Å ³)	0.43

Tabla AVI. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Zn}(\text{2GB})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$

Fórmula	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{Zn}$
Masa molecular (g/mol)	539.78
Grupo espacial	C2/c
a (Å)	22.753 (4)
b (Å)	13.907 (3)
c (Å)	14.622 (2)
α (°)	90.0
β (°)	105.74 (2)
γ (°)	90.0 (1)
V (Å ³)	4473.483 (1)
Z	8
Dimensiones del cristal	0.2 × 0.2 × 0.2
Difractómetro	Enraf-Nonius CAD4
(MoK α), λ (Å)	0.71069
Coef. de abs. lineal (cm ⁻¹)	11.872
$\rho_{\text{calc.}}$ (g cm ⁻³)	1.656
Método	$\omega/2\theta$
2 θ range (°)	2.49-25
Ancho de barrido (°)	1.0 + 0.58 tg θ
Temperatura de medida	Temperatura ambiente
Octantes colectados	-26.26; -16.0, 0.17
Reflexiones colectadas	8524
Reflexiones únicas	3927
Reflexiones únicas empleadas	2102 $(F_o)^2 > 3\sigma(F_o)^2$
R (int)	2.9
Decaimiento (%)	<1
R	0.034
R _w	0.034 W=1
S	2.53
No. de variables	376
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e/ Å ³)	-0.19
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e/ Å ³)	0.30

Tabla AVII. Coordenadas cristalográficas del compuesto
 (I)[(2GB⁺)·(CH₃COO) (H₂O)]

átomo	x/a	y/b	z/c	U (iso)
O(16)	0.4231(5)	0.2937(1)	0.6819(7)	0.0652
O(17)	0.4496(4)	0.1559(1)	0.6591(6)	0.0632
O(18)	0.3463(5)	0.4346(2)	0.7294(8)	0.0681
N(1)	0.8134(5)	0.2171(2)	0.6066(7)	0.0541
N(3)	1.1340(5)	0.3221(2)	0.5851(7)	0.0578
N(10)	0.8130(5)	0.3599(2)	0.6353(7)	0.0525
N(12)	1.1012(6)	0.4792(2)	0.6238(9)	0.0623
N(13)	0.7633(6)	0.4920(2)	0.6695(8)	0.0601
C(2)	0.9330(6)	0.3026(2)	0.6088(8)	0.0498
C(4)	1.3691(8)	0.2220(3)	0.5365(1)	0.0680
C(5)	1.3719(9)	0.1361(3)	0.5216(1)	0.0720
C(6)	1.1930(9)	0.0711(3)	0.5343(1)	0.0702
C(7)	1.0009(8)	0.0899(2)	0.5631(1)	0.0664
C(8)	1.0025(6)	0.1762(2)	0.5780(9)	0.0526
C(9)	1.1811(6)	0.2416(2)	0.5653(8)	0.0560
C(11)	0.8948(6)	0.4440(2)	0.6427(9)	0.0504
C(14)	1.1272(8)	0.1867(3)	0.7088(1)	0.0684
C(15)	0.3508(6)	0.2140(2)	0.6812(9)	0.0511

Tabla AVIII. Coordenadas cristalográficas del compuesto $[\text{Ni}(\text{2GB})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$

átomo	x/a	y/b	z/c	U (iso)
Ni(13)	0.2500	0.2500	0.5000	0.0269
N(1)	0.1767(1)	0.7603(4)	0.3574(2)	0.0295
N(3)	0.2342(1)	0.4889(3)	0.4271(2)	0.0281
N(10)	0.1228(1)	0.5119(4)	0.4029(2)	0.0313
N(12)	0.1604(1)	0.1913(4)	0.4337(2)	0.0325
N(14)	0.0495(1)	0.2648(5)	0.3856(2)	0.0447
N(15)	0.5237(1)	0.2863(4)	0.1676(2)	0.0375
C(2)	0.1772(1)	0.5808(4)	0.3963(2)	0.0269
C(4)	0.3376(1)	0.5942(5)	0.4081(2)	0.0393
C(5)	0.3630(1)	0.7515(6)	0.3772(2)	0.0450
C(6)	0.3279(2)	0.9229(6)	0.3399(2)	0.0432
C(7)	0.2641(2)	0.9443(5)	0.3291(2)	0.0373
C(8)	0.2387(1)	0.7870(4)	0.3598(2)	0.0301
C(9)	0.2743(1)	0.6153(4)	0.4014(2)	0.0300
C(11)	0.1115(1)	0.3134(4)	0.4077(2)	0.0330
O(16)	0.4651(1)	0.3243(3)	0.1127(2)	0.0472
O(17)	0.5414(1)	0.1122(3)	0.1874(2)	0.0522
O(18)	0.5631(1)	0.4244(4)	0.2025(2)	0.0519

Tabla AIX. Coordenadas cristalográficas del compuesto $[\text{Ni}(\text{2GB}^-)_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$

átomo	x/a	y/b	z/c	U (iso)
Ni(13)	0.2500	0.2500	0.5000	0.0236
N(1)	0.1823(1)	0.2677(4)	0.3510(2)	0.0263
N(3)	0.0715(1)	0.3414(5)	0.2113(2)	0.0307
N(10)	0.0801(1)	0.2775(5)	0.3817(2)	0.0285
N(12)	0.1782(1)	0.1345(5)	0.5216(2)	0.0313
N(14)	0.0649(2)	0.1263(6)	0.5132(3)	0.0418
C(2)	0.1115(2)	0.2966(5)	0.3155(3)	0.0285
C(4)	0.1112(2)	0.3717(6)	0.0687(3)	0.0381
C(5)	0.1700(2)	0.3526(6)	0.0515(3)	0.0419
C(6)	0.2367(2)	0.2973(6)	0.1342(3)	0.0406
C(7)	0.2477(2)	0.2612(6)	0.2373(3)	0.0348
C(8)	0.1893(2)	0.2878(5)	0.2571(3)	0.0285
C(9)	0.1213(2)	0.3376(5)	0.1725(3)	0.0310
C(11)	0.1104(2)	0.1713(5)	0.4742(3)	0.0304
C(16)	-0.0507(7)	-0.232(2)	0.2929(8)	0.1669
O(15)	0.0000	-0.185(2)	0.2500	0.1890

Tabla AX. Coordenadas cristalográficas del compuesto $[Zn(2GB)_2] \cdot (NO_3)_2$

átomo	x/a	y/b	z/c	U (iso)
Zn(13)	0.12584(2)	0.20151(4)	0.05058(4)	0.0444
N(1)	0.2327(2)	0.4236(3)	0.0050(4)	0.0589
N(3)	0.1743(2)	0.2255(3)	-0.0018(3)	0.0440
N(10)	0.2353(2)	0.3468(3)	0.1496(4)	0.0534
N(12)	0.1767(2)	0.2210(3)	0.1792(3)	0.0527
N(14)	0.2526(2)	0.2905(4)	0.2994(4)	0.0640
N(15)	-0.0610(2)	0.2238(3)	-0.0212(3)	0.0501
N(17)	0.0393(2)	0.2435(3)	0.0216(3)	0.0445
N(24)	-0.0015(2)	0.1051(3)	-0.0702(3)	0.0499
N(26)	0.1033(2)	0.0825(3)	-0.0204(3)	0.0513
N(27)	0.0402(2)	-0.0262(4)	-0.1198(4)	0.0592
N(28)	0.1338(2)	-0.0190(3)	0.2275(3)	0.0513
N(32)	0.1920(2)	0.1437(3)	0.4493(4)	0.0587
O(29)	0.1793(2)	-0.0014(3)	0.2915(3)	0.0762
O(30)	0.1282(2)	-0.0983(3)	0.1911(3)	0.0756
O(31)	0.0944(2)	0.0426(3)	0.1977(3)	0.0726
O(33)	0.1746(2)	0.0996(3)	0.5100(3)	0.0868
O(34)	0.2448(2)	0.1356(3)	0.4439(3)	0.0793
O(35)	0.1555(2)	0.1930(4)	0.3907(3)	0.0941
O(37)	0.0000	0.1983(6)	0.2500	0.1398
C(2)	0.2140(2)	0.3542(3)	0.0536(4)	0.0426
C(4)	0.1301(3)	0.3003(5)	-0.1790(4)	0.0704
C(5)	0.1322(4)	0.3527(6)	-0.2588(5)	0.0851
C(6)	0.1688(4)	0.4309(6)	-0.2528(6)	0.0890
C(7)	0.2050(3)	0.4626(5)	-0.1690(6)	0.0804
C(8)	0.2031(2)	0.4115(4)	-0.0981(4)	0.0551
C(9)	0.1664(2)	0.3316(4)	-0.0932(4)	0.0480
C(11)	0.2203(2)	0.2817(3)	0.2094(4)	0.0474
C(16)	-0.0063(2)	0.1885(4)	-0.0229(3)	0.0442
C(18)	0.0381(3)	0.4016(5)	0.1047(5)	0.0650
C(19)	-0.0002(3)	0.4667(5)	0.1278(5)	0.0740
C(20)	-0.0625(3)	0.4543(5)	0.1017(5)	0.0718
C(21)	-0.0897(3)	0.3758(5)	0.0517(5)	0.0624
C(22)	-0.0505(2)	0.3097(3)	0.0288(3)	0.0487
C(23)	0.0120(2)	0.3213(3)	0.0545(3)	0.0463
C(25)	0.0502(2)	0.0543(3)	-0.0685(3)	0.0458

B.1 Resonancia Paramagnética Electrónica

La resonancia paramagnética electrónica (RPE) es una técnica espectroscópica basada en la absorción de microondas por una sustancia paramagnética colocada en un campo magnético intenso.

El paramagnetismo, es la propiedad de ciertas sustancias, de magnetizarse en presencia de un campo magnético en una magnitud proporcional a éste. Dicha propiedad se asocia con los electrones no apareados de un material, cuyos momentos magnéticos (μ) no están cancelados.

Para ilustrar este fenómeno se puede considerar una molécula con un solo electrón desapareado, en cuyo caso su spin S es igual a $1/2$. En ausencia de un campo magnético todos los electrones desapareados de la muestra tiene la misma energía. Al aplicar un campo magnético H , la energía de interacción entre μ y H es de tal forma, que los spines se cuantifican tomando los dos valores posibles $m_s = 1/2$ y $m_s = -1/2$. Estos dos estados ahora no tienen la misma energía y su diferencia crece proporcionalmente al campo magnético, figura B1.

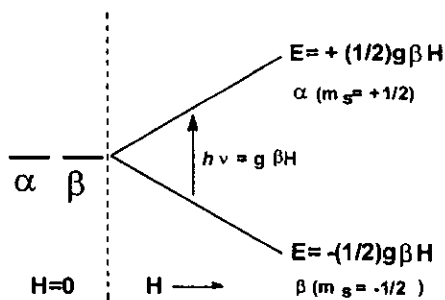


Figura B1. Efecto de un campo magnético sobre la energía de un electrón desapareado.

La energía correspondiente a cada uno de estos estados está dada por:

$$E_+ = E_0 + \frac{1}{2}g\beta H, \quad m_s = +\frac{1}{2}$$

$$E_- = E_0 - \frac{1}{2}g\beta H, \quad m_s = -\frac{1}{2}$$

De esta manera, la diferencia de energía entre los dos estados está dada por $\Delta E = g\beta H$. Es posible inducir transiciones entre los dos niveles por la aplicación de un campo electromagnético de frecuencia (ν) adecuada, tal que $h\nu = \Delta E$ ($h = 6.6256 \times 10^{-27}$ erg seg). En el caso de un electrón libre en un campo magnético de alrededor de 3200 gauss, esta condición se satisfará para microondas con una frecuencia de 9000 MHz. Este proceso de absorción selectiva de fotones está dado por la ecuación $\Delta E = g\beta H$, que es la condición para que ocurra un experimento RPE^[86].

Las transiciones entre los dos estados de spin de una sustancia paramagnética dan lugar a procesos de absorción y emisión de energía, lo que se observa usualmente es una absorción neta de energía. Esto se debe a que en condiciones de equilibrio térmico, el número de spines en el nivel inferior es mayor que el número de spines en el nivel superior, en una proporción dada por el factor de Boltzmann:

$$N_{\uparrow} / N_{\downarrow} = \exp(-\Delta E / KT)$$

en donde N_{\uparrow} y N_{\downarrow} son las poblaciones del nivel superior y del nivel inferior respectivamente, y K es la constante de Boltzmann (1.38066×10^{-16} ergio/kelvin).

A temperatura ambiente y en un campo magnético de 3000 gauss $N_{\uparrow} / N_{\downarrow} = 0.001$, en consecuencia, el número de electrones que pueden emitirlos. En esta diferencia de poblaciones se basa la espectroscopia RPE.

Se podría suponer que la absorción neta de microondas por el sistema, tendería a igualar las poblaciones de los niveles, eliminando de esta manera la absorción de energía. Esta tendencia en realidad existe, cuando una muestra es sometida a un campo electromagnético intenso, la diferencia entre las poblaciones tiende a cero. En RPE se denomina a esta condición saturación por las microondas, y puede evitarse al disminuir la frecuencia de éstas. La saturación de un espectro tiene como efecto disminuir la amplitud de las líneas. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, no

se observa el fenómeno de saturación; esto se da cuando los spines están en contacto con el medio, el cual tiende a restablecer el factor de Boltzmann mediante los diferentes procesos de relajación.

Existen dos mecanismos mediante los cuales los spines del nivel superior regresan al nivel inferior sin emitir radiación: relajación longitudinal o spin-red, y relajación transversal o por interacción dipolo-dipolo. En el primer caso los spines promovidos al nivel superior tienden a devolver parte de su energía al medio en forma de calor, la energía emitida simplemente aumenta la amplitud de la vibración térmica, lo cual corresponde a un aumento minúsculo de la temperatura de la muestra.

La relajación longitudinal no ocurre de manera inmediata si no que se caracteriza por un tiempo de relajación T_1 , el que aumenta al disminuir la temperatura. El segundo mecanismo de relajación se debe a la presencia de núcleos magnéticos en la muestra. La interacción del spín electrónico con los momentos magnéticos de los núcleos, reduce el tiempo de relajación. Una situación muy semejante ocurre en muestras muy concentradas en donde la interacción entre los spines electrónicos proporciona un mecanismo de relajación. Estos efectos generalmente se reúnen y describen para un tiempo de relajación T_2 . En general la reducción de los tiempos de relajación tiende a ensanchar las líneas de RPE.

B.2 Dominio de aplicación de la RPE

La espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), puede aplicarse a sistemas que posean un momento neto de spin electrónico:

- Radicales libres en estado sólido, líquido o gaseoso.
- La mayoría de los iones de transición y las tierras raras.
- Defectos en los cristales iónicos.
- Electrones de conducción en los semiconductores.
- Biradicales, sistemas en estados triplete, etc.

La información que esta técnica puede proporcionar es:

- a) El estado de espín del centro paramagnético.
- b) Para metales, en ciertos casos, su estado de oxidación.

- c) Información cuantitativa sobre estructura electrónica.
- d) Datos cualitativos sobre la estructura espacial local y simetría alrededor del centro paramagnético.
- e) La existencia de núcleos vecinos magnéticos
- f) Información sobre los mecanismos de relajación, (espín - espín y espín - red).

Las condiciones que debe satisfacer un material para poder ser estudiado por RPE son las siguientes:

- a) El compuesto debe poseer electrones con espines desapareados en el intervalo de concentraciones de 10^{11} a 10^9 M.
- b) El tiempo de relajación espín-red (T_1) no debe ser ni demasiado largo ni demasiado corto. Si es demasiado corto la línea de absorción se ensancha, y si es demasiado largo, la señal se satura fácilmente.
- c) Resulta interesante trabajar sobre muestras magnéticamente diluidas, materiales diamagnéticos dopados, soluciones muy diluidas, etc., lo anterior genera señales más estrechas y mejor definidas.

B.3 Algunas consideraciones experimentales.

Un espectrómetro de RPE opera a frecuencia constante y campo magnético variable. La ecuación que rige el RPE ($h\nu = g\beta H$) es válida para cualquier frecuencia entre 3 y 60 MHz. La sensibilidad de un espectrómetro RPE aumenta aproximadamente con el cuadrado de la frecuencia (ν^2), a mayor frecuencia se requiere un menor volumen de muestra, pero existe una mayor dificultad en conseguir campos magnéticos homogéneos y se presenta una mayor absorción dieléctrica.

Tabla BI. Características de las ondas habitualmente empleadas.

Banda	Frecuencia (GHz)	Longitud de onda (cm)	Ho (gauss) para g=2
L	1.1	27.3	392
S	3.0	10	1070
X	9.5	3.2	3390
K	25	1.2	8930
Q	35	0.86	12500

Las bandas más frecuentemente empleadas son la banda X y la banda Q, al trabajar con esta última se requiere menos muestra y mejora la resolución del espectro por lo que facilita la interpretación de éste. Sin embargo es importante comparar espectros obtenidos a diferentes frecuencias, ya que permite distinguir las señales correspondientes a fenómenos dependientes de la frecuencia (como la anisotropía de g) de las correspondientes a fenómenos independientes de la misma (como el acoplamiento hiperfino).

Las muestras en polvo o en disolución se colocan sobre tubos de cuarzo y los monocristales se colocan sobre soportes de cuarzo, plexiglás, etc., en el caso de monocristales se pueden girar las muestras o el imán^[122].

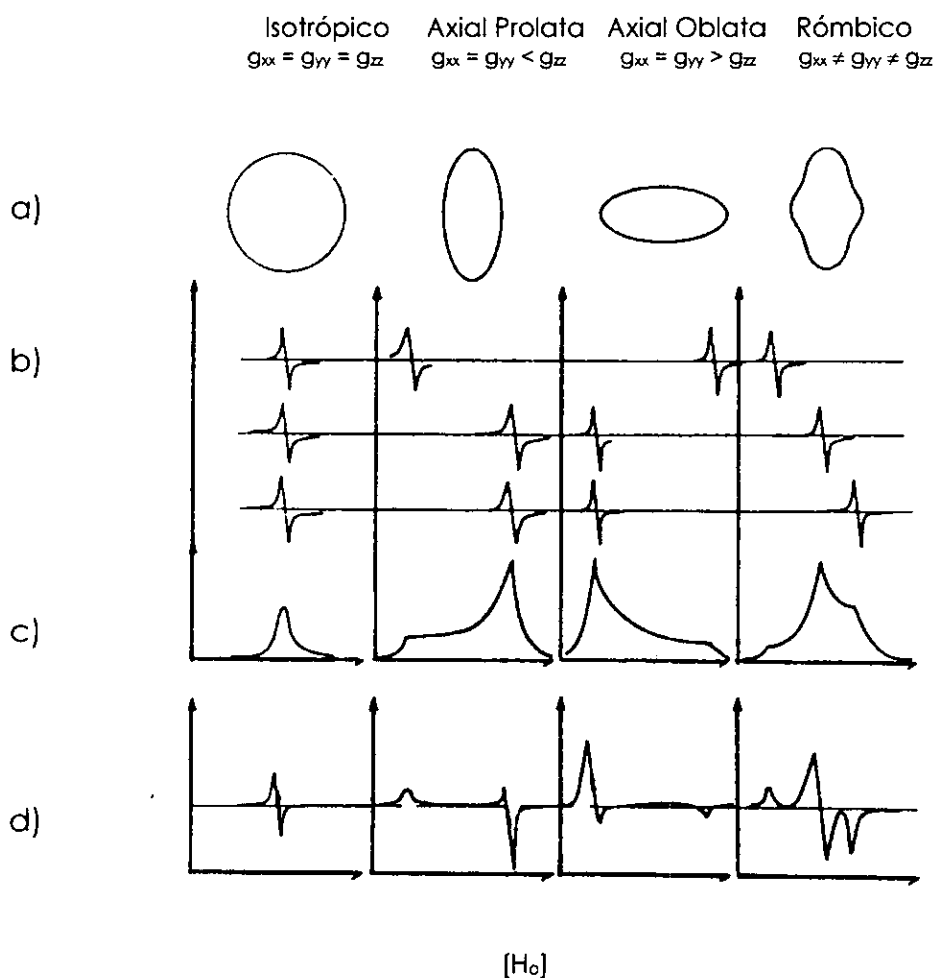
C.1 El factor giromagnético, g

El factor giromagnético g , es un tensor. En el caso de cristales esto implica que el valor obtenido para g dependa de la orientación que tenga la muestra respecto al campo magnético. Si cada una de las tres direcciones principales se orientan paralelamente al campo, se pueden obtener los tres valores principales de g : g_x , g_y y g_z .

En el caso polvos policristalinos se pueden obtener todos los valores de g en un mismo espectro, el número de valores de éste dependerá de la simetría del microambiente (campo cristalino) en el que se encuentre el centro paramagnético. Existen tres situaciones básicas que se resumen a continuación.

- a) El caso **isotrópico** en el cual los tres valores de g son iguales. Sólo se observa una línea simétrica de absorción.
- b) El caso **axial** en el cual un valor de g es diferente al de los otros dos. Al valor único se le llama $g_{||}$ y a los otros dos g_{\perp} . El valor de $g_{||}$ puede ser mayor o menor que g_{\perp} .
- c) El caso **rómbico** en el cual los tres valores de g son diferentes.

Figura C1. Representación esquemática del tensor g y de los correspondientes espectros de RPE.



En **a)** se muestran las figuras geométricas asociadas con los momentos magnéticos, isotrópico, axial (prólata u óblata) y rómbico. En **b)** se muestran la primera derivada de las curvas de absorción que se obtendrían de un cristal orientando sus ejes principales paralelamente al campo magnético (H_0). En **c)** se muestran las curvas de absorción que se obtendrían de una muestra líquida congelada "polvo cristalino", y en **d)** se muestran las curvas correspondientes a la primera derivada de la absorción, que es como normalmente se obtienen^[123].

Artículos publicados

1.- Barba-Behrens, A. Vázquez-Olmos, S. Castillo-Blum, G. Höjer, S. Meza-Höjer, R. M. Hernández, M. J. Rosales-Hoz, R. Vicente and A. Escuer, "Coordination behaviour of 2-guanidinobenzimidazole towards cobalt (II), nickel (II), copper (II) and zinc (II). An experimental and theoretical study", *Transition Metal Chemistry.*, **21**, (1996), 31-37.

2.- Andrade -López, A. Ariza -Castolo, R. Contreras, A. Vázquez-Olmos, N. Barba-Behrens and H. Tlahuext, "Versatile behavior of 2-guanidinobenzimidazole nitrogen atoms toward protonation, coordination and methylation", *Heteroatom Chemistry*, **8**, (1997), 397-409.