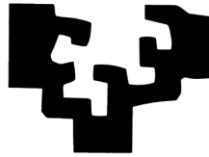




**ZTF-FCT**

Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología

eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

## **TRABAJO DE INVESTIGACIÓN**

**Auto-ensamblaje de unidades porfirínicas para la  
obtención de dispositivos supramoleculares**

**Presentado por: Arkaitz Fidalgo Marijuan**

**Realizado en: Departamento de Mineralogía-  
Petrología (UPV/EHU)**

**Bajo la dirección de las Dras.:**

**Gotzone Barandika Argoitia  
Begoña Bazán Blau**

Leioa, Septiembre 2010

## RESUMEN

Las entidades supramoleculares basadas en el auto-ensamblaje de metaloporfirinas son ejemplos paradigmáticos de la gran eficiencia de los nanodispositivos empleados por los seres vivos para el almacenamiento y el transporte de energía y masa. Por ello, se constituyen en un modelo de referencia para el desarrollo de nuevos materiales que realicen éstas y otras, aún inexploradas, funciones.

Mientras los biosistemas metaloporfíricos operan en disolución, la preparación de materiales traslada la problemática de su síntesis al estado sólido. Así, la obtención de entidades supramoleculares puede realizarse en base a varias estrategias de diseño sintético. Una de ellas consiste en la conexión de las esferas de coordinación metaloporfíricas con otros metalocentros. El abanico de compuestos que puede ser utilizado para realizar estas combinaciones es inagotable y en el mismo destacan los metalocentros basados en ligandos dipiridínicos. En lo que a metodologías de síntesis se refiere, los sistemas porfirínicos obtenidos hasta el momento se han preparado tanto por vías clásicas en disolución como por métodos hidrotermales.

Con estos antecedentes, el trabajo de investigación que se presenta en esta memoria se circunscribe en una nueva línea de investigación con la que se pretende abordar la síntesis y caracterización de dispositivos supramoleculares basados en el autoensamblaje de unidades porfirínicas para el almacenamiento y transporte de energía y masa. Para ello, un primer enfoque ha consistido en el uso de biometales de la primera serie de transición combinados con porfirinas de distintas características y varios ligandos dipiridínicos. Asimismo, se ha introducido la calefacción por microondas como metodología de síntesis alternativa.

Los primeros resultados, que aquí se recogen, han desembocado en la obtención del compuesto  $[\text{Fe}(\text{P-ca})]$ , donde  $\text{P-ca}^{-3}$  es el anión trivalente de la *meso*-tetra-4-carboxifenilporfirina. Este compuesto presenta una estructura quiral de capas onduladas que se unen a través de enlaces de hidrógeno dando lugar a un entramado 3D que preserva la quiralidad. Este agrupamiento covalente 2D representa un esqueleto origen, a partir del cual se prevé la preparación de nuevos compuestos.

**Palabras clave:** Almacenamiento de Energía, Almacenamiento de Masa, Química Supramolecular, Biomimética, Metaloporfirinas, Quiralidad.

## ABSTRACT

Supramolecular entities based on self-assembly of metalloporphyrins are paradigmatic examples of the great efficiency of the nanodevices used by living things for the storage and transport of energy and mass. Therefore, they constitute reference models for the development of new materials that make these and other yet unexplored functions.

While metalloporphyrin systems operate in solution, the preparation of materials moves the problem to the solid state synthesis. Thus, obtaining supramolecular entities may be based on various strategies of synthetic design. One of them consists in connecting the spheres of coordination metalloporphyrins with other metalocenters. The range of compounds that can be used for these combinations is endless and in it the metalocenters based on dipyrrolic ligands do highlight. In relation to the synthesis methods, it should be remarked that porphyrin systems obtained so far have been prepared both by classic solution ways and by hydrothermal methods.

Taking into account the above mentioned aspects, the research work here presented corresponds to a new line of research focused to the synthesis and characterization of supramolecular devices based on the self-assembly of porphyrin units for storage and transport of energy and mass. With this purpose, a first approach has been the use of biometals of the first transition series combined with porphyrins with different characteristics and various dipyrrolic ligands. Microwave heating has also been introduced as an alternative for synthesis.

The first results, here collected, correspond to the compound  $[\text{Fe}(\text{P-ca})]$ , where  $\text{P-ca}^{3-}$  is the trivalent anion of meso-tetra-4-carboxyphenyl porphyrin. This compound has a chiral structure of wavy layers linked through hydrogen bonds resulting in a 3D framework that preserves chirality. This 2D covalent array represents an origin skeleton, from which the preparation of new compounds is planned.

**Keywords:** Energy Storage, Mass Storage, Supramolecular Chemistry, Biomimetics, Metalloporphyrins, Chirality.

**ÍNDICE**

	Páginas
1.- Introducción.....	5
2.- Caracterización de reactivos.....	8
2.1.- Porphirinas.....	8
2.2.- Ligandos dipiridínicos.....	10
2.3.- Sales metálicas.....	10
2.4.- Espectroscopía de IR de las porfirinas y de los ligandos dipiridínicos.....	10
3.- Síntesis y caracterización.....	13
3.1.- Síntesis con Meso-tetra-4-fenil porfirina cloruro de hierro (III).....	13
3.2.- Síntesis con Protoporfirina IX.....	14
3.3.- Síntesis con Meso-tetra-4-N-piridilporfirina y Meso-tetra-4-hidroxifenilporfirina.....	14
3.4.- Síntesis con Meso-tetra-4carboxifenilporfirina.....	16
4.- Resultados y discusión.....	17
4.1.- Espectroscopía infrarroja.....	17
4.2.- Difracción de rayos X en monocristal.....	18
4.3.- Difracción de rayos X en muestra policristalina.....	26
5.- Conclusiones.....	27
6.- Agradecimientos.....	27

## Anexos

Anexo A: Técnicas instrumentales

Anexo B: Datos cristalográficos

## 1. INTRODUCCIÓN

La Química y los seres vivos son una inagotable fuente de inspiración de la que obtener modelos de máxima eficiencia para cualesquiera que sean sus funciones. El reciente auge de la nanociencia (y la nanotecnología asociada a la misma) no se puede desligar del hecho de que buena parte de la química celular tiene lugar, precisamente, en la nanoescala. Basta señalar como ejemplos significativos, la organización híbrida de células y cristales inorgánicos de los huesos y las conchas así como el intercambio de sustancias entre la sangre y la membrana celular.

En lo que al almacenamiento de energía se refiere, los seres vivos utilizan procedimientos variados, si bien los mismos consisten básicamente en la transformación de la energía obtenida del entorno en potencial químico (generalmente mediante reacciones redox) y en la generación de reservorios de sustancias que van a servir como combustible. Los sistemas de los que los seres vivos se sirven para estas funciones se pueden describir, por lo tanto, como dispositivos de alto rendimiento. A este respecto, no se puede dejar de mencionar la gran eficiencia de los sistemas que transforman la energía solar, como los asociados a la fotosíntesis.

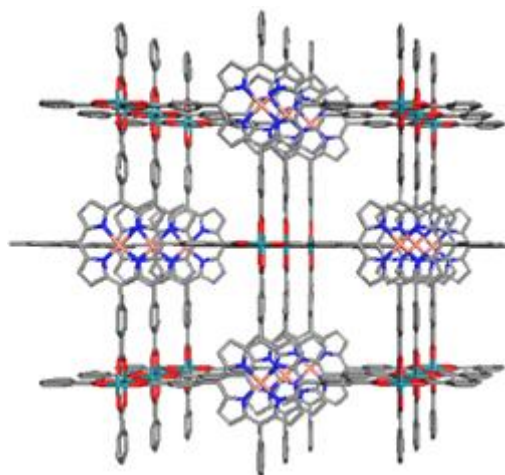
Bien es sabido que el centro activo de la fotosíntesis es un sistema metaloporfirínico. Las porfirinas son macrociclos tetrapirrólicos que se encuentran por doquier en los seres vivos. Estas organizaciones supramoleculares pueden producirse por diversos mecanismos como la formación de enlaces de coordinación tanto a ligandos axiales, como a ligandos externos de los ciclos tetrapirrólicos. En esta última modalidad, destaca la capacidad de auto-ensamblaje mediante la multiconexión con otros metalocentros periféricos adicionales que, en muchas ocasiones, tiene lugar a través de enlaces de hidrógeno. Todo ello da lugar a una gran variedad de arquitecturas supramoleculares que los seres vivos emplean en sistemas tan variados como los dedicados al reconocimiento sustrato-receptor, sensores de diversa índole y una gran multitud de procesos catalíticos y fotoquímicos.

En los sistemas porfirínicos, por consiguiente, la biomimética cobra un protagonismo especial. En este sentido, se deben mencionar la obtención de pseudozeolitas y el desarrollo de nanomateriales fotoactivos y electroactivos. En los primeros, la presencia de amplios canales (figura 1) permite abordar el diseño de estructuras de almacenamiento de sustancias que pueden ser transportadas y liberadas en el lugar y momento apropiado.<sup>1</sup> De hecho, Vriezema y colaboradores<sup>2</sup> ya han obtenido cápsulas supramoleculares especialmente diseñadas como reservorio de moléculas.

---

<sup>1</sup> Sato T., Mori W., Kato C. N., Yanaoka E., Kuribayashi T., Ohtera R., Shiraishi Y., *J. Catal.* 232, 186-198, **2005**.

<sup>2</sup> Vriezema D. M., Comellas A. M., Elemans J., Cornelissen J., Rowan A. E., Nolte R., *Chem. Rev.*, 105, 1445, **2005**.



**Figura 1.** Estructura supramolecular basada en la *meso*-tetra-4-carboxifenilporfirina en la que se aprecian canales de 5x5 Å.

Los materiales fotoactivos y electroactivos, por su parte, pueden almacenar energía en forma de potencial químico tanto por la formación de nuevos enlaces como por cambios de conformación molecular. En este contexto, cabe destacar el trabajo de Balaban y colaboradores<sup>3</sup> en el que se demuestra la gran eficiencia de la transferencia energética que tiene lugar a través de las fuerzas intermoleculares.

Algunas de las porfirinas más estudiadas son las sustituidas por grupos piridínicos. Las monosustituidas forman estructuras 1D, ciclos y oligómeros. La topología de los grupos funcionales (es decir, el entramado espacial relacionado con el ciclo tetrapirrólico) determina directamente la estructura geométrica de la entidad supramolecular que deriva de su robustez estructural, de su gran estabilidad térmica y oxidativa y de unas excelentes propiedades fotofísicas<sup>4</sup> y electroquímicas.<sup>5</sup> Las metaloporfirinas sustituidas por 4-piridinas, por ejemplo, forman arquitecturas de ciclos perpendiculares interpuestos; lo que obedece al hecho de que el par solitario del átomo de nitrógeno del ciclo tetrapirrólico se coordine de forma perpendicular al plano de otra molécula de porfirina<sup>6</sup>. Estas porfirinas y otras, sustituidas en diversas posiciones, son capaces de formar estructuras muy variadas y complejas.

En definitiva, los antecedentes bibliográficos muestran como los sistemas supramoleculares metaloporfirínicos presentan prometedoras características para su uso como dispositivos destinados al almacenamiento de energía y masa. En este sentido, es necesario considerar que estos sistemas operan en los seres vivos fundamentalmente en disolución, mientras que el desarrollo de nanodispositivos lleva el enfoque de su preparación al estado sólido. Este aspecto es especialmente reseñable, ya que supone una de las mayores dificultades asociadas a la preparación de este tipo de compuestos.

<sup>3</sup> Balaban T. S., Berova N., Drain C. M., Hauschild R., Huang X., Kalt H., Heinz L., Sergei L., Jean-Marie N., Fotis P., Pescitelli G., Prokhorenko V. I., Riedel G., Smeureanu G., Zeller J., *Chem. Eur. J.* 13, 8411, **2007**.

<sup>4</sup> Martin K. E., Wang Z., Busani T., Garcia R. M., Chen Z., Jiang Y., Song Y., Jacobsen J. L., Vu T. T., Schore N. E., Swanzentruer B. S., Medforth C. J., Shelnutt J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 8194–8201 **2010**.

<sup>5</sup> Patra R., Bhowmik S., Ghosh S. K., Prasad R., S., *Dalton Trans.*, 39, 5795–5806, **2010**.

<sup>6</sup> Dogutan D. K., Ptaszek M., Lindsey J. S., *J. Org. Chem.*, 73, 6187–6201, **2008**.

Entre las diversas estrategias con las que se puede acometer la obtención de estos materiales, destaca la formación de conexiones supramoleculares con otros metalocentros, ya que éstos pueden proporcionar a la estructura la posibilidad de extenderse de forma muy variada en las tres direcciones del espacio. Cabe destacar que el grupo de investigación en el que se ha desarrollado este trabajo cuenta con una amplia experiencia en el uso de diversos ligandos dipiridínicos<sup>7</sup> (4,4'-bipiridina, 1,2-bis(4-piridil)etano), 1,2-bis(4-piridil)eteno) y di-2-piridilcetona, entre otros) para la preparación de polímeros de coordinación.

Los resultados que se presentan en este trabajo pertenecen a la primera fase de una línea de investigación con la que se va a abordar el uso combinado de porfirinas y este tipo de espaciadores aminados. Así, las porfirinas objeto de estudio son las siguientes:

- *Meso*-tetra-4-fenil porfirina cloruro de hierro (III)
- Protoporfina IX
- *Meso*-tetra-4-hidroxifenilporfirina
- *Meso*-tetra-4-*N*-piridilporfirina
- *Meso*-tetra-4-carboxifenilporfirina

Los motivos por los que ha realizado esta selección previa se detallarán más adelante, pero cabe avanzar que están relacionados con las diferentes posibilidades sintéticas que se pretendían abordar.

Por otra parte, los iones metálicos utilizados son Fe<sup>II</sup> y Fe<sup>III</sup> aunque también se prevé el uso de Mn<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup> y Co<sup>II</sup>, ya que son los más habituales en la bioquímica de las porfirinas en los seres vivos.

En lo que a la metodología sintética se refiere, cabe señalar que la mayor parte de los compuestos supramoleculares porfirínicos que se han publicado hasta la fecha han sido preparados tanto por síntesis clásica en disolución como por vía hidrotermal.<sup>8,9</sup> Por otra parte, en los últimos años se ha venido utilizando la radiación microondas como método alternativo de reacción. La calefacción dieléctrica mediante microondas utiliza la posibilidad que tienen algunos sólidos o líquidos para transformar la energía electromagnética en calor. Este modo de convertir energía *in situ* tiene mucho atractivo en química sintética ya que la calefacción se realiza a gran velocidad. Este efecto de aceleración se traduce en un acortamiento de los tiempos de reacción que, sumado a los altos rendimientos que se están consiguiendo con esta

---

7(a) Fernández de Luis, R., Urtiaga, M. K., Mesa, J. L., Rojo, T., Arriortua, M. I. *J. Alloys Compd.*, 480, 54–56, **2009**. (b) Serna, Z. E., Cortés, R., Urtiaga, M. K., Barandika, M. G., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3, 865–872, **2001**. (c) Hernandez, M. L., Urtiaga, M. K., Barandika, M. G., Cortés, R., Lezama, L., De la Pinta, N., Arriortua, M. I., Rojo, T. *Dalton Trans.*, **2001**, 20, 3010–3014. (d) Martín S., Barandika M. G., Lezama L., Pizarro J. L., Serna Z. E., Ruiz De Larramendi J. I., Arriortua, M. I., Rojo, T., Cortés, R. *Inorg. Chem.*, 40, 4109–15, **2001** (e) Martín, S., Barandika, M. G., Lezama, L., Pizarro, J. L., Serna, Z. E., Ruiz de Larramendi, J. I., Arriortua, M. I., Rojo, T., Cortés, R. *Inorg. Chem.*, 40, 4109–4115, **2001**. (f) Serna, Z. F., Lezama, L., Urtiaga, M. K., Arriortua, M. I., Barandika, M. G., Cortés, R., Rojo, T. *Angew. Chem.*, 39, 344–347, **2000**. (g) Hernández, M. L., Barandika, M. G., Urtiaga, M. K., Cortés, R., Lezama, L., Arriortua, M. I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1, 79–84, **2000**. (h) Hernández, M. L., Barandika, M. G., Urtiaga, M. K., Cortés, R., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 9, 1401–1406, **1999**.

8 Eun-Young C., Barron P. M., Novotny R. W., Hyun-Tak S., Hu C., Choe W., *Inorg. Chem.*, 48, 426-428, **2009**.

9 Shmilovits M., Vinodu M., Goldberg I., *Crystal Growth & Design*, 4, 633-638, **2004**

técnica, invita a utilizarla especialmente en la preparación de sistemas cuyo gran tamaño origina que las velocidades de reacción por métodos clásicos sea demasiado largas.<sup>10,11</sup>

Por todo ello, el presente trabajo también aborda, como aspecto novedoso, la puesta a punto de una metodología de síntesis específica por microondas para los sistemas metaloporfirínicos híbridos de los que se ha venido hablando en párrafos anteriores.

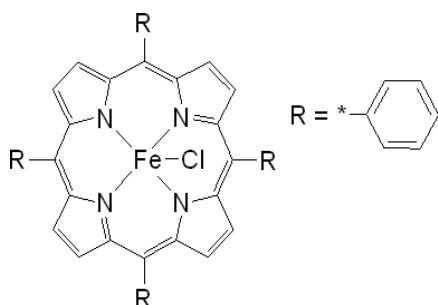
## 2. CARACTERIZACIÓN DE LOS REACTIVOS

Los reactivos utilizados para este trabajo de investigación se pueden agrupar en tres bloques: i) porfirinas, ii) ligandos dipiridínicos y iii) sales metálicas. Todos ellos son comerciales (Sigma-Aldrich). Tanto las porfirinas como los ligandos dipiridínicos utilizados en las síntesis se han caracterizado previamente mediante espectroscopía de IR.

### 2.1.-PORFIRINAS

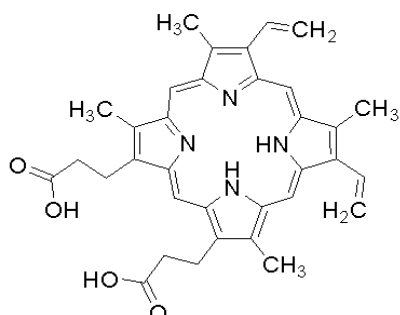
Como se ha comentado previamente, se han utilizado cinco porfirinas. A continuación se detalla su estructura de Lewis, así como otros datos de interés.

#### **Meso-tetra-4-fenil porfirina cloruro de hierro (III) (FeP-ph)**



- Fórmula:  $C_{44}H_{28}ClFeN_4$
- Peso molecular: 704,02
- Número CAS: 16456-81-8

#### **Protoporfina IX (P-p)**



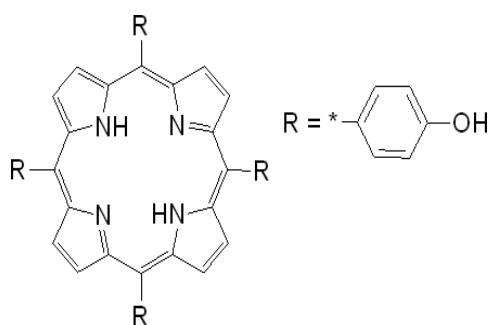
- Fórmula:  $C_{34}H_{34}N_4O_4$
- Peso molecular: 562,66
- Número CAS: 553-12-8

10 Langa F., De la Cruz P., De la Hoz A., Díaz-Ortiz A., Díez-Barra E., "Microwave irradiation: more than just a method for accelerating reactions", Universidad de Castilla-La Mancha, Spain, **1996**.

11 Tompsett G. A., Conner W. C., Yngvesson K. S., *ChemPhysChem*, **7**, 296-319, **2006**.

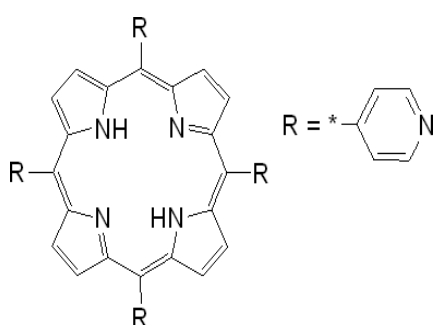


### Meso-tetra-4-hidroxifenilporfirina (P-ph)



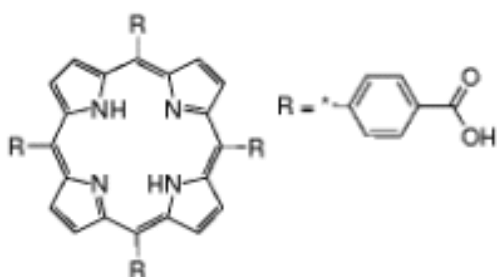
- Fórmula:  $C_{44}H_{30}N_4O_4$
- Peso molecular: 678,73
- Número CAS: 51094-17-8

### Meso-tetra-4-N-piridilporfirina (P-py)



- Fórmula:  $C_{40}H_{26}N_8$
- Peso molecular: 618,69
- Número CAS: 16834-13-2

### Meso-tetra-4-carboxifenilporfirina (P-ca)



- Fórmula:  $C_{48}H_{30}N_4O_8$
- Peso molecular: 790,77
- Número CAS: 14609-54-2

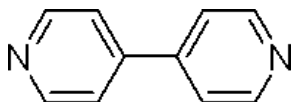
Cada una de estas porfirinas se ha seleccionado para tratar de abordar distintas posibilidades sintéticas. La porfirina FeP-ph ya contiene un átomo metálico coordinado, por lo que podría, tras la salida del cloruro, proporcionar la posibilidad de extensión de la estructura en las posiciones axiales de una esfera de coordinación octaédrica típica de hierro(III). El resto de las porfirinas tienen el anillo tetrapirrólico sin enlazar y presentan otros átomos dadores adicionales. Así, P-p y P-ca contienen grupos carboxílicos, P-py presenta anillos piridínicos y P-ph contiene anillos fenólicos. Con esta selección se pretende explorar las distintas afinidades

de los iones metálicos por grupos N-dadores y O-dadores (estos últimos con acidez variada), así como la influencia de la simetría puntual de los ligandos en las estructuras resultantes.

## 2.2.-LIGANDOS DIPIRIDÍNICOS

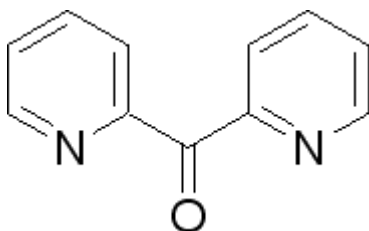
Los ligandos dipiridínicos utilizados son la 4,4'-bipiridina (bipy) y la di-2-piridilcetona (dpk). Al igual que para las porfirinas, detallamos su estructura de Lewis, así como otros datos de interés.

**4,4'-bipiridina (bipy)**



- Fórmula:  $C_{10}H_8N_2$
- Peso molecular: 156,18
- Número CAS: 553-26-4

**Di-2-piridil cetona (dpk)**



- Fórmula:  $C_{11}H_8N_2O$
- Peso molecular: 184,19
- Número CAS: 19437-26-4

Como se puede observar, el ligando bipy es un espaciador rígido exclusivamente N-dador, mientras que dpk es también O-dador. Este último es un ligando de gran versatilidad para los que se conoce un gran número de modos de coordinación.

## 2.3.-SALES METÁLICAS

### Cloruro de hierro (II)

- Fórmula:  $FeCl_2$
- Peso molecular: 126,75
- Número CAS: 7758-94-3

### Cloruro de hierro (III)

- Fórmula:  $FeCl_3$
- Peso molecular: 162,20
- Número CAS: 7705-08-0

## 2.4.-ESPECTROSCOPIA DE IR DE LAS PORFIRINAS Y LOS LIGANDOS DIPIRIDÍNICOS

La figura 2 muestra los espectros de IR de las porfirinas utilizadas (realizados en el intervalo  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) y en la tabla 1 se recoge la asignación de bandas correspondiente.

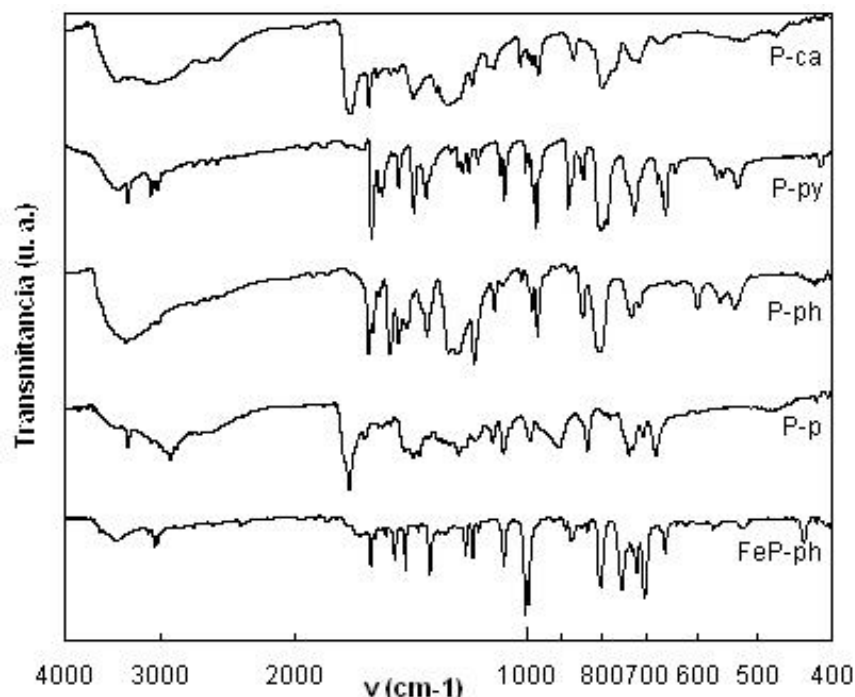


Figura 2. Espectros de IR de las porfirinas.

Tabla 1. Bandas observadas (posición en  $\text{cm}^{-1}$ ) en los espectros de IR de las porfirinas.

	Bandas	FeP-ph	P-p	P-ph	P-py	P-ca	
Anillo pirrólico	$\nu_s\text{NH}$		3430(m)	3400(m)	3408(m)	3430(m)	
	$\delta\text{NH}$			1370(m-f)	1410(m-f)	1410(m-f)	
	$\gamma\text{NH}$		734	729	725	725	
	$\nu\text{CN}$	1331(m-f)	1232(m-f)	1248(m-f)	1348(m-f)	1273(m-f)	
	$\nu\text{C}=\text{C}$		1446(m-d)	1446(m-d)	1430(m-d)	1465(m-d)	1460(m-d)
			1532(m-d)	1530(m-d)	1485(m-d)	1520(m-d)	1503(m-d)
			1572(m-d)	1562(m-d)	1520(m-d)	1562(m-d)	1572(m-d)
			1602(m-d)	1623(m-d)	1600(m-d)	1594(m-d)	1602(m-d)
	$\nu_s\text{CH}$		3077(f)	3322(f)	3322(f)	3322(f)	3322(f)
		$\delta\text{CH}$	1064-991	1113-907	1105-966	1071-973	1030
$\gamma\text{CH}$		803(f)	829(f)	803(f)	798(f)	798(f)	
Sustituyentes laterales	$\nu\text{C}=\text{O}$ (carboxílico)		1708(f)			1710(f)	
	$\nu\text{OH}$ (carboxílico)		2950(m)			3077(m)	
	$\nu\text{OH}$			3322( $\nu_s\text{O-H}$ )(m) 1248-1260( $\nu_s\text{C-O}$ )			
	$\nu\text{C}=\text{N}$				1623(m)		
	$\nu_s\text{CH}_3$		2953(m)				
	$\delta_{as}\text{CH}_3$		1392(m)				
	$\delta_s\text{CH}_2$		1440(m)				

Códigos:  $\nu$ =vibración de tensión,  $\delta$ =vibración de torsión,  $\gamma$ =vibración fuera del plano de flexión,  $s$ =simétrico  
 $as$ =asimétrico,  $f$ =fuerte,  $m$ =media y  $d$ =débil.

En la tabla 1 se muestran separadas las bandas asociadas a los anillos aromáticos del centro tetrapirrólico de las porfirinas y las asociadas a sustituyentes laterales.<sup>12,13</sup> En los anillos las bandas que aparecen entre 3430 y 3400  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al modo de vibración de tensión del grupo NH. Para este grupo, la vibración de deformación se encuentra próxima a 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas de vibración de tensión del grupo CN aparecen entre 1348 y 1209  $\text{cm}^{-1}$ . Los dobles enlaces C=C del anillo aromático presentan cuatro bandas de vibración de tensión características, cercanas a 1450  $\text{cm}^{-1}$ , a 1525  $\text{cm}^{-1}$ , a 1570  $\text{cm}^{-1}$  y a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Los enlaces C-H del anillo tetrapirrólico muestran unas bandas entre 3322 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  que pertenecen al modo de vibración de tensión,  $\nu_s\text{CH}$ , mientras que las bandas de deformación para dicho enlace se aprecian entre 1107 y 900  $\text{cm}^{-1}$ .

En los sustituyentes laterales de las porfirinas, en el caso de la P-p, el grupo metilo presenta bandas de vibración de tensión,  $\nu_s\text{CH}_3$ , a 2953  $\text{cm}^{-1}$  y bandas de vibración de deformación,  $\nu_{as}\text{CH}_3$ , a 1392  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la región entorno a 1440  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las bandas de vibración de deformación de  $\text{CH}_2$ . Para los grupos carboxilo de esta porfirina, al igual que para la P-ca, las bandas de vibración de tensión se encuentran a 1708  $\text{cm}^{-1}$  para el grupo C=O; y alrededor de 3000  $\text{cm}^{-1}$  para O-H. Las bandas de vibración de tensión del grupo hidroxilo,  $\nu\text{OH}$ , para la P-ph, aparecen a 3322  $\text{cm}^{-1}$  y entre 1248 y 1260  $\text{cm}^{-1}$  para C-O. En el caso de la P-py, el enlace C=N del sustituyente lateral presenta las bandas correspondientes a la vibración de tensión en torno a 1686  $\text{cm}^{-1}$ .

La figura 3 muestra los espectros de IR de los ligandos dipiridínicos (realizados en el intervalo 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) y la tabla 2, la asignación de bandas correspondiente.

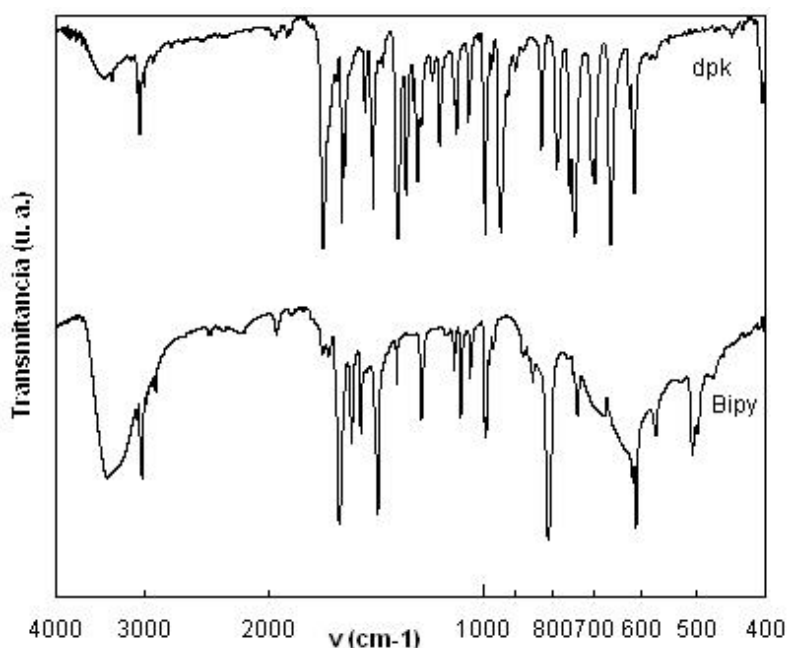


Figura 3. Espectros de IR de los ligandos dipiridínicos.

12 Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W., "Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectrocópicos" Ed. Alhambra, Spain, 1976.

13 Rubinson K. A & Rubinson J. F., "Análisis Instrumental" Ed. Prentice Hall, Madrid, Spain 2000.

**Tabla 2.** Bandas observadas (posición en  $\text{cm}^{-1}$ ) en los espectros de IR de los ligandos dipiridínicos.

Bandas	<i>Bpy</i>	<i>DPK</i>
$\nu\text{CN}$	1322-1225(m-f)	1565(m)
$\nu\text{C}=\text{C}$	1510(m-d) 1484(m-d) 1532(m-d) 1612(m-d)	1474(m-d)  1582(m-d)
$\nu_s\text{CH}$	3387-3000(f)	3057(f)
$\delta\text{CH}$	1071-985	1120-942
$\gamma\text{CH}$	808(f)	829-614(f)
$\nu_s\text{C}=\text{O}$		1686(f)

Códigos:  $\nu$ =vibración de tensión,  $\delta$ =vibración de torsión,  $\gamma$ =vibración fuera del plano de flexión, s=simétrico, f=fuerte, m=media y d=débil.

En los ligandos dipiridínicos, al igual que en los anillos tetrapirrólicos, aparecen las bandas características del doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  de los anillos aromáticos que vibran en las mismas cuatro posiciones que los anteriores. Los enlaces  $\text{C}-\text{H}$  de estos anillos aromáticos presentan unas bandas, que pertenecen al modo de vibración de tensión  $\nu_s\text{CH}$  entre 3300 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que las bandas de deformación para dicho enlace se aprecian entre 1120 y 920  $\text{cm}^{-1}$ . En el caso del ligando bipy, entre 1350 y 1210  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las bandas de vibración de tensión  $\nu\text{CN}$ , mientras que en el ligando dpk aparece a 1565  $\text{cm}^{-1}$ . Por último, en el ligando dpk las bandas de vibración de tensión del grupo cetona,  $\nu_s\text{C}=\text{O}$ , aparecen a 1686  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Al objeto de encontrar una vía de preparación adecuada para el ensamblaje de las unidades porfirínicas, se llevó a cabo la serie de síntesis que se detallan a continuación.

#### 3.1. Síntesis con FeP-ph

Las síntesis con FeP-ph se realizaron mediante dos vías diferentes. En el primer caso, se disolvió la porfirina en metanol y se mantuvo en agitación durante 10 minutos. Por otra parte, se disolvió bipy en agua y se añadió sobre la porfirina gota a gota. Este procedimiento también se empleó con el ligando bipy disuelto en metanol. El pH de ambas mezclas fue ácido y, en los dos casos, se ajustó el pH final con  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1M) a 6 y 9. Cada una de las seis disoluciones resultantes se dividió en dos porciones: una de ellas se filtró y se dejó a cristalizar, mientras la otra se introdujo en un teflón a 120°C durante 3 días.

En la segunda de las vías, se introdujo nitrato de plata para tratar de extraer el átomo de cloro de la porfirina. Para ello, se disolvió la porfirina en metanol, manteniéndolo en agitación durante, aproximadamente, 10 minutos. A continuación, se añadió  $\text{AgNO}_3$  (0.02M) mientras la disolución permanecía en agitación. En un vaso de precipitado, aparte, se disolvió bipy en agua y se añadió sobre la mezcla anterior gota a gota. El pH resultante fue ácido y se

ajustó con  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1M) a 6 y 9. Este procedimiento se repitió con la porfirina disuelta en N,N-dimetilformamida (DMF). En ambos casos, (es decir con FeP-ph tanto en metanol como en DMF), también se procedió a realizar otra variante con bipy disuelta en metanol. Cada una de las ocho disoluciones resultantes se dividió en dos porciones: una de ellas se filtró y se dejó a cristalizar, mientras la otra se introdujo en un teflón a  $120^\circ\text{C}$  durante 3 días.

Asimismo, es necesario indicar que todas las pruebas se realizaron con proporciones molares FeP-ph:bipy de 1:4 y 1:3 y que ninguna de estas síntesis dio lugar a los productos deseados.

### 3.2. Síntesis con P-p

Las síntesis realizadas con P-p incluyen  $\text{FeCl}_3$  como reactivo, para tratar de introducir un átomo de hierro en el anillo tetrapirrólico de la porfirina, además de conseguir la conexión entre metalocentros. La relación molar P-p: $\text{FeCl}_3$ :bipy utilizada es 1:2:3.

El proceso de síntesis consistió en disolver la P-p en metanol junto con  $\text{FeCl}_3$ . Se mantuvieron en agitación durante, aproximadamente, 10 minutos y, a continuación, se añadió bipy disuelta en agua sobre la mezcla anterior gota a gota. Como en los casos anteriores, se ajustó el pH a 6 y 9 y se repitió el proceso de separar dos porciones para dejar, una, a cristalizar tras su filtración, mientras que la segunda se introdujo en un teflón durante 3 días a  $120^\circ\text{C}$ . Siguiendo la misma metodología, también, se llevaron a cabo síntesis con bipy disuelta en metanol. Además, se varió la temperatura de reacción de  $120^\circ\text{C}$  a  $80^\circ\text{C}$ . Al igual que con FeP-ph, tampoco en estos casos se obtuvieron los productos deseados.

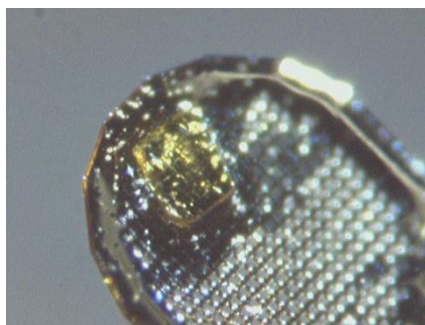
### 3.3. Síntesis con P-py y P-ph

A la hora de utilizar estas porfirinas, se introdujo como novedad la aplicación de microondas en un digestor cuyas características se detallan en el Anexo A.

Las síntesis con estas porfirinas se llevaron a cabo en medio ácido, con la diferencia de que P-py se combinó con dpk, en lugar de con bipy. Ambos ligandos dipiridínicos se disolvieron tanto en agua como en metanol y se añadieron sobre la porfirina disuelta en DMF, a la que previamente se había añadido  $\text{FeCl}_2$ . Una vez homogeneizado todo, se ajusta el pH a 1, 3, 4 y 5 con HCl 5M y se filtra la disolución. Las disoluciones resultantes se dividieron en dos porciones: una de ellas se dejó cristalizar tras su filtración y, la otra, se introdujo en el digestor de microondas.

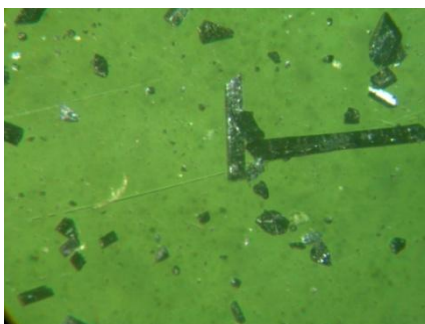
Dado que con la cantidad de porfirina utilizada anteriormente (0.03 mmoles) no se obtuvieron resultados satisfactorios, en estas síntesis se duplicó la cantidad de porfirina (0.06 mmoles) y se conservó una relación molar 1:2:3 de porfirina, cloruro de hierro (II) y bipy. La temperatura ( $80^\circ\text{C}$ ) y potencia (800W) del microondas se mantuvieron constantes, variando el pH (1, 3, 4 y 5), el disolvente utilizado en la porfirina (DMF o metanol) y el ligando dipiridínico de las diferentes síntesis (bipy y dpk).

En una de las síntesis de este sistema, utilizando la P-py (0.06 mmoles) junto con  $\text{FeCl}_2$  (0.12 mmoles) y dpk (0.18 mmoles), se consiguieron monocristales de hábito prismático y color ocre (figura 4). En el análisis de fluorescencia de rayos X se comprobó que había hierro en el compuesto, aunque mediante la espectroscopia de IR se determinó que la muestra no contenía porfirina. La estructura se resolvió por difracción de rayos X en monocristal: se trata del compuesto  $[\text{Fe}(\text{dpk}\cdot\text{OH})_2]\text{Cl}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Sin embargo, en esta memoria no se va a describir este compuesto ya que no es una estructura de nuestro interés. En cualquier caso, sí es necesario señalar que la forma dpk·OH corresponde a la base conjugada monocargada de la forma hidratada dpk·H<sub>2</sub>O.<sup>14</sup>



**Figura 4.** Monocristal de  $[\text{Fe}(\text{dpk}\cdot\text{OH})_2]\text{Cl}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Asimismo, en otra de las síntesis en la que se ha utilizado P-ph (0.06mmoles) junto con  $\text{FeCl}_2$  (0.12 mmoles) y bipy (0.18 mmoles), se consiguieron monocristales de hábito prismático y de color morado (figura 5). Tras analizar el compuesto mediante fluorescencia de rayos X, se observó que el catión hierro(II) no estaba presente en el compuesto. Mediante el análisis de IR se determinó que el ligando orgánico bipy tampoco formaba parte de la estructura, pero sí la porfirina utilizada (P-ph). Por lo tanto, en este caso únicamente se consiguió cristalizar la porfirina.



**Figura 5.** Monocristales de P-ph

<sup>14</sup> Serna, Z., Barandika, M. G., Cortes, R., Urtiaga, M. K., Arriortua, M. I., *Polyhedron* 18(1-2), 249-255, 1998.

### 3.4. Síntesis con P-ca

El procedimiento inicial de síntesis que se siguió con P-ca es el mismo que el empleado para las dos porfirinas anteriores (P-ph y P-py), al utilizar el digestor de microondas. En estas condiciones, sin embargo, no se consiguieron buenos resultados porque la porfirina no se disolvía completamente. Por lo tanto, se procedió a la completa disolución de la porfirina en agua, basificando la disolución con NaOH (1M) hasta pH=14. Tras mantener la misma en agitación durante 10 minutos se añade el FeCl<sub>2</sub> en exceso y, posteriormente, se acidifica con HCl 5M a diferentes pHs (1, 3, 4, 5 y 8), para luego añadir el ligando bipy gota a gota. En esta ocasión, aunque hay un precipitado, se optó por no filtrar la disolución obtenida y se introdujo directamente toda la mezcla en el microondas. Además de un barrido de temperaturas (de 80°C a 180°C), también se varió el pH, de 1 a 8, tal y como se ha mencionado anteriormente, y el tiempo de síntesis (de 30 a 120 minutos, a intervalos de 30 minutos). Este procedimiento se repitió con la porfirina disuelta en DMF. Asimismo, todo lo anterior se reprodujo con dpk en lugar de con bipy.

Dado que la cantidad de precipitado que se obtenía al sacar la disolución era elevada, en el último grupo de pruebas realizado con P-ca se redujo la cantidad de porfirina utilizada a 0.03 y 0.02 mmoles para favorecer la solubilidad de la misma. Además, se utilizó una mezcla equimolar agua/acetona para disolverla.

Entre todas estas pruebas, la síntesis que se esquematiza en la figura 6 dio lugar a la formación final de monocristales de buena calidad que contenían tanto los átomos metálicos como la porfirina. Así, en primer lugar, se disuelve la porfirina (4,7 mg) en una mezcla de 15 ml de acetona y 10 ml de agua. Se basifica la disolución con NaOH (1M) hasta pH=14 y se deja en agitación 15 minutos. Luego se añade el FeCl<sub>2</sub> (7.6 mg) disuelto en 5 ml de agua, la mezcla se deja en agitación 10 minutos más y se ajusta el pH a 8. Por otra parte, se disuelve dpk (3.0 mg) en 25 ml de agua y una vez se ha disuelto completamente se añade gota a gota a la porfirina. La disolución obtenida se mantiene en el microondas durante 120 minutos a 140°C, (sin rampa de calentamiento) y a 800W (100%). Al sacar la disolución del microondas no se vio ningún cristal, pero si se observó que todos los reactivos se disolvieron completamente, por lo que se introdujo la disolución en un teflón a 140°C durante 5 días en la estufa. Transcurrido el tiempo de síntesis, se extrajo el teflón de la estufa y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El producto obtenido, en forma de monocristales, tenía un color marrón-naranja, forma romboédrica y un espesor muy fino (figura 7). Como se describe más adelante, se trata del compuesto [Fe(P-ca)], donde P-ca<sup>-3</sup> es el anión trivalente de la meso-tetra-4-carboxifenilporfirina. (C<sub>48</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>).



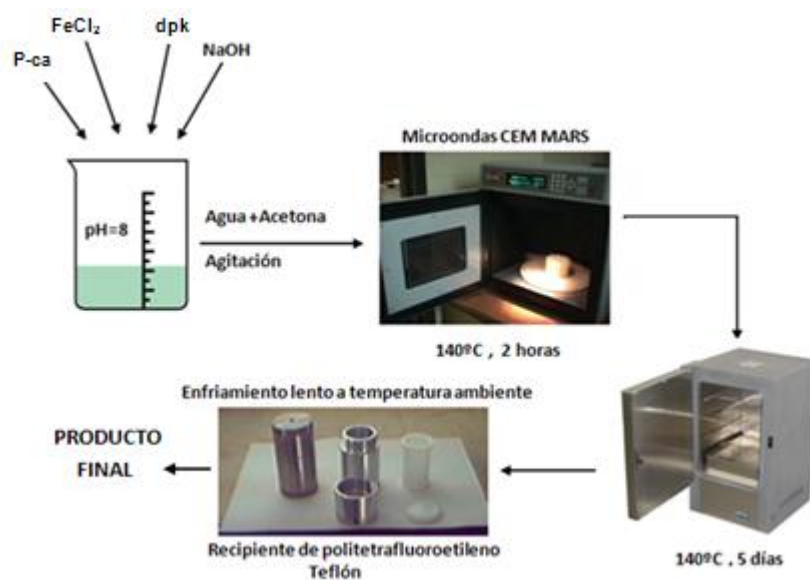


Figura 6. Esquema de síntesis de [Fe(P-ca)].



Figura 7. Monocristal del compuesto [Fe(P-ca)].

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización estructural del compuesto [Fe(P-ca)] se ha llevado a cabo mediante espectroscopía de IR y difracción de rayos X en muestra monocristalina y policristalina.

### 4.1. Espectroscopía de IR

El espectro de IR del compuesto [Fe(P-ca)] de fórmula C<sub>48</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> se muestra en la figura 8. En el intervalo comprendido entre 1460-1600 cm<sup>-1</sup> se observan las bandas de vibración de tensión de los dobles enlace C=C del anillo aromático. A 3380 cm<sup>-1</sup> y a 1012 cm<sup>-1</sup>, aparecen las bandas de los enlaces C-H aromáticos: la primera, corresponde al modo de vibración de tensión  $\nu_s$ CH, mientras que, la segunda, es la banda de deformación para dicho enlace. En el entorno de 1200 cm<sup>-1</sup> se observa la banda de vibración de tensión de los enlaces C-N. En

cuanto al grupo carboxilo presente en los sustituyentes laterales, muestra una banda de vibración de tensión ancha entorno a  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace O-H.

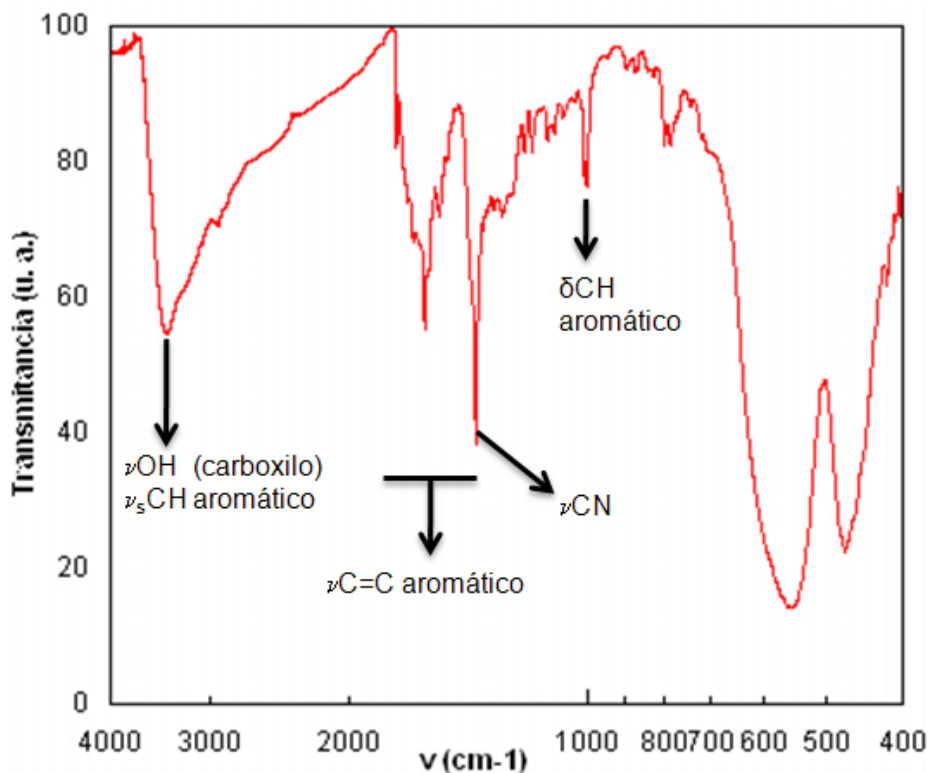


Figura 8. Espectro de IR del compuesto [Fe(P-ca)].

#### 4.2. Difracción de rayos X en monocristal

El proceso de resolución de la estructura cristalina a partir de un monocristal del compuesto [Fe(P-ca)] se ha llevado a cabo en cuatro etapas:

- Medida de los parámetros de celda y de las intensidades de difracción.
- Transformación y reducción de los datos de intensidades, utilizándose los programas de cálculo pertenecientes al paquete de programas WINGX<sup>15</sup> desarrollado para ordenadores PC.
- Resolución estructural mediante el programa SHELXS97<sup>16</sup> a partir de métodos directos. De esta forma, se localiza la posición de los átomos pesados usando una serie de Fourier cuyos coeficientes son los módulos de los factores de estructura al cuadrado.

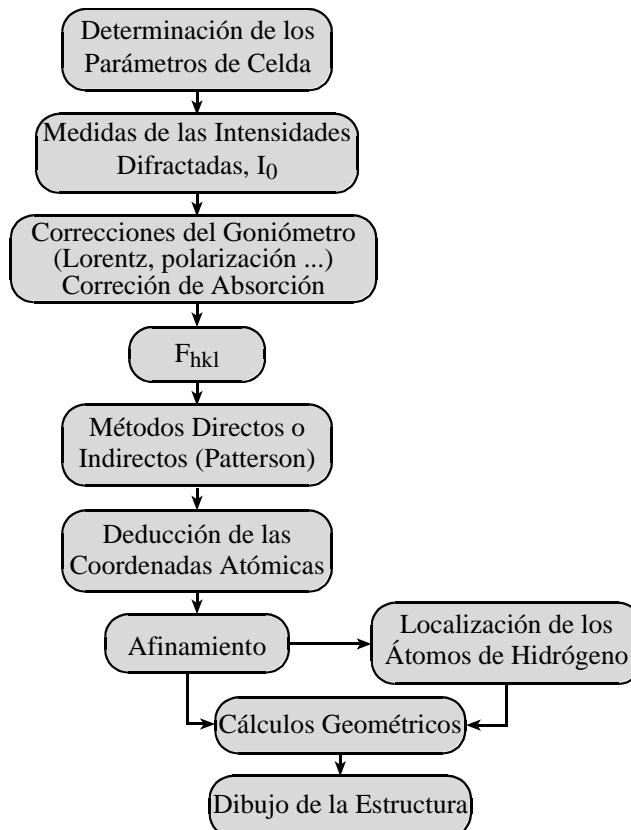
<sup>15</sup> Farrugia L. J., *J. Appl. Cryst.*, 32, 837, 1999.

<sup>16</sup> Sheldrick G. M., *SHELXS97: Program for the Solution of Crystal Structures*; University of Göttingen, Germany, 1997.

- Afinamiento de la estructura, anisotropizando todos los átomos excepto los de hidrógeno, mediante sucesivos ciclos de mínimos cuadrados de matriz completa utilizando el programa SHELXL97.<sup>17</sup>

Los cálculos geométricos y la representación estructural se han realizado por medio de los programas PLATON<sup>18</sup> y ATOMS<sup>19</sup>, respectivamente.

En la figura 9 se esquematiza el proceso general de resolución estructural.



**Figura 9.** Proceso de resolución de estructuras cristalinas por difracción de rayos X sobre monocristal.

La toma de las intensidades difractadas del compuesto [Fe(P-ca)] se ha llevado a cabo a temperatura ambiente en un difractómetro automático Oxford Diffraction XCALIBUR2, con anticátodo de molibdeno como fuente de radiación X, en las condiciones descritas en el Anexo A. Una vez finalizada la recogida de datos, se ha realizado la reducción de los mismos, incluyendo las correcciones de Lorentz y polarización, así como la corrección de absorción, teniendo en cuenta la composición, la forma y tamaño del cristal. El proceso de reducción de datos ha conducido a la obtención de los factores de estructura al cuadrado de todas las reflexiones medidas.

<sup>17</sup> Sheldrick G. M., SHELXL 97: *Program for the Refinement of Crystal Structures*; University of Göttingen, Germany, **1997**.

<sup>18</sup> Spek A. L., PLATON94, *Program for the Automated Analysis of Molecular Geometry*. University of Utrecht, The Netherlands, **1994**.

<sup>19</sup> Dowty E., ATOMS: *A computer Program for Displaying Atomic Structures*; Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN, **1993**.

Se han medido 5930 reflexiones de las cuales 5184 son independientes ( $R_{\text{int}} = 0.029$ ). Mediante el análisis estadístico de las ausencias sistemáticas realizado con el paquete de programas WINGX<sup>20</sup> se ha deducido que el grupo espacial monoclinico es el  $P2_1$ . La estructura se ha resuelto por métodos directos, utilizando el programa SHELXS97.<sup>21</sup> Una vez obtenida la posición del átomo de hierro, se localizaron los átomos de oxígeno y nitrógeno y alguno de los átomos de carbono, mediante mapas de Fourier de diferencias. El afinamiento estructural se ha realizado por mínimos cuadrados de matriz compleja con el programa SHELXL97.<sup>22</sup> Durante el proceso de afinamiento, se han localizado las posiciones de los átomos de carbono restantes. La posición de los átomos de hidrógeno, tanto los del anillo tetrapirrólico, como los de los grupos carboxílicos se han calculado geoméricamente, incluyendo el mismo factor de temperatura a cada uno de ellos.

Para finalizar los afinamientos se han introducido factores de temperatura anisotrópicos para todos los átomos, a excepción de los átomos de hidrógeno que se mantuvieron con factores térmicos isotrópicos. Además, ha sido necesario introducir alguna restricción en la distancia de alguno de los átomos de carbono y oxígeno (C1 y O8).

Los datos cristalográficos, las condiciones empleadas en la medida de las intensidades difractadas, así como otras características del afinamiento se muestran en la tabla 3. En el Anexo B se muestran las tablas de coordenadas y distancias y ángulos de enlace para el compuesto.

---

20 Farrugia L. J., *J. Appl. Cryst.*, 32, 837, 1999.

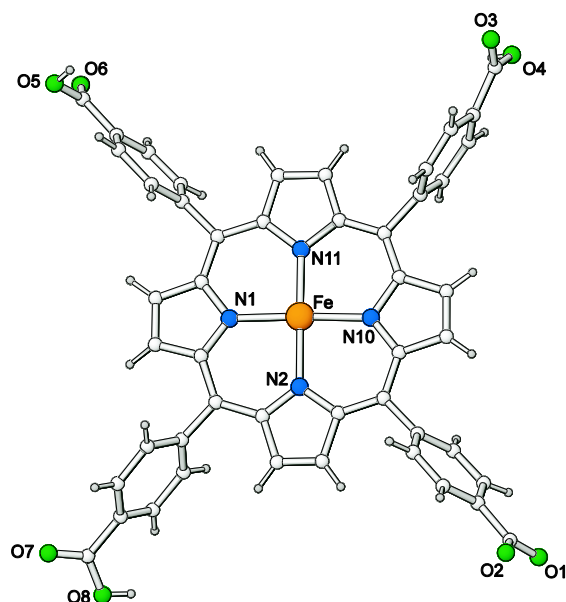
21 Sheldrick G. M., SHELXS97: *Program for the Solution of Crystal Structures*; University of Göttingen, Germany, 1997.

22 Sheldrick G. M., SHELXL 97: *Program for the Refinement of Crystal Structures*; University of Göttingen, Germany, 1997.

**Tabla 3.** Condiciones de la toma de datos, parámetros cristalográficos y del afinamiento estructural para [Fe(P-ca)]

Fórmula	C <sub>48</sub> H <sub>27</sub> N <sub>4</sub> Fe O <sub>8</sub>
Masa Molecular	843.59
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial (nº)	P2 <sub>1</sub> (núm. 4)
a, Å	11.0925(13)
b, Å	8.8930(10)
c, Å	20.112(2)
β, °	103.066(12)
V, Å <sup>3</sup>	1932.6 (2)
Z	2
ρ <sub>obs</sub> , gr.cm <sup>-3</sup>	1.44(2)
ρ <sub>calc</sub> , gr.cm <sup>-3</sup>	1.45
F(000)	866
<b>Toma de datos</b>	
Temperatura, K	293
μ, mm <sup>-1</sup>	0.455
Radiación, λ(Mo Kα), Å	0.7107
Dimensión del cristal, mm	0.37x0.16x0.005
Intervalo de θ, °	3.00<θ<23.99
Intervalo h, k, l	-12<=h<=12, -9<=k<=10, -11<=l<=22
Nº de reflexiones medidas	5930
R (int)	0.0291
Nº de reflexiones independientes	5184
Nº de reflexiones observadas [I ≥ 4σ(I)]	2654
<b>Afinamiento</b>	
Datos/Restricciones/Parámetros	5184 / 586 / 554
Factores de acuerdo [I>2σ(I)]	R1=0.0444 wR2=0.0650
Factores de acuerdo [Todos los datos]	R1=0.0971 wR2=0.0727
Máx. y min. pico de densidad residual, e.Å <sup>-3</sup>	0.535, -0.275

La estructura cristalina del compuesto [Fe(P-ca)] está formada por unidades tetrapirrólicas con el átomo de hierro en el centro tal y como se observa en la figura 10. Este átomo de hierro se encuentra en un entorno de coordinación octaédrico, unido a cuatro átomos de nitrógeno (N1, N2, N10 y N11) que se encuentran en el mismo plano. La esfera de coordinación se completa axialmente con dos átomos de oxígeno (O2 y O6) de los grupos carboxilato de las unidades porfirínicas adyacentes.



**Figura 10.** Detalle del plano ecuatorial de la esfera de coordinación octaédrica de [Fe(P-ca)].

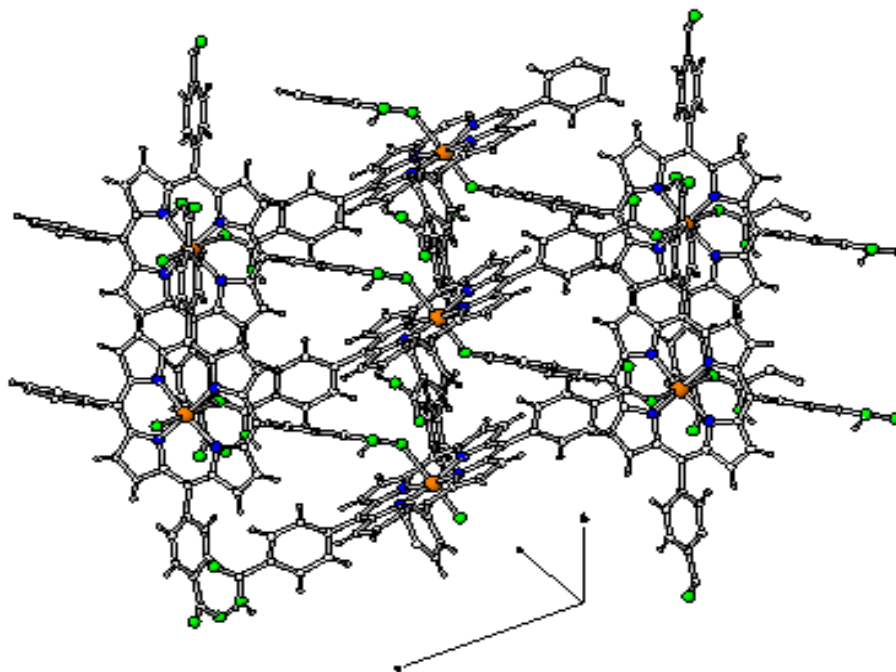
(Fe-naranja, C-blanco, N-azul, O-verde y H-gris).

La tabla 4 recoge los parámetros de enlace más significativos de esta estructura. Como se puede observar, las distancias de enlace correspondientes presentan valores habituales para este tipo de octaedros. Los ángulos *cis* N-Fe-N varían desde 88.9(2)° a 90.6(2)°, mientras que los ángulos *trans* N-Fe-N muestran valores próximos a 172°. En cuanto a los ángulos *cis* O2-Fe-N, éstos presentan valores entre 89.6(2)° y 97.9(2)° mientras que los O6-Fe-N varían de 82.9(2)° a 89.6(2)°. El ángulo *trans* O-Fe-O presenta un valor de 178.4(3)°.

**Tabla 4:** Distancias (Å, en la diagonal) y ángulos de enlace (°) para el compuesto [Fe(P-ca)].

Fe	N1	N2	N10	N11	O2	O6
O6	82.9(2)	84.8(2)	89.6(2)	86.4(2)	178.7(3)	2.2991(5)
O2	97.9(2)	96.3(2)	89.6(2)	92.5(3)	1.9822(5)	
N11	89.8(2)	171.2(3)	90.6(2)	2.0162(6)		
N10	172.4(3)	88.9(2)	2.0493(5)			
N2	89.5(2)	2.0461(6)				
N1	2.0493(6)					

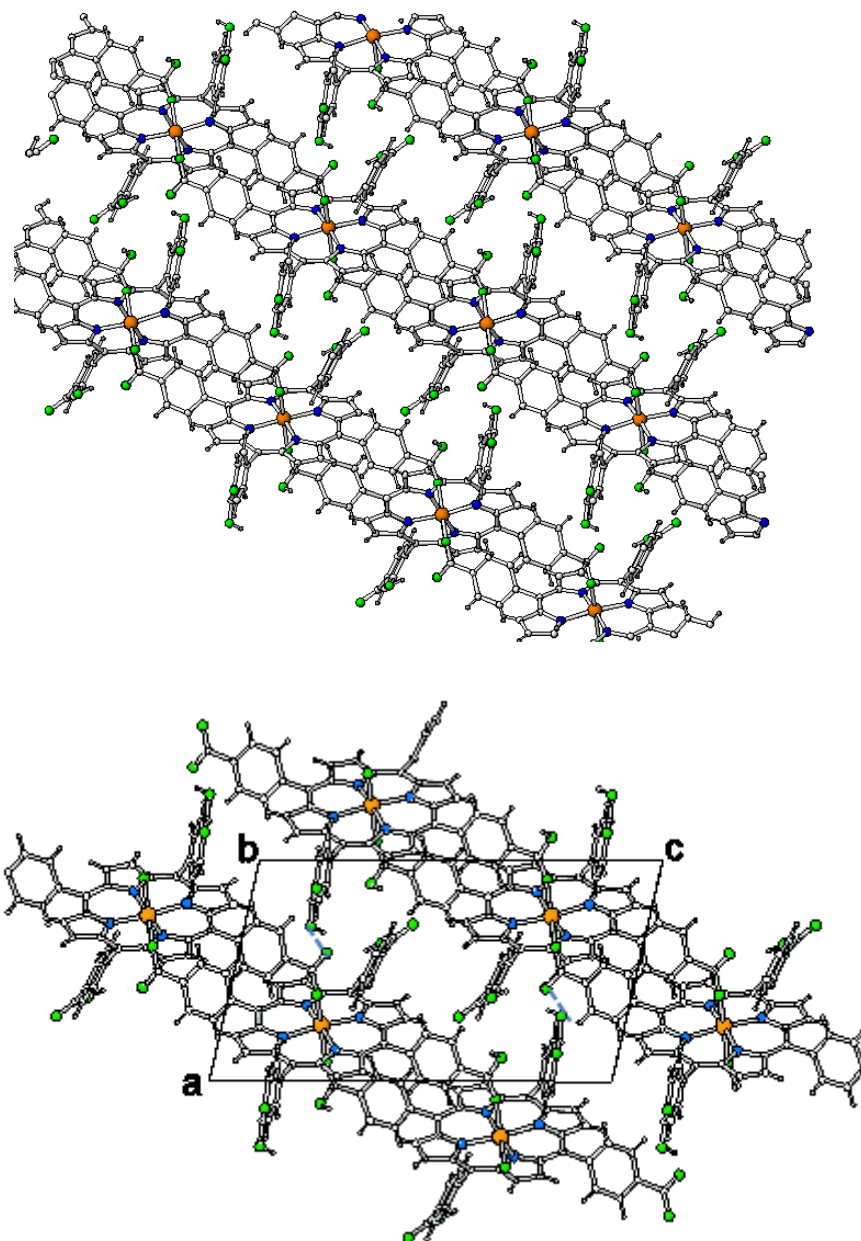
Tomando el detalle de la figura 10 como unidad de referencia, la estructura crece mediante la formación de cuatro nuevos enlaces con aniones porfirínicos adyacentes. Para ello, tanto la porfirina de referencia, como las adyacentes, usan sus propios átomos de oxígeno O2 y O6 para formar enlaces con los átomos de hierro de los grupos vecinos. De este modo, cada unidad de referencia está unida a otras cuatro. Estas uniones dan lugar a un entramado 2D (figura 11).



**Figura 11.** Detalle de las capas en [Fe(P-ca)]. (Fe-naranja, C-blanco, N-azul, O-verde y H-gris).

Estas unidades 2D formadas por capas onduladas se apilan a lo largo de la dirección [100], dando lugar a la estructura 3D (figura 12). Dichas capas muestran una quiralidad que, gracias a la contribución de los enlaces de hidrógeno presentes entre las capas, se mantiene en la estructura 3D. Esto no es muy común en cristales constituidos por bloques porfirínicos o metaloporfirínicos que se caracterizan por una simetría molecular  $D_{4h}$ .<sup>23</sup> Este apilamiento que se forma entre las capas, se asienta sobre enlaces de hidrógeno a través de los átomos O1 y O4 de los grupos carboxilato ( $d(O1-H4\cdots O4)=2.656(7)$  Å y  $d(O4-H4\cdots O1)= 2.656(7)$  Å), que están situados en la interfaz de estas unidades 2D.

<sup>23</sup> George S., Lipstman S., Muniappan S., Goldberg I., *CrystEngComm*, 8, 417-424, 2006.



**Figura 12.** (Arriba) Proyección de la estructura de [Fe(P-ca)] y (abajo) detalle de la misma donde se aprecian los enlaces de hidrógeno (Fe-naranja, C-blanco, N-azul, O-verde y H-gris).

El estado de oxidación del átomo de hierro de las unidades porfirínicas que forman el compuesto se ha corroborado mediante el cálculo del balance de cargas, empleando el método de Brown.<sup>24,25</sup> Para ello, se utilizó el programa PLATON<sup>26</sup> en base a la ecuación  $s = \exp[(r_0 - r)/B]$ . En dicha ecuación, las constantes  $r_0$  y  $B$  son valores calculados empíricamente y tabulados, mientras que  $r$  corresponde a cada una de las distancias de enlace Fe-N y Fe-O del compuesto estudiado. Teniendo en cuenta que el resultado obtenido es 2.957, se confirma el estado de

24 Brese N.E. & O'Keeffe M. *Acta Cryst.*, B47, 192-197, 1991.

25 Brown I.D. "The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model." Oxford University Press, 2002.

26 Spek A. L., PLATON94, *Program for the Automated Analysis of Molecular Geometry*. University of Utrecht, The Netherlands, 1994.



oxidación +3 para el átomo de hierro. Por lo tanto, se ha producido la oxidación de los iones originales.

La porfirina constituye una fracción orgánica con múltiples grupos funcionales complementarios dirigidos en cuatro direcciones divergentes del plano ecuatorial molecular. Con ello, se explica la formación de un esqueleto covalente auto-ensamblado 2D, que se agrupa con sus vecinos mediante enlaces de hidrógeno.<sup>23</sup> Es decir, tanto la rigidez y el tamaño relativamente grande de la estructura molecular como su forma de estrella con cuatro brazos carboxifenilos periféricos, propician la formación de un esqueleto covalente con espacios vacíos.

La estructura de este compuesto presenta, además, otros aspectos que, necesariamente, deben interrelacionarse. Para ello, se ha realizado previamente un cálculo de las cargas asociadas mediante el método de Hückel con el programa Chem & Bio Office<sup>27</sup> a los átomos dadores de la porfirina aislada (tabla 5). Estos valores indican, como cabría esperar, que los átomos de hidrógeno más ácidos son los que están unidos a los átomos de oxígeno. Sin embargo, los tres protones que pierde la porfirina para formar el compuesto [Fe(P-ca)] son los dos de los grupos pirrólicos y uno de los cuatro existentes en los grupos carboxílicos. Parece evidente, por lo tanto, que esta desprotonación asimétrica no puede desligarse de la oxidación del hierro(II) a hierro(III). Para explicar este hecho, debe considerarse que, cuando el sistema está a pH=14, la porfirina debe de estar completamente desprotonada. Así, la entrada de los iones Fe<sup>II</sup> al anillo tetrapirrólico se produciría a este pH básico. De esta manera, a pH final de 8, tendría lugar la protonación de tres de los grupos carboxilatos.

**Tabla 5:** Cargas asociadas a los 12 átomos dadores de la porfirina aislada.

<b>O1 (carbonilo)</b>	-0.70	<b>O7 (carbonilo)</b>	-0.69
<b>O2(carboxilo)</b>	-0.15	<b>O8 (carboxilo)</b>	-0.14
<b>O3 (carbonilo)</b>	-0.69	<b>N1(pirrólico)</b>	0.39
<b>O4 (carboxilo)</b>	-0.14	<b>N2 (imínico)</b>	-0.41
<b>O5 (carbonilo)</b>	-0.69	<b>N3 (pirrólico)</b>	0.38
<b>O6 (carboxilo)</b>	-0.14	<b>N4 (imínico)</b>	-0.51

Se debe mencionar que, como es notorio, no se ha conseguido introducir el ligando dipiridínico en la estructura del compuesto. A pesar de ello, este esqueleto covalente quiral puede ser el origen de otras variantes muy interesantes. Como se ha mencionado anteriormente, el apilamiento de unidades quirales 2D produce un entramado 3D que preserva

<sup>27</sup> CambridgeSoft, "Chem & Bio Office" 2005.

la quiralidad y, ello, puede resultar en prometedoras aplicaciones.<sup>28</sup> Para ello, se debería ampliar la conectividad del centro metálico, apoyando el ensamblaje supramolecular, lo que será objeto de próximo estudio.

### 4.3. Difracción de rayos X en muestra policristalina

Al objeto de conocer la calidad cristalográfica de la muestra policristalina obtenida para el compuesto [Fe(P-ca)], se procedió a realizar el análisis de difracción de rayos X, según las condiciones descritas en el Anexo A. El afinamiento se ha realizado en el grupo espacial  $P 2_1$ , utilizando los parámetros de celda obtenidos a partir de los datos de monocristal, mediante el programa FULLPROF SUITE.<sup>29</sup> Mediante la opción de afinamiento de perfil completo del diagrama sin modelo estructural (*Pattern Matching*), se han afinado los parámetros de celda, el desplazamiento de la muestra respecto al eje del difractómetro, la forma de los máximos así como la evolución angular de la anchura a media altura (U, V, W) y la asimetría de los mismos. Como puede observarse en la figura 13, el difractograma presenta una giba a ángulos menores de  $30^\circ$  debido, probablemente, a la presencia de una fase amorfa. Aun así, los máximos correspondientes al compuesto quedaron todos indexados.

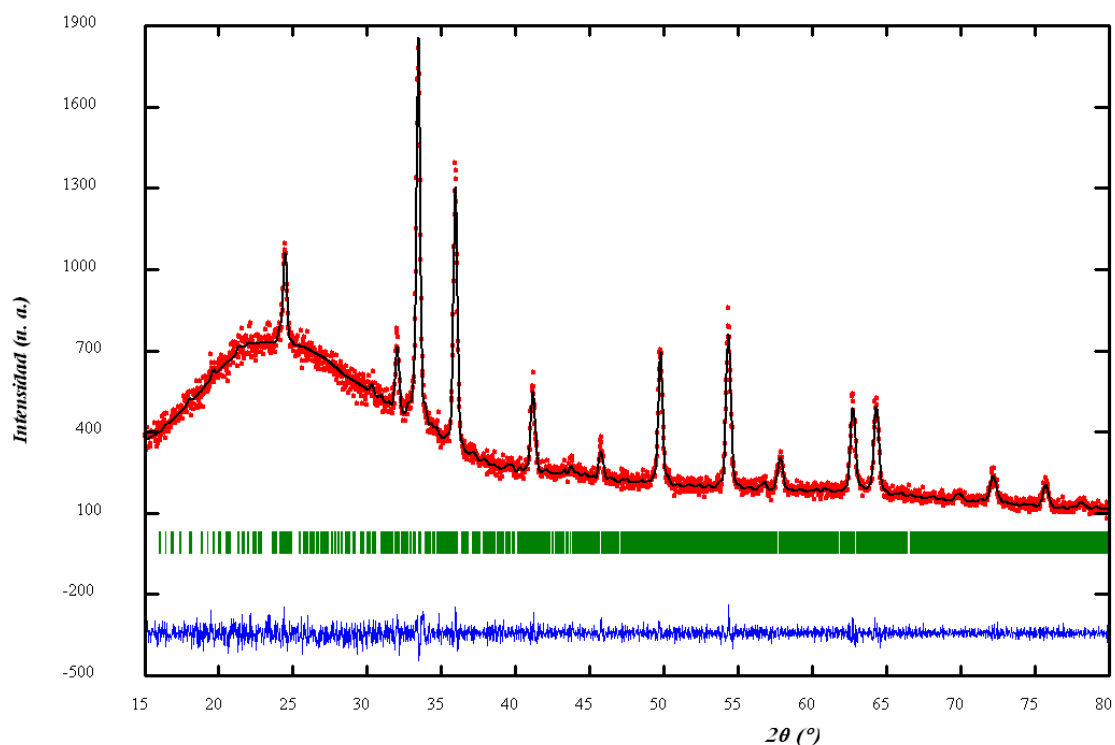


Figura 13. Análisis de perfil completo del diagrama de difracción para el compuesto [Fe(P-ca)].

28 Huang Y., Chen W., Shi Q., Sun W., *Huagong Jinzhan*, 28(12), 2140-2145, 2009.

29 Rodriguez-Carvajal J., FULLPROF Program. Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns, 2004.

## 5. CONCLUSIONES

1. La dificultad que presenta la disolución de porfirinas puede superarse mediante el uso de varias combinaciones de codisolventes y de la calefacción por microondas.
2. La desprotonación asimétrica de la porfirina P-ca está relacionada con la oxidación del hierro(II) a hierro(III).
3. El compuesto [Fe(P-ca)] con fórmula  $C_{48}H_{30}N_4O_8$  presenta un esqueleto 2D quiral cuyo aplilamiento 3D mantiene la quiralidad, lo que puede tomarse como origen de otras variantes estructurales con prometedoras características.

## 6. AGRADECIMIENTOS

Quiero dar las gracias a todas las personas que me han ayudado y han confiado en mí, sin las cuales no hubiera sido posible llevar a cabo el trabajo de investigación aquí presentado.

En primer lugar, quiero agradecer a mis directoras, a la Dra. Gotzone Barandika Profesora Titular de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia y a la Dra. Begoña Bazán, Profesora Laboral Interina de Universidad, por la confianza que han depositado en mí, así como por sus continuas ideas, incondicional apoyo y paciencia que me han acompañado constante e incondicionalmente durante este trabajo de investigación.

A la Dra. Karmele Urtiaga, Catedrática de Cristalografía y Mineralogía por su trabajo incondicional y desinteresado, por mostrarme su confianza, su constante esfuerzo y dedicación y por sus aportaciones tan importantes para el desarrollo de este trabajo de investigación.

Quiero agradecer la ayuda recibida por los técnicos de SGIker de la Unidad de Difracción de Rayos X por ser grandes profesionales dispuestos siempre a ayudarme.

También quiero agradecer a los compañeros que me han apoyado y ayudado durante todo este trabajo: a Ainhoa Calderón, Joseba Orive, Dra. Teresa Berrocal, Dra. Edurne Serrano, Dr. Roberto Fernández, Verónica Miguel, Dra. Karmele Vidal, Ana Écija, Dra. Ana Martínez y Aroa Morán.

En especial, agradezco a mi familia: a mi madre y mi padre, por despertar en mí el interés por aprender, por animarme siempre y hacerme ver que todo es posible. A mi hermana y a Kepa por apoyarme siempre y a Lorena por apoyarme y despertar en mí este afán investigador. A todos, os doy las gracias por animarme y hacerme sentir bien.

Por último, mi manifiesta gratitud a la Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea por la concesión de la Beca de Formación de Personal Investigador, permitiéndome realizar este trabajo y otros muchos que vendrán en un futuro.

**ANEXO A:**  
**Técnicas Instrumentales**

**ANEXO B:**  
**Datos Cristalográficos**

# ANEXO A: TÉCNICAS INSTRUMENTALES

## A.1. Síntesis Hidrotermal

El término Síntesis Hidrotermal se refiere a la síntesis por medio de reacciones químicas que se llevan a cabo en disoluciones acuosas, calentadas a temperatura y a presión superior a la ambiental, en recipientes sellados. En el caso de que el disolvente no esté compuesto exclusivamente por agua, éste método de síntesis se conoce con el nombre genérico de *Síntesis Solvotermal*.

Existen diversas técnicas y montajes instrumentales según las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo la síntesis. La mayoría de compuestos con estructuras abiertas se obtienen en condiciones relativamente suaves (temperatura menor que 200°C y presión menor de 15 bares). Para estas condiciones de trabajo, el politetrafluoroetileno, (*teflón*) es un material muy empleado para la elaboración de recipientes de reacción para síntesis hidrotermal, debido tanto a su inercia química frente a agentes agresivos como ácidos y bases fuertes, o medios oxidantes, como a su resistencia térmica.

Para la preparación de las síntesis presentadas en este trabajo se han empleado recipientes herméticos de teflón de 50 ml de capacidad, provistos de carcacas de acero que dificultan su deformación, aunque ésta puede tener lugar si se eleva demasiado la temperatura (Figura A.1).



**Figura A.1.** Recipiente de teflón y carcasa de acero empleados en la síntesis.

En diversos ensayos y en la bibliografía se ha comprobado que para el tipo de reactivos de este trabajo, la temperatura óptima es de 140°C que constituye, según el fabricante, una temperatura de trabajo adecuada para que no tenga lugar una deformación apreciable de los recipientes de reacción que acorte su vida útil. Un tiempo de síntesis de 5 días asegura que ésta haya terminado. También, se ha experimentado con otras condiciones más suaves: 80°C y 3 días.

El proceso de síntesis ha consistido, en general, en mezclar disoluciones acuosas de todos los reactivos, junto con un codisolvente en el recipiente de reacción, cerrar el mismo y

mantenerlo a la temperatura y el tiempo establecido para, posteriormente, dejarlo enfriar al aire, extrayendo los productos una vez alcanzada la temperatura ambiente.

### **A.2. Síntesis en digestor de microondas**

La síntesis en el digestor de microondas CEM MARS se basa en la activación de una reacción química mediante la calefacción dieléctrica del microondas que utiliza la posibilidad que tienen algunos sólidos o líquidos en transformar la energía electromagnética en calor.

La región de microondas del espectro electromagnético está asociada a longitudes de onda desde 1cm hasta 1m. Para las aplicaciones químicas, la frecuencia está regulada en 2450MHz. Con la radiación de microondas la transferencia de energía no se produce por convección o conducción como en la calefacción convencional, sino por pérdidas dieléctricas.

Existen diversas técnicas y montajes instrumentales según las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo la síntesis. Para el compuesto presentado en esta memoria, las condiciones de trabajo fueron suaves, a una temperatura de 140° y a presión autógena. Para estas condiciones de trabajo, el politetrafluoroetileno, (*teflón*) es un material muy empleado en la elaboración de recipientes de reacción para síntesis en microondas, debido tanto a su inercia química frente a agentes agresivos como ácidos y bases fuertes, o medios oxidantes, como a su resistencia térmica.

La preparación de las síntesis presentadas en este trabajo se ha realizado en recipientes herméticos de teflón del tipo OMNI/XP-1500 de 100 ml de capacidad, provistos de carcasas que dificultan su deformación y equipados con sensor de presión (ESP-1500 Plus) y temperatura (RTP-300 Plus).

El proceso de síntesis ha consistido, en general, en mezclar disoluciones acuosas de todos los reactivos, junto con un codisolvente en el recipiente de reacción, cerrar el mismo y mantenerlo a la temperatura y el tiempo establecido para, posteriormente, dejarlo enfriar al aire, extrayendo los productos una vez alcanzada la temperatura ambiente.

### **A.3. Espectroscopía Infrarroja**

La espectroscopía infrarroja se basa en la activación de los modos de vibración de las moléculas al pasar éstos a estados excitados por absorción de un cuanto de energía de una frecuencia adecuada. La región del infrarrojo, comprende desde 4000  $\text{cm}^{-1}$  hasta frecuencias comprendidas entre 400 y 200  $\text{cm}^{-1}$ . Se utiliza, generalmente, como técnica de identificación al permitir la asignación de las frecuencias de vibración a los diferentes grupos moleculares<sup>30</sup>.

---

30 Nakamoto K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997.

La utilización de espectroscopía infrarroja resulta de gran ayuda en el estudio de cualquier compuesto, no sólo para la caracterización del mismo, sino también como complemento de la información estructural obtenida mediante difracción de rayos X.

Los espectros de infrarrojo de los reactivos y compuestos se han realizado, a temperatura ambiente, en un espectrómetro JASCO FT/IR 6100, en el intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , en pastillas de bromuro potásico, a una concentración del 1%. El bromuro potásico de calidad espectroscópica MERCK se ha secado, previamente y las pastillas se han obtenido a una presión de unas 10 Tm. $\text{cm}^{-2}$ .

#### **A.4. Difracción de Rayos X**

##### **A.4.1. Difracción de Rayos X sobre monocristal**

La difracción de rayos X sobre monocristal es una técnica muy poderosa para investigar la estructura cristalina de los materiales. Para llevar a cabo un experimento de difracción de rayos X sobre monocristal, es preciso disponer de un equipo de difracción y de un monocristal de tamaño y calidad suficientes.

Un experimento de difracción de rayos X sobre muestra monocristalina permite obtener datos sobre la distribución espacial de los máximos de difracción, que contiene información acerca de la geometría de la celda unidad y orientación del monocristal empleado en las medidas, así como medir la intensidad de difracción de cada reflexión, relacionada con el tipo y distribución de átomos en la celda unidad.

Un experimento de difracción de rayos X en monocristal consta de los siguientes pasos: selección del monocristal, toma de datos, reducción de datos, resolución de la estructura cristalina y afinamiento estructural. A continuación, se describe como se ha llevado a cabo cada uno de ellos.

#### *SELECCIÓN DE MONOCRISTALES*

Se han seleccionado los monocristales empleados en esta técnica por observación en lupa binocular bajo luz polarizada, de tal manera que los mismos carezcan de defectos visibles. Se ha procurado, en la medida de lo posible que los ejemplares seleccionados tengan un tamaño mínimo de 0,2mm en todas sus dimensiones, con el fin de que la intensidad de rayos X difractados pueda ser lo suficientemente alta como para asegurar una buena estadística en las tomas de datos.

A continuación, se ha fijado el monocristal sobre un soporte que servirá para situar el monocristal sobre las cabezas goniométricas empleadas en los difractómetros.

## *TOMA Y REDUCCIÓN DE DATOS EN LOS DIFRACTÓMETROS CON DETECTOR DE ÁREAS*

A esta clase pertenece el difractor Oxford Diffraction XCALIBUR2 del Servicio General de Rayos X, SGIker. Este equipo está dotado de monocromador primario usándose la radiación correspondiente a la línea  $K\alpha$  del anticátodo de Mo.

Se han llevado a cabo la toma de datos preliminares de varias imágenes de difracción durante algunos minutos. Tras la búsqueda de máximos de difracción y la posterior indexación de los mismos, se ha obtenido la celda unidad que ha permitido la asignación de índices a más de 90% de los máximos, para la fase aquí presentada. A continuación, se ha procedido al registro y medida de la intensidad de difracción de reflexiones en toda la esfera de Ewald.

La toma de datos definitiva ha consistido en el registro de varios cientos de imágenes de difracción a diferentes valores angulares, lo que permitió cubrir un intervalo en  $\theta$  adecuado en prácticamente toda la esfera de difracción. El intervalo a medir en  $\theta$  se ha seleccionado en base a la celda obtenida en la toma preliminar de datos, el contenido de la misma, la simetría y la intensidad de reflexiones de modo que se prevea obtener un número suficiente de reflexiones por parámetro a afinar. Posteriormente, se ha llevado a cabo la búsqueda de máximos de difracción en todas las imágenes, lo que ha conducido a la obtención de los valores angulares de todas las reflexiones. Se han afinado los parámetros de celda y la matriz de orientación de la celda unidad, de tal manera que, al final del proceso se ha obtenido una celda que ha indexado más del 90% de las reflexiones. Se ha comprobado que las reflexiones a las cuales no se habían logrado asignar índices, presentaban una intensidad muy reducida y una distribución al azar en el espacio recíproco, lo que informa de la ausencia de maclas e indica la validez de las celdas obtenidas.

El proceso de reducción de datos incluye la extracción de los valores de intensidad de los máximos de difracción indexados, la aplicación de las correcciones debidas a la geometría del detector, la corrección de absorción basada en forma y tamaño del cristal y la corrección de los efectos de Lorentz y polarización. Este proceso, llevado a cabo mediante el empleo del software del propio equipo, ha conducido a la obtención de un fichero con el módulo del factor de estructura al cuadrado, correspondiente a cada reflexión medida.

### *RESOLUCIÓN Y AFINAMIENTO ESTRUCTURAL*

Se han utilizado métodos directos SHELXS97<sup>31</sup> seguidos de síntesis de Fourier en la resolución de las estructuras, lo que ha permitido hallar las coordenadas de todos los átomos, a excepción de las de los átomos de hidrógeno. Partiendo del modelo inicial obtenido en el proceso de resolución, se ha llevado a cabo una síntesis de Fourier con el programa de

---

31 Sheldrick G. M., SHELXS97: *Program for the Solution of Crystal Structures*; University of Göttingen, Germany, 1997.



afinamiento estructural SHELXL97,<sup>32</sup> lo que ha conducido a la obtención de las coordenadas de los átomos restantes.

El afinamiento estructural SHELXL97<sup>32</sup> se ha llevado a cabo por el método de mínimos cuadrados de la matriz completa de los factores de estructura al cuadrado ( $F^2$ ), con el empleo de factores térmicos isotrópicos para todos los átomos.

Posteriormente, se han introducido factores térmicos anisotrópicos, y se han situado los átomos de hidrógeno mediante cálculos geométricos.

Todos los dibujos de las estructuras cristalinas se han realizado con el programa ATOMS<sup>33</sup> y los cálculos geométricos con el programa PLATON.<sup>34</sup>

#### **A.4.2. Difracción de Rayos X sobre muestra Policristalina**

La difracción de rayos X en muestra policristalina permite abordar el estudio cristalográfico de las fases que no se presentan o no es posible obtener en forma de monocristales. El estado habitual de estas muestras es el de agregado o polvo policristalino, abundando en una amplísima gama de sustancias que van desde metales y las aleaciones, hasta una gran mayoría de minerales y de productos químicos de síntesis existentes.

Otro campo de aplicación de esta técnica es la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos tienen su difractograma característico), tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios del polimorfismo, transiciones de fase y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc, se realizan, habitualmente, por difracción de rayos X. En muchas ocasiones, la técnica de difracción de rayos X sobre muestra policristalina es insustituible en esta aplicación, aportando valiosísima información en una variada gama de estudios, tanto en investigación como en el control industrial.

Para realizar la medida de difracción de rayos X en muestra policristalina, ésta se sometió a molienda empleando un mortero de ágata y, después, se depositó de forma homogénea en el portamuestras. La medida del compuesto Fe(P-ca)] se realizó, a temperatura ambiente, empleando el difractómetro Philips X'Pert PRO de los Servicios Generales de Investigación, SGIker, UPV/EHU.

Este difractómetro está dotado de dos configuraciones con geometría Theta-Theta, un monocromador secundario y un detector ultrarrápido PIXcel y equipado con un anticátodo de

---

<sup>32</sup> Sheldrick G. M., SHELXL 97: *Program for the Refinement of Crystal Structures*; University of Göttingen, Germany, **1997**.

<sup>33</sup> Dowty E., ATOMS: *A computer Program for Displaying Atomic Structures*; Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN, **1993**.

<sup>34</sup> Spek A. L., PLATON94, *Program for the Automated Analysis of Molecular Geometry*. University of Utrecht, The Netherlands, **1994**.

cobre. Una configuración opera con un cargador automático de 45 posiciones y, la segunda, está destinada a medidas de alta temperatura (cámara Anton Para HTK16).

El registro del difractograma de rayos X sobre muestra policristalina para la caracterización del compuesto se ha realizado en unas condiciones aplicadas al generador de 40KV y 40mA, realizándose la medida en un intervalo angular de  $5 < 2\theta < 80^\circ$ .

#### **A.5. Fluorescencia de Rayos X**

La fluorescencia de rayos X se basa en la emisión que se produce en una muestra cuando es irradiada con radiación X. El método más habitual utiliza tubos de rayos X para excitar las muestras, que al absorber el haz primario emiten sus propios rayos X característicos. Este método es uno de los más utilizados para la identificación cualitativa de elementos con números atómicos superiores a 8. También se utiliza, a menudo, para el análisis semicuantitativo y cuantitativo. Una de las ventajas importantes de este método es que no es destructivo como la mayoría de las técnicas de análisis elemental.

Un espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) utiliza como fuente de radiación un tubo de rayos X para provocar la emisión de rayos X secundarios de una muestra. La radiación emitida por la muestra contiene las líneas de rayos X características de los elementos que la componen. La dispersión de estos rayos X secundarios en un espectro permite identificar los elementos presentes en la muestra. La intensidad de la línea característica de rayos X está relacionada con la concentración del elemento que las produce en la muestra analizada. Esto permite hacer análisis cuantitativos de la mayoría de los elementos<sup>35</sup>.

Para todos los elementos, excepto para los más ligeros, las longitudes de onda de rayos X características son independientes del estado físico y químico del elemento, ya que las transiciones responsables de estas líneas, implican a electrones que no intervienen en el enlace.

El análisis se realizó en un equipo FISCHERSCOPE X-RAY SYSTEM XDAL que pertenece a los Servicios Generales de Investigación, SGIker, UPV/EHU.

---

<sup>35</sup> Skoog D. A., Holler F. A., Nieman T. A., *"Principios de Análisis Instrumental"*, McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A.U. 2001.

## ANEXO B: DATOS CRISTALOGRAFICOS

Tabla B.1. Coordenadas atómicas fraccionarias y factores térmicos equivalentes ( $\text{\AA}^2$ ) para el compuesto [Fe(P-ca)].

ÁTOMOS	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.8350(7)	0.1900(9)	0.4122(3)	0.03(2)
C(2)	0.6491(7)	0.5065(10)	0.3506(3)	0.034(2)
C(3)	0.6041(6)	0.6156(9)	0.2316(3)	0.028(2)
C(4)	0.5704(6)	0.6814(9)	0.1226(3)	0.037(2)
C(5)	0.6394(7)	0.5207(10)	0.0114(3)	0.029(2)
C(6)	0.4708(7)	0.5691(8)	-0.0855(3)	0.030(2)
C(7)	0.4195(8)	1.01(10)	0.3571(4)	0.047(2)
C(8)	1.0203(8)	0.4594(10)	0.3127(4)	0.043(2)
C(9)	1.0088(7)	0.6482(10)	0.4778(3)	0.038(2)
C(19)	0.4958(8)	0.1985(9)	0.1904(4)	0.033(2)
C(019)	0.5495(6)	0.7243(9)	0.1818(3)	0.038(2)
C(020)	0.9265(6)	0.0439(9)	0.1962(3)	0.033(2)
C(022)	0.5529(7)	0.6364(9)	-0.1198(3)	0.027(2)
C(023)	0.5315(7)	1.0177(11)	0.3417(3)	0.048(2)
C(024)	1.0595(7)	0.5221(10)	0.3831(3)	0.036(2)
C(025)	1.1798(8)	-0.4984(11)	0.1539(4)	0.058(2)
C(026)	0.8835(7)	0.1159(9)	0.3631(3)	0.034(2)
C(027)	0.5989(6)	0.6181(9)	0.3017(3)	0.033(2)
C(028)	0.7197(7)	0.5861(9)	-0.0248(3)	0.041(2)
C(029)	0.9925(7)	-0.0905(9)	0.1738(4)	0.035(2)
C(030)	0.6824(7)	0.4629(9)	0.0825(3)	0.028(2)
C(031)	0.7568(7)	0.3176(10)	0.4008(3)	0.034(2)
C(034)	1.1153(7)	-0.0871(10)	0.1782(4)	0.052(2)
C(035)	1.1797(7)	0.4971(11)	0.4218(3)	0.041(2)
C(036)	0.6793(7)	0.6384(10)	-0.0895(3)	0.038(2)
C(037)	0.9765(7)	0.5943(9)	0.4125(3)	0.037(2)
C(038)	0.8000(7)	0.2511(10)	0.0415(3)	0.043(2)
C(039)	0.8702(7)	0.1387(10)	0.0736(3)	0.044(2)
C(040)	0.9809(7)	-0.0562(9)	0.3137(3)	0.048(2)
C(041)	0.7174(7)	0.4023(10)	0.4517(3)	0.040(2)
C(042)	0.7589(6)	0.3354(10)	0.0941(3)	0.031(2)
C(043)	1.2112(7)	0.5600(9)	0.4877(3)	0.045(2)
C(044)	0.6511(7)	0.5210(9)	0.4211(3)	0.039(2)
C(045)	0.8724(7)	0.1448(10)	0.1466(3)	0.035(2)
C(046)	0.6397(6)	0.5406(9)	0.1321(3)	0.029(2)
C(047)	0.5134(7)	0.5133(10)	-0.0207(3)	0.032(2)
C(048)	0.5372(7)	0.7486(10)	0.3238(4)	0.035(2)

<b>C(050)</b>	0.4219(7)	0.7400(9)	0.3411(4)	0.049(2)
<b>C(051)</b>	0.9222(7)	0.0481(8)	0.2640(3)	0.032(2)
<b>C(052)</b>	0.9275(7)	-0.2227(10)	0.1563(3)	0.055(2)
<b>C(053)</b>	0.5906(7)	0.8893(9)	0.3245(3)	0.041(2)
<b>C(054)</b>	0.9581(7)	-0.0131(9)	0.3754(4)	0.046(2)
<b>C(055)</b>	1.1149(7)	-0.3499(10)	0.1534(4)	0.043(2)
<b>C(056)</b>	0.9880(7)	-0.3520(10)	0.1484(4)	0.050(2)
<b>C(057)</b>	1.1762(7)	-0.2178(10)	0.1674(4)	0.060(2)
<b>C(058)</b>	0.3557(9)	1.1454(12)	0.3760(4)	0.076(2)
<b>C(059)</b>	1.1266(7)	0.6326(10)	0.5159(3)	0.030(2)
<b>C(060)</b>	0.3633(7)	0.8681(10)	0.3576(3)	0.058(2)
<b>N(1)</b>	0.7131(6)	0.3838(6)	0.3373(3)	0.028(1)
<b>N(2)</b>	0.6582(5)	0.5054(8)	0.2009(2)	0.031(1)
<b>N(010)</b>	0.8031(5)	0.2742(7)	0.1571(2)	0.030(1)
<b>N(011)</b>	0.8614(5)	0.1553(8)	0.2943(2)	0.033(1)
<b>Fe(01)</b>	0.7490(1)	0.3185(2)	0.2460(1)	0.033(1)
<b>O(1)</b>	0.4223(5)	0.2676(7)	0.2183(2)	0.051(2)
<b>O(2)</b>	0.6086(5)	0.1777(6)	0.2177(2)	0.037(1)
<b>O(3)</b>	1.1272(6)	-0.6201(7)	0.1547(3)	0.068(2)
<b>O(4)</b>	1.2974(4)	-0.4898(6)	0.1635(3)	0.088(2)
<b>O(5)</b>	1.1062(6)	0.3876(8)	0.2897(2)	0.069(2)
<b>O(6)</b>	0.9152(5)	0.4779(6)	0.2786(2)	0.042(2)
<b>O(7)</b>	0.2903(6)	1.1406(6)	0.4165(3)	0.114(2)
<b>O(8)</b>	0.3773(7)	1.2731(8)	0.3479(3)	0.078(2)
<b>H(4)</b>	0.5452	0.7326	0.0814	0.044
<b>H(6)</b>	0.3872	0.5621	-0.1065	0.036
<b>H(9)</b>	0.9497	0.6961	0.4965	0.046
<b>H(019)</b>	0.5068	0.8100	0.1897	0.046
<b>H(023)</b>	0.5703	1.1106	0.3426	0.057
<b>H(028)</b>	0.8033	0.5941	-0.0039	0.049
<b>H(034)</b>	1.1591	0.0023	0.1883	0.063
<b>H(035)</b>	1.2366	0.4410	0.4046	0.050
<b>H(036)</b>	0.7355	0.6753	-0.1134	0.045
<b>H(037)</b>	0.8958	0.6074	0.3874	0.044
<b>H(038)</b>	0.7813	0.2711	-0.0051	0.051
<b>H(039)</b>	0.9111	0.0679	0.0527	0.053
<b>H(040)</b>	1.0269	-0.1394	0.3061	0.058
<b>H(041)</b>	0.7343	0.3802	0.4981	0.048
<b>H(043)</b>	1.2924	0.5519	0.5128	0.054
<b>H(044)</b>	0.6144	0.5963	0.4419	0.046
<b>H(047)</b>	0.4580	0.4700	0.0022	0.038
<b>H(050)</b>	0.3839	0.6469	0.3415	0.058
<b>H(052)</b>	0.8418	-0.2231	0.1499	0.066

H(053)	0.6672	0.8987	0.3133	0.050
H(054)	0.9866	-0.0603	0.4172	0.055
H(056)	0.9444	-0.4418	0.1396	0.060
H(057)	1.2609	-0.2148	0.1699	0.072
H(060)	0.2869	0.8602	0.3691	0.069
H(4A)	1.3251	-0.4414	0.1983	0.132
H(5)	1.1270	0.3119	0.3127	0.103
H(8)	0.4073	1.2559	0.3150	0.116

Tabla B.2. Distancias (Å) y para el compuesto [Fe(P-ca)].

C(1)-C(026)	1.392(9)	C(031)-N(1)	1.390(8)
C(1)-C(031)	1.415(10)	C(031)-C(041)	1.417(9)
C(1)-C(059)#1	1.502(9)	C(034)-C(057)	1.385(11)
C(2)-N(1)	1.361(9)	C(034)-H(034)	0.9300
C(2)-C(044)	1.419(8)	C(035)-C(043)	1.408(8)
C(2)-C(027)	1.419(10)	C(035)-H(035)	0.9300
C(3)-N(2)	1.366(9)	C(036)-H(036)	0.9300
C(3)-C(019)	1.424(9)	C(037)-H(037)	0.9300
C(3)-C(027)	1.425(8)	C(038)-C(039)	1.340(10)
C(4)-C(019)	1.321(8)	C(038)-C(042)	1.451(9)
C(4)-C(046)	1.460(10)	C(038)-H(038)	0.9300
C(4)-H(4)	0.9300	C(039)-C(045)	1.464(8)
C(5)-C(028)	1.397(9)	C(039)-H(039)	0.9300
C(5)-C(047)	1.402(9)	C(040)-C(054)	1.375(9)
C(5)-C(030)	1.494(8)	C(040)-C(051)	1.411(9)
C(6)-C(047)	1.375(8)	C(040)-H(040)	0.9300
C(6)-C(022)	1.396(9)	C(041)-C(044)	1.353(10)
C(6)-H(6)	0.9300	C(041)-H(041)	0.9300
C(7)-C(023)	1.348(10)	C(042)-N(010)	1.364(7)
C(7)-C(060)	1.409(11)	C(043)-C(059)	1.364(9)
C(7)-C(058)	1.489(12)	C(043)-H(043)	0.9300
C(8)-O(6)	1.223(8)	C(044)-H(044)	0.9300
C(8)-O(5)	1.315(9)	C(045)-N(010)	1.426(9)
C(8)-C(024)	1.492(9)	C(046)-N(2)	1.388(7)
C(9)-C(059)	1.364(8)	C(047)-H(047)	0.9300
C(9)-C(037)	1.368(8)	C(048)-C(053)	1.384(10)
C(9)-H(9)	0.9300	C(048)-C(050)	1.401(10)
C(19)-O(1)	1.250(8)	C(050)-C(060)	1.389(10)
C(19)-O(2)	1.262(8)	C(050)-H(050)	0.9300
C(19)-C(022)#2	1.505(9)	C(051)-N(011)	1.386(9)

<b>C(019)-H(019)</b>	0.9300	<b>C(052)-C(056)</b>	1.359(11)
<b>C(020)-C(045)</b>	1.375(10)	<b>C(052)-H(052)</b>	0.9300
<b>C(020)-C(051)</b>	1.375(8)	<b>C(053)-H(053)</b>	0.9300
<b>C(020)-C(029)</b>	1.522(10)	<b>C(054)-H(054)</b>	0.9300
<b>C(022)-C(036)</b>	1.397(8)	<b>C(055)-C(057)</b>	1.355(11)
<b>C(022)-C(19)#3</b>	1.505(9)	<b>C(055)-C(056)</b>	1.389(10)
<b>C(023)-C(053)</b>	1.399(10)	<b>C(056)-H(056)</b>	0.9300
<b>C(023)-H(023)</b>	0.9300	<b>C(057)-H(057)</b>	0.9300
<b>C(024)-C(037)</b>	1.361(10)	<b>C(058)-O(7)</b>	1.207(8)
<b>C(024)-C(035)</b>	1.401(9)	<b>C(058)-O(8)</b>	1.314(11)
<b>C(025)-O(3)</b>	1.231(10)	<b>C(059)-C(1)#4</b>	1.502(9)
<b>C(025)-O(4)</b>	1.277(8)	<b>C(060)-H(060)</b>	0.9300
<b>C(025)-C(055)</b>	1.503(12)	<b>N(1)-Fe(01)</b>	2.050(6)
<b>C(026)-N(011)</b>	1.394(7)	<b>N(2)-Fe(01)</b>	2.046(6)
<b>C(026)-C(054)</b>	1.403(10)	<b>N(010)-Fe(01)</b>	2.049(5)
<b>C(027)-C(048)</b>	1.467(10)	<b>N(011)-Fe(01)</b>	2.015(6)
<b>C(028)-C(036)</b>	1.359(8)	<b>Fe(01)-O(2)</b>	1.979(5)
<b>C(028)-H(028)</b>	0.9300	<b>Fe(01)-O(6)</b>	2.300(5)
<b>C(029)-C(034)</b>	1.346(10)	<b>O(4)-H(4A)</b>	0.8200
<b>C(029)-C(052)</b>	1.383(11)	<b>O(5)-H(5)</b>	0.8200
<b>C(030)-C(046)</b>	1.382(9)	<b>O(8)-H(8)</b>	0.8200
<b>C(030)-C(042)</b>	1.403(10)		

**Tabla B.3.** Ángulos de enlace (°) para el compuesto [Fe(P-ca)].

<b>C(026)-C(1)-C(031)</b>	125.9(6)	<b>C(044)-C(041)-H(041)</b>	125.9
<b>C(026)-C(1)-C(059)#1</b>	116.8(7)	<b>C(031)-C(041)-H(041)</b>	125.9
<b>C(031)-C(1)-C(059)#1</b>	117.3(6)	<b>N(010)-C(042)-C(030)</b>	123.6(6)
<b>N(1)-C(2)-C(044)</b>	112.2(7)	<b>N(010)-C(042)-C(038)</b>	111.4(7)
<b>N(1)-C(2)-C(027)</b>	124.4(6)	<b>C(030)-C(042)-C(038)</b>	125.0(6)
<b>C(044)-C(2)-C(027)</b>	123.0(8)	<b>C(059)-C(043)-C(035)</b>	122.1(7)
<b>N(2)-C(3)-C(019)</b>	109.3(6)	<b>C(059)-C(043)-H(043)</b>	119.0
<b>N(2)-C(3)-C(027)</b>	125.3(7)	<b>C(035)-C(043)-H(043)</b>	119.0
<b>C(019)-C(3)-C(027)</b>	125.3(7)	<b>C(041)-C(044)-C(2)</b>	105.6(7)
<b>C(019)-C(4)-C(046)</b>	108.9(6)	<b>C(041)-C(044)-H(044)</b>	127.2
<b>C(019)-C(4)-H(4)</b>	125.6	<b>C(2)-C(044)-H(044)</b>	127.2
<b>C(046)-C(4)-H(4)</b>	125.6	<b>C(020)-C(045)-N(010)</b>	125.5(7)
<b>C(028)-C(5)-C(047)</b>	117.8(6)	<b>C(020)-C(045)-C(039)</b>	127.5(8)
<b>C(028)-C(5)-C(030)</b>	122.6(6)	<b>N(010)-C(045)-C(039)</b>	106.9(6)
<b>C(047)-C(5)-C(030)</b>	119.6(7)	<b>C(030)-C(046)-N(2)</b>	127.6(7)
<b>C(047)-C(6)-C(022)</b>	120.0(7)	<b>C(030)-C(046)-C(4)</b>	126.1(6)
<b>C(047)-C(6)-H(6)</b>	120.0	<b>N(2)-C(046)-C(4)</b>	106.2(6)

C(022)-C(6)-H(6)	120.0	C(6)-C(047)-C(5)	120.8(7)
C(023)-C(7)-C(060)	118.7(9)	C(6)-C(047)-H(047)	119.6
C(023)-C(7)-C(058)	122.2(9)	C(5)-C(047)-H(047)	119.6
C(060)-C(7)-C(058)	119.1(8)	C(053)-C(048)-C(050)	117.4(7)
O(6)-C(8)-O(5)	122.8(7)	C(053)-C(048)-C(027)	119.4(7)
O(6)-C(8)-C(024)	121.3(8)	C(050)-C(048)-C(027)	123.2(8)
O(5)-C(8)-C(024)	115.9(7)	C(060)-C(050)-C(048)	121.2(8)
C(059)-C(9)-C(037)	120.9(8)	C(060)-C(050)-H(050)	119.4
C(059)-C(9)-H(9)	119.6	C(048)-C(050)-H(050)	119.4
C(037)-C(9)-H(9)	119.6	C(020)-C(051)-N(011)	125.7(7)
O(1)-C(19)-O(2)	124.1(7)	C(020)-C(051)-C(040)	124.8(7)
O(1)-C(19)-C(022)#2	118.2(7)	N(011)-C(051)-C(040)	109.4(6)
O(2)-C(19)-C(022)#2	117.8(7)	C(056)-C(052)-C(029)	120.4(7)
C(4)-C(019)-C(3)	107.7(7)	C(056)-C(052)-H(052)	119.8
C(4)-C(019)-H(019)	126.1	C(029)-C(052)-H(052)	119.8
C(3)-C(019)-H(019)	126.1	C(048)-C(053)-C(023)	121.1(8)
C(045)-C(020)-C(051)	126.5(8)	C(048)-C(053)-H(053)	119.4
C(045)-C(020)-C(029)	117.2(7)	C(023)-C(053)-H(053)	119.4
C(051)-C(020)-C(029)	116.2(7)	C(040)-C(054)-C(026)	106.9(6)
C(6)-C(022)-C(036)	119.4(6)	C(040)-C(054)-H(054)	126.5
C(6)-C(022)-C(19)#3	119.2(6)	C(026)-C(054)-H(054)	126.5
C(036)-C(022)-C(19)#3	121.2(7)	C(057)-C(055)-C(056)	118.6(8)
C(7)-C(023)-C(053)	121.6(9)	C(057)-C(055)-C(025)	122.9(7)
C(7)-C(023)-H(023)	119.2	C(056)-C(055)-C(025)	117.7(8)
C(053)-C(023)-H(023)	119.2	C(052)-C(056)-C(055)	120.0(8)
C(037)-C(024)-C(035)	119.0(6)	C(052)-C(056)-H(056)	120.0
C(037)-C(024)-C(8)	120.5(7)	C(055)-C(056)-H(056)	120.0
C(035)-C(024)-C(8)	120.3(8)	C(055)-C(057)-C(034)	121.4(7)
O(3)-C(025)-O(4)	121.4(9)	C(055)-C(057)-H(057)	119.3
O(3)-C(025)-C(055)	123.0(8)	C(034)-C(057)-H(057)	119.3
O(4)-C(025)-C(055)	114.8(8)	O(7)-C(058)-O(8)	121.1(9)
C(1)-C(026)-N(011)	125.1(7)	O(7)-C(058)-C(7)	122.5(9)
C(1)-C(026)-C(054)	124.7(7)	O(8)-C(058)-C(7)	116.4(8)
N(011)-C(026)-C(054)	110.1(6)	C(9)-C(059)-C(043)	118.5(7)
C(2)-C(027)-C(3)	125.3(7)	C(9)-C(059)-C(1)#4	122.2(7)
C(2)-C(027)-C(048)	118.6(6)	C(043)-C(059)-C(1)#4	119.3(7)
C(3)-C(027)-C(048)	116.1(7)	C(050)-C(060)-C(7)	120.1(8)
C(036)-C(028)-C(5)	122.0(7)	C(050)-C(060)-H(060)	120.0
C(036)-C(028)-H(028)	119.0	C(7)-C(060)-H(060)	120.0
C(5)-C(028)-H(028)	119.0	C(2)-N(1)-C(031)	104.4(6)
C(034)-C(029)-C(052)	119.8(8)	C(2)-N(1)-Fe(01)	128.2(5)
C(034)-C(029)-C(020)	120.7(8)	C(031)-N(1)-Fe(01)	127.2(5)

<b>C(052)-C(029)-C(020)</b>	119.0(7)	<b>C(3)-N(2)-C(046)</b>	107.9(6)
<b>C(046)-C(030)-C(042)</b>	125.2(6)	<b>C(3)-N(2)-Fe(01)</b>	127.2(4)
<b>C(046)-C(030)-C(5)</b>	115.6(7)	<b>C(046)-N(2)-Fe(01)</b>	124.9(5)
<b>C(042)-C(030)-C(5)</b>	119.2(6)	<b>C(042)-N(010)-C(045)</b>	106.1(5)
<b>N(1)-C(031)-C(1)</b>	124.2(6)	<b>C(042)-N(010)-Fe(01)</b>	128.3(5)
<b>N(1)-C(031)-C(041)</b>	109.7(7)	<b>C(045)-N(010)-Fe(01)</b>	123.9(5)
<b>C(1)-C(031)-C(041)</b>	126.0(6)	<b>C(051)-N(011)-C(026)</b>	105.7(6)
<b>C(029)-C(034)-C(057)</b>	119.6(8)	<b>C(051)-N(011)-Fe(01)</b>	126.4(4)
<b>C(029)-C(034)-H(034)</b>	120.2	<b>C(026)-N(011)-Fe(01)</b>	127.6(5)
<b>C(057)-C(034)-H(034)</b>	120.2	<b>O(2)-Fe(01)-N(011)</b>	92.5(3)
<b>C(024)-C(035)-C(043)</b>	117.5(8)	<b>O(2)-Fe(01)-N(2)</b>	96.3(2)
<b>C(024)-C(035)-H(035)</b>	121.2	<b>N(011)-Fe(01)-N(2)</b>	171.2(3)
<b>C(043)-C(035)-H(035)</b>	121.2	<b>O(2)-Fe(01)-N(010)</b>	89.6(2)
<b>C(028)-C(036)-C(022)</b>	119.7(7)	<b>N(011)-Fe(01)-N(010)</b>	90.6(2)
<b>C(028)-C(036)-H(036)</b>	120.1	<b>N(2)-Fe(01)-N(010)</b>	88.9(2)
<b>C(022)-C(036)-H(036)</b>	120.1	<b>O(2)-Fe(01)-N(1)</b>	97.9(2)
<b>C(024)-C(037)-C(9)</b>	121.7(7)	<b>N(011)-Fe(01)-N(1)</b>	89.8(2)
<b>C(024)-C(037)-H(037)</b>	119.1	<b>N(2)-Fe(01)-N(1)</b>	89.5(2)
<b>C(9)-C(037)-H(037)</b>	119.1	<b>N(010)-Fe(01)-N(1)</b>	172.4(3)
<b>C(039)-C(038)-C(042)</b>	106.2(6)	<b>O(2)-Fe(01)-O(6)</b>	178.7(3)
<b>C(039)-C(038)-H(038)</b>	126.9	<b>N(011)-Fe(01)-O(6)</b>	86.4(2)
<b>C(042)-C(038)-H(038)</b>	126.9	<b>N(2)-Fe(01)-O(6)</b>	84.8(2)
<b>C(038)-C(039)-C(045)</b>	109.3(7)	<b>N(010)-Fe(01)-O(6)</b>	89.6(2)
<b>C(038)-C(039)-H(039)</b>	125.3	<b>N(1)-Fe(01)-O(6)</b>	82.9(2)
<b>C(045)-C(039)-H(039)</b>	125.3	<b>C(19)-O(2)-Fe(01)</b>	132.1(5)
<b>C(054)-C(040)-C(051)</b>	107.8(7)	<b>C(025)-O(4)-H(4A)</b>	109.5
<b>C(054)-C(040)-H(040)</b>	126.1	<b>C(8)-O(5)-H(5)</b>	109.5
<b>C(051)-C(040)-H(040)</b>	126.1	<b>C(8)-O(6)-Fe(01)</b>	132.7(6)
<b>C(044)-C(041)-C(031)</b>	108.1(6)	<b>C(058)-O(8)-H(8)</b>	109.5