



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA

REACTIVIDAD DE LIGANTES PENTADENTADOS FRENTE A HIERRO (III) Y ZINC (II)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE QUIMICA PRESENTA LUZ MARIA DEL R. LOPEZ GOMEZ



MEXICO, D. F.

2000

22/11/00

17

2723



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

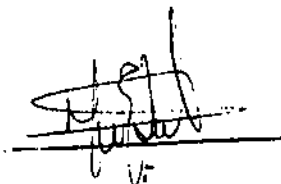
## **Jurado Asignado**

Presidente	Profa. Norah Yolanda Barba Behrens
Vocal	Prof. Hugo Torrens Miquel
Secretario	Profa. Martha Elena Sosa Torres
1er. Suplente	Profa. Laura María Gasque Silva
2do. Suplente	Profa. Silvia Elena Castillo Blum

## **Sitio donde se desarrolló el tema**

Laboratorio 212  
Departamento de Química Inorgánica  
Division de Estudios de Posgrado  
Facultad de Química  
UNAM

**Asesora**



Dra. Martha Elena Sosa Torres

**Sustentante**



Luz María del R. López Gómez

**A la Universidad**

*... "ese absurdo de ir hacia lo absurdo es exactamente lo que hace caer las murallas de Jericó..."*

**Julio Cortázar**

*“Sí, luchamos por todo esto, pero para todos, no nomás para nosotros. Por eso nosotros, los zapatistas somos guerreros, porque queremos ‘Para todos todo, nada para nosotros’... Los zapatistas decimos ‘yo soy como soy y tú eres como eres, construyamos un mundo donde yo pueda ser sin dejar de ser yo, donde tú puedas ser sin dejar de ser tú, y donde ni tú ni yo obliguemos al otro a ser como yo o como tú’” ...*

**El Sub Marcos**

## **Agradecimientos**

A mi mamá: por ser siempre la más fuerte;

A mi papá: te debo mi fortaleza y mis debilidades;

A mis hermanos chiquitos: Adrianita, Gaby y Rogelio; a mis hermanos grandotes: Héctor y Sandra y a Ari, la consentida.

A mis tías favoritas: Rosita y Estelita; a Lalo; a Adelita;

A mis inadaptados amigos: Desi, Jorge (Angustias), Brendita, Anel, Alex, Greys;

A mis amigos los subversivos: Sergio, Paris, Ana, Lili, Mariana, Betty, Areli, Daniel, Norma, Sandín;

A la Dra. Martha E. Sosa: por todo el apoyo y la confianza;

A los chavos del lab.212: Markitos, Alex y Enrique: por el tiempo y las ideas;

A Laurel: por el apoyo;

A Vic: por el tiempo, la paciencia, la atención, las críticas y, sobre todo, por la amistad, imposible mencionar todo lo que te debo y

A todos aquellos que creyeron que se podía cambiar el mundo y que, desde entonces, viven en un mundo de esfuerzo y esperanzas.

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México;

A la DGAPA por el apoyo económico a través del proyecto IN107597;

Al Dr. Sylvain Bernés por la determinación de la estructura cristalina;

A la Q. Marisela Gutiérrez por la obtención de los espectros de IR;

A los QFB's Oscar y Rosa por la obtención de los espectros de RMN;

Al M. en C. Víctor M. Ugalde por el apoyo en la interpretación de los espectros.

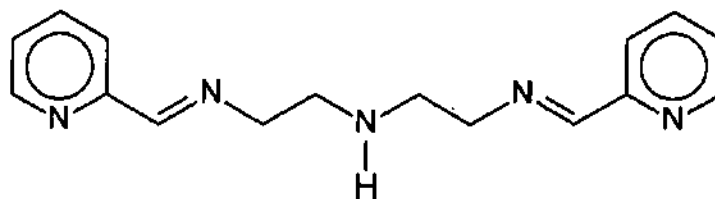


# CONTENIDO

Objetivos .....	10
Abreviaturas y símbolos .....	11
Introducción .....	13
Antecedentes.....	14
Importancia biológica de los metales de transición	14
Zinc	14
Hierro	15
Bases de Schiff	15
Reactividad de las bases de Schiff	16
Compuestos de coordinación de ligantes base de Schiff	18
Picdien	21
Síntesis del ligante	22
Parte experimental.....	28
Técnicas empleadas en la caracterización	28
Síntesis del ligante	29
Estudio de la reactividad del picdiimín en diferentes disolventes	30
Compuestos de zinc(II)	30
Compuestos de hierro(III)	32
Resultados y discusión .....	34
Ligante	34
Estudio de la reactividad del picdiimín en diferentes disolventes	41
Compuestos de zinc	52
Compuestos de hierro	83
Conclusiones .....	96
Referencias bibliográficas.....	98

## Resumen

En el presente trabajo se presentan modificaciones al método de síntesis del ligante 1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanona-1,8-dieno (picdiimín), así como una caracterización completa del mismo. También se presenta el estudio de la reactividad del ligante solo y frente a metales como hierro(III) y zinc(II) en contacto con diferentes disolventes.



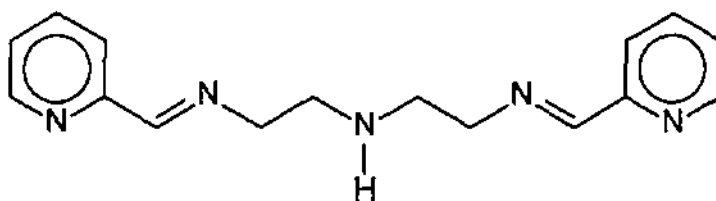
1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanona-1,8-dieno (picdiimín)

Se presenta la caracterización por medio de las técnicas de análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopia de IR, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , experimentos bidimensionales COSY y HETCOR y difracción de rayos-X de dos compuestos de coordinación de zinc(II) con picdiimín y un análisis de su reactividad al variar las condiciones de acidez del medio. Se encontró que la reactividad de estos dos compuestos está determinada por la presencia del grupo funcional imino ( $\text{C}=\text{N}$ ) en el ligante y las características ácido-base de los átomos de nitrógeno del mismo.

## 1. Objetivos

### Objetivo general

Contribuir al conocimiento de la química de coordinación de los compuestos de hierro(III) y zinc(II) frente a picdiimín; ligante pentadentado con átomos donadores de nitrógeno que contienen dobles ligaduras carbono-nitrógeno.



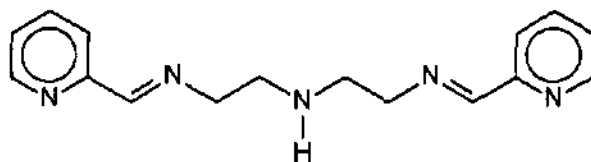
1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanona-1,8-dieno (**picdiimín**)

### Objetivos particulares

- Optimizar la estrategia de síntesis de un ligante que presenta insaturaciones de tipo imina y llevar a cabo una caracterización completa del mismo.
- Evaluar la reactividad del ligante en diferentes disolventes.
- Sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación de zinc(II) con el ligante con el fin de evaluar la reactividad de éste en presencia de un metal.
- Evaluar la reactividad del ligante frente a diferentes sales de hierro (III).

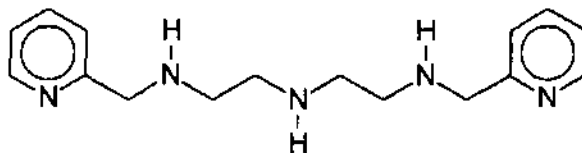
## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Picdiimín:



1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanona-1,8-dieno

Picdien:



1,9-bis(2-piridil)-2,5,8 triazanonano

IR: Infrarrojo

RMN: Resonancia magnética nuclear

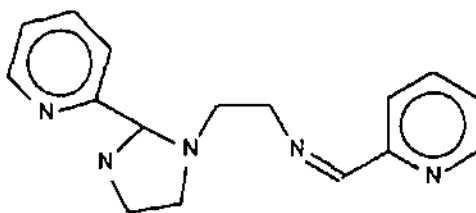
COSY: Correlated spectroscopy

HETCOR: Heteronuclear correlated spectroscopy

Φ: Fenilo

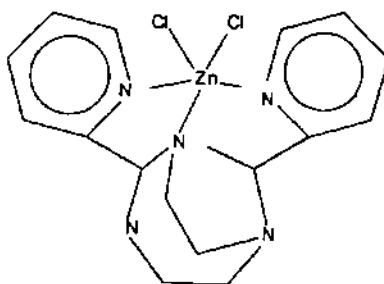
DMSO: Dimetilsulfóxido

Ciclo:



1-[4'-(2-piridil)-3'-aza-3'butenil]-2-(2-piridil)-imidazolidina

Biciclo:



Di-(2-piridil)-biciclo[4.2.1<sup>1,6</sup>]-1,3,6-triazanonano

J: constante de acoplamiento

## 2. INTRODUCCIÓN

El estudio de compuestos que contienen dobles ligaduras carbono-nitrógeno es de gran interés debido a la reactividad característica que presentan; se ha observado que, bajo ciertas condiciones, los compuestos de este tipo son susceptibles a ataques nucleofílicos debido a la deficiencia electrónica del átomo de carbono. En la literatura existen diversos ejemplos en los que, debido a esta reactividad característica, se han obtenido compuestos en los que ataques nucleofílicos han llevado a la inserción del disolvente en la doble ligadura o a la ciclización de la molécula por un ataque intramolecular.

En este trabajo se presentan los resultados de estudios en los que se evalúa la reactividad de un ligante orgánico que presenta dobles ligaduras carbono-nitrógeno en diferentes disolventes y en presencia de dos metales: hierro y zinc.

La reacción de este ligante con un metal relativamente inerte y otro altamente reactivo, como son el zinc y el hierro, además de servirnos para comprender la reactividad de compuestos de este tipo bajo diferentes condiciones, es muy útil en la caracterización de los productos obtenidos y, por lo tanto, en la evaluación de la reactividad, puesto que su estructura puede ser determinada por la técnica de difracción de rayos-X.

En particular, los compuestos de este tipo, pueden ser de especial interés cuando el metal central tiene actividad biológica, como es el caso tanto del zinc como del hierro, debido a la posibilidad de emplearlos como modelos biológicos de metaloproteínas. En nuestro grupo de trabajo se han sintetizado compuestos de ligantes de este tipo con diversos metales y se ha encontrado que presentan propiedades muy interesantes.

### 3. Antecedentes

#### Importancia biológica de los metales de transición

Los organismos vivos almacenan y transportan metales de transición, tanto para mantener apropiadas concentraciones para su uso en metaloproteínas o cofactores, como para protegerse a sí mismos de los efectos tóxicos de su exceso. Las metaloproteínas y cofactores se encuentran en plantas, animales y microorganismos, los rangos en la concentración normal de cada metal en un organismo vivo son muy estrechos y, tanto su exceso, como su defecto causan alteraciones patológicas<sup>1</sup>.

Aproximadamente un tercio de todas las enzimas conocidas requieren la presencia de algún metal para llevar a cabo su actividad catalítica. Los metales que las enzimas requieren se pueden separar en dos grupos, según la fuerza de la interacción metal-enzima, el primero formado por las metaloenzimas, proteínas fuertemente enlazadas a metales de transición como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  o  $\text{Co}^{3+}$  y el segundo por enzimas metal-activadas débilmente enlazadas a iones de metales alcalinos y alcalinotérreos, como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Ca}^{2+}$ .

Los metales participan en catálisis principalmente en tres diferentes formas:

1. Formando enlaces con los sustratos, forzándolos a orientarse apropiadamente para que se lleve a cabo una reacción.
2. Como intermediarios en reacciones de oxidoreducción mediante cambios reversibles en su estado de oxidación.
3. Por estabilización electrostática o manteniendo alejadas cargas negativas<sup>2</sup>.

#### Zinc

El zinc es un metal relativamente abundante en los materiales biológicos, la proteína en la que se encuentra la mayor cantidad en el organismo es la metalotioneína, además de ella se han caracterizado otras proteínas que contienen zinc, entre ellas están: las superoxodismutasas de zinc-cobre; la anhidrasa carbónica, responsable de mantener el pH en la sangre; la alcohol deshidrogenasa y una gran variedad de hidrolasas involucradas en el metabolismo de azúcares, proteínas y ácidos nucleicos. El zinc es un elemento

común en polimerasas del ácido nucleico y factores de transcripción, en las que su papel es principalmente estructural más que catalítico, además promueve la polimerización estereoselectiva de nucleótidos, bajo condiciones de reacción específicas para simular el ambiente de reacciones prebióticas. No se conoce la función de una gran parte del zinc en animales y plantas, sin embargo, se considera muy probable que sea mantener la estructura de las proteínas y activar y desactivar genes<sup>2</sup>.

### **Hierro**

El hierro es el metal más abundante en los procesos biológicos, su uso ha creado una dependencia que ha sobrevivido a pesar de la aparición del oxígeno molecular ( $O_2$ ) en la atmósfera hace aproximadamente 2,500 millones de años que llevó a la conversión del ion ferroso en férrico. Todas las plantas, animales y bacterias utilizan hierro, excepto por un lactobacilo que utiliza altas concentraciones de manganeso en lugar de hierro. Los procesos y reacciones en los que participa el hierro son cruciales para la supervivencia de organismos terrestres e incluyen síntesis de DNA, conversión de energía (mediante la fotosíntesis y la respiración), reducción de nitrógeno, transporte de oxígeno y oxigenación. El hierro es, de los metales usados en los organismos vivos, el más abundante en la corteza terrestre; este hecho explica la predominancia biológica de este metal, sin embargo los mecanismos a través de los cuales contribuye a los procesos biológicos aún no están claros<sup>1</sup>.

### **Bases de Schiff**

La reacción de condensación de una amina primaria con un compuesto carbonílico lleva a la formación de una doble ligadura carbono-nitrógeno, la presencia de un par electrónico en el átomo de nitrógeno le proporciona carácter básico al enlace, sin embargo la basicidad del grupo imino por sí sola es insuficiente para la formación de compuestos de coordinación estables<sup>3</sup>; los ligantes base de Schiff contienen otros átomos donadores que, al coordinarse al



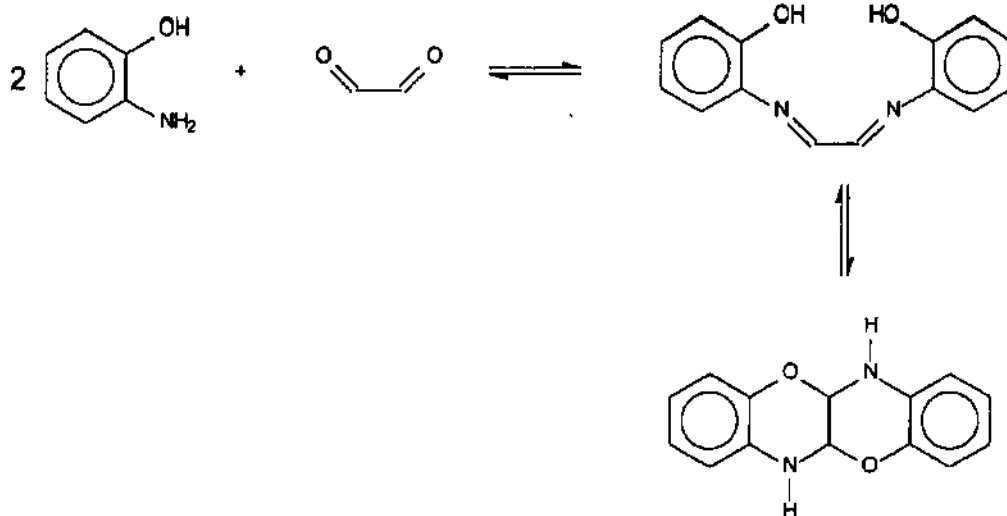
metal, conducen a la formación de anillos de cinco o seis miembros que estabilizan los compuestos formados.

En los compuestos de este tipo la deficiencia electrónica del átomo de carbono lo hace susceptible de ataques nucleofílicos por lo que su estabilidad está dada, principalmente, por esta característica<sup>3</sup>, adicionalmente la presencia de otros átomos donadores en la molécula le confiere una reactividad característica, que es de interés, esté o no coordinada a un metal.

### Reactividad de las bases de Schiff

Como se mencionó en el párrafo anterior, la reactividad de este tipo de compuestos está dada por la deficiencia electrónica del átomo de carbono; en el caso de ligantes polidentados, debido a esta característica, existe la posibilidad de una reacción intramolecular en la que un átomo de alta densidad electrónica ataque el carbono de la doble ligadura para producir un heterociclo.

En la literatura se han reportado casos<sup>4, 5, 6</sup> en los que la condensación de  $\alpha$ -aminoalcoholes con algunos aldehidos o cetonas da como producto una imina que se convierte rápidamente en la oxazolina correspondiente.



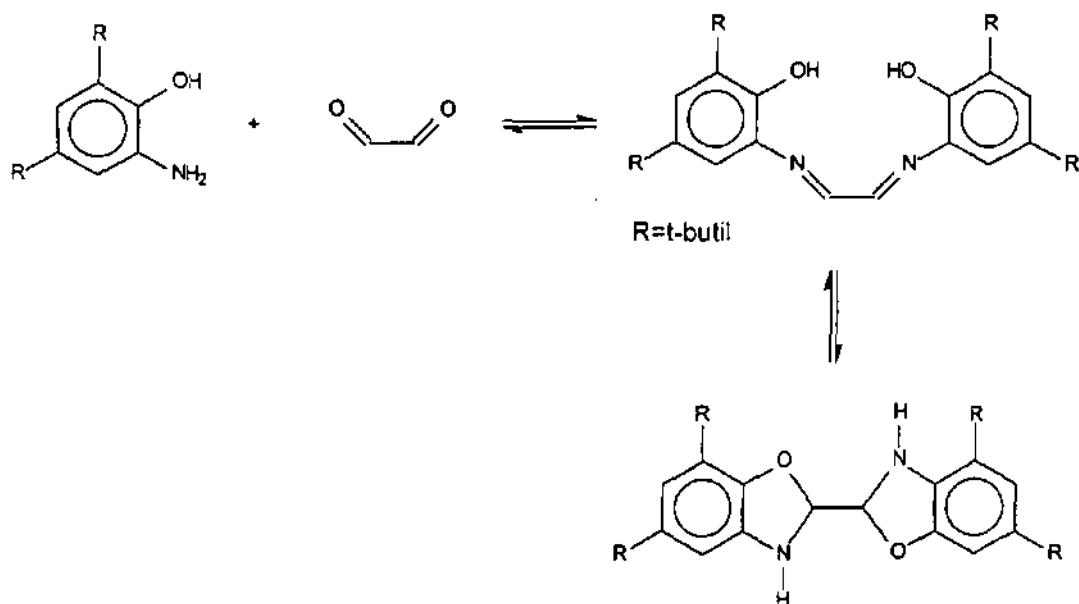


Figura 3.1 Formación de una doble ligadura carbono-nitrógeno por condensación de  $\alpha$ -aminoalcoholes y glioxal que lleva a la obtención de una oxazolina.

Tauer y Grellmann han reportado<sup>7, 8</sup> que los productos de condensación de *o*-aminofenol y ciertos aldehidos y cetonas son rápidamente convertidos en benzoxazolininas cuando se irradian en disolventes inertes y que un segundo fotón convierte éstos en benzoxazoles 2-sustituídos.

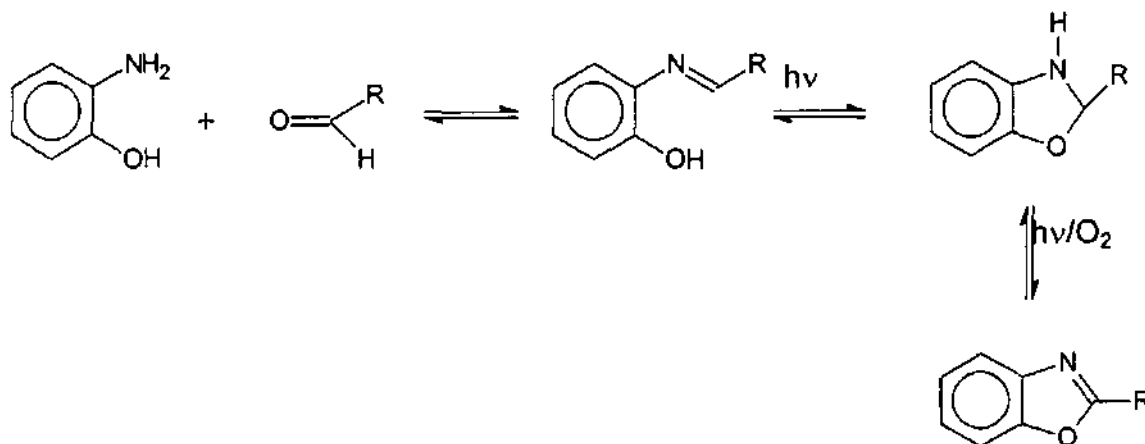


Figura 3.2 Obtención de benzoxazoles a partir de la reacción de condensación de *o*-aminofenol y aldehidos.

### Compuestos de coordinación de ligantes base de Schiff

La basicidad del grupo imino por sí sola no sería suficiente para estabilizar compuestos de coordinación<sup>3</sup>; la presencia de otros átomos donadores conduce a su estabilización mediante la formación de anillos heterocíclicos estables.

El método comúnmente utilizado para la obtención de compuestos de coordinación de ligantes tipo base de Schiff es la síntesis *in situ*<sup>9, 10, 11</sup>, consistente en adicionar la sal del metal a una solución de la amina y el compuesto carbonílico adecuados, esto se debe a que los productos de condensación de una amina con compuestos carbonílicos frecuentemente son aceites o líquidos viscosos de difícil manejo.

Aunque es menos común, también se han reportado casos en los que es una amina secundaria la que se adiciona nucleofílicamente a una doble ligadura carbono-nitrógeno.

Nelson y Drew<sup>13</sup> reportan la síntesis de una serie de compuestos de manganeso(II), hierro(II), cobalto(II) y zinc(II) obtenidos por transmetalación a partir de un compuesto de bario(II). La estructura de estos compuestos se determinó por difracción de rayos-X de un compuesto de cobalto. Como se muestra en la figura 3.3 el anillo de la estructura A se ha contraído para cambiar de 18 a 15 miembros como resultado de la formación de un enlace entre el nitrógeno(10) y el carbono (14) del ligante original formando un anillo imidazoleínico.

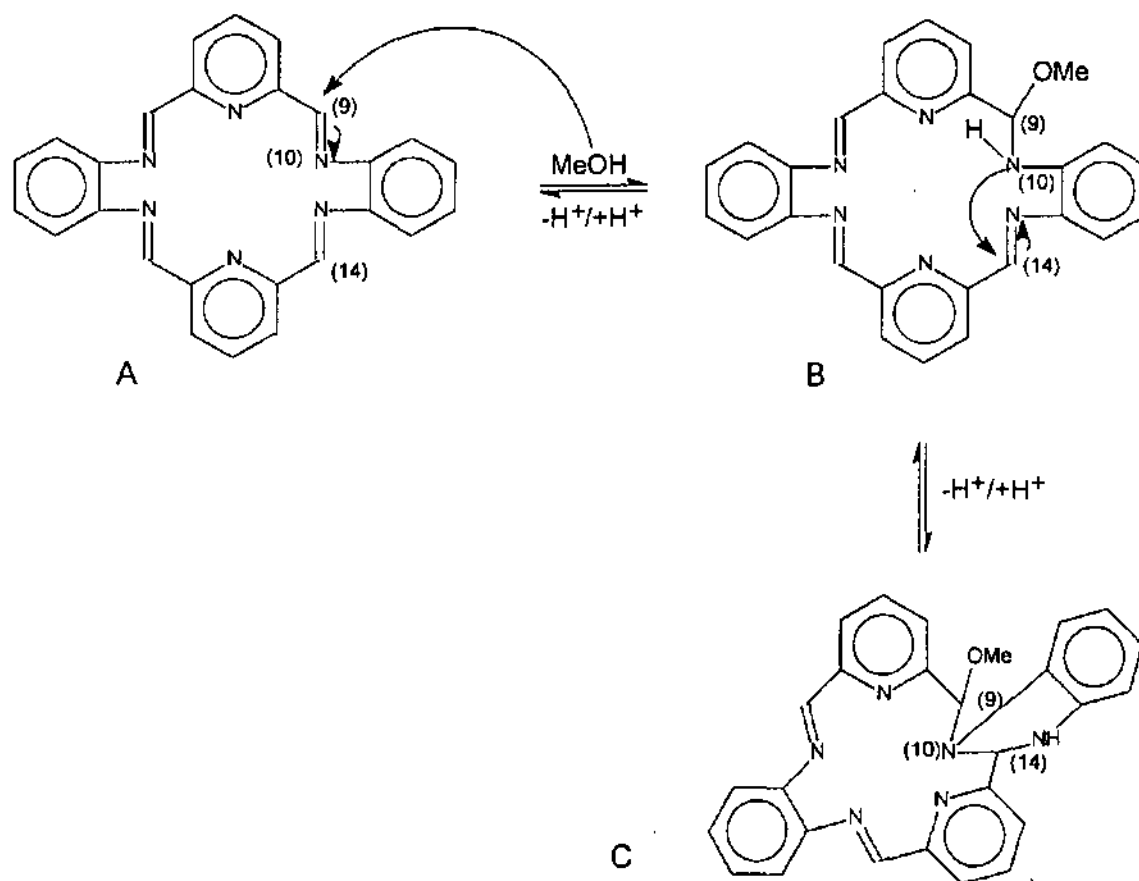


Figura 3.3 Mecanismo de contracción de un anillo de 18 a 15 miembros.

El mecanismo propuesto para la contracción del anillo procede en dos pasos: el primero de ellos es la adición de una molécula de metanol al doble enlace formado por el carbono(9) y el nitrógeno(10) en la estructura A, dando como resultado la formación de un intermediario B en el cual el grupo MeO está unido al carbono(9) y el cambio en la hibridación del nitrógeno(10) a  $sp^3$  para producir una amina secundaria que, en un segundo paso, puede atacar nucleofílicamente el carbono(14) dando como resultado el producto C.

Drew, Nelson y Nelson<sup>14</sup> reportan una serie de compuestos en los que la reacción de 2, 6-diacetilpiridina con dietilentriamina en presencia de diferentes sales de Ba(II), Sr(II) y Ca(II) lleva a la obtención de productos, en donde el ligante tiene la estructura E (Figura 3.4), formando un macrociclo de 18 miembros, en lugar de la esperada D, consistente en un macrociclo de 24 miembros.

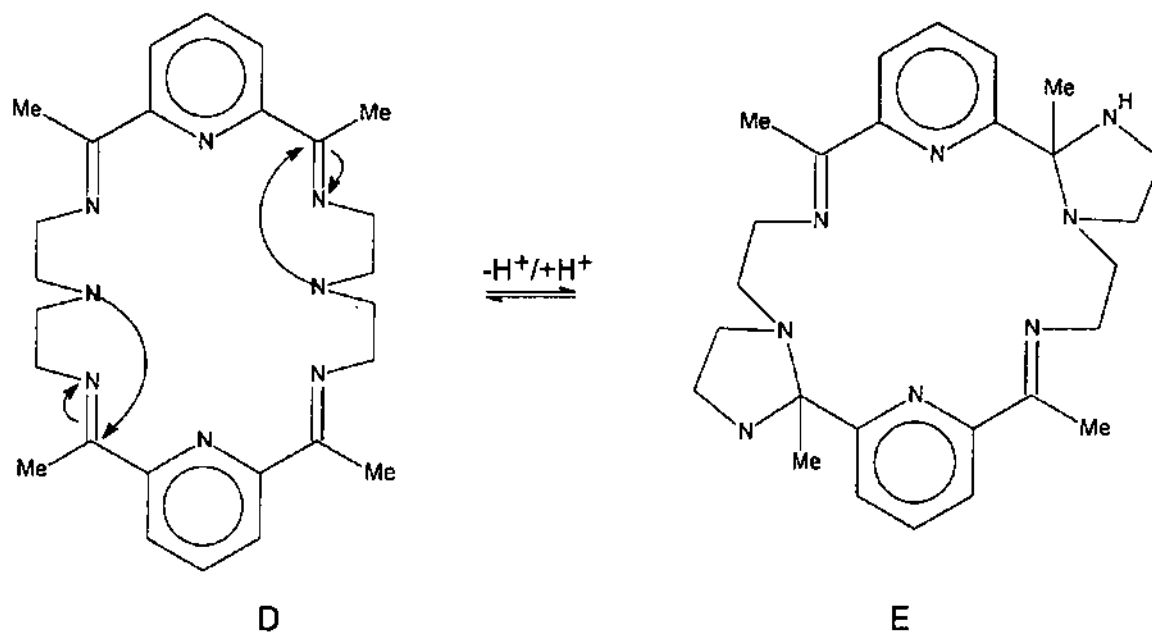
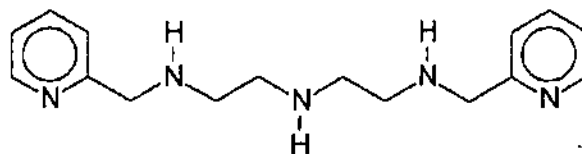


Figura 3.4 Contracción intramolecular de un macrociclo

La contracción del anillo de 24 a 18 miembros se explica como una consecuencia de la adición nucleofílica de las dos aminas secundarias al doble enlace carbono-nitrógeno adyacente, lo cual conduce a la formación de dos anillos imidazoleínicos de cinco miembros y a la reducción de la denticidad del macrociclo alrededor del metal de ocho a seis.

## Picdien

En nuestro grupo de trabajo y en otros trabajos en los que se han sintetizado compuestos de hierro (III) con el ligante picdien<sup>15, 16, 17, 18</sup> se ha encontrado que presenta propiedades muy interesantes, una de ellas es la capacidad para unirse de manera reversible al oxígeno<sup>19, 20</sup>, característica que ha abierto la posibilidad de utilizar este tipo de compuestos como modelos de acarreadores de oxígeno.



1,9-bis(2-piridil)-2,5,8 triazonano (picdien)

Durante su estudio se ha encontrado que los compuestos de este tipo son altamente oxidantes y que presentan espectros de resonancia paramagnética electrónica (rpe) típicos de peroxidasas, por lo cual, en la actualidad, también se utilizan como modelos para el estudio de éstas. Lo anterior significa que compuestos de este tipo tienen muy amplias posibilidades de aplicación en campos muy diversos.

La reactividad de este tipo de compuestos y los mecanismos a través de los cuales procede aún no se comprenden del todo; es por ello que la síntesis de compuestos con ligantes con estructuras semejantes, como el picdiimín (Figura 3.6), podrían ayudar a entender esta reactividad característica.

Se ha encontrado<sup>15, 16</sup> que, al hacer reaccionar el ligante picdien con hierro(III) en condiciones de reflujo, se forma un producto que presenta una doble ligadura carbono-nitrógeno (Figura 3.5); por lo que es de esperar que al hacer reaccionar el ligante picdiimín con este metal la reactividad será aún mayor.

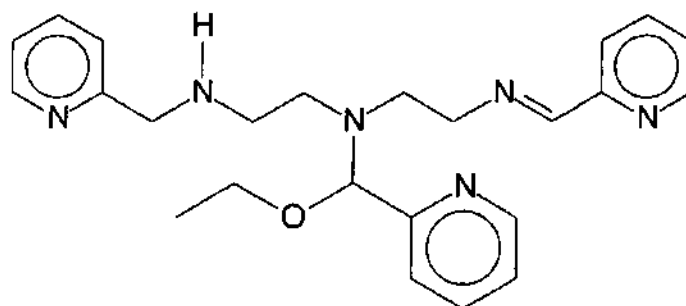


Figura 3.5 Estructura del compuesto resultante de la reacción de picdien con hierro(III)

### Síntesis del ligante.

Las aminas primarias experimentan adición a los aldehidos y cetonas para producir iminas<sup>21</sup>. Las aminas secundarias producen enaminas, ambas son reacciones de adición nucleofílica en las que un intermediario tetraédrico lleva a la formación de un doble enlace carbono-nitrógeno por eliminación de una molécula de agua.

Las iminas se generan en un proceso reversible que implica el ataque nucleofílico del nitrógeno de la amina sobre el grupo carbonilo, seguida por la transferencia de un protón del nitrógeno al oxígeno para producir un aminoalcohol neutro o carbinolamina. En la siguiente figura se presenta el mecanismo de adición de 2-piridilcarboxaldehido a dietilentriamina, cuando la estequiometría de la reacción es 2:1 se forma el ligante picdiimín.

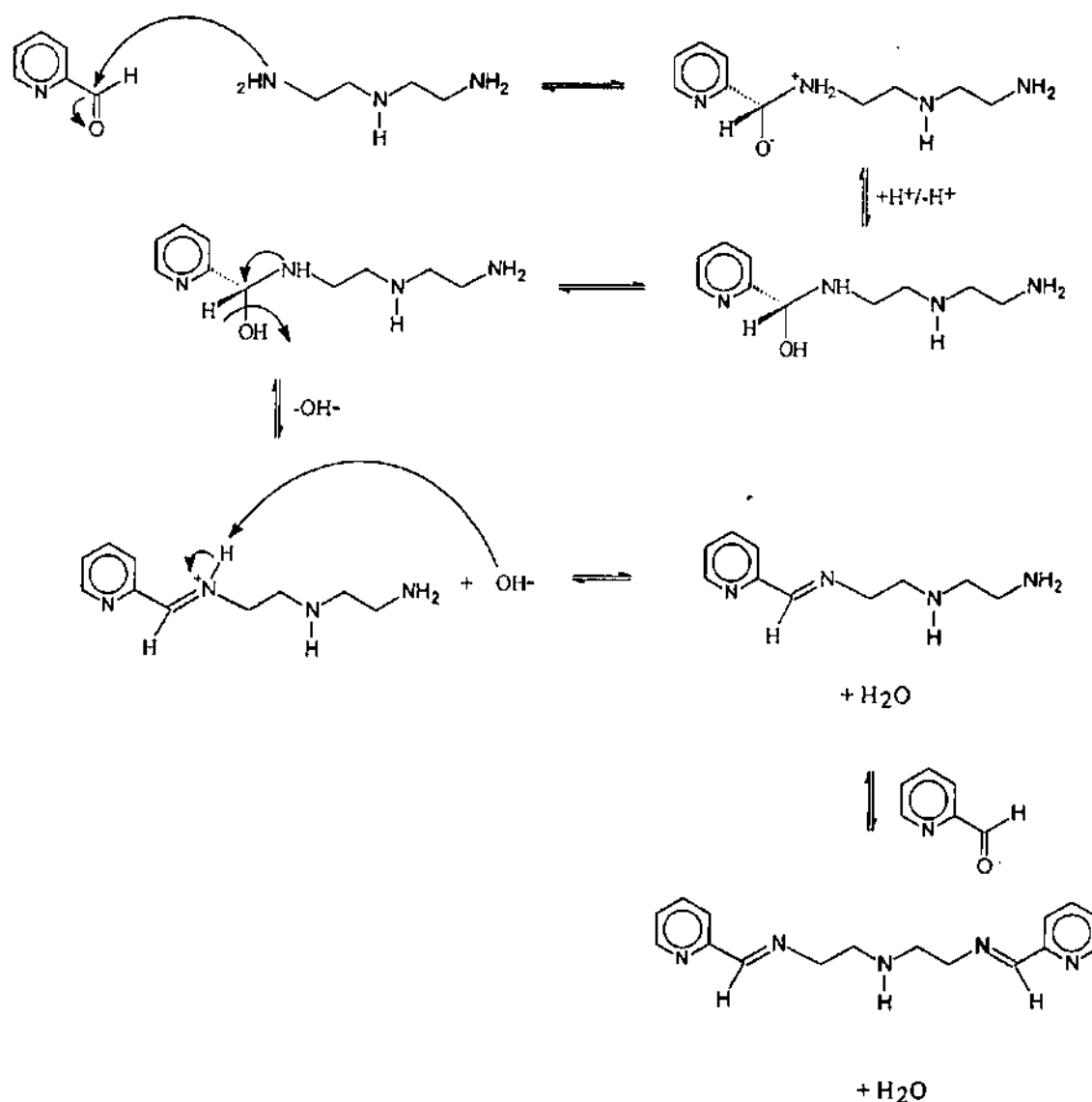


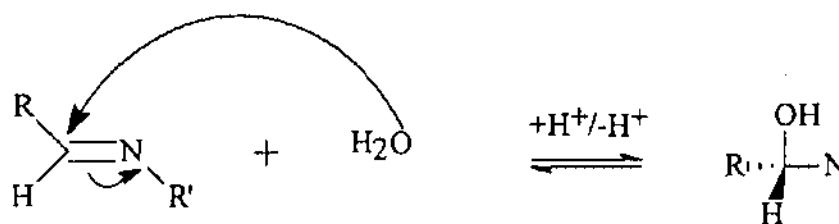
Figura 3.6 Mecanismo de formación del ligante picdiimín

La formación de iminas es, normalmente, un proceso catalizado por ácido. Estudios de esta reacción han revelado que es muy lenta, tanto a pH alto como a pH bajo, esto se debe a que la protonación del oxígeno en el tercer paso del mecanismo convierte al hidroxilo en un mejor grupo saliente. Por otro lado, si hay un exceso de ácido, la amina se protona por completo y no puede ocurrir el paso inicial. Cada reacción tiene requerimientos específicos propios, sin embargo se ha



llegado a la conclusión de que un medio ligeramente ácido es el más adecuado para que la reacción se lleve a cabo a una buena velocidad.

La formación de una imina es un proceso reversible, es decir que la presencia de agua en el medio puede llevar a la regeneración de la amina y el compuesto carbonílico a partir de los cuales se sintetizó, sin embargo, se han reportado casos en los que el ataque nucleofílico de una molécula de agua a la doble ligadura carbono-nitrógeno no produce los reactivos de los que se partió, sino que lleva a la estabilización del intermediario tetraédrico



Ejemplo de esto es la estructura propuesta (Figura 3.7), con base en el espectro de IR, por Busch y Bailer<sup>22</sup> para un compuesto de cobre(II) y el ligante diimínico bis-piridinal-etilendiimina.

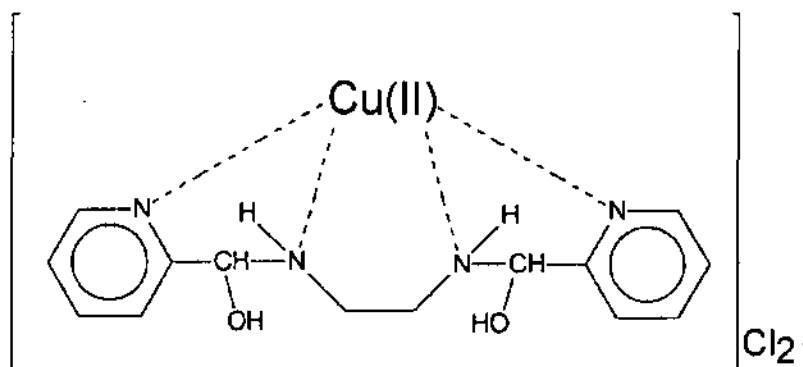
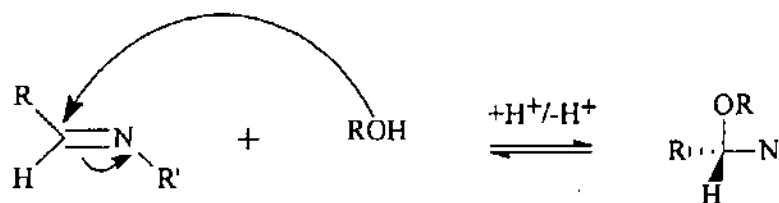


Figura 3.7 Estructura propuesta para el compuesto  $\beta$ -[Cu(C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>)]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

Cuando se utiliza como disolvente un alcohol, existe la posibilidad de un ataque nucleofílico a la doble ligadura por el oxígeno del alcohol, en cuyo caso se obtiene un aminoalcohol.



Se ha observado que este tipo de adición se lleva a cabo en presencia de un metal; la explicación es que el arreglo que debe adoptar el ligante alrededor del centro metálico al coordinarse genera una gran tensión en el enlace C=N y el ataque de un nucleófilo al carbono altera la estereoquímica de la molécula adicionando un grado de libertad de movimiento que disminuye la tensión.

Este es el caso del complejo de cobalto(III) (Figura 3.8) que obtuvo García Montalvo<sup>23</sup> al hacer reaccionar el ligante picdiimín con una solución etanólica de cloruro de cobalto(III), cuya estructura se determinó por difracción de rayos X.

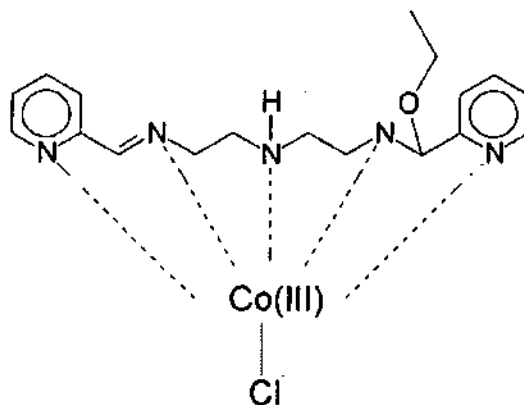


Figura 3.8 Estructura del catión  $[\text{Co}(\text{picdiimín-OEt})\text{Cl}]^{2+}$

Otros ejemplos de adición de un alcohol a una imina para producir un aminoalcohol son el compuesto de cobre(II) preparado por Harris y Mckenzie<sup>24</sup> en 1962, cuya estructura fue reportada por Hoskins y Whillans<sup>25</sup> en 1970.

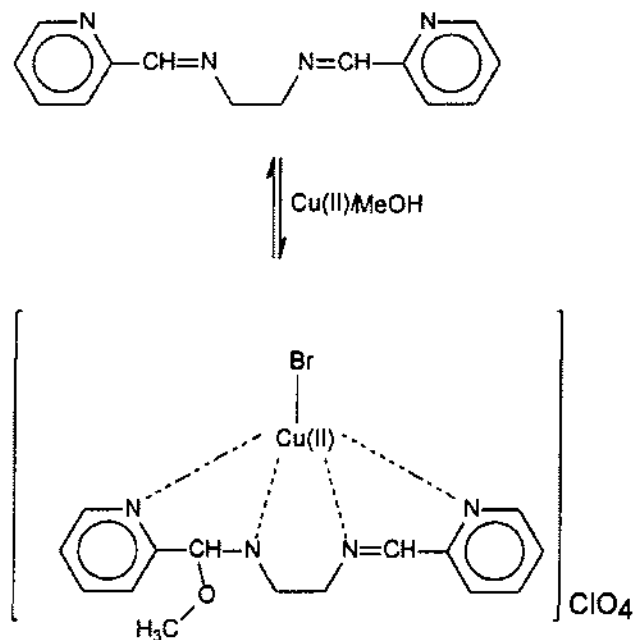


Figura 3.9 Adición de metanol a una doble ligadura carbono-nitrógeno

y los compuestos de níquel(II) reportados por Cairns, McFall y Nelson<sup>26</sup> obtenidos al hacer reaccionar una base de Schiff con la sal del metal en solución alcohólica.

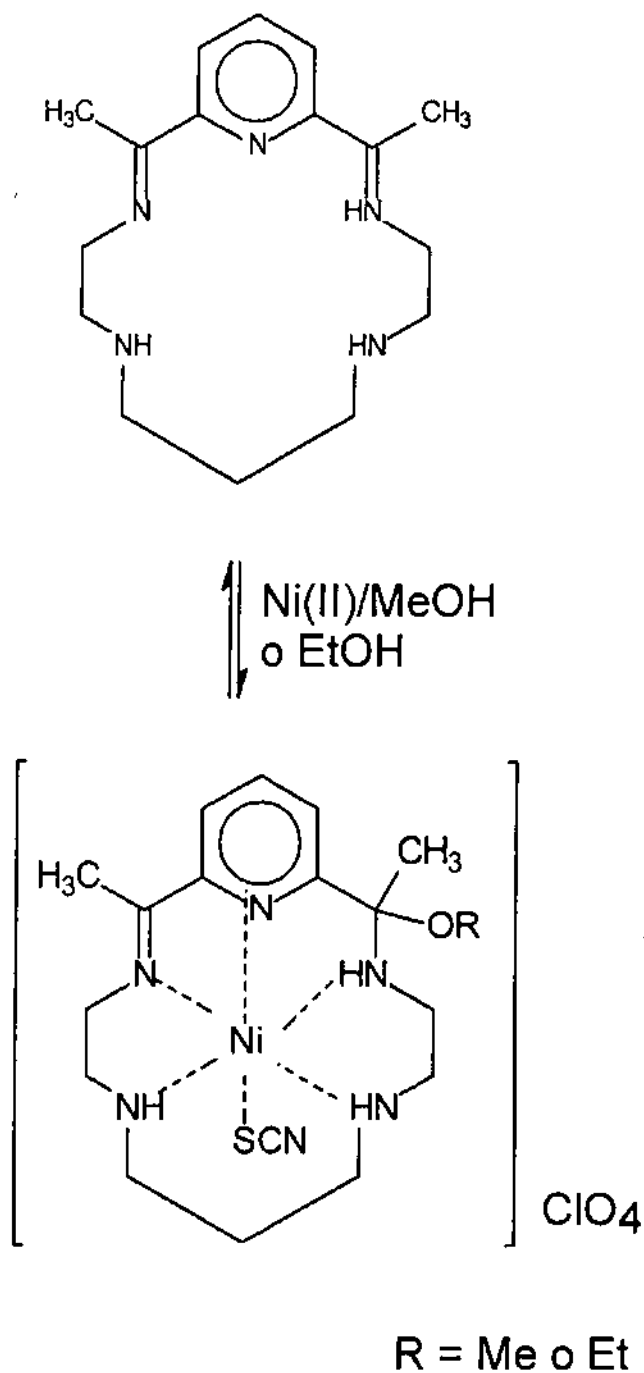


Figura 3.10 Adición de metanol o etanol a una doble ligadura carbono-nitrógeno

## **4. Parte experimental**

### **4.1 Técnicas empleadas en la caracterización.**

En la caracterización de los compuestos se utilizaron equipos de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

#### **4.1.1 Análisis elemental**

Los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno se determinaron en un equipo de análisis elemental Fisons Instruments modelo EA 1108. Se usaron estándares de sulfanilamida y ácido benzoico para la calibración.

#### **4.1.2 Espectroscopia de IR**

Los espectros de IR se obtuvieron en un equipo FT-IR 1600 Perkin Elmer, en la División de Estudios de Posgrado en película para el ligante y en pastillas de KBr para los compuestos de coordinación, en el intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.1.3 Resonancia magnética nuclear**

Los espectros de RMN de protón y carbono 13, así como los experimentos bidimensionales COSY (Correlated Spectroscopy) y HETCOR (Heteronuclear Correlated Spectroscopy) se obtuvieron en un espectrofotómetro Varian Unity Inova a temperatura ambiente a 300 MHz ( $^1\text{H}$ ) y 75.5 MHz ( $^{13}\text{C}$ ).

#### **4.1.6 Espectrometría de masas**

La espectrometría de masas se llevó a cabo por medio de un equipo JEOL SX102A de geometría inversa con fragmentación, en el caso del ligante por impacto electrónico y por FAB(+), en el caso de los compuestos de coordinación, usando metanol y DMSO como disolventes, en una matriz de alcohol 3-nitrobencilico.

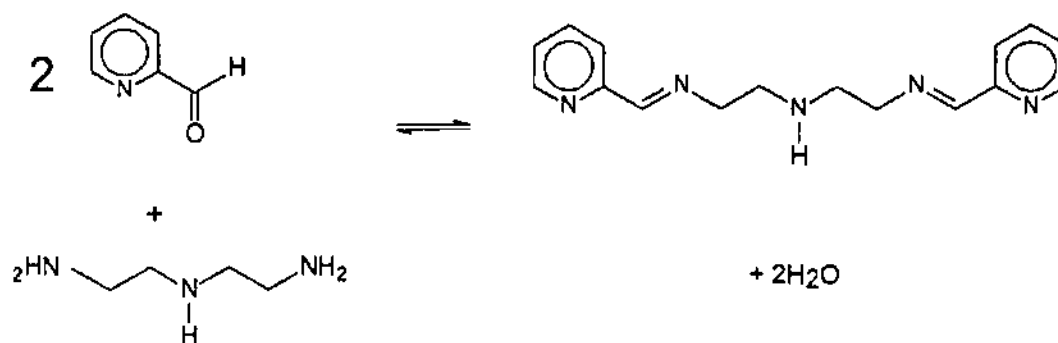
### 4.1.7 Difracción de rayos-X

Los datos cristalográficos fueron obtenidos con un equipo Siemens SMART P4/PC a una temperatura de 298 K con una fuente de radiación de Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

### 4.2 Síntesis del ligante

El método usado generalmente en la síntesis de ligantes tipo base de Schiff consiste en la condensación de aminas primarias con compuestos carbonílicos, la síntesis se lleva a cabo en algún disolvente como etanol o metanol y en presencia de un agente desecante, como trietil o trimetilortoformiato, para eliminar el agua que se produce durante la reacción. Este método tiene el inconveniente de que, al ser este tipo de ligantes sensible al calor, es difícil eliminar el disolvente y, por lo tanto, cuantificar el rendimiento de la reacción, además de que el agente desecante interviene en la calidad del producto final.

Por esta razón se decidió llevar a cabo la síntesis del 1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanona-1,8-dieno (picdiimín) por condensación de 6 mmol de 2-piridilcarboxaldehído y 3 mmol de dietilentriamina en un rotavapor, evitando el disolvente, calentando hasta 60°C bajo vacío para favorecer el desplazamiento del equilibrio hacia la formación del producto eliminando el agua que se produce durante la reacción.



La reacción se siguió por placa cromatográfica hasta desaparición de las materias primas, lo cual sucedió aproximadamente una hora después de iniciado el calentamiento, la caracterización se llevó a cabo por análisis elemental,

espectrometría de masas, espectroscopía de IR, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y experimentos bidimensionales COSY y HETCOR.

#### 4.3 Estudio de la reactividad del picdiimin en diferentes disolventes.

La reactividad de los ligantes tipo base de Schiff es debida a la deficiencia electrónica del carbono de la imina, que hace a éste susceptible de ataques nucleofílicos<sup>27</sup>. Es evidente que la presencia de agua en el medio puede regenerar la amina y el aldehído a partir de los cuales se formó el ligante, pero además existen varios casos en los que el ataque nucleofílico de agua o algún alcohol, utilizado como disolvente, ha llevado a la formación de una carbinolamina o un aminoalcohol por hidrólisis parcial<sup>22, 23, 24, 25, 26</sup>.

Para complementar la caracterización se llevaron a cabo estudios de RMN de  $^1\text{H}$  de muestras del ligante, en varios disolventes: acetonitrilo deuterado ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ), por ser un disolvente polar aprótico que no se adicionaría a las dobles ligaduras; dimetilsulfóxido deuterado ( $\text{DMSO-d}_6$ ) y acetona- $\text{d}_6$ , con estos resultados se busca comparar con el espectro de los productos de coordinación de este ligante con zinc(II) que, generalmente, son solubles en estos disolventes y ácido clorhídrico deuterado (HCl 20% en  $\text{D}_2\text{O}$ ); el medio ácido se emplea para evitar el ataque nucleofílico a las iminas. Los espectros fueron adquiridos a temperatura ambiente, a diferentes tiempos con el fin de determinar si se observaban cambios.

#### 4.4 Compuestos de zinc(II)

La síntesis de compuestos de zinc(II) con picdiimin se llevó a cabo agregando éste a una solución de cloruro de zinc, se utilizaron etanol absoluto y acetonitrilo anhidro como disolventes.

Los disolventes se eligieron con el objetivo de revisar la estabilidad del ligante en un disolvente que, bajo ciertas condiciones, podría adicionarse a la

imina (etanol)<sup>23, 26</sup> comparado con otro que no se adiciona a la doble ligadura (acetonitrilo).

Se utilizaron diferentes relaciones metal-ligante para determinar como se ve afectada la reactividad del picdiimín por la presencia del metal, suponiendo que un exceso de éste podría favorecer la formación de un producto sólido antes de que el ligante cambiara su estructura y se encontró que, siempre que se utiliza una proporción mayor a 1:1, por ejemplo 1:2, 1:10, 1:25 y 1:50 se obtiene el mismo producto.

En la siguiente tabla se presenta un resumen de las condiciones en que se llevaron a cabo las diferentes síntesis, en cada caso se utilizaron 1.5 mmol de ligante y las cantidades de cloruro de zinc necesarias para obtener diferentes relaciones estequiométricas.

Síntesis	Disolvente	Relación ligante-metal	Producto obtenido
Zn-A	Etanol absoluto	1:1	Precipitado beige que se aísla al evaporar el disolvente.
Zn-B	Etanol absoluto	1:2	Precipitado beige insoluble en el disolvente que se filtra bajo N <sub>2</sub> .
Zn-C	Acetonitrilo	1:1	Cristales blancos obtenidos al evaporar lentamente el disolvente.
Zn-D	Acetonitrilo	1:2	Cristales amarillos obtenidos al evaporar lentamente el disolvente.

Los compuestos obtenidos se caracterizaron por análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopia de IR, RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, experimentos bidimensionales COSY y HETCOR y difracción de rayos-X.



## 4.5 Compuestos de hierro(III)

Con el fin de evaluar el comportamiento del ligante frente a hierro(III) bajo diferentes condiciones, se decidió utilizar tres diferentes sales de este metal, dos disolventes (acetonitrilo y etanol absoluto) y llevar a cabo la reacción bajo atmósfera abierta y bajo atmósfera inerte.

En trabajos anteriores se ha analizado la posibilidad de que la interacción del oxígeno con el hierro, a través de la sexta posición de coordinación, sea responsable de la reactividad de este metal frente a ligantes de este tipo; es por eso que una de las sales utilizadas fue ferricianuro de potasio, por considerar que un ligante con muy alta afinidad por el hierro, como es el cianuro, evitaría la interacción del metal con el oxígeno, bloqueando la sexta posición. Para evaluar la influencia de la presencia de agua durante la reacción se utilizó nitrato de hexadimetilsulfóxido hierro(III) y, por último, se utilizó cloruro de hierro(III).

### 4.5.1 Síntesis de $\text{Fe}(\text{DMSO})_6(\text{NO}_3)_3$

La síntesis del nitrato de hexadimetilsulfóxido hierro(III) se llevó a cabo, de acuerdo con el método descrito en la literatura<sup>27</sup>, calentando 0.01 moles de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 50 ml de DMSO, solución de color amarillo que, al enfriarse, produce un precipitado amarillo limón. El producto se recrystalizó de DMSO caliente (0.5 g en 10 ml) y se caracterizó por análisis elemental y espectroscopia de IR; el rendimiento fue del 75%.

### 4.5.2 Compuestos de coordinación de hierro(III)

La síntesis de compuestos de hierro(III) con picdiimín se llevó a cabo agregando éste a una solución de la sal de hierro.

Los experimentos se hicieron bajo atmósfera abierta y de nitrógeno, en este último caso las soluciones se burbujearon con nitrógeno durante veinte minutos antes de mezclarlas para eliminar el oxígeno disuelto.

En algunos casos fue necesario inducir la precipitación agregando tetrafenilborato de sodio, sal que proporciona un contraión ( $\text{B}\Phi_4^-$ ) de gran volumen.

Se hicieron pruebas de solubilidad a los compuestos obtenidos en los siguientes disolventes: agua, acetonitrilo, dimetilformamida, metanol, etanol, acetona, tetrahidrofurano, acetato de etilo, cloroformo, dimetilsulfóxido, tolueno y hexano. Con base en los resultados obtenidos se purificaron los productos y después se caracterizaron por análisis elemental y espectroscopia de IR.

En la siguiente tabla se presenta un resumen de las condiciones en que se llevaron a cabo las diferentes síntesis, en cada caso se utilizaron 1.5 mmol de ligante y las cantidades necesarias de las diferentes sales de hierro para obtener una relación estequiométrica 1:1.

Síntesis	Sal de hierro(III)	Disolvente	Atmósfera	Producto obtenido
Fe-A	$\text{Fe}(\text{DMSO})_6(\text{NO}_3)_3$	Etanol abs	Abierta	Precipitado morado que se obtiene al agregar $\text{NaB}\Phi_4$ .
Fe-B	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Etanol abs	Abierta	Precipitado morado que se obtiene al agregar $\text{NaB}\Phi_4$ .
Fe-C	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + KSCN	$\text{CH}_3\text{CN}$	Abierta	Precipitado morado que se obtiene al agregar $\text{NaB}\Phi_4$ .
Fe-D	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Etanol abs	$\text{N}_2$	Precipitado verde que cambia a morado al contacto con el aire.
Fe-E	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	Abierta	Precipitado morado que se obtiene al agregar $\text{NaB}\Phi_4$ .
Fe-F	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{CH}_3\text{CN}$	Abierta	Precipitado verde insoluble en el disolvente.

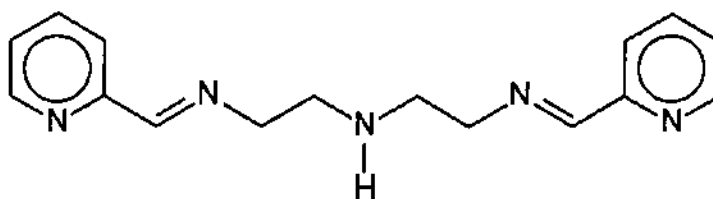
## 5 Resultados y discusión

### 5.1 Ligante

El ligante sintetizado es un líquido viscoso de difícil manejo, descompone con el calentamiento, es sensible al aire y la luz. Este producto se empleó en la síntesis de compuestos de coordinación tal como se obtiene y posteriormente se separaron y caracterizaron los productos principales.

El producto obtenido fue caracterizado tal como se obtuvo de la reacción, sin llevar a cabo ningún proceso de purificación, por lo que puede contener una gran cantidad de impurezas que podrían incluir tanto restos de los reactivos como subproductos de la reacción y productos de descomposición.

El análisis elemental concuerda con la estructura propuesta:



1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanona-1,8-dieno (picdiimín)

Tabla 5.1.1 Análisis elemental del ligante picdiimín.

Elemento	Hidrógeno	Carbono	Nitrógeno
picdiimín %calc.	6.81	68.3	24.89
picdiimín %exp.	7.47	66.2	25.25

En el espectro de IR<sup>28, 29</sup> del picdiimín (Figura 5.1.1) se indica la asignación de las bandas más intensas, la señal en 1648 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a la vibración de elongación de la doble ligadura carbono-nitrógeno, es un indicador de que se llevó a cabo la condensación de los reactivos.

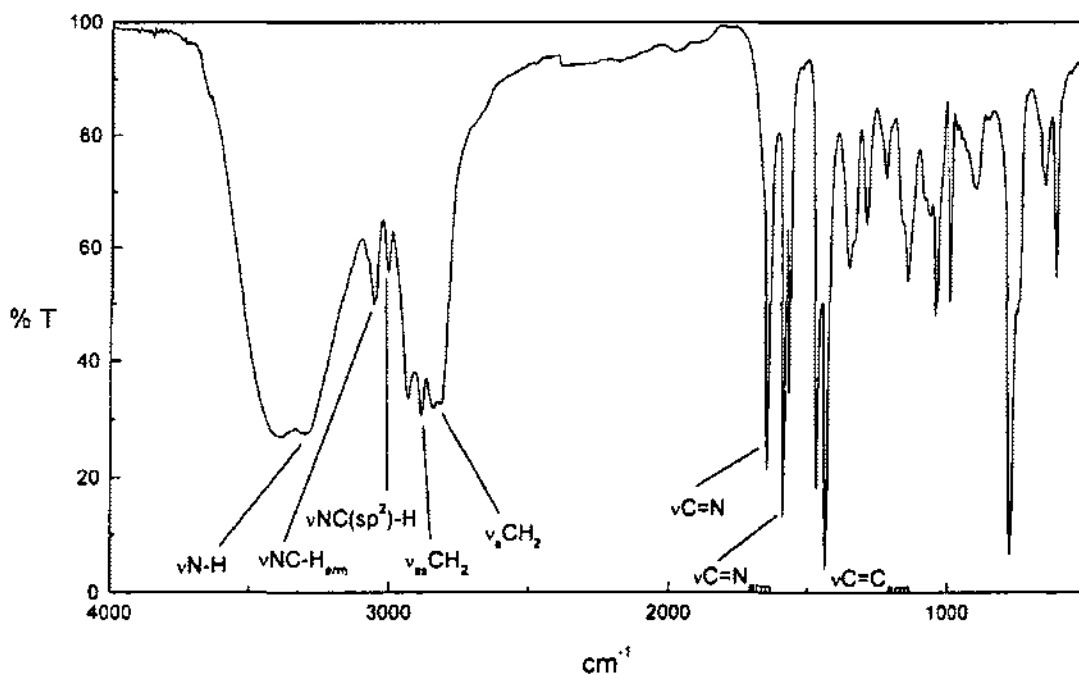


Figura 5.1.1 Espectro IR del ligante picdiimín

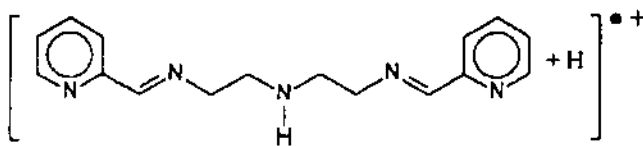
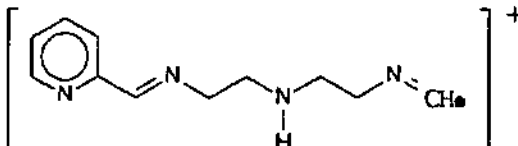
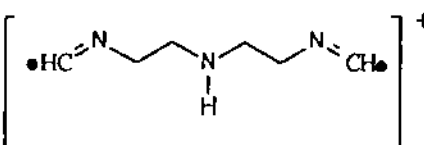
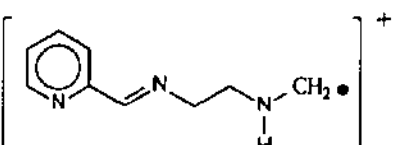
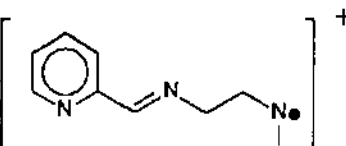
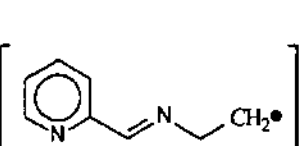
Tabla 5.1.2 Asignación de bandas en el espectro de IR del picdiimín.

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3396	νO-H
3296	νN-H
3054, 3008	νNC-H <sub>arm</sub>
2934, 2882	ν <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>
2840	ν <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>
1648	νC=N
1588	νC=N <sub>arm</sub>
1568	νC=C <sub>arm</sub>
1436, 1468	δ <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>
774	πAr-H

ν elongación    δ deformación    π deformación fuera del plano

Mediante el espectro de masas, obtenido por el método de fragmentación por impacto electrónico, podemos identificar el pico correspondiente a MH<sup>+</sup> (picdiiminH)<sup>+</sup> en m/z=282 y asignar las demás señales a diferentes fragmentos de la molécula.

Tabla 5.1.3 Asignación de señales en el espectro de masas del picdiimín.

m/z	% pm	Fragmento
282	100	MH <sup>+</sup> 
203	72.2	
174	61.9	
162	57.6	
133	47.3	
119	42.3	

El espectro de resonancia magnética nuclear (Figura 5.1.2) se obtuvo a partir de una disolución de picdiimín en DCl/20% en D<sub>2</sub>O, se eligió este disolvente para evitar un ataque nucleofílico a la doble ligadura carbono-nitrógeno. La integración del espectro nos indica que el rendimiento de la reacción fue muy alto. Este dato se puede calcular al comparar la integración de las señales asignadas a

la estructura propuesta con la suma de todas las señales del espectro; de esta manera podemos saber que un 97% de los protones presentes en la muestra corresponden al picdiimín.

No se observa la señal correspondiente a la amina i porque, al ser un protón ácido, se intercambia con el D<sub>2</sub>O del disolvente.

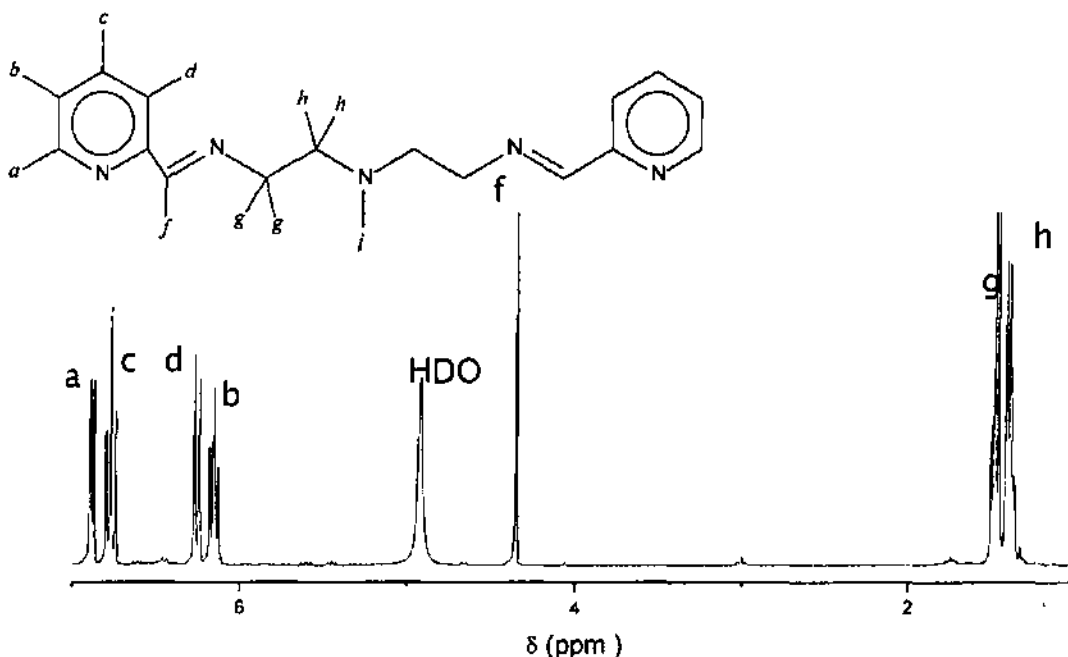


Figura 5.1.2 RMN-<sup>1</sup>H del ligante picdiimín en DCl/20% en D<sub>2</sub>O

En la zona de los protones aromáticos hay cuatro señales correspondientes a los protones de un anillo piridínico, la señal en 6.58 ppm se asigna al protón en la posición orto al nitrógeno (a) por ser el más desprotegido, además de presentar un doblete como consecuencia de su acoplamiento con el protón b.

La asignación de las demás señales se puede llevar a cabo fácilmente por medio del experimento COSY, (Figura 5.1.4) y se confirma por la determinación de las constantes de acoplamiento, presentadas en la tabla 5.1.4.

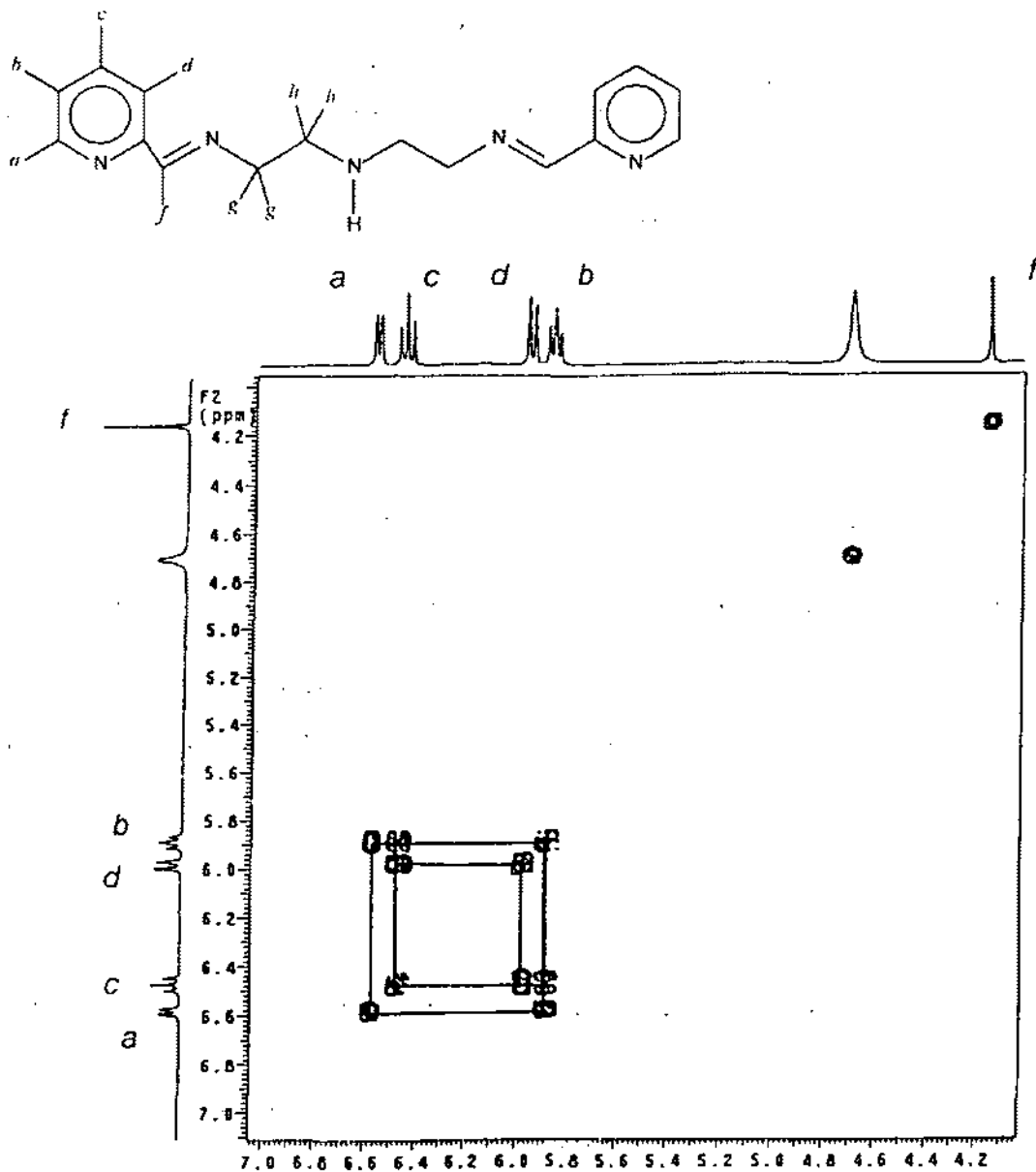


Figura 5.1.4 Experimento COSY del ligante picdiimín en DCl/20% en D<sub>2</sub>O.

En la figura 5.1.5 vemos en 4.16 ppm un singulete que se asigna al protón metínico de la molécula (f) que se encuentra muy desprotegido por la presencia de la doble ligadura carbono-nitrógeno.

En la zona de los protones alifáticos hay dos señales en 1.41 y 1.32 ppm que se asignan a los protones g y h respectivamente por estar más desprotegidos los más cercanos a la doble ligadura. Las integraciones de estas señales son para cuatro protones cada una, mientras que todas las demás integran para uno.

Tabla 5.1.4 Asignación de señales en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H del picdiimín.

Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad de la señal	Protón	Integración	Constantes de acoplamiento (Hz)
6.58	2	a	2	$J_{a,b}=6$
6.47	2*2	c	2	$J_{c,b}=8, J_{c,d}=8$
5.98	2	d	2	$J_{d,c}=8$
5.89	2*2	b	2	$J_{b,c}=8, J_{b,a}=6$
4.16	1	f	2	
1.41	3	g	4	$J_{g,h}=6$
1.32	3	h	4	$J_{g,h}=6$

En la siguiente figura presentamos el experimento HETCOR <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H por medio del cual se pueden asignar las señales en el espectro de <sup>13</sup>C.

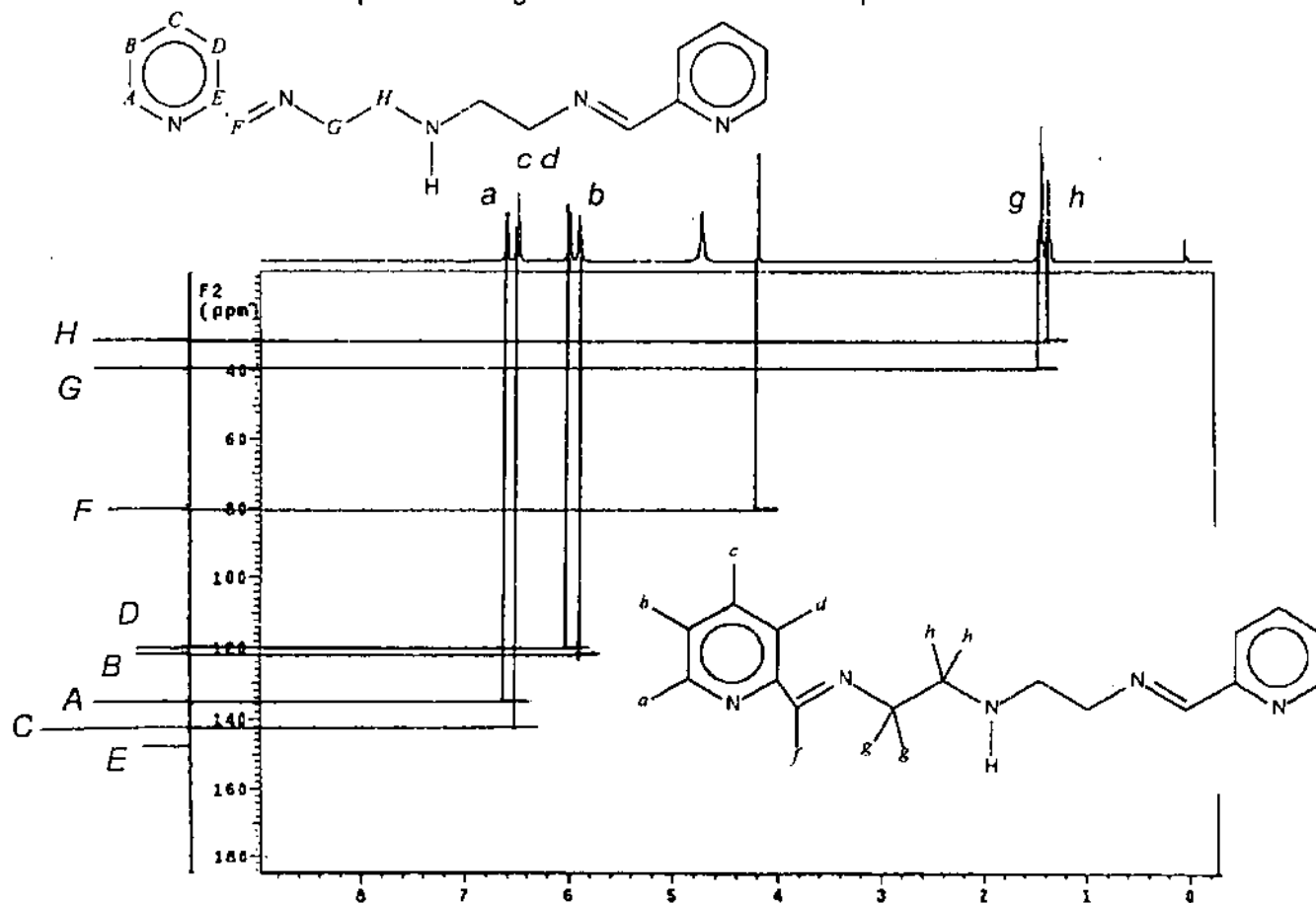
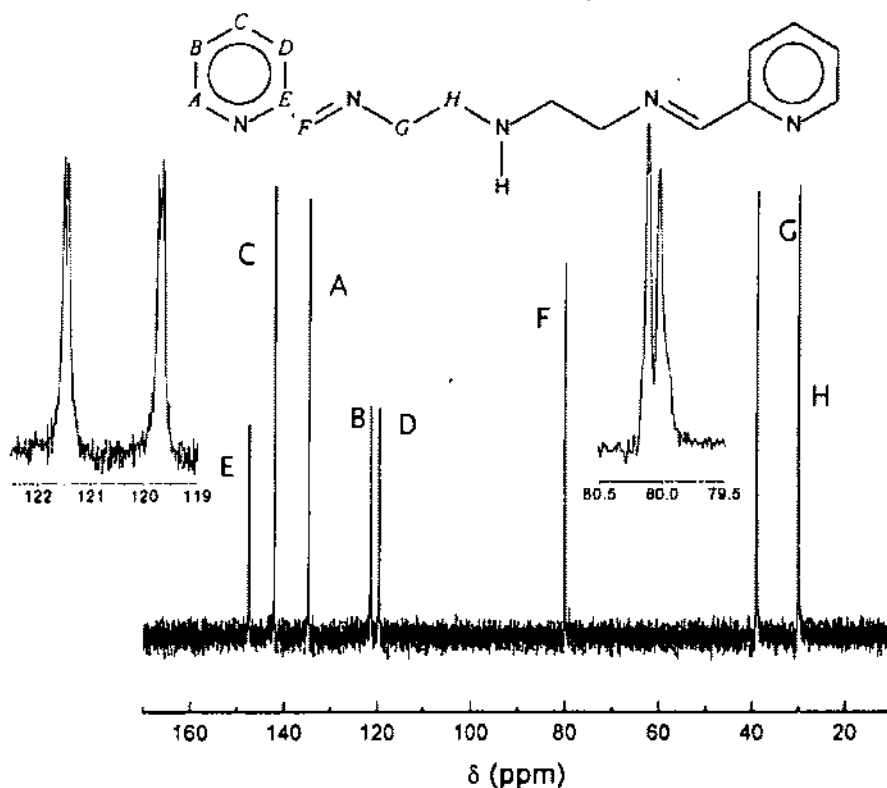
Figura 5.1.6 Experimento HETCOR <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H del ligante picdiimín en DCI/20% en D<sub>2</sub>O.



Tabla 5.1.5 Asignación de señales en el espectro de RMN-<sup>13</sup>C del picdiimín.

Desplazamiento químico (ppm)	Carbono	Desplazamiento químico (ppm)	Carbono
147.6	E	119.8	D
142.3	C	80.2	F
134.92	A	39.2	G
121.6	B	30.2	H

En la resonancia de <sup>13</sup>C (Figura 5.1.7) podemos observar que las señales asignadas a los carbonos B, D y F se encuentran dobleteadas, proponemos que esto sea debido a que la doble ligadura carbono-nitrógeno puede presentar isomería cis-trans y que, al ser la ventana espectral muy amplia se pueden detectar los dos isómeros.

Figura 5.1.7 RMN-<sup>13</sup>C del ligante picdiimín en DCI/20% en D<sub>2</sub>O.

## 5.2 Estudio de la reactividad del picdiimín en diferentes disolventes

Para poder determinar la estabilidad del ligante en algunos disolventes se obtuvieron los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de disoluciones de picdiimín en acetona, acetonitrilo y dimetilsulfóxido al momento de disolver el ligante y varias horas después, los resultados se compararon con los obtenidos en DCI 20% en D<sub>2</sub>O disolvente en el que el medio ácido impide ataques nucleofílicos al ligante.

Se observa que los espectros obtenidos usando acetona, acetonitrilo y dimetilsulfóxido deuterados presentan una mayor cantidad de señales que el obtenido en DCI (analizado en la sección anterior), las señales no cambian con el tiempo y, aunque los desplazamientos y el ancho de las señales varían según el disolvente, existe un producto principal que en todos los casos es el mismo, que por la integración representa el 92%, además de algunos subproductos.

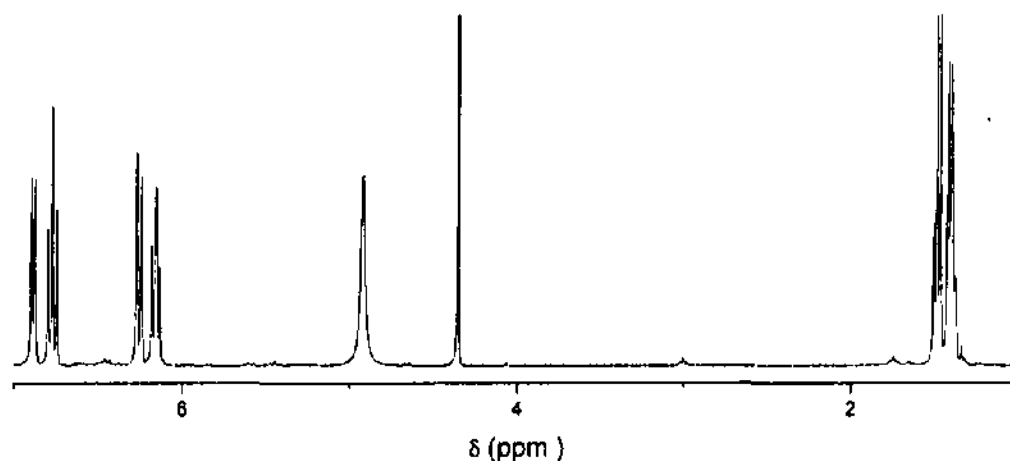
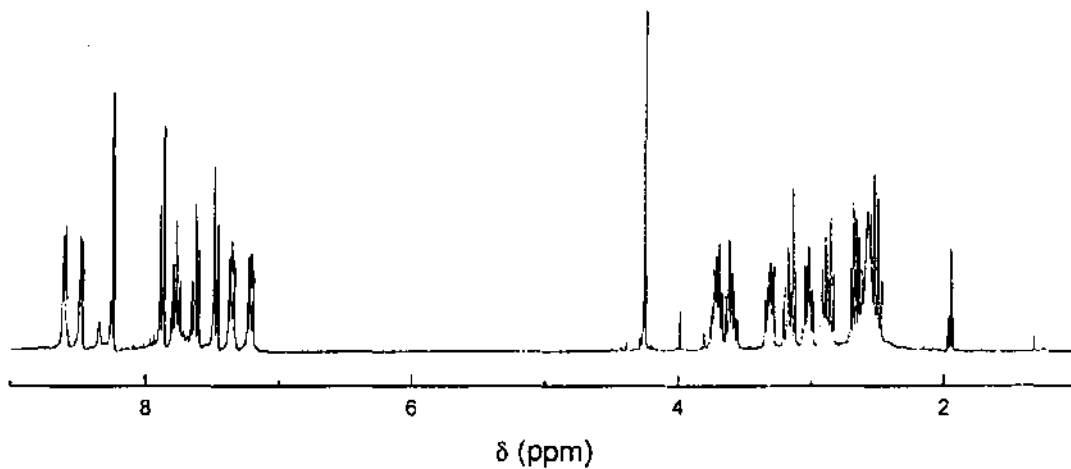
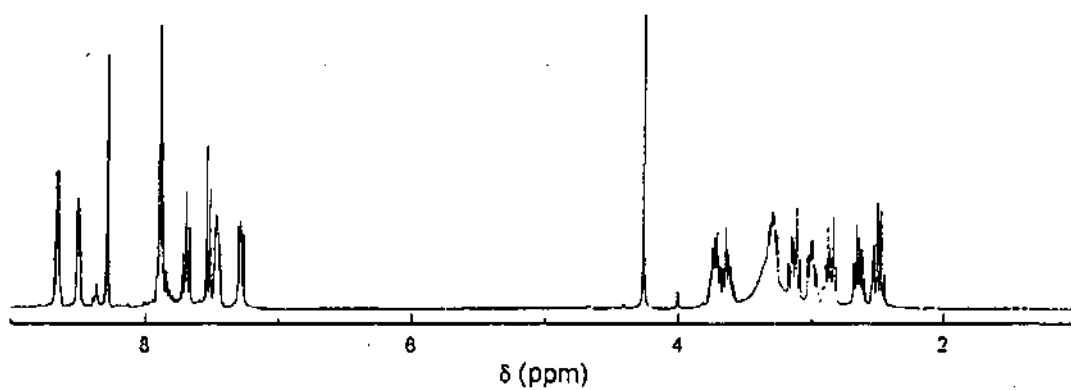
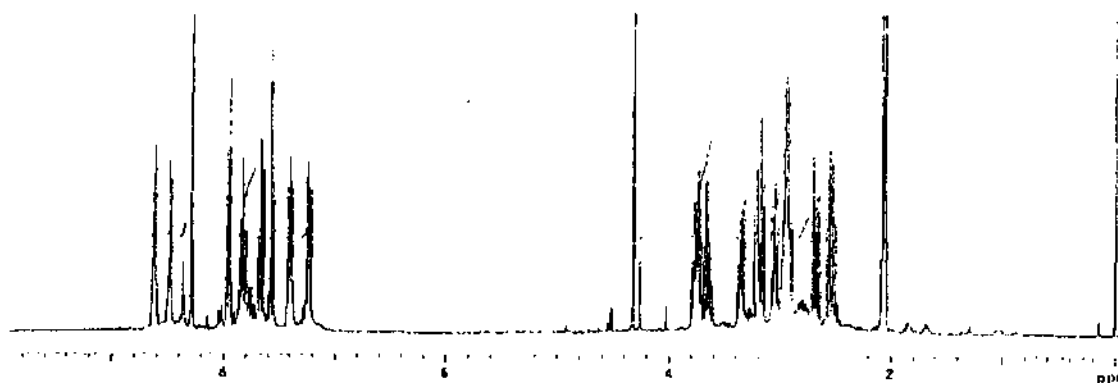


Figura 5.2.1 RMN-<sup>1</sup>H del ligante picdiimín en DCI 20% en D<sub>2</sub>O

Figura 5.2.2 RMN- $^1\text{H}$  del ligante picdiimin en  $\text{CD}_3\text{CN}$ Figura 5.2.3 RMN- $^1\text{H}$  del ligante picdiimin en  $\text{DMSO-d}_6$ Figura 5.2.4 RMN- $^1\text{H}$  del ligante picdiimin en  $\text{acetona-d}_6$

A continuación presentamos el análisis del espectro obtenido en DMSO (Figura 5.2.3). Podemos observar que, en el caso de los protones correspondientes a un sistema aromático, tenemos dos grupos de señales pertenecientes a dos piridinas no equivalentes y la integración de las señales indica que el número de protones de los dos anillos es el mismo (Figura 5.2.5).

Las constantes de acoplamiento son las mismas en los dos anillos por lo que no se puede determinar cuales son las señales acopladas entre sí hasta analizar el experimento COSY (Figura 5.2.7).

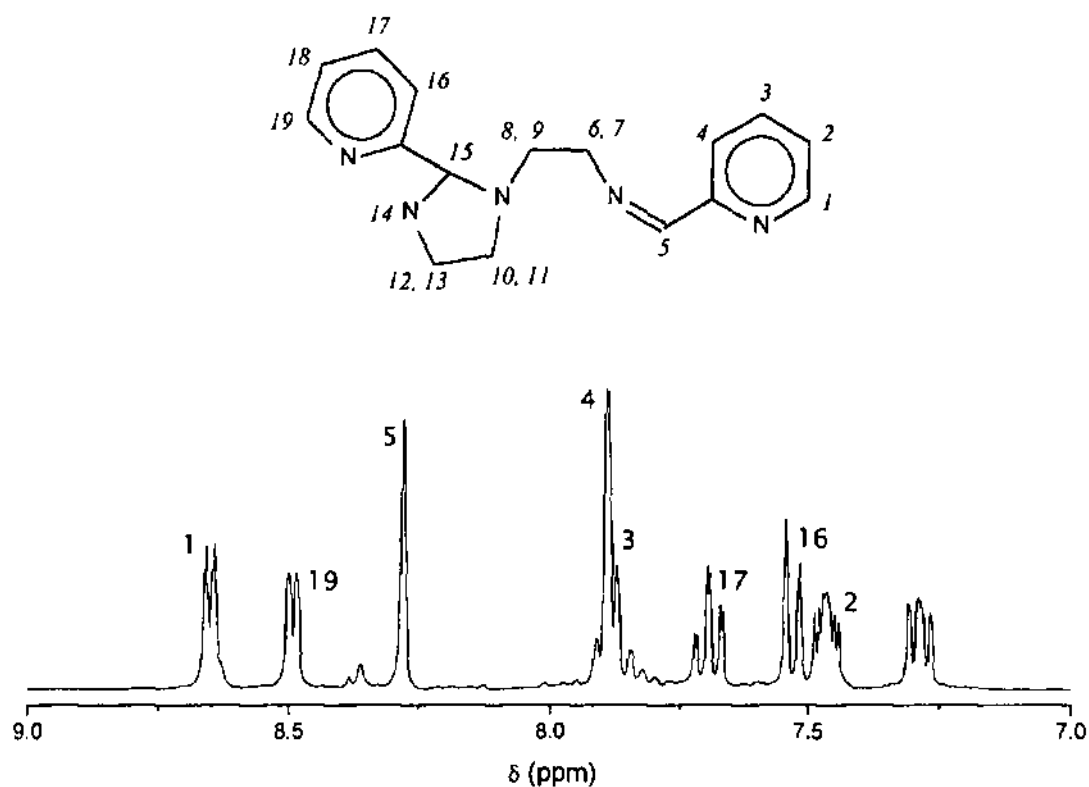
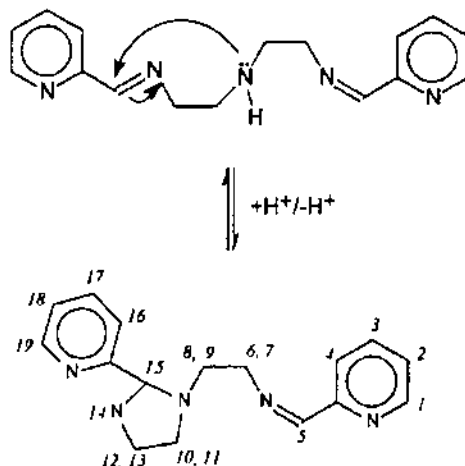


Figura 5.2.5 RMN- $^1\text{H}$  del ligante picdiimín en DMSO- $d_6$  de 7-9 ppm

Se propone un ataque nucleofílico intramolecular de la amina al carbono deficiente de carga de una de las iminas, a través del siguiente mecanismo:



**1-[4'-(2-piridil)-3'-aza-3'butenil]-2-(2-piridil)-imidazolidina (ciclo)**

Durante la reacción el carbono de la imina pasa de una hibridación  $sp^2$  a una  $sp^3$ , de modo que en el producto final el carbono 15 tiene una configuración tetraédrica, en la que todos sus sustituyentes son distintos y, por lo tanto, es quiral.

Esta estructura explica la existencia de dos piridinas en ambientes diferentes, se puede asignar el grupo de señales a más bajo campo a la piridina adyacente a la imina, ya que son los más desprotegidos, el protón a más bajo campo debe ser el que se encuentra en posición orto al nitrógeno (1).

La señal en 8.28 ppm se asigna al protón metínico (5), ya que el nitrógeno de la doble ligadura produce una deficiencia de carga que hace que este protón se encuentre muy desprotegido.

En la figura 5.2.6 presentamos la zona de los protones alifáticos; es interesante observar que la presencia del carbono quiral en la posición 15 provoca que los protones de los metilenos de la molécula tengan diferentes ambientes, puedan diferenciarse e incluso presentar una constante de acoplamiento uno con el otro.

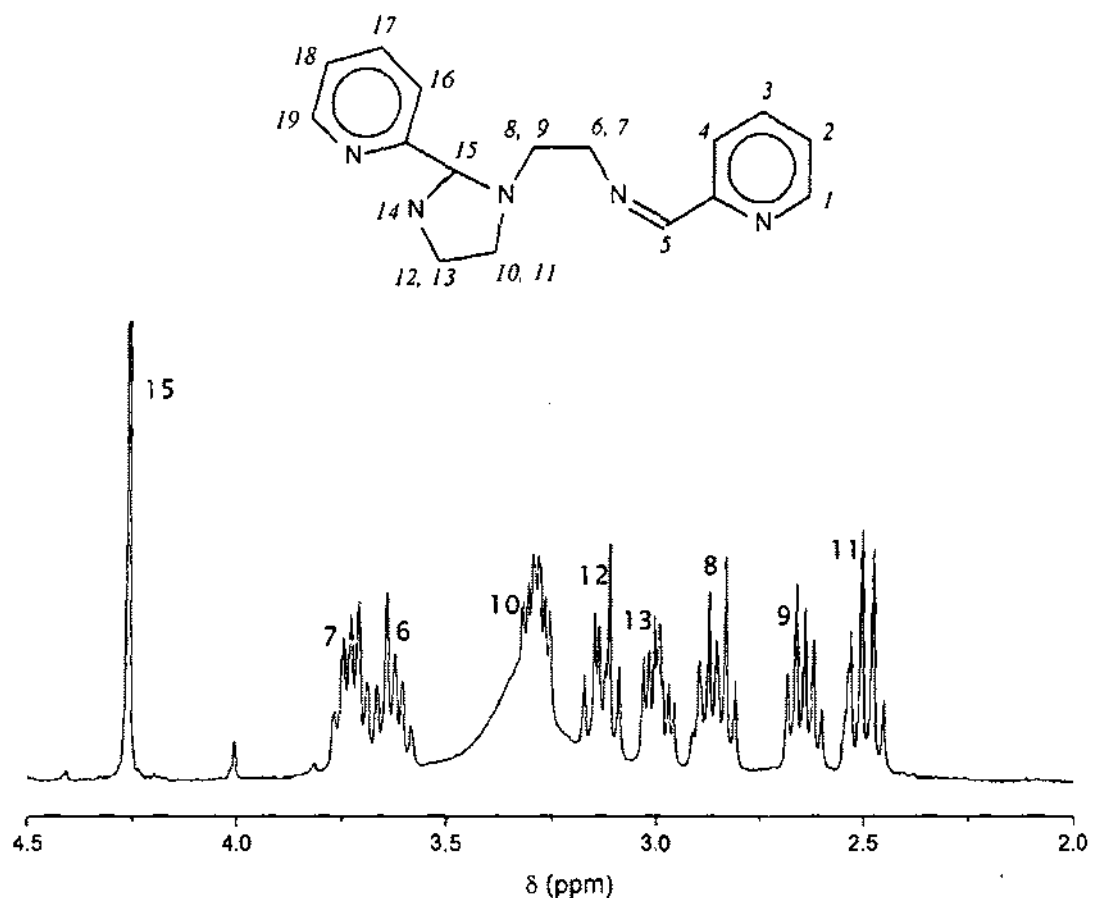


Figura 5.2.6 RMN- $^1\text{H}$  del ligante picdiimín en  $\text{DMSO-d}_6$  de 2-4.5 ppm

La señal del protón 14 no se puede asignar directamente en la resonancia, esto se explica considerando que las señales de protones ácidos son anchas y es fácil que se enmascaren debido a la gran cantidad de señales en el espectro, el intercambio con agua deuterada no es útil en este caso porque el ligante se descompone rápidamente con el agua, sin embargo, la integración en la zona de 2.3 a 3.7 ppm corresponde a nueve protones, por lo que podemos suponer que esta señal se encuentre cubierta por las demás señales en esta zona.

Tabla 5.2.1 Asignación de las señales del ligante picdimín en RMN de  $^1\text{H}$  y constantes de acoplamiento.

Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad de la señal	Protón	Integración	Constantes de acoplamiento (Hz)
8.65	2*2*2	1	1	$J_{1,2}=4.8, J_{1,3}=1.8, J_{1,4}=1.2$
8.49	2*2*2	19	1	$J_{19,18}=4.8, J_{19,17}=1.8, J_{19,16}=1.2$
8.27	1	5	1	
7.96	2*2*2	4	1	$J_{4,3}=7.8, J_{4,1}=1.2, J_{4,2}=1.2$
7.83	2*2*2*2	3	1	$J_{3,2}=7.8, J_{3,4}=7.8, J_{3,1}=1.8, J_{3,5}=0.6,$
7.66	2*2*2	17	1	$J_{17,16}=7.8, J_{17,18}=7.8, J_{17,19}=1.8$
7.56	2*2*2	16	1	$J_{16,17}=7.8, J_{16,18}=1.2, J_{16,19}=1.2,$
7.4	2*2*2	2	1	$J_{2,3}=7.8, J_{2,1}=4.8, J_{2,4}=1.2$
7.23	2*2*2	18	1	$J_{18,17}=7.8, J_{18,19}=4.8, J_{18,16}=1.2$
4.32	1	15	1	
3.75	2*2*2*2	7	1	$J_{7,6}=12, J_{7,8}=6.9, J_{7,9}=6.6$
3.65	2*2*2*2	6	1	$J_{6,7}=12, J_{6,8}=6.9, J_{6,9}=6.6$
3.36	2*2*2	10	1	$J_{10,11}=8.1, J_{10,12}=7.2, J_{10,13}=3.9$
3.2	2*2*2	12	1	$J_{12,13}=10.2, J_{12,10}=7.2, J_{12,11}=7.2,$
3.05	2*2*2	13	1	$J_{13,12}=10.2, J_{13,11}=7.8, J_{13,10}=3.9$
2.95	2*2*2	8	1	$J_{8,9}=12, J_{8,6}=6.9, J_{8,7}=6.9$
2.69	2*2*2	9	1	$J_{9,8}=12, J_{9,6}=6.6, J_{9,7}=6.6$
2.55	2*2*2	11	1	$J_{11,10}=8.1, J_{11,13}=7.8, J_{11,12}=7.2$

Por medio de un experimento COSY (Figuras 5.2.7 y 5.2.8) se pudieron determinar cuales eran los grupos de protones acoplados entre sí, tanto en la zona de los protones aromáticos, como en la de los alifáticos.

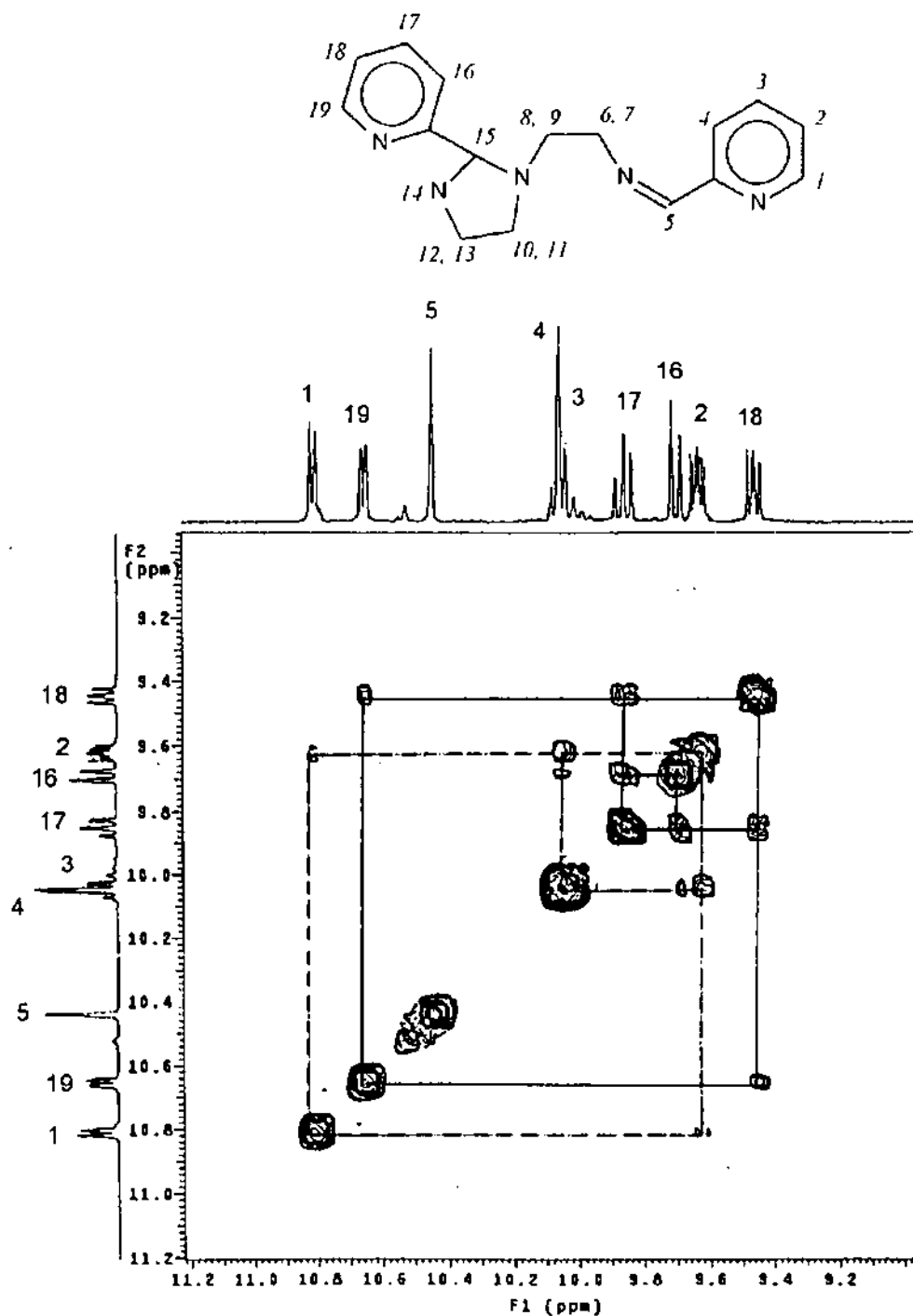


Figura 5.2.7 Experimento COSY del ligante picdiimin de 9-11 ppm



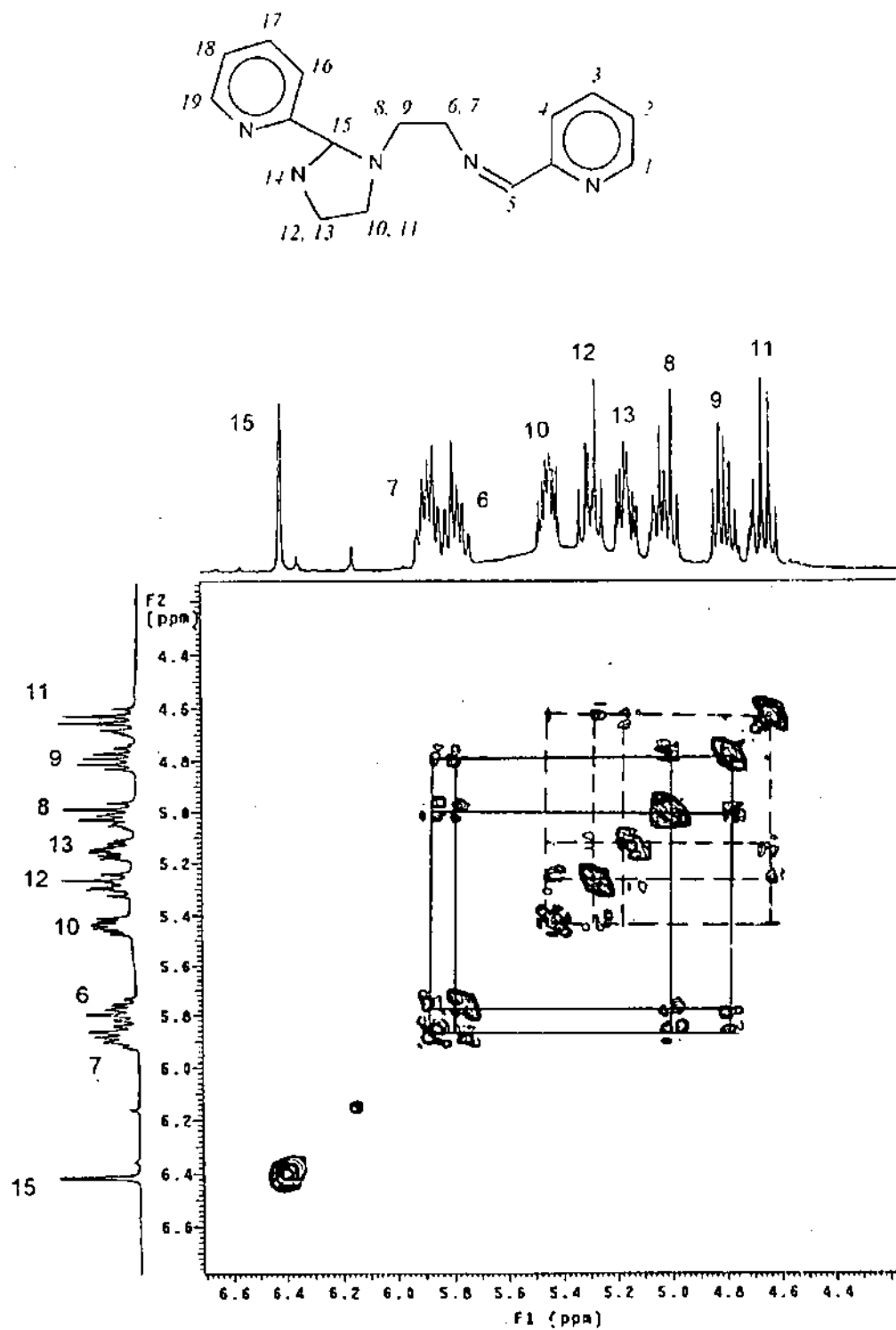


Figura 5.2.8 Experimento COSY del ligante picdiimin de 4-6.7 ppm

En el experimento HETCOR  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  que presentamos en la figura 5.2.9 se puede confirmar que los pares de señales de los protones metilénicos diastereotópicos, en efecto están unidos a un mismo átomo de carbono y asignar las señales de la resonancia de  $^{13}\text{C}$ .

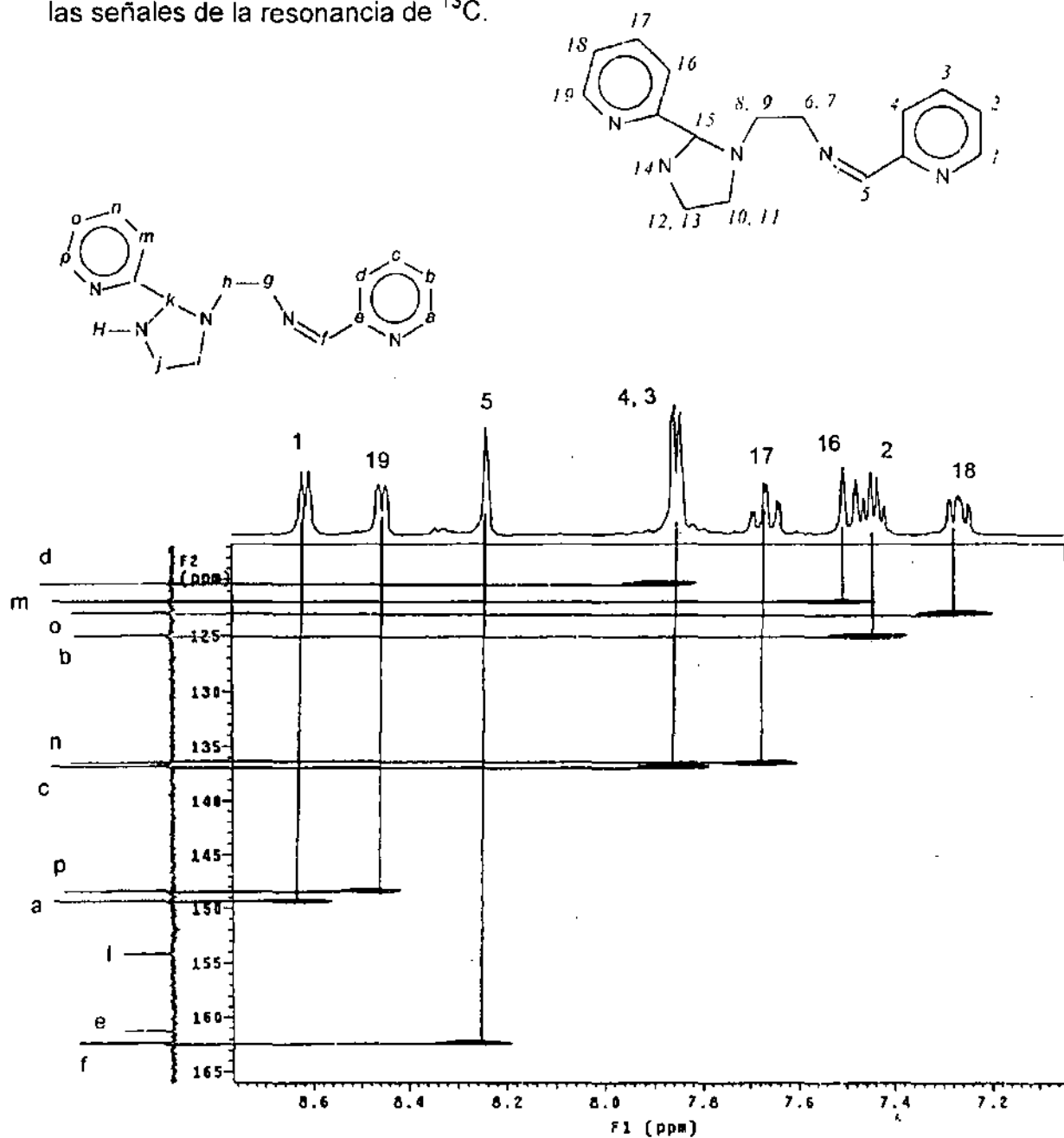


Figura 5.2.9 Experimento HETCOR  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  del ligante picdiimin en DMSO de 7-9 ppm

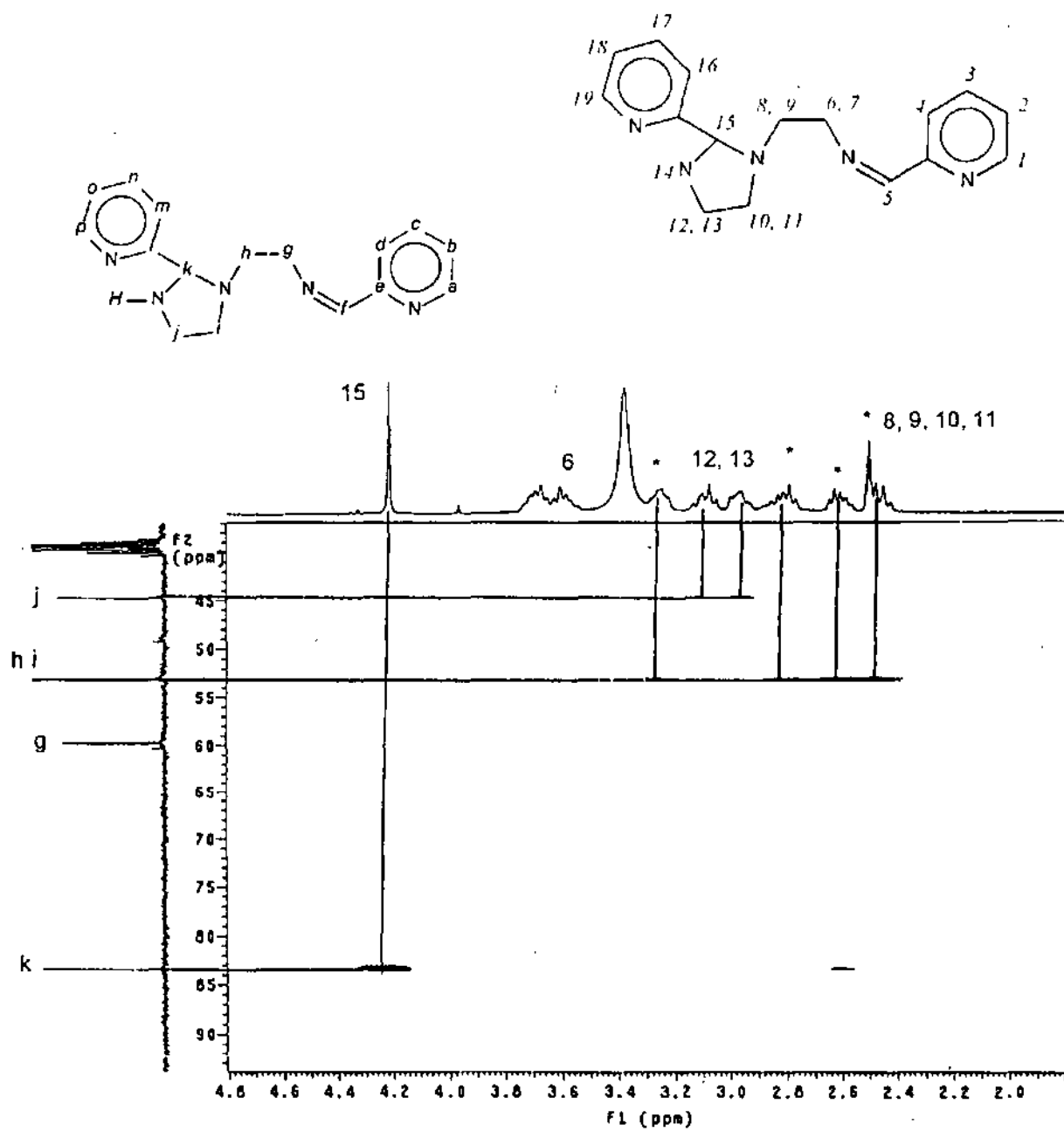


Figura 5.2.9 Experimento HETCOR  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  del ligante picdiimin en DMSO de 2-4.8 ppm

Tabla 5.2.2 Asignación de las señales del ligante picdiimin en RMN de  $^{13}\text{C}$ .

Desplazamiento químico (ppm)	Carbono	Desplazamiento químico (ppm)	Carbono
162.3	f	123.0	o
161.2	e	122.0	m
154.2	l	120.3	d
149.3	a	83.4	k
148.4	p	59.7	g
136.8	c	53.1	h, i
136.4	n	44.7	j
125.0	b		

La estructura propuesta se confirmó al obtener la difracción de rayos X de los cristales de un compuesto de coordinación de zinc(II) que se presenta más adelante en la sección 5.4.

### 5.3 Compuestos de zinc

Los productos obtenidos con la misma relación estequiométrica ligante-metal en diferentes disolventes presentan análisis semejantes, esto nos indica que el producto que se obtiene de la reacción de zinc con picdiimín es independiente del disolvente utilizado, estos resultados confirman los presentados en la sección anterior, en donde se señalaba que la estructura del ligante en solución no se ve afectada directamente por el disolvente en que se encuentre, aunque si por la acidez del medio.

#### Caracterización del compuesto $[\text{Zn1}-(4'-(2\text{-piridil})-3'\text{-aza-3'butenil})-2-(2\text{-piridil})\text{-imidazolidina}]\text{ClZnCl}_3$ , $[\text{Zn}(\text{ciclo})\text{ClZnCl}_3]$ .

La difracción de rayos-X de los cristales obtenidos en la síntesis Zn-D (ver parte experimental) determinó que la estructura del compuesto es la siguiente:

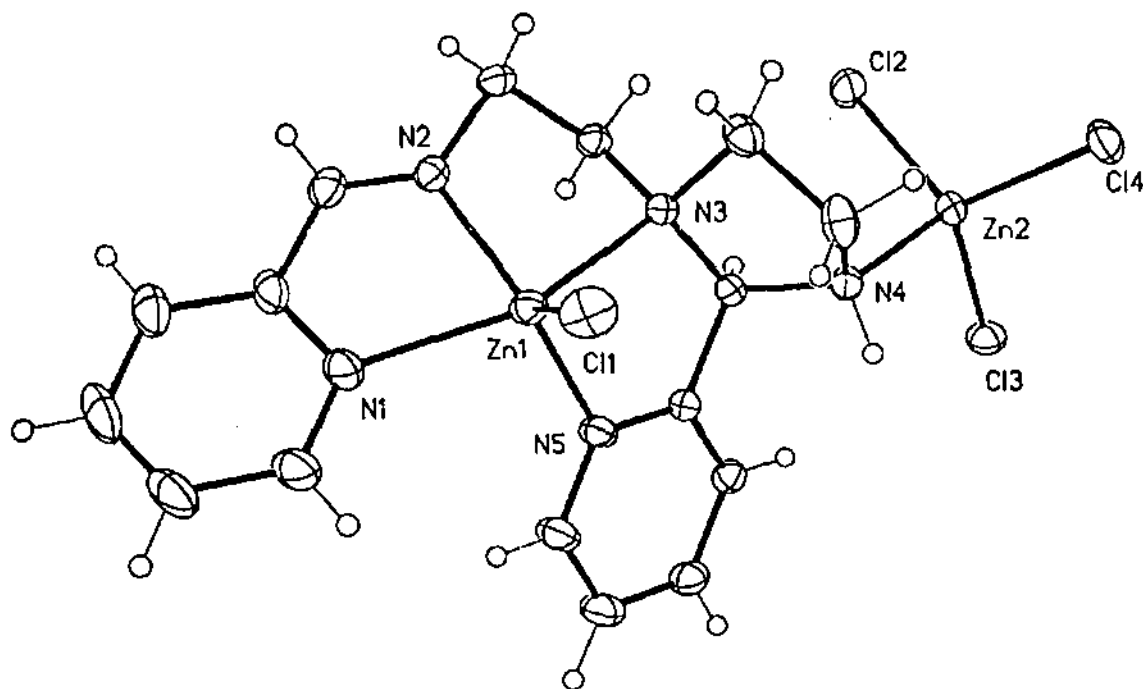


Figura 5.3.1 Estructura por difracción de rayos-X del compuesto  $[\text{Zn}(\text{ciclo})\text{ClZnCl}_3]$

A continuación se presentan algunos datos cristalográficos:

Fórmula empírica	$C_{16}H_{19}Cl_4N_5Zn_2$
Color	incolore
Tamaño	$0.4 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	$P 1$
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 9.2131(16) \text{ \AA}$ $b = 9.8400(14) \text{ \AA}$ $c = 13.4683(15) \text{ \AA}$ $\alpha = 72.844(10)^\circ$ $\beta = 74.184(11)^\circ$ $\gamma = 68.747(12)^\circ$
Volumen	$1068.3(3) \text{ \AA}^3$
Z	2
Masa molecular	553.90
Densidad	$1.722 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

En la figura 5.3.2 se muestra el diagrama de empaquetamiento de la celda unitaria.

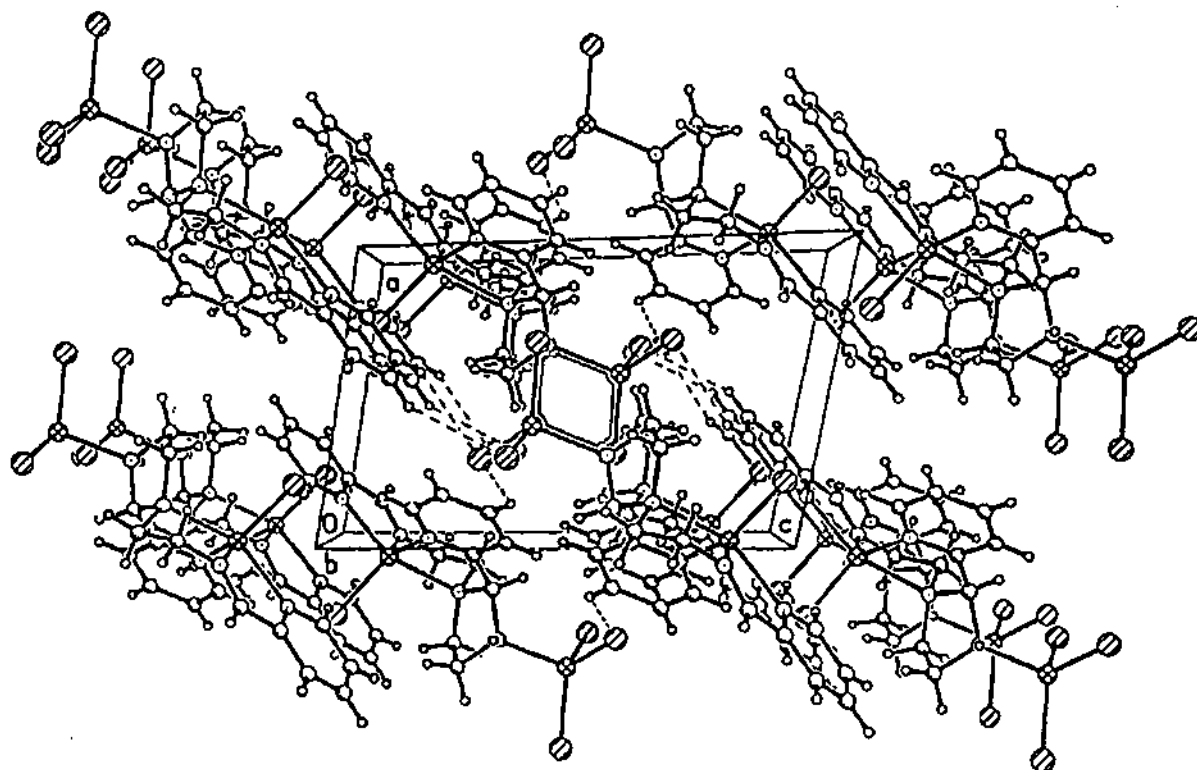


Figura 5.3.2 Diagrama de empaquetamiento de la celda unitaria del compuesto  $[Zn(\text{ciclo})ClZnCl_3]$

En las tablas 5.3.1 y 5.3.2 se presentan las longitudes y ángulos de enlace del compuesto  $[\text{Zn}(\text{ciclo})\text{ClZnCl}_3]$

Tabla 5.3.1 Longitudes de enlace (Å)

Zn(1)-N(5)	2.0523(18)	N(4)-C(10)	1.494(3)
Zn(1)-N(2)	2.0620(19)	N(4)-C(11)	1.498(3)
Zn(1)-Cl(1)	2.2320(8)	N(5)-C(12)	1.343(3)
Zn(1)-N(1)	2.236(2)	N(5)-C(16)	1.348(3)
Zn(1)-N(3)	2.2847(18)	C(1)-C(2)	1.390(4)
Zn(2)-N(4)	2.1067(18)	C(2)-C(3)	1.360(5)
Zn(2)-Cl(2)	2.2393(7)	C(3)-C(4)	1.393(5)
Zn(2)-Cl(4)	2.2422(8)	C(4)-C(5)	1.386(4)
Zn(2)-Cl(3)	2.2572(7)	C(5)-C(6)	1.474(3)
N(1)-C(1)	1.342(3)	C(7)-C(8)	1.521(3)
N(1)-C(5)	1.345(3)	C(9)-C(10)	1.499(4)
N(2)-C(6)	1.260(3)	C(11)-C(12)	1.518(3)
N(2)-C(7)	1.466(3)	C(12)-C(13)	1.389(3)
N(3)-C(11)	1.482(2)	C(13)-C(14)	1.381(3)
N(3)-C(8)	1.484(3)	C(14)-C(15)	1.380(4)
N(3)-C(9)	1.485(3)	C(15)-C(16)	1.370(3)

Tabla 5.3.2. Ángulos de enlace (°)

N(5)-Zn(1)-N(2)	124.35(8)	C(10)-N(4)-C(11)	105.67(16)
N(5)-Zn(1)-Cl(1)	113.86(6)	C(10)-N(4)-Zn(2)	114.19(15)
N(2)-Zn(1)-Cl(1)	121.38(6)	C(11)-N(4)-Zn(2)	111.89(12)
N(5)-Zn(1)-N(1)	101.19(8)	C(12)-N(5)-C(16)	118.15(19)
N(2)-Zn(1)-N(1)	75.78(8)	C(12)-N(5)-Zn(1)	118.43(14)
Cl(1)-Zn(1)-N(1)	100.57(6)	C(16)-N(5)-Zn(1)	123.43(16)
N(5)-Zn(1)-N(3)	79.05(7)	N(1)-C(1)-C(2)	121.8(3)
N(2)-Zn(1)-N(3)	78.55(7)	C(3)-C(2)-C(1)	119.7(3)
Cl(1)-Zn(1)-N(3)	107.88(5)	C(2)-C(3)-C(4)	119.2(3)
N(1)-Zn(1)-N(3)	148.78(8)	C(5)-C(4)-C(3)	118.5(3)
N(4)-Zn(2)-Cl(2)	105.64(5)	N(1)-C(5)-C(4)	122.4(3)
N(4)-Zn(2)-Cl(4)	107.13(5)	N(1)-C(5)-C(6)	114.9(2)
Cl(2)-Zn(2)-Cl(4)	117.87(3)	C(4)-C(5)-C(6)	122.7(3)
N(4)-Zn(2)-Cl(3)	104.69(6)	N(2)-C(6)-C(5)	118.3(2)
Cl(2)-Zn(2)-Cl(3)	107.92(3)	N(2)-C(7)-C(8)	106.25(17)
Cl(4)-Zn(2)-Cl(3)	112.57(3)	N(3)-C(8)-C(7)	109.99(17)
C(1)-N(1)-C(5)	118.5(2)	N(3)-C(9)-C(10)	103.01(18)
C(1)-N(1)-Zn(1)	129.8(2)	N(4)-C(10)-C(9)	102.00(18)
C(5)-N(1)-Zn(1)	111.68(16)	N(3)-C(11)-N(4)	105.71(16)
C(6)-N(2)-C(7)	123.3(2)	N(3)-C(11)-C(12)	112.87(16)

Tabla 5.3.2. Ángulos de enlace (°) (Continuación)

C(6)-N(2)-Zn(1)	118.90(17)	N(4)-C(11)-C(12)	112.21(16)
C(7)-N(2)-Zn(1)	116.37(14)	N(5)-C(12)-C(13)	121.59(19)
C(11)-N(3)-C(8)	111.40(16)	N(5)-C(12)-C(11)	119.36(17)
C(11)-N(3)-C(9)	106.54(17)	C(13)-C(12)-C(11)	119.04(18)
C(8)-N(3)-C(9)	112.86(17)	C(14)-C(13)-C(12)	119.6(2)
C(11)-N(3)-Zn(1)	108.98(12)	C(15)-C(14)-C(13)	118.5(2)
C(8)-N(3)-Zn(1)	104.50(12)	C(16)-C(15)-C(14)	119.2(2)
C(9)-N(3)-Zn(1)	112.59(13)	N(5)-C(16)-C(15)	123.0(2)

La molécula tiene dos centros metálicos, uno de los cuales, Zn(2), está unido a tres átomos de cloro y a un átomo de nitrógeno de la cadena que está unida al otro átomo de zinc y presenta una estructura tetraédrica.

El otro centro metálico, Zn(1), está pentacoordinado, unido a cuatro átomos de nitrógeno y a uno de cloro y, como se puede ver en la figura 5.3.3 presenta una geometría intermedia entre una bipirámide trigonal y una pirámide de base cuadrada.

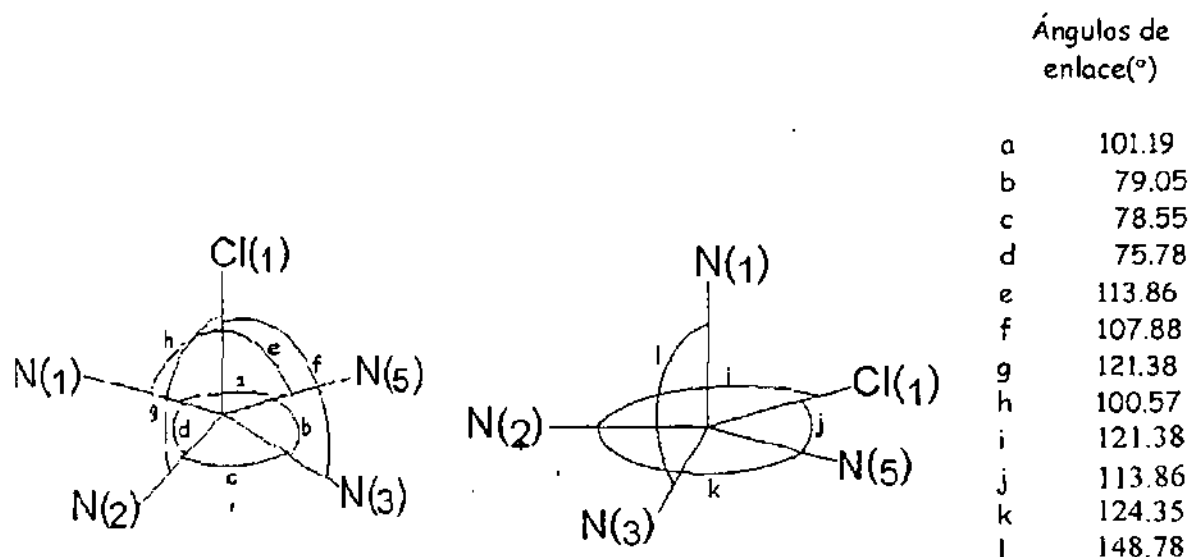
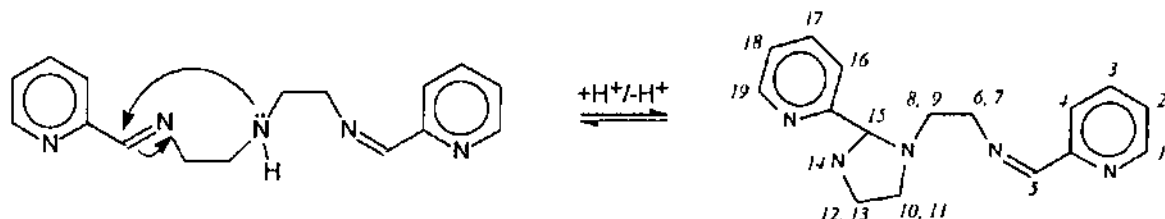


Figura 5.3.3 Longitudes y ángulos de enlace de la esfera de coordinación del compuesto  $[Zn(\text{ciclo})ClZnCl_3]$



En este compuesto ha cambiado la estructura del ligante. Como se mencionó en la sección anterior, se propone que un ataque nucleofílico intramolecular de la amina al carbono electrofílico de una de las iminas, llevó a la formación de un ciclo, mediante el siguiente mecanismo:



De acuerdo con los datos presentados en la sección anterior, este ataque se llevó a cabo antes de la coordinación.

Las síntesis Zn-B y Zn-D (ver parte experimental) se llevaron a cabo con la misma relación estequiométrica ligante:metal (1:2), pero en diferente disolvente; en el primer caso se utilizó etanol anhidro y el resultado fue un polvo que precipita al agregar el ligante a una solución de cloruro de zinc; en el segundo caso se utilizó acetonitrilo como disolvente y, al evaporarse, se obtuvieron cristales.

El análisis elemental de los productos de ambas síntesis coincide con la estructura propuesta; aunque en el caso de la síntesis Zn-B los porcentajes son ligeramente altos, el análisis coincide con el calculado suponiendo que este polvo contiene un 4% del ligante libre.

Tabla 5.3.3 Análisis elemental de los productos de las síntesis Zn-B y Zn-D.

Elemento	Hidrógeno	Carbono	Nitrógeno	Cloro
[Zn(ciclo)ClZnCl <sub>3</sub> ]teórico	3.46	34.69	12.64	25.60
Producto de la síntesis Zn-D	3.27	34.45	12.46	25.44
Producto de la síntesis Zn-B	3.70	35.74	12.87	

El espectro de IR (Figura 5.3.4) presenta las mismas bandas que el picdiimín, aunque a diferentes frecuencias, porque ambos compuestos tienen los mismos grupos funcionales.

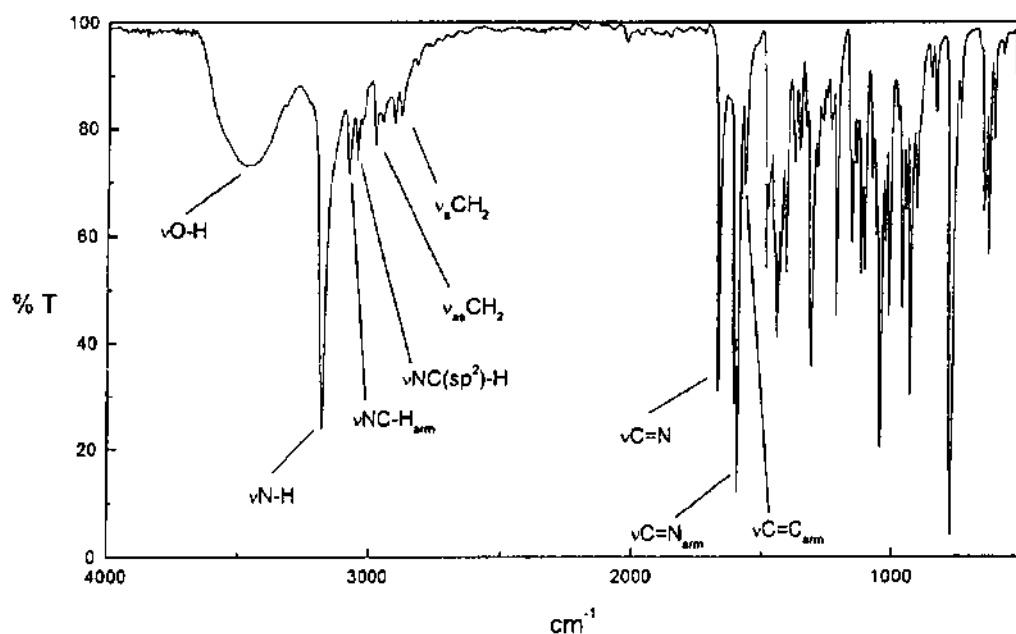


Figura 5.3.4 IR del compuesto  $[Zn(\text{ciclo})ClZnCl_3]$

Se observa que la mayor parte de las señales están dobleteadas, esto se debe a que el arreglo alrededor del centro metálico cambia la simetría del ligante y por lo tanto la naturaleza de sus vibraciones.

Tabla 5.3.4 Asignación de bandas en el espectro IR de los productos de las síntesis Zn-B y Zn-D.

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )		Asignación
<b>Ligante</b>	<b>Zn-B, Zn-D</b>	
3396		$\nu\text{O-H}$
3296		$\nu\text{N-H}$
	3180	$\nu(\text{N=C})-\text{H}$
3054, 3008	3050, 3081	$\nu\text{NC-H}_{\text{arm}}$
2934, 2882	2977(2)	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$
2840(2)	2905, 2881	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$
1648	1667	$\nu\text{C=N}$
1588	1609	$\nu\text{C=N}_{\text{arm}}$
1568	1597, 1571, 1481	$\nu\text{C=C}_{\text{arm}}$
1468, 1436	1444	$\delta\text{CH}_2$
774	776	$\pi\text{Ar-H}$

$\nu$  elongación     $\delta$  deformación     $\pi$  deformación fuera del plano.

En el espectro de masas del compuesto, obtenido por FAB(+) de una solución del compuesto en DMSO en una matriz de alcohol 3-nitrobencílico, después de descartar las señales correspondientes a la matriz y al disolvente, podemos identificar el pico correspondiente al ion molecular  $(\text{Zn}(\text{cicloCl})\text{ZnCl}_3)^+$  en  $m/z=549$  y asignar las demás señales a diferentes fragmentos de la molécula.

Tabla 5.3.5 Asignación de señales en el espectro de masas para el compuesto  $\text{Zn}[\text{CicloCl}]\text{ZnCl}_3$ .

m/z	Fragmento
549	Ion molecular $[\text{Zn}(\text{ciclo})\text{ClZnCl}_3]^+$
514	$[\text{Zn}(\text{ciclo})\text{ZnCl}_3]^+$
380	$[\text{Zn}(\text{cicloCl})]^+$
345	$[\text{Zn}(\text{ciclo})]^+$

De los análisis presentados hasta el momento, únicamente la difracción de rayos X nos permite distinguir si el ligante está presente en la forma de picdiimin o en la forma ciclizada, por lo cual sabemos que en sólido la estructura del compuesto es esta última y que el espectro de IR concuerda con ella. Sin embargo, la RMN es un análisis en solución y el espectro varía, con la acidez del medio. Esto significa que la reacción de ciclación es reversible y depende del pH.

El espectro de RMN, obtenido de una solución del compuesto en  $\text{DCI}/20\%$  en  $\text{D}_2\text{O}$  presenta las mismas señales que el ligante picdiimin, ligeramente desplazadas a campo bajo, en las dos figuras siguientes presentamos el espectro y una tabla con la asignación de las señales.

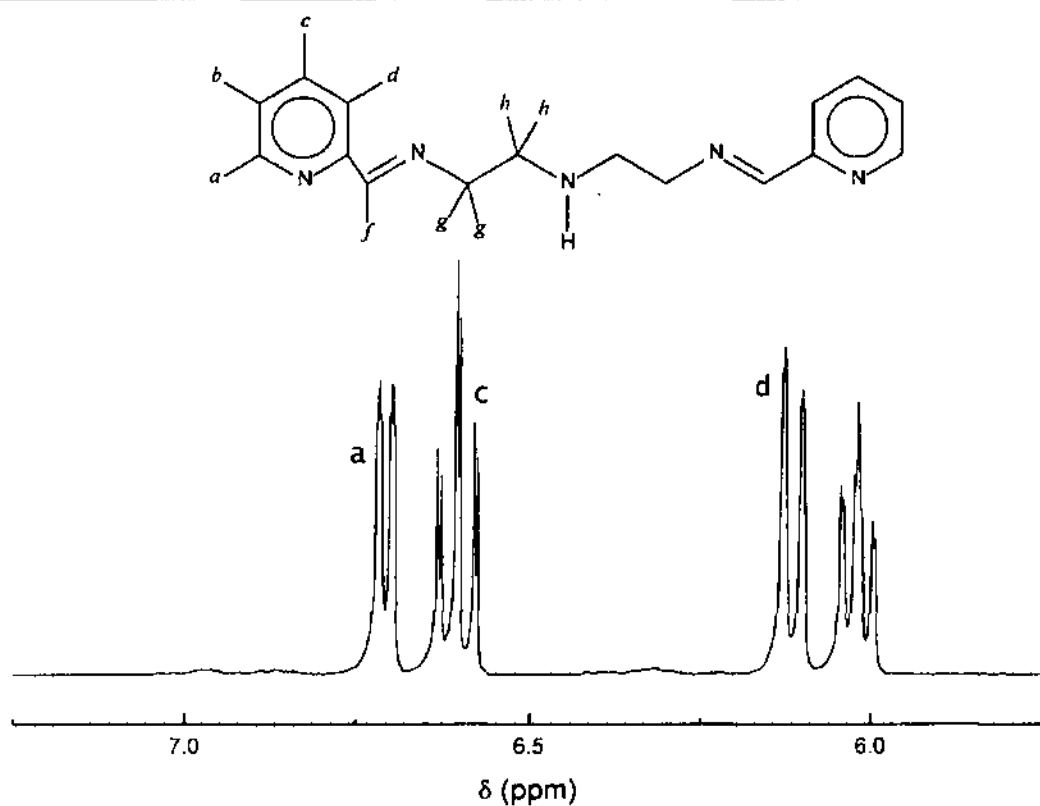


Figura 5.3.5 RMN-<sup>1</sup>H del compuesto [Zn(ciclo)ClZnCl<sub>3</sub>] en DCl/20% en D<sub>2</sub>O de 5.75 a 7.25 ppm

Tabla 5.3.6 Asignación de señales y constantes de acoplamiento en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H para el compuesto [Zn(ciclo)ClZnCl<sub>3</sub>].

Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad de la señal	Protón	Integración	Constantes de acoplamiento (Hz)
6.71	2	a	2	$J_{a-b}=6$
6.61	2*2	c	2	$J_{c-b}=8, J_{c-d}=8$
6.12	2	d	2	$J_{d-c}=8$
6.03	2*2	b	2	$J_{b-c}=8, J_{b-a}=6$
4.30	1	f	2	
1.54	3	g	4	$J_{g-h}=6$
1.46	3	h	4	$J_{g-h}=6$

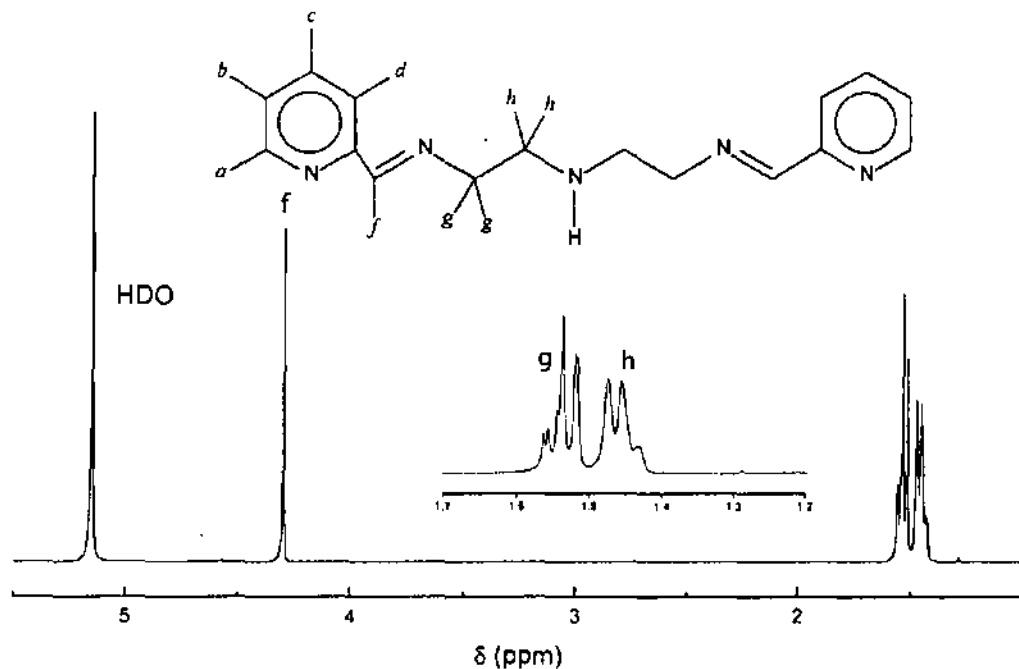


Figura 5.3.6 RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Zn}(\text{ciclo})\text{ClZnCl}_3]$  en  $\text{DCl}/20\%$  en  $\text{D}_2\text{O}$  de 1 a 5.5 ppm

En la resonancia de  $^{13}\text{C}$  se observa, más marcadamente que en el caso del ligante, que las señales asignadas a los carbonos del anillo aromático se encuentran dobleteadas debido a que la doble ligadura carbono-nitrógeno puede presentar isomería cis-trans.

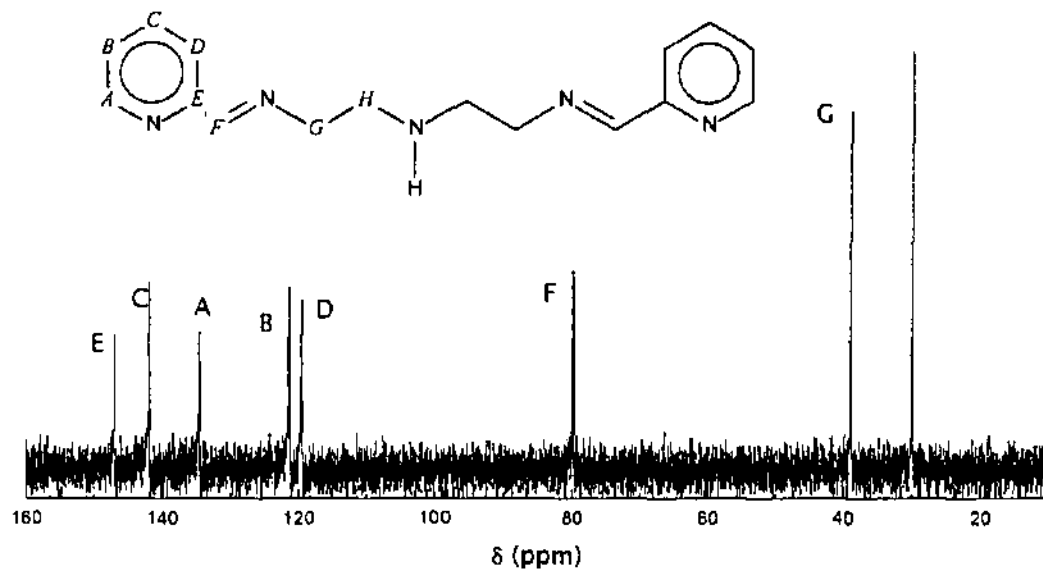


Figura 5.3.7 RMN- $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{Zn}(\text{ciclo})\text{ClZnCl}_3]$  en  $\text{DCl}/20\%$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .

Tabla 5.3.7 Asignación de señales y constantes de acoplamiento en el espectro de RMN-<sup>13</sup>C para el compuesto [Zn(ciclo)ClZnCl<sub>3</sub>].

Desplazamiento químico (ppm)	Carbono	Desplazamiento químico (ppm)	Carbono
146.9	E	119.4	D
141.8	C	79.7	F
134.4	A	38.7	G
121.2	B	29.7	H

La RMN-<sup>1</sup>H obtenida en DMSO-d<sub>6</sub>, presenta una gran cantidad de señales de diferentes intensidades, por lo que es evidente que el producto se descompone en este disolvente, la integración nos indica que tenemos dos productos principales. Uno de ellos, que representa el 67%, corresponde a la estructura determinada por rayos X y el segundo, que representa el 18% presenta las mismas señales que el compuesto [Zn(biciclo)Cl<sub>2</sub>], presentado más adelante, como se puede ver en la siguiente figura:

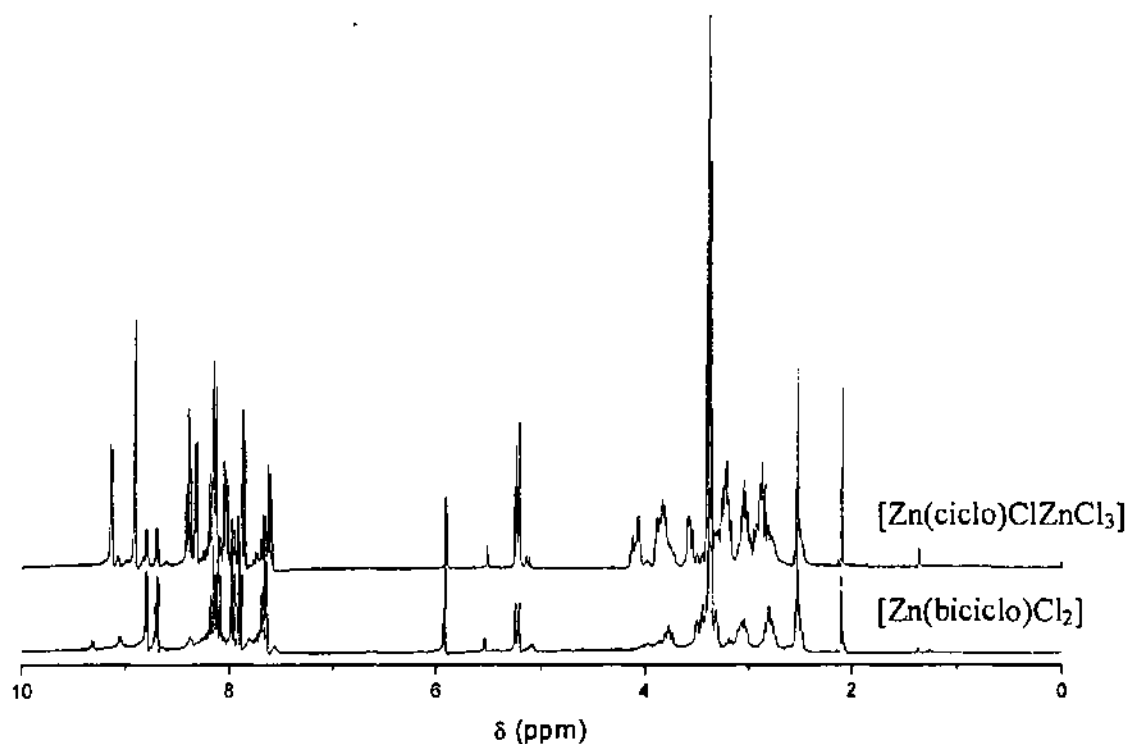


Figura 5.3.8 RMN-<sup>1</sup>H de los compuestos [Zn(ciclo)ClZnCl<sub>3</sub>] y [Zn(biciclo)Cl<sub>2</sub>] en DMSO-d<sub>6</sub>.

El análisis de las señales asignadas al compuesto  $[\text{Zn}(\text{biciclo})\text{Cl}_2]$  puede verse en la página 76, en la siguiente tabla se presenta la asignación de las señales del compuesto  $[\text{Zn}(\text{ciclo})\text{ClZnCl}_3]$ .

Tabla 5.3.8 Asignación de señales y constantes de acoplamiento en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Zn}(\text{ciclo})\text{ClZnCl}_3]$ .

Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad de la señal	Protón	Integración	Constantes de acoplamiento (Hz)
9.1	2	1	1	$J_{1-2}=4.8$
8.88	1	5		
8.36	2*2*2	3	1	$J_{2-3}=7.8, J_{3-4}=7.8,$ $J_{1-3}=1.5$
8.29	2	19	1	$J_{18-19}=4.8$
8.13	2*2*2	17	1	$J_{17-18}=7.8, J_{17-16}=7.8,$ $J_{17-19}=1.5$
8.1	2	4	1	$J_{4-3}=7.8$
8.0	2*2*2	2	1	$J_{2-3}=7.8, J_{2-4}=7.8,$ $J_{2-1}=4.8$
7.83	2	16	1	$J_{16-17}=7.8$
7.58	2*2*2	18	1	$J_{17-18}=7.8, J_{18-19}=4.8,$ $J_{16-18}=1.5$
5.2	2	15	1	$J_{14-15}=9.3$

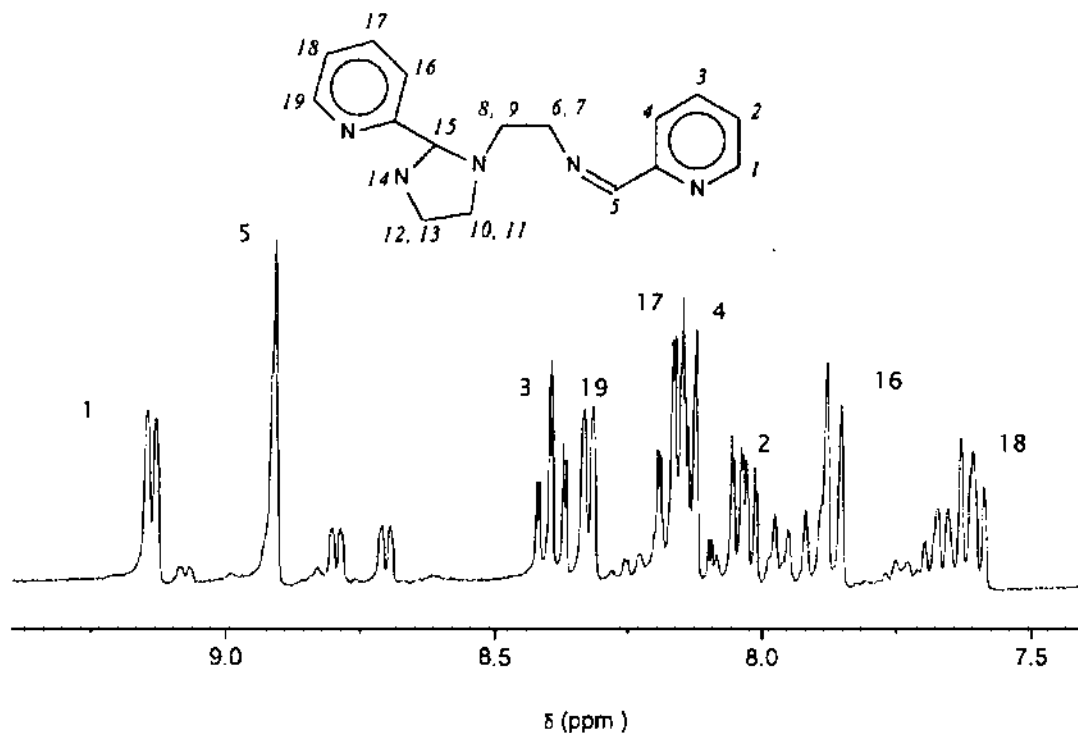


Figura 5.3.9 RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Zn}(\text{ciclo})\text{ClZnCl}_3]$  en  $\text{DCl}/20\%$  en  $\text{D}_2\text{O}$  de 7.4 a 9.8 ppm

Las constantes de acoplamiento de los protones 6-14 no se pudieron determinar porque están superpuestas las señales de los dos compuestos, sin embargo por medio del experimento COSY (Figura 5.3.10) se puede ver que las señales en 4.05 y 3.8 ppm están acopladas con el protón imínico (5), por lo que esas señales se asignan a los protones 6 y 7, de esta manera se pueden asignar las demás señales según la correlación.



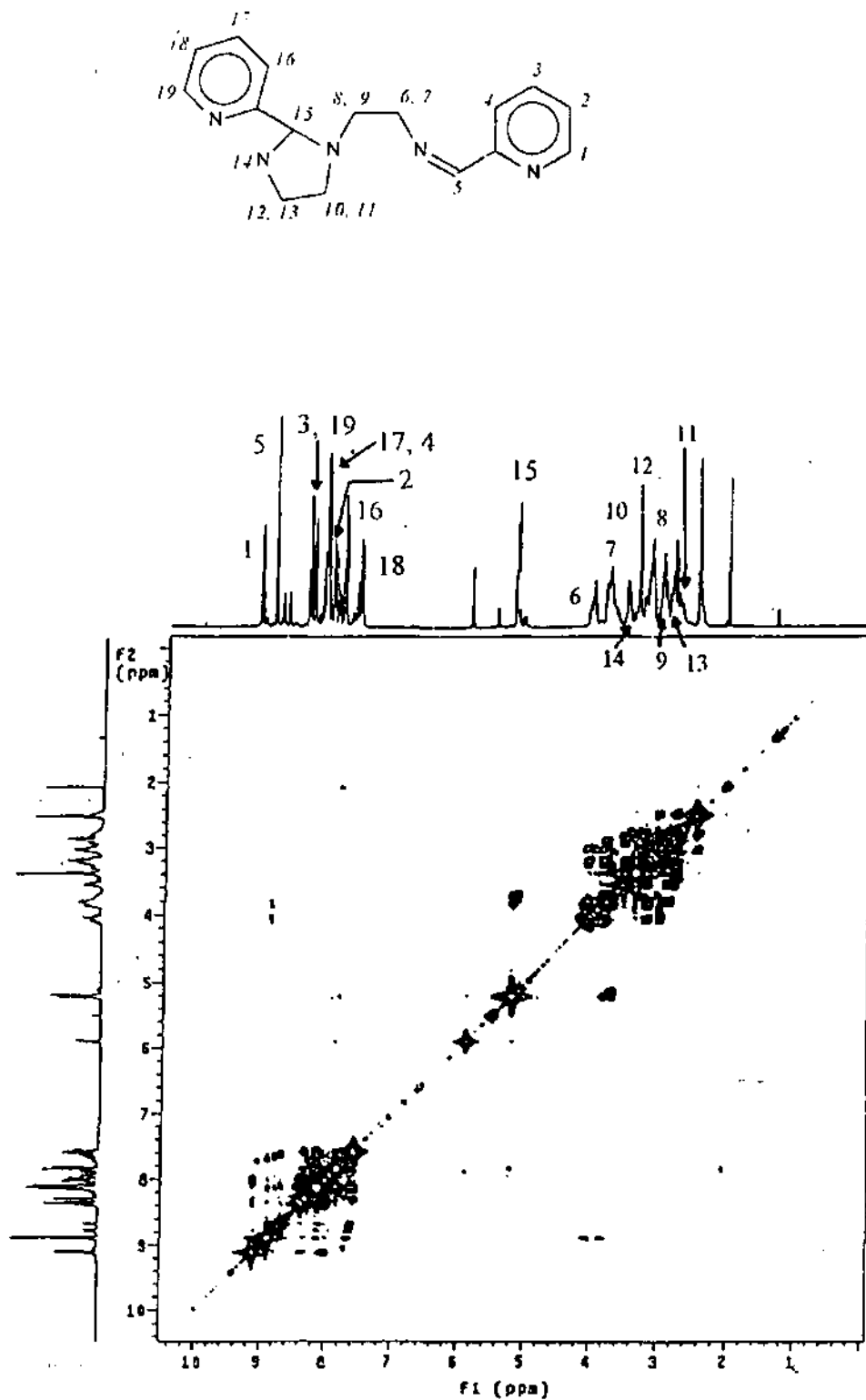


Figura 5.3.10 Experimento COSY del compuesto  $[Zn(\text{ciclo})ClZnCl_3]$  en DCl/20% en  $D_2O$

Por medio del experimento HETCOR  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  (Figura 5.3.11) se puede ver que los pares de señales asignadas a los metilenos, en efecto están enlazadas a un mismo átomo de carbono.

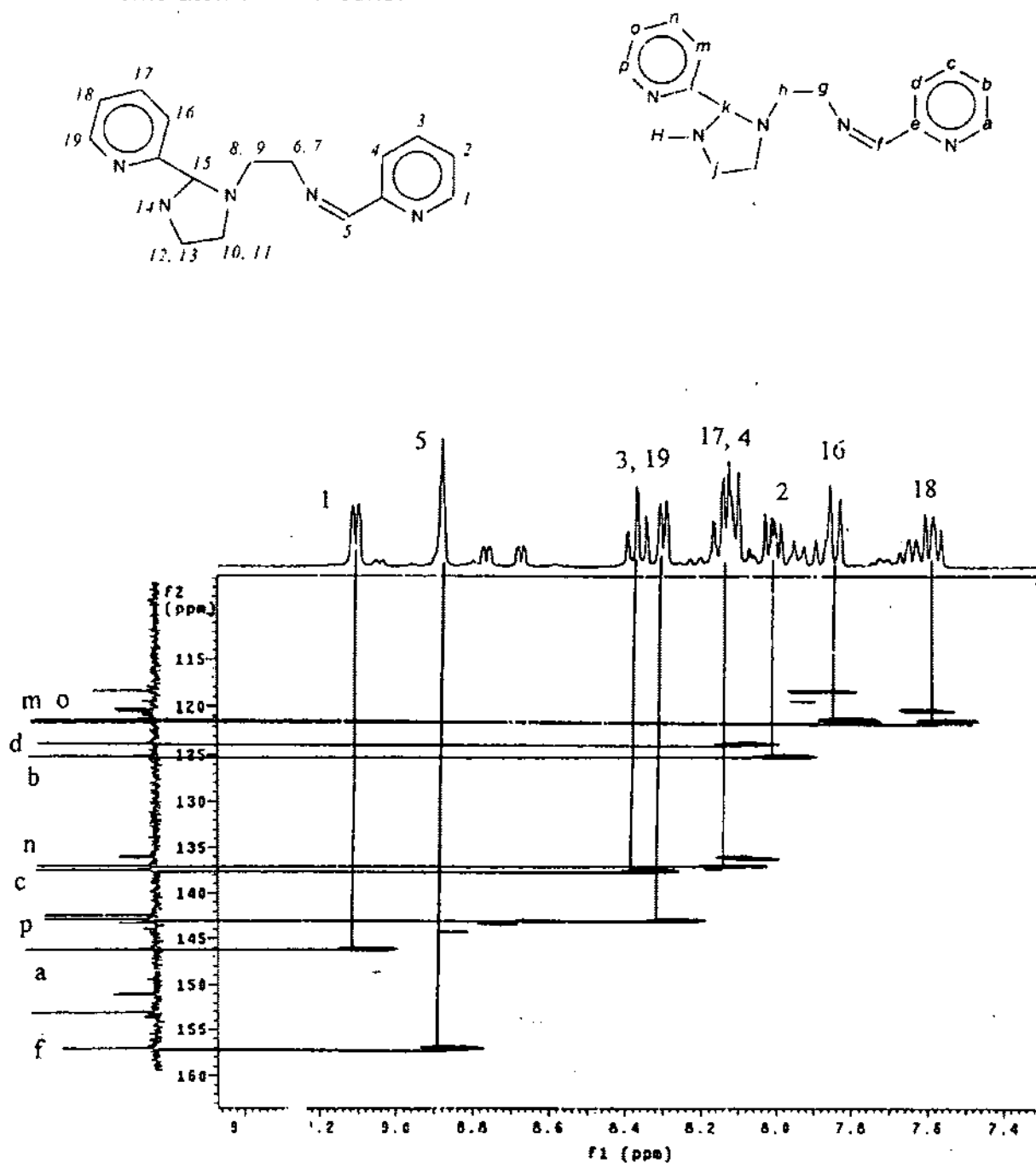


Figura 5.3.11 Experimento HETCOR  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Zn}(\text{ciclo})\text{ClZnCl}_3]$  en  $\text{DCl}/20\%$  en  $\text{D}_2\text{O}$  de 7.4-9.4 ppm

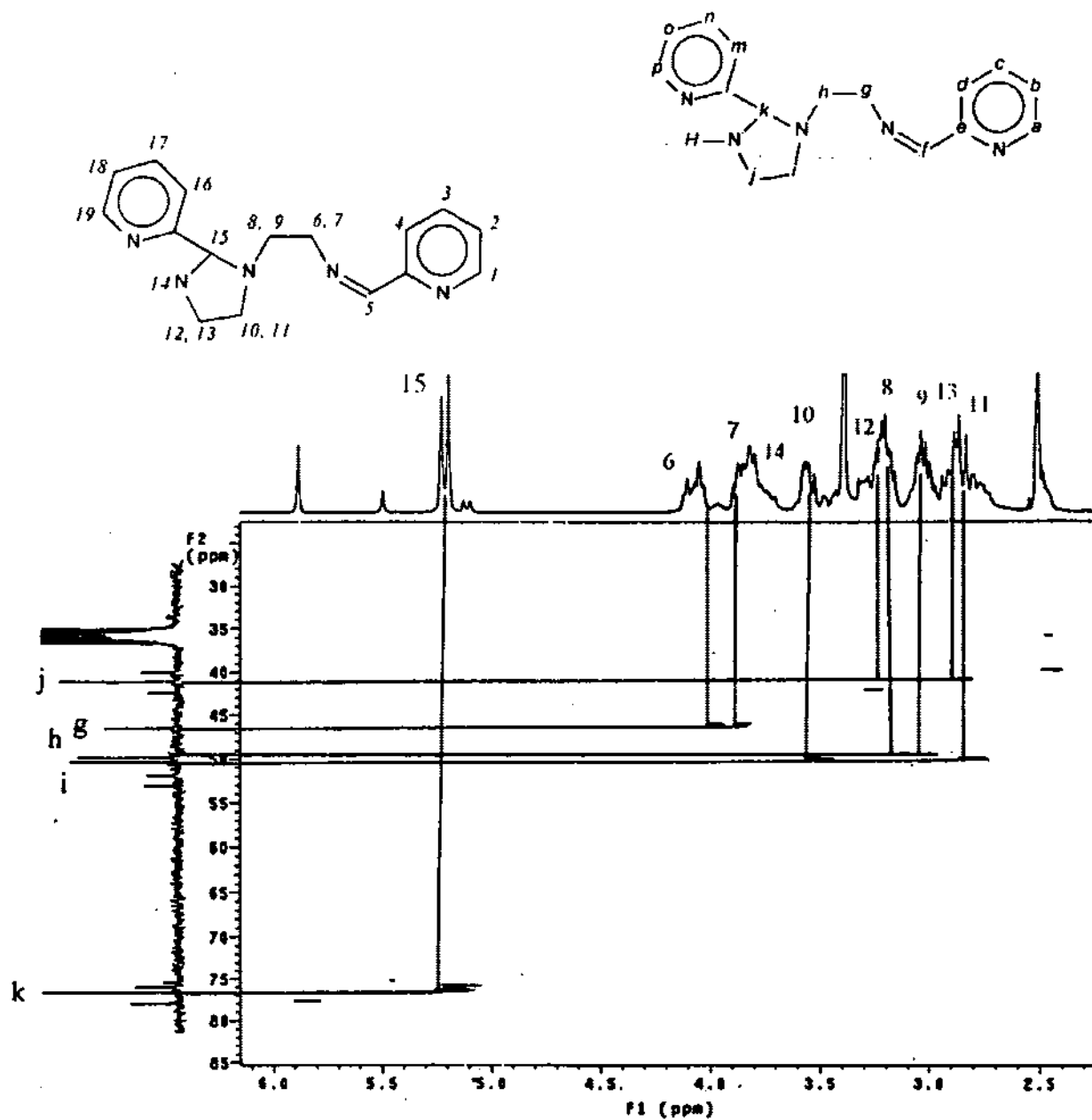


Figura 5.3.12 Experimento HETCOR  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Zn}(\text{ciclo})\text{ClZnCl}_2]$  en  $\text{DCl}/20\%$  en  $\text{D}_2\text{O}$  de 2.4-6 ppm

**Caracterización del compuesto [Zn(Di-(2-piridil)-biciclo(4.2.1<sup>1,6</sup>)-1,3,6-triazanonano)Cl<sub>2</sub>], [Zn(biciclo)Cl<sub>2</sub>].**

La difracción de rayos-X de los cristales obtenidos en la síntesis Zn-C determinó que la estructura del compuesto es la siguiente:

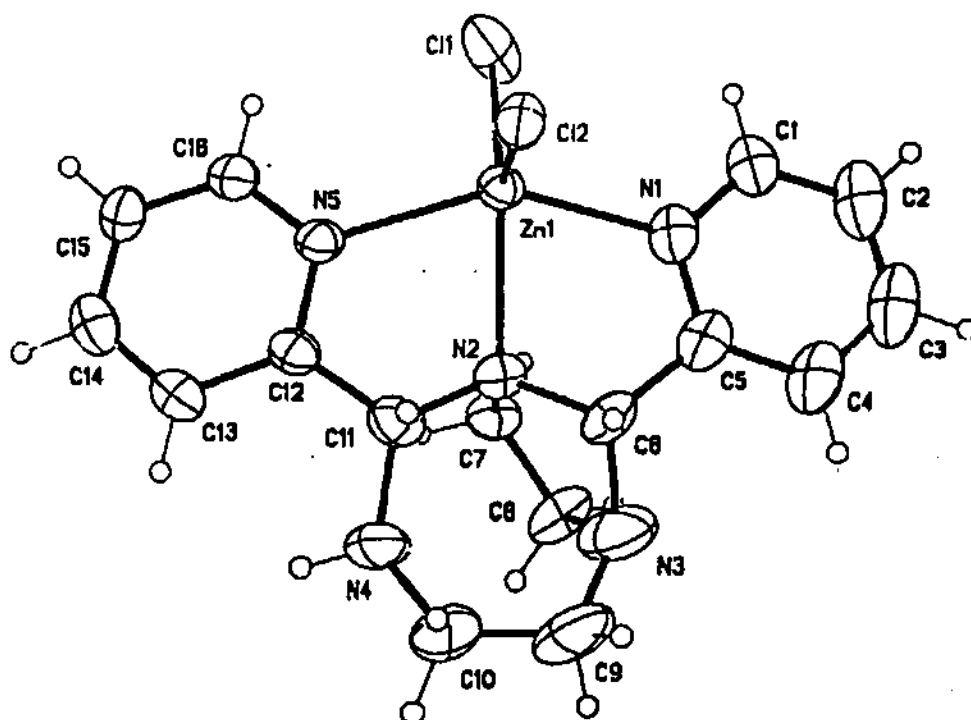


Figura 5.3.13 Estructura por difracción de rayos X del compuesto [Zn(biciclo)Cl<sub>2</sub>].

A continuación se presentan algunos datos cristalográficos:

Fórmula empírica	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> Zn <sub>1</sub>
Color	incolore
Tamaño	0.3 x 0.25 x 0.15 mm <sup>3</sup>
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
Dimensiones de la	<i>a</i> = 8.6550(14) <i>b</i> = 14.4735(19) <i>c</i> = 14.073(2) Å

celda unitaria	$\beta = 97.327(11)^\circ$
Volumen	$1748.5(4) \text{ \AA}^3$
Z	4
Masa molecular	417.63
Densidad	$1.586 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

En la figura 5.3.14 se muestra el diagrama de empaquetamiento de la celda unitaria.

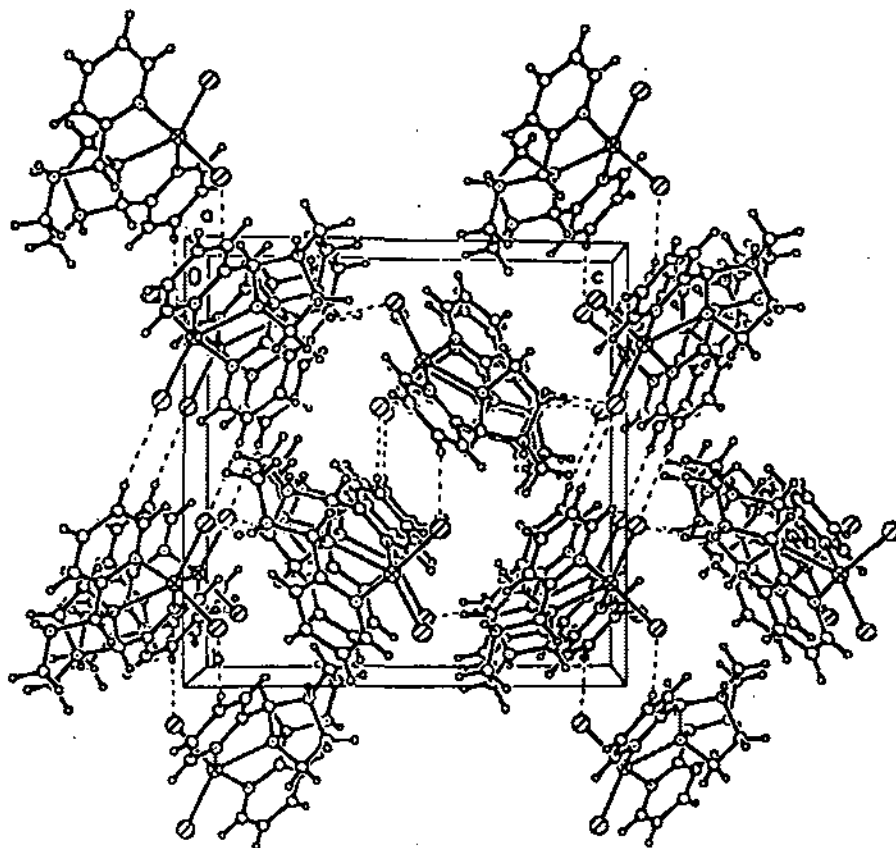


Figura 5.3.14 Diagrama de empaquetamiento de la celda unitaria del compuesto  $[\text{Zn}(\text{biciclo})\text{Cl}_2]$ .

En las tablas 5.3.1 y 5.3.2 se presentan las longitudes y ángulos de enlace del compuesto [Zn(biciclo)Cl<sub>2</sub>].

Tabla 5.3.9 Longitudes de enlace (Å)

Zn(1)-N(1)	2.179(7)	N(5)-C(16)	1.337(10)
Zn(1)-N(2)	2.179(6)	N(5)-C(12)	1.351(9)
Zn(1)-N(5)	2.204(6)	C(1)-C(2)	1.357(14)
Zn(1)-Cl(1)	2.264(3)	C(2)-C(3)	1.363(17)
Zn(1)-Cl(2)	2.279(2)	C(3)-C(4)	1.360(15)
N(1)-C(5)	1.329(12)	C(4)-C(5)	1.382(13)
N(1)-C(1)	1.355(10)	C(5)-C(6)	1.521(13)
N(2)-C(6)	1.456(11)	C(7)-C(8)	1.465(18)
N(2)-C(7)	1.474(10)	C(7)-C(8')	1.60(3)
N(2)-C(11)	1.480(11)	C(9)-C(10)	1.486(9)
N(3)-C(9)	1.460(14)	C(11)-C(12)	1.490(12)
N(3)-C(6)	1.462(12)	C(12)-C(13)	1.394(11)
N(3)-C(8)	1.514(9)	C(13)-C(14)	1.366(13)
N(4)-C(10)	1.413(17)	C(14)-C(15)	1.377(13)
N(4)-C(11)	1.459(14)	C(15)-C(16)	1.360(11)
N(4)-C(8')	1.466(11)		

Tabla 5.3.10. Ángulos de enlace (°)

N(1)-Zn(1)-N(2)	74.5(3)	N(1)-C(1)-C(2)	121.9(11)
N(1)-Zn(1)-N(5)	146.3(3)	C(1)-C(2)-C(3)	119.4(11)
N(2)-Zn(1)-N(5)	74.6(2)	C(4)-C(3)-C(2)	119.1(11)
N(1)-Zn(1)-Cl(1)	97.3(2)	C(3)-C(4)-C(5)	119.9(12)
N(2)-Zn(1)-Cl(1)	138.85(19)	N(1)-C(5)-C(4)	120.8(10)
N(5)-Zn(1)-Cl(1)	97.06(19)	N(1)-C(5)-C(6)	116.0(8)
N(1)-Zn(1)-Cl(2)	100.11(19)	C(4)-C(5)-C(6)	123.2(10)
N(2)-Zn(1)-Cl(2)	106.45(18)	N(2)-C(6)-N(3)	104.4(8)
N(5)-Zn(1)-Cl(2)	101.28(19)	N(2)-C(6)-C(5)	108.3(7)
Cl(1)-Zn(1)-Cl(2)	114.69(11)	N(3)-C(6)-C(5)	108.8(8)
C(5)-N(1)-C(1)	118.8(8)	C(8)-C(7)-N(2)	104.0(8)
C(5)-N(1)-Zn(1)	115.1(6)	C(8)-C(7)-C(8')	72.3(16)
C(1)-N(1)-Zn(1)	125.9(7)	N(2)-C(7)-C(8')	90.1(9)
C(6)-N(2)-C(7)	106.0(7)	C(7)-C(8)-N(3)	108.4(11)
C(6)-N(2)-C(11)	113.4(7)	N(4)-C(8')-C(7)	123.1(19)
C(7)-N(2)-C(11)	108.9(6)	N(3)-C(9)-C(10)	117.9(11)
C(6)-N(2)-Zn(1)	108.6(5)	N(4)-C(10)-C(9)	117.6(13)
C(7)-N(2)-Zn(1)	112.2(5)	N(4)-C(11)-N(2)	110.7(10)
C(11)-N(2)-Zn(1)	107.9(5)	N(4)-C(11)-C(12)	111.4(8)
C(9)-N(3)-C(6)	112.3(10)	N(2)-C(11)-C(12)	109.7(7)
C(9)-N(3)-C(8)	117.9(13)	N(5)-C(12)-C(13)	120.6(9)
C(6)-N(3)-C(8)	102.6(10)	N(5)-C(12)-C(11)	115.6(7)

Tabla 5.3.10. Ángulos de enlace (°) (Continuación)

C(10)-N(4)-C(11)	115.2(13)	C(13)-C(12)-C(11)	123.7(8)
C(10)-N(4)-C(8')	116(2)	C(14)-C(13)-C(12)	119.4(8)
C(11)-N(4)-C(8')	89.8(13)	C(13)-C(14)-C(15)	119.6(9)
C(16)-N(5)-C(12)	118.5(7)	C(16)-C(15)-C(14)	118.4(10)
C(16)-N(5)-Zn(1)	126.9(5)	N(5)-C(16)-C(15)	123.4(8)
C(12)-N(5)-Zn(1)	114.5(6)		

El centro metálico es pentacoordinado, está unido a dos átomos de cloro y a tres átomos de nitrógeno y, como se puede ver en la figura 5.3.15, presenta una geometría intermedia entre una bipirámide trigonal y una pirámide de base cuadrada.

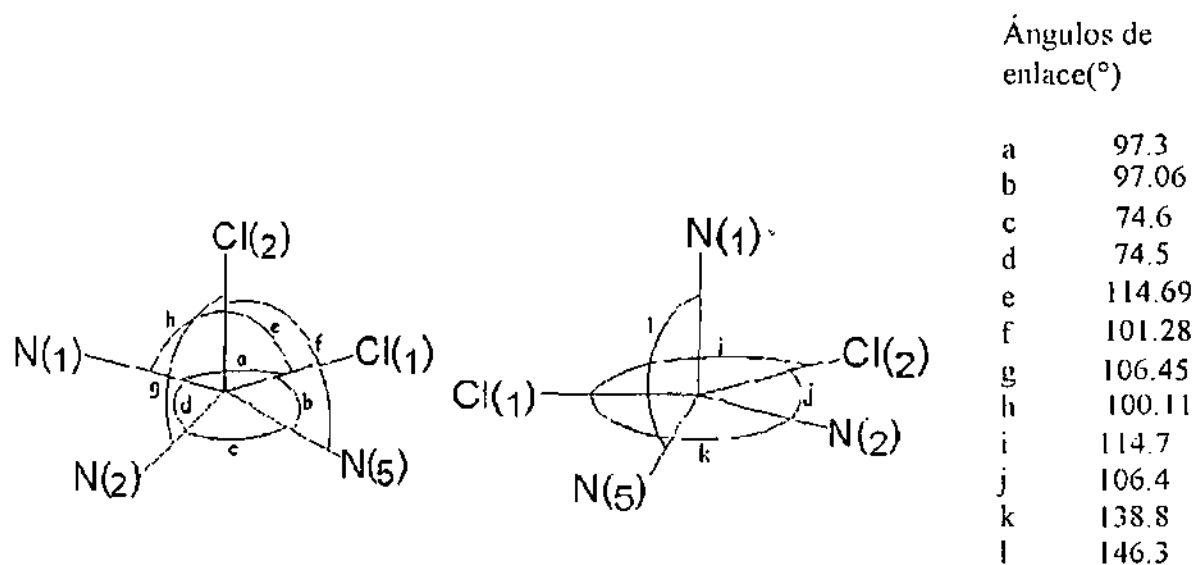
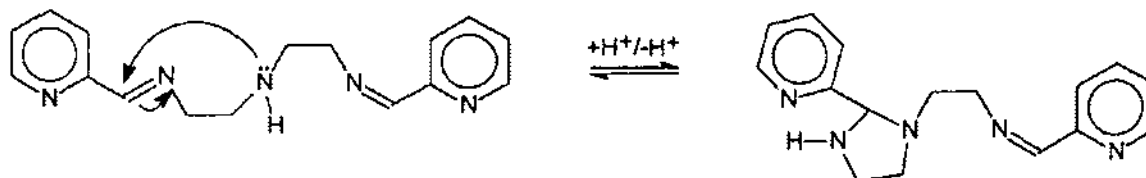
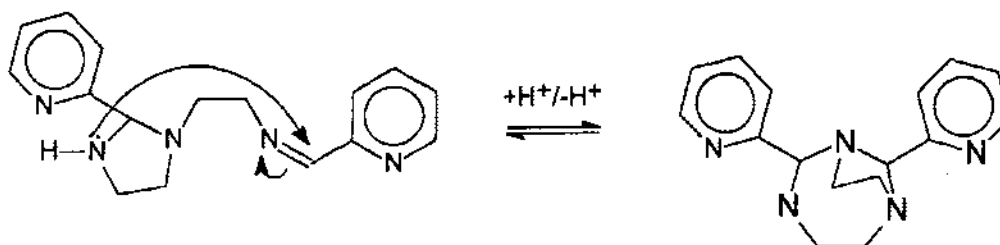


Figura 5.3.15 Longitudes y ángulos de enlace de la esfera de coordinación del compuesto [Zn(biciclo)Cl<sub>2</sub>].

Se propone que el mecanismo de formación de este compuesto a partir del picdiimín consta de dos pasos, el primero de los cuales consiste en un ataque nucleofílico por parte de la amina al carbono deficiente de electrones de la doble ligadura carbono-nitrógeno



Como se mencionó en la sección anterior, esta primera ciclización se lleva a cabo al disolver el ligante, no es necesaria la participación del metal. El segundo paso del mecanismo consiste en un segundo ataque nucleofílico, en el que se forma un nuevo ciclo



Este segundo paso no se lleva a cabo en ausencia del metal, es muy probable que al coordinarse el ligante al zinc, éste ejerza un efecto de hormado que acerca el centro deficiente de electrones a la amina y facilita el ataque nucleofílico.

El análisis elemental de los compuestos corresponde a la estructura determinada, como podemos ver en la siguiente tabla:

Tabla 5.3.11 Análisis elemental de los productos de las síntesis Zn-A y Zn-C.

Elemento	Hidrógeno	Carbono	Nitrógeno
[Zn(biciclo)Cl <sub>2</sub> ]	4.59	46.01	16.77
Producto de la síntesis Zn-A	4.82	46.57	16.90
Producto de la síntesis Zn-C	4.83	46.85	17.26



A continuación se presenta la asignación de las bandas en el espectro de IR (Figura 5.3.16) para este compuesto, podemos notar que, con respecto al espectro IR del ligante, desapareció la banda en  $1648\text{ cm}^{-1}$  asignada a la vibración de elongación de la doble ligadura carbono-nitrógeno.

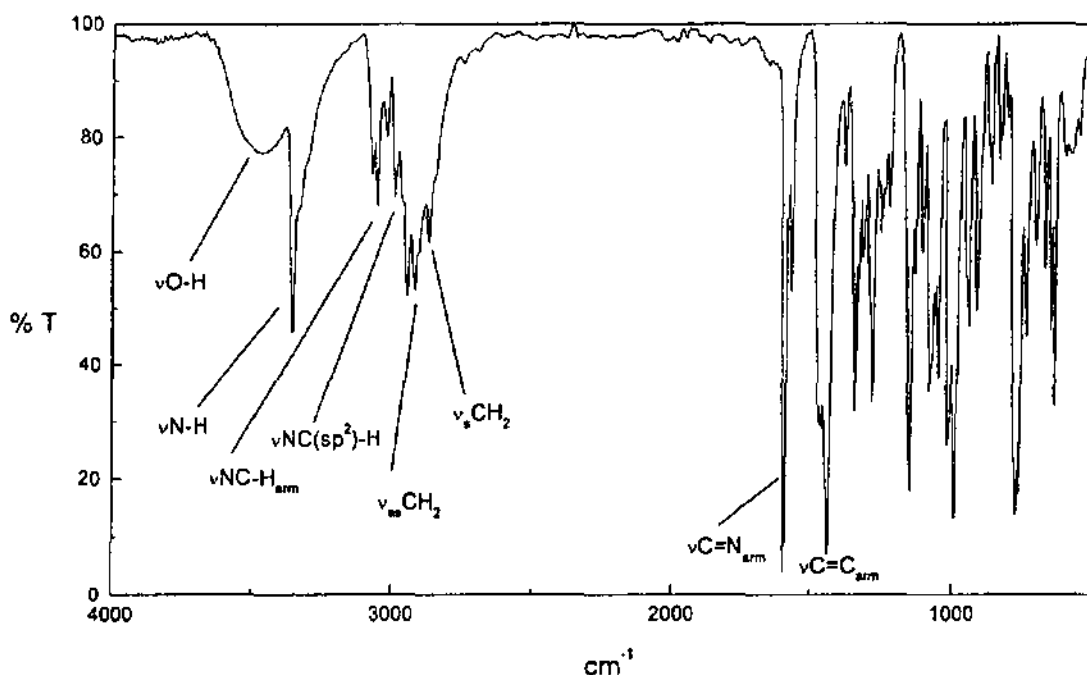


Figura 5.3.16. Espectro IR del compuesto  $[\text{Zn}(\text{biciclo})\text{Cl}_2]$ .

Tabla 5.3.12 Asignación de bandas en el espectro IR de los compuestos  $[\text{Zn}(\text{biciclo})\text{Cl}_2]$   $[\text{Zn}(\text{ciclo})\text{ClZnCl}_3]$  y ligante.

Ligante	Banda (cm-1)		Asignación
	$[\text{Zn}(\text{ciclo})\text{ClZnCl}_3]$	$[\text{Zn}(\text{biciclo})\text{Cl}_2]$	
3396	3463	3396	$\nu\text{O-H}$
3296		3359	$\nu\text{N-H}$
	3180		$\nu(\text{N=C})\text{-H}$
3054, 3008	3050, 3081	3056, 3022	$\nu\text{NC-H}_{\text{arm}}$
2934, 2882	2977 (2)	2948	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$
2840 (2)	2905, 2881	2869	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$
1648	1667		$\nu\text{C=N}$
1588	1609	1601	$\nu\text{C=N}_{\text{arm}}$

Tabla 5.3.12 Asignación de bandas en el espectro IR de los compuestos  $[Zn(\text{biciclo})Cl_2]$   $[Zn(\text{ciclo})ClZnCl_3]$  y ligante. (Continuación)

Ligante	Banda (cm <sup>-1</sup> )		Asignación
	$[Zn(\text{ciclo})ClZnCl_3]$	$[Zn(\text{biciclo})Cl_2]$	
1568	1597, 1571, 1481	1573, 1471	$\nu C=C_{\text{arm}}$
1436, 1468	1444	1438	$\delta CH_2$
774	776	777	$\pi_{Ar-H}$

$\nu$  elongación     $\delta$  deformación     $\pi$  deformación fuera del plano.

En el espectro de masas, obtenido por FAB(+) de una muestra del compuesto en una matriz de alcohol 3-nitrobencílico, después de descartar las señales correspondientes a la matriz, no se encuentra la señal correspondiente al ion molecular  $[Zn(\text{biciclo})Cl_2]^+$  (p. m.=415), pero se pudieron asignar las demás señales a dos fragmentos de la molécula.

Tabla 5.3.13 Asignación de señales en espectro de masas para el compuesto  $[Zn(\text{biciclo})Cl_2]$ .

m/z	Fragmento
380	$[Zn(\text{biciclo})Cl]^+$
345	$[Zn(\text{biciclo})]^+$

En la siguiente figura presentamos una ampliación de la sección que corresponde a la zona de protones alifáticos en la RMN-<sup>1</sup>H con las asignaciones hechas para cada protón de la molécula. La señal asignada al protón 5 es un doblete porque se acopla con el protón 15, el cual a su vez está acoplado con los protones 13 y 14.

La quiralidad de los átomos de nitrógeno II y IV ocasiona que los protones metilénicos sean diastereotópicos, es decir que, por estar en diferentes ambientes, tengan diferentes desplazamientos e incluso presenten acoplamiento entre ellos.

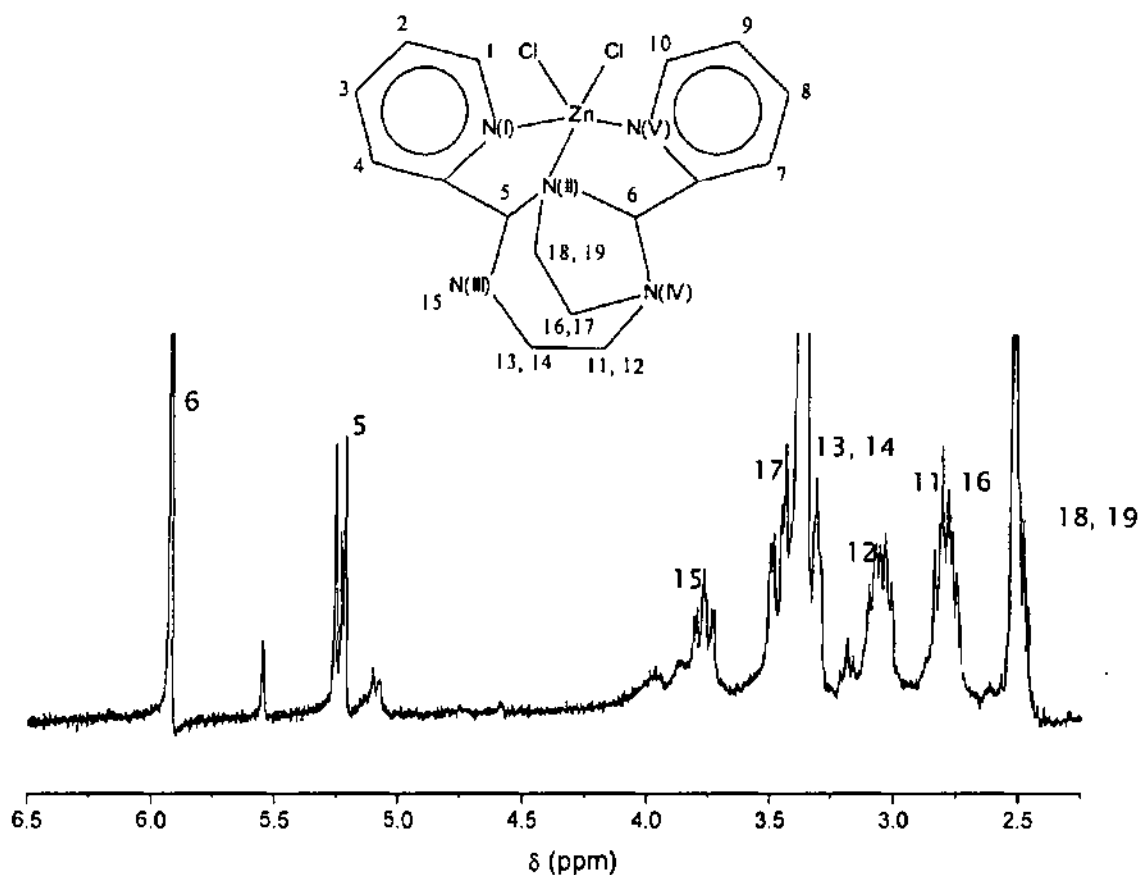


Figura 5.3.17 RMN-<sup>1</sup>H del compuesto [Zn(biciclo)Cl<sub>2</sub>] en DMSO-d<sub>6</sub> de 2.3-6.5 ppm

En el experimento COSY (Figura No.5.3.18) podemos determinar cuales son los acoplamientos entre estas señales, vemos que la señal asignada al protón 5 es un doblete porque éste está acoplado con el protón aminico en la posición adyacente (15), el cual a su vez está acoplado con los protones 13 y 14.

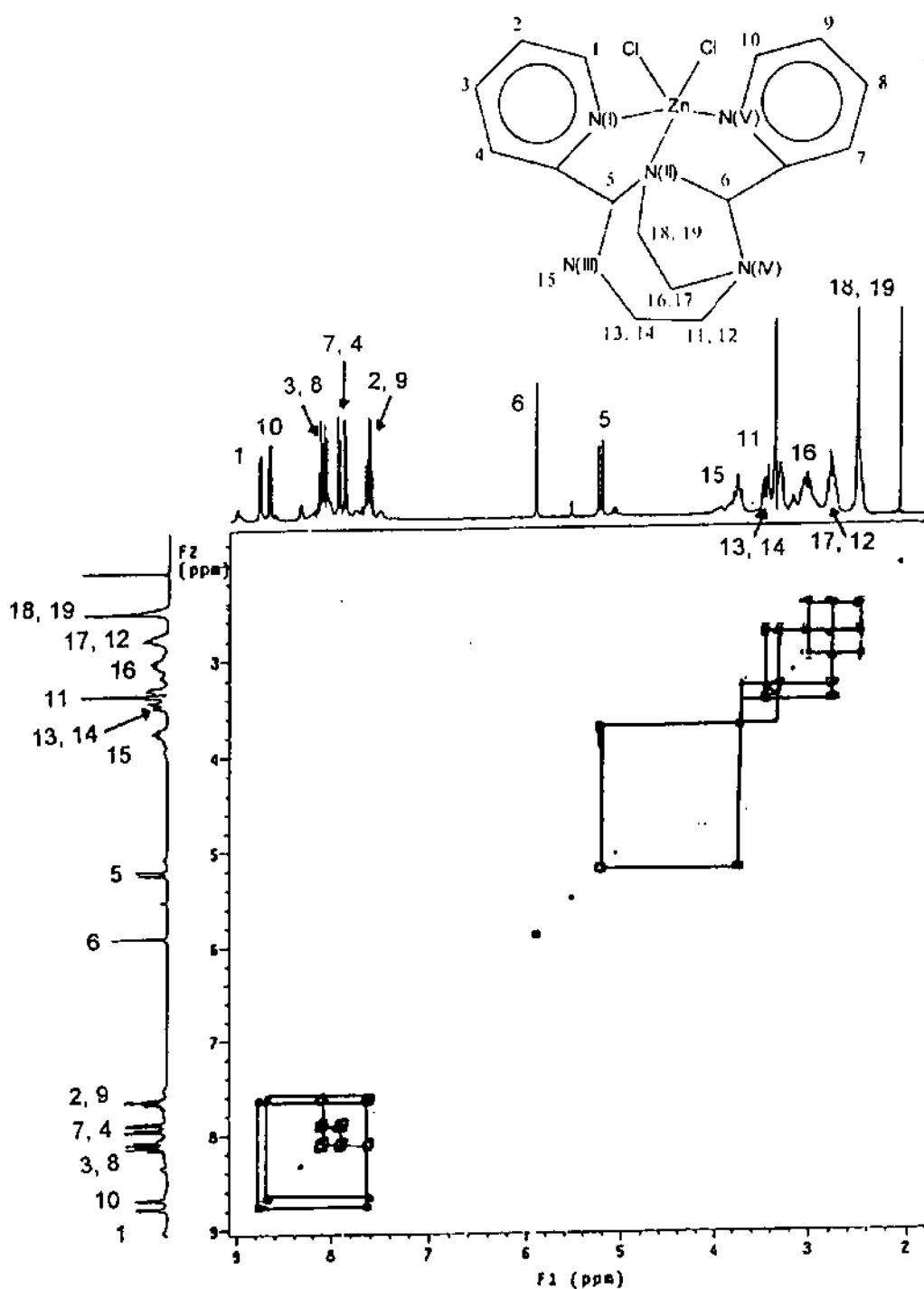


Figura 5.3.18 Experimento COSY del compuesto  $[Zn(biciclo)Cl_2]$  en  $DMSO-d_6$

En la zona de los protones aromáticos se distinguen dos grupos de señales correspondientes a las dos piridinas de la molécula:

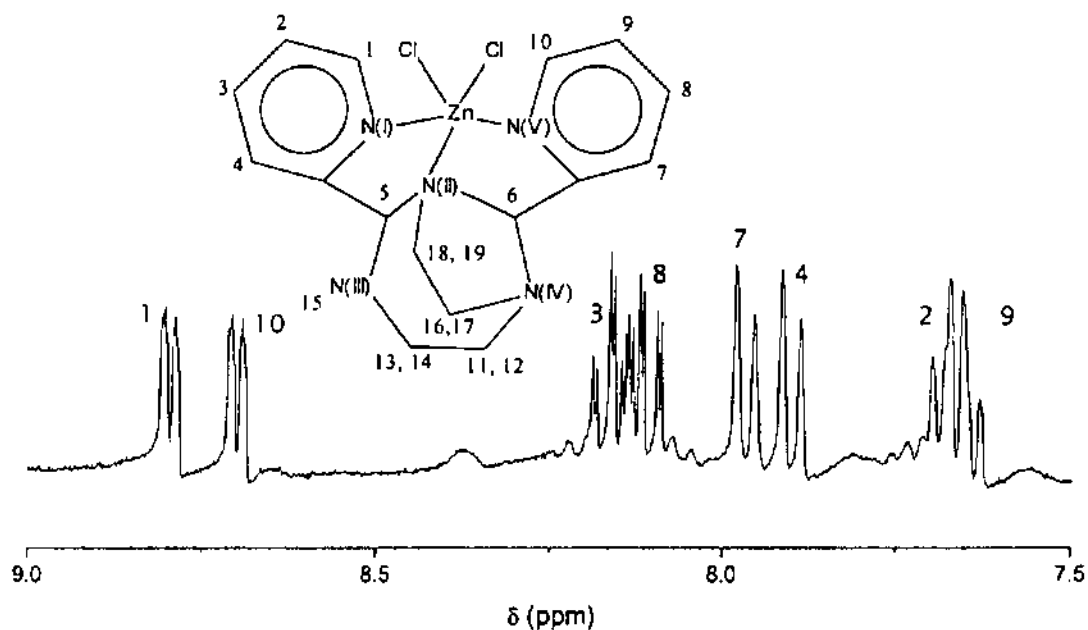


Figura 5.3.19 RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Zn}(\text{biciclo})\text{Cl}_2]$  en  $\text{DMSO-d}_6$  de 7.5-9 ppm

En las siguientes tablas se presentan la asignación y las constantes de acoplamiento de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

Tabla 5.3.14 Asignación de señales y constante de acoplamiento en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Zn}(\text{biciclo})\text{Cl}_2]$ .

Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad de la señal	Protón	Integración	Constantes de acoplamiento (Hz)
8.76	2	1	1	$J_{1,2}=5.4$
8.66	2	10	1	$J_{10,9}=5.4$
8.12	2*2*2	3	1	$J_{2,3}=7.8, J_{3,4}=7.8,$ $J_{1,3}=1.8$
8.08	2*2*2	8	1	$J_{7,8}=7.8, J_{8,9}=7.8,$ $J_{8,10}=1.8$
7.93	2	4	1	$J_{4,3}=7.8$
7.87	2	7	1	$J_{7,8}=7.8$
7.64	2*2	2	1	$J_{1,2}=5.4$
7.62	2*2	9	1	$J_{8,9}=7.8, J_{9,10}=5.4$

Tabla 5.3.14 Asignación de señales y constante de acoplamiento en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto [Zn(biciclo)Cl<sub>2</sub>]. (Continuación)

Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad de la señal	Protón	Integración	Constantes de acoplamiento (Hz)
5.89	1	6	1	
5.19	2	5	1	$J_{5-15} = 11.7$
3.73	2*2*2	15	1	$J_{5-15} = 11.7, J_{13-15} = 9,$ $J_{14-15} = 3.9$
3.43	2*2*2	17	1	$J_{16-17} = 12, J_{17-18} = 6,$ $J_{17-19} = 6$
3.29	-	13, 14	-	
3.01	2*2*2	12	1	$J_{11-12} = 18, J_{12-13} = 6.9,$ $J_{12-14} = 6.9$
2.78	2*2*2	11	1	$J_{11-12} = 18, J_{11-13} = 6.9,$ $J_{11-14} = 6.9$
2.74	2*2*2	16	1	$J_{16-17} = 12, J_{16-18} = 6,$ $J_{8-10} = 6$
2.45	-	18, 19	-	

Tabla 5.3.15 Asignación de señales y constante de acoplamiento en el espectro de RMN-<sup>13</sup>C del compuesto [Zn(biciclo)Cl<sub>2</sub>].

Desplazamiento químico (ppm)	Carbono	Desplazamiento químico (ppm)	Carbono
155	e, h	80	f
147	a, l	56	p
140	c, j	55	m
124	b, k	46	o
122	d, i	44	q
82	g		

Por medio del experimento HETCOR  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  podemos confirmar cuales son los pares de señales de protón asignadas a cada metileno, es decir, a un mismo átomo de carbono y confirmamos que la señal en 3.73 ppm corresponde a un protón aminico (15), puesto que no está relacionada con ningún átomo de carbono. Además podemos hacer la asignación de las señales en la resonancia de  $^{13}\text{C}$ .

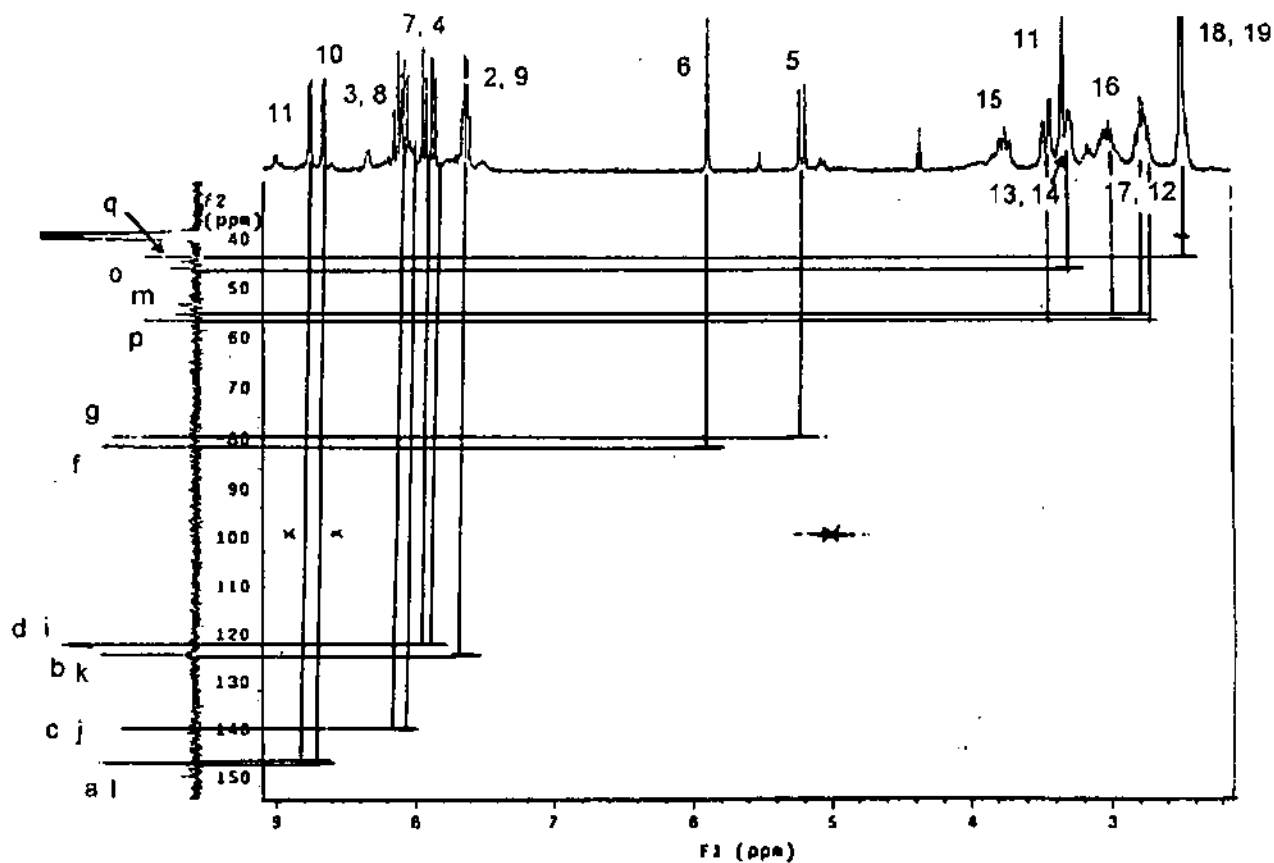


Figura 5.3.20 Experimento HETCOR  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Zn}(\text{biciclo})\text{Cl}_2]$  en  $\text{DMSO-d}_6$ .

El espectro de RMN, obtenido de una solución del compuesto en DCI/20% en D<sub>2</sub>O presenta las mismas señales que el ligante picdiimín, esto significa que también la formación del biciclo es reversible y depende de la acidez del medio. Para comprobar esto se adquirieron espectros agregando diferentes cantidades de DCI a una solución del compuesto [Zn(biciclo)Cl<sub>2</sub>] en DMSO-d<sub>6</sub>. En la figura 5.3.21 se presentan los espectros adquiridos y se puede ver que las señales van cambiando conforme aumenta la cantidad de DCI adicionada. El primer espectro corresponde al biciclo, según la asignación que se presentó en la página 65; al estudiar los espectros siguientes vemos que aparece un grupo de señales que aumenta su integración con la cantidad de ácido agregado, mientras que las del espectro original van disminuyendo.

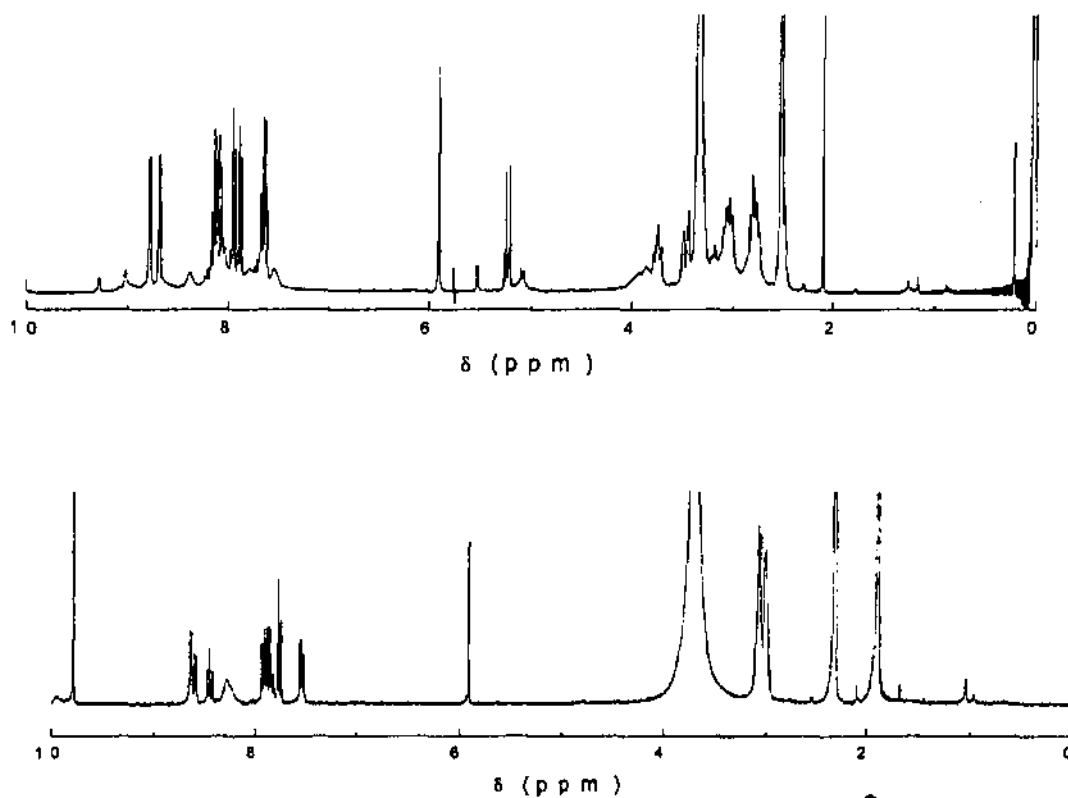


Figura 5.3.21 RMN-<sup>1</sup>H del compuesto [Zn(biciclo)Cl<sub>2</sub>] en DMSO-d<sub>6</sub> a diferentes valores de pH.



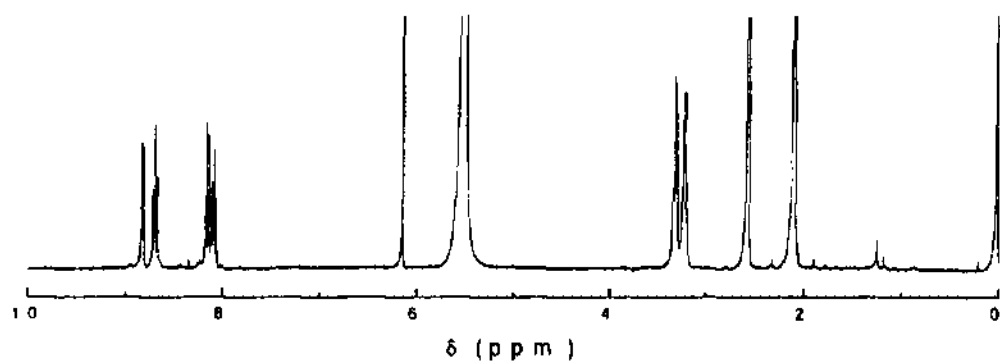
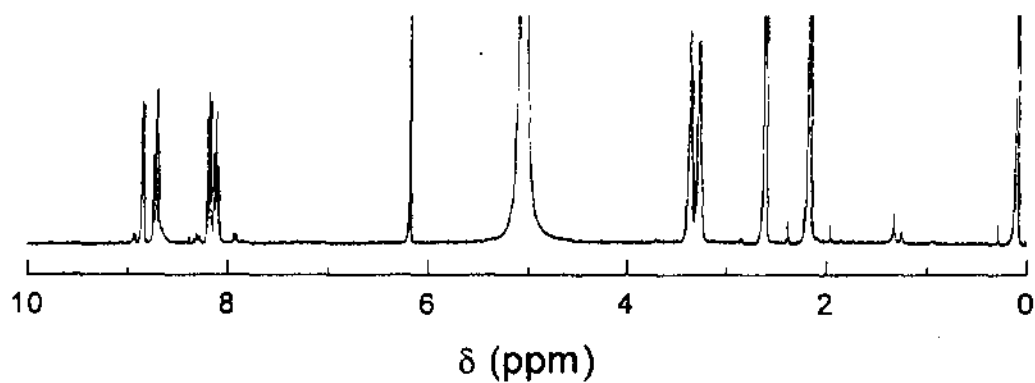
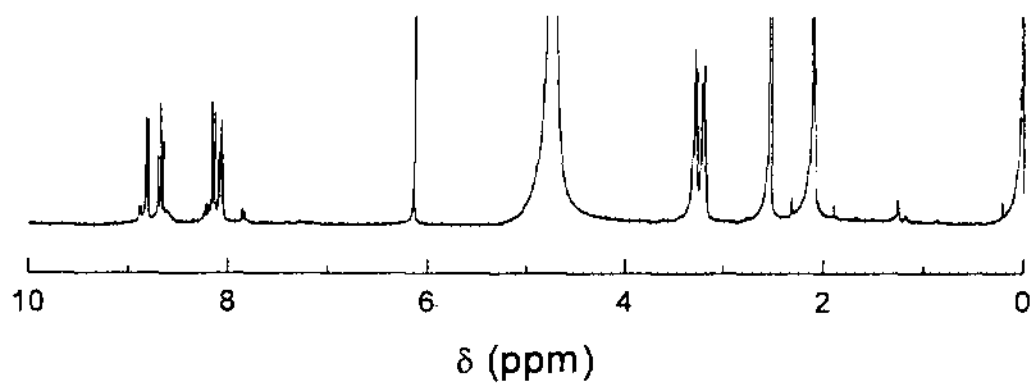


Figura 5.3.22 RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Zn}(\text{biciclo})\text{Cl}_2]$  en  $\text{DMSO-d}_6$  a diferentes valores de pH.

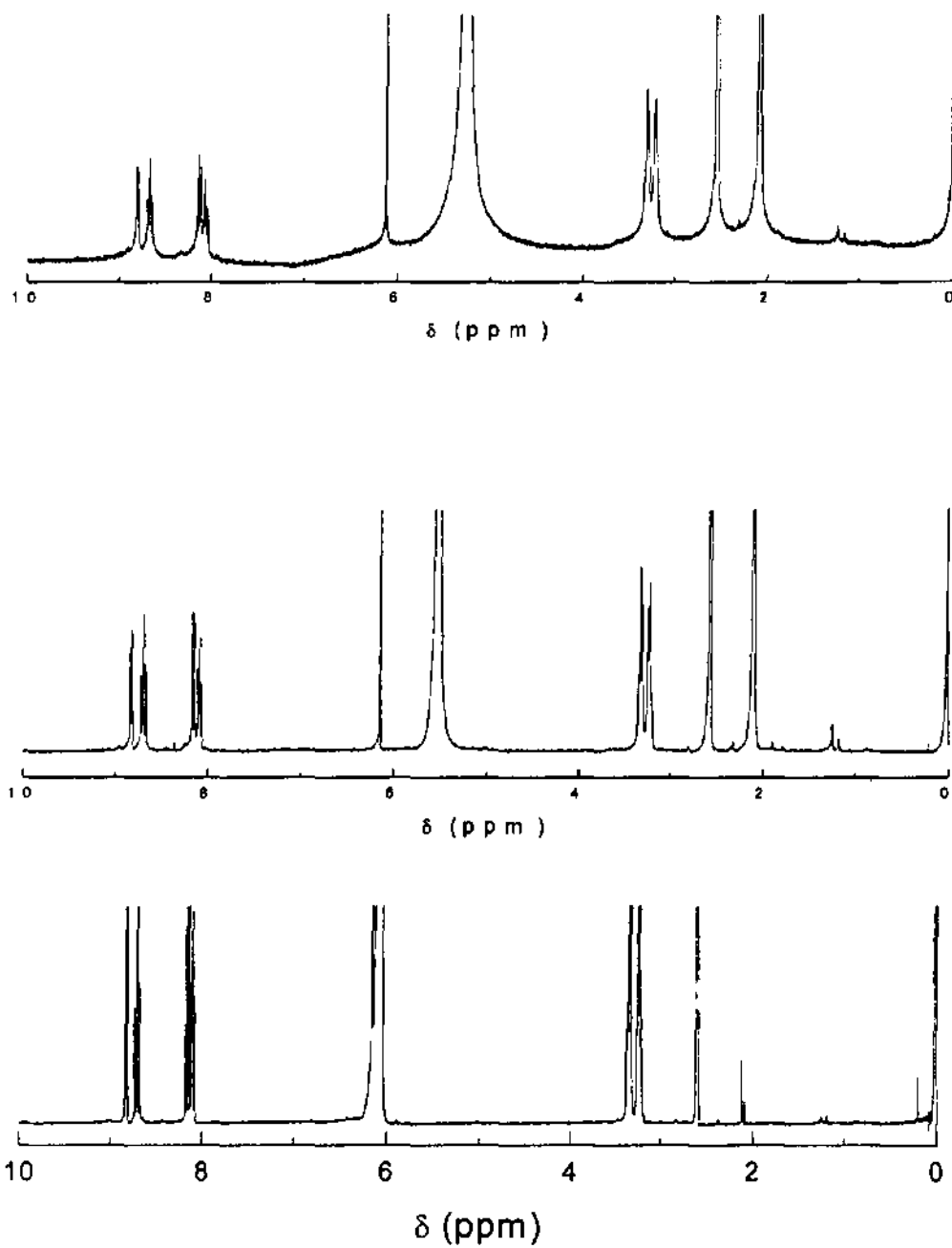


Figura 5.3.23 RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Zn}(\text{biciclo})\text{Cl}_2]$  en  $\text{DMSO-d}_6$  a diferentes valores de pH.

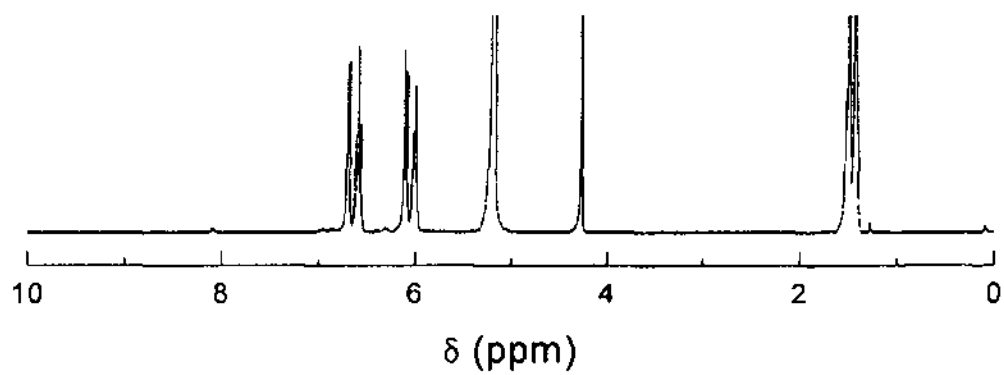


Figura 5.3.24 RMN-<sup>1</sup>H del compuesto [Zn(biciclo)Cl<sub>2</sub>] en DMSO-d<sub>6</sub> a diferentes valores de pH.

### 5.3 Compuestos de hierro

Como se mencionó en la sección 4.5 tanto los trabajos reportados en la bibliografía con ligantes de estructura similar al picdiimín como los estudios de reactividad de este ligante y los compuestos de coordinación de zinc con éste sugerían que la presencia del hierro incrementaría notablemente la reactividad del ligante.

La caracterización de los productos de esta reacción y la elucidación de los mecanismos a través de los cuales se llega a ellos deberá comprender una gran cantidad de experimentos por medio de los cuales se evalúen diversos factores que pueden influir en la reactividad. En este trabajo se presenta una primera aproximación al estudio de estos factores; los productos obtenidos en las diferentes síntesis fueron analizados por las técnicas de análisis elemental y espectroscopia de IR; de esta manera se pudieron determinar los grupos funcionales presentes en los compuestos y proponer una fórmula para ellos. Los resultados que se presentan a continuación deberán complementarse con análisis por medio de otras técnicas y experimentos bajo condiciones rigurosamente controladas para poder considerar adecuadamente caracterizado el sistema.

En los productos obtenidos de las tres primeras síntesis, la estructura del ligante es semejante a la de un compuesto con la fórmula  $\text{Fe}(\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O})(\text{B}\Phi_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  reportado por Ugalde-Saldívar<sup>(30)</sup>; obtenido como producto de la reacción del ligante picdien (Figura 5.3.1) con  $\text{Fe}(\text{DMSO})_6(\text{NO}_3)_3$  en etanol a ebullición.

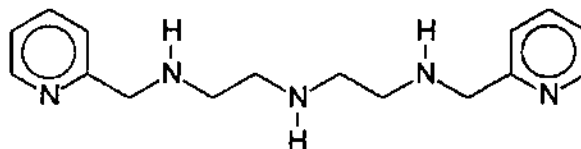
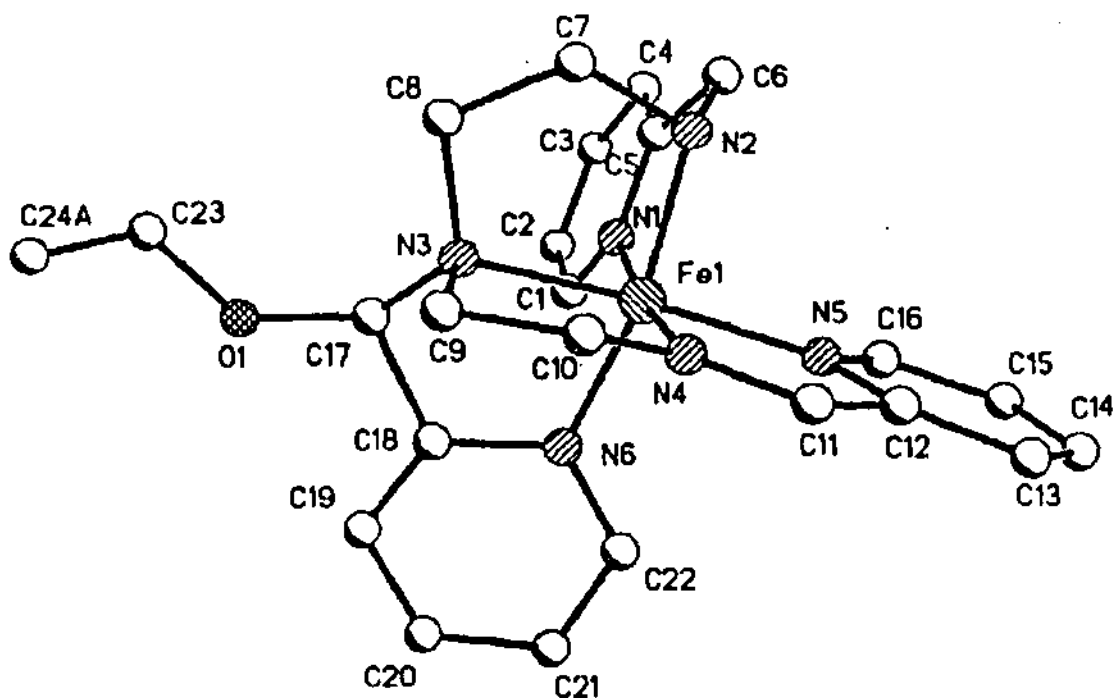
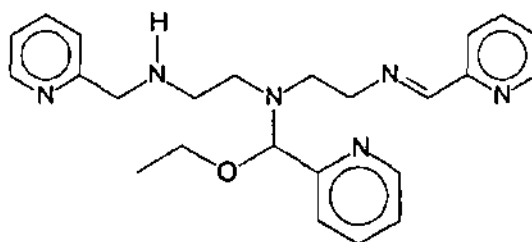


Figura 5.3.1. 1,9-bis(2-piridil)-2,5,8 triazanonano (picdien).

La estructura de este compuesto ( $\text{Fe(L)(B}\Phi_4\text{)}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) se determinó por difracción de rayos-X y es la siguiente



En esta estructura el ligante presenta una doble ligadura carbono-nitrógeno producto de la oxidación del picdien, así como la sustitución de un grupo metil(etoxi-(2-piridil)) en el nitrógeno central,



5-metil(etoxi-(2-piridil))-1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno (L)

Los espectros IR de estos tres compuestos (Fig. 5.3.2, 5.3.3, 5.3.4 y 5.3.5) son muy semejantes, se puede observar que las señales coinciden en frecuencia, aunque varían en intensidad.

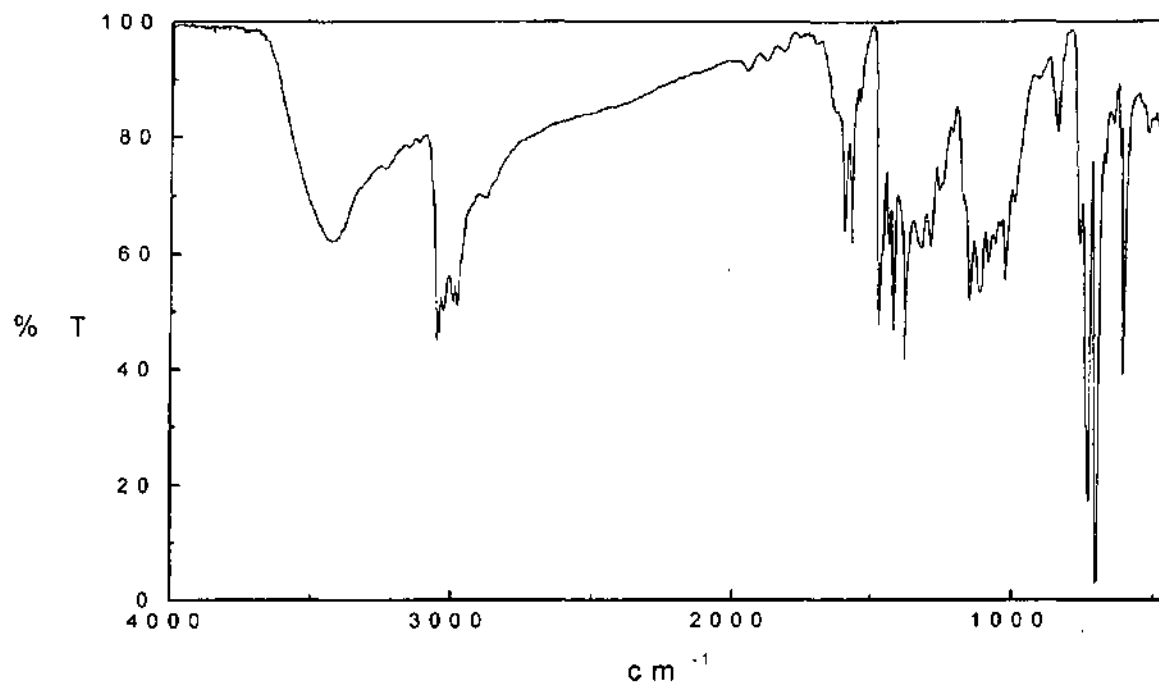
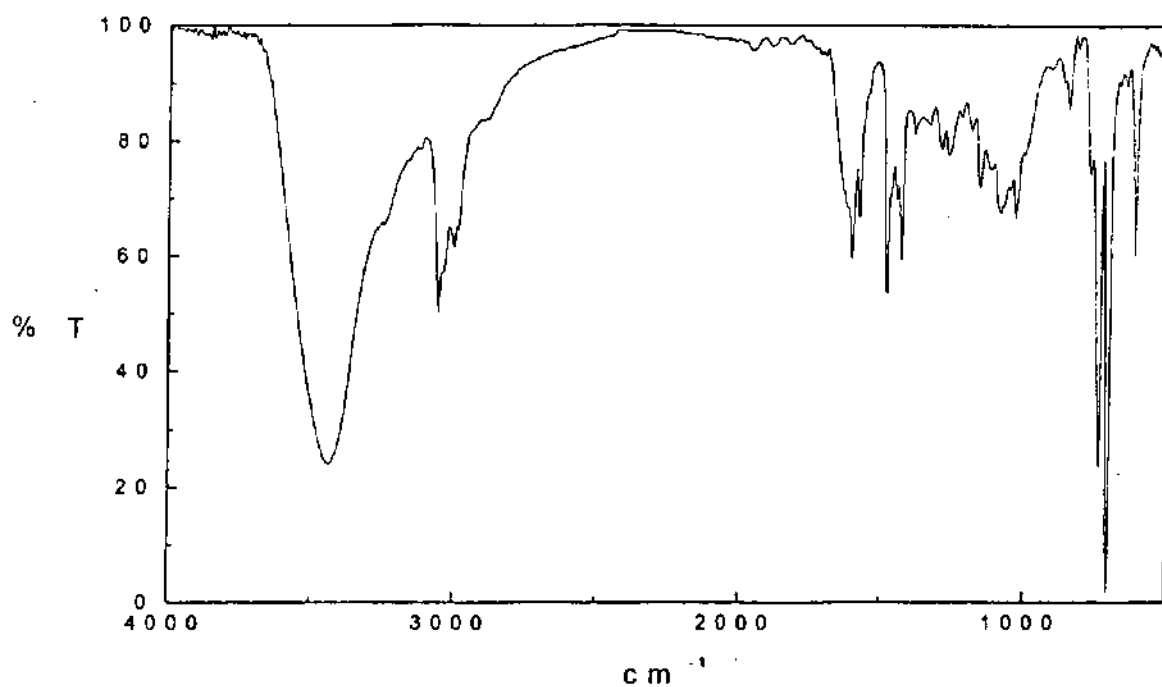
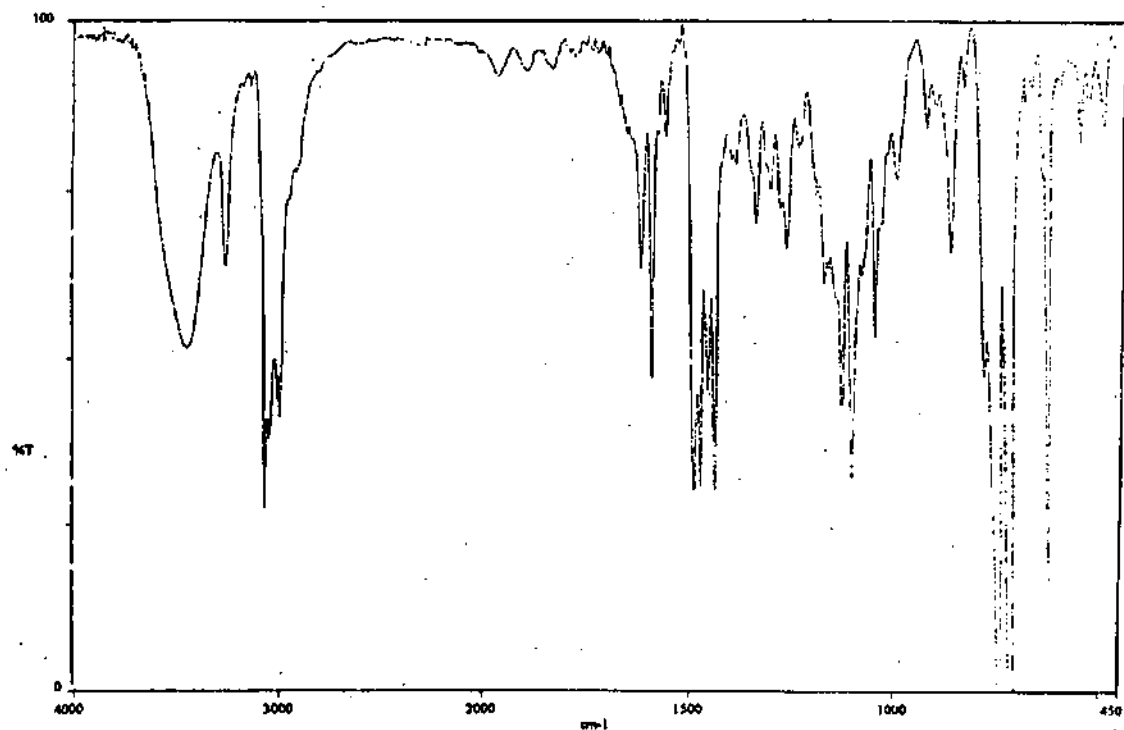


Figura 5.3.2 Espectro IR del compuesto Fe(L).

Figura 5.3.3 Espectro IR del compuesto  $\text{Fe(L)B}\Phi_4\text{Cl}_2$ .Figura 5.3.4 Espectro IR del compuesto  $\text{Fe(L)(B}\Phi_4)_2\text{SCN}$ .

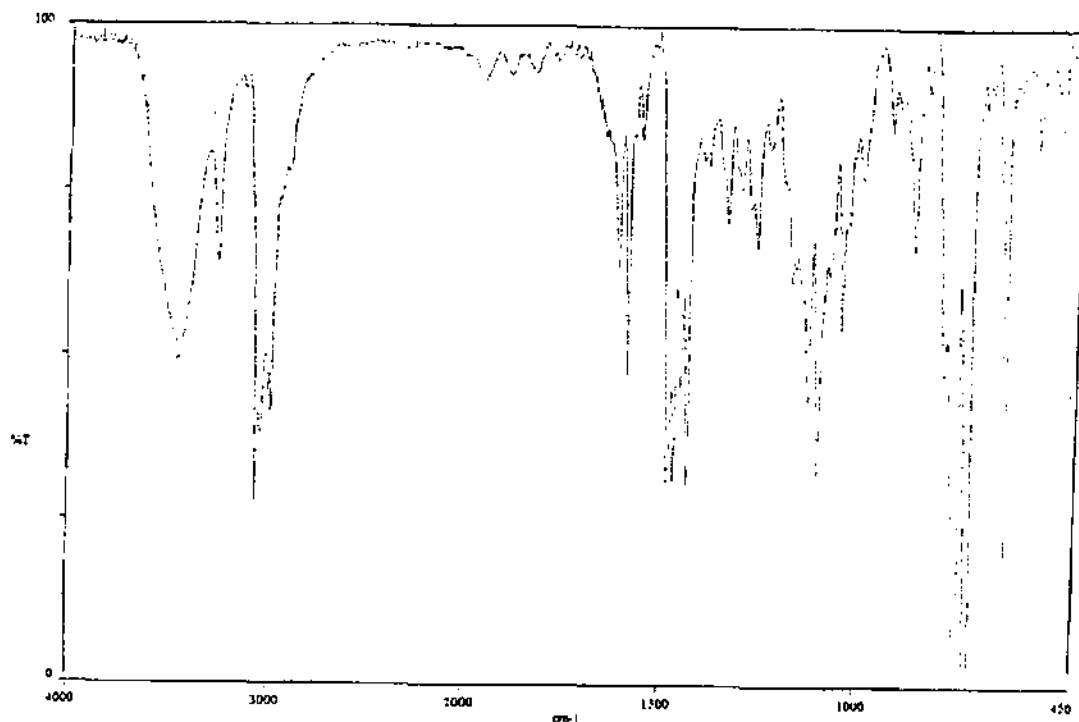


Figura 5.3.5 Espectro IR del compuesto  $\text{Fe(L)B}\Phi_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

En la tabla 5.3.1 se comparan las señales de estos compuestos.

Tabla 5.3.1 Asignación de bandas en el espectro IR de los compuestos  $\text{Fe(L)B}\Phi_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe(L)}$ ,  $\text{Fe(L)B}\Phi_4\text{Cl}_2$  y  $\text{Fe(L)(B}\Phi_4)_2\text{SCN}$ .

Banda	(cm <sup>-1</sup> )			Asignación
$\text{Fe(L)B}\Phi_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe(L)}$	$\text{Fe(L)B}\Phi_4\text{Cl}_2$	$\text{Fe(L)(B}\Phi_4)_2\text{SCN}$	
3244	3244	3244	3244	$\nu\text{N-H}$
3052	3052	3051	3052	$\nu\text{NC(sp}^2\text{)-H}$
2982	2982	2984	2982	$\nu\text{CH}_3$
2000-1660	2000-1660	2000-1660	2000-1660	Sobretonos de monosustitución
1604	1604	1601	1604	$\nu\text{C=C}_{\text{arm}}$
1578	1578	1579	1578	$\nu\text{C=C}_{\text{arm}}$
734,704	734, 706	736, 705	734, 706	$\pi\text{Ar-H}$
$\nu$ elongación	$\delta$ deformación	$\pi$ deformación fuera del plano		



Las variaciones se pueden explicar por la presencia de humedad en la muestra. El agua presenta absorciones por los diferentes modos de vibración de elongación O-H en la zona de 3550 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ ; en la zona de 1630 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  por los modos de deformación y en la zona de bajas frecuencias por los modos debidos a las oscilaciones rotacionales de la molécula; estas señales son muy anchas debido a que las posibles combinaciones de los modos de vibración son muchas.

Por esta razón la presencia de humedad en la muestra deforma las señales en las zonas en que se encuentran y altera la morfología del espectro. Un ejemplo de ello es la señal en 3245  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a la vibración de elongación N-H, que en el espectro del compuesto reportado está mucho mejor definida que en los tres compuestos presentados aquí debido al ensanchamiento en estos últimos de la banda en 3420  $\text{cm}^{-1}$  cubre la de 3245  $\text{cm}^{-1}$ .

Con base en los resultados del análisis elemental las estructuras propuestas para estos tres compuestos son las siguientes:

### Fe(L)

Proponemos que en este compuesto, producto de la síntesis Fe-A, el catión presenta la misma estructura que en el reportado ( $\text{Fe(L)B}\Phi_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), sin embargo no se ha podido proponer un contraión con el cual la estructura corresponda a los resultados del análisis elemental (Tabla 5.3.2). Es probable que esto se deba a que el polvo analizado sea una mezcla de varios productos.

Tabla 5.3.2 Análisis elemental del compuesto  $\text{Fe(C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O)}$ .

Elemento	Hidrógeno	Carbono	Nitrógeno
Fe(L) %experimental	2.76	43.72	8.07

**Fe(L)(BΦ<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>**

El análisis elemental (Tabla 5.3.3) del producto obtenido en la síntesis Fe-B corresponde a la fórmula Fe(L)(BΦ<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>.

Tabla 5.3.3 Análisis elemental del compuesto Fe(L)(BΦ<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>.

Elemento	Hidrógeno	Carbono	Nitrógeno
Fe(C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O)BΦ <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> % calculado	5.61	66.84	8.85
Fe(C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O)BΦ <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> % experimental	5.83	67.80	8.85

Las diferencias en el porcentaje de hidrógeno pueden deberse a que el producto sea una mezcla en la que puede haber restos del ligante, restos del tetrafenilborato y otros productos de la reacción. En este caso los contraiones propuestos son tetrafenilborato y dos cloruros.

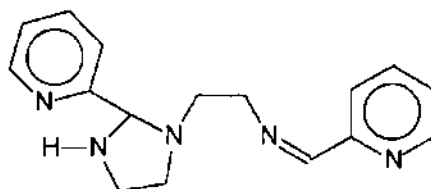
**Fe(L)(BΦ<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SCN**

Este compuesto se obtuvo de la purificación del producto de la síntesis Fe-C en forma de cristales por el método de par de disolventes utilizando acetona/hexano, sin embargo no se ha hecho difracción de rayos-X de éstos. En la estructura propuesta para este compuesto los contraiones son SCN<sup>-</sup> y 2BΦ<sub>4</sub><sup>-</sup>, esto concuerda con el espectro IR en el que se puede observar una señal en 1701 cm<sup>-1</sup>.

Tabla 5.3.4 Análisis elemental del compuesto Fe(L)(BΦ<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SCN.

Elemento	Hidrógeno	Carbono	Nitrógeno
Fe(C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O)(BΦ <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SCN% calculado	5.94	74.95	8.38
Fe(C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O)(BΦ <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SCN % experimental	6.08	74.37	7.34

En los dos compuestos presentados a continuación la estructura propuesta para el ligante es semejante a la determinada para el compuesto de zinc presentado en la sección 5.3.



1-(4'-(2-piridil)-3'-aza-3'-butenil)-2-(2-piridil)-imidazolidina (ciclo)

### Fe(ciclo)FeCl<sub>6</sub>.

La síntesis Fe-D se llevó a cabo bajo atmósfera inerte y se obtuvo una solución de color amarillo claro y un precipitado verde que se lavó con etanol absoluto y secó bajo nitrógeno, sin embargo se va oscureciendo con el tiempo, incluso estando guardado perfectamente seco en un frasco sellado. El análisis elemental (Tabla 5.3.7) corresponde para la fórmula Fe(ciclo)FeCl<sub>6</sub>.

Tabla 5.3.5 Análisis elemental del compuesto Fe(ciclo)FeCl<sub>6</sub>.

Elemento	Hidrógeno	Carbono	Nitrógeno
Fe(ciclo)FeCl <sub>6</sub> % calculado	3.60	32.66	11.90
Fe(ciclo)FeCl <sub>6</sub> % experimental	4.31	32.63	11.56

Una observación interesante en esta síntesis es que la mezcla de reacción puede estar un tiempo relativamente largo sin que se aprecien cambios a simple vista mientras se mantenga bajo una atmósfera de nitrógeno, pero al exponerse al aire la solución empieza a tomar un color morado-rojizo y el precipitado se oscurece, esto nos hace suponer que el producto inicialmente obtenido reacciona con el oxígeno y/o agua atmosféricos, dando como resultado un compuesto con propiedades diferentes.

Para caracterizar este compuesto es necesario tener ciertos cuidados para evitar que reaccione durante los análisis.

Las señales que no se pueden asignar en la estructura propuesta en el espectro de IR (Figura 5.3.6) indican la presencia de impurezas. La señal en  $3404\text{ cm}^{-1}$  y el ancho de las demás señales indica la presencia de humedad en la muestra y las señales de  $2746$  a  $2384\text{ cm}^{-1}$  son bandas de elongación N-H características de grupos amino protonados, ello sugiere la protonación del ligante o fragmentos de él y explica el porcentaje de hidrógeno experimental más alto que el calculado.

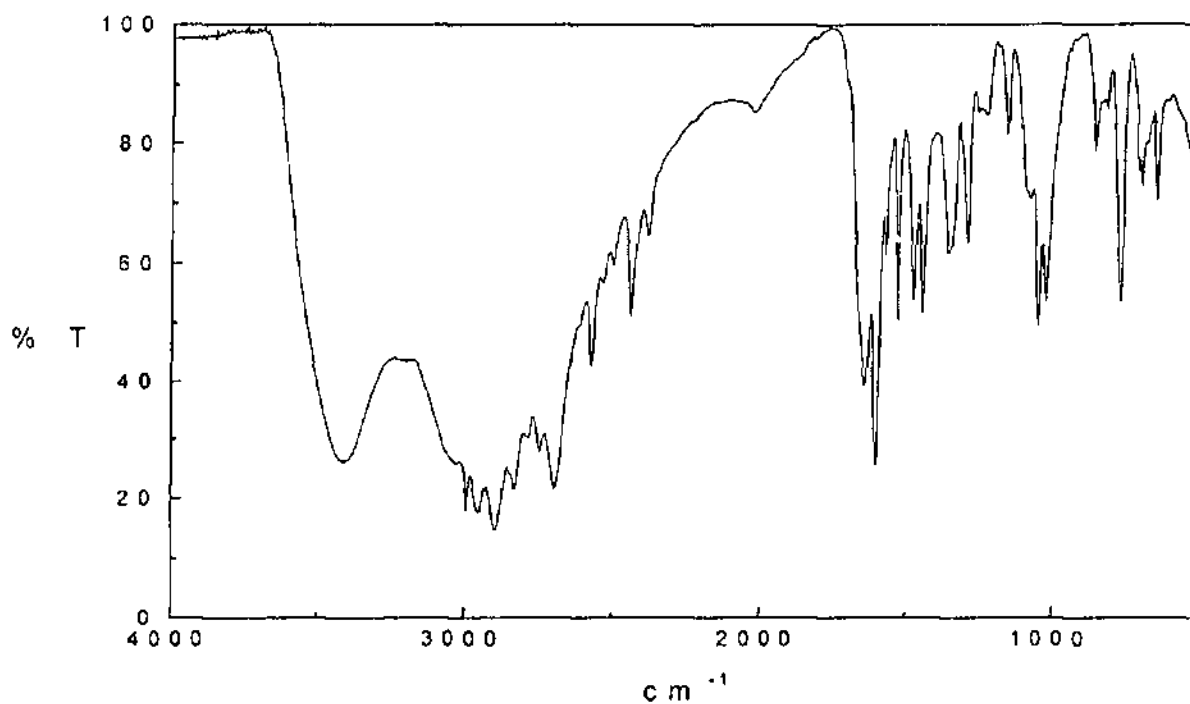


Figura 5.3.6 Espectro IR del compuesto  $\text{Fe}(\text{ciclo})\text{FeCl}_6$ .

Tabla 5.3.6 Asignación de bandas en el espectro IR del compuesto Fe(ciclo)FeCl<sub>6</sub>.

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3396	νO-H
3000	νN-H
2952, 2894	ν <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>
2830	ν <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>
2746 a 2384	νN <sup>+</sup> -H debidas a restos del ligante
1642	νC=N
1600, 1570	νC=N <sub>arm</sub>
1528	νC=C <sub>arm</sub>
1442, 1476	δ <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>
766	πAr-H

ν elongación    δ deformación    π deformación fuera del plano

### Fe(ciclo) (BΦ<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>

En la síntesis Fe-E al mezclar la sal de hierro con el ligante en acetonitrilo anhidro se observa inmediatamente la formación de un aceite color verde olivo que no se aisló pues descompone al contacto con el aire, por esta razón, sin separar el producto de la solución se le agregó una solución de tetrafenilborato de sodio en acetonitrilo para cambiar el contraión por uno de mayor volumen y de esta manera estabilizar un producto sólido. Al añadir el NaBΦ<sub>4</sub> en solución el aceite se redisuelve y la solución toma un color morado muy intenso. La adición de tolueno cambia la polaridad del medio e induce la precipitación de un polvo morado.

El análisis elemental (Tabla 5.3.9) corresponde con la fórmula Fe(ciclo)(BΦ<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>.

Tabla 5.3.7 Análisis elemental del compuesto Fe(ciclo) (BΦ<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>.

Elemento	Hidrógeno	Carbono	Nitrógeno
Fe(ciclo) (BΦ <sub>4</sub> )Cl <sub>2</sub> % calculado	5.40	66.05	9.63
Fe(ciclo) (BΦ <sub>4</sub> )Cl <sub>2</sub> % experimental	5.62	66.2	7.64

El espectro IR de este compuesto presenta señales muy anchas, esto se debe a la presencia de humedad en la muestra y, probablemente a la presencia de una cantidad importante de impurezas, una de ellas podrían ser restos de tetrafenilborato de sodio, lo cual también explica el porcentaje de nitrógeno más bajo que el calculado.

La señal en  $1654\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración C-N que se desplazó a menor energía que en el ligante libre ( $1648\text{ cm}^{-1}$ )

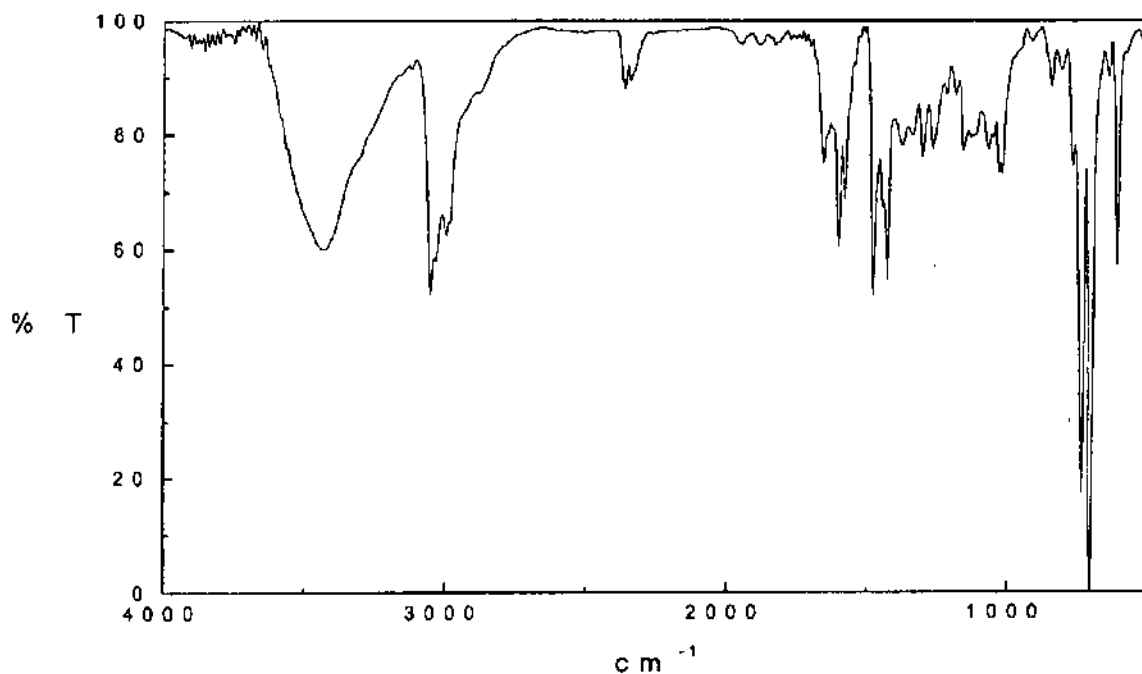


Figura 5.3.7 Espectro IR del compuesto  $\text{Fe}(\text{ciclo})(\text{BPh}_4)\text{Cl}_2$

Tabla 5.3.8 Asignación de bandas en el espectro IR del compuesto Fe(ciclo) (BΦ<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>.

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3438	νN-H
3052	νNC-H
2998	ν <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>
1654	νC=N
1600, 1578	νC=N <sub>asim</sub>
1426, 1477	δ <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>
734, 706	πAr-H

ν elongación    δ deformación    π deformación fuera del plano

La señal en 2350 cm<sup>-1</sup> se debe a la vibración de elongación C-O del CO<sub>2</sub> atmosférico.

### $K_3[Fe(CN)_6]$

El espectro IR del compuesto obtenido en la síntesis Fe-F (Figura 5.3.8) no presenta evidencia de parte orgánica, lo cual indica que el efecto quelato del ligante no fue lo suficientemente fuerte como para desplazar al  $CN^-$ . El ferricianuro de potasio  $K_3[Fe(CN)_6]$  es un compuesto de color naranja muy intenso y presenta bandas de absorción en IR en 2135, 2130 y 2118  $cm^{-1}$ ; el compuesto obtenido es de color verde y presenta bandas de absorción en 2117, 2072, 2042 y 2027  $cm^{-1}$ , por lo que es probable que se haya formado ferricianuro férrico (verde de Berlín).

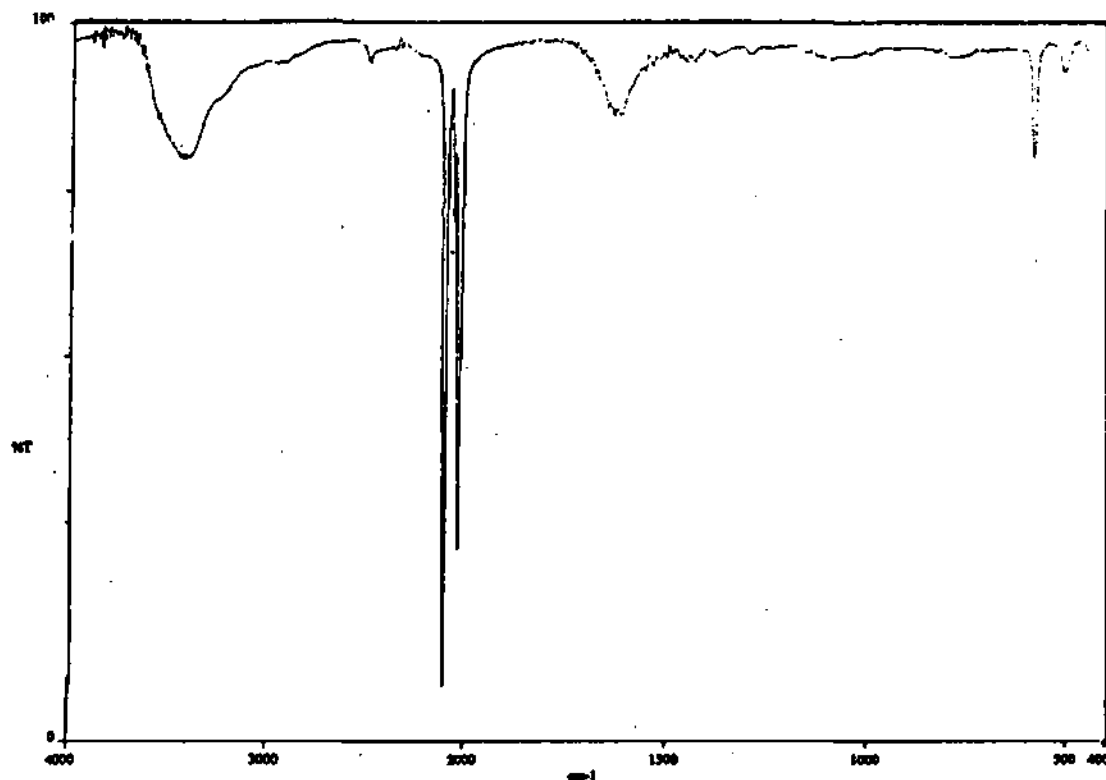
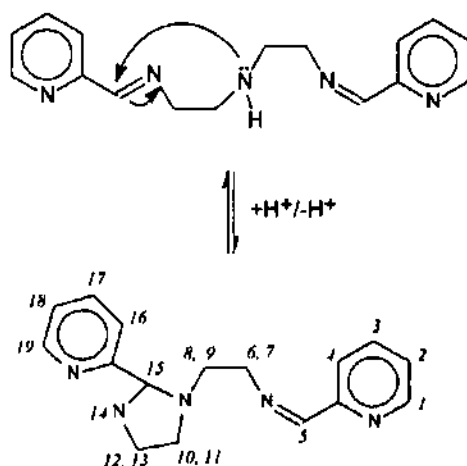


Figura 5.3.8 Espectro IR del compuesto Fe-D



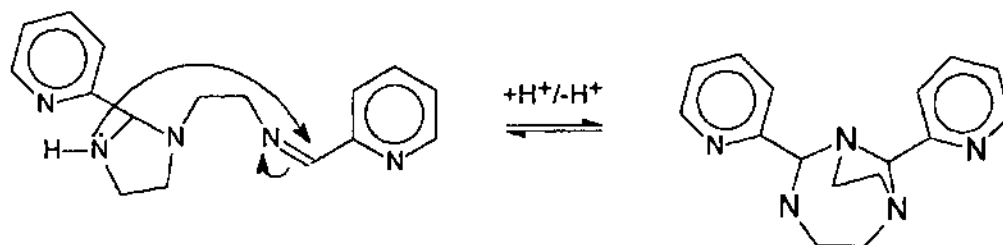
## CONCLUSIONES

- Se mejoró considerablemente el rendimiento y la pureza del ligante al modificar el método de síntesis evitando el uso de disolvente y la adición de un agente desecante.
- La reactividad del ligante solo en diferentes disolventes no varía directamente con las características de éstos, aunque la estructura en solución se ve afectada por la acidez del medio.
- Cuando se encuentra el ligante en solución, su estructura depende de la acidez del medio, pasa de una estructura lineal a una estructura cíclica cuando la acidez del medio disminuye, esto se debe a un ataque nucleofílico intramolecular de la amina central al átomo de carbono deficiente de carga en la doble ligadura carbono nitrógeno.



- Al reaccionar el ligante con el zinc(II) en condiciones diferentes se estabilizaron dos compuestos de los cuales fue posible determinar su estructura.
- En el primero de estos compuestos la baja concentración de ácido favorece un ataque nucleofílico intramolecular en el ligante picdiimín, en consecuencia se observa la formación de un ciclo.

- En el segundo de estos compuestos el ligante forma un doble ciclo debido a un segundo ataque nucleofílico. Para que se forme este doble ciclo es necesaria la presencia del metal.



- Los dos nuevos compuestos presentan reactividad similar; la estructura que adopta el ligante depende de la presencia del metal, la relación ligante-metal y la acidez del medio.
- En los compuestos de coordinación de zinc el ligante puede presentar tres estructuras diferentes dependiendo de la acidez del medio, esto se comprobó realizando un estudio de RMN.
- Se encontró que el ligante presenta una muy alta reactividad frente a hierro(III).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- (1) Bertini, I.; Gray, H. B.; Lippard, S. J. y Valentine, J. S.; *Bioinorganic chemistry*; University Science Books; E. U. (1994).
- (2) Voet, D. y Voet, J. G.; *Biochemistry*; John Wiley & Sons; E. U. (1994).
- (3) Patai, S.; *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen double bond*; Interscience, New York (1970).
- (4) Farfán, N.; Santillán, R. L.; Castillo, D.; Cruz, R. y Joseph-Nathan, P.; *Can. J. Chem.*; Vol. 70; pp. 2764-2770 (1992).
- (5) Jadamus, H.; Fernando, Q. Y Freiser H.; *J. Am. Chem. Soc.*; Vol. 86; pp. 3056-3059 (1964).
- (6) Barluenga, J.; Aznar, F.; Liz, R.; Cabal, M. P.; Cano, F. H. y Foces-Foces, C.; *Chem. Ber.*; Vol. 119; pp. 887-899 (1986).
- (7) Tauer, E. y Grellmann, K. H.; *J. Org. Chem.*; Vol. 46; pp. 4252-4258 (1981).
- (8) Tauer, E. y Grellmann, K. H.; *Chem. Ber.*; Vol. 119; pp. 215-228 (1986).
- (9) Ngwenya, M. P.; Martell, A. E. y Reibenspies, J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*; pp. 1207-1208 (1990).
- (10) Lawrance, G. A.; *Polyhedron*; Vol. 4; No. 4; pp. 599-601 (1985).
- (11) Spencer, C. T. y Taylor, L. T.; *Inorg. Chem.*; Vol. 12; No. 3; pp. 644-649 (1973).
- (12) Niswander, R. H. y Taylor, R. T.; *Inorg. Chem.*; Vol. 15; No. 10; pp. 2360-2364 (1976).
- (13) Nelson, S. M.; Esho, F. S.; Drew, M. y Bird, P.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*; pp 1035-1037 (1979).
- (14) Drew, M.; Nelson, J. y Nelson, S. M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; pp. 1678-1683 (1981).
- (15) Ortiz Frade, L. A.; *Tesis de licenciatura*, Facultad de Química; UNAM; México, (1997).
- (16) Sosa Torres, M. E.; Ugalde Saldivar, V. M.; Ortiz Frade, L. A.; Bernés, S.; Hopfl, H.; Farfán García, N. y Cuevas G.; *Novel hexacoordinate iron(III) radical complex*; Memorias del XXXIII International Conference on Coordination Chemistry; Italia (1998).

- (17) Harris, W. R.; Nurase, I.; Timmons, J. H. y Martell A. E.; *Inorg. Chem.*; Vol. 17; No. 4; pp. 889-894 (1978).
- (18) Ahmed, E.; Chatterjee, Ch.; Cooksey, Ch. J.; Tobe, M. L. y Williams, G.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; pp 645-654 (1989).
- (19) Círigo-Landgrave, C.; *Tesis de licenciatura*; Facultad de Química; UNAM; México, (1994).
- (20) Floriani, C. y Calderazzo, F.; *J. Chem. Soc. (A)*; pp. 946-953 (1969).
- (21) McMurry, J.; *Química Orgánica*; Grupo Editorial Iberoamérica; México (1993).
- (22) Busch, D. H. y Bailer, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.*; Vol. 78; pp. 1137-1142 (1956).
- (23) García-Montalvo, V.; *Tesis de licenciatura*; Fac. de Química; UNAM Busch, D. H. y Bailer, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.*; Vol. 78; pp. 1137-1142 (1956).
- (24) Harris, C. M. y McKenzie; *Nature*; Vol. 196; pp. 670-671 (1962).
- (25) Hoskins, B. F. y Whillans, F. D.; *J. Chem. Soc. (A)*; pp. 123-133 (1970).
- (26) Cairns, C.; McFall, S. G. y Nelson, S. M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; pp 446-453 (1979).
- (27) Langford, C. H. y Chung, F. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; 90:16; pp. 4485-4486 (1968).
- (28) Williams, D. H. y Fleming, I.; *Spectroscopic methods in organic chemistry*; McGraw Hill; Londres (1980).
- (29) Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J. Y Simon, W.; *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*; Alhambra, Madrid (1980).