

35  
204.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



**EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA**

**INFLUENCIA DE LAS CARACTERISTICAS DE UN  
LIGANTE X EN LA SINTESIS DE COMPUESTOS  
 $[Fe(picdien)X](3-n) \cdot n$ , PARA  $n = 0, 1$  Y  $2$**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**Q U I M I C O**  
P R E S E N T A :  
**LUIS ANTONIO ORTIZ FRADE**



MEXICO, D. F.

1997

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



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 según el tema:**

<b>Presidente</b>	<b>Prof. Ruiz Azuara Lena.</b>
<b>Vocal</b>	<b>Prof. José Valenzuela Guillermo.</b>
<b>Secretario</b>	<b>Prof. Ugalde Saldivar Víctor Manuel.</b>
<b>1er. suplente</b>	<b>Prof. Reyes Salas Octavio.</b>
<b>2do. suplente</b>	<b>Prof. Aguilar Cordero Julio César.</b>

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

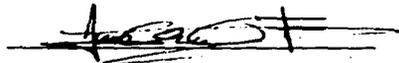
**Departamento de Química Inorgánica y Nuclear**

**División de Estudios de Posgrado**

**Facultad de Química**

**U.N.A.M.**

**Sustentante**



**Luis Antonio Ortiz Frade**

**Asesor**



**Víctor Manuel Ugalde Saldivar.**

## DEDICATORIAS

### **A MI MADRE, POR ESTAR JUNTOS EN MOMENTOS DIFÍCILES**

A Guadalupe Osorio Monreal, sin ti esto no hubiera sido posible.

Tu forma de existir:

Es la súplica que pide el condenado a muerte.

Es el placer después de un inagotable dolor.

Es el azul de mi alma.

Es el dulce calor en una noche fría.

Es la entropía de mi universo.

Es mi dolor, mi pasión y mi existencia.

### **A MI ABUELA ROSA, POR CUIDAR SIEMPRE DE MI.**

**A mi Hermana Claudia Ivonne, por tu apoyo**

**A Mauricio y Mariana**

**A mi hermano Juan, por ser siempre el grandote.**

A Saúl Hernández, por la ayuda que me brindaste

**A Víctor Manuel Ugalde Saldivar, por todo el apoyo.**

**Por enseñarme Química y cómo hacer Química.**

## **A G R A D E C I M I E N T O S :**

**A Victor Manuel Ugalde Saldivar, por ser más que un amigo, un asesor y un gran ejemplo a seguir.**

**A la Dra. Martha Elena Sosa Torres por su amistad y apoyo para poder realizar este trabajo.**

**Al jurado de esta tesis, por sus valiosos comentarios.**

**A Guadalupe Osorio Monreal por su enorme paciencia, amor y comprensión.**

**A mis compañeros del laboratorio 212 en especial a Marcos Flores A., Javier Ulises Ortiz M. y Alejandro Solano P.**

**A Bernardo, Ángel y Jorge Luis porque siempre hemos sido amigos.**

**A mis amigos de primer semestre.**

**A los Químicos 93.**

**A todos mis maestros, por enseñarme la belleza de la Química.**

## A G R A D E C I M I E N T O S:

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

**A DGAPA de la UNAM por el apoyo económico a través del proyecto IN213794.**

**Al Dr. Sylvain Bernés F. por determinar la estructura cristalina.**

**A la Q. Marisela Gutiérrez por la determinación de los espectros de IR.**

**A la M. en C. Nuria Esturau E. y a la Q. Virginia Jáuregui V. por la determinación de los espectros de RMN.**

**Al QFB José Luis Gallegos, por los experimentos de espectrometría de masas.**

**Lo enteramente incomprendible  
del mundo es que sea comprensible.**

**Albert Einstein.**

**Lo que importa no es decir  
"me voy a quedar callado",  
sino quedarse callado  
sin decir nada.**

**Jaime Sabines.**

**Te dicen descuidado porque ellos están acostumbrados a los jardines, no a la selva.**

**Jaime Sabines.**

**Y por fin mis sueños e inquietudes se  
cristalizan y se resuelven.**

## CONTENIDO

Abreviaturas y símbolos	1
Introducción	2
I. Antecedentes	
1.1. Ligantes pentadentados de cadena abierta nitrogenados	3
1.2. Isomería en ligantes pentadentados de cadena abierta	4
1.3. Ligante <i>picdien</i>	6
1.4. Compuestos de coordinación de <i>picdien</i>	
1.4.1. Compuestos cobalto- <i>picdien</i> y cromo- <i>picdien</i>	7
1.4.2. Compuestos zinc- <i>picdien</i>	11
1.4.3. Compuestos cobre- <i>picdien</i> y níquel- <i>picdien</i>	13
1.4.4. Compuestos hierro- <i>picdien</i>	13
1.5. Deshidrogenación oxidativa a través de la formación de un compuesto de coordinación de <i>picdien</i> con cobalto (II) y oxígeno	15
II. Objetivos	18
III. Parte experimental	
3.1. Técnicas empleadas en la caracterización	19
3.2. Síntesis del ligante 1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanonano, <i>picdien</i> .	22

3.3. Síntesis y caracterización del nitrato de hexadimetilsulfóxido hierro(III), $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$	22
3.4. Síntesis de los compuestos (1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanonano) X hierro(III), $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^{(3-n)+}$ n = 0, 1 y 2.	
3.4.1. Ruta general de síntesis	23
3.4.2. Síntesis del compuesto (1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanonano) X hierro(III), $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^{3+}$ n = 0	25
3.4.3. Síntesis de compuestos (1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanonano) X <sup>-</sup> hierro (III), $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^{2+}$ n = 1	27
3.4.4. Síntesis de compuestos (1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanonano) X <sup>2-</sup> hierro (II), $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^+$ n = 2	29

#### IV. Resultados y Discusión.

4.1. Caracterización del ligante 1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanonano, <i>picdien</i>	31
4.2. Caracterización del tetrafenilborato de sodio y del nitrato de hexadimetilsulfóxido hierro(III), $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$	36
4.3. Caracterización de los compuestos (1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanonano) X <sup>n-</sup> hierro (III), $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^{(3-n)+}$ n = 0, 1 y 2	39
4.3.1. Ruta general de síntesis	39
4.3.2. Caracterización del compuesto (1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanonano) X hierro(III), $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^{3+}$ n = 0	42
4.3.3. Caracterización de los compuestos (1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanonano) X <sup>-</sup> hierro(III), $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^{2+}$ n = 1	64

<b>4.3.4. Caracterización de los compuestos (1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanonano) X<sup>2+</sup> hierro(III), [Fe(picdien)X]<sup>+</sup> n = 2</b>	<b>70</b>
<b>V. Conclusiones</b>	<b>77</b>
<b>VI. Referencias</b>	<b>78</b>
<b>VII. Apéndices</b>	
<b>Apéndice I. Espectros de IR</b>	<b>81</b>
<b>Apéndice II. Espectros de UV-Visible</b>	<b>88</b>
<b>Apéndice III. Espectros de RPE</b>	<b>94</b>
<b>Apéndice IV. Espectros de RMN.</b>	<b>99</b>

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

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

IR = infrarrojo

UV-Vis = ultravioleta - visible

RMN = resonancia magnética nuclear

RPE = resonancia paramagnética electrónica

en = etilendiamina

ecs. = ecuaciones

$\mu_{ef}$  = Momento magnético efectivo

MB = magnetón de Bohr

$\Lambda$  = conductividad molar

$\phi$  = fenilo

COSY = Correlated Spectroscopy (Espectroscopía Correlacionada)

HETCOR = Heteronuclear Correlated Spectroscopy (Espectroscopía Heteronuclear Correlacionada)

$\lambda$  = longitud de onda

DMSO = dimetilsulfóxido

THF = tetrahydrofurano

J = constante de acoplamiento

$\mu\text{L}$  = microlitros

mL = mililitros

nm = nanómetros

g = parámetro espectroscópico

$^{\circ}\text{C}$  = grados centígrados

ppm = partes por millón

Å = Angstrom

K = grados Kelvin.

## INTRODUCCIÓN

Los compuestos de coordinación de ligantes pentadentados de cadena lineal con nitrógenos como átomos donadores han despertado gran interés en cuanto a su reactividad frente a la hidrólisis, sobre todo cuando el ligante contiene piridinas en su estructura. Estos presentan velocidades altas de reacción hacia la hidrólisis básica, por esta razón se emplean sistemas modelo con velocidades de reacción menores para explicar las causas de la labilidad de este tipo de compuestos, un ejemplo de dichos estudios son los compuestos de cromo (III) y los compuestos de cobalto (III).

Un ejemplo de este tipo de ligantes es el *picdien* del cual se han hecho compuestos de coordinación y cinéticas con metales como cobalto, cromo, níquel, zinc, cobre y hierro. En nuestro grupo de investigación se tienen evidencias de una posible interacción de la molécula de oxígeno y compuestos sintetizados con hierro (III) y este ligante en particular.

Sin embargo se ha encontrado en la literatura que la interacción de oxígeno en compuestos de Co(III)-*picdien* favorece la oxidación del ligante a través de un mecanismo de deshidrogenación oxidativa.

Con la finalidad de modular la reactividad de estos sistemas, modificando las características de un ligante **X**, que al coordinarse establezca una competencia con el oxígeno por la sexta posición, en este trabajo se presentan los detalles de la síntesis de compuestos  $[\text{Fe}(\textit{picdien})\text{X}]^{(3-n)+}$  donde cambian las características tanto de la carga como del tamaño de **X**.

## I. ANTECEDENTES

### 1.1. LIGANTES PENTADENTADOS DE CADENA ABIERTA NITROGENADOS.

Los ligantes pentadentados de cadena abierta pueden diferir en el tipo de átomos que son los donadores al enlace coordinado, estos pueden ser nitrógeno, azufre, oxígeno u otros. La importancia de compuestos de coordinación con ligantes pentadentados radica en su utilidad como modelos sintéticos para mecanismos biológicos<sup>1</sup>.

Los ligantes pentadentados de cadena abierta cuyos cinco donadores de electrones son átomos de nitrógeno pueden tener diferente reactividad dependiendo de qué grupo provengan dichos nitrógenos que contribuirán al enlace coordinado.<sup>2</sup>

Estos donadores pueden ser aminas, iminas, imidazoles, piridinas, etc. Como ejemplo está el ligante 1,4,7,10,13-pentaazatridecano (*tetren*), el cual solo tiene aminas secundarias y primarias.

Harris Wesley R. y otros<sup>3</sup> han reportado ligantes pentadentados de poliaminas conteniendo piridinas, algunos de ellos se muestran en la figura 1.1.

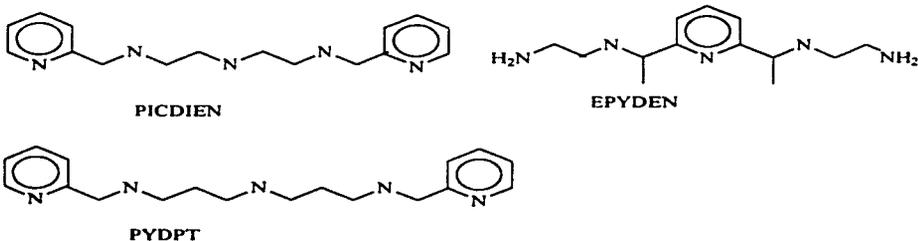


Figura 1.1. Algunos ligantes pentadentados de poliaminas.

Algunos trabajos en la literatura<sup>4</sup> evidencian que la velocidad de hidrólisis está influenciada por las piridinas sustituidas, encontrándose que las constantes de velocidad de hidrólisis básica de los complejos con piridinas o piridinas sustituidas son mucho mayores que aquellas de los complejos que no contienen piridinas. De aquí la importancia de estudiar los compuestos de coordinación metal-*picdien*.

Se ha encontrado en compuestos de coordinación de este tipo de ligantes, una interacción del centro metálico con oxígeno, una consecuencia de esto es la oxidación del ligante. Además, la isomería de los compuestos de coordinación de esta naturaleza es diversa y, en general, su reactividad depende del isómero al que nos estamos refiriendo. A continuación se presenta la isomería en estos compuestos de coordinación.

## 1.2. ISOMERÍA EN LIGANTES PENTADENTADOS DE CADENA ABIERTA

Los ligantes pentadentados de cadena abierta, al momento de coordinarse a un metal y estabilizarse un octaedro, pueden dar origen a diversos isómeros,<sup>4,5</sup> en la figura 1.2 se muestran las posibles formas de coordinación de un ligante pentadentado de cadena abierta alrededor de un ion metálico con geometría octaédrica.

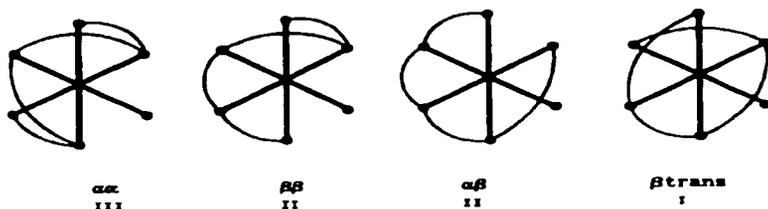


Figura 1.2. Formas de coordinación de un ligante pentadentado a un octaedro.

Las letras  $\alpha$  y  $\beta$  indican, respectivamente un arreglo axial y ecuatorial en la esfera de coordinación y el número romano, el número de dobleces que da el ligante al coordinarse.

Se sabe además que los ligantes que tienen aminas secundarias cuando se coordinan a un centro metálico poseen átomos de nitrógeno asimétricos en su estructura. Existen isómeros que se definen de acuerdo a la posición de los protones unidos a los átomos de nitrógeno de la amina secundaria, presentándose un mayor número en los isómeros  $\alpha\beta$  y  $\beta trans$ .<sup>5</sup> Existen dos estereoisómeros del isómero  $\alpha\beta$ ; una conformación *anti*, cuando el hidrógeno marcado en la figura 1.3a se encuentra en posición antiparalela al sexto ligante, y *sin* cuando está en posición paralela.

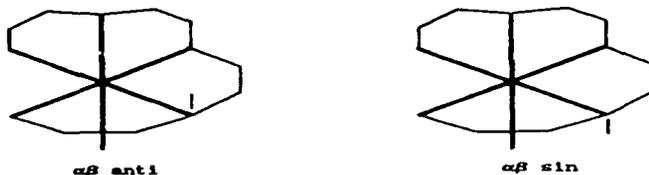


Figura 1.3a. Diastereoisómeros del isómero  $\alpha\beta$ .

Algunos casos adicionales en este tipo de isomería, son los estereoisómeros del  $\beta$ trans, los cuales se representan en la figura 1.3b.

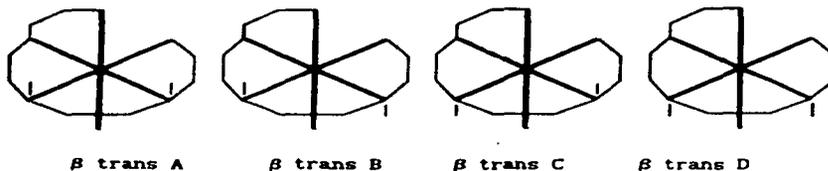


Figura 1.3b. Diastereoisómeros del isómero  $\beta$ trans.

### 1.3. LIGANTE 1,9-BIS(2-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONANO, PICDIEN

Un ligante muy estudiado es el 1,9- bis(2-piridil)-2,5,8- triazanonano también conocido como *picdien*, del cual mostramos su estructura (figura 1.4).

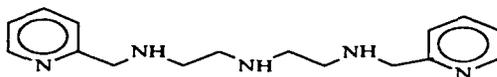


Figura 1.4. Estructura del ligante 1,9- bis(2-piridil)-2,5,8- triazanonano

Este ligante se clasifica como de cadena abierta o lineal. Debido a sus grupos donadores y a su diversa isomería, resulta interesante realizar estudios de reactividad hacia la hidrólisis.

En la literatura está reportada<sup>3</sup> la síntesis del triclorhidrato y el pentaclorhidrato de *picdien* junto con su caracterización por RMN-<sup>1</sup>H y análisis elemental, identificándose las diferentes señales para cada producto.

Adjunto a esto se calculan los valores de las constantes de acidez en medio acuoso, los valores reportados son:  $pK_{a1}= 8.88$ ,  $pK_{a2}= 7.04$ ,  $pK_{a3}= 3.82$ ,  $pK_{a4}= 1.44$  y la última constante corresponde a la disociación de un ácido fuerte.

Otra ruta sintética para obtener el ligante es la reportada por Humanes M. M.<sup>4,6</sup>, aunque en trabajos realizados posteriormente se encontraron problemas en la purificación.

#### 1.4. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE *PICDIEN*

Dada la importancia antes mencionada del ligante *picdien*, es necesario tomar como base de partida sus compuestos de coordinación con diversos metales, de los cuales discutiremos algunos aspectos de su reactividad hacia la hidrólisis y las estructuras obtenidas.

##### 1.4.1. COMPUESTOS COBALTO-*PICDIEN* Y CROMO-*PICDIEN*.

A través de los estudios de reacciones de acuación del *cis* y *trans*- $[\text{Cr}(\text{en})_2 \text{Cl}_2]^+$  se sugiere que el cromo (III) tiene un comportamiento cinético similar al cobalto (III). El cambiar la naturaleza de los ligantes amínicos en los compuestos de coordinación de dichos metales ocasiona una diferente reactividad.

En general, la sensibilidad de los compuestos diclorotetraamínicos de cromo (III) frente a la solvólisis catalizada por base es mucho menor que la observada en los análogos de cobalto (III).<sup>7</sup> Parte del estudio de las reacciones de aciación en compuestos de coordinación se realiza con ligantes pentadentados lineales, donde los átomos donadores son átomos de nitrógeno de aminas y piridinas, el ligante *picdien* es un ejemplo de estos. Los sistemas cobalto-*picdien* y cromo-*picdien* son de gran importancia en el estudio de factores que determinan la sensibilidad de los complejos con aminas frente a la hidrólisis, en particular la catalizada por base, sobre todo por las diversas geometrías que presentan en su estructura.

Algunos de los compuestos con cobalto (III) se encuentran reportados en la literatura, como es el caso del  $[\text{Co}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{ZnCl}_4]$  presenta una configuración  $\alpha\beta$  *anti* y la sexta posición es ocupada por un cloro<sup>8</sup> (figura 1.5).

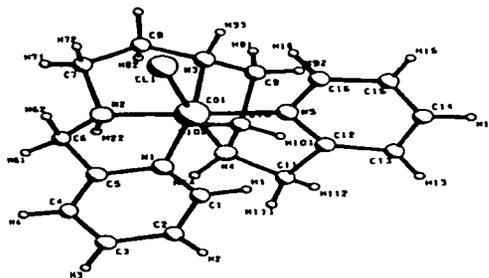


Figura 1.5. Estructura por difracción de rayos-X del  $\alpha\beta$ -*anti* $[\text{Co}(\text{picdien})\text{Cl}]^{2+}$ .

Se determinó la estructura cristalina de compuestos similares.<sup>9,10</sup> En el compuesto  $[\text{Co}(\text{picdien})\text{Br}](\text{ClO}_4)_2$  (figura 1.6) el catión presenta una geometría octaédrica distorsionada con una conformación  $\alpha\beta$ -*anti*, otro compuesto es el  $[\text{Co}(\text{picdien})(\text{NO}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (figura 1.7) en el cual su catión presenta la misma geometría y su conformación es  $\alpha\beta$ -*sin*.

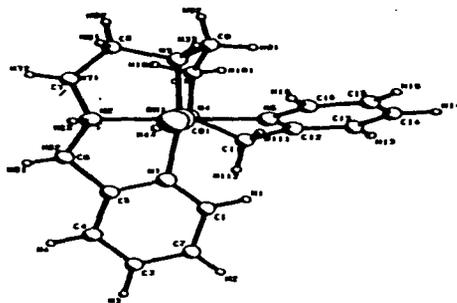


Figura 1.6. Estructura por difracción de rayos-X de  $\alpha\beta$ -anti[Co(picdien)Br]<sup>2+</sup>.

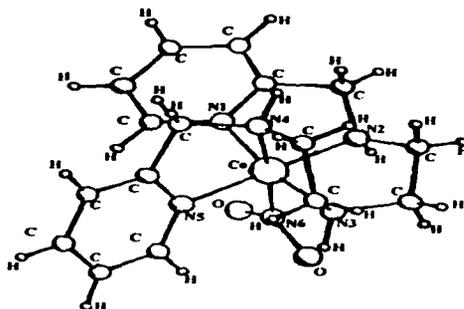


Figura 1.7. Estructura por difracción de rayos-X de  $\alpha\beta$ -sin[Co(picdien)(NO<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>.

En compuestos de tipo [Co(picdien)X]<sup>2+</sup> se realizó el estudio<sup>6</sup> de reacciones de acucación catalizada por base, así como su caracterización por RMN de <sup>1</sup>H o por difracción de rayos-X, en los cuales la constante de velocidad de acucación puede ser

una evidencia de la labilidad del enlace en la sexta posición, los ligandos X usados fueron  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ .

Con respecto al cromo (III) se reporta<sup>7</sup> la estructura cristalina del compuesto  $[\text{Cr}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{ZnCl}_4]$ , el catión  $[\text{Cr}(\text{picdien})\text{Cl}]^{2+}$  presenta una geometría octaédrica distorsionada con una conformación  $\alpha\beta$ -*anti* (figura 1.8).

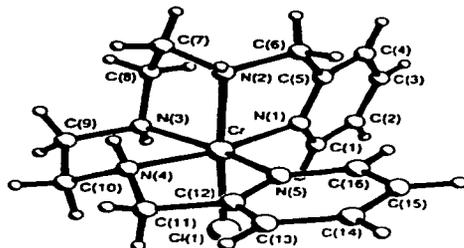


Figura 1.8. Estructura por difracción de rayos-X de  $\alpha\beta$ -*anti* $[\text{Cr}(\text{picdien})\text{Cl}]^{2+}$ .

La constante de velocidad de hidrólisis ácida para el  $[\text{Cr}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{ZnCl}_4]$  es dos órdenes de magnitud mayor que la de su análogo de cobalto (III), se sabe que la hidrólisis es altamente sensible a efectos estéricos y geométricos de los ligandos espectadores.<sup>7</sup>

En un intento de identificar la causa de este efecto labilizador de las piridinas se estudió la hidrólisis básica<sup>11</sup> del compuesto  $[\text{Cr}(\text{picdien})\text{Cl}]^{2+}$ , del cual se había estudiado la hidrólisis ácida. Se observa que la constante de hidrólisis básica para el  $[\text{Cr}(\text{picdien})\text{Cl}]^{2+}$  en configuración  $\alpha\beta$ -*anti* es, como se esperaba, tres órdenes de magnitud menor que la de su análogo con cobalto, sin embargo este valor es uno de los más altos encontrados para sistemas con cromo (III).

Para los compuestos de coordinación del ligante *picdien* con cobalto (II) se reporta una interacción con oxígeno,<sup>3</sup> formándose el dímero  $[\text{MLO}_2\text{ML}]$ , donde L = *picdien*.

Adicionalmente se evaluaron interacciones como esta en diversos ligantes pentadentados de cadena abierta donde se calculan además las constantes asociadas al siguiente equilibrio:



los valores reportados de  $K_{O_2}$  determinan una afinidad intermedia para el ligante *picdien*. Una aplicación de los compuestos con cobalto (II) es su uso para la recuperación de oxígeno a través de una celda electrocatalítica,<sup>12</sup> con relación a esto se reporta la capacidad para la fijación reversible de oxígeno de metales de transición con bajos estados de oxidación,<sup>13</sup> algunos ejemplos son cobre (I), cobalto (II), manganeso (II) y hierro (II).

Dentro de estas interacciones existen evidencias en las cuales por medio del oxígeno hay una deshidrogenación oxidativa del ligante,<sup>14</sup> esta se discutirá más adelante en el apartado 1.5.

#### 1.4.2 COMPUESTOS ZINC-*PICDIEN*

Otro ejemplo de la literatura<sup>2</sup> es el compuesto  $[Zn(picdien)][ZnCl_4]$ , que presenta una geometría distorsionada intermedia entre una bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada para el catión. La importancia de estructuras donde el zinc se encuentra pentacoordinado radica en que están presentes en intermediarios de reacciones enzimáticas.<sup>1</sup>

De la misma manera que en los compuestos de cobalto con el ligante *picdien*, se determinaron las constantes de estabilidad para su análogo con zinc.<sup>3</sup>

Como parte del trabajo que se realiza en nuestro grupo de investigación se sintetizó un compuesto que sugiere una posible oxidación del ligante, de este compuesto se

obtuvo la estructura cristalina.<sup>15</sup> La síntesis originalmente consideraba la obtención de un compuesto hierro (III)-*picdien* por desplazamiento del metal en un compuesto zinc-*picdien* (ec. 1.1), sin embargo la reacción sigue otro camino.



Del producto de oxidación de esta reacción, tetraclorozincato (II) de 1,9-bis(2-piridil)-5(metil(hidroxi-2-piridil))-2,5,8-triazanonano zinc (II), se logró obtener la estructura cristalina (figura 1.9), se observa una sustitución sobre el nitrógeno central del *picdien*, hasta ahora no existe un mecanismo de reacción que explique la formación de este compuesto.

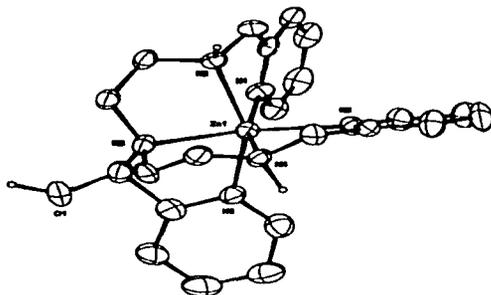


Figura 1.9. Estructura por difracción de rayos X para el producto de oxidación de la reacción 1.1

### 1.4.3. COMPUESTOS COBRE-*PICDIEN* Y NÍQUEL-*PICDIEN*

Se ha obtenido la estructura cristalina del compuesto  $[\text{Cu}(\text{picdien})][\text{CuCl}_4]$  y se han sintetizado además  $[\text{Ni}(\text{picdien})][\text{NiCl}_4]$ ,  $[\text{Cu}(\text{picdien})](\text{ClO}_4)_2$  y otros compuestos donde el catión es cobre (II) o níquel (II) coordinado al *picdien* en un arreglo con número de coordinación cinco en todos los casos.<sup>16</sup>

Para estos dos metales, Cu(II) y Ni(II), se reportan las constantes de estabilidad metal-ligante.<sup>3</sup> Existe un trabajo que sugiere que los compuestos de metales como cobre<sup>13</sup> en bajos estados de oxidación pueden realizar la función de acarreadores de oxígeno.

### 1.4.4 COMPUESTOS HIERRO-*PICDIEN*

En nuestro grupo de trabajo el interés por el estudio de compuestos del ligante *picdien* con hierro (III) surge con un estudio en el cual dichos compuestos tienen la función de acarreadores de oxígeno.<sup>17</sup> A partir de esto se han realizado estudios interesantes,<sup>18</sup> obteniendo compuestos de coordinación que estabilizan radicales superoxo en especies monoméricas y diméricas. Las fórmulas mínimas que se sugieren para estos compuestos son  $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{O}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{O}_2\text{Cl}][\text{ZnCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . En el primero de los compuestos mencionados se ha evidenciado una oxigenación reversible mediante espectroscopia UV.

Para ambos compuestos se han realizado estudios complementarios<sup>17,18</sup> para evidenciar radicales libres por medio de RPE, espectroscopia IR y estudios electroquímicos. También se reportan compuestos de coordinación cuyas fórmulas mínimas propuestas son  $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{Cl}][\text{ZnCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Fe}(\text{picdien})](\text{PF}_6)_3$ , con estos se establecen los posibles intermediarios de los compuestos antes mencionados.

Posteriormente se realizaron estudios electroquímicos adicionales para compuestos de tipo hierro (III)-*picdien*,<sup>19</sup> uno de los compuestos estudiados es el que se muestra en la figura 1.10, la fórmula mínima propuesta es  $[\text{Fe}(\text{picdien})(2\text{-piridilcarboxilato})](\text{PF}_6)_2$ .

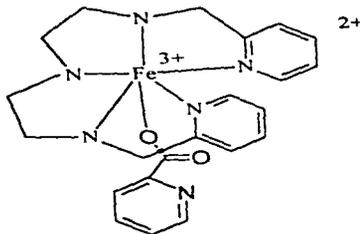


Figura 1.10. Estructura propuesta de  $[\text{Fe}(\text{picdien})(2\text{-piridilcarboxilato})]^{2+}$ .

La obtención de voltamperometrias cíclicas se realizó en presencia y ausencia de oxígeno, existe un desplazamiento de las señales de oxidación del compuesto en presencia de oxígeno lo cual indica una posible interacción entre el oxígeno de la disolución y el compuesto. De ser posible confirmar esta hipótesis, se podría estimar la afinidad del compuesto por el oxígeno.

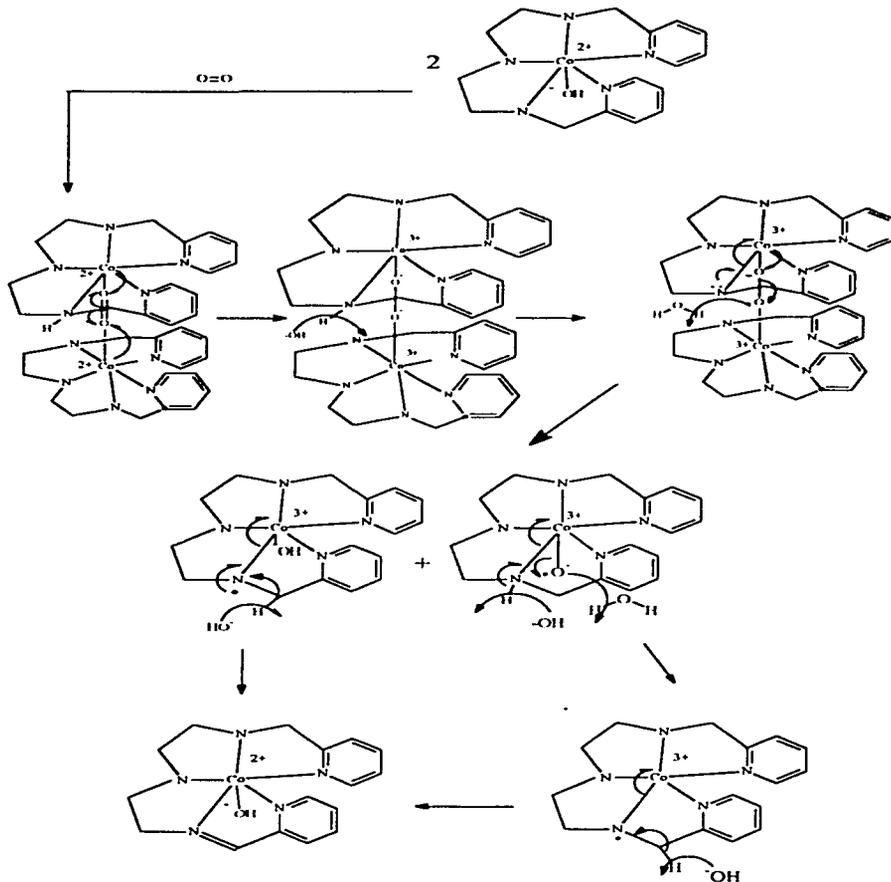
La presencia del 2-piridilcarboxilato sugiere la oxidación del ligante coordinado al hierro, a través de una posible interacción con oxígeno. Tomando como argumento inicial el mecanismo de deshidrogenación oxidativa<sup>14</sup> del ligante *picdien* con cobalto (II), es posible proponer una reacción de oxidación superior para este compuesto. El ligante que ocupa la sexta posición (2-piridil picolinato) es un fragmento producto de la reacción de oxidación del *picdien*.

### 1.5. DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA A TRAVÉS DE LA FORMACIÓN DE UN COMPUESTO DE COORDINACIÓN DE PICDIEN CON COBALTO (II) Y OXÍGENO.

La actividad de compuestos de ligantes pentaamínicos con Co (II) frente al oxígeno ha sido muy estudiada,<sup>12</sup> existe una patente donde se emplean los compuestos de coordinación como transportadores de oxígeno en la recuperación electrocatalítica de oxígeno<sup>13</sup>, así como la actividad de diferentes metales de bajo estado de oxidación, con la molécula de oxígeno.

Se han realizado estudios<sup>14,20</sup> en los de una deshidrogenación oxidativa del ligante *picdien* con cobalto(II), la cual consiste en la formación de una imina en el ligante. En este mismo estudio se caracterizaron los productos de oxidación, así como las materias primas. La formación de la imina se evidencia en el espectro de infrarrojo por la presencia de una banda cercana a  $1640\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración  $\nu_{\text{C=N}}$ .

Los estudios realizados sugieren el mecanismo mostrado en el esquema 1.1, en éste se propone una interacción con oxígeno. El primer paso consiste en la formación de una especie dimérica de cobalto ( $\mu$ -peroxo) con cambios en el estado de oxidación del metal, posteriormente, una ruptura del dímero hasta el paso final en el que se forma una imina a través de la formación de especies radicales.



**Esquema 1.1.** Mecanismo de reacción de la deshidrogenación oxidativa a través de la formación de un compuesto de coordinación de *pcdien* con Cobalto (II) y oxígeno.

Si tomamos como modelo el mecanismo expuesto y logramos coordinar un ligante  $X^n$  en la sexta posición, entonces podremos detener la posible oxidación del ligante y comprobar el mecanismo o proponer uno nuevo.

Si es posible detener la oxidación del ligante podremos conocer más sobre la reactividad de estos sistemas, realizando reacciones de hidrólisis básica y ácida para determinar el efecto labilizador de las piridinas en los compuestos de hierro y otros metales que contienen como ligante al *picdien*.

Con base en estos argumentos este trabajo pretende encontrar y evidenciar las características que debe poseer el ligante  $X^n$  para lograr un enlace estable con el compuesto de coordinación hierro-*picdien*. De lograrlo, los compuestos obtenidos permitirán conocer mayor información sobre el mecanismo involucrado en la oxidación del ligante, además de la posibilidad de evaluar las constantes asociadas a la afinidad del compuesto por oxígeno.

## II. OBJETIVOS

1. Sintetizar compuestos del tipo  $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^{(3-n)+}$  donde  $\text{X} = \text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , DMSO, oxalato, salicilato, benzoato, fenolato y 3-nitroftalato.
2. Evaluar con base en las características de los ligantes  $\text{X}$  la afinidad por la sexta posición en compuestos  $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^{(3-n)+}$

### III. PARTE EXPERIMENTAL.

#### 3.1 TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN.

##### 3.1.1 Espectroscopia IR.

Los espectros de IR se obtuvieron en el intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  en pastillas de KBr en un equipo FT-IR 1600 Perkin-Elmer.

##### 3.1.2 Resonancia magnética nuclear.

Los Espectros de RMN- $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  se obtuvieron a temperatura ambiente y en una frecuencia de 300 MHz y 75.5 MHz respectivamente empleando un espectrómetro Varian Unity Inova. La referencia empleada fue el tetrametilsilano  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4]$ . Los experimentos COSY y HETCOR se obtuvieron en las mismas frecuencias.

##### 3.1.3 Espectroscopia UV- Vis.

La espectroscopia Uv-Vis se realizó en solución acuosa y a temperatura ambiente en un equipo UV-Vis Hewlett-Packard 8452A, usando celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

Los espectros en estado sólido (reflectancia difusa) se obtuvieron a temperatura ambiente en un equipo Varian Cary 5E UV-Vis-NIR.

#### **3.1.4 Análisis elemental.**

La determinación de los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno en los compuestos se realizó en un equipo de análisis elemental Fisons Instruments modelo EA 1108, usando estándares de sulfanilamida y ácido benzoico para la calibración.

#### **3.1.5 Potenciometria.**

Los registros de pH se realizaron a una temperatura de 23 ° C, empleando un electrodo combinado de pH marca CORING. No. 476531 y un potenciómetro ORION modelo 720A. Se emplearon soluciones amortiguadoras de borato pH = 10, de fosfato pH =7 y de biftalato pH = 4 para la calibrar el equipo.

#### **3.1.6 Medidas de susceptibilidad magnética.**

Las medidas de susceptibilidad se realizaron a una temperatura de 19 ° C, en una balanza Johnson Matthey.

#### **3.1.7 Medidas de Conductividad**

Las medidas de conductividad se realizaron en un equipo de puente de conductividad YSI modelo 31, empleando como referencia para calibrar el equipo una solución estándar de KCl Cole Parmer.

### 3.1.8 Resonancia paramagnética electrónica (RPE).

Los espectros de RPE se obtuvieron a temperatura ambiente, con un equipo Bruker en una frecuencia de 9.7800620 GHz, en banda X. Las mediciones se realizaron para los compuestos en estado sólido.

### 3.1.9 Difracción de Rayos-X.

Los datos cristalográficos fueron obtenidos con un equipo Siemens SMART-CCD 1K, a una temperatura de 293 K con una fuente de radiación Mo-K $\alpha$ .

### 3.1.10 Espectrometría de masas.

La espectrometría de masas se realizó con un equipo JEOL SX102A de geometría inversa con experimentos de FAB(-) y FAB(+) en acetona como disolvente y con una matriz de trietanol amina, TEN.

### 3.2. SÍNTESIS DEL LIGANTE 1,9-BIS(2-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONANO, *PICDIEN*

Se sintetizó el ligante *picdien* en su forma de triclorhidrato de acuerdo con el procedimiento descrito en la literatura<sup>3</sup>, la caracterización se realizó mediante espectroscopia de IR, UV-Vis, RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, y por análisis elemental. Por análisis elemental para el triclorhidrato se encontraron experimentalmente los porcentajes de 48.67% C, 18.04% N y 6.65% H .

Se obtuvieron los espectros de UV-Vis en medio acuoso del *picdien* en su forma desprotonada y de triclorhidrato, y como parte adicional de la caracterización se realizó una valoración ácido base del ligante con solución normalizada de NaOH por potenciometría manteniendo la temperatura constante a 23° C, con la valoración se estimaron las constantes de acidez por regresión multiparamétrica empleando un programa llamado SUPERQUAD91.

### 3.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL NITRATO DE HEXADIMETILSULFÓXIDO HIERRO(III), [Fe(DMSO)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Este compuesto se obtuvo por el método de síntesis descrito en la literatura,<sup>21</sup> el cual consiste en calentar Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O en DMSO, obteniéndose cristales de color amarillo limón y purificando por recristalizaciones de DMSO. Su caracterización se realizó por espectroscopia IR, análisis elemental, medidas magnéticas y de conductividad en agua.

### 3.4. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS (1,9-BIS(2-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONANO) X HIERRO (III), $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^{(3-n)+}$ n = 0, 1 y 2.

#### 3.4.1. RUTA GENERAL DE SÍNTESIS.

La síntesis de los compuestos  $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^{(3-n)+}$  se desarrolló de la misma forma para  $\text{X}^-$  (n = 1) y  $\text{X}^{2-}$  (n = 2), y cuando el sexto ligante es X (n = 0) se realizó de una forma diferente, ésta se detalla más adelante.

##### **Parte a)** Neutralización del triclorhidrato de *picdien*.

En este primer paso, 0.506 mmol de litio metálico se lavó con tolueno y posteriormente se adicionó a 20 mL de etanol.

Una vez que todo el litio metálico reaccionó, se adicionó 0.253 mmol del triclorhidrato de *picdien*. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación hasta la disolución total del ligante.

##### **Parte b)** Coordinación del ligante $\text{X}^n$ al hierro (III).

Se disolvió 0.253 mmol de  $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$  en 50 mL de etanol y se agitó con calentamiento durante 40 minutos, obteniéndose una solución color naranja. Posteriormente a esta solución se le adicionó 0.253 mmol de una sal de un ligante  $\text{X}^-$  o  $\text{X}^{2-}$ . En algunos casos las sales se obtuvieron por neutralización de los ácidos respectivos, usando etanol como disolvente.

La forma de verificar la neutralización fue haciendo cada una de estas por duplicado, en uno de los ensayos se adicionó un indicador ácido-base (azul de

timol), el cambio de color evidenció un pH básico, en el cual los ligantes  $X^-$  o  $X^{2-}$  existen en su forma desprotonada.

A la disolución de *picdien* desprotonado se le adicionó la disolución que contenía hierro (III) y ligante  $X^-$  o  $X^{2-}$ . Esta mezcla de reacción se calentó a una temperatura aproximada de 70°C durante seis horas. En el transcurso de la reacción se observaron cambios de color, de naranja a verde y de verde a morado, en algunas reacciones no se observaban estos cambios debido a que el medio de reacción no tenía la polaridad requerida, por lo que fue necesario cambiarla, esto se logró evaporando el etanol y posteriormente adicionado metanol. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente.

#### **Parte c)** Precipitación de los compuestos.

Para inducir la precipitación se probaron soluciones etanólicas saturadas de los aniones tetrafenilborato (sal sódica), hexafluorofosfato (sal de amonio) y tetrafluoroborato (sal sódica).

Estos ensayos de precipitación consistían en tomar 5mL de la mezcla de reacción y adicionar, gota a gota, la disolución saturada de los aniones, hasta observar precipitado.

#### **Parte d)** Pruebas de solubilidad y separación.

Para todos los compuestos se hicieron pruebas de solubilidad a temperatura ambiente en los disolventes THF, diclorometano, tolueno, acetonitrilo, DMSO, hexano, agua, tetracloruro de carbono, cloroformo, etanol, acetona, metanol y

acetato de etilo, el comportamiento de solubilidad se tomó como un criterio para poder hacer una separación.

### 3.4.2 SINTESIS DEL COMPUESTO (1,9-BIS(2-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONANO) X HIERRO (III) $[Fe(picdien)X]^{3+} n = 0$

Para esta síntesis el ligante X utilizado fue DMSO, el cual puede coordinarse ya sea por el átomo de azufre o por el átomo de oxígeno.<sup>22</sup>

Como ya se mencionó, en este caso no se siguió la ruta general de síntesis.

1.27 mmol de triclorhidrato de *picdien* se colocaron en el dedal de un equipo Soxhlet (figura 3.1) y se le adicionaron 3.8 mmol de litio metálico. Se agregaron 1.29 mmol de  $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$  a 50 mL de etanol, contenidos en el matraz bola de dos bocas. El sistema se calentó bajo atmósfera de nitrógeno, sin llegar a ebullición, logrando la disolución del  $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$  (disolución naranja).

Se elevó la temperatura de manera que el etanol llenara el dedal del equipo Soxhlet y se disolviera el ligante, para su posterior extracción. Cuando el ligante disuelto se mezcló con la disolución etanólica que contenía  $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ , se tornó de color naranja a verde y finalmente a morado. La reacción se mantuvo en reflujo y con burbujeo de nitrógeno durante 8 horas, en las siguientes 8 horas estuvo sólo en agitación, reanudándose el burbujeo y el calentamiento en las últimas 8 horas, la mezcla de reacción se dejó en refrigeración durante dos días.

Se realizaron pruebas para inducir la precipitación con los mismos aniones descritos en la ruta general de síntesis, se encontró que el tetrafenilborato fue el mejor agente precipitante. Al precipitado de color morado se le designó la clave SFPD.P4.04.

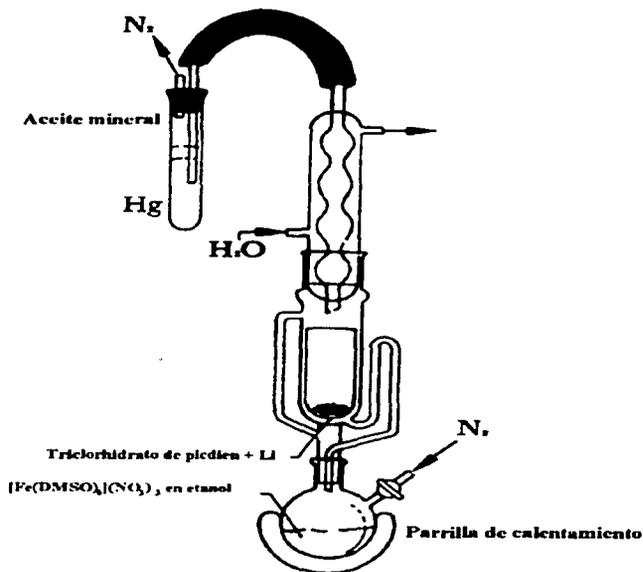


Figura 3.1. Equipo montado para la síntesis de  $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^{(3-n)+}$   $n = 0$

Para poder separar el compuesto obtenido se hicieron pruebas de solubilidad, estas indicaron que el metanol era un buen disolvente para este fin.

La separación del compuesto SFPD.P4.04 se hizo adicionando todo el precipitado en 500 mL de metanol, la parte insoluble se filtró y a este se le realizó un segundo lavado adicionando nuevamente 500 mL de metanol.

Se obtuvieron cristales de la síntesis SFPD.P4.04 por el método de difusión,<sup>23</sup> la cual consistió en disolver el compuesto purificado en acetona y utilizando como agente precipitante hexano en una relación de alturas acetona:hexano (1:6), este sistema se montó en un tubo de ensayo.

Para caracterizar el compuesto obtenido se emplearon las técnicas espectroscópicas de IR, RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C, RMN en dos dimensiones (experimentos COSY y HETCOR), UV-Vis (reflectancia difusa), espectrometría de masa así como difracción de rayos-X (monocristal), análisis elemental, medidas magnéticas y de conductividad. Todos los experimentos de RMN se obtuvieron en acetona deuterada, y para las medidas de conductividad y el espectro de masas se usó acetona como disolvente.

### 3.4.3 SÍNTESIS DE COMPUESTOS 1,9-BIS(2-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONANO X<sup>-</sup> HIERRO (III), [Fe(picdien)X]<sup>2+</sup> n = 1

Podemos clasificar los ligantes que cumplen la condición de X<sup>-</sup> en inorgánicos y orgánicos, estos se muestran en la tabla 3.1 con sus valores de pka<sup>24</sup> en medio acuoso.

<b>1) Ligantes X<sup>-</sup> Orgánicos</b>	<b>Valor de pka</b>
Fenol/Fenolato	9.89
Ácido Benzoico/Benzoato	4.18
<b>2) Ligantes X<sup>-</sup> Inorgánicos</b>	<b>Valor de pka</b>
HF/F <sup>-</sup>	3.22
HCN/CN <sup>-</sup>	9.14

Tabla 3.1. Ligantes X<sup>-</sup>. Clasificación en orgánicos e inorgánicos con su valor de pka.

Siguiendo la ruta general de síntesis se adicionaron las sales del ligante X<sup>-</sup>, a los compuestos obtenidos se les designó una clave de acuerdo con la sal adicionada, estas claves se muestran en la tabla 3.2.

Clave del compuesto sintetizado	Sal del ligante X <sup>-1</sup>
SFPCN.01	NaCN
SFPF.01	LiF
SFPFEN.01	*Fenolato
SFPBENZ.01	*Benzoato.
<b>a =obtenido por neutralización</b>	

Tabla 3.2. Clave de los compuestos sintetizados para el ligante X<sup>-</sup> con sus respectivas sales.

La obtención de fenolato y benzoato se realizó mezclando en etanol fenol y ácido benzoico, respectivamente, y adicionando a cada uno de ellos un equivalente de litio metálico, en etanol como disolvente.

La precipitación para todos estos compuestos se logró con tetrafenilborato de sodio (disolución saturada). Las pruebas de solubilidad son las mismas que

para el compuesto de la síntesis SFPD.P4.04, el comportamiento de solubilidad fue el mismo. La separación de los compuestos se realizó disolviendo los compuestos en acetona y filtrándolos. El filtrado se dejó evaporar al vacío, una vez seco, se lavó con 100 mL de etanol.

La caracterización de los compuestos se hizo por las mismas técnicas que el compuesto obtenido en la síntesis  $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^{(3-n)+}$   $n = 0$ , excepto la espectrometría de masas. Debido a que no se obtuvo cristal en ninguna de las síntesis, no fue posible realizar la difracción de rayos-X.

#### 3.4.4 SÍNTESIS DE COMPUESTOS (1,9-BIS(2-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONANO) $\text{X}^{2-}$ hierro (III), $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^+ n = 2$

Los ligantes  $\text{X}^{2-}$  también se clasificaron en orgánicos e inorgánicos, estos se muestran en la tabla 3.3 junto con sus valores de pka.

<i>1) Ligantes <math>\text{X}^{2-}</math> Orgánicos</i>	<i>Valor de <math>pka_2/pka_1</math></i>
$\text{H}_2\text{nft} / \text{Hnft}^- / \text{nft}^{2-}$	—
$\text{H}_2\text{Sal} / \text{HSal}^- / \text{Sal}^{2-}$	2.88/13.01
<i>2) Ligantes <math>\text{X}^{2-}</math> Inorgánicos</i>	<i>Valor de <math>pka_2/pka_1</math></i>
$\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$	Fuerte/1.94
$\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$	6.4/10.33
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{HC}_2\text{O}_4^- / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1.27/4.26
Sal <sup>2-</sup> = Salicilato, nft <sup>2-</sup> = 3-nitroftalato.	

Tabla 3.3. Ligantes  $\text{X}^{2-}$ . Clasificación en orgánicos e inorgánicos con su valor de pka.

La síntesis se realizó también por la ruta general. Con base en las características del ligante  $X^{2-}$  se asignaron las claves que se muestran en la tabla 3.4.

Clave del compuesto sintetizado	Sal del ligante $X^{2-}$
SFPOX.02	$Na_2C_2O_4$
SFPCO3.01	$Li_2CO_3$
SFPS04.1	$^aSO_4^{2-}$
SFPDCR.01	$^a3$ -nitroftalato
SFPSAL.01	$^a$ Saliciliato
<b>a = obtenidos por neutralización</b>	

Tabla 3.4. Clave de los compuestos sintetizados para el ligante  $X^{2-}$  con sus sales respectivas..

Los aniones sulfato, 3-nitroftalato y salicilato se obtuvieron también mezclando en etanol sus respectivos ácidos adicionando

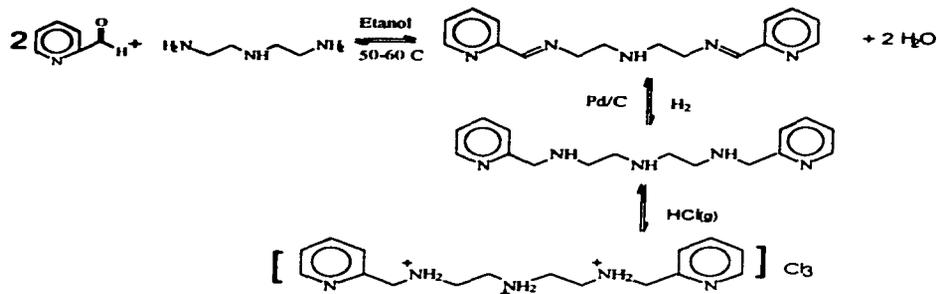
El comportamiento de solubilidad y por lo tanto la separación, así como la caracterización de estos compuestos son iguales que en los compuestos de la síntesis  $[Fe(picdien)X]^{(3-n)+}$   $n = 1$ .

#### IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

##### 4.1. CARACTERIZACIÓN DEL LIGANTE 1,9-BIS(2-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONANO, *PICDIEN*.

Para caracterizar al ligante *picdien* en su forma de triclorhidrato, se considera inicialmente su síntesis. La primera etapa de la síntesis es la condensación de 2-piridil carboxialdehído y dietilentriamina en una relación estequiométrica (2:1), formando una diimina. Una segunda etapa es la reducción del producto de condensación por hidrogenación catalítica con paladio sobre carbón activado. Por último, se obtiene el triclorhidrato de *picdien* mediante burbujeo con coluro de hidrógeno gaseoso.

Como se observa en el esquema 4.1, en la formación de la diimina se liberan dos moléculas de agua, por lo que es importante resaltar que este equilibrio puede desplazarse hacia los reactivos por adición de agua, por esta razón se deben cuidar las condiciones de humedad en esta etapa de la síntesis.



Esquema 4.1. Síntesis del trichlorhidrato de *picdien*.

El rendimiento de la síntesis fue del 68% del producto en su forma pura. El análisis elemental de este se presenta en la tabla 4.1 y concuerda con el valor calculado.

La asignación de bandas en el espectro de IR<sup>25,26</sup> se muestra en la tabla 4.2, el espectro correspondiente se localiza en el apéndice I.

	% C	% N	% H
Calculado	48.91	18.04	7.04
Experimental	48.67	17.74	6.65

Tabla 4.1. Análisis elemental del trichlorhidrato de *picdien*.

Vibración	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
vCH $\phi$	3042
vNH	3428
vCH <sub>2</sub>	2936
vNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2698, 2430
vC=C $\phi$	1590, 1440
$\delta$ CH <sub>2</sub>	1460

Tabla 4.2. Principales bandas de absorción en el infrarrojo del triclóridrato de *picdien*.

Los resultados de la RMN <sup>1</sup>H se presentan en la tabla 4.3, el espectro puede encontrarse en el apéndice IV. La información obtenida de éste es de mucha utilidad ya que si observamos la estructura del ligante *picdien* se puede realizar la asignación de cada tipo de hidrógeno (figura 4.1).

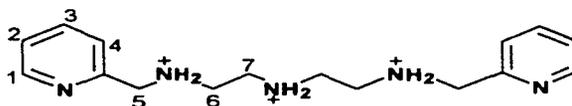


Figura 4.1. Asignación de los protones del ligante *picdien* (forma protonada).

Desplazamiento químico (ppm)	Protón	Integración	J (Hz)
3.278, 3.285, 3.292 (t)	6,7	4	-
4.202 (s)	5	2	-
4.592	-NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3	-
7.26 (d)	4	1	J <sub>4,3</sub> = 7.8
7.16(ddd)	2	1	J <sub>2,1</sub> = 5.1, J <sub>2,4</sub> = 1.2, J <sub>2,3</sub> = 7.8
7.64 (td)	3	1	J <sub>3,4</sub> = 7.8, J <sub>3,2</sub> = 7.8, J <sub>3,1</sub> = 1.8
8.36 (ddd)	1	1	J <sub>1,2</sub> = 5.1, J <sub>1,3</sub> = 1.8, J <sub>1,4</sub> = 0.9

s = singlete, d = doblete ddd = doble de doble de doble, t = triplete, td = triplete dobleteado, o = orto, m = meta, p = para

Tabla 4.3. Desplazamientos químicos en RMN-<sup>1</sup>H del ligante *picdien* (forma protonada).

Adicionalmente se analizó el espectro de RMN-<sup>13</sup>C (apéndice IV) y del mismo modo, se asignaron los diferentes tipos de carbono, la identificación se realizó con base en la figura 4.2, en la tabla 4.4 se presentan los desplazamientos químicos.<sup>25,26</sup>

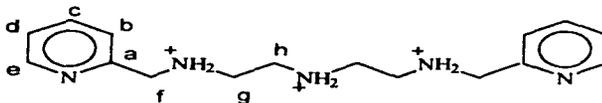


Figura 4.2. Asignación de los carbonos en el ligante *picdien* (forma protonada).

Desplazamiento químico $\delta$ (ppm)	Carbono	Desplazamiento químico $\delta$ (ppm)	Carbono
145.820	a	120.483	c
142.979	e	46.318	f
136.022	b	39.874	g
120.117	d	38.951	h

Tabla 4.4. Desplazamientos químicos en RMN-<sup>13</sup>C del *picdien* (forma protonada).

Determinación de las constantes de acidez.

Como parte de la caracterización se realizó una valoración potenciométrica del triclórhidrato del ligante *picdien*, los resultados se presentan en la figura 4.3. Se determinaron tres puntos de equivalencia, que son equidistantes (160  $\mu$ L, 320  $\mu$ L y 480  $\mu$ L) lo cual nos sirve como un criterio de pureza. Con la información de la valoración se estimaron los valores de las constantes de acidez los cuales son muy parecidos a los reportados en la literatura<sup>3</sup> (tabla 4.5).

Valores	Calculados	Reportados
<b>pKa<sub>1</sub></b>	8.93 $\pm$ 0.05	8.88
<b>pKa<sub>2</sub></b>	7.29 $\pm$ 0.08	7.04
<b>pKa<sub>3</sub></b>	3.90 $\pm$ 0.13	3.82

Tabla 4.5. Valores obtenidos de las constantes de acidez con el programa SUPERQUAD91 y reportados.

Del espectro electrónico en disolución, en la región de UV para el ligante *picdien* en forma de triclórhidrato se observan dos máximos en  $\lambda = 256$  nm y 195 nm. Una disolución del ligante neutro presenta tres máximos en  $\lambda = 256$  nm, 223 nm y 200 nm. Los espectros de ambas disoluciones se muestran en el

apéndice II. Los máximos en 256 nm se atribuyen a transiciones<sup>23</sup> de tipo  $n \rightarrow \pi^*$  del nitrógeno aromático, las restantes son también transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  pero de nitrógeno alifático.

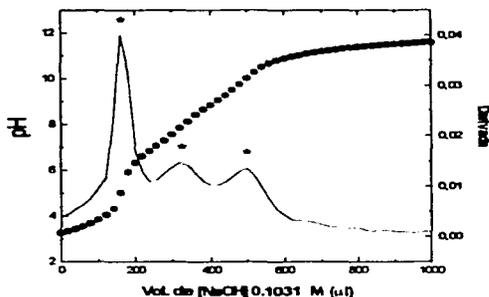


Figura 4.3. Valoración del triclóridato de *picdien* los tres puntos de equivalencia se muestran con un asterisco.

#### 4.2. CARACTERIZACIÓN DEL TETRAFENILBORATO DE SODIO Y DEL NITRATO DE HEXADIMETILSULFÓXIDO HIERRO (III), $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ .

Debido a la gran versatilidad del sistema estudiado, para la formación de los diferentes productos, fue necesario conocer las características de las materias primas empleadas ya que, en general, los espectros obtenidos son complicados. Por esta razón se presenta en forma breve la caracterización de estos compuestos.

La finalidad de usar el nitrato de hexadimetilsulfóxido hierro (III),  $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ , como materia prima se debe a que en la síntesis de los

compuestos de coordinación con el ligante *picdien* hemos observado<sup>19</sup> que al momento de trabajar en medio acuoso, se promueve la obtención de varios subproductos, que se deben a una posible oxidación del ligante a través del metal para la obtención de una imina,<sup>14</sup> la cual puede hidrolizarse en presencia de agua y debido a que el  $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$  está en condiciones anhidras podemos controlar una posible hidrólisis de los productos de reacción.

El  $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$  que usamos como materia prima se sintetizó de la forma ya descrita, este se caracterizó por análisis elemental (tabla 4.6) y por espectroscopía de infrarrojo (tabla 4.7), su espectro se muestra en el apéndice I.

	% C	% N	% H	% S
Calculado	20.284	5.92	5.11	27.02
Experimental	20.17	5.79	5.13	27.53

Tabla 4.6. Análisis elemental de  $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$

Vibración	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu\text{CH}_3$	3008, 2918
$\nu\text{NO}_3^-$	1342
$\delta\text{CH}_3$	1422
$\nu\text{S}=\text{O}$	1046, 934
$\nu\text{C}-\text{S}$	998

Tabla 4.7. Principales bandas de absorción en el infrarrojo del  $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$

El momento magnético efectivo de este compuesto es de 5.78 MB, lo cual indica que se trata de un Fe(III) de alto espín<sup>27</sup> con cinco electrones desapareados como se esperaba.

Dado que el tetrafenilborato de sodio se empleó como contraión en las síntesis de los compuestos de coordinación  $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^{(3-n)+}$  fue necesario caracterizarlo por infrarrojo (tabla 4.8) y RMN <sup>1</sup>H (tabla 4.9). La asignación correspondiente se hizo según la figura 4.4.

Vibración	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
vCH $\Phi$	3056
Sobretonos	1964, 1902, 1942
vC=C $\Phi$	1478
ms $\Phi$	746, 712
ms $\Phi$ = monosustitución aromática	

Tabla 4.8. Bandas principales de absorción en el IR del tetrafenilborato de sodio.

Desplazamiento químico (ppm)	Protón	Integración.
7.09 (m)	1	2
6.76 (t)	2	2
6.618 (t)	3	1
m = multiplete, t = triplete		

Tabla 4.9. Desplazamientos químicos en RMN <sup>1</sup>H del tetrafenilborato de sodio.

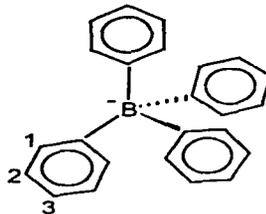


Figura 4.4. Anión tetrafenilborato

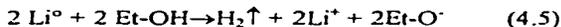
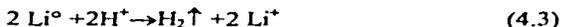
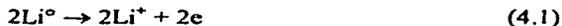
Adicionalmente se realizaron medidas de conductividad molar, obteniéndose para el tetrafenilborato de sodio en acetona,  $\Lambda = 90$  siemen  $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  que corresponde a un electrolito (1:1), y para el  $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$  en agua  $\Lambda = 520$  siemen  $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ , que corresponde<sup>28</sup> a un electrolito (3:1).

### 4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS (1,9-BIS(2-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONANO) $\text{X}^n$ HIERRO (III). $n = 0, 1$ y $2$

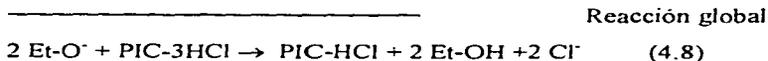
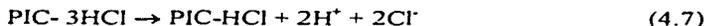
#### 4.3.1 RUTA GENERAL DE SÍNTESIS.

##### **Parte a)** Neutralización del ligante *picdien*.

Dado que la forma de obtener el ligante es en forma de triclóridrato, la neutralización consistió en adicionar 2 equivalentes de litio metálico en etanol, con esto logramos obtener una base fuerte que es el etóxido (ecs. 4.1-4.5).



Una vez que los dos equivalentes de litio metálico reaccionaron, se adicionó triclorhidrato de *picdien* (ecs. 4.6-4.8).

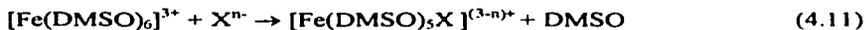


La adición de litio ocasiona la formación del monoclóridato de *picdien*, PIC-HCl (ecuación 4.8), el cual debido a su pKa alto<sup>3</sup> tiene una disociación fuerte del protón formando el *picdien* desprotonado (ecs. 4.9 y 4.10).



**Parte b) Coordinación del ligante X<sup>n-</sup> al hierro (III).**

La adición de las sales de los ligantes X<sup>-</sup> o X<sup>2-</sup> a la solución de [Fe(DMSO)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tiene la finalidad de sustituir una molécula de DMSO por un ligante X<sup>-</sup> o X<sup>2-</sup> y posteriormente, por efecto quelato, al adicionar el ligante *picdien* libre se formen los compuestos deseados (ecs. 4.11 y 4.12).



**Parte c) Precipitación de los compuestos.**

Para todos los compuestos el anión tetrafenilborato fue el mejor agente precipitante, esto se atribuye a que los compuestos obtenidos son de un tamaño grande y para poder precipitar necesitan un anión de tamaño similar.

**Parte d) Pruebas de solubilidad y separación.**

Debido a la reactividad de los sistemas estudiados y a su posibilidad de formar diversos isómeros, se realizaron pruebas de solubilidad para encontrar los disolventes adecuados para llevar a cabo una separación. Los resultados se muestran en la tabla 4.10, el comportamiento de solubilidad para todos los compuestos es el mismo.

Disolvente	Solubilidad	Disolvente	Solubilidad
THF	Soluble.	Tetracloruro de carbono	Insoluble
Acetonitrilo	Soluble	Acetona	Soluble
Agua	Insoluble	Tolueno	Insoluble
Etanol	Parcialmente soluble	Hexano	Insoluble
Acetato de etilo	Parcialmente soluble	Cloroformo	Insoluble
Diclorometano	Soluble	Metanol	Parcialmente soluble.
DMSO	Soluble		

Tabla 4.10. Pruebas de solubilidad para todos los compuestos

#### 4.3.2 CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO (1,9-BIS(2-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONANO) X HIERRO (III), $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^{3+}$ $n = 0$

El producto obtenido en esta síntesis es un polvo fino color morado con clave SFPD.P4.04. Mediante todas las técnicas de caracterización empleadas se logró elucidar que el compuesto obtenido es el tetrafenilborato de 5(metil(etoxi-2-piridil)-1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno) hierro (III) dihidratado,  $[\text{Fe}(\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , para abreviar llamaremos al compuesto  $[\text{Fe}(\text{pictrien})](\text{B}(\phi)_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

El centro metálico hierro (III) presenta una geometría octaédrica distorsionada, y el ligante al cual se encuentra coordinado presenta una imina que es producto de una oxidación del *picdien*, así como una sustitución de un grupo metil(etoxi-(2-piridil) en el nitrógeno central, se propone la desprotonación de una piridina para explicar la carga +2 del catión.

La caracterización del nuevo compuesto se presenta a continuación.

### 1) DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

La estructura del compuesto  $[\text{Fe}(\text{pictrien})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , se determinó por difracción de rayos-X, algunos datos cristalográficos se muestran en la tabla 4.11.

Fórmula empírica	$[\text{FeC}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O}](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2$
Color	Agujas rojas
Tamaño	0.28x 0.10 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n
Dimensiones de la celda unitaria	a = 17.222(4) b = 18.093(6) c = 39.7775(11) Å β = 90.022 (12)°
Volumen	12394(6) Å <sup>3</sup>
Z	8
Masa molecular	1111.80
Densidad	1.192 g/cm <sup>3</sup>

Tabla 4.11. Datos cristalográficos del compuesto  $[\text{Fe}(\text{pictrien})](\text{B}\Phi_4)_2$ .

La resolución de la estructura cristalina fue difícil debido a que los cristales se presentan en forma de maclas, en la figura 4.5 se muestra el diagrama de empaquetamiento de la celda unitaria en el que se observan dos moléculas del catión y cuatro del anión tetrafenilborato.

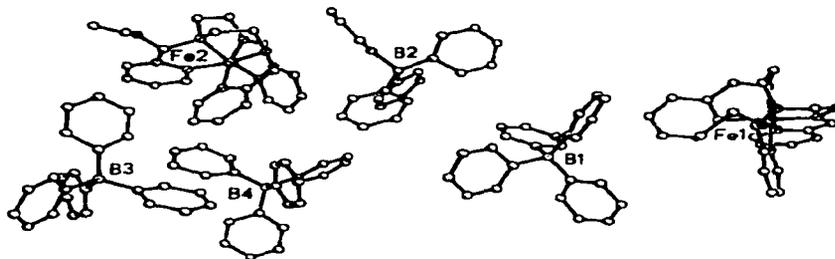


Figura 4.5. Diagrama de empaquetamiento de la celda unitaria del compuesto  $[\text{Fe}(\text{picricin})](\text{B}\Phi_4)_2$

Las longitudes y ángulos de enlace se localizan en las tablas 4.12 y 4.13 respectivamente. Las dos moléculas de agua que presenta el compuesto no se observan por esta técnica, esto debido a la dificultad ya descrita, para probar su existencia se muestran evidencias en la parte correspondiente a espectroscopia IR.

Fe(1)-N(4)	1.85(2)	Fe(1)-N(6)	1.89(2)
Fe(1)-N(2)	1.965(12)	Fe(1)-N(1)	1.971(14)
Fe(1)-N(5)	2.02(2)	Fe(1)-N(3)	2.055(13)
N(1)-C(5)	1.30(2)	N(1)-C(1)	1.34(2)
C(1)-C(2)	1.32(3)	C(2)-C(3)	1.31(3)
C(3)-C(4)	1.39(2)	C(4)-C(5)	1.37(2)
C(5)-C(6)	1.52(2)	C(6)-N(2)	1.44(2)
N(2)-C(7)	1.51(2)	C(7)-C(8)	1.55(2)
C(8)-N(3)	1.52(2)	N(3)-C(17)	1.48(2)
N(3)-C(9)	1.49(2)	C(9)-C(10)	1.58(3)
C(10)-N(4)	1.43(2)	N(4)-C(11)	1.35(2)
C(11)-C(12)	1.44(3)	C(12)-N(5)	1.40(2)
C(12)-C(13)	1.45(3)	C(13)-C(14)	1.34(3)
C(14)-C(15)	1.40(3)	C(15)-C(16)	1.45(2)
C(16)-N(5)	1.29(2)	C(17)-O(1)	1.40(2)
C(17)-C(18)	1.56(2)	C(18)-C(19)	1.31(2)
C(18)-N(6)	1.41(2)	C(19)-C(20)	1.39(3)
C(20)-C(21)	1.41(3)	C(21)-C(22)	1.36(2)
C(22)-N(6)	1.36(2)	O(1)-C(23)	1.56(3)
C(23)-C(24A)	1.28(5)	C(23)-C(24B)	1.7(2)
B(1)-C(113)	1.59(3)	B(1)-C(119)	1.63(2)
B(1)-C(107)	1.68(3)	B(1)-C(101)	1.68(2)
C(101)-C(102)	1.43(2)	C(101)-C(106)	1.44(2)
C(102)-C(103)	1.45(2)	C(103)-C(104)	1.38(2)
C(104)-C(105)	1.38(2)	C(105)-C(106)	1.43(2)
C(107)-C(112)	1.38(2)	C(107)-C(108)	1.39(2)
C(108)-C(109)	1.43(3)	C(109)-C(110)	1.38(3)
C(110)-C(111)	1.32(2)	C(111)-C(112)	1.35(2)
C(113)-C(114)	1.35(2)	C(113)-C(118)	1.48(2)
C(114)-C(115)	1.37(2)	C(115)-C(116)	1.41(3)
C(116)-C(117)	1.32(3)	C(117)-C(118)	1.36(3)
C(119)-C(124)	1.32(2)	C(119)-C(120)	1.42(2)
C(120)-C(121)	1.38(2)	C(121)-C(122)	1.31(2)
C(122)-C(123)	1.36(2)	C(123)-C(124)	1.41(2)

Tabla 4.12. Longitudes de enlace (Å)

N(4)-Fe(1)-N(6)	95.7(7)	N(4)-Fe(1)-N(2)	87.9(7)
N(6)-Fe(1)-N(2)	168.1(8)	N(4)-Fe(1)-N(1)	173.6(9)
N(6)-Fe(1)-N(1)	90.1(9)	N(2)-Fe(1)-N(1)	86.9(8)
N(4)-Fe(1)-N(5)	78.0(9)	N(6)-Fe(1)-N(5)	97.6(8)
N(2)-Fe(1)-N(5)	94.2(6)	N(1)-Fe(1)-N(5)	98.6(7)
N(4)-Fe(1)-N(3)	89.2(9)	N(6)-Fe(1)-N(3)	81.8(9)
N(2)-Fe(1)-N(3)	86.9(7)	N(1)-Fe(1)-N(3)	94.3(8)
N(5)-Fe(1)-N(3)	167.1(9)		
C(5)-N(1)-C(1)	122(2)	C(5)-N(1)-Fe(1)	111(2)
C(1)-N(1)-Fe(1)	127(2)	C(2)-C(1)-N(1)	123(2)
C(3)-C(2)-C(1)	118(3)	C(2)-C(3)-C(4)	120(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120(2)	N(1)-C(5)-C(4)	117(2)
N(1)-C(5)-C(6)	117(3)	C(4)-C(5)-C(6)	126(3)
N(2)-C(6)-C(5)	113(2)	C(6)-N(2)-C(7)	110(2)
C(6)-N(2)-Fe(1)	105.9(10)	C(7)-N(2)-Fe(1)	109.4(11)
N(2)-C(7)-C(8)	113.9(14)	N(3)-C(8)-C(7)	105(2)
C(17)-N(3)-C(9)	112(2)	C(17)-N(3)-C(8)	111(2)
C(9)-N(3)-C(8)	109(2)	C(17)-N(3)-Fe(1)	109.4(13)
C(9)-N(3)-Fe(1)	105.6(13)	C(8)-N(3)-Fe(1)	109.2(12)
N(3)-C(9)-C(10)	113(2)	N(4)-C(10)-C(9)	111(2)
C(11)-N(4)-C(10)	124(2)	C(11)-N(4)-Fe(1)	120(2)
C(10)-N(4)-Fe(1)	116(2)	N(4)-C(11)-C(12)	119(2)
N(5)-C(12)-C(11)	104(3)	N(5)-C(12)-C(13)	126(2)
C(11)-C(12)-C(13)	129(3)	C(14)-C(13)-C(12)	119(3)
C(13)-C(14)-C(15)	117(3)	C(14)-C(15)-C(16)	120(2)
N(5)-C(16)-C(15)	127(2)	C(16)-N(5)-C(12)	111(2)
C(16)-N(5)-Fe(1)	129(2)	C(12)-N(5)-Fe(1)	120(2)
O(1)-C(17)-N(3)	118(2)	O(1)-C(17)-C(18)	116(2)
N(3)-C(17)-C(18)	103(2)	C(19)-C(18)-N(6)	126(2)
C(19)-C(18)-C(17)	119(3)	N(6)-C(18)-C(17)	116(2)
C(18)-C(19)-C(20)	114(2)	C(19)-C(20)-C(21)	124(3)
C(22)-C(21)-C(20)	118(2)	C(21)-C(22)-N(6)	120(2)
C(22)-N(6)-C(18)	119(2)	C(22)-N(6)-Fe(1)	126(2)
C(18)-N(6)-Fe(1)	115(2)	C(17)-O(1)-C(23)	123(2)
C(24A)-C(23)-O(1)	123(4)	O(1)-C(23)-C(24B)	103(5)

Tabla 4.13. Ángulos de enlace (°)

En la figura 4.6 se muestra la estructura del catión  $[\text{Fe}(\text{pictrien})]^{2+}$ , en esta se aprecia que no presenta DMSO como sexto ligante, lo que se observa es que ha ocurrido una sustitución de un carbono asimétrico unido a una piridina y un etóxido sobre el nitrógeno central del ligante *picdien* N(3).

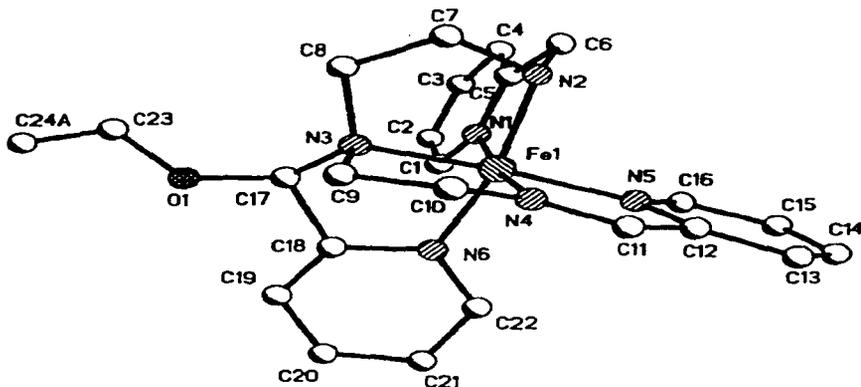


Figura 4.6. Estructura por difracción de rayos-X para el catión  $[\text{Fe}(\text{pictrien})]^{2+}$ .

Analizando la estructura cristalina obtenida en conjunto con las longitudes y ángulos de enlace (tabla 4.12 y 4.13), el C(11) presenta una hibridación  $sp^2$  lo que sugiere la existencia de una imina.

Adicionalmente, las longitudes de enlace para el  $\text{C}(6)\text{-N}(2) = 1.44$  y  $\text{N}(2)\text{-C}(7) = 1.51$ , son más largas que las de  $\text{N}(4)\text{-C}(11) = 1.35$  y  $\text{C}(10)\text{-N}(4) = 1.43$ , los ángulos de enlace para  $\text{C}(6)\text{-N}(2)\text{-C}(7) = 110^\circ$  que corresponde más a una hibridación  $sp^3$  para el N(2), en contraste con el ángulo de enlace  $\text{C}(11)\text{-N}(4)\text{-}$

C(10) = 124°, que corresponde a una hibridación sp<sup>2</sup>, lo cual confirma la hipótesis.

Mediante los ángulos de enlace N-Fe-N que se presentan en la tabla 4.14, se observa que el catión [Fe(*pictrien*)]<sup>2+</sup> presenta una geometría octaédrica, observándose una mayor distorsión entre los nitrógenos que se encuentran colineales, N(2)-Fe(1)-N(6), N(5)-Fe(1)-N(3) y N(4)-Fe(1)-N(1).

	Ángulo de enlace (°)		Ángulo de enlace (°)
N(2)-Fe(1)-N(1)	86.9	N(1)-Fe(1)-N(3)	94.3
N(2)-Fe(1)-N(3)	86.9	N(1)-Fe(1)-N(5)	98.6
N(4)-Fe(1)-N(2)	87.9	N(4)-Fe(1)-N(3)	89.2
N(2)-Fe(1)-N(5)	94.2	N(4)-Fe(1)-N(5)	78.0
N(6)-Fe(1)-N(1)	90.1	N(2)-Fe(1)-N(6)	168.1
N(6)-Fe(1)-N(3)	81.8	N(5)-Fe(1)-N(3)	167.1
N(4)-Fe(1)-N(6)	95.7	N(4)-Fe(1)-N(1)	173.6
N(6)-Fe(1)-N(5)	97.6		

Tabla 4.14. Ángulos de enlace N-Fe-N para el catión [Fe(*pictrien*)]<sup>2+</sup>.  
Se observa una distorsión octaédrica.

Considerando solo el fragmento correspondiente al ligante original *picdien*, el isómero conformacional que se obtuvo es equivalente al αβ, la estructura presenta las tres piridinas coordinadas en posiciones ortogonales entre sí, logrando con esto una mayor estabilidad debido a que los grupos voluminosos se encuentran lo más alejados entre sí.

Comparando la estructura del catión [Fe(*pictrien*)]<sup>2+</sup> con uno de los trabajos realizados anteriormente<sup>15</sup> se encontró una estructura cristalina similar, la cual

tiene como átomo central Zn(II) y la misma conformación, y en lugar de un etóxido sustituido en C(17) tienen un grupo 'OH (figura 1.9).

## 2) ESPECTROSCOPIA IR

Por medio de espectroscopia IR, ver tabla 4.15, podemos observar que la señal de vibración  $\nu\text{CH}$  de aromático aparece y se encuentra desplazada  $14\text{ cm}^{-1}$  respecto al ligante sin coordinar. Se observa una banda dobleteada en  $1090$  y  $1114\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a una vibración  $\nu\text{C-O}$  del etóxido unido al carbono quiral.

La vibración característica de la imina que en la literatura se reporta en  $1640\text{ cm}^{-1}$ , en nuestro caso<sup>14</sup> aparece en  $1544\text{ cm}^{-1}$ , las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de cristalización se presentan como una banda ancha en  $3452\text{ cm}^{-1}$  y una banda débil en  $1650\text{ cm}^{-1}$ .

$\nu\text{NH}$ Coord.	$\nu\text{CH}_2$	$\nu\text{C=N}$ Coord.	$\nu\text{CH}$ aromático	$\nu\text{C-O}$	Rocking $\text{CH}_2$
3244	2982	1544	1604	1090, 1140	846

Tabla 4.15. Principales bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ ) en el IR del compuesto  $[\text{Fe}(\text{pictrien})](\text{B}\Phi_4)_2$ , para la parte catiónica.

Las bandas del contraión se asignaron por comparación con la sal sódica de tetrafenilborato, las vibraciones correspondientes son  $\nu\text{CH}$  aromático en  $3052\text{ cm}^{-1}$ , sobretonos de  $1800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{C=C}$  aromático en  $1468\text{ cm}^{-1}$  y el patrón de monosustitución en  $734$  y  $736\text{ cm}^{-1}$ .

### 3) RMN $^1\text{H}$ y RMN $^{13}\text{C}$

A pesar del paramagnetismo de la molécula, determinado por el momento magnético, fue posible caracterizar por RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$  este compuesto. Los efectos del centro paramagnético sobre las señales son casi nulas ya que no se encuentran modificaciones significativas sobre su desplazamiento químico ni sobre el ancho de las señales.

En el espectro de  $^{13}\text{C}$  (apéndice IV) es posible asignar las señales del grupo etoxi que aparecen en 15.84 y 58.88 ppm, así como el carbono de la imina que aparece en 170.46 ppm. Las señales más intensas se obtienen para los carbonos *orto*, *meta* y *para* de los grupos fenilo del contraión, sus desplazamientos son 136.96, 126.02 y 122.56 ppm respectivamente. Dada la dificultad de la obtención de los espectros de  $^{13}\text{C}$  y que el número de átomos de carbono del contraión es equivalente al total de carbonos del ligante, el resto de las señales es poco intensa, por estas razones no es posible su asignación.

Se obtuvo el espectro de RMN- $^1\text{H}$  (figura 4.7) en acetona como disolvente, mediante éste y complementando con la RMN-2D (experimento COSY), se realizó la asignación de los hidrógenos.

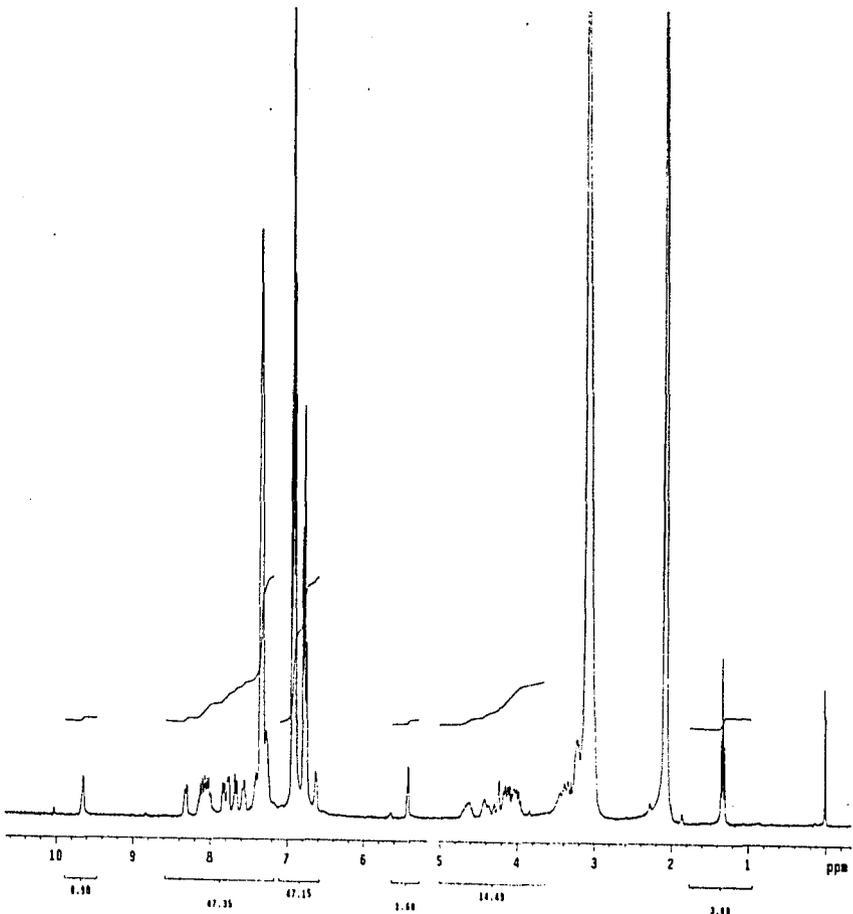


Figura 4.7. RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Fe}(\text{picric acid})](\text{BPh}_4)_2$  en acetona  
TMS como referencia.

Basándose en la figura 4.8, la asignación de los hidrógenos se resume en la tabla 4.16.

Desplazamiento químico (ppm)	Protón	Integración.
6.67(tfb)	H <sub>(p-B)</sub>	8
6.84(tfb)	H <sub>(m-B)</sub>	16
7.255(tfb)	H <sub>(o-B)</sub>	16
9.64	1	1
1.33	14, 15, 16	3
5.4	Q	1
6.67	22	1
8.4 - 7.2 *	Piridínicos 17-21 y 23-27	10
3.1 - 4.65	10, 11, 12, 13, 28, 4 y 5	7
3.0 - 3.5	2, 3, 6, 7, 8, 9	**

\* = Grupo de señales sin hidrógenos del tetrafenilborato. Q = Hidrógeno quiral. p-B = para al Boro, m-B = meta al Boro, o-B = orto al Boro. tfb = tetrafenilborato. \*\* = en esta región no se integró.

Tabla 4.16. Desplazamientos químicos en RMN-<sup>1</sup>H e integraciones para el compuesto [Fe(*pictrien*)](BΦ<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

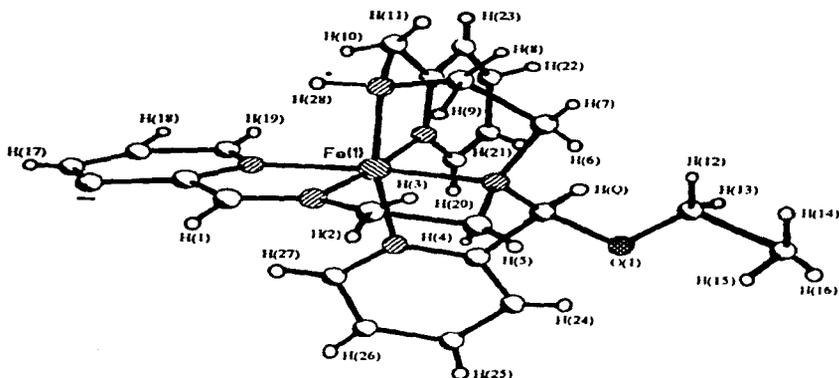


Figura 4.8 Numeración de los hidrógenos para el catión  $[\text{Fe}(\text{pictrien})]^{2+}$

Por medio del espectro COSY en la región de 6.5–8.8 ppm figura 4.9, se distinguen los acoplamientos de tres conjuntos de hidrógenos, que corresponde cada uno a una piridina diferente.

Los acoplamientos de las señales de 7.6, 7.7, 7.83 y 8.15 ppm, evidencian que estas señales corresponden a los hidrógenos de la primera piridina H(24), H(25), H(26) y H(27) (-----).

Con los mismos argumentos, las señales de 6.64, 7.3, 8.06 y 7.7 ppm corresponden a los hidrógenos H(20), H(21), H(22) y H(23) de una segunda piridina (-o-o-o-o-).

Por último, la señal en 8.34 ppm presenta un acoplamiento con la señal de 8.1 ppm, y esta a su vez se acopla con la señal en 7.44 ppm, esto implica que solo

hay tres tipos de hidrógenos y por lo tanto existe una piridina desprotonada, los hidrógenos correspondientes son H(17), H(18) y H(19) (—).

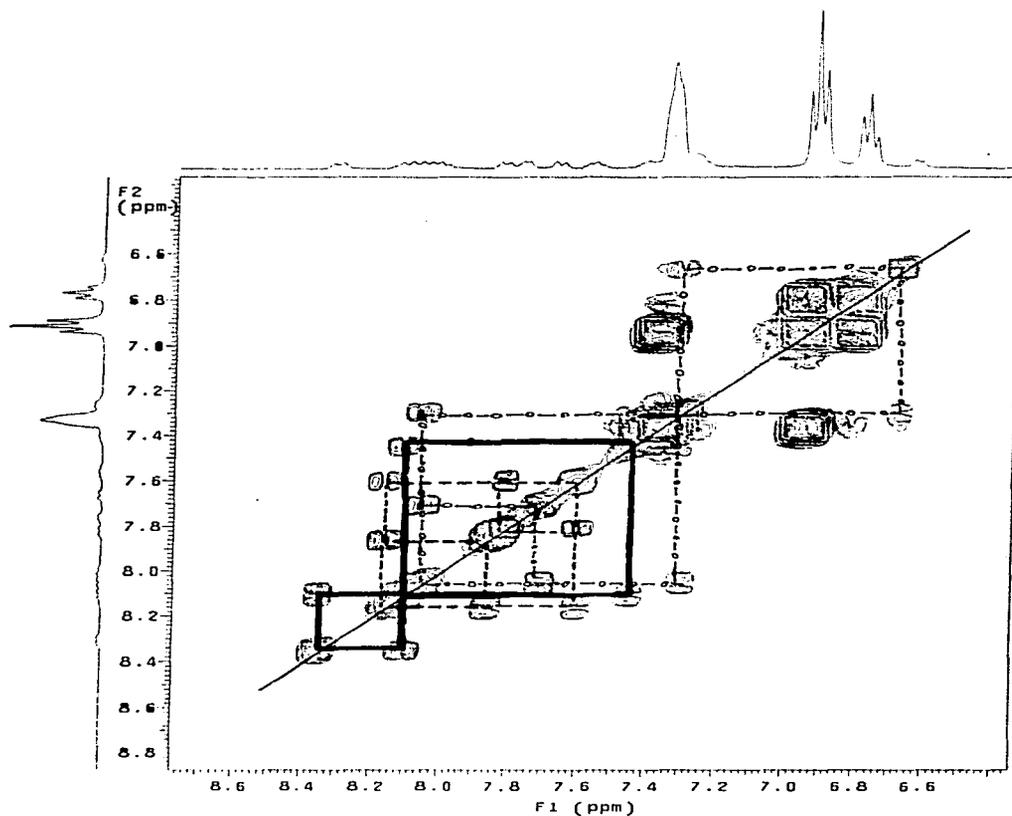


Figura 4.9. Espectro de RMN-2D, experimento COSY región 6.5-8.8 ppm.

En la región de 3.8–4.8 ppm del experimento COSY, figura 4.10, se observa que para las señales que integran para siete hidrógenos (ver tabla 4.16), es posible asignar cada uno de ellos.

Para la señal de 1.33 ppm asignada al grupo metilo del etóxido se determina un acoplamiento con las señales de 4.0 ppm y 4.18 ppm, debido a la vecindad con un centro quiral, los protones etilénicos del grupo etóxido se observan como diasterotópicos y por ello la forma y acoplamiento de esta señal.

La señal de 3.2 ppm asignada a los hidrógenos H(6) y H(7), presenta un acoplamiento con las señales de 3.4 y 3.5 ppm, que corresponden a H(8) y H(9) los cuales también presentan un efecto diasterotópico.

Tomando en cuenta el efecto antes mencionado y el desplazamiento químico de hidrógenos vecinos a una imina, la asignación para H(2) y H(3) corresponde a 4.45 ppm para H(4) y 4.65 ppm para H(5).

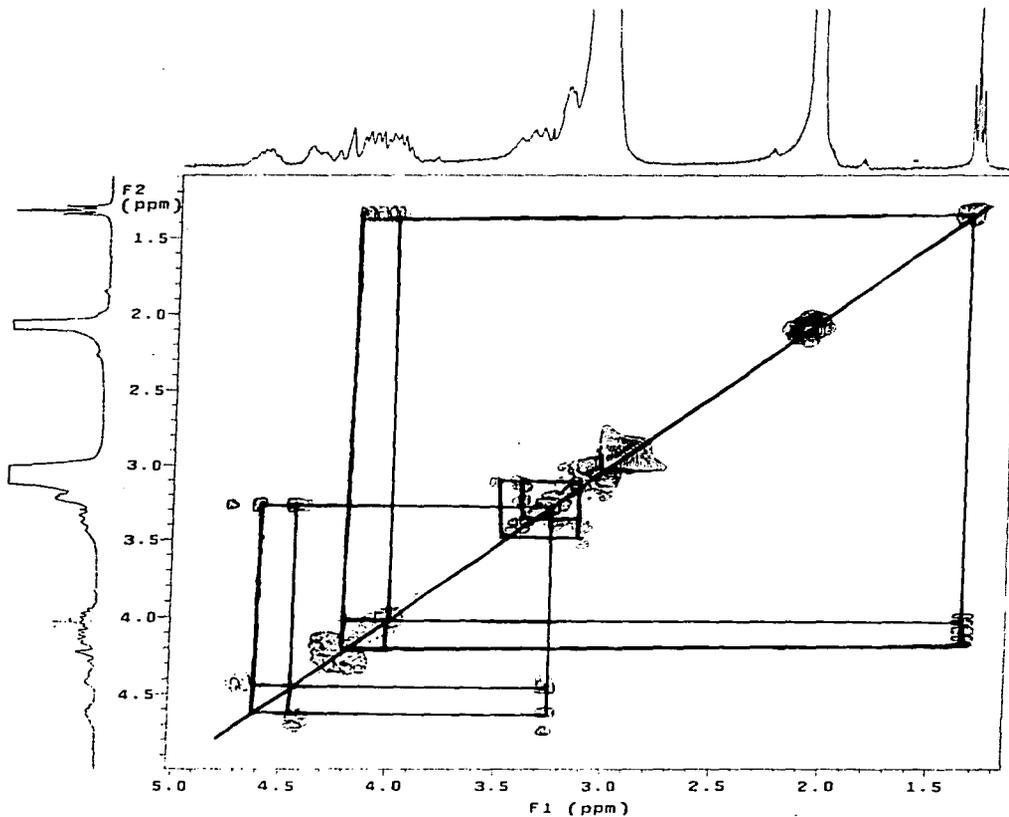


Figura 4.10. Espectro de RMN-2D, experimento COSY región 1-5 ppm.

Por medio del experimento HETCOR, no se observa la correlación heteronuclear para el catión  $[\text{Fe}(\text{pictrien})]^{2+}$  debido a que el tetrafenilborato, al contener 24 átomos de carbono, genera una respuesta elevada y no se aprecian las señales del  $[\text{Fe}(\text{pictrien})]^{2+}$ .

Un comentario adicional es que las señales en RMN-1H, se presentan más anchas por el efecto de la coordinación, y sin modificación notable en las constantes de acoplamiento.

Todos los espectros de RMN se encuentran en el apéndice IV y la interpretación y asignación de señales se hicieron según la literatura.<sup>25,26,29</sup>

#### **4) RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE).**

Las señales con valores de  $g$  de 2.1801 y 1.9960 que se observan en RPE concuerdan con valores esperados para un Fe(III) de bajo espín,<sup>30</sup> el cálculo se realizó según la literatura.<sup>31</sup> La señal con  $g = 4.2108$  corresponde a una especie de alto espín, considerando las distancias de enlace entre los nitrógenos, el ligante y el centro metálico (tabla 4.12), existen 2 nitrógenos enlazados a más de 2 Å, esto nos permite proponer un efecto de elongación de dichos enlaces, justificando así un probable cambio de espín en la molécula. Dada la alta sensibilidad del equipo de RPE, otra posible razón puede ser la existencia de alguna impureza.

#### **5) ESPECTROSCOPIA UV-VIS (REFLECTANCIA DIFUSA).**

El espectro de UV-Vis muestra dos máximos de absorción en 406 y 567 nm, este se muestra en el apéndice II.

### 6) MEDIDAS MAGNÉTICAS.

El momento magnético efectivo que se obtiene es de 2.69 MB, el valor corresponde a una especie con un electrón desapareado, siendo consistente para un compuesto de Fe (III) de bajo espín.<sup>27</sup>

### 7) MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD

La conductividad molar  $\Lambda$  es de 267 siemen  $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  en acetona, que corresponde a un electrolito (2:1). Adicionalmente se realizaron las mediciones con la sal sódica del contraión para evaluar el efecto en la conductividad del tamaño de este, los valores obtenidos son muy similares a los que se esperan para el tipo de electrolito y por tanto se descarta la posibilidad de dicho efecto.

### 8) ANÁLISIS ELEMENTAL.

El análisis elemental obtenido (tabla 4.17) es congruente con la estructura de rayos-X y con la fórmula mínima propuesta:  $[\text{Fe}(\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5))_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}(\text{pictrien})](\text{B}\Phi_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

	% C	% N	% H
Calculado	75.21	7.31	6.57
Experimental	74.87	7.50	6.13

Tabla 4.17. Análisis elemental del compuesto  $[\text{Fe}(\text{pictrien})](\text{B}\Phi_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 9) ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

Mediante el espectro de masas en FAB(-) se determinó el ion molecular del compuesto (figura 4.11a), este valor confirma la masa molecular propuesta por difracción de rayos-X, la masa molecular obtenida es 111 g/mol, sin considerar

las moléculas de agua. En el experimento de FAB(+) (figura 4.11b) se localiza una señal en  $(m/e) = 793$  que corresponde al fragmento  $[\text{Fe}(\text{pictrien})](\text{B}\Phi_4)^+$ , y una en 473 que corresponde al fragmento  $[\text{Fe}(\text{pictrien})]^+$ .

Las señales con valores mayores a 1111( $m/e$ ) en FAB(-) pueden corresponder a una posible isomerización o reacciones entre el ion molecular y fragmentos de la descomposición.

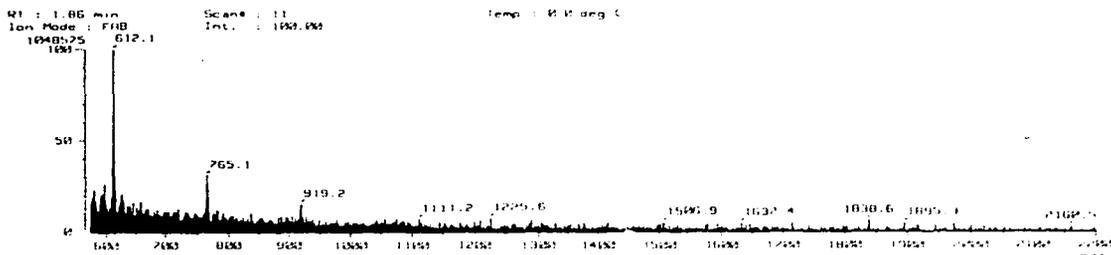


Figura 4.11(a) Espectrometría de masas. Experimento FAB(-) del compuesto  $[\text{Fe}(\text{pictrien})](\text{B}\Phi_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

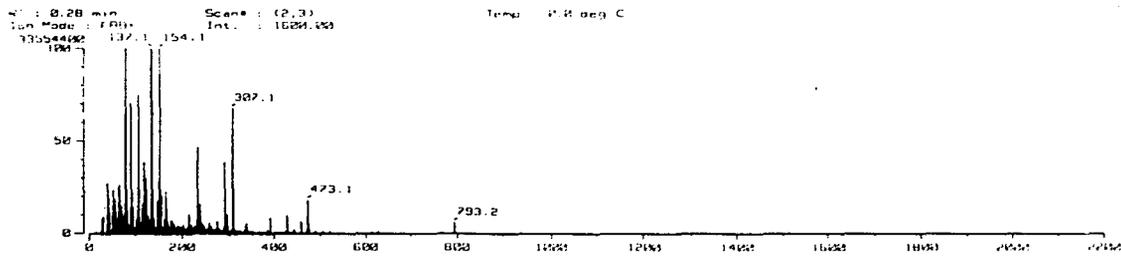


Figura 4.11(b) Espectrometría de masas. Experimento FAB(+) del compuesto  $[\text{Fe}(\text{pictrien})](\text{B}\Phi_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## 10) EVALUACIÓN DE LA AFINIDAD DEL LIGANTE DMSO EN UN COMPUESTO $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^{3+}$ .

Con todas las evidencias antes expuestas, el ligante DMSO no tiene afinidad por la sexta posición y por lo tanto no tiene la capacidad de estabilizar compuestos  $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^{3+}$ . Para justificar esto podemos proponer el siguiente mecanismo de reacción que se muestra en el esquema 4.2. La parte I de este muestra la formación de una imina, esta se lleva mediante una reducción de Fe (III) a Fe (II) por efecto de la donación de un electrón de una amina del *picdien*. Posteriormente, el Fe (II) dona un electrón hacia el grupo etoxi representado por OR, esto ocasiona una carga positiva sobre el nitrógeno y vuelve más ácido al hidrógeno del carbono adyacente, formándose así la imina, después, el Fe (II) se oxida nuevamente al momento de coordinarse otra molécula de etóxido para, finalmente, obtener un dímero al combinarse dos moléculas del compuesto de coordinación que tiene la imina en su estructura.

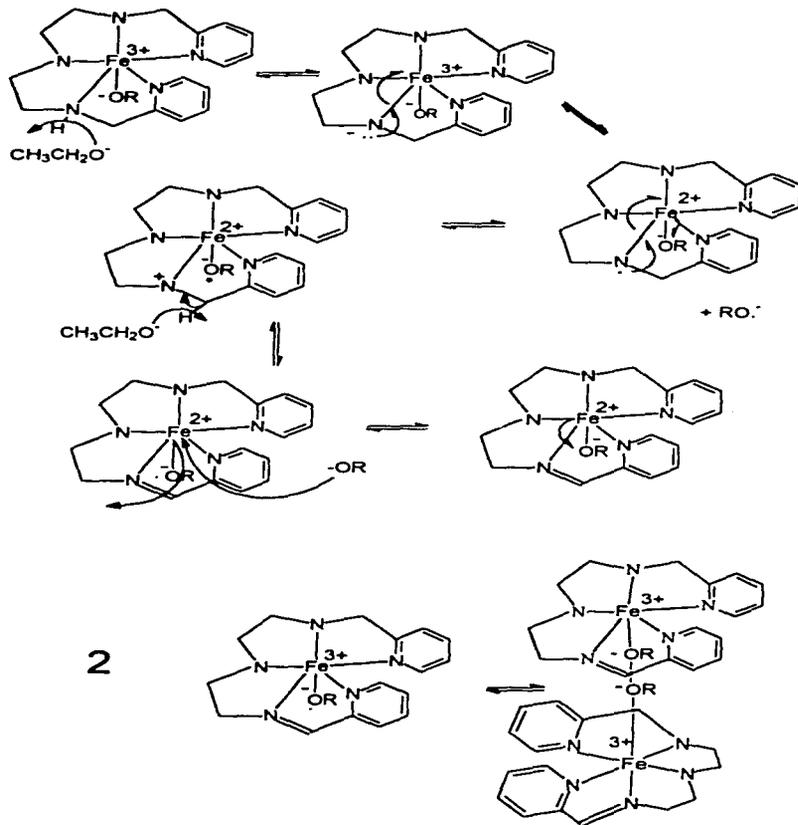
La parte II representa la hidrólisis de una imina del dímero, esta hidrólisis tiene como consecuencia la formación de un carbocatión, el cual por medio de un ataque nucleofílico intramolecular sufre un rearrreglo para obtener el producto de reacción  $\text{Fe}(\text{pictrien})(\text{B}\Phi_4)_2$ .

Como todo mecanismo debe ser justificado, el aquí expuesto no es la excepción por lo que deben realizarse estudios cinéticos, electroquímicos y otros que puedan evidenciarlo.

Probablemente el etóxido tiene una mayor afinidad por esa sexta posición porque al estar en mayor concentración puede desplazar al DMSO. Otra posible explicación es que en la molécula de DMSO la diferencia de electronegatividades es menor (S-O) que el caso del etoxi (C-O), lo cual puede

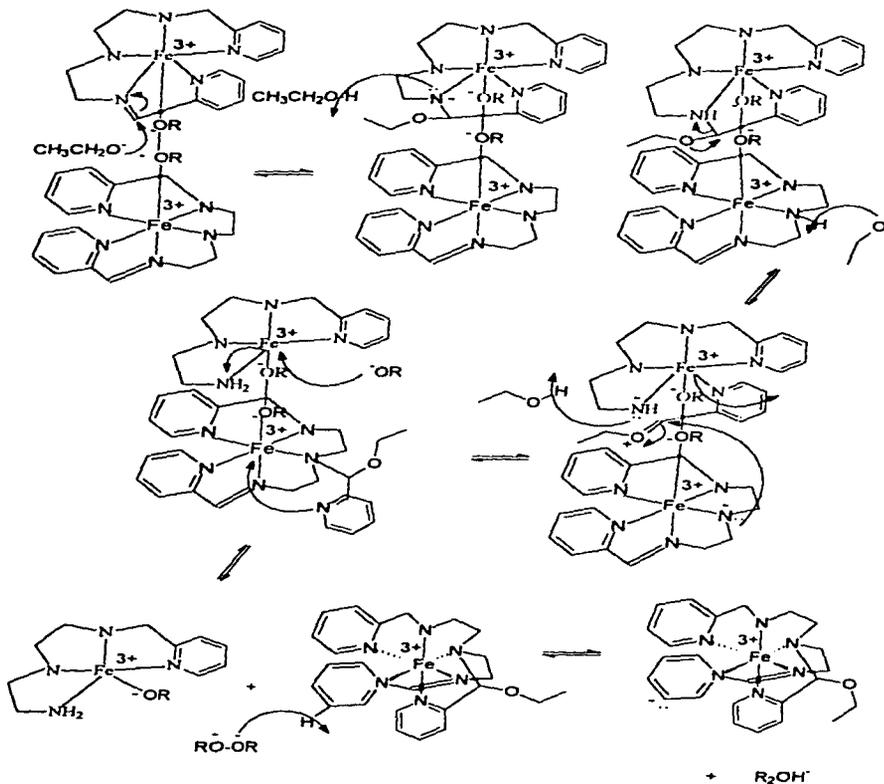
repercutir en una mayor donación del par electrónico en el caso del etoxi y por consiguiente una mayor estabilidad.

El mecanismo propuesto para la formación del compuesto  $[\text{Fe}(\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_5)(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO})](\text{B}\Phi_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se puede estudiar posteriormente mediante estudios cinéticos y electroquímicos a pH controlado, en medios acuosos y no acuosos.



2

Esquema 4.2. Mecanismo de reacción probable para la formación de  $[Fe(pictrien)]^{2+}$  (parte I).



Esquema 4.2. Mecanismo de reacción probable para la formación de  $[Fe(pictrien)]^{2+}$  (parte II).

### 4.3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS (1,9-BIS(2-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONANO) X<sup>-</sup> HIERRO(III), [Fe(*picdien*)X]<sup>2+</sup><sub>n</sub> = 1.

La caracterización se realizó de manera similar que en el compuesto [Fe(*pictrien*)](BΦ<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O. Todos los espectros de IR, UV-Vis, y RPE, se encuentran en los apéndices I, II y III. Cada una de las técnicas usadas dan una evidencia para los productos de reacción propuestos, para los que se propone una posible explicación de la formación basada en las características de los ligantes X<sup>-</sup>. Los ligantes usados son fenolato, benzoato, fluoruro y cianuro

#### 1) ESPECTROSCOPIA IR.

Dada la alta reactividad del sistema hierro-*picdien* en etanol, se tomó como base el compuesto [Fe(*pictrien*)](BΦ<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O para caracterizar los compuestos de coordinación obtenidos en las síntesis con los ligantes X<sup>-</sup>. Mediante la espectroscopía IR, podemos asignar las principales frecuencias de vibración, las cuales se resumen en las tablas 4.18 y 4.19, que corresponden a vibraciones de los cationes y del anión tetrafenilborato respectivamente.

Síntesis	vNH Coord.	vCH Φ	vCH <sub>2</sub>	vC-O	Rocking CH <sub>2</sub>	Otras vibraciones
SFPCN.01	3240	1602	2982	1088, 1114	844	2082 vCN <sup>-</sup> (iónico)
SFPF.01	3242	1604	2982	1090, 1114	846	
SFPFEN.01	3240	1604	3052	1032, 1050 coord.	846	612,740 msΦ
SFPBENZ.01	3240	1602	2982	1400	844	1540 vC=O Coord.

msΦ = patrón de monosustitución de aromático.

Tabla 4.18. Bandas principales de absorción en el IR (cm<sup>-1</sup>) de los compuestos de coordinación correspondientes al catión.

Síntesis	$\nu\text{CH } \phi$	Sobretonos	$\nu\text{C}=\text{C } \phi$	Mono sust. $\phi$
<b>SFPCN.01</b>	3052	1800-2000	1476	734, 706
<b>SFPF.01</b>	3052	1800-2000	1478	734, 704
<b>SFPFEN.01</b>	3052	1800-2000	1478	734, 706
<b>SFPBENZ.01</b>	3052	1800-2000	1478	734, 704

Tabla 4.19. Bandas principales de absorción en el IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) del tetrafenilborato presente en los compuestos de coordinación.

Apoyados en la literatura<sup>25,26</sup> y realizando un análisis es posible identificar algunos grupos funcionales mencionados en las tablas 4.17 y 4.18.

En el espectro de IR del compuesto SFPFEN.01, la banda de la vibración  $\nu\text{C}=\text{C}$  del anillo aromático no se observa claramente, pero las bandas en  $612 \text{ cm}^{-1}$  y  $740 \text{ cm}^{-1}$  sugieren un aromático monosustituido, diferente al tetrafenilborato o la piridina, las bandas en  $1030 \text{ cm}^{-1}$  y  $1050 \text{ cm}^{-1}$  se asignan a la vibración C-O coordinado.

Se puede observar que si hubo una coordinación del ligante  $\text{X}^-$  en el benzoato para el compuesto designado con la clave SFPBENZ.01.

Si comparamos los espectros de IR de los compuestos SFPF.01 y SFPCN.01 del espectro de  $[\text{Fe}(\text{pictrien})](\text{B}\Phi_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  encontramos que existe gran similitud. El patrón de bandas en  $1088 \text{ cm}^{-1}$  y  $1114 \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto SFPCN.01 y  $1090$  y  $1114 \text{ cm}^{-1}$  para el SFPF.01, están presentes en el  $[\text{Fe}(\text{pictrien})](\text{B}\Phi_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , lo cual nos sugiere estructuras muy parecidas. Por otro lado no descartamos la posibilidad de mezclas en los productos, sin embargo proponemos que las señales corresponden al componente mayoritario.

## 2) RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE).

Se obtuvieron los espectros de RPE de estos compuestos. Los resultados de los valores de  $g$  se muestran en la tabla 4.20.

SÍNTESIS	$g(1)$	$g(2)$
SFPCN.01	nd	nd
SFPF.01	-	2.1062
SFPFEN.01	-	2.01
SFPBENZ.01	4.2147	1.9978
(nd = no se determinó)		

Tabla 4.20. Valores de  $g$  calculados para los compuestos con el ligante X.

En todos los compuestos se encuentran valores de  $g$  muy similares que corresponden a una especie paramagnética como es el Fe (III) de bajo espín. Si observamos los espectros, estos parecen ser todos diferentes, sin embargo, esto puede deberse, ya sea a que algunos se encuentran magnéticamente concentrados o a impurezas de los productos de reacción.

Para todos los compuestos que presentan una señal con valor de  $g$  cercana a 4.2 que de acuerdo con la literatura se asigna a un hierro de alto espín, puede justificarse si se considera la elongación de los enlaces Fe-N, lo cual favorece el cambio de espín.

### 3) ESPECTROSCOPIA UV-VIS ( REFLECTANCIA DIFUSA).

Haciendo una comparación entre los valores de longitudes de onda de máxima absorción (tabla 4.21) de los compuestos con las claves SFPF.01 y SFPCN.01, presentan 2 transiciones en longitudes de onda muy similares y parecidas al compuesto de referencia, esto sugiere que tienen la misma geometría, el compuesto con la clave SFPCN.01 presenta una transición adicional debido a una posible impureza. El desplazamiento de  $\lambda_{\text{max}1}$  en el compuesto SFPF.01 con respecto a la referencia y los demás, nos permite pensar en la diferencia de la naturaleza de los átomos que están coordinados al centro metálico.

Tomando en cuenta los argumentos que han sido expuestos anteriormente, el compuesto con la clave SFPBENZ.01 presenta una geometría octaédrica y un desplazamiento de  $\lambda_{\text{max}2}$  consecuencia de un grupo carboxilo coordinado.

SÍNTESIS	$\lambda_{\text{max}1}$	$\lambda_{\text{max}2}$	$\lambda_{\text{max}3}$
SFPCN.01	387	573	598
SFPF.01	400	570	-
SFPFEN.01	377	499	591
SFPBENZ.1	401	585	-

Tabla 4.21. Longitudes de onda de absorción máxima los compuestos de las síntesis X'.

La forma del espectro del compuesto con la clave SFPFEN.01 ( apéndice II), así como sus longitudes de onda máxima difieren de los otros compuestos.

#### 4) MEDIDAS MAGNÉTICAS Y CONDUCTIVIDAD.

Como parte de la caracterización se realizaron medidas magnéticas y de conductividad para todos los compuestos, obteniendo un valor que corresponde a un electrón desapareado en todos los casos, el tipo de electrolito depende de cada compuesto (Tabla 4.22).

SÍNTESIS	$\mu_{\text{ef}}$ (MB)	$\Lambda$ molar (siemen $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ )	Tipo de electrolito
<b>SFPCN.01</b>	nd	nd	nd
<b>SFPF.01</b>	2.17	215.6	(2:1)
<b>SFPFEN.01</b>	-	insoluble	-
<b>SFPBENZ.01</b>	2.22	121.9	(1:1)
nd = no se determinó			

Tabla 4.22. Valores de  $\mu_{\text{ef}}$  y  $\Lambda$  molar de los compuestos obtenidos.

Los resultados de conductividad para el compuesto SFPCN.01 no se determinaron debido al bajo rendimiento de reacción.

#### 5) ANÁLISIS ELEMENTAL.

Con base en los argumentos antes expuestos y los resultados del análisis elemental (tabla 4.23), podemos hacer una suposición acerca de las posibles fórmulas de los compuestos mayoritarios en la síntesis realizadas.

Dado que algunos valores experimentales no concuerdan del todo con los calculados, se sugiere la presencia de impurezas.

SINTESIS	% C exp./calc.	%N exp./calc.	%H exp./calc.	Fórmula
SFPCN.01	nd	nd	nd	nd
SFPF.01	79.98/ 75.21	7.45/ 7.13	7.31/ 6.57	[Fe(C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> N <sub>6</sub> O)][(BΦ <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O
SFPFEN.01	47.23/-	6.01/-	4.52/-	*
SFPBENZ.01	70.3/ 72.22	6.91/ 9.19	5.58/ 6.06	[Fe(C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>5</sub> )(C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )](BΦ <sub>4</sub> )

nd = valor no determinado debido al bajo rendimiento  
 \* = con las evidencias descritas no se propone una fórmula

Tabla 4.23. Análisis elemental de los compuestos [Fe(*picdien*)X]<sup>2+</sup>.

Con todas las evidencias expuestas, los compuestos con las claves SFPF.01 y SFPBENZ.01 corresponden a [Fe(*pictrien*)](BΦ<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O y [Fe(*pictrien*)benz](BΦ<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en el cual benz = benzoato.

La separación de los productos de reacción seguida de una adecuada caracterización por espectrometría de masas y de ser posible RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, confirmaría las fórmulas propuestas

#### 6) EVALUACIÓN DE LA AFINIDAD DE UN LIGANTE X<sup>-</sup> EN UN COMPUESTO [Fe(*picdien*)X]<sup>2+</sup>.

Realizando una comparación entre los diferentes espectros obtenidos es posible proponer que los ligantes X<sup>-</sup> pueden ocupar la sexta posición si se trata de grupos aromáticos que contengan átomos de oxígeno disponibles para coordinarse al hierro, tal es el caso del fenolato y el benzoato. Los parámetros que favorecen la coordinación son el factor estérico y el electrónico. Los espectros de IR del SFPD.P4.04, SFPF.01 y SFPCN.01 presentan grandes similitudes, aunque el último compuesto muestra una menor resolución en sus

bandas, lo cual se confirma con las diferencias que se observan en el espectro electrónico. En el mecanismo propuesto para el compuesto  $[\text{Fe}(\text{pictrien})(\text{B}\Phi_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , en el primer paso la sexta posición es bloqueada evitando la formación de la imina y por consecuencia el rearrreglo del ligante *picdien* en su estructura.

#### 4.3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS (1,9-BIS(2-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONANO) $\text{X}^{2-}$ HIERRO(III), $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^+ \text{ n} = 2$ .

##### 1) ESPECTROSCOPIA IR.

Las principales bandas que presentan estos compuestos por espectroscopia IR se presentan a continuación en las tablas 4.24 y 4.25. En la primera tabla se muestran las vibraciones representativas de los ligantes coordinados al átomo de hierro que se presentan en la mayoría de los compuestos, en la segunda tablas se presentan las bandas características del contraión.

Síntesis	$\nu\text{NH}$ Coord.	$\nu\text{CH}$ $\phi$	$\nu\text{CH}_2$	rocking $\text{CH}_2$	Otras vibraciones
SFPOX.02	3242	1604	2982	846	1092, 1116 $\nu\text{C-O}$ 1542 $\nu\text{C-O coord.}$
SFPCO3.01	3242	1604	2998	846	1090 $\nu\text{C-O}$ 1156 $\nu\text{C-O coord.}$
SFPS04.01	3240	1604	2930	846	1090 $\nu\text{C-O}$ 1156 $\nu\text{C-O coord.,}$
SFPDCR.01	3242	1604	2982	846	1092, 1116, $\nu\text{C-O}$ 1250 $\nu\text{C-O coord.}$
SFPSAL.01	3240	1602 intensa	2998	836	1450, $\nu\text{C=C } \phi$ 1510 $\nu\text{C-O}$

Tabla 4.24. Bandas principales de absorción en el IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos de coordinación para el catión con ligantes  $\text{X}^{2-}$ .

Síntesis	$\nu\text{CH } \phi$	sobretonos	$\nu\text{C=C } \Phi$	mono sust. $\Phi$
SFPOX.02	3052	1800-2000	1478	734, 704
SFPCO3.01	3054	1800-2000	1478	734, 706
SFPS04.01	3052	1800-2000	1478	734, 706
SFPDCR.01	3052	1800-2000	1478	734, 706
SFPSAL.01	3052	1800-2000	1478	734, 706

Tabla 4.25. Bandas principales de absorción en el IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) del tetrafenilborato presente en los compuestos de coordinación con el ligante  $\text{X}^{2-}$ .

Un patrón característico de señales se presenta en en 1116 y 1092  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a la vibración  $\nu(\text{C-O})$  del grupo etóxido, la señal en 1250  $\text{cm}^{-1}$  para el compuesto SFPDCR.01 sugiere al etóxido coordinado. Los espectros de

los compuestos SFPOX.02, SFPCO3.01 y SFPS04.01 son muy similares al compuesto  $[\text{Fe}(\text{pictrien})](\text{B}\Phi_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , una banda en  $1704 \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto SFPOX.02 se puede atribuir a la vibración  $\nu\text{C}=\text{O}$  de oxalato iónico que coprecipitó

El espectro que muestra diferencias significativas es el correspondiente al SFPSAL.01, en éste se observaron bandas intensas en la región de aromáticos y además la ausencia de las bandas en  $1190$  y  $1114 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2) RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE).

Todos los espectros que se obtienen presentan señales con valores de  $g$  cercanos a 2 y 4.2, correspondiendo el primero a un hierro (III) de bajo espín y el segundo a un hierro de alto espín, consecuencia de una elongación de los enlaces Fe-N que ocasiona una distorsión geométrica y modifica el estado de espín. Es decir, obtenemos una señal con valor de  $g$  cercano a 2.2 y otro cercano a 1.99 que corresponden a un hierro de bajo espín, como ha sido en el caso de todos los otros compuestos.

SÍNTESIS	$g(1)$	$g(2)$	Otros valores de $g$
SFPFOX.02	4.2111	2.2604	1.9962
SFPCO3.01	4.2097	2.1951	1.9955
SFPS04.01	4.2112	2.0224	-
SFPDCR.01	4.2111	2.0494	-
SFPSAL.01	4.1548	2.1961	-

Tabla 4.25. Valores de  $g$  calculados para los compuestos con el ligante  $\text{X}^{2-}$ .

### 3) ESPECTROSCOPIA UV-VIS (REFLECTANCIA DIFUSA).

El compuesto SFPSAL.01 presenta el mayor desplazamiento de los máximos con respecto a los demás que se presentan en la tabla 4.26. Este compuesto es el único de la tabla que presenta una transición en 380 nm, probablemente asociada al efecto de la coordinación del salicilato

Los resultados de la tabla 4.26 muestran que solo el compuesto SFPSAL.01 antes mencionado presenta tres máximos de absorción, cabe resaltar que los compuestos de las síntesis SFPFOX.02 y SFPDCR.01 tienen las mismas longitudes de onda de máxima absorción y de los compuestos SFPCO3.01 y SFPS04.01 difieren un poco, por lo antes descrito, se puede proponer un ambiente electrónico muy parecido entre estos compuestos.

SÍNTESIS	$\lambda_{max1}$	$\lambda_{max2}$	$\lambda_{max3}$
SFPFOX.2	401	570	-
SFPCO3.1	391	580	-
SFPS04.1	390	590	-
SFPDCR.1	401	570	-
SFPSAL.1	290	380	592

Tabla 4.26. Longitudes de onda de absorción máxima para los compuestos con ligantes X<sup>2-</sup>.

### 4) MEDIDAS MAGNÉTICAS Y CONDUCTIVIDAD.

Los resultados de  $\Lambda$  y  $\mu_{ef}$  se muestran en la tabla 4.27. Cuatro de los compuestos presentan un valor de  $\mu_{ef}$  que se aproxima al correspondiente a un electrón desapareado y para el compuesto SFPOX.02 la medida fue prácticamente cero, resultando aparentemente un compuesto diamagnético.

SÍNTESIS	$\mu_{ef}$ (MB)	$\Lambda$ molar (siemen $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ )	Tipo de electrolito
SFFOX.02	**	221.96	(2:1)
SFPCO3.01	2.35	153.16	(1:1)
SFPS04.01	2.25	172.90	(1:1)
SFPDCR.01	2.87	173.315	(1:1)
SFPSAL.01	3.55	124.30	(1:1)
**= compuesto diamagnético.			

Tabla 4.27. Valores de  $\mu_{ef}$  y  $\Lambda$  molar de los compuestos  $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^+$ 

### 5) ANÁLISIS ELEMENTAL.

Con base en todas las evidencias presentadas podemos proponer las siguientes fórmulas mínimas (tabla 4.28). Los resultados obtenidos experimentalmente con respecto a los valores calculados no difieren en un porcentaje mayor del 2%.

Síntesis	% C exp./calc.	%N exp./calc	%H exp./calc.	Fórmula probable.
SFPOX.02	75.80 / 75.21	7.32/ 7.31	6.24/ 6.57	[Fe(C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O)](BΦ <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O
SFPCO3.01	71.84 / 71.60	7.87/ 9.94	5.95/ 6.72	[Fe(C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O)](BΦ <sub>4</sub> )*
SFPS04.01	72.94 / 70.02	8.49/ 9.80	6.01/ 6.82	[Fe(C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O)](BΦ <sub>4</sub> )*
SFPDCR.01	69.70 / 68.74	7.16/ 9.62	5.71/ 6.69	[Fe(C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> N <sub>6</sub> O)(CH <sub>3</sub> CHO)] (BΦ <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH) 2H <sub>2</sub> O
SFPSAL.01	70.95 / 70.87	7.94/ 8.94	5.79/ 5.95	[Fe(C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> )(C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> )](BΦ <sub>4</sub> )
* = La basicidad del medio puede ocasionar una desprotonación del ligante				

Tabla 4.28. Análisis elemental de los compuestos obtenidos

La basicidad del medio y la coordinación con el hierro ocasionan que los nitrógenos puedan desprotonarse fácilmente y por eso en las fórmulas la carga del catión es menor, por la formación de un amiduro o la desprotonación de una piridina.

Gracias a la adecuada separación de los compuestos, como consecuencia de la probable existencia de subproductos de reacción, se consideran aceptables los valores de análisis elemental.

Las fórmulas propuestas para los cuatro primeros resultados se basan en las características que se muestran en los espectros de IR, UV-Vis y RPE. Del mismo modo, la diferencia importante que presentan los espectros del compuesto SFPSAL.01 permite confirmar la fórmula propuesta.

## 6) EVALUACIÓN DE LA AFINIDAD DE UN LIGANTE $X^{2-}$ EN UN COMPUESTO $[Fe(picdien)X]^+$ .

En resumen, dadas las características que presentan los cuatro primeros compuestos de la tabla 4.28 se infiere que los correspondientes ligantes  $X^{2-}$  no impiden la alta reactividad que muestra el sistema, obteniendo compuestos con estructuras similares al  $[Fe(pictrien)](B\Phi_4)_2 \cdot 2H_2O$ .

Un detalle importante sobre estos compuestos es el aspecto de los espectros de RPE, en ellos se observan dos señales, las cuales presentan intensidades relativas diferentes, en los casos extremos cuando se propone una coordinación del ligante  $X^{2-}$ , una de las señales es más intensa que la otra favoreciendo así un estado de espín diferente.

En el espectro de RPE del compuesto de la síntesis SFPSAL.01 se presenta una señal cercana a la que tiene un valor de  $g = 4.20$ , esto junto con los espectros de IR y UV-Vis refleja características muy diferentes, por lo que se propone la coordinación del salicilato. Lo anterior nos permite confirmar que una de las características más importantes del sustituyente X para que haya interacción con el ion metálico es que sea un compuesto aromático con átomos de oxígeno como donadores. El caso particular del compuesto de la síntesis del SFPDCR.01 se explica por la presencia del grupo nitro como desactivante.

## V. CONCLUSIONES

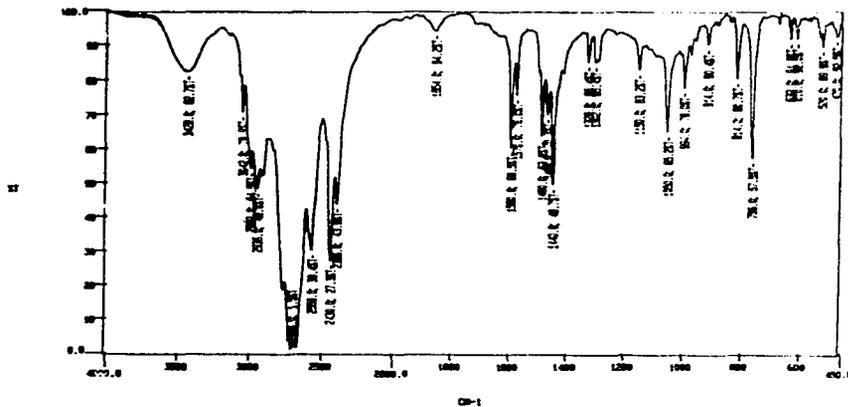
- Se aisló un nuevo compuesto de hierro(III), tetrafenilborato de 5(metil(etoxi-2-piridil)-1,9-bis(2-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno) hierro (III) dihidratado,  $[\text{Fe}(\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  del cual fue posible determinar su estructura.
- La presencia de una imina en la posición uno, así como la adición del grupo metil(etóxi- 2-piridil) en la posición cinco del nuevo ligante, permiten establecer la participación del hierro en la oxidación del *picdien*.
- El ligante X debe tener la característica de ser aromático con átomos de oxígeno que puedan ser donadores al enlace coordinado para poder ocupar la sexta posición en compuestos  $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{X}]^{(3-n)+}$ .

## VI. REFERENCIAS

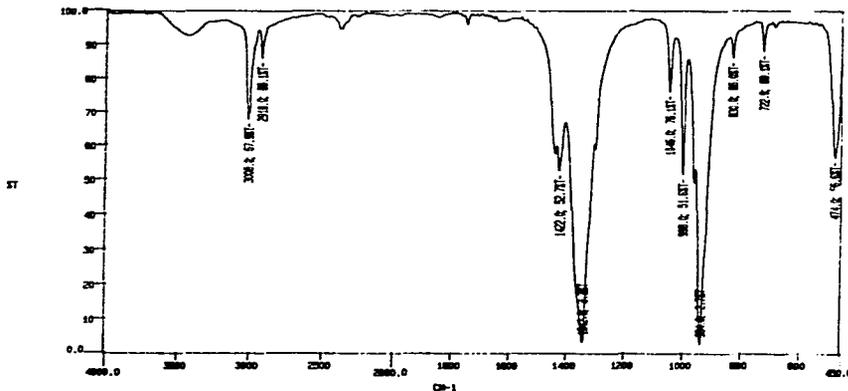
1. W.Hay Robert Bio-inorganic Chemistry Ellis Horwood N. Y. 1984
2. Sosa-Torres M:E, Ugalde-Saldivar V.M.; Rosales Hoz, M. J. y Toscano, R. A. *Acta Cryst.* C49, pp. 796-799 (1993).
3. Harris Wesley R, Ichiro Huse, Timmons James H. y Martell Arthur E. *Inorganic Chemistry*, Vol. 17, Num. 4, pp. 889-894 (1978).
4. Ramos De Lemos Araújo Humanes, Maria Madalena. *Tesis Doctoral* "Mecanismo de reacciones de hidrólisis de compuestos de cobalto(III) conteniendo un ligante pentanitrogenado". Lisboa (1984).
5. Ugalde Saldivar, Victor Manuel. *Informe de trabajo (Maestro en ciencias)* "Síntesis, estructura y reactividad del sistema  $[Cr(picdien)Cl]^{2+}$ " (1995).
6. Ahmed, E.; Chatterjee, C.; Cooksey, J.; Tobe, M. L.; Williams, G. y Humanes, M. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 645-654 (1989).
7. Ugalde-Saldivar, V. M.; Luna-Canut, M.A.; Toscano, R.; Rosales-Hoz, M.J.; Tobe, L.M. y Sosa-Torres, M. E.; *J.Chem. Soc. Dalton Trans.*; pp. 3629-3634 (1990).
8. Bombieri, G.; Forsellini, E., Del Pra, A. y Tobe, M.L.; *Inorg. Chim. Acta*; **51**, pp. 177-183 (1981).
9. Bombieri, G.; Forsellini, E., Del Pra, A. and Tobe, M.L y otros; *Inorg. Chim. Acta*; **75**, pp. 93-101 (1983)
10. Bombieri, G.; Forsellini, E., Del Pra, A. and Tobe, M.L. y Chatterjee, C.; *Inorg. Chim. Acta*; **68**, pp. 205-211 (1983).
11. Ugalde Saldivar, V. M.; Sosa Torres, M. y Tobe, M. L.; *Polyhedron*, Vol. **15**, No. 15, pp. 2573-2578 (1996).

12. Kerr, J. B.; Emory, S. De C.; Zenner, B.; *Method and systems for extraction oxygen employing electrocatalysis*; N.P. 5,017,274; May, 21, (1991).
13. Zenner, B. D.; Ciccone, J. P.; De Castro, E. S.; Dearduff, L. A.; Kerr, J. B.; *Polyalkylamine complexes for ligand extraction and generation.*; N.P. 4,959,135; Sep. 25, (1990).
14. Raleigh, C.J and Martell, A.E.; *Inorg. Chem.*; 24, pp. 142-148 (1985).
15. Ugalde Saldivar, V. M., Ortiz Frade Luis Antonio, Sosa-Torres M.E.. Por publicar.
16. Luna Canut, M. A. *Tesis de licenciatura*, Fac. de Química, UNAM (1987).
17. Cirigo-Landgrave, C. *Tesis de licenciatura*, Fac. de Química, UNAM (1991).
18. Méndez Ortiz, M. M. *Tesis de licenciatura*, Fac. de Química, UNAM (en proceso).
19. Ortiz Frade, L. A.; Ugalde Saldivar, V. M.; Méndez Ortiz, M. M.; Aguilar, M. y Sosa Torres, M. E. *Síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades ácido-base y redox del sistema hierro(III) con el ligante picdien*. XXXII Congreso Mexicano de Química, Guanajuato, Gto. Ago. 25-29 (1996).
20. Raleigh, C.J and Martell, A.E.; *Inorg. Chem*
21. Langford, C. H. y Chung, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* 90:16, pp. 4485-4486 (1968).
22. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3ª ed. John Wiley & Sons. NY (1978).
23. Torrens M.H. *Rev. Soc. Quim. Méx.* Vol 34 No.1 pp 35-39
24. *Handbook of chemistry and physics* 72<sup>nd</sup> edition 1991-1992.

25. Williams D. H. y Fleming, I. *Spectroscopic methods in organic chemistry*. 3ª ed. McGraw-Hill. Londres (1980).
26. Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J y Simon, W. *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*. Ed. Alhambra, S. A. Madrid (1980).
27. Greenwood, N. N. y Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press. Oxford (1990).
28. Angelici, R. J. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*. 2ª ed. W. B. Saunders Company. Philadelphia (1977).
29. Sanders, J. K. M. y Hunter, B. K. *Modern NMR Spectroscopy. A Guide for Chemists*. 2ª ed. Oxford University Press. Oxford (1993).
30. Drago, R. S. *Physical Methods in Chemistry*. Saunders College Publishing. Philadelphia (1977). Weil, J. A.; Bolton, J. R. y Wertz, J. E. *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*. John Wiley & Sons. NY (1994).
31. Weil, J. A.; Bolton, J. R. y Wertz, J. E. *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*. John Wiley & Sons. NY (1994).

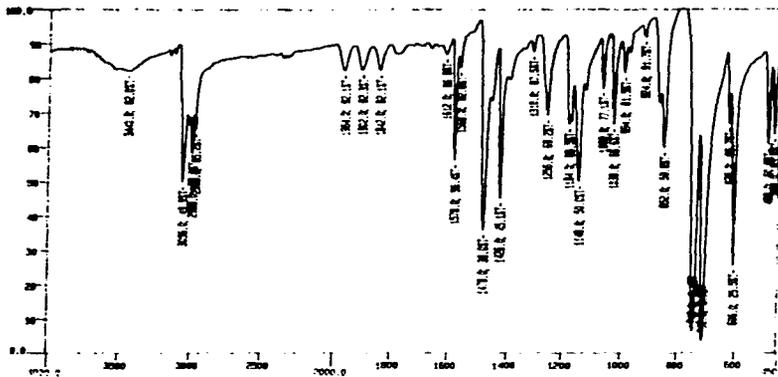


Espectro de IR del trichlorhidrato de *picdien*



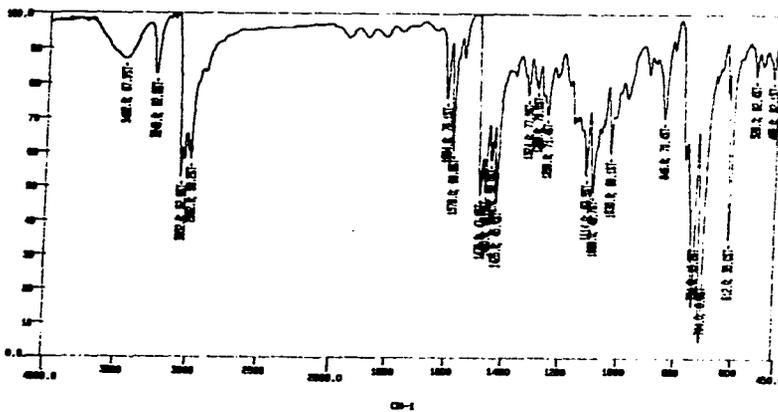
Espectro de IR de  $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$

57

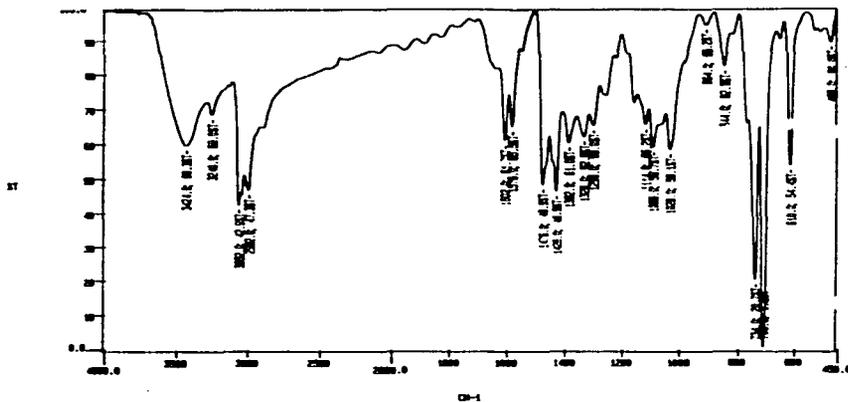


Espectro de IR del tetrafenilborato de sodio

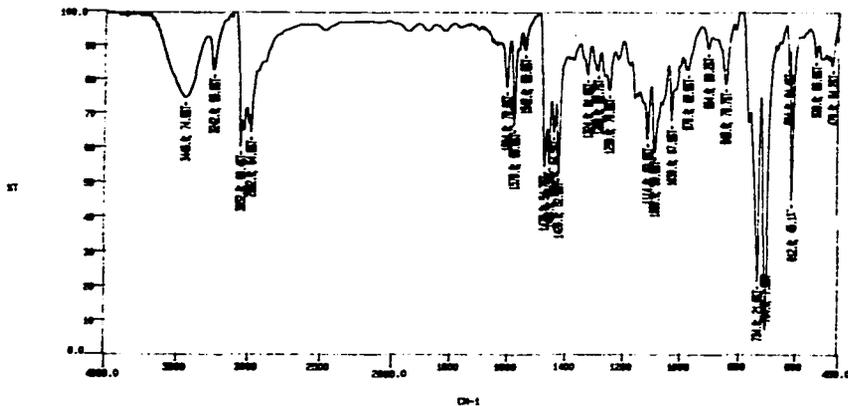
57



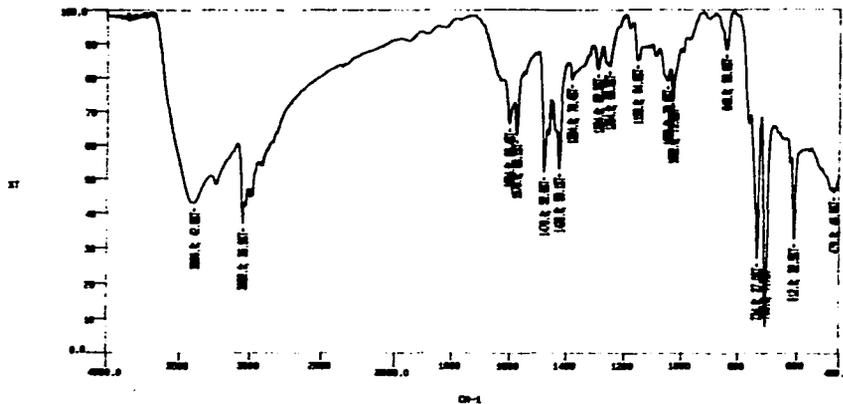
Espectro de IR del compuesto SFPD.P4.04



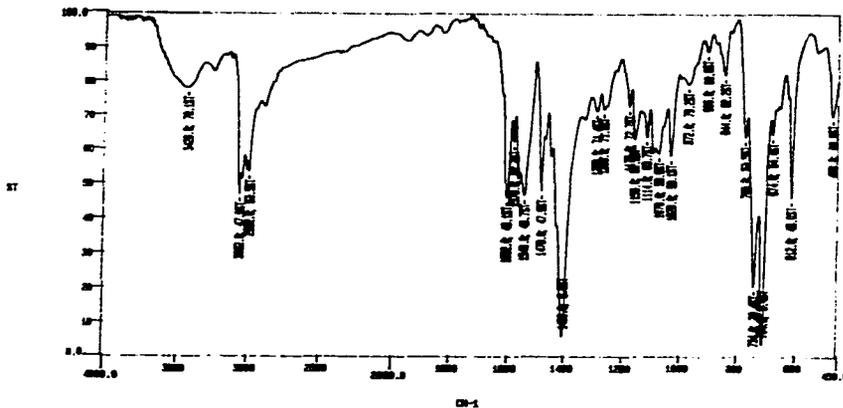
Espectro de IR del compuesto SFPCN.01



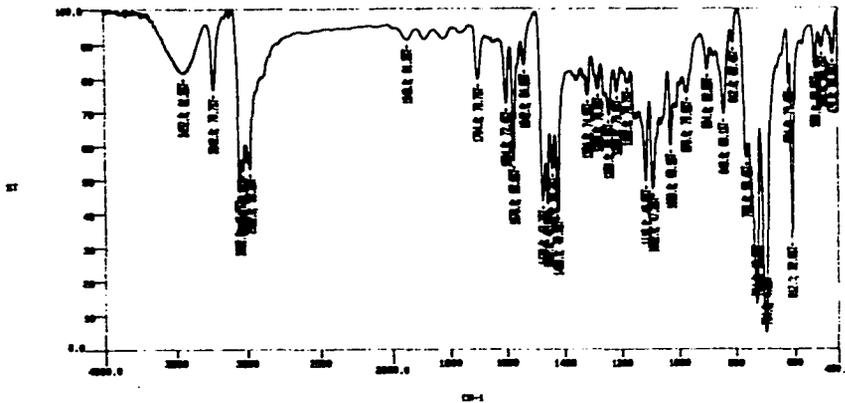
Espectro de IR del compuesto SFPF.01



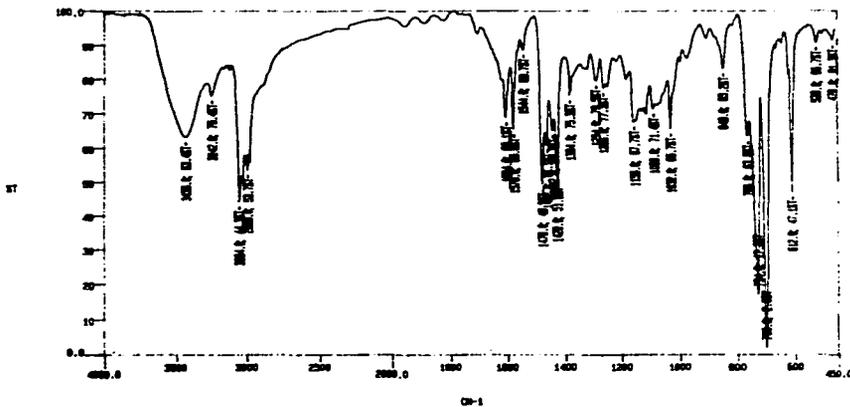
Espectro de IR del compuesto SFPFEN.01



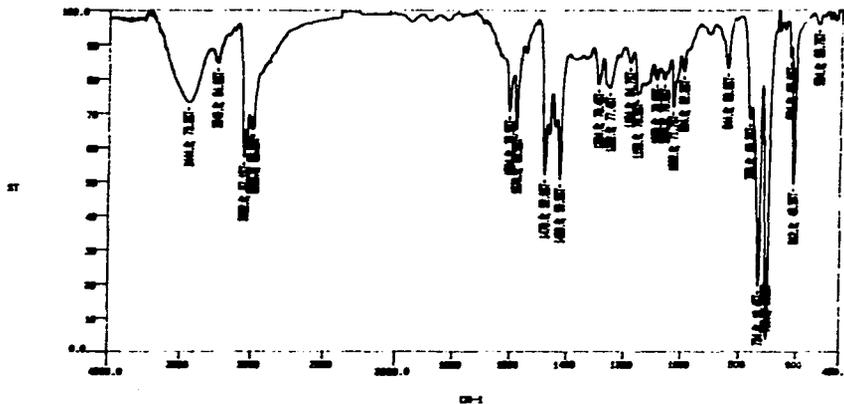
Espectro de IR del compuesto SFPBENZ.01



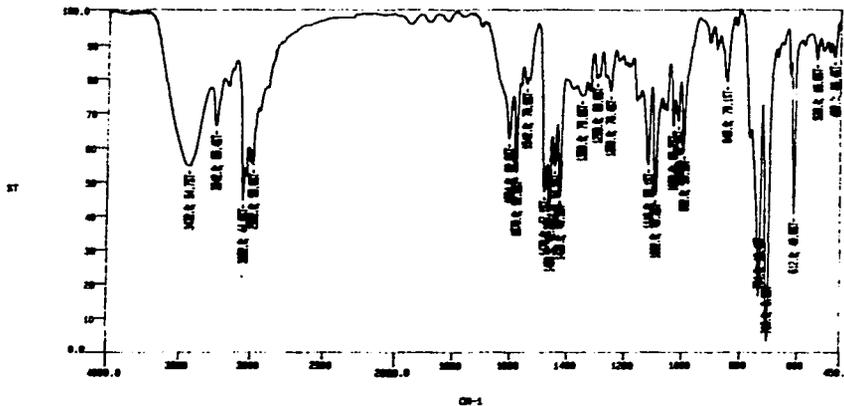
Espectro de IR del compuesto SFPOX.02



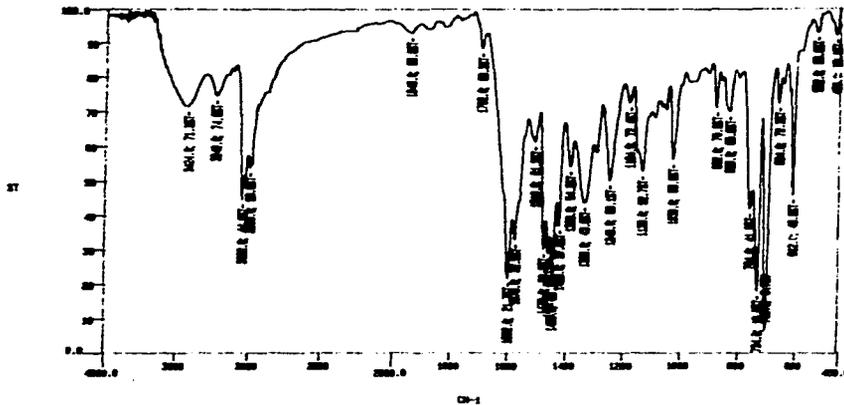
Espectro de IR del compuesto SFPCO3.01



Espectro de IR del compuesto SFPSO4.01

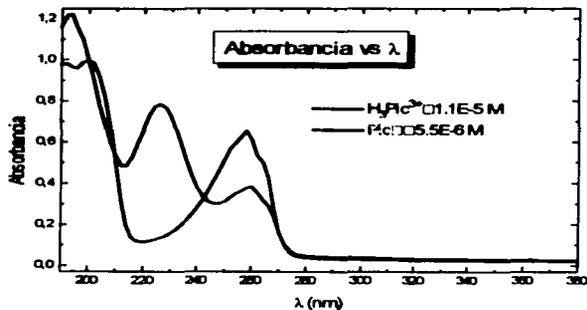


Espectro de IR del compuesto SFDICAR.01

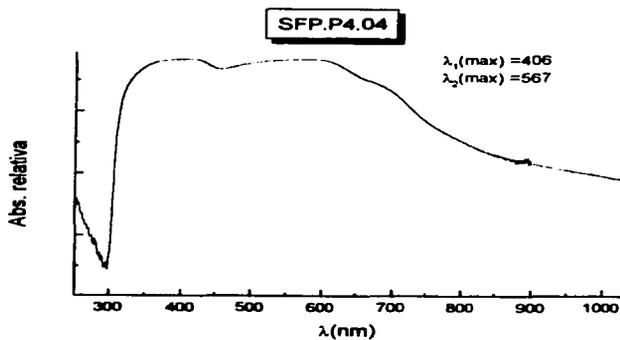


Espectro de IR del compuesto SFPSAL.01

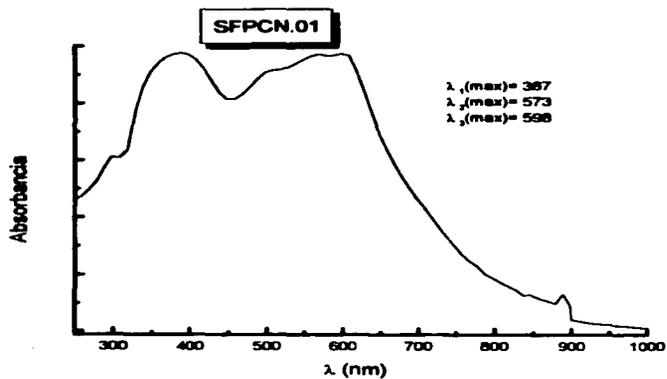
Espectro UV de Picdien y su triclóhidrato



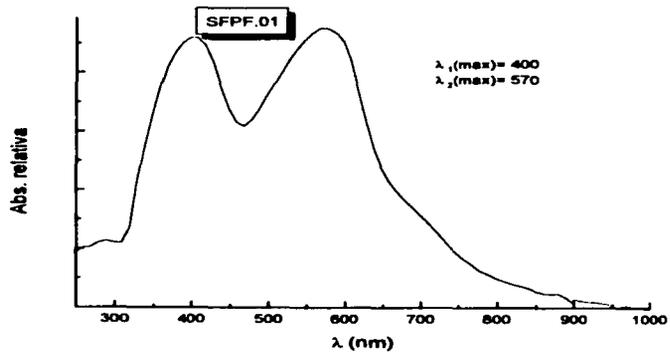
Espectro de ultravioleta- visible del *picdien* en su forma libre y en triclóhidrato.



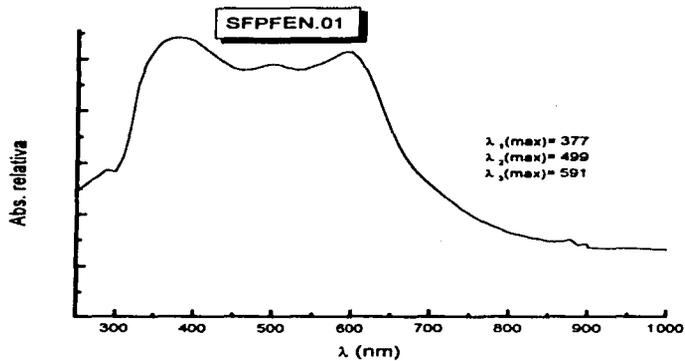
Espectro de ultravioleta- visible del compuesto SFPD.P4.04



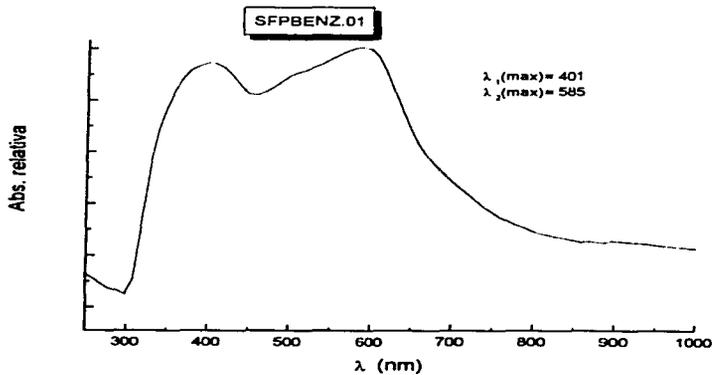
Espectro de ultravioleta- visible del compuesto SFCN.01



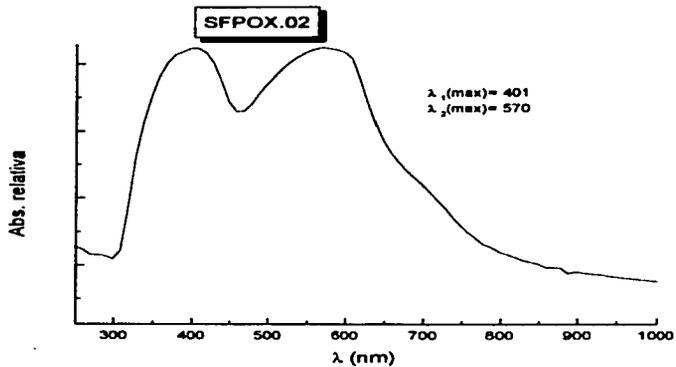
Espectro de ultravioleta- visible del compuesto SFPF.01



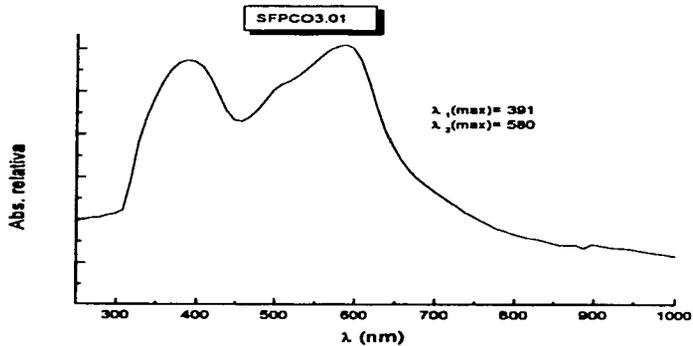
Espectro de ultravioleta- visible del compuesto SFPFEN.01



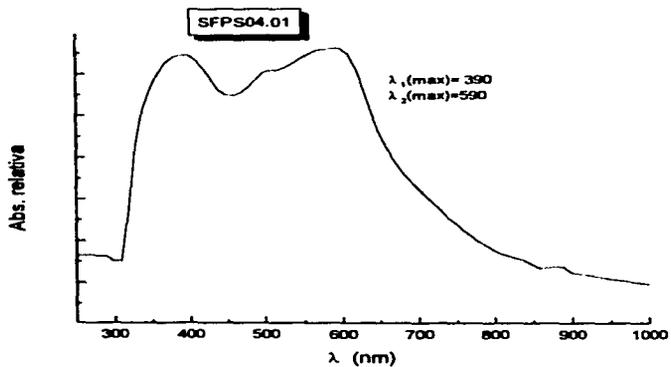
Espectro de ultravioleta- visible del compuesto SFPBENZ.01



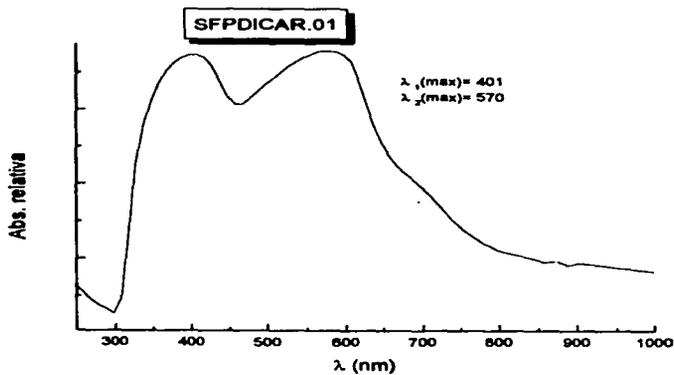
Espectro de ultravioleta- visible del compuesto SFPOX.02



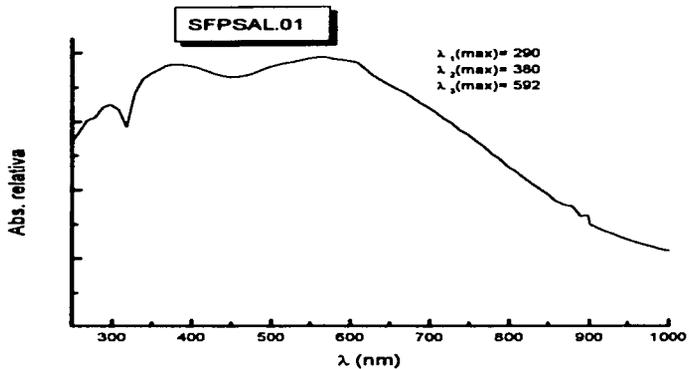
Espectro de ultravioleta- visible del compuesto SFPCO3.01



Espectro de ultravioleta- visible del compuesto SFPSO4.01



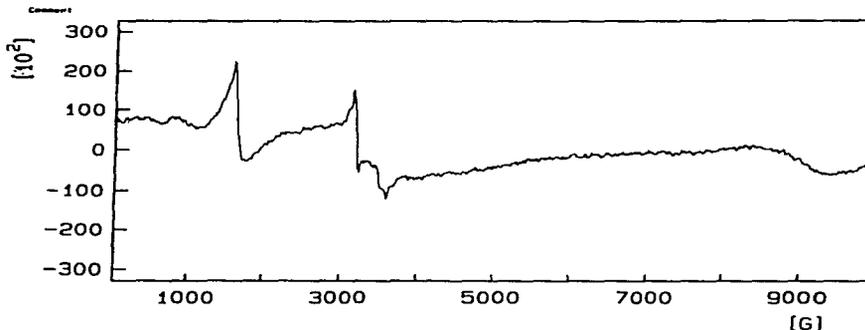
Espectro de ultravioleta- visible del compuesto SFPDICAR.01



Espectro de ultravioleta- visible del compuesto SFPSAL.01

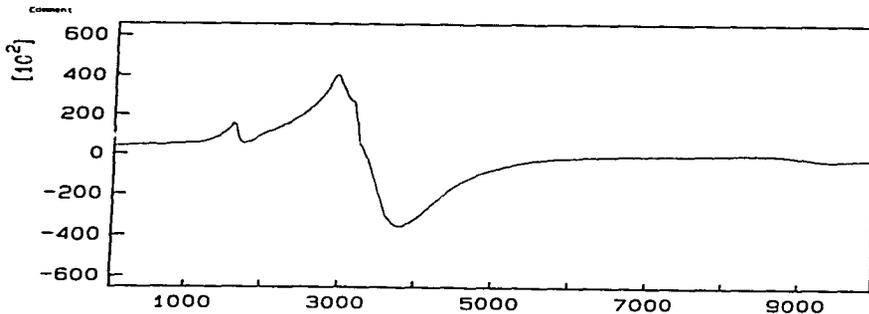
APÉNDICE III ESPETROS DE RPE

Receiver	Signal Channel	Field	Microproc
Receiver Gain 2.00e+05	Conversion 81.92 ms	Center Field 5000.00 G	Frequency 9.7780740 GHz
Phase 90.0 deg	Time Const 81.92 ms	Sweep Rate 9000.00 G	Power 8.32e-01 mW
Harmonic 1	Sweep Time 83.896 s	Resolution 1024 Points	
Mod Frequency 100.0000 MHz	Scale 15		
Mod Amplitude 10.484 G			



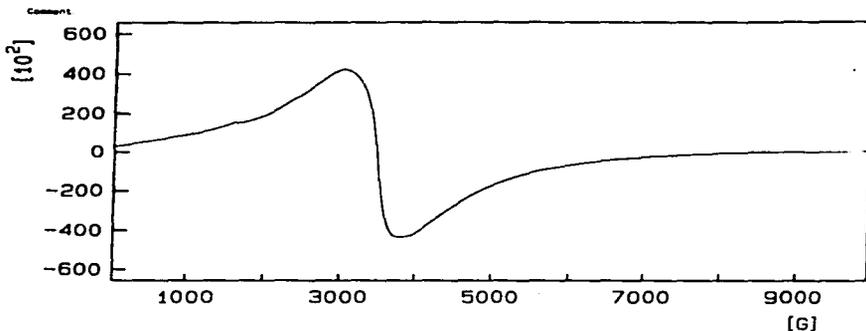
Espectro de RPE del compuesto SFPD.P4.04

Receiver	Signal Channel	Field	Microproc
Receiver Gain 8.00e+04	Conversion 81.92 ms	Center Field 5000.00 G	Frequency 9.7714870 GHz
Phase 90.0 deg	Time Const 81.92 ms	Sweep Rate 9000.00 G	Power 8.32e-01 mW
Harmonic 1	Sweep Time 83.896 s	Resolution 1024 Points	
Mod Frequency 100.0000 MHz	Scale 15		
Mod Amplitude 10.484 G			



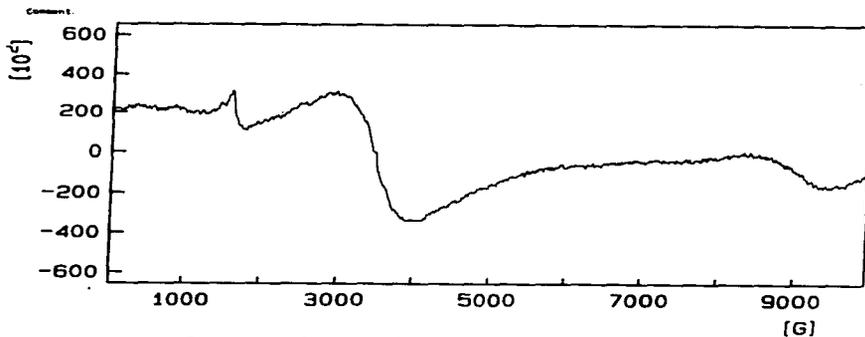
Espectro de RPE del compuesto SFPF.01

Receiver	Signal Channel	Field	Microwave
Receiver Gain 2.00e+04	Conversion 01 02 ms	Center Field 9000 00 G	Frequency 9 7834030 GHz
Phase 80 0 deg	Time Const 01 02 ms	Sweep Width 9000 00 G	Power 6 30e-01 mW
Harmonic 1	Sweep Time 03 00e 0	Resolution 1024 points	
Mod Frequency 100 0000 kHz	Scale 17		
Mod Amplitude 10 484 G			



Espectro de RPE del compuesto SFPFEN.01

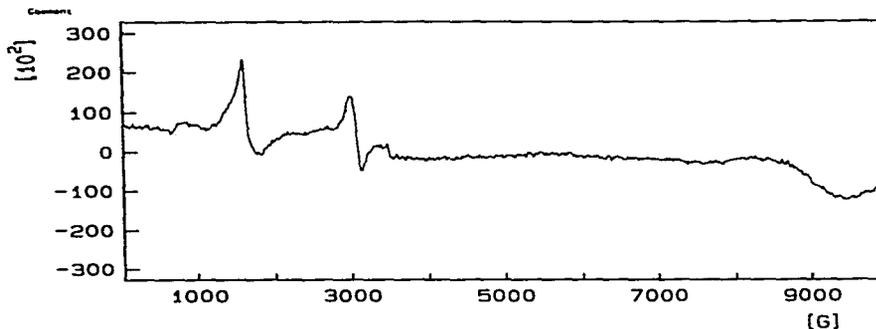
Receiver	Signal Channel	Field	Microwave
Receiver Gain 4.00e+05	Conversion 01 02 ms	Center Field 5000 00 G	Frequency 9 7897060 GHz
Phase 90 0 deg	Time Const 01 02 ms	Sweep Width 9000 00 G	Power 6 30e-01 mW
Harmonic 1	Sweep Time 03 00e 0	Resolution 1024 points	
Mod Frequency 100 0000 kHz	Scale 17		
Mod Amplitude 10 484 G			



Espectro de RPE del compuesto SFPBENZ.01

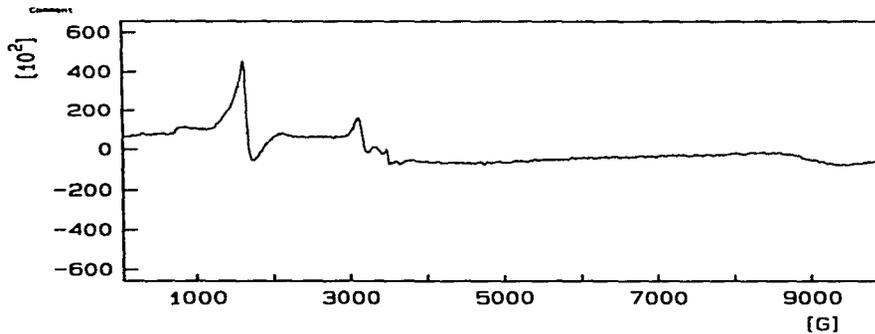
APÉNDICE III ESPETROS DE RPE

Receiver	Signal Channel	Field	micrometers
Receiver Gain 2.00e+03	Conversion 81.82 ms	Center Field 5000.00 G	Frequency 9.7765790 GHz
Phase 90.0 deg	Time Const 81.82 ms	Sweep Width 9500.00 G	Power 0.32e-01 mW
Magnetic 1	Sweep Time 63.636 s	Resolution 1824 points	
Mod Frequency 100.0000 MHz	Scale 10		
Mod Amplitude 14.781 G			



Espectro de RPE del compuesto SFPOX.02

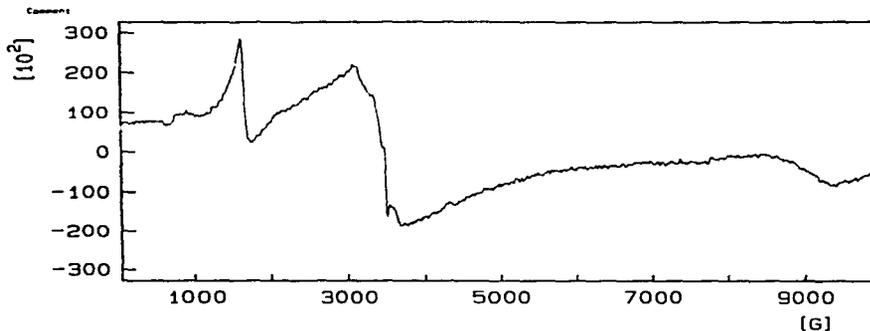
Receiver	Signal Channel	Field	micrometers
Receiver Gain 2.00e+03	Conversion 81.82 ms	Center Field 5000.00 G	Frequency 9.7754540 GHz
Phase 90.0 deg	Time Const 81.82 ms	Sweep Width 9500.00 G	Power 0.32e-01 mW
Magnetic 1	Sweep Time 63.636 s	Resolution 1824 points	
Mod Frequency 100.0000 MHz	Scale 17		
Mod Amplitude 10.456 G			



Espectro de RPE del compuesto SFPCO3.01

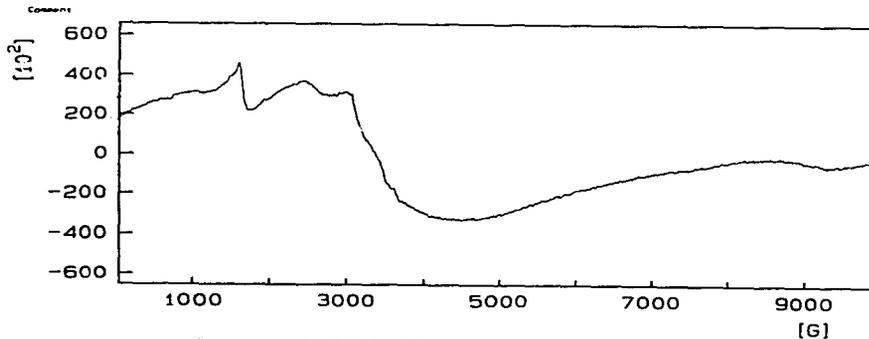
APÉNDICE III ESPETROS DE RPE

Receiver	Signal Channel	Field	MicroWave
Receiver Gain 2 00e+05	Conversion 81 82 mG	Center Field 5000 00 G	Frequency 9 7787390 GHz
Phase 90 0 deg	Time Constant 81 82 mG	Sweep Width 9900 00 G	Power 6 32e-01 mW
Magnetics 1	Sweep Time 83 890 0	Resolution 1024 points	
Mod Frequency 100 0000 kHz	Scale 10		
Mod Amplitude 10 00e 0			



Espectro de RPE del compuesto SFPSO4.01

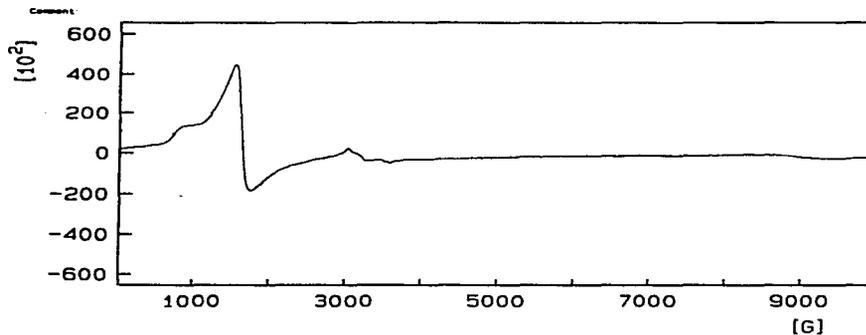
Receiver	Signal Channel	Field	MicroWave
Receiver Gain 2 00e+05	Conversion 81 82 mG	Center Field 5000 00 G	Frequency 9 7787390 GHz
Phase 90 0 deg	Time Constant 81 82 mG	Sweep Width 9900 00 G	Power 6 32e-01 mW
Magnetics 1	Sweep Time 83 890 0	Resolution 1024 points	
Mod Frequency 100 0000 kHz	Scale 10		
Mod Amplitude 10 00e 0			



Espectro de RPE del compuesto SFPDICAR.01

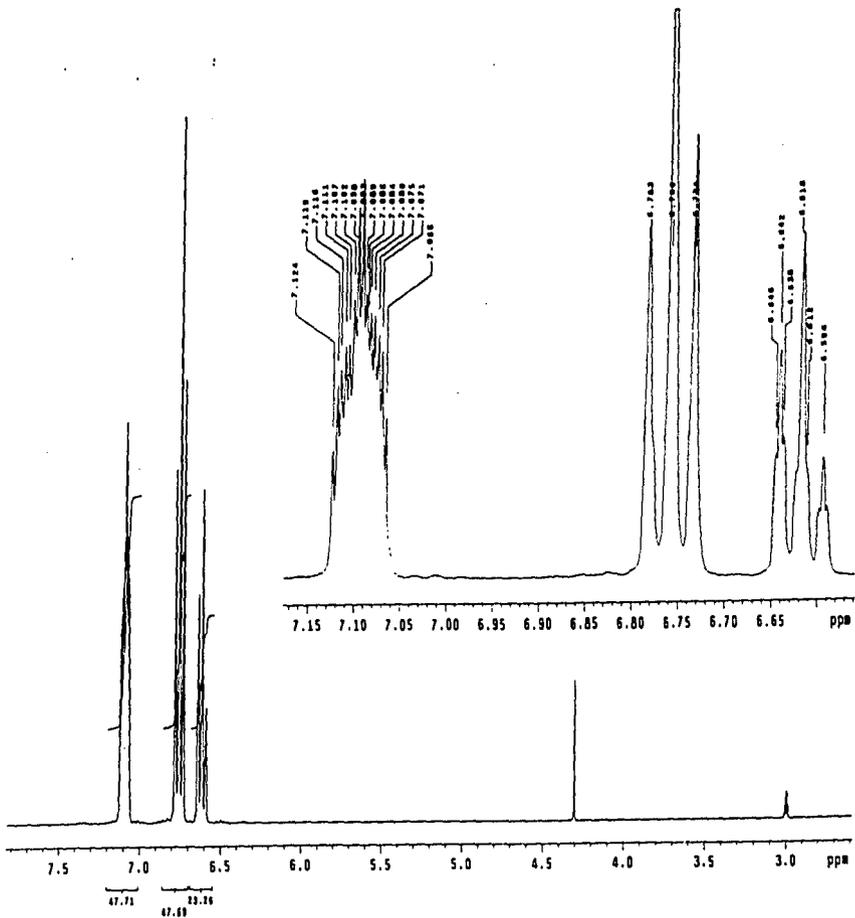
## APÉNDICE III ESPETCROS DE RPE

Receiver	Signal Channel	Field	Microwave
Receiver Gain: 8.30e+04	Conversion: 01.82 ms	Center Field: 5000.00 G	Frequency: 9.7800670 GHz
Phase: 90.0 deg	Time Const: 01.82 ms	Sweep Width: 9900.00 G	Power: 8.32e-01 mW
Harmonic: 1	Sweep Time: 03.600 s	Resolution: 1024 points	
Mod Frequency: 100.0000 MHz	Scale: 17		
Mod Amplitude: 10.00e 0			



**Espectro de RPE del compuesto SFPSAL.01**

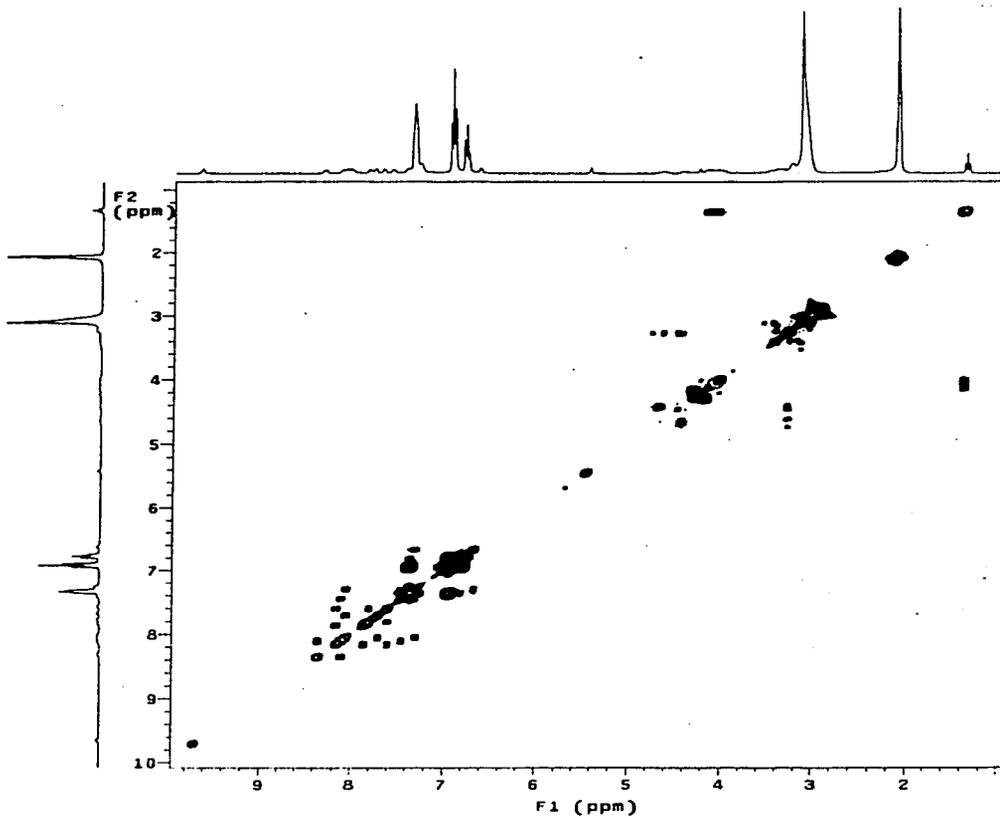




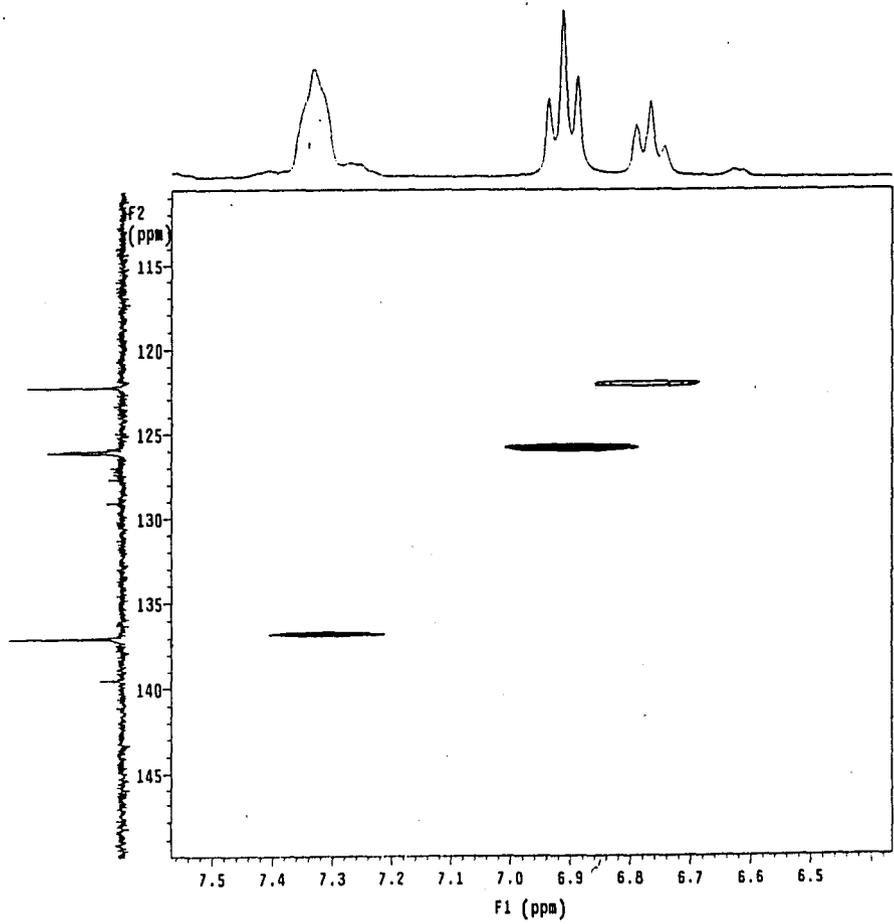
Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del tetrafenilborato de sodio







Experimento COSY SFPD.P4.04



Experimento HETCOR de SFPD.P4.04