



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS METALOCICLOS DE
HIERRO(II)

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO
PRESENTA:
CUAUHTÉMOC XAVIER VÉRTIZ SÁNCHEZ



MÉXICO, D. F.

AÑO 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Dr. Juventino García Alejandre
VOCAL	Dr. David Morales Morales
SECRETARIO	Dr. Ronan Marie Le Lagadec
PRIMER SUPLENTE	M.C. María Kenia Zamora Rosete
SEGUNDO SUPLENTE	Dr. José Guadalupe López Cortes

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio Química Inorgánica 2
Instituto de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema: Dr. Ronan Marie Le Lagadec

Sustentante: Cuauhtémoc Xavier Vértiz Sánchez

“La alegría de ver y entender es el más perfecto don de la naturaleza.”

Albert Einstein

“La literatura es siempre una expedición a la verdad.”

Franz Kafka

AGRADECIMIENTOS

Al todo poderoso:

Por mostrarme su infinita misericordia y amor hacia todo ser viviente en el universo.

A la vida y a la muerte:

La primera por enseñarme que un verdadero ser humano se forja de sus actos y debe ser responsable de ellos. La segunda que es una consecuencia de la primera y que no se le debe temer, a la que espero con los brazos abiertos sin demora alguna.

A mis padres:

Estela y Juan por darme la vida, instruirme en los valores humanos y por su esfuerzo de toda su vida por verme convertido en un hombre que la sociedad necesita.

A mi hermano:

Josué Teocitlali gracias por tu infinito amor filial y apoyo en todo momento.

A la sociedad Mexicana:

Que con su sacrificio y sangre ha logrado que yo termine una licenciatura y que me permita devolverle con creces tan noble gesto.

A los Doctores en medicina:

Eduardo Vázquez-Vela, Álvaro Vázquez-Vela Echeverría y Octavio Ruíz por haberme devuelto el don de caminar.

Al Dr. Ronan Le Lagadec

Por darme este proyecto, depositar su confianza en mí y a todos sus consejos los cuales llevaron a buen puerto el inicio de tan ambicioso proyecto. Y por su amistad.

A mis amigos de la facultad y compañeros del laboratorio 2 de química inorgánica:

Ricardo, Noel, Omar (Ramomex) y Sheyla, Mónica Lorena (Manzanita), Alexandra, Rubén, Ernesto, José Mariano, Mónica Vieyra, Roberto, Eva, Eduardo, Juan, Ángel (Cáncer), Jaime, Oliver, Mayeli, Rafael y Teresa, Jansel, Martín Padilla, Martín Urquiza, Eduardo Granados, Laura, Alejandro Polvo, Felipe, Daniel a todos ellos:

Semper fidelis ad necem

A mis familiares que me ayudaron en los momentos más oscuros:

Janet, Lesvia, Roberto, Porfirio, Rigoberto y Ángel.

A Xochitl Aidé:

La única mujer que amé y me amó. Te deseo lo mejor en la vida.

CONTENIDO

1.	Introducción.	1
2.	Antecedentes.	4
2.1	Generalidades del hierro.	5
2.2	Papel biológico.	5
2.3	Aplicaciones.	7
2.4	Biosensores.	7
2.4.1	Biosensores enzimáticos.	9
2.4.1.1	Biosensores enzimáticos de primera generación.	9
2.4.1.2	Biosensores enzimáticos de segunda generación.	10
2.4.1.3	Biosensores enzimáticos de tercera generación.	12
2.4.2	Compuestos de hierro usados como mediadores.	12
2.4.3	Metalociclo de hierro informado en la literatura.	13
3.	Objetivos e Hipótesis.	14
4.	Resultados y discusión.	16
4.1	Resultados y discusión de las reacciones Fe01 a Fe07.	17
4.1.1	Resultados y discusión de la reacción Fe01.	17
4.1.2	Resultados y discusión de la reacción Fe02.	18
4.1.3	Resultados y discusión de la reacción Fe03.	18
4.1.4	Resultados y discusión de la reacción Fe04.	19
4.1.5	Resultados y discusión de la reacción Fe05.	19
4.1.6	Resultados y discusión de la reacción Fe06.	20
4.1.7	Resultados y discusión de la reacción Fe07.	20
4.2	Resultados y discusión de las reacciones Fe08 a Fe09.	21
4.2.1	Resultados y discusión de la reacción Fe08.	21
4.2.2	Resultados y discusión de la reacción Fe09	22
4.2.3	Resultados y discusión de la síntesis de $\text{Fe}(\text{Phpy})_2(\text{CO})_2$	22
5.	Parte experimental.	31
5.1	Instrumentación.	32
5.2	Equipo.	34
5.3	Reactivos y disolventes.	35
5.3.1	Disolventes.	35
5.3.2	Reactivos.	36
5.4	Síntesis de los compuestos organomercurados y del compuesto organolitiado.	37
5.4.1	Síntesis de $\text{Hg}(\text{Phpy})\text{Cl}$.	37
5.4.2	Síntesis de $\text{Hg}(\text{Phpy})_2$.	38
5.4.3	Síntesis de $[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2]\text{Li}$.	39
5.5	Síntesis de los precursores de hierro(II).	40
5.5.1	Síntesis de $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$.	40

5.5.2	Síntesis de $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$.	40
5.6	Reacciones Fe01 a Fe07.	41
5.6.1	Reacciones Fe01.	41
5.6.2	Reacción Fe02.	42
5.6.3	Reacción Fe03.	43
5.6.4	Reacción Fe04.	43
5.6.5	Reacción Fe05.	44
5.6.6	Reacción Fe06.	45
5.6.7	Reacción Fe07.	46
5.7	Reacciones Fe08 a Fe09.	46
5.7.1	Reacción Fe08.	47
5.7.2	Reacción Fe09.	48
5.7.3	Síntesis de $\text{Fe}(\text{Phpy})_2(\text{CO})_2$.	49
6.	Conclusiones	51
7.	Perspectivas	53
8.	Referencias	55

1. INTRODUCCIÓN

1. Introducción.

La química de los metalociclos es indudablemente una de las áreas más avanzadas de la química organometálica, la evidencia radica en el número de artículos especializados y monografías escritas. Un caso particular de éstos, son los metalociclos de rutenio(II) que han sido empleados en la síntesis orgánica como catalizadores en la activación asimétrica¹⁻³, como componentes en biosensores amperométricos⁴ y en el área de materiales se ha informado la usanza de éstos en la polimerización controlada por radicales libres (proceso ATRP).⁵ Además de las aplicaciones anteriores los rutenociclos han sido empleados por nuestro grupo de investigación como mediadores en la transferencia de electrones con enzimas redox, como la peroxidasa de rábano y la glucosa oxidasa.⁶ La importancia de este tipo de mediadores, radica en el hecho de que la velocidad de transferencia de electrones con la enzima sea muy alta. Para que el mediador lleve a cabo de manera eficiente el intercambio de electrones entre el reconocedor biológico (enzima) y el transductor (electrodo), el mediador debe cumplir con algunas características específicas, dentro de las cuales es la estabilidad en su forma reducida y oxidada (sistema reversible). La figura 1 esquematiza este proceso. En el apartado de Antecedentes se describirá de forma detallada el funcionamiento de un mediador de este tipo.

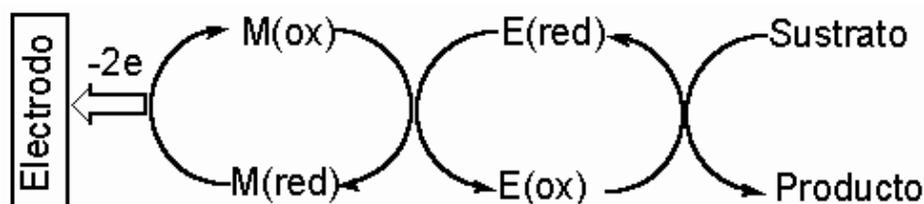


Figura 1. Mecanismo de operación generalizado de un biosensor.

E= enzima

M= Mediador (compuesto organometálico)

La figura 2 ejemplifica algunos de los rutenociclos utilizados como mediadores en la transferencia de electrones, sintetizados por nuestro equipo de trabajo.

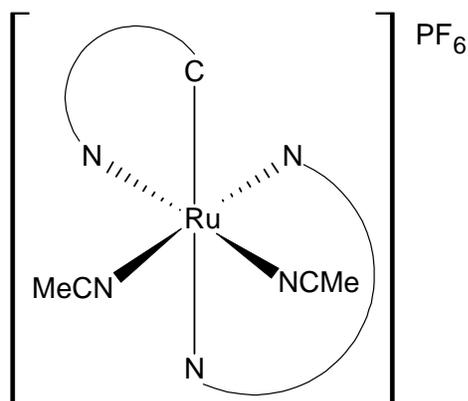


Figura 2. Estructura generalizada de algunos rutenociclos utilizados como mediadores.⁽⁶⁾

C∩N≡ DMBA y Phpy

N∩N≡ Fen y Bipy

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo sintetizar y caracterizar nuevos metalociclos de hierro(II), debido a que hay muy pocos metalociclos de este metal informados en la literatura. Por lo tanto, si se logra realizar la síntesis de un compuesto análogo a los de rutenio, donde el centro metálico sea hierro(II) en lugar de rutenio(II), estos nuevos derivados de hierro(II) serían en principio más “bio-amigables” y más económicos, que los compuestos de rutenio, debido a que el hierro está presente en muchos sistemas biológicos y es más abundante y barato que el primero.

Como se sabe, la química del hierro es muy diferente a la del rutenio, aunque ambos pertenecen a la misma familia, por lo que se propone aplicar rutas de síntesis diferentes a las utilizadas con rutenio. Para alcanzar el objetivo de este trabajo, se proponen como rutas de síntesis, la metalación directa y la transmetalación.

2. ANTECEDENTES

2.1 Generalidades del hierro.

El hierro es un elemento químico de número atómico 26 y de masa atómica 55.84 g/mol, su símbolo es Fe. Dicho metal es el cuarto más abundante y el metal de transición que se presenta con mayor abundancia en la corteza terrestre. Se encuentra formando parte de numerosos minerales, entre los que destacan la hematita (Fe_2O_3), la magnetita (Fe_3O_4), la limonita ($\text{FeO}(\text{OH})$), la siderita (FeCO_3), la pirita (FeS_2), la ilmenita (FeTiO_3). El núcleo de la Tierra está formado principalmente por hierro y níquel, generando al moverse un campo magnético. Es un metal maleable, tenaz, de color gris plateado y presenta propiedades magnéticas; es ferromagnético a temperatura ambiente.

Los estados de oxidación más comunes en el hierro son +2 y +3. Los óxidos de hierro más conocidos son el óxido de hierro (II), FeO , el óxido de hierro (III), Fe_2O_3 , y el óxido mixto Fe_3O_4 . Además forma asimismo numerosas sales y compuestos de coordinación, por ejemplo el hexacianoferrato (II) de hierro (III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ también conocido como azul de Prusia, usado en pinturas. Se conocen compuestos en el estado de oxidación +4, +5 y +6, pero son poco comunes, y en el caso del +5, no está bien caracterizado. El ferrato de potasio, K_2FeO_4 , en el que el hierro está en estado de oxidación +6, se emplea como oxidante. El estado de oxidación +4 se encuentra en unos pocos compuestos y también en algunos procesos enzimáticos. El hierro tiene cuatro isótopos estables naturales con abundancias relativas en las que se encuentran en la naturaleza: ^{54}Fe (5,8%), ^{56}Fe (91,7%), ^{57}Fe (2,2%) y ^{58}Fe (0,3%).

2.2 Papel biológico.

El hierro se encuentra en prácticamente todos los seres vivos y cumple numerosas y variadas funciones. Hay distintas proteínas que contienen el grupo hemo, que consiste en el ligando porfirina con un átomo de hierro. Algunos ejemplos:

- La hemoglobina y la mioglobina; la primera transporta oxígeno molecular, y la segunda lo almacena.
- Los citocromos; los citocromos C catalizan la reducción de oxígeno a agua. Los citocromos P450 catalizan la oxidación de compuestos hidrofóbicos, como fármacos o drogas, para que puedan ser excretados, y participan en la síntesis de distintas moléculas.
- Las peroxidadasas y catalasas catalizan la reducción de peróxidos, que son tóxicos.

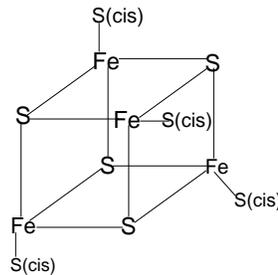


Figura 3. Ejemplo de centro de una proteína de Fe/S (ferredoxina).
cis=Cisteína

Las proteínas de hierro/azufre (Fe/S) participan en procesos de transferencia de electrones.

También se puede encontrar proteínas en donde átomos de hierro se enlazan entre sí a través de enlaces puente de oxígeno. Se denominan proteínas Fe-O-Fe.

El hierro entra en el organismo al ser absorbido en el intestino delgado y es transportado o almacenado por esas proteínas. Interviene en la formación de la hemoglobina y de los glóbulos rojos, como así también en la actividad enzimática del organismo. La mayor parte del hierro se reutiliza y muy poco se excreta.

El hierro en los seres humanos se clasifica en hémico y no hémico.

- El hémico es de origen animal y se absorbe en un 20% a 30%. Su fuente son las carnes (especialmente las rojas).

- El no hémico, proviene del reino vegetal, es absorbido entre un 3% y un 8% y se encuentra en las legumbres, hortalizas de hojas verdes, salvado de trigo y frutos secos.

Para mejorar la absorción del hierro no hémico siempre es bueno consumir conjuntamente alimentos que contengan vitamina C.

Tanto el exceso como el defecto de hierro puede provocar problemas en el organismo. El envenenamiento por hierro ocurre debido a la ingesta exagerada de éste. La dosis letal LD50 180-300 mg/kg.

2.3 Aplicaciones.

El hierro es el metal más utilizado en la producción mundial de acero, se considera que es acero si éste contiene menos de un 2% de carbono en su composición, es la aleación de hierro más conocida y más utilizada ya que con ella se fabrican automóviles, barcos y piezas estructurales de edificios debido a su bajo precio y dureza.

Por otra parte los óxidos de hierro (FeO y Fe_2O_3) son utilizados en la industria de las pinturas y en la fabricación de cemento. La magnetita (Fe_3O_4) y el (Fe_2O_3) tienen aplicaciones magnéticas, mientras el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se utiliza en radioquímica para concentrar los actínidos mediante co-precipitación.

2.4 Biosensores.

Un biosensor es un instrumento diseñado para la medición de un analito por medio de un reconocedor biológico. Se compone de 2 partes principales:⁷

- 1) El reconocedor biológico, el cual puede ser una enzima, un microorganismo, un anticuerpo.

2) El transductor, el cual convierte la respuesta biológica resultante de la interacción con el analito en una señal cuantificable. Puede ser de tipo electroquímico, óptico o térmico.

En algunos casos particulares se requiere un mediador que permita el “transporte” de la información entre el reconocedor y el transductor, ya que la comunicación directa es muy difícil. Los sentidos que poseemos son biosensores altamente desarrollados y especializados.

Un biosensor se puede clasificar de acuerdo a las siguientes características:⁷

- a) El tipo de interacción que se establece entre el elemento de reconocimiento y el analito.
- b) El método utilizado para detectar dicha interacción.
- c) La naturaleza del elemento de reconocimiento.
- d) El sistema de transducción.

Si el elemento de reconocimiento en el biosensor es una enzima, entonces estamos hablando de un biosensor enzimático. El uso de enzimas como reconocedor biológico presenta las siguientes ventajas: elevada selectividad, respuesta rápida, elevada variedad de enzimas disponibles, autorregenerables, algunas son económicas y la construcción de los dispositivos es simple.

Dependiendo del parámetro de medición, el transductor puede ser de tipo electroquímico, óptico o térmico.

Tabla 1. Tipos de transductores de uso común.

Transductor	Parámetro medido
Amperométrico	Corriente
Potenciométrico	Voltaje
Conductimétrico	Impedancia
Colorimétrico	Color
Luminiscente	Intensidad de luz
Fluorescente	Intensidad de luz
Térmico	Temperatura

2.4.1 Biosensores amperométricos enzimáticos.

Un biosensor amperométrico enzimático es aquel que consta de un transductor amperométrico, el parámetro medido es la corriente, así como el reconocedor biológico es una enzima.⁷ Estos biosensores son los más utilizados. Una parte muy importante en la construcción de estos biosensores es la inmovilización de la enzima. De acuerdo con el diseño del biosensor, los biosensores enzimáticos pueden clasificarse en primera, segunda y tercera generación.

2.4.1.1 Biosensores amperométricos enzimáticos de primera generación.

Los biosensores enzimáticos de primera generación incluyen solamente la entidad de reconocimiento biológico y el transductor amperométrico los cuales están soportados en una matriz.⁸ En este tipo de biosensores el electrodo determina el co-sustrato natural para la enzima que es el oxígeno, el cual es transformado a peróxido de hidrógeno durante la reacción con el sustrato (glucosa). A un potencial fijo el oxígeno detectado por el electrodo, este genera una corriente cuando la enzima (glucosa oxidasa, GO) oxida la glucosa a gluconolactona originando que se consuma oxígeno. La disminución de oxígeno genera un cambio en la corriente,

este cambio de corriente es proporcional a la cantidad de glucosa en la disolución. El problema de este método es mantener una concentración fija de oxígeno.

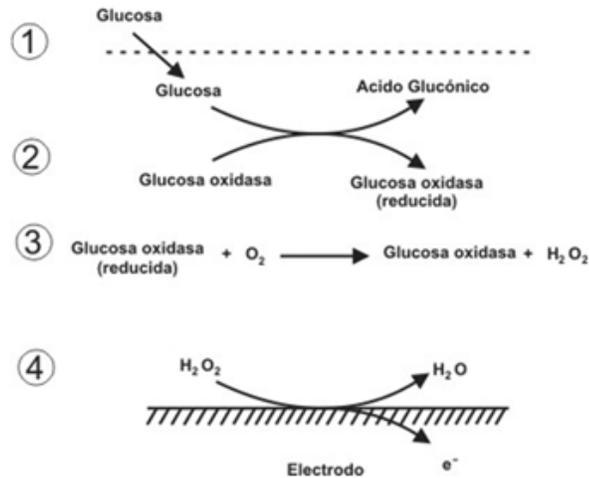


Figura 4. Esquema de un biosensor de primera generación.

2.4.1.2 Biosensores amperométricos enzimáticos de segunda generación.

Los biosensores enzimáticos de segunda generación consisten en la sustitución del co-sustrato natural de la enzima por un mediador (agente químico el cual se oxida o reduce para así regenerar la enzima). Cabe destacar que en dichos biosensores tanto como la enzima y el mediador están presentes en disolución y en recientes publicaciones nuestro grupo de investigación ha demostrado que algunos metalociclos poseen una elevada actividad en la transferencia asistida de electrones con oxidoreductasas, lo que permite el desarrollo de biosensores amperométricos altamente sensibles.^{4,9}

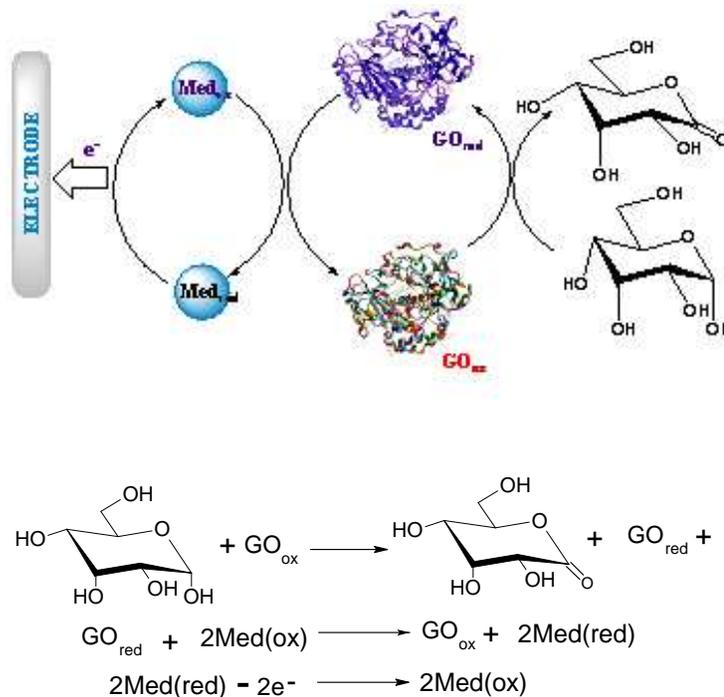


Figura 5. Proceso oxidativo de la glucosa con glucosa oxidasa (GO) en presencia de un mediador.

De manera natural la GO oxida la glucosa en presencia de oxígeno. Las ventajas que presentan los mediadores frente al oxígeno son que el proceso redox llega a ser reversible, es posible manipular el potencial de oxidación y se puede controlar la concentración de agente redox. Los complejos que van a utilizarse como mediadores deben cumplir características importantes como estabilidad en su forma oxidada y reducida. Para que un compuesto sea considerado mediador debe cumplir las siguientes características.⁷

- Debe reaccionar rápidamente con la enzima, eso quiere decir que la velocidad de intercambio del electrón con la enzima redox debe ser alta.
- La regeneración del mediador tiene que ser rápida y éste debe de presentar una alta estabilidad en sus formas reducida y oxidada.
- No debe reaccionar con el oxígeno ni desnaturalizar a la enzima u oxidar al sustrato de manera independiente al sistema enzimático.

2.4.1.3 Biosensores amperométricos enzimáticos de tercera generación.

En los biosensores enzimáticos de tercera generación la enzima, así como el mediador están acoplados a un electrodo. Este tipo de electrodos es el que más se vende comercialmente, sobretodo para determinar glucosa en sangre para las personas que sufren *diabetes mellitus*.

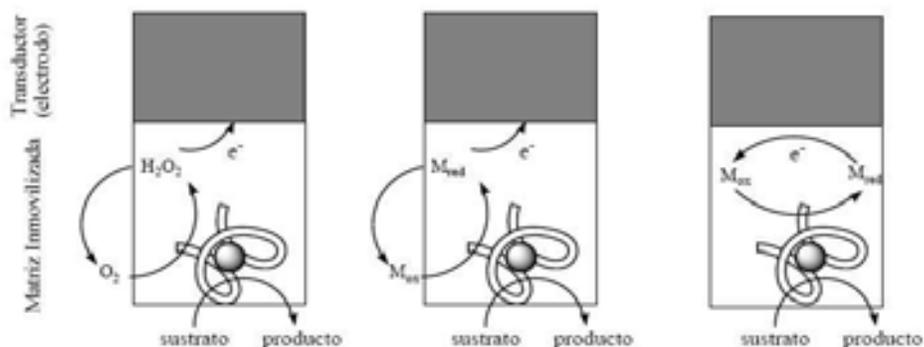


Figura 6. Principio de trabajo de las diferentes generaciones de biosensores amperométricos enzimáticos.

2.4.2 Compuestos de hierro usados como mediadores.

Los primeros compuestos de metales de transición que fueron utilizados como mediadores artificiales fueron los ferrocenos y su derivados.

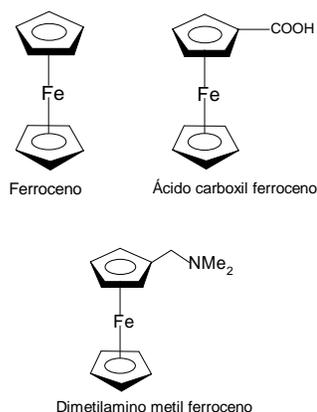


Figura 7. Mediadores de hierro(II) a base de ferrocenos.

El fragmento organometálico llamado metalociclo, favorece la velocidad en el intercambio de electrón con oxidoreductasas.⁹ Debido a la rigidez que brinda el enlace σ C-M al complejo, lo cual tiene como consecuencia la alta estabilidad entre la forma oxidada y reducida del mediador, permitiendo el intercambio rápido del electrón entre la especie activa del mediador y la enzima.

2.4.3 Metalociclo de hierro informado en la literatura.

Como anteriormente se había mencionado en la introducción, existen en la literatura pocos metalociclos de hierro(II) informados que presenten en su estructura el siguiente arreglo C \cap N, en la figura 8¹⁰ ilustra uno de los pocos encontrados.

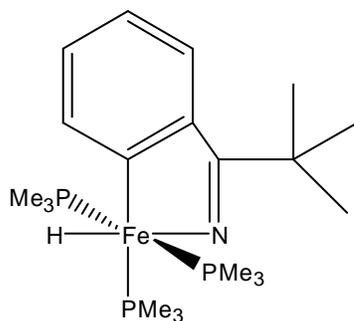


Figura 8. Estructura de un metalociclo de hierro (II) informado.⁽¹⁰⁾

3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

Objetivo principal.

Obtener un metalociclo de hierro(II) que sea análogo a los metalociclos de rutenio y osmio que nuestro equipo de trabajo ha sintetizado y que pueda ser utilizado como mediadores en la transferencia de electrones.

Objetivos particulares.

➤ Sintetizar y caracterizar los siguientes reactivos que serán utilizados como sustratos en las síntesis planteadas.

- $[(C_6H_4)CH_2NMe_2]Li$
- $Hg(Phpy)Cl$
- $Hg(Phpy)_2$

➤ Sintetizar y caracterizar los precursores de hierro(II) que serán utilizados en este trabajo.

- $[Fe(\eta^6-C_6Me_6)_2](PF_6)_2$
- $Fe(CO)_4Br_2$

➤ Hacer reaccionar los precursores de hierro(II) con cada uno de los sustratos.

➤ Caracterizar los compuestos sintetizados mediante las técnicas de espectrometría de masas (EM-FAB⁺), espectroscopía infrarroja (IR) RMN ¹H y difracción de rayos X.

Hipótesis

Al hacer reaccionar los precursores de hierro contra una serie específica de reactivos bajo ciertas condiciones, se espera obtener un metalociclo de hierro(II) análogo a los de rutenio(II) y osmio(II), el cual puede tener propiedades muy similares a los anteriores que han sido previamente estudiados.

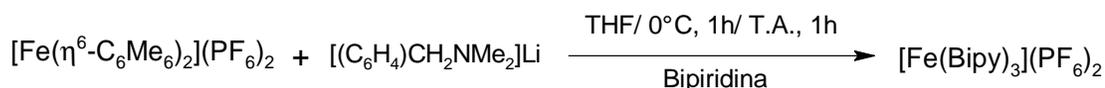
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. Resultados y discusión.

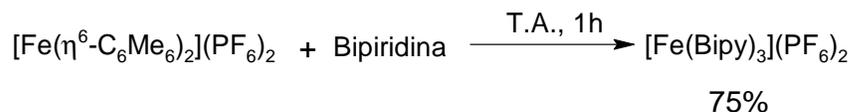
4.1 Resultados y discusión de las reacciones Fe01 a Fe07.

En esta sección se citan los resultados y la discusión de las reacciones, utilizando como precursor de hierro al $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$ que se hizo reaccionar contra los siguientes reactivos: $[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2]\text{Li}$, $\text{Hg}(\text{Phpy})\text{Cl}$ y $\text{Hg}(\text{Phpy})_2$.

4.1.1 Resultados y discusión de la reacción Fe01.

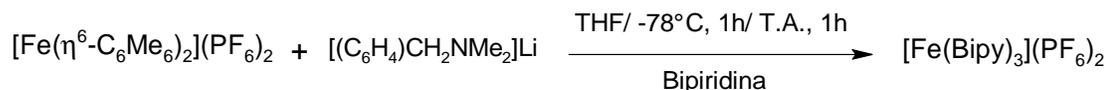


De esta reacción el producto que se obtuvo es: $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3](\text{PF}_6)_2$ con un rendimiento de 41%. Para comprobar si este compuesto es el que se forma primero en el seno de esta reacción se realizó la siguiente síntesis:



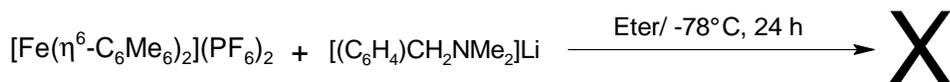
Con esta nueva información se plantea el siguiente argumento, que el compuesto organolitiado $[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2]\text{Li}$ pudo haber reaccionado con el sustrato de hierro (II) $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$ y haber formado un intermediario que no se pudo aislar y no es muy estable a dichas condiciones, al ser agregado el ligante bidentado nitrogenado 2,2'-bipiridina se favorece la reacción anteriormente descrita y esto permite inducir que dicha reacción ocurre primero en vez de la planteada al inicio.

4.1.2 Resultados y discusión de la reacción Fe02.



Con base en los resultados de la síntesis anterior, en ésta se modificó la temperatura de 0 °C a -78 °C y el orden de adición de los reactivos, con la intención de poder estabilizar algún intermediario al agregar el ligante bidentado nitrogenado aromático desde el principio. El resultado obtenido fue el mismo que en la anterior y el producto obtenido es: $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$ la cantidad obtenida fue de 54 mg con un rendimiento de 44%. Esto permite concluir que se ve favorecida la formación de este producto debido a que la 2,2'-bipiridiana es un ligante fuerte y este se coordina en toda la esfera de coordinación del metal proveniente del sustrato de hierro(II) $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$ antes de reaccionar con el compuesto organolitado $[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2]\text{Li}$.

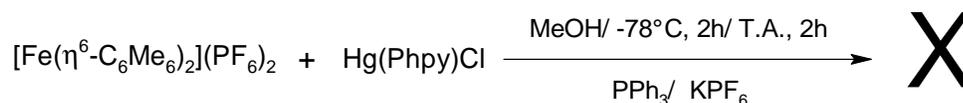
4.1.3 Resultados y discusión de la reacción Fe03.



En esta síntesis se cambiaron las condiciones, el disolvente, el tiempo y a temperatura de -78°C. Pensando que al cambiar de disolvente y aumentar el tiempo de reacción, la formación de la especie (en este caso un metalociclo) se vería favorecida y que sin la presencia del ligante bidentado nitrogenado, se obtendría una tris ciclometalación, lo cual no ocurrió ya que al ir dejando que el sistema llegara a temperatura ambiente se observa que la reacción adquiere una coloración verde. Se evaporó el disolvente a presión reducida y se forma un aceite del mismo color. Posteriormente se agregaron 10 mL de dietileter con el objetivo triturar la fase aceitosa, se observó la formación de un sólido de color verde que no fue soluble en

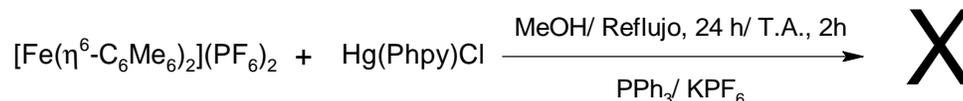
los disolventes utilizados. Por lo que se piensa que es un producto de descomposición. Las posibles causas que ocasionan estos fenómenos inherentes son la ausencia de algún ligante que estabilizara la especie organometálica formada o que dicha especie formada no se estabilizó a sí misma y evolucionó en un producto de descomposición. Lo que hace que sea imposible caracterizar los productos obtenidos.

4.1.4 Resultados y discusión de la reacción Fe04.



No ocurrió reacción alguna. Sólo se recuperó el precursor de hierro(II) $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$ la cantidad fue de 83mg. Esto se puede deber a que fue poco el tiempo de reacción o simplemente la transmetalación no se ve favorecida en la condiciones propuestas.

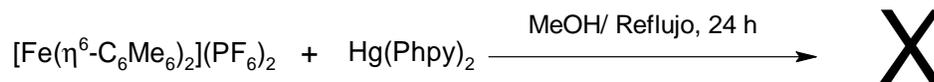
4.1.5 Resultados y discusión de la reacción Fe05.



En esta reacción se observó que el color la disolución cambio de naranja a rojo-naranja. Después de haber suspendido el reflujo y haberse enfriado se evaporó el disolvente a presión reducida obteniéndose un sólido de color naranja que resultó ser de nueva cuenta el precursor de hierro(II) $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$ la cantidad recuperada es de 80 mg. Esto permite concluir que no ocurrió reacción a estas condiciones. Esto se puede deber a que el precursor de hierro y el compuesto

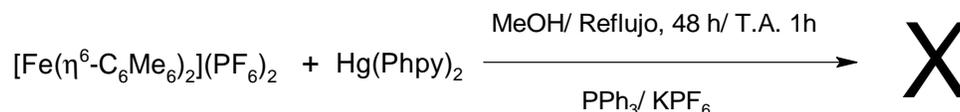
organomercurado no son reactivos en dichas condiciones y por lo tanto la transmetalación no ocurre.

4.1.6 Resultados y discusión de la reacción Fe06.



En esta síntesis no se agregó ningún otro ligante, esperando que en ausencia del mencionado, se pudiese obtener un bis metalociclo de hierro (II). Esto no fue posible ya que se recuperó el precursor de hierro(II) $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$ la cantidad recuperada es de 70 mg. Por lo tanto se concluye que no ocurrió reacción bajo estas condiciones.

4.1.7 Resultados y discusión de la reacción Fe07.



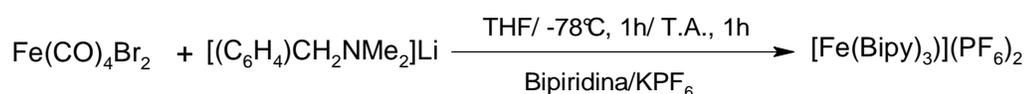
De esta síntesis se observa que al agregar la trifenilfosfina al seno de la reacción esta cambia a un color rojo marrón, cuando se procede a evaporar a presión reducida se obtuvo un sólido rojo-naranja que se lavó con dietileter y se disolvió con acetona grado HPLC y se filtró en columna de alúmina, de dicha filtración se obtuvo una fracción de color naranja, la otra fracción no se pudo recuperar de la columna y que esta descompuso y no se pudo eluir con los disolventes utilizados en este trabajo. Sin embargo la fracción recuperada se caracterizó y el compuesto obtenido es el precursor de hierro(II) $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$ la cantidad obtenida es de 15 mg. Con base en los resultados obtenidos se concluye que ocurrió reacción entre los reactivos involucrados, pero al momento de realizar la filtración en columna de

alúmina el nuevo compuesto formado se descompuso, esto se puede deber a que dicho compuesto es inestable fuera de disolución.

4.2 Resultados y discusión de las reacciones Fe08 a Fe09.

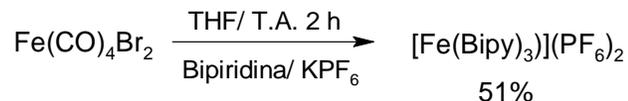
La segunda parte de esta sección de resultados y discusión de los mismos describe las síntesis realizadas utilizando como precursor de hierro al $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ que se hizo reaccionar con los siguientes reactivos: $[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2]\text{Li}$ y $\text{Hg}(\text{Phpy})_2$.

4.2.1 Resultados y discusión de la reacción Fe08.



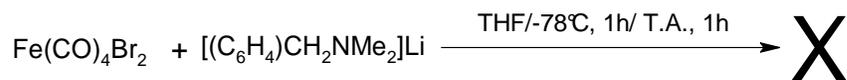
En esta síntesis se observó que existe la formación de un producto el cual se intentó estabilizar adicionándole la 2,2'-bipiridina. Sin embargo los hechos demostraron que se favoreció una vez más la formación del compuesto $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$, obteniéndose una cantidad de 126 mg con un rendimiento de 51%. La obtención de dicho compuesto se debe a que la especie organometálica formada no es muy estable, esto favorece que la 2,2'-bipiridina se coordine fuertemente a la esfera de coordinación del metal desplazando al fragmento $\text{C}\equiv\text{N}$ de la misma.

Para sostener dicho argumento se realizó la siguiente reacción:



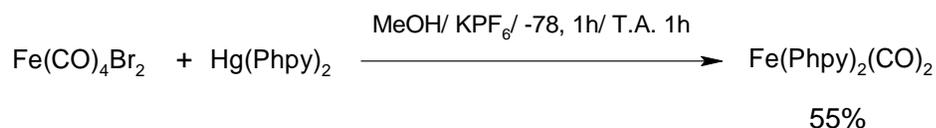
Esta reacción se hizo varias veces obteniéndose el mismo resultado, por lo que es evidencia suficiente para sostener la previa conclusión.

4.2.2 Resultados y discusión de la reacción Fe09.



El tratamiento que se dio para esta síntesis se basó en prestar especial cuidado en la formación de la especie organometálica X (la cual no se pudo aislar) y su estabilización, desafortunadamente al lavar con dietileter el producto formado, éste evolucionó en un sólido de color verde dicho sólido puede ser un producto de descomposición, esta metodología se repitió dos veces más arrojando los mismos resultados.

4.2.3 Resultados y discusión de la síntesis de $\text{Fe(Phpy)}_2(\text{CO})_2$.



Esta síntesis resultó exitosa, el resultado fue la obtención de un bismetallociclo de hierro(II) con ligantes carbonilos en su estructura, esto se confirma con los análisis de resonancia magnética nuclear, infrarrojo, espectrometría de masas y difracción de rayos X. En IR se observan dos bandas de gran intensidad una 1993 cm^{-1} y otra a 1938 cm^{-1} , cada una corresponde a un ligante carbonilo. Ver figura 9.

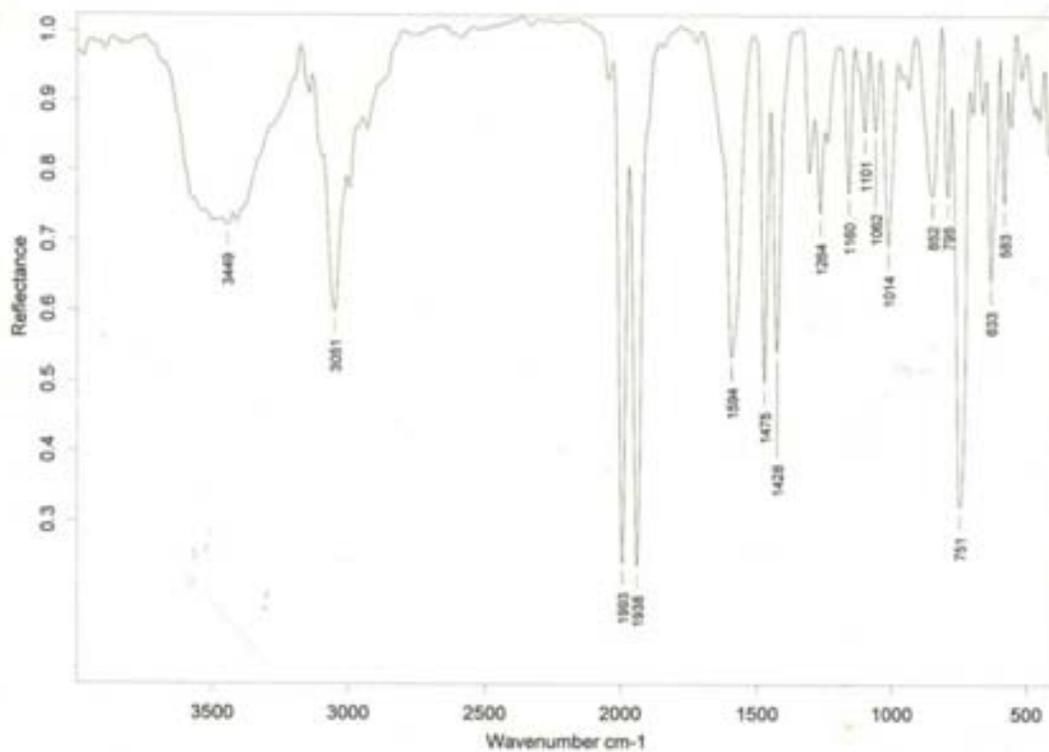


Figura 9. Espectro de IR del compuesto $\text{Fe}(\text{Phpy})_2(\text{CO})_2$.

La figura 9 es el espectro de infrarrojo, en dicho espectro se observa que hay dos tipos de carbonilos en la molécula ya que si estos fueran equivalentes entre sí sólo se vería una banda, al verse dos bandas distintas indica que los dos carbonilos son diferentes entre sí y que uno de ellos tiene un enlace más largo que el otro esto se afirma por la longitud de onda cuyo valor es de 1993 cm^{-1} , que dicho espectro informa.

La figura 10 muestra el espectro de resonancia nuclear magnética del compuesto $\text{Fe}(\text{Phpy})_2(\text{CO})_2$, las señales mejor definidas son a los siguientes desplazamientos 8.57 ppm, 8.35 ppm y 7.09 ppm y en la tabla 2 se proporciona la información pertinente para deducir la estructura de dicho compuesto. A las otras señales la

asignación de valor presenta inconvenientes debido a que existe un empalme de las mismas, esto dificulta y originaría una asignación errónea.

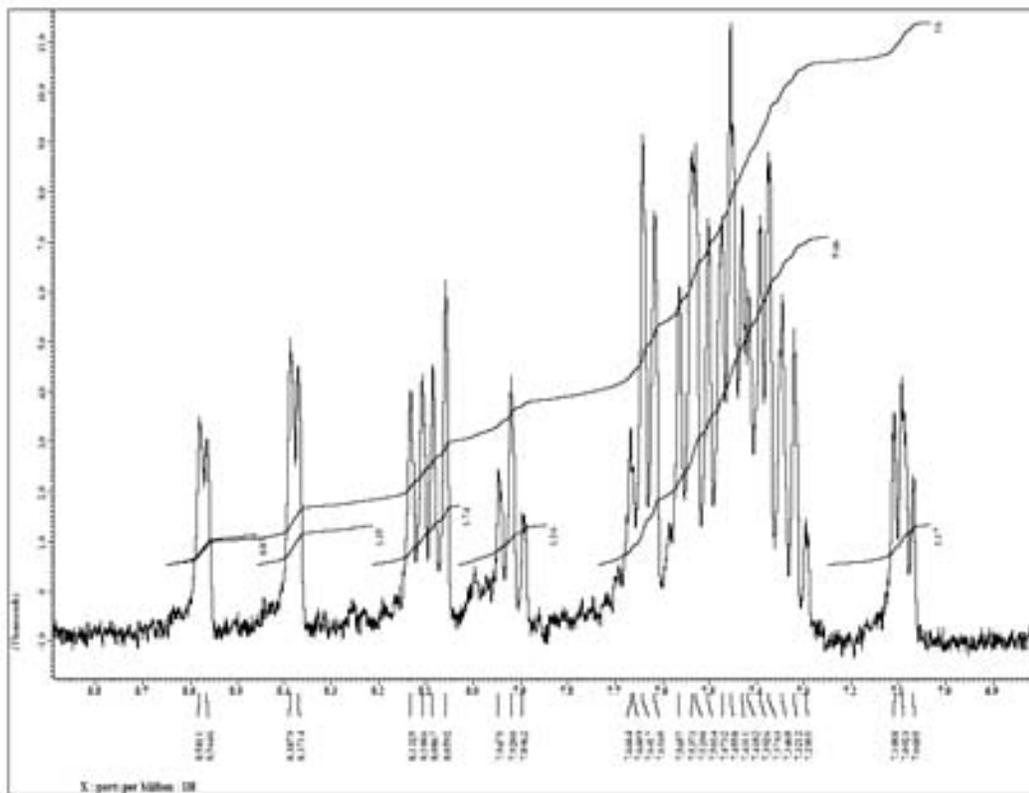


Figura 10. Espectro de resonancia magnética nuclear del compuesto $\text{Fe}(\text{Phpy})_2(\text{CO})_2$.

Se despliega la tabla número 2 que muestra las señales más características del compuesto $\text{Fe}(\text{Phpy})_2(\text{CO})_2$.

Tabla 2. Desplazamientos químicos en ppm en RMN- ^1H del compuesto.

8.57 (dd)	8.35 (dd)	7.09 (td)
$^3J_{\text{HH}}=5\text{Hz}$	$^3J_{\text{HH}}=5\text{Hz}$	$^3J_{\text{HH}}=6\text{Hz}$
$^4J_{\text{HH}}=1\text{Hz}$	$^4J_{\text{HH}}=1\text{Hz}$	$^4J_{\text{HH}}=1\text{Hz}$

Por medio de la técnica de espectrometría de masas FAB⁺ se corrobora la masa atómica del compuesto y la fragmentación del mismo. La relación *m/z* que se observa es congruente con el patrón de fragmentación y la masa atómica del compuesto. La tabla 3 muestra dichos patrones de fragmentación.

Tabla 3. Ión molecular y fragmentos observados para el compuesto obtenido.

[M ⁺]		A		B		C		D	
<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.
420	2	392	5	364	100	210	22	154	52

Se observa el ión molecular, el fragmento A corresponde a la pérdida de un ligante carbonilo (CO), el fragmento B es el pico base que corresponde a la pérdida de otro ligante carbonilo (CO), el fragmento C corresponde a la pérdida de el ligante fenilpiridina (Phpy) y por último el fragmento D corresponde a la pérdida de el metal que en este caso es el hierro (Fe). A continuación la figura 11 muestra un diagrama de fragmentación del compuesto Fe(Phpy)₂(CO)₂.

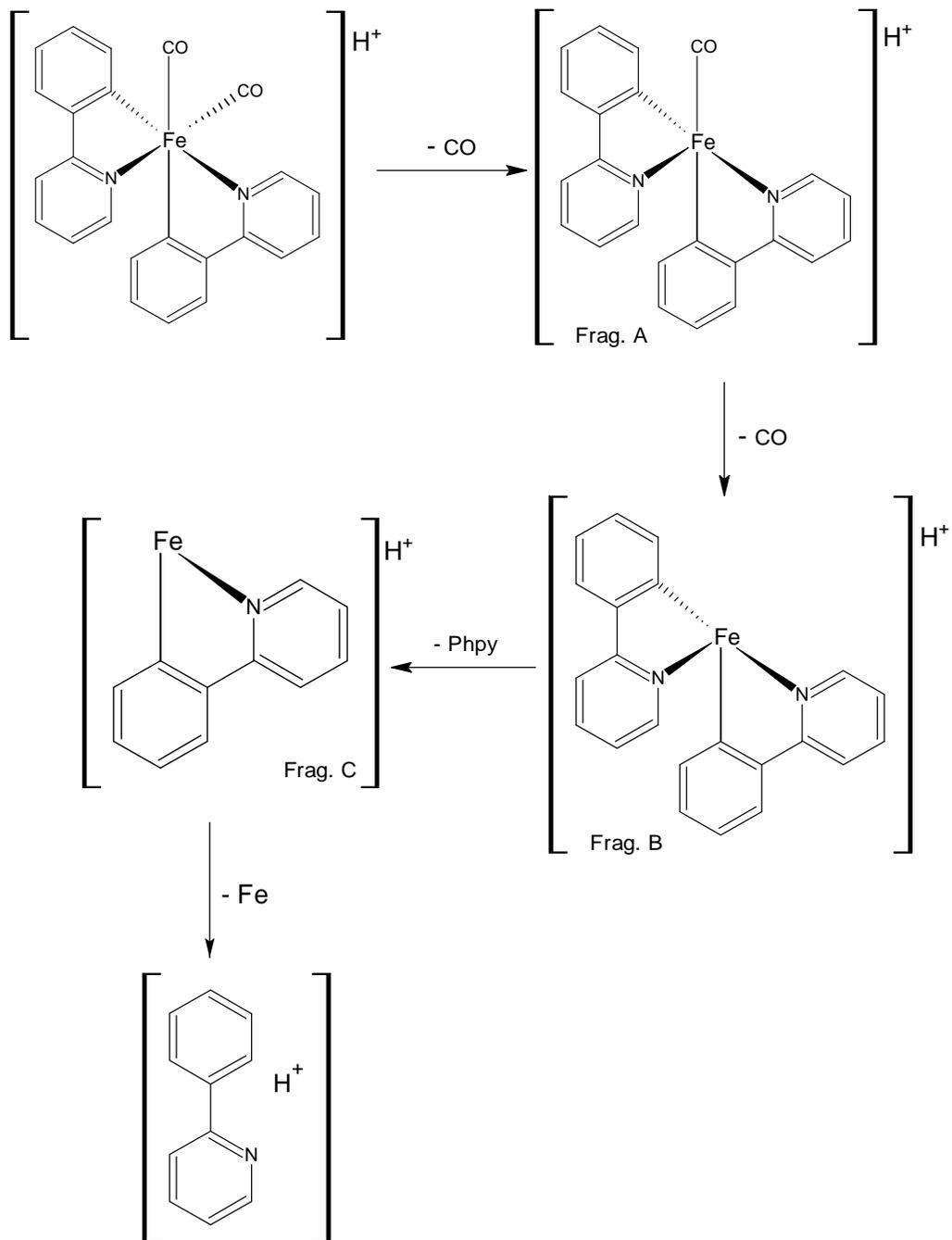
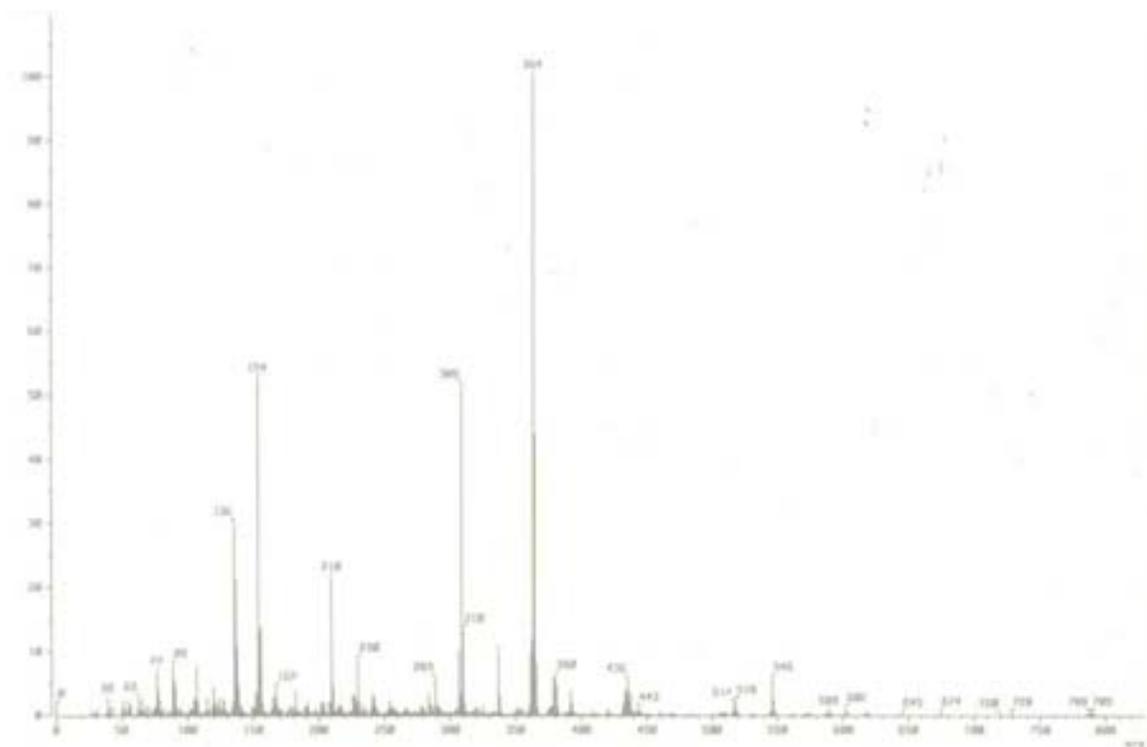


Figura 11. Diagrama de fragmentación del compuesto $\text{Fe}(\text{Phpy})_2(\text{CO})_2$.

La figura 12 es el espectro de espectrometría de masas FAB⁺ del compuesto Fe(Phpy)₂(CO)₂.



segundo ligante carbonilo y a su vez uno de los ligantes fenilpiridina que son distintos entre si. La geometría observada es octaédrica ver figura 13.

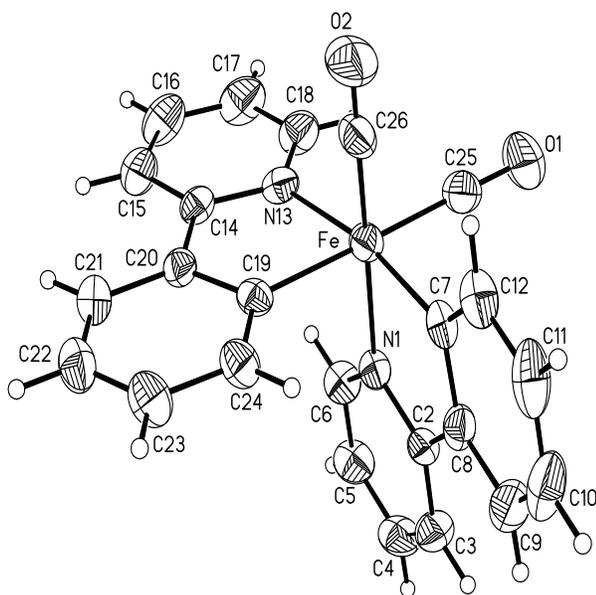


Figura 13. Difracción de RX de monocristal del compuesto $\text{Fe}(\text{Phpy})_2(\text{CO})_2$.

Como se ve claramente ocurrió una doble transmetalación en el átomo de hierro.

A continuación se muestran tablas que incluyen datos cristalográficos más relevantes del compuesto $\text{Fe}(\text{Phpy})_2(\text{CO})_2$.

Tabla 4. Parámetros cristalográficos más relevantes.

Compuesto Fe(Phpy)₂(CO)₂	
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₁₆ Fe N ₂ O ₂
Peso molecular [g/mol]	420.24
Sistema cristalino	Monoclínico
Color, hábito	Amarillo, Prisma-laminar
Grupo espacial	P 2 ₁ /c
a (Å)	14.1917(13)
b (Å)	7.6305(7)
c (Å)	18.3326(17)
α (°)	90
β (°)	108.150(2)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	1886.5(3)
Z	4
R _{final}	R1 = 0.0778, wR2 = 0.0648

Tabla 5. Longitudes de enlace de los átomos enlazados al hierro y los átomos de oxígeno enlazados al carbono.

Distancias de enlace (Å)	
Fe(1)-C(26)	1.722(4)
Fe(1)-C(25)	1.796(4)
Fe(1)-C(7)	1.958(3)
Fe(1)-C(19)	2.000(3)
Fe(1)-N(1)	2.014(2)
Fe(1)-N(13)	2.031(2)
O(1)-C(25)	1.135(3)
O(2)-C(26)	1.164(3)

La tabla 5 proporciona información relevante relacionada a las longitudes de enlace más significativas del compuesto Fe(Phpy)₂(CO)₂ se observa claramente que las distancias de enlace entre Fe(1)-C(26) y Fe(1)-C(25) son distintas entre sí al

igual que O(1)-C(25) y O(2)-C(26). Esto se debe a que el ligante carbonilo unido a Fe(1) el cual está en posición *trans* al enlace organometálico y dicha distancia es la mayor debido a la influencia *trans* del carbono denotado como C(19). Este argumento se respalda con la información de espectroscopia de IR de donde se observan dos bandas una a 1993 cm⁻¹ y 1938 cm⁻¹ la primer banda corresponde al ligante carbonilo que está en posición *trans* al enlace organometálico que es la de mayor vibración y esto es directamente proporcional a la distancia de enlace por lo tanto la segunda banda corresponde al ligante carbonilo C(26)-O(2).

En la tabla siete se muestran los ángulos de enlace correspondientes a la estructura del compuesto Fe(Phpy)₂(CO)₂.

Tabla 6. Ángulos de enlace formados entre el hierro y los átomos enlazados a él.

Ángulos de enlace (°)			
C(26)-Fe-C(25)	92.52(14)	C(7)-Fe-N(1)	81.72(12)
C(26)-Fe-C(7)	91.95(14)	C(19)-Fe-N(1)	89.60(10)
C(25)-Fe-C(7)	89.09(13)	C(26)-Fe-N(13)	93.58(12)
C(26)-Fe-C(19)	85.63(13)	C(25)-Fe-N(13)	99.35(13)
C(25)-Fe-C(19)	178.13(13)	C(7)-Fe-N(13)	169.68(11)
C(7)-Fe-C(19)	90.67(12)	C(19)-Fe-N(13)	81.08(12)
C(26)-Fe-N(1)	172.04(13)	N(1)-Fe-N(13)	91.97(10)
C(25)-Fe-N(1)	92.21(12)		

Al compuesto obtenido se le realizó un estudio de voltamperometría cíclica en acetonitrilo, para saber si dicho compuesto puede ser utilizado como mediador en la transferencia de electrones. Los resultados obtenidos de este estudio fueron desfavorables ya que el compuesto resultó no activo a estas condiciones de voltamperometría cíclica.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5. Parte experimental.

5.1 Instrumentación.

La mayoría de los compuestos organometálicos son sensibles a la acción del aire y la humedad. Debido a esto se emplean técnicas más elaboradas que las técnicas típicas en síntesis orgánicas pero a su vez más cómodas y seguras, como la línea mixta vacío/gas inerte.¹¹ La línea mixta vacío/gas inerte (en este caso se usó Ar) consta de dos tubos de vidrio separados entre sí, estos están conectados a una llave. Uno de los tubos de vidrio está conectado a una bomba mecánica, que se usa para generar un vacío (10^{-3} a 10^{-4} Torr), que libera el sistema de O_2 y H_2O ; el otro tubo está conectado a un tanque que contiene el gas inerte. Cuando se ha generado un vacío dentro del sistema, se restablece una atmósfera inerte, y para corroborar que esto ha sucedido el flujo del gas inerte está conectado a una trampa de mercurio, cuando hay un vacío el mercurio es succionado, cuando se ha generado la atmósfera del gas inerte dentro del sistema comienza a burbujear el gas inerte a través del mercurio. La línea de vacío está conectada a una trampa que esta sumergida en un baño frío (puede ser hielo seco con acetona o nitrógeno líquido) cuya función es condensar los disolventes que se evaporen del sistema y así proteger a la bomba mecánica. Ver figura 14.

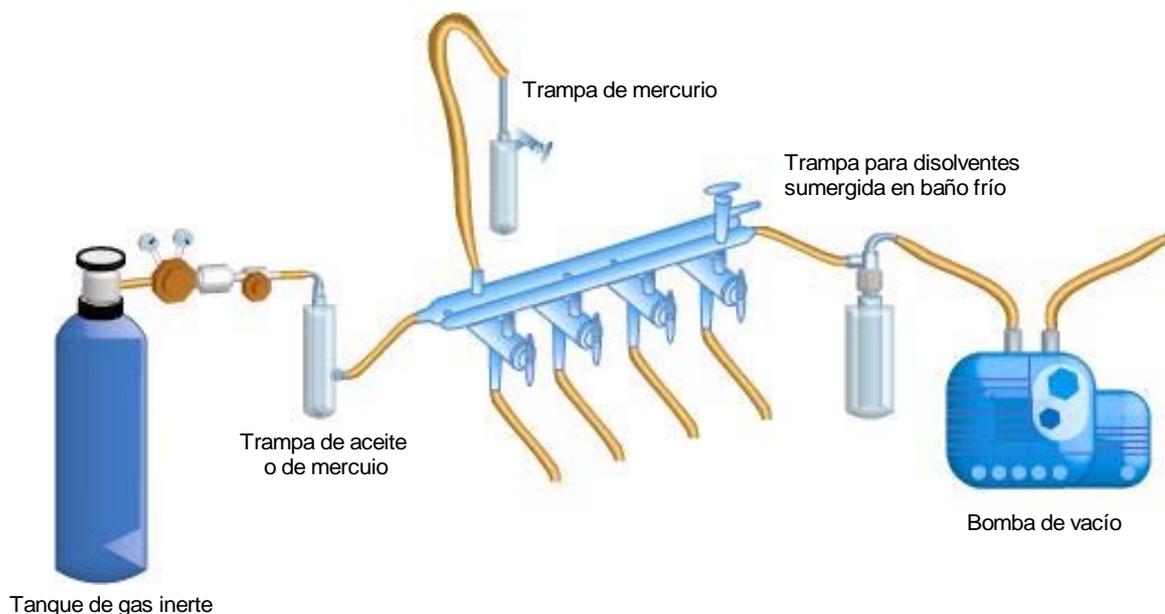


Figura 14. Línea mixta vacío/gas inerte.

Para llevar a cabo las reacciones en condiciones de atmósfera inerte se utilizaron los tubos y matraces redondos tipo Schlenk. Ver figura 15.



Figura 15. Matraz redondo y tubo de Schlenk.

La transferencia de líquidos bajo una atmósfera inerte es directa usando ya sea una aguja de acero inoxidable de doble terminal (cánula) o una jeringa. Para el uso de las cánulas, se debe tener una diferencia de presiones. La presión la proporciona la línea de gas inerte, la llave del receptor debe estar conectada a la línea mixta en sentido del vacío, para disminuir la presión dentro de él para ello se debe rotar la llave del tubo Schlenk y de esta manera se genera una pequeña disminución de presión, suficiente para que el líquido se transfiera al otro tubo de Schlenk. Ver figura 16.

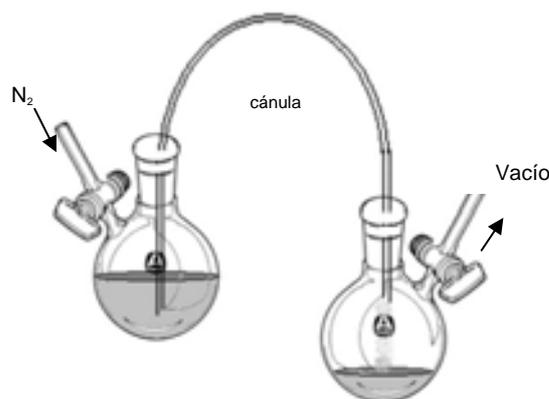


Figura 16. Transferencia de líquidos bajo atmósfera inerte.

5.2 Equipo.

Los complejos sintetizados se caracterizaron con ayuda de diversas técnicas espectroscópicas. Se utilizó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopía infrarroja (IR) espectrometría de masas mediante el método FAB⁺ y difracción de rayos X (DRX). La técnica RMN fue llevada a cabo en un equipo JEOL GX 300 (300.5311 MHz para ¹H y 121.6565 para ³¹P), se emplearon los disolventes deuterados CD₃CN, CDCl₃, CD₃OD, usando como referencia el mismo disolvente deuterado. Las unidades del desplazamiento son ppm. La espectroscopia infrarroja se realizó en un equipo Bruker Tensor 27, las unidades se informan en cm⁻¹. La espectrometría de masas se llevó a cabo en un espectrómetro JEOL de alta resolución modelo JMS-SX102A mediante el método de FAB⁺. La difracción de rayos X se llevó a cabo en un aparato Brüker Smart Apex CCD. Los estudios electroquímicos se realizaron en un galvanostato potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT12. El electrodo auxiliar empleado fue de platino, el electrodo de referencia fue de Ag/AgCl saturado y el electrodo de trabajo fue de carbón vítreo.

5.3 Reactivos y disolventes.

5.3.1 Disolventes.

Los siguientes disolventes fueron destilados y secados con su respectivo agente secante y siguiendo la metodología tal como está informada en la literatura.¹²

- Diclorometano: Se armó un sistema para destilación como se muestra en la figura 10, se purgó el sistema por triplicado mediante la línea mixta vacío/N₂, bajo flujo de N₂ se agrega al matraz bola una cantidad de 12 g de P₂O₅ por cada litro de diclorometano. El sistema se puso a calentar hasta reflujo, el diclorometano se acumula en el recipiente conectado al condensador y se almacenó en un tubo de Schlenk.

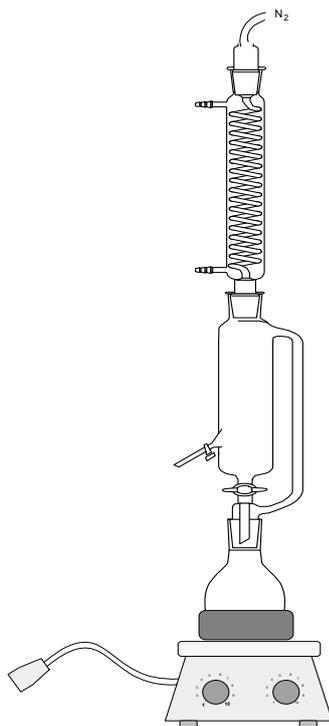


Figura 17. Sistema de secado para disolventes.

- Metanol: Se armó un sistema para destilación como se muestra en la figura 10, se purgó por triplicado mediante la línea mixta vacío/N₂, bajo flujo de N₂ se

agrega al matraz bola 30 mL de metanol, 5 g de magnesio por cada 2 litros de metanol y 0.5 g de cristales de yodo. El metanol se agrega, al sistema y se inicia el calentamiento hasta llegar a reflujo el metanol se acumula en el recipiente conectado al condensador, el metanol destilado no se almacena debido a que es muy higroscópico, se utiliza inmediatamente que se destila

Otros disolventes como dietileter anhidro, THF anhidro, acetonitrilo anhidro se compraron a Aldrich Chemical Company en frascos bajo atmósfera de N₂ y se utilizaron directamente de los frascos.

Otros disolventes como dietileter anhidro, THF anhidro, acetonitrilo anhidro se compraron a Aldrich Chemical Company en frascos bajo atmósfera de N₂ y se utilizaron directamente de los frascos.

5.3.2 Reactivos.

La siguiente serie de reactivos fueron obtenidos comercialmente en Aldrich Chemical Co. y se emplearon tal y como se recibieron.

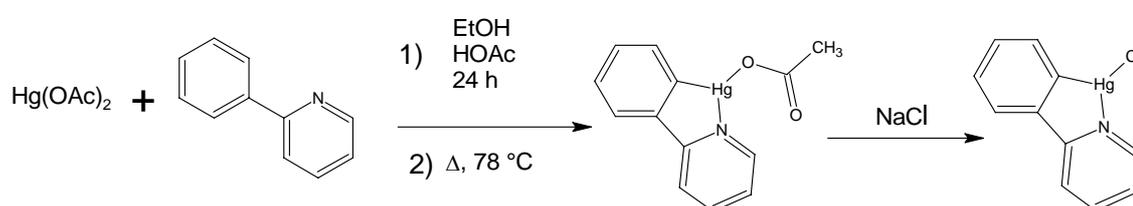
Tabla 7. Reactivos utilizados en este proyecto.

Hexafluorofosfato de potasio	N,N-dimetilbencilamina
Acetato de mercurio(II)	Cloruro de hierro(II)
Cloruro de aluminio	Ácido hexafluorofosfórico
Hierropentacarbonilo	Hexametilbenceno
Hidróxido de sodio	Yodo
Bromo	Cloruro de estaño
2-fenilpiridina	2,2'-Bipiridina
1,10-Fenantrolina	n-Butillitio
Heptano	Hexano
Etanol	Magnesio
Carbonato de potasio	Sulfato de sodio anhidro
Cloruro de litio	Cloruro de sodio

5.4 Síntesis de los compuestos organomercurados y del compuesto organolitiado.

La síntesis de los compuestos organomercurados y el compuesto organolitiado que serán utilizados como sustratos, se realizó conforme lo indica la literatura. En esta sección se detallarán los pasos a seguir de forma que pueda ser reproducible cada una de las síntesis realizadas en el presente trabajo.

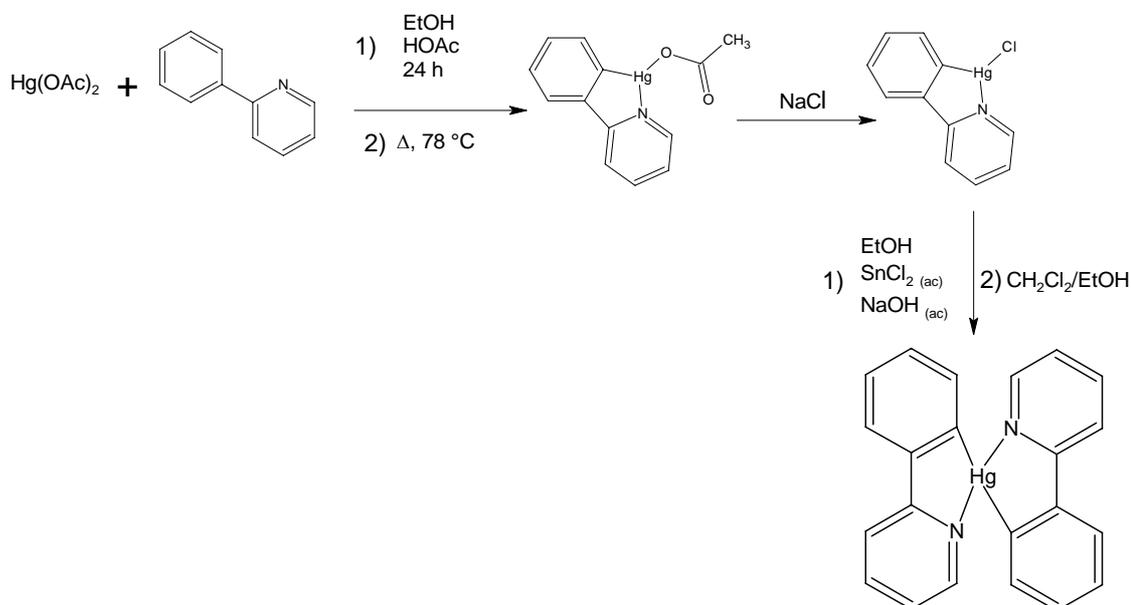
5.4.1 Síntesis de $Hg(Phpy)Cl$.



La síntesis de $Hg(Phpy)Cl$ se realizó acorde con lo informado en la literatura.¹³ En un matraz bola de 50 mL previamente lavado y seco, se agregaron 30 mL de etanol y 5.5 g (0.035 mmol) de 2-fenilpiridina. En otro matraz bola de 250 mL previamente lavado, seco y en su interior una barra de agitación, se agregan 150 mL de etanol, 2 mL de ácido acético y 10.0 g (0.031 mmol) de acetato de mercurio. A esta nueva disolución, se le agrega a la anterior disolución de manera lenta. La mezcla de reacción se deja en agitación a temperatura ambiente por un lapso de 24 horas, al término de éste se procede a calentar la mezcla y se coloca un refrigerante en posición de reflujo, se deja la reacción a reflujo por seis horas. Una vez terminado el tiempo de reflujo, se procede a realizar una filtración en caliente y se evapora el disolvente hasta sequedad por medio del vacío de la línea, obteniéndose un sólido blanco cristalino el cual se disuelve en etanol tibio (150 mL). Se filtra y este filtrado se agrega a una disolución de cloruro de litio (150 mL de etanol y 3.5 g de LiCl), se deja en agitación por veinticuatro horas. El precipitado obtenido se lava con agua (10 mL) y etanol (10 mL), esto se hace por triplicado. Se observa la formación de un precipitado blanco, se filtra el sólido obtenido y procede a secarlo a presión

reducida. Se obtienen 9.10 g, 70 %. RMN ^1H [CDCl_3 , δ ppm]: 7.39(td), 7.33 (ddd) y 2.15 (s, 3H).

5.4.2 Síntesis de $\text{Hg}(\text{Phpy})_2$.

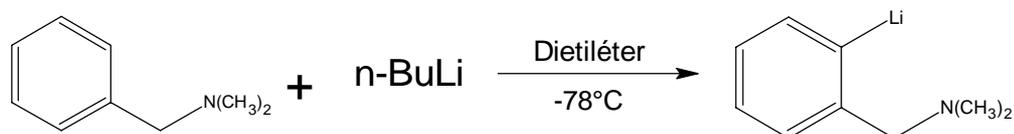


La síntesis de $\text{Hg}(\text{Phpy})_2$ se realizó acorde con lo informado en la literatura.¹⁴ Este compuesto organomercurado tiene como precursor al $\text{Hg}(\text{Phpy})\text{Cl}$, por lo tanto la síntesis del nuevo organomercurado se realiza a partir del anterior, haciendo mención en la siguiente modificación. El sólido blanco cristalino que se obtiene [$\text{Hg}(\text{Phpy})\text{Cl}$], el cual se disuelve en etanol tibio 150 mL, se filtra y el filtrado se agrega a una disolución de cloruro de sodio saturada (150 mL de agua y 50 g de NaCl), se deja en agitación por una hora, se observa la formación de un precipitado blanco. Se filtra el sólido obtenido en un matraz kitasato, este nuevo sólido se disuelve en un volumen de 150 mL de diclorometano y se vuelve a filtrar, el filtrado obtenido será utilizado. Se preparan dos disoluciones una de hidróxido de sodio (50 mL de H_2O y 8 g de NaOH) y otra de cloruro de estaño (50 mL de H_2O y 9.485 g de SnCl_2), se agrega la disolución de cloruro de estaño a la de hidróxido de sodio la cual debe estar en agitación vigorosa y se deja por un lapso de veinte minutos, esta nueva disolución adquiere un coloración gris a ésta se le agrega el filtrado anterior y se deja en agitación por treinta minutos, al término del tiempo se observa la

formación de dos fases una acuosa y otra orgánica (en ésta se encuentra el organomercurado) se vacía la mezcla en un embudo de separación de 500 mL. Se realiza una extracción de la fase orgánica, utilizando 3x20 mL de diclorometano.

Se juntan todas las extracciones orgánicas y se lavan con agua destilada esto también se hace por triplicado. Las extracciones orgánicas se secan con carbonato de calcio (K_2CO_3) o con sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), en este caso se utilizó el segundo, después se filtra y evapora el disolvente a presión reducida hasta sequedad. Se observa la formación de un sólido blanco. Para su purificación se realiza un recristalización por par de disolventes diclorometano (CH_2Cl_2) y etanol (CH_3OH). Una vez hecho este paso se observa la formación de agujas blancas y muy finas, se seca con ayuda del vacío de la línea. Se obtuvieron 5.0 g, 32%. RMN 1H [$CDCl_3$, δ ppm] 8.17 (ddd), 7.93 (dd), 7.81 (dt), 7.71 (ddd), 7.68 (ddd), 7.49 (td), 7.35 (td) y 7.04 (ddd).

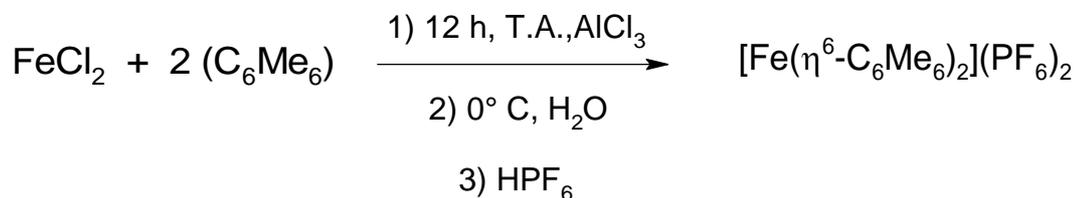
5.4.3 Síntesis de $[(C_6H_4)CH_2NMe_2]Li$.



La síntesis de este organolitiado se realizó como lo indica la literatura.¹⁴ En un tubo de Schlenk previamente lavado, seco, purgado y pesado. Se agrega 50 mL de dietileter seco y 3.73 g (25 mmol) de N,N-dimetilbencilamina y se agregan 10 mL (25 mmol) de n-butillitio inyectándose por el tapón del tubo Schlenk, se deja la reacción por cuarenta y ocho horas con agitación a temperatura ambiente y se procede a filtrar en columna bajo atmósfera inerte. El sólido blanco obtenido se seca con ayuda del vacío de la línea después de almacena en un tubo de Schlenk en atmósfera de argón. Se obtuvieron 3 g, 77%. RMN 1H en THF d_8 (δ ppm): 7.90 (dd, 1H), 6.80 (m, 3H), 3.40 (s, 2H), 2.10 (s, 6H).

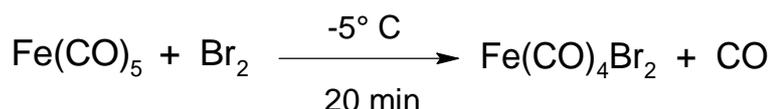
5.5 Síntesis de los precursores de hierro(II).

5.5.1 Síntesis de $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$.



La metodología para la síntesis de este precursor se siguió como lo informa la literatura.¹⁵ En un matraz bola tipo Schlenk de 500 mL, previamente lavado, seco y purgado, se agregan los reactivos en el siguiente orden, cloruro de hierro(II) 9 g (70 mmol), cloruro de aluminio en exceso 30 g (225 mmol), hexametilbenceno 26 g (140 mmol) y 150 mL de heptano. Se deja la mezcla de reacción a reflujo por un lapso de 12 horas en atmósfera inerte. Una vez terminado el tiempo se enfría la reacción por debajo de 0 °C, posteriormente se agregan 200 mL de agua-hielo cuidadosamente y bajo agitación vigorosa. Después de que ocurre la hidrólisis se deja decantar la mezcla de reacción, se observa la formación de dos fases, se extrae la fase acuosa y se lava con dietileter con volúmenes de 30 mL esto se hace por triplicado. Una disolución acuosa de HPF_6 (30 mL) al 20% es adicionada muy lentamente a la fase acuosa previamente lavada, esto se hace hasta que se observe la precipitación del producto el cual es lavado con etanol con volúmenes de 30 mL a lo menos tres veces, el sólido es secado a presión reducida y se recristaliza de acetona. Se obtuvieron 37 g, 80%. RMN ^1H [CD_3CN , δ ppm]: 2.20 (s, hexametilbenceno) RMN ^{31}P [CD_3CN , δ ppm] -144 (hep, PF_6).

5.5.2 Síntesis de $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$.

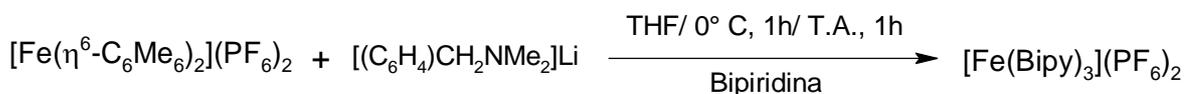


Este precursor de hierro se sintetizó como se informa en la literatura.¹⁶⁻¹⁸ En un tubo de Schlenk, previamente lavado, secado, purgado y sumergido en un baño de hielo-sal. Se agregan 5 mL de hexano HPLC y bajo atmósfera de argón se vacían 2.55 mL (5.1 mmol) de hierropentacarbonilo, después inyectar con una jeringa a través del el tapón de hule, gota a gota 0.26 mL (5.1 mmol) de bromo bajo agitación vigorosa. Al ser agregado el bromo se observa la formación de un precipitado de color rojo, se deja la reacción por un lapso de veinte minutos. Una vez terminado el tiempo, se lava el precipitado con 3x20 mL de hexano grado HPLC, quedando un sólido de color rojo café. Se seca el producto a presión reducida y se purifica por sublimación utilizando un dispositivo adecuado para este tipo de productos. El sublimador se sumerge en un baño de aceite que este a una temperatura de 40 °C y el “dedo frío” a 9 °C. Se obtuvieron 1.3 g con un rendimiento del 80 %. IR (KBr) ν_{CO} : 1870 cm^{-1} .

5.6 Reacciones Fe01 a Fe07.

Esta sección está enfocada a la descripción detallada de la serie de síntesis que se realizaron utilizando como precursor de hierro $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$ y haciéndolo reaccionar con los siguientes reactivos: $[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2]\text{Li}$, $\text{Hg}(\text{Phpy})\text{Cl}$ y $\text{Hg}(\text{Phpy})_2$.

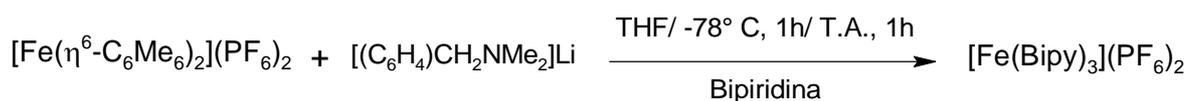
5.6.1 Reacción Fe01.



En un tubo de Schlenk se agrega el compuesto organolitiado $[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2]\text{Li}$ 42.08 mg (0.2984 mmol), después 15 mL de THF seco bajo flujo de argón y se comienza la agitación, por último se agrega el sustrato de hierro (II) $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$ 100 mg (0.1492 mmol), se purga el sistema y se sumerge el tubo de Schlenk en un baño de hielo (0° C) y se deja que la reacción a esta temperatura por

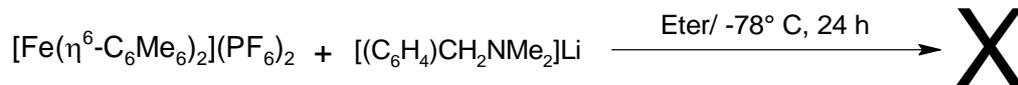
lapso de una hora, la disolución es de un color rojo y su tono es pálido. Al término de esta, se deja que el sistema alcance temperatura ambiente y se agrega la 2,2'-bipiridina 23.28 mg (0.1492 mmol) se deja la reacción otra hora más, al ser agregada la 2,2'-bipiridina la disolución adquiere un color rojo, finalizada la hora se evapora el disolvente a presión reducida, se obtiene un sólido de color rojo el cual se lavó con dietileter 3x20 mL. Se disuelve este sólido en 20 mL de diclorometano y se filtra la disolución en columna de alúmina bajo flujo de argón. La disolución filtrada es de un color rojo se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtuvieron 60 mg, 49% de: $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$. RMN ^1H [CD_3CN , δ ppm]: 8.51 (d, 6H, $^3J=8.0\text{Hz}$), 8.11 (s, 6H), 7.4 (s, 12H) y RMN ^{31}P [CD_3CN , δ ppm] -144 (hep, PF_6).

5.6.2 Reacción Fe02.



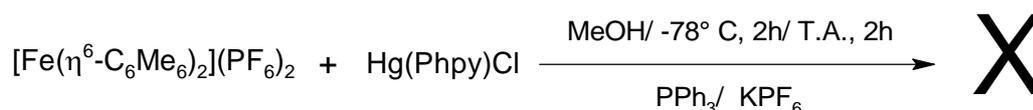
En un tubo de Schlenk se agrega el compuesto organolitiado $[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2]\text{Li}$ 42.08 mg (0.2984 mmol) y se inyectan 30 mL de THF seco. Se purga el sistema y se inicia la agitación, después de cinco minutos se agrega 100 mg (0.1492 mmol) del compuesto de hierro (II) $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$ y 23.28 mg (0.1492 mmol) de 2,2'-bipiridina bajo flujo de argón y se sumerge el tubo de Schlenk durante una hora en un baño frío de hielo seco/acetona ($\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). Finalizado este tiempo se deja la reacción una hora a temperatura ambiente. Se obtiene un sólido de color rojo el cual se lavó con dietileter 3x20 mL, disolver este sólido en 20 mL de diclorometano y se filtra la disolución obtenida en columna de alúmina bajo flujo de argón. La disolución filtrada es de un color rojo a la cual se le evapora el disolvente a presión reducida. Se obtuvieron 54 mg, 44% de: $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$.

5.6.3 Reacción Fe03.



En un tubo de Schlenk se agrega el compuesto organolitiado 35.77 mg (0.2537 mmol), sumergir el tubo en un baño frío de hielo seco/acetona ($\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), se inyectan 30 mL de dietileter seco y se inicia la agitación, purgar el sistema. Se espera cinco minutos y se agregan 100 mg (0.1492 mmol) del compuesto de hierro (II) y se deja la reacción por 24 horas. Se observa que el color de la reacción es naranja. Al término de las 24 horas se deja que el sistema alcance temperatura ambiente se observa que conforme el sistema alcanza la temperatura ambiente el color de la reacción va cambiando a verde, se procede a evaporar el disolvente y se observa la formación de un aceite color verde, se agregan 10 mL de dietileter con el objetivo de extraer algún producto de reacción de la fase aceitosa, se observa la formación de un sólido de color verde que no es soluble en los disolventes utilizados en este trabajo. Por lo que se piensa que es un producto de descomposición.

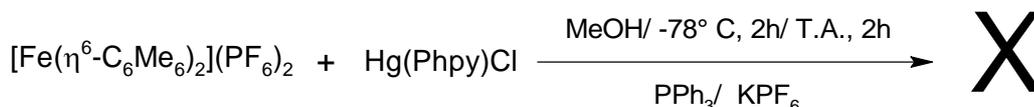
5.6.4 Reacción Fe04.



Se preparan dos tubos de Schlenk. En uno de ellos se agregan 100 mg (0.1492 mmol) del precursor de hierro (II) $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$, 70 mg (0.1794 mmol) del compuesto organomercurado $\text{Hg}(\text{Phpy})\text{Cl}$ y 156.5 mg (0.597 mmol) de trifenilfosfina se purga el sistema, se comienza la agitación y se sumerge en un baño frío de hielo seco/acetona ($\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). En el tubo restante se vierten 30 mL de etanol seco, se inicia la agitación, se purga el tubo y se sumerge en el mismo baño frío. Dejar

ambos tubo por un tiempo de 20 minutos y se comienza a transferir el metanol vía cánula bajo atmósfera inerte. Se deja la reacción dos horas en frío se observa que la disolución es de color naranja. Al transcurrir este tiempo, se deja la reacción dos horas más a temperatura ambiente, se observa la formación de una suspensión color naranja, al término de éstas se evapora el disolvente a presión reducida, se lava el precipitado con dietileter tres veces con volúmenes de 10 mL cada una. Se agrega metanol seco 10 mL y se filtra en papel, en el papel queda un precipitado blanco. El filtrado es de un color naranja, se evapora el disolvente de esta nueva disolución a presión reducida y se lava el sólido obtenido (que es de un color naranja) con diclorometano 3x10 mL para eliminar las sales de mercurio. De los análisis hechos a los productos obtenidos se obtiene que el sólido de color naranja es el precursor de hierro (II) $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$ (83 mg) y el sólido blanco es trifenilfosfina.

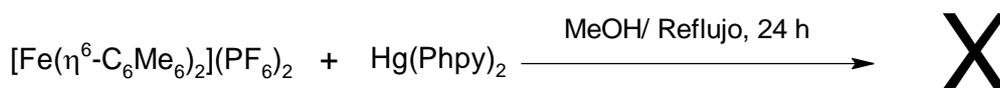
5.6.5 Reacción Fe05.



En un tubo de Schlenk se agregan 100 mg (0.1492 mmol) del precursor de hierro $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$, 70 mg (0.1794 mmol) del compuesto organomercurado $\text{Hg}(\text{Phpy})\text{Cl}$, 20 mL de metanol seco e iniciar la agitación. Se purga el sistema y se colca un refrigerante en posición de reflujo. Se inicia el calentamiento del sistema hasta llegar a reflujo y se deja la reacción por 24 horas. Al inicio del reflujo, el color de la reacción es rojo-naranja. Al término de este tiempo, se deja enfriar la reacción hasta llegar a temperatura ambiente y se agregan 156.5 mg (0.597 mmol) de trifenilfosfina dejando que reaccione dos horas mas. Se observa que el color rojo-naranja persiste. Se evapora el disolvente a presión reducida hasta llegar a sequedad, el sólido obtenido se lava con dietileter tres veces con volúmenes de 10 mL cada uno. Se vacían 15 mL de metanol seco y se filtra la disolución en papel,

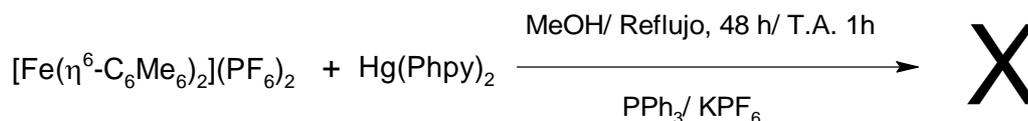
quedando un sólido de color blanco, el filtrado es de una coloración naranja a la cual se le evapora el disolvente hasta sequedad utilizando presión reducida. El sólido que queda es de un color naranja el cual se lava con diclorometano 3x10 mL y se seca el sólido a presión reducida. Se obtiene el precursor de hierro (II) $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$ la cantidad que se recupera es de 80 mg.

5.6.6 Reacción Fe06.



En un tubo de Schlenk se agregan 100 mg (0.1492 mmol) del precursor de hierro (II) $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$, 91 mg (0.1787mmol) del compuesto organomercurado $\text{Hg}(\text{Phpy})_2$ y 30 mL de metanol seco y se inicia la agitación. Se purga el sistema y se coloca un refrigerante en posición de reflujo. Se inicia el calentamiento del sistema hasta llegar a reflujo y se deja la reacción por 24 horas. Al inicio del reflujo la disolución es de un color naranja, concluido el tiempo establecido se suspende el calentamiento y se deja que el sistema alcance la temperatura ambiente, el color de la disolución es el mismo. Se procede a evaporar el disolvente a presión reducida hasta llegar a sequedad, el sólido obtenido se lava con diclorometano 3x10 mL, el producto es de un color naranja. El sólido se disuelve en 15 mL de metanol seco y se filtra en papel, al filtrado obtenido se le evapora el disolvente obteniéndose el mismo sólido de color naranja. Se obtiene el precursor de hierro (II) $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$, la cantidad recuperada es de 70 mg.

5.6.7 Reacción Fe07.

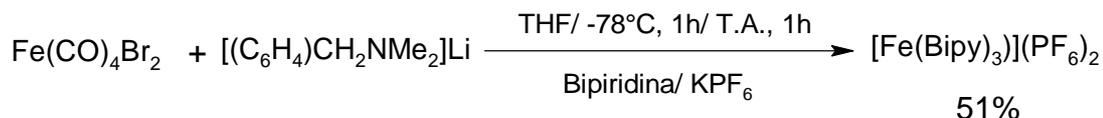


En un tubo de Schlenk se agregan, 100 mg (0.1492 mmol) del precursor de hierro (II) $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$, 113 mg (0.222 mmol) del compuesto organomercurado $\text{Hg}(\text{Phpy})_2$, 54 mg (0.2934 mmol) de hexafluorofosfato de potasio KPF_6 y por último 30 mL de metanol seco se inicia la agitación. Se purga el sistema y se coloca un refrigerante en posición de reflujo. Se inicia el calentamiento del sistema hasta llegar a reflujo y se deja la reacción por 48 horas. Al inicio del reflujo la disolución es de un color naranja, al término de las 48 horas se suspende el calentamiento y se deja que el sistema alcance la temperatura ambiente y se agrega bajo flujo de argón 78 mg (0.2977 mmol) de trifenilfosfina. Se observa que la disolución cambio a un color rojo marrón, a esta disolución se le evapora el disolvente hasta sequedad utilizando presión reducida, se observa la formación de un sólido de color rojo-naranja éste se lava con éter anhidro tres veces con volúmenes de 10 mL cada uno. Posteriormente se agrega acetona grado HPLC y esta nueva disolución se filtra en columna de alúmina, al estar filtrando el compuesto, éste se descompuso y la única fracción que se recuperó fue el precursor de hierro (II) $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$. La cantidad que se recupera es de 15 mg.

5.7 Reacciones Fe08 a Fe09.

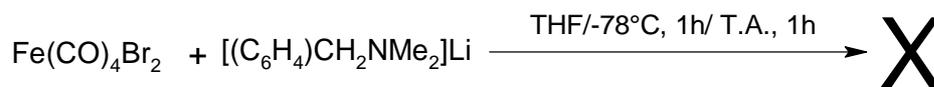
Esta sección es la descripción detallada de la otra serie de síntesis que se realizaron utilizando como precursor de hierro al $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ haciéndolo reaccionar con los siguientes reactivos: $[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2]\text{Li}$ y $\text{Hg}(\text{Phpy})_2$.

5.7.1 Reacción Fe08.



Se preparan dos tubos de Schlenk y en el primero se agregan 100 mg (0.305 mmol) del precursor de hierro $\text{Fe(CO)}_4\text{Br}_2$, 112 mg (0.608 mmol) de hexafluorofosfato de potasio KPF_6 y 10 mL de THF seco, se inicia la agitación, se purga el sistema y se sumerge el tubo de Schlenk en un baño frío de hielo seco/acetona ($\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). En el segundo tubo se vacían 43 mg (0.3049 mmol) del compuesto organolitado $[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2]\text{Li}$, 10 mL de THF seco, se purga el sistema, se inicia la agitación y por último sumergir el tubo en el baño de hielo seco acetona. Se deja las disoluciones unos 10 minutos en dicho baño frío. Se vacía la disolución del compuesto organolitado gota a gota a la del sustrato de hierro vía cánula. Se observa que al agregar esta última disolución a la del sustrato de hierro esta última cambia de naranja a rojo. Se deja la reacción por una hora a temperatura de -78°C , al término de la hora se comienza la evaporación del disolvente a presión reducida y en frío, al ir evaporándose el disolvente se observa la formación de un aceite de color rojo. Se deja que el sistema alcance temperatura ambiente, el aceite cambia de color rojo a verde por lo que se procede a agregarle diclorometano 15 mL con el propósito de extraer algún producto de reacción y se agrego un exceso de 2,2'-bipiridiana 100 mg (0.641 mmol) inmediatamente se observa la formación de un sólido de color rojo, el cual se filtra en columna de alúmina eluyendo con metanol grado HPLC, al filtrado obtenido se le evapora el disolvente vía presión reducida y se obtiene un sólido de color rojo el cual se lava tres veces con dietileter con volúmenes de 10 mL cada uno. Se obtiene un sólido de color rojo, la cantidad obtenida es 126 mg, 51%. El producto es: $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$.

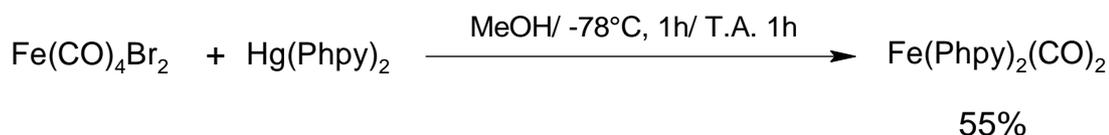
5.7.2 Reacción Fe09.



Se preparan dos tubos de Schlenk y en el primer tubo se agregan 90 mg (0.6382 mmol) del compuesto organolitado $[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2]\text{Li}$, 10 mL de THF, se inicia la agitación y se purga el sistema. Después sumergir el tubo en baño frío de hielo seco/acetona ($\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). En el segundo tubo se agrega 100 mg (0.3048 mmol) del precursor de hierro $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ y 15 mL de THF seco, se purga el sistema, se inicia la agitación y se sumerge el tubo en el mismo baño frío. Se deja que ambas disoluciones alcancen el equilibrio térmico en un tiempo de 10 minutos y se vacía la primer disolución a la segunda vía cánula gota a gota. Se observa que al ir agregando la disolución del compuesto organolitado a la del precursor de hierro esta última va cambiando de color naranja a rojo. Se deja la reacción una hora en el baño frío y al término de esta se evapora el disolvente a presión reducida y en frío. Se observa la formación de un aceite de color rojo-verde. Cuando el sistema llega a temperatura ambiente el aceite es de coloración verde, se agrega bajo flujo de argón 5 mL de acetonitrilo anhidro con el objetivo de extraer la fase aceitosa, lo cual no ocurre así que se evapora de nuevo el disolvente a presión reducida y se sigue obteniendo el aceite de color verde. Así que se determina enfriar el sistema a -28°C . Al enfriar la reacción a esta temperatura se observa que el aceite de color verde vuelve a retomar el color rojo inicial. Se preparó un sistema de filtración que consta de una columna con filtro de vidrio poroso conteniendo en su interior 10 mg de celita y en su parte inferior un tubo de Schlenk sumergido en un baño frío de hielo seco/acetona ($\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). El tubo contiene el producto se sumerge en un baño frío de hielo seco/acetona ($\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) y se inyectan 10 mL de diclorometano. Esta disolución se vacía al sistema de filtración vía cánula. De la filtración se obtiene una disolución de color naranja a la cual se le evapora el disolvente en frío por medio de presión reducida, se observa la formación de un sólido de color naranja que se lava

con dietileter con volumen de 10 mL esto también se hizo en frío. Se observa que se forma un sólido de color verde que no podía ser disuelto en los disolventes que comúnmente se utilizan en el desarrollo de este trabajo.

5.7.3 Síntesis de $Fe(Phpy)_2(CO)_2$.



En un tubo de Schlenk se agregan 100 mg (0.305 mmol) del precursor de hierro $Fe(CO)_4Br$ y 186 mg (0.365 mmol) del compuesto organomercurado. $Hg(Phpy)_2$. Se purga el tubo, se inicia la agitación y se sumerge el tubo en un baño frío de hielo seco acetona (CO_2/C_3H_6O). Se deja el sistema cinco minutos hasta que alcance temperatura ambiente. Inmediatamente se vierten 30 mL de metanol seco se observa que ocurre un cambio inmediatamente ya que la disolución es de un color amarillo se deja la reacción por una hora en el baño frío. Se observa la formación de un sólido que esta en suspensión. Al término de la primera hora de reacción se deja que la misma alcance temperatura ambiente y se deja otra hora más. El paso siguiente es evaporar el disolvente hasta sequedad vía presión reducida. Se observa la formación de un sólido de color amarillo, a este sólido se le trata de la siguiente manera. Se preparó un sistema de filtración que consta de una columna con filtro de vidrio poroso conteniendo en su interior 10 mg de celita y en su parte inferior un tubo de Schlenk. Al tubo que contiene el producto se le agregan 15 mL de diclorometano seco. Se filtra la nueva disolución utilizando el sistema de filtración anteriormente descrito inyectándolo vía cánula. El filtrado se recupera en el tubo de Schlenk que está en la parte inferior y se evapora el disolvente a sequedad utilizando presión reducida. Se agrega 15 mL de diclorometano seco bajo flujo de argón y filtrar en columna de alúmina, la filtración también se realiza bajo flujo de argón, al filtrado obtenido se le evapora el disolvente hasta sequedad utilizando presión reducida. El sólido obtenido es de color amarillo estable al aire y a temperatura ambiente, se lava con hexano 3x10mL. Se obtuvieron 70.5 mg, 55%.

El producto obtenido es: $[\text{Fe}(\text{Phpy})_2(\text{CO})_2]$. RMN ^1H [CD_3CN , δ ppm]: 8.57 (dd, 1H, $^3J=5\text{Hz}$, $^4J=1\text{Hz}$), 8.38 (dd, 1H, $^3J=5\text{Hz}$, $^4J=1\text{Hz}$), 8.09 (m, 2H), 7.92 (td, 1H, $^3J=8\text{Hz}$, $^4J=1\text{Hz}$), 7.52 (m, 10H), 7.09 (td, 1H, $^3J=6\text{Hz}$, $^4J=1\text{Hz}$).

6. CONCLUSIONES

6. Conclusiones.

1. La doble transmetalación se favoreció debido a la presencia de grupos carbonilo en el sustrato de hierro $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$, ya que dichos ligantes retiran densidad electrónica al metal, este comportamiento se debe a que los carbonilos son excelentes aceptores π y no muy buenos donadores σ . Por lo tanto el enlace σ que se forma entre del átomo de hierro y átomo de carbono del ligante carbonilo se ve desprotegido por consecuencia el núcleo metálico se convierte en un centro electrófilico y el organomercurado actúa como un nucleófilo por lo que ocurre la transmetalación. También la existencia de grupos bromuro en el sustrato de hierro utilizado en esta síntesis ya que estos son muy buenos grupos salientes.
2. Se desarrolló una nueva ruta de síntesis para obtener un metalociclo de hierro (II) que contiene ligantes fenilpiridina y carbonilo en su esfera de coordinación cuya geometría es octaédrica. La orientación de los ligantes carbonilo es *cis* con respecto a ellos. Uno de éstos está en posición *trans* al enlace organometálico y este enlace tiene una influencia *trans* al ligante carbonilo porque la longitud de enlace es mayor con respecto al otro ligante carbonilo.
3. Por último el precursor de hierro $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2$ resultó ser no reactivo a las diferentes rutas de síntesis empleadas. Esto se debe a que en algunas de las síntesis realizadas se recuperó este mismo precursor por lo tanto la evidencia demuestra que es muy estable y no se recomienda su empleo para la obtención de un metalociclo como el sintetizado.

7. PERSPECTIVAS

7. Perspectivas.

1. Substituir los ligantes carbonilo del nuevo compuesto por otro tipo de ligantes tales como 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina con el objetivo de modificar su reactividad en los estudios electroquímicos y su aplicación como intermediario en la transferencia de electrones con enzimas redox, tales como la peroxidasa de rábano y la glucosa oxidasa en otros medios electrolíticos.
2. Modificar las condiciones de síntesis del este nuevo metalociclo con el objetivo de lograr una triple transmetalación.

8. REFERENCIAS

8. Referencias

1. R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 40.
2. K. Mashima, Y. Matsumura, K. Kusano, H. Kumobayashi, N. Sayo, Y. Hori, T. Ishizaki, S. Akutagawa, H. J. Takaya, *Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 609.
3. M. Kitamura, M. Tokunaga, T. Ohkuma, R. Noyori, *Organic Syntheses*; Wiley & Sons: New York, **1998**,. Vol. 9, 589.
4. A. D. Ryabov, R. Le Lagadec, H. Estévez, R. A. Toscano, S. Hernández, L. Alexandrova, V. S. Kurova, A. Fischer, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 1626.
5. F. Camacho, S. López Morales, R. Le Lagadec, L. Alexandrova, *Macromol. Symp.*, **2006**, *242*, 25.
6. R. Le Lagadec, L. Rubio, L. Alexandrova, R. A. Toscano, E. V. Ivanova, R. Meškys, V. Laurinavičius, M. Pfeffer, A. D. Ryabov, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 4820.
7. A. P. F. Turner, I. Karube, G. S. Wilson, *Biosensors: fundamentals and applications*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
8. L. C. Clark, C. Lyons, *Ann. NY Acad. Sci.* **1962**, *102*, 29.
9. A. D. Ryabov, V. S. Sukharev, L. Alexandrova, R. Le Lagadec, M. Pfeffer, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6529.
10. H. F. Klein, S. Camadanli, R. Beck, D. Leukel, U. Flörke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 975.
11. D. F. Shriver, M. A. Dredzon, *The manipulation of air sensitive compounds*, John Wiley & Sons, New York **1986**.
12. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of laboratory chemicals*, fifth edition, Pergamon Press, Londres, 2003.
13. D. S. C. Black, G. B. Deacon, G. L. Edwards, B. M. Gatehouse, *Aust. J. Chem.*, **1993**, *46*, 1323.
14. J.T.B.H. Jastrzebski, G. Van Koten, *Inorg. Synth.*, **1988**, *26*, 150.
15. D. Mandon, D. Astruc, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *369*, 383.
16. I. A. Cohen, F. Basolo, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1966**, *28*, 511.

17. W. Hieber, G. Bader, *Chem. Ber.*, **1928**, 61, 1717.

18. W. Hieber, G. Bader, *Z. Anorg. Chem.*, **1930**, 190, 193.