

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTRÓNICA DE POLÍMEROS ORGANOMETÁLICOS DE HIERRO II

SUSANA PINTO-CASTILLA^{1,2}, PAULINO BETANCOURT², JAVIER LANDAETA³, LISSETA D'ONOFRIO³

¹ Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Ciclo Básico, Departamento de Química Aplicada, Caracas, Venezuela. e-mail: cspc99@gmail.com

² Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes, Caracas, Venezuela

³ Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Física, Laboratorio de Magnetismo, Caracas, Venezuela

Recibido: agosto 2011

Recibido en forma final revisado: septiembre 2012

RESUMEN

La síntesis de Bayer se ha modificado para preparar una serie de polímeros organometálicos de hierro (II), que muestran el fenómeno de cruzamiento de espín a baja temperatura, utilizando 4-octadecil-1,2,4-triazol y 4-hexadecil-1,2,4-triazol como ligandos. Se empleó un método de cromatografía de capa fina que es selectivo para anillos aromáticos nitrogenados, a fin de monitorear la síntesis del 4-R-1,2,4-triazol, así como también espectroscopía Mössbauer para evidenciar la formación de polímeros organometálicos de hierro (II) de alto y bajo espín.

Palabras clave: Cruzamiento de espín, 4-R-1,2,4-triazol, Cromatografía de capa fina, Compuestos polinucleares, Hierro (II), Espectroscopía Mössbauer.

SYNTHESIS AND ELECTRONIC CHARACTERIZATION OF IRON II ORGANOMETALLIC POLYMERS

ABSTRACT

Bayer synthesis has been modified to produce a series of iron (II) organometallic polymers, showing the spin-crossover phenomenon at low temperature, using 4-octadecyl-1,2,4-triazole and 4-hexadecyl-1, 2,4-triazole as bridging ligands. It was used a method of thin layer chromatography to monitor the synthesis of 4-R-1,2,4-triazole, which is selective for nitrogen aromatic rings and Mössbauer spectroscopy in order to shows the formation of iron (II) organometallic polymers in high and low spin.

Keywords: Spin-crossover, 4-R-1,2,4-triazole, Thin-layer chromatography, Polynuclear compounds, Iron (II), Mössbauer spectroscopy.

INTRODUCCIÓN

Grandes esfuerzos se han realizado en sintetizar materiales de Fe²⁺ que muestren un cruzamiento de espín (SCO, por sus siglas en inglés), en el que se pueda cambiar de un estado de alto espín (HS, S=2) a uno de bajo espín (LS, S=0) como consecuencia de la aplicación de una perturbación externa como la temperatura, la presión o la luz (Kunkeler et al. 1996; Roubeau et al. 2001; García et al. 2001; Pillet et al. 2007). El creciente interés en estos compuestos se debe a sus potenciales aplicaciones como moléculas electrónicas, debido a la posibilidad de ser empleados como *switches* en dispositivos de almacenamiento de información (Armand et al. 1995).

Ahora bien, para que este fenómeno ocurra el ion metálico debe estar en una coordinación seis (octaédrica) con una configuración electrónica que puede ir de d⁴ a d⁷. En la Figura 1 se observa cómo el hierro (II) posee una configuración electrónica 3d⁶ y sus electrones pueden ocupar todos los niveles t_{2g} de baja energía (LS, valores altos de Δ_{oct}) o pueden ocupar ambos niveles, t_{2g} y eg (HS, pequeños valores de Δ_{oct}). El estado de espín en el Fe²⁺ cambia de una forma diamagnética (S=0) en el estado de bajo espín, a una configuración paramagnética (S=2) en el estado de alto espín. Esta transición es acompañada por un cambio de color de blanco-amarillento a rosa-púrpura (Gütlich & Goodwin, 2004). Específicamente, los compuestos de coordinación polinucleares de Fe²⁺ sustituido con derivados

del 1,2,4-triazole han recibido gran atención motivado por su favorable comportamiento al realizar transiciones electrónicas por cambios en la temperatura (García et al. 2001). Generalmente, la síntesis de estos compuestos se realiza según el procedimiento reportado en la patente de Bayer (Bayer et al. 1974), obteniendo 4-R-1,2,4-triazoles en cantidades que van de buenas a moderadas, dependiendo de la naturaleza del sustituyente R, donde R se refiere a un hidrógeno o un grupo alquílico que puede contener desde uno hasta cerca de 10 átomos de carbono (Seidel et al. 1978). Es por ello que se requiere de una metodología que permita seguir la evolución del proceso de síntesis, mostrando el punto final de la reacción. Boland y colaboradores (Boland et al. 2007), han reportado un método de purificación empleando cromatografía de columna y de capa fina (TLC, por sus siglas en inglés) para monitorear el proceso de purificación. Sin embargo, esta metodología puede emplearse también para seguir el curso de la síntesis e indicar la formación del 4-R-1,2,4-triazol. En este estudio nos hemos planteado describir de una manera detallada la síntesis de diversos polímeros organometálicos de hierro (II) a partir del 4-octadecil-1,2,4-triazol (ODT) y del 4-hexadecil-1,2,4-triazol (HDT), los cuales fueron caracterizados por Espectroscopía Mössbauer.

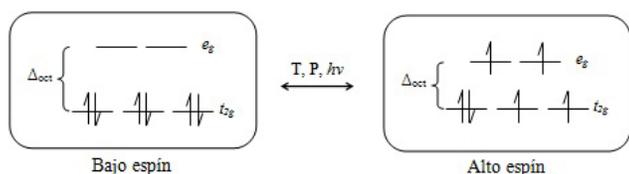


Figura 1. Representación esquemática de una configuración electrónica 3d6 para el hierro (II), al cambiar de alto a bajo espín por efecto de una perturbación externa

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Preparación del 4-R-1,2,4-triazol

Se preparó una solución de monoformilhidrazina ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 1,2 g, 2×10^{-2} mol) en n-pentanol ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, 50 mL) (Armand et al. 1995), se calentó $\sim 60^\circ\text{C}$ para favorecer la disolución del compuesto nitrogenado. Empleando un embudo de adición se agregó, gota a gota, el trietilortofornato ($\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$, 5 mL, 3×10^{-2} mol) y se mantuvo en reflujo por unas 4 h. Posteriormente, se preparó una solución (2×10^{-2} mol) con el $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$ y el $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{N}$ en n-pentanol (50 mL) para generar los sistemas octadecil- y hexadecil- triazol, respectivamente. Se dejó caer gota a gota en la solución anterior, empleando el mismo montaje y manteniendo el reflujo por 12 h. Finalmente, la solución fue concentrada hasta una cuarta parte de su volumen utilizando un rota-evaporador y se dejó enfriar en reposo. Lentamente

comenzó a formarse un precipitado blanco que fue filtrado y lavado varias veces con n-pentanol.

Para monitorear la síntesis, se utilizó una técnica de cromatografía de capa fina que es específica para especies tipo 4-R-1,2,4-triazol (Boland et al. 2007). La elusión fue llevada a cabo en un recipiente de vidrio, a temperatura ambiente, en una atmósfera saturada con metanol / acetato de etilo ($\text{CH}_4\text{O}/\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, 1:1). Para preparar las placas cromatográficas, se colocaron 40 g de Gel de Sílica G y 100 mL de una solución cloroformo/etanol (2:1) en un vaso de precipitado y se agitó hasta formar una suspensión. Se emplearon portaobjetos que fueron lavados y desengrasados con acetona, para luego ser sumergidos en la suspensión anteriormente preparada, formando una película uniforme. Se dejó evaporar el solvente y las placas fueron colocadas en la estufa a 100°C por 10 minutos para promover su activación. Finalmente, fueron almacenadas en un desecador hasta el momento de su uso. La muestra se colocó en la línea de partida (1 cm desde la base) de la placa cromatográfica formando un punto de entre 1-2 mm de diámetro, empleando un capilar. Las placas fueron colocadas en el recipiente de vidrio y se permitió que el solvente se desplazara un poco más de 6 cm, posteriormente estas fueron sacadas del recipiente y se dejaron secar. El anillo nitrogenado fue visible al rociar las placas sucesivamente con una solución acuosa de Co^{2+} (CoSO_4 , 1×10^{-2} M), MnO_4^- (6 g de KMnO_4 , 20 g de K_2CO_3 y 5 mL de ácido acético en 300 mL de agua destilada) y una solución yodada (2,5 g I₂ en 200 mL de etanol). Las placas fueron secadas entre cada aplicación, utilizando una pistola de aire caliente. El anillo nitrogenado se mostró como una mancha marrón con un entorno crema.

Complejos de $[\text{Fe}(\text{4-R-1,2,4-triazol})_3][\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-$, ClO_4^-)

Las sales tetrafluoroborato- y perclorato- de hierro (II) (Aldrich) fueron usadas sin previa purificación. Se dejó caer lentamente y en agitación continua una solución etanólica del triazol (5 mL), en una disolución de etanol, ácido ascórbico (0,1 g) y la sal de hierro correspondiente, con una relación molar de la sal de hierro ligando de 3,5:1 (Roubeau et al. 2001). Una vez mezcladas ambas soluciones, comenzó a formarse un precipitado blanco muy fino. Para promover la formación del precipitado se refrigeró a 4°C por 12 h. Finalmente la solución fue filtrada y lavada con etanol.

Espectroscopía Mössbauer del 57Fe

Los espectros Mössbauer se obtuvieron en un espectrómetro en modo simétrico triangular para la velocidad, en una

geometría de transmisión, y se utilizó una fuente de ^{57}Co en Rh. Los espectros fueron ajustados mediante mínimos cuadrados, tomando como parámetros: (DI) desplazamiento isomérico y (QS) acoplamiento cuadrupolar eléctrico para cada subespectro (los desplazamientos isoméricos se dan respecto al hierro metálico). Esta técnica permite diferenciar fácilmente entre Fe^{2+} de alto y bajo espín.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sintetizaron diferentes complejos de Fe^{2+} a partir del 4-R-1,2,4-triazol. Para ello, se colocó en reflujo, en un primer paso, la monoformilhidrazina y el trietilortoformato. El átomo de nitrógeno terminal en la monoformilhidrazina, posee un par de electrones libres capaz de atacar al carbono que se encuentra con una densidad de carga positiva en el trietilortoformato, sustituyendo a uno de los grupos etóxidos de la molécula y formando de ésta manera el intermediario que será parte del anillo nitrogenado (Figura 2).

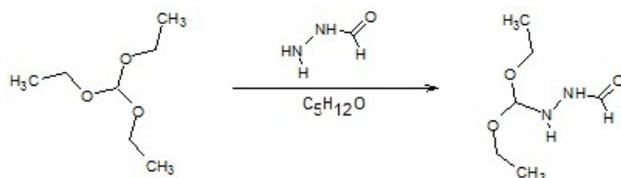


Figura 2. Formación del intermediario a partir del trietilortoformato y la monoformilhidrazina

Posteriormente se agregó la solución de octadecilamina o la de hexadecilamina para generar los ligandos 4-octadecil-1,2,4-triazol (ODT) o 4-hexadecil-1,2,4-triazol (HDT), respectivamente. Promoviendo de esta manera la formación de una imina por condensación de la amina primaria con el compuesto carbonílico, formado en el paso anterior. Este proceso se compone básicamente de dos fases, en la primera de ellas ocurre la adición de la amina al intermediario, mediante el ataque del par libre de electrones del nitrógeno al grupo carbonilo. A continuación, ocurren una serie de pasos en la que se van eliminando compuestos sencillos (H_2O) hasta formar el doble enlace $\text{C}=\text{N}$ (Pine et al. 1993). Una vez formada la imina, ocurre un nuevo ataque al carbono terminal cerrando de ésta manera el anillo (Figura 3).

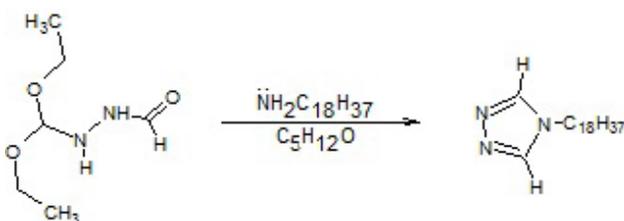


Figura 3. Formación del octadeciltriazol

Por otro lado, para monitorear la formación del ODT se utilizó cromatografía de capa fina, con un procedimiento selectivo para ciclos aromáticos que contienen nitrógeno. Según Boland (Boland et al. 2007), los 4-R-triazoles pueden comportarse como ligandos bidentados a través de los átomos de nitrógeno y acomplejarse fuertemente con metales de transición como el Co^{2+} . En este estado de transición, el cobalto puede participar fácilmente en un proceso redox debido a su facilidad para oxidarse por remoción de un electrón. Adicionalmente, su oxidación por efecto del permanganato solo es posible cuando es estabilizado por acomplejamiento con ligandos, generando complejos intermediarios con fuertes campos de ligando, como ocurre con ligandos aromáticos que contienen nitrógeno. El incremento en el campo ligando (Δ) inducido por la sustitución de las moléculas de agua en el $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ por los ligandos bidentados de N permiten cambiar de una configuración de alto espín $t_{2g}^5 e_g^2$ a una de bajo espín $t_{2g}^6 e_g^1$ la cual puede ser oxidada al complejo de Co^{3+} $t_{2g}^6 e_g^0$ de bajo espín (Gerloch & Constable, 1994):



La estabilización del Co^{3+} debido al acomplejamiento con los ligandos nitrogenados repercute en una marcada disminución del E^0 . El aumento en el campo ligando el cual estabiliza el complejo oxidado de Co^{3+} , es lo que le da el empuje al proceso redox. La reducción del permanganato por los complejos de Co^{2+} generados, produce puntos marrones en un entorno púrpura, al rociar la solución yodada, cambia el contraste y permite observar con mayor facilidad los puntos oscuros al generar un entorno más claro (Boland et al. 2007).

Ahora bien, los polímeros organometálicos de hierro (II), fueron obtenidos por reacción entre el ODT, el HDT y las sales de hierro empleadas (Figura 4).

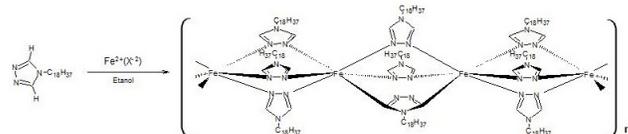


Figura 4. Representación esquemática de la formación del complejo de hierro (II)

Para prevenir la oxidación del Fe^{2+} el etanol fue desoxigenado, burbujeando nitrógeno antes de su uso. Adicionalmente, se incorporó el ácido ascórbico a la solución para prevenir la oxidación del hierro (II) a hierro (III) durante el acomplejamiento (Armand et al. 1995). A temperatura ambiente, los polímeros formados a partir del tetrafluoroborato- y perclorato- de hierro (II), se mostraron

como materiales blancos policristalinos y presentaron un marcado termocroismo a púrpura al ser enfriados con nitrógeno líquido. Este color depende del estado de espín de los centros de Fe^{2+} . El color púrpura se genera por la transición ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ que ocurre a 520 nm para los sitios de bajo espín del Fe^{2+} , mientras que el color blanco se debe al hecho de que el espín de menor energía permitido en una transición d-d (${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$) para los sitios en alto espín ocurren en el infrarrojo cercano (García et al. 2001).

En los resultados de la Espectroscopía Mössbauer de los compuestos $[\text{Fe}(\text{HDT})_3][\text{BF}_4]_2$, $[\text{Fe}(\text{ODT})_3][\text{BF}_4]_2$ y $[\text{Fe}(\text{ODT})_3][\text{ClO}_4]_2$ se observa la presencia del alto espín y bajo espín del Fe^{2+} . En la Figura 5, se presentan los espectros Mössbauer del compuesto $[\text{Fe}(\text{HDT})_3][\text{BF}_4]_2$ a 300 K (Figura 5-a) y a 77 K (Figura 5-b).

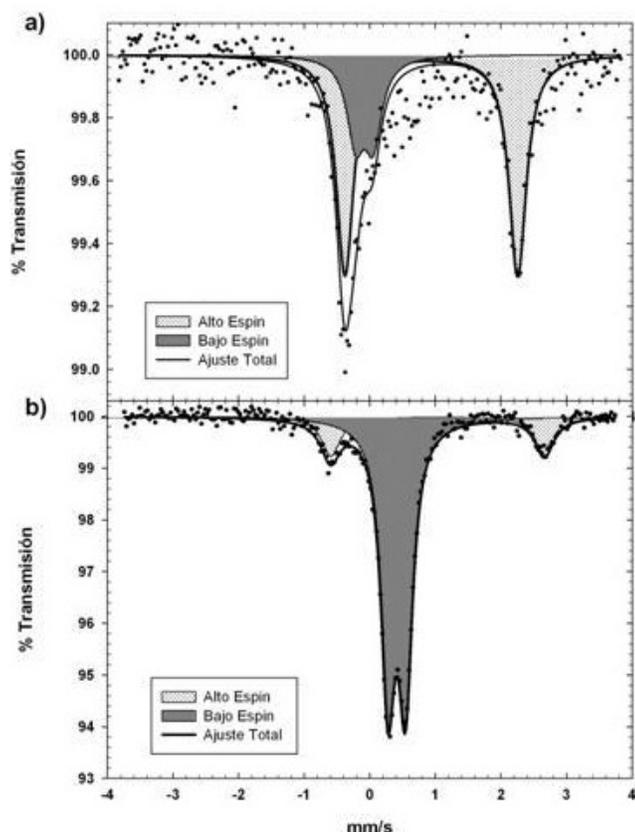


Figura 5. Espectros Mössbauer del compuesto $[\text{Fe}(\text{HDT})_3][\text{BF}_4]_2$: a) $T = 300 \text{ K}$ y b) $T = 77 \text{ K}$

En ambos casos se observan dos subespectros de dos líneas, uno correspondiente al estado de alto espín y el otro al de bajo espín. Para 77 K el subespectro de alto espín presenta un desplazamiento isomérico (DI) de 1.141 mm/s y un acoplamiento cuadrupolar (QS) de 3.261 mm/s, y el bajo espín un DI = 0.52 mm/s y un QS = 0.268 mm/s. Para esta temperatura la absorción de la línea de bajo espín es mayor

que la de alto espín, lo que indica mayor presencia del estado electrónico de bajo espín en el compuesto. Para 300 K se observa que el subespectro de alto espín tiene un DI = 1.042 mm/s y un QS = 2.634 mm/s, para el bajo espín se tiene un DI = 0.014 mm/s y QS = 0.268 mm/s, para esta temperatura la absorción de la línea de alto espín es mayor que la de bajo espín lo que indica mayor presencia del estado electrónico de alto espín. Todos los valores reportados tanto de los DI y los QS del compuesto $[\text{Fe}(\text{HDT})_3][\text{BF}_4]_2$ a 77 K y 300 K son consistentes con valores típicos de Fe^{2+} en estados de alto y bajo espín respectivamente (Gaspar et al. 2003).

La Figura 6, muestra los espectros Mössbauer del compuesto $[\text{Fe}(\text{ODT})_3][\text{BF}_4]_2$ a 300 K (Figura 6-a) y a 77 K (Figura 6-b).

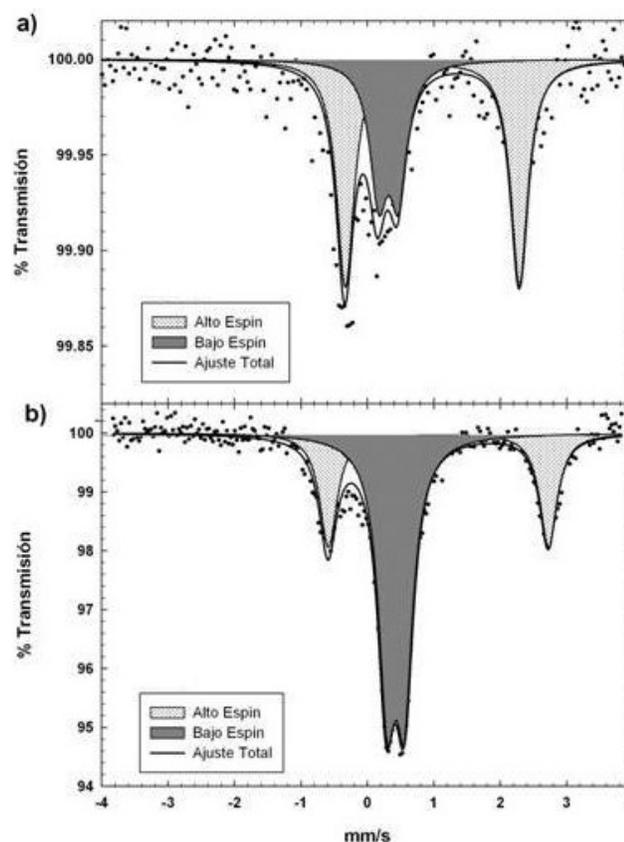


Figura 6. Espectros Mössbauer del compuesto $[\text{Fe}(\text{ODT})_3][\text{BF}_4]_2$: a) $T = 300 \text{ K}$ y b) $T = 77 \text{ K}$

Nuevamente se observan dos subespectros de dos líneas, uno correspondiente al alto espín y otro al bajo espín. Para 77 K el alto espín presenta un DI = 1.172 mm/s y un QS = 3.314 mm/s y el bajo espín un DI = 0.527 mm/s y un QS = 0.27 mm/s. A esta temperatura predomina la presencia de configuración electrónica de bajo espín dada su mayor absorción en el espectro. En 300 K el subespectro de alto espín posee un DI = 1.081 mm/s y un QS = 2.624 mm/s y el bajo espín DI = 0.409 mm/s y QS = 0.299 mm/s. La

absorción es mayor en la línea espectral del alto espín representando mayor población de moléculas en esta configuración electrónica. Estos parámetros reportados concuerdan con los valores esperados para el Fe²⁺ en alto y bajo espín en la literatura (Gaspar et al. 2003).

En la Figura 7 se observan los espectros Mössbauer del compuesto $[\text{Fe}(\text{ODT})_3][\text{ClO}_4]_2$, a 300 K (Figura 7-a) y a 77 K (Figura 7-b). Aquí se observa que el ajuste total tuvo que hacerse con tres subspectros los cuales representan el estado de alto espín, bajo espín (ambos dobletes) y la presencia de una impureza (singlete). Para 77 K la línea de alto espín posee valores de $\text{DI} = 1.174 \text{ mm/s}$ y $\text{QS} = 3.273 \text{ mm/s}$, el bajo espín $\text{DI} = 0.506 \text{ mm/s}$ y $\text{QS} = 0.298 \text{ mm/s}$, y la tercera línea tiene un $\text{DI} = 0.467 \text{ mm/s}$ que es típico de Fe³⁺. A esta temperatura se observa mayor población de bajo espín dada su mayor absorción. Para 300 K el alto espín tiene valores de $\text{DI} = 0.995 \text{ mm/s}$ y $\text{QS} = 2.448 \text{ mm/s}$, el bajo espín $\text{DI} = 0.4 \text{ mm/s}$ y $\text{QS} = 0.35 \text{ mm/s}$, y la impureza $\text{DI} = 0.39 \text{ mm/s}$. A esta temperatura predomina el estado electrónico de alto espín dada su mayor absorción. Estos valores de DI y QS de alto y bajo espín son acordes a los estados electrónicos de alto y bajo espín del Fe²⁺ (Gaspar et al. 2003). El DI de la impureza es cercano al Fe³⁺ de bajo espín. El porcentaje de impureza se encuentra en el orden del 10 %, basándonos en el espectro a 77 K donde existe una buena estadística de absorción de rayos gamma. Aunque se tomaron todas las previsiones para evitar la oxidación del metal, en éste caso se produjo la oxidación del precursor de hierro, inhibiendo su coordinación al complejo. Esto se evidencia comparando el espectro en 77 K y 300 K, donde la impureza posee mayor absorción relativa a temperatura ambiente que la correspondiente a 77 K mostrando que no es parte del complejo debido a que posee una temperatura de Debye diferente (en este caso es mayor que la del complejo). En general, al aumentar la temperatura durante el análisis, disminuye la absorción debido al factor Lamb- Mössbauer, factor que indica la probabilidad de que se dé la absorción resonante o efecto Mössbauer, pero si la temperatura de Debye aumenta, se favorece la absorción resonante dada su dependencia con el factor Lamb- Mössbauer. Adicionalmente, la Temperatura de Debye está relacionada con las vibraciones atómicas del sólido y esto solo depende de los enlaces que posea cada átomo dentro de la estructura. Por ello, el hecho de tener dos temperaturas de Debye diferentes en la muestra, indica que existen dos sólidos distintos ya que cada uno posee enlaces diferentes. Si la impureza fuese parte del complejo, la relación de absorción relativa se mantendría constante en ambas temperaturas debido a que tendrían la misma temperatura de Debye, siempre y cuando no existan cambios en las poblaciones electrónicas del Fe³⁺.

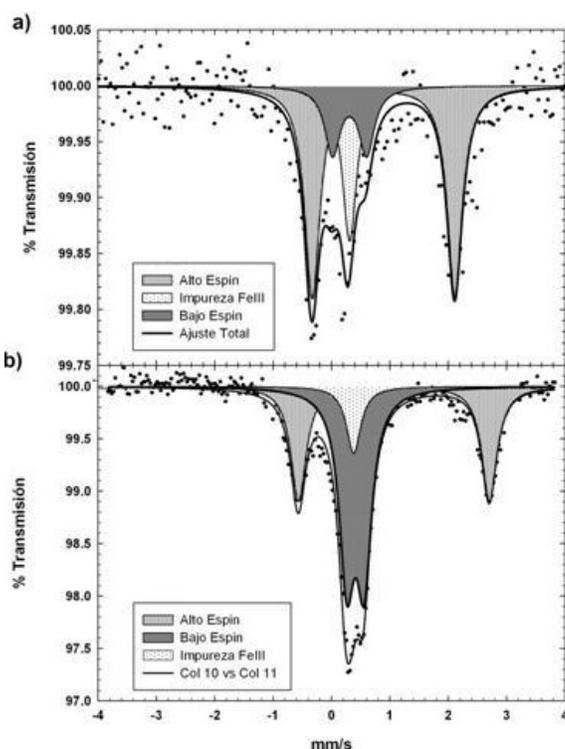


Figura 7. Espectros Mössbauer del compuesto $[\text{Fe}(\text{ODT})_3][\text{ClO}_4]_2$: a) $T = 300 \text{ K}$ y b) $T = 77 \text{ K}$

En las Tablas 1 y 2 se muestran los parámetros Mössbauer obtenidos del ajuste de los espectros. Se observa que para los compuestos de $[\text{Fe}(\text{HDT})_3][\text{BF}_4]_2$ y $[\text{Fe}(\text{ODT})_3][\text{BF}_4]_2$ los valores de DI tanto en bajo y alto espín corresponden al Fe²⁺ verificando que en el complejo el estado de oxidación del hierro es el deseado, para el caso $[\text{Fe}(\text{ODT})_3][\text{ClO}_4]_2$ hay un porcentaje del hierro que se oxidó y en el resto del compuesto se verifica la presencia de alto y bajo espín del estado Fe²⁺.

Tabla 1. Valores de parámetros Mössbauer de los polímeros organometálicos de hierro (II) medidos a 77 y 300 K

	DI(mm/s) Bajo espín	DI(mm/s) Alto espín
77 K		
$[\text{Fe}(\text{HDT})_3][\text{BF}_4]_2$	0.520	1.141
$[\text{Fe}(\text{ODT})_3][\text{BF}_4]_2$	0.527	1.172
$[\text{Fe}(\text{ODT})_3][\text{ClO}_4]_2$	0.506	1.174
300 K		
$[\text{Fe}(\text{HDT})_3][\text{BF}_4]_2$	0.014	1.042
$[\text{Fe}(\text{ODT})_3][\text{BF}_4]_2$	0.409	1.081
$[\text{Fe}(\text{ODT})_3][\text{ClO}_4]_2$	0.400	0.995
	QS(mm/s) Bajo espín	QS(mm/s) Alto espín
77 K		
$[\text{Fe}(\text{HDT})_3][\text{BF}_4]_2$	0.268	3.261
$[\text{Fe}(\text{ODT})_3][\text{BF}_4]_2$	0.270	3.314
$[\text{Fe}(\text{ODT})_3][\text{ClO}_4]_2$	0.298	3.273

300 K		
[Fe(HDT) ₃][BF ₄] ⁻ ₂	0.268	2.634
[Fe(ODT) ₃][BF ₄] ⁻ ₂	0.299	2.624
[Fe(ODT) ₃][ClO ₄] ⁻ ₂	0.350	2.448
DI(mm/s) Impureza Fe ⁺³		
77 K		
[Fe(HDT) ₃][BF ₄] ⁻ ₂	N/A	
[Fe(ODT) ₃][BF ₄] ⁻ ₂	N/A	
[Fe(ODT) ₃][ClO ₄] ⁻ ₂	0.467	
300 K		
[Fe(HDT) ₃][BF ₄] ⁻ ₂	N/A	
[Fe(ODT) ₃][BF ₄] ⁻ ₂	N/A	
[Fe(ODT) ₃][ClO ₄] ⁻ ₂	0.390	

Al observar la Tabla 2, puede apreciarse claramente el cambio de población de alto y bajo espín con respecto a la temperatura lo que corresponde con el fenómeno esperado de transición de espín o cruzamiento de espín (spin crossover).

Tabla 2. Valores de porcentaje de absorción de los subspectros Mössbauer de los polímeros organometálicos de hierro (II) medidos a 77 y 300 K

	Porcentaje Alto Espín	Porcentaje Bajo Espín	Porcentaje Impureza Fe ⁺³
77 K			
[Fe(HDT) ₃][BF ₄] ⁻ ₂	16.82	83.18	N/A
[Fe(ODT) ₃][BF ₄] ⁻ ₂	31.68	68.32	N/A
[Fe(ODT) ₃][ClO ₄] ⁻ ₂	35.36	54.95	9.69
300 K			
[Fe(HDT) ₃][BF ₄] ⁻ ₂	73.22	26.78	N/A
[Fe(ODT) ₃][BF ₄] ⁻ ₂	64.06	35.94	N/A
[Fe(ODT) ₃][ClO ₄] ⁻ ₂	60.84	18.76	20.40

CONCLUSIONES

Se sintetizaron compuestos de coordinación de hierro (II) con propiedades magnéticas a partir de ciertas modificaciones realizadas en la síntesis de Bayer, así como también se logró la incorporación de técnicas sencillas que permitieron identificar la formación del anillo aromático nitrogenado. Esto es de especial interés debido a que todos los pasos en el proceso de síntesis de los 4-R-triazoles son reversibles y debe tenerse especial cuidado al determinar el final de la reacción, si se quiere obtener un buen rendimiento en la reacción. Mediante la espectroscopía Mössbauer fue posible determinar la formación de los compuestos de Fe²⁺ en alto y bajo espín, así como su porcentaje relativo de las poblaciones de estas configuraciones electrónicas.

AGRADECIMIENTOS

Al FONACIT, Proyecto 2009000710 por el apoyo económico para la realización de esta investigación.

REFERENCIAS

- ARMAND, F., BADOUX, C., BONVILLE, P., RUAUDEL TEIXIER, A., KAHN, O. (1995). Langmuir-blodgett films of spin transition iron (II) metalloorganic polymers. 1. Iron(II) complexes of octadecyl-1,2,4-triazole. *Langmuir*, 11: pp. 3467-3472
- BAYER, H.O., COOK, R.S., VON MEYER, W.C. (1974). Fungicidal use of a 1,2,4-Triazole nickel salt complex. U.S. Patent 3,821,376.
- BOLAND, Y., ATTOUT, A., MARCHAND-BRYNAERT, J., GARCIA, Y. (2007). Selective thin-layer chromatography of 4-R-1,2,4-triazoles. *J. Chromatogr. A*, 1141(1); pp. 145-149.
- GARCÍA, Y., KSENOFONTOV, V., GÜTKICH, P. (2001). New polynuclear 4,4'-bis-1,2,4-triazole Fe(II) spin crossover compounds. *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie/Chemistry*, 4: pp. 227-233.
- GASPAR, A. B., KSENOFONTOV, V., REAL, J. A., GÜTLICH, P. (2003). Coexistence of spin-crossover and antiferromagnetic coupling phenomena in the novel dinuclear Fe(II) complex [Fe(dpa)(NCS)₂]₂bpy. *Chem Phys. Lett.*, 373: pp. 385-391.
- GERLOCH, M. & CONSTABLE, E.C. (1994). *Transition Metal Chemistry. The valence shell in d-block chemistry.* Weinheim: VCH. 21-26.
- GÜTLICH, P. & GOODWIN, H.A. (2004). *Spin crossover in transition metal compounds I. Topics in current chemistry.* New York: Springer. 3-11.
- KUNKELER, P.J., VAN KNINGSBRUGGEN, P.J., CORNELISSEN, J.P., VAN DER HORST, A.N., VAN DER KRAAN, A.M., SPEK, A.L., HAASNOOT, J.G., REEDIJK, J. (1996). Novel hybrid spin systems of 7,7',8,8'-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) radical anions and 4-Amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole (abpt). Crystal structure of [Fe(abpt)₂(TCNQ)₂] at 298 and 100 K, Mössbauer spectroscopy, magnetic properties, and infrared spectroscopy of the series [MII(abpt)₂(TCNQ)₂] (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) *J. Am. Chem. Soc.*, 118: pp. 2190-2197.

PILLET, S. & LECOMTE, C. (2007). Catena-Poly(Diaqua-(4,4'-bis-1,2,4-triazole)bis (isothiocyanato)-iron(II): a one-dimensional coordination polymer. *Acta Cryst.*, on C C63, m184-m186.

PINE, S., HENDRICKSON, J.B., CRAM, D.J., HAMMOD, G.S. (1993) *Química Orgánica*, (Cuarta Edición), México: Mcgraw-Hill.

ROUBEAU, O., ALCAZAR GOMEZ, J.M., BALSUS, E., KOLNAAR, J.A., HAASNOOT, J.G., REEDIJK, J. (2001). Spin-transition behaviour in chains of FeII bridged by 4-substituted 1,2,4-triazoles carrying alkyl tails. *New J. Chem.*, 25: pp. 144-150.

SEIDEL, M.C., VON MEYER, W.C., GREENFIELD, S. (1978) U. S. Patent 4,120,684.

