

00585

2



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO



U. N. A. M.
Facultad de Química

FACULTAD DE QUÍMICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD DE
COMPUESTOS DE HIERRO CON EL LIGANTE
PICDIEN

T E S I S

Que para optar el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
(QUÍMICA INORGÁNICA)

PRESENTA:

M. en C. VÍCTOR MANUEL UGALDE SALDÍVAR

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México D. F., abril de 2002



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.

28200

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

FOR EXIST
MEMBER OF ALIAY

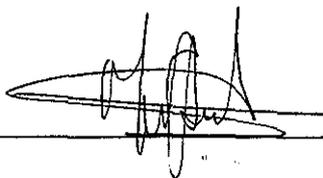
JURADO:

Presidente:	Dr. Juan Manuel Fernández González	Instituto de Química, UNAM
Primer Vocal:	Dra. María de Jesús Rosales Hoz	CINVESTAV
Segundo vocal:	Dr. Ignacio González Martínez	UAM-Iztapalapa
Tercer vocal:	Dr. Armando Cabrera Ortíz	Instituto de Química, UNAM
Secretario:	Dr. Norberto Farfán García	CINVESTAV
Primer suplente:	Dr. David Díaz	Facultad de Química, UNAM
Segundo suplente:	Dr. Juan Padilla Noriega	UAM-Iztapalapa

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

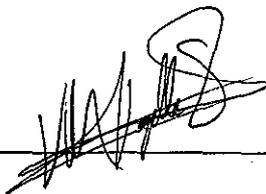
Laboratorio 212.
Departamento de Química Inorgánica.
División de Estudios de Posgrado.
Facultad de Química.
Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESORA DEL TEMA:



Dra. Martha Elena Sosa Torres

SUSIENTANTE:



M. en C. Víctor Manuel Ugalde Saldívar

México D. F., abril de 2002

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por su nobleza.

A la Facultad de Química por su hospitalidad desde 1984.

A la comunidad científica y académica de la Universidad.

A CONACyT por el apoyo económico para la realización de una parte de este trabajo.

A la Doctora Martha Elena Sosa Torres por el invaluable apoyo y la siempre atinada dirección del presente trabajo.

Al Doctor Ignacio González por las valiosas enseñanzas matizadas siempre de ciencia y humanismo.

Al Doctor Norberto Farfán por las invaluable observaciones para la conclusión de este trabajo.

Al Doctor Hugo Torrens por las aportaciones para el avance de este trabajo.

Al Doctor Juan Padilla por el apoyo y la confianza en el uso del equipo de resonancia magnética electrónica.

Al Doctor Alain Queré por el apoyo a través de la USAI.

A la Q. Marisela Gutiérrez por la obtención de los espectros de infrarrojo.

A la Q. Rosa Isela del Villar y al Q. Oscar Yáñez por el apoyo en la obtención de los espectros de resonancia magnética nuclear.

A la gran cantidad de personas que ayudaron a la realización del trabajo experimental.

Los honores:

A Sandra por su infinita calidad de MUJER, por el amor y la paciencia, gracias a ti por TODO. Contigo a donde quieras.....

A mis angelitos Víctor, Daniela, Ixchel, ..., por el tiempo que involuntariamente compartieron con este objetivo y por ser parte del más importante proyecto en nuestras vidas, hacia donde se dirigen siempre e invariablemente nuestros anhelos.

Dedico este trabajo:

A quiénes con mucho cariño, constancia y deseos de trascender no dejan que el implacable paso del tiempo pueda desgastar la huella que nos dejaron, sus vivencias también son parte de este escrito, Ramón, Fernando y Ezequiel.

A mis padres por su ejemplo en el trabajo, su honestidad y sus casi 40 años de dedicación a nuestros futuros.

A mis hermanos Julia, Alberto, Enrique y Guadalupe

A mis sobrinos y ahijados.

A mi familia, por demostrar que las separaciones aún pueden ser una utopía.

A tod@s aquell@s cuyos nombres me fue imposible escribir por causa de la desgana y el hartazgo de este frustrado final, a ustedes, muchas gracias por los sueños, la ayuda, la paciencia y la comprensión.

Ala de colibrí

*Hoy me propongo fundar un partido de sueños,
talleres donde reparar alas de colibríes.
Se admiten tarados enfermos, gordos sin amor,
tullidos, enanos, vampiros y días sin sol*

*Hoy quiero patrocinar el candor desahuciado
esa crítica masa de dios que no es pos ni moderna.
Se admiten proscritos, rabiosos, pueblos sin hogar,
desaparecidos deudores del banco mundial*

*Por una calle
descascarada
por una mano
bien apretada.*

*Hoy voy a hacer asamblea de flores marchitas.
de deshechos de fiesta infantil de piñatas usadas.
de sombras en pena -del reino de lo natural-
que otorgan licencia a cualquier artefacto de amar*

*Por el levante,
por el poniente
por el deseo,
por la simiente*

*por tanta noche,
por el sol diario,
en compañía
y en solitario.*

*Ala de colibrí,
liviana y pura
Ala de colibrí
para la cura*

Silvio Rodríguez

ABSTRACT

The synthesis of coordination compounds of Fe(III) with polyamines involve chemical reactions that modify the oxidation state of the metal and the structure of the coordinated ligand. The objective of this work is the study of the interaction of a pentadentate polyamine (picdien= L_A) with the compound $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ in ethanol and the elucidation of the mechanism that explains the formation of the principal product of the above mentioned reaction in order to advance the knowledge of these type of systems and to explore its use in the design of new compounds.

The compounds preparation was made in different alcohols and for the characterization (1H - ^{13}C)NMR, electrochemistry and EPR were employed.

The reaction produced a diamagnetic compound of Fe(II) with a new coordinated ligand (FeL'_C^{2+}), that shows an increment in the denticity (hexadentate polyamine= L'_C) and an oxidative dehydrogenation (formation of an imine). Additionally, the L'_C have a ethoxy fragment that suggest the inclusion of solvent while the reaction occur, this was confirmed in methanol.

The experimental evidences explained the reaction mechanism of the formation of (FeL'_C^{2+}), helping the design of a new method of synthesis, where the yield for the principal product was better than in the first method. Thus, four analogous different compounds were isolated with propoxy, isopropoxy, butoxy and isobutoxy fragments.

The cyclic voltammetry evidenced an intramolecular redox reaction between Fe(III) and L_A , where an imine was formed and Fe(III) changes to Fe(II). The EPR studies in solution at 77 K, suggest the formation of free radicals in the synthesis of (FeL'_C^{2+}).

RESUMEN:

La síntesis de compuestos de coordinación de Fe(III) con poliaminas involucra reacciones químicas que modifican el estado de oxidación del metal y la estructura del ligante coordinado. El objetivo de este trabajo es el estudio en etanol de la interacción de una poliamina pentadentada (picdien= L_A) con el compuesto $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ y la elucidación del mecanismo que explica la formación del producto principal de la reacción mencionada, para ayudar al conocimiento de este tipo de sistemas y explorar su uso en el diseño de nuevos compuestos.

La preparación de compuestos se realizó en diferentes alcoholes y para la caracterización se emplearon (1H - ^{13}C)RMN, electroquímica y RPE.

La reacción produjo un compuesto diamagnético de Fe(II) con un nuevo ligante coordinado (FeL'_C^{2+}), que muestra un incremento en la denticidad (poliamina hexadentada= L'_C) y una deshidrogenación oxidativa (formación de una imina). Adicionalmente, L'_C tiene un fragmento etoxi que sugiere la incorporación del disolvente durante la reacción, esto se confirmó en metanol.

Las evidencias experimentales explicaron el mecanismo de la reacción de formación de (FeL'_C^{2+}), ayudando al diseño de un nuevo método de síntesis, donde el rendimiento del producto principal fue mejor que en el primer método. De esta manera, se aislaron cuatro compuestos análogos diferentes, con fragmentos propoxi, isopropoxi, butoxi e isobutoxi.

La voltamperometría cíclica evidencia una reacción intramolecular redox entre Fe(III) y L_A , donde se formó una imina y Fe(III) cambia a Fe(II). Los estudios de RPE en disolución a 77 K, sugieren la formación de radicales libres en la síntesis de (FeL'_C^{2+}).

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I

	Página
1.0 ANTECEDENTES	1
1.1 GENERALIDADES DEL HIERRO Y ALGUNOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN	1
1.2 PROPIEDADES REDOX DEL SISTEMA Fe(III)/Fe(II)	3
1.3 PROPIEDADES MAGNÉTICAS DEL SISTEMA Fe(III)/Fe(II)	5
1.4 EL SISTEMA Fe(III)/Fe(II) COORDINADO CON POLIAMINAS	6
1.5 OTROS METALES DE TRANSICIÓN COORDINADOS CON POLIAMINAS	10
1.6 REACTIVIDAD DE POLIAMINAS COORDINADAS	17

CAPÍTULO II

2.0 OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GENERAL	23
2.2 OBJETIVOS PARTICULARES	23

CAPÍTULO III

3.0 PARTE EXPERIMENTAL	25
3.1 REACTIVOS EMPLEADOS	25
3.1.1 SÓLIDOS	25
3.1.2 LÍQUIDOS	26
3.2 TÉCNICAS EMPLEADAS	27
3.2.1 ANÁLISIS CUANTITATIVO	27
3.2.2 MEDICIONES FÍSICAS	27
3.2.2.1 Espectro de absorción electrónico	27
3.2.2.2 Espectros de absorción infrarrojo	28
3.2.2.3 Resonancia Magnética Nuclear	28
3.2.2.4 Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)	28
3.2.2.5 Difracción de rayos-X	28
3.2.2.6 Mediciones potenciométricas	30
3.2.2.6.1 <i>Determinaciones de pH</i>	30
3.2.2.6.2 <i>Potenciometría a corriente nula</i>	30
3.2.2.7 Mediciones electroquímicas	30
3.2.2.8 Susceptibilidad magnética (Método de Gouy)	30
3.3 SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE MATERIAS PRIMAS	30
3.3.1 SÍNTESIS DE IRICLORHIDRATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONANO, (L _A ·3HCl)	30
3.3.2 SÍNTESIS DE NITRATO DE HEXASULFÓXIDODEDIMETILOHIERRO(III), [Fe(DMSO) ₆](NO ₃) ₃	31
3.3.3 PURIFICACIÓN DE 2-PIRIDILCARBOXILALDEHÍDO	31
3.3.4 PURIFICACIÓN DE TETRAFENILBORATO DE SODIO, Na[B(C ₆ H ₅) ₄]	32
3.4 SÍNTESIS DE COMPUESTOS CON HIERRO (MÉTODO DE SÍNTESIS I)	32
3.4.1 SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-5-[(ETOXI-2''-PIRIDIL)METIL]-2,5,8-TRIAZANON-1-ENO-HIERRO(II), [FeL' _C](Bφ ₄) ₂	32
3.4.1.1 Agujas de [FeL' _C](Bφ ₄) ₂	33

3.4.1.2	Difracción de rayos-X para las agujas de $[\text{FeL}'_c](\text{B}\phi_4)_2$	33
3.4.1.3	Octaedros de $[\text{FeL}'_c](\text{B}\phi_4)_2$	34
3.4.1.4	Difracción de rayos-X para los octaedros de $[\text{FeL}'_c](\text{B}\phi_4)_2$	35
3.4.2	SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-5-[(METOXI-2''-PIRIDIL)METIL]-2,5,8-TRIAZANON-1-ENO-HIERRO(II), $[\text{FeL}'_b](\text{B}\phi_4)_2$	35
3.5	SÍNTESIS DE COMPUESTOS CON HIERRO (MÉTODO DE SÍNTESIS II)	36
3.5.1	SÍNTESIS DE $[\text{FeL}'_c](\text{B}\phi_4)_2$	36
3.5.1.1	Estequiometría 1 a 1 {2-piridilcarboxaldehído- L_A : $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ }	36
3.5.1.2	Estequiometría 1 a 1 {2-piridilcarboxaldehído- L_A : $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ } bajo atmósfera de argón	37
3.5.1.3	Estequiometría 1 a 2 {2-piridilcarboxaldehído- L_A : $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ } en condiciones ambientales	37
3.5.2	SÍNTESIS DE $[\text{FeL}'_b](\text{B}\phi_4)_2$	37
3.5.2.1	Procedimiento	37
3.5.2.2	Difracción de rayos-X de $[\text{FeL}'_b](\text{B}\phi_4)_2$	38
3.5.3	SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-5-[(PROPOXI-2''-PIRIDIL)METIL]-2,5,8-TRIAZANON-1-ENO-HIERRO(II), $[\text{FeL}'_d](\text{B}\phi_4)_2$	39
3.5.4	SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-5-[(2''-METILETOXI-2'''-PIRIDIL)METIL]-2,5,8-TRIAZANON-1-ENO-HIERRO(II), $[\text{FeL}'_e](\text{B}\phi_4)_2$	40
3.5.5	SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-5-[(BUTOXI-2''-PIRIDIL)METIL]-2,5,8-TRIAZANON-1-ENO-HIERRO(II), $[\text{FeL}'_f](\text{B}\phi_4)_2$	40
3.5.5.1	Procedimiento	40
3.5.5.2	Difracción de rayos-X de $[\text{FeL}'_f](\text{B}\phi_4)_2$	41
3.5.6	SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-5-[(3''-METILPROPOXI-2'''-PIRIDIL)METIL]-2,5,8-TRIAZANON-1-ENO-HIERRO(II), $[\text{FeL}'_g](\text{B}\phi_4)_2$	41
3.6	SÍNTESIS DE COMPUESTOS CON ZINC (MÉTODO DE SÍNTESIS II)	42
3.6.1	SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE CLORO{1-[3'-AZA-4'-(2''-PIRIDIL)-BUTANO]-2-(2'''-PIRIDIL)-3-[METIL-(2''''-PIRIDONIO)]-IMIDAZOLIDIN}ZINC(II), $[\text{ZnHLCI}](\text{B}\phi_4)_2$	42
3.6.1.1	Procedimiento	42
3.6.1.2	Difracción de rayos-X de $[\text{ZnHLCI}](\text{B}\phi_4)_2$	43
3.6.2	SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE DICLORO{1-[3'-AZA-4'-(2''-PIRIDIL)-BUTANO]-2-(2'''-PIRIDIL)-3-[METIL-(2''''-PIRIDIL)]-IMIDAZOLIDIN}DIZINC(II), $[\text{Zn}_2\text{LCl}_2](\text{B}\phi_4)_2$	44
3.7	SÍNTESIS DE UN COMPUESTO CON COBRE (MÉTODO DE SÍNTESIS II)	45
3.7.1	SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONANCOBRE(II), $[\text{CuL}'_A](\text{B}\phi_4)_2$	45
3.7.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE $[\text{CuL}'_A](\text{B}\phi_4)_2$	46
3.8	SÍNTESIS DEL LIGANTE 1-[3'-AZA-4'-(2''-PIRIDIL)-BUTANO]-2-(2'''-PIRIDIL)-3-[METIL-(2''''-PIRIDIL)]-IMIDAZOLIDINA, "L"	47
3.9	ESTUDIO ELECTROQUÍMICO	47
3.9.1	EL COMPUESTO $\text{L}_A \cdot 3\text{HCl}$	47
3.9.2	EL COMPUESTO $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$	47
3.9.3	UNA MEZCLA ESTEQUIOMÉTRICA DE $\text{L}_A \cdot 3\text{HCl}$ Y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$	47
3.9.4	UNA MEZCLA ESTEQUIOMÉTRICA DE $\text{L}_A \cdot 3\text{HCl}$ Y FeCl_2	47
3.9.5	LA NEUTRALIZACIÓN DE UNA MEZCLA ESTEQUIOMÉTRICA DE $\text{L}_A \cdot 3\text{HCl}$ Y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$	47
3.9.6	UNA MEZCLA DE L CON FeCl_2	47
3.9.7	UNA MEZCLA DE L CON $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$	47
3.10	ESTUDIO DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE)	48
3.10.1	MEZCLA EQUIMOLECULAR Fe(II)-L , ELECTRÓLISIS A POTENCIAL IMPUESTO	48
3.10.2	MEZCLA EQUIMOLECULAR Fe(III)-L , A 298 Y 77 K	49

CAPÍTULO IV

4 0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
4 1 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO PRINCIPAL DE LA REACCIÓN ENTRE Fe(III) Y L _A EN ETANOL	52
4.1.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS	52
4.1.1.1 <i>picdien</i> -3HCl (L _A -3HCl)	52
4.1.1.2 [Fe(DMSO) ₆](NO ₃) ₃	53
4.1.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE [FeL' _C](Bφ ₄) ₂ , (MÉTODO DE SÍNTESIS I)	53
4.1.2.1 Análisis elemental	53
4.1.2.2 Espectroscopía de IR	54
4.1.2.3 Espectroscopía electrónica de absorción	54
4.1.2.4 Mediciones magnéticas	55
4.1.2.5 Espectroscopía de RMN	55
4.1.2.6 Difracción de rayos-X para las agujas de [FeL' _C](Bφ ₄) ₂	66
4.1.2.7 Difracción de rayos-X para los octaedros de [FeL' _C](Bφ ₄) ₂	70
4.1.2.8 Análisis configuracional o enantiomérico	70
4.1.2.9 Observaciones	71
4.1.3 SÍNTESIS EN METANOL Y CARACTERIZACIÓN DE [FeL' _B](Bφ ₄) ₂ , (MÉTODO DE SÍNTESIS I)	75
4.1.3.1 Análisis elemental	75
4.1.3.2 Espectroscopía de RMN	75
4.1.3.3 Difracción de rayos-X del compuesto [FeL' _B](Bφ ₄) ₂	89
4.1.3.4 Observaciones	80
4 2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS TIPO [FeL' _R](Bφ ₄) ₂ , (MÉTODO DE SÍNTESIS II)	81
4.2.1 PREPARACIÓN DE COMPUESTOS	82
4.2.1.1 Rendimientos de la reacción de síntesis	82
4.2.1.2 Análisis elemental	83
4.2.1.3 Espectroscopía de IR	83
4.2.1.4 Espectroscopía de RMN	83
4.2.1.5 Difracción de rayos-X del compuesto [FeL' _F](Bφ ₄) ₂	90
4.2.1.6 Observaciones	92
4 3 EFECTO DEL CAMBIO DE ATMÓSFERA Y ESTEQUIOMETRÍA EN LA REACCIÓN DE SÍNTESIS DE [FeL' _C](Bφ ₄) ₂	93
4.3.1 EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN	93
4.3.1.1 Estequiometría 1 a 1 {2-piridilcarboxaldehído-L _A : [Fe(DMSO) ₆](NO ₃) ₃ } bajo atmósfera de nitrógeno	93
4.3.1.2 Estequiometría 1 a 1 {2-piridilcarboxaldehído-L _A : [Fe(DMSO) ₆](NO ₃) ₃ } bajo atmósfera de argón	94
4.3.1.3 Estequiometría 1 a 2 {2-piridilcarboxaldehído-L _A : [Fe(DMSO) ₆](NO ₃) ₃ } bajo condiciones ambientales	94
4.4 INTERACCIÓN DEL LIGANTE (L) CON LOS IONES METÁLICOS DIVALENTES ZN(II) y CU(II), (MÉTODO DE SÍNTESIS II)	97
4.4.1 SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE CLORO {1-[3'-AZA-4'-(2''-PIRIDIL)-BUTANO]-2-(2'''-PIRIDIL)-3-[METIL-(2''''-PIRIDONIO)]-IMIDAZOLIDIN} ZINC(II), [ZnHLC](Bφ ₄) ₂	97
4.4.1.1 Análisis elemental	97
4.4.1.2 Espectroscopía de IR	97
4.4.1.3 Espectroscopía de RMN	98

4.4.1.4 Difracción de rayos-X del compuesto $[ZnHLCl](B\phi_4)_2$	101
4.4.2 SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE DICLORO $\{1-[3'-AZA-4'-(2''-PIRIDIL)-BUTANO]-2-(2'''-PIRIDIL)-3-[METIL-(2''''-PIRIDIL)]-IMIDAZOLIDIN\}$ DIZINC(II), $[Zn_2LCl_2](B\phi_4)_2$	104
4.4.2.1 Análisis elemental	104
4.4.2.2 Espectroscopía de IR	104
4.4.2.3 Espectroscopía de RMN	104
4.4.2.4 Observaciones	108
4.4.3 SÍNTESIS DE 1-[3-AZA-4-(2'-PIRIDIL)-BUTANO]-2-(2''-PIRIDIL)-3-[METIL-(2'''-PIRIDIL)]-IMIDAZOLIDINA, (L)	109
4.4.3.1 Espectroscopía de IR	110
4.4.3.2 Espectroscopía de RMN	110
4.4.3.3 Observaciones	112
4.4.4 SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONANCOBRE(II), $[CuL_A](B\phi_4)_2 \cdot CH_3CH_2OH$	113
4.4.4.1 Observaciones	116

CAPÍTULO V

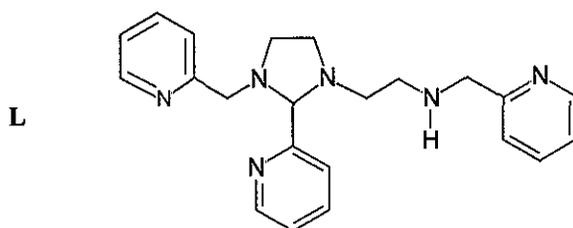
5.0 ELECTROQUÍMICA	119
5.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	119
5.1.1 ELECTROQUÍMICA DEL LIGANTE <i>picdien</i> $3HCl$ ($L_A \cdot 3HCl$)	121
5.1.2 ELECTROQUÍMICA DEL COMPUESTO $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$	125
5.1.3 ELECTROQUÍMICA DE UNA MEZCLA ESTEQUIOMÉTRICA DE $L_A \cdot 3HCl$ CON $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$	127
5.1.4 ELECTROQUÍMICA DE UNA MEZCLA ESTEQUIOMÉTRICA DE $L_A \cdot 3HCl$ CON $FeCl_2$	131
5.1.5 ELECTROQUÍMICA DE LA NEUTRALIZACIÓN DE UNA MEZCLA DE $L_A \cdot 3HCl$ Y $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$	133
5.1.6 ELECTROQUÍMICA DE UNA DISOLUCIÓN DE $FeCl_2 \cdot 10^{-3} M$, CON ADICIONES DE L	140
5.1.7 ELECTROQUÍMICA DE UNA DISOLUCIÓN DE $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ CON L	143
5.1.8 ESTUDIO DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE)	150
5.1.8.1 Mezcla equimolecular $Fe(II)-L_C$, electrólisis a potencial impuesto	150
5.1.8.2 Mezcla equimolecular de $Fe(III)$ y L, a 298 y 77 K.	153
5.1.8.3 Observaciones	155

CAPÍTULO VI

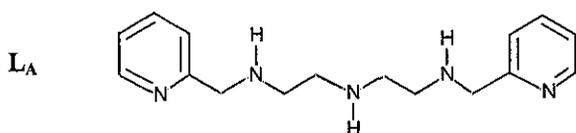
6.0 CONCLUSIONES	157
ÍNDICE DE FIGURAS	163
ÍNDICE DE TABLAS	169
APÉNDICE I	171
APÉNDICE II (Artículo)	205

Abreviatura	Observación	Interpretación
CCD	Difracción de R-X	"Charge-Coupled Device"
μ_{efec}	Magnetismo	Momento magnético efectivo
MB		Magneton Bohr
HS		"High Spin"; alto espín
LS		"Low Spin"; bajo espín
RPE	Espectroscopia	Resonancia Paramagnética Electrónica
UV		Ultra Violeta
Vis		Visible
λ		Longitud de onda
ε		Coefficiente de extinción molar
RMN		Resonancia Magnética Nuclear
J		Constante de acoplamiento
δ		Desplazamiento químico
ppm		parte por millón
GHz, MHz		Giga, Mega hertz
COSY	Acronimos	"Correlated Spectroscopy"
HMQC		"Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation"
HMBC		"Heteronuclear Multiple-Bond Correlation"
NOESY		"Nuclear Overhauser and Exchange Spectroscopy"
HEICOR		"Heteronuclear Correlation"
DEPT		"Distortionless Enhancement by Polarization Transfer"
FLOCK		Sin interpretación, equivalente a HMBC
IR		Infrarrojo
FT-IR		"Fourier transform infrared spectroscopy"
Fc^+/Fc	Electroquímica	Sistema de referencia (Ferricinio/Ferroceno) en potenciales redox
$E_{+\lambda}$		Potencial de inversión (anódico)
$E_{-\lambda}$		Potencial de inversión (catódico)
$E_{(i=0)}$		Potencial de corriente nula
$E_{(j=0)}$		Potencial de densidad de corriente nula
$E_{p1/2}$		Potencial de pico medio
E_{pC}		Potencial de pico catódico
E_{pA}		Potencial de pico anódico
$E_{1/2}$		Potencial de media onda
j_{pC}		Densidad de corriente de pico catódica
j_{pA}		Densidad de corriente de pico anódica
j		Densidad de corriente
v_B		Velocidad de barrido
ΔE		Diferencia de potenciales
E°		Potencial estándar
DMSO	Especies químicas	"Dimethylsulfoxide", sulfóxido de dimetilo
TMS		Tetrametilsolano
$\text{B}\phi_4^-$		Anión tetrafenilborato
NaOD		Hidróxido de sodio deuterado
DCl		Ácido clorhídrico deuterado
IUPAC	Otros	"International Union of Pure and Applied Chemistry"

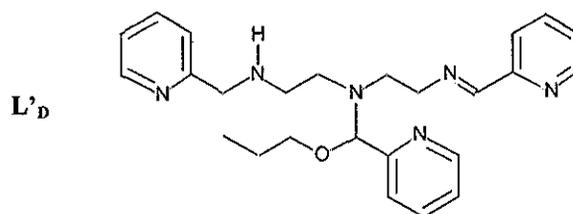
INDICE DE CLAVES EMPLEADAS PARA LOS DIFERENTES LIGANTES



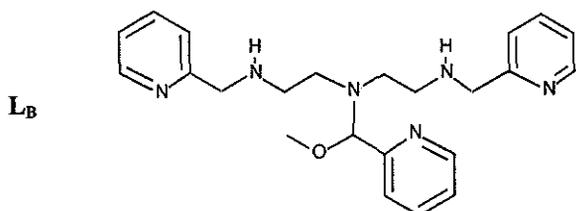
1-[3'-aza-4'-(2''-piridil)-butano]-2-(2'''-piridil)-3-[metil-(2''''-piridil)]-imidazolidina



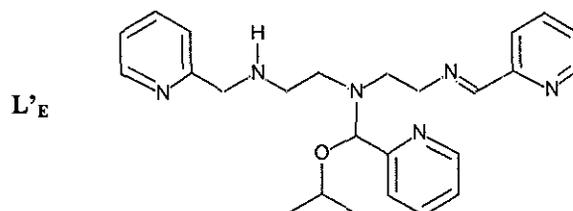
picdien = 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano



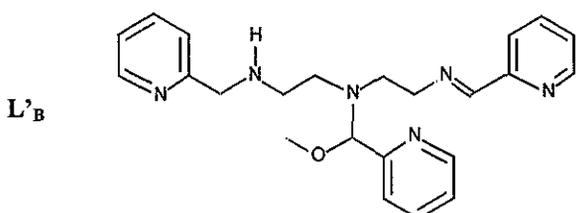
1,9-bis(2'-piridil)-5-[(propoxi-2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno



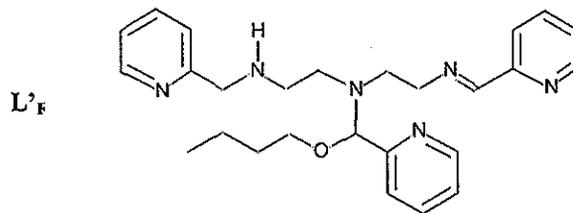
1,9-bis(2'-piridil)-5-[(metoxi-2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanonano



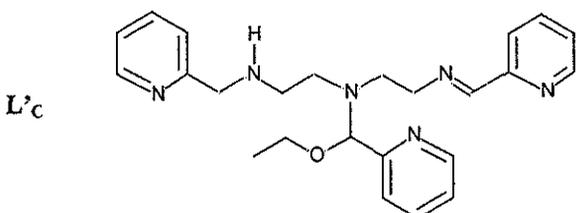
1,9-bis(2'-piridil)-5-[(2''-metiletoxi-2'''-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno



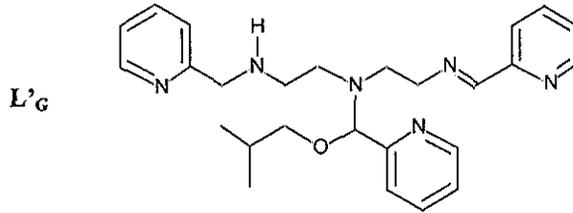
1,9-bis(2'-piridil)-5-[(metoxi-2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno



1,9-bis(2'-piridil)-5-[(butoxi-2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno



1,9-bis(2'-piridil)-5-[(etoxi-2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno



1,9-bis(2'-piridil)-5-[(3''metilpropoxi-2'''-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno

INTRODUCCIÓN

Una muestra de la gran versatilidad en la química del hierro se hace patente con la variedad de papeles que juega dentro de los sistemas biológicos. Es común encontrar al hierro como centro activo en procesos de transporte de oxígeno y transporte de electrones en enzimas como las nitrogenasas, en muchas oxidasas y en metaloenzimas como las hidrogenasas, y reductasas. Para entender la función del hierro en este tipo de sistemas, se han estudiado detalles sobre el entorno de coordinación del hierro en diversos sistemas naturales importantes, por ejemplo, hemoglobinas, ferredoxinas y citocromos, en varios de ellos la localización exacta del hierro se desconoce.

En el proceso de la respiración, el centro activo de la hemoglobina humana contiene un átomo de hierro coordinado a un grupo hemo y un fragmento de histidina, por esta razón las síntesis de compuestos de coordinación con hierro y nitrógenos como átomos donadores, se realizan pensando en su aplicación como modelos biológicos simples en la fijación reversible de oxígeno.

Los compuestos de coordinación con hierro, extienden su aplicación práctica hacia el diseño de pilas de reducción de oxígeno para la búsqueda de combustibles no contaminantes. En particular los compuestos de coordinación con ligantes polidentados que contienen átomos donadores de nitrógeno (poliaminas), se emplean en la obtención de oxígeno molecular en forma electroquímica. En algunos casos se pueden emplear para realizar oxifuncionalizaciones estereoselectivas.

Por estas razones el estudio de sistemas de hierro con ligantes poliamínicos es de interés para la comprensión de sistemas biológicos más complejos, particularmente con ligantes pentadentados debido a su potencial uso como acarreadores sintéticos de oxígeno molecular.

Los complejos de Fe(III) que contienen poliaminas primarias y/o secundarias pueden presentar reacciones de deshidrogenación oxidativa, dando origen a complejos imina con Fe(II) muy estables. Sin embargo, poco se conoce sobre las reacciones de oxidación en donde el producto final que se aísla, presenta un incremento en el tamaño y denticidad del ligante inicial.¹ En este trabajo se describe la reacción entre Fe(III) y el ligante pentadentado: 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano (L_A), que produce nuevos ligantes hexadentados: 1,9-bis(2'-piridil)-5-[(R-2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno, donde R = metoxi, (L'_B), etoxi, (L'_C), propoxi, (L'_D), isopropoxi, (L'_E), butoxi, (L'_F) o isobutoxi, (L'_G), los cuales están coordinados a Fe(II). Así mismo, en este trabajo se discuten los pasos más importantes que se proponen para explicar la formación de los nuevos compuestos. Adicionalmente se describe un método de preparación alternativo de los derivados monoimínicos con Fe(II): [Fe(L'_R)](Bφ₄)₂, diamagnéticos, a partir de un compuesto de Fe(III) y el ligante: 1-[3'-aza-4'-(2''-piridil)-butano]-2-(2'''-piridil)-3-[metil-(2'''-piridil)]-imidazolidina (L), el cuál se obtiene *in situ* empleando diferentes alcoholes como disolventes.

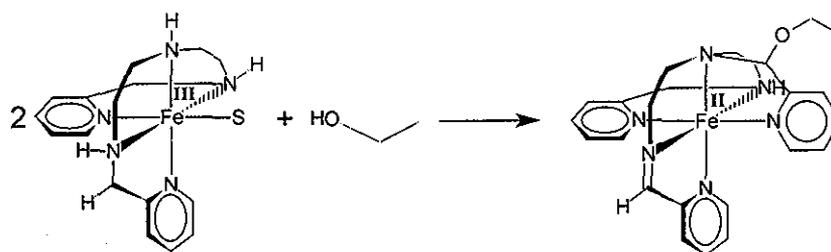
Para comparar la reactividad observada entre el hierro y el ligante L, se realiza la síntesis de compuestos de Zn(II) con L, dando origen a dos diferentes compuestos de coordinación donde el ligante L se coordina a uno y dos átomos de Zn(II) en forma de imidazolidina. La reacción entre Cu(II) y L da origen a un compuesto pentacoordinado de Cu(II) que contiene al ligante *picdien* coordinado.

La explicación detallada de los diferentes procesos que se verifican entre el Fe(III) y los ligantes empleados se fundamenta con un estudio electroquímico sistemático de voltamperometría cíclica que aporta diferentes evidencias sobre especies en disolución, permitiendo completar un esquema de reacción propuesto para explicar los pasos clave en la formación de los iones complejos [Fe(L'_R)]²⁺ a través de un proceso redox intramolecular.

¹ Holanda, M. I. D.; Krumholz, P.; Chum, H. L.; *Inorg Chem.*; 1976, 15, 890.

Tomando en consideración los antecedentes que se conocen sobre la generación de radicales libres, se presenta un estudio de resonancia paramagnética electrónica a 77 K, que permite sugerir que el sistema lleva a cabo una reacción de deshidrogenación oxidativa a través de radicales libres.

Los resultados que se presentan se publicaron en septiembre de 2001 en la revista *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (apéndice II). En el trabajo se fundamenta una explicación adecuada al proceso general de reacción que se resume en la siguiente figura:



CAPÍTULO I

1.0 ANTECEDENTES

1.1 GENERALIDADES DEL HIERRO Y ALGUNOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Para comprender la química de los elementos de transición es necesario comenzar revisando las formas químicas típicas que se encuentran en nuestro planeta. En 1923 V. M. Goldschmid propuso la Clasificación Geoquímica de los Elementos, dividiendo en cuatro grandes grupos de acuerdo con su patrón predominante de comportamiento geológico: atmófilos (elementos no metálicos, químicamente inertes, que se encuentran en su forma elemental en la atmósfera), siderófilos, del griego *sideros*=hierro (metales que se encuentran en su forma elemental, aunque la lista de metales varía dependiendo de si se encuentran en el corazón o en la corteza de la Tierra), litófilos del griego *litos*=suelo (metales y no metales que se encuentran en forma de óxidos, silicatos, sulfatos o carbonatos, todos estos aniones poseen oxígeno como átomo donador) y calcófilos del griego *calcos*=cobre, (elementos metálicos y no metálicos que se encuentran en forma de sulfuros).¹ El hierro puede clasificarse como siderófilo pues hacia el centro del planeta es posible encontrarlo en su forma nativa. Sin embargo si se hace énfasis en la forma química que presenta comúnmente en la corteza terrestre (*i. e.* FeS_2 , Fe_2O_3) se clasifica como calcófilo,² aunque la especie Fe_2O_3 también se considera litófilo.

De los metales de transición, el hierro es el más abundante en la Corteza Terrestre (4.7%), es además un elemento esencial del ser humano y su contenido promedio en un individuo es de 4g. La mayoría del hierro en el cuerpo humano está presente en la hemoglobina, compuesto base del mecanismo de transporte del oxígeno por los glóbulos rojos.

¹ Wulfsberg, G.; *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*, 1991, Ed. University Science Books, California, USA, 289.

² Cox, P. A.; *The Elements on Earth, Inorganic Chemistry in The Environment*; 1997, Ed. Oxford University Press, Oxford, G. B.; 27.

La versatilidad en la química del hierro se refleja en la variedad de papeles que juega dentro de los sistemas biológicos, por eso es común encontrarlo como centro activo en procesos de transporte de oxígeno y electrones en nitrogenasas, en muchas oxidasas y metaloenzimas como las hidrogenasas y reductasas. En las últimas décadas se han estudiado detalles sobre el entorno de coordinación del hierro en diversos sistemas naturales importantes, por ejemplo, hemoglobinas, ferredoxinas y citocromos. Sin embargo, en varios de ellos la localización exacta del hierro se desconoce.

Para obtener información sobre la actividad que presentan sistemas biológicos como los mencionados, se determinan las propiedades que se pretenden evaluar y se realiza el diseño de uno o varios compuestos modelo. De esta forma es posible diseñar modelos espectroscópicos, electroquímicos, estructurales, entre otros.

Las ferredoxinas son pequeñas proteínas que contienen uno o más cúmulos de Fe-S, que están unidos por residuos de cisteína. Algunas veces un átomo de hierro en un cúmulo [4Fe-4S] está unido a el oxígeno de un fragmento de ácido aspártico, en estos casos es posible la sustitución de Fe por otro metal. Con bases tan sencillas como ésta, se realiza el diseño de muchos compuestos de coordinación que puedan reproducir el papel de las ferredoxinas.

En proteínas como la hemoglobina humana, el centro activo contiene un átomo de hierro coordinado a un grupo hemo y un fragmento de histidina. Las síntesis de muchos compuestos de coordinación con hierro se realizan pensando en el proceso de la respiración, para su aplicación como modelos biológicos simples en la fijación reversible de oxígeno.³

Por esta razón se han sintetizado compuestos de coordinación con hierro, con diferentes estados de oxidación (-II, 0, I, II, III, IV, V y VI). Los números de coordinación que se encuentran son de tres⁴ a ocho.⁵ Los más frecuentes estados de oxidación son II (d^6) y III (d^5), en ambos casos el número de coordinación más común es 6, en arreglos geométricos octaédricos. Dado que en la mayoría de los sistemas biológicos que contienen hierro, son de

³ Bonaventura, C.; Weber, R E.; Mangum, C.; Steinman, H.; Sullivan, B. y Bonaventura, J.; "Anionic Control of Function in Vertebrate Hemoglobins; Symposium on Respiratory Pigments, *J. Am. Zool.*, **1980**, 20:7 y 20:131.

⁴ Buerger, H. y Wannagat, U; *Monatsh. Chem.*, **1963**, 94, 1007.

⁵ Singh, P.; Clearfiel, A. y Bernal, I; *J. Coord. Chem.*; **1971**, 1, 29

suma importancia las propiedades redox, se realiza una breve revisión sobre los valores del potencial normal (E°) en compuestos de coordinación que contienen el par redox Fe(III)/hierro (II).

1.2 PROPIEDADES REDOX DEL SISTEMA Fe(III)/Fe(II)

Como el disolvente que frecuentemente empleamos es el agua, comenzaremos con el catión $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, el cual se oxida por la presencia de oxígeno molecular a $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. El valor del potencial estándar (E°) para el par redox es 0.77 V/ENH, aunque en 1974 se determinó un valor de $E^\circ=0.738$ V.⁶ El valor de potencial normal de los compuestos de coordinación presenta una importante modificación debido a la naturaleza de los ligantes que se encuentran coordinados al hierro, existe un amplio intervalo de potenciales redox para diferentes compuestos de coordinación, ésta es una de las propiedades del hierro, que muchos sistemas biológicos aprovechan. En la figura 1.1 se muestran los valores de potenciales redox estándar (E°) de algunos complejos típicos de hierro,⁷ se observa como el valor de E° se incrementa con el número de ligantes coordinados que contienen átomos donadores de nitrógeno en sistemas aromáticos o con dobles ligaduras conjugadas. Una de las consecuencias del incremento de E° es la estabilización del estado de oxidación (II) en hierro, haciendo patente el efecto de aceptor π de ligantes como la bipyridina (bipy) o 1,10-fenantrolina (phen). Con ligantes como el carbonilo o fosfinas es posible estabilizar estados de oxidación menores (-II, 0, I y II). En la columna 2 de la figura 1.1 se observa que al sustituir dos ligantes ciano (CN) por una (bipy) en el sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, se incrementa el valor E° , evitando así la oxidación espontánea de Fe(II) por oxígeno molecular. Al comparar los valores de E° para $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ observamos que el aumento es consistente con el aumento de la capacidad de π aceptor de la 1,10-fenantrolina (phen). En un ambiente hexacoordinado con átomos donadores de nitrógeno aromáticos, se incrementa en forma considerable el poder oxidante del sistema Fe(III)/Fe(II).

⁶ Schwart, H. A.; Cornstock, D.; Yandell, J. K. y Dodson, R. W.; *J. Phys. Chem.*; 1977, 16, 1884.

⁷ Howker, P. N. y Twigg M. V; *Comprehensive in Inorganic Chemistry*, 1981, 44.1

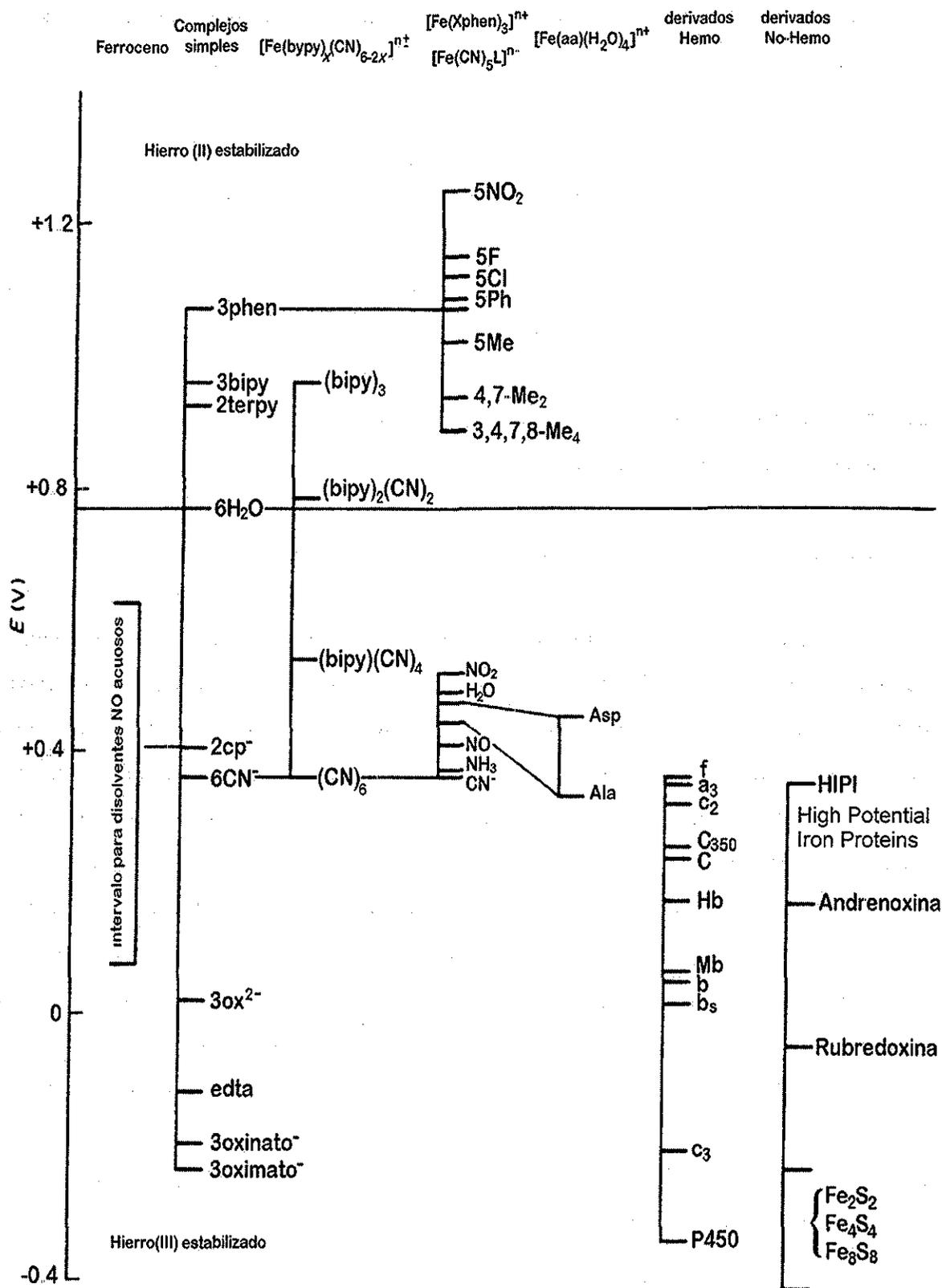


Figura 1.1 Efecto de la coordinación del ligante en el valor de E° para el sistema Fe(III)/Fe(II)⁷

En la tercera columna de la figura 1.1, se puede observar el efecto sobre un incremento adicional en el valor de E° que se presenta cuando se coordinan fenatrolinas penta sustituidas con grupos electroattractores. Este tipo de sistemas son de interés en la búsqueda de catalizadores en fase homogénea, para la producción de oxígeno en celdas de combustible a través de la oxidación del agua con especies de Fe(III).

No solamente las propiedades redox del sistema Fe(III)/Fe(II) son las responsables de la versatilidad química del hierro, también las propiedades magnéticas contribuyen de manera importante en las características principales de los compuestos de coordinación de este sistema. Por esta razón es importante la revisión de los aspectos más relevantes sobre las propiedades magnéticas del sistema Fe(III)/Fe(II).

1.3 PROPIEDADES MAGNÉTICAS DEL SISTEMA Fe(III)/Fe(II)

Si consideramos al sistema Fe(III)/Fe(II) con una geometría octaédrica para los compuestos de coordinación de hierro, en ambos estados de oxidación existen dos posibles estados de espín electrónico, alto espín y bajo espín, que por sus siglas en inglés se identifican como HS y LS. El estado basal 5D_2 de Fe(II), se desdobla en un campo cristalino octaédrico en los estados ${}^5T_{2g}$ y 5E_g . Los complejos de Fe(II) de alto espín (HS) tienen momentos magnéticos cercanos a 5.2 MB y muestran una transición electrónica que se atribuye a la absorción electrónica ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ en la región del espectro correspondiente al visible-IR cercano. En compuestos que presentan el efecto Jahn-Teller, es más común el estado de HS, generalmente este tipo de compuestos son más susceptibles a la oxidación con aire debido a que los ligantes con los que se enlazan se identifican como ligantes de campo débil, en consecuencia se observa una disminución en el potencial redox del sistema haciendo posible la reacción con $O_{2(g)}$. El paramagnetismo de este tipo de compuestos puede presentar cambios con la temperatura, dando origen a una transición de alto a bajo espín, conocida como entrecruzamiento de espines, que en el idioma inglés se identifica como "spin cross over", muchos de los compuestos que presentan este efecto contienen ligantes polidentados con átomos de nitrógeno coordinados. Cuando los ligantes son de campo fuerte, como cianuros y α,α' -diiminas, los estados de espín electrónico se aparean

dando como resultado compuestos esencialmente diamagnéticos (LS). Sin embargo, es común encontrar informes sobre un paramagnetismo menor a 1 MB independiente de la temperatura.⁸

Para compuestos de Fe(III), los posibles estados de espín son $S=1/2$ (LS) y $S=2$ (HS). El fenómeno de entrecruzamiento de espines también se puede presentar cuando ocurren ligeras distorsiones en la geometría octaédrica. Pocos veces se observan las transiciones $d-d$ prohibidas por espín de complejos de Fe(II), debido a que la mayoría de ellos presentan bandas de transferencia de carga, en la parte final del visible en el espectro electromagnético.

Debido al interés en este trabajo sobre los compuestos de coordinación de hierro con poliaminas se presentan a continuación algunos aspectos relevantes sobre la química de dichos sistemas.

1.4 EL SISTEMA Fe(III)/Fe(II) COORDINADO CON POLIAMINAS

Los compuestos de coordinación de hierro con poliaminas son de interés debido a que extienden su aplicación práctica hacia el diseño de pilas de reducción de oxígeno para la búsqueda de combustibles no contaminantes.⁹ Adicionalmente existen patentes que describen el empleo de este tipo de compuestos, en la obtención de oxígeno molecular en forma electroquímica.¹⁰ En algunos casos el compuesto de coordinación de hierro con este tipo de poliaminas se emplea para realizar una oxifuncionalización estereoselectiva.¹¹

⁸ (a) Schilt, A. A.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1960**, *82*, 3000 (b) Blandaner, M. J.; Burgess, J.; Duce, P. P.; Payne, D. S.; Sherry, R.; Wellings, P. y Twigg, M. V.; *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)*, **1984**, *9*, 163

⁹ (a) Alonso-Vante N.; Bogdanoff P.; Tributsch H.; *J. of Catalysis*, **2000**, *190*, 240; (b) Tributsch H.; *Catalysis Today*, **1997**, *39*, 177. (c) US6114058: Iron aluminate alloy container for solid oxide fuel cells Power Corporation, Orlando, F.L., **2000**, May. (d) E. Worrell, L. Price, N. Martin, J. Farla, y R. Schaeffer, "Energy Intensity in the Iron and Steel Industry: A Comparison of Physical and Economic Indicators," *Energy Policy*, **1997**, *25*, 7. (e) L. Price, E. Worrell, N. Martin, J. Farla, y R. Schaeffer, "Energy Efficiency in the United States Iron and Steel Industry: An International Perspective," *Proceedings of the American Council for an Energy-Efficient Economy, Summer Study on Energy Efficiency in Industry*, **1997**, June.

¹⁰ Kerr, J. B., De Castro, E. S., Zenner, H.; U.S. Pat. Num 5,017,274, **1991**, May 21.

¹¹ Waldemar, A. y Schuhmann, R. M.; *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 874.

En la literatura existe información sobre sistemas de hierro con poliaminas coordinadas que manifiestan reacciones de intercambio electrónico entre el ligante y el metal (procesos redox intramoleculares). Debido a la importancia de este tipo de reacciones en sistemas biológicos, como la hemoglobina o el citocromo P-450, la búsqueda del mecanismo de reacción que sigue este proceso se estudia empleando técnicas de análisis como la electroquímica. Da Costa, *et al.*,¹² describen el estudio sistemático de la reacción de deshidrogenación oxidativa que presenta el ion complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{en})]^{2-}$ con diferentes oxidantes como son: O_2 , H_2O_2 , Cl_2 , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ o quinona. En una primera etapa la formación del primer grupo imina se explica por el ataque de una base fuerte a un protón de la etilendiamina seguida de una oxidación con $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ vía radicales libres (figura 1.2a). Una segunda etapa puede ser la formación de la diimina o bien la formación de otros productos de oxidación que involucran al disolvente.

En la figura 1.2b se observa el mecanismo propuesto para la formación de una oxima a partir de la diimina coordinada a Fe(III). Aunque se describe el ataque del grupo hidroxilo al nitrógeno imínico, también existe la posibilidad de formar un amino-alcohol con la sustitución del grupo hidroxilo en el carbón imínico.

Existen informes en la literatura sobre sistemas de Fe(III) con ligantes poliamínicos, Morgenstern-Baradau *et al.*,¹³ presentan evidencias de un sistema de Fe(III) con un ligante que contiene tres piridinas (TPAA) en el que procede una reacción redox interna entre el ion metálico y el ligante; sin embargo, las evidencias que muestran y que permiten comprobar este hecho son la síntesis de 3 compuestos, dos de Fe(II) con TPAA (ligante reducido) y uno de Fe(II) con $(\text{py})_3\text{tren}$ (ligante TPAA oxidado).

¹² Da Costa, F. M. y Toma, H. E.; *J Chem Soc. Dalton Trans.*; 1983, 2051.

¹³ Morgenstern-Baradau, I.; Lambert, F.; Renault, J. P.; Cesario, M.; Marechal, J. D. y Maseras, F.; *Inorg Chim. Acta.*, 2000, 297, 338.

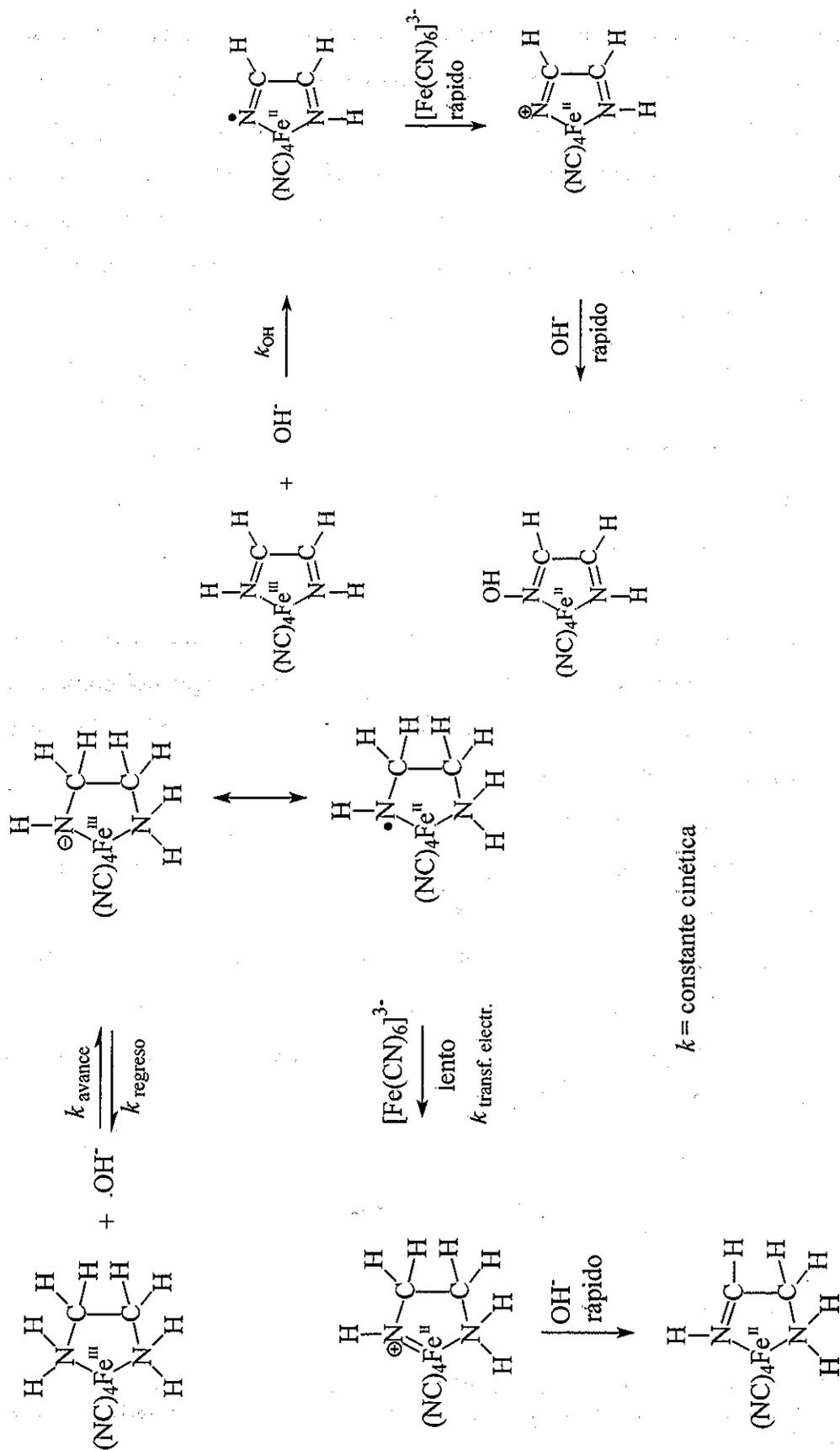


Figura 1.2b Mecanismo propuesto para la formación de una oxima a partir de un complejo de Fe(III) con una diimina coordinada¹²

Figura 1.2a Mecanismo propuesto para la formación de una monomina a partir de un complejo de Fe(III)¹²

ocupar la sexta posición en la esfera de coordinación del átomo de Fe(III), variando la carga y el tamaño de X^n en diferentes reacciones de síntesis. La gran reactividad del Fe(III) en este tipo de sistemas, da lugar a reacciones redox intramoleculares entre el ion metálico y el ligante coordinado,^{13,16} lo cual puede ser la causa que explica la dificultad para la obtención de los compuestos de interés.

Los ligantes con estas características presentan reactividades similares cuando se encuentran coordinados a otros iones metálicos de transición, aunque con diferencias propias, matizadas por las propiedades del elemento en cuestión. A continuación se presenta un resumen de la reactividad de ligantes polinitrogenados con otros iones metálicos de transición.

1.5 OTROS METALES DE TRANSICIÓN COORDINADOS CON POLIAMINAS

Los ligantes polinitrogenados que contienen cinco átomos de nitrógeno presentan diferencias de reactividad interesantes cuando se encuentran coordinados a iones metálicos del bloque *d*,¹⁷ en algunos casos los iones metálicos coordinados con este tipo de ligantes pueden presentar reacciones de reducción, con la consecuente oxidación del ligante. Este proceso tiene una contribución importante de las propiedades redox del complejo formado, en algunos casos es posible emplear el aumento en el valor de E° de estos sistemas para la conversión de alcoholes coordinados en aldehídos y cetonas.¹⁸

¹⁶ (a) Vigil, L.; Goedken; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*; **1972**; (b), Goto, M.; Takeshita, M.; Kanda N. y Sakai, T.; *Inorg. Chem.*; **1985**, 24, 582.

¹⁷ a) Hemmert, C.; Renz, M. y Meunier, B.; *J. Mol. Cat. Chem.*, **1999**, 137, 205 (b) Ito, S.; Ishikawa, Y.; Nishino, S.; Kobayashi, T.; Ohba, S. y Nishida, Y.; *Polyhedron*, **1998**, 17, 4379. (c) Keypour, H.; Salehzadeh, S.; Pritchard, R. G. y Parish, R. V.; *Trans. Metal Chem.*; **1998**, 23, 605. (d) Grohmann, A.; Heinemann, F. W. y Kofod, P.; *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 286, 98. (e) Poth, T.; Paulus, H.; Elias, H.; van Eldik, R. y Grohmann, A.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 4, 643 (f) Roelfes, G.; Lubben, M.; Chen, K.; Ho, R. Y. N.; Meetsma, A.; Genseberger, S.; Hermant, R. M.; Hage, R.; Mandal, S. K.; Young, V. G.; Zang, Y.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Que, L. y Feringa, B. L.; *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 1929. (g) Dietz, C.; Heinemann, F. W. y Grohmann, A.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 12, 2147 (h) Schmidt, S.; Heinemann, F. W. y Grohmann, A.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 7, 1657.

¹⁸ (a) Menon, M.; Pramanik, A.; Bag, N. y Chakravorty, A.; *Inorg. Chem.*; **1994**, 33, 403 (b) Menon, M.; Choudhury, S.; Pramanik, A.; Deb, A. K.; Chandra, S. K.; Bag, N.; Goswami, S. y Chakravorty, A.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*; **1994**, 57. (c) Tovrog, B. S.; Diamond, S. E. y Mares, F.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1979**, 101, 5067 (d) Ridd, M. J.; Gakowski, D. J.; Sneddon, G. E. y Keene, F. R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 1949.

Existen informes de reacciones redox intramoleculares entre aminas primarias y secundarias coordinadas con iones metálicos de transición *via* una deshidrogenación oxidativa. Las aminas unidas al ion metálico se transforman en iminas coordinadas con la reducción del metal. Algunos ejemplos de esta transformación ocurren con hierro,¹⁹ cobre,²⁰ níquel,²¹ rutenio²² osmio,²³ platino²⁴ y cobalto.²⁵ En el caso de hierro, estas reacciones pueden explicarse por diferentes mecanismos de reacción.^{5,26} Sin embargo, no siempre es posible describir los detalles que se presentan durante el proceso de deshidrogenación, y frecuentemente se omiten las evidencias de la formación de especies intermediarias. En muchos casos la explicación de lo ocurrido se realiza caracterizando algunas especies intermediarias y en otros los estudios cinéticos permiten proponer las posibles especies formadas.

Un sistema de cobre informado por Olson²⁷ muestra procesos redox entre Cu(I) y Cu(III) con una poliamina cíclica. Cuando se lleva a cabo la reacción electroquímica de reducción del complejo CuL^{III} a CuL^{II}, el ligante se oxida formando una doble ligadura carbono-

¹⁹ (a) Goto, M.; Takeshita, M.; Kanda, N.; Sakai, T. y Goedken, V. L.; *Inorg. Chem.*; **1985**, *24*, 582 (b) Goedken, V. L.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1972**, 207. (c) Morgenstern-Baradau, I.; Lambert, F.; Renault, J. P.; Cesario, M.; Marechal, J-D y Maseras, F.; *Inorg. Chim. Acta.*; **2000**, *297*, 338.

²⁰ Olson, D. C. y Vasilevskis, J.; *Inorg. Chem.*; **1971**, *10*, 463.

²¹ (a) Barefield, E. K. y Mocella, M. T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 4238. (b) Morliere, P. y Patterson, L. K.; *Inorg. Chem.*; **1982**, *21*, 1833. (c) Maruthamuthu, P.; Patterson, L. K. y Ferraudi, G.; *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 3157. (d) Jaacobi, M.; D. Meyerstein, D. y Lilie, J.; *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 429. (e) Curtis, N. F.; *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 2834.

²² (a) Lane, B. C.; Lester, J. E. y Basolo, F.; *Chem. Commun.*, **1971**, 1618 (b) McWhinnie, W. R.; Miller, J. D.; Watts J. B. y Wadden, D. Y.; *Chem. Commun.*, **1971**, 629. (c) Mahoney, D. F. y Beattie, J. K.; *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 2561. (d) Diamond, S. E.; Tom, G. M. y Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 2661 (e) Wong, K.-Y.; Che, C.-M.; Li, C.-K.; Chiu, W.-H.; Zhou, Z.-Y. y Mak, T. C. W.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 754 (f) Ridd, M. J. y Keene, F. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 5733. (g) Keene, F. R.; Ridd, M. J. y Snow, M. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 7075 (h) Adcock, P. A.; Keene, F. R.; Smhyte, R. E. y Snow, M. R.; *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 2336. (i) Whebell, G. W. y Keene, F. R.; *Aust. J. Chem.*, **1986**, *39*, 2027. (j) Alvarez, V. E.; Allen, R. J.; Matsubara, I. y Ford, P. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 7686. (k) Miller, J. D.; Watts, J. B. y Waddan, D. Y.; *Inorg. Chim. Acta*, **1975**, *12*, 267. (l) Brown, G. M.; Weaver, T. R.; Keene, F. R. y Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 190. (m) Keene, F. R.; Salmon, D. J. y Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 1884. (n) Hoshino, Y.; Okuyama, F.; Nanba, A.; Shimizu, K. y Sato, G. P.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, *65*, 876. (o) Bernhard, P.; Bull, D. B.; Burgi, H.-B.; Osvath, P.; Raselli, A. y Sargeson, A. M.; *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 2804.

²³ (a) Lay, P. A. y Sargeson, A. M.; *Inorg. Chim. Acta*; **1992**, *198*, 449 (b) Lay, P. A.; Sargeson, A. M.; Skleton, B. W. y White, A. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1982**, *104*, 6161. (c) Lay, P. A.; *Tesis, Austr. Natl. U.*; **1981**. (d) Keene, F. R.; Lay, P. A. Sneddon, G. E. y Whebell, G. W.; *Aust. J. Chem.*; **1993**, *46*, 1763.

²⁴ Schwarz, F.; Schöllhorn, H.; Thewalt, U. y Lippert, B.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*; **1990**, 1282

²⁵ Raleigh, C. J. y Martell, A. E.; *Inorg. Chem.*; **1985**, *24*, 142.

²⁶ Li, C. E. y Krumholz, P.; *Inorg. Chem.*; **1974**, *13*, 519.

²⁷ Olson, D. C. y Vasilevskis, J., *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 463

nitrógeno. Adicionalmente, se muestra la caracterización electroquímica ($E^{\circ}_{1/2}$) de los sistemas Cu(0)/Cu(I); Cu(I)/Cu(II) y Cu(II)/Cu(III) con dos ligantes amínicos diferentes. Sin embargo el estudio carece del análisis riguroso de las especies que se forman en disolución y las evidencias sobre el camino que sigue el proceso redox son limitadas. En el trabajo se prepara un complejo de Cu(III) por electrólisis a potencial controlado, el complejo aislado es inestable y con base en el comportamiento electroquímico se propone el siguiente esquema de reacción (figura 1.4):

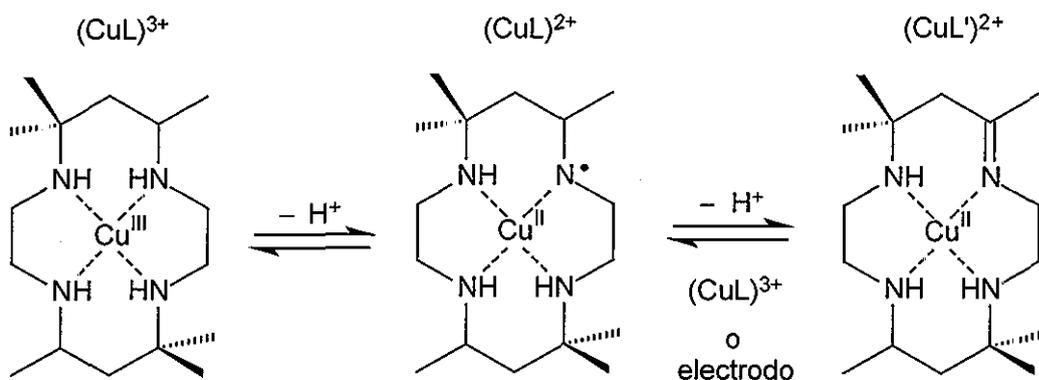
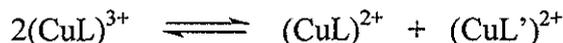


Figura 1.4 Reacción de descomposición de un complejo de cobre ($(CuL)^{3+}$) a través de la oxidación de L en L' (imina) y reducción de cobre ($(CuL')^{2+}$)²⁷

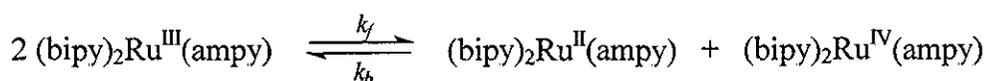
El planteamiento no considera como producto la otra molécula de complejo que participa en la formación de la imina, por lo que la reconsideración de la reacción de descomposición del complejo de Cu(III) propuesta, podría ser:



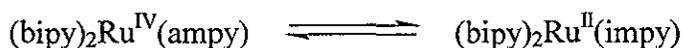
En el caso de rutenio y debido a los diferentes estados de oxidación que presentan sus compuestos, el estudio con poliaminas ha sido muy estudiado en la literatura, Ridd M. J. *et al.*,²⁸ ejemplifican el caso de complejos de Ru(II) con bipyridina (bipy) y aminometilpiridina (ampy) que se estudian espectrofotométricamente durante un proceso de oxidación química con adiciones de Ce(IV). La formación de especies de Ru(IV) explica la oxidación de ampy

²⁸ Ridd, M. J. y Keene, F. R.; *J Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 5733.

a la iminometilpiridina (impy). Un programa de regresión no lineal aplicado a los resultados espectrofotométricos permite obtener diferentes soluciones numéricas para leyes de velocidad y así proponer mecanismos de reacción para este proceso. En el estudio se concluye sobre las rutas que sigue la reacción y en este caso, los detalles del mecanismo se definen a través de la técnica espectrofotométrica dejando en segundo término a las técnicas electroquímicas. En el trabajo se establece un proceso similar al de cobre, en donde un complejo de Ru(III) dismuta en especies de Ru(II) y Ru(IV), de acuerdo con la siguiente reacción:



La etapa final es una reacción redox intramolecular del complejo de Ru(IV) que procede según la siguiente reacción:



En este caso la formación de la imina (impy) requiere la participación de un solo átomo de rutenio debido a que éste intercambia dos electrones en un solo paso.

Un ejemplo de la reactividad de este tipo de sistemas, es la reacción de deshidrogenación oxidativa que presentan algunos compuestos con cobalto,²⁹ en este caso un compuesto con dietilentriamina y 2-aminometilpiridina, sufre una oxidación asistida por oxígeno dando origen a un aducto con la 2-iminometilpiridina correspondiente. Una reacción parecida se lleva a cabo con Co(III) y diferentes ligantes pentadentados. En el caso particular del ligante *picdien*,³⁰ los autores proponen un mecanismo que explica la formación de la imina, *vía* radicales libres (figura 1.5), aunque las evidencias para comprobarlo son escasas.

²⁹ Basak, A. K. y Martell, A. E.; *Inorg. Chem.*; **1986**, 25, 1182.

³⁰ Raleigh, C. J. y Martell, A. E.; *Inorg. Chem.*; **1986**, 25, 1190.

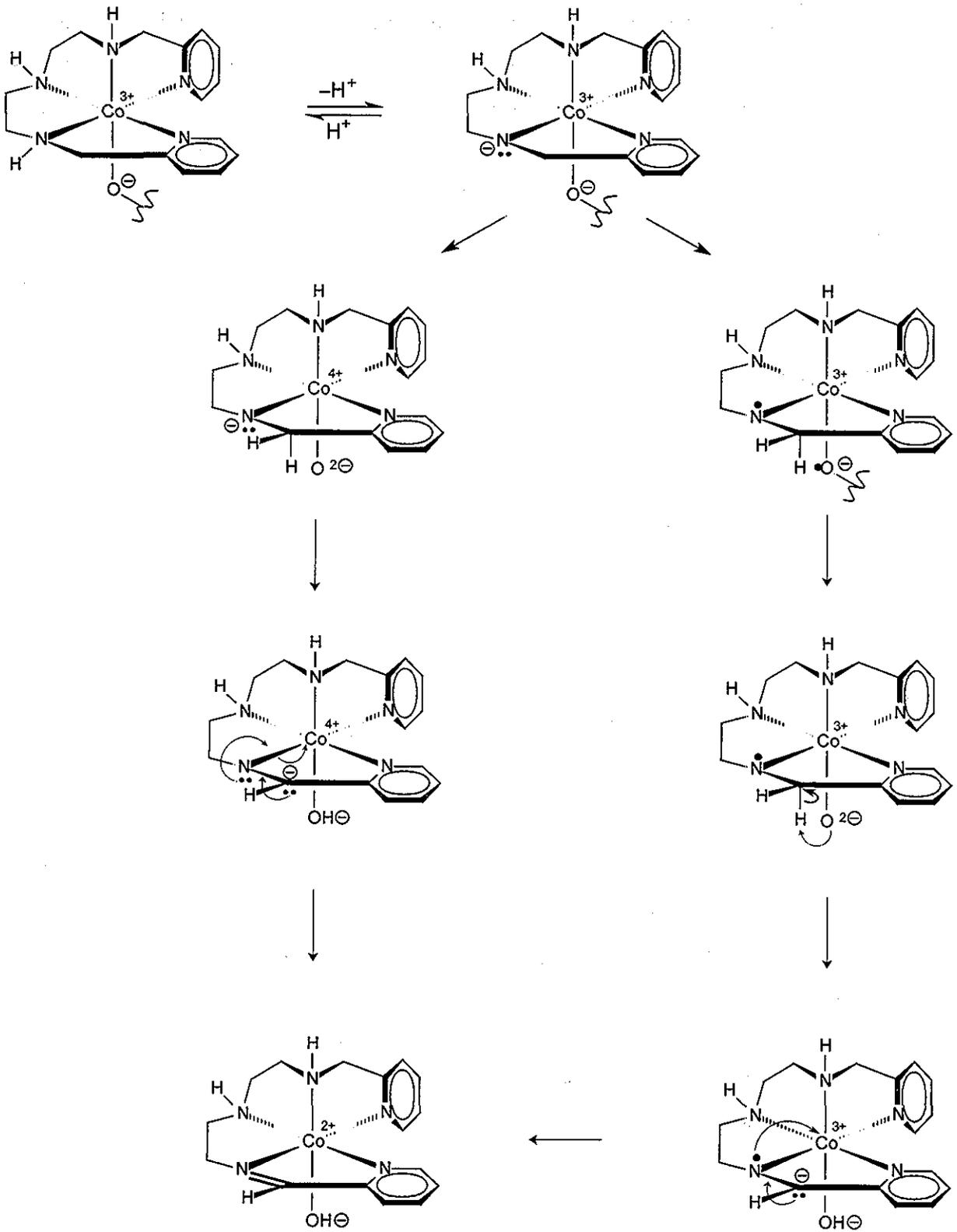


Figura 1.5 Mecanismo de reacción propuesto para una deshidrogenación oxidativa *vía* radicales libres³⁰

Los productos derivados de deshidrogenaciones oxidativas, el ion metálico reducido y la imina formada en el ligante, pueden llevar a cabo reacciones adicionales. En algunos casos es la formación de otra imina o bien, dependiendo del disolvente que se emplea, la adición nucleofílica de una molécula de disolvente. Estas reacciones dependen del tipo de poliamina coordinada y de la naturaleza del ion metálico en el complejo. Cuando el ligante es una diamina primaria en forma de quelato, por ejemplo etilendiamina. La descripción de los diferentes subproductos que forman y que se han informado en la literatura, se muestran en la figura 1.6.

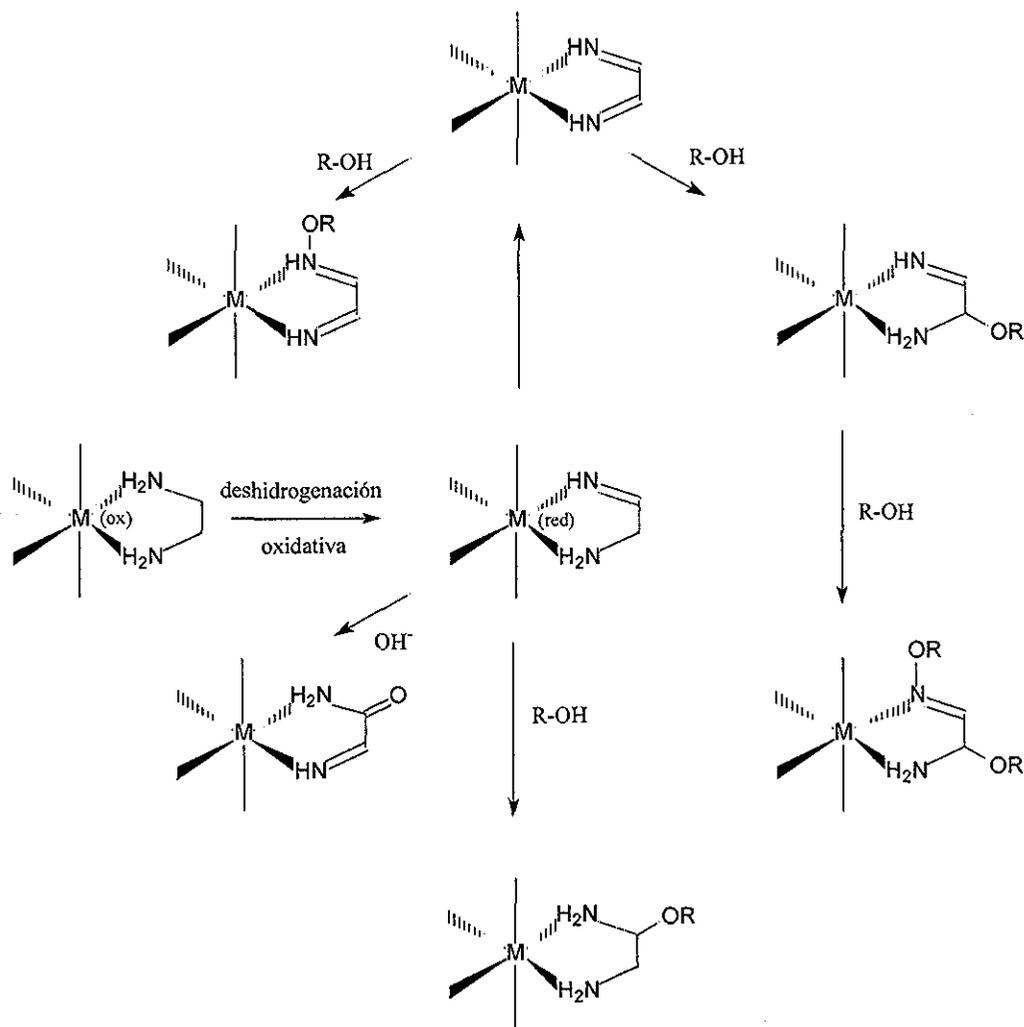


Figura 1.6 Subproductos formados después de una deshidrogenación oxidativa en diaminas primarias^{19a 22c o 31 32}

³¹ Menon, M ; Pramanik, A. y Chakravorty, A.; *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 297, 338-350

³² Krumholz, P. y Chum, H. L. ; *Inorg. Chem* ; **1974**, 96, 5278

Cuando el ligante contiene dos aminas secundarias, por ejemplo N,N'-dimetiletano-1,2-diamina, los subproductos que se informan en la literatura, en este caso se representan en la figura 1.7:

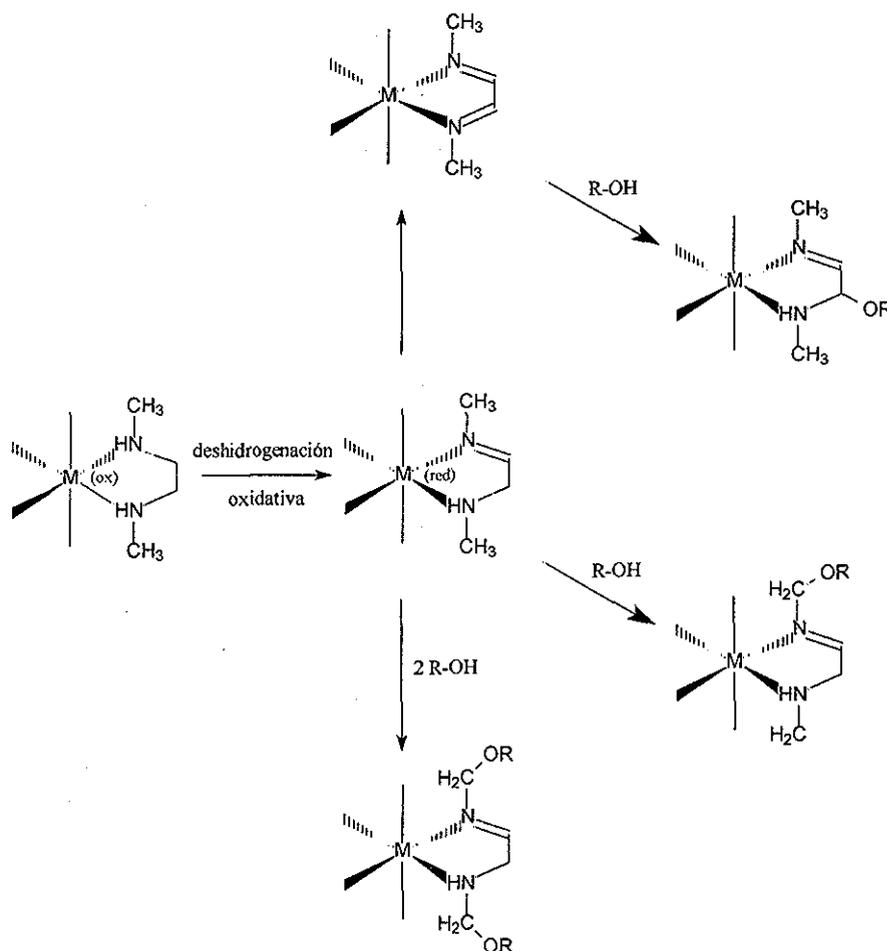


Figura 1.7 Subproductos formados después de una deshidrogenación oxidativa en diaminas secundarias^{18a,19b 33 34}

En compuestos de coordinación que contienen ligantes con aminas terciarias no se ha informado sobre la formación de iminas en los nitrógenos correspondientes. La reactividad que en estos casos se observa involucra al ion metálico. Christiansen *et al.*³⁵ informan sobre un complejo de Fe(II) con una poliamina que contiene aminas terciarias, que se oxida fácilmente a Fe(III) debido a su alta sensibilidad al aire.

³³ Krumholz, P. y Chum, H. L.; *Inorg. Chem.*; 1974, 13, 514.

³⁴ Menon, M.; Pramanik, A.; Bag, N. y Chakravorty, A.; *Inorg. Chem.*; 1994, 34, 3310.

³⁵ Christiansen, L.; Hendrickson, D. N.; Toftlund, H.; Wilson, S. R. y Xie, C.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 25, 2813.

Para la preparación de compuestos de coordinación con ligantes polinitrogenados, Los antecedentes mostrados hasta aquí, permiten determinar que cuando se emplean iones metálicos como el Fe(III) además de algunos otros del bloque “d”, el incremento del poder oxidante del complejo formado sugiere la formación de iminas como uno de los posibles productos de la reacción, con la consecuente reducción del centro metálico. La formación de una doble ligadura (imina), presente en ligantes tipo base de Schiff, aumenta la reactividad de los complejos formados debido a las posibles reacciones de sustitución que una imina coordinada puede presentar. Por esta razón, es de particular interés para los objetivos del presente trabajo, revisar los diversos informes que sobre este tema, se encuentran en la literatura.

1.6 REACTIVIDAD DE POLIAMINAS COORDINADAS.

Las poliaminas con tres o más átomos donadores de nitrógeno son muy empleadas en la síntesis de compuestos de coordinación, dando origen a diferentes isómeros geométricos y ópticos con geometría octaédrica, en una gran mayoría. En la mayor parte de los ejemplos que se informan, un átomo de nitrógeno en la poliamina se presenta como una base de Schiff, aunque también se incluyen ejemplos con aminas primarias y secundarias. La formación de una base de Schiff se lleva a cabo entre una amina primaria y un aldehído. Cuando un aldehído reacciona con una α,ω poliamina, pueden formarse varios productos, por ejemplo: (A) si la poliamina contiene aminas primarias, se forma la base de Schiff por condensación; (B) si contiene aminas secundarias, se puede formar una imidazolidina; y (C) si la poliamina contiene los dos tipos de aminas, los productos que se forman contienen bases de Schiff, imidazolidinas, o ambas. Dos trabajos recientemente publicados,³⁶ informan sobre la síntesis de poliaminas a partir de 2-piridilcarboxaldehído-N-óxido con dietilentriamina y trietilentetramina. El producto de la reacción con dietilentriamina (figura 1.8a) coincide con lo planteado en el inciso (C). En la figura 1.8b se presenta la reacción cuando se emplea trietilentetramina, el producto que se obtiene es una diimidazolidina caso (B).

³⁶ (a) Boča, M.; Baran, P.; Boča, R.; Fuess, H.; Kickelbick, G.; Linert, W.; Renz, F. y Svoboda, I.; *Inorg Chem.*; **2000**, 39, 3205. (b) Boča, M. Valigura, D. y Linert, W.; *Tetrahedron*, **2000**, 56, 441.

La diferencia de reactividad en ambos casos radica en la presencia o ausencia de átomos de hidrógeno unidos a nitrógeno (amina primaria o secundaria). La formación del doble ciclo de imidazolidina en la figura 1.8b se debe a la presencia de una amina secundaria más, que en el caso mostrado en la figura 1.8a.

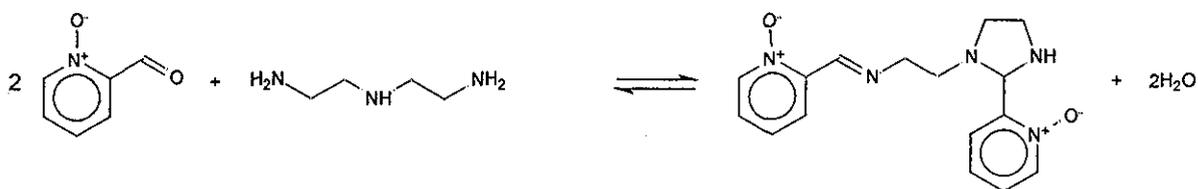


Figura 1.8a Reacción de formación de una imidazolidina y una base de Schiff a partir de una poliamina y una aldehído

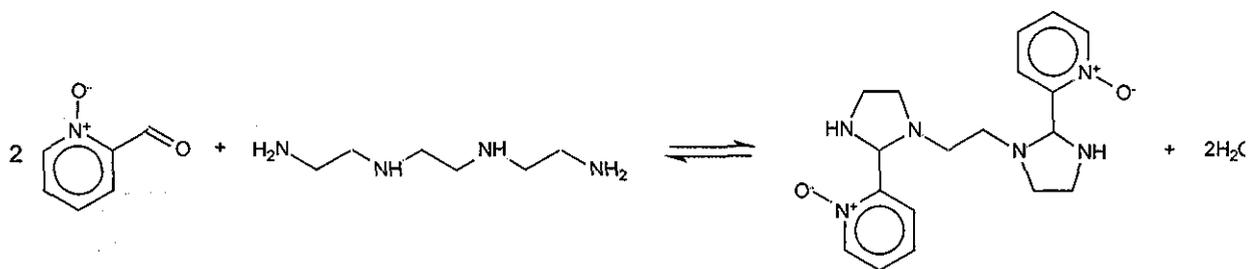


Figura 1.8b Reacción de formación de una diimidazolidina a partir de una poliamina y un aldehído

Las imidazolidinas son heterociclos cuya importancia radica en su utilidad como (i) grupos protectores en síntesis orgánica, (ii) reactivos de acilación de nitroalcanos y (iii) como intermediarios en la biosíntesis de nucleótidos.

La formación de ciclos imidazolidínicos se modifica con algunos iones metálicos de transición, cuando se emplean diferentes disolventes. En el trabajo de Boča *et al.*^{36a} se informa sobre los compuestos de coordinación de Cu(II), Fe(III) y Zn(II) que se forman con el ligante $L^{(1)} = \{2,2' - [1,2\text{-etanodiilbis}(1,3\text{-diazolidina-2-il})]\text{bis}(1\text{-oxopiridina})\}$, cuando se emplean diferentes disolventes (figura 1.9). Cuando se emplea Cu(II) y metanol como disolvente, se obtiene un compuesto de coordinación con un nuevo ligante $L^{(2)}$ y en el caso de Fe(III) y Zn(II) con un ligante $L^{(3)}$. En la figura 1.9 se muestran las diferencias en la reacción, así como los detalles en el cambio de la estructura del ligante. Ambos anillos

imidazolidínicos se abren cuando se emplea Fe(III) y Zn(II) y sólo uno, cuando se emplea Cu(II). La explicación se atribuye a las diferencias en el carácter ácido de los iones metálicos, según la teoría de ácidos y bases duros y blandos.

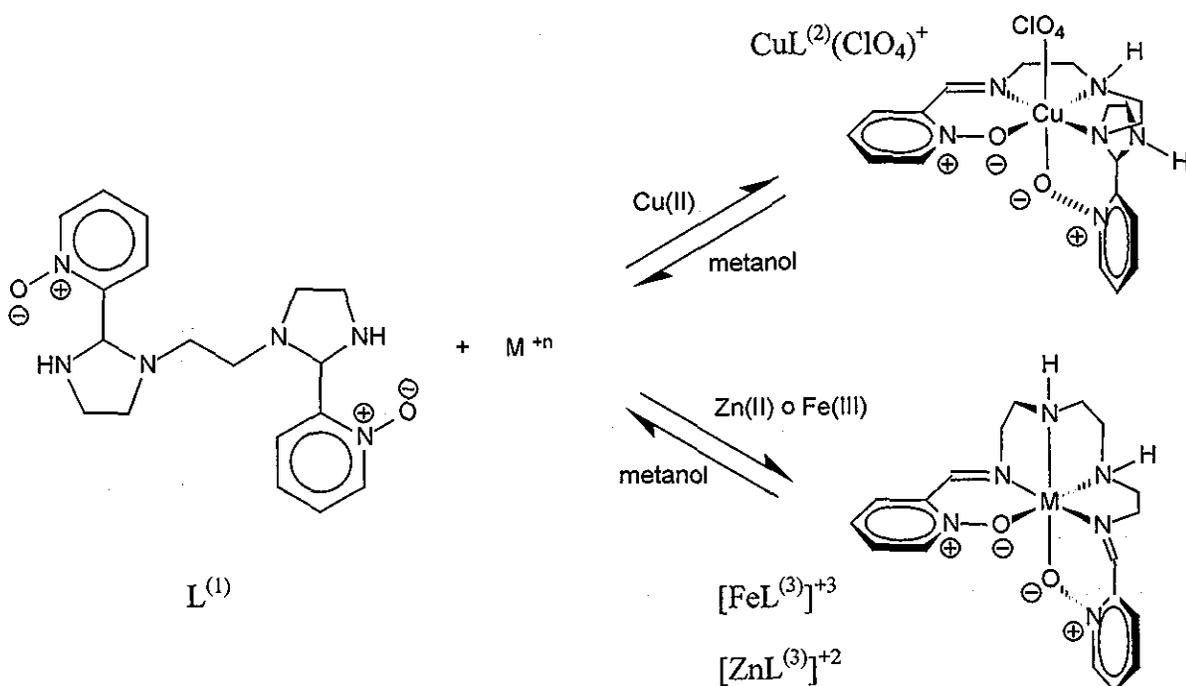


Figura 1.9 Reactividad de una diimidazolidina frente a diferentes iones metálicos en metanol^{36a}

La reactividad de $L^{(1)}$ con Zn(II) es diferente en metanol comparada con la reacción en DMSO, lo que nos permite sugerir la influencia del disolvente en la estructura final del ligante en torno al ion metálico. Esta influencia está documentada para compuestos de coordinación que contienen bases de Schiff.

Las bases de Schiff contienen el grupo funcional imina ($-C=N-$) y se emplean frecuentemente en la síntesis de compuestos de coordinación. Existen algunos ejemplos muy interesantes de la reactividad de compuestos de coordinación que contienen bases de Schiff como ligantes. Por ejemplo, está el caso que informan Harris y Mckenzie,³⁷ que muestra el producto de la reacción en metanol de Cu(II) y una diimina (figura 1.10). Se observa que un grupo imina sufre un ataque nucleofílico por el disolvente, dando como

³⁷ Harris, C. M. y Mckenzie, J.; *Nature*, 1962, 196, 670.

resultado la formación de una amina secundaria con un grupo metoxi en el carbono α al grupo amino.

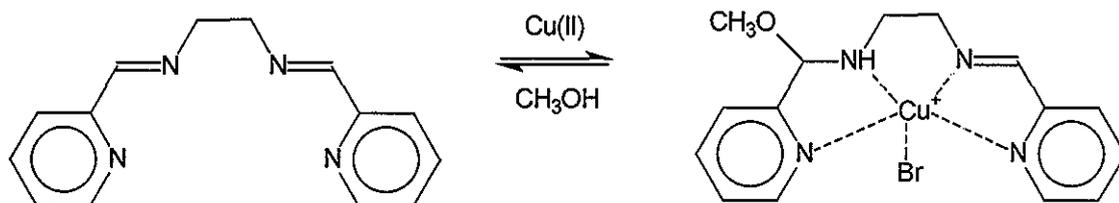


Figura 1.10 Formación de una metoxi-amina en un compuesto de Cu(II) con una base de Schiff³⁷

En el trabajo de Nelson y Esho,³⁸ se observa que un grupo imina del macrociclo coordinado a Co(II), presenta una reactividad similar, sin embargo la metoxi-amina que se forma en el macrociclo sufre una reacción posterior entre la amina formada y otro grupo imina del macrociclo, provocando una contracción anular en el ligante con la formación de un anillo de cinco miembros con dos átomos de nitrógeno. La reactividad de esta etapa es similar a la que se presenta en la formación de anillos imidazolidínicos. En la figura 1.11 se muestra la estructura del producto aislado.

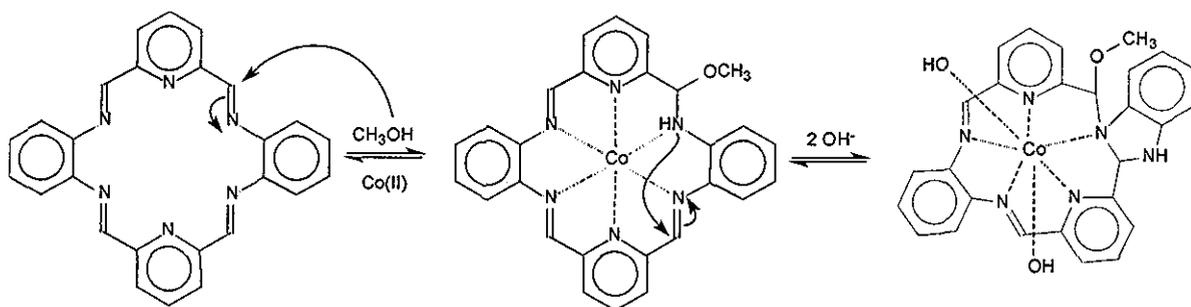


Figura 1.11 Contracción anular posterior a la formación de una metoxi-amina en un compuesto de Co(II) con un ligante macrocíclico³⁸

En resumen, la síntesis de compuestos de coordinación de iones metálicos del bloque “*d*” con ligantes polinitrogenados, involucra algunos aspectos generales (i) reacciones

³⁸ Nelson, M.; Esho, F. S.; Drew, M. G. y Bird, P.; *J. C. S. Chem. Comm.*; 1979, 1035.

posteriores en el compuesto de coordinación, como el cambio en el estado de oxidación del átomo central; (ii) la consecuente oxidación del ligante (imina); (iii) la posible adición nucleofílica del disolvente al grupo imina formado; y (iv) la reacción de formación de ciclos tipo imidazolidina, entre una aminas secundarias y grupos imina presentes.

Con base en la información que se presenta se aborda el estudio de la reactividad entre una poliamina (*picdien*) y un compuesto de Fe(III), el cual se apoya en la caracterización de compuestos que se obtienen con diferentes procedimientos experimentales. También se describen los detalles de compuestos preparados a partir de un nuevo ligante y los iones metálicos Zn(II) y Cu(II) para comparar las diferencias de reactividad con Fe(III). Adicionalmente se realiza una caracterización electroquímica del sistema Fe(III)-*picdien*, para determinar los cambios en el estado de oxidación de las especies formadas en disolución.

En los dos capítulos siguientes (capítulo II y III), se detallan los objetivos del trabajo y el procedimiento experimental empleado en la preparación de los compuestos, así como las técnicas y métodos instrumentales que se realizaron con cada sistema.

CAPÍTULO II

2.0 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- El presente trabajo tiene como principal objetivo estudiar la reacción entre $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ y el ligante *picdien* (1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano).

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar y caracterizar el producto principal de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ y *picdien*, cuando se emplea alcohol como disolvente.
- Determinar cuáles son las propiedades de las materias primas que influyen en la formación de los productos principales de la reacción entre Fe(III) y *picdien*.
- Establecer condiciones de reacción adecuadas para la obtención del producto principal de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ y *picdien*, siguiendo rutas alternativas en caso de ser posible.
- Separar y caracterizar los posibles compuestos intermediarios de la reacción principal.
- Realizar un estudio electroquímico en condiciones comparables a las empleadas en la reacción de interés, para identificar la especies intermediarias que se forman en disolución.
- Describir las etapas más importantes que explican la formación del producto principal en la reacción de interés.

CAPÍTULO III

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

Después de realizar la síntesis de los compuestos se procede a la caracterización de cada uno de ellos empleando las técnicas analíticas convencionales, las cuales se enlistan en el apartado 3.2. La realización de algunas determinaciones cuantitativas sirven de auxiliar en la comprobación de las hipótesis planteadas durante el desarrollo de algunos experimentos. Para la caracterización en estado sólido de los productos de reacción, se realizan los análisis elementales, por IR y difracción de rayos-X de monocristal, las disoluciones de éstos se estudian empleando técnicas como la espectrofotometría de absorción electrónica en la región del visible, RMN de ^1H y ^{13}C , potenciometría y voltamperometría.

3.1 REACTIVOS EMPLEADOS

Las características y la calidad de cada uno de los diferentes reactivos empleados en la realización de este trabajo, se establece con datos del fabricante. La información complementaria se describe en el apartado 3.1.1, la siglas TF, TE, PF, PM el símbolo ρ^{20° significan temperatura de fusión, temperatura de ebullición, peso fórmula, peso molecular y densidad a 20 °C respectivamente.

3.1.1 SÓLIDOS

Cloruro de cobre(II) anhidro $\{\text{CuCl}_2\}$.- Sólido café oscuro, higroscópico, TF= 620 °C, PF= 134.45 g mol⁻¹, de 97 % de pureza, marca Aldrich, número de catálogo 22,201-1.

Cloruro de litio, $\{\text{LiCl}\}$.- Sólido incoloro, muy higroscópico, TF >300 °C, PF= 42.39 g mol⁻¹, de 99+ % de pureza marca Aldrich, número de catálogo 31,046-8.

Hidróxido de litio, $\{\text{LiOH}\}$.- Sólido incoloro, PF=23.95 g mol⁻¹, de 98 % de pureza, marca Merck, número de artículo 5691.

Nitrato de hierro(III) nona hidratado, $\{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}$.- Sólido rosa pálido, PF= 404.018 g mol⁻¹, de 98 % de pureza marca J. I. Baker, número de catálogo 2018.

Nitrato de plata(I), $\{\text{AgNO}_3\}$.- Sólido incoloro, PF= 169.87 g mol⁻¹, de 99.5 % de pureza marca Merck, número de artículo 15855.

Tetrafenilborato de sodio, $\{\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\}$.- Sólido incoloro, de olor característico, PF=342.23 g mol⁻¹, de 99 % de pureza, marca Merck, número de artículo 6669.

3.1.2 LíQUIDOS

Alcohol metílico anhidro, metanol, $\{\text{CH}_3\text{OH}\}$.- Líquido incoloro, volátil, TE= 64.5 °C, PM=32.04 g mol⁻¹, $\rho^{20^\circ} = 0.79 \text{ g mL}^{-1}$, de 99.8 % de pureza, marca EM Scince, número de catálogo MX0485-7.

Alcohol etílico absoluto, etanol, $\{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\}$.- Líquido incoloro, volátil, TE= 78.3 °C, PM= 46.07 g mol⁻¹, $\rho^{20^\circ} = 0.785 \text{ g mL}^{-1}$, de 99.8 % de pureza, marca Merck, número de artículo 1/15853.

Alcohol propílico anhidro, 1-propanol, $\{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\}$.- Líquido incoloro, volátil, TE= 97.0 °C, PM= 60.01 g mol⁻¹, $\rho^{20^\circ} = 0.80 \text{ g mL}^{-1}$, de 99.5 % de pureza, marca Merck, número de artículo 100997.

Alcohol iso-propílico anhidro, 2-propanol, $\{(\text{CH}_3)_2\text{OH}\}$.- Líquido incoloro, volátil, TE= 82.4 °C, PM= 60.01 g mol⁻¹, $\rho^{20^\circ} = 0.78 \text{ g mL}^{-1}$, de 99.5 % de pureza, marca Aldrich, número de catálogo 27,049-0.

Alcohol butílico anhidro, n-butanol, $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}$.- Líquido incoloro, TE= 118 °C, PM= 74.124 g mol⁻¹, $\rho^{20^\circ} = 0.809 \text{ g mL}^{-1}$, de 99.4 % de pureza, marca J. T. Baker, número de catálogo 9054.

Alcohol iso-butílico anhidro, 2-metil-propanol, $\{(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}\}$.- Líquido incoloro, TE= 107.9 °C, PM= 74.124 g mol⁻¹, $\rho^{20^\circ} = 0.806 \text{ g mL}^{-1}$, de 99.6 % de pureza, marca J. T. Baker, número de catálogo 9044.

Acetonitrilo, $\{\text{CH}_3\text{CN}\}$.- Líquido incoloro, TE= 81.6 °C, PM= 41.05 g mol⁻¹, $\rho^{20^\circ} = 0.777 \text{ g mL}^{-1}$, de 99.8 % de pureza, marca J. T. Baker, número de catálogo 9017-03.

Acetona, metilcetona, $\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$.- Líquido incoloro, muy volátil, TE= 56.1 °C, PM= 58.08 g mol⁻¹, $\rho^{20^\circ} = 0.79 \text{ g mL}^{-1}$, de 99.5 % de pureza, marca EM Scince, número de catálogo AX0120-8.

Cloroformo, $\{\text{CHCl}_3\}$.- Líquido incoloro, volátil, TE= 61.2 °C, PM= 119.38 g mol⁻¹, ρ^{20° =1.470 g mL⁻¹, de 99.9 % de pureza, marca J. T. Baker, número de catálogo 9180-03.

Dietilentriamina, $\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\}$.- Líquido incoloro, viscoso, irritante al contacto con la piel, TE= 199-209 °C, PM= 103.17 g mol⁻¹, ρ^{20° = 0.955 g mL⁻¹, de 99 % de pureza, marca Aldrich, número de catálogo D9,385-6.

2-Piridincarboxaldehído, $\{\text{C}_6\text{H}_4\text{NCHO}\}$.- Líquido incoloro, viscoso, irritante al contacto con la piel, TE= 181 °C, PM= 78.13 g mol⁻¹, ρ^{20° = 1.10 g mL⁻¹, de 99 + % de pureza, marca Merck, número de catálogo P6,200-3.

Sulfóxido de dimetilo, DMSO, $\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}$.- Líquido incoloro, muy viscoso, irritante al contacto con la piel, PE= 189 °C, PM= 78.13 g mol⁻¹, ρ^{20° = 1.10 g mL⁻¹, de 99 % de pureza, marca Aldrich, número de catálogo P6,200-3.

3.2 TÉCNICAS EMPLEADAS

3.2.1 ANÁLISIS CUANTITATIVO

Se determinan los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en un microanalizador Fisons Instruments modelo EA 1108, en el Laboratorio de la USAI, Facultad de Química, UNAM. Se usan estándares de sulfanilamida y ácido benzoico para la calibración. Algunas determinaciones se envían al departamento de Química en el University College of London.

3.2.2 MEDICIONES FÍSICAS

3.2.2.1 Espectro de absorción electrónico.- Los espectros de absorción electrónica para cada uno de los compuestos sintetizados, se obtienen en la región correspondiente al ultravioleta-visible, empleando disoluciones de acetona (330 a 810 nm), acetonitrilo (195 a 810 nm) y sulfóxido de dimetilo (270 a 810 nm). Las mediciones se realizan dentro celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico, empleando un espectrofotómetro HP 8500 con arreglo de diodos de barrido rápido.

3.2.2.2 Espectros de absorción infrarrojo.- Los espectros infrarrojo se obtienen en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , en pastillas de KBr antes y después de mantenerlas a 110° C durante 30 minutos para eliminar la humedad de la sal. Se emplea un equipo de FT-IR 1600 Perkin Elmer.

3.2.2.3 Resonancia Magnética Nuclear.- Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN, así como los experimentos bidimensionales COSY (**C**ORrelated **S**pectroscop**Y**), HMQC (**H**eteronuclear **M**ultiple-**Q**uantum **C**orrelation), HMBC (**H**eteronuclear **M**ultiple-**B**ond **C**onnectivities), DEPT (**D**istortionless **E**nhancement by **P**olarization **T**ransfer) y NOESY (**N**uclear **O**verhauser and **E**xchange **S**pectroscop**Y**), se obtienen en un espectrómetro Varian NMR Unity Plus 500.

En los espectrómetros Varian 300 NMR Unity-Inova y Varian 400 NMR Unity-Inova MHz se obtienen también espectros de ^1H y ^{13}C RMN además de los experimentos bidimensionales COSY, HETCOR (**H**ETeronuclear **C**ORrelation), DEPT, FLOCK y NOESY.

Los espectros RMN se determinan en acetona- d_6 , sulfóxido de dimetilo- d_6 , metanol- d_4 , acetonitrilo- d_3 o cloroformo- d_1 . Los espectros de ^1H 500 MHz se obtienen en el Instituto de Química de la UNAM y para ^1H 400 y 300 MHz en el Laboratorio de la USAI, en la Facultad de Química de la UNAM.

3.2.2.4 Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).- Los espectros de resonancia paramagnética electrónica se obtienen en la Universidad Autónoma Metropolitana plantel Iztapalapa, un equipo Bruker modelo ESP-3000 en banda X, en disoluciones etanólicas de LiCl 0.1 M a 293 y 77 K. La frecuencia de trabajo es de aproximadamente 9.7 GHz y se especifica en cada caso.

3.2.2.5 Difracción de rayos-X.- Los datos cristalográficos de los compuestos que se informan en este trabajo se determinan en diferentes equipos a temperatura ambiente (293 K). En la tabla 3.1 se presenta la correspondencia en cada caso.

En todos los compuestos que se presentan, las estructuras se resuelven por métodos directos SIR 92,¹ empleando el método de átomos-pesados de Patterson y una síntesis subsecuente de diferencia de electrón. Las estructuras se refinan por el tratamiento de mínimos cuadrados de matriz completa y los parámetros térmicos anisotrópicos se asignan a todos los átomos diferentes a hidrógeno. Los hidrógenos de metilenos y anillos piridínicos se colocan en posiciones ideales. Los protones de la amina se localizan en el mapa de Fourier y se incluyen en el refinamiento. El factor de dispersión para átomos neutros² se emplea para la solución y refinamiento de las estructuras. Todos los cálculos se realizan empleando los paquetes SHELXTL-PLUS,³ SHELXIL-97⁴ y SHELXIL-NI 98.⁵

Tabla 3.1 Difractómetros empleados para la colección de datos de R-X

Compuesto	Difractómetro	Radiación	Observaciones
[FeL' _C](Bφ ₄) ₂ (agujas)	Bruker AXS Analytical X-Ray GmbH ^a	Mo-K _α (λ = 0.71073 Å)	Detector de área CCD*
[FeL' _C](Bφ ₄) ₂ (octaedros)	Nicolet R3m four-circle ^b	Mo-K _α (λ = 0.71073 Å)	Detector de centelleo
[FeL' _B](Bφ ₄) ₂	BRUKER-AXS APEX ^c	Mo-K _α (λ = 0.71073 Å)	Detector de área CCD*
[FeL' _F](Bφ ₄) ₂	BRUKER-AXS APEX ^c	Mo-K _α (λ = 0.71073 Å)	Detector de área CCD*
[ZnHLCl](Bφ ₄) ₂	Nicolet R3m four-circle ^b	Cu-K _α (λ = 1.54178 Å)	Detector de centelleo
[CuL _A](Bφ ₄) ₂	BRUKER-AXS APEX ^c	Mo-K _α (λ = 0.71073 Å)	Detector de área CCD*

^a Karlsruhe, Alemania. ^b Instituto de Química, UNAM. ^c Centro de Investigaciones Químicas de la UAEM, Cuernavaca. (*) De las siglas en inglés Charge-Coupled Device.

¹ Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M.; *J Appl Crystallogr* 1992, 27, 435.

² International Tables from R-X Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1974, 4, 72.

³ Sheldrick, G. M.; SHELXTL-PLUS, release 5 03, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, 1995.

⁴ Sheldrick, G. M.; SHELXIL-97 Users Manual, University of Göttingen, Germany, 1997.

⁵ Bruker Analytical X ray Systems SHELXIL-NI98, Version 5 1, 1998.

3.2.2.6 Mediciones potenciométricas

3.2.2.6.1 Determinaciones de pH.- Los registros potenciométricos se realizan a temperatura ambiente, empleando un electrodo indicador de vidrio (pH) y como referencia un electrodo de plata-cloruro de plata. Para la medidas de potencial se emplea un electrodo de plata metálica (Ag°) como indicador y de casi-referencia un electrodo de cobre-nitrato de Cu(II) . Las determinaciones se realizan en un potenciómetro Orion modelo 720A, previamente calibrado con disoluciones de fosfatos, biftalato de potasio y bórax.

3.2.2.6.2 Potenciometría a corriente nula.- Se realiza una valoración potenciométrica a corriente nula de 5 mL de una disolución en etanol 0.0086M, (4.3 μmol) de triclorhidrato de 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano [$\text{L}_A \cdot 3\text{HCl}$], con adiciones 0.524M de etóxido de litio [LiEtO], con una micropipeta Wheaton Socorres (10-100 μL). Las determinaciones de potencial se realizan empleando un potenciómetro Orion modelo 720A y un electrodo combinado de vidrio con $\text{Ag}^\circ\text{-AgCl}$.

3.2.2.7 Mediciones electroquímicas.- En las mediciones electroquímicas se emplea un potencióstato-galvanostato EG&G PAR modelo 273-A, en celdas de 10 mL de capacidad con un sistema de tres electrodos, electrodo de referencia($\text{Ag}^\circ\text{-AgCl}$), electrodo de trabajo (Pt°) y contra electrodo o electrodo auxiliar(Pt°), a temperatura ambiente (295 K).

3.2.2.8 Susceptibilidad magnética (Método de Gouy).- El momento magnético efectivo de los compuesto se determina a partir de los datos de susceptibilidad magnética que se obtienen a temperatura ambiente, en una balanza Faraday. El equipo se calibra con un estándar de $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$.

3.3 SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

3.3.1 SÍNTESIS DE TRICLORHIDRATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONANO, ($\text{L}_A \cdot 3\text{HCl}$)

El compuesto triclorhidrato de 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano, (*picdien*•3HCl o $L_A \cdot 3HCl$) se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en la literatura.⁶ La síntesis se realiza mezclando dos equivalentes de 2-piridilcarboxaldehído con un equivalente de dietilentriamina a 60°C en etanol. El producto de la condensación se hidrogena con paladio sobre carbón activado al 5% durante 6 horas a 40 psi de presión de H₂. Finalmente se hace pasar una corriente de HCl(g) a través de la disolución resultante, para formar el clorhidrato de la amina correspondiente. El sólido que se obtiene con un rendimiento de 68% presenta un análisis elemental de: C: 48.8; H: 7.05 y N: 18.0%; que corresponde a la fórmula mínima C₁₆H₂₆N₅Cl₃. El análisis que se requiere es: C: 48.7; H: 6.64 y N: 17.7 %.

3.3.2 SÍNTESIS DE NITRATO DE HEXASULFÓXIDODEDIMETILOHIERRO(III), [Fe(DMSO)₆](NO₃)₃

La síntesis del compuesto se realiza de acuerdo con el procedimiento que se describe en la literatura.⁷ En 200 mL de DMSO se disuelven aproximadamente 10 g de Fe(NO₃)₃·9H₂O y se calientan durante 1 hora a 90 °C. De acuerdo con la definición ácido base de Lewis, la formación del compuesto se favorece debido a la interacción de orbitales de tipo *n-n*⁸ entre el ión Fe³⁺ y el DMSO. Pasado este tiempo se lleva la mezcla a temperatura ambiente y se forma un sólido de color amarillo limón que se filtra y se seca a vacío. Se obtiene un rendimiento del 70% y el análisis elemental encontrado de: C: 20.2; H: 5.13; N: 5.80 y S: 27.5 %; que corresponde a la fórmula mínima C₁₂H₃₆N₃O₁₅S₆Fe. El análisis que se requiere es: C: 20.3; H: 5.11; N: 5.91 y S: 27.1 %.

3.3.3 PURIFICACIÓN DE 2-PIRIDILCARBOXILALDEHÍDO.

El aldehído es un líquido incoloro con un punto de ebullición de 181 °C y densidad de 1.126 g mL⁻¹. Es sensible a la luz por lo que debe almacenarse en recipientes color ámbar.

⁶ Raleigh, C. J. and Martell, A. E.; *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 142.

⁷ H. C. Langford and F. M. Chung; *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 16, 4485.

⁸ Jensen, W. B.; *The Lewis Acid-Base Concepts, an overview*, 1980, Ed. John Wiley & Son, Inc., NY, USA, 127.

Después de algunos meses de almacenamiento el líquido adquiere una coloración amarilla, este se purifica por destilación de acuerdo con lo informado en la literatura.⁹

3.3.4 PURIFICACIÓN DE TETRAFENILBORATO DE SODIO, Na[B(C₆H₅)₄]

El compuesto tiene un peso molecular de 342.24 g mol⁻¹, la fórmula mínima es C₂₄H₂₀BNa. Es un sólido incoloro muy soluble en acetona y agua, es menos soluble en cloroformo y éter etílico. Prácticamente insoluble en éter de petróleo. Se purifica por re-cristalización con cloroformo.

3.4 SÍNTESIS DE COMPUESTOS CON HIERRO (MÉTODO DE SÍNTESIS I)

3.4.1 SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-5-[(ETOXI-2''-PIRIDIL)METIL]-2,5,8-TRIAZANON-1-ENO-HIERRO(II), [FeL'_c](Bφ₄)₂.

Se colocan 0.488 g, 1.24 mmol de L_A•3HCl y 0.0257 g, 3.7 mmol de litio metálico en un filtro de tipo dedal dentro de un embudo Soxhlet de extracción. En un matraz bola de 100mL se disuelven 0.874 g, 1.24 mmol de [Fe(DMSO)₆](NO₃)₃ en 50mL de etanol anhidro, que al disolverse adquiere una coloración naranja. Se establece un reflujo a 70 °C bajo atmósfera controlada de nitrógeno. Cuando se extrae el ligante neutralizado y entra en contacto con la disolución de Fe(III) se produce un cambio de color a un verde oscuro, que puede explicarse con las interacciones de orbitales de tipo *n-n* y *π-n* entre el ligante y la especie de Fe(III) presente. La reacción se mantiene en reflujo durante 16 h y en este tiempo la disolución cambia nuevamente de coloración, esta vez a un púrpura intenso. Se suspende el calentamiento y el sistema se lleva a temperatura ambiente. Se abre el sistema y entra en contacto con el aire para añadir 5 mL de una disolución de tetrafenilborato de sodio 0.515 M en etanol. La mezcla se enfría a 0 °C y se observa la formación de un sólido oscuro de color morado. El sólido obtenido se lava con etanol frío y se filtra a vacío hasta

⁹ Perry, D. D. y Armarego, W. L. F ; *Purification of Laboratory Chemicals*, 1989, Third Ed , Pergamon Press, Oxford, G. B., 268.

sequedad. Se re-cristaliza el compuesto en acetona-hexano y se determina que el rendimiento de la reacción es de 0.276 g, 20%. Cuando se re-cristaliza una segunda vez el producto, los cristales que se forman presentan formas geométricas diferentes, una de octaedros y la otra en forma de agujas. Se realiza la separación física de cada uno de ellos y se analizan por separado.

Para ambos tipos de cristal, se obtienen los espectros IR, ^1H y ^{13}C RMN en acetona (CD_3COCD_3) y acetonitrilo (CD_3CN) deuterados, además de los espectros bidimensionales HMQC, HMBC, DEP y NOESY en acetona. Los espectros de absorción electrónicos en la región del visible se obtienen empleando como disolventes acetona, acetonitrilo y sulfóxido de dimetilo. Se determina el momento magnético de la muestra por el método de Gouy. En ambos casos se separa un mono cristal y se determina la estructura cristalina por difracción de R-X. El resumen de los datos cristalográficos para ambas formas cristalinas se muestra en la tabla 3.2.

3.4.1.1 Agujas de $[\text{FeL}'_{\text{C}}](\text{B}\phi_4)_2$.- El análisis elemental encontrado es C: 77.21; H: 6.55; N: 7.55% que se ajusta para una fórmula mínima $\text{C}_{72}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{FeN}_6\text{O}$. El análisis elemental requerido es C: 77.71; H: 6.34; N: 7.55%.

3.4.1.2 Difracción de rayos-X para las agujas de $[\text{FeL}'_{\text{C}}](\text{B}\phi_4)_2$.- Los datos de la difracción se colectan en un difractómetro Siemens P4 con un contador de centelleo. Con base en las reflexiones equivalentes, la simetría determinada es mmm .¹⁰ Se colecta un octeto único pero no se encuentra solución con estos datos. El mismo cristal se analiza entonces usando un CCD detector de área, y la actual simetría de Laue es $2/m$ en lugar de mmm : $R_{\text{int}} = 17\%$ para una celda monoclinica y 42% para una ortorrómbica.¹¹ Sin embargo debido a una pobre difracción del cristal, no es posible colectar datos con una resolución mejor que 1.15 \AA ($\theta = 18^\circ$ para radiación Mo- K_α). Las intensidades medidas se reducen a F_0^2 usando un procedimiento clásico y corrigiendo por absorción con SHELXIL-PLUS³ (mínimo y máximo factores de transmisión: 0.84 y 0.96 respectivamente). La estructura se resuelve por métodos directos y se refina empleando SHELXTL-97.⁴ El cristal se considera como gemelo,

¹⁰ J. Fait, XSCANS Users Manual, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, 1991

¹¹ Sheldrick, G. M.; SHELXTL-plus, release 5.03, Siemens Analytical X-ray Instrument Inc., Madison, WI, USA, 1995.

con un ángulo β para la celda unitaria cercano a 90° . Usando la ley par de matriz [1 0 0 0 - 1 0 0 0 - 1] y contribuciones de 88% y 12% para cada dominio de par individual, el índice R_1 para las reflexiones tiene $I > 4\sigma(I)$, se reduce de 16.71 a 9.03%, para un modelo isotrópico incluyendo todos los átomos excepto hidrógenos. En los últimos ciclos de refinamiento los átomos de hidrógeno se colocaron en posiciones adecuadas y los átomos remanentes se refinan anisotrópicamente, sin restricciones ni constricciones, para la geometría establecida.

3.4.1.3 Octaedros de $[\text{FeL}'_c](\text{B}\phi_4)_2$ - El análisis elemental encontrado es C: 77.25; H: 6.41; N: 7.45% que se ajusta para una fórmula mínima $\text{C}_{72}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{FeN}_6\text{O}$. El análisis elemental requerido es C: 77.71; H: 6.34; N: 7.55%.

Tabla 3.2 Resumen de los datos cristalográficos del compuesto $[\text{FeL}'_c](\text{B}\phi_4)_2$ en sus dos formas cristalinas

	Agujas	Octaedros
Fórmula	$\text{C}_{72}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{FeN}_6\text{O}$	$\text{C}_{72}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{FeN}_6\text{O}$
M	1112.81	1112.81
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P2_12_12_1$
$A / \text{Å}$	18.1077(2)	17.351(2)
$B / \text{Å}$	17.2455(1)	17.582(4)
$C / \text{Å}$	39.8316(4)	20.461(3)
$\beta / ^\circ$	90.0977(7)	-
$U / \text{Å}^3$	12438.4(2)	6241.9(18)
Z	8	4
$D_c / \text{Mg m}^{-3}$	1.188	1.183
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.29	0.29
Dimensiones del cristal / mm	0.28 x 0.10 x 0.06	0.68 x 0.56 x 0.40
Reflexiones totales medidas	83289	6043 ^c
No. de reflexiones independientes	8537	6043
No. Reflexiones observadas	6217 ($F_o > 4 \sigma(F_o)$)	6043 ($F_o > 4 \sigma(F_o)$)
No. Variables	1479	739
GOOF	1.160	1.056
R^a	0.0729	0.0807
wR^b	0.1505	0.1965

^a R es para datos con $I > 2\sigma(I)$, $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$

^b wR es para todos los datos, $wR = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$,

$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0174 P)^2 + 0.00 P$; $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 F_c^2) / 3$

^c θ -intervalo de 5 a 12.5°

3.4.1.4 Difracción de rayos-X para los octaedros de $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$.- Las dimensiones de la celda se obtienen por mediciones angulares de 25 reflexiones intensas en el intervalo de 5.0 a 12.5°. Algunos datos cristalográficos se muestran en la tabla 3.2. Los datos se colectan a temperatura ambiente en un difractómetro Nicolet R3m cuatro-círculos usando radiación de Mo- $\text{K}\alpha$ grafito-monocromática. Se emplea un barrido $\omega-2\theta$ variable de 4 a 30° min^{-1} y un ancho de barrido de 1°. Se miden 6043 reflexiones de las cuales 6043 son independientes, el refinamiento (6043 datos, 739 variables) converge a $R=0.0807$, $R'=0.1965$.

3.4.2 SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-5-[(METOXI-2''-PIRIDIL)METIL]-2,5,8-TRIAZANON-1-ENO-HIERRO(II), $[\text{FeL}'_B](\text{B}\phi_4)_2$

La preparación del compuesto $[\text{FeL}'_B](\text{B}\phi_4)_2$ se realiza modificando el método previamente informado,¹² en este caso se colocan 0.509 g; 1.29 mmol de $\text{Li}\cdot 3\text{HCl}$ y 0.0280 g; 4.03 mmol de litio metálico en un filtro dedal dentro de un embudo Soxhlet de extracción. Se disuelven 0.9165 g, 1.29 mmol de $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$, en 50 mL de metanol anhidro, dentro de un matraz bola de 100 mL, la disolución adquiere inicialmente un color naranja. Se establece un reflujo a 56°C bajo atmósfera controlada de nitrógeno. Cuando se extrae el ligante neutralizado y entra en contacto con la disolución de Fe(III) se produce un cambio de color a un verde oscuro. La reacción se mantiene a reflujo durante 16 h, en este tiempo la disolución cambia nuevamente de coloración a púrpura intenso, el cambio en la coloración se explica debido a las interacciones $n-n$ y $\pi-n$ entre el ligante y el ion metálico. Se suspende el calentamiento y el sistema se lleva a temperatura ambiente. Se añaden entonces 2.5 mL de una disolución de tetrafenilborato de sodio 1.03 M, en metanol, para entonces el sistema se abre y entra en contacto con el aire. La mezcla se enfría a 0° C y se observa la formación de un sólido oscuro de color morado. El sólido obtenido se filtra, se lava con metanol a 4 °C y se seca a vacío. El rendimiento de la reacción es de 0.1908g, 14%. El análisis elemental encontrado es: C: 77.13; H: 6.14; y N: 7.54%; que corresponde a la fórmula mínima $\text{C}_{71}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{FeN}_6\text{O}$. El análisis que se requiere es: C: 77.61; H: 6.24; y N: 7.65 %.

¹² Ortiz Frade, L. A.; *Tesis de licenciatura*, Facultad de Química, UNAM; 1997.

Se obtienen los espectros IR, de RMN de ^1H , ^{13}C y DEPT en acetona (CD_3COCD_3) y acetonitrilo (CD_3CN) deuterados, además de los espectros bidimensionales COSY, HETCOR y FLOCK en acetona a temperatura ambiente. Se obtienen los espectros electrónicos en la región del visible empleando como disolventes acetona, acetonitrilo y sulfóxido de dimetilo. Se determina el momento magnético de la muestra por el método de Gouy.

3.5 SÍNTESIS DE COMPUESTOS CON HIERRO (MÉTODO DE SÍNTESIS II)

En la síntesis de compuestos por este método, se incorpora a la disolución neutra de L_A , un equivalente de 2-piridilcarboxaldehído. En este procedimiento no es necesaria la atmósfera de nitrógeno gaseoso y en los casos que se presentan a continuación, salvo indicaciones, se realiza en condiciones atmosféricas normales.

3.5.1 SÍNTESIS DE $[\text{FeL}'_2](\text{B}\phi_4)_2$

3.5.1.1 Estequiometría 1 a 1 {2-piridilcarboxaldehído- L_A : $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ }.- Se colocan 0.9711 g, 2.46 mmol de $L_A \cdot 3\text{HCl}$ y 0.0513 g, 7.38 mmol de litio metálico en 50 mL de etanol anhidro. La mezcla se calienta a 60 °C aproximadamente y cuando ambos sólidos se disuelven completamente se añaden 0.2635 g, 2.46 mmol de 2-piridilcarboxaldehído. Se mantiene en agitación a 70 °C durante 30 minutos y se realiza entonces una cromatografía de capa fina de la mezcla, eluyendo con 1:5:3 metanol-cloroformo-hexano para verificar que el aldehído reacciona completamente. Cuando esto sucede el compuesto L se ha formado y se continúa con la síntesis. La disolución resultante se mantiene en reflujo (70 °C) y durante 1.5 h se adicionan 1.748 g, 2.46 mmol del compuesto $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ en porciones de aproximadamente 0.1 g. Se forma una disolución púrpura que se mantiene a la misma temperatura y en agitación durante una hora más aproximadamente. Se enfría la mezcla de reacción y se añaden entonces 10 mL de una disolución 0.5 M de tetrafenilborato de sodio en etanol. El sólido formado se recupera por filtración, se lava con etanol frío y se seca por filtración a vacío.

El sólido se recristaliza en una mezcla acetona-hexano. El producto alcanza un rendimiento del 57% (1.566 g). Para lograr una pureza adecuada del sólido obtenido se recristaliza de la misma forma en dos ocasiones más y el rendimiento al final es de 45%. El análisis elemental encontrado es C: 77.38; H: 6.19 y N: 7.66% que se ajusta para una fórmula mínima $C_{72}H_{70}B_2FeN_6O$. El análisis requerido es C: 77.71; H: 6.34 y N, 7.55%.

Se obtienen los espectros IR, RMN de 1H y ^{13}C en acetona (CD_3COCD_3) y acetonitrilo (CD_3CN) deuterados, además de los espectros bidimensionales COSY y HETCOR. Los espectros electrónicos en la región del visible se obtienen empleando como disolventes acetona, acetonitrilo y sulfóxido de dimetilo. Se determina el momento magnético de la muestra en sólido por el método de Gouy.

3.5.1.2 Estequiometría 1 a 1 {2-piridilcarboxaldehído- L_A : $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ } bajo atmósfera de argón.- Se repite el mismo procedimiento de síntesis esta vez bajo una atmósfera de argón. El sólido que se obtiene se recristaliza varias veces y el rendimiento que se alcanza es de 42% (1.1498 g). El análisis elemental encontrado es C: 77.58; H: 6.39 y N: 7.56%. El análisis requerido es C: 77.71; H: 6.34 y N: 7.55%.

3.5.1.3 Estequiometría 1 a 2 {2-piridilcarboxaldehído- L_A : $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ } en condiciones ambientales.- Se pesan 3.496 g, 4.92 mmol de $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ y se realiza un procedimiento equivalente al descrito en 3.5.1.1, la proporción metal-ligante en estas condiciones es 2 a 1. El sólido que se recupera se re-cristaliza varias veces de hexano acetona obteniendo un rendimiento final de 38% (0.958 g). El análisis elemental encontrado es C: 77.81; H: 6.41 y N: 7.51%. El análisis requerido es C: 77.71; H: 6.34 y N, 7.55%.

3.5.2 SÍNTESIS DE $[FeL'_B](B\phi_4)_2$

3.5.2.1 Procedimiento.- Se repite el mismo procedimiento que en 3.4.1, esta vez colocando 0.1149 g, 0.29 mmol de $L_A \cdot 3HCl$ y 0.0060 g, 0.87 mmol de litio metálico en 50 mL de metanol anhidro. La mezcla se calienta a 56 °C aproximadamente y se añaden 0.0311 g, 0.29 mmol de 2-piridilcarboxaldehído. La disolución resultante se mantiene en reflujo (56 °C) y durante 1.5 h se adicionan 0.205 g, 0.29 mmol del compuesto $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ en

porciones de aproximadamente 0.05 g. Se forma una disolución púrpura que se mantiene a la misma temperatura y en agitación durante una hora más aproximadamente. Se enfría la mezcla de reacción a 4 °C y se añaden entonces 20 mL de una disolución 0.03 M de tetrafenilborato de sodio en metanol. La mezcla resultante se mantiene en refrigeración a 4° C durante 30 min. El sólido formado se recupera por filtración a vacío y se lava con metanol y diclorometano fríos. Finalmente se seca a vacío obteniendo 0.138 g, 44%. El rendimiento de la reacción por este método es sustancialmente mayor que el primero, de 14 a 44%. El análisis elemental encontrado es C: 77.37; H: 6.35; N: 7.74%, que ajusta para la fórmula mínima $C_{71}H_{68}B_2FeN_6O$. El análisis requerido es: C: 77.61; H: 6.24 y N: 7.65%. Se obtienen los espectros de IR, de RMN para 1H , ^{13}C y DEPT en acetona (CD_3COCD_3) y acetonitrilo (CD_3CN) deuterados, además de los espectros bidimensionales COSY, HEICOR y FLOCK en acetona a temperatura ambiente. Los espectros electrónicos en la región del visible se obtienen empleando como disolventes acetona, acetonitrilo y sulfóxido de dimetilo. Se determina el momento magnético de la muestra por el método de Gouy. Se cristaliza el compuesto por evaporación lenta de una disolución en acetonitrilo y se determina la estructura cristalina del compuesto por R-X, empleando un monocristal de tamaño conveniente.

3.5.2.2 Difracción de rayos-X de $[FeL'_B](B\phi_4)_2$. Los datos de difracción para el compuesto $[FeL'_B](B\phi_4)_2$ se colectan con un máximo de θ de 28.00° con 2424 exposiciones (esfera completa) *vía* rotación- ω ($\Delta/\omega = 0.3^\circ$) a 10 segundos por exposición en un difractor BRUKER-AXS APEX con un CCD detector de área. Las intensidades medidas se reducen a F^2 y se corrigen por absorción con SADABAS empleando el paquete de software BRUKER-AXS.¹³ La estructura se resuelve empleando SHELXTL-NT98. La estructura molecular se crea usando el paquete de software CRYSTALS.¹⁴ El resumen de los datos cristalográficos para el compuesto $[FeL'_B](B\phi_4)_2$ se muestra en la tabla 3.3.

¹³ (a) Bruker Analytical X-ray Systems. *SMART-NT*, Version 5.6, 1999. (b) Bruker Analytical X-ray Systems *SAINT+ NT*, Version 5/6.0, 1999.

¹⁴ (a) Watkin, D. J.; Prout, C. K.; Carruthers, J. R.; Betteridge, P. W.; Cooper, I. I.; *CRYSTALS, Issue 11*; Chemical Crystallography Laboratory Oxford, Oxford, 2000. (b) Watkin, D. J.; Prout, C. K.; Pearce, I. J.; *CAMERON*, Chemical Crystallography Laboratory Oxford, Oxford, 1996 (c) Watkin, D. J.; Prout, C. K.; Lilley, P. M. de Q.; *RC93*, Chemical Crystallography Laboratory Oxford, Oxford, 1994

Tabla 3.3 Resumen de los datos cristalográficos para el compuesto $[\text{FeL}'_{\text{B}}](\text{B}\phi_4)_2$

	$[\text{FeL}'_{\text{B}}](\text{B}\phi_4)_2$
Fórmula	$\text{C}_{71}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{FeN}_6\text{O}$
M	1098.78
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	17.850(5)
$b / \text{Å}$	12.015(3)
$c / \text{Å}$	26.864(7)
$\beta / ^\circ$	91.227(5)
$U / \text{Å}^3$	5760(3)
Z	4
$D_c / \text{Mg m}^{-3}$	1.267
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.31
Dimensiones del cristal / mm	0.39 x 0.24 x 0.06
Reflexiones totales medidas	54868 ^c
No. de reflexiones	10155
No. Reflexiones observadas	5011 ($F_o > 4 \sigma(F_o)$)
No. Variables	732
GOOF	0.829
R^a	0.0560
wR^b	0.0817

^a R es para datos con $I > 2\sigma(I)$, $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma F_o$

^b wR es para todos los datos, $wR = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$,
 $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0174 P)^2 + 0.00 P$; $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 F_c^2) / 3$

^c θ -intervalo de 1.14 to 25.00°

3.5.3 SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-5-[(PROPOXI-2''-PIRIDIL)METIL]-2,5,8-TRIAZANON-1-ENO-HIERRO(II), $[\text{FeL}'_{\text{D}}](\text{B}\phi_4)_2$

Con base en el procedimiento descrito en 3.4.1 se realiza la síntesis empleando como disolvente n-propanol. Se adicionan 1.748 g, 2.46 mmol de $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ a 50 mL de alcohol que contiene 2.46 mmol de L_A y 2.46 mmol de 2-piridilcarboxaldehído, en las condiciones descritas previamente. Cuando se añaden a la mezcla de reacción 10 mL de tetrafenilborato de sodio 0.083 M en n-propanol, se obtiene un sólido oscuro color púrpura que se filtra y se lava primero con n-propanol y después con etanol frío. El sólido obtenido se seca a vacío y se recrystaliza en una mezcla acetona-hexano. El rendimiento es de 26%

(0.2914 g). El análisis elemental encontrado es de C: 77.04; H: 6.44 y N, 7.41 %, que corresponde a una fórmula mínima $C_{73}H_{72}B_2FeN_6O$. El análisis requerido es C: 77.81; H: 6.44 y N: 7.46%. El compuesto se caracteriza de igual modo que en los casos anteriores.

3.5.4 SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-5-[(2''-METILETOXI-2''-PIRIDIL)METIL]-2,5,8-TRIAZANON-1-ENO-HIERRO(II), $[FeL'_E](B\phi_4)_2$

Con base en el procedimiento descrito en 3.4.1 se realiza la síntesis del compuesto empleando 50 mL de 2-propanol que contienen 0.53 mmol de L_A y 0.53 de 2-piridilcarboxaldehído a los que se añaden 0.3766 g, 0.53 mmol de $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$. Cuando se añaden a la mezcla de reacción 10 mL de tetrafenilborato de sodio 0.107 M en 2-propanol, se obtiene un sólido oscuro color púrpura que se filtra y se lava primero con 2-propanol y después con etanol frío. El sólido obtenido se seca a vacío y se recrystaliza en una mezcla acetona-hexano. El rendimiento es de 20% (0.1195 g). La fórmula mínima del compuesto es $C_{73}H_{72}B_2FeN_6O$ y el análisis elemental encontrado es de C: 77.35; H: 6.49 y N: 7.60 %, el análisis requerido es: C: 77.81, H: 6.44 y N: 7.46%. El compuesto se caracteriza de igual modo que en los casos anteriores.

3.5.5 SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-5-[(BUTOXI-2''-PIRIDIL)METIL]-2,5,8-TRIAZANON-1-ENO-HIERRO(II), $[FeL'_F](B\phi_4)_2$

3.5.5.1 Procedimiento.- Con base en el procedimiento descrito en 3.4.1 se realiza la síntesis del compuesto empleando 50 mL de n-butanol que contienen 0.41 mmol de L_A y 0.41 mmol de 2-piridilcarboxaldehído. Se mezclan 0.2885 g, 0.41 mmol de $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ con la disolución anterior y cuando se añaden finalmente 10 mL de tetrafenilborato de sodio 0.082M disueltos en n-butanol, se obtiene un sólido oscuro color púrpura que se filtra y se lava primero con n-butanol y después con etanol frío. El sólido obtenido se disuelve en acetona, se filtra y el filtrado se evapora casi a sequedad, se añaden 20 mL de etanol para inducir la precipitación y el sólido se filtra y se seca a vacío. El rendimiento es de 43 % (0.2011 g). El análisis elemental encontrado es C: 78.18; H: 6.57 y N: 7.46 % que se ajusta para una fórmula mínima $C_{74}H_{74}B_2FeN_6O$. El análisis requerido es

C: 77.90; H: 6.54 y N: 7.37 %. El compuesto se caracteriza de igual modo que en los casos anteriores.

3.5.5.2 Difracción de rayos-X de $[\text{FeL}'_{\text{F}}](\text{B}\phi_4)_2$. Los datos de difracción para el compuesto $[\text{FeL}'_{\text{F}}](\text{B}\phi_4)_2$ se colectan en un difractor BRUKER-AXS APEX con un CCD detector de área ($\lambda_{\text{MoK}\alpha}=0.71073 \text{ \AA}$, monocromador: grafito). Los parámetros de celda se determinan usando las reflexiones colectadas en paquetes de 20 exposiciones cada una con el programa SMART¹⁵. Un total de 2424 exposiciones (esfera completa) se colecta *vía* rotación- ω ($\Delta/\omega = 0.3^\circ$) a 10 segundos por exposición. Las intensidades medidas se reducen a F^2 y se corrigen por absorción con SADABAS empleando el programa SAINT-NT.¹⁶ La estructura se resuelve por métodos directos y se refina usando todos los datos medidos F^2 y SHELXTL-NT98. La estructura molecular se crea usando el paquete de software CRYSTALS.¹⁴

El resumen de los datos cristalográficos para el compuesto $[\text{FeL}'_{\text{F}}](\text{B}\phi_4)_2$ se muestra en la tabla 3.4. Los valores de R y R_w son altos por dos razones: la primera es que el mono cristal que se difracta es muy plano y segunda los extremos del grupo butil están distorsionados. Por esta razón se introduce una restricción en los carbonos C25 y C26.

3.5.6 SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-5-[(3''-METILPROPOXI-2''-PIRIDIL)METIL]-2,5,8-TRIAZANON-1-ENO-HIERRO(II), $[\text{FeL}'_{\text{G}}](\text{B}\phi_4)_2$

Con base en el procedimiento descrito en 3.4.1 se realiza la síntesis del compuesto empleando 50 mL de isobutanol que contienen 0.51 mmol de L_A y 0.51 mmol de 2-piridilcarboxaldehído. Se añaden 0.3650 g, 0.51 mmol de $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ a la mezcla anterior, bajo las condiciones previamente descritas, y se mezclan con 10 mL de tetrafenilborato de sodio 0.102 M en isobutanol, se obtiene un sólido oscuro color púrpura que se lava primero con n-butanol y después con etanol frío. El sólido se filtra y se seca a vacío obteniendo un rendimiento de 22 % (0.1289 g). El análisis elemental encontrado es de C: 77.25; H: 6.49 y N: 7.33 % que

¹⁵ Bruker Analytical X-ray Systems. *SMART Bruker Molecular Analysis Research Tool V.5 618 2000.*

¹⁶ Bruker Analytical X-ray Systems. *SAINTE + NT Version 6 04 2001.*

corresponde a una fórmula mínima $C_{74}H_{74}B_2FeN_6O$. El análisis requerido es C: 77.90; H: 6.54 y N: 7.37 %. El compuesto se caracteriza de igual modo que en los casos anteriores.

Tabla 3.4 Resumen de los datos cristalográficos para el compuesto $[FeL'_F](B\phi_4)_2$

	$[FeL'_F](B\phi_4)_2$
Fórmula	$C_{74}H_{74}B_2FeN_6O$
M	1040.86
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2(1)/n$
$a / \text{Å}$	17.2006(12); $\alpha = 90^\circ$
$b / \text{Å}$	18.3998(13); $\beta = 100.4320(10)^\circ$
$c / \text{Å}$	19.7800(13); $\gamma = 90^\circ$
$U / \text{Å}^3$	6156.6(7)
Z	4
$D_c / \text{Mg m}^{-3}$	1.231
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.296
Dimensiones del cristal / mm	0.07 x 0.30 x 0.32
Reflexiones totales medidas	48726 ^c
No. de reflexiones independientes	8554
No. Variables	783
GOOF	1.162
R^a	0.0900
wR^b	0.1592

^a R es para datos con $I > 2\sigma(I)$, $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$

^b wR es para todos los datos, $wR = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$,
 $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0174 P)^2 + 0.00 P$; $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 F_c^2) / 3$

^c θ -intervalo de 1.45 a 23.00°

3.6 SÍNTESIS DE COMPUESTOS CON ZINC (MÉTODO DE SÍNTESIS II)

3.6.1 SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE CLORO{1-[3'-AZA-4'-(2''-PIRIDIL)-BUTANO]-2-(2'''-PIRIDIL)-3-[METIL-(2''''-PIRIDONIO)]-IMIDAZOLIDIN}ZINC(II), $[ZnHLCI](B\phi_4)_2$

3.6.1.1 Procedimiento.- En un matraz bola de 150 mL se colocan 0.2035 g, 0.52 mmol de $L_A \cdot 3HCl$ y 0.0149 g, 0.62 mmol de $LiOH$ en 70 mL de metanol y se establecen condiciones de reflujo hasta que ambos compuestos se disuelven completamente (1 h aproximadamente). Se añaden 0.0551 g, 0.51 mmol de 2-piridilcarboxaldehído,

manteniendo las condiciones de la reacción durante 30 minutos más. La disolución resultante adquiere un color amarillo claro y a ésta se añaden 5 mL de metanol que contienen 0.0527g, 0.39 mmol de $ZnCl_2$, después de 20 minutos la disolución es incolora. El reflujo se suspende y la mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 48 h más, favoreciendo así la interacción de orbitales de tipo $n-n$ y $\pi-n$ entre el ion metálico y el ligante. Finalmente se añaden 2 mL de tetrafenilborato de sodio 0.516 M en metanol, a temperatura ambiente, y se observa la formación de un sólido blanco que se filtra y se seca a vacío, lavando previamente con etanol frío. Se obtiene un rendimiento de 61 % (0.2657 g). El análisis elemental encontrado es C: 75.5; H: 6.09 y N: 7.42 % que ajusta para una fórmula mínima $C_{70}H_{67}B_2ClN_6Zn$. El análisis requerido es C: 75.4; H: 6.06 y N: 7.54 %. El compuesto se cristaliza en una mezcla acetona-hexano y se obtienen monocristales de tamaño adecuado para su estudio por difracción de rayos-X. Se obtienen los espectros de IR, RMN de 1H y ^{13}C en acetonitrilo (CD_3CN) deuterado, además de los espectros bidimensionales COSY, HETCOR.

3.6.1.2 Difracción de rayos-X de $[ZnHLCl](B\phi_4)_2$.- Se obtiene un mono cristal del compuesto $[ZnHLCl](B\phi_4)_2$ en una cristalización por par de disolventes (acetona-hexano) y se analiza por difracción de rayos-X. Las dimensiones de la celda se obtienen por mediciones angulares de 25 reflexiones intensas en el intervalo de 10 a 52°. Algunos datos cristalográficos se muestran en la tabla 3.5. Los datos se colectan a temperatura ambiente en un difractómetro Nicolet R3m cuatro-círculos usando radiación de $Cu-K_{\alpha}$ grafito-monocromatizada. Se emplea un barrido $\omega-2\theta$ variable de 4 a 30° min^{-1} y un ancho de barrido de 1°. Se miden 7414 reflexiones de las cuales 7212 son independientes. El mapa de diferencias final indica residuos máximos de 0.5 \AA^{-3} . El refinamiento (7212 datos, 725 variables) converge a $R=0.0686$, $R^2=0.1773$. El factor de dispersión para átomos neutros¹⁷ se emplea para la solución y refinamiento de la estructura. Todos los cálculos se realizan empleando SHELXTL-97.⁴

¹⁷ International Tables from R-X Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1974, 4, 72.

Tabla 3.5 Resumen de los datos cristalográficos para el compuesto $[\text{ZnHLCI}](\text{B}\phi_4)_2$

$[\text{ZnHLCI}](\text{B}\phi_4)_2$	
Fórmula	$\text{C}_{70}\text{H}_{67}\text{B}_2\text{ClN}_6\text{Zn}$
M	1114.80
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
$a / \text{Å}$	22.778(1)
$b / \text{Å}$	9.949(1)
$c / \text{Å}$	27.979(1)
$\beta / ^\circ$	111.002(3)
$U / \text{Å}^3$	5919.3(7)
Z	4
$D_c / \text{Mg m}^{-3}$	1.250
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1.351
Dimensiones del cristal / mm	0.60 x 0.40 x 0.08
Reflexiones totales medidas	7414 ^c
No. de reflexiones independientes	7212
No. Variables	725
GOOF	1.061
R^a	0.0686
wR^b	0.1773

^a R es para datos con $I > 2\sigma(I)$, $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$

^b wR es para todos los datos, $wR = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$,
 $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0174 P)^2 + 0.00 P$; $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 F_c^2) / 3$

^c θ -intervalo de 1.50 a 56.75°

3.6.2 SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE DICLORO{1-[3'-AZA-4'-(2''-PIRIDIL)-BUTANO]-2-(2'''-PIRIDIL)-3-[METIL-(2''''-PIRIDIL)]-IMIDAZOLIDIN}DIZINC(II), $[\text{Zn}_2\text{LCl}_2](\text{B}\phi_4)_2$

En un matraz bola de 100 mL se colocan 0.3944 g, 1.00 mmol de $\text{L}_A \cdot 3\text{HCl}$ y 0.0737 g, 3.08 mmol de LiOH en 50 mL de etanol a 60 °C. La mezcla se mantiene en agitación hasta que ambos compuestos se disuelven completamente (1 h aproximadamente). Se añaden 0.1090 g, 1.02 mmol de 2-piridilcarboxaldehído, manteniendo las condiciones de la reacción durante 30 minutos más. La disolución resultante adquiere un color amarillo claro y a ésta se añaden 5 mL de etanol que contienen 0.1365 g, 0.99 mmol de ZnCl_2 . La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y mantiene en agitación durante 24 h más. Se añaden entonces 5 mL de tetrafenilborato de sodio 0.40 M en etanol a temperatura

ambiente y se observa la formación de un sólido amarillo claro que se filtra y se seca a vacío, lavándolo previamente con etanol frío. El compuesto obtenido se disuelve en diclorometano y 5 minutos después se forma un sólido blanco que se separa por filtración a vacío. Se lava con diclorometano y etanol a 4 °C y finalmente se seca a vacío. Se obtiene un rendimiento de 27 % (0.1633 g). El análisis elemental encontrado es C: 68.8; H: 5.31 y N: 6.92 % que se ajusta para la fórmula mínima $C_{70}H_{66}B_2Cl_2N_6Zn_2$. El análisis requerido es C: 69.2; H: 5.48 y N: 6.92 %. Se obtienen los espectros de IR, RMN de 1H y ^{13}C en acetona (CD_3COCD_3) y acetonitrilo (CD_3CN) deuterado, además de los espectros bidimensionales COSY, HETCOR en acetona a temperatura ambiente.

3.7 SÍNTESIS DE UN COMPUESTO CON COBRE (MÉTODO DE SÍNTESIS II)

3.7.1 SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONAN-COBRE(II), $[CuL_A](B\phi_4)_2$

Se colocan 0.1023 g, 0.26 mmol de $L_A \cdot 3HCl$ y 0.0194 g, 8.11 mmol de LiOH en 30 mL de etanol absoluto. La mezcla se calienta a 60° C hasta que el sólido se disuelve, entonces se añaden 0.0295 g, 2.75 mmol de 2-piridilcarboxilaldehído y se mantiene en agitación durante 1 h más. Se realiza una prueba de cromatografía en capa fina para confirmar que el aldehído reacciona completamente. Se suspende entonces el calentamiento y se añaden poco a poco 0.3496 g, 2.60 mmol de $CuCl_2$ a la mezcla de reacción. La mezcla resultante, de color azul-verde, se mantiene a reflujo durante 4 h y después de este tiempo se enfría y se añaden 5 mL de tetrafenilborato de sodio 0.97 M en etanol a temperatura ambiente y se observa la formación de un sólido azul claro que se filtra y se seca a vacío, lavándolo previamente con etanol frío. El compuesto obtenido se disuelve en 70 mL etanol y se evapora lentamente el disolvente a temperatura ambiente. Se forma un sólido cristalino de color azul que se separa por filtración, se lava con etanol a 4°C y se seca a vacío. Se obtiene un rendimiento del 13% (0.3493 g). El análisis elemental encontrado es C: 76.8; H: 6.87 y N: 6.93 % que se ajusta para la fórmula mínima $C_{66}H_{69}B_2CuN_5O$. El análisis requerido es C: 76.71; H: 6.73 y N: 6.78 %. El sólido obtenido cristaliza en forma de agujas pequeñas cuyo tamaño permite realizar un estudio de difracción de rayos-X de monocristal.

Tabla 3.6 Resumen de los datos cristalográficos para el compuesto $[\text{CuL}_A](\text{B}\phi_4)_2$

	$[\text{CuL}_A](\text{B}\phi_4)_2$
Fórmula	$\text{C}_{66}\text{H}_{69}\text{B}_2\text{CuN}_5\text{O}$
M	1033.42
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	$Pbca$
$a / \text{Å}$	17.7520(14)
$b / \text{Å}$	17.5800(14)
$c / \text{Å}$	35.481(3)
$U / \text{Å}^3$	11073.0(15)
Z	8
$D_c / \text{Mg m}^{-3}$	1.240
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.443
Dimensiones del cristal / mm	0.10 x 0.12 x 0.41
Reflexiones totales medidas	86215 ^c
No. de reflexiones independientes	7713
No. Variables	678
GOOF	0.951
R^a	0.0644
wR^b	0.1063

^a R es para datos con $I > 2\sigma(I)$, $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$

^b wR es para todos los datos, $wR = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$,
 $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0174 P)^2 + 0.00 P$; $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 F_c^2) / 3$

^c θ -intervalo de 1.62 a 23.00°

3.7.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE $[\text{CuL}_A](\text{B}\phi_4)_2$

Los datos de difracción para el compuesto $[\text{CuL}_A](\text{B}\phi_4)_2$ se colectan con un máximo de θ de 23.00° con 86215 exposiciones (esfera completa) vía rotación- ω ($\Delta/\omega = 0.3^\circ$) a 10 s por exposición en un difractómetro BRUKER-AXS APEX con un CCD detector de área. Las intensidades medidas se reducen a F^2 y se corrigen por absorción con SADABAS empleando el paquete de software BRUKER-AXS.¹³ La estructura se resuelve por métodos directos y se refina usando todos los datos medidos F^2 y SHELXTL-NT98. La estructura molecular se crea usando el paquete de software CRYSTALS.¹⁴ El resumen de los datos cristalográficos para el compuesto $[\text{CuL}_A](\text{B}\phi_4)_2$ se muestra en la tabla 3.6.

3.8 SÍNTESIS DEL LIGANTE 1-[3'-AZA-4'-(2''-PIRIDIL)-BUTANO]-2-(2'''-PIRIDIL)-3-[METIL-(2''''-PIRIDIL)]-IMIDAZOLIDINA, "L"

Se colocan 0.4877 g, 1.24mmol de $L_A \cdot 3HCl$ y 0.0888 g, 3.71 mmol de LiOH en 100 mL de etanol absoluto. La mezcla se calienta a 60° C hasta que el sólido se disuelve, entonces se añaden 0.1311 g, 1.24 mmol de 2-piridilcarboxilaldehído y se mantiene en agitación durante 1 h más. Se realiza una prueba de cromatografía en capa fina para confirmar que el aldehído reacciona completamente. Se suspende entonces el calentamiento y se aplica vacío hasta evaporar completamente el disolvente. El compuesto se seca con vacío a 70 °C, aproximadamente durante 30 minutos. Se obtiene un sólido amarillo claro muy higroscópico cuyo rendimiento aproximado es de 67% (0.15 g). Se obtiene el espectro de masas de alta resolución (impacto electrónico, introducción directa), el valor observado para MH^+ es $m/z = 375.2261$, la fórmula mínima propuesta es $C_{22}H_{27}N_6$, el valor esperado para MH^+ es $m/z = 375.2297$, (error=-9.7/-3.6 ppm/mmu). Se obtienen los espectros de IR, RMN de 1H y ^{13}C en metanol (CD_3OD), además de los espectros bidimensionales COSY, HEICOR en metanol a temperatura ambiente.

3.9 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

Dada la complejidad de la reacción, no es fácil abordar directamente el estudio electroquímico de la mezcla de reacción, por esta razón se plantea realizar la caracterización electroquímica de las siguientes disoluciones:

3.9.1 EL COMPUESTO $L_A \cdot 3HCl$

3.9.2 EL COMPUESTO $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$

3.9.3 UNA MEZCLA ESTEQUIOMÉTRICA DE $L_A \cdot 3HCl$ Y $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$

3.9.4 UNA MEZCLA ESTEQUIOMÉTRICA DE $L_A \cdot 3HCl$ Y $FeCl_2$

3.9.5 LA NEUTRALIZACIÓN DE UNA MEZCLA ESTEQUIOMÉTRICA DE $L_A \cdot 3HCl$ Y $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$

3.9.6 UNA MEZCLA DE L CON $FeCl_2$

3.9.7 UNA MEZCLA DE L CON $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$

Para realizar los estudios electroquímicos se utiliza el método de voltamperometría lineal de barrido triangular o voltamperometría cíclica en régimen de difusión no estacionario. El estudio se realiza empleando 0.10 M de LiCl disuelto en etanol absoluto como electrolito soporte. Se utiliza un disco de Pt^o (0.0314 cm²) como electrodo de trabajo y un alambre de Pt^o como electrodo auxiliar y KCl_(sat)-AgCl_(s)-Ag^o como electrodo de referencia. El electrodo de trabajo (Pt^o), se pule con alúmina verificando la ausencia de residuos en la superficie. Todos los voltamperogramas se inician desde el potencial de corriente nula ($E_{i=0}$) y se obtienen comenzando el barrido de potencial tanto en sentido positivo como en sentido negativo. Con el fin de informar los potenciales utilizados con respecto a la convención IUPAC,¹⁸ se obtiene el voltamperograma de una disolución aproximadamente 10⁻³ M de ferroceno (Fc) en electrolito soporte. En el voltamperograma resultante se obtiene un valor de $E_{(Fc+/Fc)} = 0.30 \text{ V/Ag}^o\text{-AgCl}$. En las condiciones de trabajo, el dominio de electroactividad del electrodo de Pt^o, se encuentra entre -1.726 a 0.274 V/Fc⁺-Fc.

3.10 ESTUDIO DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE).

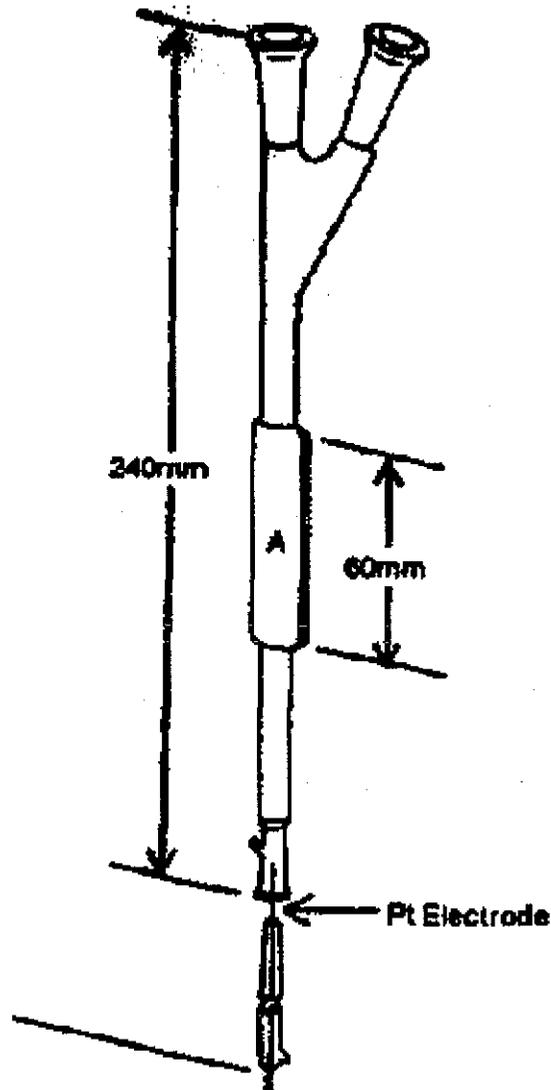
3.10.1 MEZCLA EQUIMOLECULAR Fe(II)-L, ELECTRÓLISIS A POTENCIAL IMPUESTO.

Se coloca una disolución etanólica que contiene FeCl₂ 0.001M, el ligante (L) 0.001M en LiCl 0.1 M dentro de una celda especial de cuarzo para RPE (figura 3.1). La ventana de observación (A) es de 0.5 mm de espesor para evitar la absorción de microondas por el disolvente. Se coloca un electrodo de alambre de platino de 0.4 mm de diámetro y 6 cm de largo como electrodo de trabajo, un electrodo de Ag^o-AgCl(s) como electrodo de referencia y un alambre de platino, dentro de un compartimiento separado, como electrodo auxiliar, (contraelectrodo). Se obtiene el voltamperograma de la disolución manteniendo una atmósfera inerte (burbujeo con N_{2(g)}). Se establece el potencial de media onda del sistema y en 0.2 V/Fc⁺-Fc se realiza la electrólisis para la oxidación del Fe(II). Se obtienen los espectros de RPE a diferentes tiempos de electrólisis (0, 5 y 10 minutos) bajo las siguientes condiciones, a 295 K, 9.768638 GHz de frecuencia, 2 mW de potencia, 5.12 s de constante de

¹⁸ Gritzner, G. And Küta, J., *Pure Appl. Chem* ; 1984, 4, 462.

tiempo, 163.84 ms de tiempo de conversión, 167.8 s de tiempo de barrido, 5×10^5 de ganancia, 100 kHz en frecuencia de modulación y 10.464 gauss en amplitud de modulación.

La celda se modifica para la realización del trabajo, debido a que el nuestro sistema en disolución, presenta una resistencia considerable. El valor de la resistencia se disminuye colocando el electrodo de trabajo tan cerca como sea posible del electrodo de referencia.



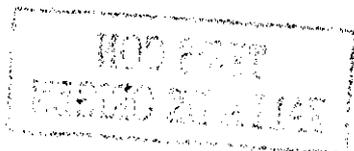
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.1 Características de la celda plana de cuarzo especial para el estudio RPE-Electroquímica

3.10.2 MEZCLA EQUIMOLECULAR Fe(III)-L, A 298 Y 77 K.

Se coloca una disolución etanólica que contiene $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ 0.001M y el ligante (L) en concentración 0.001M en LiCl 0.1 M dentro de un tubo de cuarzo para RPE. Se obtienen los espectros de RPE a 0, 2, 4 y 6 minutos después de realizada la mezcla, a 295 K, 9.7578268 GHz de frecuencia, 2 mW de potencia, 81.92 ms de conversión, 10.24 s de constante de tiempo, 83.89 s de tiempo de barrido, 5×10^5 de ganancia, 100 kHz en frecuencia de modulación y 10.464 gauss en amplitud de modulación.

Adicionalmente se coloca otra disolución etanólica que contiene $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ 0.001M y el ligante (L) en concentración 0.001M en LiCl 0.1 M dentro de una tubo de cuarzo para RPE e inmediatamente se introduce el tubo dentro de un recipiente que contiene nitrógeno líquido (77 K). Se obtiene el espectro RPE bajo las siguientes condiciones: 77 K, 9.483071 GHz de frecuencia, 2 mW de potencia, 10.24 s de constante de tiempo, 81.92 ms de conversión, 83.89 s de tiempo de barrido, 5×10^3 en ganancia, 100 kHz en frecuencia de modulación y 10.464 gauss en amplitud de modulación. La mezcla se realiza nuevamente dejando transcurrir 2, 4 y 6 minutos a temperatura ambiente antes de colocarlo en el recipiente que contiene nitrógeno líquido. Se obtienen los espectros RPE bajo las mismas condiciones que en el caso anterior.



CAPÍTULO IV

4.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados y discusión del trabajo se presentan en cinco grandes secciones. En la sección 4.1 se describen las características espectroscópicas de las materias primas para compararlas con el producto principal de la reacción entre el ligante *picdien* (L_A) y el compuesto $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ en etanol, $[\text{Fe}L'_C](\text{B}\phi_4)_2$. El compuesto $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ se emplea con la finalidad de evitar la hidrólisis del compuestos en el disolvente empleado. La caracterización por RMN y rayos-X del compuesto $[\text{Fe}L'_C](\text{B}\phi_4)_2$ confirma la estructura del producto aislado y permite demostrar que el nuevo ligante coordinado (L'_C) presenta un incremento de tamaño con respecto al ligante inicial (L_A), además de un cambio en el estado de oxidación del hierro. Una de las características es la presencia en L'_C de un grupo *etoxi*, que involucra la participación del disolvente, esto obliga a un estudio adicional. En la sección 4.2 se muestra la reactividad química del sistema empleando metanol como disolvente. Adicionalmente, se presenta en esta sección una estrategia de síntesis alternativa que, por un lado permite aportar evidencias al mecanismo de reacción observado, y por otro lado, permite la obtención de productos análogos de este sistema, empleando diferentes alcoholes como disolventes y un nuevo ligante (L). La tercera sección 4.3, describe las diferencias de la reactividad química de este nuevo ligante (L) con otros iones metálicos de transición, en este caso con $\text{Zn}(\text{II})$ y $\text{Cu}(\text{II})$. En la sección 4.4 se presenta un estudio electroquímico en disolución que detalla el mecanismo de reacción observado en los sistemas $L_A\text{-Fe}(\text{III})$ y $L\text{-Fe}(\text{III})$. El estudio comprueba que el cambio en el estado de oxidación del hierro se debe una reacción intramolecular redox entre $\text{Fe}(\text{III})$ y los ligantes empleados. Finalmente, en la sección 4.5 se presenta un estudio de RPE que aporta evidencias sobre la formación de especies intermediarias poco estables (radicales libres) durante la reacción intramolecular redox entre $\text{Fe}(\text{III})$ y el ligante L .

A continuación se presenta la primera sección del estudio sobre la caracterización del producto principal de la reacción entre el compuesto $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ y L_A .

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO PRINCIPAL DE LA REACCIÓN ENTRE Fe(III) Y L_A EN ETANOL

Para la identificación satisfactoria del producto principal de la reacción es necesario determinar las características de las materias primas empleadas en la síntesis, por esta razón se presenta a continuación los detalles más importantes en la caracterización espectroscópica del triclorhidrato del ligante L_A·3HCl y el compuesto [Fe(DMSO)₆](NO₃)₃.

4.1.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

4.1.1.1 *picdien*·3HCl (L_A·3HCl).- El compuesto se purifica por re-cristalización con etanol al 96% y el sólido que se obtiene presenta un aspecto de hojuelas blancas nacaradas muy solubles en agua, DMSO, acetonitrilo y poco soluble en metanol y etanol. En el espectro de IR en pastilla de KBr, destacan las bandas entre 2350-2800 cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones N-H de aminas protonadas. Las bandas de absorción para la vibración de anillos aromáticos aparecen en 1590 cm⁻¹, en 811 y 757 cm⁻¹ el patrón de mono sustitución. El espectro ¹H RMN en agua deuterada permite identificar los diferentes tipos de protones que contiene el compuesto, excepto los N-H que sufren intercambio con el disolvente. En la figura 4.1 se muestra la estructura del ligante *picdien* neutro (L_A).

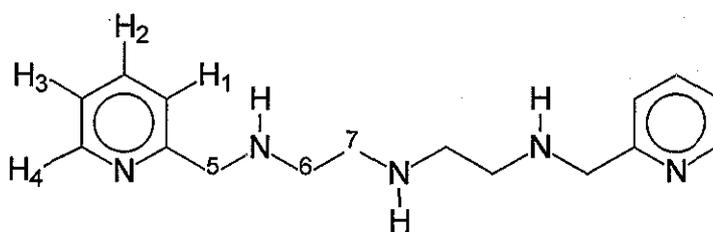


Figura 4.1 Ligante *picdien* (L_A) = 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8 triazononano

La asignación de cada una de las señales se realiza con base en las observaciones del espectro en dos dimensiones (COSY). En la tabla 4.1 se resumen los datos de las asignaciones las cuales coinciden con el trabajo informado previamente.¹

¹ Ortiz Frade, L. A.; *Tesis de licenciatura*, Facultad de Química, UNAM; 1997.

Tabla 4.1 Resumen de los datos de ^1H RMN a 300 MHz (298 K), en D_2O del compuesto *picdien* (L_A)

δ (ppm)	Asignación	m, <i>i</i>	<i>J</i> (Hz)
3.34	H_6, H_7	t, 8H	$J_{6,7}=4.5$
4.24	H_5	s, 2H	-
7.34	H_3	ddd, 1H	$J_{3,2}=7.8, J_{3,4}=5.3, J_{3,1}=1.2$
7.42	H_1	d, 1H	$J_{1,2}=7.8$
7.82	H_2	td, 1H	$J_{2,1,2,3}=7.8, J_{2,4}=1.8$
8.39	H_4	ddd, 1H	$J_{4,3}=5.3, J_{4,2}=1.8, J_{4,1}=1.2$

Donde δ =desplazamiento químico m= multiplicidad; *J*= constante de acoplamiento e *i*= integración (m= multiple, s= simple, d= doble, t= triple, dd= doble de dobles, etcétera).

Dada la simetría de la molécula los hidrógenos unidos a ambos anillos piridínicos presentan cuatro diferentes señales que se localizan entre 7.2 y 8.6 ppm de desplazamiento químico, esto impide diferenciar un anillo de otro. Los resultados de análisis elemental, IR y RMN permiten asegurar la pureza del compuesto.

4.1.1.2 $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$.- El compuesto se re-cristaliza en sulfóxido de dimetilo y se seca durante 4 horas dentro de una estufa a presión reducida. El espectro IR del compuesto presenta señales en 2918, 3003 cm^{-1} , correspondientes a los metilos del DMSO. En 1342 cm^{-1} se observa la vibración de NO_3^- iónicos y en 1046, 988 y 934 cm^{-1} las bandas correspondientes al grupo C-S=O. En la frecuencia de 472 cm^{-1} se observa la vibración Fe-O. Los resultados de IR y análisis elemental muestran que el compuesto se obtiene en forma pura.

4.1.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE $[\text{FeL}'_c](\text{B}\phi_4)_2$, (MÉTODO DE SÍNTESIS I)

El sólido obtenido es un polvo color púrpura muy soluble en acetona y acetonitrilo, parcialmente soluble en metanol y diclorometano e insoluble en etanol, hexano, agua, cloroformo y tetracloruro de carbono. La manipulación del compuesto es complicada pues se adhiere al material de vidrio y a la espátula, probablemente debido a la electricidad estática.

4.1.2.1 Análisis elemental.- El rendimiento de la reacción apenas alcanza el 20%; el análisis elemental del compuesto ajusta para una fórmula mínima que considera dos

contraiones tetrafenilborato ($B_2C_{48}H_{40}$) y un fragmento $C_8H_{10}NO$ que coincide con un sustituyente etoximetil-2-piridilo, además del Fe(III) y el ligante L_A .

4.1.2.2 Espectroscopía de IR.- En el espectro de IR del compuesto (apéndice I, figura AI4.1), se observa una banda en 3243 cm^{-1} que se asigna a la vibración de N-H coordinado para las vibraciones C-H de alifáticos y aromáticos se observan bandas de absorción en 2982 y 3053 cm^{-1} respectivamente. La señal en 1604 cm^{-1} se asigna a la vibración de $-C=N-$ de piridina, en 1544 , 1477 , 1443 cm^{-1} se observan las absorciones de anillos piridínicos y en 1578 , 1462 y 1426 cm^{-1} las mismas vibraciones se asignan para los fenilos del tetrafenilborato. El patrón de mono sustitución para los anillos piridínicos se identifica en 846 y 766 cm^{-1} , mientras que para los fenilos la misma asignación se hace para las señales en 734 , 705 y 612 cm^{-1} . En la frecuencia correspondiente a 1091 cm^{-1} se observa una banda intensa que se asigna a la vibración C-O-C de éter. La presencia de esta banda aporta una evidencia adicional de un fragmento *etoxi* presente. En general el espectro IR del compuesto muestra algunas señales que coinciden con las esperadas para L_A y no presenta señales que indiquen la presencia de $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$.

4.1.2.3 Espectroscopía electrónica de absorción.- El espectro electrónico de absorción en la región del visible de $[FeL'_C](B\phi_4)_2$ en acetona (apéndice I, figura AI4.2), muestra bandas que corresponden a las transiciones en la región esperada para un d^6 de bajo espín: $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ y $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$,² una a 394 nm ($\epsilon = 8036\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) y la otra a 575 nm ($\epsilon = 6984\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Sin embargo, los valores altos en el coeficiente de extinción sugieren que las transiciones $d-d$ están enmascaradas por las bandas de transferencia de carga que usualmente se encuentran en complejos con ligantes insaturados.³ En acetonitrilo $[FeL'_C](B\phi_4)_2$, muestra dos señales de absorción a 394 nm ($\epsilon = 8237\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) y a 576 nm ($\epsilon = 7178\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). El espectro de $[FeL'_C](B\phi_4)_2$ en acetona y en acetonitrilo es muy similar, sin embargo, en sulfóxido de dimetilo (DMSO) el compuesto muestra dos absorciones a 402 y 581 nm . Los cambios en el espectro electrónico de absorción UV-Vis en DMSO se atribuyen a la

² (a) Ioflund, A. y Andersen, S. Y.; *Acta Chem. Scand.*; **1981**, A 35, 575 (b) Huheey, J. E.; Keiter, E. A. y Keiter, R. L.; *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity* **1993**, 444.

³ Nelson, S. M. y Rodgers, J.; *J. Chem. Soc.*; **1968**, A, 272.

presencia del disolvente, lo cual es consistente con los cambios observados en el espectro de ^1H RMN en DMSO, en donde las señales correspondientes a la región de los alifáticos disminuyen su multiplicidad y presentan desplazamientos químicos muy cercanos. Esto puede explicarse tomando en cuenta que el DMSO es fuertemente coordinante con Fe(II), lo que favorece la sustitución de una o más moléculas de disolvente en algún(os) sitio(s) ocupado(s) por el ligante o bien por la modificación en la estructura del ligante coordinado por causa del disolvente. En ambos casos el resultado es una especie cromófora diferente.

4.1.2.4 Mediciones magnéticas.- Se determina la susceptibilidad magnética del compuesto a temperatura ambiente y se determina el momento magnético efectivo obteniendo un valor de $\mu_{\text{efec}}=3.64$ MB, que desaparece cuando la muestra se seca durante 30 minutos en una estufa a vacío, en estas condiciones el compuesto es diamagnético, $\mu_{\text{efec}} \approx 0$ MB, este valor se explica con la presencia de un Fe(II) de bajo espín, lo cual sugiere un cambio en el estado de oxidación del átomo de hierro, con respecto al estado de oxidación inicial de la materia prima, el compuesto $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$. La explicación se detalla en el apartado 4.1.2.9.

4.1.2.5 Espectroscopía de RMN.- El espectro de ^1H RMN se determina empleando como disolvente acetona- d_6 , aunque en algunos casos se emplea acetonitrilo observando una mayor desprotección en los núcleos ^1H del compuesto debido al incremento en el momento dipolar del acetonitrilo. La mayoría de las señales que se observan en el espectro con acetona, presentan una alta multiplicidad, sin embargo es posible determinar la presencia de componentes de hidrocarburo aromáticos y alifáticos además de dos señales muy características cuyo desplazamiento químico es 5.4 y 9.5 aproximadamente. Debido a los complicados patrones de acoplamiento que se presentan, se obtiene el espectro de correlación homonuclear hidrógeno-hidrógeno, COSY.

Para facilitar el análisis y discusión de los datos, se presenta el espectro COSY en dos partes. Entre 6.5 y 8.4 ppm se muestra la primera parte (figura 4.2), que corresponde principalmente a la región de hidrógenos unidos a los anillos aromáticos.

Las tres señales más intensas presentan un desplazamiento químico de 6.74, 6.89 y 7.31 las cuales integran para 8, 16 y 16 hidrógenos respectivamente. Presentan patrones de

acoplamiento correspondientes a los hidrógenos *orto*, *meta* y *para* de los fenilos del contraión.

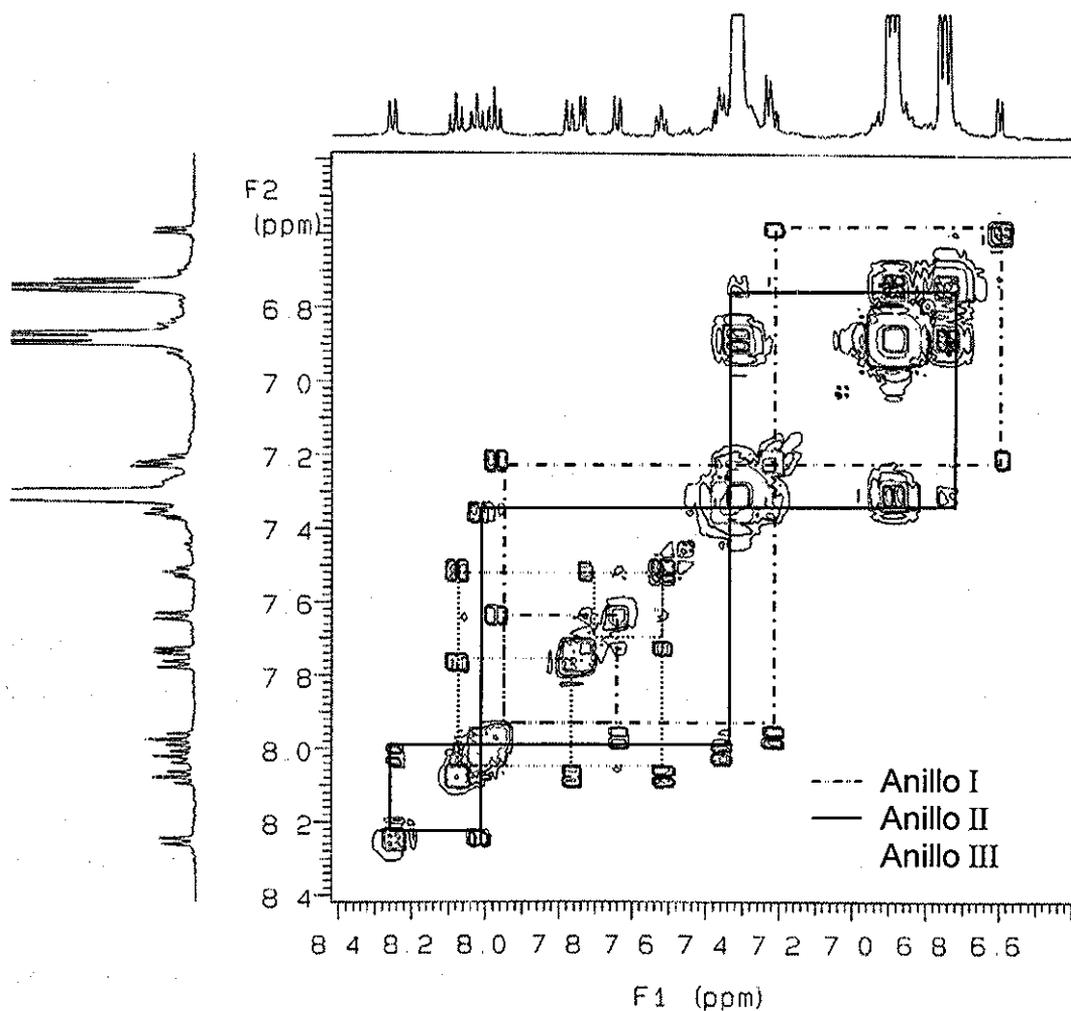


Figura 4.2 Espectro COSY para el compuesto $[\text{FeL}'\text{c}]^{2+}$ a 500 MHz (298 K) en acetona- d_6 . Región correspondiente a señales de aromáticos (6.5 a 8.4 ppm)

Las señales menos intensas integran para un hidrógeno cada una y al revisar los patrones de acoplamiento es posible identificar tres grupos de cuatro hidrógenos cada uno, que se asignan a tres anillos piridínicos diferentes entre sí. La señal simple en 9.55 ppm no presenta acoplamiento hidrógeno-hidrógeno y por el valor de δ que presenta, se sugiere un núcleo en la molécula muy desprotegido que se asigna a un núcleo de hidrógeno imínico (H11).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para simplificar el estudio se hace referencia a los anillos piridínicos como anillo I, II y III. Los núcleos de hidrógeno no equivalentes en cada uno de los anillos, se representan en forma general en la figura 4.3.

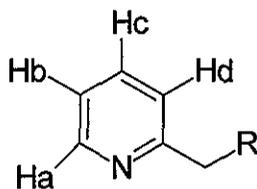
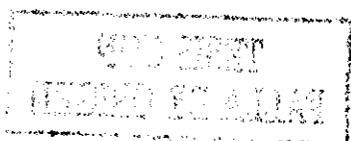


Figura 4.3 Núcleos H en anillo piridínico

Para diferenciar las señales de hidrógeno de cada anillo, se identifican arbitrariamente con números arábigos cada una de ellas y los tres diferentes anillos aromáticos se identifican con números romanos. Se inicia con el anillo II por tratarse del sistema que contiene a la señal de aromático más desprotegida, se asigna la señal doble en 8.25 ppm a un hidrógeno tipo Ha del anillo II que se identifica como H16. Con ayuda del espectro COSY se determina que el núcleo Hb se encuentra en 8.02 ppm (triple de dobles) y se identifica como H15, esta señal presenta además acoplamiento con la señal triple en 7.36 ppm Hc (H14) y un ligero acoplamiento con Hd (H13). Finalmente se observa que Hc presenta acoplamiento a su vez con la señal doble localizada en 7.23 ppm asignada a Hd (H13).

Para el anillo I consideramos a la señal triple de dobles en 8.08 ppm como un núcleo Hb (H1). Este núcleo presenta acoplamiento con la señal doble en 7.77 (H2) y la señal triple en 7.52 ppm (H3), que por su multiplicidad se asignan a núcleos del tipo Ha y Hc respectivamente. El núcleo tipo Hc se encuentra acoplado con la señal doble en 7.73 ppm (H4) la cual se asigna al núcleo del tipo Hd.

Para el anillo III, se toma como base la señal triple de dobles correspondiente a un núcleo tipo Hb, cuyo desplazamiento es igual a 7.98 ppm (H21), esta señal se encuentra acoplada con la señal doble en 7.65 (H22) y la señal triple en 7.22 ppm (H2) y con base en el acoplamiento observado, se asigna a núcleos del tipo Ha y Hc respectivamente. El núcleo del tipo Hc muestra acoplamiento con la señal doble en 6.60 ppm (H19), la cual se asigna al núcleo del tipo Hd.



Con la información obtenida es posible establecer que la molécula presenta tres diferentes tipos de anillos piridínicos adicionales a las de los contraiones. De acuerdo con las características del ligante L_A , existen dos anillos aromáticos que pueden ser diferentes. Esto sugiere un incremento en el tamaño de la estructura del ligante inicial, lo cual es consistente con la fórmula mínima propuesta.

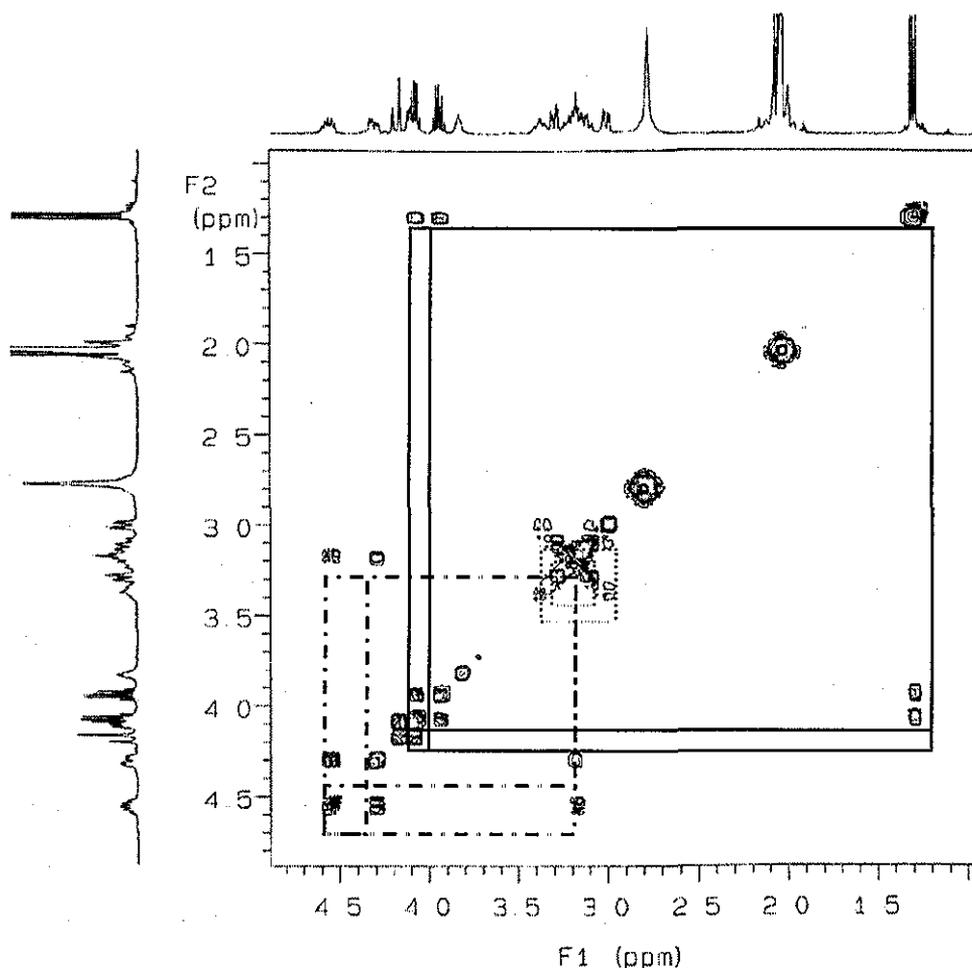


Figura 4.4 Espectro COSY para el compuesto $[FeL'_c]^{2+}$ a 500 MHz (298 K) en acetona- d_6 . Región correspondiente a señales de alifáticos (5.0 a 1.0 ppm)

En la figura 4.4 se muestra la segunda parte del espectro COSY correspondiente a la región de hidrógenos unidos a carbonos de tipo alifático. En esta región aparece una señal triple en 1.30 ppm que asignamos como H24, acoplada a las señales múltiples en 4.08 y 3.94 ppm a las cuales corresponden a H23b y H23a respectivamente. La integración para cada señal es de 3H, 1H y 1H respectivamente y por el valor del desplazamiento en las señales de 4.07 y 3.93 ppm se propone como vecino un átomo muy electronegativo y dado el patrón de

acoplamiento se sugiere un fragmento etilo ($\text{CH}_3\text{-CH}_a\text{H}_b\text{-X}$), cuyo grupo metileno presenta diferentes núcleos de hidrógeno.

Las señales múltiples centradas en 4.53 y 4.27 ppm se asignan como H10b y H10a respectivamente, ambas integran para un hidrógeno y presentan acoplamiento entre sí, adicionalmente se observa un acoplamiento con otra señal múltiple en 3.17 (H9), que integra para 2H, las señales explican la presencia de un grupo etileno ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$) cuyos hidrógenos son diferentes entre sí. La señal centrada en 3.01 ppm (H7a) es un doble de dobles, que presenta un acoplamiento con una señal múltiple en 3.37 ppm (H7b); ambas señales presentan acoplamiento también con un doble de dobles centrado en 3.12 ppm (H8a) y otro doble de dobles centrado en 3.29 ppm (H8b), ambos integran para un hidrógeno. El conjunto de señales corresponde a otro grupo etileno cuyos protones son también diferentes entre sí.

Existen tres señales más en 3.83 (NH), 4.14 ppm (H6) y cuya integración corresponde a 1H y 2H respectivamente. Del intercambio con agua deuterada se determina que la señal en 3.83 ppm es debida a un protón ácido, muy probablemente se trata de un grupo $-\text{N-H}$. Con los resultados del espectro COSY es posible identificar la presencia de 3 diferentes anillos de piridinas en el compuesto, dos grupos etilenos cuyos protones son diferentes entre sí y un sustituyente etilo, además de 4 señales independientes, tres integran para 1H y una para 2H.

Para corroborar la asignación realizada se obtiene el espectro de ^{13}C del compuesto en acetona- d_6 , el cual se muestra en la figura 4.5. En el espectro se observan 30 diferentes señales además de la del disolvente. Cuatro de las señales de carbono ubicadas en 164.44, 164.82, 165.21 y 165.61 ppm se asignan a la señal cuádruple que resulta del acoplamiento entre el carbono cuaternario con el núcleo de boro del contraión tetrafenilborato, el valor de la constante de acoplamiento es con $J_{\text{C-B}} = 49.1$ Hz. Con esta información se reduce a 27 el número de señales correspondientes a los diferentes núcleos de carbono. Esta observación comprueba el incremento en el tamaño de la molécula orgánica coordinada al Fe(III).

Se obtiene el espectro DEPT del compuesto para la identificación de los átomos de carbono pertenecientes a grupos metilenos. De las 27 señales que se observan, al menos 5 de ellas corresponden a carbonos metilénicos, los desplazamientos químicos correspondientes son 56.04, 58.94, 60.43, 69.69 y 70.19 ppm.



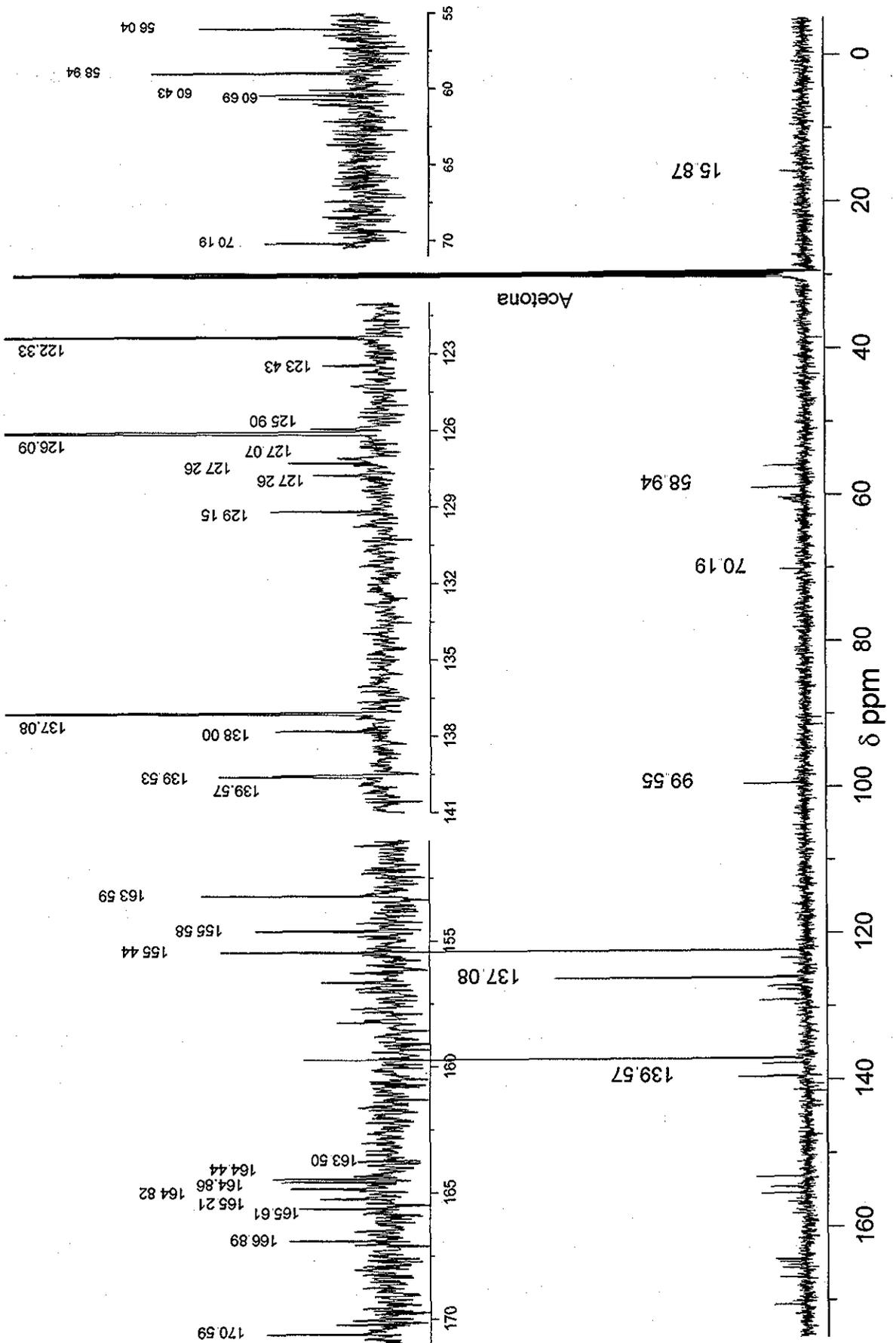


Figura 4.5 Espectro ¹³C RMN para el compuesto [FeL_c](Bφ₄)₂ a 100 MHz (298 K) en acetona-d₆

09

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Dada la complejidad observada en los espectros de RMN obtenidos, se obtiene el espectro de HMQC con el fin de identificar el núcleo o grupo de núcleos de hidrógeno que se encuentran unidos a los diferentes núcleos de carbono.

En la figura 4.6 se presenta el espectro HMQC del compuesto, de las señales que se observan en el espectro de ^1H , sólo una en 3,83 ppm no presenta correlación con núcleos de carbono, por esta razón se asigna a la señal de N-H.

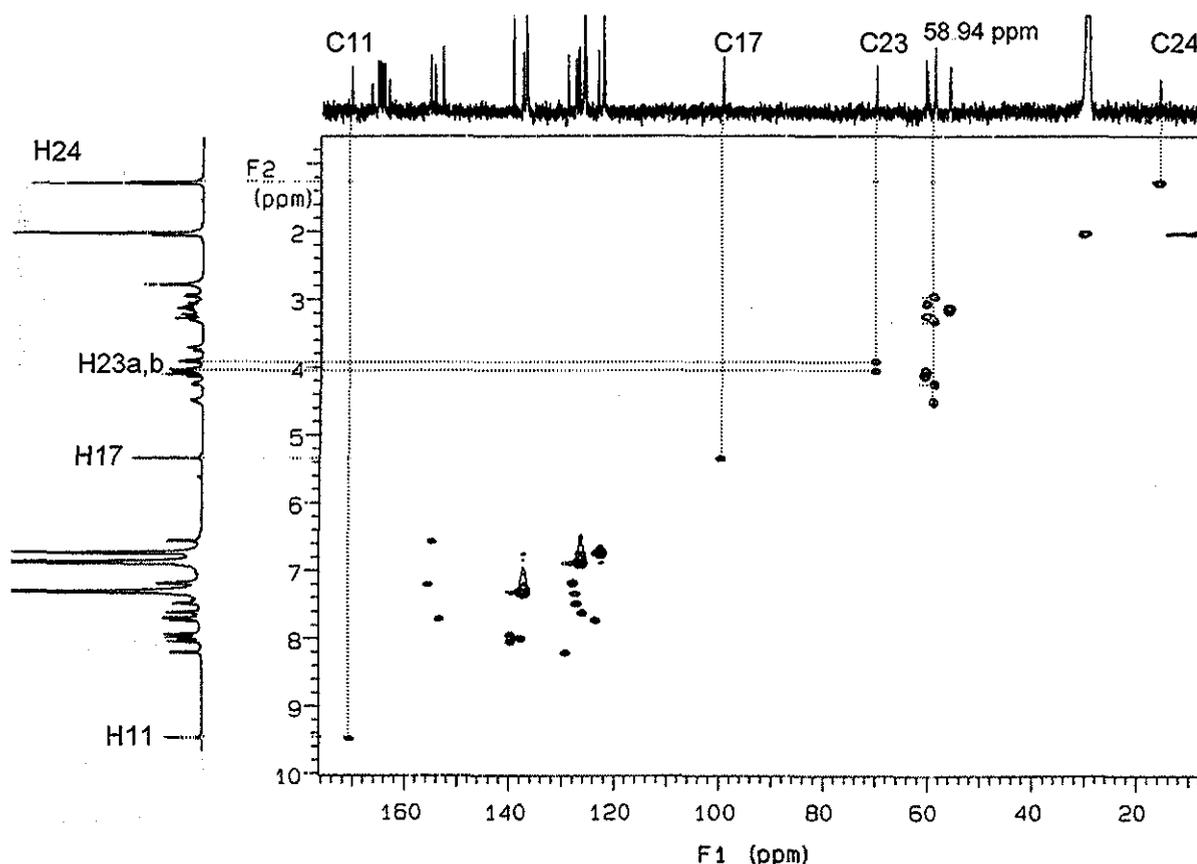


Figura 4.6 Espectro HMQC para el compuesto $[\text{FeL}'\text{C}](\text{B}\phi_4)_2$ (298 K), en acetona- d_6

Considerando la numeración sugerida para los hidrógenos de los anillos piridínicos se asigna número a los núcleos de carbono correspondientes. Las señales de hidrógeno del contraíon permiten identificar claramente las 3 señales diferentes para carbonos del tetrafenilborato.

En el espectro se observa que las señales de carbono correspondientes a grupos metilenos presentan asociaciones con dos núcleos de hidrógeno, en particular la señal en 58.94 ppm presenta acoplamiento con 4 hidrógenos.

Para carbonos cuaternarios (*ipso*), las tres señales que corresponden a carbonos cuaternarios no presentan correlación con señales de hidrógeno, los desplazamientos en 163.50, 164.56 y 166.89 ppm se asignan a carbonos cuaternarios de los anillos de piridina que nombramos C18, C12 y C5. Hasta este momento, no es posible establecer la correspondencia de cada una de estas señales con los diferentes anillos identificados. Adicionalmente se observa un cuarteto centrado en 165.03 ppm correspondiente al acoplamiento carbono-boro de los carbonos *ipso*, del tetrafenilborato (C_T-B). En la figura 4.7 se muestran las señales de hidrógeno y carbono que hasta el momento es posible asignar.

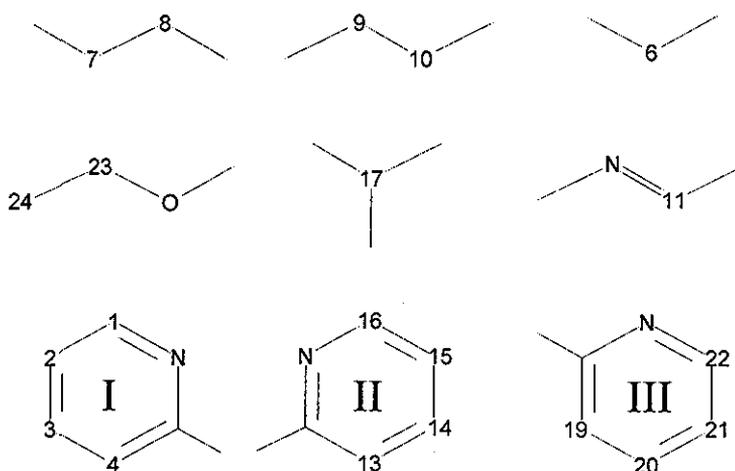
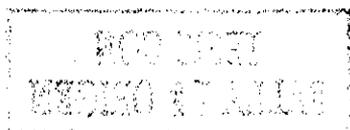


Figura 4.7 Fragmentos orgánicos identificados en el compuesto $[\text{FeL}'\text{c}](\text{B}\phi_4)_2$ por RMN (^1H , ^{13}C , HQMC)

Para establecer la conectividad entre cada uno de los fragmentos encontrados se obtiene el espectro HMBC, el cual se presenta en la figura 4.8. En el espectro es posible revisar la correlación que los núcleos de hidrógeno presentan a 2 y 3 enlaces con átomos de carbono vecinos. En el espectro de ^1H RMN una señal simple ubicada en 5.38 ppm y que integra para un hidrógeno (H17), es clave para determinar la conectividad entre tres diferentes fragmentos de la molécula, como se observa en la figura 4.8, esta señal presenta correlación con un carbono cuaternario ubicado en 164.56 ppm (C18) y con carbonos ubicados en 56.04 (C9), 60.43 (C8) y 70.19 ppm (C23). Otra señal igual de importante es la señal H11 que aparece en 9.55 ppm, esta señal presenta correlación con un carbono cuaternario en 163.50 ppm (C12) y con un carbono de grupo etileno en 58.94 ppm (C10). Finalmente la señal centrada en 4.11 ppm (H6) presenta correlación con el carbono ubicado en 154.58 ppm.



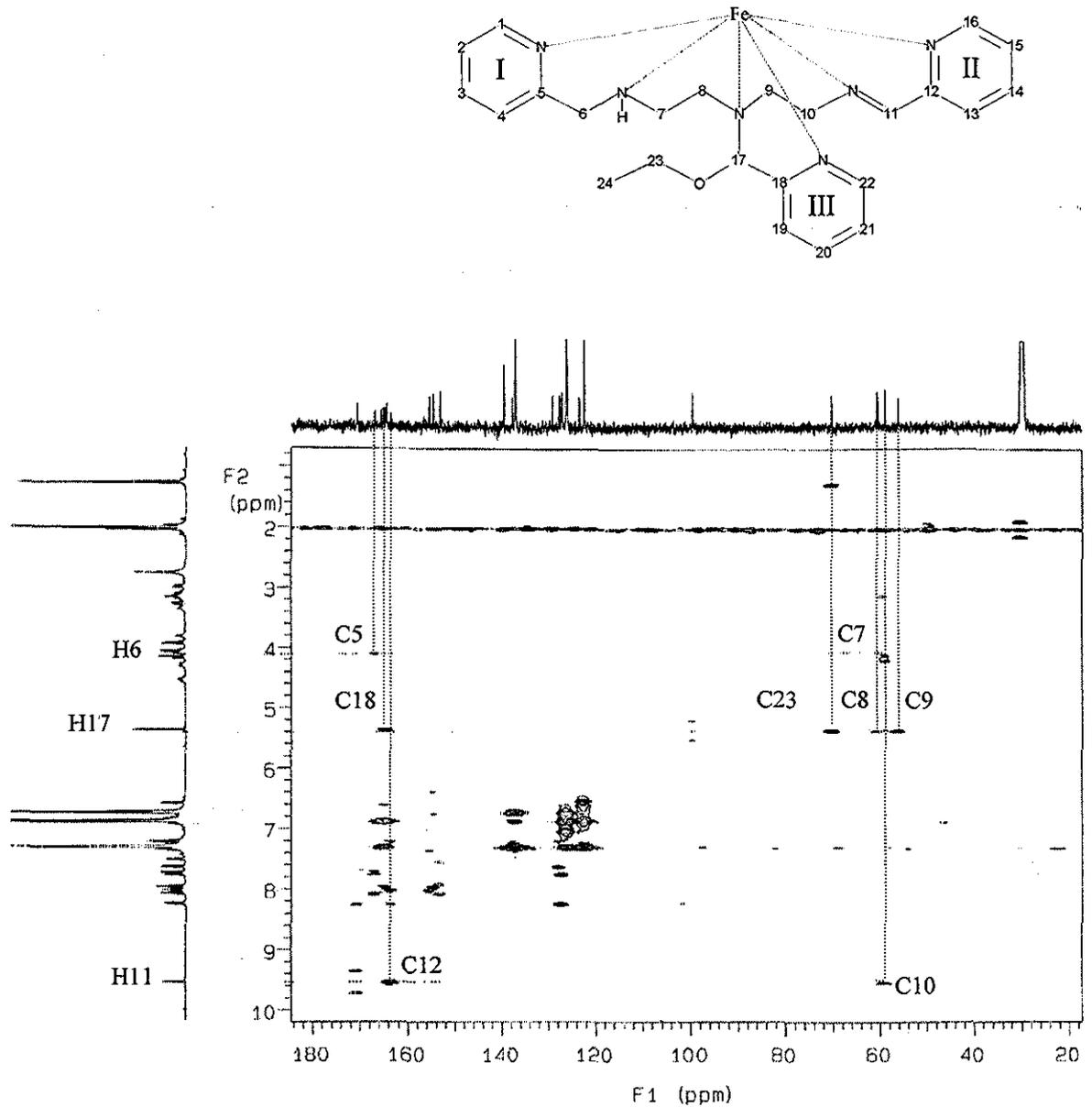


Figura 4.8 Espectro HMBC para el compuesto $[FeL'C](B\phi_4)_2$ (298 K), en acetona- d_6

En la figura 4.9 se presenta el espectro de 1H RMN con la estructura propuesta, que explica claramente cada una de las observaciones hechas con las diferentes métodos, considerando que se encuentra presente una estructura base del ligante inicial con un fragmento adicional de un anillo aromático de piridina con un fragmento *etoxi* unido.

NO DEBE
REPRODUCIRSE

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

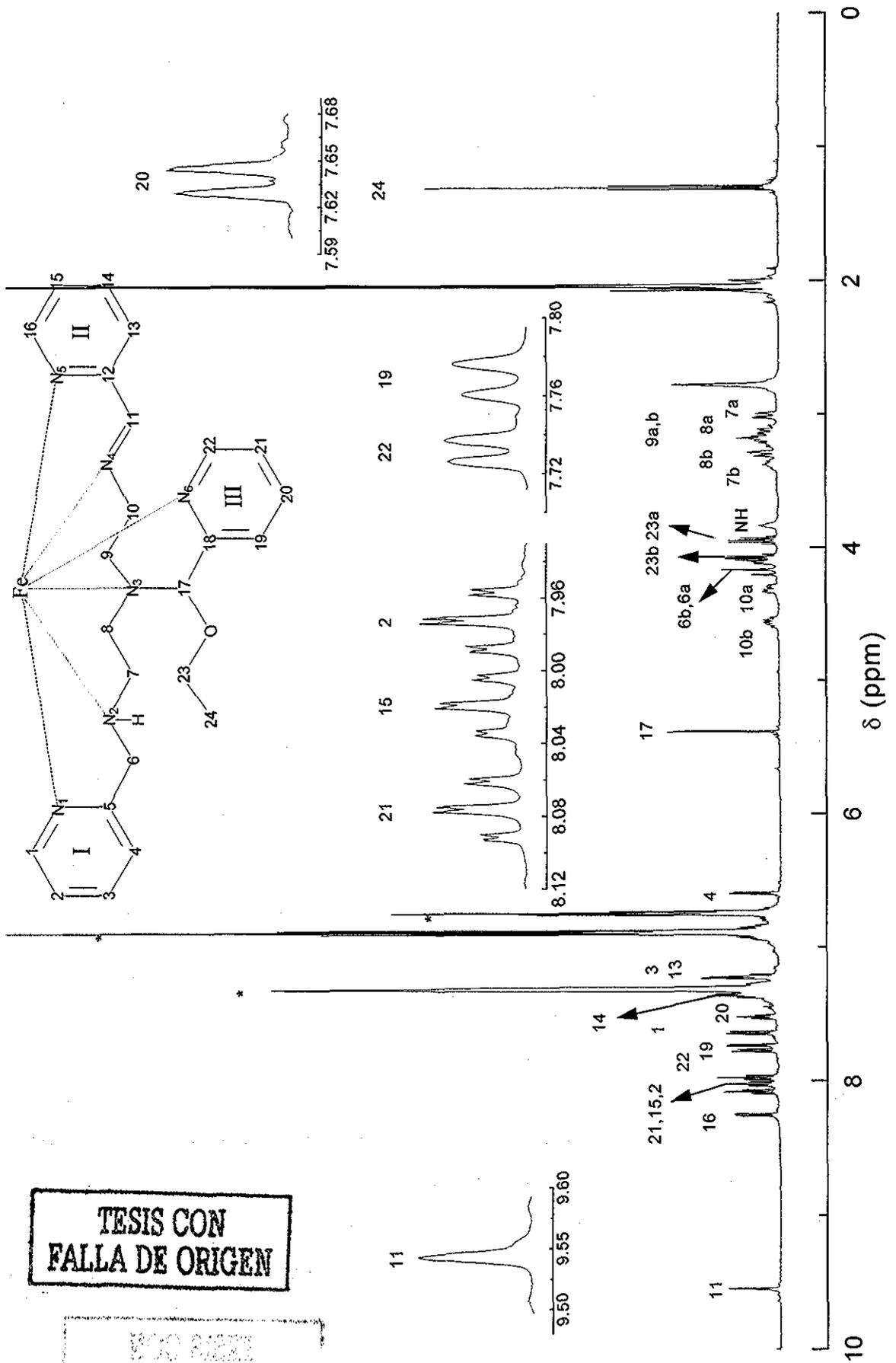


Figura 4.9 Asignación del espectro de ^1H RMN para $[\text{FeL}'\text{c}](\text{B}\phi_4)_2$ a 500 MHz (298 K), en acetona- d_6 . Referencia interna TMS. (*) Señales del contraíón

Tablas 4.2 y 4.3 Asignación de los espectros de ¹H y ¹³C RMN a 500 MHz (298 K), en acetona-d₆ para el compuesto [FeL₂](Bφ₄)₂

Tabla 4.2 Asignación para el espectro ¹H RMN

Núcleo	δ (ppm)	m (i)	J1(Hz)	J2(Hz)	J3(Hz)
H24	1.30	t(1)		J ₂₄₋₂₃ (7)	
H7a	3.00	dd(1)	J _{7a-7b} (14)	J _{7a-8a} (5)	
H8a	3.13	dd(1)	J _{8a-8b} (15)	J _{8a-7a} (5)	
H9a,b	3.17	m(2)			
H8b	3.19	dd(1)	J _{8b-8a} (14)	J _{8b-7b} (5)	
H7b	3.37	m(1)			
NH	3.83	t(1)		J _{NH-6a} (6)	
H23a	3.94	qd(1)		J _{23a-24} (7)	
H23b	4.08	qd(1)		J _{23b-24} (7)	
H6a	4.11	dd(1)	J _{6a-6b} (18)	J _{6a-NH} (6)	
H6b	4.18	d(1)	J _{6b-6a} (18)		
H10a	4.30	ddd(1)	J _{10a-10b} (9)	J _{10a-9a} (5)	J _{10a-9b} (1)
H10b	4.56	m(1)			
H17	5.38	s(1)			
H4	6.59	dd(1)		J ₄₋₃ (5)	J ₄₋₂ (1)
H _p (Bφ ₄)	6.74	dd(8)	J _{p-o} (7)	J _{p-m} (7)	
H _m (Bφ ₄)	6.89	dd(16)	J _{m-p} (7)	J _{m-o} (7)	
H3	7.21	ddd(1)	J ₃₋₂ (7)	J ₃₋₄ (6)	J ₃₋₁ (1)
H13	7.23	d(1)		J ₁₃₋₁₄ (6)	
H _o (Bφ ₄)	7.31	m(16)			
H14	7.36	ddd(1)	J ₁₄₋₁₅ (7)	J ₁₄₋₁₃ (6)	J ₁₄₋₁₆ (1)
H20	7.52	dd(1)	J ₂₀₋₂₁ (7)	J ₂₀₋₁₉ (6)	J ₂₀₋₂₂ (1)
H1	7.64	d(1)	J ₁₋₂		
H19	7.73	dd(1)		J ₁₉₋₂₀ (6)	J ₁₉₋₂₁ (1)
H22	7.77	d(1)	J ₂₂₋₂₁ (8)		
H2	7.98	ddd(1)	J ₂₋₁ (8)	J ₂₋₃ (7)	J ₂₋₄ (1)
H15	8.02	ddd(1)	J ₁₅₋₁₆ (8)	J ₁₅₋₁₄ (7)	J ₁₅₋₁₃ (1)
H21	8.08	ddd(1)	J ₂₁₋₂₂ (8)	J ₂₁₋₂₀ (7)	J ₂₁₋₁₉ (1)
H16	8.25	d(1)	J ₁₆₋₁₅ (8)		
H11	9.55	s(1)			

δ = desplazamiento químico; m = multiplicidad; (i) = integración; J = constante de acoplamiento; (Bφ₄)= orto, meta y para núcleos de hidrógeno y carbono en tetrafenilborato. J_{B-C} = constante de acoplamiento boro-carbono; (Bφ₄)= átomos de carbono orto, meta, para y carbonos ipso (i) de tetrafenilborato.

Tabla 4.3 Asignación para el espectro ¹³C RMN

Núcleo	δ (ppm)	Identificación*
C24	15.87	HMQC H24
C9	56.04	HMBC C17
C7, C10	58.94	HMBC C11
C8	60.43	HMBC C17
C6	60.69	HMQC H6a,b
C23	70.19	HMBC C17
C17	99.55	HMQC H17
C _p (Bφ ₄)	122.33	COSY
C22	123.43	HMQC C6
C1	125.90	HMQC C17
C _m (Bφ ₄)	126.09	COSY
C20	127.07	HMQC H20
C14	127.26	HMQC H14
C3	127.74	HMQC H3
C16	129.15	HMQC H16
C _o (Bφ ₄)	137.08	COSY
C15	138.00	HMQC H15
C2	139.53	HMQC H2
C21	139.57	HMQC H21
C19	153.19	HMQC H19
C4	154.58	HMQC H4
C13	155.44	HMQC H13
C12	163.50	HMBC H11
C _i (Bφ ₄)	165.03	q; (J _{B-C}) 49.1 Hz
C18	164.45	HMBC H17
C _i (Bφ ₄)	165.03	q; (J _{B-C}) 49.1 Hz
C _i (Bφ ₄)	165.03	q; (J _{B-C}) 49.1 Hz
C _i (Bφ ₄)	165.03	q; (J _{B-C}) 49.1 Hz
C5	166.89	HMBC H6
C11	170.59	HMQC H11

Adicionalmente, en el espectro NOESY se observa una interacción entre la señal H24 (triple) del grupo *etoxi* con la señal doble localizada en 7.64 ppm (H1). Esta observación permite sugerir la configuración absoluta para el carbono quiral (C17) debido a la interacción a través del espacio entre H24 y H1, que describe esta técnica. El núcleo H17 está unido a un carbono quiral y por esta razón los hidrógenos unidos a los metilenos cercanos (H23, H8, H7, H9 y H10) son diastereotópicos. Todos ellos presentan señales con desplazamientos químicos diferentes. En las tablas 4.2 y 4.3 se muestra la asignación inequívoca de los desplazamientos para los núcleos de hidrógeno (^1H) y de carbono (^{13}C). Con la finalidad de confirmar la estructura molecular propuesta por RMN del complejo púrpura-rojizo $[\text{FeL}'_{\text{C}}](\text{B}\phi_4)_2$ propuesta por RMN, se crecen mono cristales de una mezcla acetona-hexano de donde se obtienen dos formas cristalinas de geometría diferente, agujas y octaedros, los cuales se analizan por difracción de rayos-X.

4.1.2.6 Difracción de rayos-X para las agujas de $[\text{FeL}'_{\text{C}}](\text{B}\phi_4)_2$.- Para los cristales en forma de agujas, el estudio de difracción de rayos-X revela que la unidad asimétrica de la celda monoclinica contiene dos cationes independientes cristalográficamente (Fe1 y Fe2) y cuatro contraiones tetrafenilborato (B1 a B4), con todos los átomos unidos en posiciones generales. El grupo espacial con $Z=8$ se confirma usando el módulo ADDSYM de PLATON,⁴ el cuál no detecta alguna simetría faltante. La geometría de los aniones no presenta características excepcionales y por ello no se discute en detalle. En la figura 4.10 se presenta la celda unitaria del compuesto mencionado, donde se observan dos moléculas del catión complejo (Fe1 y Fe2) con sus respectivos contraiones. De la especie catiónica descrita en la figura 4.11 se observa que el ligante hexadentado L'_{C} está coordinado al centro metálico, lo cual implica que el compuesto inicial $\text{L}_A \cdot 3\text{HCl}$ sufre una modificación química durante el proceso de síntesis. La estructura que se identifica para el ligante L'_{C} confirma los resultados obtenidos por RMN, (ver tabla 4.4 para distancias interatómicas y ángulos seleccionados).

⁴ Spek, A. L.; *Acta Cryst.*, 1990 A46, 34.

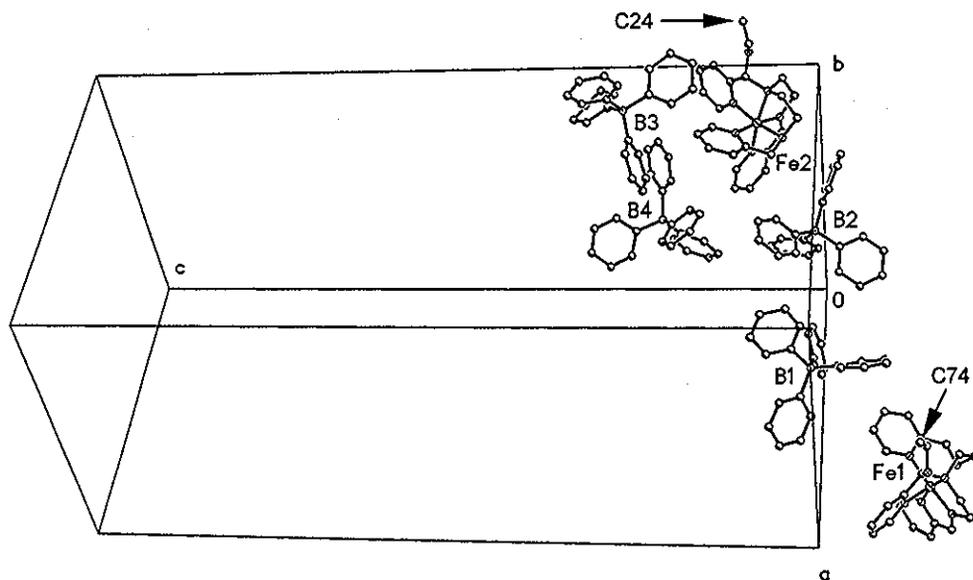


Figura 4.10 Celda unitaria para el compuesto $[\text{FeL}'_c](\text{B}\phi_4)_2$

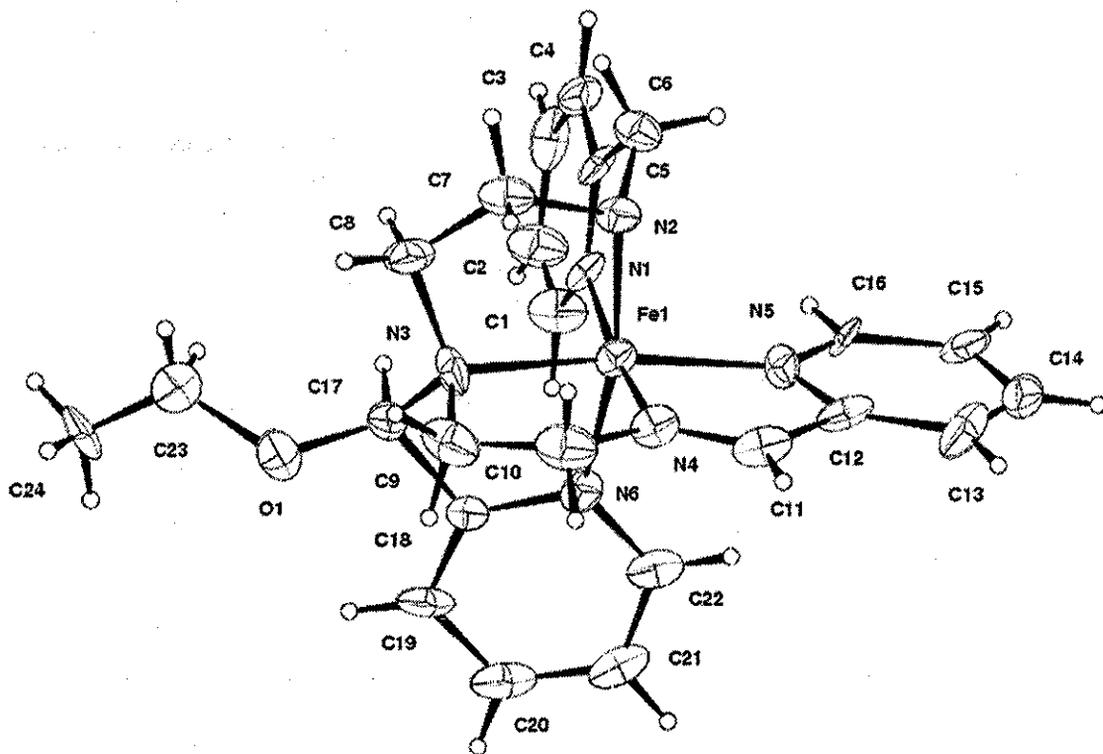


Figura 4.11 Vista en perspectiva del catión complejo $[\text{FeL}'_c]^{2+}$

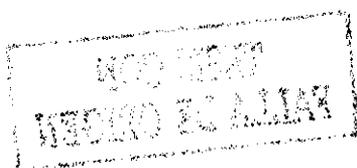
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4.4 Resumen de los ángulos y distancias de enlace del compuesto $[\text{FeL}'_c](\text{B}\phi_4)_2$ en sus dos formas cristalinas

<i>Longitudes de enlace (Å)</i>	aguja ^a	octaedros
Fe(1)-N(1)	1.977(9)	1.989(8)
Fe(1)-N(2)	2.007(8)	2.023(8)
Fe(1)-N(3)	2.007(9)	2.020(9)
Fe(1)-N(4)	1.853(9)	1.867(10)
Fe(1)-N(5)	1.946(9)	1.960(8)
Fe(1)-N(6)	1.942(9)	1.954(9)
N(1)-C(1)	1.347(13)	1.354(14)
N(1)-C(5)	1.353(12)	1.323(13)
N(2)-C(6)	1.474(12)	1.477(14)
N(2)-C(7)	1.488(11)	1.479(14)
N(3)-C(8)	1.483(12)	1.478(14)
N(3)-C(9)	1.510(13)	1.474(16)
N(3)-C(17)	1.491(13)	1.505(15)
N(4)-C(10)	1.460(13)	1.453(16)
N(4)-C(11)	1.271(14)	1.269(16)
N(5)-C(12)	1.376(13)	1.379(13)
N(5)-C(16)	1.342(13)	1.319(13)
N(6)-C(18)	1.368(13)	1.313(16)
N(6)-C(22)	1.356(13)	1.361(14)
C(17)-O(1)	1.384(12)	1.398(14)
C(11)-C(12)	1.453(16)	1.458(17)
<i>Ángulos de enlace (°)</i>	aguja ^a	octaedros
N(1)-Fe(1)-N(2)	83.0(5)	82.9(4)
N(1)-Fe(1)-N(3)	97.9(4)	97.5(4)
N(2)-Fe(1)-N(3)	86.1(4)	86.8(4)
N(1)-Fe(1)-N(4)	172.9(5)	173.2(4)
N(2)-Fe(1)-N(4)	90.8(4)	90.8(4)
N(3)-Fe(1)-N(4)	84.7(5)	84.8(4)
N(1)-Fe(1)-N(5)	96.0(5)	95.4(4)
N(2)-Fe(1)-N(5)	95.3(3)	94.7(4)
N(3)-Fe(1)-N(5)	166.2(5)	167.0(4)
N(4)-Fe(1)-N(5)	81.6(6)	82.3(4)
N(1)-Fe(1)-N(6)	93.1(5)	93.0(4)
N(2)-Fe(1)-N(6)	166.6(6)	167.8(4)
N(3)-Fe(1)-N(6)	81.8(6)	82.4(4)
N(4)-Fe(1)-N(6)	94.0(4)	93.6(4)
N(5)-Fe(1)-N(6)	97.9(6)	97.1(4)
C(10)-N(4)-Fe(1)	120.2(10)	118.1(9)
C(11)-N(4)-C(10)	121.3(14)	123.6(11)
C(11)-N(4)-Fe(1)	118.5(12)	118.2(9)
N(4)-C(11)-C(12)	115.8(13)	115.2(4)

^a Longitudes y ángulos de enlace promedio, calculados para dos moléculas independientes en la unidad asimétrica.

Una característica importante en este compuesto es que los cationes independientes (Fe1 y Fe2) de la unidad asimétrica son enantiómeros, es decir que el compuesto $[\text{FeL}'_c](\text{B}\phi_4)_2$ es una



mezcla racémica de dos configuraciones para la coordinación del ligante hexadentado al centro de hierro. Además de la inversión de la configuración, ambos cationes independientes presentan una geometría virtualmente similar. Cuando se comparan las distancias y ángulos de enlace entre uno de los cationes complejos y su enantiómero correspondiente, se determina que la mayor diferencia es de 0.279 Å para los átomos C24/C74 (figura 4.10), con una desviación cuadrada media estándar para varios cationes de sólo 0.106 Å. Esto significa que las diferencias en longitudes y ángulos de enlace para los dos cationes no son cristalográficamente significativas considerando el valor de 3σ , y por lo tanto sólo se enlistan los datos promedios (tabla 4.4).

El centro metálico de hierro muestra una ligera distorsión de la geometría octaédrica con tres ángulos cercanos a 180° : N(2)-Fe(1)-N(6) = 166.6(6), N(3)-Fe(1)-N(5) = 166.2(5) y N(1)-Fe(1)-N(4) = 172.9(5)°. Los ángulos restantes varían en el intervalo de 81.6(6) - 97.9(4)°. Las longitudes de enlace entre el Fe(III) y los tres átomos de nitrógeno de anillos de piridina, se encuentran dentro del intervalo 1.942(9)-1.977(9) Å, considerando éstos como valores promedio aceptables para un Fe(II) de bajo espín.⁵ Las variaciones en las longitudes de enlace Fe-N_{piridina}, se atribuyen a las diferencias en los ángulos de mordida N-Fe-N, particularmente en el caso N(1)-Fe(1)-N(4) que distorsiona considerablemente la geometría octaédrica. La distancia de la amina secundaria al hierro es de Fe(1)-N(2) = 2.007(8) Å y coincide con lo que se espera para un Fe(II), de esta manera se propone que el estado de oxidación inicial Fe(III) cambia a Fe(II). Finalmente la distancia entre Fe(1) y N(4) [1.853(9) Å], esta dentro de los límites inferiores informados en el CSD,⁶ para enlaces de coordinación Fe(II)-N. Las longitudes de enlace C(11)-C(12) y N(4)-C(11) con valores de 1.453(16) y 1.271(14) Å, respectivamente, confirman la presencia de un grupo imina e indica un sistema π deslocalizado que considera el N(5) del anillo piridínico, N(4) y C(11). Los ángulos alrededor de estos átomos lo confirman: C(10)-N(4)-Fe(1) = 120.2(10), C(11)-N(4)-C(10) = 121.3(14), C(11)-N(4)-Fe(1) = 118.5(12) y N(4)-C(11)-C(12) = 115.8(13)°, consistentes con una hibridación sp^2 para N(4) y C(11). Por consiguiente el sistema π es plano con una desviación máxima del plano promedio calculado de 0.016 Å para N(4). Por otra parte, este enlace corto pertenece a un ciclo de cinco miembros que contiene dos dobles enlaces, y consecuentemente el ángulo de mordida que se observa al centro

⁵ Bradley, A. K. y Strouse C. E.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1979, 101, 6214

⁶ Allen, F. H. y Kennard, O.; *Chemical Dessioning Automation News*, 1993, 8, 31.

del metal es de sólo 81.4(6)°. Numerosos complejos con metales de transición que contienen un fragmento 2-piridilmetilnamino se informan en la literatura, por ejemplo: con Co(II),⁷ Ni(II)⁸ y Cu(II).⁹ En estos casos la longitud de enlace para la base de Schiff se encuentra dentro del intervalo de 1.180 a 1.291 Å. El enlace C-C en posición α al átomo de nitrógeno tiene una longitud de enlace esperada de 1.506(15) Å y es típica para un enlace formal tipo σ . Por otra parte no se observan interacciones intermoleculares significativas en el empaquetamiento del compuesto $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$ y los cationes y aniones se encuentran separados en la celda.

4.1.2.7 Difracción de rayos-X para los octaedros de $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$.- Los cristales en forma de octaedros presentan un análisis elemental y un espectro de ¹H RMN (apéndice I, figura AI4.3), idéntico al obtenido para los cristales en forma de agujas. Con un mono cristal de tamaño adecuado se realiza el estudio por difracción de rayos-X para el compuesto recristalizado en esta forma. La celda unitaria para los cristales en forma de octaedros contiene un solo complejo catiónico con sus correspondientes contraiones, el sistema cristalino es ortorrómbico, el grupo espacial es $P2_12_12_1$, $Z=4$ y es no centro simétrico, en consecuencia ópticamente activo. El resumen de los datos cristalográficos para este compuesto se muestra en la tabla 3.2. Los valores seleccionados de ángulos y distancias de enlace se presentan en la tabla 4.4. Considerando los resultados obtenidos y comparando los datos de ángulos y distancias de enlace con las obtenidas para los cristales en forma de agujas, no es posible establecer diferencias significativas entre ellos.

4.1.2.8 Análisis configuracional o enantiomérico.- La coordinación de este ligante alrededor del centro metálico permite la generación de centros de asimetría. El compuesto $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$ en la forma de agujas presenta dos moléculas del complejo que presentan tres centros quirales localizados en los átomos C(17), N(2) y N(3). Con base en el análisis de la figura 4.11 es posible proponer la configuración absoluta para los compuestos aislados. En el caso de los

⁷ Nelson, F. M.; Esho, F. S.; Drew, M. G. B. y Bird, P.; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1979, 1035.

⁸ (a) Leovac, V. M.; Cesljevic, V. I. y Galesic, N.; *Polyhedron*, 1988, 7, 2641. (b) Jamnicky, M.; Segl'a, P. y Koman, M.; *Polyhedron*, 1995, 14, 1837.

⁹ (a) Hoskins, B. F. y Whillans, F. D.; *J. Chem. Soc.*, 1970, A, 123. (b) Pajunen, A. y Pajunen, S.; *Acta Chem Scand. Ser. A.*, 1986, 40, 190. (c) Byers, P. y Drew M. G. B.; Hudson, M. J.; Isaacs, N. S. y Upadhaya, A.; *Polyhedron*, 1994, 13, 345.

cristales en forma de agujas, la configuración absoluta que se propone para uno de los iones complejos identificados en la celda unitaria es RRR; sin embargo, como la celda unitaria que se analiza es centro simétrica y está constituida por dos cationes cristalográficamente independientes que son enantiómeros, la configuración absoluta que se propone para otro catión complejo es SSS, dando lugar una mezcla racémica del compuesto dentro de la celda unitaria. En el análisis de la estructura para cristal en forma de octaedro, se identifica que el grupo espacial es no centro simétrico, del tipo $P2_12_12_1$. La configuración absoluta que se propone para cada uno de los centros quirales en el ion complejo, sugiere que el isómero corresponde a la configuración SSS. Como ambos compuestos presentan una caracterización idéntica y la única diferencia es la geometría de sus formas cristalinas, es posible atribuir dicha diferencia a la presencia de ambos estereo isómeros (RRR – SSS), en la forma cristalina de agujas y la presencia solamente de uno de ellos (SSS), en la forma cristalina de los octaedros.

4.1.2.9 Observaciones.- Los productos crudos y en algunos casos después de la purificarlos, presentan momentos magnéticos diferentes de cero. Cuando se colocan en una estufa a 110 °C, el paramagnetismo desaparece y el $\mu_{\text{efec}} \approx 0$ MB. La explicación a este comportamiento puede fundamentarse en el trabajo publicado por Greenaway *et al.*¹⁰ donde los compuestos trisquelatos de Fe(II) con α -picolilamina, modifican su valor de μ_{efec} cuando se elimina de la red cristalina una molécula de solvente en un mismo compuesto. Los sistemas presentan además el fenómeno de entrecruzamiento de espines.

El producto principal de la reacción entre L_A y el compuesto $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ en etanol presenta cuatro características fundamentales luego del análisis de los resultados obtenidos: 1) el producto se obtiene con bajo rendimiento, 2) en el ligante final se observa un aumento en la denticidad, debido la presencia de un fragmento etoximetil-2-piridilo, con respecto al ligante inicial, 3) la formación de una doble ligadura carbono-nitrógeno (imina) en la estructura final del ligante, implicando una oxidación del mismo y 4) la reducción a Fe(II). Para explicar el bajo rendimiento es necesario comparar las estructuras del ligante inicial (L_A) y del ligante (L'_C) que se encuentra coordinado en los complejos obtenidos (figura 4 12).

¹⁰ Greenaway, A. M ; O'Connor, C. J.; Schock, A. y Sinn, E ; *Inorg Chem.*, 1979, 2692.

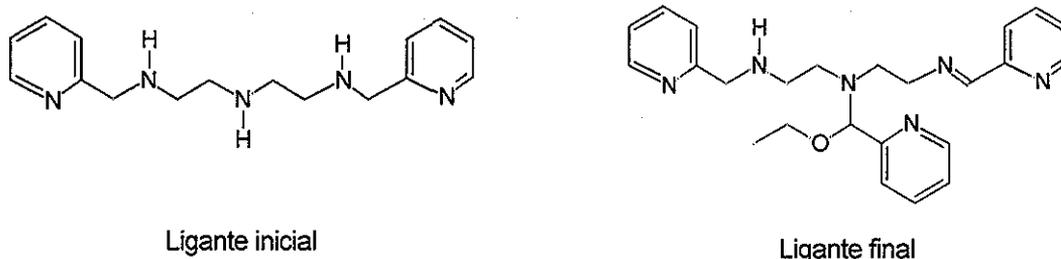


Figura 4.12 Comparación de las estructuras del ligante L_A y el ligante L'_C

La formación de L'_C sólo puede explicarse si una molécula del ligante se fragmenta durante el proceso y entre los posibles subproductos que se forman, se espera alguno con las características del fragmento etoximetil-2-piridilo. Para dicha explicación es necesario considerar la presencia de la doble ligadura $-C=N-$ (imina) en el ligante inicial L_A , lo cual está de acuerdo con la reactividad mostrada por complejos de Fe(III) con poliaminas primarias y secundarias (capítulo I, sección 1.4). El grupo imina presenta una reactividad que puede justificar el origen del fragmento etoximetil-2-piridilo. En compuestos de coordinación con Mn(II), Fe(II), Co(II) y Zc(II), Nelson y Drew⁷ informan el ataque nucleofílico de una molécula de disolvente al grupo imina presente. Cairns, McFall y Nelson¹¹ informan sobre la reactividad de un compuesto de coordinación de Ni(II) que contiene bases de Schiff, donde el grupo imina sufre adición del disolvente. Dado que la síntesis del compuesto se realiza empleando como disolvente etanol, se sugiere que la imina propuesta en el ligante coordinado a hierro, reacciona en dos etapas:

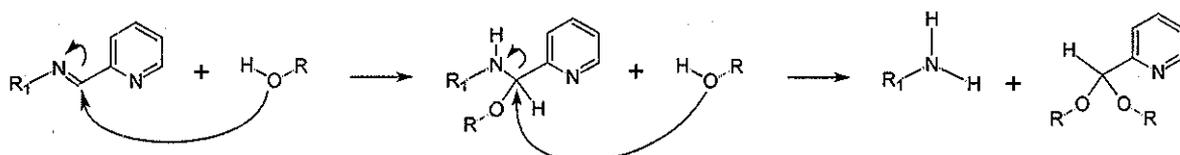


Figura 4.13 Etapa I, reactividad del grupo imina en presencia de alcohol, y formación de un cetal

I) En la primera etapa (figura 4.13), se propone la formación de un complejo (FeL'_A) entre el ligante inicial con una doble ligadura (imina) y un átomo de Fe(II), la existencia del complejo se demuestra en detalle en la sección 5.1.5. El complejo FeL'_A , sufre un doble ataque por el disolvente en el grupo imina coordinado ($-C=N-$), dando origen a una especie cetal.

¹¹ Cairns, C.; McFall, S. G. y Nelson, S. M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1979, 446.

La especie cetal es estable en medios ligeramente ácidos y se emplea como grupo protector de carbonilos. La formación de esta especie se lleva a cabo en medios ligeramente ácidos empleando el aldehído correspondiente y el disolvente adecuado (R-OH).¹²

II) En la segunda etapa, esta especie cetal reacciona con el grupo imina de otra molécula de complejo propuesto (FeL'_A) donde la amina secundaria central realiza una sustitución nucleofílica (figura 4.14) dando como producto el compuesto FeL'_R y una molécula de disolvente. En el siguiente esquema se muestran los pasos principales que explican la incorporación del fragmento etoximetil-2-piridilo en los fragmentos orgánicos correspondientes:

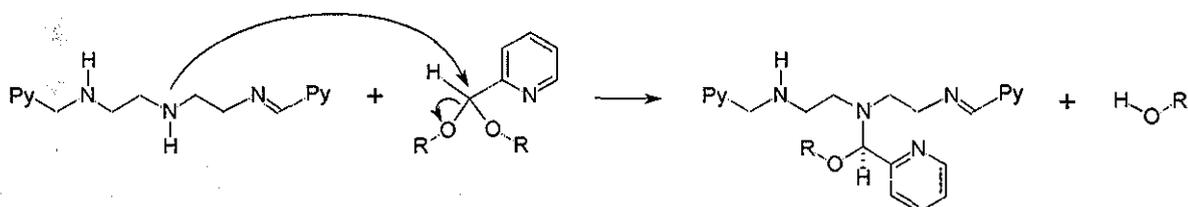


Figura 4.14 Etapa II, adición de un fragmento etoximetil-2-piridina a la amina secundaria central de una molécula del ligante L'_A , (Py=2-piridina)

De esta manera estaría justificada la necesidad de más de una molécula de L_A para la formación del producto final, con la consecuente disminución en el rendimiento de la reacción. Si consideramos además que el hierro cambia de estado de oxidación de (III) a (II), es posible proponer el siguiente mecanismo para explicar la formación del ion complejo $[\text{FeL}'_C]^{2+}$, para el procedimiento seguido en el método de síntesis I (figura 4.15).

Para demostrar cada una de las etapas que explican la formación del ion complejo $[\text{FeL}'_C]^{2+}$, es necesario plantear un conjunto de experimentos que justifiquen una a una las ecuaciones planteadas en el mecanismo propuesto. Una de las primeras inquietudes que surge es la de determinar la participación del disolvente en la formación del compuesto $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi)_4$. En el análisis de los resultados la presencia de un grupo *etoxi* en la estructura sugiere una posible reacción entre el disolvente y uno de los productos iniciales de la reacción. Por esta razón se realiza nuevamente la reacción entre L_A y el compuesto $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$, empleando como disolvente metanol. Los resultados que se obtienen se presentan en la sección 4.1.3.

¹² Pine, S. H.; Hendrickson, J. S.; Cram, D. J. y Jammond, G. S.; *Química Orgánica*, 1992

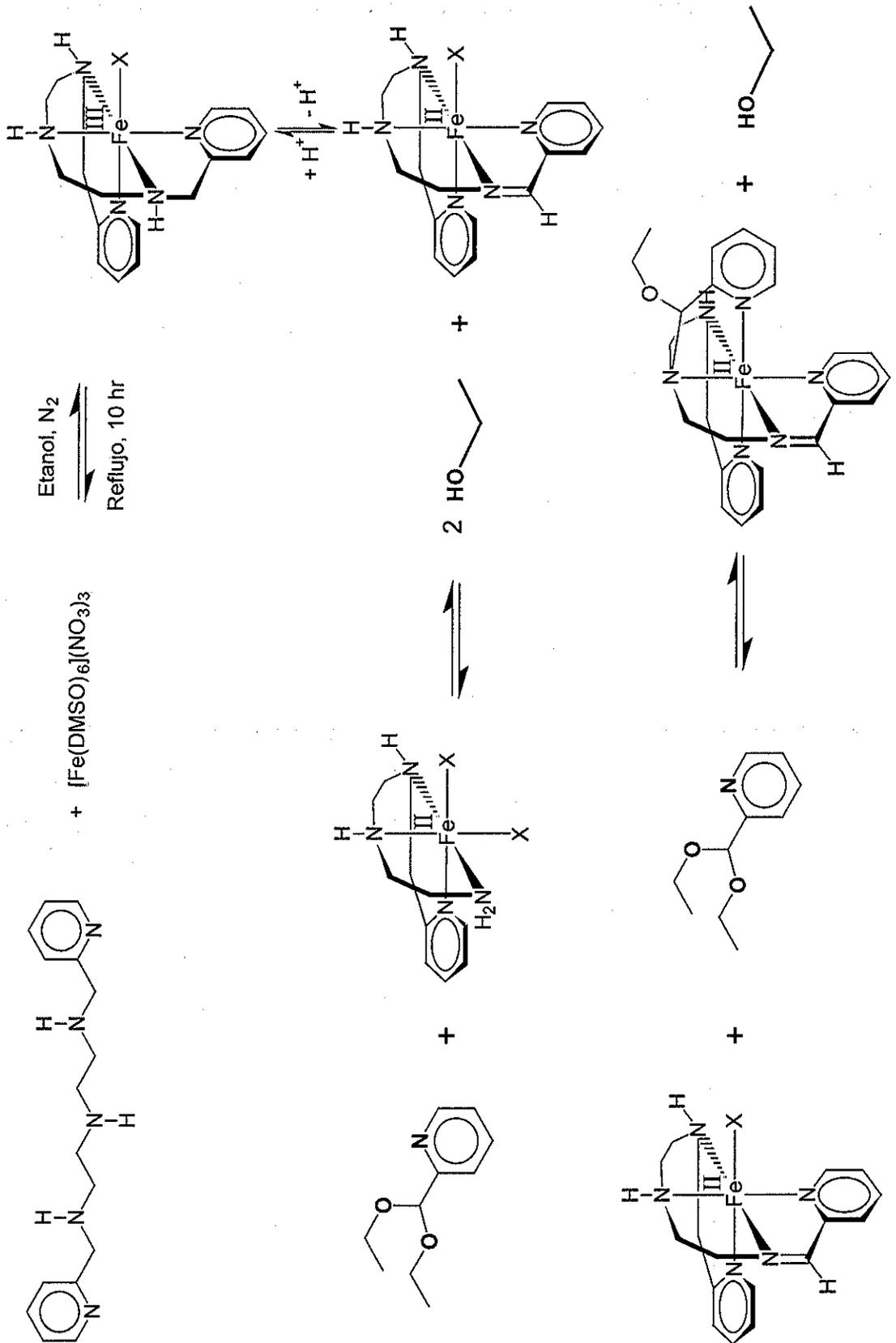


Figura 4.15 Mecanismo de reacción propuesto para la formación de $[\text{FeLc}]^{2+}$ en el método de síntesis I

4.1.3 SÍNTESIS EN METANOL Y CARACTERIZACIÓN DE $[\text{FeL}'_B](\text{B}\phi_4)_2$, (MÉTODO DE SÍNTESIS I)

El sólido obtenido es un polvo también de color púrpura aunque más oscuro, soluble en acetona, acetonitrilo, diclorometano, sulfóxido de dimetilo y nitrometano, parcialmente soluble en metanol y N-N'-dimetilformamida e insoluble en etanol, hexano, agua, cloroformo y tetracloruro de carbono. El compuesto cristaliza por evaporación lenta de una solución concentrada en acetonitrilo y la forma de los cristales es la de prismas rectangulares. La manipulación del compuesto en polvo es complicada pues también presenta respuesta a la electricidad estática.

4.1.3.1 Análisis elemental.- El rendimiento de la reacción en este caso es 14% y el análisis elemental del compuesto coincide con la presencia de dos contraiones tetrafenilborato ($\text{B}_2\text{C}_{48}\text{H}_{40}$) y un fragmento $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}$ correspondiente a un sustituyente metoximetil-2-piridilo, además de Fe(III) y el ligante L_A .

La caracterización por IR (apéndice I, figura AI4.4) y susceptibilidad magnética ($\mu_{\text{efec}} \approx 0$ MB) describen características muy similares a las del compuesto $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$. En el espectro electrónico en disolución de acetona (apéndice I, figura AI4.5), se observan también dos máximos correspondientes a las transiciones en la región esperada para un d^6 de bajo espín: ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ y ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$, una a 395 nm ($\epsilon = 7323 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y la otra a 575 ($\epsilon = 6297 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), las cuales presentan mucha similitud con las observadas para el compuesto análogo.

4.1.3.2 Espectroscopía de RMN.- El espectro de ${}^1\text{H}$ RMN se obtiene empleando como disolvente acetona- d_6 (figura 4.16), la mayoría de las señales que se observan presentan una gran multiplicidad. Con ayuda del análisis realizado para el compuesto $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$, es posible establecer inequívocamente la asignación para cada núcleo de hidrógeno y carbono en la molécula, para lo cual se emplean los espectros de ${}^{13}\text{C}$ (apéndice I, figura AI4.6), de correlación homonuclear hidrógeno-hidrógeno, COSY (apéndice I, figura AI4.7), de

correlación heteronuclear hidrógeno-carbono, HETCOR y el espectro FLOCK que permite identificar interacciones heteronucleares a 2 y 3 enlaces de distancia. En las tablas 4.5 y 4.6, se presenta la asignación completa para cada una de las señales del compuesto $[\text{FeL}'_{\text{B}}](\text{B}\phi_4)_2$.

El espectro de ^1H RMN permite identificar claramente que la señal en 3.85 ppm corresponde a un sustituyente metilo de un grupo *metoxi* ($\text{CH}_3\text{-O-}$). Al comparar con el espectro ^1H RMN del compuesto $[\text{FeL}'_{\text{C}}](\text{B}\phi_4)_2$ se observa la ausencia de las señales correspondientes al grupo *etoxi* y se corrobora la presencia de un grupo funcional imina por la presencia de la señal en 9.74 ppm asignada al hidrógeno H11 del grupo correspondiente.

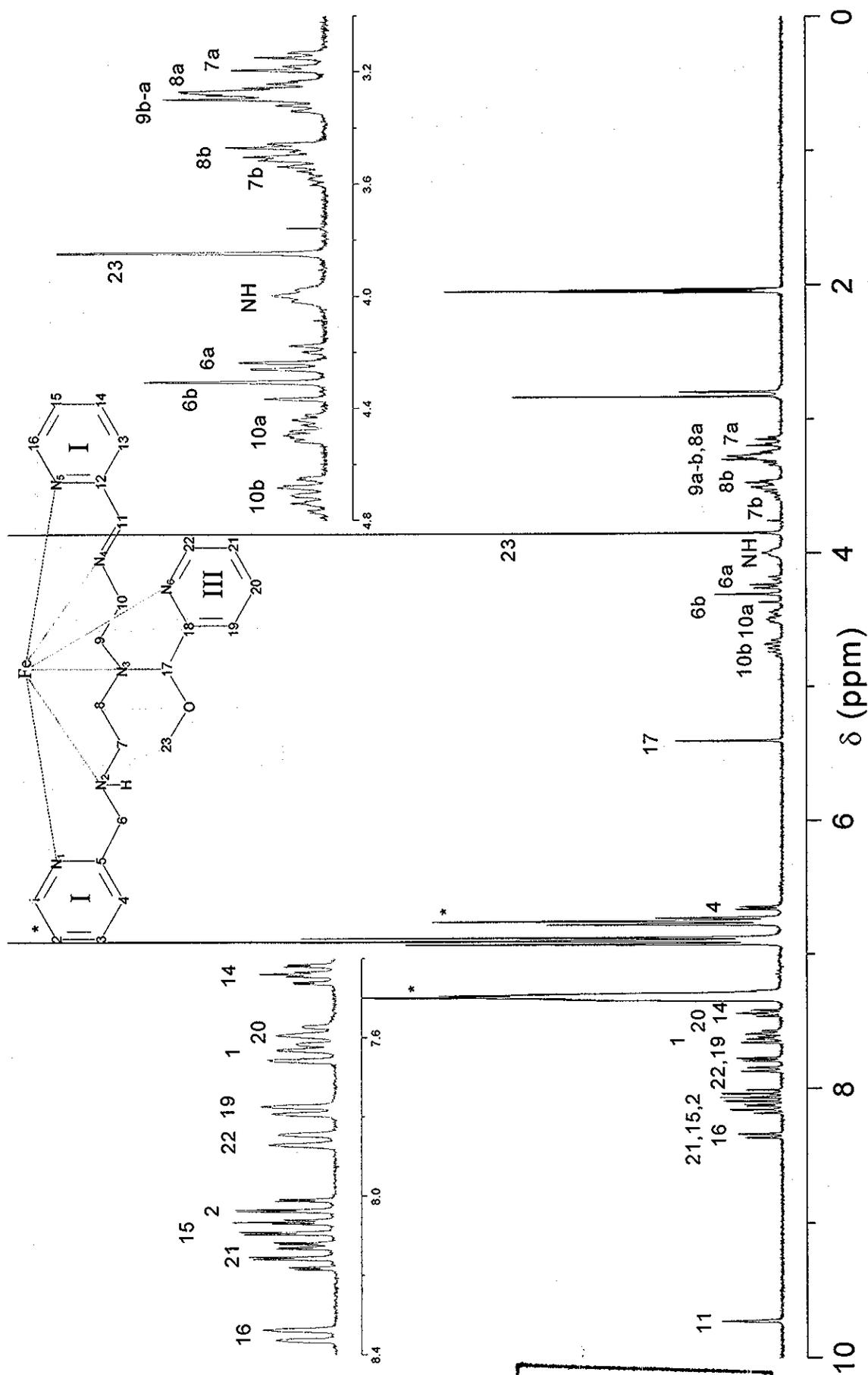


Figura 4.16 Asignación del espectro de 1H RMN para $[FeL_b](B\phi_4)_2$ a 300 MHz (298 K), en acetona- d_6 . Referencia interna TMS. (*) Señales del contracción

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Tablas 4.5 y 4.6 Asignación de los espectros de ¹H y ¹³C RMN a 500 MHz (298 K), en acetona-d₆ para el compuesto [FeL₃](Bφ₄)₂

Tabla 4.5 Asignación para el espectro ¹H RMN

Núcleo	δ (ppm)	m (i)	J1(Hz)	J2(Hz)	J3(Hz)
H24	-	-	-	-	-
H7a	3.16	dd(1)	J _{a-7b} (14)	J _{7a-8a} (5)	-
H8a	3.13	dd(1)	J _{8a-8b} (10)	J _{8a-7a} (4)	-
H9a,b	3.28	m(2)	-	-	-
H8b	3.33	dd(1)	J _{8b-8a} (10)	J _{8b-7b} (4)	-
H7b	3.49	dd(1)	-	-	-
NH	4.00	t(1)	-	J _{NH-6a} (7)	-
H23	3.85	s(3)	-	-	-
H6a	4.21	dd(1)	J _{6a-6b} (18)	J _{6a-NH} (7)	-
H6b	4.34	d(1)	J _{6b-6a} (18)	-	-
H10a	4.46	ddd(1)	J _{10a-10b} (16)	J _{10a-9a} (6)	J _{10a-9b} (1)
H10b	4.71	m(1)	-	-	-
H17	5.04	s(1)	-	-	-
H4	6.66	ddd(1)	J ₄₋₃ (5)	J ₄₋₂ (1)	J ₄₋₁ (1)
H _p (Bφ ₄)	6.75	dd(8)	J _{p-o} (7)	J _{p-m} (7)	-
H _m (Bφ ₄)	6.90	dd(16)	J _{m-p} (7)	J _{m-o} (7)	-
H3	7.29	m(1)	-	-	-
H13	7.28	m(1)	-	-	-
H _o (Bφ ₄)	7.32	m(16)	-	-	-
H14	7.44	ddd(1)	J ₁₄₋₁₅ (7.5)	J ₁₄₋₁₃ (6)	J ₁₄₋₁₆ (1)
H20	7.60	ddd(1)	J ₂₀₋₂₁ (7)	J ₂₀₋₁₉ (5)	J ₂₀₋₂₂ (1)
H1	7.64	ddd(1)	J ₁₋₂ (7.5)	J ₁₋₃ (1)	J ₁₋₄ (1)
H19	7.78	dd(1)	J ₁₉₋₂₀ (5)	J ₁₉₋₂₁ (1)	-
H22	7.85	d(1)	J ₂₂₋₂₁ (7)	-	-
H2	8.04	ddd(1)	J ₂₋₁ (7.5)	J ₂₋₃ (6)	J ₂₋₄ (1.5)
H15	8.09	ddd(1)	J ₁₅₋₁₆ (8)	J ₁₅₋₁₄ (7)	J ₁₅₋₁₃ (1)
H21	8.16	ddd(1)	J ₂₁₋₂₂ (7)	J ₂₁₋₂₀ (7)	J ₂₁₋₁₉ (1)
H16	8.53	d(1)	J ₁₆₋₁₅ (8)	-	-
H11	9.74	s(1)	-	-	-

δ = desplazamiento químico; m = multiplicidad; (i) = integración; J = constante de acoplamiento boro-carbono; J_{B-C} = constante de acoplamiento boro-carbono; (Bφ₄) = orto meta y para núcleos de hidrogeno y carbono en tetrafenilborato. J_{B-C} = constante de acoplamiento boro-carbono; (Bφ₄) = átomos de carbono orto, meta, para y carbonos ipso (i) de tetrafenilborato

Tabla 4.6 Asignación para el espectro ¹³C RMN

Núcleo	δ (ppm)	Identificación*
C24	-	-
C9	55.93	HETCOR C17
C7, C10	59.00	HETCOR C11
C8	60.53	HETCOR C17
C6	60.66	FLOCK H6a,b
C23	61.65	HETCOR C17
C17	100.77	FLOCK H17
C _p (Bφ ₄)	122.24	COSY
C22	123.31	FLOCK C6
C1	125.90	FLOCK C17
C _m (Bφ ₄)	126.00	COSY
C20	127.01	FLOCK H20
C14	127.26	FLOCK H14
C3	127.18	FLOCK H3
C16	129.66	FLOCK H16
C _o (Bφ ₄)	136.96	COSY
C15	137.71	FLOCK H15
C2	139.48	FLOCK H2
C21	153.15	FLOCK H21
C19	153.20	FLOCK H19
C4	154.54	FLOCK H4
C13	155.44	FLOCK H13
C12	163.48	HETCOR H11
C _i (Bφ ₄)	164.88	q; (J _{B-C}) 49.1 Hz
C18	164.31	FLOCK H17
C _i (Bφ ₄)	164.88	q; (J _{B-C}) 49.1 Hz
C _i (Bφ ₄)	165.88	q; (J _{B-C}) 49.1 Hz
C _i (Bφ ₄)	165.88	q; (J _{B-C}) 49.1 Hz
C5	166.89	HETCOR H6
C11	170.55	FLOCK H11



4.1.3.3 Difracción de rayos-X del compuesto $[\text{FeL}'_B](\text{B}\phi_4)_2$.- El grupo espacial para el compuesto $[\text{FeL}'_B](\text{B}\phi_4)_2$ es $(P2_1/c)$ y es centro simétrico, lo cual sugiere la presencia de ambos enantiómeros en la estructura cristalina, aunque no en la misma unidad asimétrica. Dada la similitud entre la estructura cristalina del compuesto $[\text{FeL}'_B](\text{B}\phi_4)_2$ y el compuesto $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$, y los valores de R obtenidos en ambos casos, es posible establecer que no existen diferencias cristalográficas significativas con respecto al centro metálico y que ambas estructuras cristalinas son similares, salvo por la ausencia de un átomo de carbono correspondiente a C24. En la figura 4.17 se muestra la estructura del catión complejo $[\text{FeL}'_B]^{2+}$, donde es posible identificar un nuevo ligante L'_B que al igual que en el caso anterior se observa una modificación con respecto al ligante inicial L_A , aunque en lugar de un grupo *etoxi*, el nuevo ligante presenta un grupo *metoxi* unido al carbono C17.

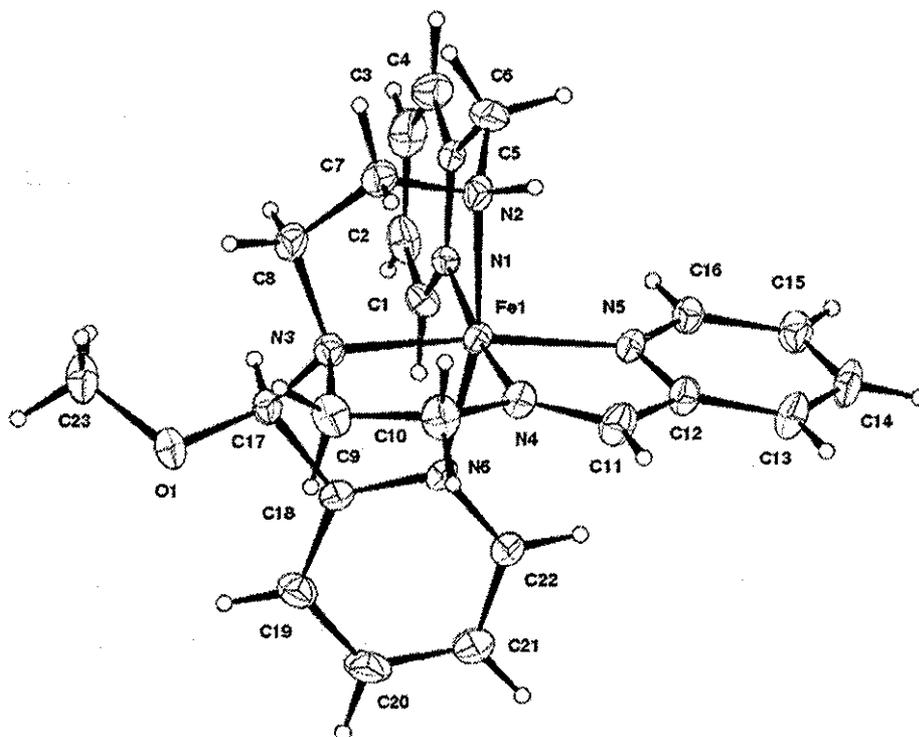


Figura 4.17 Vista en perspectiva del catión complejo $[\text{FeL}'_B]^{2+}$

Este resultado confirma la participación del disolvente en la transformación que sufre el ligante inicial. En la tabla 4.7 se presentan las distancias interatómicas y ángulos seleccionados para el compuesto.

Tabla 4.7 Resumen de los ángulos y distancias de enlace del compuesto $[\text{FeL}'_{\text{B}}](\text{B}\phi_4)_2$

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Fe(1)-N(1)	1.981(3)	N(1)-Fe(1)-N(2)	82.94(12)
Fe(1)-N(2)	2.013(2)	N(1)-Fe(1)-N(3)	98.56(11)
Fe(1)-N(3)	1.998(2)	N(2)-Fe(1)-N(3)	86.04(11)
Fe(1)-N(4)	1.848(3)	N(1)-Fe(1)-N(4)	173.77(12)
Fe(1)-N(5)	1.959(3)	N(2)-Fe(1)-N(4)	92.90(12)
Fe(1)-N(6)	1.953(3)	N(3)-Fe(1)-N(4)	85.72(12)
N(1)-C(1)	1.348(3)	N(1)-Fe(1)-N(5)	94.37(11)
N(1)-C(5)	1.344(4)	N(2)-Fe(1)-N(5)	97.11(10)
N(2)-C(6)	1.463(4)	N(3)-Fe(1)-N(5)	166.97(12)
N(2)-C(7)	1.490(3)	N(4)-Fe(1)-N(5)	81.51(12)
N(3)-C(8)	1.484(3)	N(1)-Fe(1)-N(6)	93.21(11)
N(3)-C(9)	1.507(3)	N(2)-Fe(1)-N(6)	166.61(11)
N(3)-C(17)	1.483(3)	N(3)-Fe(1)-N(6)	81.85(11)
N(4)-C(10)	1.452(4)	N(4)-Fe(1)-N(6)	91.87(11)
N(4)-C(11)	1.286(4)	N(5)-Fe(1)-N(6)	95.97(11)
N(5)-C(12)	1.361(4)	C(10)-N(4)-Fe(1)	118.8(2)
N(5)-C(16)	1.335(3)	C(11)-N(4)-C(10)	122.5(3)
N(6)-C(18)	1.347(4)	C(11)-N(4)-Fe(1)	118.7(3)
N(6)-C(22)	1.337(3)	N(4)-C(11)-C(12)	114.3(3)
C(17)-O(1)	1.389(3)		

El Fe(III) muestra una ligera distorsión de la geometría octaédrica con tres ángulos cercanos a 180°: N(2)-Fe(1)-N(6) = 166.61(11), N(3)-Fe(1)-N(5) = 166.97(12) y N(1)-Fe(1)-N(4) = 173.77(12)°. Los ángulos restantes varían en el intervalo de 81.51(12) - 98.56(11)°. Las longitudes de enlace entre el Fe(III) y los tres átomos de nitrógeno de piridinas también se encuentran dentro del intervalo esperado para un Fe(II) de bajo espín,⁵ lo que permite confirmar el cambio en el estado de oxidación de Fe(III) a Fe(II). La distancia de la amina secundaria al hierro es Fe(1)-N(2) = 2.013 (2) Å y el enlace de coordinación más corto, Fe(1)-N(4) = 1.848(3) Å, están dentro de los valores informados en el CSD.⁶ La presencia de un grupo imina se determina con la identificación de un sistema π planar entre los átomos N(5)-C(12)-C(11)-N(4). El ángulo de mordida entre el centro metálico y los átomos N(5) y N(4) es de 81.6(6)°.

4.1.3.4 Observaciones.- Los resultados que se muestran comprueban la participación del disolvente en la formación de los compuestos sintetizados $[\text{FeL}'_{\text{C}}](\text{B}\phi_4)_2$ y $[\text{FeL}'_{\text{B}}](\text{B}\phi_4)_2$, el cambio en el estado de oxidación del Fe(III) central y la formación de un doble ligadura carbono-nitrógeno. Ambos compuestos se obtienen con bajos rendimientos (20 y 14 %

respectivamente) por lo que se plantea emplear una nueva estrategia de síntesis, que por un lado permita incrementar el rendimiento de la reacción de síntesis y por otro justificar la formación de la especie cetal en el proceso general de síntesis. Para evitar el consumo de dos moléculas del ligante L_A por molécula de complejo sintetizado y al mismo tiempo confirmar la participación del disolvente en la reacción, se procede a realizar la síntesis de una serie de compuestos $[FeL'_R](B\phi_4)_2$ con un nuevo ligante L_R , el cual se prepara *in situ* incorporando a la mezcla de reacción un equivalente de L_A y un equivalente de 2-piridilcarboxaldehído empleando diferentes alcoholes como disolvente para formar la especie cetal correspondiente. El compuesto se prepara en una disolución alcohólica que contiene L_A , un equivalente de aldehído y finalmente un equivalente del compuesto $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$. La figura 4.18 muestra la reacción de síntesis propuesta.

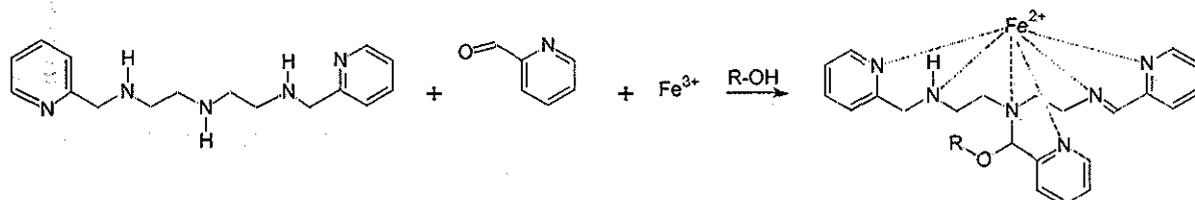


Figura 4.18 Reacción de síntesis propuesta para la obtención del ion complejo del tipo $[FeL'_R]^{2+}$ a partir del ligante L_A , 2-piridilcarboxaldehído y la sal de Fe(III)

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la reacción de síntesis propuesta (método de síntesis II), cuando se emplean seis diferentes alcoholes como disolvente. Los alcoholes empleados son etanol, metanol, propanol, isopropanol, butanol e isobutanol.

4.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS TIPO $[FeL'_R](B\phi_4)_2$, (MÉTODO DE SÍNTESIS II)

En la revisión del proceso general de síntesis en el método I, destacan cuatro aspectos importantes, 1) los bajos rendimientos obtenidos en metanol y etanol, 2) el incremento en la denticidad del ligante, debido a la presencia de un fragmento *alcoximetil-2-piridilo* en el ligante inicial, 3) la formación de una doble ligadura carbono-nitrógeno (imina) en la estructura final del ligante, implicando una oxidación del mismo y 4) la reducción del ion metálico central. Estas consideraciones se tomaron en cuenta para el diseño de la síntesis del compuesto $[FeL'_B](B\phi_4)_2$ por el método II y los correspondientes análisis de resultados. A continuación se discuten los resultados que se obtienen en cada caso.

4.2.1 PREPARACIÓN DE COMPUESTOS

En general el método de síntesis planteado permite la obtención, en todos los casos, de sólidos color púrpura que inicialmente muestran momentos magnéticos diferentes de cero (de 2 a 4 MB aproximadamente) que después de re-cristalizar dos o tres veces el producto crudo, permite la obtención de compuestos diamagnéticos ($\mu_{\text{efec}} \approx 0$ MB). Todos los compuestos son solubles en acetona, acetonitrilo, diclorometano, N-N'-diemtilformamida, sulfóxido de dimetilo y nitrometano, parcialmente solubles en metanol e insoluble en etanol, hexano, agua, cloroformo y tetracloruro de carbono. Casi todos los compuestos se cristalizan empleando una mezcla acetona hexano, aunque sólo algunos de ellos crecen de un tamaño apropiado para realizar el estudio por difracción de rayos-X de mono cristal.

4.2.1.1 Rendimientos de la reacción de síntesis.- Los rendimientos que se obtienen para cada uno de los productos principales de las síntesis en el método II, se presentan en la tabla 4.8. Cuando se emplean metanol y etanol como disolventes y se comparan los valores para los rendimiento obtenidos entre los métodos I y II, se observa un incremento dos y tres veces mayor en el método II con respecto al método I.

El incremento en el rendimiento de la reacción para el método II, coincide con el resultado esperado y es una evidencia que justifica la presencia de la especie cetál durante el proceso de síntesis descrito en el método I.

Tabla 4.8 Comparación para los rendimientos de reacción entre el método II y el método I

DISOLVENTE	COMPUESTO [FeL' _R](Bφ ₄) ₂	RENDIMIENTO MÉTODO I	RENDIMIENTO MÉTODO II
metanol	[FeL' _B](Bφ ₄) ₂	14%	44%
etanol	[FeL' _C](Bφ ₄) ₂	20%	45%
n-propanol	[FeL' _D](Bφ ₄) ₂	-	26%
isopropanol	[FeL' _E](Bφ ₄) ₂	-	20%
n-butanol	[FeL' _F](Bφ ₄) ₂	-	43%
isobutanol	[FeL' _G](Bφ ₄) ₂	-	22%

4.2.1.2 Análisis elemental.- En todos los casos el análisis elemental de los compuestos se puede explicar por la presencia de dos contraiones tetrafenilborato ($B_2C_{48}H_{40}$), un fragmento R cuya fórmula sugiere un sustituyente *alcoximetil-2-piridilo*, el Fe(III) y el ligante L_A . En la tabla 4.9 se presentan los valores de porcentaje encontrado (**Enc.**) y calculado (Calc.) así como la fórmula mínima propuesta para cada compuesto.

Tabla 4.9 Porcentajes para el análisis elemental de los compuestos tipo $[FeL'_R](B\phi_4)_2$

DISOLVENTE	COMPUESTO $[FeL'_R](B\phi_4)_2$	% H		% C		% N		Fórmula mínima
		Enc.	Calc.	Enc.	Calc.	Enc.	Calc.	
Metanol	$[FeL'_B](B\phi_4)_2$	6.35	6.34	77.31	77.71	7.74	7.55	$C_{71}H_{68}B_2FeN_6O$
Etanol	$[FeL'_C](B\phi_4)_2$	6.19	6.34	77.38	77.71	7.66	7.55	$C_{72}H_{70}B_2FeN_6O$
Propanol	$[FeL'_D](B\phi_4)_2$	6.44	6.44	77.04	77.81	7.41	7.46	$C_{73}H_{72}B_2FeN_6O$
Isopropanol	$[FeL'_E](B\phi_4)_2$	6.49	6.44	77.35	77.81	7.60	7.46	$C_{73}H_{72}B_2FeN_6O$
Butanol	$[FeL'_F](B\phi_4)_2$	6.57	6.54	78.18	77.90	7.46	7.37	$C_{74}H_{74}B_2FeN_6O$
Isobutanol	$[FeL'_G](B\phi_4)_2$	6.49	6.54	77.25	77.90	7.33	7.37	$C_{74}H_{74}B_2FeN_6O$

4.2.1.3 Espectroscopía de IR.- La caracterización por espectroscopía IR muestra características muy similares entre los compuestos sintetizados. Solo dos de los compuestos $[FeL'_E](B\phi_4)_2$ y $[FeL'_G](B\phi_4)_2$ presentan una señal doble en 1383-1367 [$\delta_{sym}CH(CH_3)_2$] y 1336-1324 [$\delta_{sym}CH(CH_3)_2$] correspondiente a los metilos de los fragmentos *isoproxi* e *isobutoxi* respectivamente. En el apéndice I se incluyen los espectros de IR para los compuestos $[FeL'_D](B\phi_4)_2$, $[FeL'_F](B\phi_4)_2$, $[FeL'_E](B\phi_4)_2$, y $[FeL'_G](B\phi_4)_2$ (figuras AI4.8, AI4.12, AI4.16 y AI4.19 respectivamente).

4.2.1.4 Espectroscopía de RMN.- La caracterización por espectroscopía de RMN se realiza en todos los casos con disoluciones de acetona deuterada a temperatura ambiente (293 K). Para determinar la asignación inequívoca de cada una de las señales en los diferentes compuestos sintetizados, se emplean los espectros mono dimensionales de 1H y

^{13}C RMN, espectros bidimensionales de correlación homonuclear hidrógeno-hidrógeno, COSY y los espectros de correlación heteronuclear hidrógeno-carbono, HETCOR.

Con base con los estudios de RMN que se realizan y considerando la asignación del compuesto $[\text{FeL}'_{\text{C}}](\text{B}\phi_4)_2$, es posible establecer la asignación para cada núcleo de hidrógeno y carbono en las moléculas de los compuestos sintetizados, a pesar de que la mayoría de las señales que se observan, presentan una gran multiplicidad. En las figuras 4.19, 4.20, 4.21 y 4.21 se presentan los espectros de ^1H RMN para los compuestos $[\text{FeL}'_{\text{D}}](\text{B}\phi_4)_2$, $[\text{FeL}'_{\text{E}}](\text{B}\phi_4)_2$, $[\text{FeL}'_{\text{F}}](\text{B}\phi_4)_2$ y $[\text{FeL}'_{\text{G}}](\text{B}\phi_4)_2$ con la asignación de cada una de las señales observadas. Los espectros COSY y en algunos casos ^{13}C RMN y HETCOR se encuentran en el apéndice I (figuras AI4.11, AI4.14, AI4.15, AI4.18 y AI4.21).

Como la mayoría de las señales que se observan en los diferentes espectros coinciden con las encontradas para los compuestos $[\text{FeL}'_{\text{C}}](\text{B}\phi_4)_2$ y $[\text{FeL}'_{\text{B}}](\text{B}\phi_4)_2$, y las diferencias más importantes entre los diferentes compuestos se encuentran en la región de desplazamientos químicos de 0 a 4 ppm, se presentan solamente las correspondientes a los diferentes fragmentos *alcoxi* que cada disolvente incorpora a la estructura del compuesto final. En la tabla 4.10 se muestra un resumen de las diferencias en los desplazamientos químicos para los espectros de ^1H RMN asignados a cada fragmento. Como los fragmentos *alcoxi* se encuentran cercanos a un centro quiral correspondiente al carbono C17, los etilenos vecinos a este centro son diastereotópicos y en consecuencia no equivalentes. Para todos los compuestos excepto $[\text{FeL}'_{\text{B}}](\text{B}\phi_4)_2$ y $[\text{FeL}'_{\text{E}}](\text{B}\phi_4)_2$ se observan dos señales con gran multiplicidad en la región cercana a 4 ppm, que integra cada una para un núcleo de hidrógeno. Esta característica se observa también en las dos señales asignadas a los metilos de los fragmentos *isopropoxi* e *isobutoxi* en los compuestos $[\text{FeL}'_{\text{E}}](\text{B}\phi_4)_2$ y $[\text{FeL}'_{\text{G}}](\text{B}\phi_4)_2$, los cuales presentan señales dobles con diferentes desplazamientos químicos.

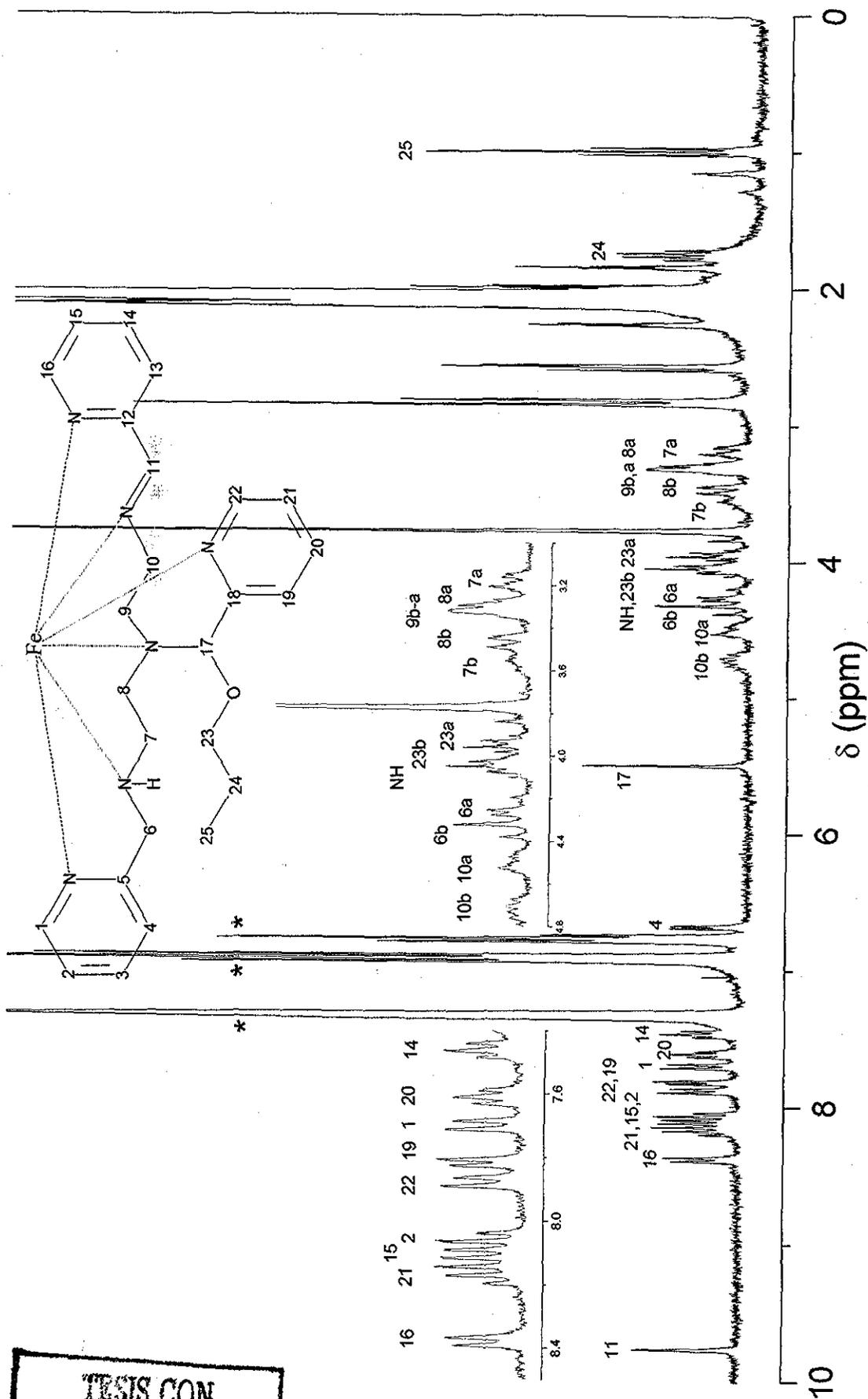


Figura 4.19 Asignación del espectro de ¹H RMN para $[\text{FeL}_d](\text{B}\phi_4)_2$ a 300 MHz (298 K), en acetona-d₆. Referencia interna TMS. (*) Señales del contraíón

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

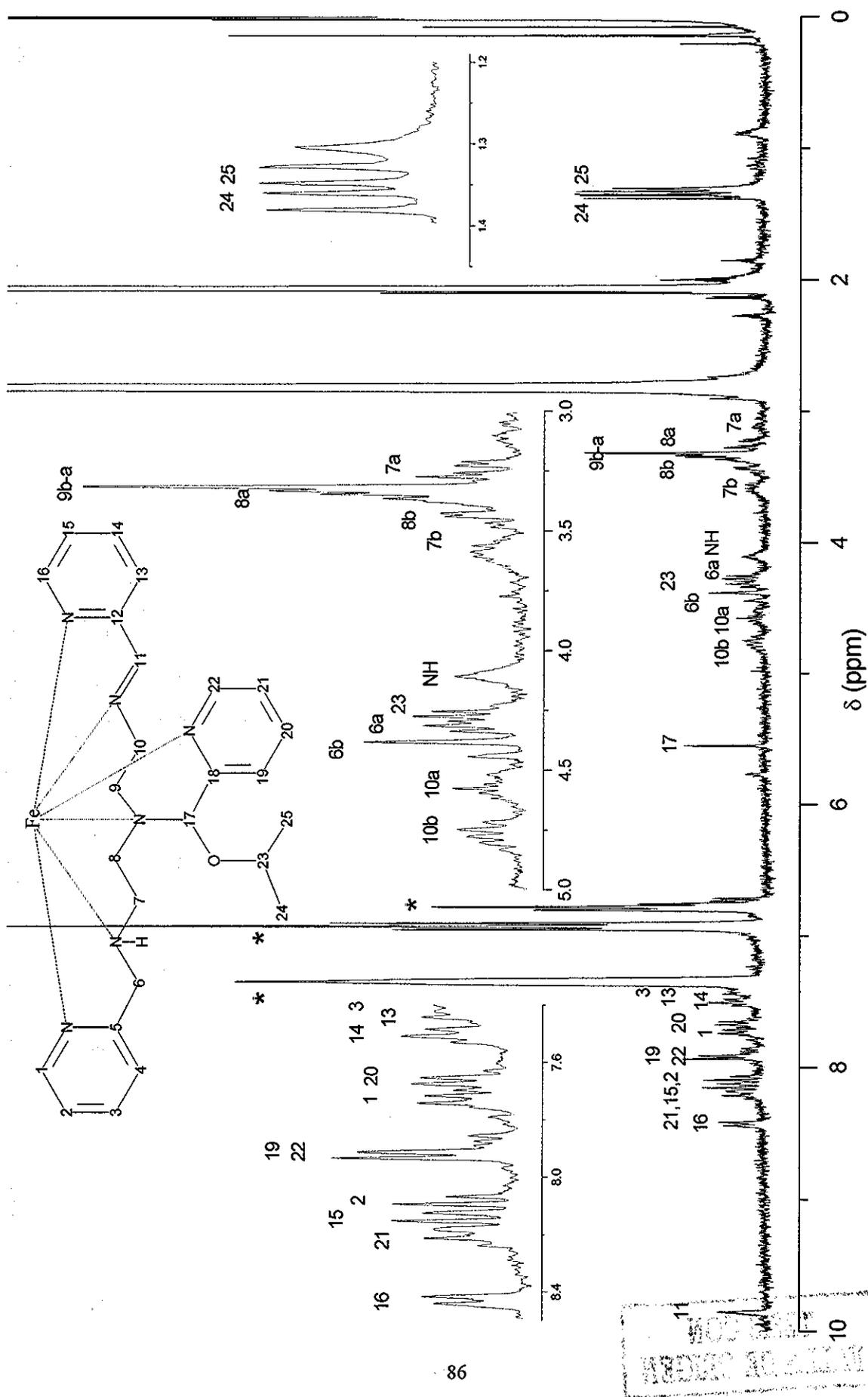


Figura 4.20 Asignación del espectro de ¹H RMN para [FeL₂](Bφ₄)₂ a 300 MHz (298 K), en acetona-d₆. Referencia interna TMS. (*) Señales del contraión

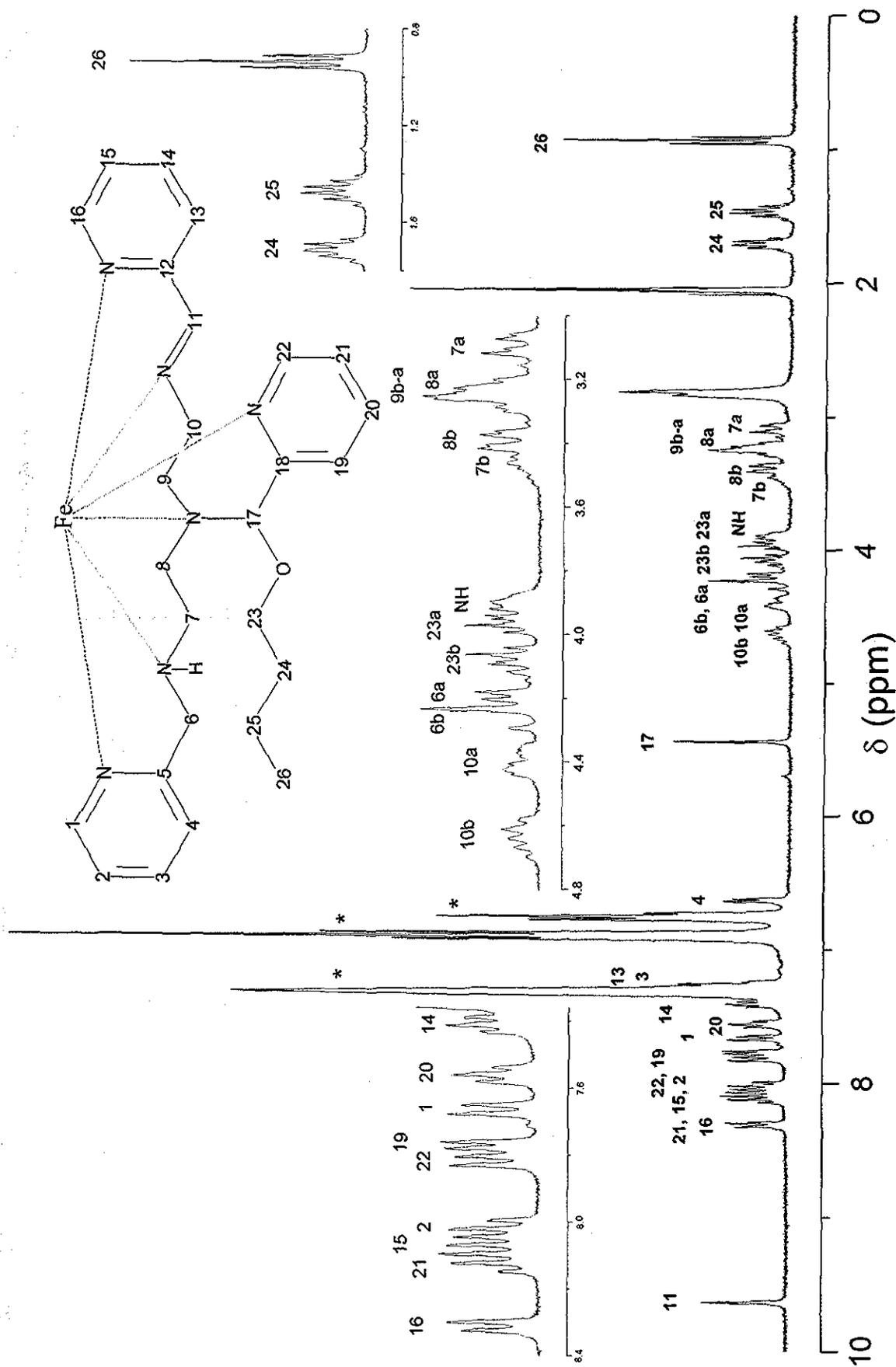


Figura 4.21 Asignación del espectro de 1H RMN para $[FeL_2]$ en acetona- d_6 . Referencia interna TMS. (*) Señales del contraíon

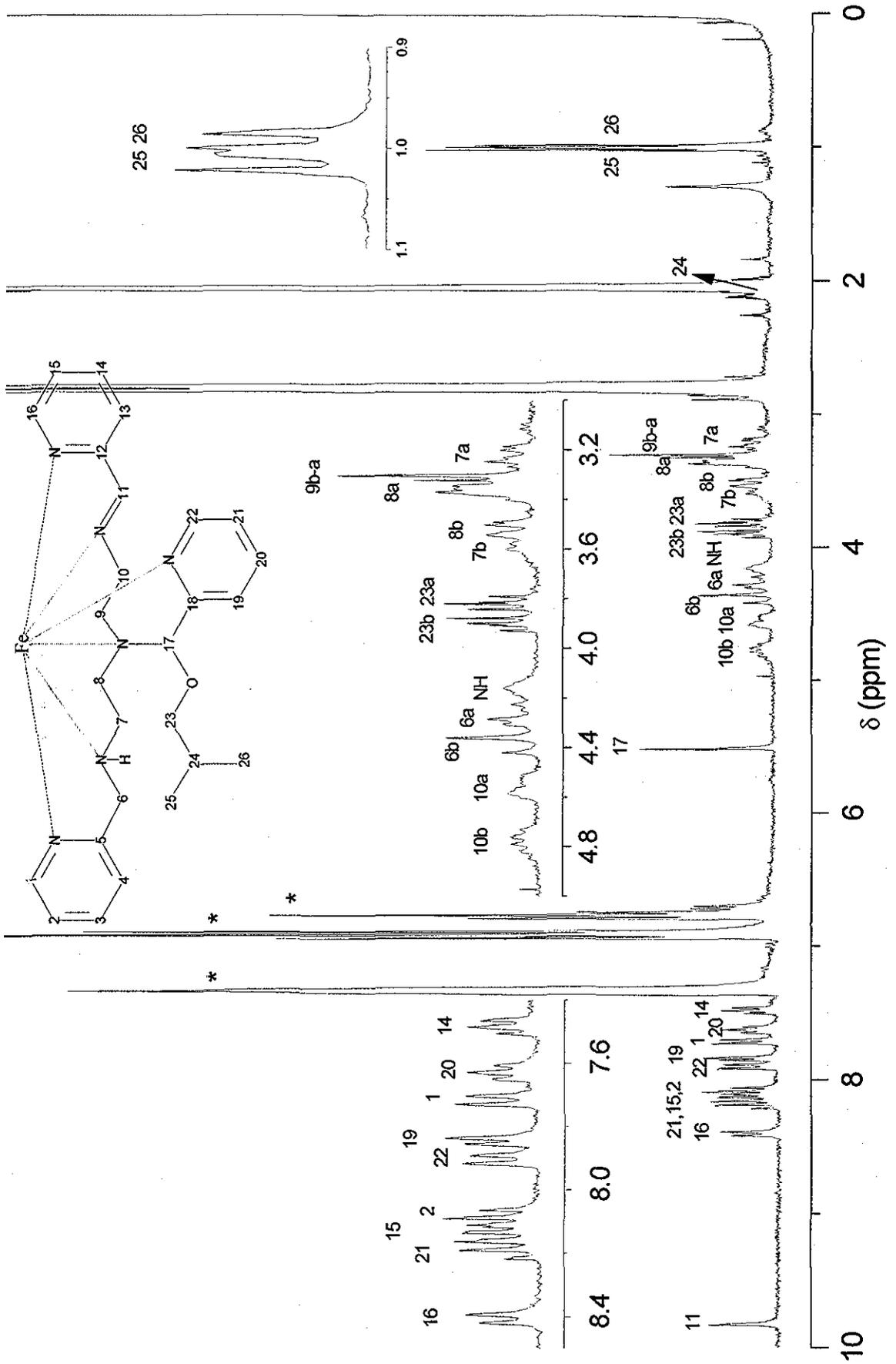


Figura 4.22 Asignación del espectro de ¹H RMN para [FeL₃](BPh₄)₂ a 300 MHz (298 K), en acetona-d₆. Referencia interna TMS. (*) Señales del contraión

Tabla 4.10 Resumen de las asignaciones en espectros ¹H RMN para los fragmentos alcoxil de los diferentes compuestos [FeL_r](Bφ₄)₂

DISOLVENTE	Metanol	etanol	n-propanol	isopropanol	n-butanol	isobutanol
COMPUESTO	[FeL _r] _B (Bφ ₄) ₂	[FeL _r] _C (Bφ ₄) ₂	[FeL _r] _D (Bφ ₄) ₂	[FeL _r] _E (Bφ ₄) ₂	[FeL _r] _F (Bφ ₄) ₂	[FeL _r] _G (Bφ ₄) ₂
Asignación	O—CH ₃	O—CH ₂ —CH ₃	O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	O—CH(CH ₃) ₂	O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	O—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂
<i>m</i> / δ(ppm)	<i>s</i> / 3.85	<i>t</i> / 1.30	<i>t</i> / 1.00	<i>d</i> / 1.30	<i>t</i> / 0.97	<i>d</i> / 1.00
núcleo (<i>i</i>)	H23 (3)	H24 (3)	H25 (3)	H25 (3)	H26 (3)	H26 (3)
Asignación		O—CH ₂ —CH ₃	O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	O—CH(CH ₃) ₂	O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	O—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂
<i>m</i> / δ(ppm)		<i>qd</i> / 3.94-4.08	<i>m</i> / 1.75	<i>d</i> / 1.33	<i>sp</i> / 1.50	<i>d</i> / 1.01
núcleo (<i>i</i>)		H23a-b (2)	H24 (2)	H24 (3)	H25 (2)	H25 (3)
Asignación			O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	O—CH(CH ₃) ₂	O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	O—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂
<i>m</i> / δ(ppm)			<i>m</i> / 3.99-4.09	<i>m</i> / 3.28	<i>m</i> / 1.76	- / 2.11
núcleo (<i>i</i>)			H23a-b (2)	H23 (1)	H24 (2)	H24 (-)
Asignación					O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	O—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂
<i>m</i> / δ(ppm)					<i>m-m</i> / 4.02-4.10	<i>m-m</i> / 3.82-3.87
núcleo (<i>i</i>)					H23a-b (2)	H23a-b (2)

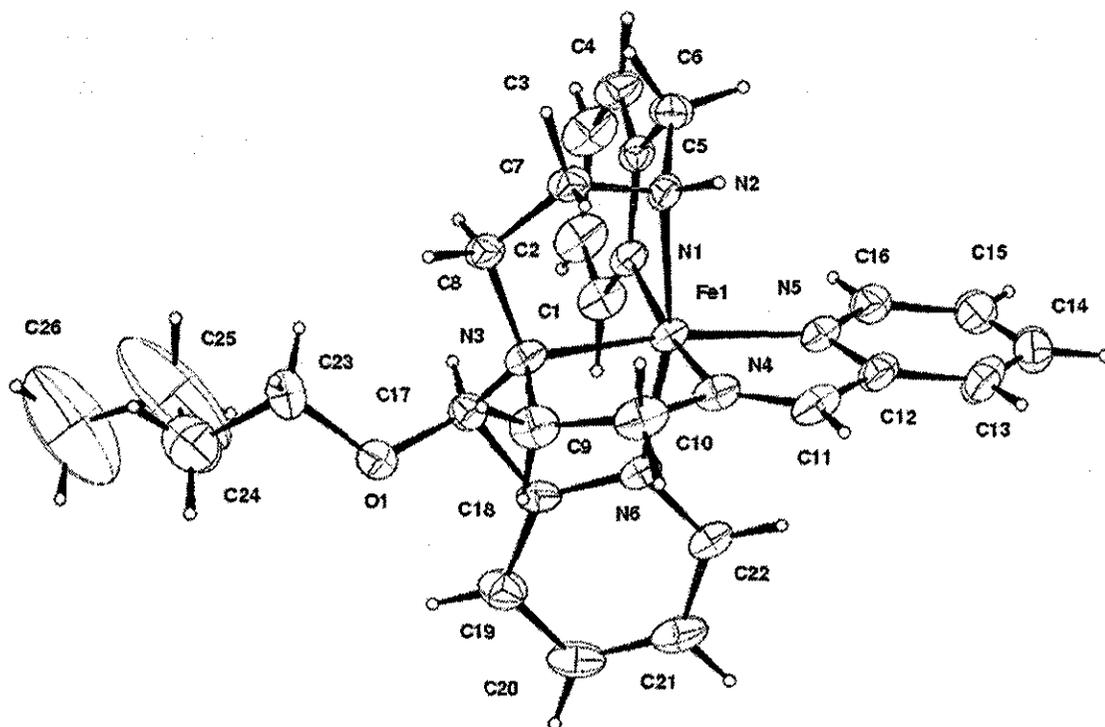
m = multiplicidad; (*i*) = integración.

4.2.1.5 Difracción de rayos-X del compuesto $[\text{FeL}'_{\text{F}}](\text{B}\phi_4)_2$.- La re-cristalización de todos los compuestos se realiza empleando una mezcla acetona-hexano. En todos los casos es posible obtener mono cristales de color púrpura-rojizo con diferentes tonalidades dependiendo del compuesto. Sin embargo sólo en los casos de $[\text{FeL}'_{\text{B}}](\text{B}\phi_4)_2$, $[\text{FeL}'_{\text{C}}](\text{B}\phi_4)_2$ y $[\text{FeL}'_{\text{F}}](\text{B}\phi_4)_2$ los mono cristales son de un tamaño conveniente para su estudio por difracción de rayos-X, aunque el compuesto $[\text{FeL}'_{\text{F}}](\text{B}\phi_4)_2$ es el único del que aún se desconoce su estructura. Se analiza un mono cristal de este compuesto con dimensiones $0.07 \times 0.30 \times 0.32$ mm, el mono cristal es una placa muy delgada que tiene forma de prisma hexagonal y debido a esto se dificulta un poco la adquisición de datos en el difractor. Los valores de R y R_w son relativamente altos debido a dos razones: una es que el cristal analizado es muy plano y la otra, es un desorden que presentan los extremos de los grupos *butoxi*. Esta es la causa por la que se introducen restricciones en los átomos de carbono C25 y C26. El desorden observado puede justificar el escaso crecimiento en una dirección preferente de los cristales del compuesto, explicando así la forma plana de la mayoría de ellos.

El grupo espacial para el compuesto $[\text{FeL}'_{\text{F}}](\text{B}\phi_4)_2$ es $(\text{P}2_1/\text{c})$ y es centro simétrico, lo cual sugiere la presencia de ambos enantiómeros en la estructura cristalina, aunque no en la misma unidad asimétrica. La similitud entre la estructura cristalina de $[\text{FeL}'_{\text{F}}](\text{B}\phi_4)_2$ con las obtenidas para los compuestos $[\text{FeL}'_{\text{B}}](\text{B}\phi_4)_2$ y $[\text{FeL}'_{\text{C}}](\text{B}\phi_4)_2$ en conjunto con la magnitud en los valores de R para ambos casos, permite establecer que las tres estructuras no presentan diferencias cristalográficas importantes con respecto al centro metálico y en consecuencia son similares, salvo por la presencia del fragmento *butoxi* (átomos de carbono C26, C25, C24 y C23). En la figura 4.23 se muestra la estructura del catión complejo $[\text{FeL}'_{\text{F}}]^{2+}$, donde es posible identificar un nuevo ligante L'_{F} con la presencia del fragmento butoximetil-2-piridina, lo cual corrobora la participación del disolvente en la reacción. La formación de una doble ligadura (imina) se confirma con la presencia de un sistema π planar entre los átomos N(5)-C(12)-C(11)-N(4). El ángulo de mordida entre el centro metálico y los átomos N(5) y N(4) es de $81.5(2)^\circ$. En la tabla 4.11 se presentan las distancias interatómicas y ángulos seleccionados para el compuesto.

Tabla 4.11 Resumen de los ángulos y distancias de enlace del compuesto $[\text{FeL}'_F](\text{B}\phi_4)_2$

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Fe(1)-N(1)	2.004(4)	N(1)-Fe(1)-N(2)	82.5(2)
Fe(1)-N(2)	2.010(5)	N(1)-Fe(1)-N(3)	98.34(18)
Fe(1)-N(3)	2.013(4)	N(2)-Fe(1)-N(3)	86.57(19)
Fe(1)-N(4)	1.859(5)	N(1)-Fe(1)-N(4)	172.6(2)
Fe(1)-N(5)	1.971(3)	N(2)-Fe(1)-N(4)	91.6(2)
Fe(1)-N(6)	1.959(3)	N(3)-Fe(1)-N(4)	85.6(2)
N(1)-C(1)	1.357(7)	N(1)-Fe(1)-N(5)	94.70(19)
N(1)-C(5)	1.344(6)	N(2)-Fe(1)-N(5)	95.77(19)
N(2)-C(6)	1.482(7)	N(3)-Fe(1)-N(5)	166.94(19)
N(2)-C(7)	1.480(7)	N(4)-Fe(1)-N(5)	81.5(2)
N(3)-C(8)	1.484(6)	N(1)-Fe(1)-N(6)	92.69(18)
N(3)-C(9)	1.501(7)	N(2)-Fe(1)-N(6)	166.9(2)
N(3)-C(17)	1.484(7)	N(3)-Fe(1)-N(6)	82.07(19)
N(4)-C(10)	1.463(7)	N(4)-Fe(1)-N(6)	94.01(19)
N(4)-C(11)	1.280(7)	N(5)-Fe(1)-N(6)	96.75(19)
N(5)-C(12)	1.373(7)	C(10)-N(4)-Fe(1)	118.3(4)
N(5)-C(16)	1.339(7)	C(11)-N(4)-C(10)	123.0(6)
N(6)-C(18)	1.341(7)	C(11)-N(4)-Fe(1)	118.6(5)
N(6)-C(22)	1.342(6)	N(4)-C(11)-C(12)	115.2(6)
C(17)-O(1)	1.387(6)		

Figura 4.23 Vista en perspectiva del catión complejo $[\text{FeL}'_F]^{2+}$

El centro metálico muestra una ligera distorsión de la geometría octaédrica con tres ángulos cercanos a 180°: N(2)-Fe(1)-N(6) = 166.9(2), N(3)-Fe(1)-N(5) = 166.94(19) y N(1)-Fe(1)-N(4) = 176.6(2)°. Los ángulos restantes varían en el intervalo de 81.5(2) - 98.34(18)°. Las longitudes de enlace entre el Fe(III) y los tres átomos de piridina coinciden con los valores esperados para un centro metálico de Fe(II) de bajo espín,⁵ lo que permite confirmar el cambio en el estado de oxidación de Fe(III) a Fe(II).

4.2.1.6 Observaciones.- Con base en los resultados que se obtienen de la síntesis y caracterización de los compuestos [FeL'_R](Bφ₄)₂ (para X = B, C, D, E, F y G) empleando el método de síntesis II, es posible establecer dos aportaciones fundamentales a la reactividad del sistema Fe(III)-*picdien*, una de ellas es un importante incremento en el rendimiento de la reacción que, apoyado con el mecanismo propuesto en la figura 4.15, confirma la presencia de una especie cetálica en la formación del producto final. La otra gran contribución del método es que permite confirmar la participación del disolvente en la formación del producto final. Los estudios de RMN, análisis elemental y en algunos casos el espectro de IR muestran evidencias de la presencia de los fragmentos *metoxi*, *etoxi*, *n-propoxi*, *iso-propoxi*, *n-butoxi* e *iso-butoxi* en cada uno de los ligantes coordinados al átomo de hierro, L'_B, L'_C, L'_D, L'_E, L'_F y L'_G, respectivamente. La comparación de los resultados obtenidos por ambos métodos indica que la reactividad observada para el sistema Fe(III)-*picdien* es la misma en ambos casos.

El método de síntesis II, a pesar de conseguir un notable incremento en el rendimiento de la reacción no ofrece una explicación aceptable de por qué los valores de rendimiento obtenidos no superan el 50%. Adicionalmente es necesario determinar las especies responsables del cambio en el estado de oxidación del hierro y de la formación de la doble ligadura en el ligante. En el capítulo I de este trabajo se documentan casos de reacciones de deshidrogenación oxidativa de algunos compuestos de coordinación con ligantes que contienen aminas primarias y/o secundarias. En la mayoría de los casos las reacciones son asistidas por la presencia de un oxidante como el oxígeno y el resultado es precisamente la reducción del ion metálico central con la consecuente oxidación del ligante dando origen a una imina.

Para buscar una explicación a los rendimientos inferiores al 50% en la reacción de síntesis empleando el método II y determinar si esta reacción de deshidrogenación es o no asistida por oxígeno, se repite el procedimiento seguido para la obtención del compuesto $[\text{FeL}'_c](\text{B}\phi_4)_2$ por el método II cambiando la estequiometría de la reacción y la atmósfera de trabajo.

4.3 EFECTO DEL CAMBIO DE ATMÓSFERA Y ESTEQUIOMETRÍA EN LA REACCIÓN DE SÍNTESIS DE $[\text{FeL}'_c](\text{B}\phi_4)_2$, (MÉTODO DE SÍNTESIS II)

4.3.1 EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

Para establecer la especie química responsable de la oxidación del ligante y de la reducción del Fe(III), se consideran diferentes condiciones de reacción en la síntesis que se realiza de acuerdo con el método II. Una de las posibles especies oxidantes es el oxígeno molecular, por lo que se realiza la síntesis de los compuestos en atmósfera de nitrógeno y de argón. Por otro lado, se considera un posible oxidante el compuesto de Fe(III) que se emplea como materia prima en la síntesis, por esta razón se incrementa la cantidad de Fe(III) en la reacción para favorecer el incremento en la cantidad del producto. A continuación se discuten los resultados que se obtienen.

4.3.1.1 Estequiometría 1 a 1 {2-piridilcarboxaldehído- L_A : $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ } bajo atmósfera de nitrógeno.- En la síntesis se emplea como disolvente etanol (ver parte experimental apartado 3.5.1). La reacción se realiza bajo atmósfera de nitrógeno y el resultado que se obtiene es un sólido de características semejantes al obtenido en el método I, con un rendimiento del 57%; sin embargo, el producto crudo es paramagnético ($\mu_{\text{efec}} = 3.81 \text{ MB}$), por esta razón se realiza una re-cristalización del compuesto resultante, en una mezcla acetona-hexano, el rendimiento ahora es del 45 %. El compuesto purificado es diamagnético y su caracterización (análisis elemental, IR, ^1H y ^{13}C RMN) coincide con la descripción del compuesto obtenido previamente, $[\text{FeL}'_c](\text{B}\phi_4)_2$.

4.3.1.2 Estequiometría 1 a 1 {2-piridilcarboxaldehído- L_A : $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ } bajo atmósfera de argón.- La síntesis bajo atmósfera de argón permite la obtención de un sólido que después de varias re-cristalizaciones, presenta una caracterización idéntica a la del compuesto $[FeL'_C](B\phi_4)_2$, con un rendimiento del 42 %, muy similar al que se obtiene en presencia de nitrógeno. La intención de usar argón es evitar la presencia de un oxidante externo como el oxígeno y asegurar al Fe(III) como único agente oxidante en el proceso de reacción. Como la transformación no es cuantitativa, esto sugiere que la cantidad de oxidante presente en la mezcla de reacción no es suficiente para una transformación al 100%. Por esta razón se realiza la síntesis en presencia de un exceso 2 : 1 de Fe(III) frente al ligante (L).

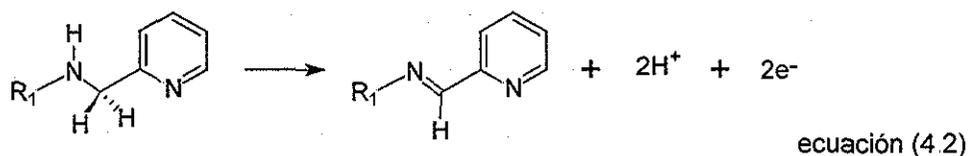
4.3.1.3 Estequiometría 1 a 2 {2-piridilcarboxaldehído- L_A : $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ } bajo condiciones ambientales. La síntesis en las condiciones establecidas se plantea como estrategia para completar la cantidad de oxidante en el proceso. El producto que se obtiene, también se re-cristaliza de acetona-hexano obteniendo al final un rendimiento del 38 %. La presencia de una mayor cantidad de Fe(III) no favorece un incremento en el rendimiento, lo que nos lleva a sugerir que la especie responsable de la oxidación, no es la especie libre de Fe(III), es decir la sal de $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_2$ que en estas condiciones se encuentra en exceso, sino la especie de hierro que contiene al ligante coordinado.

En la tabla 4.12 se presenta el resumen de los rendimientos obtenidos para las tres diferentes condiciones de síntesis.

Tabla 4.12 Rendimientos obtenidos en la reacción de síntesis del compuesto $[FeL'_C](B\phi_4)_2$

Condiciones	Estequiometría 1:1 (N_2)	Estequiometría 1:1 (Ar)	Estequiometría 1:2 (Ambiente)
Rendimiento (%)	45	42	38

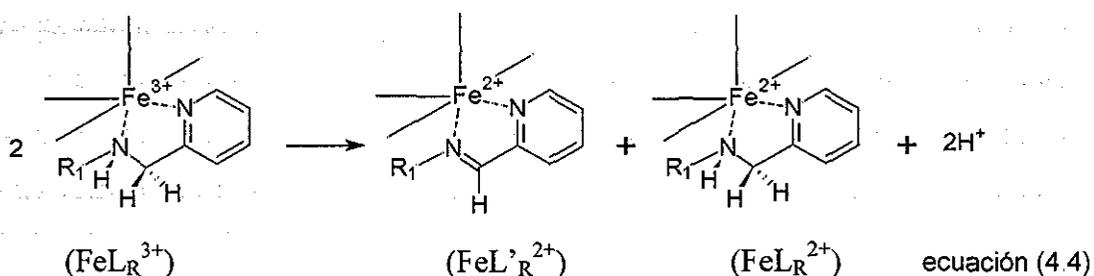
Para la explicación del mediano rendimiento y de la presencia de especies paramagnéticas en el primer producto de la reacción, es necesario considerar con mayor detalle los procesos redox que se llevan a cabo durante la síntesis. Por una parte el ligante L_R sufre una reacción de oxidación que puede describirse con la siguiente ecuación:



En el mismo proceso el átomo de hierro presenta una reacción de reducción de acuerdo con la siguiente ecuación:



Haciendo las siguientes consideraciones: *i*) que los reactivos empleados son de pureza adecuada, *ii*) que en disolución sólo existe la mezcla ligante-Fe(III) en proporción 1:1 y *iii*) que el proceso redox requiere 2 electrones para el ligante y uno sólo para el Fe(III), el uso conveniente de las ecuaciones 4.2 y 4.3 permite proponer una reacción general descrita por la siguiente ecuación:



Así se sugiere que la forma inicial de la especie de hierro es el complejo FeL_R^{3+} , la demostración de esta sugerencia se detalla en la parte de electroquímica (Capítulo V, página 130). La especie formada FeL_R^{3+} , sufre una reacción de dismutación* que da origen a dos nuevas especies de Fe(II), FeL'_R^{2+} y FeL_R^{2+} en igual proporción. La diferencia entre ambas especies es la presencia del grupo imina, en L'_R está presente mientras que en L_R no. La reacción propuesta para la dismutación* (ecuación 4.4) puede explicar el rendimiento de la reacción obtenido para las especies FeL'_B^{2+} y FeL'_C^{2+} en el método II, es cercano al 50%. La reacción de dismutación* propuesta también puede explicar los rendimientos reacción obtenidos en el caso del método I, si consideramos que la oxidación del ligante inicial L_A , se lleva a cabo en una proporción 2:1 con respecto al metal, el rendimiento que se espera es

* De acuerdo con la clasificación de Krumholz, P. y Li Chum H; *Inorg. Chem.* 1974, 13, 519; referencia 26.

sólo del 50%. El incremento en el tamaño del ligante nos hace considerar que, del 50% de ligante inicial oxidado, la mitad se fragmenta para formar el ligante final, lo que puede provocar que sólo el 25% del ligante L_A se transforme efectivamente en producto final, de esta manera los valores de rendimiento obtenidos para los compuestos $[\text{FeL}'_B](\text{B}\phi_4)_2$ y $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$ se explican satisfactoriamente, 14 y 20% respectivamente. El 14% es el menor rendimiento entre ambos compuestos y este se justifica pues el compuesto $[\text{FeL}'_B](\text{B}\phi_4)_2$ resulta parcialmente soluble en metanol.

En el caso de FeL'_C^{2+} para los procedimientos de síntesis 4.3.1.2 y 4.3.1.3, la ecuación 4.4 por un lado apoya la hipótesis que plantea al Fe(III) como único aceptor de electrones en la reacción redox, explicando así los resultados en el procedimiento 4.3.1.2. Por otro lado permite demostrar con el procedimiento 4.3.1.3, que la especie de Fe(III) coordinada a la poliamina es la que tiene el poder oxidante adecuado para favorecer la formación de la imina en el ligante coordinado y no especies de Fe(III) libre, como por ejemplo la especie solvatada o el ion complejo $\text{Fe}(\text{DMSO})_6^{3+}$. Adicionalmente la ecuación 4.4 sugiere una explicación al paramagnetismo del producto crudo, considerando que FeL'_R^{2+} es una especie de Fe(II) de alto espín, la cual se encuentra mezclada en el producto crudo con la especie FeL'_R^{3+} .

La mayor parte de los planteamientos realizados hasta el momento sugieren la existencia de especies FeL'_R^{3+} en disolución como precursores del producto de interés $[\text{FeL}'_R](\text{B}\phi_4)_2$. Para aportar una evidencia adicional sobre la responsabilidad del Fe(III) en la formación de la doble ligadura (oxidación), en el ligante coordinado al producto final de la reacción, se plantea la obtención de compuestos de coordinación con iones metálicos cuyo poder oxidante muestre diferencias importantes con el Fe(III), para evitar la formación del doble enlace en el ligante L_R y que al mismo tiempo sea posible observar las características estructurales del mismo en el producto final. Por lo que se procede entonces a la síntesis de compuestos de coordinación con Zn(II) y Cu(II), empleando como disolvente etanol y metanol.

4.4 INTERACCIÓN DEL LIGANTE (L) CON LOS IONES METÁLICOS DIVALENTES Zn(II) Y Cu(II), (MÉTODO DE SÍNTESIS II)

La síntesis se realiza de acuerdo con el método II, para lo cual se emplea una disolución en etanol, que contiene un equivalente del ligante L_A y un equivalente de 2-piridilcarboxaldehído. A la disolución se añade un equivalente de una sal del Zn(II) divalente en forma de cloruro o nitrato, disuelto en el alcohol correspondiente. La mezcla se mantiene en reflujo durante más de 1 hora y se enfría para después añadir una disolución de tetrafenilborato de sodio, que induce la precipitación del producto formado.

4.4.1 SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE CLORO{1-[3'-AZA-4'-(2''-PIRIDIL)-BUTANO]-2-(2'''-PIRIDIL)-3-[METIL-(2''''-PIRIDONIO)]-IMIDAZOLIDIN}ZINC(II), $[ZnHLCI](B\phi_4)_2$

La síntesis se realiza empleando una estequiometría metal-ligante, 1 a 1 y se obtiene un sólido de color café muy claro, cuando se disuelve en acetona y se añade hexano, se obtienen cristales en forma de prismas rectangulares y placas hexagonales que presentan las mismas propiedades y estructura molecular. Es soluble en acetona, acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, parcialmente soluble en metanol y diclorometano e insoluble en cloroformo, hexano, éter etílico, etanol, agua y tetracloruro de carbono.

4.4.1.1 Análisis elemental.- El rendimiento de la reacción es de 61%. El análisis elemental sugiere una fórmula mínima del compuesto que se explica con la presencia de dos contraiones tetrafenilborato ($B_2C_{48}H_{40}$), el Zn(II), el ligante L_A con un fragmento adicional que corresponde a la fórmula mínima C_6H_6N . La fórmula del fragmento coincide con un sustituyente metil-2-piridilo.

4.4.1.2 Espectroscopía de IR.- En el espectro IR del compuesto $[ZnHLCI](B\phi_4)_2$, (apéndice I, figura AI4.22) las vibraciones y frecuencias en donde se observan las principales bandas de absorción se presenta a continuación: (KBr) 3256m [$\nu(NH)$], 3052m, 2998m [$\nu(CH_2)$], 1604m [$\nu(C=N)$] y 1578m [$\nu(C=C)$]. Cabe destacar que no se observa

una banda en la región de 1150 a 1070 cm^{-1} asignada a $[\nu(\text{C-O})]$ de un grupo funcional éter. El espectro no aporta muchas evidencias sobre la estructura del sólido aislado.

4.4.1.3 Espectroscopía de RMN. El espectro de ^1H RMN 400 MHz se obtiene empleando como disolvente acetonitrilo- d_3 (figura 4.24), al igual que en casos anteriores, se observa un gran número de las señales, la mayoría de ellas presentan una gran multiplicidad, no se observan señales del compuesto en la región de 0.0 a 2.6 ppm. En la región de 2.6 a 5.0 se observan nueve señales que integran para 13 núcleos de hidrógeno. En la región de 6.0 a 9.0 ppm se observan doce señales de hidrógenos aromáticos. Tres de estas señales son muy intensas, se localizan en 6.88, 7.03 y 7.31 ppm y presentan integraciones para 8, 16 y 16H respectivamente. Las señales se explican con la presencia de dos contraiones tetrafenilborato. La asignación de las señales restantes, se realiza con el estudio detallado en dos grandes regiones: (1) de 0 a 5 ppm (alifáticos) y (2) de 6 a 9 ppm (aromáticos). Las señales para aromáticos se asignan con base en la integración y los acoplamientos observados en el espectro COSY antes y después del intercambio con agua deuterada (ver apéndice, figuras AI4.24a y AI4.24b). Se identifica un anillo piridonio, dos diferentes anillos de piridina y se confirman las señales de fenilos mono sustituidos de 2 contraiones tetrafenilborato. El intercambio con D_2O permite determinar que el protón ácido del anillo piridonio se encuentra ubicado entre 7.76 y 7.77 ppm, sin embargo, no es posible identificar a qué anillo se encuentra asociado. En la región de alifáticos se observa la señal simple en 4.93 ppm que integra para 1H, por sus características se asigna esta señal al núcleo H17. Entre 2.6 y 4.4 ppm se observan 7 señales de sistemas fuertemente acoplados que, de acuerdo con la integración, corresponden a 13 núcleos de hidrógeno.

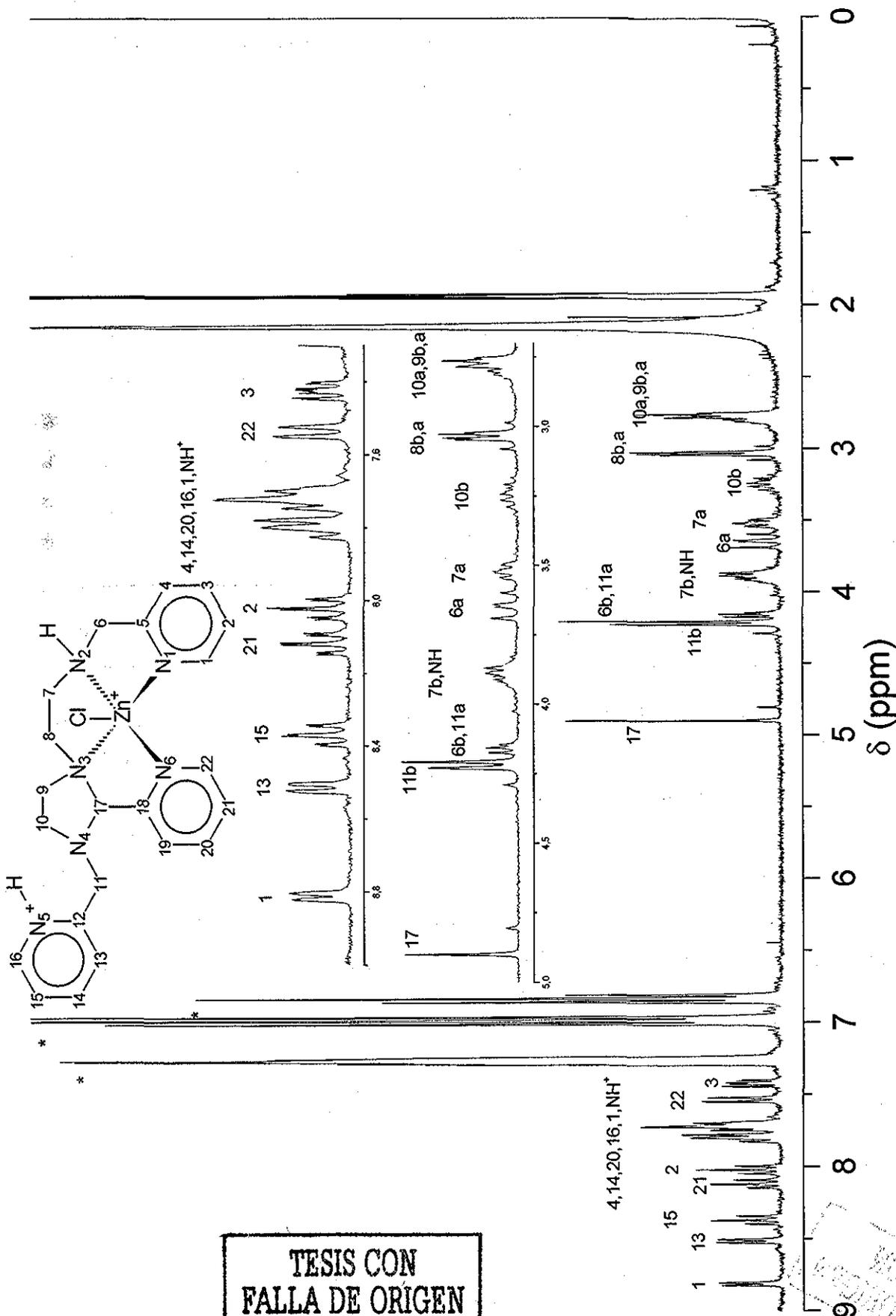


Figura 4.24 Asignación propuesta para el espectro de 1H RMN del compuesto $[ZnHL](B_{64})_2$ a 400 MHz (298 K), en acetonitrilo- d_3 , en referencia interna TMS. (*) Señales del contról

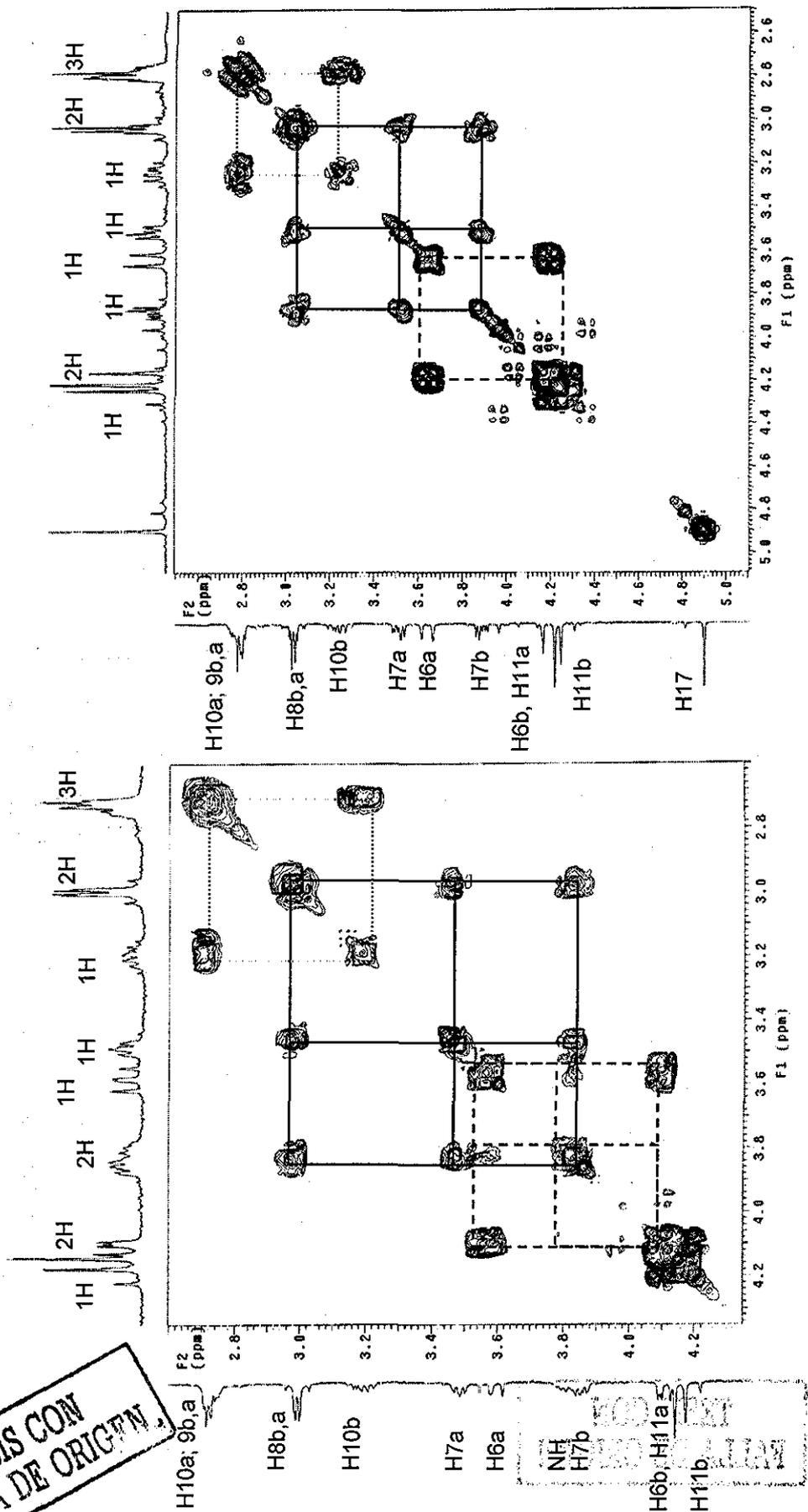


Figura 4.25a Espectro COSY para el compuesto $[ZnHLCI](B\phi_4)_2$ a 400 MHz (298 K), en acetonitrilo- d_3 , (región de hidrogenos alifáticos)

Figura 4.25b Espectro COSY para el compuesto $[ZnHLCI](B\phi_4)_2$ a 400 MHz (298 K), en acetonitrilo- d_3 . Intercambio con D_2O (región de hidrogenos alifáticos)

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Comparando los espectros COSY antes (figura 4.25a) y después de un intercambio con D₂O (figura 4.25b), es posible determinar el patrón de acoplamientos existentes. La señal correspondiente al grupo N-H (3.85 ppm) presenta acoplamiento con las señales en 4.10, 3.81, 3.58 y 3.49 ppm, hidrógenos identificados como H6b, H7b, H6a y H7a respectivamente. La señal centrada en 2.95 ppm se asigna a los núcleos 8Hb y 8Ha. Las señales en 3.20 y 2.72 ppm se asignan a los núcleos 9Ha, 9Hb, 10Ha y 10Hb.

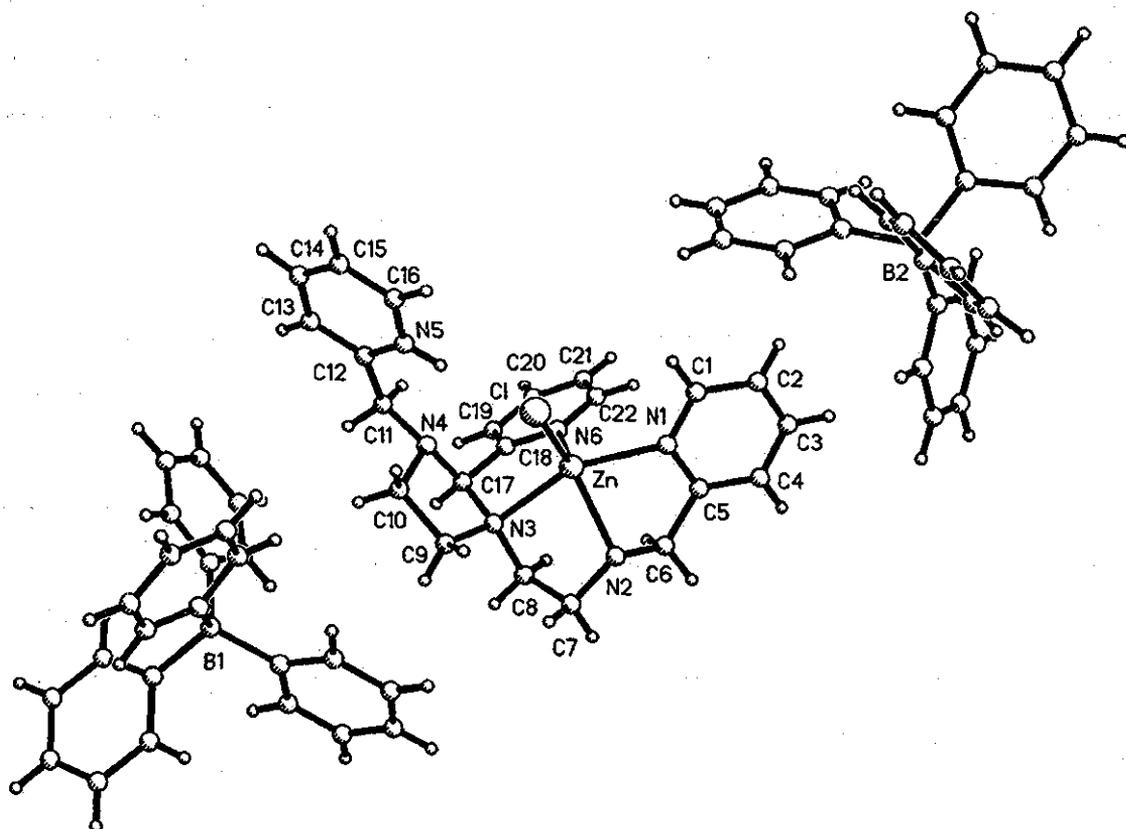
Dado el acoplamiento observado entre las señales en esta región, se sugiere la presencia de sistemas con gran rigidez, que pueden explicarse por la presencia de anillos en la molécula. En el espectro de carbono se pueden observar 22 señales diferentes para el compuesto, además de las señales del contraión tetrafenilborato (C_{ipso} 164.74, C_{meta} 136.68, C_{orto} 126.60 y C_{para} 122.75 ppm).

El espectro HEICOR se obtiene en acetona-d₆ con la máxima concentración permitida ya que el compuesto es parcialmente soluble en este disolvente y se acumula durante más 60 horas, sin embargo, en el espectro sólo se observan algunas señales en la región de aromáticos y no es posible observar acoplamientos carbono hidrógeno en la región de alifáticos, lo cual dificulta la asignación. En la figura 4.28 se resume la asignación propuesta para el espectro ¹H RMN del compuesto [ZnHLCI](Bφ₄)₂.

4.4.1.4 Difracción de rayos-X del compuesto [ZnHLCI](Bφ₄)₂.- Con la finalidad de elucidar la estructura molecular del compuesto [ZnHLCI](Bφ₄)₂ se realiza un estudio de difracción del rayos-X de mono cristal. Los valores para ángulos y distancias de enlace seleccionados, se muestra en la tabla 4.13. El compuesto pertenece al grupo espacial P2₁/n y es centro simétrico, el sistema cristalino es monoclinico. La geometría entorno al Zn(II) corresponde a una pirámide de base cuadrada distorsionada. En la figura 4.26 se presenta la estructura molecular del compuesto, se observan dos contraiones tetrafenilbotriato y un ion complejo pentacoordinado de Zn(II).

Tabla 4.13 Resumen de los ángulos y distancias de enlace del compuesto $[\text{ZnHLCI}](\text{B}\phi_4)_2$

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Zn-N(1)	2.100(7)	N(1)-Zn-N(2)	76.9(2)
Zn-N(2)	2.154(5)	N(2)-Zn-N(3)	79.8(2)
Zn-N(3)	2.210(6)	N(3)-Zn-N(6)	78.1(2)
Zn-N(6)	2.117(6)	N(6)-Zn-N(1)	173.77(12)
Zn-Cl	1.946(9)	N(2)-Zn-N(4)	92.9(3)
N(1)-C(1)	1.344(9)	N(1)-Zn-N(3)	149.1(2)
N(1)-C(5)	1.349(9)	N(2)-Zn-N(6)	113.6(2)
N(2)-C(6)	1.465(9)	N(1)-Zn-Cl	102.93(18)
N(2)-C(7)	1.477(9)	N(2)-Zn-Cl	129.19(18)
N(3)-C(8)	1.485(10)	N(3)-Zn-Cl	107.51(18)
N(3)-C(9)	1.462(10)	N(6)-Zn-Cl	117.12(17)
N(3)-C(17)	1.481(9)	N(4)-C(17)-N(3)	99.3(6)
N(4)-C(10)	1.478(10)	C(17)-N(3)-C(9)	104.7(7)
N(4)-C(11)	1.447(9)	C(10)-C(9)-N(3)	104.9(6)
N(5)-C(12)	1.342(9)	N(4)-C(10)-C(9)	103.7(7)
N(5)-C(16)	1.328(9)		
N(6)-C(18)	1.344(10)		
N(6)-C(22)	1.333(10)		
C(9)-C(10)	1.524(11)		
C(11)-C(12)	1.506(11)		

Figura 4.26 Estructura del complejo $[\text{ZnHLCI}](\text{B}\phi_4)_2$

El ligante coordinado al átomo de zinc corresponde a la estructura que contiene dos anillos piridínicos y un anillo piridonio unidos a través de dos metilenos, un grupo etileno y una imidazolidina. También se observa la presencia de un cloruro coordinado al zinc en el vértice de la pirámide con una longitud de enlace de 1.946(9) Å. El átomo de zinc también se encuentra coordinado a los nitrógenos de dos anillos de piridina cuyas longitudes de enlace son 2.100(7) y 2.117(6) Å para Zn-N(1) y Zn-N(6) respectivamente. Adicionalmente se observan dos sitios de coordinación en el zinc con un átomo de nitrógeno de amina secundaria y un nitrógeno de imidazolidina, cuyas longitudes de enlace 2.154(5) y 2.210(6) Å para Zn-N(2) y Zn-N(3) respectivamente. Los valores para las longitudes de enlace Zn-N_{piridina} y Zn-N(2) se encuentran dentro del intervalo esperado para un Zn(II).¹³ El único nitrógeno de amina terciaria es N(3) y presenta la mayor longitud de enlace, en parte debido a la rigidez del anillo imidazolidínico en el que se encuentra. Boča *et al.*,¹⁴ informan la estructura de un compuesto de coordinación de Zn(II) con un ligante que contiene dos imidazolidinas coordinadas, las distancias informadas son de 2.180 y 2.190 Å las cuales coinciden con el valor determinado para Zn-N(3). El protón ácido del anillo piridonio presenta una ligera interacción con el átomo de cloro coordinado, la carga que soporta el nitrógeno de este anillo en adición con la carga del átomo de zinc, se estabilizan con dos aniones de tetrafenilborato.

La descripción de la estructura del compuesto coincide con las observaciones encontradas en el estudio de RMN y confirma la formación de un anillo de imidazolidina que explica el fuerte acoplamiento que presentan los protones H7, H8, H9 y H10. El enlace de N(1) y N(2) con el átomo de Zn(II) permiten la formación adicional de un ciclo de 5 miembros que favorece el acoplamiento de H6 y H7 con H-N(2).

En el compuesto [ZnHLCI](Bφ₄)₂, la estructura del ligante coordinado L comparada con las estructuras encontradas para los ligantes en los compuestos obtenidos con Fe(II), no muestra la presencia del grupo *alcoxi*, aunque todas ellas contienen seis átomos donadores de nitrógeno con tres anillos de piridina. Otra gran diferencia es la presencia en el ligante L, de un heterocíclico de cinco miembros, que corresponde a una imidazolidina.

¹³ 3D Search and Research using the Cambridge Structural Database, Allen, F. H. y Kennard. O.; *Chemical Design Automation News*, 1993, 8, 131.

¹⁴ Boča, M ; Baran, P., Boča, M ; Fuess, H.; Kickelbick, G , Linert, W.; Renz, F y Svoboda I.; *Inorg. Chem.*, 2000, 39, 3205.

Para confirmar los resultados obtenidos se procede a realizar la síntesis en una estequiometría diferente. En este caso se incrementa la cantidad de Zn(II) en la reacción.

4.4.2 SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE DICLORO{1-[3'-AZA-4'-(2''-PIRIDIL)-BUTANO]-2-(2'''-PIRIDIL)-3-[METIL-(2''''-PIRIDIL)]-IMIDAZOLIDIN}DIZINC(II), $[Zn_2LCl_2](B\phi_4)_2$

La síntesis se realiza empleando una estequiometría metal-ligante 2 a 1, con $ZnCl_2$ y una disolución que contiene un equivalente de L_A y un equivalente de 2-piridilcarboxaldehído en etanol. El sólido que se obtiene es incoloro, unos segundos después de que se disuelve en diclorometano se forma un sólido café muy claro cuyo análisis elemental coincide para un compuesto cuya fórmula propuesta es $[Zn_2LCl_2](B\phi_4)_2$. Es soluble en acetonitrilo y DMSO, parcialmente soluble en metanol e insoluble en cloroformo, hexano, éter etílico, etanol, agua y tetracloruro de carbono.

4.4.2.1 Análisis elemental.- El rendimiento de la reacción es de 27%. El análisis elemental del compuesto sugiere dos contraiones tetrafenilborato ($B_2C_{48}H_{40}$), dos Zn(II), dos cloros y el ligante L_A con un fragmento adicional que corresponde a una fórmula mínima de C_5H_5N que coincide para un sustituyente metil-2-piridilo.

4.4.2.2 Espectroscopía de IR.- El resumen de las vibraciones así como las frecuencias en donde se observan las principales bandas de absorción en el espectro de IR del compuesto $[Zn_2LCl_2](B\phi_4)_2$, (apéndice I, figura AI4.25), se presentan a continuación: (KBr) 3256 cm^{-1} [$\nu(NH)$], 3055 cm^{-1} , 2999 cm^{-1} [$\nu(CH_2)$], 1605 cm^{-1} [$\nu(C=N)$] y 1578 cm^{-1} [$\nu(C=C)$]. Las señales observadas para el compuesto $[Zn_2LCl_2](B\phi_4)_2$ son muy parecidas a las del compuesto $[ZnHLCl](B\phi_4)_2$, lo que permite sugerir que ambos presentan características espectroscópicas en IR, muy similares.

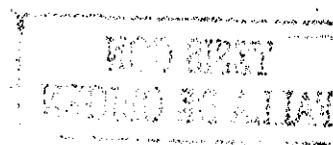
4.4.2.3 Espectroscopía de RMN.- El espectro de 1H RMN 300 MHz se obtiene empleando como disolvente acetona- d_6 (figura 4.27), se observa un gran número de las señales con fuerte acoplamiento. En la región de 2.8 a 5.1 se observan ocho señales que integran para

13 hidrógenos. En la región de 6.0 a 9.0 ppm se observan doce señales de hidrógenos aromáticos, tres de estas señales son muy intensas, se localizan en 6.88, 7.03 y 7.31 ppm y presentan integraciones para 8, 16 y 16H respectivamente. Las tres señales se explican con la presencia de dos contraiones tetrafenilborato. Para una asignación más precisa de las señales restantes, se obtienen los espectros de ^{13}C , de correlación homonuclear hidrógeno-hidrógeno, COSY y de correlación heteronuclear hidrógeno-carbono, HETCOR. Para las señales observadas en el espectro de ^1H RMN, se analiza en dos regiones: de 0 a 5 ppm (alifáticos) y de 6 a 9 ppm (aromáticos).

La asignación propuesta para las señales de aromáticos se realizan con base en los resultados obtenidos del espectro COSY (apéndice I, figura AI4 26), la integración y los acoplamientos observados permiten identificar tres diferentes anillos de piridina y confirmar las señales de fenilos mono sustituidos en dos contraiones tetrafenilborato.

En la región alifática se observa la señal simple en 5.07 ppm que integra para 1H, por sus características se asigna esta señal al núcleo H17, en los compuestos $[\text{FeL}'_{\text{R}}](\text{B}\phi_4)_2$ el mismo núcleo presenta desplazamientos químicos que se encuentran entre 5.04 y 5.52 ppm. Entre 4.0 y 4.6 ppm es posible observar dos sistemas tipo AB. El espectro HETCOR (apéndice I, figura AI4 27) permite determinar a que núcleos de carbono se encuentran unidos a cada uno de los sistemas y con ayuda de una base de datos¹⁵ para los valores esperados de δ en ^{13}C , se asignan las señales en 4.44 y 4.17 ppm a los núcleos H6b-H6a y H11b-H11a respectivamente. En el intervalo de 3.8 a 2.8 es posible observar cinco señales muy acopladas, de acuerdo con los acoplamientos observados en el espectro COSY y las asociaciones determinadas en el espectro HETCOR, en δ cercano a 3.6 se encuentran los núcleos H9b y H8b, en aproximadamente 3.5 ppm está la señal correspondiente a H9a, en 3.4 ppm se localiza el núcleo H8a y en 3.19-3.14 ppm las señales asignadas a H7b y H7a respectivamente. Finalmente en 3.0-2.9 ppm es posible localizar las señales correspondientes a los núcleos H10b y H10a, a pesar de que una de ellas se localiza bajo la señal de agua (2.89 ppm), del disolvente. Los datos para la asignación propuesta del espectro de ^1H RNM pueden observarse en la figura 4.27.

¹⁵ ^{13}C Shifts in NMR, Bio-Rad Laboratories Satler Division, © 1998-1999



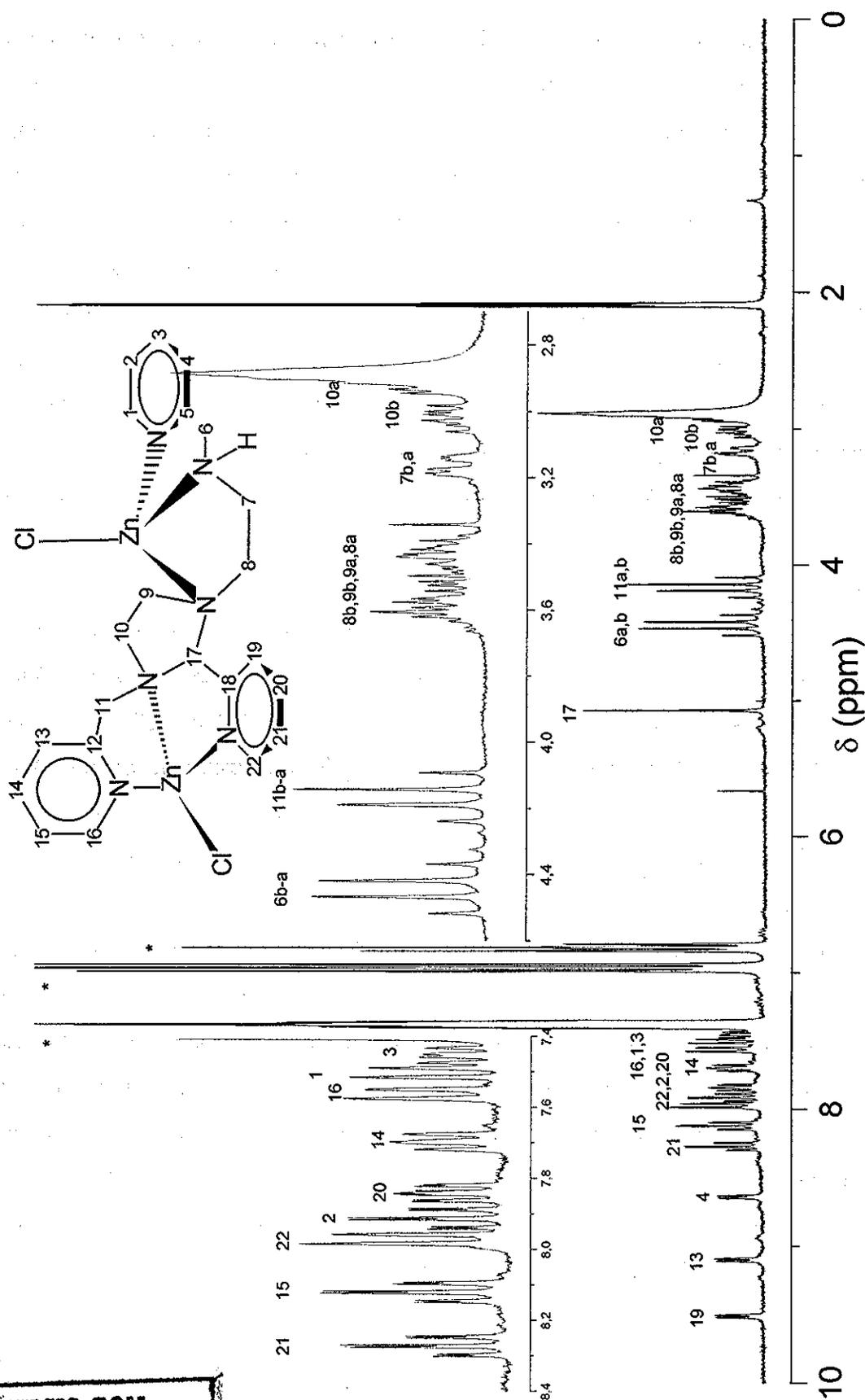


Figura 4.27 Asignación propuesta para el espectro de 1H RMN del compuesto $[Zn_2LCl_2](B\phi_4)_2$ a 300 MHz (298 K), en acetona- d_6 . Referencia interna TMS. (*) Señales del contraión

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

En el estudio de RMN destaca la ausencia de señales en los desplazamientos químicos esperados para un grupo *etoxi* o *metoxi*, por lo que se sugiere que la estructura del ligante coordinado, al igual que en el caso del compuesto $[\text{ZnHLCI}](\text{B}\phi_4)_2$, es la correspondiente al ligante L. De acuerdo con la fórmula mínima propuesta y con los resultados obtenidos del estudio por RMN, se sugiere que el compuesto de coordinación que se forma, contiene dos átomos de Zn(II) coordinados al ligante L, con un ion cloruro coordinado a cada átomo de Zn(II). Con base en los antecedentes sobre la química de coordinación de Zn(II), se sugiere una geometría tetraédrica alrededor de cada átomo de Zn(II). La similitud de las señales en el espectro de ^1H -RMN para los grupos metilenos de L (H11 y H6), sugiere la existencia de ambientes químicos muy similares con un alto grado de rigidez (formación de anillos). Por tales razones se propone la siguiente estructura para el compuesto $[\text{Zn}_2\text{LCI}_2](\text{B}\phi_4)_2$ (figura 4.28):

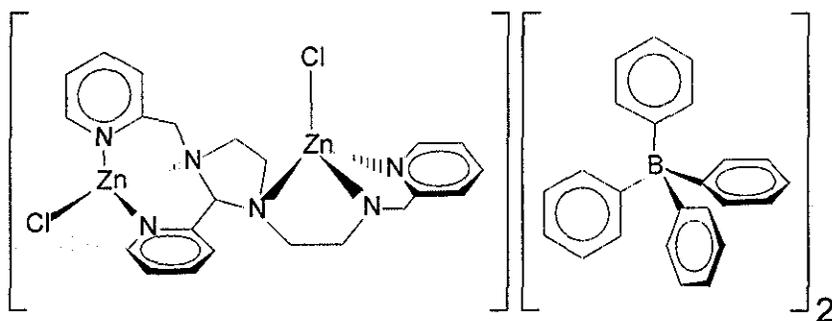


Figura 4.28 Estructura propuesta para el complejo $[\text{Zn}_2\text{LCI}_2](\text{B}\phi_4)_2$

Para la confirmación de la estructura propuesta es necesario realizar un estudio de difracción de rayos-X de mono cristal, lamentablemente no ha sido posible obtener un mono cristal del compuesto, debido a su poca estabilidad en disolución. Se realizan en forma alternativa, diferentes estrategias de síntesis para la obtención de los compuestos de Zn(II), éstas consideran condiciones de reacción en donde se varía el disolvente y el nivel de acidez de la disolución. La mayoría de los productos que se obtienen son mezclas muy complejas de compuestos que presentan composiciones similares a la de los compuestos $[\text{Zn}_2\text{LCI}_2](\text{B}\phi_4)_2$ y $[\text{ZnHLCI}](\text{B}\phi_4)_2$, pero en ninguno de los casos se observan señales en la región correspondiente a grupos alquilo unidos a un oxígeno de éter (derivado alcóxido), que aporten evidencias sobre la posible apertura del anillo de imidazolidina.

4.4.2.4 Observaciones.- En los compuestos con Zn(II), se observa un anillo de imidazolidina en el ligante L, ésta puede explicarse con base en la reactividad que pueden presentar aldehídos con derivados de etilendiaminas primarias y/o secundarias.

En la literatura se informan las condiciones de reacción en la síntesis de imidazolidinas, las cuáles consideran un reflujo en disoluciones ligeramente ácidas para catalizar la reacción.¹⁶ Boča *et al.*,^{17,14} informan sobre la síntesis de imidazolidinas similares a partir de un equivalente de dietilentriamina y dos equivalentes de 2-piridilcarboxialdehído-N-óxido, el esquema de reacción (figura 4.29) muestra el único producto obtenido:

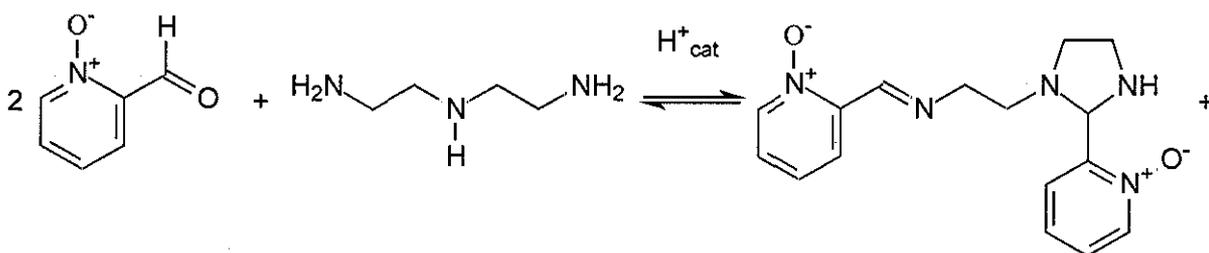


Figura 4.29 Reacción de formación de una imidazolidina a partir de dietilentriamina.¹⁴

Algunos ligantes tipo base de Schiff describen la formación de imidazolidinas a través de una contracción anular. Drew, Nelson y Nelson¹⁸ informan sobre la reacción de un macro ciclo en presencia de Ba(II), Sr(II) o Ca(II) donde el anillo original de 24 miembros cambia a otro de 18 luego de la formación de una imidazolidina. Existen otros informes sobre compuestos de Mn(II), Fe(II), Co(II) y Zn(II) obtenidos por transmetalación de un compuesto con Ba(II),⁷ donde además de la adición de una molécula de disolvente (metanol) a una doble ligadura carbono-nitrógeno (imina), se observa la contracción del macro ciclo de 18 a 15 miembros.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la síntesis de compuestos con Zn(II), se propone que el producto de la reacción entre L_A y 2-piridilcarboxialdehído es el ligante L, el cual puede estabilizar compuestos de coordinación con uno o dos átomos de Zn(II). La formación de un anillo de imidazolidina modifica sustancialmente las señales en el espectro

¹⁶ Green, I. W. y Wuts, P. G. M.; *Protective Groups in Organic Synthesis*; 1999, 3ra ed., Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, USA, 360.

¹⁷ Boča, M. Valigura, D. y Linert, W.; *Tetrahedron*, 2000, 56, 441.

¹⁸ Drew, M.; Nelson, J. y Nelson, S. M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; 1981, 1678.

de ^1H RMN, modificando la orientación en el espacio de los hidrógenos en grupos etileno, los cuales se observan como no equivalentes.

Con base en las diferencias entre los productos de reacción obtenidos en los sistemas Zn(II)-L y Fe(III)-L, se propone que la apertura del anillo imidazolidínico del ligante L, es responsabilidad de la naturaleza de la especie solvatada del ion metálico. La propuesta puede discutirse en términos de la dureza según Pearson (η),¹⁹ para los iones Zn^{2+} y Fe^{3+} tienen valores de 10.9 y 13.1 eV respectivamente. De acuerdo con la teoría de ácidos y bases duros y blandos, el ligante L puede considerarse como una base menos dura que la forma abierta del ligante L_C . De esta forma el hierro puede formar un primer compuesto con L_C ($\text{Fe}L_C^{3+}$), el cual presenta una reacción redox intramolecular, que finaliza en la formación del compuesto $\text{Fe}L'_C^{2+}$. En el caso de Zn(II), ambos los compuestos contienen al ligante L.

Dado que la preparación del ligante L se realiza *in situ* y que existe la posibilidad de obtener mezclas de L y L_R en la preparación del mismo, surge otra explicación al origen de ambas estructuras de ligante en los compuestos obtenidos $[\text{Fe}L'_R]^{2+}$ y $[\text{Zn}L]^{2+}$, por lo que se hace necesaria la síntesis del ligante en forma pura, con el fin de confirmar la estructura inicial que el ligante presenta en el proceso de síntesis. La primera estrategia considera aislar el producto de la reacción en etanol entre L_A y 2-piridilcarboxaldehído. A continuación de presentan y discuten los resultados obtenidos de la síntesis de L.

4.4.3 SÍNTESIS DE 1-[3-AZA-4-(2'-PIRIDIL)-BUTANO]-2-(2''-PIRIDIL)-3-[METIL-(2'''-PIRIDIL)]-IMIDAZOLIDINA, (L).

La síntesis se realiza empleando un alcohol como disolvente y cantidades estequiométricas del ligante L_A y 2-piridilcarboxaldehído. La mezcla se calienta a 50 o 60 °C durante no más de 1 hora y posteriormente se evapora a sequedad en condiciones de presión reducida, para finalmente recuperar un sólido de color amarillo claro.

¹⁹ Pearson, R. G ; *J. Am. Chem. Soc.* ; **1963**, 85, 3533; (b) Parr, R. G. y Pearson, R. G ; *J. Am. Chem. Soc.* ; **1983**, 105, 7512.

Los resultados que se presentan, sólo informan la síntesis que se realiza en etanol como disolvente, aunque se realizan síntesis alternativas donde se modifican los niveles de acidez en el medio de reacción, se emplean otros disolventes o bien se aplican métodos alternativos para la eliminación del disolvente. En la gran mayoría de las síntesis alternativas se obtiene una mezcla del producto deseado con al menos un compuesto diferente al esperado. Los resultados que se obtienen de la síntesis en etanol se discuten a continuación.

4.4.3.1 Espectroscopía de IR.- Las bandas características en el espectro IR del ligante L, se mencionan a continuación: 3267m [$\nu(\text{NH})$], 2917m, 3851m [$\nu(\text{CH}_2)$] 1598m y 1570m [$\nu(\text{C}=\text{C})$]. Debido a que el producto es muy higroscópico se observan bandas características de humedad.

4.4.3.2 Espectroscopía de RMN.- El espectro de ^1H RMN 300 MHz se obtiene empleando como disolvente metanol- d_4 (figura 4.30), se observa un gran número de señales con gran multiplicidad. En la región entre 2.4 a 4.1 se encuentran señales que integran para 14 hidrógenos. En la región entre 7.0 a 8.6 ppm existen señales que integran para 12 núcleos de hidrógenos aromáticos. La señal en 4.05 ppm tiene características similares a las del núcleo H17 en los compuestos de Zn(II). El espectro COSY (apéndice I, figura AI4.28) permite determinar el patrón de acoplamiento entre tres anillos piridínicos no equivalentes, pero no es posible realizar una asignación específica de cada uno de ellos. En la región alifática se observan dos conjuntos de señales para sistemas AB; entre 3.55 y 3.85 ppm y entre 2.4 y 3.4 ppm se observan dos conjuntos de señales acopladas entre sí, que integran para 8 núcleos de hidrógeno; una de ellas fuertemente acoplada, por lo que presenta diferentes desplazamientos químicos. En el espectro HETCOR (apéndice I, figura AI4.29) es posible determinar las asociaciones entre hidrógenos y cada una de las 22 diferentes señales de ^{13}C observadas (tabla 4.14). Debido a la falta de experimentos adicionales, no es posible realizar la asignación inequívoca de las señales de ^1H y ^{13}C RMN en este compuesto.

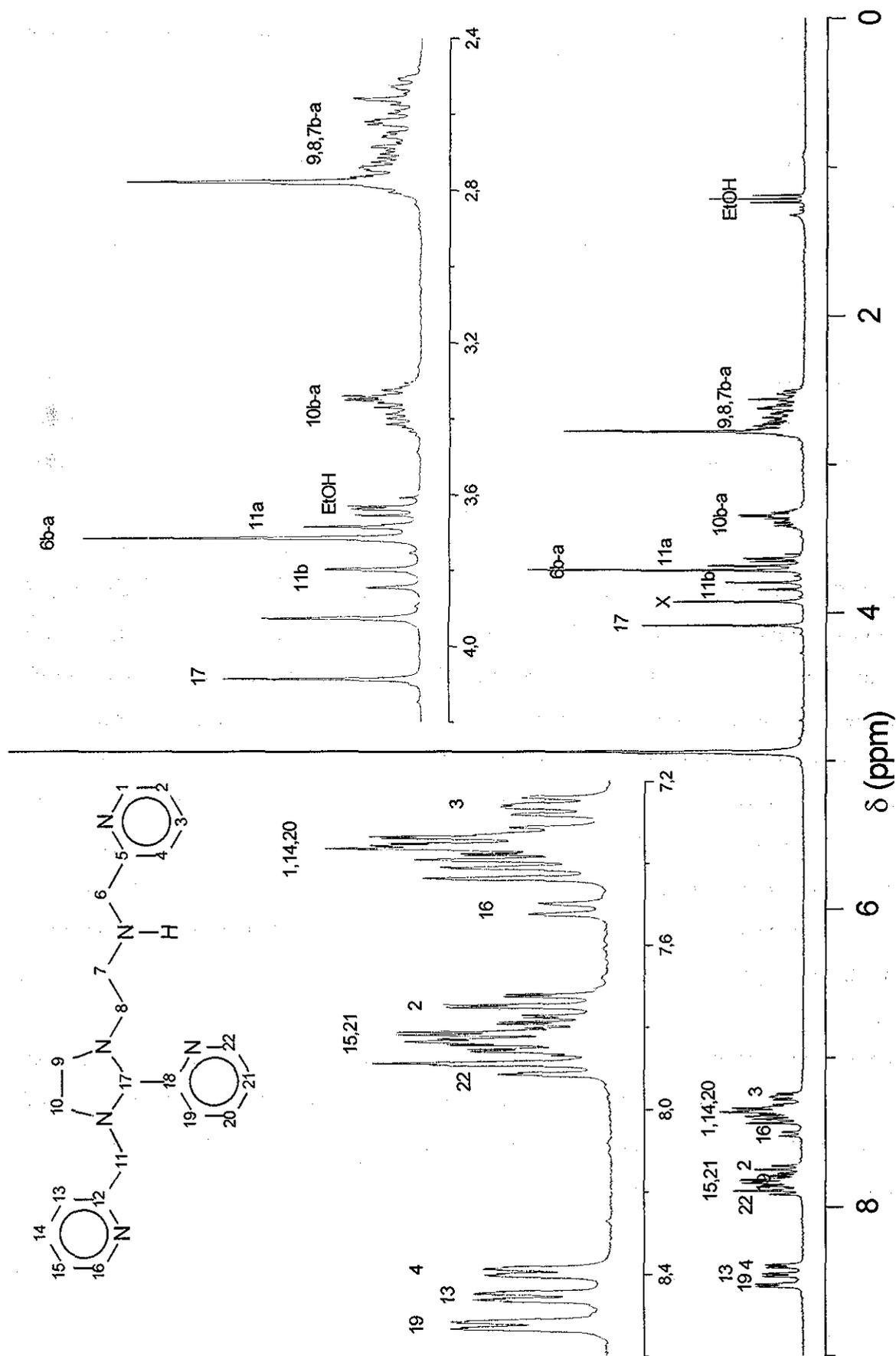


Figura 4.30 Asignación propuesta para el espectro ¹H NMR del ligante L, a 300MHz (298 K), en metanol-d₃

Tabla 4.14 Propuesta de asignación del espectro ^{13}C RMN a 75 MHz (298 K), en acetona- d_6 , para el ligante L

	Asignación*	δ (ppm)		Asignación*	δ (ppm)
1)	C7	49.21	12)	C14	125.17
2)	C10	52.25	13)	C22	125.22
3)	C17	59.33	14)	C13	149.01
4)	C3	90.66	15)	C4	149.29
5)	C9	52.41	16)	C21	138.64
6)	C16	124.09	17)	C5	160.44
7)	C8	53.36	18)	C2	138.72
8)	C6	54.81	19)	C15	138.94
9)	C20	123.77	20)	C19	149.88(q)
10)	C13	123.77	21)	C12	159.79(q)
11)	C1	124.58	22)	C18	161.98(q)

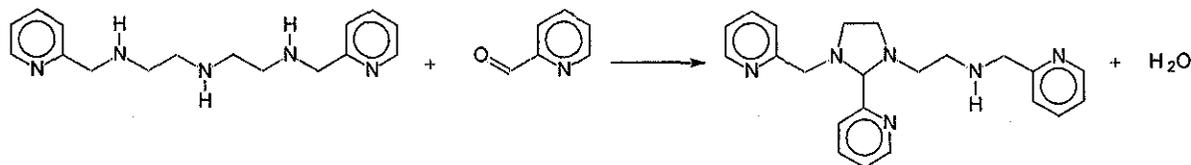
δ = desplazamiento químico; (q) carbono cuaternario, (*) Asignación propuesta con base en los espectros ^1H y ^{13}C RMN de $[\text{Zn}_2\text{LCl}_2](\text{B}\phi_4)_2$.

El estudio de RMN para L se completa obteniendo los espectros en disolución de metanol- d_6 con diferente nivel de acidez. Al tubo de RMN se añade en un caso DCl al 20% en D_2O y en otro NaOD. Cuando se la concentración de DCl que se añade al tubo de RMN, alcanza un valor de 3%, se observa que las señales del ligante L cambian rápidamente a las señales identificadas para L_A y 2-piridilcarboxaldehído, indicando que la reacción de formación de L regresa a los reactivos iniciales en presencia de ácido. Cuando se añade NaOD al tubo de RMN la forma del espectro inicial de L se mantienen aún en concentraciones cercanas al 5% de base, inclusive se aplica un poco de calor a la disolución para inducir algún tipo de ataque nucleofílico al anillo imidazolidínico, sin éxito aparente. De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa que el ligante es estable en disolución, en medios básicos y ligeramente ácidos.

4.4.3.3 Observaciones.- Se confirma que, de la reacción entre L_A y 2-piridilcarboxaldehído en etanol, el producto mayoritario es L. El resultado se explica debido a la interacción de orbitales de tipo π - n entre el aldehído y L_A respectivamente. El siguiente esquema describe el proceso de obtención (figura 4.31).

La formación de un anillo imidazolidínico incorpora un factor adicional en la reactividad de L frente a los iones metálicos empleados en la síntesis de compuestos. En la síntesis de los

compuestos de Zn(II) el ciclo formado en L se mantiene aún después de que se coordina al Zn(II). En estos casos los compuestos no muestran evidencia de la incorporación del disolvente en la estructura final del ligante coordinado.



(L) = *N*-{2-[2-piridil-2-il-3-(piridil-2-ilmetil)imidazolidin-1-il]etil}-*N*-(piridil-2-metil)amina

Figura 4.31 Reacción de síntesis del ligante L en etanol

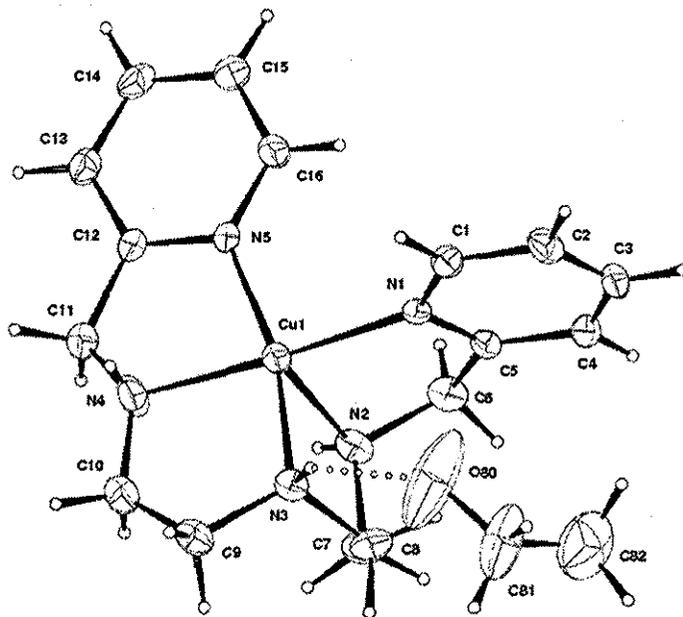
Para complementar el estudio se evalúa la reactividad en etanol del ligante L frente a Cu(II). De acuerdo con el procedimiento seguido en el método II de síntesis se prepara un compuesto con Cu(II), los resultados que se obtienen y la caracterización del producto principal se presentan a continuación.

4.4.4 SÍNTESIS DE TETRAFENILBORATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONANCOBRE(II), $[\text{CuL}_A](\text{B}\phi_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. (MÉTODO DE SÍNTESIS II)

De acuerdo con el método de síntesis II, la reacción se realiza empleando una disolución a 60 °C que contiene un equivalente de L_A y un equivalente de 2-piridilcarboxaldehído en etanol, a la cual se añade CuCl_2 en una proporción 1 a 1. La mezcla se enfría y se añade una disolución con tetrafenilborato de sodio para inducir la precipitación del producto formado. El sólido que se obtiene es color azul rey y su análisis elemental coincide para un compuesto cuya fórmula propuesta es $[\text{CuL}_A](\text{B}\phi_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Es soluble en acetonitrilo y DMSO, parcialmente soluble en metanol y etanol e insoluble en cloroformo, hexano, éter etílico, etanol, agua y tetracloruro de carbono. De una disolución saturada del compuesto en etanol, se obtienen mono cristales de un tamaño adecuado, los cuales se estudian por difracción de rayos-X, para obtener determinar la estructura del compuesto. En la figura 4.32 se muestra la estructura del ion complejo correspondiente con una molécula de etanol que se incorpora en la red cristalina, las distancias y ángulos de enlace seleccionados se muestran en la tabla 4.15.

Tabla 4.15 Resumen de los ángulos y distancias de enlace del compuesto $[\text{CuL}_A](\text{B}\phi_4)_2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Cu-N(1)	2.019(3)	N(5)-Cu(1)-N(4)	82.08(18)
Cu-N(2)	2.237(4)	N(5)-Cu(1)-N(1)	98.03(15)
Cu-N(3)	2.031(3)	N(4)-Cu(1)-N(1)	170.9(2)
Cu-N(4)	2.000(4)	N(5)-Cu(1)-N(3)	165.46(16)
Cu-N(5)	1.999(4)	N(4)-Cu(1)-N(3)	84.34(17)
N(1)-C(1)	1.340(5)	N(1)-Cu(1)-N(3)	94.56(14)
N(1)-C(5)	1.342(5)	N(5)-Cu(1)-N(2)	105.62(14)
N(2)-C(6)	1.454(5)	N(4)-Cu(1)-N(2)	107.92(19)
N(2)-C(7)	1.477(5)	N(1)-Cu(1)-N(2)	80.86(15)
N(3)-C(8)	1.474(6)	N(3)-Cu(1)-N(2)	83.48(14)
N(3)-C(9)	1.484(5)	N(4)-C(11)-C(12)	111.6(4)
N(4)-C(10)	1.372(6)	N(2)-C(6)-C(5)	113.9(4)
N(4)-C(11)	1.411(6)	C(8)-N(3)-Cu(1)	108.1(3)
N(5)-C(12)	1.339(5)	C(9)-N(3)-Cu(1)	109.2(3)
N(5)-C(16)	1.337(5)	C(5)-N(2)-Cu(1)	116.2(3)
C(6)-C(5)	1.514(7)	C(7)-N(2)-Cu(1)	104.7(3)
C(11)-C(12)	1.503(7)		

**Figura 4.32** Estructura del ion complejo $[\text{CuL}_A]^{2+}$

En el catión se observa que el ligante L_A está coordinado por cinco posiciones al átomo de cobre y presenta una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada. Puede considerarse que los átomos N(1) y N(4) ocupan una posición axial [N(1)–Cu–N(4); $170.9(2)^\circ$] de una bipirámide trigonal, lo cual indica que la geometría se encuentra entre las dos mencionadas. El mismo compuesto pero con un contraión CuCl_4^{2-} se informa por M. J. Rosales *et al.*,²⁰ y al comparar los valores de distancias y ángulos de enlace del ion complejo con los presentados en la tabla 4.15, se observa una pequeña desviación de N(3) con respecto al plano que forman N(1), N(3) N(4) y N(5). Adicionalmente las distancias promedio metal-nitrógeno, son ligeramente menores en el compuesto que contiene el contraión CuCl_4^{2-} comparadas con el compuesto con $\text{B}\phi_4^-$. Las diferencias cristalográficas encontradas no son significativas por lo que ambos cationes complejos se consideran iguales.

El producto de la reacción entre el ligante L y el Cu(II), se explica a través de una reacción entre el anillo imidazolidínico de L y el Cu(II). En este caso en particular la reacción no se detiene en la apertura del anillo y sugiere una segunda etapa de reacción que concluye en la formación de $\text{Cu}L_A^{2+}$ y un subproducto que corresponde al 2-piridilcarboxaldehído. En el análisis detallado de la estructura cristalina del compuesto obtenido, las distancias C-N y los ángulos de enlace en la cadena alifática del ligante coordinado (L_A), corresponden a hibridaciones sp^3 , lo que permite destacar la ausencia de algún proceso redox como el que se observa en hierro. En la figura 4.33 se muestra la reacción propuesta que explica la obtención del compuesto $[\text{Cu}L_A]^{2+}$.

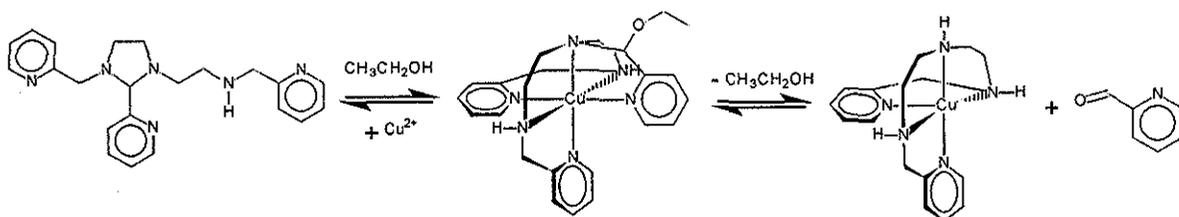


Figura 4.33 Reacción propuesta para explicar la formación del complejo $[\text{Cu}L_A]^{2+}$, a partir de L y una sal de Cu(II)

²⁰ Rosales, M. J.; Toscano R. A.; Luna-Canut, M. A. y Sosa-Torres, M. E.; *Polyhedron*, 1989, 8, 909

4.4.4.1 Observaciones.- Resulta evidente, que la reactividad química de L depende de las propiedades del ion metálico en disolución, en el caso particular del hierro la reactividad química involucra procesos de transferencia electrónica que favorecen cambios en el estado de oxidación del metal y cambios en la estructura del ligante (formación de un grupo imina). Otra característica de los compuestos del tipo $[\text{FeL}'_R](\text{B}\phi_4)_2$, es la presencia de un fragmento *alcoxi* en el ligante coordinado y la ausencia del heterociclo imidazolidina. La posible explicación a estas diferencias, sugiere que el ligante coordinado al Fe(III) debilita el enlace carbono-nitrógeno (C17-N) en la imidazolidina, permitiendo el ataque nucleofílico del disolvente al átomo de carbono C17 con la consecuente migración de un hidrógeno al nitrógeno del enlace. En la figura 4.32 se presenta el esquema propuesto para la formación del derivado *alcoxi* a partir de FeL^{n+} y una molécula de alcohol:

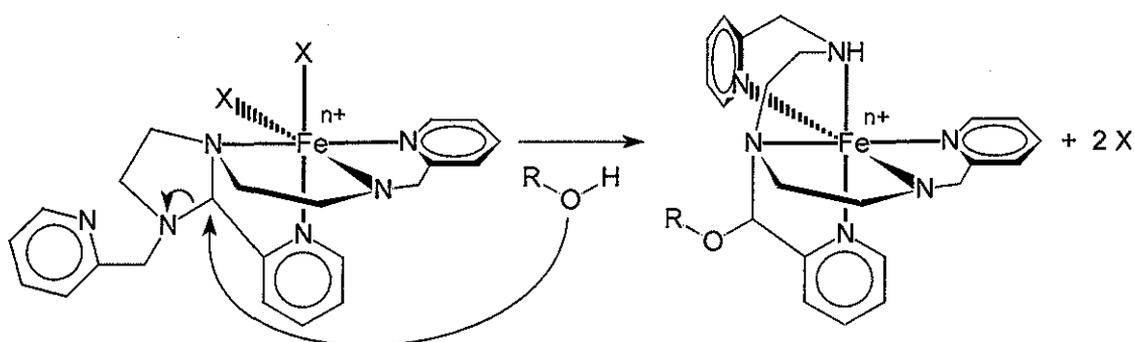


Figura 4.34 Reactividad propuesta para el ligante L (imidazolidina) coordinado a hierro, frente a una molécula de disolvente

Se propone que las estructuras del ligante presentes en los compuestos de hierro, zinc y cobre que se obtienen, obedecen a diferencias en la reactividad de los iones metálicos solvatados. En los casos en los que se emplea zinc o cobre, no existen evidencias de cambios en el estado de oxidación del ion metálico ni formación de una doble ligadura tipo imina en el ligante coordinado. En ambos casos los resultados obtenidos confirman que la estructura inicial del ligante es la correspondiente a L.

Para demostrar lo que se plantea en los esquemas propuestos, es necesario aportar evidencias de las diferentes especies que existen en disolución, durante la formación de compuestos del tipo $[\text{FeL}'_{\text{R}}](\text{B}\phi_4)_2$, para ello se requiere el empleo de técnicas específicas y potencialmente útiles en la caracterización de dichas especies en disolución, por ejemplo la electroquímica analítica.

Tomando en cuenta la complejidad de los sistemas involucrados y la necesidad de presentar con detalle la caracterización de los mismos, es conveniente dar inicio a un nuevo capítulo en este trabajo (Capítulo V), para presentar en forma sistemática el estudio electroquímico en disolución de los sistemas $\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{-L}_A$ y $\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{-L}$.

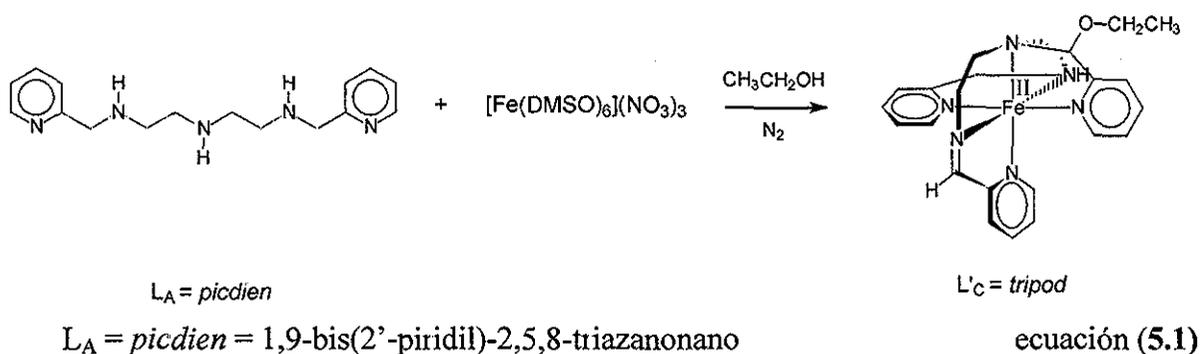
CAPÍTULO V

5.0 ELECTROQUÍMICA

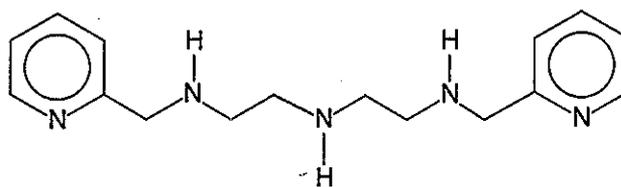
5.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El empleo de técnicas electroquímicas en el presente trabajo, busca analizar resultados que permitan confirmar los planteamientos hechos en el capítulo IV y al mismo tiempo encontrar evidencias adicionales que justifiquen más claramente los pasos clave de la reactividad entre L_A y Fe(III) cuando se mezclan en etanol. Un producto de la reacción en estas condiciones es el compuesto $[FeL'_C](B\phi_4)_2$ y se propone un intercambio de electrones entre el Fe(III) y L_A , que permite la estabilización de un compuesto con Fe(II) y un nuevo ligante (L'_C), que además de presentar un grupo imina (producto de oxidación), incorpora un anillo piridínico adicional (etoximetil-2-piridilo), formando un ligante potencialmente hexadentado.

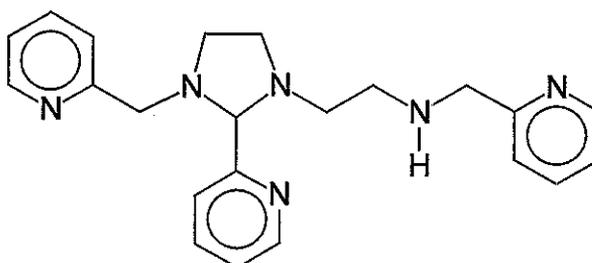
La formación de este compuesto se puede representar en la siguiente reacción:



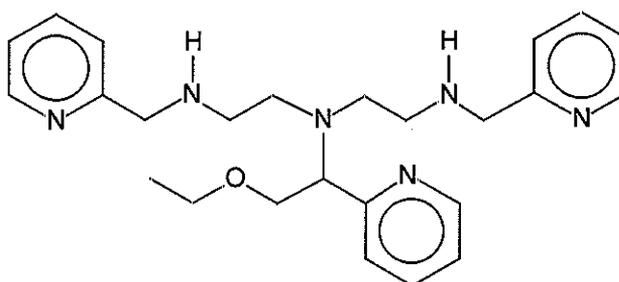
Las estructuras, los nombres y la representación de los ligantes a los que se hace referencia en este capítulo se presentan en la figura 5.1.



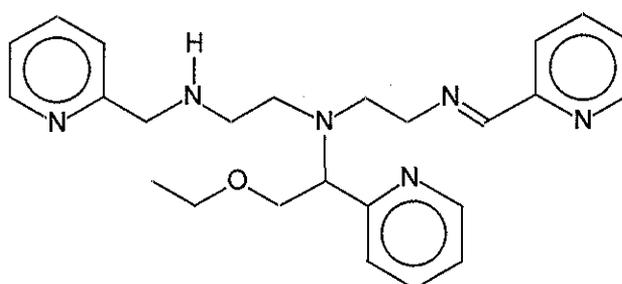
$L_A = \text{picdien} = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$



$L = 1\text{-}[3\text{-aza-}4\text{-}(2'\text{-piridil})\text{-butano}]\text{-}2\text{-}(2''\text{-piridil})\text{-}3\text{-}[\text{metil-}(2'''\text{-piridil})]\text{-imidazolidina}$



$L_C = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-}[(\text{etoxi-}2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$



$L'_C = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-}[(\text{etoxi-}2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanon-}1\text{-eno}$

Figura 5.1 Ligantes mencionados en el capítulo

Esta parte muestra el estudio sistemático donde la técnica de voltamperometría cíclica busca ayudarnos a esclarecer las etapas que se presentan durante el desarrollo de la reacción global descrita en la ecuación 5.1.

5.1.1 ELECTROQUÍMICA DEL LIGANTE *picdien* 3HCl ($L_A \cdot 3HCl$)

Se colocan 15.73 μmol de $L_A \cdot 3HCl$ en 5 mL (3.145×10^{-3} M) de electrolito soporte y se obtienen los voltamperogramas a 100 mVs^{-1} en el intervalo de potenciales establecido por el dominio de electroactividad. En la figura 5.2 se muestran voltamperogramas típicos del ligante obtenidos sobre electrodo de platino. Cuando el barrido de potencial se inicia en el sentido negativo, se observa que el $L_A \cdot 3HCl$ presenta tres señales de reducción (I_C , II_C y III_C) y cuando se invierte el barrido de potencial, se observan tres señales de oxidación (I_A , II_A y III_A).

El estudio de potenciales de inversión ($E_{+\lambda}$), permite establecer la independencia de cada una de las señales de reducción que se observan y asociar a cada una de éstas, su correspondiente señal de oxidación (figura 5.2).

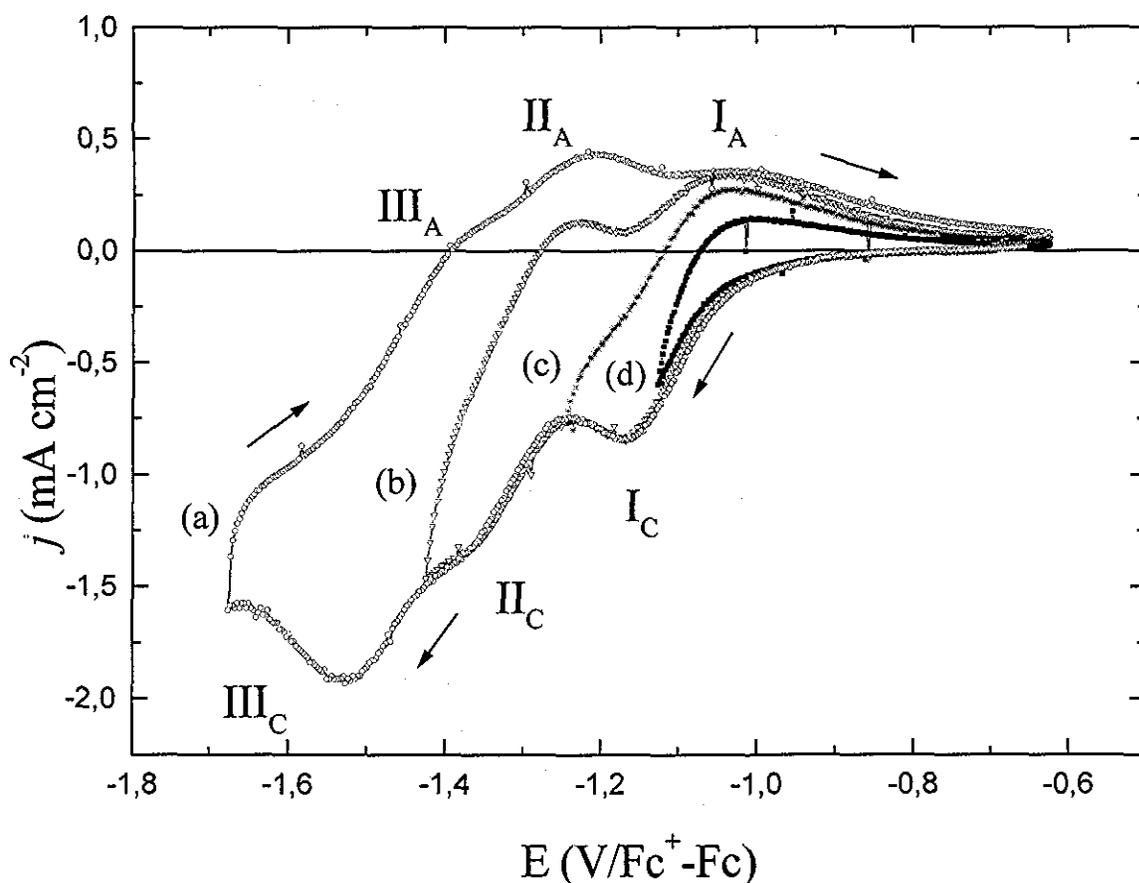


Figura 5.2 Voltamperometrías cíclicas típicas para $L_A \cdot 3HCl$ 3.145×10^{-3} M, obtenidas en disolución etanólica de LiCl 0.1 M sobre electrodo de Pt^e (0.0314 cm^2) a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia en el valor de potencial con densidad de corriente nula ($E_{f=0}$), a diferentes potenciales de inversión, ($E_{+\lambda}$): (a) $-\circ-$ $E_{+\lambda} = -1.676$; (b) $-\nabla-$ $E_{+\lambda} = -1.426$; (c) $-\ast-$ $E_{+\lambda} = -1.226$ y (d) $-\blacksquare-$ $E_{+\lambda} = -1.126$ en $V/Fc^+ - Fc$

Los valores de potencial de pico catódico (E_{pC}) que se observan para las señales de reducción son para I_C , II_C y III_C , -1.187 , -1.371 y -1.527 V/ Fc^+-Fc respectivamente. La identificación de las reacciones asociadas a cada una de las señales no es sencilla, sin embargo, una primera hipótesis es sugerir que las reducciones se deben a los protones de los clorhidratos localizados en las aminas secundarias del ligante. Para comprobarlo se realizan adiciones de una disolución 0.524 M de $[LiEtO]$ a 5 mL de una disolución que contiene 3.145×10^{-3} M (15.73 μ mol) de $L_A \cdot 3HCl$. En la figura 5.3 se presentan voltamperometrías cíclicas cuando se inicia el barrido de potencial en sentido negativo para la disolución de $L_A \cdot 3HCl$ y después de realizar algunas adiciones de $LiEtO$.

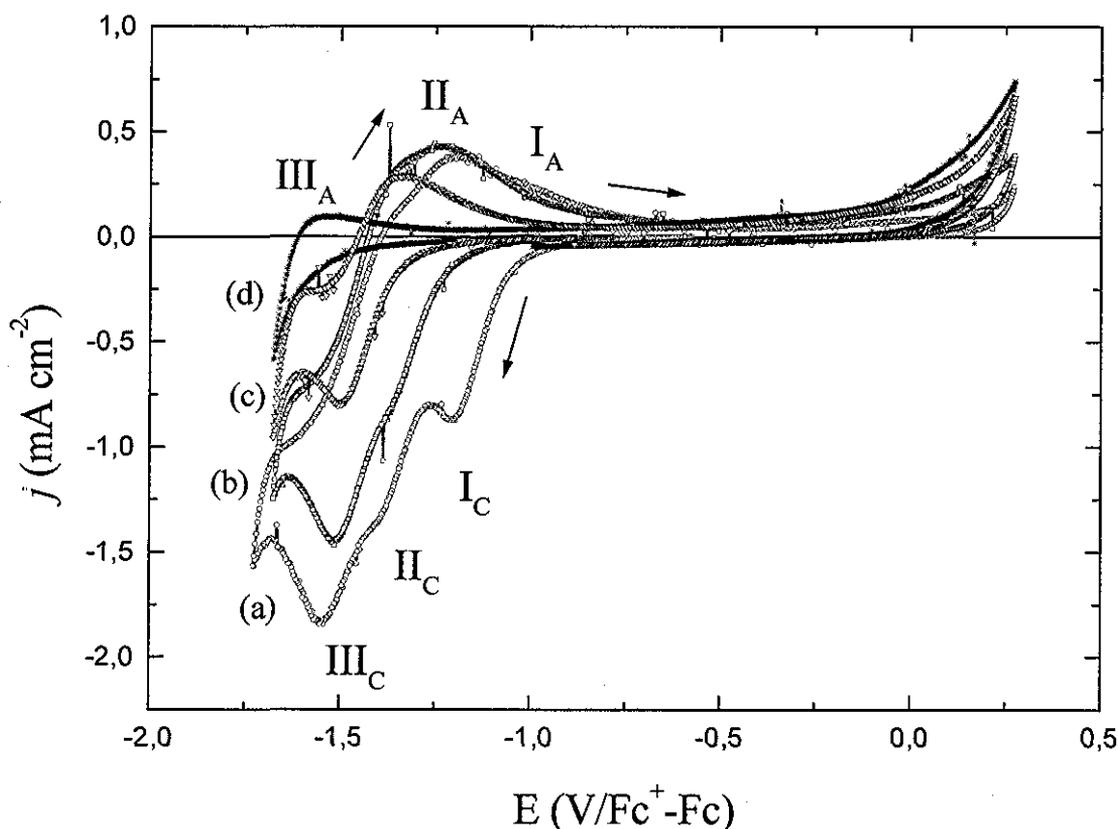
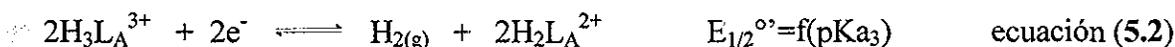


Figura 5.3 Voltamperometrías cíclicas típicas para 15.73 μ mol de $L_A \cdot 3HCl$ obtenidas en disolución etanólica de $LiCl$ 0.1 M, sobre electrodo de Pt^0 (0.0314 cm^2) a 100 $mV s^{-1}$. El barrido de potencial se inicia en $E_{f=0}$, cuando se añaden diferentes cantidades de etóxido de litio ($LiEtO$): (a) $-o-$ 0 ; (b) $-□-$ 15.72 ; (c) $-▽-$ 31.45 y (d) $-*$ 47.17 μ mol

En las primeras adiciones de la base $LiEtO$, 15 y 30 μ L (15.72 y 31.45 μ mol), figuras 5.3(a) y 5.3(b) respectivamente, se observa la disminución de la señal I_C hasta su desaparición, el cálculo de los equivalentes añadidos en 30μ L (15.72 μ mol) coinciden con la neutralización

del primer equivalente ácido en el ligante. Esta observación se repite para las señales II_C y III_C cuando el volumen de la alícuota es de 60 y 90 μL (31.45 y 47.17 μmol), figuras 5.3(c) y 5.3(d) respectivamente. De esta manera se comprueba efectivamente, que las señales observadas corresponden a los protones ácidos del ligante. Por lo tanto, es posible explicar cada una de las reducciones que se observan con base en las reacciones electroquímicas que a continuación se describen.

De esta manera se sugiere para la señal de reducción I_C:



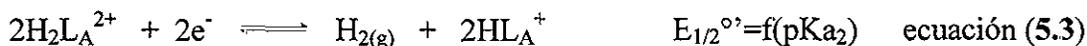
$$E = E_{1/2}^{\circ} (H_3L^{3+}/H_2) + 0.029 \log \frac{[H_3L^{3+}]^2}{[H_2L^{2+}]^2 [\alpha_{H_2(g)}]} \quad \text{ecuación (5.2a)}$$

$$E_{1/2}^{\circ} (H^+/H_2) = E_{1/2}^{\circ} (H_3L^{3+}/H_2) - 0.058 pK_{a3} \quad \text{ecuación (5.2b)}$$

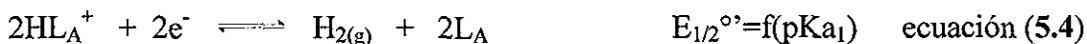
donde:

$$E_{1/2}^{\circ} (H_3L^{3+}/H_2) = E_{1/2}^{\circ} (H^+/H_2) + 0.058 pK_{a3} \quad \text{ecuación (5.2c)}$$

para la reducción II_C



para la reducción III_C



donde

$$pK_{a_n} = -\log K_{a_n} \quad \text{y} \quad K_{a_n} = \frac{[H^+][H_{n-1}L^{(n-1)+}]}{[H_nL^{n+}]}$$

De acuerdo con las expresiones de Nernst, la relación entre la diferencia de potenciales de media onda y la diferencia entre las constantes de acidez obedece a la expresión:

$$\Delta E_{p1/2} = 0.058 * \Delta pK_{a} \quad \text{ecuación (5.5)}$$

Sabemos que el valor de potencial de pico no es una medida del potencial estándar del sistema, sin embargo dado el comportamiento de los sistemas, es posible establecer que los valores de la diferencia de potencial de pico (ΔE_{pC}) es una buena aproximación a la diferencia de potenciales de media onda ($\Delta E_{1/2}$). Con los valores de ΔE_{pC} obtenidos se determinaron los valores para el ΔpK_a correspondiente. Los resultados muestran que la diferencia de pK_a 's es mayor entre los valores de pK_{a2} y pK_{a3} que la diferencia entre los valores de pK_{a1} y pK_{a2} (tabla 5.1).

Para confirmar el resultado obtenido, se realiza una valoración potenciométrica a corriente nula bajo las condiciones de estudio. Se realizan adiciones 0.524 M de [LiEtO] a 5 mL de una disolución en etanol 0.0086 M (43 μ mol) de $L_A \cdot 3HCl$ y se registran los valores de pH para cada uno de los volúmenes añadidos, se observan tres puntos de equivalencia en los volúmenes de 82.3, 163.0 y 246.9 μ L (43.13, 85.41 y 128.9 μ mol respectivamente) que corresponden a los valores esperados (apéndice I, figura AI4.30). A partir del análisis de datos en las zonas de amortiguamiento de pH es posible determinar aproximaciones a los valores termodinámicos de los tres pK_a 's del ligante. Con estos valores se obtuvieron las diferencias de pK_a correspondientes (ΔpK_a potenciométricos) las cuales se encuentran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Valores calculados de ΔpK_a obtenidos por voltamperometría cíclica y por potenciométrica

ΔE_{pC} (obtenido)		ΔpK_a	ΔpK_a (voltamperométrico)	ΔpK_a (potenciométrico)
II _C -I _C	0.184 V	2-3	2.83	3.17
III _C -II _C	0.156 V	1-2	2.39	2.69

Los datos potenciométricos que se obtienen son valores más cercanos a los termodinámicos. En los datos voltamperométricos a diferencia de los potenciométricos, los potenciales de pico están relacionados con la cinética de transferencia de electrones que, en este tipo de sistemas, se considera razón suficiente para explicar las diferencias de ΔpK_a en los resultados obtenidos. Con la anterior experiencia se confirma que las señales de reducción que se presentan, están relacionadas con los protones ácidos del ligante. Adicionalmente la figura 5.3(d) permite establecer que el ligante neutro no es electroactivo, la ausencia de señales en el voltamperograma correspondiente a los 90 μ L añadidos, así lo demuestra.

5.1.2 ELECTROQUÍMICA DEL COMPUESTO $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$

Se procede con el estudio electroquímico de la sal de Fe(III) empleada en la síntesis del compuesto, $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$, para lo cual se disuelven 5 μmol del compuesto en 5.0 mL de electrolito soporte, la concentración es 10^{-3} M de Fe(III). Se obtienen los voltamperogramas partiendo del potencial de corriente nula e iniciando el barrido de potencial primero en sentido positivo y después en sentido negativo, cuidando que las condiciones de análisis sean las mismas que en los casos anteriores. En la figura 5.4(a) se muestra el voltamperograma típico de esta disolución cuando el barrido de potencial se inicia en sentido negativo. Se observa una señal de reducción (I_C) con un potencial de pico catódico $E_{pC} = -0.617 \text{ V}/\text{Fc}^+ - \text{Fc}$. Cuando se alcanza el potencial de inversión y el barrido es en sentido inverso, se observa la correspondiente señal de oxidación (I_A), el valor de potencial de pico anódico es de $E_{pA} = -0.475 \text{ V}/\text{Fc}^+ - \text{Fc}$.

Se realiza el estudio de la media suma de potenciales de pico $(E_{pC} + E_{pA})/2$, en función del logaritmo de la velocidad de barrido ($\log v_B$) y se observa un comportamiento constante en el valor de $(E_{pC} + E_{pA})/2$, determinando así el valor de $E_{1/2} = -0.546 \text{ V}/\text{Fc}^+ - \text{Fc}$. Se analizan los valores de densidad corriente de pico anódico (j_{pA}) y catódico (j_{pC}) en función de $v_B^{1/2}$ y se observa que j_{pC} es lineal con $v_B^{1/2}$, mientras que j_{pA} presenta una desviación a velocidades de barrido arriba de 500 mVs^{-1} . Adicionalmente el análisis de los datos permite determinar la función voltamperométrica para este sistema ($j * v_B^{1/2}$), la cual presenta un incremento a velocidades de barrido altas. Finalmente se realiza el estudio de la diferencia de potenciales de pico anódico-catódico ($E_{pC} - E_{pA} = \Delta E_{pC-A}$) en función del ($\log v_B$). Los resultados muestran que los valores de ΔE_{pC-A} se incrementan con la velocidad de barrido (v_B). En el valor de 100 mV/s la diferencia de potenciales presenta un valor de $\Delta E_{pC-A} = 0.142 \text{ V}/\text{Fc}^+ - \text{Fc}$ y está por encima del valor esperado para un sistema rápido (0.058 V).

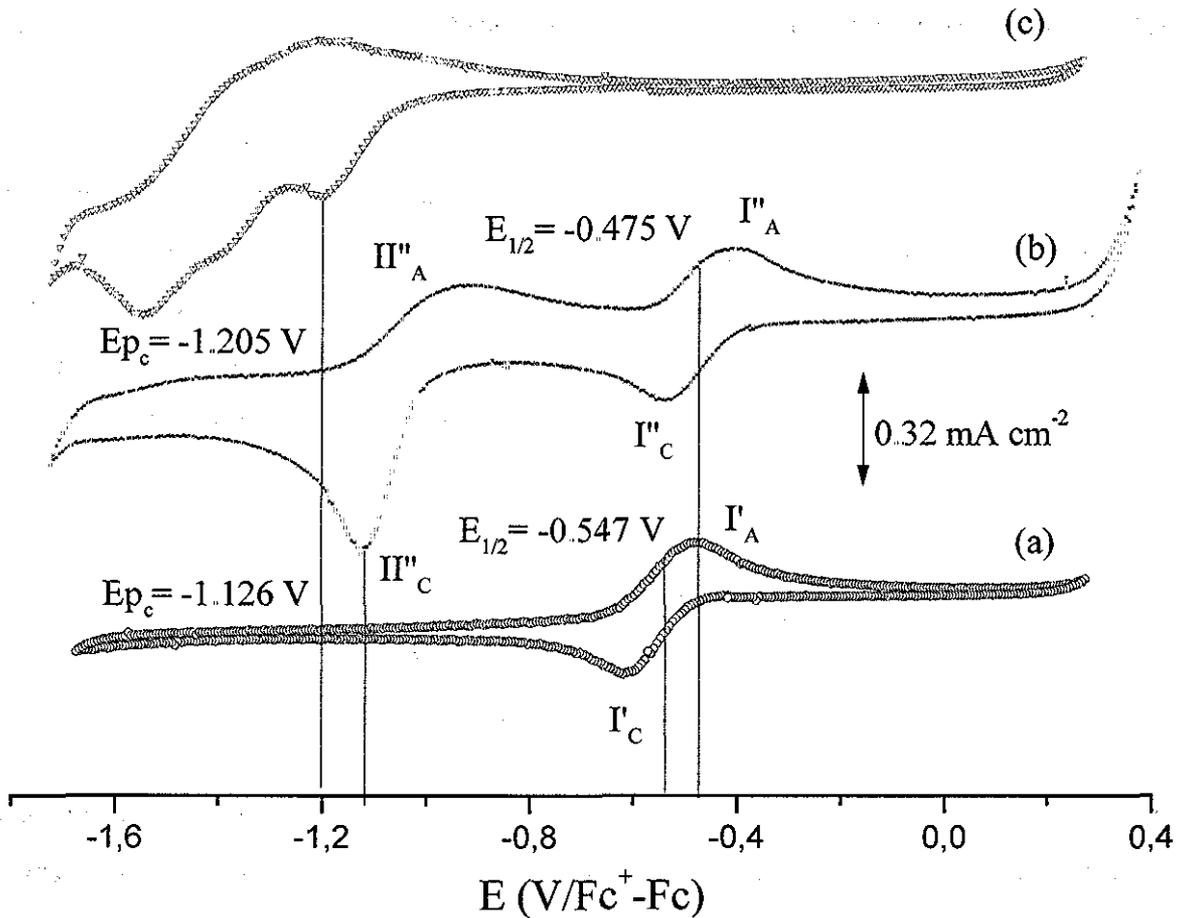
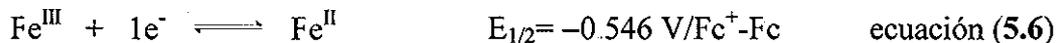


Figura 5.4 Voltamperometrías cíclicas típicas obtenidas en disolución etanólica de LiCl 0.1 M sobre electrodo de Pt^o (0.0314 cm²) a 100 mV s⁻¹. El barrido de potencial se inicia en E_{f=0}, para diferentes disoluciones: (a) -○-[Fe(DMSO)₆](NO₃)₃, 10⁻³ M (b) -*- mezcla de L_A•3HCl y [Fe(DMSO)₆](NO₃)₃, 10⁻³ M cada uno y (c) -▽-L_A•3HCl, 10⁻³ M

Con la información anterior es posible sugerir la presencia de una reacción química posterior a la reacción electroquímica (mecanismo EC), se propone que dicha reacción sea consecuencia de un cambio en la esfera de coordinación entre el Fe(II) y el Fe(III), sin embargo el estudio detallado de este sistema no es el objetivo del presente trabajo.

La especie de Fe(III) que predomina en la disolución sufre una reacción electroquímica que puede representarse en la siguiente ecuación:



El valor de potencial de media onda (E_{1/2}) para el par redox Fe(III)/Fe(II) en las condiciones empleadas para la medición es de E_{1/2} = -0.546 V/Fc⁺-Fc.

5.1.3 ELECTROQUÍMICA DE UNA MEZCLA ESTEQUIOMÉTRICA DE $L_A \cdot 3HCl$ CON $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$

Con base en la asignación para las señales que presenta el ligante y la sal de Fe(III) por separado, se procedió a la realización del estudio electroquímico en 5 mL de electrolito soporte con una mezcla equimolecular en concentración 10^{-3} M (5 μ mol) del ligante $L_A \cdot 3HCl$ y de la sal $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$. Se obtienen los voltamperogramas iniciando el barrido de potencial primero en sentido positivo y después en sentido negativo, cuidando conservar las mismas condiciones experimentales que en los casos anteriores. En la figura 5.4(b) se muestra el voltamperograma obtenido para esta disolución cuando se inicia el barrido de potencial en sentido negativo, se observan dos señales de reducción (I''_C , II''_C), cuyos potenciales de pico catódico son $E_{pC} = -0.540$ y $E_{pC} = -1.126$ V/Fc⁺-Fc respectivamente. El valor de densidad de corriente de pico asociada a la señal I''_C es aproximadamente 3 veces menor que el de II''_C . Cuando se alcanza el potencial de inversión en el barrido de potencial en sentido inverso, se describen dos señales de oxidación (II''_A y I''_A), con valores de potencial de pico anódico de $E_{pA} = -0.913$ y $E_{pA} = -0.401$ V/Fc⁺-Fc respectivamente.

Se realiza un estudio a diferentes potenciales de inversión (E_{λ}) para el sistema redox I'' y se demuestra que la señal de oxidación I''_A está asociada a la señal de reducción I''_C . Del mismo modo se determina que la señal II''_A está asociada a la señal II''_C .

Las señales I''_C y I''_A aparecen en la zona de potencial cercana al potencial de media onda del sistema Fe(III)/Fe(II), por esta razón se realiza el estudio de la media suma de potenciales de pico $(E_{pC} + E_{pA})/2$ para las señales I''_C y I''_A , en función del logaritmo de la velocidad de barrido ($\log v_B$) y se observa un comportamiento constante en el valor de $(E_{pC} + E_{pA})/2$, determinando así el valor de $E_{1/2} = -0.475$ V/Fc⁺-Fc. Se analizan los valores de densidad de corriente de pico anódico y catódico (j_{pA} , j_{pC}) como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v_B^{1/2}$) para las señales I''_A - I''_C y se observa que tanto j_{pC} como j_{pA} se ajustan al comportamiento lineal con $v_B^{1/2}$, aunque j_{pA} presenta una disminución importante en el valor de la pendiente, comparada con la pendiente obtenida en el caso de j_{pC} . Adicionalmente se realizan estudios para determinar el aspecto de la función

voltamperométrica ($j_p \cdot v_B^{1/2}$ vs $\log v_B$) para este sistema y se observa un incremento de la función voltamperométrica a velocidades de barrido altas para el pico de reducción, en el caso j_{pA} el incremento es menor comparado con j_{pC} . Para completar la caracterización se realiza el estudio de la diferencia de potenciales de pico anódico-catódico (ΔE_{pC-A}) en función del ($\log v_B$), los resultados muestran que la diferencia va en aumento con la velocidad de barrido (v_B). En valores de velocidad de barrido de 100 mV/s la diferencia es de $\Delta E_{pC-A}=0.138$ V y dicho valor se encuentra por encima del valor esperado para un sistema rápido (0.058 V). Comparando las figuras 5.4(a) y 5.4(b) es posible establecer que el sistema Fe(III)/Fe(II) es responsable de las señales I''_A y I''_C por la similitud en los valores de potencial que presenta con las señales I'_A y I'_C, así como la forma de las mismas.

Con la información anterior es posible establecer que el valor de potencial de media onda es de $E_{1/2} = -0.475$ V/Fc⁺-Fc para el nuevo par redox FeL_A³⁺/FeL_A²⁺, y se sugiere que el producto de la oxidación de Fe(II) sufre una reacción química acoplada.

La información obtenida para el sistema Fe(III)/Fe(II) en ausencia y en presencia de ligante (L_A), permite establecer que el comportamiento de la cinética de transferencia electrónica para ambos casos es muy similar, por lo que se atribuye la diferencia de $E_{1/2}$ a la formación del complejo de Fe(III) con L_A. La comparación de los voltamperogramas del ligante solo {figura 5.4(c)} y en presencia de Fe(III) {figura 5.4(b)} coincide con el planteamiento, ya que no es posible observar las tres señales de reducción iniciales del ligante. La reacción de complejación inicial puede explicar la formación del complejo propuesto, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Con base en lo anterior, la formación el compuesto FeL_A³⁺ aumenta la acidez de los protones localizados en el ligante dando como producto un ácido fuerte en disolución con una concentración tres veces mayor que la concentración del compuesto, lo que explica la aparición del pico II''_C en la figura 5.4(b).

Para comprobar este planteamiento se realizó el estudio de voltamperometría cíclica de una disolución de HCl 0.0040 M en 5 mL de electrolito soporte (20 μmol). En la figura 5.5(a) se muestra el voltamperograma cíclico obtenido cuando el barrido de potencial se inicia en

sentido negativo, en él se observa una señal de reducción ($\text{II}^{\text{III}}_{\text{C}}$) en un potencial de pico de $E_{\text{pC}} = -1.126 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$ con una densidad de corriente de $j_{\text{pC}} = 0.67 \mu\text{A cm}^{-2}$ y su correspondiente señal de oxidación ($\text{II}^{\text{III}}_{\text{A}}$) en un potencial de $E_{\text{pA}} = -0.913 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$ con una intensidad de $j_{\text{pA}} = 0.33 \mu\text{A cm}^{-2}$. Las señales observadas se asignan a la reducción del protón y la correspondiente oxidación del producto formado, que en este caso es hidrógeno ($\text{H}_2(\text{g})$). Si se compara la señal $\text{II}^{\text{III}}_{\text{C}}$ obtenida de la reducción de H^+ para HCl en etanol, con la señal $\text{II}^{\text{III}}_{\text{C}}$ obtenida para la mezcla $\text{Fe(III)}-\text{L}_A \cdot 3\text{HCl}$ {figuras 5.5(a) y 5.5(b)}, se observa gran similitud en la forma y los valores de E_{pC} . De acuerdo con la ecuación 5.7, esto nos lleva a concluir sobre la formación del compuesto de coordinación entre Fe(III) y L_A , con la consecuente liberación de los tres protones ácidos del ligante en forma de HCl.

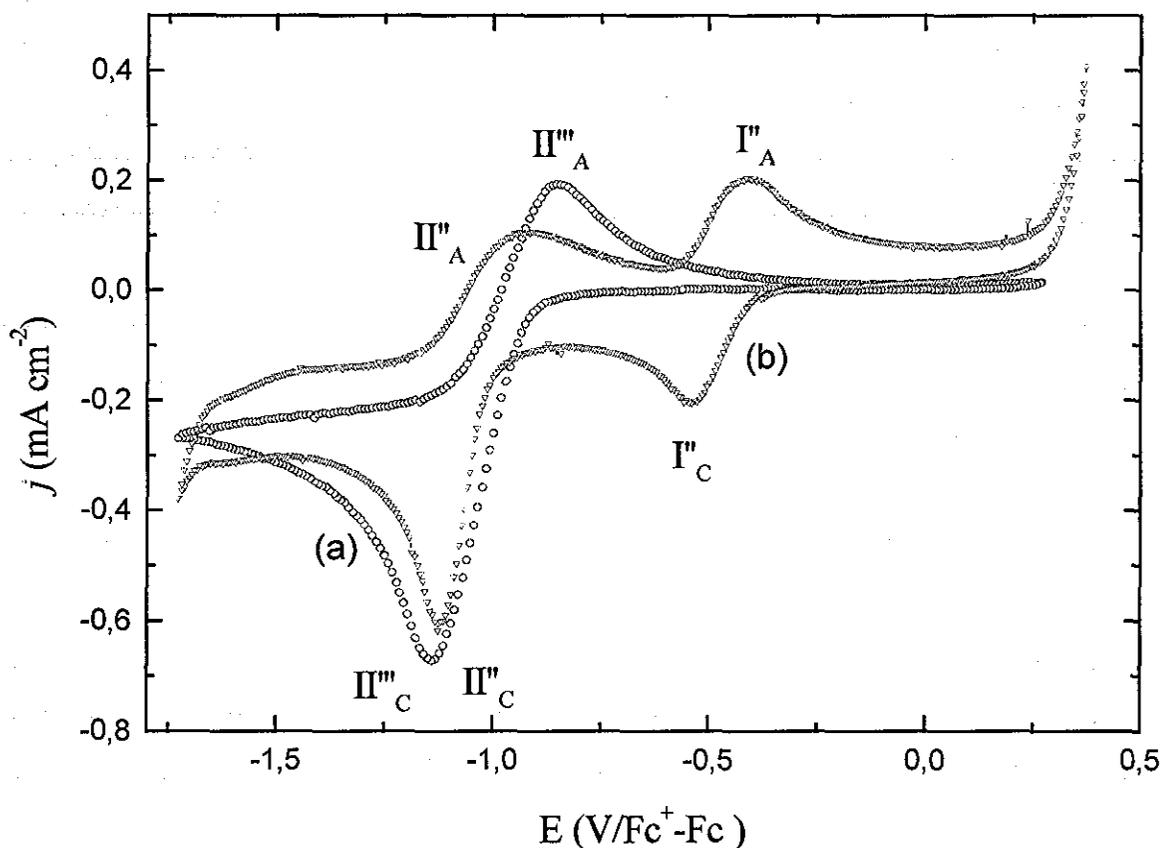


Figura 5.5 Voltamperometrias cíclicas obtenidas en disolución etanólica de LiCl 0.1 M , sobre electrodo de Pt° (0.0314 cm^2) a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia en $E_{\text{f}}=0$, para diferentes disoluciones: (a) $-\circ-$ HCl , $4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ y (b) $-\nabla-$ mezcla de $\text{L}_A \cdot 3\text{HCl}$ y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ 10^{-3} M cada uno

Por las razones discutidas previamente se establece que la nueva especie en disolución es el complejo de Fe(III) con L_A (FeL_A^{3+}), de tal manera que la nueva especie que predomina en disolución sufre una reacción electroquímica de reducción (I''_C) descrita por la siguiente ecuación:

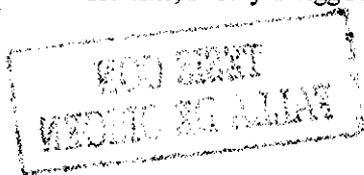


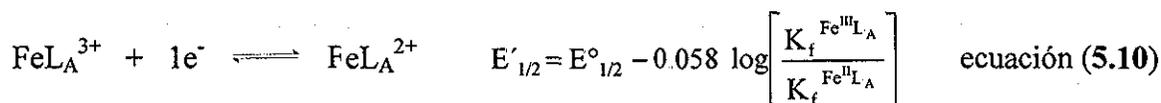
en consecuencia la reacción electroquímica para la señal II''_C se lleva a cabo según la ecuación:



Aunque queda por confirmar que la especie que se forma al electrodo después de la reducción es el compuesto FeL_A^{2+} es posible determinar la diferencia de potenciales de media onda para el sistema Fe(III)/Fe(II) en ausencia y presencia de L_A es de $\Delta E_{1/2} = 0.076 \text{ V}$. El desplazamiento hacia potenciales más positivos posiblemente sea debido a que el complejo de L_A con Fe(II) presenta una constante de estabilidad mayor que con Fe(III). En el sistema Fe(III)/Fe(II) el estudio de este efecto se realizó variando el efecto aceptor π del ligante y analizando los efectos sobre el $E_{1/2}$ en diferentes compuestos.¹ El desplazamiento del potencial de media onda para el sistema se explica si se considera este efecto del ligante en el compuesto. La presencia en el ligante de aceptores π fuertes (2 anillos piridínicos), provoca que el ion metálico central sea capaz de soportar una mayor densidad electrónica dado el efecto cooperativo de este tipo de ligantes, por esta razón se espera que los compuestos de coordinación con estados de oxidación menores, presenten constantes de formación (K_f) mayores. De acuerdo con la ley de Nernst es posible predecir el nuevo potencial de media onda, para un sistema en el que ambas especies del par redox, forman compuestos de coordinación estables. En la ecuación 5.10 se describe dicha dependencia:

¹ Howker, P. N. y Twigg M. V; *Comprehensive in Inorganic Chemistry*, 1981, 44.1.





donde $E^\circ_{1/2}$ corresponde al potencial de media onda condicional del par redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, en medio 0.1 M de cloruros y en ausencia de ligante (L_A). De esta manera los valores de $E_{1/2}$ para las ecuaciones 5.6 y 5.8 permiten determinar que:

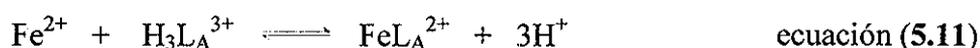
$$\frac{K_f^{\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}_A}}{K_f^{\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_A}} = 10^{0.95}$$

Es importante mencionar que bajo las condiciones de estudio (temperatura ambiente, etanol, atmósfera de N_2), el compuesto FeL_A^{3+} es estable en disolución, sin embargo, se intentaron diferentes métodos para separarlo como producto sólido sin resultados satisfactorios. El planteamiento que se expresa en la ecuación 5.10, sugiere que el complejo FeL_A^{2+} que se genera electroquímicamente es estable en disolución, por esta razón es importante el estudio de la mezcla $L_A \cdot 3\text{HCl}$ con una sal de $\text{Fe}(\text{II})$. Con esto sería posible corroborar lo que se plantea en dicha ecuación.

5.1.4 ELECTROQUÍMICA DE UNA MEZCLA ESTEQUIOMÉTRICA DE $L_A \cdot 3\text{HCl}$ CON FeCl_2

Para realizar el estudio electroquímico que compruebe la formación del complejo FeL_A^{2+} se obtienen los voltamperogramas para una disolución que contiene FeCl_2 y $L_A \cdot 3\text{HCl}$ en concentración 10^{-3} M cada uno, cuando el barrido de potencial se inicia tanto en sentido negativo como en sentido positivo. En el voltamperograma de la mezcla que inicia el barrido de potencial en sentido negativo {figura 5.6(a)}, se observa sólo una señal de reducción (II^{C}) en un potencial de pico catódico $E_{pC} = -1.138 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$. Cuando se completa el ciclo del barrido, se observan señales de oxidación (II^{A} y I^{A}) cuyos valores de potencial de pico anódico son $E_{pA} = -0.869$ y $E_{pA} = -0.361 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$, además de una señal de reducción (I^{C}) en $E_{pC} = -0.497 \text{ V}$. Al igual que en la figura 5.5(b), se observa el mismo número de señales con valores de potenciales de pico muy similares. En el inicio del barrido de potencial en sentido

negativo, entre -0.541 y -0.886 V/Fc⁺-Fc, los valores de densidad de corriente son cercanos a cero, lo cual es indicativo de la ausencia de reacciones de reducción, confirmando que la concentración inicial de Fe(III) es nula, es decir, que inicialmente sólo existe Fe(II) en disolución. Para comprobarlo se obtiene el voltamperograma iniciando el barrido de potencial en sentido positivo {figura 5.6(b)} y desde el inicio se observa la señal de oxidación (I_A'') correspondiente a la oxidación electroquímica del Fe(II) en disolución a valores de E_{pA}' = -0.384 V/Fc⁺-Fc. En ambos casos, {figuras 5.6(a) y 5.6(b)} las señales (II_C'' y II_A'') se asignan a la reducción de H⁺ y la correspondiente oxidación del producto formado H_{2(g)}, de acuerdo con la ecuación 5.9. La presencia de la especie H⁺ obedece al planteamiento realizado en la ecuación 5.7, en este caso en particular la reacción de formación del complejo que se verifica se establece según la ecuación 5.11.



De esta manera las señales (I_C'' y I_A'') se explican por las reacciones electroquímicas que el par redox FeL_A³⁺/FeL_A²⁺ presenta. Las ecuaciones 5.8 y 5.10 describen el planteamiento establecido.

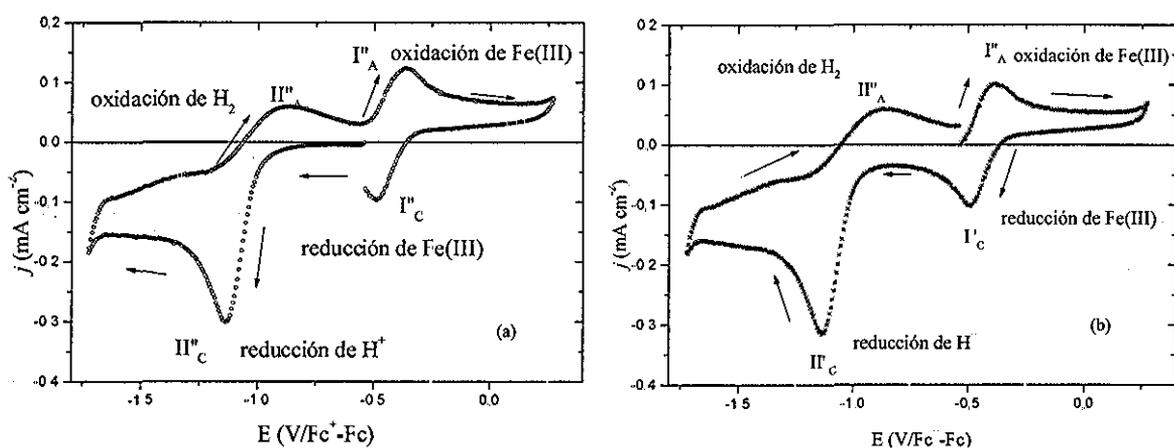


Figura 5.6 Voltamperometrías cíclicas obtenidas para una mezcla de L_A 3HCl y FeCl₂ 10⁻³ M cada uno, en disolución etanólica de LiCl 0.1 M sobre electrodo de Pt^o (0.0314 cm²) a 100 mV s⁻¹. El barrido de potencial se inicia en E_{f=0}, en direcciones diferentes: (a) -o- dirección negativa y (b) -*-* dirección positiva

Con la experiencia anterior se demuestra que también el compuesto FeL_A^{2+} es estable en disolución en ausencia de oxígeno gaseoso, que no sufre cambios en el estado de oxidación inicial y que el ligante se desprotona completamente debido a la formación del compuesto mencionado, dando origen a la formación de un ácido fuerte en disolución.

Con base a la descripción anterior, es posible establecer que las especies FeL_A^{3+} y FeL_A^{2+} son estables en disolución con altos niveles de acidez. Esta conclusión es de gran importancia dado que no existen informes de compuestos de coordinación de Fe(III) y Fe(II) con L_A y resulta una alternativa interesante para el estudio de dichos compuestos. La disponibilidad de la sexta posición permite considerar su empleo en procesos catalíticos como pares redox en fase homogénea.

5.1.5 Electroquímica de la neutralización de una mezcla de $L_A \cdot 3\text{HCl}$ y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$

Durante la reacción de síntesis se realiza la neutralización del triclorhidrato del ligante, por esta razón se procedió a realizar un conjunto de experiencias con 5 mL de una mezcla equimolecular de metal-ligante en concentración 10^{-3} M (5 μmol), a la cual se añaden cantidades sucesivas de una disolución $[\text{LiEtO}]=0.10$ M de etóxido de litio. En la figura 5.7 se muestran los voltamperogramas de la mezcla inicial y después de realizar adiciones de 60 y 120 μL (6 y 12 μmol) de LiEtO, en todos los casos el barrido de potencial se inicia en sentido negativo.

En los voltamperogramas obtenidos se observa que la curva inicial muestra señales previamente descritas. Cuando se añade la base a la disolución se observa que las señales de reducción I''_C y II''_C disminuyen a medida que se incrementa la cantidad de base añadida, siendo más importante la disminución para la señal II''_C . Adicionalmente se observa una señal de oxidación (I''_{A2}) correspondiente a la formación de una nueva especie en disolución, que aparece en un potencial de pico anódico de $E_{pA} = -0.351 \text{ V}/F_c^+ - F_c$. Los valores de densidad de corriente para algunas señales cambian con el incremento en la cantidad de base añadida, en el caso de la señal de oxidación I''_{A2} aumenta, mientras que para las señales ($I''_C - I''_A$) correspondientes al par $\text{FeL}_A^{3+}/\text{FeL}_A^{2+}$ disminuye. Los cambios en los valores de densidad de corriente en la señal II''_C pueden explicarse por el consumo de la

especie H^+ durante la neutralización. El valor de potencial de pico medido es más positivo con respecto al sistema FeL_A^{3+}/FeL_A^{2+} , por esta razón la nueva señal I''_{A2} sugiere la formación de una especie más estable bajo las nuevas condiciones de acidez. Sin embargo la información obtenida no es suficiente para proponer características de la nueva especie, por lo que es necesario obtener las voltamperometrías cíclicas de las mismas disoluciones con adiciones de etóxido de litio, esta vez iniciando el barrido de potencial en sentido positivo.

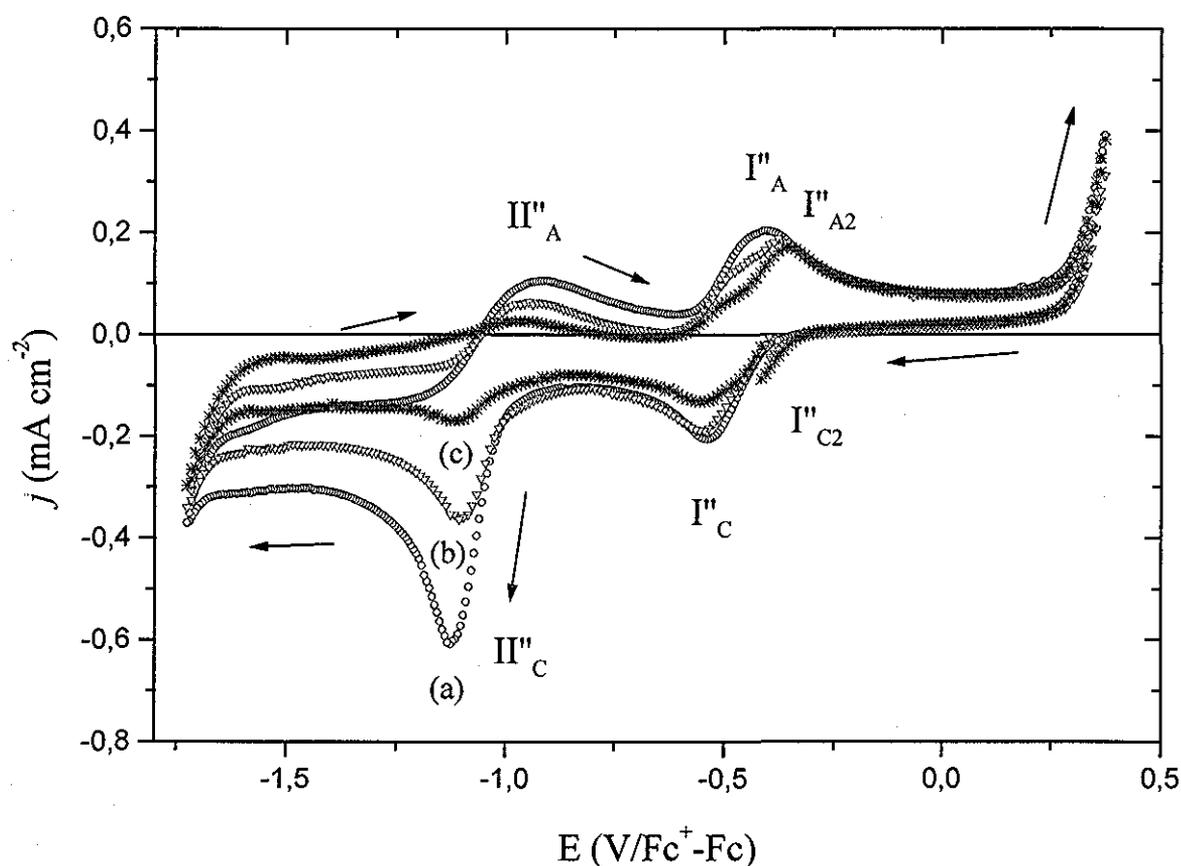


Figura 5.7 Voltamperometrías cíclicas típicas obtenidas para una mezcla de $5.0 \mu\text{mol}$ de $L_A \cdot 3\text{HCl}$ y $5.0 \mu\text{mol}$ de Fe(III) en disolución etanólica de LiCl 0.1 M sobre electrodo de Pt^0 (0.0314 cm^2) a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia en sentido negativo desde $E_{j=0}$, cuando se añaden diferentes cantidades de etóxido de litio (LiEtO): (a) $-\circ-$ 0.0 ; (b) $-\nabla-$ 6.0 ; (c) $-\ast-$ $12.0 \mu\text{mol}$

En la figura 5.8 se muestran los voltamperogramas para 0 , 6 y $12 \mu\text{mol}$ de LiEtO añadido a la mezcla de $L_A \cdot 3\text{HCl}$ y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ en electrolito soporte. Al igual que en la figura 5.7 se observan cambios en la densidad de corriente para las señales I''_C y II''_C con el

incremento en la cantidad de base añadida. Sin embargo los registros obtenidos de esta manera revelan la generación de una señal de oxidación I''_{A2} con el cambio de acidez en el medio, mientras mayor es la cantidad de base añadida mayor es la magnitud de la densidad de corriente de la señal II''_{A2} . Cabe hacer notar que en el voltamperograma obtenido para 0 μmol de LiEtO añadidos, no se observan señales de oxidación de Fe(II) en el intervalo de potencial de -0.35 a 1.00 $\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$, confirmando que inicialmente sólo existe Fe(III) en solución (especie FeL_A^{3+}).

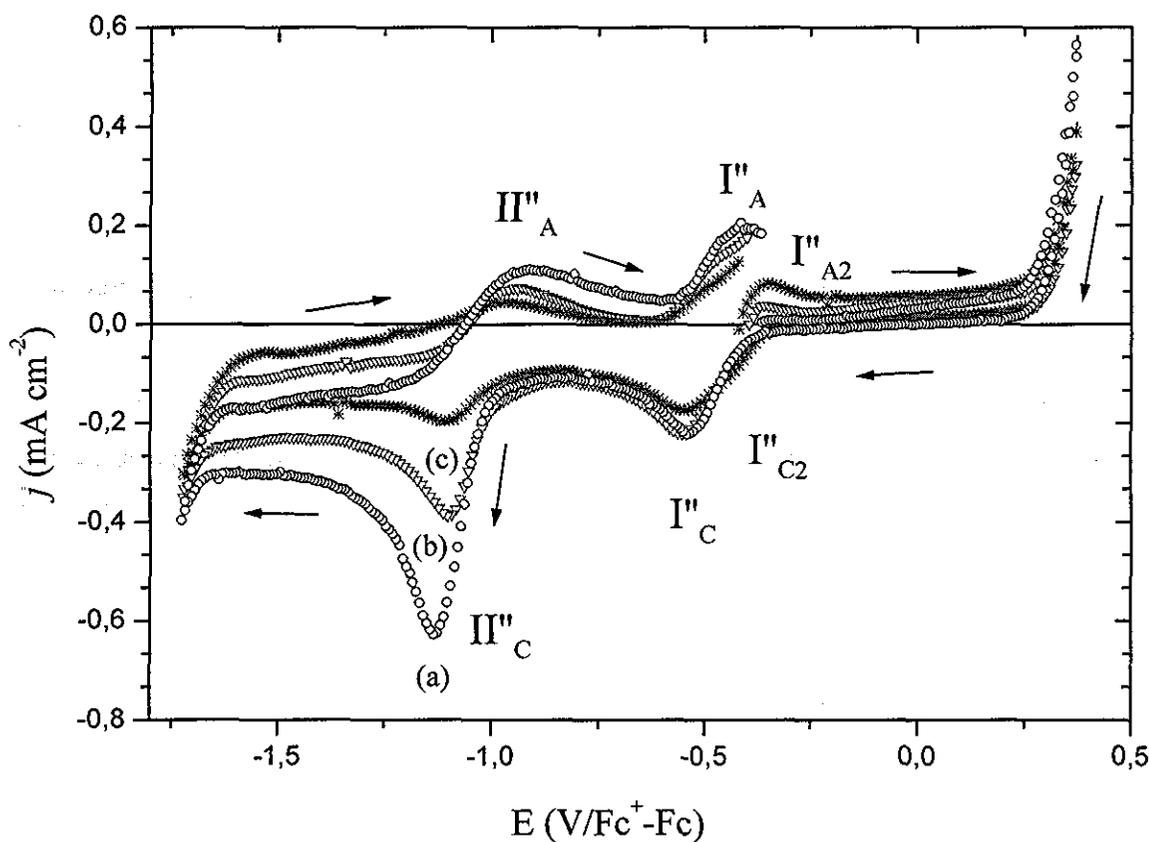
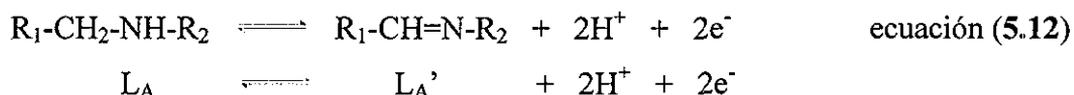


Figura 5.8 Voltamperometrías cíclicas típicas obtenidas para una mezcla de $5.0 \mu\text{mol}$ de $\text{L}_A \cdot 3\text{HCl}$ y $5.0 \mu\text{mol}$ de Fe(III) en disolución etanólica de LiCl 0.1 M sobre electrodo de Pt^0 (0.0314 cm^2) a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia en sentido positivo desde $E_{f=0}$, cuando se añaden diferentes cantidades de etóxido de litio (LiEtO): (a) $-\circ-$ 0 ; (b) $-\nabla-$ 6.0 ; (c) $-*-$ $12.0 \mu\text{mol}$

Dado que el estudio se realiza en una atmósfera inerte en ausencia de oxígeno y sólo existe en la disolución el compuesto FeL_A^{3+} y LiCl en etanol, se plantea que el responsable de la reducción sea L_A a través de una reacción redox intramolecular. Los antecedentes en la

literatura describen muchos casos de formación de iminas (oxidación) en compuestos de coordinación con este tipo de ligantes, con una consecuente reducción del ión metálico. Para explicar el proceso global es necesario hacer las siguientes consideraciones:

a) La oxidación del ligante es un proceso que requiere de 2 electrones, en la siguiente ecuación se expresa la forma general de la reacción:



b) Por otro lado la reacción de reducción de la especie Fe(III) es un proceso mono electrónico que puede escribirse de la siguiente forma:



c) La reacción que explica el proceso global de la neutralización debe considerar entonces que la especie FeL_A^{3+} contiene a la especie oxidante (Fe^{III}) y al reductor (L_A) y que la estequiometría de la reacción es de 2:1 respectivamente, de esta manera la forma general de la reacción redox intramolecular puede representarse de acuerdo con la siguiente ecuación:



La ecuación anterior describe una reacción de dismutación* que es similar a la informada en trabajos previos,² y justifica satisfactoriamente los cambios observados. Así mismo, demuestra que el equilibrio se desplaza hacia la formación de especies de Fe(II) cuando la concentración de H^+ disminuye (neutralización), además explica la transformación de la especie Fe(III) que da origen a dos nuevas especies de Fe(II). Para confirmar el planteamiento se añade un ligero exceso de LiEtO (18 μmol) con respecto a la cantidad de

* De acuerdo con la clasificación de Krumholz, P. y Li Chum H.; *Inorg. Chem.* 1974, 13, 519; referencia 26.

² Diamond, S. E.; Tom, G. M. y Taube H.; *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 2661.

H^+ inicial (15 μmol) y se obtienen los voltamperogramas en las mismas condiciones de trabajo. Al revisar el inicio del barrido de potencial en el voltamperograma obtenido en sentido negativo {figura 5.8(a)}, no es posible observar señales de reducción en el intervalo de -0.40 a -1.00 V/ Fc^+-Fc , posteriormente los barridos en sentido inverso muestran sólo dos señales, una de oxidación I''_{A2} y una de reducción I''_{C2} . La ausencia de señales de reducción en el inicio del barrido confirma la hipótesis planteada en la ecuación 5.14 para la transformación cuantitativa del FeL_A^{3+} inicial. Cuando se obtiene el voltamperograma iniciando el barrido de potencial en sentido positivo {figura 5.9(b)}, también se observan dos señales (I''_{A2} , I''_{C2}) al igual que en la figura 5.9(a), en este caso la señal de oxidación I''_{A2} , presenta un incremento importante en el valor de densidad de corriente y por la características de ambos registros {5.9(a) y 5.9(b)} se demuestra que, en estas condiciones solo existe en disolución Fe(II).

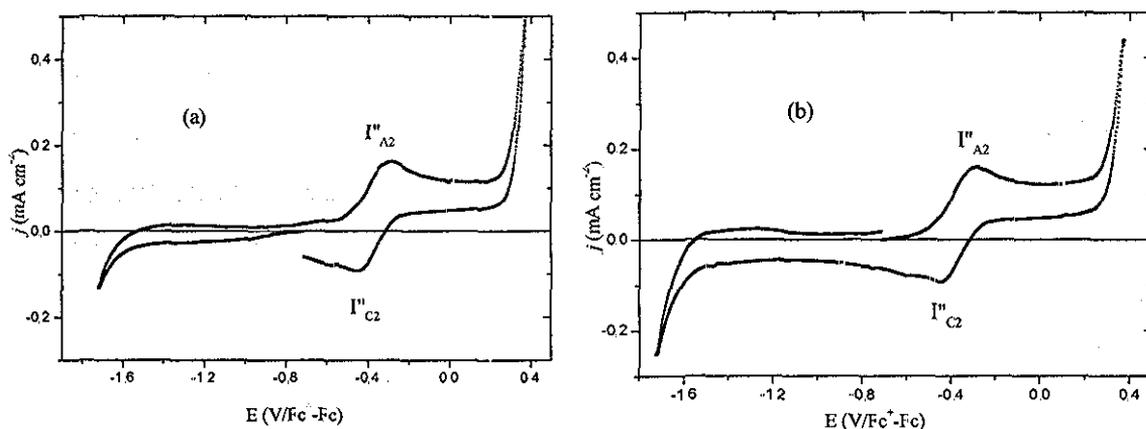


Figura 5.9 Voltamperometrías cíclicas típicas obtenidas para una mezcla de 5.0 μmol de $\text{L}_A\text{-3HCl}$ y 5.0 μmol de Fe(III) cuando se añaden 18 μmol de LiEtO, en disolución etanólica de LiCl 0.1 M sobre electrodo de Pt° (0.0314 cm^2) a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia desde $E_{f=0}$, en diferentes direcciones: (a) -o- negativo; (b) -*- positivo

Con la información presentada es posible concluir que la disminución de la señal I''_C es consecuencia de la neutralización de los protones formados como producto de la reacción de complejación (ecuación 5.11). Simultáneamente la desaparición de la señal de reducción de Fe(III), en conjunto con las señales de oxidación observadas, comprueban que el compuesto FeL_A^{3+} , se transforma químicamente en dos nuevas especies de Fe(II) a través de un proceso redox en disolución. El par redox responsable de las señales I''_A y I''_C es $\text{FeL}_A^{3+}/\text{FeL}_A^{2+}$ y el

proceso electroquímico está descrito por la ecuación 5.8. Las señales I''_{A2} y I''_{C2} se explican por la formación de la nueva especie $FeL'_A{}^{3+}$, el proceso electroquímico de oxidación se describe en la siguiente ecuación:



En la nueva especie $FeL'_A{}^{2+}$, L'_A representa L_A oxidado (con el grupo imina presente, $-C=N-$). La reacción de dismutación* (ecuación 5.14) es un proceso redox intramolecular de la especie $FeL'_A{}^{3+}$. De acuerdo con las ecuaciones 5.8 y 5.15 los valores de potencial de media onda para los pares redox que resultan de la dismutación* tienen valores muy cercanos, esto explica el ancho de la señal y la observación de un solo pico para ambas especies, $FeL'_A{}^{2+}$ y $FeL'_A{}^{3+}$, en el voltamperograma de la figura 5.8(b).

Con base en lo anterior, se establece que el incremento en el valor de potencial de media onda que se observa para los productos finales, se explica principalmente por el aumento en el carácter de aceptor π fuerte del nuevo ligante (L'_A) generado a partir de la modificación estructural del mismo. De esta manera es posible determinar que $FeL'_A{}^{3+}$ es el precursor de $FeL'_A{}^{2+}$ a través de una reacción de dismutación* (ecuación 5.14), favorecida a pH neutro y ligeramente alcalinos. El compuesto $FeL'_A{}^{2+}$ es el más favorecido termodinámicamente en estas condiciones de acidez.

Para comprobar si el comportamiento electroquímico del compuesto $FeL'_A{}^{2+}$ corresponde al del compuesto $FeL'_C{}^{2+}$ (L'_C =ligante L_C oxidado), se realiza un experimento adicional. En la figura 5.10(b) se muestra el voltamperograma de 5 μmol de $[FeL'_C](B\phi_4)_2$ disueltos en 5 mL de electrolito soporte, $[FeL'_C](B\phi_4)_2$ es el producto final aislado en la síntesis original. Cuando el barrido de potencial se inicia en sentido positivo se observan dos señales de oxidación no reversibles I'''_{A1} y I'''_{A2} cuyos valores de potencial de pico son $E_{pA1}=0.075$ y $E_{pA2}=0.158 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$ respectivamente. La comparación de este voltamperograma con el obtenido para la mezcla neutralizada Fe(III)- L_A {figura 5.9(a)} permite comprobar las grandes diferencias que existen entre los registros. Con la información anterior es posible establecer que el sistema $FeL'_A{}^{3+}/FeL'_A{}^{2+}$ dista mucho de ser el producto final aislado en el

* De acuerdo con la clasificación de Krumholz, referencia 26.

proceso de síntesis $\{[\text{FeL}'_c](\text{B}\phi_4)_2\}$, por lo que deben considerarse como intermediarios en el esquema general de reacción ecuación 5.1.

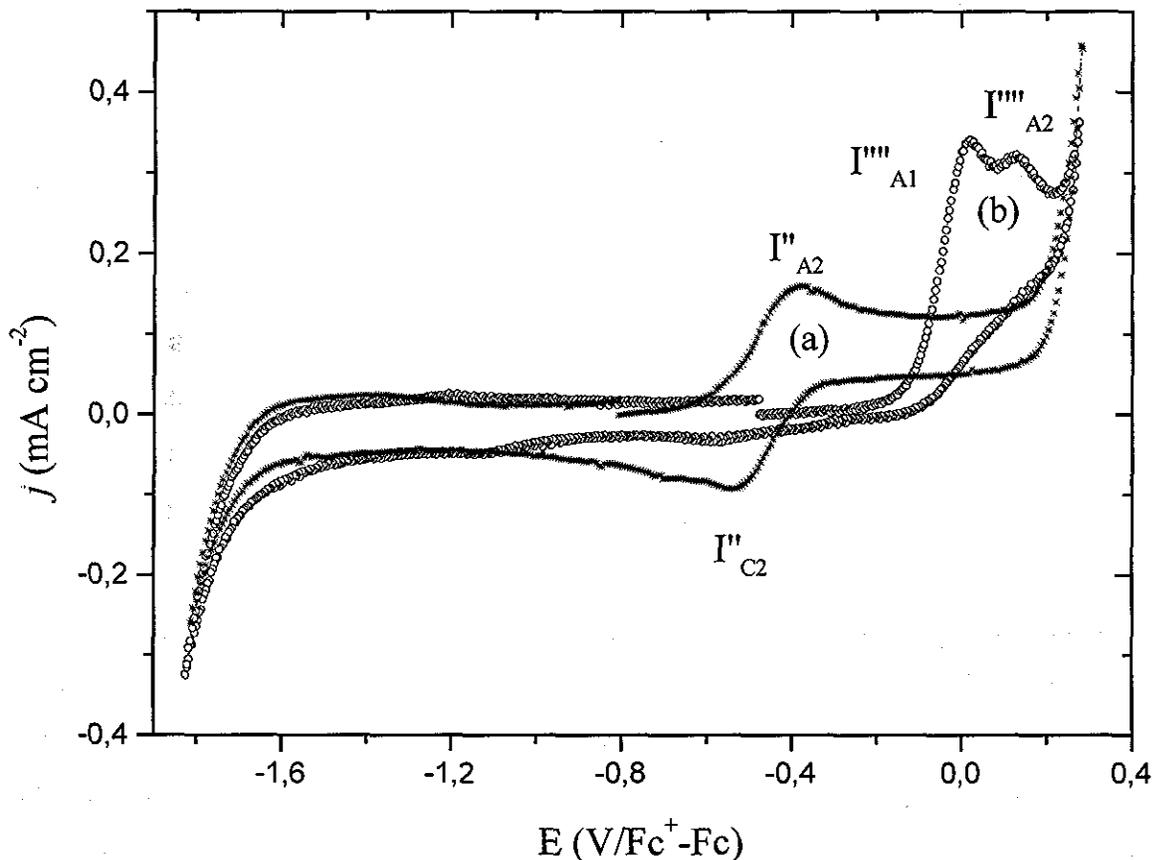


Figura 5.10 Voltamperometrías cíclicas obtenidas en disolución etanólica de LiCl 0.1 M, sobre Pt^o (0.0314 cm²) a 100 mV s⁻¹. El barrido de potencial se inicia en $E_{j=0}$, para diferentes disoluciones: (a) -*- 5.0 μmol de L_A 3HCl, 5.0 μmol de Fe(III) y 18 μmol de LiEtO en 5.0 mL de electrolito soporte y (b) -o- $[\text{FeL}'_c][\text{B}\phi_4)_2$ 10^{-3} M

Considerando que el producto que se obtiene al final de la síntesis presenta un comportamiento electroquímico muy diferente y que los voltamperogramas de la mezcla neutralizada evolucionan con el tiempo, mostrando una gran variedad de señales muy difíciles de explicar, es necesario complementar el presente trabajo con la caracterización electroquímica del sistema Fe(III)/Fe(II) y el ligante de características similares al que se obtiene en el producto mayoritario de la reacción, en este caso L.

En la síntesis del ligante L se parte de la formación *in situ* del cetal del 2 piridilcarboxilaldehído y el ligante neutro L_A en etanol para formar el compuesto L. Esta estrategia de síntesis permite demostrar que L presenta una reactividad similar frente a Fe(III) comparada con la discutida hasta el momento entre Fe(III) y L_A. A continuación se describen los detalles de las experiencias mencionadas. Es importante mencionar que para realizar los experimentos, el nuevo ligante L a diferencia del anterior L_A·3HCl, se emplea en forma neutra. Los resultados que se presentan en el capítulo IV, han demostrado que la reacción entre el Fe(III) y L empleando etanol como disolvente (figura 4.34), se realiza con la participación de una molécula de alcohol, la siguiente ecuación resume el proceso global:



5.1.6 ELECTROQUÍMICA DE UNA DISOLUCIÓN DE FeCl₂ 10⁻³ M, CON ADICIONES DE L

La caracterización electroquímica del sistema se complementa realizando el estudio de voltamperometría cíclica de 5 mL de una disolución 3x10⁻³M (15 μmol) de FeCl₂ en electrolito soporte, a la que se añaden cantidades crecientes de una disolución 0.06M de L. En la figura 5.11 se presentan las voltamperometrías cíclicas obtenidas cuando el barrido de potencial se inicia en sentido positivo, para una disolución inicial de Fe(II) con adiciones de 0, 100, 150, 200 y 250 μL de ligante L (0, 6, 9, 12 y 15 μmol respectivamente). La curva con 0 μmoL de L añadidos muestra señales (I_A, I_C) típicas correspondientes al sistema Fe(II)/Fe(III) en medio 0.1 M de cloruros con un E_{1/2} = -0.530 V/Fc⁺-Fc. Para las adiciones de L diferentes de cero, los voltamperogramas muestran señales que describen la presencia de dos sistemas que cambian su intensidad con la cantidad de L añadido. Un sistema corresponde al par Fe(II)/Fe(III). El otro sistema aparece en E_{1/2} = -0.409 V/Fc⁺-Fc, la señal de oxidación I_A presenta una disminución en el valor de densidad de corriente cuando se aumenta la cantidad de L añadido, adicionalmente se observa que el valor de densidad de corriente para la señal de oxidación I_{A3} se incrementa con la cantidad de L añadido. El valor inicial de densidad de corriente anódica para I_A es igual al valor de densidad de corriente que presenta la señal I_{A3} cuando se añaden 15 μmol de L.

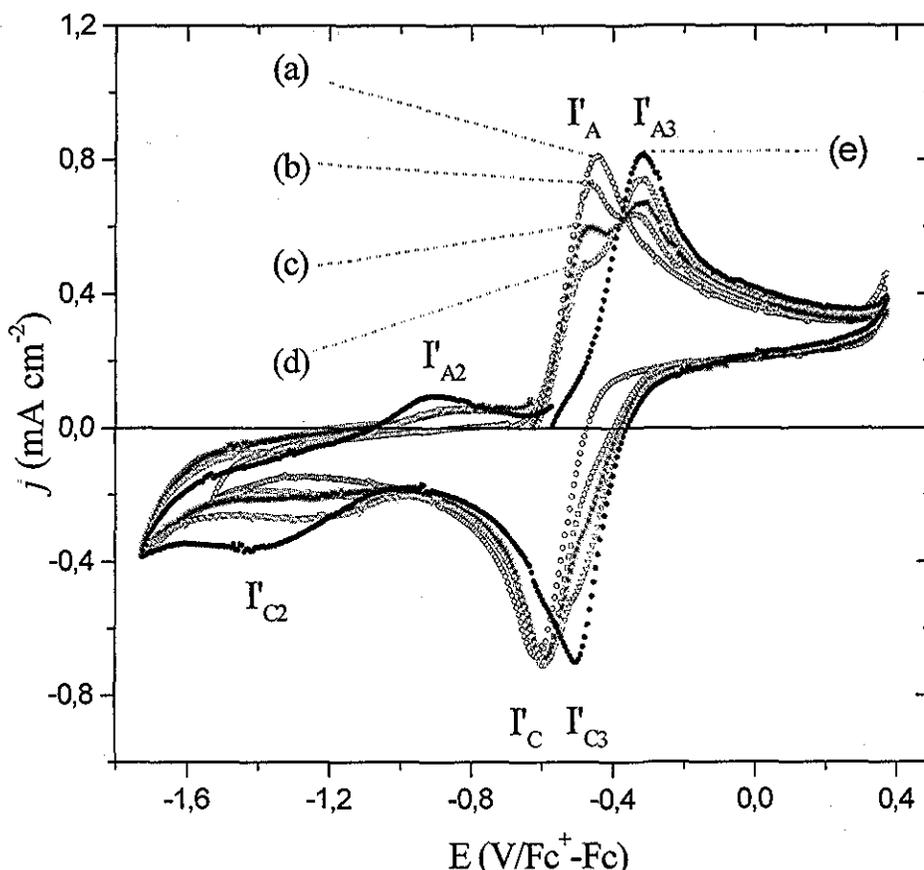
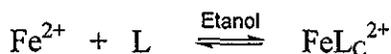


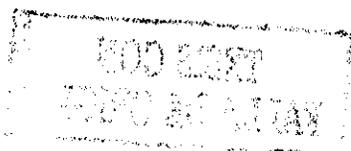
Figura 5.11 Voltamperométrías cíclicas típicas obtenidas para 150 μmol de Fe(III) en 50 mL de disolución etanólica de LiCl 0.1 M sobre electrodo de Pt^o (0.0314 cm²) a 100 mV s⁻¹. El barrido de potencial se inicia en sentido positivo desde $E_{j=0}$, cuando se añaden diferentes cantidades de L: (a) ---o--- 0.0; (b) $\text{---}\square\text{---}$ 3.0; (c) $\text{---}\ast\text{---}$ 6.0; (d) $\text{---}\nabla\text{---}$ 9.0 y (e) $\text{---}\bullet\text{---}$ 15.0 μmol

Se obtienen los voltamperogramas para la disolución de Fe(II) y para las mismas adiciones de L, iniciando el barrido de potencial ahora en sentido negativo, las señales que se observan en la figura 5.12 confirman que en todos los voltamperogramas no existe la señal de reducción para especies de Fe(III) en el intervalo de potencial de -0.500 a -1.100 V.

Ambos sistemas presentan un comportamiento casi reversible y con base a los cambios descritos anteriormente se asigna la señal de $E_{1/2} = -0.409$ V/Fc⁺-Fc al complejo que se forma en disolución entre Fe(II) y L (FeL_C^{2+}). En la siguiente ecuación se presenta la reacción de complejación propuesta:



ecuación (5.17)



La nueva especie en disolución presenta la reacción electroquímica que a continuación se describe:

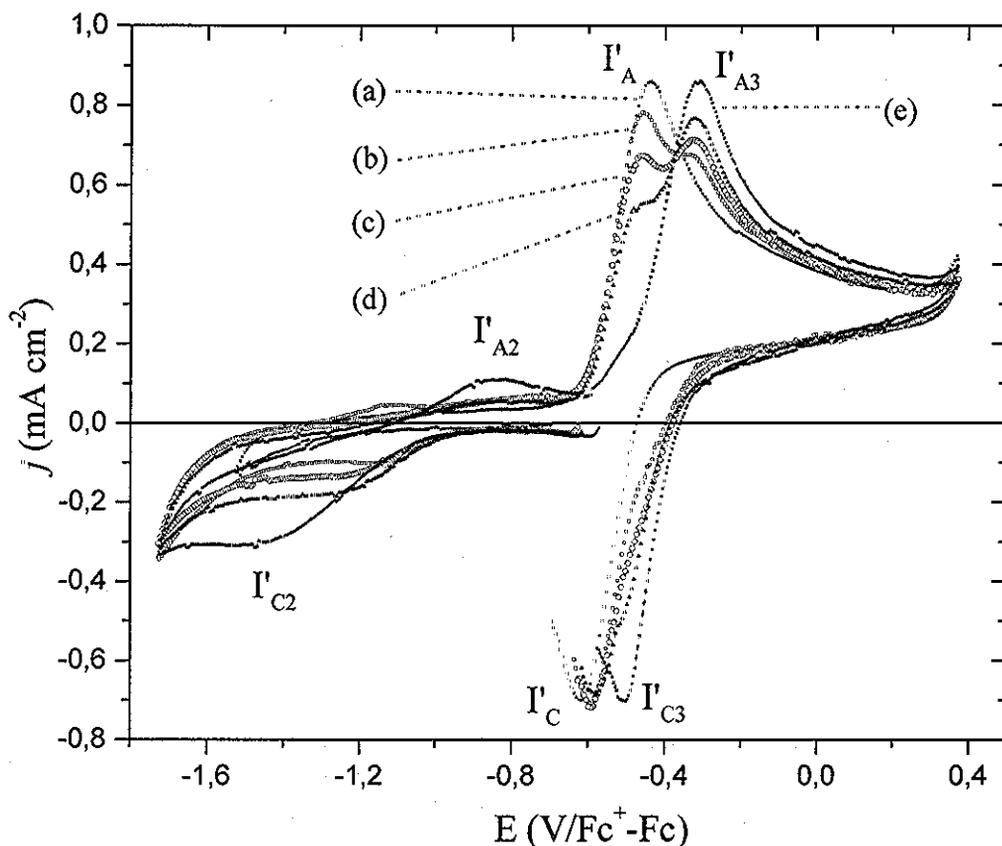
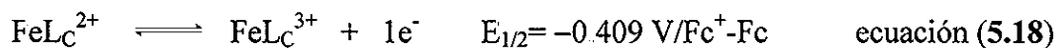


Figura 5.12 Voltamperometrías cíclicas típicas obtenidas para 150 μmol de Fe(III) en 5.0 mL de disolución etanólica de LiCl 0.1 M sobre electrodo de Pt^o (0.0314 cm²) a 100 mV s⁻¹. El barrido de potencial se inicia en sentido negativo desde E_{f=0}, cuando se añaden diferentes cantidades de L: (a) -○- 0.0; (b) -□- 3.0; (c) -* 6.0; (d) -∇- 9.0 y (e) -●- 15.0 μmol

La especie FeL_C^{2+} es una especie estable en las condiciones de estudio y de acuerdo con los resultados obtenidos para los barridos en sentido negativo y las magnitudes en la densidad de corriente anódica de ambas especies, no se observan cambios en el estado de oxidación en la especie inicial Fe^{II}. La diferencia de potenciales de media onda entre el sistema Fe^{III}/Fe^{II} y $\text{FeL}_C^{3+}/\text{FeL}_C^{2+}$ presenta un valor de $\Delta E_{1/2} = 0.121 \text{ V}$, el sistema $\text{FeL}_C^{3+}/\text{FeL}_C^{2+}$ presenta un desplazamiento de potencial hacia valores más positivos. Sin embargo el comportamiento electroquímico del nuevo sistema no explica las señales observadas para el compuesto $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$ {figura 5.8(b)}, por esta razón se realizan las experiencias con L y Fe(III).

WIND ELEC
MEDIO RO ALLAN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.1.7 ELECTROQUÍMICA DE UNA DISOLUCIÓN DE $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ CON L

El estudio electroquímico se realiza con 5 mL de una mezcla equimolecular de concentración 10^{-3} M (5 μmol) de $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ y L en de electrolito soporte. Se obtienen los voltamperogramas iniciando el barrido de potencial en sentido negativo y en sentido positivo. En la figura 5.13(b) se muestra el voltamperograma típico de la mezcla cuando se inicia el barrido de potencial en sentido negativo y se compara con el voltamperograma de una disolución 10^{-3} M de $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ {figura 5.13(a)}.

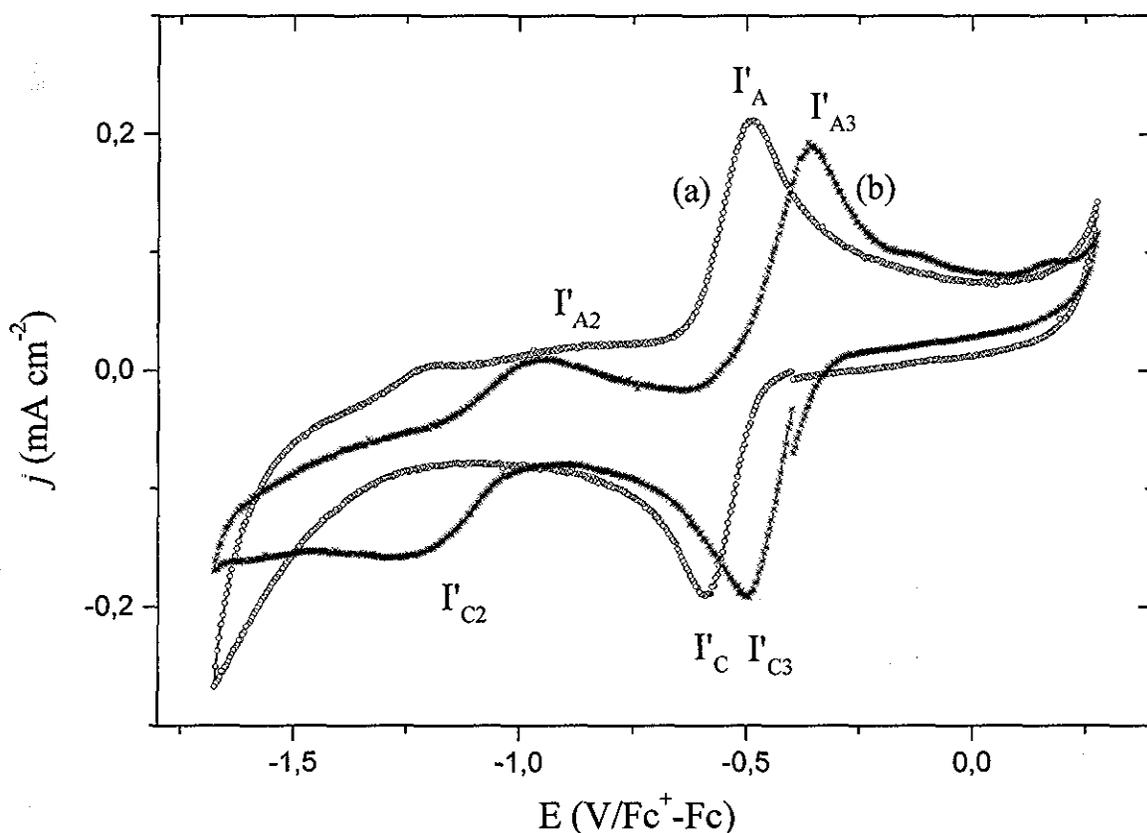


Figura 5.13 Voltamperometrías cíclicas típicas obtenidas para 5.0 μmol de Fe(III) en 5.0 mL de una disolución etanólica de LiCl 0.1 M sobre electrodo de Pt⁰ (0.0314 cm²) a 100 mV s⁻¹. El barrido de potencial se inicia en sentido negativo desde $E_{j=0}$, cuando se añaden diferentes cantidades del ligante L: (a) $\circ-\circ$ 0.0; (b) $-\ast$ 5.0 μmol

El par redox Fe(III)/Fe(II) en ausencia de ligante presenta un valor de $E_{1/2} = -0.530$ V, en la mezcla las señales asignadas al sistema $\text{FeL}_C^{3+}/\text{FeL}_C^{2+}$, ($I'_{A3} - I'_{C3}$), sufren un desplazamiento en el valor de potencial de media onda a $E_{1/2} = -0.428$ V que puede explicarse por la

formación de un compuesto de coordinación entre Fe(III) y L. Con base en los resultados que se muestran y con el antecedente descrito en la ecuación 5.16, es posible determinar que el desplazamiento de potencial observado $\Delta E = 0.102$ V obedece a la formación del complejo FeL_C^{3+} , el equilibrio de formación de este compuesto se describe en la siguiente ecuación:

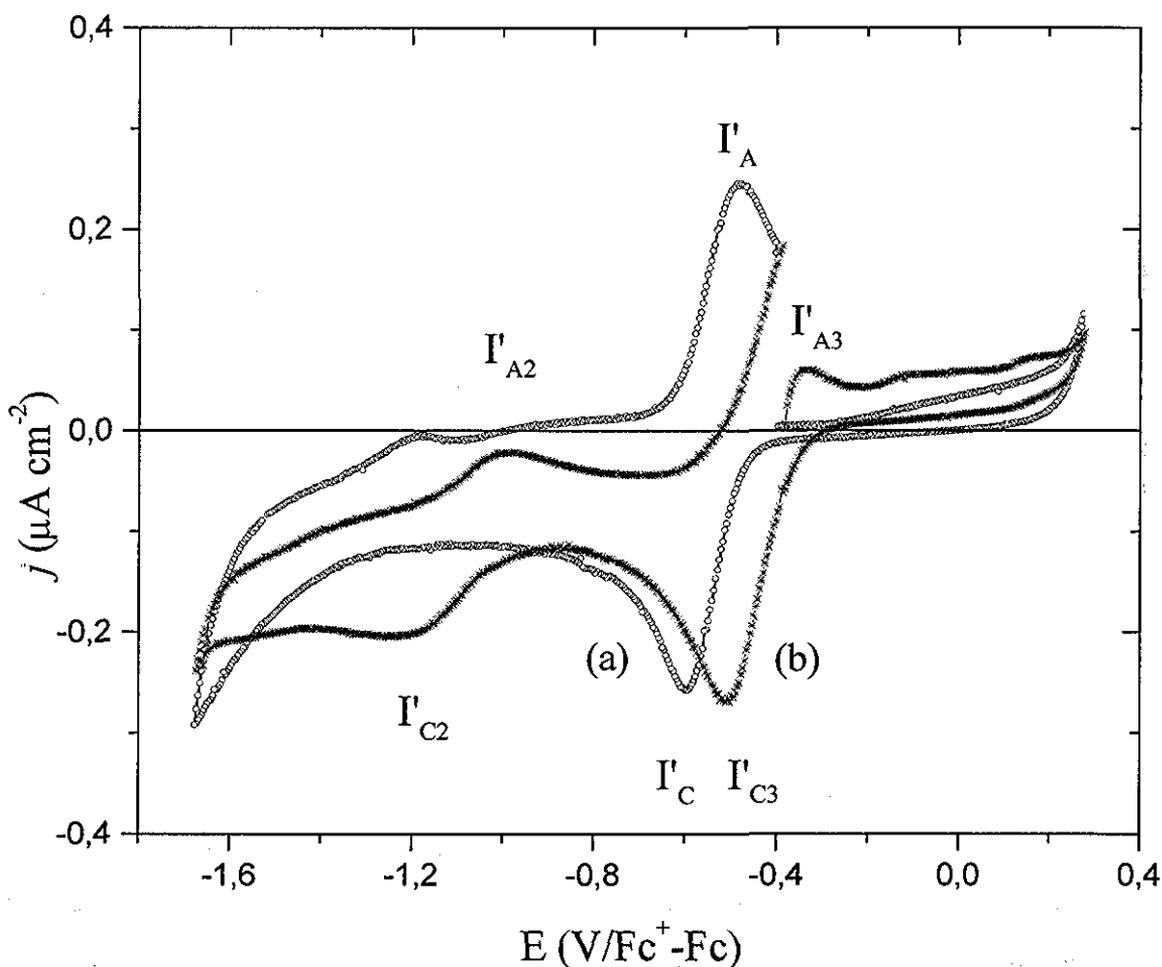


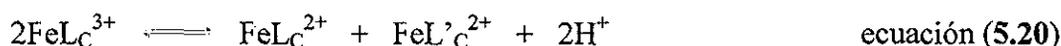
Figura 5.14 Voltamperometrías cíclicas típicas obtenidas para 50 μmol de Fe(III) en 5.0 mL de una disolución etanólica de LiCl 0.1 M sobre electrodo de Pt° (0.0314 cm^2) a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia en sentido positivo desde $E_{f=0}$, cuando se añaden diferentes cantidades del ligante L: (a) $-\circ-$ 0.0; (b) $-*-$ 5.0 μmol

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se obtienen los voltamperogramas iniciando el barrido de potencial ahora en sentido positivo. En la figura 5.14(b) se muestra el voltamperograma típico de la mezcla estequiométrica 10^{-3} M de $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ y L.

Comparando este registro con el anterior se observa una señal de oxidación I'_{A3} que indica la formación de una especie de Fe(II) en disolución. Adicionalmente se observa una señal de reducción I'_{C2} en el potencial de pico de $E_{pC2} = -1.246$ V con su correspondiente señal de oxidación I'_{A2} en $E_{pC2} = -0.976$ V. Cuando se compara el voltamperograma con el obtenido para una disolución 10^{-2} M de $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$, se confirma el desplazamiento del potencial de media onda para el sistema Fe(III)/Fe(II) y la presencia de una especie de Fe(II) es más evidente (señal I'_{A3}), aunque no es del todo claro se plantea la existencia de señales de oxidación adicionales en el intervalo de potencial de -0.10 a 0.2 V.

Con las observaciones descritas en este caso y el planteamiento realizado en la ecuación 5.14, se plantea que la especie FeL_C^{3+} sufre una reacción de dismutación* similar a la que sufre la especie FeL_A^{3+} que involucra una reacción de oxidación del ligante L_C , con la simultánea reducción del Fe(III) a Fe(II). La ecuación que representa esta dismutación* se describe a continuación:



En este caso L'_C representa al ligante oxidado (imina) y la especie H^+ que aparece como producto de la reacción, explica adecuadamente la presencia de la señal de reducción (I'_{C2}) en $E_{pC2} = -1.246$ V. La disminución de la señal de reducción de Fe(III) en conjunto con las señales de oxidación observadas, explican que el compuesto FeL_C^{3+} , se transforma químicamente en dos nuevas especies de Fe(II) a través de un proceso redox en disolución. La reacción electroquímica para el par redox $\text{FeL}_C^{3+}/\text{FeL}_C^{2+}$ se realiza de acuerdo a lo planteado en la ecuación 5.18.

* De acuerdo con la clasificación de Krumholz, referencia 26.

La concentración de las especies en disolución para el sistema Fe(III)-L_A y el sistema Fe(III)-L_C, varían con el tiempo, determinando así la evolución de los voltamperogramas en cada caso. Para estudiar dichos cambios se realiza el estudio electroquímico obteniendo el voltamperograma 12 horas después de haber realizado la mezcla, iniciando el barrido de potencial en sentido positivo {figura 5.15(a)}. En el registro se observa la señal de oxidación I'_{A3} con un incremento en el valor de densidad de corriente de pico y dos señales de oxidación nuevas I'''_{A1} y I'''_{A2} a valores de potencial de pico de E_{pA}=0.075 y E_{pA}=0.158 V/Fc⁺-Fc respectivamente.

Cuando se completa el ciclo se describen señales que coinciden con las analizadas previamente en la figura 5.14. La señal de reducción I'_{C2} en E_{pA2}= -1.246 V incrementa su valor de densidad de corriente con el tiempo y la señal correspondiente al sistema FeL_C³⁺/FeL_C²⁺ muestra una disminución.

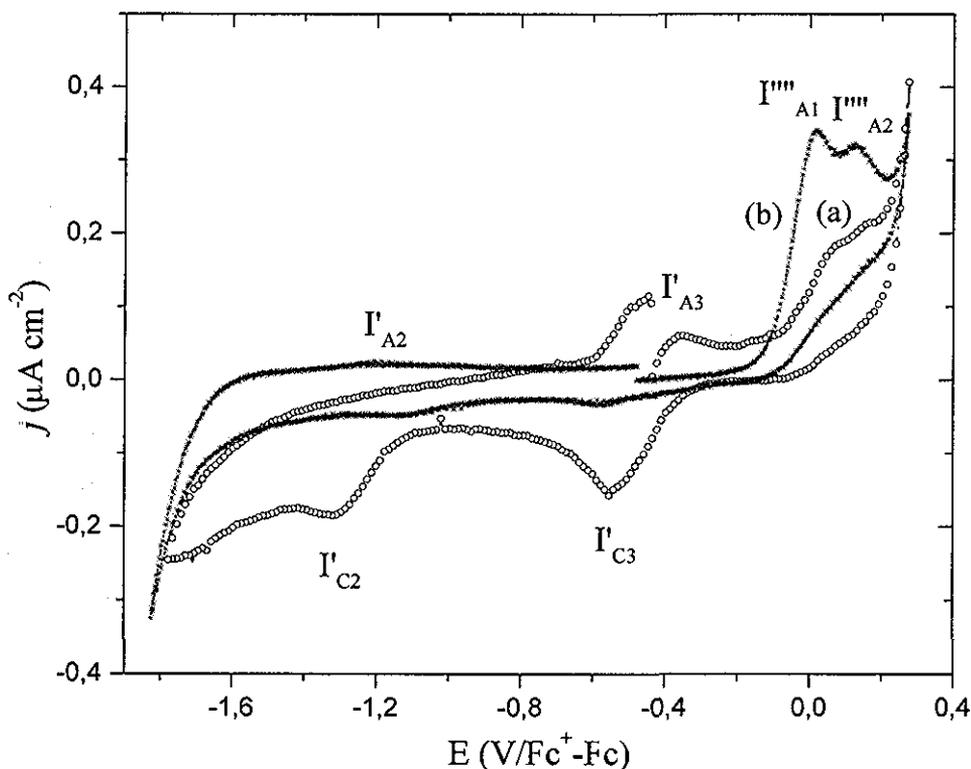


Figura 5.15 Voltamperometrías cíclicas obtenidas en disolución etanólica de LiCl 0.1 M, sobre Pt^o (0.0314 cm²) a 100 mV s⁻¹. El barrido de potencial se inicia en E_{j=0}, para diferentes disoluciones: (a) -o- mezcla de L - Fe(III), 5.0 μmol cada uno con 18 μmol de LiEtO en 5.0 mL de electrolito soporte y (b) -*-[FeL'c][B ϕ ₄]₂ 10⁻³ M

La observación confirma el planteamiento de la ecuación 5.20 y en este caso particular los productos de la reacción de dismutación* presentan propiedades electroquímicas muy diferentes, de esta manera es posible distinguir las dos especies de Fe(II) que se forman, para la especie FeL_C^{2+} el potencial de media onda es $E_{1/2} = -0.428 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$. Las señales con $E_{pA} = 0.075$ y $E_{pA} = 0.158 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$ se asignan a la especie FeL'_C^{2+} . Para comprobarlo se compara este voltamperograma con el que se muestra en la figura 5.9(b), se observa que las señales asignadas al ión complejo FeL'_C^{2+} coinciden adecuadamente con los valores de potencial de pico del producto aislado $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$.

De esta manera se comprueba que la reactividad de L_A y L frente a Fe(II) y Fe(III) es muy similar y que en el caso de Fe(III) se presenta una reacción intramolecular que involucra un proceso redox en solución entre el ligante y el metal. De la misma forma se propone un esquema de reacción para la formación del compuesto $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$ tomando como base las especies cuya estabilidad se demostró en este trabajo (figura 5.15).

La descripción mostrada en el esquema propuesto (figuras 5.16), explica adecuadamente la formación del producto final. La propuesta sobre la dismutación* de la especie FeL_R^{3+} explica el bajo rendimiento en la reacción original (método I) y los rendimientos cercanos al 50% que se obtienen en el método II. En este método se sugiere la formación cuantitativa de la especie FeL_R^{3+} y, de acuerdo con la ecuación 5.14, la posterior dismutación* de la misma.

La explicación de la reactividad que presenta el sistema de Fe(III) con poliaminas, centra su atención en la existencia de la especie FeL_R^{3+} . En algunos trabajos se han propuesto mecanismos a través de especies radicales que justifican la reacción intramolecular redox entre el metal y el ligante, los metales en los que se han propuesto este tipo de intermediarios son cobalto,³ níquel⁴ y hierro.⁵

* De acuerdo con la clasificación de Krumholz, referencia 26.

³ Raleigh, C. J. y Martell, A.; *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 142.

⁴ Barefield, E. K. y Mocella, M. T.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1975**, 97, 4238.

⁵ Li, C. E. y Krumholz, P. *Inorg. Chem.*; **1974**, 13, 519.

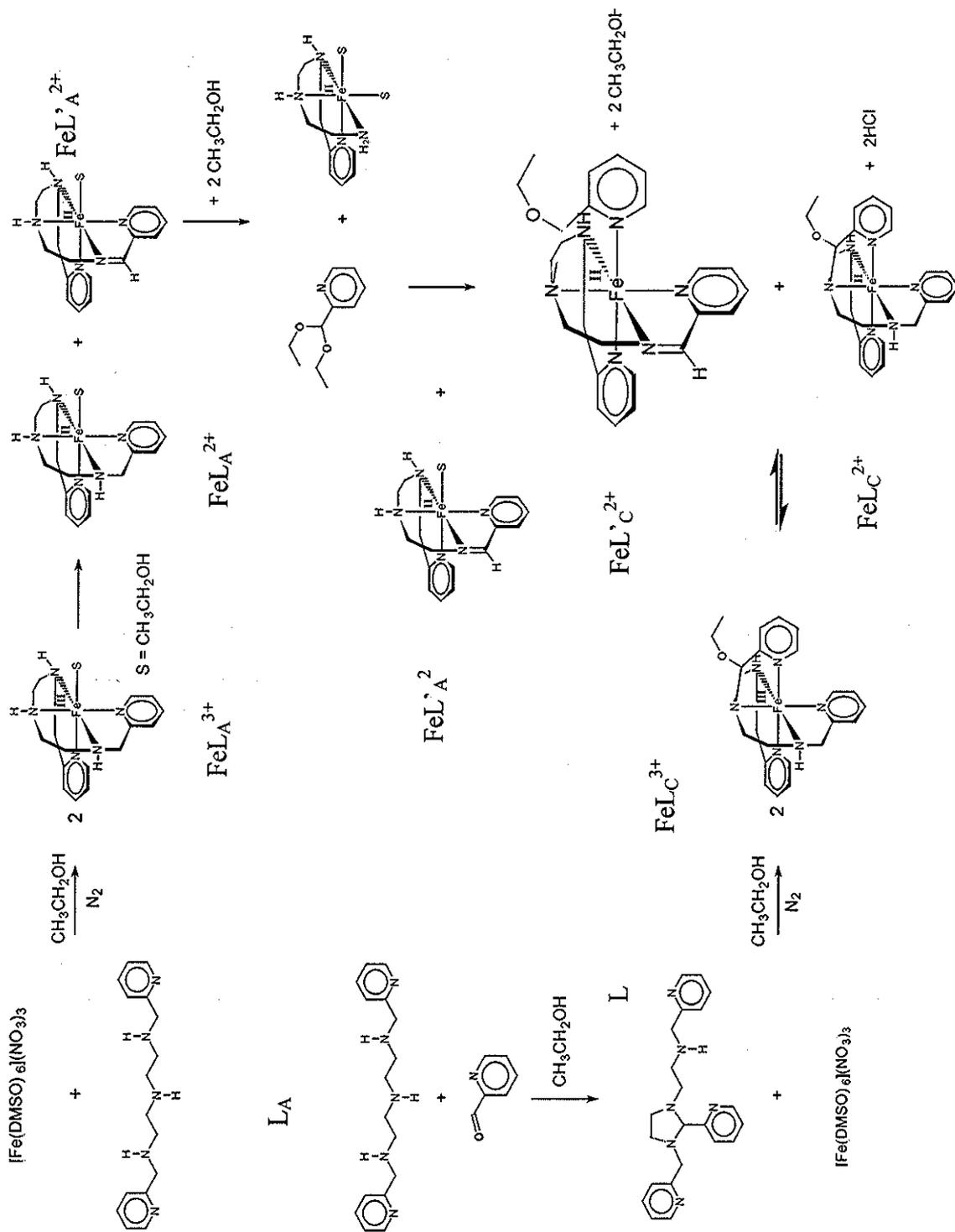


Figura 5.16 Esquema propuesto para la formación del ion complejo $[\text{FeLc}]^{2+}$

El mecanismo que explica la formación de una mono imina en los casos antes mencionados, se pueden resumir en la figura 5.17.

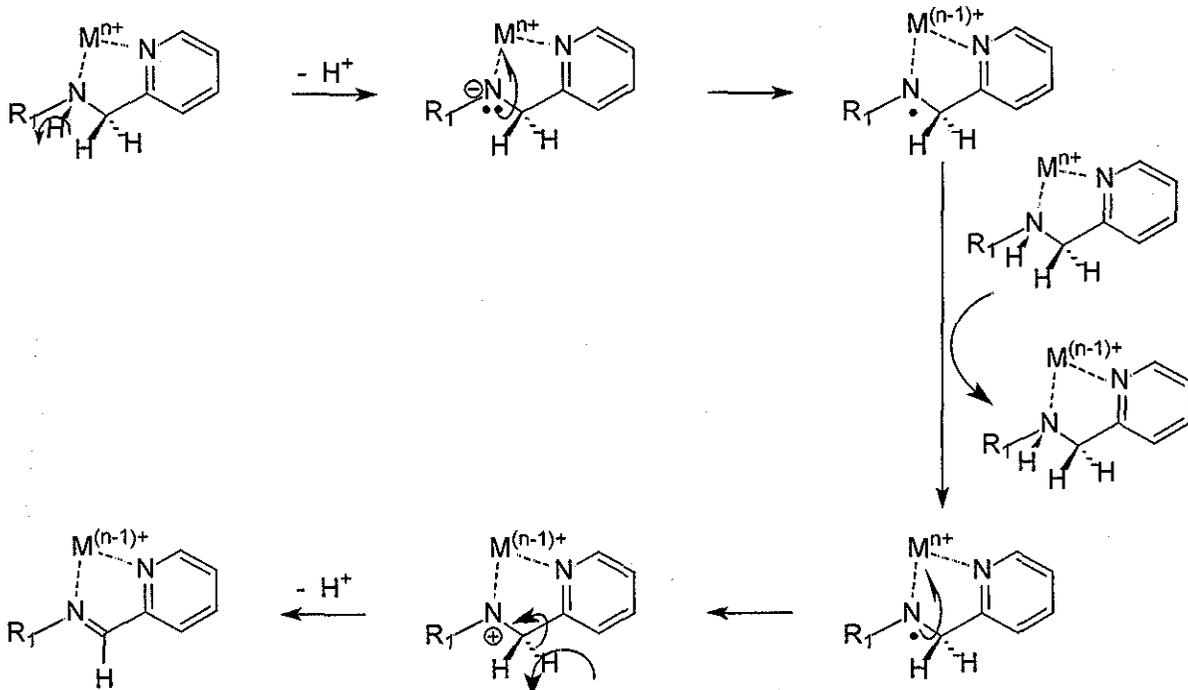


Figura 5.17 Mecanismo de formación de una monoimina vía radicales libres en un complejo con poliamina coordinada³⁴⁵

Son numerosos los detalles sobre la reactividad química de los sistemas $Fe(III)-L_A$ y $Fe(III)-L$, que el estudio electroquímico en disolución permite obtener. Los resultados abren la posibilidad de realizar un estudio que permita determinar la presencia de especies radicales en el proceso de formación del complejo con imina coordinada.

Con la finalidad de aportar evidencias sobre el camino que sigue la reacción intramolecular redox en estos sistemas, se realiza un estudio de resonancia paramagnética electrónica (RPE) en disolución. Como se ha demostrado que la especie FeL_C^{3+} reacciona para formar FeL_C^{2+} y FeL'_C^{2+} , se busca analizar los espectros RPE en el instante en que se forma la especie FeL_C^{3+} , para determinar si la formación de FeL'_C^{2+} , involucra la participación de especies intermediarias en forma de radicales libres. El procedimiento que se propone, considera la generación electroquímica *in situ* de la especie FeL_C^{3+} a partir de la especie FeL_C^{2+} , de la cual se ha demostrado su estabilidad en etanol bajo atmósfera de nitrógeno.

5.1.8 ESTUDIO DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE)

Las estrategias experimentales que se llevan a cabo son dos: *i*) el estudio por voltamperometría cíclica en disolución, de una mezcla equimolecular de Fe(II) y L_C seguida de una electrólisis a potencial controlado para la oxidación del Fe(II) y *ii*) el estudio por RPE en disolución de una mezcla equimolecular de Fe(III) y L_C a 298 y 77 K. Los resultados que se obtienen se discuten a continuación.

5.1.8.1 Mezcla equimolecular Fe(II)-L_C, electrólisis a potencial impuesto.- Del estudio de la mezcla, se obtienen los espectros RPE de la disolución antes y después de comenzar la electrólisis, dentro de una celda especial. En la figura 5.18 se presenta un voltamperograma típico de la mezcla que contiene FeCl₂ y L_C 10⁻³ M cada uno en LiCl 0.1 M, iniciando el barrido de potencial en sentido positivo. Se observa solo una sistema reversible (señales I'_{A3}-A'_{C3}), en un potencial de media onda de E_{1/2} = -0.409 V/Fc⁺-Fc.

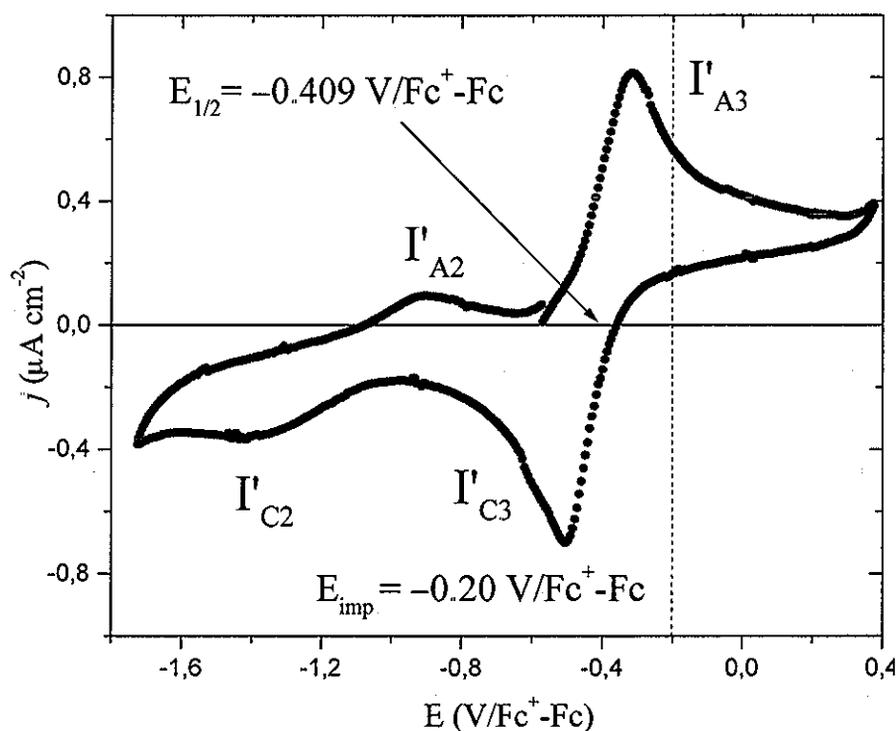


Figura 5.18 Voltamperograma típico de una mezcla equimolecular de Fe(II)- L_C 10⁻³ M cada uno, en LiCl 0.1 M (etanol)

El sistema se asigna al par redox $\text{FeL}_C^{3+}/\text{FeL}_C^{2+}$. Se fija el potencial en -0.20 V para garantizar la oxidación de la especie FeL_C^{2+} a FeL_C^{3+} y se mantiene en estas condiciones obteniendo simultáneamente el espectro RPE en solución a 0, 5 y 10 minutos de electrólisis. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 5.19.

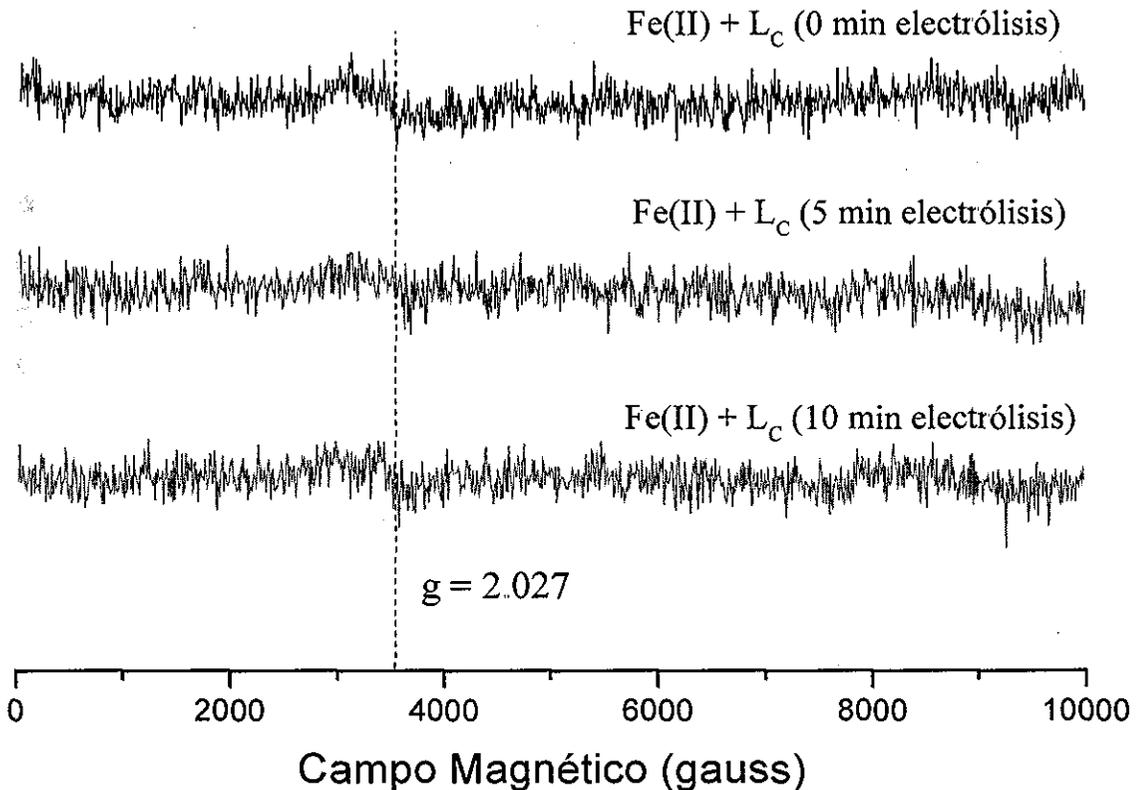
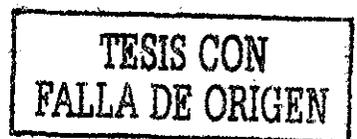
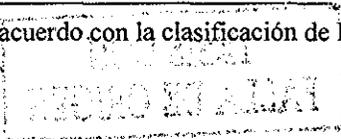


Figura 5.19 Espectros RPE a 298 K de una mezcla equimolecular de $\text{Fe(III)}-\text{L}_C$ 10^{-3} M cada uno, en LiCl 0.1 M (etanol)

En los espectros de RPE se observa una señal muy poco intensa a $g = 2.027$ que se asigna a una especie de Fe(III) de bajo espín. La señal se confirma cuando se analiza el espectro de la sal $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ 10^{-3} M en LiCl 0.1M a 298 K (figura 5.20). La explicación para las observaciones de los espectros mostrados es que la oxidación a FeL_C^{3+} se verifica, aunque la dismutación* de la especie formada es instantánea y la observación de especies radicales en estas condiciones es poco probable (298 K, en disoluciones de etanol). En las siguientes ecuaciones se plantea la posible explicación:

* De acuerdo con la clasificación de Krumholz, referencia 26.





Ambos pasos en las reacciones propuestas son rápidos hacia la formación de productos, por esta razón las posibles especies intermediarias en el proceso de dismutación* de la especie FeLc^{3+} no son observables en estas condiciones.

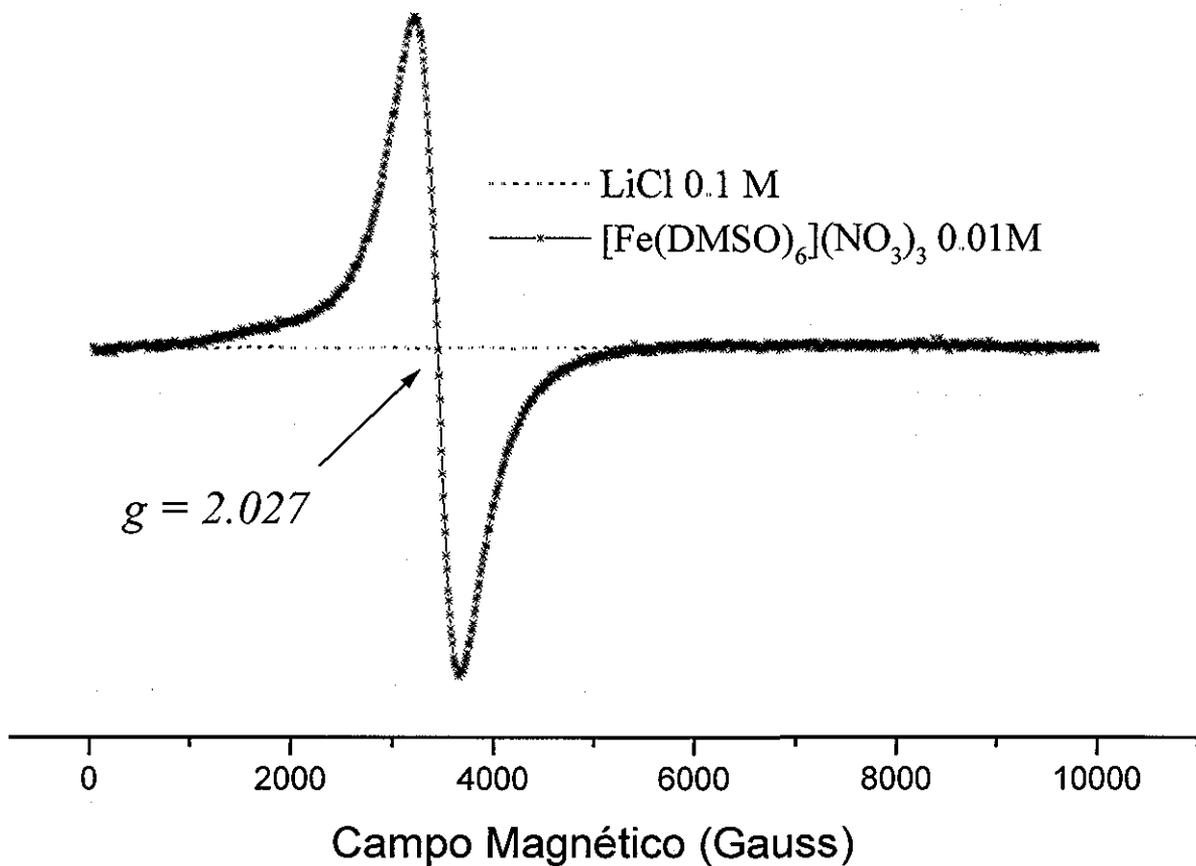


Figura 5.20 Espectros RPE a 298 K de --- LiCl 0.1 M y -*- $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ 10^{-3} M en etanol

*De acuerdo con la clasificación de Krumholz, referencia 26.

Se procede a realizar el estudio por RPE en disolución de una mezcla equimolecular de Fe(III) y L a 298 y 77 K.

5.1.8.2 Mezcla equimolecular de Fe(III) y L, a 298 y 77 K.- Los espectros RPE a 298 K de mezclas equimoleculares de Fe(III) y L en disoluciones etanólicas con LiCl 0.1 M, se obtienen a los 0, 2, 4 y 6 minutos de haber realizado la mezcla. Pasado este tiempo se calienta ligeramente la mezcla durante 1 minuto a aproximadamente 50 °C. En la figura 5.21 se observa que en los espectros para 0, 2, 4 y 6 minutos de realizada la mezcla, existe una señal en $g = 2.027$ correspondiente a la especie de Fe(III) de bajo espín antes mencionada. La explicación para la señal observada es la presencia en disolución de una pequeña concentración de Fe(III) la cual desaparece cuando se aplica un poco de calor a la mezcla favoreciendo la formación de los productos en la ecuación 5.22.

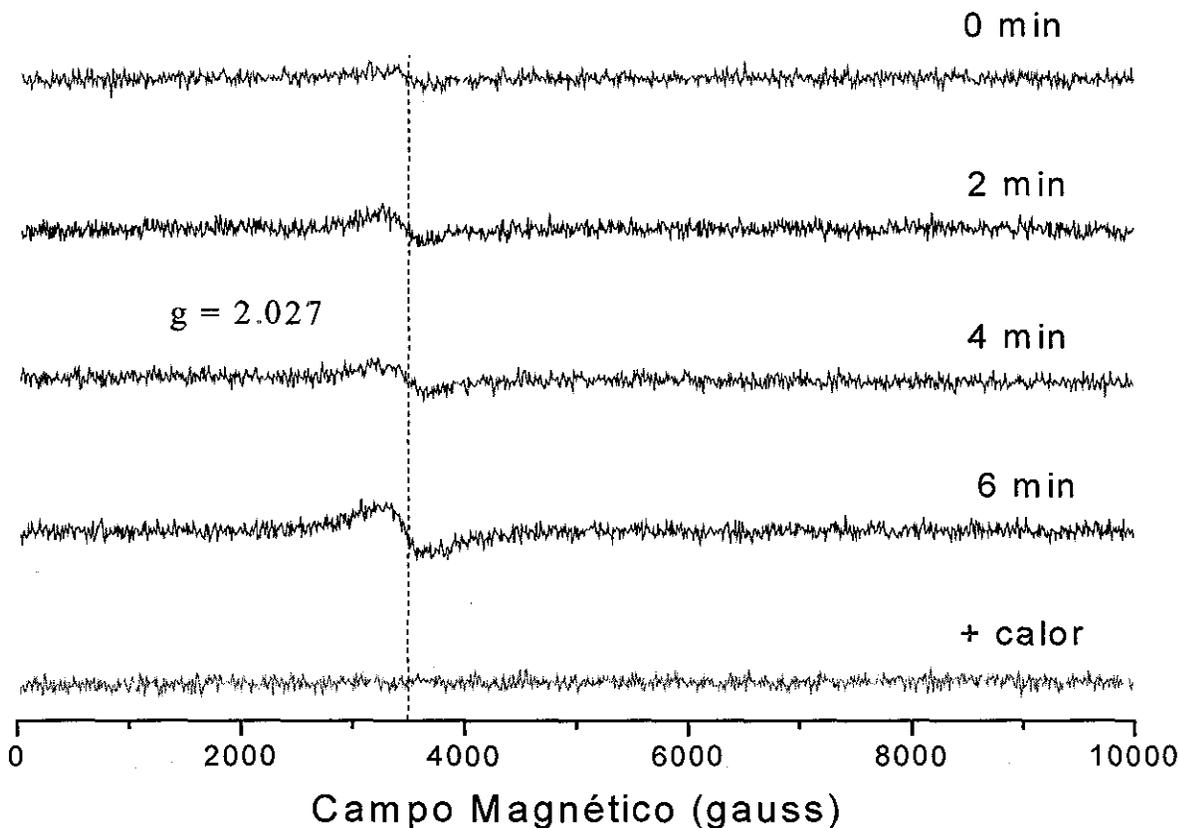


Figura 5.21 Espectros RPE a 298 K de una mezcla equimolecular de Fe(III) y L en LiCl 0.1 M (etanol)

Los espectros RPE a 77 K de mezclas equimoleculares de Fe(III) y L en disoluciones etanólicas con LiCl 0.1 M, se obtienen en las mismas condiciones que en el caso anterior, a los 0, 2, 4 y 6 minutos de realizada la mezcla. Pasado este tiempo se calienta ligeramente la mezcla durante 1 minuto a aproximadamente 50 °C, e inmediatamente se sumerge bajo nitrógeno líquido (figura 5.22). En los espectros correspondientes a los 0, 2, 4 y 6 minutos de haber realizado la mezcla se observa una señal en $g = 4.236$ que corresponde a una especie de Fe(III) de alto espín. El mismo espectro lo presenta una disolución en etanol con la misma concentración de $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ en LiCl 0.1 M a 77 K (figura 5.23).

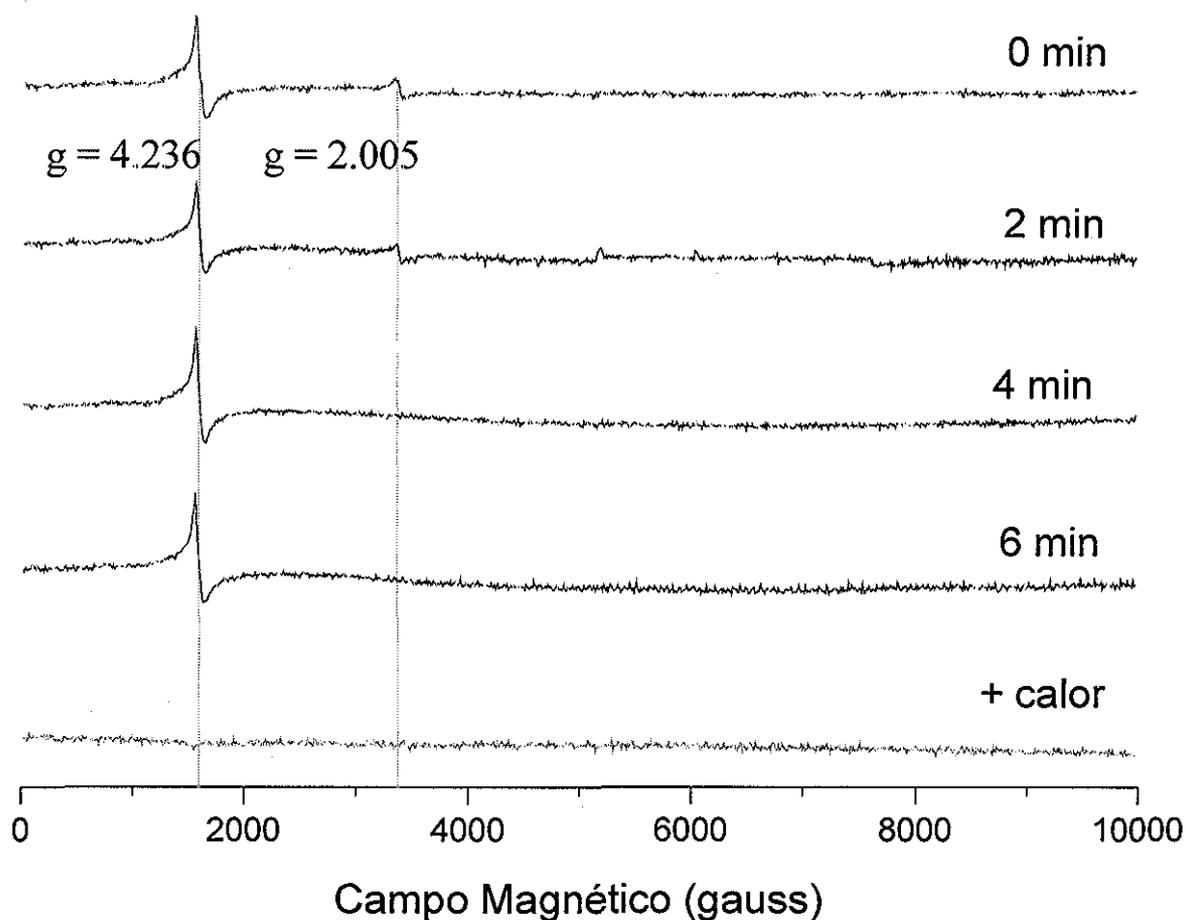


Figura 5.22 Espectros RPE a 77 K de una mezcla equimolecular de Fe(III) y L en LiCl 0.1 M (etanol)

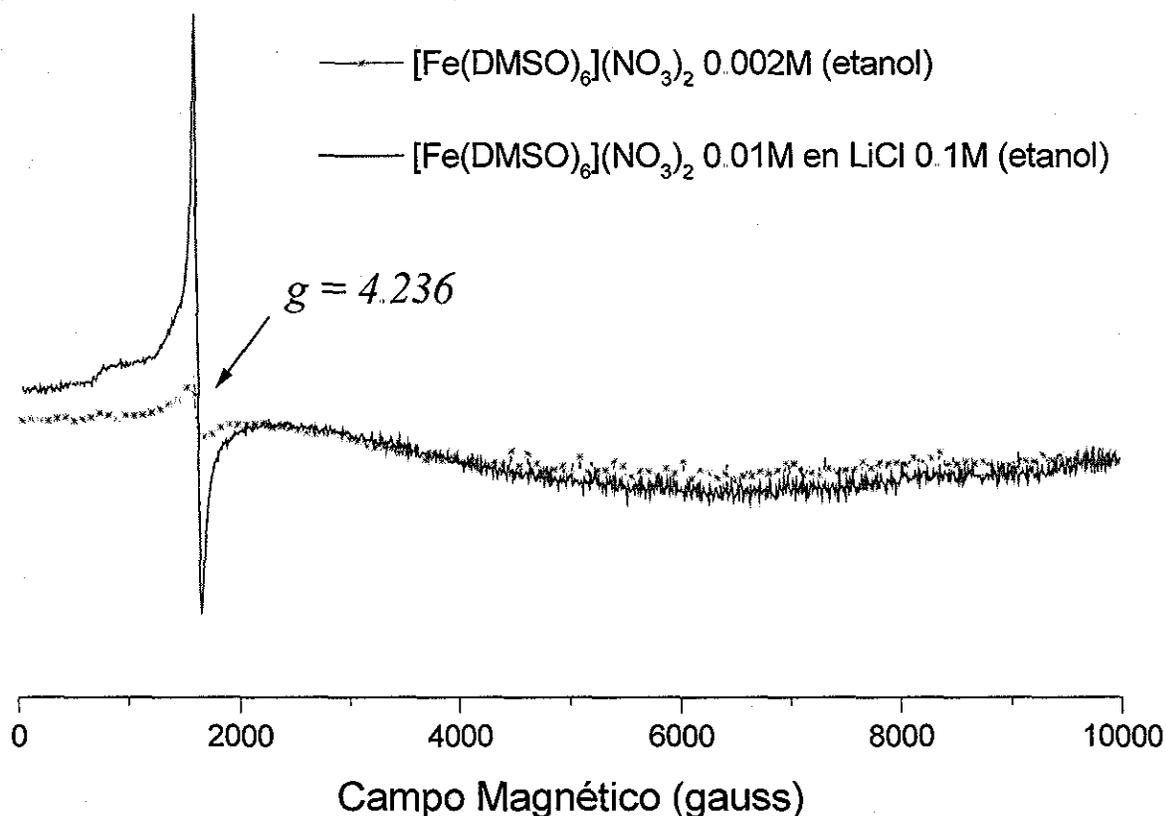


Figura 5.23 Espectro RPE a 298 K en disolución etanólica de LiCl 0.1M de [Fe(DMSO)₆](NO₃)₂ a diferentes concentraciones

Para los espectros correspondientes a 0 (figura 5.24) y 2 minutos de haber realizado la mezcla, se observa otra señal $g = 2.005$, la cual desaparece a los 4 minutos después de realizada la mezcla. La señal en $g = 2.005$ se explica con la presencia de una especie radical poco estable que sólo es posible observar a bajas temperaturas y unos instantes después de realizada la mezcla. Se propone que el mecanismo descrito en la figura 5.17 es una explicación aceptable para la formación del grupo imina en el ligante coordinado.

5.1.8.3 Observaciones.- Los resultados que se obtienen de los estudios electroquímicos en disolución, demuestran claramente la existencia de las especies FeL_A^{3+} y FeL_C^{3+} cuando se emplea como disolvente etanol, cada una de estas especies son precursoras de FeL'_A^{2+} y FeL'_C^{2+} . En el proceso de formación de ambas especies, una reacción intramolecular redox involucra la transferencia de un electrón del ligante al metal, dando origen a una especie

intermediaria que posiblemente corresponde a un radical libre localizado en el átomo de nitrógeno, este nitrógeno más tarde formará parte de una imina coordinada. En general las especies radicales de aminas primarias y secundarias presentan reactividades químicas altas y su detección a temperatura ambiente no es común. Los resultados obtenidos en los espectros EPR a 77 K sugieren la presencia de una especie radical localizada en el ligante coordinado, el cuál participa como intermediario en la obtención de las especies $\text{FeL}'_{\text{A}}^{2+}$ y $\text{FeL}'_{\text{C}}^{2+}$.

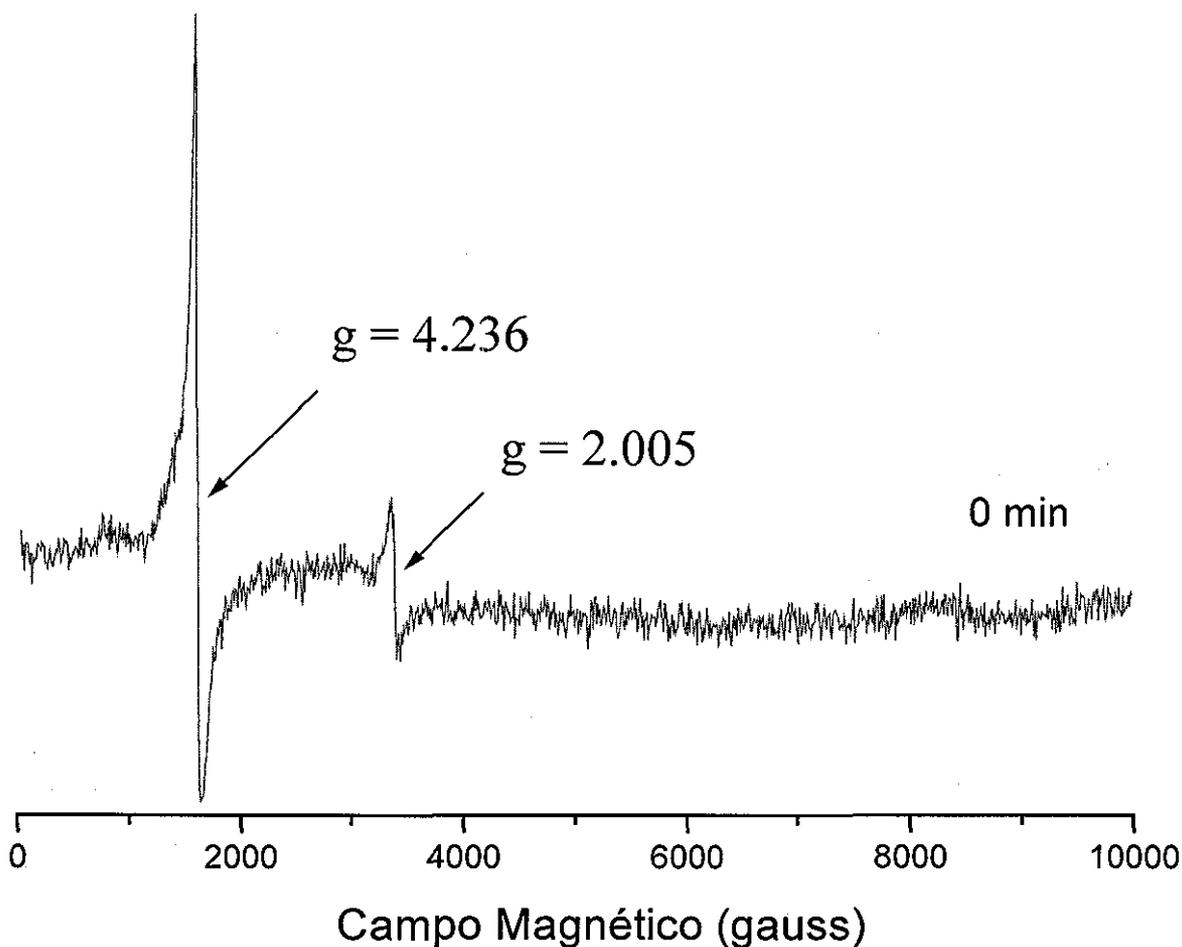
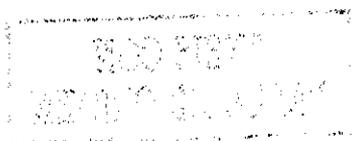


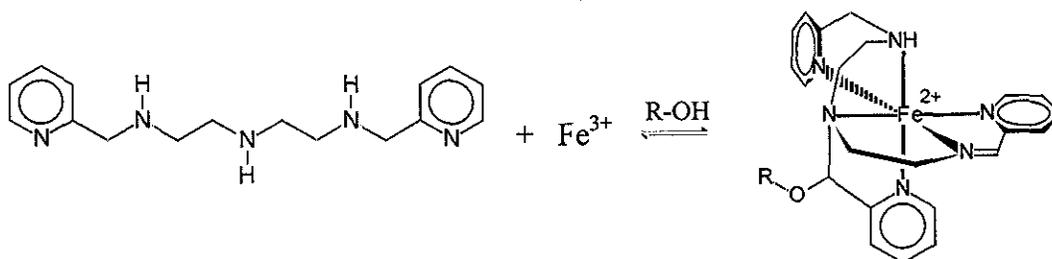
Figura 5.24 Espectro RPE a 77 K de una mezcla recién preparada de Fe(III) y L en etanol



CAPÍTULO VI

6.0 CONCLUSIONES

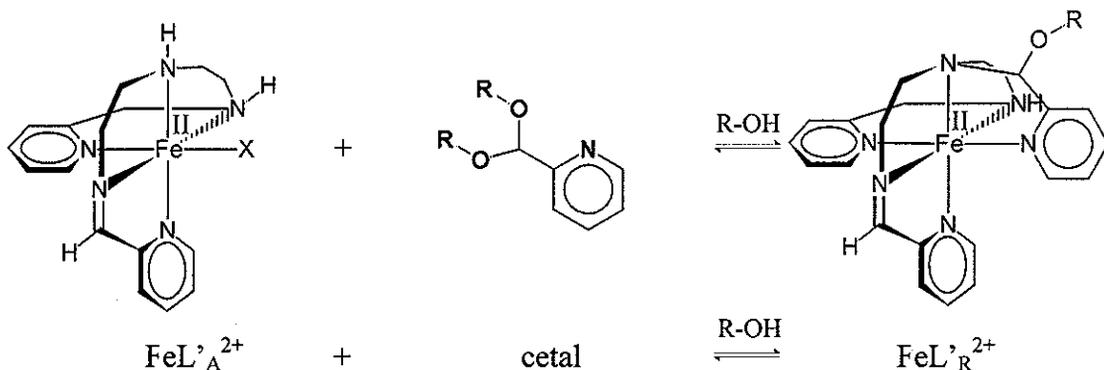
- En el método I, la reacción entre el compuesto $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ y el ligante pentadentado *picdien* L_A , en condiciones de acidez cercanas a la neutralidad, permite aislar dos complejos octaédricos de Fe(II) con un nuevo ligante hexadentado L'_R , como producto principal de la reacción:



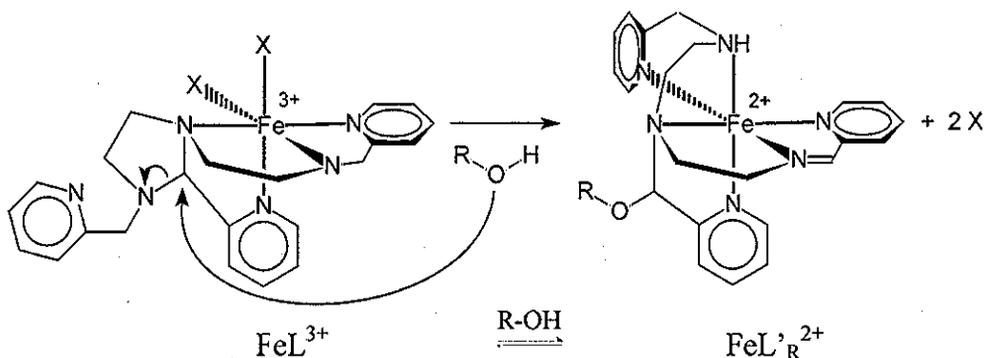
Para $\text{R} = \text{CH}_3$ - y CH_3 - CH_2 -

- De la reacción entre $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ y el ligante L, empleando seis diferentes alcoholes (metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol e isobutanol), se demostró la incorporación de una molécula de disolvente en la estructura del producto principal de esta reacción, al aislar seis diferentes compuestos de Fe(II).
- En el método de síntesis II, la reacción entre el ligante L y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ permite aislar el producto termodinámicamente más estable que pone en evidencia la formación de un grupo imina en el ligante coordinado (deshidrogenación oxidativa), la consecuente reducción a Fe(II) y un ataque nucleofílico del disolvente.

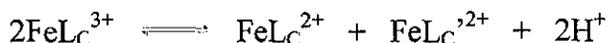
- El incremento en la denticidad del ligante coordinado en el producto final (reacción en etanol del compuesto $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ y el ligante pentadentado L_A), se explica a partir de una reacción entre una especie cetal 2-(dietoximetil)piridina, y el complejo $\text{FeL}'_A{}^{2+}$, que contiene a la monoimina del ligante *picdien* coordinado a $\text{Fe}(\text{II})$. La especie cetal es uno de los posibles intermediarios de la reacción, que se adiciona a la molécula de L_A oxidada que se encuentra coordinada a $\text{Fe}(\text{II})$. El producto de la reacción es un nuevo ligante hexadentado coordinado a $\text{Fe}(\text{II})$.



- En etanol, la coordinación del ligante L aumenta el poder oxidante del átomo de $\text{Fe}(\text{III})$ favoreciendo la reacción de deshidrogenación oxidativa del ligante con la simultánea reducción del $\text{Fe}(\text{III})$; el producto principal es la especie más estable $[\text{FeL}'_R]^{2+}$.



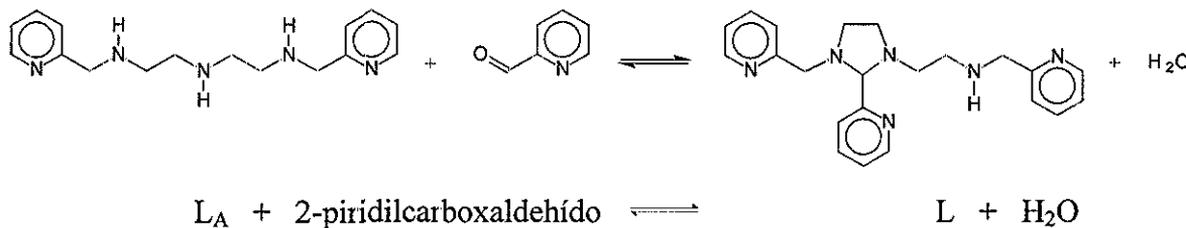
- El método de síntesis II resulta un método apropiado para la obtención de compuestos hexacoordinados de Fe(II) y resulta una opción interesante como procedimiento alternativo en la síntesis de ligantes hexadentados.
- El proceso redox intramolecular entre Fe(III) y el ligante L_A o L , se demuestra cuando se obtienen los voltamperogramas cíclicos iniciando en el potencial de corriente nula y comparando los voltamperogramas cuando el barrido de potencial es iniciado en ambas direcciones, positiva y negativa.
- En el estudio fue posible confirmar la estabilidad de las especies FeL_A^{3+} y FeL_A^{2+} en medio ácido y bajo atmósfera de nitrógeno; debido a que no existe información acerca de los compuestos en estado sólido de los iones complejos que se mencionan, es de gran relevancia el empleo de la técnica electroquímica para demostrar su existencia y estabilidad. El potencial de media onda para el par redox es $E_{1/2} = -0.475 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$.
- De las especies cuya existencia se demuestra fue posible establecer que la reactividad de los sistemas FeL_C^{3+} ($E_{1/2} = -0.409 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$) y FeL_A^{3+} ($E_{1/2} = -0.475 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$), son similares y que el producto de reducción son especies de Fe(II) con la simultánea oxidación del ligante, que en ambos casos conlleva a la formación de una doble ligadura (imina), dando origen a una reacción redox intramolecular. La siguiente ecuación describe de forma general este proceso:



- La oxidación que se verifica por formación de la doble ligadura en L_A y L_C para dar origen a L_A' y L_C' respectivamente, se explica con base en la ecuación general:

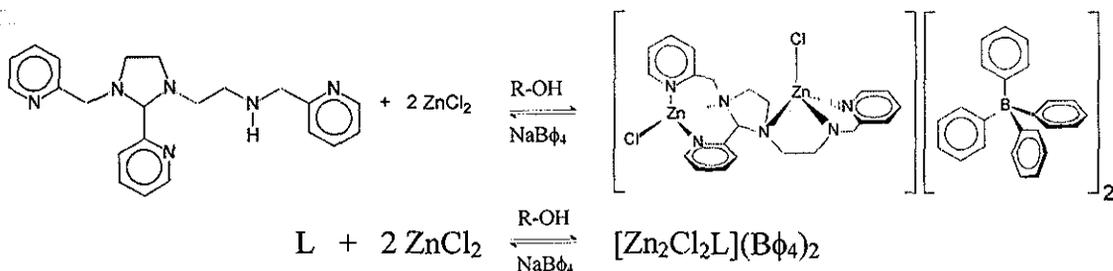
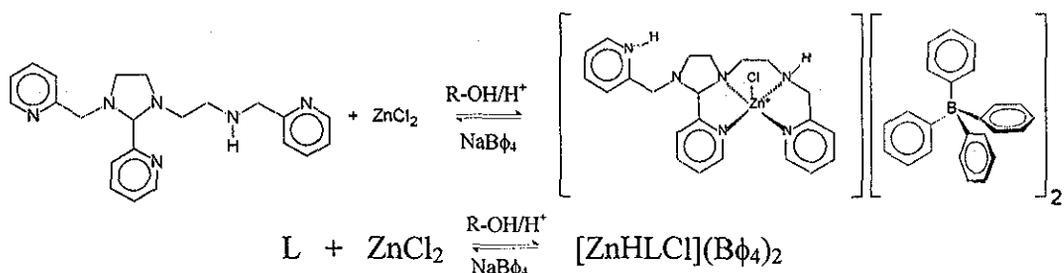


- Los sistemas Fe(III)/Fe(II) caracterizados electroquímicamente involucran procesos redox mono electrónicos. Considerando esto y que en el caso del ligante la oxidación libera dos electrones, se concluye que la reacción entre Fe(III) y L se realiza en una proporción 2 de metal a 1 de ligante, de esta manera se justifica la presencia de dos diferentes especies de Fe(II). En el caso de L_A los compuestos identificados presentan propiedades electroquímicas muy similares mientras que en el caso de L_C los compuestos muestran un comportamiento electroquímico muy diferente.
- La reacción de dismutación* depende del nivel de acidez en el medio, cuando el sistema Fe(III)-L_A se encuentra en un medio ácido, la reacción no se verifica, mientras que medios neutros y ligeramente básicos favorecen la formación de especies de Fe(II) con L'_A y L'_C.
- El producto principal de la reacción entre el ligante L_A y el 2-piridilcarboxaldehído es el nuevo ligante L que contiene un ciclo de imidazolidina y cuya estructura fue posible comprobar con el estudio de rayos-X del complejo mono metálico de Zn(II). La caracterización por espectrometría de masas y RMN del producto de la reacción confirma la estructura de L.

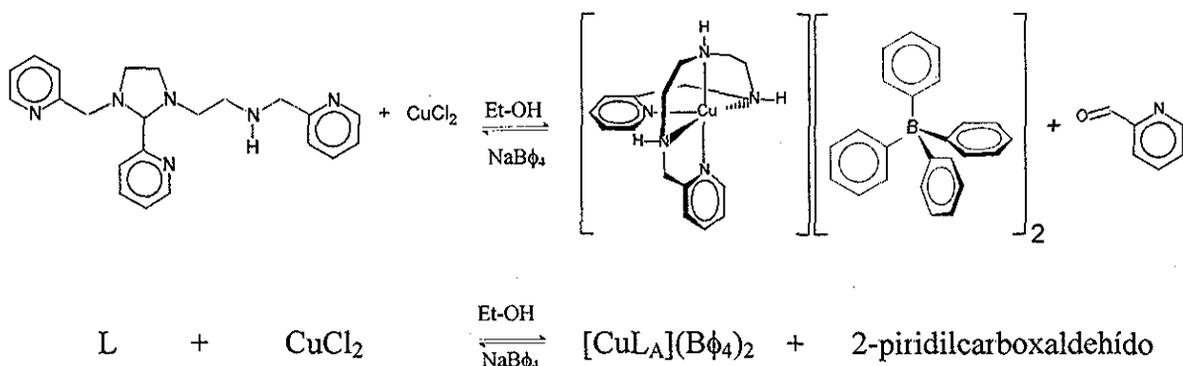


* De acuerdo con la clasificación de Krumholz, P. y Li Chum H; *Inorg Chem* 1974, 13, 519; referencia 26.

- En la reacción de L frente a Zn(II) en diferentes alcoholes demuestra que la imidazolidina es estable, no sufre deshidrogenación oxidativa y permite aislar dos complejos con Zn(II), un mono y un dimetálico.



- En la reacción de L frente a Cu(II) en etanol, se obtiene un complejo pentacoordinado de Cu(II), $[\text{CuL}_A]^{2+}$ que no muestra evidencias de reducción en el centro metálico o de una reacción de oxidación en el ligante coordinado. Sin embargo la estructura de este cambia de L a L_A de acuerdo con la siguiente reacción:



- Los resultados obtenidos del estudio por RPE, sugieren que el mecanismo de oxidación del ligante involucra la participación de radicales libres que pueden observarse a 77 K.
- Los pasos de reacción propuestos en este trabajo, basados en la evidencia experimental mostrada, ayuda a comprender la forma en que los sistemas poliamínicos con hierro generan poliaminas de mayor denticidad, que si bien diferentes grupos los han trabajado, no se habían descrito anteriormente.

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

	Página
Figura 1.1 Efecto de la coordinación del ligante en el valor de E° para el sistema Fe(III)/Fe(II)	4
Figura 1.2a Mecanismo propuesto para la formación de una monoimina	8
Figura 1.2b Mecanismo propuesto para la formación de una oxima a partir de un complejo de Fe(II) con una diimina coordinada	8
Figura 1.3 Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación asistida de TPAA en (py) ₃ tren	9
Figura 1.4 Reacción de descomposición de un complejo de cobre (CuL ³⁺) a través de la oxidación de L en L' (imina) y reducción de cobre (CuL' ²⁺)	12
Figura 1.5 Mecanismo de reacción propuesto para una deshidrogenación oxidativa <i>via</i> radicales libres	14
Figura 1.6 Subproductos formados después de una deshidrogenación oxidativa en diaminas primarias	15
Figura 1.7 Subproductos formados después de una deshidrogenación oxidativa en diaminas secundarias	16
Figura 1.8a Reacción de formación de una imidazolidina y una base de Schiff a partir de una poliamina y un aldehído	18
Figura 1.8b Reacción de formación de una diimidazolidina a partir de una poliamina y un aldehído	18
Figura 1.9 Reactividad de una diimidazolidina frente a diferentes iones metálicos en metanol	19
Figura 1.10 Formación de un aminoalcohol en un compuesto de Cu(II) con una base de Schiff	20
Figura 1.11 Contracción anular posterior a la formación de un aminoalcohol en un compuesto de Co(II) con un ligante macrocíclico	20

CAPÍTULO III

Figura 3.1 Características de la celda plana de cuarzo especial para el estudio RPE-Electroquímica	49
---	----

CAPÍTULO IV

Figura 4.1 Ligante <i>picdien</i> (L _A) = 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano	52
Figura 4.2 Espectro COSY para el compuesto [FeL' _C](Bφ ₄) ₂ a 500 MHz (298 K) en acetona-d ₆ . Región correspondiente a señales de aromáticos (6.5 a 8.4 ppm)	56
Figura 4.3 Núcleos H en anillo piridínico	57
Figura 4.4 Espectro COSY para el compuesto [FeL' _C](Bφ ₄) ₂ a 500 MHz (298 K), en acetona-d ₆ . Región correspondiente a señales de alifáticos (5.0 a 1.0 ppm)	58

Figura 4.5 Espectro ^{13}C NMR para el compuesto $[\text{FeL}'_{\text{C}}](\text{B}\phi_4)_2$ a 100 MHz (298 K), en acetona- d_6	60
Figura 4.6 Espectro HMQC para el compuesto $[\text{FeL}'_{\text{C}}](\text{B}\phi_4)_2$ (298 K), en acetona- d_6	61
Figura 4.7 Fragmentos orgánicos identificados en el compuesto $[\text{FeL}'_{\text{C}}](\text{B}\phi_4)_2$ por RMN (^1H , ^{13}C , HMQC)	62
Figura 4.8 Espectro HMBC para el compuesto $[\text{FeL}'_{\text{C}}](\text{B}\phi_4)_2$ (298 K), en acetona- d_6	63
Figura 4.9 Asignación del espectro de ^1H RMN para $[\text{FeL}'_{\text{C}}](\text{B}\phi_4)_2$ a 500 MHz (298 K), en acetona- d_6 . Referencia interna TMS. (*) Señales del contraíón	64
Figura 4.10 Celda unitaria del compuesto $[\text{FeL}'_{\text{C}}](\text{B}\phi_4)_2$	68
Figura 4.11 Vista en perspectiva del catión complejo $[\text{FeL}'_{\text{C}}]^{2+}$	68
Figura 4.12 Comparación de las estructuras del ligante L_A y el ligante L'_{C}	72
Figura 4.13 Etapa I, reactividad del grupo imina en presencia de etanol, formación de una especie cetal	73
Figura 4.14 Etapa II, adición de un fragmento etoximetil-2-piridina a la amina secundaria central de una molécula del ligante L'_A , (Py=2-piridina)	74
Figura 4.15 Mecanismo de reacción propuesto para la formación de $[\text{FeL}'_{\text{C}}]^{2+}$ en el método de síntesis I	75
Figura 4.16 Asignación del espectro de ^1H RMN para $[\text{FeL}'_{\text{B}}](\text{B}\phi_4)_2$ a 300 MHz (298 K), en acetona- d_6 . Referencia interna TMS (*) Señales del contraíón	77
Figura 4.17 Vista en perspectiva del catión complejo $[\text{FeL}'_{\text{B}}]^{2+}$	79
Figura 4.18 Reacción de síntesis propuesta para la obtención del ion complejo del tipo $[\text{FeL}'_{\text{R}}]^{2+}$ a partir del ligante L_A , 2-piridilcarboxaldehído y la sal de Fe(III)	81
Figura 4.19 Asignación del espectro de ^1H RMN para $[\text{FeL}'_{\text{D}}](\text{B}\phi_4)_2$ a 300 MHz (298 K), en acetona- d_6 . Referencia interna TMS. (*) Señales del contraíón	85
Figura 4.20 Asignación del espectro de ^1H RMN para $[\text{FeL}'_{\text{E}}](\text{B}\phi_4)_2$ a 300 MHz (298 K), en acetona- d_6 . Referencia interna TMS. (*) Señales del contraíón	86
Figura 4.21 Asignación del espectro de ^1H RMN para $[\text{FeL}'_{\text{F}}](\text{B}\phi_4)_2$ a 300 MHz (298 K), en acetona- d_6 . Referencia interna TMS (*) Señales del contraíón	87
Figura 4.22 Asignación del espectro de ^1H RMN para $[\text{FeL}'_{\text{G}}](\text{B}\phi_4)_2$ a 300 MHz (298 K), en acetona- d_6 . Referencia interna TMS. (*) Señales del contraíón	88
Figura 4.23 Vista en perspectiva del catión complejo $[\text{FeL}'_{\text{F}}]^{2+}$	91
Figura 4.24 Asignación propuesta para el espectro de ^1H RMN del compuesto $[\text{ZnHL}](\text{B}\phi_4)_2$ a 400 MHz (298 K), en acetonitrilo- d_3 . Referencia interna TMS. (*) Señales del contraíón	99
Figuras 4.25a-b Espectros COSY para el compuesto $[\text{ZnHLCI}](\text{B}\phi_4)_2$ a 400 MHz (298 K), en acetonitrilo- d_3 , antes y después de intercambio con D_2O (región de hidrógenos alifáticos)	100
Figura 4.26 Estructura del complejo $[\text{ZnHLCI}](\text{B}\phi_4)_2$	102

Figura 4.27 Asignación propuesta para el espectro de ^1H RMN del compuesto $[\text{Zn}_2\text{LCl}_2](\text{B}\phi_4)_2$ a 300 MHz (298 K), en acetona- d_6 . Referencia interna TMS (*) Señales del contraíón	106
Figura 4.28 Estructura propuesta para el complejo $[\text{Zn}_2\text{LCl}_2](\text{B}\phi_4)_2$	108
Figura 4.29 Reacción de formación de una imidazolidina a partir de dietilentriamina	109
Figura 4.30 Asignación propuesta para el espectro ^1H NMR del ligante L a 300MHz (298 K), en metanol- d_3	112
Figura 4.31 Reacción de síntesis del ligante L en etanol (L) = <i>N</i> -{2-[2-piridin-2-il-3-(piridin-2-ilmetil)imidazolidin-1-il]etil}- <i>N</i> -(piridin-2-metil)amina	114
Figura 4.32 Estructura del ion complejo $[\text{CuL}_A]^{2+}$	115
Figura 4.33 Reacción propuesta para explicar la formación del complejo $[\text{CuL}_A]^{2+}$, a partir de L y una sal de Cu(II)	116
Figura 4.34 Reactividad propuesta para el ligante L (imidazolidina) coordinado a hierro, frente a una molécula de disolvente	117
CAPÍTULO V	
Figura 5.1 Ligantes mencionados en el capítulo	120
Figura 5.2 Voltamperometrías cíclicas típicas para $\text{L}_A \bullet 3\text{HCl}$ 3.145×10^{-3} M, obtenidas en disolución etanólica de LiCl 0.1 M sobre electrodo de Pt° (0.0314 cm^2) a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia en el valor de potencial con densidad de corriente nula ($E_{f=0}$), a diferentes potenciales de inversión, ($E_{i,\lambda}$): (a) $-\circ-$ $E_{i,\lambda} = -1.676$; (b) $-\nabla-$ $E_{i,\lambda} = -1.426$; (c) $-\ast-$ $E_{i,\lambda} = -1.226$ y (d) $-\blacksquare-$ $E_{i,\lambda} = -1.126$ en $\text{V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$	121
Figura 5.3 Voltamperometrías cíclicas típicas para $15.73 \mu\text{mol}$ de $\text{L}_A \bullet 3\text{HCl}$ obtenidas en disolución etanólica de LiCl 0.1 M, sobre electrodo de Pt° (0.0314 cm^2) a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia en $E_{f=0}$, cuando se añaden diferentes cantidades de etóxido de litio (LiEtO): (a) $-\circ-$ 0.0; (b) $-\square-$ 15.72; (c) $-\nabla-$ 31.45 y (d) $-\ast-$ 47.17 μmol	122
Figura 5.4 Voltamperometrías cíclicas típicas obtenidas en disolución etanólica de LiCl 0.1 M sobre electrodo de Pt° (0.0314 cm^2) a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia en $E_{f=0}$, para diferentes disoluciones: (a) $-\circ-$ $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$, 10^{-3} M (b) $-\ast-$ mezcla de $\text{L}_A \bullet 3\text{HCl}$ y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$, 10^{-3} M cada uno y (c) $-\nabla-$ $\text{L}_A \bullet 3\text{HCl}$, 10^{-3} M	126
Figura 5.5 Voltamperometrías cíclicas obtenidas en disolución etanólica de LiCl 0.1 M, sobre electrodo de Pt° (0.0314 cm^2) a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia en $E_{f=0}$, para diferentes disoluciones: (a) $-\circ-$ HCl, 4.0×10^{-3} M y (b) $-\nabla-$ mezcla de $\text{L}_A \bullet 3\text{HCl}$ y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$, 10^{-3} M cada uno	129

- Figura 5.6** Voltamperometrías cíclicas obtenidas para una mezcla de $L_A \bullet 3HCl$ y $FeCl_2 \cdot 10^{-3} M$ cada uno, en disolución etanólica de $LiCl \cdot 0.1 M$ sobre electrodo de $Pt^\circ (0.0314 \text{ cm}^2)$ a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia en $E_{j=0}$, en direcciones diferentes: (a) $-o-$ dirección negativa y (b) $-*-$ dirección positiva 132
- Figura 5.7** Voltamperometrías cíclicas típicas obtenidas para una mezcla de $5.0 \mu\text{mol}$ de $L_A \bullet 3HCl$ y $5.0 \mu\text{mol}$ de $Fe(III)$ en disolución etanólica de $LiCl \cdot 0.1 M$ sobre electrodo de $Pt^\circ (0.0314 \text{ cm}^2)$ a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia en sentido negativo desde $E_{j=0}$, cuando se añaden diferentes cantidades de etóxido de litio ($LiEtO$): (a) $-o-$ 0.0 ; (b) $-v-$ 6.0 ; (c) $-*-$ $12.0 \mu\text{mol}$ 134
- Figura 5.8** Voltamperometrías cíclicas típicas obtenidas para una mezcla de $5.0 \mu\text{mol}$ de $L_A \bullet 3HCl$ y $5.0 \mu\text{mol}$ de $Fe(III)$ en disolución etanólica de $LiCl \cdot 0.1 M$ sobre electrodo de $Pt^\circ (0.0314 \text{ cm}^2)$ a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia en sentido positivo desde $E_{j=0}$, cuando se añaden diferentes cantidades de etóxido de litio ($LiEtO$): (a) $-o-$ 0.0 ; (b) $-v-$ 6.0 ; (c) $-*-$ $12.0 \mu\text{mol}$ 135
- Figura 5.9** Voltamperometrías cíclicas típicas obtenidas para una mezcla de $5.0 \mu\text{mol}$ de $L_A \bullet 3HCl$ y $5.0 \mu\text{mol}$ de $Fe(III)$ cuando se añaden $18 \mu\text{mol}$ de $LiEtO$, en disolución etanólica de $LiCl \cdot 0.1 M$ sobre electrodo de $Pt^\circ (0.0314 \text{ cm}^2)$ a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia desde $E_{j=0}$, en diferentes direcciones: (a) $-o-$ negativo; (b) $-*-$ positivo 137
- Figura 5.10** Voltamperometrías cíclicas obtenidas en disolución etanólica de $LiCl \cdot 0.1 M$, sobre $Pt^\circ (0.0314 \text{ cm}^2)$ a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia en $E_{j=0}$, para diferentes disoluciones: (a) $-*-$ $5.0 \mu\text{mol}$ de $L_A \bullet 3HCl$, $5.0 \mu\text{mol}$ de $Fe(III)$ y $18 \mu\text{mol}$ de $LiEtO$ en 5.0 mL de electrolito soporte y (b) $-o-$ $[FeL'_c][B\phi_4]_2 \cdot 10^{-3} M$ 139
- Figura 5.11** Voltamperometrías cíclicas típicas obtenidas para $15.0 \mu\text{mol}$ de $Fe(III)$ en 5.0 mL de disolución etanólica de $LiCl \cdot 0.1 M$ sobre electrodo de $Pt^\circ (0.0314 \text{ cm}^2)$ a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia en sentido positivo desde $E_{j=0}$, cuando se añaden diferentes cantidades de L : (a) $-o-$ 0.0 ; (b) $-o-$ 3.0 ; (c) $-*-$ 6.0 ; (d) $-v-$ 9.0 y (e) $-●-$ $15.0 \mu\text{mol}$ 141
- Figura 5.12** Voltamperometrías cíclicas típicas obtenidas para $15.0 \mu\text{mol}$ de $Fe(III)$ en 5.0 mL de disolución etanólica de $LiCl \cdot 0.1 M$ sobre electrodo de $Pt^\circ (0.0314 \text{ cm}^2)$ a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia en sentido negativo desde $E_{j=0}$, cuando se añaden diferentes cantidades de L : (a) $-o-$ 0.0 ; (b) $-o-$ 3.0 ; (c) $-*-$ 6.0 ; (d) $-v-$ 9.0 y (e) $-●-$ $15.0 \mu\text{mol}$ 142
- Figura 5.13** Voltamperometrías cíclicas típicas obtenidas para $5.0 \mu\text{mol}$ de $Fe(III)$ en 5.0 mL de una disolución etanólica de $LiCl \cdot 0.1 M$ sobre electrodo de $Pt^\circ (0.0314 \text{ cm}^2)$ a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia en sentido negativo desde $E_{j=0}$, cuando se añaden diferentes cantidades del ligante L : (a) $-o-$ 0.0 ; (b) $-*-$ $5.0 \mu\text{mol}$ 143

Figura 5.14 Voltamperometrías cíclicas típicas obtenidas para 5.0 μmol de Fe(III) en 5.0 mL de una disolución etanólica de LiCl 0.1 M sobre electrodo de Pt ^o (0.0314 cm^2) a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia en sentido positivo desde $E_{f=0}$, cuando se añaden diferentes cantidades del ligante L: (a) —○— 0.0; (b) —*— 5.0 μmol	144
Figura 5.15 Voltamperometrías cíclicas obtenidas en disolución etanólica de LiCl 0.1 M, sobre Pt ^o (0.0314 cm^2) a 100 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inicia en $E_{f=0}$, para diferentes disoluciones: (a) —○— mezcla de L - Fe(III), 5.0 μmol cada uno con 18 μmol de LiEtO en 5.0 mL de electrolito soporte y (b) —*— $[\text{FeL}'_c][\text{B}\phi_4]_2$ 10^{-3} M	146
Figura 5.16 Esquema propuesto para la formación del ion complejo $[\text{FeL}'_c]^{2+}$	148
Figura 5.17 Mecanismo de formación de una monoimina <i>via</i> radicales libres en un complejo con poliamina coordinada	149
Figura 5.18 Voltamperograma típico de una mezcla equimolecular de Fe(II)- L_c 10^{-3} M cada uno, en LiCl 0.1 M (etanol)	150
Figura 5.19 Espectros RPE a 298 K de una mezcla equimolecular de Fe(III)- L_c 10^{-3} M cada uno, en LiCl 0.1 M (etanol)	151
Figura 5.20 Espectros RPE a 298 K de --- LiCl 0.1 M y -* $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ 10^{-3} M en etanol	152
Figura 5.21 Espectros RPE a 298 K de una mezcla equimolecular de Fe(III) y L en LiCl 0.1 M, etanol	153
Figura 5.22 Espectros RPE a 77 K de una mezcla equimolecular de Fe(III) y L en LiCl 0.1 M, (etanol)	154
Figura 5.23 Espectro RPE a 298 K en disolución etanólica de LiCl 0.1 M de $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ a diferentes concentraciones	155
Figura 5.24 Espectro RPE a 77 K de una mezcla recién preparada de Fe(III) y L en etanol	156

APÉNDICE I

Figura AI4.1 Espectro IR en pastilla de KBr para el compuesto $[\text{FeL}'_c](\text{B}\phi_4)_2$	171
Figura AI4.2 Espectro electrónico para $[\text{FeL}'_c](\text{B}\phi_4)_2$ en disolución de acetona a 298 K, 1.20×10^{-4} M	172
Figura AI4.3 Asignación del espectro de ^1H RMN para $[\text{FeL}'_c](\text{B}\phi_4)_2$ (octaedros) en acetona- d_6 a 298 K (300 MHz). Referencia interna TMS. (*) Señales del contraíón	173
Figura AI4.4 Espectro IR en pastilla de KBr para el compuesto $[\text{FeL}'_B](\text{B}\phi_4)_2$	174
Figura AI4.5 Espectro electrónico para $[\text{FeL}'_B](\text{B}\phi_4)_2$ en disolución de acetona a 298 K, 1.01×10^{-4} M	175
Figura AI4.6 Asignación del espectro ^{13}C RMN a 75 MHz (298 K), en acetona- d_6 para el compuesto $[\text{FeL}'_B](\text{B}\phi_4)_2$	176
Figura AI4.7 Espectro COSY para el compuesto $[\text{FeL}'_B](\text{B}\phi_4)_2$ en acetona- d_6 a 298 K (300 MHz). Referencia interna TMS	178

Figura AI4.8 Espectro de IR en pastilla de KBr para el compuesto $[\text{FeL}'_{\text{D}}](\text{B}\phi_4)_2$	179
Figura AI4.9 Asignación del espectro de ^1H RMN para $[\text{FeL}'_{\text{D}}](\text{B}\phi_4)_2$ a 300 MHz (298 K), en acetona- d_6 . Referencia interna TMS.	180
Figura AI4.10 Asignación del espectro ^{13}C RMN a 75 MHz (298 K), en acetona- d_6 para el compuesto $[\text{FeL}'_{\text{D}}](\text{B}\phi_4)_2$	181
Figura AI4.11 Espectro COSY del compuesto $[\text{FeL}'_{\text{D}}](\text{B}\phi_4)_2$ en acetona- d_6 a 298 K (300 MHz). Referencia interna TMS	182
Figura AI4.12 Espectro de IR en pastilla de KBr para el compuesto $[\text{FeL}'_{\text{F}}](\text{B}\phi_4)_2$	183
Figura AI4.13 Asignación del espectro de ^1H RMN para $[\text{FeL}'_{\text{F}}](\text{B}\phi_4)_2$ a 300 MHz (298 K), en acetona- d_6 . Referencia interna TMS. (*) Señales del contraíón	184
Figura AI4.14 Asignación del espectro ^{13}C RMN a 75 MHz (298 K), en acetona- d_6 para el compuesto $[\text{FeL}'_{\text{D}}](\text{B}\phi_4)_2$	185
Figura AI4.15 Espectro COSY del compuesto $[\text{FeL}'_{\text{F}}](\text{B}\phi_4)_2$ en acetona- d_6 a 298 K (300 MHz). Referencia interna TMS. (*) Señales del contraíón	186
Figura AI4.16 Espectro de IR en pastilla de KBr para el compuesto $[\text{FeL}'_{\text{E}}](\text{B}\phi_4)_2$	188
Figura AI4.17 Asignación del espectro de ^1H RMN para $[\text{FeL}'_{\text{E}}](\text{B}\phi_4)_2$ a 300 MHz (298 K), en acetona- d_6 . Referencia interna TMS (*) Señales del contraíón	189
Figura AI4.18 Espectro COSY del compuesto $[\text{FeL}'_{\text{F}}](\text{B}\phi_4)_2$ en acetona- d_6 a 298 K (300 MHz). Referencia interna TMS	190
Figura AI4.19 Espectro de IR en pastilla de KBr para el compuesto $[\text{FeL}'_{\text{G}}](\text{B}\phi_4)_2$	192
Figura AI4.20 Asignación del espectro de ^1H RMN para $[\text{FeL}'_{\text{E}}](\text{B}\phi_4)_2$ a 300 MHz (298 K), en acetona- d_6 . Referencia interna TMS. (*) Señales del contraíón	193
Figura AI4.21 Espectro COSY del compuesto $[\text{FeL}'_{\text{G}}](\text{B}\phi_4)_2$ en acetona- d_6 a 298 K (300 MHz). Referencia interna TMS	194
Figura AI4.22 Espectro IR en pastilla de KBr para el compuesto $[\text{ZnHL}](\text{B}\phi_4)_2$	195
Figura AI4.23 Asignación propuesta para el espectro de ^1H RMN del compuesto $[\text{ZnHL}](\text{B}\phi_4)_2$ en acetonitrilo- d_3 a 298 K (400 MHz). Referencia interna TMS. (*) Señales del contraíón	196
Figura AI4.24a Espectro COSY para el compuesto $[\text{ZnHLCI}](\text{B}\phi_4)_2$ en acetonitrilo- d_3 , a 298 K (400 MHz). Referencia interna TMS	197
Figura AI4.24b Espectro COSY para el compuesto $[\text{ZnHLCI}](\text{B}\phi_4)_2$ en acetonitrilo- d_3 , a 298 K (400 MHz), después de un intercambio con D_2O	197
Figura AI4.25 Espectro IR en pastilla de KBr para el compuesto $[\text{ZnCl}_2\text{L}_2](\text{B}\phi_4)_2$	198
Figura AI4.26 Espectro COSY para el compuesto $[\text{Zn}_2\text{LCI}_2](\text{B}\phi_4)_2$ en acetona- d_6 , a 298 K (300 MHz). Referencia interna TMS	199

Figura AI4.27 Espectro HETCOR para el compuesto $[\text{Zn}_2\text{LCl}_2](\text{B}\phi_4)_2$ en acetona- d_6 , a 298 K (400 MHz). Referencia interna TMS	200
Figura AI4.28 Espectro COSY para el ligante L en metanol- d_3 , a 298 K (400 MHz) Referencia interna TMS	201
Figura AI4.29 Espectro HETCOR para el ligante L en metanol- d_3 , a 298 K (400 MHz) Referencia interna TMS	202
Figura AI4.30 Valoración potenciométrica de L_A3HCl en etanol, con adiciones 0.534 M de $[\text{LiEtO}]$	203

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO III

	Página
Tabla 3.1 Difractómetros empleados para la colección de datos de R-X	29
Tabla 3.2 Resumen de los datos cristalográficos del compuesto $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$ en sus dos formas cristalinas	34
Tabla 3.3 Resumen de los datos cristalográficos para el compuesto $[\text{FeL}'_B](\text{B}\phi_4)_2$	39
Tabla 3.4 Resumen de los datos cristalográficos para el compuesto $[\text{FeL}'_F](\text{B}\phi_4)_2$	42
Tabla 3.5 Resumen de los datos cristalográficos para el compuesto $[\text{ZnHLCI}](\text{B}\phi_4)_2$	44
Tabla 3.6 Resumen de los datos cristalográficos para el compuesto $[\text{CuL}_A](\text{B}\phi_4)_2$	46

CAPÍTULO IV

Tabla 4.1 Resumen de los datos de ^1H RMN a 300 MHz (298 K), en D_2O del compuesto <i>picdien</i> (L_A)	53
Tablas 4.2 y 4.3 Asignación de los espectros de ^1H y ^{13}C RMN a 500 MHz (298 K), en acetona- d_6 para el compuesto $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$	65
Tabla 4.4 Resumen de los ángulos y distancias de enlace del compuesto $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$ en sus dos formas cristalinas	68
Tablas 4.5 y 4.6 Asignación de los espectros de ^1H y ^{13}C RMN a 500 MHz (298 K), en acetona- d_6 para el compuesto $[\text{FeL}'_B](\text{B}\phi_4)_2$	78
Tabla 4.7 Resumen de los ángulos y distancias de enlace del compuesto $[\text{FeL}'_B](\text{B}\phi_4)_2$	80
Tabla 4.8 Comparación para los rendimientos de reacción entre el método II y el método I	82
Tabla 4.9 Porcentajes para el análisis elemental de los compuestos tipo $[\text{FeL}'_R](\text{B}\phi_4)_2$	83
Tabla 4.10 Resumen de las asignaciones en espectros ^1H RMN para los fragmentos <i>alcoxi</i> de los diferentes compuestos $[\text{FeL}'_R](\text{B}\phi_4)_2$	89
Tabla 4.11 Resumen de los ángulos y distancias de enlace del compuesto $[\text{FeL}'_F](\text{B}\phi_4)_2$	91
Tabla 4.12 Rendimientos obtenidos en la reacción de síntesis del compuesto $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$	94

Figura AI4.27 Espectro HETCOR para el compuesto $[\text{Zn}_2\text{LCl}_2](\text{B}\phi_4)_2$ en acetona- d_6 , a 298 K (400 MHz). Referencia interna TMS	200
Figura AI4.28 Espectro COSY para el ligante L en metanol- d_3 , a 298 K (400 MHz) Referencia interna TMS	201
Figura AI4.29 Espectro HETCOR para el ligante L en metanol- d_3 , a 298 K (400 MHz) Referencia interna TMS	202
Figura AI4.30 Valoración potenciométrica de L_A3HCl en etanol, con adiciones 0.534 M de $[\text{LiEtO}]$	203

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO III

	Página
Tabla 3.1 Difractómetros empleados para la colección de datos de R-X	29
Tabla 3.2 Resumen de los datos cristalográficos del compuesto $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$ en sus dos formas cristalinas	34
Tabla 3.3 Resumen de los datos cristalográficos para el compuesto $[\text{FeL}'_B](\text{B}\phi_4)_2$	39
Tabla 3.4 Resumen de los datos cristalográficos para el compuesto $[\text{FeL}'_F](\text{B}\phi_4)_2$	42
Tabla 3.5 Resumen de los datos cristalográficos para el compuesto $[\text{ZnHLCI}](\text{B}\phi_4)_2$	44
Tabla 3.6 Resumen de los datos cristalográficos para el compuesto $[\text{CuL}_A](\text{B}\phi_4)_2$	46

CAPÍTULO IV

Tabla 4.1 Resumen de los datos de ^1H RMN a 300 MHz (298 K), en D_2O del compuesto <i>picdien</i> (L_A)	53
Tablas 4.2 y 4.3 Asignación de los espectros de ^1H y ^{13}C RMN a 500 MHz (298 K), en acetona- d_6 para el compuesto $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$	65
Tabla 4.4 Resumen de los ángulos y distancias de enlace del compuesto $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$ en sus dos formas cristalinas	68
Tablas 4.5 y 4.6 Asignación de los espectros de ^1H y ^{13}C RMN a 500 MHz (298 K), en acetona- d_6 para el compuesto $[\text{FeL}'_B](\text{B}\phi_4)_2$	78
Tabla 4.7 Resumen de los ángulos y distancias de enlace del compuesto $[\text{FeL}'_B](\text{B}\phi_4)_2$	80
Tabla 4.8 Comparación para los rendimientos de reacción entre el método II y el método I	82
Tabla 4.9 Porcentajes para el análisis elemental de los compuestos tipo $[\text{FeL}'_R](\text{B}\phi_4)_2$	83
Tabla 4.10 Resumen de las asignaciones en espectros ^1H RMN para los fragmentos <i>alcoxi</i> de los diferentes compuestos $[\text{FeL}'_R](\text{B}\phi_4)_2$	89
Tabla 4.11 Resumen de los ángulos y distancias de enlace del compuesto $[\text{FeL}'_F](\text{B}\phi_4)_2$	91
Tabla 4.12 Rendimientos obtenidos en la reacción de síntesis del compuesto $[\text{FeL}'_C](\text{B}\phi_4)_2$	94

Tabla 4.13 Resumen de los ángulos y distancias de enlace del compuesto $[\text{ZnHL}'_{\text{g}}\text{Cl}](\text{B}\phi_4)_2$	102
Tabla 4.14 Propuesta de asignación del espectro ^{13}C RMN a 75 MHz (298 K), en acetona- d_6 , para el ligante L	112
Tabla 4.15 Resumen de los ángulos y distancias de enlace del compuesto $[\text{CuL}'_{\text{A}}](\text{B}\phi_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	114

CAPÍTULO V

Tabla 5.1 Valores calculados de ΔpK_a obtenidos por voltamperometría cíclica y por potenciometría	124
--	-----

APÉNDICE I

Tablas AI4.1 y AI4.2 Asignación de los espectros de ^1H y ^{13}C RMN a 500 MHz (298 K), en acetona- d_6 para el compuesto $[\text{FeL}'_{\text{D}}](\text{B}\phi_4)_2$	182
Tablas AI4.3 y AI4.4 Asignación de los espectros de ^1H y ^{13}C RMN a 500 MHz (298 K), en acetona- d_6 para el compuesto $[\text{FeL}'_{\text{F}}](\text{B}\phi_4)_2$	187
Tabla AI4.5 Asignación del espectro de ^1H RMN, 298 K, acetona- d_6 , para los compuestos $[\text{FeL}'_{\text{E}}](\text{B}\phi_4)_2$ y $[\text{FeL}'_{\text{G}}](\text{B}\phi_4)_2$ (300 MHz)	206

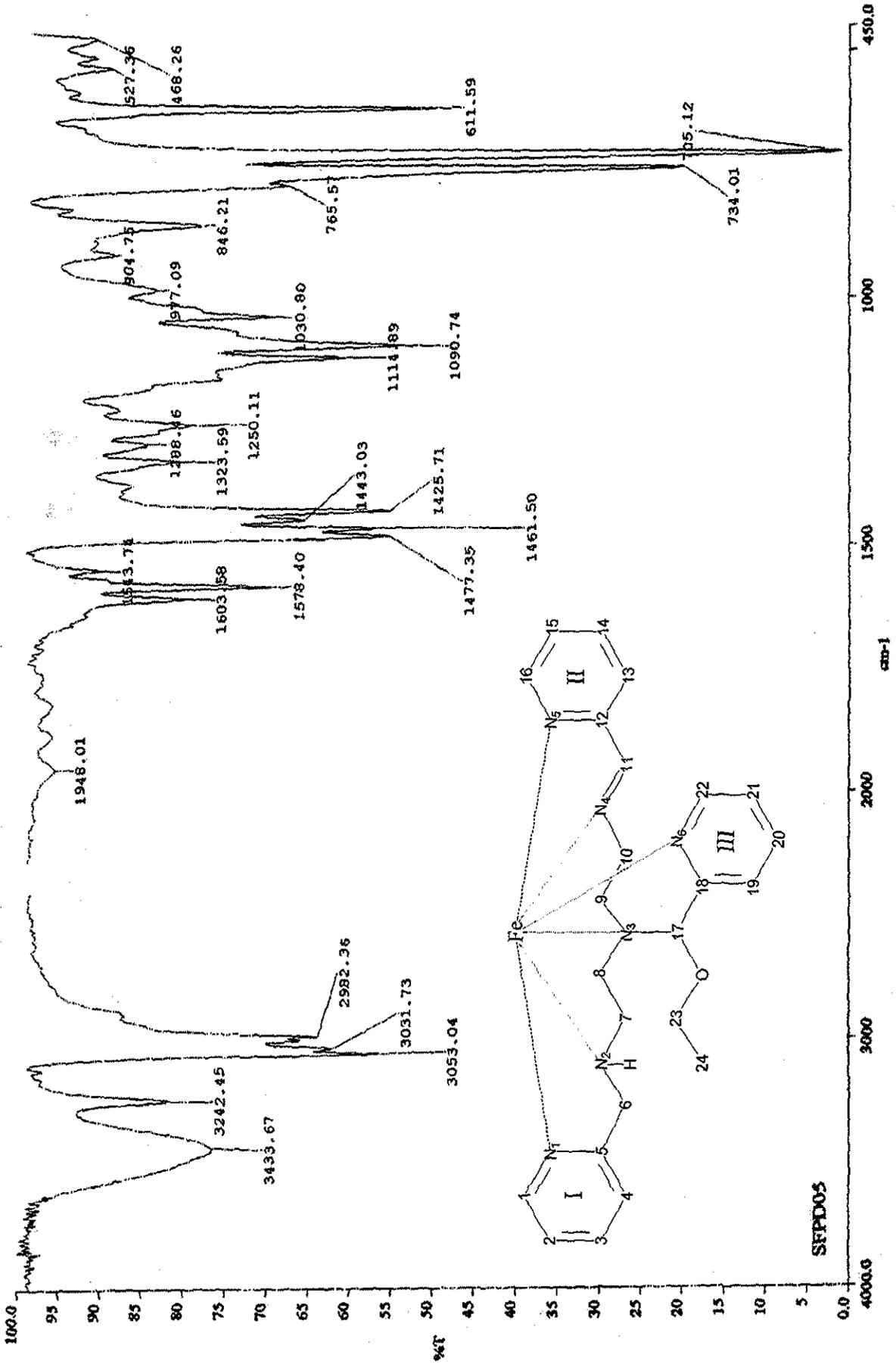


Figura A14.1 Espectro de IR en pastilla de KBr para el compuesto $[Fe'c](B\phi_4)_2$

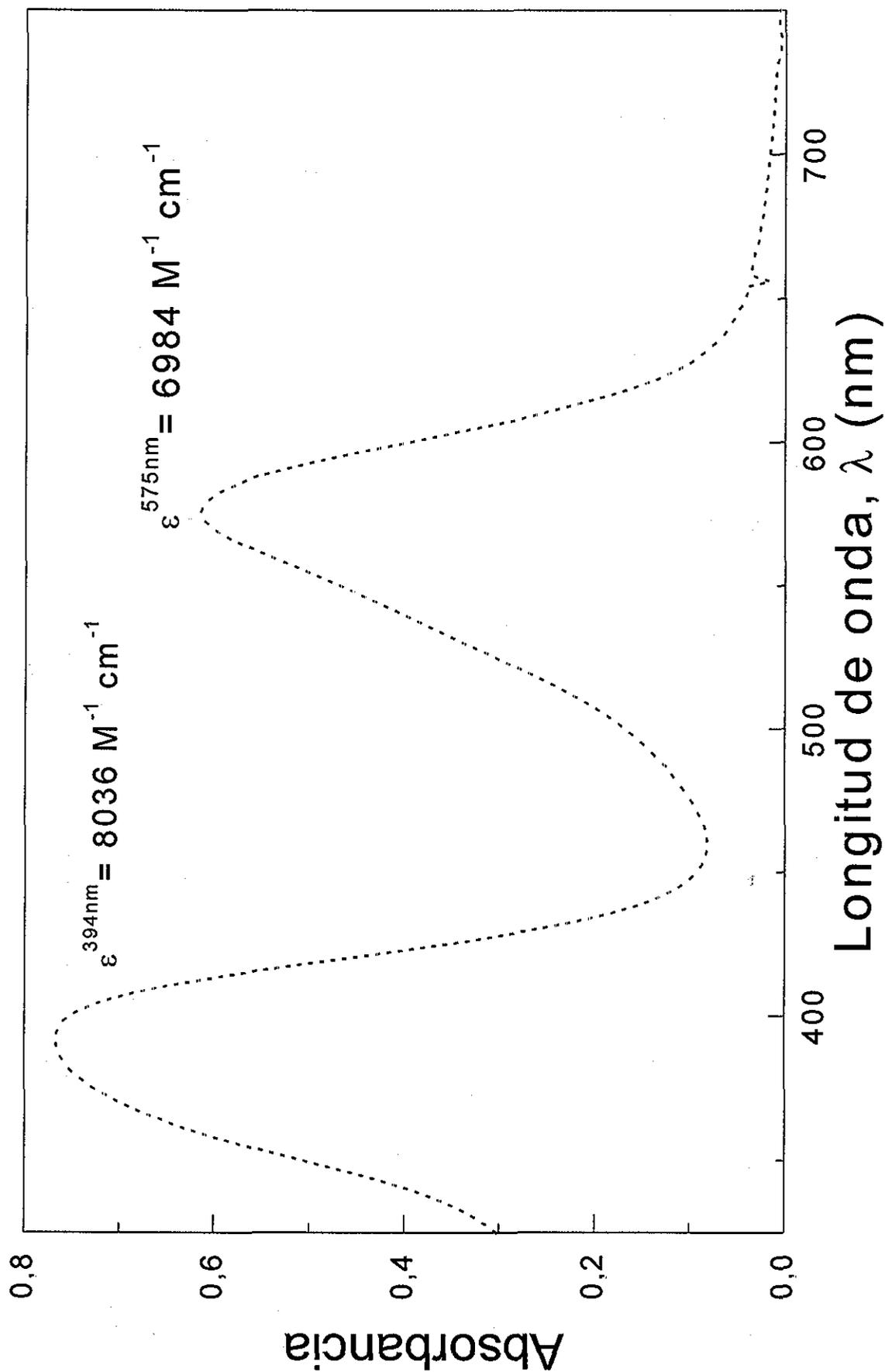


Figura AI4.2 Espectro electrónico para $[\text{FeLc}](\text{B}\phi_4)_2$ en disolución de acetona a 298 K, $1.2 \times 10^{-4}\text{ M}$

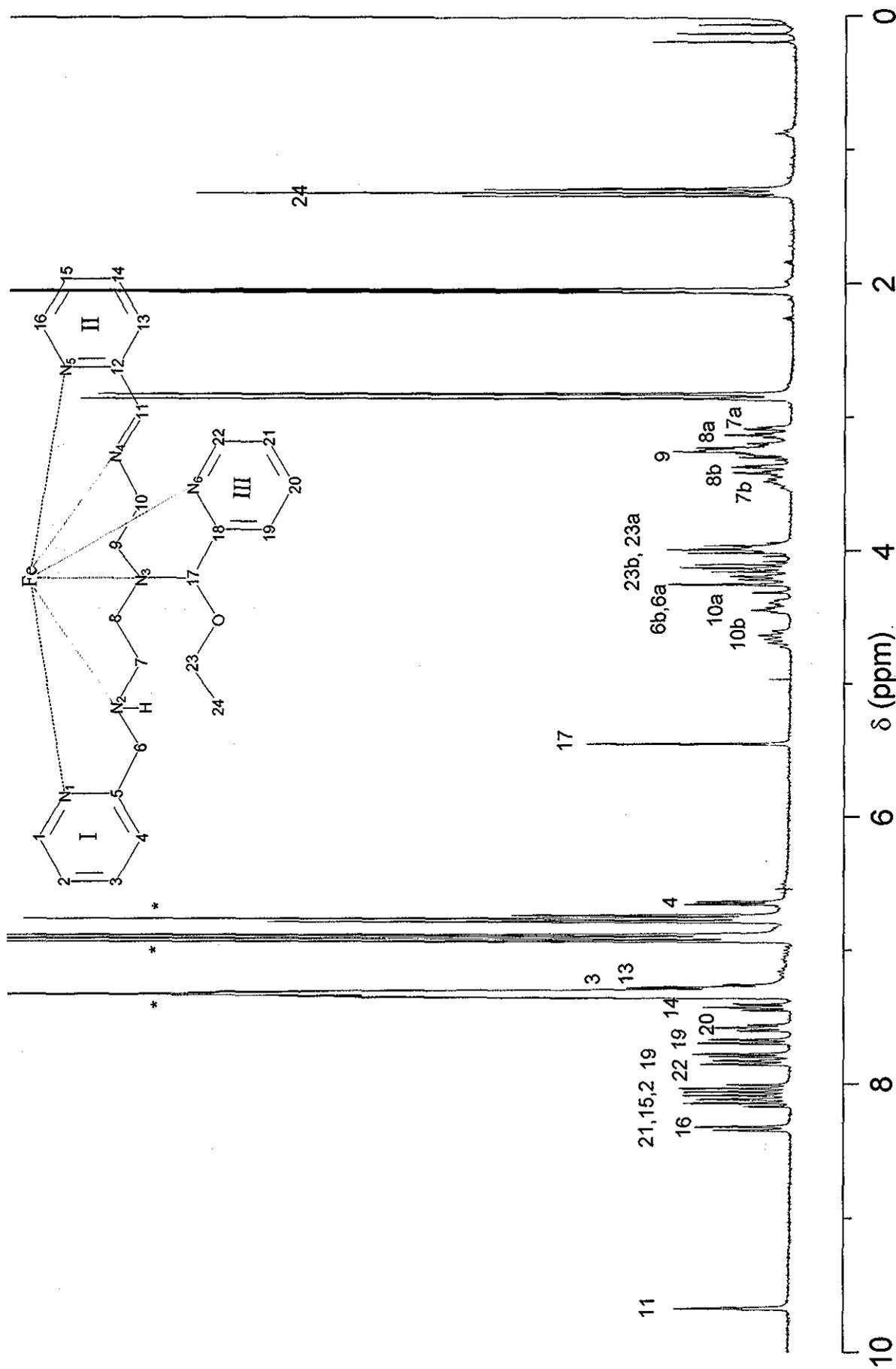


Figura A14.3 Asignación del espectro de ¹H RMN para [FeLc](Bφ₄)₂ (octaedros) en acetona-d₆ a 298 K (300 MHz). Referencia interna TMS. (*) Señales del contraíón

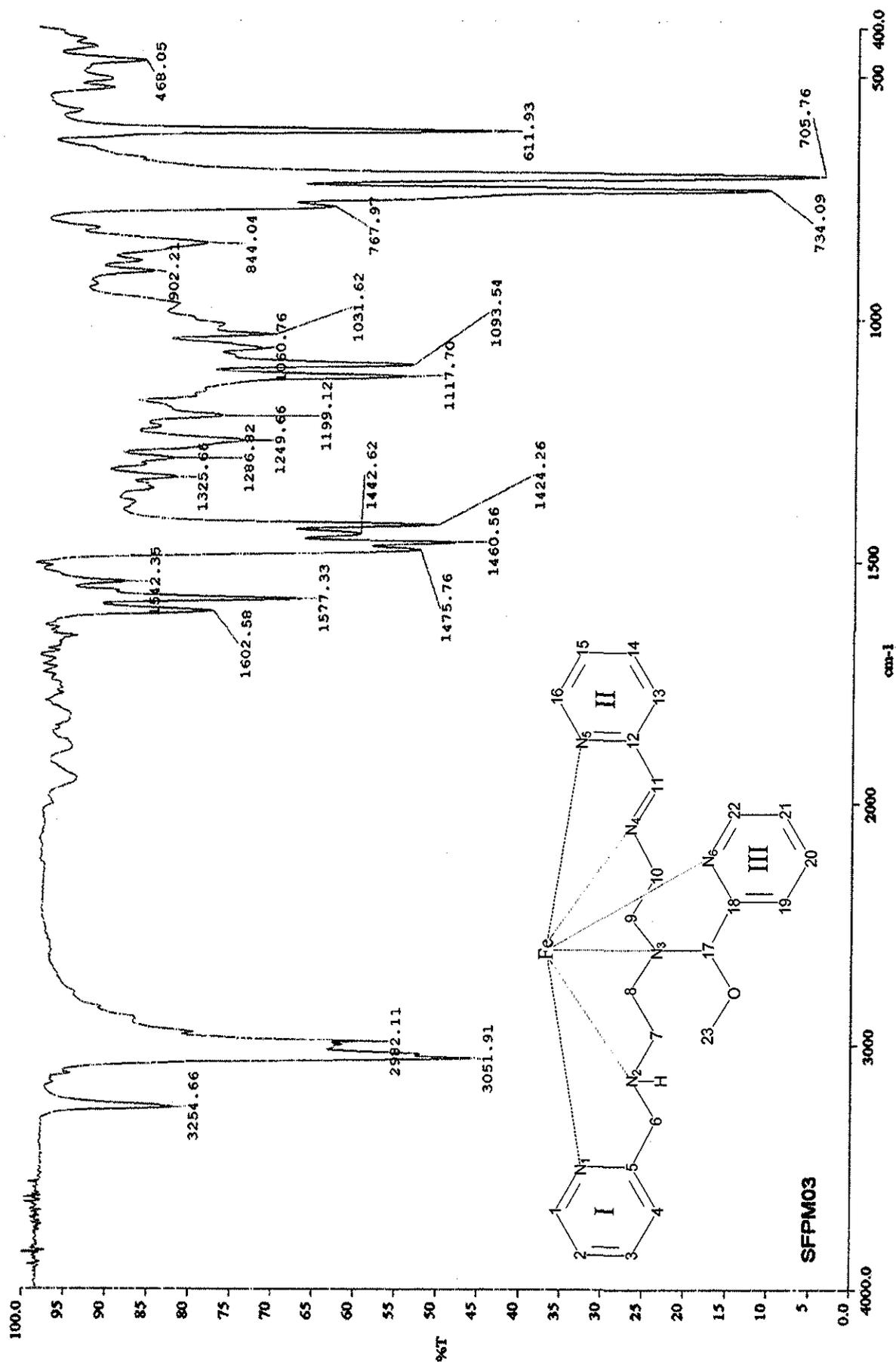
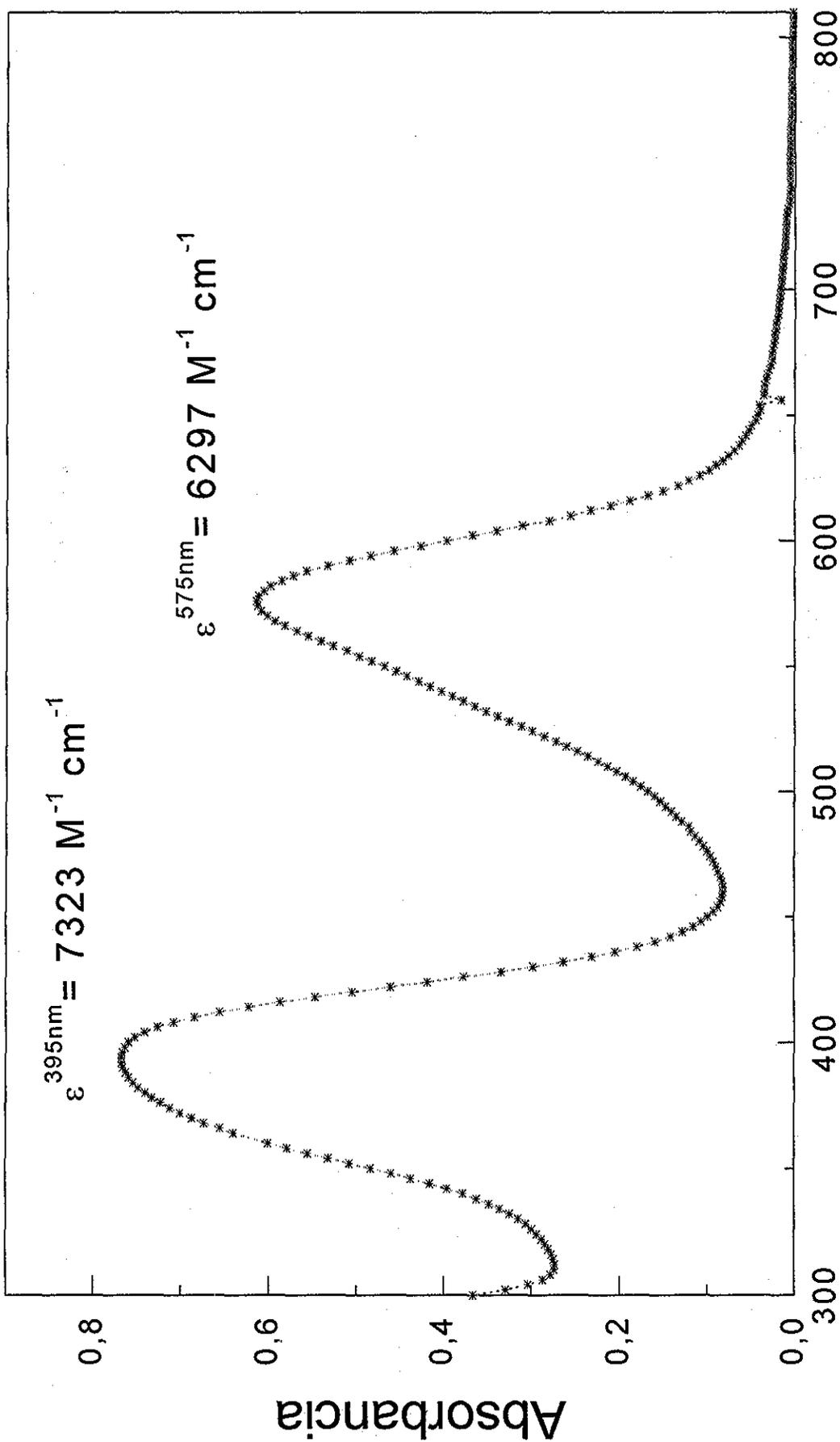
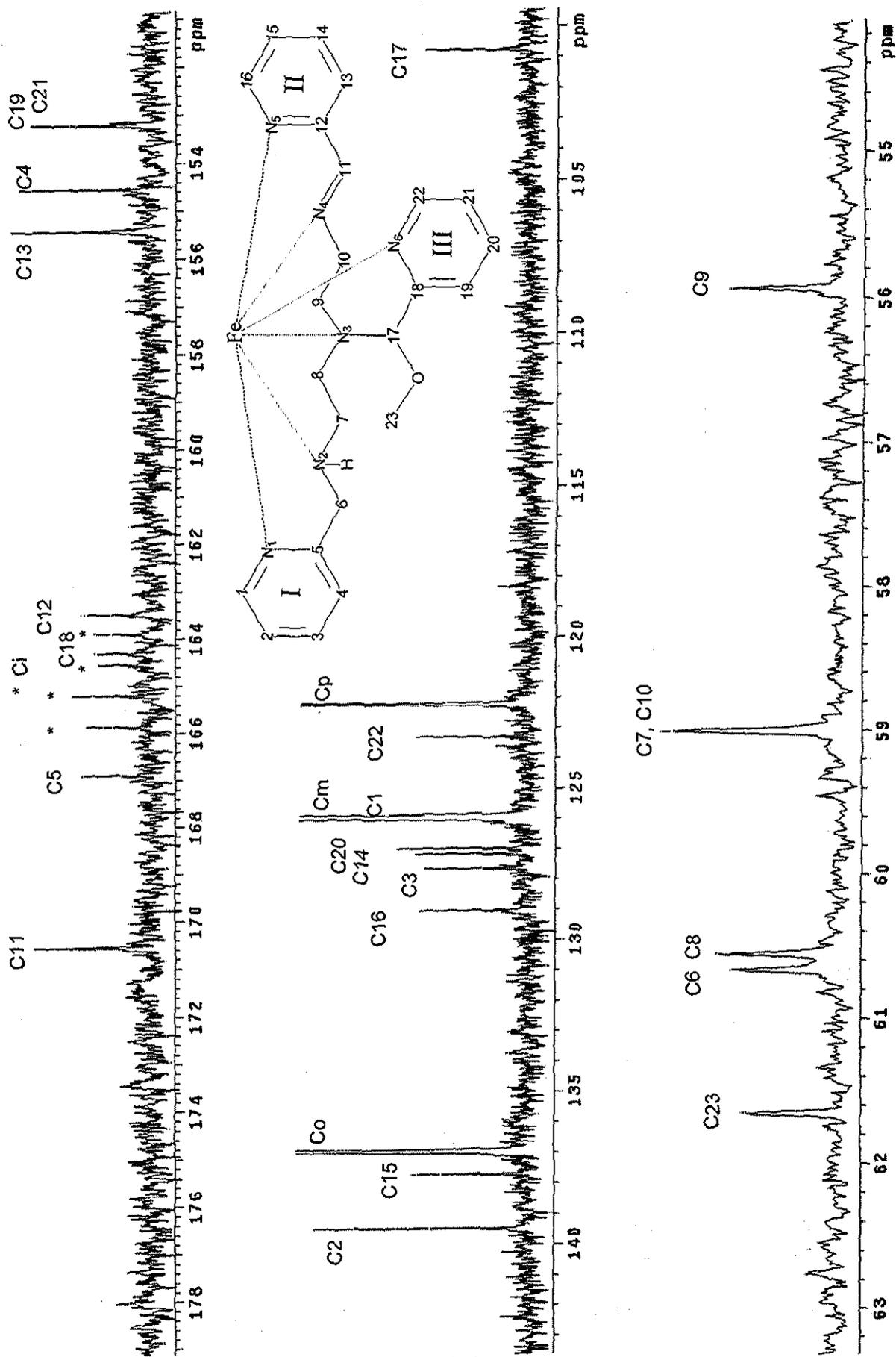


Figura A14.4 Espectro de IR en pastilla de KBr para el compuesto $[\text{FeL}_3](\text{BPh}_4)_2$



Longitud de onda, λ (nm)

Figura A14.5 Espectro electrónico para $[\text{FeL}_3](\text{B}\phi_4)_2$ en disolución de acetona a 298 K, $1.01 \times 10^{-4} \text{ M}$



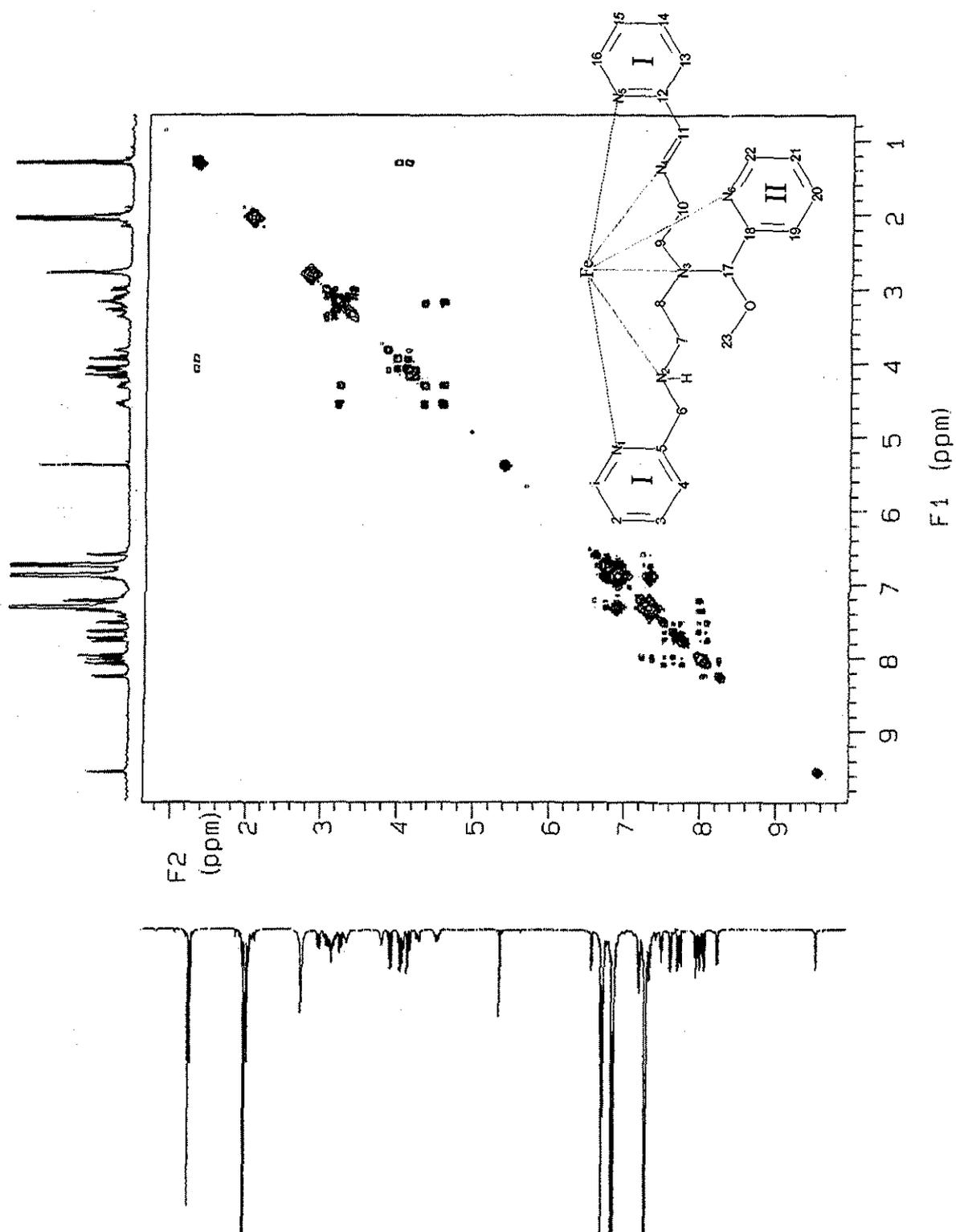


Figura A14.7 Espectro COSY para el compuesto $[\text{FeL}_2(\text{B}\phi_4)_2]$ en $\text{acetona-}d_6$ a 298 K (300 MHz). Referencia interna TMS. (*) Señales del contraión

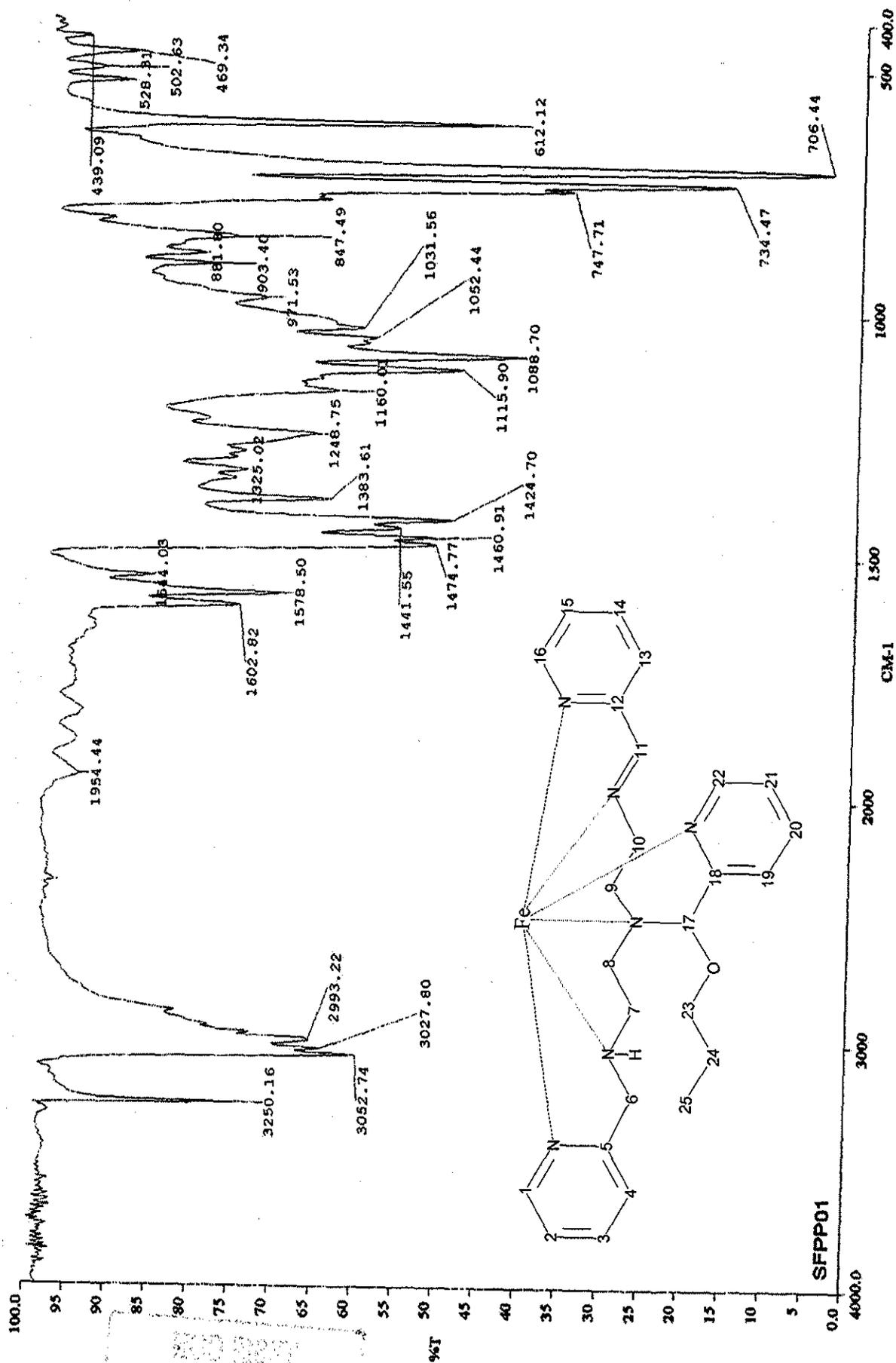


Figura AI4.8 Espectro de IR en pastilla de KBr para el compuesto $[FeL'D](B\phi_4)_2$

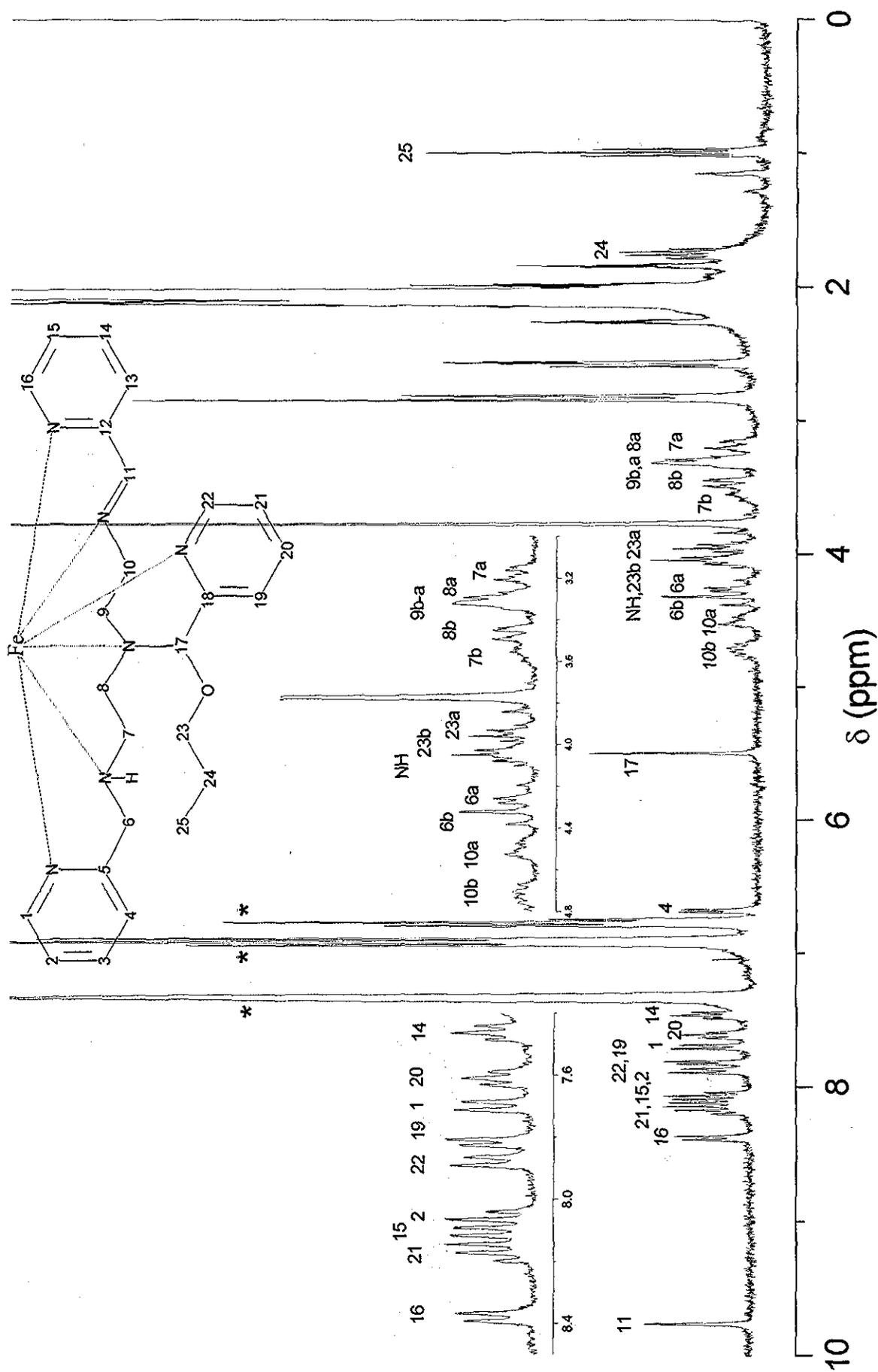
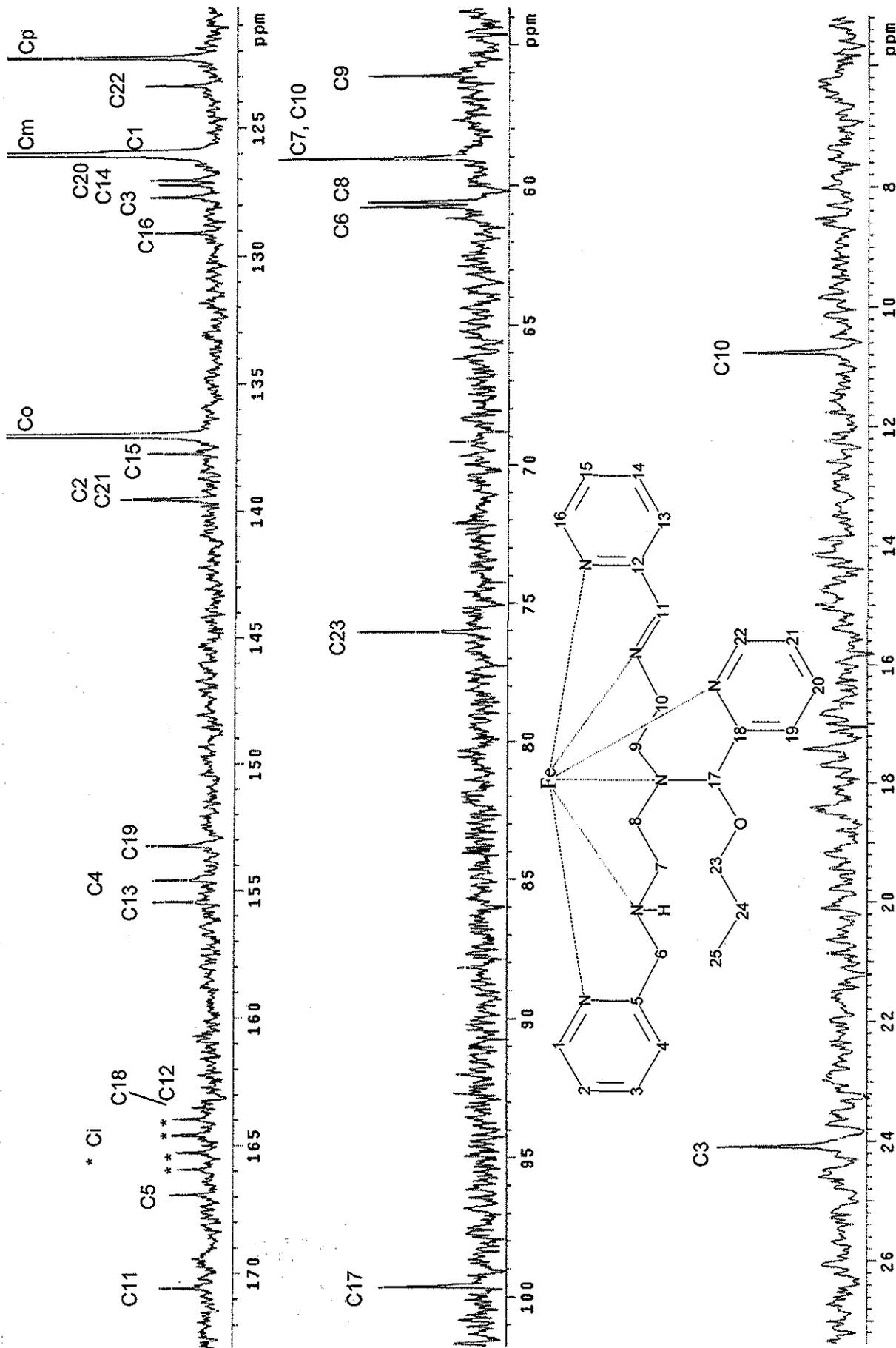


Figura A14.9 Asignación del espectro de ¹H RMN para [FeL_b](Bφ₄)₂ a 300 MHz (298 K), en acetona-d₆. Referencia interna TMS. (*) Señales del contraión



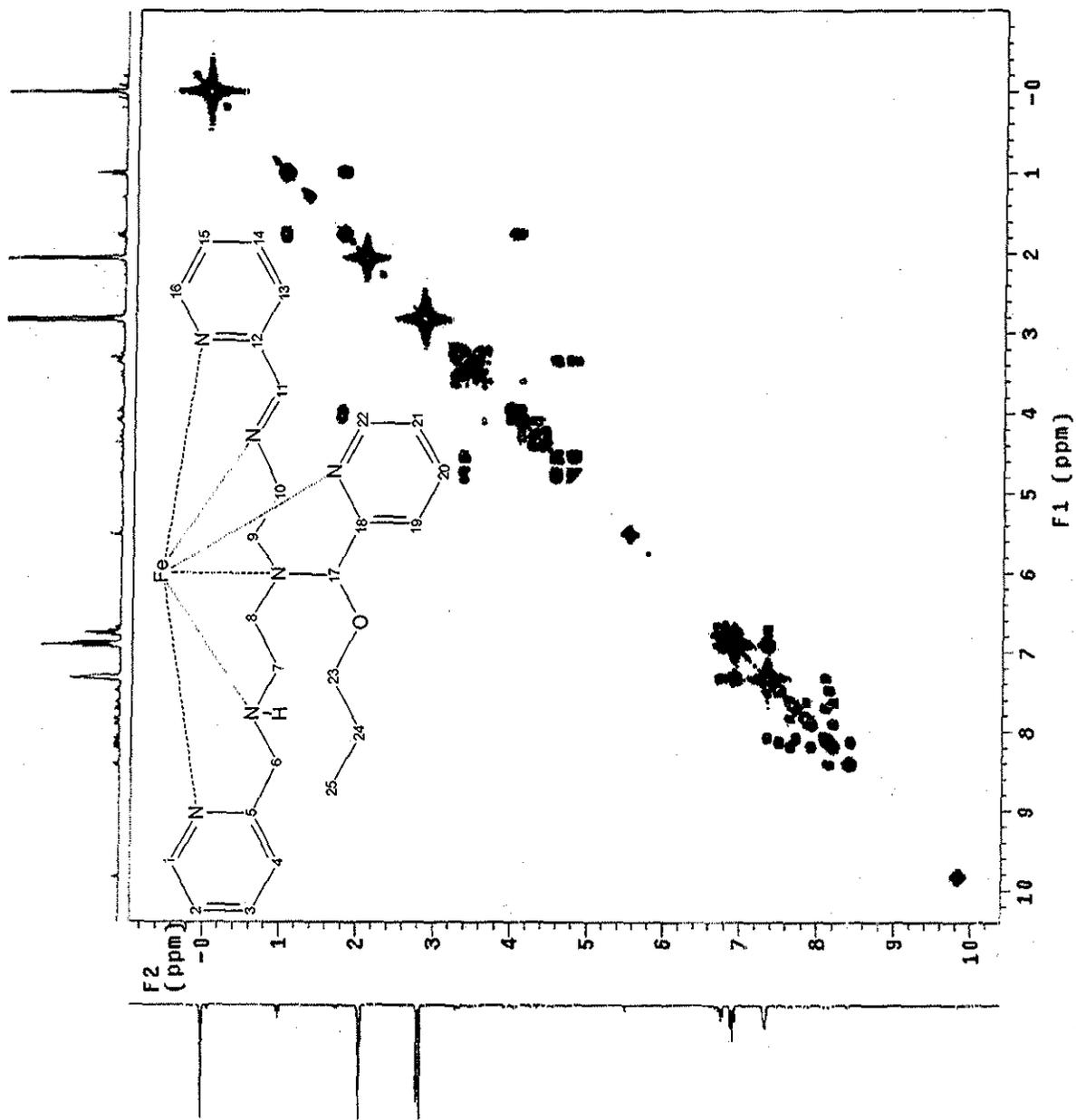


Figura A14.11 Espectro COSY del compuesto $[\text{FeL}_d](\text{B}\phi_4)_2$ en acetona- d_6 a 298 K (300 MHz). Referencia interna TMS

TEES CON
FALLA DE ORIGEN

Tablas AI4.1 y AI4.2 Asignación de los espectros de ¹H y ¹³C RMN a 500 MHz (298 K), en acetona-d₆ para el compuesto [FeL₂](Bφ₄)₂

Compuesto [FeL₂](Bφ₄)₂ (L' d ≡ n-propoxi)

Tabla AI4.1 Asignación para el espectro ¹H RMN

Núcleo	δ (ppm)	m (i)	J1(Hz)	J2(Hz)	J3(Hz)
H25	1.00	t(3)	J ₂₅₋₂₄ (7)		
H24	1.75	m(2)	J ₂₄₋₂₅ (7)		
H7a	3.23	d(1)	J _{7a-7b} (14)	J _{7a-8b} (4)	
H8a;H9a,b	3.32	m(3)			
H8b	3.51	dd(1)	J _{8b-8a} (12)	J _{8b-7a} (4)	
H7b	3.58	m(1)			
H23a	3.96	m(1)			
H23b;NH	4.09	m(2)			
H6a	4.27	AB(1)	J _{6a-6b} (18)	J _{6a-NH} (7)	
H10a	4.55	m(1)			
H10b	4.78	m(1)			
H17	5.52	s(1)			
H4	6.70	d(1)	J ₄₋₃ (6)		
H _p (Bφ ₄)	6.77	dd(8)	J _{p-o} (7)	J _{p-m} (7)	
H _m (Bφ ₄)	6.92	dd(16)	J _{m-p} (7)	J _{m-o} (7)	
H _o (Bφ ₄),H3,H13	7.33	m(18)			
H14	7.47	ddd(1)	J ₁₄₋₁₅ (7)	J ₁₄₋₁₃ (7)	J ₁₄₋₁₆ (1)
H20	7.63	ddd(1)	J ₂₀₋₂₁ (6)	J ₂₀₋₁₉ (6)	J ₂₀₋₂₂ (1)
H1	7.71	d(1)	J ₁₋₂ (8)		
H19	7.84	d(1)	J ₁₉₋₂₀ (6)		
H22	7.90	d(1)	J ₂₂₋₂₁ (8)		
H2	8.08	ddd(1)	J ₂₋₁ (8)	J ₂₋₃ (6)	J ₂₋₄ (1)
H15	8.14	ddd(1)	J ₁₅₋₁₆ (8)	J ₁₅₋₁₄ (7)	J ₁₅₋₁₃ (1)
H21	8.19	ddd(1)	J ₂₁₋₂₂ (8)	J ₂₁₋₂₀ (6)	J ₂₁₋₁₉ (1)
H16	8.41	d(1)	J ₁₆₋₁₅ (8)		
H11	9.83	s(1)			

δ = desplazamiento químico; m = multiplicidad; (i) = integración; J = constante de acoplamiento; (Bφ₄) = orto, meta y para núcleos de hidrogeno y carbono en tetrafenilborato. J_{B-C} = constante de acoplamiento boro-carbono; (Bφ₄) = átomos de carbono orto, meta, para y carbonos ipso (i) de tetrafenilborato

Tabla AI4.2 Asignación para el espectro ¹³C RMN

Núcleo	δ (ppm)
C25	10.75
C24	24.08
C9	56.07
C7, C10	59.01
C8	60.55
C6	60.71
C23	76.01
C17	99.60
C _p (Bφ ₄)	122.25
C22	123.36
C1	126.00
C _m (Bφ ₄)	126.02
C20	127.02
C14	127.21
C3	127.68
C16	129.08
C _o (Bφ ₄)	137.02
C15	137.73
C2, C21	139.54
C19	153.22
C4	154.50
C13	155.44
C12	163.57
C _o (Bφ ₄)	163.95
C18	164.59
C _o (Bφ ₄)	164.60
C _o (Bφ ₄)	165.27
C _o (Bφ ₄)	165.92
C5	166.92
C11	170.57

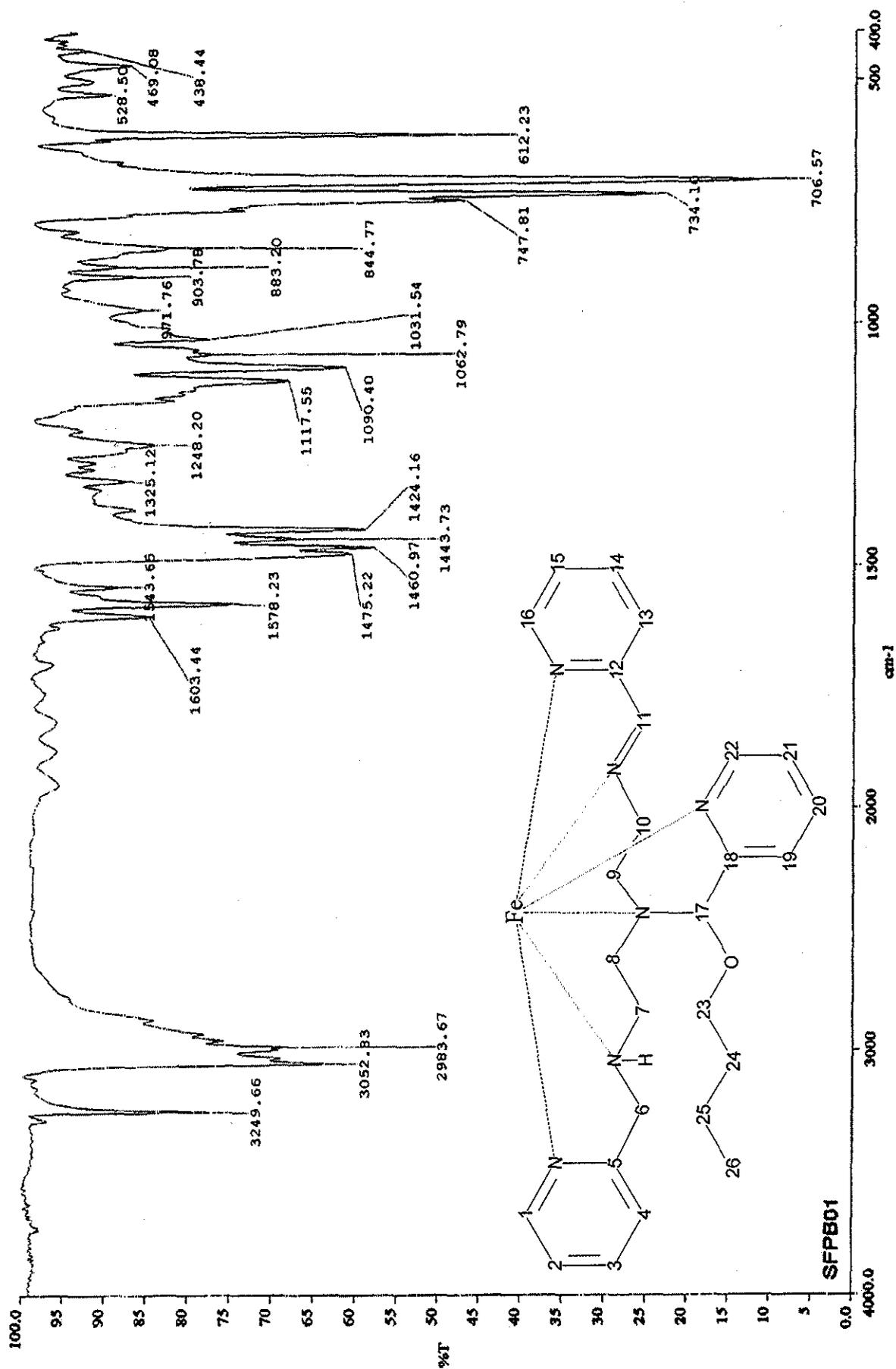


Figura A14.12 Espectro de IR en pastilla de KBr para el compuesto $[FeL_2](B\phi_4)_2$

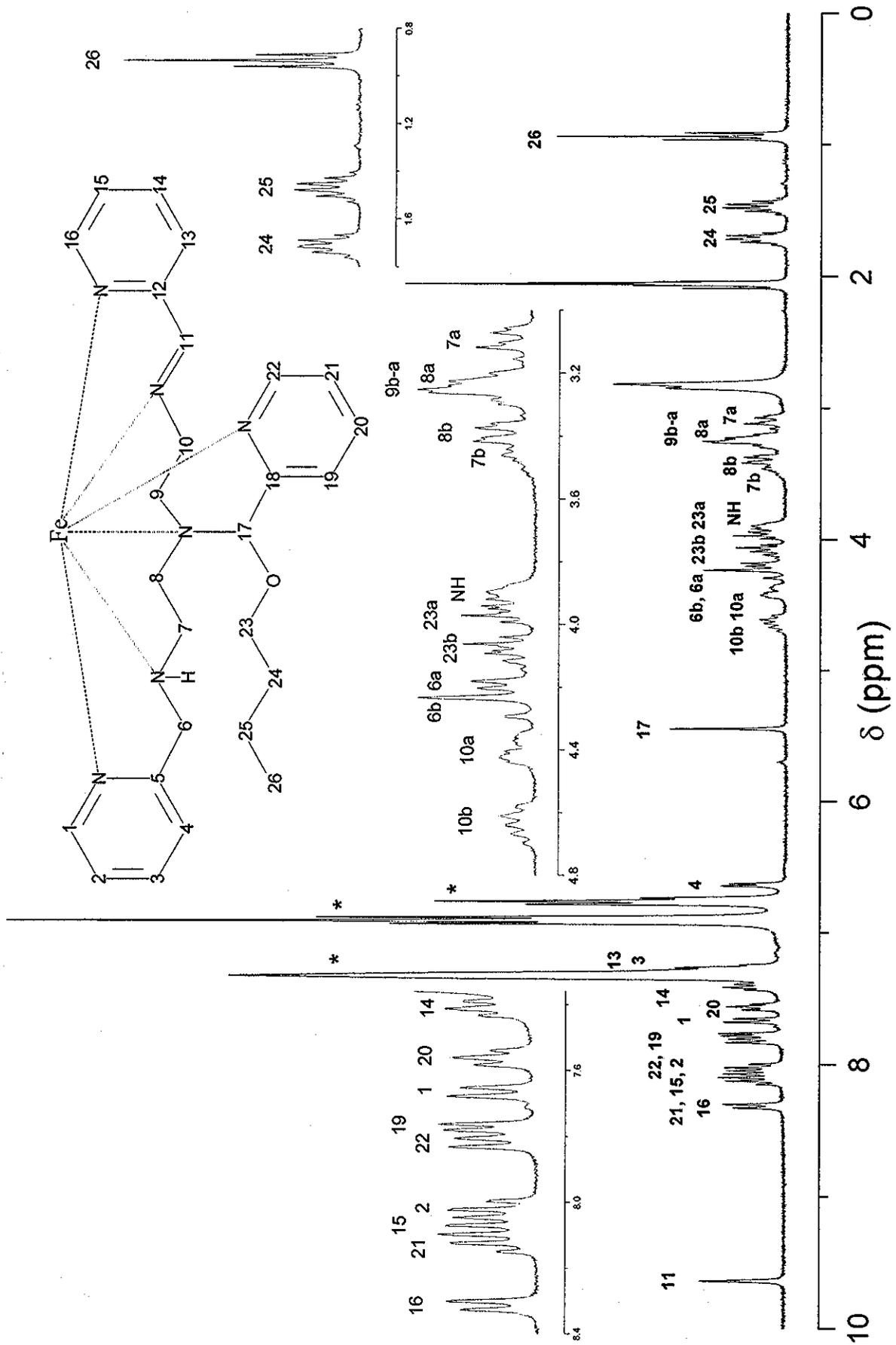


Figura A14.13 Asignación del espectro de ¹H RMN para [FeL'F](Bφ₄)₂ a 300 MHz (298 K), en acetona-d₆. Referencia interna TMS. (*) Señales del contraión

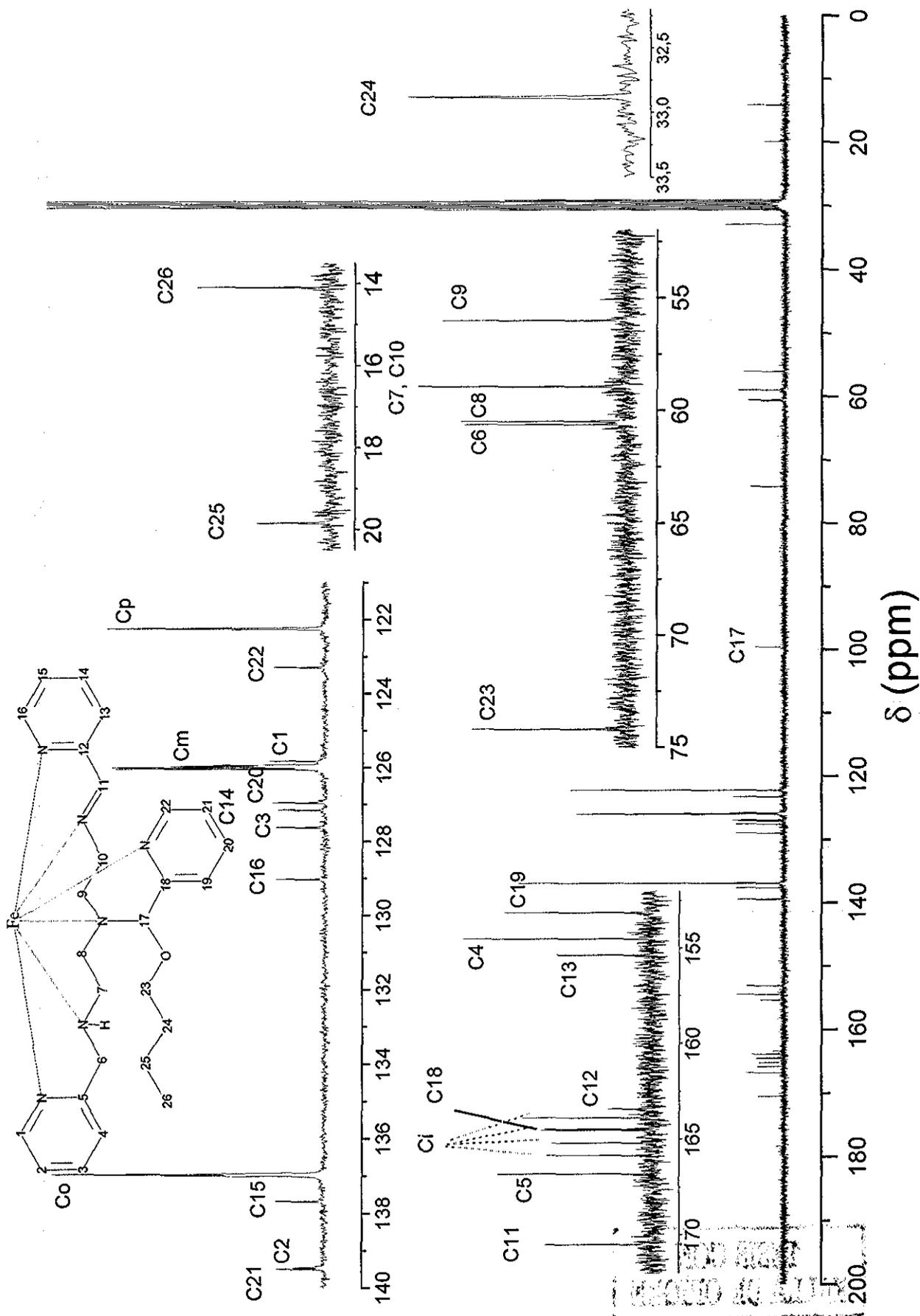


Figura A14.14 Asignación del espectro ^{13}C RMN a 75 MHz (298 K), en acetona- d_6 para el compuesto $[FeL_1](B\phi_4)_2$

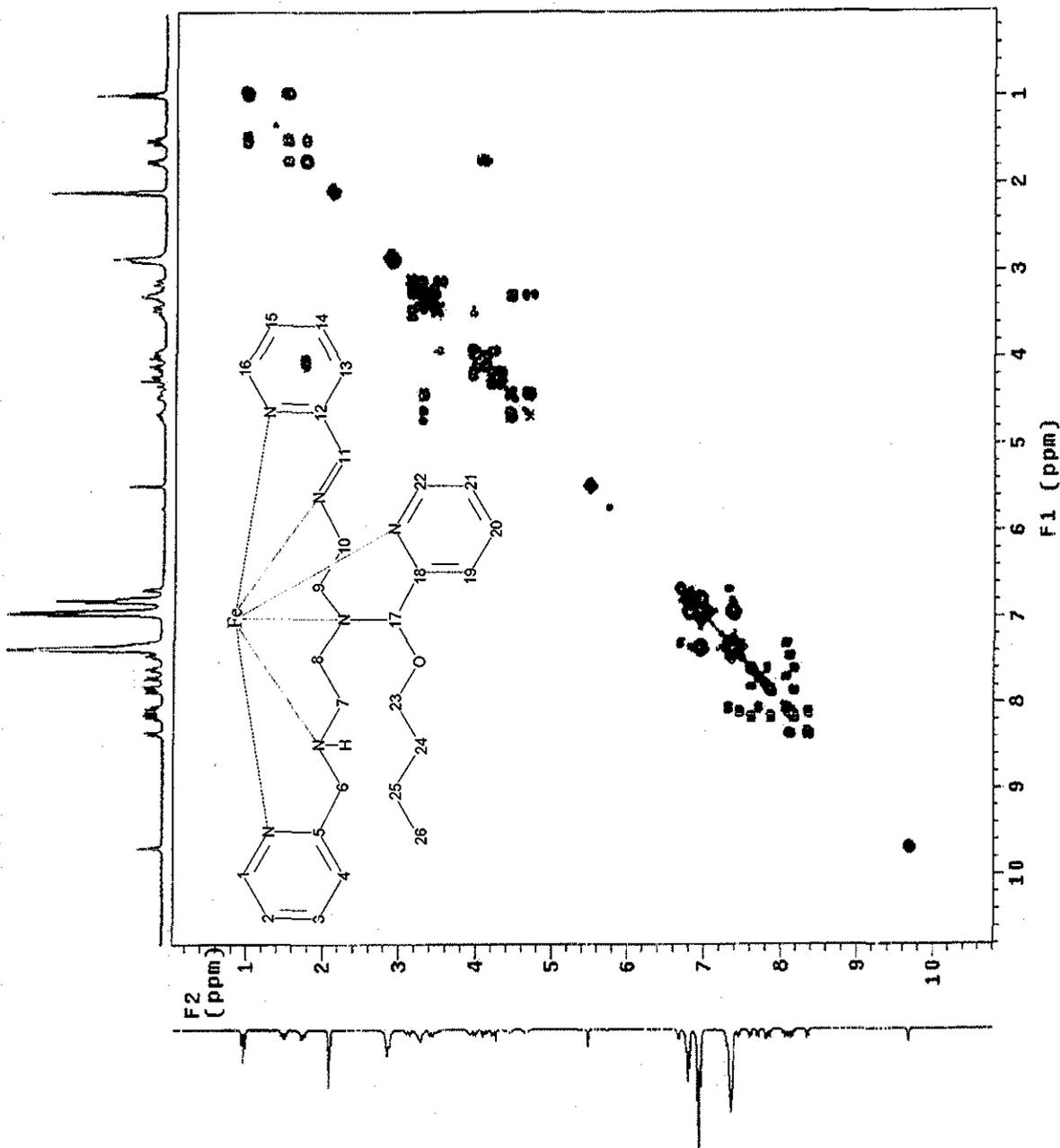


Figura A14.15 Espectro COSY del compuesto $[FeLr](B\phi_4)_2$ en acetona- d_6 a 298 K (300 MHz). Referencia interna TMS. (*) Señales del contraión

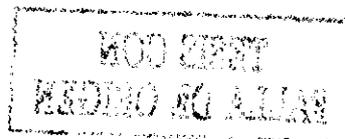
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tablas AI4.3 y AI4.4 Asignación de los espectros de ¹H y ¹³C RMN a 500 MHz (298 K), en acetona-d₆ para el compuesto [FeL_F](Bφ₄)₂

Compuesto [FeL_F](Bφ₄)₂ (L_F ≡ n-butoxi)

Tabla AI4.3 Asignación para el espectro ¹ H RMN				Tabla AI4.4 Asignación para el espectro ¹³ C RMN			
Núcleo	δ (ppm)	m (i)	J ¹ (Hz)	J ² (Hz)	J ³ (Hz)	Núcleo	δ (ppm)
H26	0.97	t(3)	J ₂₆₋₂₅ (7.5)			C26	14.09
H25	1.50	sp(2)	J ₂₄₋₂₅₋₂₆ (7.5)			C25	19.84
H24	1.76	m(2)				C24	32.88
H7a	3.19	dd(1)	J _{7a-7b} (13.5)	J _{7a-8a} (5)		C9	56.02
H8a,H9a,b	3.31	m(3)				C7, C10	58.94
H8b	3.48	dd(1)	J _{8b-8a} (12)	J _{8b-7a} (5)		C8	60.49
H7b	3.56	m(1)				C6	60.63
H23a,NH	4.02	m(2)				C23	74.19
H23b	4.10	m(1)				C17	99.58
H6a	4.24	AB(1)	J _{6a-6b} (18)			C _p (Bφ ₄)	122.25
H6b	4.36	AB(1)	J _{6b-6a} (18)			C22	123.30
H10a	4.50	m(1)				C1	125.84
H10b	4.74	m(1)				C _m (Bφ ₄)	126.01
H17	5.49	s(1)				C20	126.96
H4	6.68	d(1)		J ₄₋₃ (5)		C14	127.16
H _p (Bφ ₄)	6.76	dd(8)	J _{p-o} (7)	J _{p-m} (7)		C3	127.63
H _m (Bφ ₄)	6.95	dd(16)	J _{m-p} (7)	J _{m-o} (7)		C16	129.04
H3	7.31	m(1)				C _o (Bφ ₄)	136.96
H _o (Bφ ₄),H13	7.37	m(17)				C15	137.68
H14	7.46	dd(1)	J ₁₄₋₁₅ (5)	J ₁₄₋₁₃ (5)		C2	139.46
H20	7.61	dd(1)	J ₂₀₋₂₁ (5)	J ₂₀₋₁₉ (5)		C21	139.50
H1	7.71	d(1)	J ₁₋₂ (8)			C19	153.13
H19	7.81	d(1)		J ₁₉₋₂₀ (5)		C4	154.51
H22	7.86	d(1)	J ₂₂₋₂₁ (8)			C13	155.36
H2	8.07	ddd(1)	J ₂₋₁ (8)	J ₂₋₃ (5)	J ₂₋₄ (1)	C12	163.42
H15	8.11	ddd(1)	J ₁₅₋₁₆ (8)	J ₁₅₋₁₄ (5)	J ₁₅₋₁₃ (1)	C _o (Bφ ₄)	163.89
H21	8.17	ddd(1)	J ₂₁₋₂₂ (8)	J ₂₁₋₂₀ (5)	J ₂₁₋₁₉ (1)	C18	164.48
H16	8.36	d(1)	J ₁₆₋₁₅ (8)			C _o (Bφ ₄)	164.54
H11	9.68	s(1)				C _o (Bφ ₄)	165.20
						C _o (Bφ ₄)	165.85
						C5	166.82
						C11	170.52

δ = desplazamiento químico; m = multiplicidad; (i) = integración; J = constante de acoplamiento; (Bφ₄) = orto meta y para núcleos de hidrógeno y carbono en tetrafenilborato. J_{b-c} = constante de acoplamiento boro-carbono; (Bφ₄) = átomos de carbono orto, meta, para y carbonos ipso (i) de tetrafenilborato



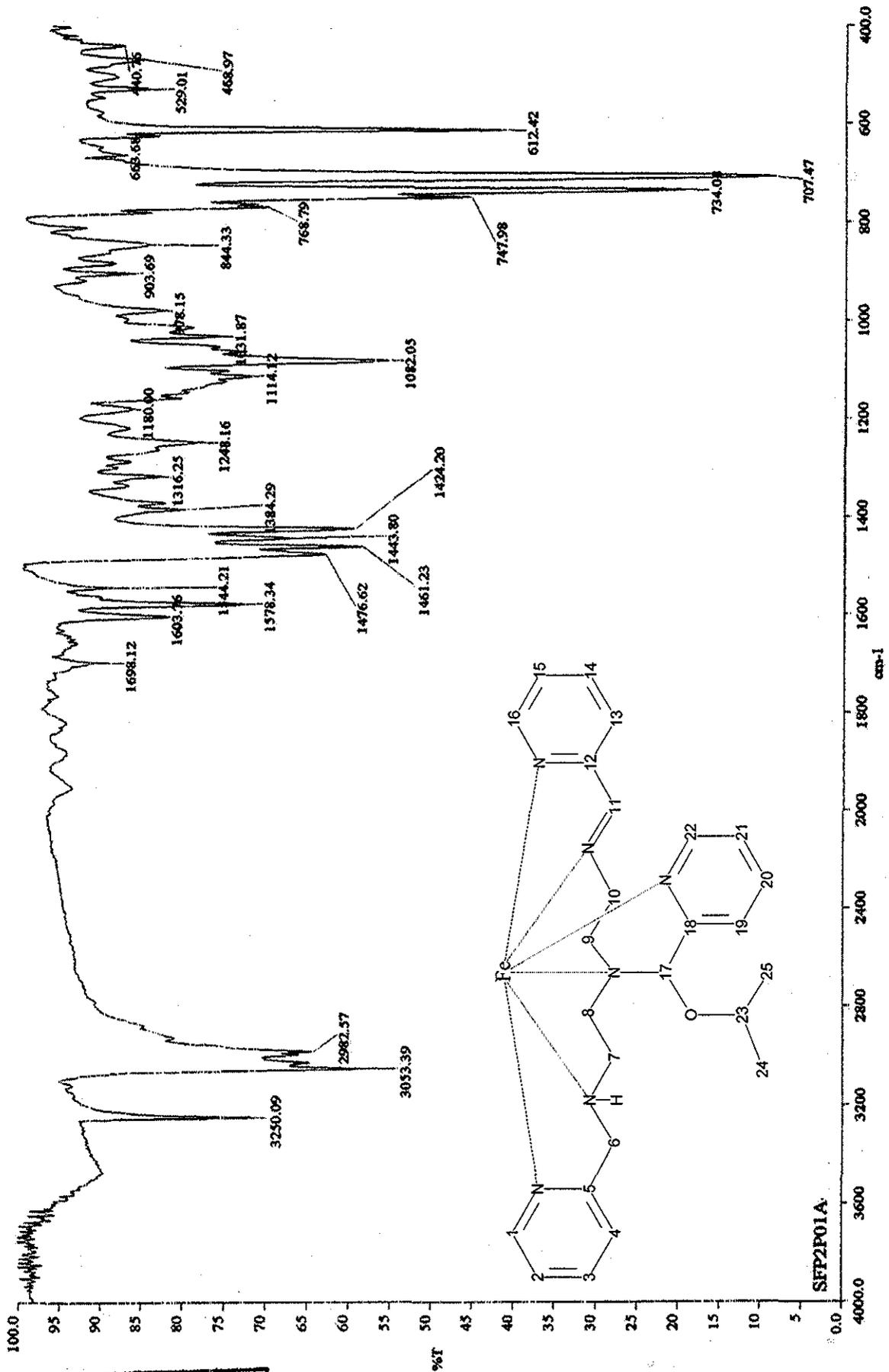


Figura A14.16 Espectro de IR en pastilla de KBr para el compuesto [Fe·ε](Bφ₄)₂

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

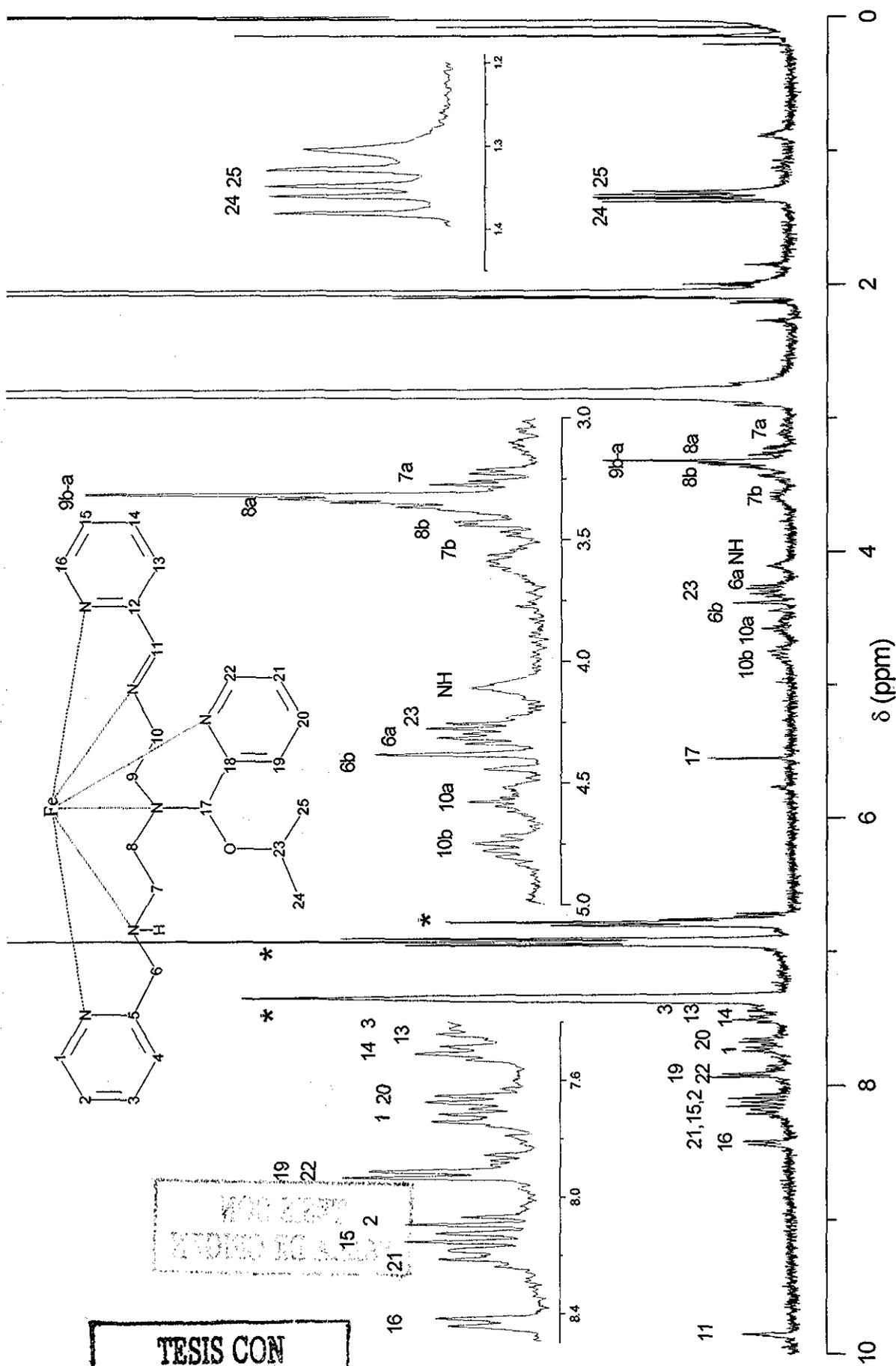


Figura A14.17 Asignación del espectro de ^1H RMN para $[\text{FeL}'\epsilon](\text{B}\phi_4)_2$ a 300 MHz (298 K), en acetona- d_6 . Referencia interna TMS. (*) Señales del contraión

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

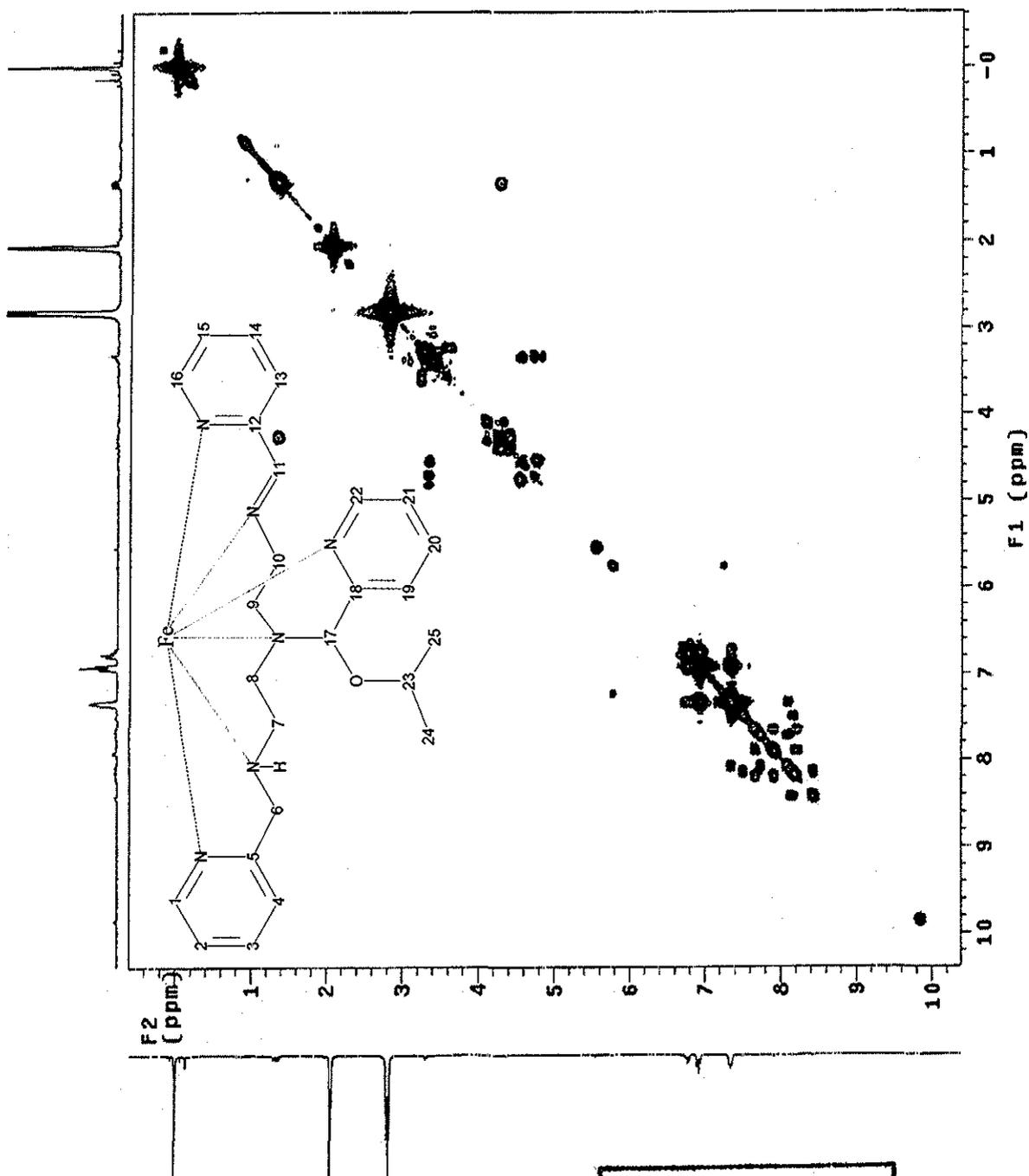


Figura A14.18 Espectro COSY del compuesto $[FeL_3](B\phi_4)_2$ en acetona- d_6 a 298 K (300 MHz). Referencia interna TMS. (*) Señales del contraión

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

FORNITURA
ESTUDIO DE ALIAR

Tabla A14.5 Asignación del espectro de ¹H RMN, 298 K, acetona-d₆, para los compuestos [FeL_E](Bφ₄)₂ y [FeL_G](Bφ₄)₂ (300 MHz)

Compuesto [FeL _E](Bφ ₄) ₂ , L _E ≡ iso-propoxi				Compuesto [FeL _G](Bφ ₄) ₂ , L _G ≡ iso-butoxi							
Núcleo	δ (ppm)	m (i)	J ₁ (Hz)	J ₂ (Hz)	J ₃ (Hz)	Núcleo	δ (ppm)	m (i)	J ₁ (Hz)	J ₂ (Hz)	J ₃ (Hz)
H25	1.33	d(3)	J ₂₅₋₂₃ (6)			H26	1.00	d(3)	J ₂₆₋₂₄ (6.9)		
H24	1.30	d(3)	J ₂₄₋₂₃ (6)			H25	1.01	d(3)	J ₂₅₋₂₄ (6.3)		
H7a	3.23	dd(1)	J _{7a-7b} (14)	J _{7a-8b} (5)		H7a	3.22	dd(1)	J _{7a-7a} (14)	J _{7a-8b} (4)	
H8a,H9a,b	3.32	m(3)				H9a,b;H8a	3.31	m(3)			
H8b	3.44	dd(1)	J _{8b-8a} (8)	J _{8b-7a} (4)		H8b	3.52	dd(1)	J _{8b-8a} (12)	J _{8b-7a} (3)	
H7b	3.56	m(1)				H7b	3.59	m(2)			
NH	3.83	m(1)				H23a	3.82	AB(1)	J _{23a-23b} (15)		
H23,H6a	3.28	m(2)				H23b	3.87	AB(1)	J _{23b-23a} (15)		
H6b	4.18	AB(1)	J _{6b-6a} (18)			NH	4.16	t(1)	J _{NH-6a} (7.5)		
H10a	4.57	m(1)				H6a	4.25	AB(1)	J _{6a-8b} (17)	J _{6a-NH} (7.5)	
H10b	4.74	m(1)				H6b	4.39	AB(1)	J _{6b-6a} (17)		
H17	5.52	s(1)				H10a	4.58	m(1)			
H4	6.71	d(1)		J ₄₋₃ (6)		H10b	4.78	m(1)			
H _p (Bφ ₄)	6.75	dd(8)	J _{p-o} (7)	J _{p-m} (7)		H17	5.52	s(1)			
H _m (Bφ ₄)	6.92	dd(16)	J _{m-p} (7)	J _{m-o} (7)		H4	6.70	dd(1)		J ₄₋₃ (5)	
H _o (Bφ ₄),H3,H13	7.34	m(18)				H _p (Bφ ₄)	6.77	dd(8)	J _{p-o} (7)	J _{p-m} (7)	
H14	7.43	m(1)			J ₁₄₋₁₆ (1)	H _m (Bφ ₄)	6.91	dd(16)	J _{m-p} (7)	J _{m-o} (7)	
H20	7.50	dd(1)	J ₂₀₋₂₁ (6)	J ₂₀₋₁₉ (6)	J ₂₀₋₂₂ (1)	H _o (Bφ ₄),H13,H3	7.34	m(18)			
H1	7.65	d(1)	J ₁₋₂ (7)			H14	7.49	t(1)		J ₁₃₋₁₄₋₁₅ (6)	
H19	7.72	d(1)	J ₁₉₋₂₀ (7)			H20	7.63	dd(1)	J ₂₀₋₂₁ (8)	J ₂₀₋₁₉ (5)	
H22	7.92	d(1)	J ₂₂₋₂₁ (7)			H1	7.72	d(1)	J ₁₋₂ (8)		
H2	8.08	ddd(1)	J ₂₋₁ (7)	J ₂₋₃ (6)	J ₂₋₄ (1)	H19	7.85	d(1)		J ₁₉₋₂₀ (5)	
H15	8.14	ddd(1)	J ₁₅₋₁₆ (7)	J ₁₅₋₁₄ (6)	J ₁₅₋₁₃ (1)	H22	7.90	d(1)	J ₂₂₋₂₁ (8)		
H21	8.20	ddd(1)	J ₂₁₋₂₂ (7)	J ₂₁₋₂₀ (6)	J ₂₁₋₁₉ (1)	H2	8.09	ddd(1)	J ₂₋₁ (8)	J ₂₋₃ (5)	J ₂₋₄ (1)
H16	8.41	d(1)	J ₁₆₋₁₅ (7)			H15	8.13	ddd(1)	J ₁₅₋₁₆ (8)	J ₁₅₋₁₄ (5)	J ₁₅₋₁₃ (1)
H11	9.84	s(1)				H21	8.19	ddd(1)	J ₂₁₋₂₂ (8)	J ₂₁₋₂₀ (5)	J ₂₁₋₁₉ (1)
						H16	8.40	d(1)	J ₁₆₋₁₅ (8)		
						H11	9.83	s(1)			

δ = desplazamiento químico; m = multiplicidad; (i) = integración; J = constante de acoplamiento; (Bφ₄) = orto (o), meta (m) y para (p) núcleos de hidrógeno en tetrafenilborato

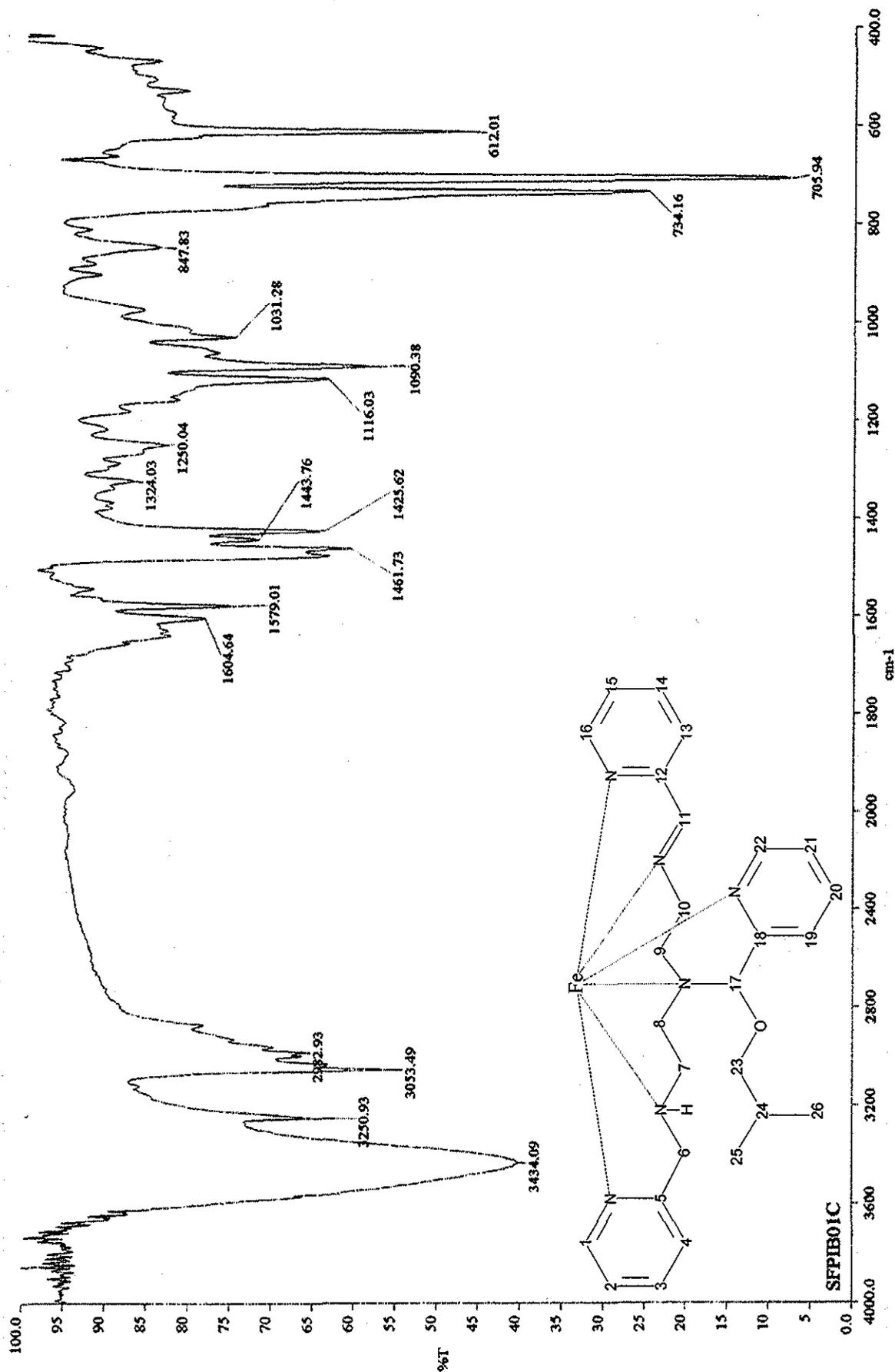


Figura A14.19 Espectro de IR en pastilla de KBr para el compuesto $[FeL'g](B\phi_4)_2$

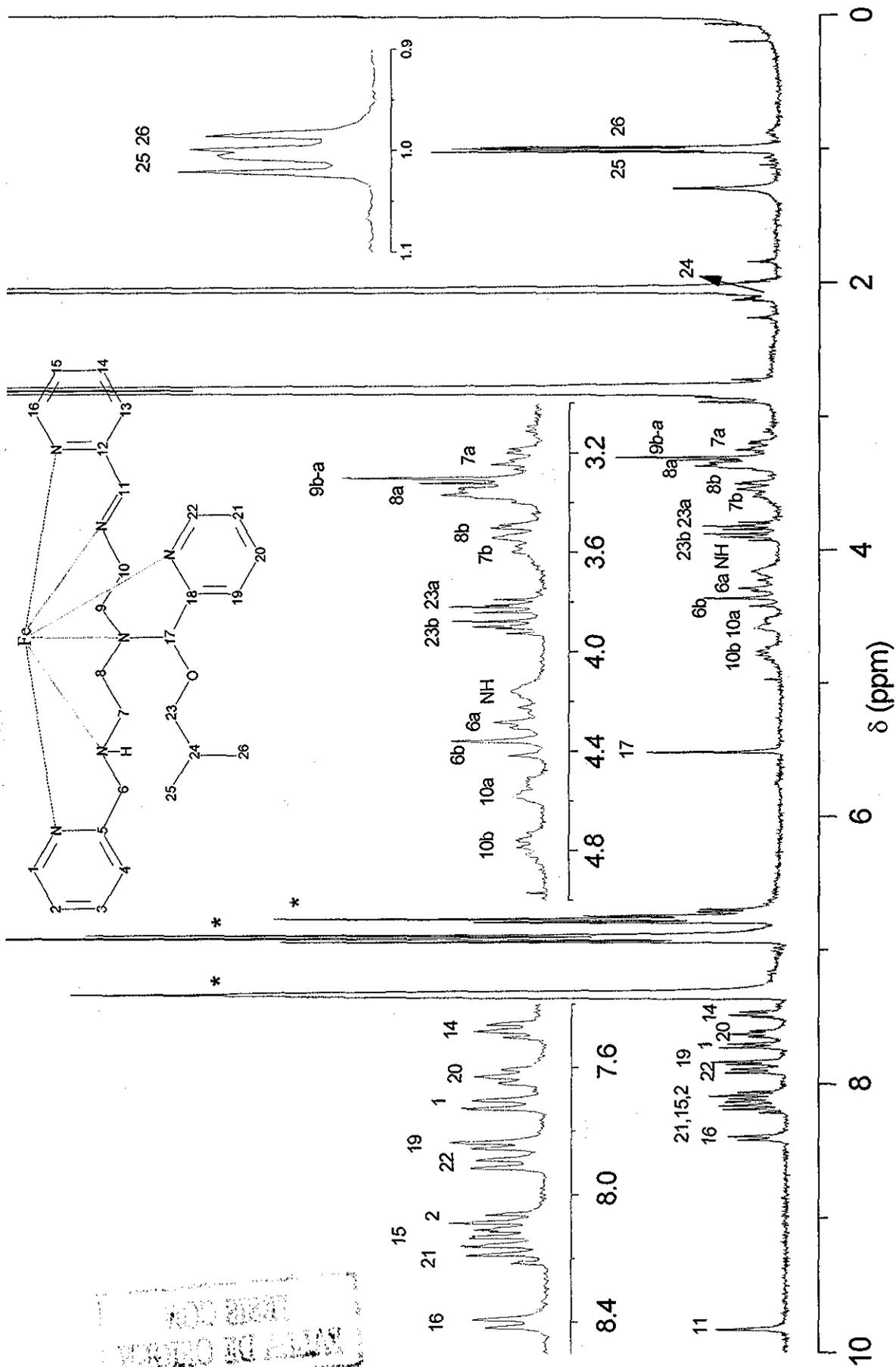


Figura A14.20 Asignación del espectro de ^1H RMN para $[\text{FeL}_3] \cdot (\text{B}\phi_4)_2$ a 300 MHz (298 K), en acetona- d_6 . Referencia interna TMS. (*) Señales del contraión

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS
 UNIVERSIDAD DE CALDAS

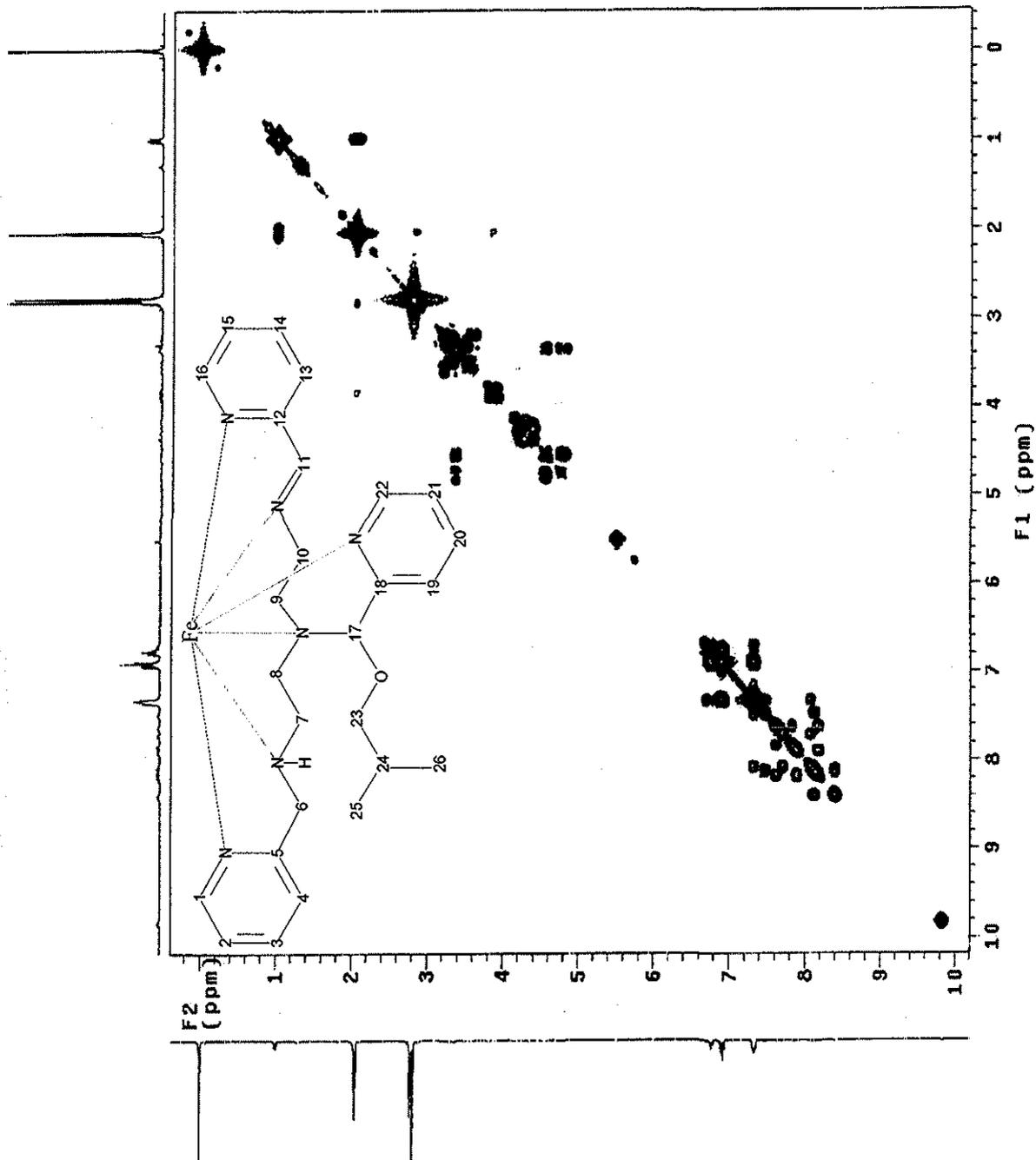


Figura AI4.21 Espectro COSY del compuesto [FeL'c](Bφ₄)₂ en acetona-d₆ a 298 K (300 MHz). Referencia interna TMS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

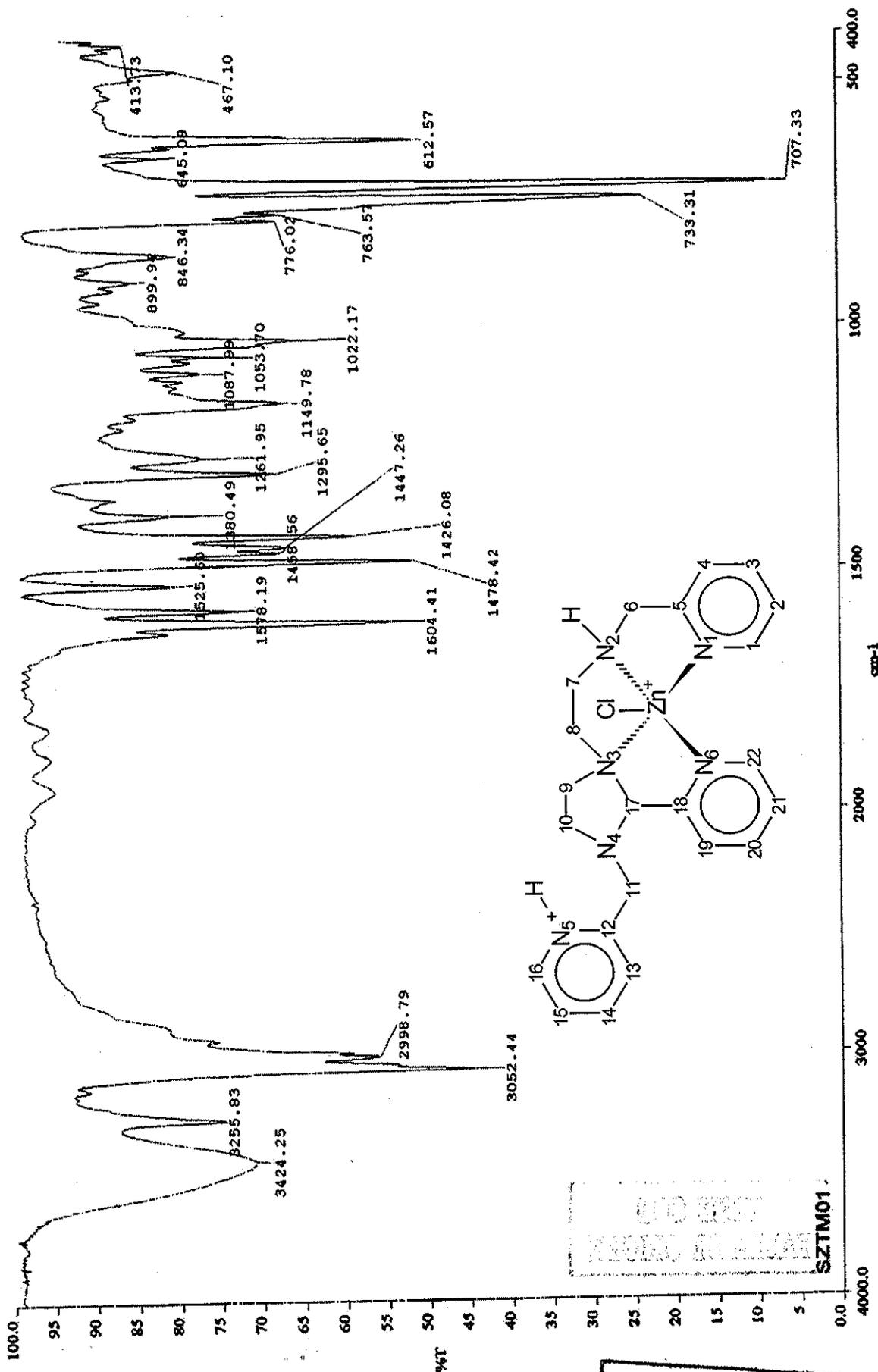


Figura A14.22 Espectro IR en pastilla de KBr para el compuesto $[ZnHL](B\phi_4)_2$

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

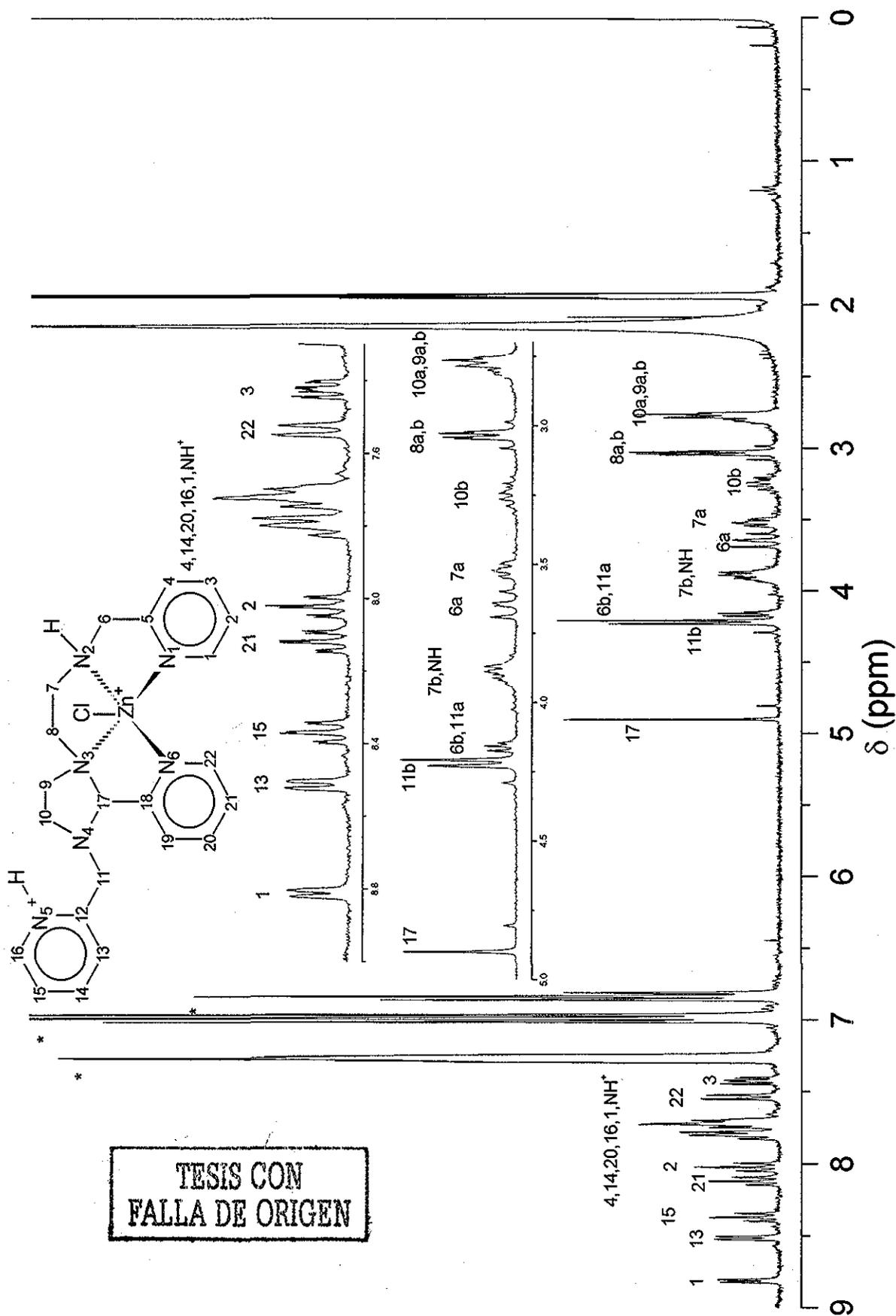


Figura AI4.23 Asignación propuesta para el espectro de 1H RMN del compuesto $[ZnHL](B\phi_4)_2$ en acetonitrilo- d_3 a 298 K (400 MHz). Referencia interna TMS. (*) Señales del contraión

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

WILEY
LIBRARY

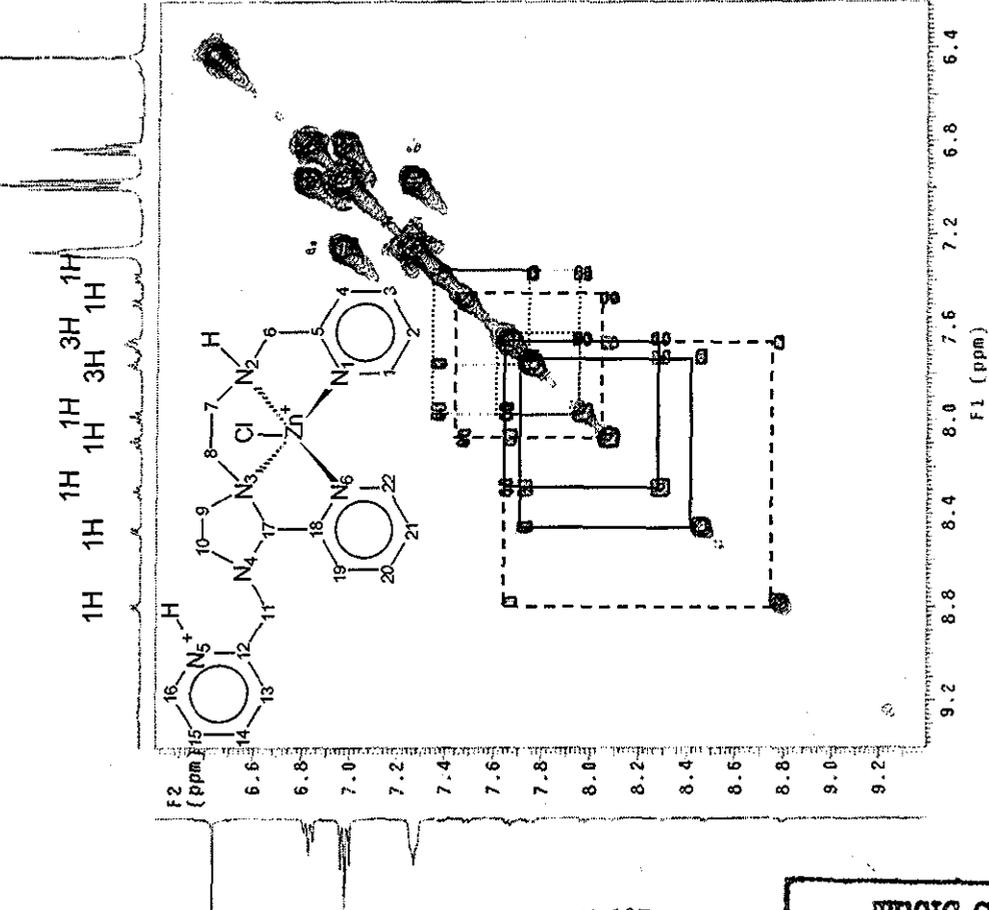


Figura A14.24a Espectro COSY para el compuesto $[ZnHLCI](B\phi_4)_2$ en acetónitrilo- d_3 , a 298 K (400 MHz). Referencia interna TMS

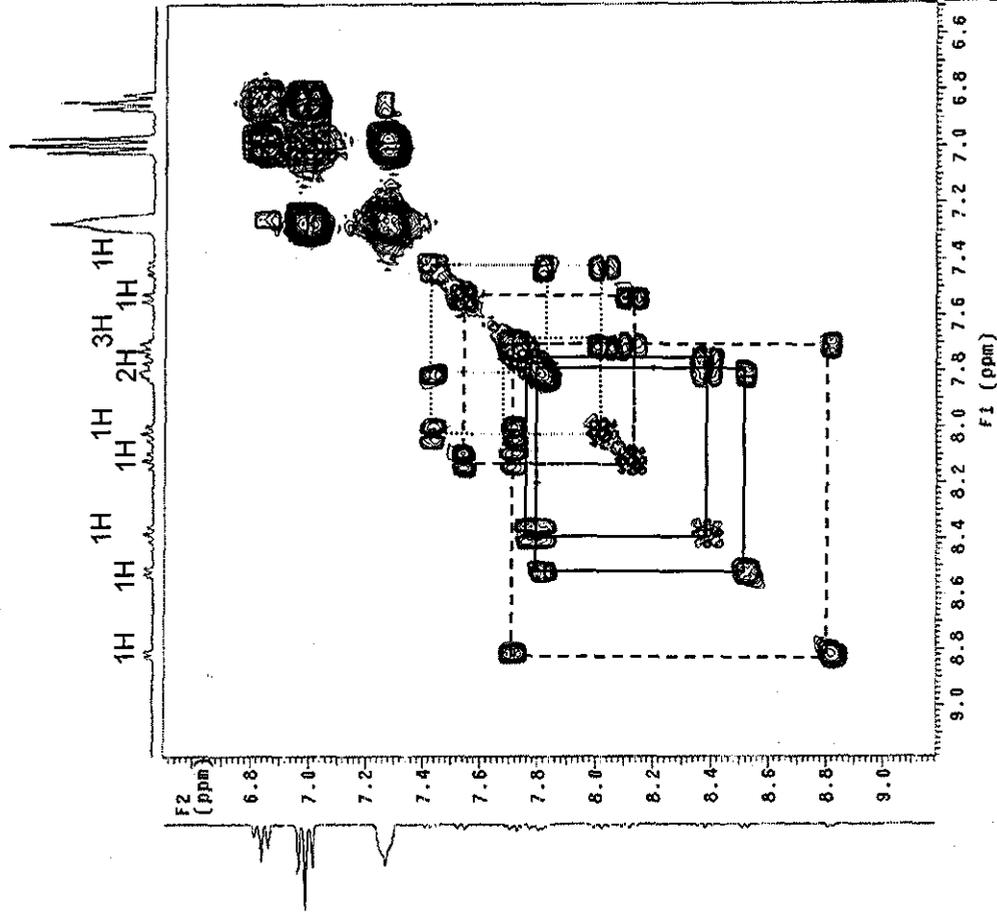


Figura A14.24b Espectro COSY para el compuesto $[ZnHLCI](B\phi_4)_2$ en acetónitrilo- d_3 , a 298 K (400 MHz), después de un intercambio con D_2O

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

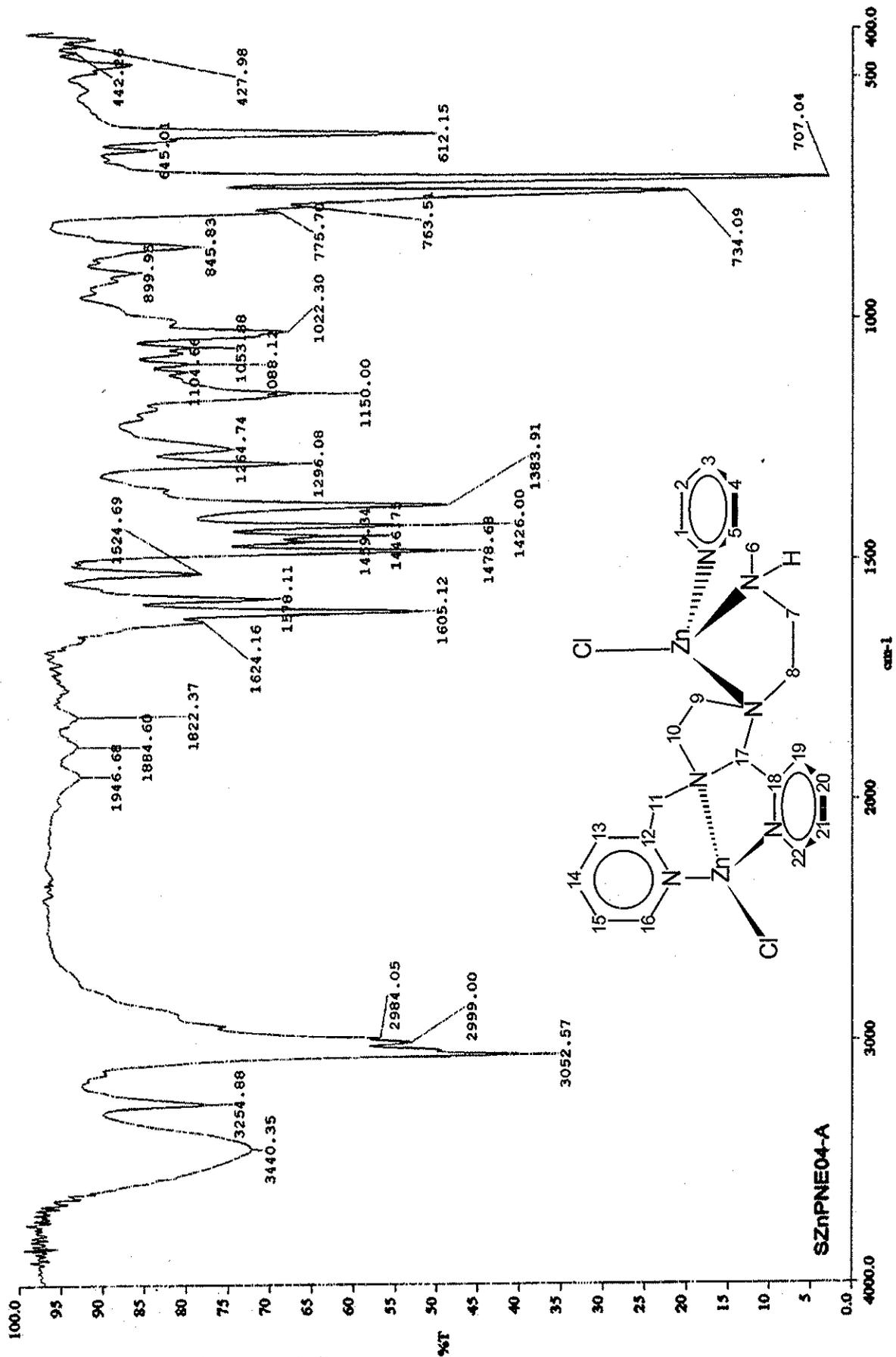


Figura A14.25 Espectro IR en pastilla de KBr para el compuesto $[ZnCl_2L_2](B\phi_4)_2$

MOD. 10/87
 MEXICO, D.F. 06/03/88

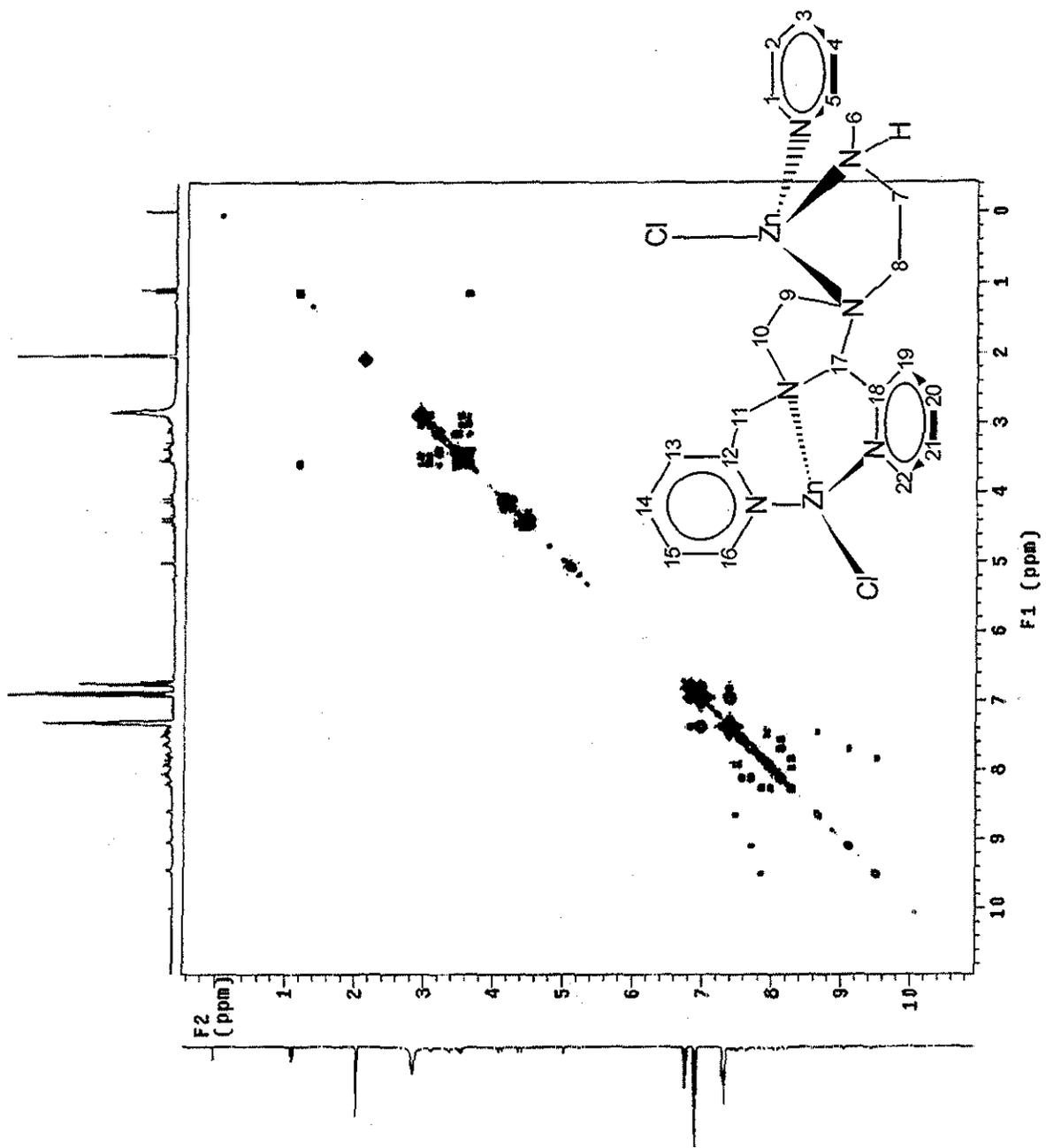


Figura A14.26 Espectro COSY para el compuesto $[Zn_2LCl_2](B\phi_4)_2$ en acetona- d_6 , a 298 K (300 MHz). Referencia interna TMS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

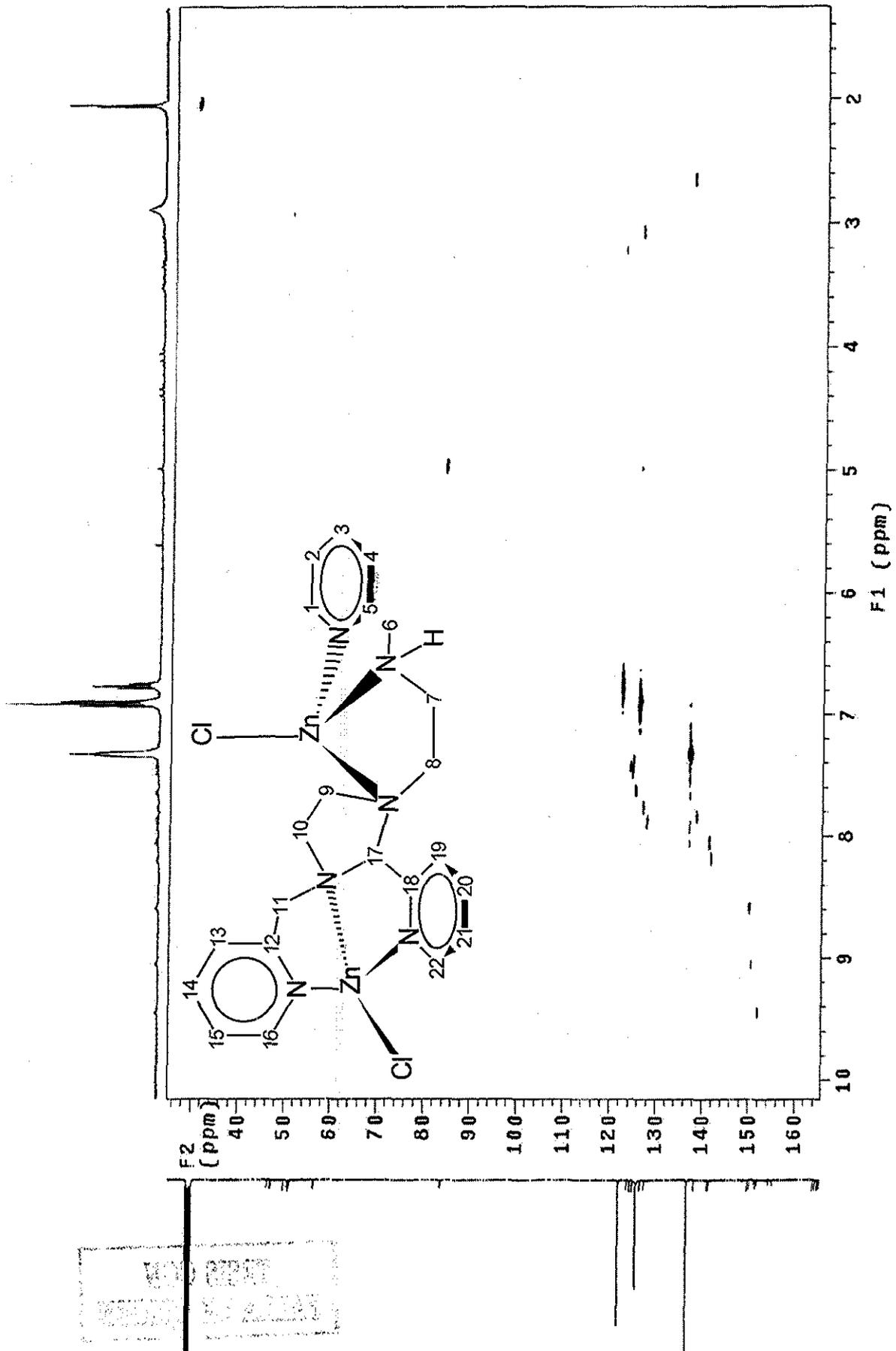


Figura AI4.27 Espectro HETCOR para el compuesto $[\text{Zn}_2\text{Cl}_2](\text{B}\phi_4)_2$ en acetona- d_6 , a 298 K (400 MHz). Referencia interna TMS

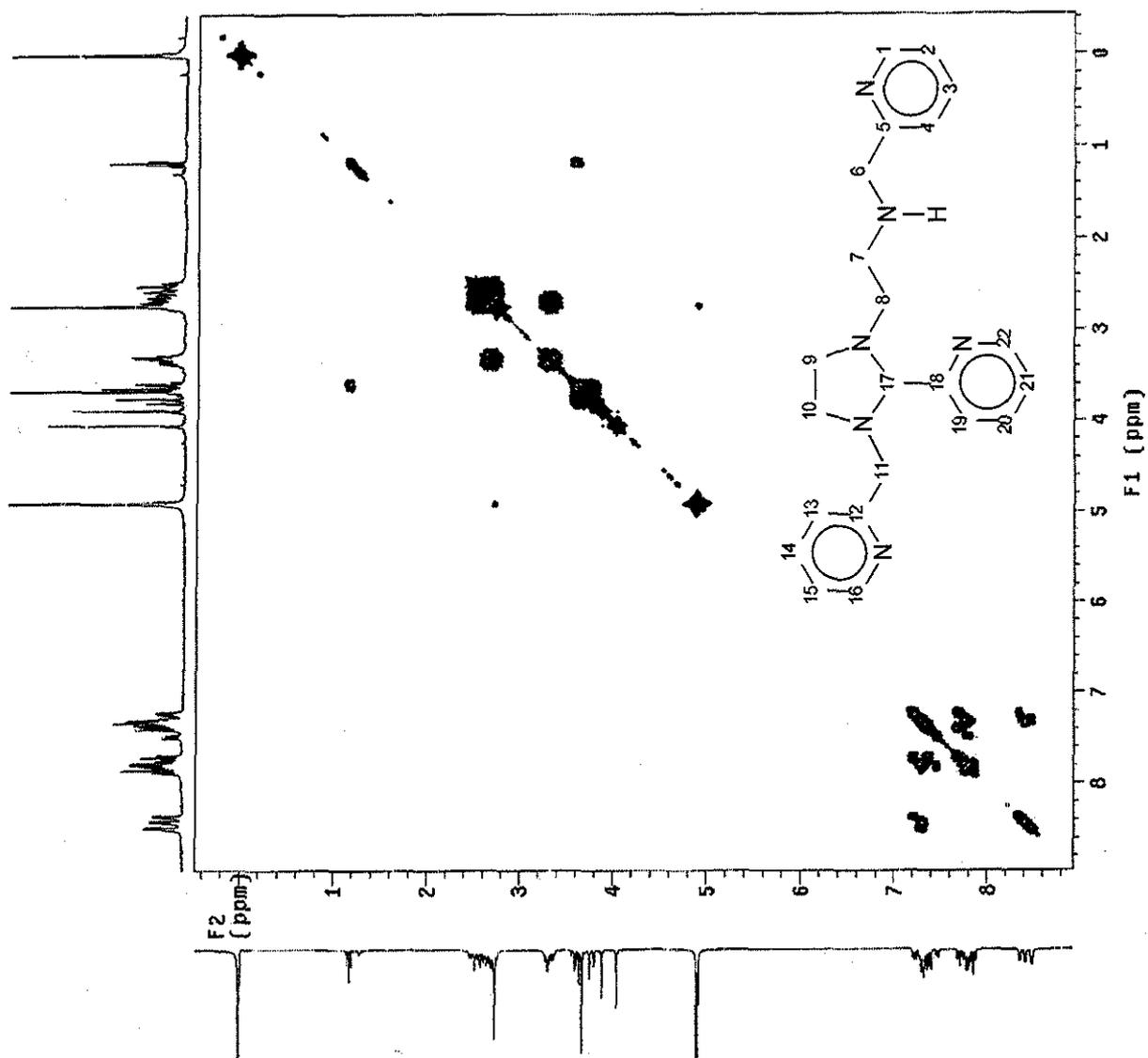


Figura A14.28 Espectro COSY para el ligante, L en metanol-d₃, a 298 K (400 MHz). Referencia interna TMS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

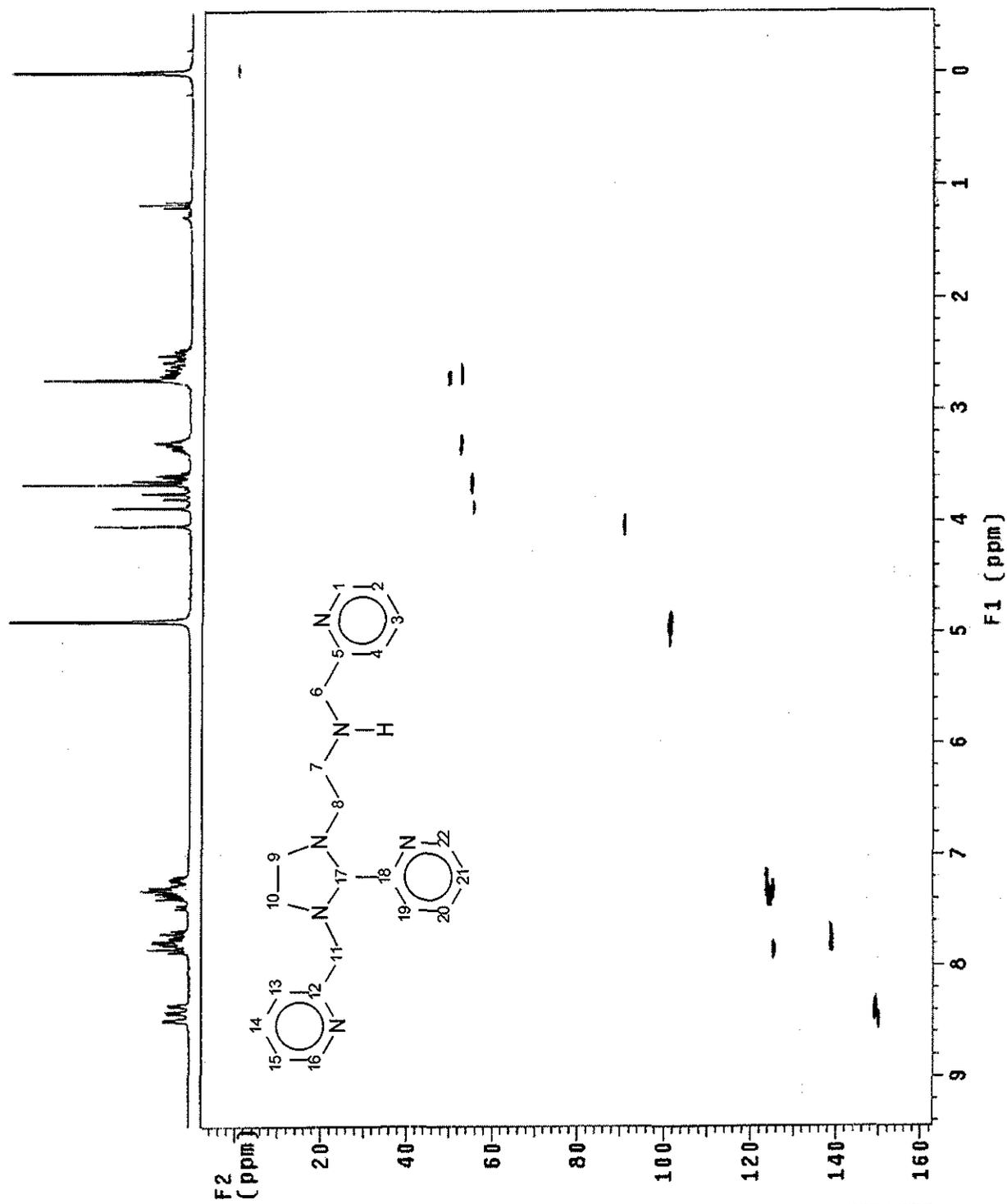


Figura A14.29 Espectro HETCOR para el ligante, L, en metanol-d₃, a 298 K (400 MHz). Referencia interna TMS

NO. 2127
 UNIVERSIDAD DE CALDAS

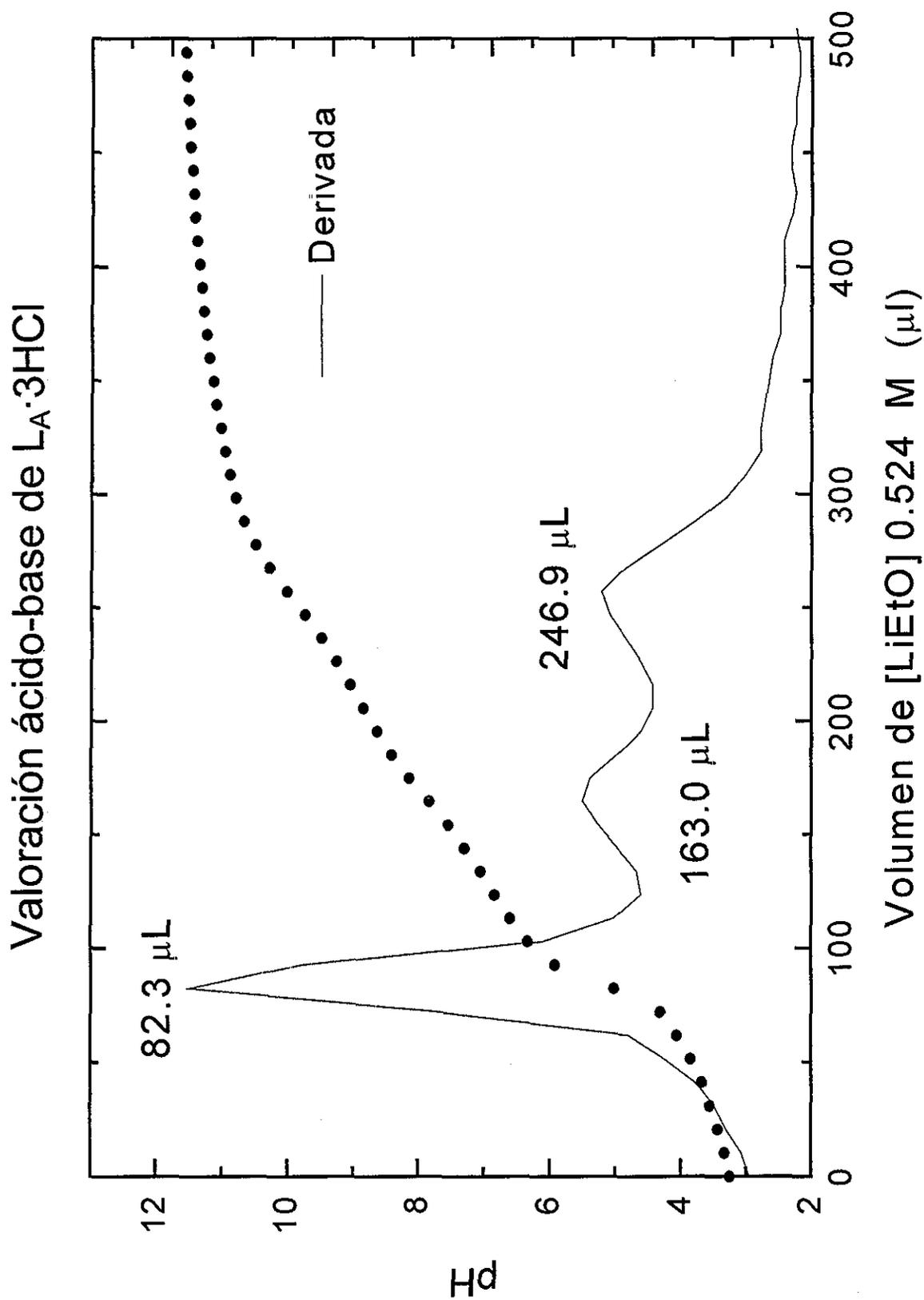


Figura A14.30 Valoración potenciométrica de $L_A \cdot 3HCl$ en etanol, con adiciones $0.534 M$ de $[LiEtO]$

APÉNDICE II

(Artículo)

Novel iron(II) complexes with hexadentate nitrogen ligands obtained *via* intramolecular redox reactions

Víctor Manuel Ugalde-Saldivar,^a Martha Elena Sosa-Torres,^{a*} Luis Ortiz-Frade,^a Sylvain Bernès^a and Herbert Höpfl^b

^a *División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F. 04510, México. E-mail: mest@servidor.unam.mx*

^b *Centro de Investigación Química, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Ave Universidad 1001, C.P. 62210, Cuernavaca, Morelos, México*

Received 25th January 2001, Accepted 26th July 2001

First published as an Advance Article on the web 27th September 2001

Two novel complexes: $[\text{Fe}(\text{L}^2)][\text{BPh}_4]_2$, **1**, and $[\text{Fe}(\text{L}^3)][\text{BPh}_4]_2$, **2**, with the hexadentate nitrogen ligands, $\text{L}^2 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-pyridyl})\text{-5-}[(\text{R}\text{-}2''\text{-pyridyl})\text{methyl}]\text{-}2,5,8\text{-triazanon-1-ene}$, where R = ethoxy for L^2 and methoxy for L^3 , were obtained from the iron(III) complex of the pentadentate ligand, $\text{L}^1 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-pyridyl})\text{-}2,5,8\text{-triazanonane}$. Complexes **1** and **2** were also obtained by making the hexadentate ligands: $1,9\text{-bis}(2'\text{-pyridyl})\text{-}5\text{-}[(\text{ethoxy}\text{-}2''\text{-pyridyl})\text{methyl}]\text{-}2,5,8\text{-triazanonane}$ (L^2) and $1,9\text{-bis}(2''\text{-pyridyl})\text{-}5\text{-}[(\text{methoxy}\text{-}2''\text{-pyridyl})\text{methyl}]\text{-}2,5,8\text{-triazanonane}$ (L^3) react with Fe(III), respectively. The structures of complexes **1** and **2** were characterized by COSY, HMBC, HMQC and NOESY NMR studies, and both structures were also confirmed by X-ray analysis. In both cases, the geometry around iron is a distorted octahedron. Since **1** and **2** are diamagnetic at 298 K they are low-spin iron(II) species. Both preparative methods are examples of oxidative dehydrogenation of a Fe(III) polyamine complex, in which the thermodynamically and kinetically stable final product is a low spin Fe(II) imine complex. In the case of the first method an increase in the size and denticity of the starting ligand is observed.

Introduction

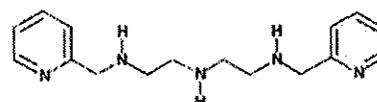
Transition metal ions play an important role in different types of oxidation of coordinated organic ligands. An example is the conversion of coordinated alcohols to aldehydes and ketones.¹ Another example is the intramolecular oxidation of coordinated amines *via* oxidative dehydrogenation, where bound amines are transformed to imines coordinated to the reduced central ion. These oxidations have been reported to occur with iron,² copper,³ nickel,⁴ ruthenium,⁵ osmium,⁶ platinum⁷ and cobalt.⁸ In the case of iron, these reactions have been explained by different reaction mechanisms.^{2,9} Iron(III) complexes containing primary or secondary amines can undergo oxidative dehydrogenation to yield thermodynamically and kinetically stable imine iron(II) complexes. However, little is known about oxidation reactions where there is an increase in the size and denticity of the starting ligand in the isolated final products.¹⁰ In this paper, we describe proposed key steps between iron(III) and the pentadentate ligand: $1,9\text{-bis}(2'\text{-pyridyl})\text{-}2,5,8\text{-triazanonane}$ (L^1), to produce the new hexadentate ligands: $1,9\text{-bis}(2'\text{-pyridyl})\text{-}5\text{-}[(\text{R}\text{-}2''\text{-pyridyl})\text{methyl}]\text{-}2,5,8\text{-triazanon-1-ene}$, where R = ethoxy, (L^2), or methoxy, (L^3), coordinated to Fe(II): **1** and **2**, respectively. In addition, the hexadentate ligands $1,9\text{-bis}(2''\text{-pyridyl})\text{-}5\text{-}[(\text{ethoxy}\text{-}2''\text{-pyridyl})\text{methyl}]\text{-}2,5,8\text{-triazanonane}$ (L^2) and $1,9\text{-bis}(2''\text{-pyridyl})\text{-}5\text{-}[(\text{methoxy}\text{-}2''\text{-pyridyl})\text{methyl}]\text{-}2,5,8\text{-triazanonane}$ (L^3) were synthesised separately and reacted with Fe(III). Again, the final products prove to be the monoimine derivatives: $[\text{Fe}(\text{L}^n)][\text{BPh}_4]_2$ (**1**, **2**). For details of the ligand structures see Fig. 1. The characterisation of these complexes is also reported.

Experimental

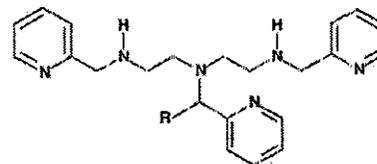
Physical measurements

Fourier transform infrared spectra on KBr pellets of the com-

DOI: 10.1039/b100915j

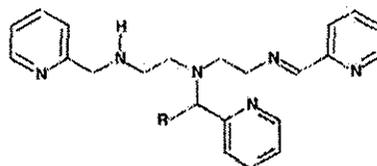


$\text{L}^1 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-pyridyl})\text{-}2,5,8\text{-triazanonane}$



$1,9\text{-bis}(2'\text{-pyridyl})\text{-}5\text{-}[(\text{R}\text{-}2''\text{-pyridyl})\text{methyl}]\text{-}2,5,8\text{-triazanonane}$

R = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ for L^2 and R = CH_3O for L^3



$1,9\text{-bis}(2''\text{-pyridyl})\text{-}5\text{-}[(\text{R}\text{-}2'\text{-pyridyl})\text{methyl}]\text{-}2,5,8\text{-triazanon-1-ene}$

R = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ for L^2 and R = CH_3O for L^3

Fig. 1 Structures of the ligands.

plexes were recorded on a Perkin-Elmer 599-B instrument in the range $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$. Electronic absorption spectra were recorded on a Hewlett-Packard 8452 diode array spectrophotometer at room temperature. The ^1H and ^{13}C NMR spectra

of the compounds were obtained in acetone- d_6 , in acetonitrile d_3 and dimethylsulfoxide- d_6 solutions on Varian NMR Unity Plus 500 and Varian 300 NMR Unity-Inova spectrometers respectively using TMS as a standard. Electrochemical measurements were performed on an EG&G PAR Potentiostat-Galvanostat model 273-A, using a three-electrode potentiostatic system in ethanol containing 0.10 M LiCl as supporting electrolyte in each case. Cyclic voltammetric measurements were carried out using a double platinum electrode and $Ag^+ - AgCl$ as reference electrode. Potentials are given in V referenced to ferrocene-ferrocenium ($\Delta E = 0.73$ V). Elemental analyses C, H and N were carried out in the Chemistry Department at the University College London. The magnetic susceptibility data were obtained on a Faraday balance at room temperature; the set up was calibrated with $Hg[Co(SCN)_4]$ as standard.

Syntheses

1,9-Bis(2'-pyridyl)-2,5,8-triazanonane trihydrochloride (pic-dien 3HCl = $L^1 \cdot 3HCl$). Was prepared as described in the literature.⁸ $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ was synthesised according to the method already reported.¹¹ $L^1 \cdot 3HCl$ was dissolved in D_2O and its 1H NMR spectrum corresponded to the reported one.^{8b}

1,9-Bis(2'-pyridyl)-5-[(ethoxy-2'-pyridyl)methyl]-2,5,8-triazanonane (L^2). Absolute ethanol (100 mL) was added to $L^1 \cdot 3HCl$ (0.488 g, 1.24 mmol) and LiOH (0.089 g, 3.71 mmol). This mixture was heated (60 °C) until the solid dissolved; then, 2-pyridylcarboxyaldehyde (0.131 g, 1.24 mmol) was added to this solution and allowed to react for 2 h. A chromatography test was performed in order to ensure complete reaction of the aldehyde. The solvent was evaporated under vacuum at 50–60 °C until a yellow solid was obtained. The 1H NMR spectrum of this compound confirmed the presence of the hexadentate ligand.

1,9-Bis(2'-pyridyl)-5-[(methoxy-2'-pyridyl)methyl]-2,5,8-triazanonane (L^3). This ligand was prepared in the same way as L^2 , except that in this case absolute methanol was used.

$[Fe(L^2)] [BPh_4]_2$, 1. *Method (i)* The trihydrochloride salt of ligand L^1 , ($L^1 \cdot 3HCl$) (0.509 g, 1.29 mmol) was placed in the filter thimble of a Soxhlet extractor together with metallic lithium (0.026 g, 3.80 mmol). $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ (0.917 g, 1.29 mmol) in anhydrous ethanol (50 mL) was added to the reservoir flask and flushed with nitrogen (orange solution). The neutralised ligand was extracted into the flask and allowed to react slowly with the iron compound to produce a green solution. The reaction was kept at reflux for 16 h, whereby the colour of the solution changed to deep purple. The addition of a 1 M sodium tetraphenylborate ethanolic solution (4 mL) to the cold reaction mixture produced a dark red precipitate which was filtered off and washed with cold methanol. The recovered solid was air-dried. The yield was 0.245 g (20%). (Found: C, 77.25; H, 6.41; N, 7.45%. $C_{77}H_{70}B_2FeN_6O$ requires C, 77.71; H, 6.34; N, 7.55%). IR (KBr) of **1**: 3241 m $[\nu(NH)]$, 2981 m $[\nu(CH_2)]$, 1602 m $[\nu(C=N)]$, 1578 m $[\nu(C=C)]$, 1323 m $[\delta_{sym}(CH_3)]$, 1091 s $[\nu(C-O)]$ cm^{-1} .

Method (ii). To a solution of L^2 (2.46 mmol) in ethanol at 60 °C, $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ (1.748 g, 2.46 mmol) was added in small portions, over a period of 1.5 h. The purple solution was stirred at the same temperature for an extra hour. To the cold solution, 20 mL of 0.24 M sodium tetraphenylborate ethanolic solution were added. The reaction mixture was then placed in a fridge for 30 min. The solid formed was recovered by filtration, washed with cold ethanol, dichloromethane and finally air-dried under vacuum (1.566 g, 59%). The yield of the compound by this second method increased substantially from 20 to 59%. (Found: C, 77.38; H, 6.19; N, 7.66%. $C_{77}H_{70}B_2FeN_6O$ requires C, 77.71; H, 6.34; N, 7.55%). The IR (KBr) spectrum showed exactly the same peaks as for **1** obtained *via* the first method.

NMR of $[Fe(L^2)] [BPh_4]_2$, 1 Since the assignment of every signal was not possible using only 1D 1H and ^{13}C NMR, it was necessary to use 2D methods: COSY, NOESY, HMB, HMQC. The unequivocal assignments are shown in Tables 1 and 2.

$[Fe(L^3)] [BPh_4]_2$, 2. This compound was prepared by both the first and second method mentioned in the above for complex **1**, except that methanol was used as solvent. A substantial increase in reaction yield was again observed using the second method (14 to 44%). (Found: C, 77.31; H, 6.35; N, 7.74%. $C_{77}H_{68}B_2FeN_6O$ requires C, 77.61, H 6.24, N, 7.65%). IR (KBr) of **2**: 3254 m $[\nu(NH)]$, 2982 m $[\nu(CH_2)]$, 1602 m $[\nu(C=N)]$, 1542 m, $[\nu(C=C)]$, 1325 m $[\delta_{sym}(CH_3)]$, 1093 s $[\nu(C-O)]$ cm^{-1} .

X-Ray analysis

A summary of the crystallographic data for compounds **1** and **2** is listed in Table 3. The diffraction data for complex **1** were analysed by using a CCD area detector, the Laue symmetry was found to be $2/m$; $R_{int} = 17\%$ for this monoclinic cell. However, because of the poor diffraction of the crystal, it was not possible to collect data at a better resolution than 115 Å ($\theta = 18^\circ$ for Mo- K_α radiation). The measured intensities were reduced to F_o^2 by using a classical procedure and corrected for absorption with SHELXTL-plus¹² (min. and max. transmission factors: 0.84 and 0.96 respectively). The structure was solved by direct methods (SIR 92)¹³ and refined by full matrix least-squares by using SHELX-97.¹⁴ The crystal was considered as twinned by pseudo-merohedry, which could explain the β angle for the unit cell close to 90° . Using the twin matrix law $[1\ 0\ 0\ 0 - 1\ 0\ 0\ 0 - 1]$ and contributions of 88 and 12% for each individual twin domain, the R_i index¹⁴ for reflections having $I > 2\sigma(I)$ was reduced from 16.71 to 9.03% for an isotropic model including all non-hydrogen atoms. In the last refinement cycles hydrogen atoms were placed in idealised positions and the remaining atoms were refined anisotropically with neither restraints nor constraints for the geometry.

The diffraction data of compound **2** were collected to a maximum θ of 28.00° with 2424 frames (complete sphere) *via* ω -rotation ($d/\omega = 0.3^\circ$) at 10 s per frame on a BRUKER-AXS APEX diffractometer with a CCD area detector. The measured intensities were reduced to F^2 and corrected for absorption with SADABS by the BRUKER-AXS software package.¹⁵ The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares calculations using all measured F^2 data and SHELXTL-NT 98.¹⁶ Non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were placed in geometrically calculated positions using a riding model. The molecular structure was created by the CRYSTALS software package.¹⁷

CCDC reference numbers 168495 and 168496.

See <http://www.rsc.org/suppdata/DT/B1/B100915J/> for crystallographic data in CIF or other electronic format.

Results and discussion

The reaction in anhydrous ethanol between the $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ complex and the trihydrochloride of the ligand L^1 which was prepared in high purity, produced compound **1**: $[Fe(L^2)] [BPh_4]_2$. This reaction was repeated several times and the same product was always obtained. The 1H NMR spectrum for **1** in acetone- d_6 at 298 K is shown in Fig. 2. The unequivocal 1H and ^{13}C NMR assignments for compound **1** were achieved by 2D correlated COSY (Fig. 3), NOESY, HMB and HMQC (Fig. 4) experiments, the assignments for each hydrogen and carbon atom of the molecules **1** and **2** are listed in Tables 1 and 2. The 1H NMR and ^{13}C NMR spectra confirmed the formation of the imine function with chemical shifts of $\delta = 9.55$ and 170.6 for H-11 and C-11, respectively. The hemiaminal function at carbon C-17 can be identified by the corresponding chemical

Table 1 ¹H NMR data, in acetone-d₆, for 1 (500 MHz) and 2 (300 MHz) with TMS as internal reference^c

Assignment	1					2					
	Nucleus	δ	m(i)	J/Hz	J ₂ /Hz	J ₃ /Hz	δ	m(i)	J/Hz	J ₂ /Hz	J ₃ /Hz
H24	1.30	t(1)		J ₂₄₋₂₃ (7)			—	—	—	—	—
H7a	3.00	dd(1)		J _{7a-7b} (14)	J _{7a-8a} (5)		3.16	dd(1)	J _{7a-7b} (14)	J _{7a-8a} (5)	
H8a	3.13	dd(1)		J _{8a-8b} (15)	J _{8a-7a} (5)		3.13	dd(1)	J _{8a-8b} (10)	J _{8a-7a} (4)	
H9a,b	3.17	m(2)					3.28	m(2)			
H8b	3.19	dd(1)		J _{8b-8a} (14)	J _{8b-7b} (5)		3.33	dd(1)	J _{8b-8a} (10)	J _{8b-7b} (4)	
H7b	3.37	m(1)					3.49	m(1)			
NH	3.83	t(1)			J _{NH-6a} (6)		4.00	t(1)		J _{NH-6a} (7)	
H23a	3.94	qd(1)			J _{23a-24} (7)		3.85	s(3)			
H23b	4.08	qd(1)			J _{23b-24} (7)						
H6a	4.11	dd(1)		J _{6a-6b} (18)	J _{6a-NH} (6)		4.21	dd(1)	J _{6a-6b} (18)	J _{6a-NH} (7)	
H6b	4.18	d(1)		J _{6b-6a} (18)			4.34	d(1)	J _{6b-6a} (18)		
H10a	4.30	ddd(1)		J _{10a-10b} (9)	J _{10a-9a} (5)	J _{10a-9b} (1)	4.46	ddd(1)	J _{10a-10b} (16)	J _{10a-9a} (6)	J _{10a-9b} (1)
H10b	4.56	m(1)					4.71	m(1)			
H17	5.38	s(1)					5.04	s(1)			
H4	6.59	dd(1)		J ₄₋₃ (5)	J ₄₋₂ (1)		6.66	ddd(1)	J ₄₋₃ (5)	J ₄₋₂ (1)	J ₄₋₁ (1)
H _p (Bφ ₄)	6.74	t(8)		J _{m-p-o} (7)			6.75	t(8)			J _{m-p-o} (7)
H _m (Bφ ₄)	6.89	t(16)		J _{o-m-p} (7)			6.90	dd(16)	J _{m-o} (8)		J _{m-p} (7)
H3	7.21	ddd(1)		J ₃₋₂ (7)	J ₃₋₄ (6)	J ₃₋₁ (1)	7.29	m(1)			
H13	7.23	d(1)			J ₁₃₋₁₄ (6)		7.28	m(1)			
H _o (Bφ ₄)	7.31	m(16)					7.32	m(16)			
H14	7.36	ddd(1)		J ₁₄₋₁₅ (7)	J ₁₄₋₁₃ (6)	J ₁₄₋₁₆ (1)	7.44	ddd(1)	J ₁₄₋₁₅ (7.5)	J ₁₄₋₁₃ (6)	J ₁₄₋₁₆ (1)
H20	7.52	dd(1)		J ₂₀₋₂₁ (7)	J ₂₀₋₁₉ (6)	J ₂₀₋₂₂ (1)	7.60	dd(1)	J ₂₀₋₂₁ (7)	J ₂₀₋₁₉ (5)	J ₂₀₋₂₂ (1)
H1	7.64	d(1)		J ₁₋₂ (8)			7.64	ddd(1)	J ₁₋₂ (7.5)	J ₁₋₃ (1)	J ₁₋₄ (1)
H19	7.73	d(1)			J ₁₉₋₂₀ (6)	J ₁₉₋₂₁ (1)	7.78	dd(1)		J ₁₉₋₂₀ (5)	J ₁₉₋₂₁ (1)
H22	7.77	d(1)		J ₂₂₋₂₁ (8)			7.85	d(1)	J ₂₂₋₂₁ (7)		
H2	7.98	ddd(1)		J ₂₋₁ (8)	J ₂₋₃ (7)	J ₂₋₄ (1)	8.04	ddd(1)	J ₂₋₁ (7.5)	J ₂₋₃ (6)	J ₂₋₄ (1)
H15	8.02	ddd(1)		J ₁₅₋₁₆ (8)	J ₁₅₋₁₄ (7)	J ₁₅₋₁₃ (1)	8.09	ddd(1)	J ₁₅₋₁₆ (8)	J ₁₅₋₁₄ (7)	J ₁₅₋₁₃ (1)
H21	8.08	ddd(1)		J ₂₁₋₂₂ (8)	J ₂₁₋₂₀ (7)	J ₂₁₋₁₉ (1)	8.16	ddd(1)	J ₂₁₋₂₂ (7)	J ₂₁₋₂₀ (7)	J ₂₁₋₁₉ (1)
H16	8.25	d(1)		J ₁₆₋₁₅ (8)			8.53	d(1)	J ₁₆₋₁₅ (8)		
H11	9.55	s(1)					9.74	s(1)			

^c δ = Chemical shift; m = multiplicity; (i) = integration; J = coupling constant; (Bφ₄) = *ortho* (o), *meta* (m) and *para* (p) proton of tetraphenylborate

Table 2 ¹³C NMR data, in acetone-d₆, for 1 (125 MHz) and 2 (75 MHz), TMS as internal reference^c

Assignment	1		Identification
	Nucleus	δ	
C24	15.87	—	
C9	56.04	55.93	HMQC C17
C7, C10	58.94	59.00	HMQC C11
C8	60.43	60.53	HMQC C17
C6	60.69	60.66	
C23	70.19	61.65	HMQC C17
C17	99.55	100.77	
C _o (Bφ ₄)	122.33	122.24	COSY
C22	123.43	123.31	HMQC C6
C1	125.90	125.90	HMQC C17
C _m (Bφ ₄)	126.09	126.00	COSY
C20	127.07	127.01	
C14	127.26	127.26	
C3	127.74	127.18	
C16	129.15	127.66	
C _o (Bφ ₄)	137.08	136.96	COSY
C15	138.00	137.71	
C2	139.53	139.48	
C21	139.57	153.15	
C19	153.19	153.20	
C4	154.58	154.54	
C13	155.44	155.44	
C12	163.50	163.48	HMQC H11
C _o (Bφ ₄)	165.03	164.88	q; (J _{p-o}) 49.1 Hz
C18	164.45	164.31	HMBC H17
C _o (Bφ ₄)	165.03	164.88	q; (J _{p-o}) 49.1 Hz
C _o (Bφ ₄)	165.03	164.88	q; (J _{p-o}) 49.1 Hz
C _o (Bφ ₄)	165.03	164.88	q; (J _{p-o}) 49.1 Hz
C5	166.89	166.89	HMQC H6
C11	170.59	170.55	

^c δ = Chemical shift; J_{p-o} = boron-carbon coupling constant; (Bφ₄) = *ortho* (o), *meta* (m), *para* (p) and quaternary (Q) carbon atom of tetraphenylborate.

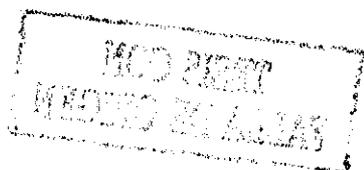
Table 3 Crystallographic data for compounds 1 and 2

	1	2
Formula	C ₇₂ H ₇₀ B ₂ FeN ₆ O	C ₇₁ H ₆₈ B ₂ FeN ₆ O
<i>M</i>	1112.81	1098.78
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>T</i> / <i>K</i>	293(2)	293(2)
<i>a</i> /Å	18 1077(2)	17 850(5)
<i>b</i> /Å	17 2455(1)	12 015(3)
<i>c</i> /Å	39 8316(4)	26 864(7)
β/°	90.0977(7)	91.227(5)
<i>U</i> /Å ³	12438 4(2)	5760(3)
<i>Z</i>	8	4
<i>D_c</i> /Mg m ⁻³	1.188	1.267
μ(Mo-Kα)/mm ⁻¹	0.29	0.31
Crystal dimensions/mm	0.28 × 0.10 × 0.06	0.39 × 0.24 × 0.06
Total reflections measured	83289	54868 ^c
No. unique reflections	8537	10155
No. observed reflections	6217 [F _o > 4σ(F _o)]	5011 [F _o > 4σ(F _o)]
No. variables	1479	732
GOOF	1.160	0.829
<i>R</i> ^a	0.0729	0.0560
<i>wR</i> ^b	0.1505	0.0817

^c *R* is for data with *I* > 2σ(*I*), *R* = Σ(|F_o| - |F_c|)/Σ|F_o|, ^b *wR* is for all data, *wR* = {Σ[w(F_o² - F_c²)²]/Σ[w(F_o²)²]}^{1/2}, *w*⁻¹ = σ²F_o² + (0.0174*P*)² + 0.00*P*; *P* = [max(F_o², 0) + 2F_c²]/3; ^c θ-range from 1.14 to 25.00°.

shifts of H-17, δ = 5.38, and C-17, δ = 99.6. The coordinated ligand has three asymmetric centres, namely C-17, the central nitrogen atom and N-H so that in the ¹H NMR spectrum the signals of the neighbouring methylene groups to C-17 are diastereotopic.

The signals of the three pyridine rings were identified by the aid of a COSY spectrum and assigned by HMBC, this permitted the identification of H-19 (correlated with H-17) and



209

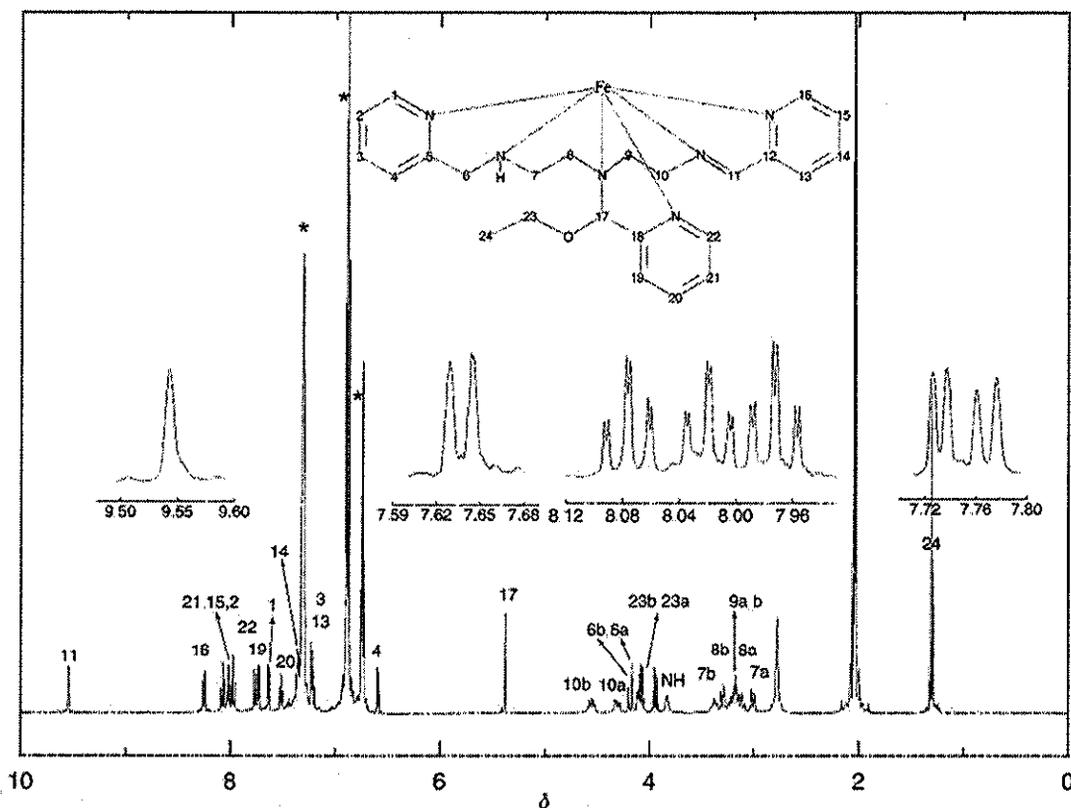


Fig. 2 ^1H NMR spectrum in acetone- d_6 for **1** (500 MHz) at 298 K. TMS as internal reference. * represents counterion signals.

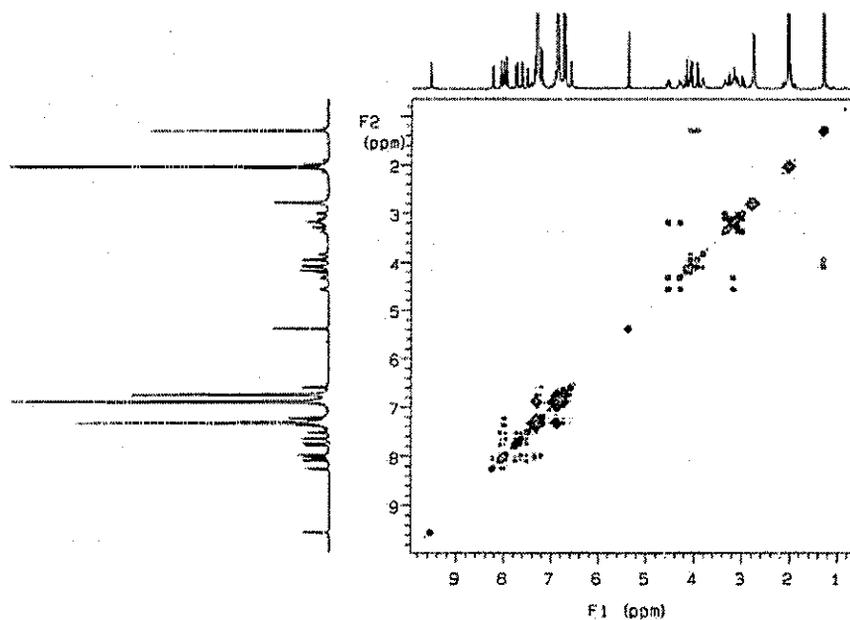


Fig. 3 COSY spectrum of **1**

H-13 (correlated with H-11). The quaternary carbon atoms of the pyridine rings were assigned by HMQC. The broad ^1H NMR signal of the N-H group is located at $\delta = 3.83$. The *ipso* carbon atoms of the phenyl rings of the tetraphenylborate anions were identified from the ^{13}C NMR spectrum, because they show a quartet signal of 1 : 1 : 1 : 1 intensity at $\delta = 165.03$

as a consequence of the coupling between the ^{13}C and ^{11}B nuclei ($J = 49.1$ Hz). The same analysis was carried out for compound **2**, and the assignment is very similar to compound **1** except that the ethoxy group of **1** ($\delta = 3.94, 4.08, 1.30$) does not appear in this case, instead there is a singlet at $\delta = 3.85$ due to the methoxy group (Tables 1 and 2).

210

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

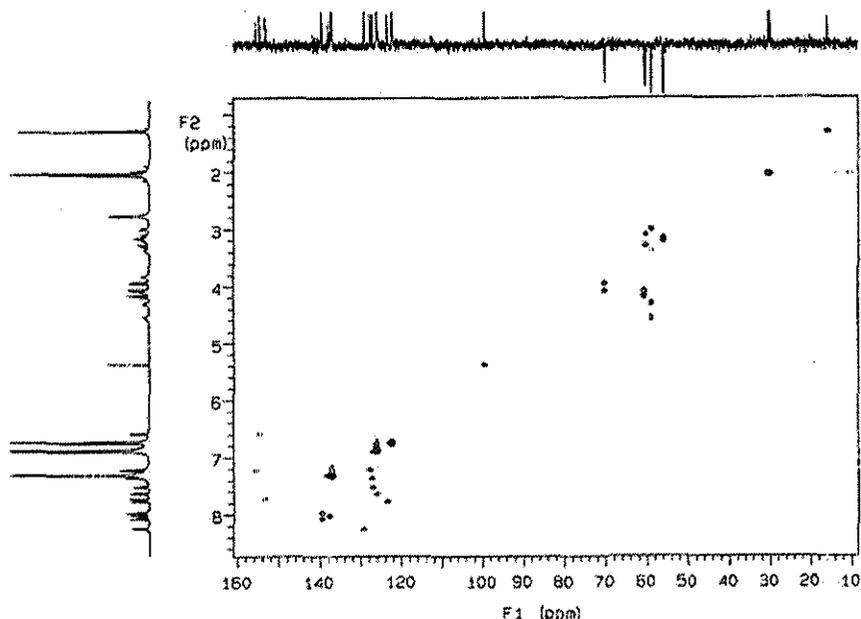


Fig. 4 HMQC spectrum of 1

The UV-Vis spectrum of **1** in acetone shows bands that correspond to the transitions in the region expected for a d^6 low spin species: ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ and ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$,¹⁸ one at 394 nm ($\epsilon = 8036 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and the other one at 575 nm ($\epsilon = 6984 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). However, the high extinction coefficients might suggest that the d-d transitions are masked by the charge transfer bands that are usually found in complexes with unsaturated ligands.¹⁹ In acetonitrile **1** shows two peaks, one at 394 ($\epsilon = 8237 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and one at 576 nm ($\epsilon = 7178 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). The spectra of **1** and **2** in acetone and in acetonitrile are very similar, however in dimethylsulfoxide both complexes show absorptions at 402 and 581 nm. The changes in the UV-Vis spectra in DMSO must be due to a change in the compounds structures due perhaps to a nucleophilic attack on the molecule by the solvent. This is consistent with the changes observed in the ${}^1\text{H}$ NMR spectra in DMSO.

The iron product **1** was obtained with the starting ligand L^1 , which therefore might have suffered an oxidation reaction and later have been transformed into a hexadentate ligand. There are several examples known in the literature in which a polydentate amine coordination compound, for instance with cobalt(II), suffers an oxidative dehydrogenation and converts to the imine complex.⁸ Therefore, we propose that in our case the coordinated ligand L^1 was oxidized to the monoimine with the double bond being conjugated to the pyridine ring, whereby the original oxidation state of the central iron(III) atom changed to iron(II). A support for this proposal is the diamagnetism found in **1**, consistent with a low spin iron(II) species.

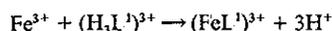
In a second reaction the imine carbon suffers a nucleophilic attack by two ethanol molecules, leading to decomposition and the formation of a ketal moiety. The final product, compound **1**, can be explained by a nucleophilic attack of the central nitrogen in the secondary coordinated amine, of a still intact polydentate imine, to the electron deficient carbon of the ketal moiety (Scheme 1).

Proposed key steps for reaction

In order to provide some chemical evidence for the proposed reaction mechanism above (Scheme 1), L^1 was reacted with an equivalent amount of 2-pyridylcarboxyaldehyde, thus obtaining the product L^2 . It is worthwhile to mention that while the ${}^1\text{H}$ NMR spectrum of L^2 in acetone- d_6 does not show the imine

hydrogen, it does show the hydrogen at δ 4.33, on the chiral carbon. When this reaction was carried out in methanol, the obtained product was the methoxy derivative, L^3 . Thus, this is further evidence in support of the attack on the ketal moiety.

Further support for the proposed scheme is provided by cyclic voltammetry. Fig. 5(a) shows the cyclic voltammogram of $L^1 \cdot 3\text{HCl}$ where three non-reversible reduction signals with a cathodic potential peak at $E_{pc} = -1.187$, -1.371 and -1.527 V are observed with their corresponding oxidation signals. Fig. 5(b) shows the cyclic voltammogram of $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$; a half wave potential ($E_{1/2}$) of a quasi reversible signal at -0.559 V for the redox couple Fe(III)/Fe(II) is observed. Finally, Fig. 5(c) shows the cyclic voltammogram of a stoichiometric mixture (1 : 1) of $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ and $L^1 \cdot 3\text{HCl}$. The quasi reversible signal at ($E_{1/2}$) = -0.475 V corresponds to the redox couple Fe(III)/Fe(II) and since the potential of this mixture is shifted compared to the one previously described in Fig. 5(b), we propose that at this stage the ligand is already coordinated to the iron(III) species. Besides, a non reversible signal at $E_{pc} = -1.126 \text{ V}$ is observed and that can be assigned to the free protons formed by the following reaction:



It is worthwhile to mention that this signal is three times more intense than each one assigned to the free ligand [Fig. 5(a)], that is consistent with our proposal. Thus the first formed compound should correspond to an iron(III) species. In order to confirm the oxidation state of the iron compound, the cyclic voltammetry has also been recorded by starting the linear sweep in the positive direction (anodic sweep). At the beginning, (0 μmol) no oxidation signals were observed [see Fig. 6(a)] therefore, it was concluded that the first compound is an iron(III) species. The observed signals in the whole voltammogram are identical to those observed in Fig. 5(c).

When a cyclic voltammogram is recorded under the same conditions as before with gradual addition of a 0.2 M lithium ethoxide solution to an ethanolic solution of a stoichiometric mixture (1 : 1) of $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ and $L^1 \cdot 3\text{HCl}$, [Fig. 6(a)], it is observed that an anodic current is generated at the beginning, which gradually increases according to the amount of LiOEt added. Therefore, the oxidation signal which appears at

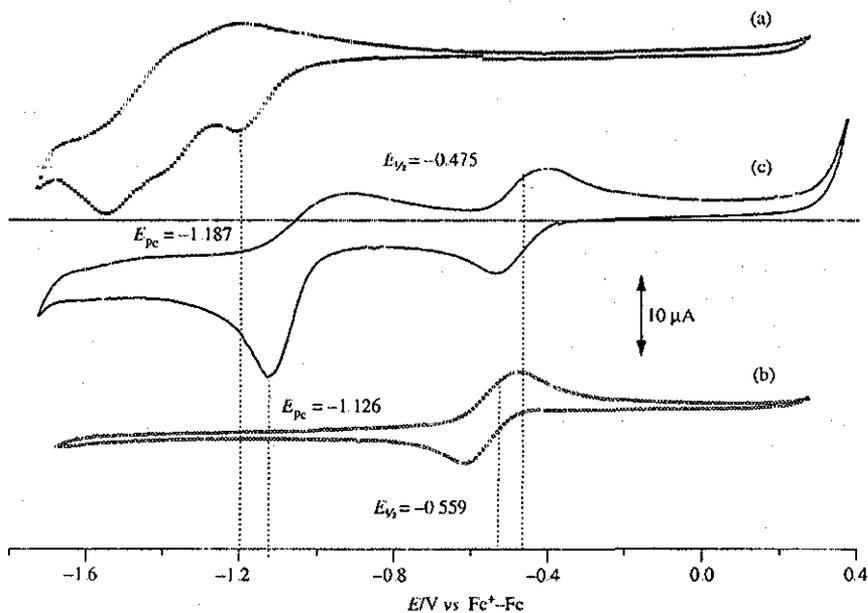
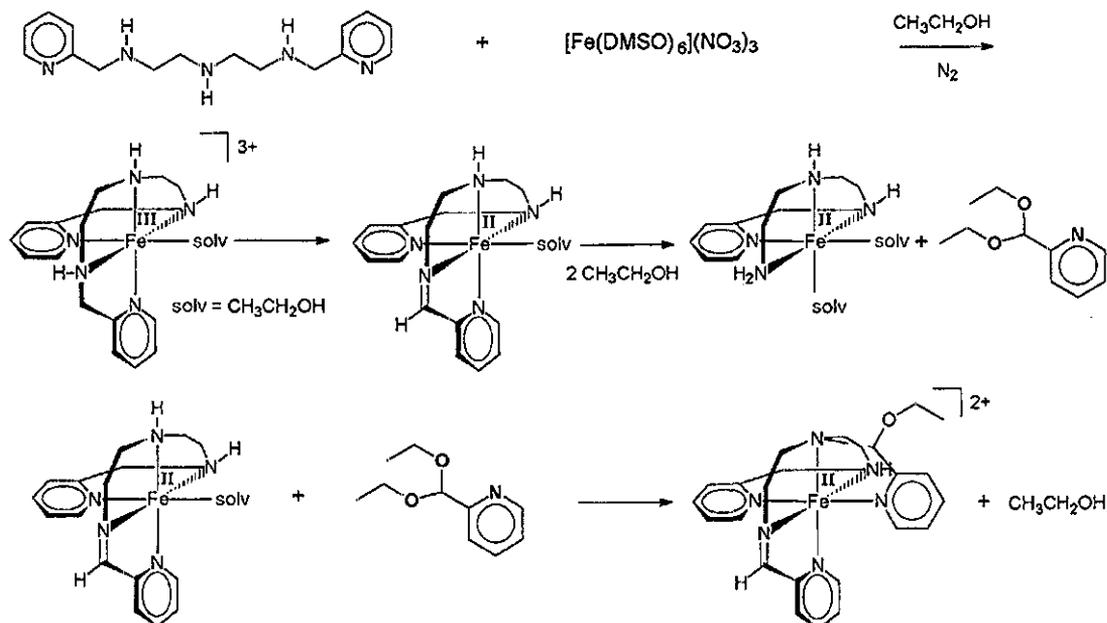


Fig. 5 Cyclic voltammety of (a) 10^{-3} M L^3 HCl, (b) 10^{-3} M of $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$, and (c) 10^{-3} M of a stoichiometric mixture of both (a) and (b)

anodic potential ($E_{pa} = -0.403$ V), can be unambiguously assigned to an iron(II) species. When the inversion potential is reached and the linear sweep is in the negative direction (cathodic sweep), a signal at -0.435 V is observed that corresponds to the electrochemically generated reduced iron(III) species. The signal at $E_{pc} = -1.125$ V corresponds to the reduction of free protons and decreases as LiOEt is added. At the end of the neutralisation (18 μ mol of LiOEt) the anodic current becomes constant and only one redox system is observed at $E_{1/2} = -0.364$ V [see Fig. 6(b)].

Thus from these cyclic voltammety results we have shown the formation of an iron(III) complex with L^1 which under basic conditions suffers a transformation to an iron(II) complex.

In order to confirm the formation of the Fe(II) species and the imine in the new ligand, (L^2), $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ and L^2 were reacted in ethanol under a argon atmosphere in a stoichiometric ratio of 1 : 1, (second method). The 1H NMR spectrum of the solid obtained (yield 43%) corresponds to that of **1**. From this experiment and the results of the cyclic voltammety, we can conclude that an intramolecular redox reaction took place in an initially formed iron(III) complex giving rise to an iron(II) complex with an imine in the coordinated ligand. Besides, the product yield of 43% indicates that two equivalents of Fe(III) are required to oxidise the ligand L^2 completely. Thus, under these conditions the expected optimum yield would be 50%. According to the

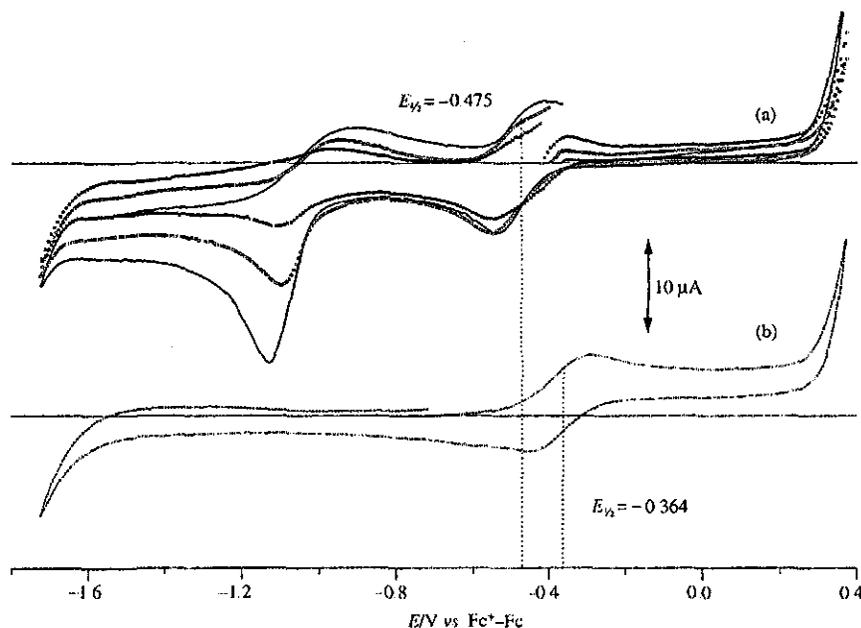
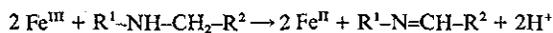
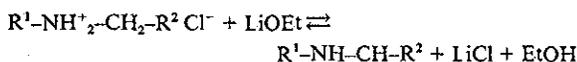


Fig 6 Cyclic voltammetry of (a) the neutralisation of a mixture of 5 μmol of $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ and 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 3HCl with LiOEt (— 0 μmol ; -○- 6 μmol ; -•- 12 μmol) and (b) -●- 18 μmol

previous findings, we propose that the reaction proceeds as follows:



It is important to mention that this redox reaction takes place with the ligand coordinated to the iron atom. When the reaction is carried out with iron(III) and the equivalent ligand L^3 in methanol, the diamagnetic compound **2** was produced.

The preparation of **1** by the second method resulted in a substantial increase in the product yield (from 20 to 59%) compared to the first method, where several products are formed and purification requires several steps. The second method is more direct and clean. Complexes of iron(II) with very similar ligands have been reported previously,²⁰ however they are extremely air sensitive, due to the absence of the primary or secondary amines in the ligands.

From previous study we conclude that compounds **1** and **2** form octahedral complexes with the hexadentate ligands L^2 and L^3 , respectively. In order to establish the nature of the complexes in the solid state, suitable single crystals of **1** and **2** were studied by X-ray diffraction.

Solid state structures

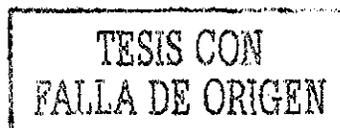
In order to confirm the molecular structures of the dark red complexes **1** and **2**, an X-ray diffraction study was carried out for both molecules. Although the resolution of the data is low for compound **1**, they agree very well with the data obtained for complex **2** and it is not surprising that the geometries of the molecular framework of the two complexes are almost identical (see Table 4 for selected interatomic distances and angles).

For compound **1**, the asymmetric unit of the monoclinic cell contains two crystallographically independent cations and four tetraphenylborate counterions, with all atoms lying in general positions. The space group for **1**, with $Z = 8$, was confirmed using the ADDSYM module of PLATON,²¹ which did not

Table 4 Selected bond lengths (Å) and angles (°) for compounds **1** and **2**

	1 ^a	2
Fe(1)-N(1)	1 977(9)	1 981(3)
Fe(1)-N(2)	2 007(8)	2 013(2)
Fe(1)-N(3)	2 007(9)	1 998(2)
Fe(1)-N(4)	1 853(9)	1 848(3)
Fe(1)-N(5)	1 946(9)	1 959(3)
Fe(1)-N(6)	1 942(9)	1 953(3)
N(1)-C(1)	1 347(13)	1 348(3)
N(1)-C(5)	1 353(12)	1 344(4)
N(2)-C(6)	1 474(12)	1 463(4)
N(2)-C(7)	1 488(11)	1 490(3)
N(3)-C(8)	1 483(12)	1 484(3)
N(3)-C(9)	1 510(13)	1 507(3)
N(3)-C(17)	1 491(13)	1 483(3)
N(4)-C(10)	1 460(13)	1 452(4)
N(4)-C(11)	1 271(14)	1 286(4)
N(5)-C(12)	1 376(13)	1 361(4)
N(5)-C(16)	1 342(13)	1 335(3)
N(6)-C(18)	1 368(13)	1 347(4)
N(6)-C(22)	1 356(13)	1 337(3)
C(17)-O(1)	1 384(12)	1 389(3)
N(1)-Fe(1)-N(2)	82.8(5)	82.94(12)
N(1)-Fe(1)-N(3)	97.9(4)	98.56(11)
N(2)-Fe(1)-N(3)	86.1(4)	86.04(11)
N(1)-Fe(1)-N(4)	172.9(5)	173.77(12)
N(2)-Fe(1)-N(4)	90.8(4)	92.90(12)
N(3)-Fe(1)-N(4)	84.7(5)	85.72(12)
N(1)-Fe(1)-N(5)	96.0(5)	94.37(11)
N(2)-Fe(1)-N(5)	95.3(3)	97.11(10)
N(3)-Fe(1)-N(5)	166.2(5)	166.97(12)
N(4)-Fe(1)-N(5)	81.6(6)	81.51(12)
N(1)-Fe(1)-N(6)	93.1(5)	93.21(11)
N(2)-Fe(1)-N(6)	166.6(6)	166.61(11)
N(3)-Fe(1)-N(6)	81.8(6)	81.85(11)
N(4)-Fe(1)-N(6)	94.0(4)	91.87(11)
N(5)-Fe(1)-N(6)	97.9(6)	95.97(11)
N(4)-C(11)-C(12)	115.8(13)	114.3(3)

^a Average bond lengths and angles have been calculated for the two independent molecules in the asymmetric unit



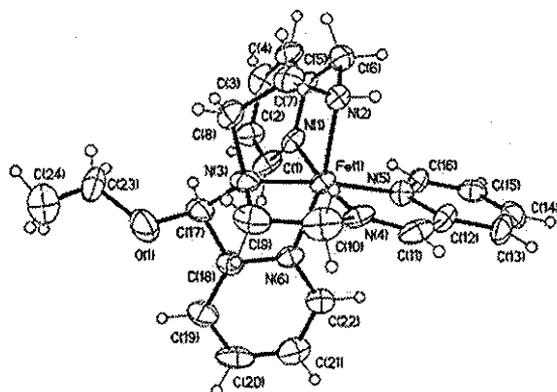


Fig. 7 Perspective view of the $[\text{Fe}(\text{L}^2)]^{2+}$ cation. thermal ellipsoids with 30% probability

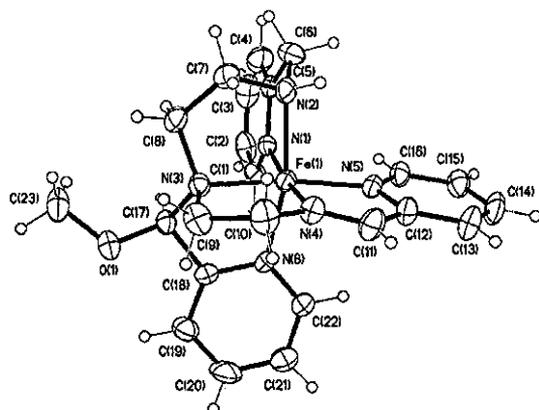


Fig. 8 Perspective view of the $[\text{Fe}(\text{L}^3)]^{2+}$ cation. thermal ellipsoids with 30% probability

detect any missed symmetry. For compound **2** only one cation and two counterions are found in this unit. The geometry of anions is unexceptional and will not be discussed in detail. From the cation moieties depicted in Figs. 7 and 8 it can be observed that the hexadentate ligands L^2 and L^3 are coordinated to the metal centre, which implies that the starting material $\text{L}^1 \cdot 3\text{HCl}$ suffered a chemical modification during the course of the reaction, as was discussed earlier.

A striking feature of complex **1** is that the two independent cations of the asymmetric unit are enantiomers, *i.e.* compound **1** is a racemic mixture of two configurations for the coordination of the hexadentate ligand to the iron centre. Aside from this inversion of configuration both independent cations present a virtually similar geometry. A fitting of one cation with the inverted independent cation as a model shows that the largest deviation is 0.279 Å for the C74/C24 atoms, with a r.m.s. deviation for the overall cation of only 0.106 Å. This means that the differences in bond lengths and angles for the two cations are not crystallographically significant at the 3σ level, and therefore only averaged data have been listed. The space group for complex **2** is achiral ($P2_1/c$), which means that also in this crystal structure both enantiomers are present, although not in the same asymmetric unit. Due to the similarity between the two structures and the fact that the crystallographic data of compound **2** are more accurate, in the following only the data of **2** will be discussed because both structures are virtually the same.

The metal centre displays a slightly distorted octahedral geometry with three angles close to 180° : $\text{N}(6)-\text{Fe}(1)-\text{N}(2) = 166.61(11)$, $\text{N}(5)-\text{Fe}(1)-\text{N}(3) = 166.97(12)$ and $\text{N}(4)-\text{Fe}(1)-\text{N}(1) = 173.77(12)^\circ$. The remaining angles vary in the range of

$81.51(12)-98.56(11)^\circ$. The bond lengths between the metal ion and the three N atoms of the pyridine rings are in the range of $1.953(3)-1.981(3)$ Å and are in agreement with a low spin $\text{Fe}(\text{II})$ as metal centre.²² This is confirmed by the distance of the secondary amine, $\text{Fe}(1)-\text{N}(2) = 2.013(2)$ Å. Finally, the shortest coordination bond length, $\text{Fe}(1)-\text{N}(4) = 1.848(3)$ Å, is in the lowest limit of those reported in the CSD.²³ The $\text{C}(11)-\text{C}(12)$ and $\text{N}(4)-\text{C}(11)$ bond lengths with values of $1.425(4)$ and $1.286(4)$ Å, respectively, confirm the presence of the imine group and indicate a π delocalised system including the $\text{N}(5)$ pyridine ring, $\text{N}(4)$ and $\text{C}(11)$. This is confirmed by the angles around these atoms: $\text{C}(10)-\text{N}(4)-\text{Fe}(1) = 118.8(2)$, $\text{C}(11)-\text{N}(4)-\text{C}(10) = 122.5(3)$, $\text{C}(11)-\text{N}(4)-\text{Fe}(1) = 118.7(3)$ and $\text{N}(4)-\text{C}(11)-\text{C}(12) = 114.3(3)^\circ$, in agreement with sp^2 hybridisation for $\text{N}(4)$ and $\text{C}(11)$. As a consequence, the π system is planar with a maximum deviation from the calculated mean plane of 0.016 Å for $\text{N}(4)$. On the other hand, this short bond pertains to a five-membered ring containing two double bonds, and consequently, a bite angle of only $81.6(6)^\circ$ is observed at the metal centre.

Numerous complexes with transition metals containing the 2-pyridylmethyleneamino fragment were reported, for instance: with $\text{Co}(\text{II})$,²⁴ $\text{Ni}(\text{II})$ ²⁵ and $\text{Cu}(\text{II})$.²⁶ Thereby, the C–N bond length for the Schiff base is in the range of 1.180 to 1.291 Å. The C–C bond α to the nitrogen atom has an expected bond length of $1.516(4)$ Å and is typical for a formal σ bond. No significant intermolecular interactions are observed in the packing of **1** and **2**, and cations and anions are well separated in the unit cell.

Conclusions

The pathway to the final products obtained by the first method is a complicated series of steps wherein the initial $\text{Fe}(\text{III})$ complex, that is obtained with ligand oxidation of the $\text{Fe}(\text{III})$ analogue, is unstable and releases a pyridyl arm to form a ketal in the presence of the solvent. The ketal back-reacts with more of the starting dehydrogenated $\text{Fe}(\text{II})$ -complex to increase the size and denticity of the coordinated ligand, whereby the dehydrogenated imine centre is then protected from further decomposition steps. This type of reaction is an interesting alternative for the synthesis of coordination compounds, particularly if the nucleophilic reaction is stereoselective. Additionally, we describe an alternative synthesis, second method, of complexes **1** and **2** *via* intramolecular oxidation of an amino group to an imine function from previously prepared hexadentate ligands and $\text{Fe}(\text{III})$ which is a straighter, easier and cleaner procedure compared to those generally reported in the literature.

Acknowledgements

The authors are grateful to Dr N. Farfán (CINVESTAV-IPN) for helpful discussions. We also thank Mr Ludger Haming from AXS Analytical X-Ray Systems GmbH (Siemensallee 84, D-76187 Karlsruhe) for the X-ray facilities, to Dr Gabriel Cuevas (Instituto de Química) and R. I. Del Villar (USAI-Facultad de Química) for the NMR spectra and to M. Gutiérrez (USAI-Facultad de Química) for the IR spectra. We are also grateful for the financial support of the DGAPA-UNAM IN117200 and CONACyT 4292-E. V. M. U. S. thanks CONACyT for the PhD scholarship.

References

- (a) M. Menon, A. Pramanik, N. Bag and A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 403; (b) M. Menon, S. Choudhury, A. Pramanik, A. K. Deb, S. K. Chandra, N. Bag, S. Goswami and A. Chakravorty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 57; (c) B. S. Iovrog, S. E. Diamond and F. Mares, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 5067; (d)

- M. J. Ridd, D. J. Gakowski, G. E. Sneddon and F. R. Keene, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1992, 1949
- 2 (a) M. Goto, M. Takeshita, N. Kanda, T. Sakai and V. L. Goedken, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 582; (b) V. L. Goedken, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 207; (c) I. Morgenstern-Baradau, F. Lambert, J. P. Renault, M. Cesario, J.-D. Marechal and F. Maseras, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **297**, 338.
- 3 D. C. Olson and J. Vasilevskis, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 463
- 4 (a) E. K. Barefield and M. T. Mocella, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4238; (b) P. Morliere and I. K. Patterson, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1833; (c) P. Maruthamuthu, L. K. Patterson and G. Ferraudi, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 3157; (d) M. Jaacobi, D. Meyerstein and J. Lilie, *Inorg. Chem.* 1979, **18**, 429; (e) N. F. Curtis, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2834.
- 5 (a) B. C. Lane, J. E. Lester and F. Basolo, *Chem. Commun.*, 1971, 1618; (b) W. R. McWhinnie, J. D. Miller, J. B. Watts and D. Y. Wadden, *Chem. Commun.*, 1971, 629; (c) D. F. Mahoney and J. K. Beattie, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 2561; (d) S. E. Diamond, G. M. Tom and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, **97**, 2661; (e) K.-Y. Wong, C.-M. Che, C.-K. Li, W.-H. Chiu, Z.-Y. Zhou and T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 754; (f) M. J. Ridd and F. R. Keene, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 5733; (g) F. R. Keene, M. J. Ridd and M. R. Snow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 7075; (h) P. A. Adcock, F. R. Keene, R. E. Smhyte and M. R. Snow, *Inorg. Chem.* 1984, **23**, 2336; (i) G. W. Whebell and F. R. Keene, *Aust. J. Chem.* 1986, **39**, 2027; (j) V. E. Alvarez, R. J. Allen, T. Matsubara and P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 7686; (k) J. D. Miller, J. B. Watts and D. Y. Wadden, *Inorg. Chim. Acta* 1975, **12**, 267; (l) G. M. Brown, T. R. Weaver, F. R. Keene and T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 1976, **15**, 190; (m) F. R. Keene, D. J. Salmon and T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, **98**, 1884; (n) Y. Hoshino, F. Okuyama, A. Nanba, K. Shimizu and G. P. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1992, **65**, 876; (o) P. Bernhard, D. B. Bull, H.-B. Burgi, P. Osvath, A. Raselli and A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* 1997, **36**, 2804.
- 6 (a) P. A. Lay and A. M. Sargeson, *Inorg. Chim. Acta*, 1992, **198**, 449; (b) P. A. Lay, A. M. Sargeson, B. W. Skelton and A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 6161; (c) P. A. Lay, PhD thesis, Australian National University 1981; (d) F. R. Keene, P. A. Lay, G. E. Sneddon and G. W. Whebell, *Aust. J. Chem.*, 1993, **46**, 1763.
- 7 F. Schwarz, H. Schöllhorn, U. Thewalt and B. Lippert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1282.
- 8 (a) C. J. Raleigh and A. E. Martell, *Inorg. Chem.* 1985, **24**, 142; (b) W. R. Harris, I. Murase, J. H. Timmons and A. E. Martell, *Inorg. Chem.* 1978, **17**, 899
- 9 (a) C. E. Li and P. Krumholz, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 519; (b) F. M. De la Costa and H. E. Toma, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983, 2051
- 10 M. I. D. Holanda, P. Krumholz and H. I. Chum, *Inorg. Chem.* 1976, **15**, 890.
- 11 H. C. Langford and F. M. Chung, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 4485.
- 12 G. M. Sheldrick, SHELXTL-plus, release 5.03, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, 1995.
- 13 A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori and M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* 1992, **27**, 435.
- 14 G. M. Sheldrick, SHELX-97 Users Manual, University of Göttingen, Germany, 1997.
- 15 (a) SMART-NT, version 5.6, Bruker Analytical X-Ray Systems, Madison, WI, USA, 1999; (b) SAINT-NT, version 5/6.0 Bruker Analytical X-Ray Systems, Madison, WI, USA, 1999
- 16 SHELXTL-NT, version 5.1, Bruker Analytical X-Ray Systems, Madison, WI, USA, 1998.
- 17 (a) D. J. Watkin, C. K. Prout, R. J. Carruthers, P. W. Betteridge and T. I. Cooper, CRYSTALS, Issue 11, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford, 2000; (b) D. J. Watkin, C. K. Prout and L. J. Pearce, CAMERON, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford, 1996; (c) D. J. Watkin, C. K. Prout and P. M. de Q. Lilley, RC93, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford, 1994.
- 18 (a) A. Toftlund and S. Y. Andersen, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 1981, **35**, 575; (b) J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, Harper Collins College Publishers, New York, 1993, p. 444
- 19 S. M. Nelson and J. Rodgers, *J. Chem. Soc. A*, 1968, 272.
- 20 L. Christiansen, D. N. Hendrickson, H. Toftlund, R. S. Wilson and C.-I. Xie, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 2813.
- 21 A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 1990, **46**, 34
- 22 A. K. Bradley and C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 6214
- 23 F. H. Allen and O. Kennard, *Chem. Des. Automat. News* 1993, **8**, 31
- 24 F. M. Nelson, F. S. Esho, M. G. B. Drew and P. Bird, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1979, 1035.
- 25 (a) V. M. Leovac, V. I. Cesljevic and N. Galesic, *Polyhedron*, 1988, **7**, 2641; (b) M. Jamnicky, P. Segl'a and M. Koman, *Polyhedron*, 1995, **14**, 1837
- 26 (a) B. F. Hoskins and F. D. Whillans, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 123; (b) A. Pajunen and S. Pajunen, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 1986, **40**, 190; (c) P. Byers, M. G. B. Drew, M. J. Hudson, N. S. Isaacs and A. Upadhyaya, *Polyhedron*, 1994, **13**, 345.

