



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**COMPUESTOS DE VANADIO CON LIGANTES NITROGENADOS  
PARA CATÁLISIS BIOMIMÉTICA**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. SANDRA ZEPEDA MOLLINEDO



TUTORA: DRA. SILVIA E. CASTILLO BLUM

2008



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Sandra Zapata Mollinedo

FECHA: 26/marzo/08

FIRMA: 

Jurado asignado:

Presidente	Dr. Antonio Campero Celis
Vocal	Dra. Martha Elena Sosa Torres
Secretario	Dr. Noé Zúñiga Villareal
Primer suplente	Dr. Herbert Höpfl Bachner
Segundo suplente	Dr. Ronan Le Lagadec

Sitio donde se desarrolló el trabajo de tesis:

Laboratorio 214, Departamento de Inorgánica  
División de Estudios de Posgrado  
Facultad de Química, UNAM

Asesora

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Sustentante

  
\_\_\_\_\_  
Q. Sandra Zepeda Mollinedo

## **Dedicatoria**

***Jef, Roch, Ñacs, Pisp, Mos...***

*Porque con ustedes la vida tiene sabor,  
química y sentido, lo saben, lo reitero:  
Por ustedes y para ustedes. Los amo*

## AGRADECIMIENTOS:

- A la beca CONACYT por el apoyo financiero durante la realización de mis estudios de maestría.
- Al proyecto de CONACyT número VI-060894 CB-2006-1, al proyecto de DGAPA PAPIIT IN206707.
- Un agradecimiento especial a la Dra. Silvia Elena Castillo Blum por todo el apoyo y la confianza depositada en mí.
- A los miembros del jurado por su tiempo, sus ideas, su buena disposición, por la revisión del manuscrito y sus valiosos comentarios.
- A la Q. Marisela Gutiérrez Franco por su paciencia, su ayuda y por la obtención de espectros de Infrarrojo.
- A la Q. Georgina Duarte Lisci y a la QFB. Margarita Guzmán Villanueva por todo su apoyo y por la determinación de los espectros de masas.
- A la M en C. Nayeli López Balbiaux y al QFB. Víctor Hugo Lemus Neri por la determinación de los datos de Análisis Elemental.
- A la M en C. Rosa Isela del Villar Morales por la obtención de los espectros de RMN.
- Al Dr. Alejandro Solano Peralta por su tiempo, sus conocimientos y por la elaboración de los espectros de EPR.
- Al Dr. Marcos Flores Álamo por su apoyo, sus ideas y por la resolución de las estructuras cristalinas.
- Por material, instalaciones, alojamiento, asesoría y acompañamiento de este trabajo agradezco al laboratorio de la Dra. Érika Martín.
- A la UNAM, hoy y siempre gracias eternas... Soy de sangre azul y piel dorada y siempre siempre con la frente en alto seré de tu raza, y por ella hablaré con tu espíritu.

# Índice

<b>Índice de figuras</b>	<b>i</b>
<b>Abreviaturas</b>	<b>iii</b>
<b>Introducción</b>	<b>v</b>
<b>1. Antecedentes.</b>	<b>1</b>
1.1. Vanadio generalidades	1
1.1.1. Propiedades físicas	1
1.1.2. Distribución del elemento y abundancia terrestre	2
1.1.2.1. Abundancia en la corteza terrestre	2
1.1.2.2. Distribución	2
1.1.2.3. Existencia en el ambiente y en océanos.	3
1.1.3. Vanadio en el cuerpo humano	3
1.1.3.1. Signos de deficiencia	3
1.1.3.2. Absorción, transporte, almacenamiento.	4
1.1.3.3. Pautas nutricionales	5
1.1.3.4. Toxicidad	5
1.1.4. Compuestos de vanadio	5
1.1.5. Compuestos de vanadio con actividad biológica	8
1.1.5.1. Vanadio- haloperoxidasa	8
1.1.5.2. Vanadio nitrogenasa	11
1.1.5.3. Efectos del vanadio en la diabetes	12
1.2. Ligantes	14
1.2.1. N, N, N', N'- tetrametildiaminometano	14
1.2.2. (R)-(-)-Fenilefrina	16
1.2.3. Etanolamina	16
1.2.4. 2-Guanidinobencimidazol	17
1.2.4.1. Tautómeros	18
1.2.4.2. Protonación del 2gb.	20

1.3. Química verde	21
1.3.1. Catálisis	24
1.3.2. Catálisis con vanadio	26
Referencias de antecedentes	27
<b>2. Planteamiento y objetivos.</b>	<b>30</b>
Referencias de planteamiento y objetivos	31
<b>3. Metodología experimental</b>	<b>32</b>
3.1. Reactivos, disolventes e instrumentación	32
3.2. Síntesis	34
3.2.1. Síntesis del precursor de vanadio $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ (1)	34
3.2.2. Reacciones de síntesis preliminares	35
3.2.2.1. Reacciones preliminares con tmmn	35
3.2.2.1.1. Reacción de tmmn anhidro con $\text{VOCl}_3$ . (2)	35
3.3. Reacciones de síntesis con $[\text{VO}(\text{acac})_2]$	37
3.3.1. Reacción de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ con (R)-(-) Clorhidrato de fenilefrina (3)	37
3.3.2. Reacción entre $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ y etanolamina 1:1 (4)	38
3.3.3 Reacción entre $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ y 2- guanidinobencimidazol 1:1 (5)	39
3.4. Evaluaciones catalíticas	40
3.4.1 Procedimiento general de la reacción de oxidación de ciclohexeno	40
3.4.1.1. Determinación de conversión y selectividad	40
3.4.2. Procedimiento general de la reacción de oxidación de PPD	41
3.4.2.1. Determinación de conversión.	42
Referencias de metodología experimental	42
	42
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>43</b>
4.1. Estudio estructural de los compuestos de vanadio.	43
4.1.1. Estudio de la reacción de $\text{VOCl}_3$ con	
N,N,N',N'- tetrametildiaminometano (tmmn)(2)	43



4.1.2. Reacciones con [VO(acac) <sub>2</sub> ].	49
4.1.2.1. Estudio de la reacción de [VO(acac) <sub>2</sub> ] con (R)-(-)-fenilefrina.(3)	49
4.1.2.2. Estudio de la reacción de [VO(acac) <sub>2</sub> ] con etanolamina (4).	55
4.1.2.3. Estudio de la reacción de [VO(acac) <sub>2</sub> ] con - 2-guanidinobencimidazo (2gb). (5)	60
4.2. Estudio catalítico de los compuestos de vanadio	73
4.2.1. Estudio de la oxidación de ciclohexeno	73
4.2.2 Estudio de la oxidación de la PPD	75
4.3. Discusión de resultados	81
4.3.1 Discusión de la parte estructural.	81
4.3.1.1. Espectro electrónico de compuestos de V(IV) que contienen V=O.	81
Referencias de resultados y discusión	84
<b>5. Conclusiones.</b>	<b>86</b>
5.1. Parte estructural	86
5.2.Parte catalítica	87
<b>Apéndice A</b>	<b>88</b>
<b>Apéndice B (Datos útiles)</b>	<b>93</b>

## Índice de figuras

Figura 1.1. Diagrama de especiación del vanadio	6
Figura 1.2. Geometrías de coordinación más comunes en los compuestos de coordinación de vanadio (IV) y (V).	7
Figura 1.3. Sitio activo de V-BrPO (A. nodosum)	9
Figura 1.4. Coordinación del vanadato en la V-CIPO	10
Figura 1.5. Sitio activo de V-CIPO (C. inequalis)	11
Figura 1.6. Camino de especiación de los compuestos de vanadio	13
Figura 1.7. tmmn	14
Figura 1.8. Ligantes nitrogenados con vanadio(II)	15
Figura 1.9. Fenilefrina	16
Figura 1.10. Etanolamina	16
Figura 1.2.4. El 2-guanidinobencimidazol (2gb)	17
Figura 1.11. Molécula del 2gb	17
Figura 1.12. Estructuras del grupo guanidino (a) y del ion guanidinio (b)	18
Figura 1.13. Tautómeros A, B y C del 2gb	19
Figura 1.14. Conformeros del tautómero A	20
Figura 1.15. Protonación del 2gb	20
Figura 1.16. Variación de energía en la reacción.	24
Figura 4.1. Espectro de IR del compuesto 2	44
Figura 4.2. Patrón de fragmentación de tmmn-de Hitchcock	46
Figura 4.3 Espectrograma del compuesto 2	47
Figura 4.4. Patrón de fragmentación sugerido para la amina	48
Figura 4.5. Espectro de IR del compuesto 3	51
Figura 4.6. Espectro de IR ampliado del compuesto (3)	52
Figura 4.7. Espectro de RPE del compuesto (3) en estado sólido	53
Figura 4.8. Espectro de RPE del compuesto (3) en disolución con simulación	54
Figura 4.9. Estructura propuesta del compuesto 3	55
Figura 4.10. Espectro de RPE del compuesto (4) en estado sólido	56
Figura 4.11. Espectro de RPE del compuesto (4) en disolución	57
Figura 4.12. Espectro de IR del compuesto 4	58

Figura 4.13. Espectro de IR ampliado del compuesto 4	59
Figura 4.14. Espectro electrónico en disolución de 4.	60
Figura 4.15. Espectro de infrarrojo del compuesto 5	62
Figura 4.16. Espectro de infrarrojo ampliado del compuesto 5	63
Figura 4.17. RPE de 5 en estado sólido	64
Figura 4.18. RPE de compuesto 5 en disolución de acetona	65
Figura 4.19. Espectro electrónico compuesto 5	66
Figura 4.20. Estructura propuesta para el compuesto 5	67
Figura 4.21. Estructura de rayos X de $[\text{VO}(\text{acac})_2(\text{MeOH})] (2\text{gb})(\text{MeOH})$ .	68
Figura 4.22. Unidad asimétrica del cristal	69
Figura 4.23. Interacciones inter e intramoleculares de tipo puente de hidrógeno	70
Figura 4.24. Celda unitaria de $[\text{VO}(\text{acac})_2(\text{MeOH})] (2\text{gb})(\text{MeOH})$ .	71
Figura 4.25. Vista del cristal a lo largo del eje a	72
Figura 4.26. Vista del cristal a lo largo del eje b	72
Figura 4.27. Vista del cristal a lo largo del eje c	73
Figura 4.28. Oxidación de PPD	75
Figura 4.29. Cinética del blanco	76
Figura 4.30. Absorciones del blanco	77
Figura 4.31. Cinética del compuesto 1	77
Figura 4.32. Cinética compuesto 3	78
Figura 4.33. Cinética compuesto 4	78
Figura 4.34. Cinética compuesto 5	79
Figura 4.35. Reacción de oxidación de los compuestos 4 y 5 seguida espectrofotométricamente	80
Figura 4.36. Reacción de oxidación de los compuestos 3 y 1 seguida espectrofotométricamente	81
Figura 4.37. Diagrama de orbital molecular del ion vanadilo	82

*Abreviaturas empleados en el texto de este trabajo.*

acac	ion acetilacetato
V-HPO	Vanadio haloperoxidasa
V-BrPO	Vanadio bromoperoxidasa
V-ClPO	Vanadio cloroperoxidasa
C <sub>T</sub> %	porcentaje de conversión
ea	etanolamina
Exp	Número de experimento
IR	Infrarrojo
P.F.	Punto de fusión
PPh <sub>3</sub>	Trifenilfosfina
RPE	Resonancia paramagnética electrónica
g <sub>e</sub>	factor giromagnético del electrón (2.0023)
T	Temperatura
THF	Tetrahidrofurano
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
MeOH	Metanol
EtOH	Etanol
PPD	<i>p</i> -fenilendiamina
TBHP	<i>tert</i> -butilhidroperóxido
tmeda	Tetrametiletildiamina
tmmn	N,N,N',N'-tetrametildiaminometano
2gb	2-guanidinobencimidazol
Bz	bencimidazol
Imz	imidazol
μ	momento bipolar eléctrico
μ <sub>ef</sub>	momento magnético efectivo
χ <sub>CD</sub>	susceptibilidad magnética corregida
χ <sub>D</sub>	constantes de Pascal (susceptibilidad diamagnética)
M	Molaridad
Å	Ångstrom
mL	mililitros

***Abreviaturas empleados en el texto de este trabajo.***

mg	miligramos
µg	microgramos
g	gramos
°C	grados centígrados
Abs	Absorbencia
%T	Por ciento de Transmitancia
nm	nanómetros
MB	Magnetones de Bohr
K	Kelvin
GHz	Gigahertz
UV-Vis	ultravioleta-visible
v <sub>i</sub>	transición electrónica

## Introducción

Ha habido un interés creciente en la química de los compuestos de coordinación del vanadio tanto por su posible uso en compuestos farmacéuticos para el tratamiento de la diabetes<sup>1</sup>, como por el descubrimiento de dos tipos de enzimas dependientes de vanadio: la vanadio nitrogenasa<sup>2</sup> y la vanadio bromoperoxidasa<sup>3</sup>. Es por ello que la síntesis y caracterización de los compuestos de coordinación de vanadio que pueden formar y existir potencialmente bajo condiciones biológicas<sup>4</sup>, son de gran interés ya que la variedad de estados de oxidación del metal en los compuestos de coordinación del vanadio implican reacciones redox que son importantes en la acción de estos compuestos<sup>5</sup>.

En presencia de peróxido de hidrógeno, los compuestos de vanadio son capaces de acelerar la halogenación oxidativa de compuestos orgánicos, así como la oxidación de sustratos alifáticos y aromáticos, incluyendo la oxidación de sulfuros orgánicos a sulfóxidos<sup>6</sup>.

Debido a que los metales en la tabla periódica incrementan su oxofilia conforme se avanza de derecha a izquierda y a que los compuestos de vanadio en altos estados de oxidación son de gran interés biológico, en este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de compuestos de vanadio como las haloperoxidasas, las cuales tienen ligantes N, O dadores. Así, estos nuevos compuestos son sistemas biomiméticos de la vanadio haloperoxidasa.

En la síntesis de los compuestos de coordinación de vanadio(IV) se utilizó como materia prima de vanadio  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  y los ligantes utilizados fueron la fenilefrina, etanolamina y el 2-guanidinobencimidazol. Ligantes con átomos donadores de O y N.

Estos compuestos se caracterizaron mediante diferentes técnicas, tanto espectroscópicas (IR, Masas, EPR, UV-Visible), como analíticas (Análisis elemental, conductividad,  $\mu_{\text{ef}}$ ).

Una vez caracterizados los compuestos de coordinación, se les realizó la evaluación de la actividad catalítica en dos diferentes reacciones de oxidación. Una fue la oxidación del ciclohexeno y la otra fue la oxidación de la *p*-fenilendiamina.

Esta tesis consta de 5 capítulos: antecedentes, planteamiento y objetivos, metodología experimental, resultados y discusión, conclusiones.

En el primer capítulo se describen los temas que se consideraron necesarios para comprender el estudio de esta tesis.

En el siguiente capítulo se plantean los objetivos del presente trabajo y la estrategia propuesta para conseguirlo.

En el tercer capítulo se presenta, tanto el equipo como las técnicas seguidas en las reacciones de síntesis y en la preparación y evaluación de los sistemas catalíticos.

En el cuarto capítulo se presentan los resultados y la discusión de los mismos.

En el quinto capítulo se presentan las conclusiones de este trabajo.

La bibliografía empleada se encuentra al final de cada capítulo.

En el apéndice se encuentran datos adicionales que pueden ser de utilidad.

## Referencias

- <sup>1</sup> Crans, D. C. *J. Inorg. Biochem.* **2006**, 100, 80.
- <sup>2</sup> Wright, D.W. *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 143
- <sup>3</sup> Crans, D.C.; Keramidas, A.D.; Amin, S.S.; Anderson, O. P. *J. Chem. Soc., Dalton Transactions.* **1997**, 2799
- <sup>4</sup> Ara, R.; Ashiq, U.; Mahroof-Tahir, M.; Tasneem, Z.; Mohammed, K.; Arif, M.; Iqbal, M. *Chem& Biodiversity.* **2007**, 4, 58
- <sup>5</sup> A.R. Khan, *etal.*, *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 5, 895.
- <sup>6</sup> Maurya, M.R.; Kumar, A. *J.Mol.Cat.A*, **2006**, 250, 190

## 1. Antecedentes

### 1.1. Vanadio generalidades

El vanadio fue descubierto por el español Andrés Manuel del Río en México en 1801, en una muestra de un mineral de plomo café llamado pancromio, un nombre referido a la variedad de colores que el vanadio despliega al pasar a través de sus estados de oxidación. Debido al color rojo que se producía al acidificar o al poner a la flama a las sales del nuevo compuesto, del Río lo renombró eritronio.<sup>1</sup>

Sin embargo, cuatro años más tarde del Río se desdijo de su descubrimiento cuando quedó convencido por el francés, H. V. Mollet-Desotils, de que tan sólo había hallado una nueva forma de cromo. En 1830 el elemento fue “redescubierto” por N. G. Sefström en un mineral de hierro en Suecia. Debido a la gran variedad de colores que encontró en el compuesto lo llamó vanadio en honor de la diosa de la belleza escandinava Vanadis.<sup>2</sup>

Un año después F. Wöhler estableció la identidad del eritronio como vanadio.

El metal fue separado en forma pura en 1867 por H. E. Roscoe, quien es responsable de mucho del trabajo preliminar sobre el vanadio.

#### 1.1.1. Propiedades físicas

El vanadio es el elemento del grupo 5 al que se le conoce actividad biológica, es el elemento metálico de número atómico 23, peso atómico 50.9415 g/mol. El metal funde a 1915°C y tiene un punto de ebullición de 3350°C. Tiene una densidad de 6.11g/cm<sup>3</sup> a 20°C. Tiene 2 isótopos (<sup>50</sup>V con una abundancia natural de 0.24% y <sup>51</sup>V con el 99.76% de abundancia natural) que se dan naturalmente y su configuración electrónica es de [Ar]3d<sup>3</sup>4s<sup>2</sup>.

Los estados de oxidación más comunes en los compuestos de vanadio son: 2+, 3+, 4+ y 5+.

Se puede producir vanadio metálico por la reducción de haluros de vanadio con hidrógeno seco a altas temperaturas, no obstante, se presentan impurezas de hidrógeno en el metal.



El vanadio puro es muy estable y normalmente no se oxida con el aire, sin embargo cuando está en polvo (también puro) se quema con el aire para producir óxidos de vanadio. El metal reacciona lentamente con ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico caliente y concentrado para dar pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) a  $330^\circ C$  así como dióxido de vanadio, el cual se convierte en pentóxido de vanadio a mayores temperaturas. El vanadio también reacciona con ácido nítrico y agua para dar ( $HVO_3$ ).<sup>3</sup>

### 1.1.2. Distribución del elemento y abundancia terrestre <sup>4</sup>

#### 1.1.2.1. Abundancia en la corteza terrestre

El vanadio está ampliamente distribuido en la corteza terrestre, teniendo una abundancia de 0.0136%, es decir 136 ppm, lo cual lo hace el elemento número 19 en orden de abundancia (entre Zr, 162 ppm y el Cl, 126 ppm); es el quinto elemento de transición más abundante, después de Fe, Ti, Mn y Zr.

#### 1.1.2.2. Distribución

Se encuentra combinado en varios minerales, carbón y petróleo. Está presente en rocas de fosfato en algunos minerales de hierro y en algunos petróleos crudos<sup>1</sup>.

Normalmente no se encuentra en su forma elemental, sino que se encuentra de manera combinada con varios compuestos y elementos. Se han caracterizado más de 60 minerales de vanadio, los principales minerales de vanadio son: la vanadinita [ $Pb_5(VO_4)_3Cl$ ], la patronita ( $V_2S_5$ ) y carnotita [ $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ].

Una fuente importante de vanadio como mineral patronita era la Mina Raga en Perú, pero ya se ha agotado. Los líderes mundiales en la producción de vanadio son Estados Unidos, la ex Unión Soviética, Sudáfrica, Namibia, Finlandia, Noruega y Chile.

---

<sup>1</sup> Provenientes principalmente de Venezuela y Canadá

### 1.1.2.3. Existencia en el ambiente y en océanos

La concentración de vanadio en aguas naturales (ríos y mares) se ha encontrado que está en el intervalo de 0.5-2.5 µg/ L. La principal especie disuelta en el agua de mar se cree que es  $\text{VO}_2(\text{OH})_3^{2-}$ .

La introducción del vanadio así como de sus compuestos en el medio ambiente se da por diferentes fuentes industriales ya sea al ser transportados por mar y/o por tierra, así como por emisiones industriales, derrames de petróleo, entre otros, y esto conlleva a un ciclo ecológico complejo por lo que es importante examinar como removerlo y/o recuperarlo. Dentro de algunas investigaciones se ha encontrado que las resinas de intercambio aniónico, (como el quitosan el cual es un polisacárido extraído de las conchas de crustáceos) ha sido efectivo para remover aniones de vanadato de disoluciones diluídas bajo condiciones ácidas.<sup>5</sup>

### 1.1.3. Vanadio en el cuerpo humano<sup>6</sup>

#### 1.1.3.1 Signos de deficiencia

La mayoría de las investigaciones sobre signos de deficiencia del vanadio son cuestionables. Las dietas empleadas en los primeros estudios sobre la deficiencia del vanadio presentan amplias variaciones en el contenido de proteínas, aminoácidos azufrados, ácido ascórbico, hierro, cobre y quizás otros nutrientes que afectan o son afectados por el vanadio. Además el suplemento de vanadio fue de 10 a 100 veces mayor a la cantidad normalmente hallada en las dietas. Por lo que es difícil determinar si los signos de deficiencia encontrados en los experimentos iniciales eran verdaderos signos carenciales, cambios indirectos provocados por una mayor necesidad de vanadio en algunas funciones metabólicas o manifestaciones de una acción farmacológica del elemento.

Los signos carenciales de vanadio más aceptables provienen de estudios hechos después en cabras y ratas.

En cabras los signos de deficiencia del vanadio exhibieron una elevada tasa de abortos y menor producción de leche. Cerca del 40% de los cabritos nacidos de las cabras deficientes de

vanadio murieron entre los días 7 y 91 de vida. Además se observaron deformidades esqueléticas en las patas delanteras y engrosamiento de sus articulaciones.

En las ratas la falta de vanadio retrasó el crecimiento, aumentó el peso tiroideo respecto del peso corporal y alteró las concentraciones plasmáticas de la hormona tiroidea.

### 1.1.3.2. Absorción, transporte, almacenamiento

La mayor parte del vanadio ingerido no se absorbe y se excreta con las heces. Dado que las concentraciones urinarias del vanadio son muy bajas (16 nmol/L) respecto de la ingesta diaria calculada de 236 a 589 nmol (12-30 µg) y del contenido fecal de vanadio, al parecer se absorbe menos del 5% del vanadio ingerido.

Es probable que la mayor parte del vanadio ingerido se transforme en el estómago en vanadilo ( $\text{VO}^{2+}$ ) y no se modifique en su pasaje al duodeno. Sin embargo, los estudios *in vitro* sugieren que el vanadato ( $\text{VO}_3^-$ ) se absorbe por vía intestinal de 3 a 5 veces más que el vanadilo. Aparentemente las distintas tasas de absorción, el efecto de otros componentes de la dieta sobre las formas de vanadio existentes en el estómago y la velocidad con la que se transforma en vanadilo influyen de manera significativa en el porcentaje de vanadio ingerido que se absorbe.

Cuando el vanadio ingresa en el torrente sanguíneo es rápidamente convertido en el catión vanadilo, muy posiblemente en los eritrocitos. Este catión ya sea el formado *in vivo*, forma complejos con la transferrina y la ferritina. Se tiene que determinar si la vanadil-transferrina transfiere vanadio hacia las células a través del receptor de transferrina y si la ferritina constituye un vehículo para el depósito de vanadio.

El metal es rápidamente removido de la sangre y retenido en grandes cantidades en los riñones, el hígado, los testículos, el hueso y el bazo.

Los patrones de excreción después de la administración parenteral indican que la orina es la principal vía para depurar el vanadio absorbido. Parte del metal absorbido se excreta con la bilis.

### **1.1.3.3. Pautas nutricionales**

Los requerimientos de vanadio en los humanos no se han establecido. Sin embargo si los hay, deben de ser muy bajos. La ingesta diaria de vanadio varía, pero se ha establecido que es de 1.8 mg/día para los adultos a partir de los 19 años.

Las fuentes alimenticias de vanadio son pan, algunos granos y nueces, aceites vegetales, pescado, carne y algunos vegetales. Las cantidades varían desde 0.1 ng/g en chícharos, remolacha, zanahorias a 52ng/g en rábanos. Hígado, pescado y carne contienen arriba de 10ng/g.

### **1.1.3.4. Toxicidad <sup>2,3</sup>**

Los compuestos de vanadio son tóxicos en varios grados, actúan como irritantes al tracto respiratorio. Una exposición prolongada puede conducir a problemas pulmonares. El primer informe de envenenamiento por vanadio en humanos consistió en efectos sistémicos como destrucción de células rojas de la sangre y anemia, pérdida del apetito, sangre en orina, desórdenes gastrointestinales, tos, entre otros. No se ha encontrado evidencia sobre disturbios en el tracto gastrointestinal, riñones, sangre o el sistema nervioso central. Los síntomas de envenenamiento son coloración verde-negrucza, tos esporádica, conjuntivitis, dificultad al respirar, dolor de pecho, broncoespasmos, entre otros.

La toxicidad del vanadio se presenta principalmente con la exposición a su óxido,  $V_2O_5$ , que está presente en varios procesos industriales.

La toxicidad del vanadio va en aumento conforme se incrementa su estado de oxidación. Así el  $V^{5+}$  es más tóxico que el  $V^{4+}$ .

### **1.1.4. Compuestos de vanadio <sup>3,7</sup>**

Los óxidos  $VO$ -y  $V_2O_3$  son básicos, mientras que  $VO_2$  tiene tanto propiedades ácidas como básicas. El pentóxido de vanadio, es usado como catalizador en la producción de ácido sulfúrico.

El ácido vanádico ( $\text{HVO}_3$ ), así como el vanadato de amonio o de litio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{LiVO}_3$ ) son solubles en agua. El vanadato tiene propiedades similares al fosfato, ambos aniones son capaces de condensarse y formar poli compuestos.

Empezando con una disolución alcalina de vanadato y reduciendo el pH gradualmente, figura (1.1), ocurren los siguientes cambios: en la disolución altamente alcalina predomina la especie estable  $(\text{VO}_4)^{3-}$ , entre pH 10 y 12 predomina la especie pirovanadato  $(\text{V}_2\text{O}_7)^{4-}$ . En aproximadamente pH 9  $(\text{V}_4\text{O}_{12})^{4-}$  es estable. Todas estas formas son incoloras. A pH menores de 7 la disolución se vuelve colorida y precipita el pentóxido de vanadio. Debajo de pH 2 el vanadio existe como ion pervanadil,  $\text{V}(\text{OH})_4^+$ , teniendo un color amarillo pálido.<sup>8</sup>

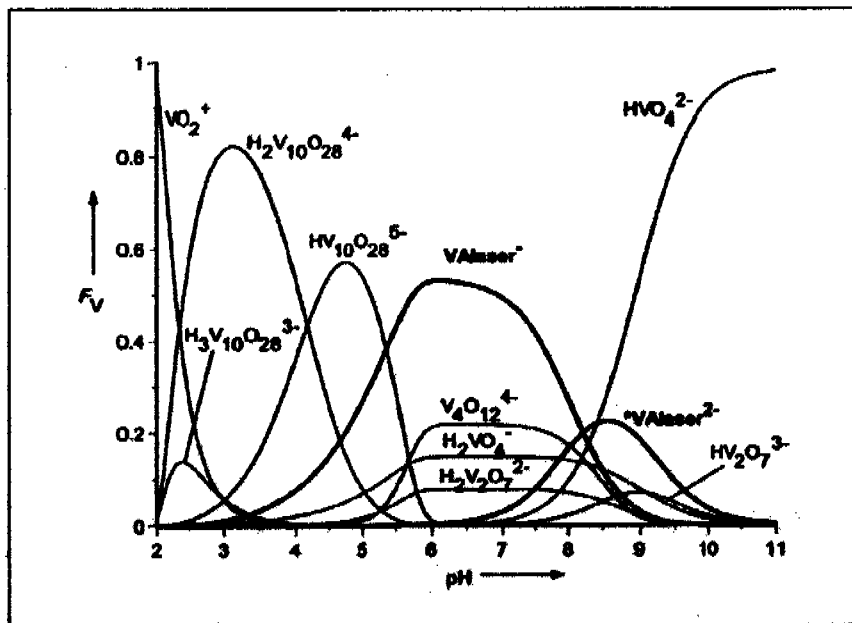
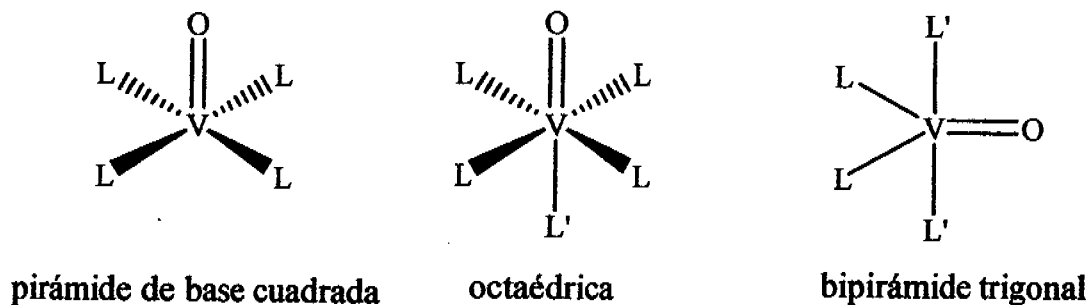


Figura 1.1. Diagrama de especiación del vanadio

Los compuestos de vanadio en sus diferentes estados de oxidación exhiben varios colores: compuestos de  $\text{V}^{2+}$  son lavanda,  $\text{V}^{3+}$  verdes,  $\text{V}^{4+}$  azules y  $\text{V}^{5+}$  naranjas. La variedad de estados de oxidación implican que las reacciones redox bajo condiciones fisiológicas son importantes para la acción de estos compuestos.<sup>9</sup> Sin embargo, sólo los tres estados más altos tienen importancia biológica y el estado  $3+$  es demasiado reductor como para existir a pH neutro,

es por ello que las especies de vanadio que predominan en condiciones fisiológicas son el ion vanadato ( $\text{VO}_3^-$ ) y el vanadilo ( $\text{VO}^{2+}$ ).

Los compuestos de coordinación de vanadio con un átomo de oxígeno que forma un doble enlace con el catión  $\text{V}^{4+}$  o  $\text{V}^{5+}$  se conocen como compuestos oxo. Y las geometrías que presentan se muestran en la figura 1.2.



**Figura 1.2. Geometrías de coordinación más comunes en los compuestos de coordinación de vanadio (IV) y (V).**

La oxofilia del vanadio crece al aumentar el número de oxidación, es por ello que la química de vanadio (IV) y vanadio (V) está dominada por el ion vanadilo y el ion vanadato respectivamente.

Los compuestos del ion vanadilo comúnmente adoptan dos geometrías debido a la fuerte influencia trans del átomo de oxígeno del ion vanadilo: ya sea un una geometría pentacoordinada de pirámide de base cuadrada o una geometría hexacoordinada de octaedro distorsionado con el sexto ligante coordinado débilmente en la posición trans al oxígeno del vanadilo. Bajo ciertas circunstancias se ha observado la geometría de bipirámide trigonal para un compuesto pentacoordinado de vanadio.

El vanadio cambia fácilmente entre los estados de oxidación V y IV, ya que el potencial redox a  $\text{pH}=7$  para la reacción  $\text{H}_2\text{VO}_4^- + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$  es  $-0.34$  volts y esto ocurre en el intervalo en donde el ion vanadilo es oxidado a vanadato bajo condiciones aeróbicas y el vanadato es reducido por reductores biológicos que proporcionen el potencial requerido como el glutatión, el ascorbato, y el NADH que son moléculas que participan en el ciclo respiratorio de la célula.

### 1.1.5. Compuestos de vanadio con actividad biológica<sup>7</sup>

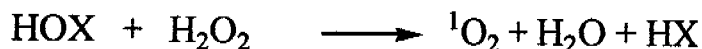
Además de la importancia del vanadio en la vida como cofactor en las enzimas dependientes de vanadio: V-HPO y vanadio nitrogenasa, los compuestos de coordinación de vanadio han recibido mucha atención debido a su aplicación en medicina. Algunos compuestos de vanadio presentan actividad anticancerígena. Sin embargo, la aplicación médica más estudiada de los compuestos de vanadio es en el tratamiento de la diabetes tipo I y tipo II.

La gran afinidad del vanadato por las proteínas se hizo patente cuando esta especie se identificó como inhibidora de las enzimas que hidrolizan trifosfato de adenosina (ATP). Se han informado otros efectos inhibitorios y de estimulación que el vanadato ejerce en enzimas que dependen del ion fosfato.

El par  $\text{VO}_3^-/\text{VO}^{2+}$  es parte de un mecanismo complementario en la regulación de la bomba de sodio y de potasio dentro de los eritrocitos. La regulación sucede porque el vanadato modifica la velocidad del transporte del  $\text{K}^+$  al inhibir a la enzima,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ -ATPasa. Los reductores biológicos reducen el vanadato a vanadilo el cual no tiene efecto inhibitor. El  $\text{VO}^{2+}$  puede ser oxidado, así cuando  $p\text{O}_2$  aumenta (acidosis) el vanadilo se oxida a vanadato y se acelera la inhibición retardando la bomba de sodio y potasio. En la alcalosis, el vanadio intracelular se mantiene como vanadilo y no hay inhibición, además la entrada del vanadio al eritrocito también se mantiene controlada, ya que el vanadato es permeable en la membrana plasmática, mientras que el vanadilo no. Así, en la acidosis es mayor la entrada del vanadato.<sup>1</sup>

#### 1.1.5.1. Vanadio- haloperoxidasa<sup>7,10,11</sup>.

Las haloperoxidasas son enzimas que catalizan la oxidación de haluros (yoduro, bromuro, cloruro) por peróxido de hidrógeno, resultando en la halogenación de sustratos orgánicos, o la formación de dióxigeno asistido por el halogenuro, a partir del peróxido de hidrógeno. En la reacción de halogenación, el consumo estequiométrico de peróxido y de los protones ocurre por equivalente de sustrato orgánico producido. El fluoruro no es un sustrato debido a que el peróxido de hidrógeno no tiene el potencial para oxidarlo.



Se conocen dos clases de vanadio haloperoxidasas: la vanadio bromoperoxidasa (V-BrPO), la cual se aísla de algas marinas (*Ascophyllum nodosum*) y la vanadio cloroperoxidasa (V-ClPO), la cual se aísla de hongos terrestres (*Curvularia inaequalis*).<sup>7</sup>

Las vanadio bromoperoxidasas son glicoproteínas ácidas, el peso molecular de la subunidad de la V-BrPO es de 65000 Da. La forma aislada de V-BrPO contiene una proporción estequiométrica de vanadio por subunidad. V-BrPO (*Ascophyllum nodosum*) es particularmente estable a oxidantes fuertes, tales como el oxígeno singulete, ion hipodromito, ion hipoclorito, (HOBr, HOCl). La V-BrPO también tiene estabilidad térmica y es estable en varios disolventes orgánicos, por ejemplo, no pierde su actividad al almacenarse a temperatura ambiente por un mes en 60% (v/v) acetona, metanol o etanol o 40% (v/v) 1-propanol.<sup>12</sup>

El metal en la V-BrPO, tiene una geometría de bipirámide trigonal, coordinada a un residuo de histidina, se estabilizan varios enlaces de hidrógeno entre los oxígenos del vanadato y los residuos cargados positivamente. (Figura 1.3)

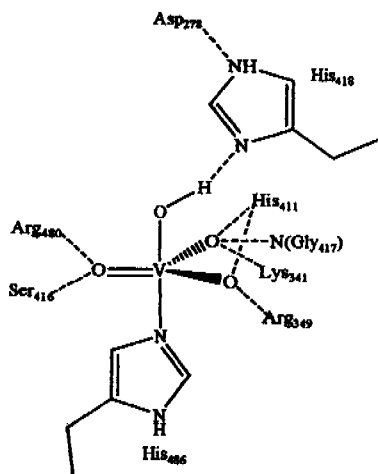


Figura 1.3. Sitio activo de V-BrPO (*A. nodosum*)<sup>10</sup>



V-CIPO es secretada por el hongo *Curvularia inaequalis* y produce ácido hipocloroso (HOCl), el cual es un poderoso agente bactericida, que se puede producir como mecanismo de defensa, o como un mecanismo de ataque en la invasión de la pared celular de una planta. La V-CIPO es una proteína de 67488 Da, consiste en 609 residuos de aminoácidos. Esta proteína carece de enlaces disulfuro, aunque dos residuos de cisteína están presentes como tioles libres. Es estable en presencia de sustratos orgánicos a altas temperaturas y con oxidantes fuertes.

La estructura de rayos X de la V-CIPO de la *C. inaequalis* muestran una forma cilíndrica de aproximadamente 80Å por 55Å. El vanadato está coordinado en la mitad del canal como se muestra en la figura 1.4 en donde se observa que en una mitad contiene residuos polares y la otra mitad es hidrofóbica.

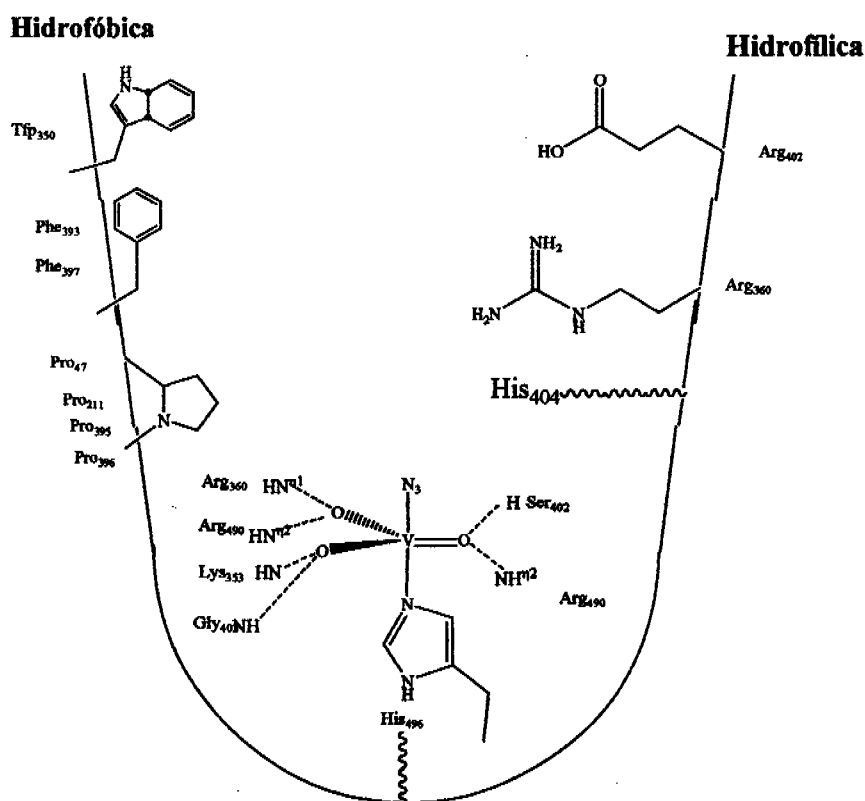


Figura 1.4. Coordinación del vanadato en la V-CIPO

En la figura 1.4, también se observa que el vanadato se encuentra en una geometría de bipirámide trigonal, enlazado a una azida, tres átomos de oxígeno y a la histidina-496.

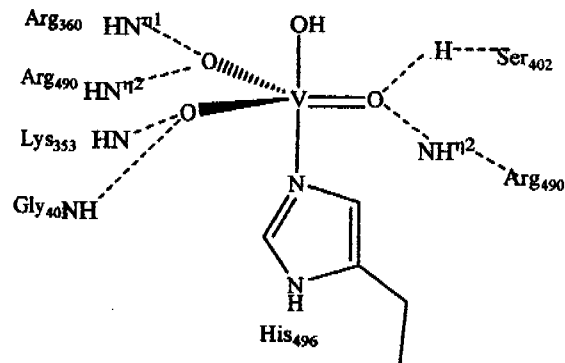


Figura 1.5. Sitio activo de V-CIPO (*C. inequalis*)<sup>11</sup>.

Como se muestra en la figura 1.5 del sitio activo de la V-CIPO, el ligante azida es reemplazado por un hidróxido en la estructura nativa. La coordinación del vanadio a la proteína está estabilizada por varios puentes de hidrógeno entre los átomos de oxígeno del vanadato y la carga positiva de los residuos de Lys-353, Arg-360, Arg-490 y Ser-402, así como al protón de la amida de Gly-403.

El vanadio se puede remover de la V-HPO produciendo la apoenzima derivada que es inactiva. La actividad se puede restaurar al adicionar vanadato. No se ha encontrado que otros iones metálicos restauren la actividad haloperoxidasa. En ausencia de fosfato el V(V) se incorpora totalmente.<sup>13</sup>

Los sitios de vanadio (V) de V-BrPO y V-CIPO se pueden reducir a derivados de vanadio(IV) los cuales tienen señales de EPR muy parecidas mostrando sitios del vanadilo axialmente simétricos.<sup>14</sup>

### 1.1.5.2. Vanadio nitrogenasa <sup>4,7</sup>.

En 1986 se supo que el vanadio tiene un papel en la fijación del nitrógeno, ya que se separó la nitrogenasa que contiene vanadio de dos especies de *Azobacter* que son incapaces de sintetizar Mo-nitrogenasa.

Las nitrogenasas catalizan la conversión de  $N_2$  a  $NH_3$ .

Las proteínas de VFe tienen un peso molecular de 250000 Da, y son hexámeros  $\alpha_2\beta_2\delta_2$ . Contienen de 0.7-2 átomos de V, 9-19 de Fe y 20 átomos de azufre ácidos y lábiles.

Las V- nitrogenasas son diferentes, aunque relacionadas genéticamente con las de molibdeno. La nitrogenasa que contiene vanadio sólo se expresa cuando el organismo crece en ausencia de Mo. Los datos espectroscópicos muestran que las dos variantes son muy similares en estructura.

### 1.1.5.3. Efectos del vanadio en la diabetes<sup>14</sup>

La gente que sufre de *diabetes mellitus* o no puede producir insulina (insulina-dependiente ó diabetes tipo I) o no son capaces de responder a la insulina (insulina-independientes ó diabetes tipo II). La diabetes tipo I se desarrolla en niños debido a la insuficiencia del número de células productoras de insulina en el páncreas y debe ser tratada con inyecciones de insulina. La diabetes tipo II ocurre en adultos cuando las células de tejido no responden más a la insulina.<sup>15</sup>

La insulina es una hormona esencial para el metabolismo tanto de carbohidratos como de lípidos. Es secretada por el páncreas en respuesta a los niveles elevados de glucosa en la sangre. El aumento de insulina normalmente promueve la captación de glucosa por el hígado, el intestino así como de tejidos periféricos (como el adiposo y el músculo) lo cual resulta en la producción y almacenamiento de energía para el organismo.

El receptor de insulina, es una proteína trans membranal de tirosina-quinasa. El receptor se activa por autofosforilación y subsecuentemente fosforila varias proteínas en sus fracciones de tirosina. La fosforilación de tirosilo está ligada a un estado de fosforilación de serina y treonina de sistemas enzimáticos clave que controlan el metabolismo de glucosa y de lípidos. Cuando se remueve la insulina, se desfosforila el residuo tirosilo vía la fosfotirosina fosfatasa (PTPasa)

Ya que el vanadato es un inhibidor de fosfatasas, se propone que uno de los mecanismos por el cual el vanadio imita a la insulina se da mediante el vanadato operando intracelularmente bloqueando la PTPasa, actuando en el receptor de insulina y activando la manera insulina-independiente.<sup>16a</sup>

De acuerdo a la figura 1.6<sup>16b, 17</sup>, el vanadio es transportado en el suero sanguíneo en el estado de oxidación (IV). El enlace de VO(IV) a sus ligantes (sobretudo como transferina) previene la oxidación a vanadato, lo cual ocurre rápidamente a pH intracelular. Sin embargo, la oxidación puede ocurrir formando cierta cantidad de vanadato libre. El vanadio puede entrar a la

célula, ya sea en su estado de oxidación IV a través del receptor de transferrina siguiendo la vía del hierro, o puede entrar en su estado de oxidación V sel camino del sulfato o el fosfato. En el medio intracelular, los agentes reductores pueden actuar con el vanadato(V), el agente reductor más común es el glutatión (GSH). Otros agentes reductores tales como la NADH o el ascorbato, pueden causar la formación de las especies de vanadio(III). La degradación de VO(IV) puede ser la responsable de la reoxidación a vanadio(V). Así, vía reacciones redox y de complejación, la especiación del vanadio, conduce a la eficiencia del metal y por ende a imitar los efectos de la insulina en ambos estados de oxidación.

Después de descubrir los efectos que imitan la insulina de sales inorgánicas de V(IV/V) debido a la baja absorción intestinal del vanadilo y a la toxicidad del vanadato, se ha hecho un intenso trabajo para generar compuestos de coordinación de vanadio alternativos.

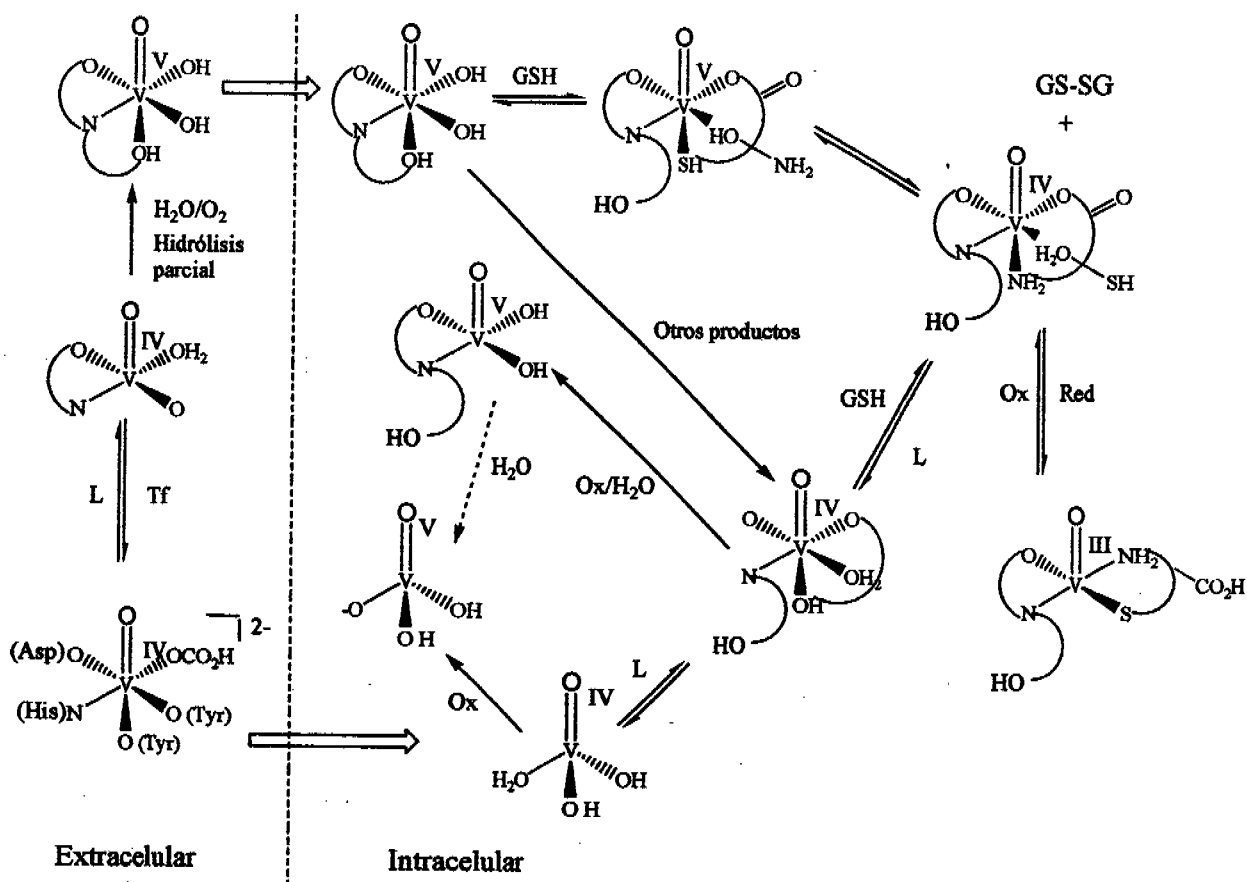


Figura 1.6. Camino de especiación de los compuestos de vanadio

Donde L= ligante (sulfato, fosfato); Tf= transferrina; GSH= glutatión reducido; GS-SG= glutatión oxidado.

En esta tesis se va a estudiar la química de coordinación del vanadio con los ligantes que se describen a continuación.

## 1.2. Ligantes

### 1.2.1. N, N, N', N'- tetrametildiaminometano. (tmmn)

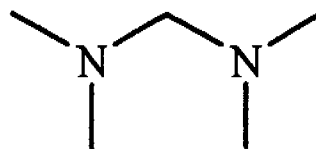


Figura 1.7. tmmn

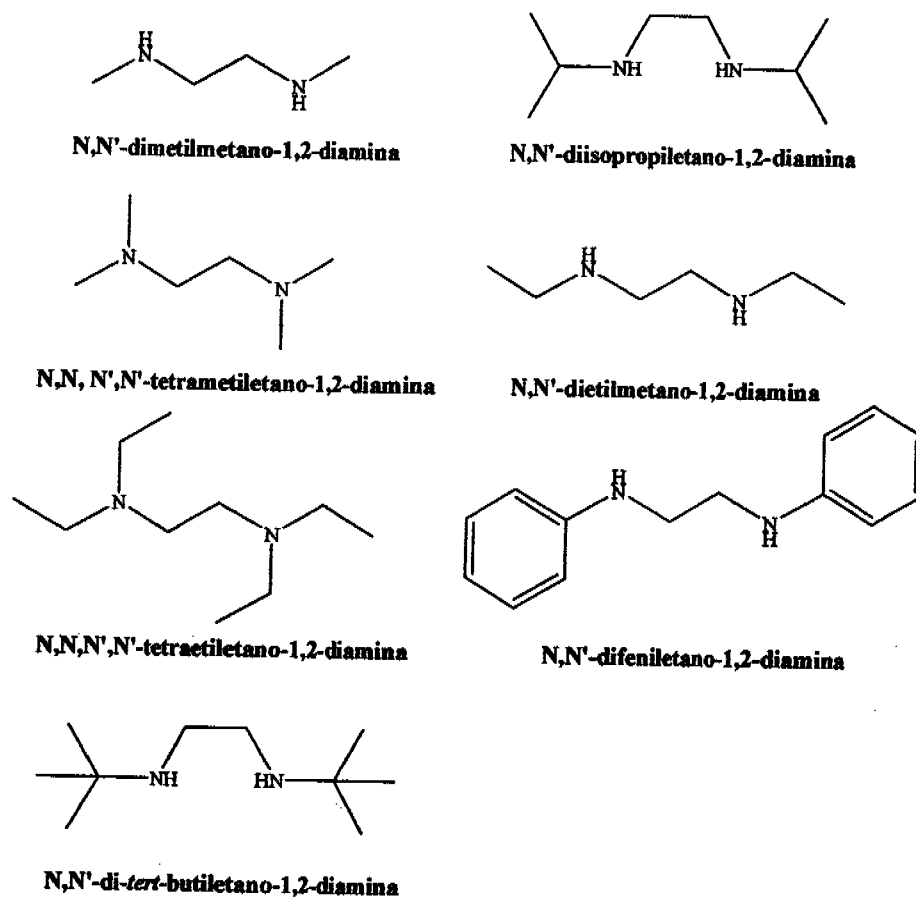
La diamina tiene una masa molecular de 102.18 g/mol, un punto de fusión de 9°C y de ebullición de 85°C, su densidad es de 0.749g/cm<sup>3</sup>.

El tmmn es un reactivo efectivo para la introducción de dimetilaminocarbena, Me<sub>2</sub>NCH, en compuestos de metales de transición por medio de reacciones de sustitución carbonílica, además de actuar como una fuente de dimetilamina.<sup>18,19</sup> También es capaz de formar aductos simples con la mayoría de los iones metálicos (II) de la primera serie de transición.<sup>20</sup>, pero con metales como Ni y Co la diamina puede actuar como ligante bidentado o monodentado.<sup>21, 22</sup>

Y cuando la diamina tmmn se coordina a cloruros de compuestos de vanadio(II) con ligantes nitrogenados similares a la tmmn (ver figura 1.8.) puede llegar a formar especies estables trinucleares, [V<sub>3</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>2</sub>(diamina)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, las cuales se forman (según Nunes y colaboradores)

a partir de la materia prima del cloruro de vanadio(II) y de la diamina, *trans*-[VCl<sub>2</sub>(diamina)<sub>2</sub>] a través de un mecanismo desencadenado por la pérdida de un Cl<sup>-1</sup>.<sup>20(b)</sup>

La formación de especies trinucleares, se facilita al utilizar la tmeda como ligante. Con la tmmn se tuvo éxito en aislar un compuesto trinuclear de Ni. La diferencia entre los compuestos trinucleares se debe a las diaminas, en donde lo importante son los ángulos de enlace de los nitrógenos donadores: N-M-N y esto probablemente restrinja el tipo de ligante que puede formar tales compuestos trinucleares. Con el vanadio(II) la formación de un compuesto trinuclear se da con la tmeda.



**Figura 1.8. Ligantes nitrogenados con vanadio(II)**

### 1.2.2. (R)-(-)-Fenilefrina <sup>23</sup>

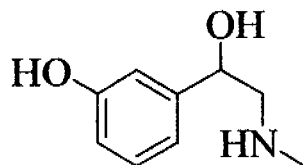


Figura 1.9. Fenilefrina.

La fenilefrina o neo-sinefrina es el estereoisómero fisiológico de la efedrina. Se usa para descongestionar las vías respiratorias, para dilatar las pupilas y para incrementar la presión arterial. Tiene una masa molecular de 203.67 g/mol y un punto de fusión 143-145°C.

Los aminoalcoholes ópticamente activos son importantes en la química orgánica como auxiliares en la síntesis asimétrica <sup>23,24,25,26</sup>, además de ser empleados en la preparación de compuestos de coordinación de Co, Zn, Pd, Ga e In, ópticamente activos, los cuales son reactivos muy útiles para la catálisis heterogénea.

El enlace estereoselectivo de aminoalcoholes biológicamente relevantes a iones metálicos, controla la configuración de las moléculas, así como sus propiedades químicas. Para aminoalcoholes tridentados, como es el caso de la fenilefrina, la estereoquímica de los compuestos de coordinación resultantes se debe a la forma en la que los ligandos no simétricos se coordinan a los iones metálicos, resultando en las geometrías *mer* o *fac* las cuales pueden ocurrir en un arreglo *cis* o *trans*.

### 1.2.3. Etanolamina (ea)

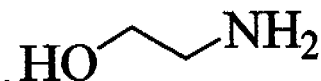


Figura 1.10. Etanolamina

La etanolamina es tanto una amina primaria, como un alcohol primario. Al igual que otras aminas, actúa como base débil ( $pK_a = 9.5$ ). <sup>27</sup>

Es un líquido viscoso, sin color, con un índice de refracción de 1.4539, es tóxica, flamable y corrosiva. Tiene una masa molecular de 61.08 g/mol. Tiene una densidad de 1.012 g/cm<sup>3</sup>, un punto de fusión de 10.3°C y un punto de ebullición de 170°C.

Se produce al hacer reaccionar óxido de etileno con amoniaco. Está presente en los fosfolípidos, en la parte hidrofílica.

Es usada en disoluciones acuosas como agente activo de superficies, como inhibidor de corrosión, farmacéutico, intermediario químico, entre otras aplicaciones, pero es principalmente usada para preparar emulsiones, o como búfer.

Una disolución acuosa de etanolamina se usa para remover CO<sub>2</sub> de gases de combustión.<sup>28</sup>

#### 1.2.4. El 2-guanidinobencimidazol (2gb)

El 2gb, cuya fórmula mínima es C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>, es un sólido amarillo con un punto de fusión de 242-244 °C y una masa molecular de 175.2 g/mol.

El 2gb fue sintetizado en 1897 por Ziegelbauer<sup>30</sup>, a partir de dicianidamida y clorhidrato de *o*-fenilendiamina en etanol y no fue hasta los años 60 que recibió el nombre de 2-guanidinobencimidazol.

Es una molécula formada por un bencimidazol sustituido en la posición 2 por un grupo guanidino.

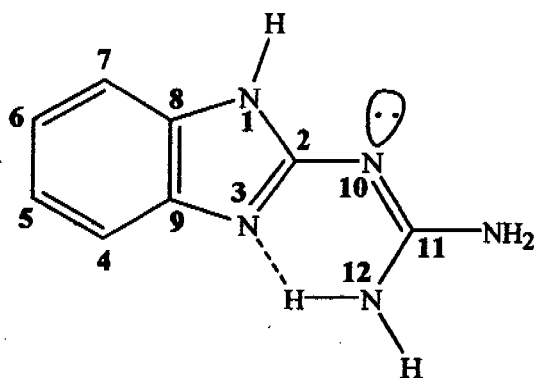


Figura 1.11. Molécula del 2gb



Tanto el bencimidazol como el grupo guanidino son bases de Lewis. El guanidino fue descubierto a partir de trabajos sobre compuestos del guano por Strecker en 1861<sup>30</sup>, de ahí se deriva su nombre. Es una base monoácida de una fuerza equivalente al NaOH, en presencia de H<sup>+</sup> forma el ion guanidinio, cuyo pK<sub>a</sub> es de 14.38.

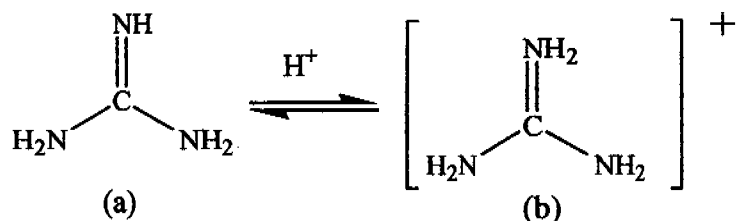


Figura 1.12. Estructuras del grupo guanidino (a) y del ion guanidinio (b)

Encontramos en la naturaleza al guanidino combinado con otros productos naturales, tales como el ácido fólico, la estreptomina, los ácidos nucleicos y la clara de huevo entre otros.

El bencimidazol por su parte es una base de menor fuerza con un pK<sub>a</sub> de 5.56. El 2gb tiene un valor intermedio de pK<sub>a</sub> 7.09, lo cual se ha explicado como la disminución de la basicidad del grupo guanidino debido al sustituyente bencimidazólico, o el aumento en la basicidad del bencimidazol, debido al grupo guanidino.

#### 1.2.4.1. Tautómeros

El 2gb está constituido por tres formas tautoméricas<sup>30</sup> (figura 1.13), las cuales se estabilizan por puentes de hidrógeno intramoleculares en donde se forma un anillo de seis miembros.

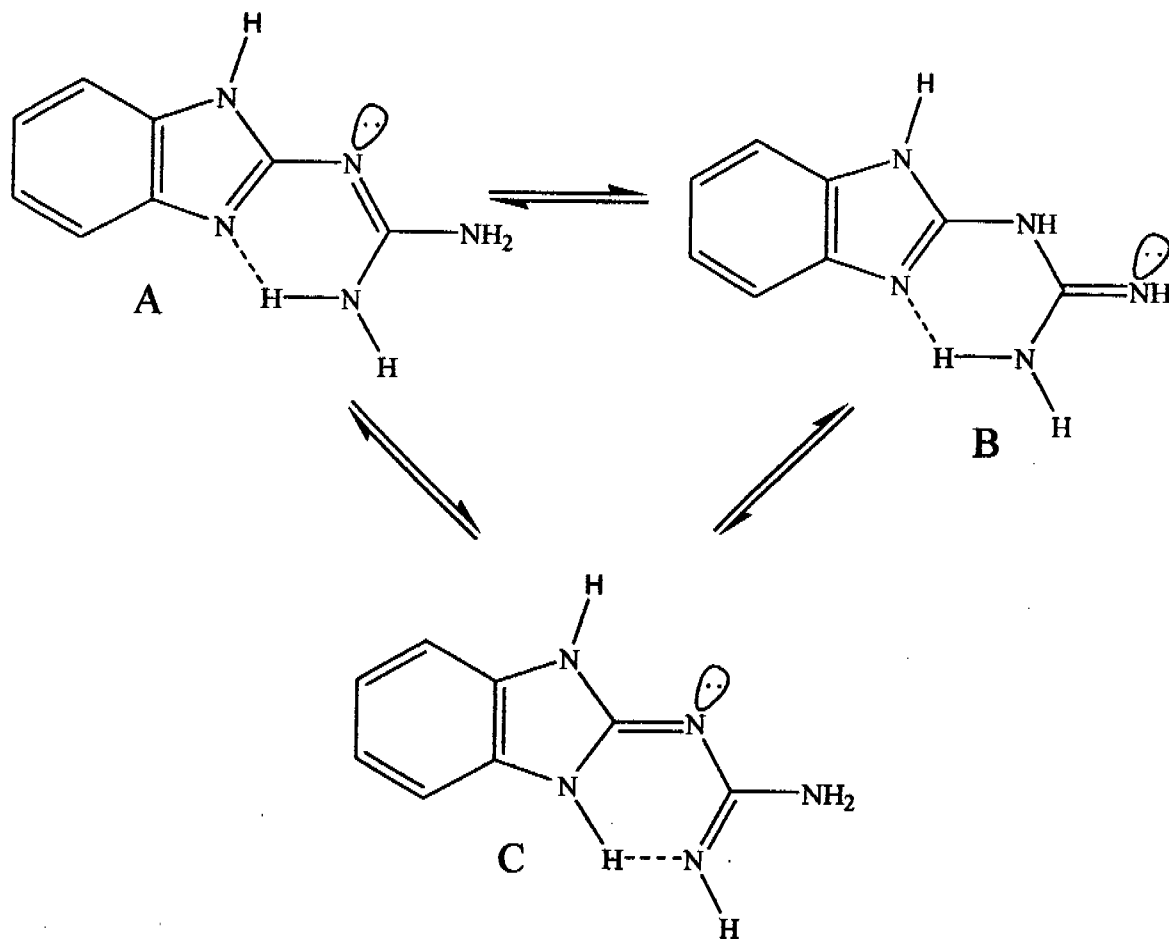


Figura 1.13. Tautómeros A, B y C del 2gb

Los estudios de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$ , han mostrado que los conformeros del tautómero A, son los principales contribuyentes de la molécula del 2gb en disolución. También en estado sólido se sabe que el principal contribuyente es el tautómero A, y esto se conoce debido a la estructura de rayos X del monocristal.<sup>31</sup>

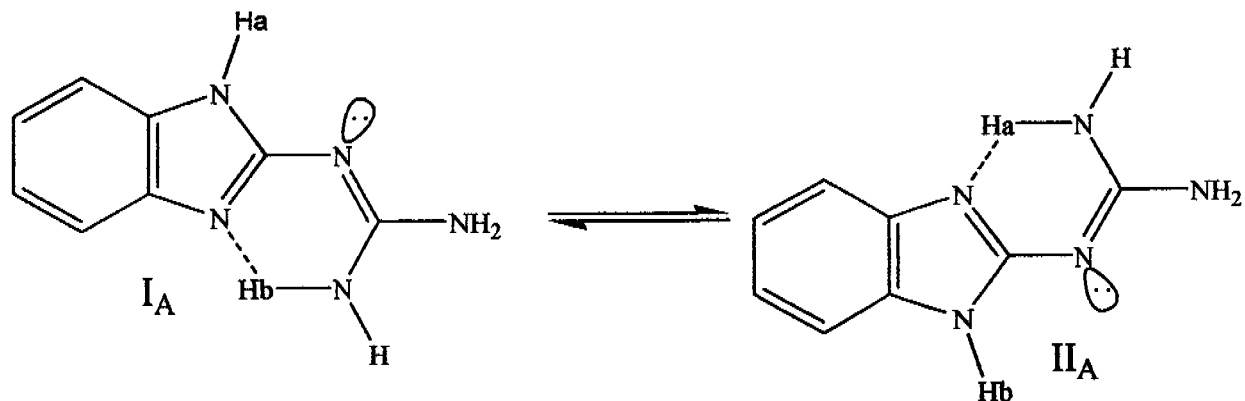


Figura 1.14. Confórmeros del tautómero A

#### 1.2.4.2. Protonación del 2gb

El estudio del 2gb en disolución, así como el de su protonación en disolución<sup>32</sup> se llevó a cabo en el grupo de la Dra. Rosalinda Contreras Theurel (Cinvestav) y encontraron que en disolución presenta un comportamiento dinámico complejo, ya que forma interacciones por puentes de hidrógeno, presenta un equilibrio tautomérico imidazólico y además está la rotación de los enlaces C-N del grupo guanidino. En cuanto a la protonación del 2gb encontraron que el N(3) del imidazol es el sitio más básico en la molécula y por lo tanto el más fácil de protonar y metilar. En condiciones ácidas fuertes (1.2-2.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) se observa la protonación del N(3), y en condiciones más ácidas (12.1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) se presenta la doble protonación en N(3) y N(10).

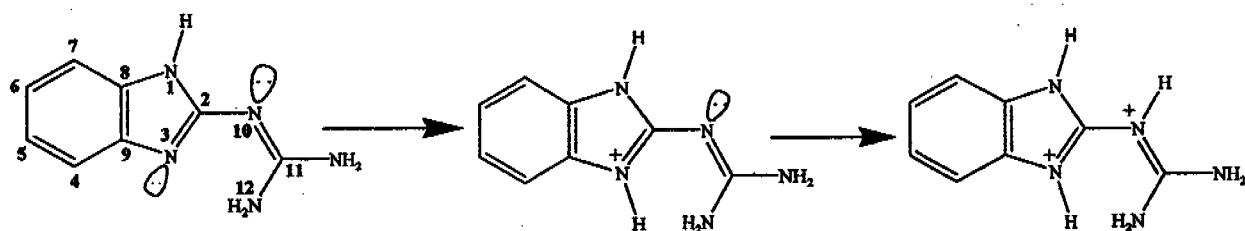


Figura 1.15. Protonación del 2gb

En su tesis doctoral Vázquez-Olmos<sup>30</sup> realizó estudios sobre la protonación del 2gb en estado sólido y los resultados muestran que la protonación se lleva a cabo primero en el N(10) y

no en el N(3) como en disolución, lo cual se explica debido a la formación de puentes de hidrógeno que le dan estabilidad al compuesto y propician la protonación del N(10).

### 1.3. Química verde

A lo largo de la historia los químicos se han ocupado de diseñar y rediseñar productos para lograr una mayor eficiencia en los procesos. Considerando las propiedades físicas y químicas de las distintas moléculas en estudio se busca obtener productos con propiedades específicas y son los diseños estructurales moleculares los que tienen efectos tanto sobre el ser humano como sobre el ambiente.

En la década de los 90 debido a la preocupación que surge para resolver problemas ambientales, se crean organizaciones y estrategias preventivas para promover el diseño de procesos que eviten o disminuyan la generación de desechos. Dentro de las estrategias preventivas más conocidas están:

- **Producción más limpia** – desarrollado en 1989 por el PNUMA (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente en su *Programa de la Producción más Limpia*)
- **Ecoeficiencia** – desarrollado en 1990 por el Consejo Mundial para el Desarrollo Sustentable.
- **Prevención de la contaminación**- introducido en la legislación de Estados Unidos de Norteamérica en 1990 en el “Acta de prevención de la contaminación”

Como consecuencia de la promulgación de 1990 en Estados Unidos de Norteamérica del Acta de prevención de la contaminación, la *American Chemical Society* desarrolló el concepto de química verde como el uso de la química para prevenir la contaminación a través del diseño de productos y procesos químicos que sean ambientalmente favorables.

El diseño de productos y procesos benignos está guiado por doce principios, los cuales sirven como guía, objetivos y criterios para la química verde: <sup>33</sup>

1. Es mejor prevenir la generación de desechos que tener que tratarlos una vez que ya se formaron.
2. Los procesos sintéticos deben buscar maximizar la incorporación de todos los materiales usados en el producto final.
3. Las metodologías sintéticas deben ser diseñadas para generar sustancias que tengan poca o nula toxicidad para la salud humana y el ambiente.
4. Los productos químicos deben ser diseñados para preservar su funcionalidad mientras que su toxicidad es reducida.
5. El uso de sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.) debe ser evitado y en caso de ser necesarias deben de ser inocuas.
6. Los requerimientos energéticos deben ser reducidos. Los métodos sintéticos deben ser llevados a temperatura y presión del ambiente.
7. El uso de materias primas renovables es mejor que el de materiales no renovables.
8. Las derivaciones innecesarias (grupos bloqueadores, protección-desprotección, modificaciones temporales de procesos físicos y químicos) deben ser evitadas.
9. Los reactivos catalíticos (mientras más selectivos mejor) son preferibles a los reactivos estequiométricos.
10. Los productos químicos deben ser diseñados para que una vez que han cumplido con su función sean degradados fácilmente.
11. Se necesita el desarrollo de metodologías analíticas que permitan observar en tiempo real el proceso haciendo posible controlar y evitar la formación de subproductos no deseados.
12. Las sustancias involucradas en los procesos químicos deben minimizar el potencial de accidentes químicos (incluyendo liberación de sustancias, explosiones y fuegos).

La aplicación de estos 12 principios conlleva a beneficios tanto económicos como ambientales y se resumen en la tabla 1.<sup>34</sup>

Tabla 1.1. Beneficios económicos y ambientales a partir de los doce principios de la química verde

	Pensando ambientalmente	Pensando económicamente
<b>Economía atómica</b>	Mínima formación de subproductos <b>Reduce problemas ambientales</b>	Más por menos. Incorporar el valor total de los materiales. <b>Reduce el costo</b>
<b>Reducción de disolvente</b>	Menos disolvente requiere menos desperdicio <b>Reduce problemas ambientales</b>	Menos energía requerida <b>Reduce el costo</b>
<b>Optimización de reactivos</b>	Catalítico, baja estequiometría, Reciclable. <b>Reduce problemas ambientales</b>	Mayor eficiencia, mayor selectividad. <b>Reduce el costo</b>
<b>Convergencia</b>	Mejorar la eficiencia del proceso. <b>Reduce problemas ambientales</b>	Mayor eficiencia, menos pasos. <b>Reduce el costo</b>
<b>Reducción de energía</b>	Relativo a la generación de poder, transporte y uso. <b>Reduce problemas ambientales.</b>	Incrementa eficiencia, acorta procesos, condiciones suaves. <b>Reduce el costo</b>
<b>Análisis in situ</b>	Reduce contacto con el ambiente <b>Reduce problemas ambientales.</b>	Incrementa eficiencia, menos repeticiones. <b>Reduce el costo</b>
<b>Seguridad</b>	Materiales no peligrosos, reducen riesgos de accidentes y exposición. <b>Reduce problemas ambientales.</b>	Trabajo seguro, reduce medidas especiales. <b>Reduce el costo</b>

La química verde es una herramienta útil en el diseño de procesos industriales en menor y mayor escala. Con base en los doce principios se han incorporado áreas para la mejora de estos procesos, dentro de las que destaco: métodos analíticos, uso de materias primas renovables, disolventes (dentro de los cuales se destaca el agua como medio de reacción, CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas, líquidos iónicos y sistemas bifásicos fluorados) y catálisis<sup>ii</sup> entre otros.

<sup>ii</sup> Esta área es la que interesa para el presente trabajo. Dentro de la química verde la catálisis es considerada un pilar debido a la serie de beneficios que permite conjuntar.

### 1.3.1. Catálisis

La catálisis es el proceso mediante el cual se acelera o retarda una reacción química, donde normalmente está involucrada una especie llamada catalizador, que se adiciona en cantidades pequeñas.

Esta sustancia que acelera la velocidad de una reacción ni se consume ni se crea durante la misma sino que forma parte de una reacción adicional y ayuda a disminuir la barrera energética de la reacción, es decir, tiene un efecto cinético<sup>35</sup>.

En la figura 1.16 se muestra como varía la energía durante una reacción y se observa la disminución de la energía libre de Gibbs de activación cuando una reacción es catalizada, ya que los reactivos alcanzan el estado de transición más fácilmente, reduciendo la cantidad de energía necesaria, lo cual mejora la velocidad de la reacción.

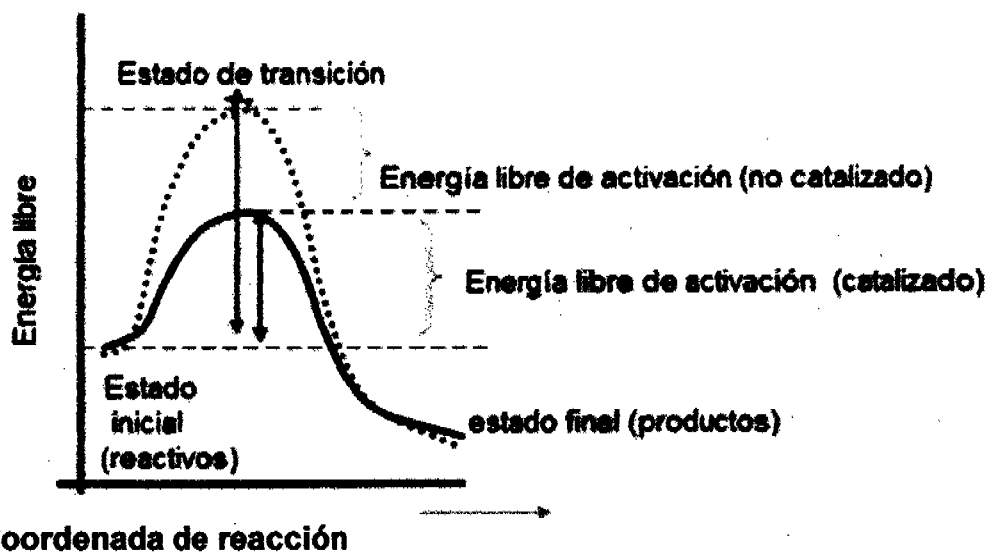


Figura 1.16. Variación de energía en la reacción.

Además de disminuir los requerimientos energéticos de una reacción, las reacciones catalíticas aumentan la selectividad del proceso disminuyendo los subproductos no deseados, permiten el uso de sustancias menos tóxicas y minimizan las cantidades necesarias de reactivos.

Además muchas veces una reacción catalítica permite disminuir los pasos de reacción en las rutas sintéticas. Es por ello que la catálisis se considera un cimiento fundamental de la química verde.

Un sistema catalítico tiene dos propiedades de gran importancia, una es la actividad y la otra la selectividad:

La actividad se refiere a la velocidad con la cual el catalizador convierte al sustrato en producto(s). Lo que permite determinar la cantidad de moles transformados por segundo y por gramo de catalizador.

La selectividad se refiere a la capacidad que tiene un sistema catalítico para obtener preferentemente un tipo de producto respecto a los productos secundarios. Los productos secundarios pueden variar en características que van desde un grupo funcional hasta en estereoquímica. Los tipos de selectividad que pueden ser observados son diversos. El que resulta importante para esta tesis es la *quimioselectividad* que se refiere a que un grupo funcional reacciona preferentemente frente a otros presentes en la molécula o bien la obtención preferentemente de productos con un determinado grupo funcional.<sup>36</sup>

Existen diferentes tipos de catálisis, pero sólo dos se mencionan en esta tesis: la homogénea y la heterogénea<sup>iii</sup>.

En la **catálisis heterogénea**, el catalizador se encuentra en una fase diferente a las moléculas que reaccionan. Normalmente es un sólido en contacto con reactivos que se encuentran en disolución líquida o gaseosa. Generalmente, el paso inicial es la adsorción de los reactivos.

En la **catálisis homogénea**, todas las sustancias que intervienen, así como el catalizador, se encuentran en la misma fase. El disolvente también puede funcionar como reactivo aunque se encuentre en exceso, y participa en la formación del complejo activado sin ser consumido. En este tipo de catálisis, las especies en disolución son más caracterizables y los datos cinéticos son más fáciles de interpretar. Una ventaja adicional de los catalizadores homogéneos es que algunas veces existe la posibilidad de utilizar técnicas espectroscópicas, como IR y RMN, para estudiarlos permitiendo elucidar los mecanismos de reacción con un buen grado de confianza, abriendo la posibilidad de mejorar el diseño del catalizador.

Los sistemas catalíticos tienen asociadas diversas características de importancia industrial. Muchas de las ventajas que suponen los procesos catalíticos en la industria se deben a las mismas

---

<sup>iii</sup> Los términos heterogéneo y homogéneo hacen referencia a la fase en la cual se encuentra el catalizador en el medio de reacción



razones por las que los procesos catalíticos son considerados como pilar de la química verde, especialmente por la reducción del costo energético de los procesos, la selectividad y la economía atómica.<sup>37</sup>

La catálisis heterogénea se encuentra extensamente difundida en los procesos industriales (75%), debido a la facilidad con la cual se puede separar y reutilizar el catalizador, ya que en el proceso de separación de la mayoría de los procesos industriales se usa la destilación como método de separación y desafortunadamente en dichas condiciones la mayoría de los catalizadores homogéneos descomponen. Los pocos procesos industriales en los que actualmente se utilizan catalizadores homogéneos son aquellos en los que los productos y reactivos son muy volátiles. Debido al impacto que el uso de catalizadores homogéneos tendría en los costos de los procesos se han diseñado diversas estrategias para separar el catalizador de los productos y reactivos, permitiendo su posterior reciclaje.

En la tabla 2 se hace una comparación de la catálisis homogénea frente a la heterogénea.

**Tabla 1.2. Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea<sup>36</sup>**

	Catálisis homogénea	Catálisis heterogénea
Actividad (relativa a contenido de metal)	alta	variable
Selectividad	alta	variable
Condiciones de reacción	suaves	extremas
Vida media del catalizador	variable	alta
Problemas de difusión	ninguno	pueden ser importantes
Reciclamiento de catalizador	difícil	sencillo
Variación de propiedades estéricas y electrónicas del catalizador	posible	no es posible
Elucidación de mecanismo	posible en condiciones aleatorias	mas ó menos posible

### 1.3.2. Catálisis con compuestos de vanadio

El potencial catalítico del vanadio fue descubierto en 1895 al usar pentóxido de vanadio en la oxidación de tolueno a benzaldehído.<sup>38</sup> A la fecha se conocen una variedad de reacciones de oxidación con peróxidos como agentes oxidantes y compuestos de oxovanadio como catalizadores o intermediarios activos en catálisis.

En presencia de peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos orgánicos u oxígeno molecular, los compuestos de coordinación de vanadio son capaces de acelerar la oxidación de sustratos aromáticos y alifáticos, promover la halogenación de compuestos orgánicos, así como oxidar sulfuros a sus correspondientes sulfóxidos.<sup>39, 40</sup>

El [VO(acac)<sub>2</sub>] es un reactivo muy conocido usado en la mayoría de las reacciones de oxidación. Además reacciona con aminas y otros compuestos orgánicos con grupos nucleofílicos. En las reacciones con aminas, la estabilidad de los compuestos de coordinación resultantes depende de la nucleofilia (como reflejo del valor de pka de la amina protonada) y de las demandas estéricas de la amina. La reactividad del correspondiente compuesto de V(V) acetilacetato está menos desarrollada.<sup>41,42</sup>

#### Referencias:

- <sup>1</sup> Guevara, J. A. *Educación Química*, 1996, 7, 185.
- <sup>2</sup> Sigel, H.; Rigel, A. *Metal Ions in Biological Systems, Vol. 31, Vanadium and its Role in Life*, Marcel Dekker Inc., 1995, New-York-Basel-Hong Kong, p. 2-3.
- <sup>3</sup> Seiler, H. G.; Sigel, A.; Sigel, H. *Handbook on Metal in Clinical and Analytical Chemistry*, CRC Press, 1994, p.651-654.
- <sup>4</sup> Greenwood, N.N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*, Chap. 22. Vanadium, Niobium and Tantalum, Pergamon Press, 1984, Great Britain, p.1138-1166.
- <sup>5</sup> Miyazaki, Y.; Matsuoka, S.; Miura, Y.; Sakashita, H.; Yoshimura, K. *Polyhedron*, 2005, 24, 985.
- <sup>6</sup> Organización panamericana de la salud, *Conocimientos actuales sobre la nutrición*, 2003, Octava edición, p.432.
- <sup>7</sup> Hill, H. A. O.; Sadler, P. J.; Thompson, A. *J. Metal Sites in Proteins and Models: Iron Centers*, 1997, Springer, p. 51-75, 109-113.
- <sup>8</sup> Crans, D. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 1797.
- <sup>9</sup> Khnan, A.R.; Crans, D.; Pauliukaite, R.; Norkus, E. *J. Braz. Chem. Soc.* 2006, 17, 5, 895.

- <sup>10</sup> Maurya, M. R. *J. Chem. Sci.* **2006**, 118, 6, 503
- <sup>11</sup> Zhao-Hui, Z.; Hui-Lin, W.; Sheng-Zhi, H.; Khi-Rui, T. *Inorg. Chimica Acta*, **1995**, 237, 193
- <sup>12</sup> Hamstra, B. J.; Colpas, G. J.; Pecoraro, V. L. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5, 949.
- <sup>13</sup> Santoni, G.; Licini, G.; Rehder, D. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4700
- <sup>14</sup> Rehder, D.; Santoni, G.; Licini, G. M.; Schulzke, C.; Meier, B. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 237, 53.
- <sup>15</sup> Raz I.; Skyler J. S.; Shafir, E. *Diabetes: from research to diagnosis treatment*, **2003**, Martin Dunitz, London and New York, p. 497-498
- <sup>16</sup> (a) Rehder, D.; Costa Pessoa, J.; Geraldes, C.F.G.C.; Castro, M. M. C. A.; Kabanos, T. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2002**, 7, 384. (b) Tiekink, E. R. T.; *Metallotherapeutic Drugs and Metal- Based Diagnostic Agents. The use of metals in medicine*, **2005**, John Wiley & Sons, p. 145- 153.
- <sup>17</sup> Sakurai, H.; Shimomura, S.; Fukazawa, K.; Ishizu, K. *Biochim. Biophys. Res. Commun.* **1980**, 96, 293.
- <sup>18</sup> Heard, P. J.; Sroisuan, P.; Tocher, D. A. *Polyhedron*, **2003**, 22, 1321.
- <sup>19</sup> Hitchcock, P.B.; Lee, T. H.; Leigh, G. J., *J. Chem. Soc. Dalton Transactions*, **2003**, 2276.
- <sup>20</sup> (a) Handley, D. A.; Hitchcock, P.B.; Lee, T. H.; Leigh, G. J., *J. Chem. Soc. Dalton Transactions.*, **2002**, 4720. (b) Niedwieski, A. C.; Hitchcock, P. B.; Da Motta Neto, J. D.; Wypych, F.; Leigh, G. J.; Nunes, F. S. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, 14, 5, 750.
- <sup>21</sup> Handley, D. A.; Hitchcock, P.B.; Lee, T. H.; Leigh, G. J., *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 314, 14.
- <sup>22</sup> Hitchcock, P.B.; Lee, T. H.; Leigh, G. J., *Inor. Chim. Acta*, **2003**, 355, 168.
- <sup>23</sup> Vargas-Díaz, G; López-Sandoval, H; Vázquez-Palma, A.B; Flores-Alamo, M; Peña-Hueso, A; Sánchez-Ruiz, S. A; Flores-Parra, A; Contreras, R; Barba-Behrens, N. *Dalton Transactions*, **2007**, 4185.
- <sup>24</sup> Mao, J.; Wan, B.; Wu, F.; Lu, S.; *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 7341.
- <sup>25</sup> Polyak, F.; Dorofeeva, T.; Zelchans, G.; Shustov, G. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 45, 8223.
- <sup>26</sup> Pansare, S.; Jain, R.P. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2625.
- <sup>27</sup> Crans, D. C.; Shin, P. K. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 10, 1797.
- <sup>28</sup> Yilmaz, V. T.; Topcu, Y.; Yilmaz, F.; Thoene, C. *Polyhedron*, **2001**, 20, 3209.
- <sup>29</sup> Taylor, P. J, Wait, A. R., *J. Am. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1968**, 2, 1765.
- <sup>30</sup> Vázquez-Olmos, A. *Tesis Doctoral*, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, UNAM, México, **1998**.

- <sup>31</sup> Barba, N.; Vázquez, A.; Castillo, S. E.; Höjer, G.; Meza, S.; Hernández, R. M.; Rosales, M. J. Vicente, R.; Escuer, A. *Transition Met. Chem.* **1996**, *21*, 31.
- <sup>32</sup> Andrade, N.; Ariza, A.; Contreras, R.; Vázquez, A.; Barba, N. *Heteroatom Chem.* **1997**, 397.
- <sup>33</sup> (a) Anastas, P. T.; Kirchoff, M.M.; *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686.; (b) Rocha, F. R. P.; Nóbrega, J. A.; Filho, O. F. *Green Chem.* **2001**, *3*, 216.
- <sup>34</sup> Tucker, J.L. *Org. Process Res. Dev.* **2006**, *10*, 315
- <sup>35</sup> Purcell, K.; Kotz, J. *Inorganic Chemistry*. W:B: Saunders Company. **1977**, USA.
- <sup>36</sup> Rodríguez- Castañón, J. *Tesis de Licenciatura*, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, UNAM, México, **2007**.
- <sup>37</sup> Eissen, M., Mazur, R.; Quebbemann, H.; Pennemann, K. *Helv. Chim. Acta*, **2004**, *87*, 524.
- <sup>38</sup> Wikete, C.; Wu, P.; Zampella, G.; De Gioia, L.; Rehder, D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 196.
- <sup>39</sup> Plitt, P.; Pritzkow, H.; Oeser, T.; Kraemer, R. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1230.
- <sup>40</sup> Maurya, M.R.; Kumar, A. *J. Mol. Cat. A*, **2006**, *250*, 190.
- <sup>41</sup> Jiang, F.; Anderson, O.P.; Millar, S.M.; Chen, J.; Mahroof-Tahir, M.; Crans, D. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5439
- <sup>42</sup> Crans, D.; Keramidas, A.D.; Amin, S.S.; Anderson, O.P.; Iller, S.M. *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2799

## 2. Planteamiento y objetivos

### Compuestos de coordinación de vanadio

El interés en la química de coordinación de vanadio en altos estados de oxidación, está basado tanto en su aplicación terapéutica, así como en el estudio de su papel en sistemas biológicos.

Vanadio(IV) y vanadio(V) forman compuestos con ligantes polidentados con N, O donadores resultando en compuestos con estequiometrías variadas dependiendo del diseño de los ligantes.<sup>1</sup>

Con relación a estos aspectos biológicos, la química de coordinación de compuestos de oxovanadio (IV) y (V) con aminoalcoholes ha tenido atención, en particular aquella referente al estado de oxidación del vanadio(IV), ya que los compuestos con aminoalcoholes pueden modelar el comportamiento magnético en compuestos polinucleares y estos ligantes pueden actuar como unidades puente para la formación de compuestos de oxovanadio con más de un núcleo.<sup>2</sup>

El número de compuestos de vanadio sintetizados para estudiarse como modelo y entender mejor el rol biológico de este elemento ha aumentado considerablemente, debido a su importancia biológica.

Los compuestos de vanadio con ligantes imidazólicos o derivados imidazólicos, pueden ser considerados modelos estructurales de la V-HPO.<sup>3</sup>

Parte del interés en la química de coordinación de vanadio con particular énfasis en modelar compuestos de vanadio teniendo nitrógeno y oxígeno como átomos donadores se debe a la caracterización de tres haloperoxidasas dependientes de vanadio. Lo anterior nos lleva a querer sintetizar compuestos de coordinación de vanadio modelo de las haloperoxidasas, que tienen ligantes donadores tanto por nitrógenos como por oxígeno, además de que actúan como catalizadores en reacciones de oxidación.

Así, el objetivo general de este trabajo es estudiar la química estructural de algunos compuestos de coordinación de vanadio(IV) con ligantes nitrogenados.

También queremos conocer la aplicación de estos compuestos como catalizadores en reacciones de oxidación, por lo que se pretende estudiar el sistema catalítico para la oxidación de dos diferentes sustratos, el ciclohexeno y la *p*- fenilendiamina.

Para lograr lo anterior, se propone lo siguiente:

- Diseñar compuestos modelo de la vanadio haloperoxidasa.
- Para ello se propone utilizar los ligantes: N,N,N',N'-tetrametildiaminometano, fenilefrina, 2-guanidinobencimidazol, etanolamina.
- Caracterizar los compuestos de coordinación, mediante técnicas espectroscópicas y analíticas como espectroscopía electrónica en disolución, susceptibilidad magnética, análisis elemental, espectroscopía de IR, espectroscopía paramagnética electrónica y rayos- X.
- Evaluar la actividad y selectividad de los sistemas catalíticos de oxidación de ciclohexeno y *p*-fenilendiamina .

Para la valoración de la oxidación del ciclohexeno, se propone modificar la relación entre el oxidante (*tert*-butilhidroperóxido) y el sustrato (ciclohexeno).

Para la valoración de la oxidación de la *p*-fenilendiamina, se propone calcular las constantes de velocidad de la reacción.

#### Referencias:

<sup>1</sup> Crans, D.C.; Jiang, F.; Anderson, O.P. ; Miller, S. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 6645

<sup>2</sup> Plass, W. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 799.

<sup>3</sup> Maurya M.R. ; Kumar, A. ; Ebel, M. ; Rehder, D. *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 5924

### 3. Metodología experimental-

En la primera parte de este capítulo se presentan los reactivos y los disolventes utilizados en las reacciones, así como la descripción de los equipos empleados para caracterizar los productos obtenidos y analizar las reacciones catalíticas.

En la segunda parte de este capítulo se describe la síntesis de los compuestos de coordinación de vanadio con etanolamina, con 2gb, así como las reacciones preliminares que se llevaron a cabo con los ligantes tmmn, el clorhidrato de fenilefrina y las diferentes materias primas de vanadio empleadas en las reacciones para sintetizar nuevos compuestos de coordinación de vanadio en diferentes estados de oxidación.

En la tercera parte se describe el procedimiento que se siguió para llevar a cabo las reacciones catalíticas, así como la descripción de estas últimas.

#### 3.1- Reactivos, disolventes e instrumentación

Los reactivos  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 2,4-pentanodiona,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ ,  $\text{Zn}^0$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 2gb, ciclohexeno, óxido de ciclohexeno, ciclohexenol, ciclohexenona, cis-1,2-ciclohexanodiol, trans-1,2-ciclohexanodiol, *p*-fenilendiamina(PPD), *tert*-butilhidroperóxido (TBHP),  $\text{PPh}_3$ , KI y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  se encuentran disponibles de manera comercial (Aldrich) y fueron utilizados sin previa manipulación. El tmmn<sup>1</sup> se secó de acuerdo a la literatura, la etanolamina se purificó y destiló conforme se informa en la literatura<sup>2</sup>; el  $\text{CH}_3\text{COOK}$  se secó en un horno de bolas durante 4 horas y se guardó bajo nitrógeno. El clorhidrato de fenilefrina se usó sin previa purificación.

Los disolventes utilizados se purificaron y secaron de acuerdo a las técnicas descritas en la literatura<sup>2</sup> y fueron destilados bajo  $\text{N}_2$  antes de ser utilizados.

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos con un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR 1605, con resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . La obtención de los espectros de infrarrojo se realizó en fase sólida mediante preparación de pastillas de KBr en suspensión aplicándose en las ventanas de cuarzo, así como en suspensión de nujol y florolube en los casos en los que las muestras se descomponían al aire.

<sup>1</sup> Se destila de  $\text{Na}^0$ , en atmósfera de nitrógeno.

Los espectros de masas por FAB<sup>+</sup> se obtuvieron con un equipo Jeol (JMS-5X102A) con introducción directa de la muestra. La matriz utilizada en la obtención de los espectros de masas por FAB<sup>+</sup> fue glicerol y se usó xenón como gas de bombardeo.

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica se realizaron en sólido a temperatura ambiente (298.15K) y en disolución (acetona y DMF) a baja temperatura (77K), en un equipo Bruker Eleksys E-500 a una frecuencia de 9.45 GHz (banda X), con capacidad de generar un campo magnético con una intensidad de 0.000-12000 gauss.

El análisis elemental se determinó en un equipo Fisons EA1108 (CHNS-0), usando estándares de sulfanilamidas.

El análisis de rayos X se llevó a cabo a 298 K en un difractómetro Simmens P<sub>4</sub> equipado con una fuente de radiación ka de Mo con  $\lambda = 0.71073\text{Å}$ .

Utilizando el programa XScans se colectaron los datos en un intervalo de 1.8 a 27°.

La estructura se resolvió utilizando SIR2004 y se refinó SHELXL-97.

Los átomos de hidrógeno del oxígeno (grupo metanol) se localizaron del mapa de densidad y se refinaron libremente. Los átomos de hidrógeno unidos a carbono se localizaron geoméricamente.

Todos los equipos para análisis de muestras mencionados hasta este punto, pertenecen a la USAI (Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación) de la Facultad de Química, UNAM.

Los espectros electrónicos en disolución se realizaron en un espectrofotómetro UV-Visible HP8452A. Este equipo se encuentra en el laboratorio 214 del departamento de inorgánica de la Facultad de Química de la UNAM.

La medición de conductividad eléctrica se realizó con un conductímetro Cole Parmer modelo 1481-40.



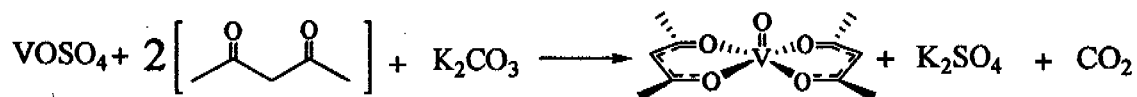
La medición de la susceptibilidad magnética específica se realizó en una balanza Johnson Matthey tipo MSB modelo MK II, utilizando el método de Gouy. Se tuvo acceso a ella en el laboratorio 211 del departamento de química inorgánica de la Facultad de Química de la UNAM.

El análisis por cromatografía de gases se llevó a cabo en dos cromatógrafos de gases manteniendo las mismas condiciones (mismo método, misma columna), uno fue en un cromatógrafo de gases Varian GC 3800 con inyector split/splitless, y detector FID. Se utilizó una columna capilar DB<sup>TM</sup>-WAX (30 m, 0.32 mm DI, 0.5 μm de grosor), helio como gas acarreador (0.68 bar), nitrógeno como gas *makeup* (25 mL/min) y una mezcla de aire/H<sub>2</sub> 300:30 (cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) para la alimentación del detector. Se tuvo acceso a este equipo de cromatografía en el laboratorio 217 del departamento de química inorgánica de la unidad de posgrado en la facultad de química<sup>3</sup>. El otro equipo fue un sistema acoplado gases-masas (trampa iónica) Finnigan Mat. GCQ. Se utilizó una columna Varian J&W DB<sup>TM</sup>-WAX (30m, 0.32mm DI, 0.5 mm de grosor), helio como gas acarreador, nitrógeno como gas *makeup* y una mezcla de aire/H<sub>2</sub> para la alimentación del detector, se trabajó con este equipo en el laboratorio 102 del departamento de química analítica del posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

### 3.2. Síntesis

El trabajo de síntesis se llevó a cabo utilizando técnicas Schlenk bajo atmósfera inerte de N<sub>2</sub> y línea de vacío.

#### 3.2.1. Síntesis del precursor de vanadio [VO(acac)<sub>2</sub>] (1)



Esta reacción de síntesis se llevó a cabo siguiendo la técnica reportada en la literatura<sup>4</sup>, disminuyendo veinte veces las cantidades reportadas:

En un matraz de 125 mL se colocan 2.85g (10.9 mmol) de  $\text{VO}_2\text{SO}_4$  en 2.5 mL de agua, se agregan 5 mL de etanol con agitación vigorosa y se agregan lentamente 2.5 mL (24.3 mmol) de pentanodiona. Al término de la adición medir el pH, si el pH está ácido<sup>ii</sup>, se adiciona lentamente una disolución de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ <sup>iii</sup>. Se debe observar formación de precipitado hasta pH alrededor de 5.5 y evolución de  $\text{CO}_2$ , cuando la reacción termina, ya no se observa  $\text{CO}_2$ . Se filtra el precipitado, se lava con agua fría y se recristaliza de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano. Se obtuvieron 0.237g. (Rendimiento= 51 %)

**Análisis elemental:** análisis calculado para  $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ : C, 45.29 %; H, 5.32 %; se encontró: C, 45.1 %; H, 5.37 %.

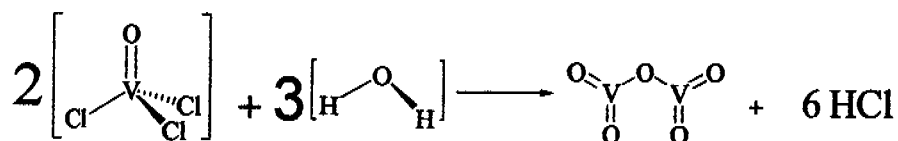
**P.f:** 235°C

**IR:** 998 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{V=O}}$ ), 1555  $\text{cm}^{-1}$  y 1529  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{acno}}$ ), 1022  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{C-O}}$ ), 483  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{V-O}}$ )

### 3.2.2. Reacciones de síntesis preliminares

#### 3.2.2.1. Reacciones preliminares con tmmn

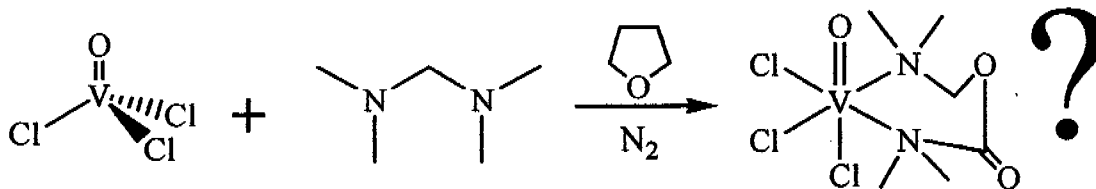
##### 3.2.2.1.1. Reacción de tmmn anhidro con $\text{VOCl}_3$ . (2)



<sup>ii</sup> Se esperan pH menores a tres

<sup>iii</sup> (4g en 25ml de  $\text{H}_2\text{O}$ )

## Relación 1:1.2



En esta reacción se debe de tener mucho cuidado, ya que el oxicloruro de vanadio en contacto con la humedad del aire reacciona muy violentamente para dar pentóxido de vanadio y cloruro de hidrógeno gas. Por lo que para llevar a cabo la reacción de coordinación utilizando esta materia prima de vanadio, se le puso una trampa de cloruro de calcio al sistema que se encuentra bajo  $N_2$ . Además de tener mucha precaución con este reactivo.

Bajo nitrógeno y con un baño de hielo, se agregan 15 mL de THF, se adicionan con mucho cuidado 0.2 mL (2.1 mmol) de  $VOCl_3$ , se pone en agitación y se adicionan 0.35 mL (2.5 mmol) de tmmn. La reacción se siguió por placas cromatográficas, como la reacción se mantuvo igual pasados cinco minutos, se quitó el baño de hielo, el tiempo de reacción fueron 30 minutos y como la reacción se mantuvo constante se concentró a la mitad. Después se filtró y secó al vacío. Se guardó en un vial bajo  $N_2$ .

Polvos color gris ceniza. Se obtuvieron 0.28g

Tabla 3.1 Solubilidad del compuesto 2

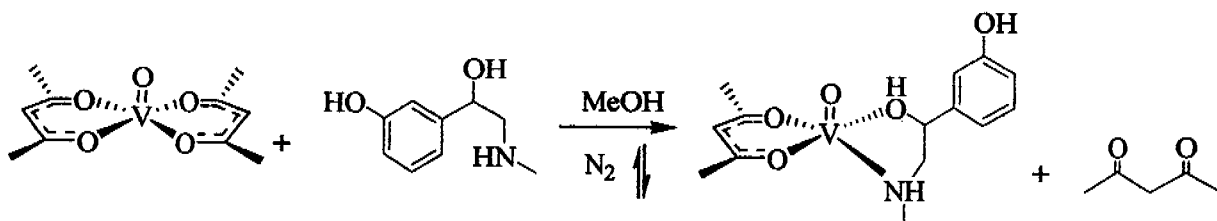
Acetona	Etanol	DMF	$H_2O$	Metanol	DMSO	Acetonitrilo	Diclorometano	Hexano
Muy muy poco	Insoluble	Soluble	Parcial	Insoluble	Soluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble

IR:  $3400\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{O-H}$ ),  $3048\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{N-H}$ ),  $2764\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-H}$ ),  $996\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{V=O}$ ),  $1701\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ )

### 3.3. Reacciones de síntesis con [VO(acac)<sub>2</sub>]

#### 3.3.1. Síntesis de [VO(acac)<sub>2</sub>] con (R)-(-) Clorhidrato de fenilefrina <sup>5</sup> (3)

Se neutralizó al ligante<sup>5</sup> agregando gota a gota una disolución  $1 \times 10^{-2} \text{M}$  de NaOH, a 0.350g (0.75 mmol) de clorhidrato de fenilefrina en MeOH, se midió el pH, llevándolo a pH = 8 (ligeramente básico) se evapora con presión reducida. Queda un aceite incoloro.



0.350 g (0.75 mmol) de fenilefrina en 3 mL de MeOH se agregaron en un matraz Schlenk bajo atmósfera inerte a 0.55g (0.75 mmol) de [VO(acac)<sub>2</sub>] en 3 mL de MeOH, se puso a reflujo por 1 hora, transcurrido este tiempo se llevó a sequedad, se lavó con hexano.

Se obtuvieron 0.446g de unos polvos color verde.

Tabla 3.2 Solubilidad del compuesto 3

Acetona	Etanol	DMF	H <sub>2</sub> O	Metanol	DMSO	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>2</sub> Cl	Hexano	THF	éter
Parcial	Parcial	Soluble	Insoluble	Parcial	Soluble	Parcial	Parcial	Insoluble	Insoluble	Insoluble

**P.F:** 159°C

**IR:** : 3446  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 3088  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H}}$  aromático), 1593  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{aromático}}$ ), 1275  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O}}$  fenol ), 1019  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O}}$ ), 782  $\text{cm}^{-1}$  y 695  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C-H}}$  aromático *meta*). 996  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{V=O}}$ ), 1558  $\text{cm}^{-1}$  y 1530  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{acac}}$ ), 485  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{V-O}}$ ),

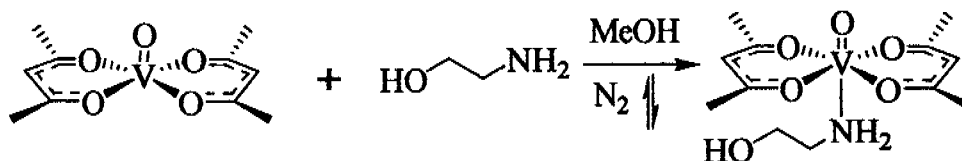
**A:** 109  $\mu\text{S/cm}$  en DMF

**$\mu_{\text{ef}}$ :** 1.73 MB

**Análisis elemental:** calculado para  $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2)]$ : C, 50.45 %; H, 6.05 %; N, 4.21%, se encontró: C, 49.67 %; H, 6.13 %; N, 4.18%

**RPE:**  $g_{\perp} = 2.0062$  y  $g_{\parallel} = 1.9593$  con una  $a_{\parallel} = 180.6 \text{ G}$

### 3.3.2. Reacción entre $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ y etanolamina 1:1 (4)



En un Schlenck, bajo nitrógeno y con agitación se adicionaron 0.322g (1.21 mmol) de  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  en 5 mL de metanol, se agregaron 0.074 mL (1.21mmol) de etanolamina. Se puso a reflujo por 15 horas. Se llevó a sequedad.<sup>6</sup>

Polvos color azul-gris. Se obtuvieron 0.236g

Tabla 3.3 Solubilidad del compuesto 4

Acetona	Etanol	DMF	H <sub>2</sub> O	Metanol	DMSO	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Hexano	THF	éter	dioxano
Insoluble	Poco soluble	Soluble	Insoluble	Poco soluble	Soluble	Parcial	Parcial	Insoluble	Parcial	Insoluble	Poco soluble

**P.F:** 72°C

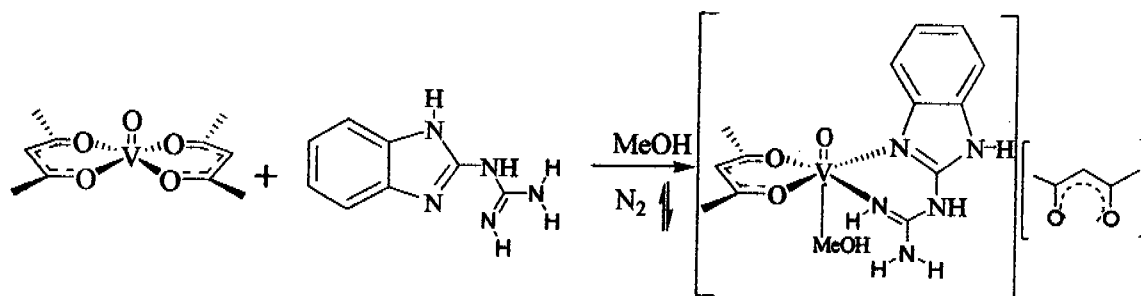
**IR:** 992  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{V=O}}$ ), 1549  $\text{cm}^{-1}$  y 1516  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{acac}}$ ), 1028  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 484  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{V-O}}$ ), 3275  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 457  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{V-N}}$ )

**$\Lambda$ :** 44.6  $\mu\text{S/cm}$  en DMF

**$\mu_{\text{ef}}$ :** 1.75 MB

**RPE:**  $g_{\perp} = 2.0079$  y  $g_{\parallel} = 1.9613$ ,  $a_{\parallel} = 188.8\text{G}$

**Análisis elemental:**  $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_7\text{NO})]$ : C, 44.2 %; H, 6.4 %; N, 4.3%, se encontró: C, 44.5 %; H, 6.7 %; N, 4.8%

3.3.3 Reacción entre  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  y 2- guanidinobencimidazol 1:1 (5)

En un Schlenck, bajo nitrógeno y con agitación se adicionaron 0.3g (1.13mmol) de  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  en 5 mL de metanol, se agregaron 0.198g (1.13mmol) de 2gb. Al momento de adicionar el ligante, se observa la formación de un precipitado verde, se filtró y lavó con metanol frío. Se secó al vacío y se guardó bajo  $\text{N}_2$ .

Adicionalmente, en la disolución madre de la filtración se formaron cristales color verde-azul. Los cristales no son estables al aire y se formaron por evaporación lenta Polvos color verde. Se obtuvieron 0.352g . El sólido es estable al aire.

Tabla 3.4 Solubilidad del compuesto 5

Acetona	Etanol	DMF	$\text{H}_2\text{O}$	Metanol	DMSO	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Hexano	THF	éter	dioxano
Soluble	Parcial	Muy Soluble	Insoluble	Parcial	Muy Soluble	Parcial	Muy Soluble	Muy poco	Soluble	Insoluble	Parcial

P.F : Descompone a  $110^\circ\text{C}$ , cambia de color a gris.

IR:  $954\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{V=O}}$ ),  $1552\text{ cm}^{-1}$  y  $1524\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{acac}}$ ),  $1024\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O}}$ ),  $459\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{V-O}}$ ),  $3225\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{N-H}}$ ),  $3472\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{NH}_2}$ ),  $421\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{V-N}}$ )

$\Lambda$ :  $77.6\ \mu\text{S/cm}$  en acetona

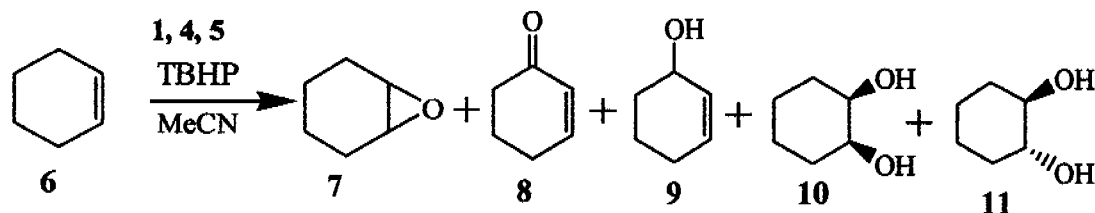
$\mu\text{ef}$ : 1.74 MB

**Análisis elemental:** calculado para  $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5)(\text{CH}_4\text{O})]$  ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ ): C, 48.3 %; H, 5.72 %; N, 14.82%, se encontró: C, 47.25 %; H, 5.48 %; N, 15.37%),

RPE:  $g_{\perp} = 2.0123$  y  $g_{\parallel} = 1.9555$ , con una  $a_{\parallel} = 178.7\text{G}$ .

### 3.4. Evaluaciones catalíticas

#### 3.4.1 Procedimiento general de la reacción de oxidación de ciclohexeno<sup>7</sup>



Para la realización de los experimentos de oxidación de ciclohexeno se utilizaron 32 mmol de catalizador, (1, 4 y 5), 0.82g de ciclohexeno (10 mmol) ([sustrato]/[V] = 312.5), temperatura de 75 °C y volumen total de disolvente de 20 mL, acetonitrilo. Se estudió el efecto que tienen la variación en la relación [oxidante] / [sustrato]. El oxidante que se utilizó es el *tert*-butilhidroperóxido (TBHP). La evaluación de las mezclas de reacción se llevó a cabo por cromatografía de gases. La relación [oxidante] / [sustrato] se varió en las relaciones 2:1, 1:1 y 0.5:1.

##### 3.4.1.1. Determinación de conversión y selectividad

Para la determinación de la conversión del sustrato y quimioselectividad del catalizador se toma una muestra de la mezcla de reacción y se inyecta en el cromatógrafo de gases<sup>iv</sup>. Para la detección de las diferentes especies químicas resultantes de la reacción

de oxidación se desarrollaron y estandarizaron los programas de temperatura mostrados en la tabla 3.6.

<sup>iv</sup> Antes de ser inyectada la muestra al cromatógrafo, es necesario eliminar el peróxido, para no destruir la columna, para lo cual se le agregó PPh<sub>3</sub> y después (se hacen pruebas para identificar la existencia de peróxidos) en una disolución de KI con CH<sub>3</sub>COOH, se agregan unas gotitas de la muestra. Si la mezcla se vuelve roja, todavía hay existencia de peróxidos.

Sustrato	Programa de temperatura			Tiempos de retención (min)
	T(°C)	Velocidad (°C/min)	Total (min)	
ciclohexeno	90		7.00	7: 2.05, 8: 5.61 9: 6.3.
	180	30	14.00	

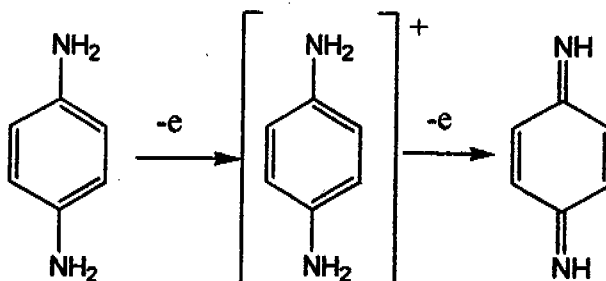
Para la evaluación de los parámetros de conversión y quimioselectividad se utilizan las siguientes fórmulas:

$$\text{Conversión (C}_T\%) = \frac{\sum \text{moles de productos (12-16)}}{\text{moles iniciales de sustrato}} \times 100$$

$$\text{Quimioselectividad hacia X (S\%)} = \frac{\sum \text{moles de X (12-16)}}{\sum \text{moles de productos (12-16)}} \times 100$$

### 3.4.2. Procedimiento general de la reacción de oxidación de *p*-fenilendiamina (PPD).

8



La actividad catalítica de los catalizadores de vanadio(IV), (1, 3, 4 y 5) en la oxidación aeróbica de PPD se siguió espectrofotométricamente, monitoreando el incremento en la absorbancia de PPD<sup>+</sup> en función del tiempo. Para la realización de los experimentos de oxidación de PPD se utilizó una celda de cuarzo de un centímetro a la cual se le agrega 0.5 mL de una



disolución en metanol del compuesto de coordinación de vanadio ( $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ) y se mezcla con 0.5 mL de una disolución en metanol de PPD ( $1 \times 10^{-1} \text{M}$ ) y se mantiene a una temperatura de  $25^\circ \text{C}$ .

### 3.4.2.1. Determinación de conversión

Para obtener la conversión se utilizó la siguiente fórmula:

$$\text{Conversión (C}_\tau \%) = \frac{\Delta I - \Delta_2}{\Delta I} \times 100$$

Donde  $\Delta_1$  es el cambio en absorbancia de la muestra con el compuesto de coordinación de vanadio,  $\Delta_2$  es el cambio en absorbancia del blanco.

Se calculó la constante de velocidad ajustando los puntos experimentales con las ecuaciones de regresión que tiene el programa OriginPro 7.5 SR0.

### Referencias de metodología experimental

- <sup>1</sup> Hitchcock, P.B.; Lee, T. H.; Leigh, G. J., *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 355, 168.
- <sup>2</sup> (a) Perrin, D.D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Ed., **1988**, Pergamon Press, New York. (b) Errington, R. J. *Advanced practical inorganic and metalorganic chemistry*, **1997**, Chapman & Hall, London.
- <sup>3</sup> Rodríguez- Castañón, J. *Tesis de Licenciatura*, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, UNAM, México, **2007**.
- <sup>4</sup> Row, R. A.; Jones, M. M. *Inorg. Synth.* **1957**, 5, 113.
- <sup>5</sup> Maurya M.R. ; Kumar, A. ; Ebel, M. ; Rehder, D. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5924.
- <sup>6</sup> Torrens, H. *Rev. Soc. Quim. Mex.* **34**, 1.
- <sup>7</sup> Maurya, M.R.; Kumar, A. *J. Mol. Cat. A*, **2006**, 250, 190.
- <sup>8</sup> Orabi, A.S.; Ayad, M. I.; Ramadan, A. E. M. *Transition Met. Chem.* **1998**, 23, 391

## 4. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el estudio estructural y de evaluación catalítica de los compuestos de coordinación de vanadio. En la primera parte se discuten y analizan los resultados obtenidos en la síntesis de los compuestos de coordinación de vanadio. En la segunda parte de este capítulo se presentan los resultados y el análisis de las reacciones de oxidación de la *p*-fenilendiamina y del ciclohexeno.

### 4.1. Estudio estructural de los compuestos de vanadio.

Durante la búsqueda de las condiciones óptimas para la síntesis de compuestos de coordinación de vanadio en altos estados de oxidación se utilizaron como materia prima dos compuestos de vanadio, uno en estado de oxidación (V),  $\text{VOCl}_3$ , y el otro en estado de oxidación (IV),  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ .

#### 4.1.1. Estudio de la reacción de $\text{VOCl}_3$ con $\text{N,N,N',N'}$ -tetrametildiaminometano (tmmn)(2)

Cuando se utiliza el oxitricloruro de vanadio(V), como se menciona en la metodología experimental, hay que tener mucho cuidado al trabajar ya que es un compuesto altamente reactivo que en presencia de agua forma cloruro de hidrógeno gaseoso.

Inicialmente se hizo reaccionar  $\text{VOCl}_3$  con una amina como la tmmn para conocer la química de coordinación de vanadio(V) frente a ligantes nitrogenados y ver el comportamiento de esta amina con el vanadio en este estado de oxidación.

Mediante las técnicas espectroscópicas de IR,  $^1\text{HRMN}$  y  $^{13}\text{CRMN}$ , se caracterizó al producto obtenido.

Los espectros de infrarrojo se llevaron a cabo en una bolsa de nitrógeno, tanto en nujol como en fluorolube.

En la figura 4.1 se muestra el espectro de infrarrojo en fluorolube para el compuesto 2.

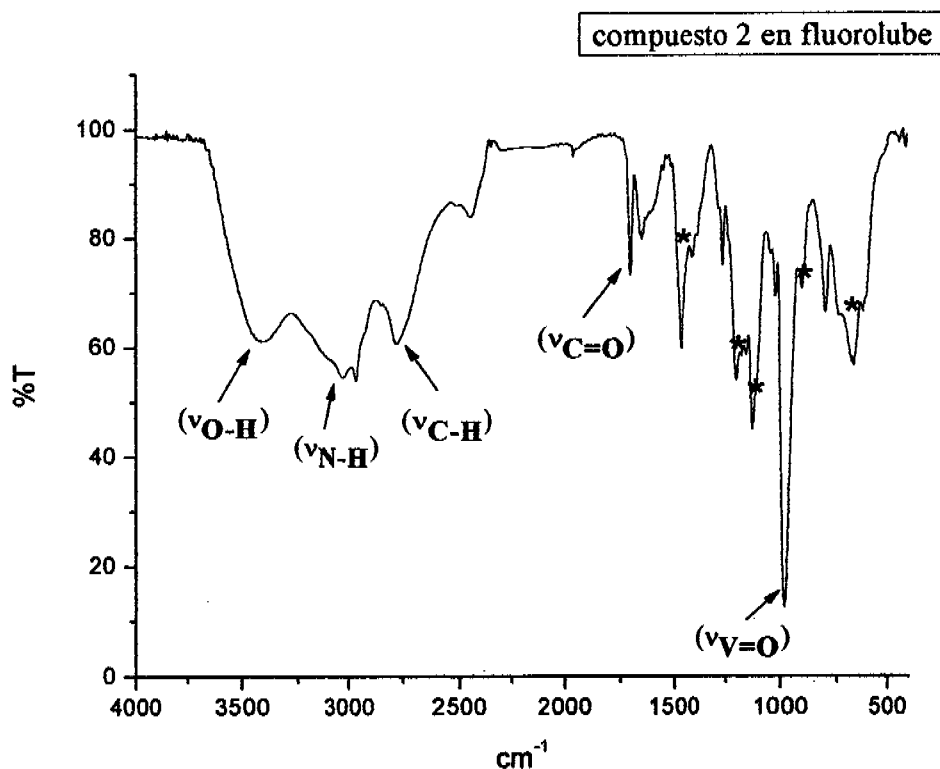


Figura 4.1. Espectro de IR del compuesto 2

Las bandas con asterisco, son las bandas características del fluorolube.

Se observa la formación de una banda en  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de OH lo que junto con la banda de sobretono de  $1649\text{ cm}^{-1}$  sugiere la existencia de agua. Se observan las bandas para las vibraciones de N-H ( $3030\text{ cm}^{-1}$ ) y de hidrocarburos saturados ( $2964\text{ cm}^{-1}$ ). El fluorolube ocluye las bandas que salen a menor energía pero es importante resaltar que se observa la vibración de estiramiento de V=O característica a  $\sim 990\text{ cm}^{-1}$ .

El producto obtenido es muy sensible al aire y se hidroliza rápidamente, por lo que la obtención de espectros de infrarrojo resultó realmente problemática. Los espectros de infrarrojo tanto en nujol como en fluorolube, muestran la presencia de agua.

El compuesto sólo es soluble en DMF y DMSO, y en  $^1\text{HRMN}$  la DMF sale al mismo desplazamiento que la diamina (tmmn), mientras que en  $^{13}\text{C RMN}$  solo aparecen las señales

de DMF, por lo que los espectros de RMN no permiten elucidar nada, indican la no presencia de la amina.

Durante la investigación de esta reacción, se aisló un aceite naranja, con un olor dulce, al cual se le caracterizó con IR y masas ( $IE^+$ ).

En la tabla 4.1 se incluyen los datos de las señales representativas encontradas en el espectro de infrarrojo del aceite.

Tabla 4.1. Bandas en el espectro de IR del aceite.

	Bandas( $cm^{-1}$ )
aceite	798, 859, 921, 1037, 1092, 1180, 1258, 1725

Es importante hacer notar que no se observa la vibración de estiramiento característica de  $V=O \sim 950-990 \text{ cm}^{-1}$ . Y resaltar la banda de carbonilo de éster en  $1725 \text{ cm}^{-1}$ .

Las bandas de 798, 859, 921, 1037, 1092, 1180, 1258  $cm^{-1}$  son consistentes con las reportadas por Hitchcock y colaboradores, las cuales corresponden a los fragmentos encontrados de la amina.<sup>1</sup>

La tabla 4.2 muestra los principales picos de los fragmentos identificados en el espectro de masas  $IE^+$  del aceite.

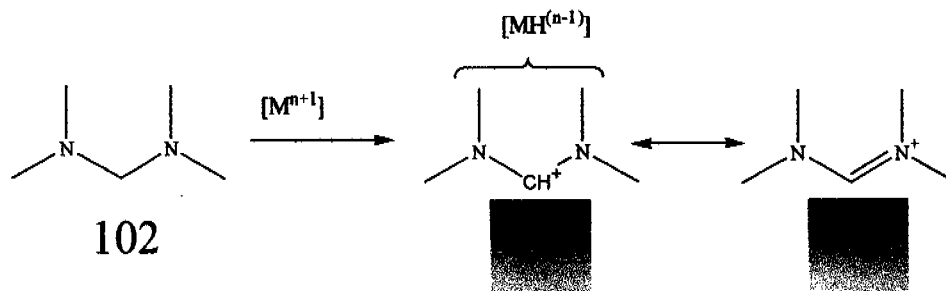
Tabla 4.2. Datos de espectrometría de masas ( $IE^+$ ) del aceite

Señal	Fragmento	Relación m/z	Masa molecular
1	$C_7H_{19}N_3$	145	145, $[M]+[CH_3N=CH_2]^+$
2	$C_6H_{16}N_3$	130	130, $[M]+[(CH_3)_2N^+=CH_2]$
3	$C_5H_{13}N_2$	101	102, $[M] - [H^+]$
4	$C_4H_{11}N_2$	87	87, $[M - H^+]-[CH_3]$
5	$C_3H_6N_2$	70	70, $[M] - [H^+]-[(CH_3)_2]$
6	$C_3H_8N$	57	57, $[M]-[CH_3N=CH_2]^+$
7	$C_2H_5N$	43	43, $[M]+[(CH_3)_2N^+=CH_2]$

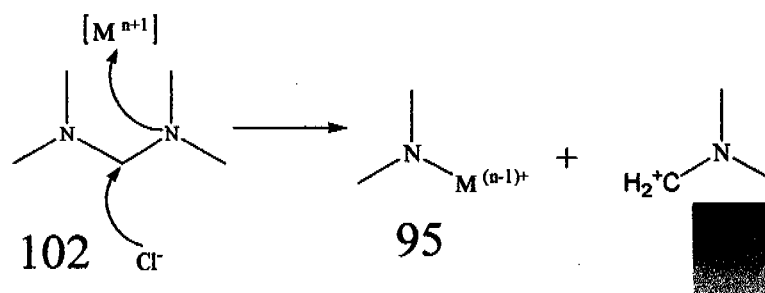
Es importante resaltar, que en ningún fragmento de este aceite se encuentra al ión metálico.

Hitchcock y colaboradores<sup>1</sup> proponen que cuando se coordina esta amina con iones como níquel(II) y cobalto(II), se fragmenta promovida por el metal, en donde primero se pierde un protón y después se rompe el enlace interno de N-C, debido a que cada enlace C-N en la tmmn está sujeto a romperse formándose los iones  $(\text{Me}_2\text{NH}_2)^+$  y  $(\text{Me}_2\text{N}=\text{CH}_2)^+$ . Y por último se comenta la formación de la triamina a partir del catión  $(\text{Me}_2\text{N}=\text{CH}_2)^+$  con la tmmn. (Figura 4.2)

Aquí se observa la pérdida de un protón:



Aquí se observa la ruptura interna del enlace N-C



Reacción del catión  $(\text{Me}_2\text{N}=\text{CH}_2)^+$  con tmmn, generando la triamina y cloruro de metilo.

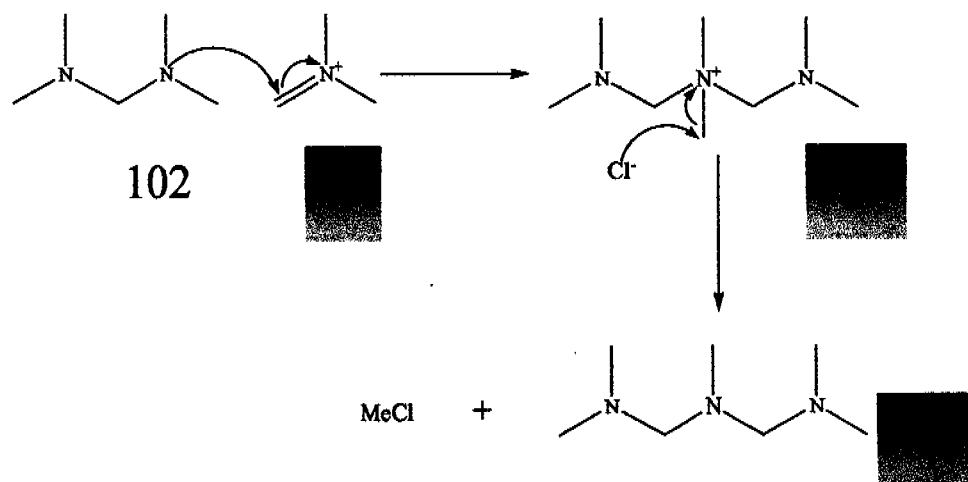


Figura 4.2. Patrón de fragmentación de tmmn de Hitchcock<sup>1</sup>

Con los datos obtenidos tanto en el espectrograma (figura 4.3), como en el espectro de IR (en donde hay una banda de C=O de éster  $1725\text{cm}^{-1}(\nu_{\text{C=O}})$ ), así como por el análisis hecho por Hitchcock y colaboradores (Figura 4.2), se propone el patrón de fragmentación de la amina mostrado en la figura 4.4, en el cual se sugiere la formación del éster de la tmmn a partir de la reacción de hidrólisis del catión  $(\text{Me}_2\text{N}=\text{CH}_2)^+$ .

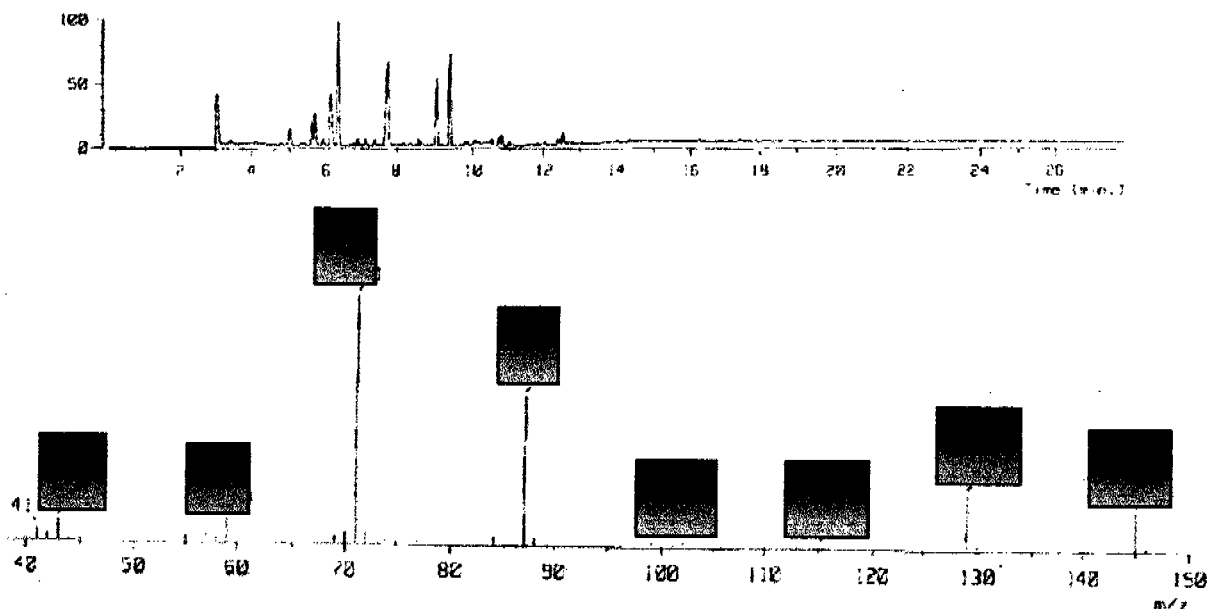
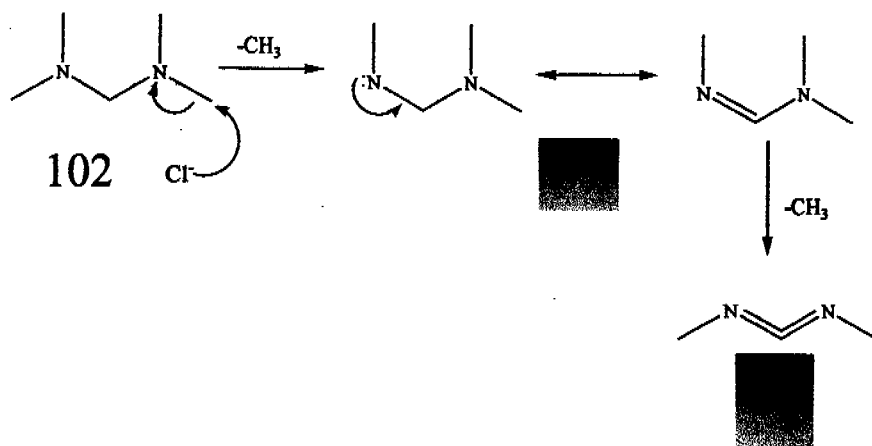


Figura 4.3 Espectrograma del compuesto 2

Los números que se encuentran con el recuadro gris son los picos que se encontraron en el espectro de masas.



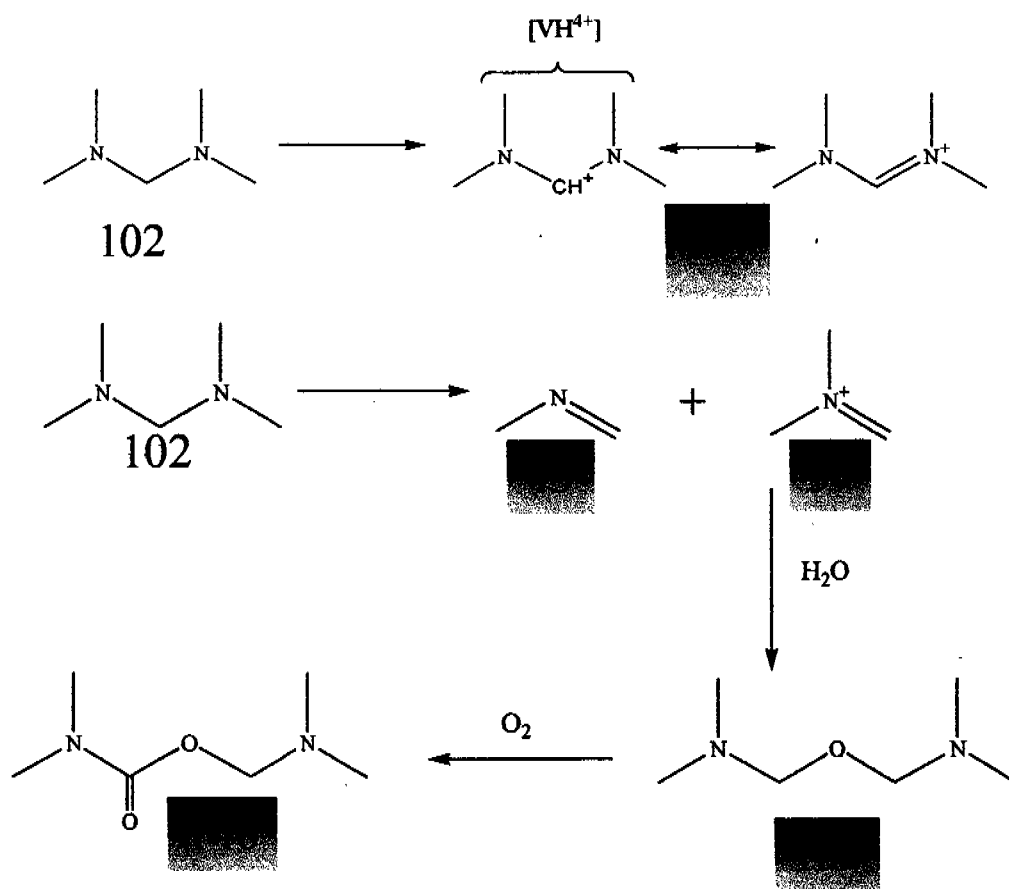


Figura 4.4. Patrón de fragmentación sugerido para la amina.

Desafortunadamente la evidencia experimental obtenida no permite realizar una afirmación concreta sobre la formación del éster de la diamina, por lo que el patrón de fragmentación propuesto es sólo especulativo. Sin embargo, las observaciones de la fragmentación de la amina promovida por el metal son consistentes con lo reportado en la literatura para otros iones metálicos (Ni y Co en estado de oxidación II)<sup>1,2</sup>.

El producto obtenido de la reacción de  $VOCl_3$  y tmmn es muy sensible al aire, y debido a la caracterización tan problemática, no se puede decir que sea el compuesto mononuclear y hexacoordinado de vanadio,  $[VOCl_3(C_6H_{14}O_2N)]$ , como inicialmente se sugirió. Sin embargo, la observación de la posible formación del éster de la amina, implica que la tmmn lleva a cabo una serie de reacciones en donde se rompen y se forman enlaces, que correlaciona con las observaciones hechas por Hitchcock y colaboradores, respecto a la fragmentación de la amina.

No se obtuvo un compuesto estable ni caracterizable de vanadio(V) con tmmn.

#### 4.1.2. Reacciones con $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ .

La materia prima de vanadio en estado de oxidación (IV) es muy estable al aire y no es muy tóxica.

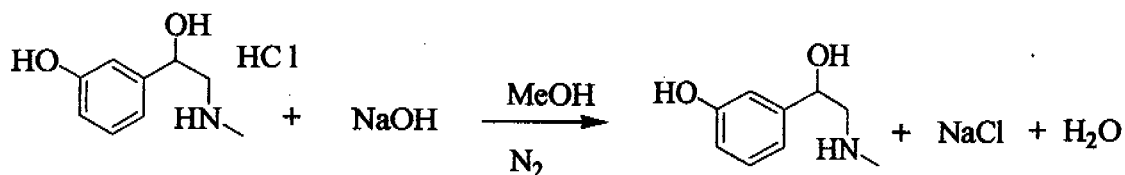
##### 4.1.2.1. Estudio de la reacción de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ con (R)-(-)-fenilefrina (3).

Para optimizar esta reacción se llevaron a cabo diferentes reacciones, hasta que se obtuvo un producto estable al aire y con buen rendimiento.

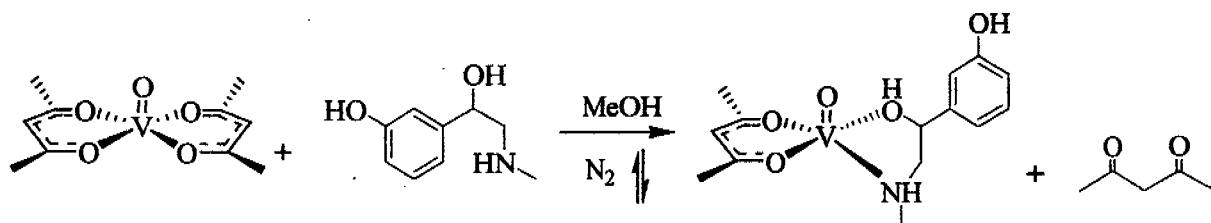
Inicialmente el ligante se tenía como clorhidrato de fenilefrina, por lo que se intentó neutralizar usando la técnica de la literatura<sup>3</sup>, en la que dicha neutralización se llevó en atmósfera inerte con acetato de potasio. Se variaron las relaciones estequiométricas de 1:1 a 1:5. También se cambió el disolvente para intentar mejorar el rendimiento de los productos que se obtenían. Estos cambios seguían arrojando productos en muy poca cantidad, que no eran estables al aire y que parecían estar mezclados con las materias primas.

Cuando se cambió la condición de neutralización del clorhidrato de fenilefrina con hidróxido de sodio  $1 \times 10^{-2} \text{M}$ , se obtuvo un aceite. Al llevar a cabo la reacción de síntesis del acetilacetionato de vanadilo con la fenilefrina neutra se obtuvo un compuesto estable al aire de color verde, con un rendimiento del 78 %.

Así, la ruta de síntesis fue la siguiente:







El momento magnético efectivo de este compuesto **3** fue de  $\mu_{ef} = 1.73\text{MB}$ : es un compuesto paramagnético. Con esto se puede decir que el estado de oxidación del vanadio es  $4+$ , ya que el momento magnético concuerda con el calculado para un electrón desapareado, de acuerdo a la siguiente fórmula:  $\mu_{ef} = [n(n+2)]^{1/2}$ .<sup>4</sup>

El análisis elemental, (calculado para  $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2)]$ : C, 50.45 %; H, 6.05 %; N, 4.21%, se encontró: C, 49.27 %; H, 6.13 %; N, 4.18%), correlaciona con la propuesta de que la estructura contiene un anión acetilacetonato, un grupo oxo y la fenilefrina coordinada.

En la tabla 4.3 se incluyen los datos de las señales representativas encontradas en el espectro de infrarrojo del compuesto **3**. Y en las figuras 4.5 y 4.6 se muestra el espectro de infrarrojo.

Tabla 4.3. Bandas en el espectro de IR del compuesto **3**.

Compuesto	Bandas( $\text{cm}^{-1}$ )
3	3446, 3088, 1593, 1558, 1530, 1275, 1019 996, 782, 695 y 485

Es importante hacer notar que la vibración de estiramiento de  $\text{V}=\text{O}$  a alta energía ( $\sim 990\text{ cm}^{-1}$ ) corresponde a un compuesto de coordinación de vanadio con geometría pentacoordinada.<sup>5</sup>

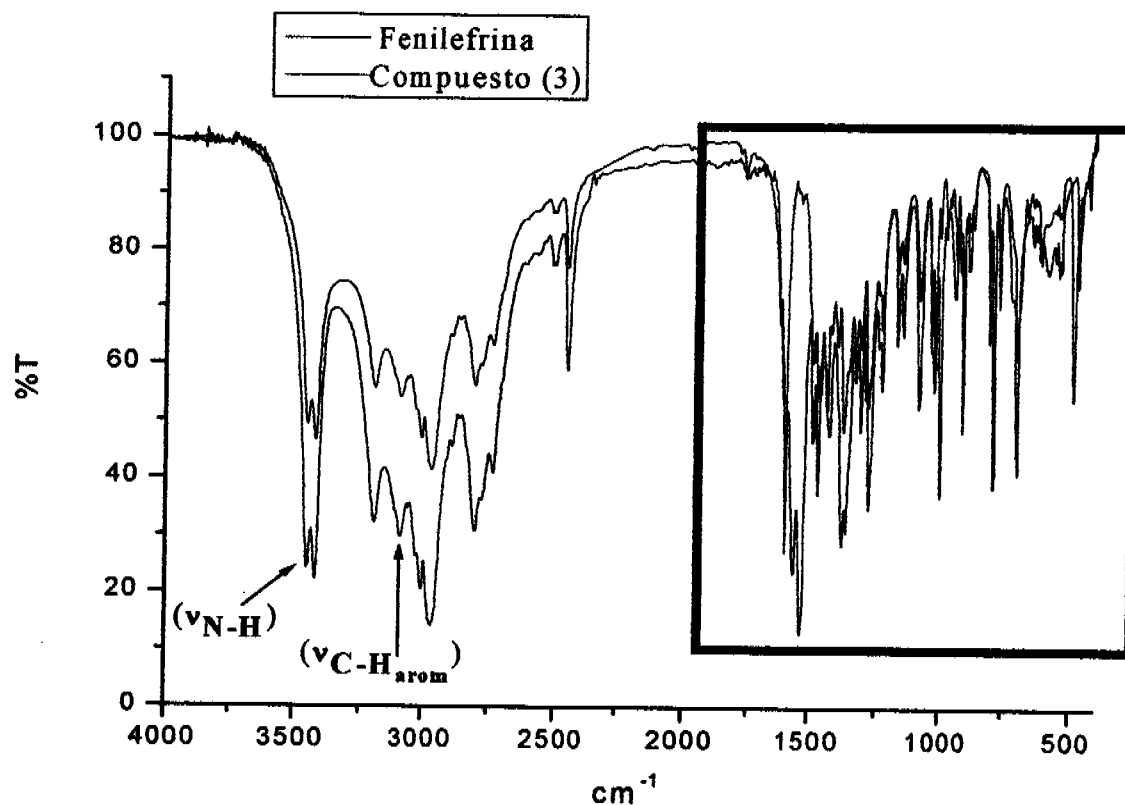


Figura 4.5. Espectro de IR del compuesto 3

Como se observa en el espectro de IR, tanto en la región de NH, como la de OH, no desaparece ninguna banda, por lo que se confirma que no se desprotonó, ni la amina ni el alcohol.

La zona en el recuadro ha sido ampliada, y se observa con más detalle las bandas a menor energía.

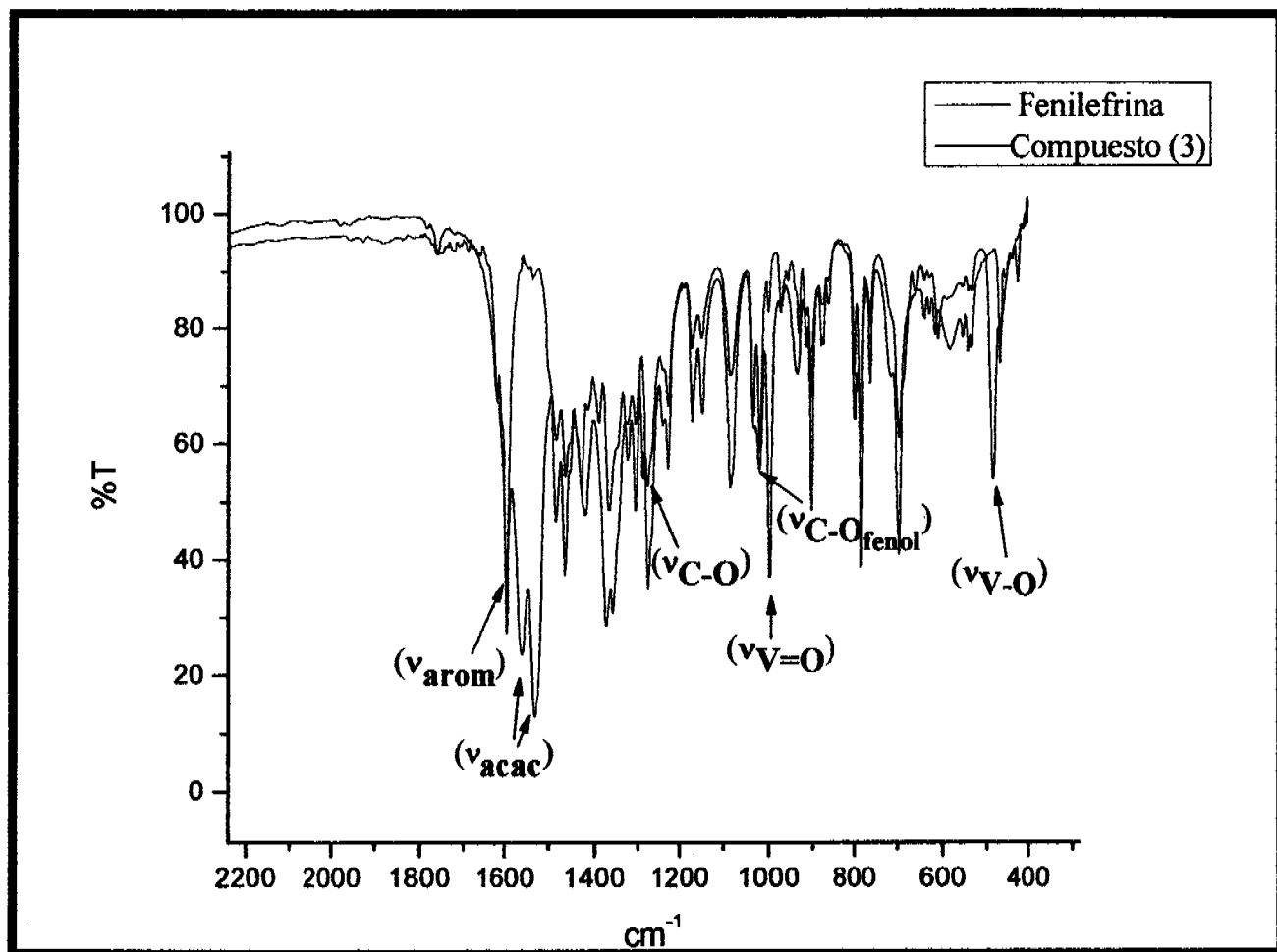


Figura 4.6. Espectro de IR ampliado del compuesto (3).

La banda en  $3446\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración N-H,  $3088\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento C-H<sub>arom</sub>, la banda en  $2798\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la banda de estiramiento C-H<sub>saturado</sub>, la banda en  $1593\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace C-C<sub>arom</sub>, las bandas en  $1558$  y  $1530\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de estiramiento del enlace C-O del acetilacetato coordinado al V, considerando el equilibrio ceto-enólico. La señal en  $1275\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace C-O<sub>fenol</sub>. La señal en  $996\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento V=O. Las señales en  $782$  y  $695\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de aromático *meta*. La señal en  $485\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento V-O.

La conductividad eléctrica ( $109\text{ }\mu\text{S/cm}$ ) medida en DMF, indica que es un electrólito 1:1.<sup>6</sup>

El espectro de RPE en estado sólido a una temperatura de  $298\text{ K}$  (figura 4.7), en banda X, muestra un espectro pseudoisotrópico, donde se observa que es muy poca la distorsión y no se

observa desdoblamiento hiperfino, se tiene un valor de  $g_{\text{promedio}} = 1.9915$ . Cuando el espectro de EPR se obtuvo en disolución en acetona a 77 K (figura 4.8), se obtiene un espectro anisotrópico, en este caso axial, los parámetros de este espectro son  $g_{\perp} = 2.0062$ ,  $a_{\perp} = 92.9$  G,  $g_{\parallel} = 1.9593$  con una  $a_{\parallel} = 180.6$  G .

### RPE del compuesto de coordinación de [VO(acac)(fenilefrina)] en estado sólido

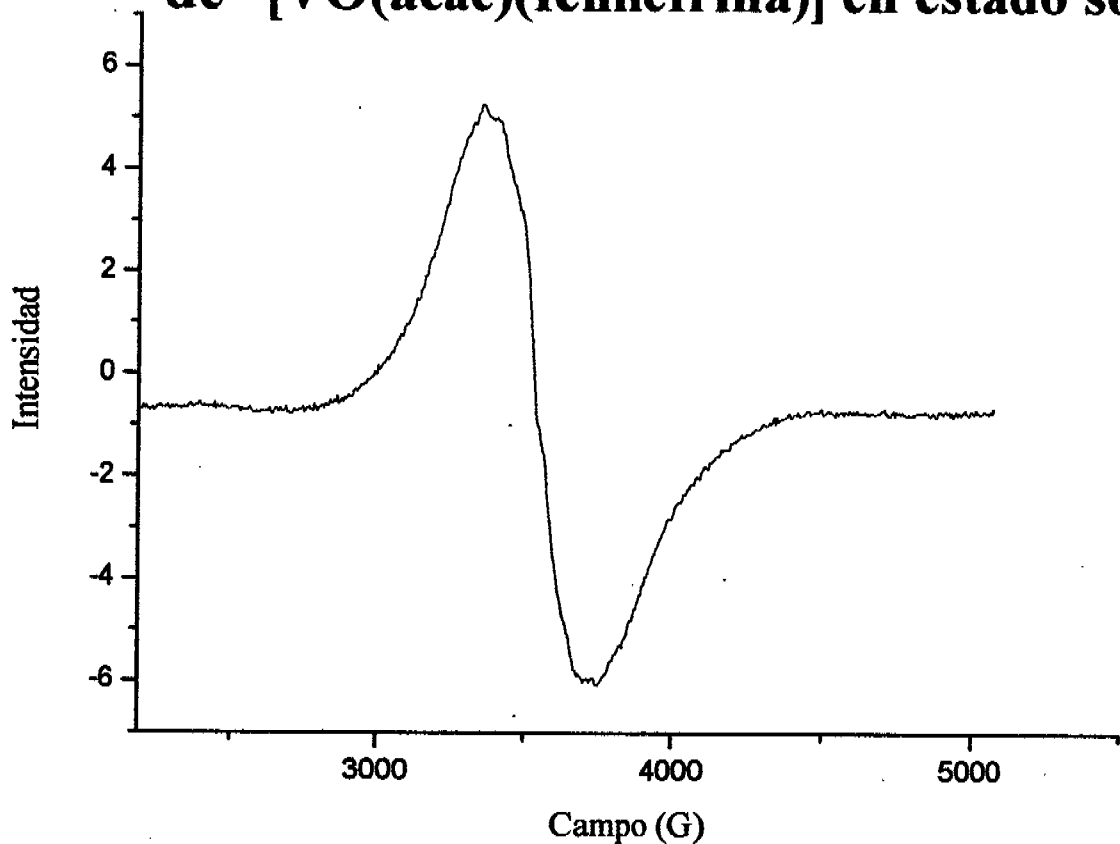
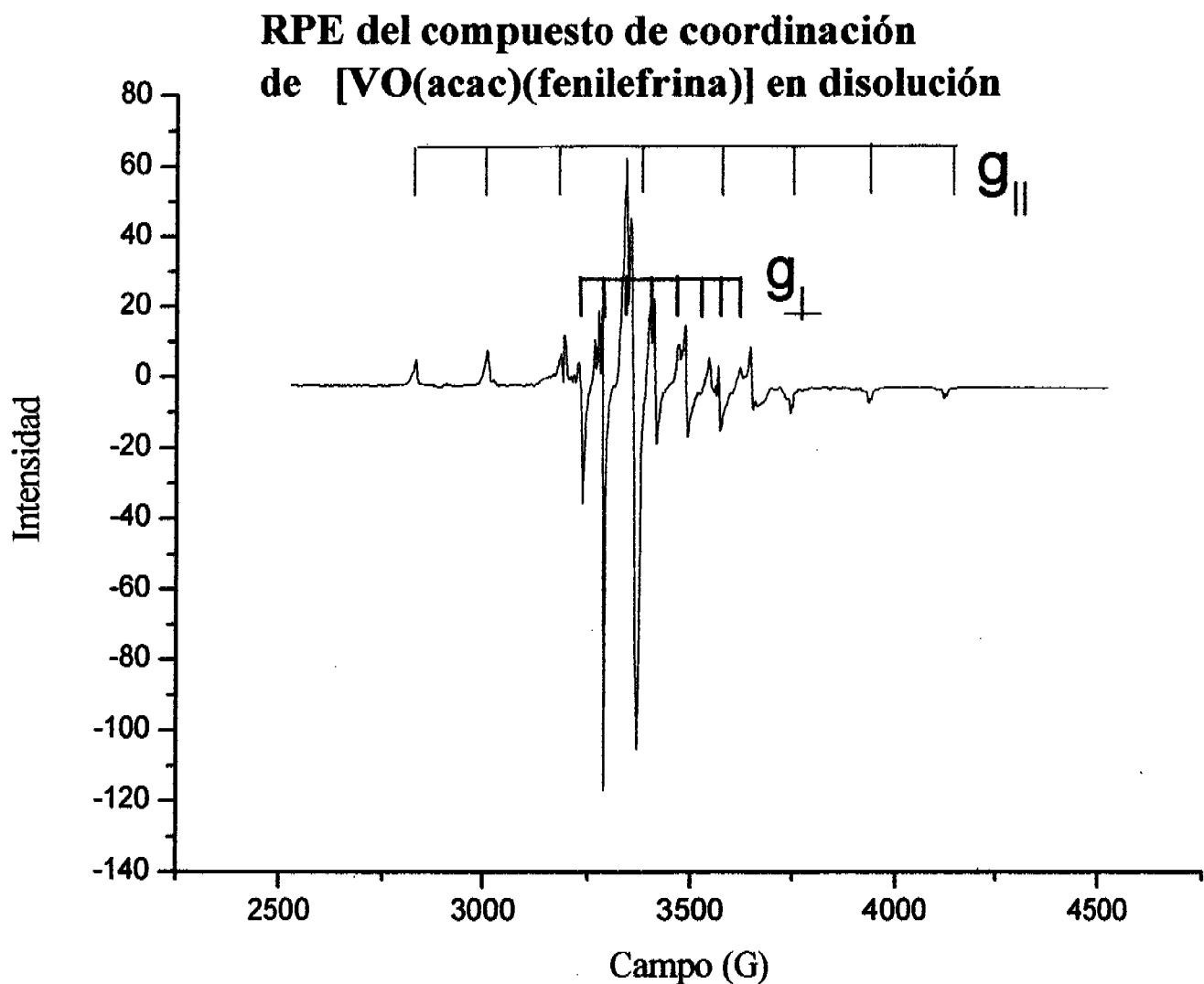


Figura 4.7. Espectro de RPE del compuesto (3) en estado sólido



**Figura 4.8. Espectro de RPE del compuesto (3) en disolución con simulación.**

Dada la evidencia experimental, se sugiere un compuesto de coordinación de vanadio (IV), pentacoordinado, donde la fenilefrina se coordina de forma bidentada, de la misma forma que el acetilacetato. (Figura 4.9)

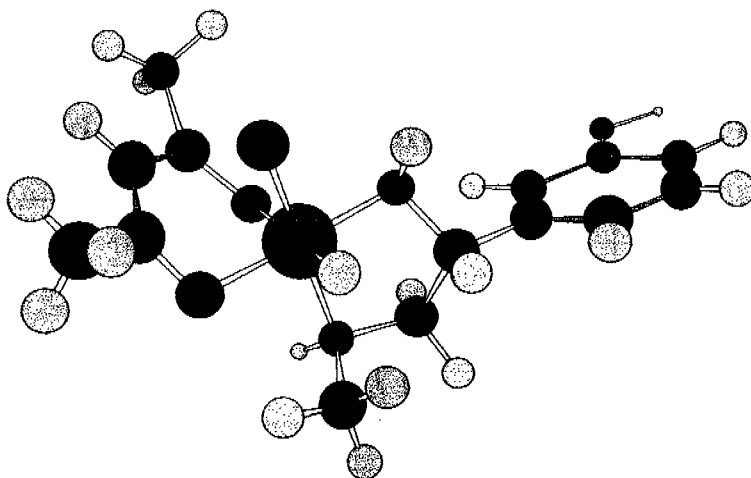
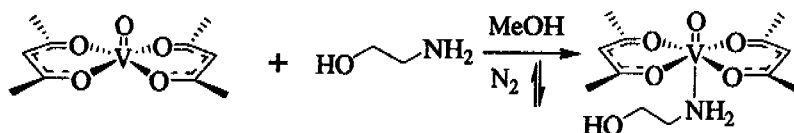


Figura 4.9. Estructura propuesta del compuesto 3

#### 4.1.2.2. Estudio de la reacción de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ con etanolamina (4).

Como la fenilefrina tiene un alcohol secundario, se decidió probar con un aminoalcohol cuyo alcohol fuera primario, con el mismo ángulo de mordida, para así observar y analizar las características de este ligante al hacerlo reaccionar con el  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ .

La reacción que se llevó a cabo fue:



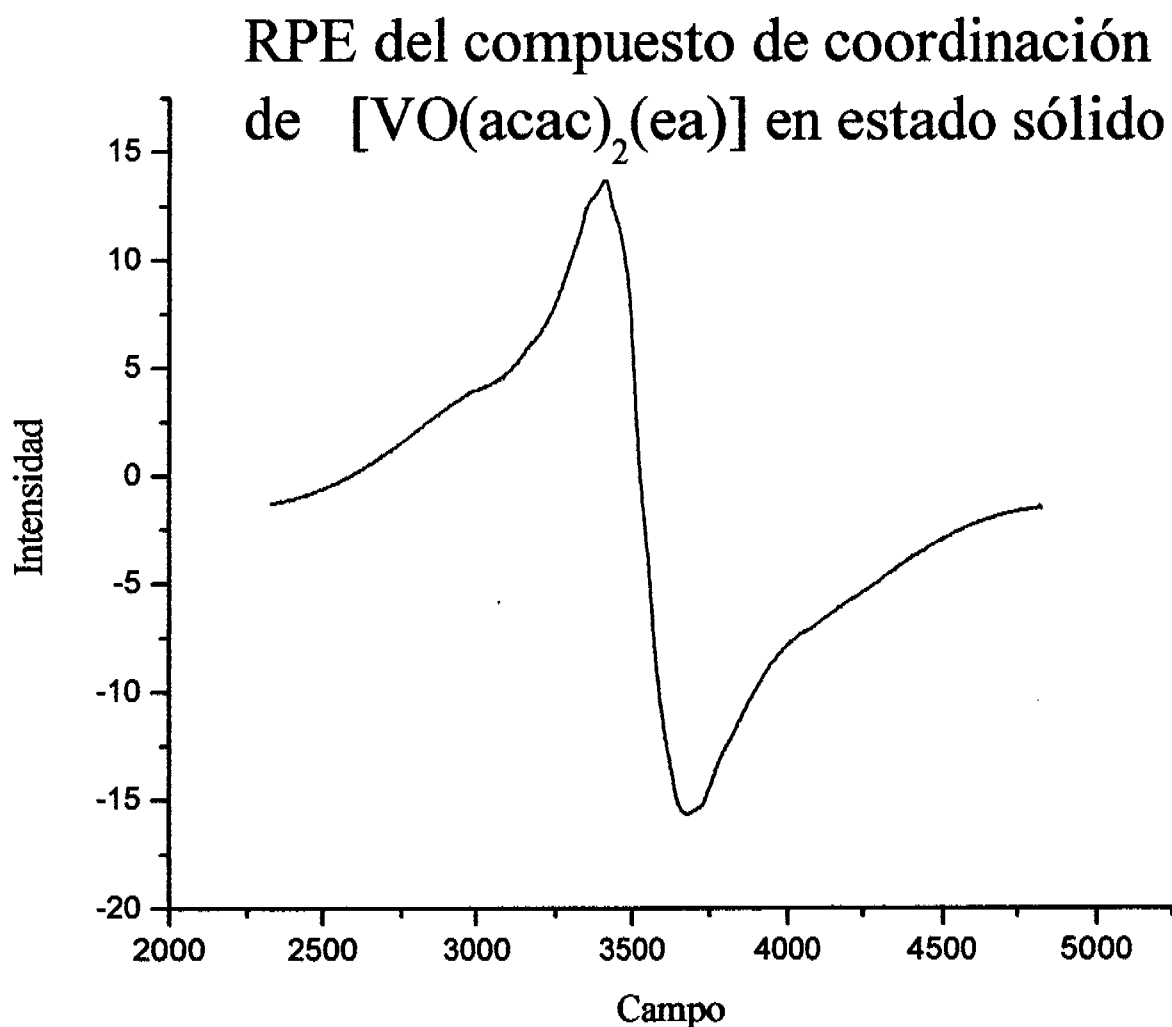
El compuesto de coordinación que se obtuvo mediante la reacción de  $\text{VO}(\text{acac})_2$  con etanolamina produjo un sólido de color azul-grisáceo con un rendimiento de 86%.

El análisis elemental, (calculado para  $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_7\text{NO})]$ : C, 44.2 %; H, 6.4 %; N, 4.3%, se encontró: C, 44.5 %; H, 6.7 %; N, 4.8% ), correlaciona con la propuesta de que la estructura contiene dos aniones acetilacetato, un grupo oxo y una etanolamina coordinada.

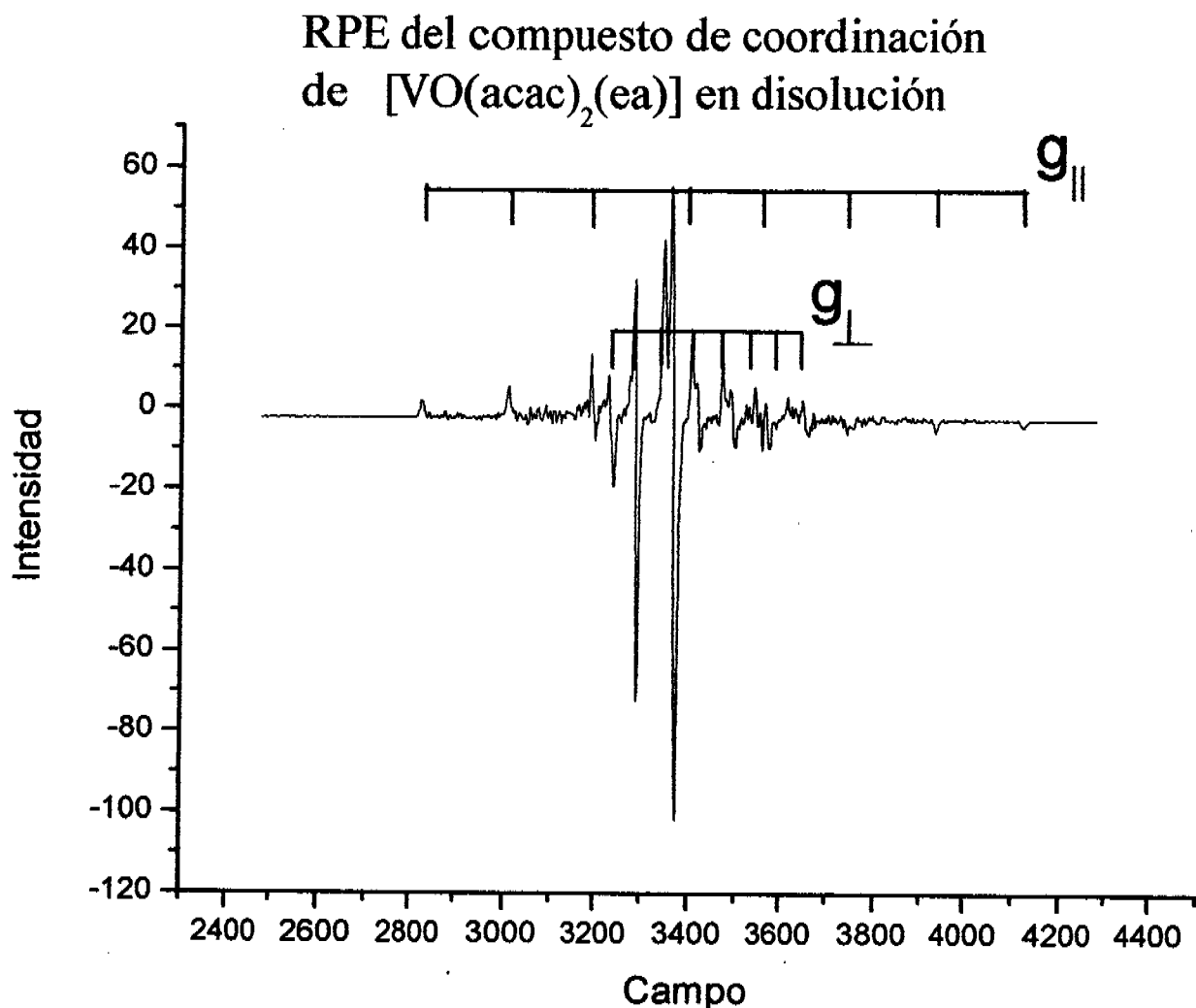
La medición de conductividad eléctrica en DMF (44.6  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) indica que se trata de una especie neutra.

El  $\mu_{\text{ef}} = 1.75 \text{ MB}$ , por lo que se puede decir que el ion metálico tiene una carga de 4+.

El espectro de RPE en estado sólido a una temperatura de 298 K (figura 4.10), en banda X, muestra un espectro axial, donde se observa una señal ancha y no se observa desdoblamiento hiperfino. El espectro de EPR se obtuvo en disolución en acetona a 77 K (figura 4.11), se obtiene un típico espectro anisotrópico, axial para compuestos de coordinación hexacoordinados de vanadio. Los parámetros de este espectro son  $g_{\perp} = 2.0079$  y  $g_{\parallel} = 1.961$ ,  $a_{\parallel} = 188.8\text{G}$ .



**Figura 4.10. Espectro de RPE del compuesto (4) en estado sólido**



**Figura 4.11. Espectro de RPE del compuesto (4) en disolución.**

Este espectro es muy semejante al obtenido para  $[\text{VO}(\text{pmida})(\text{H}_2\text{O})]^{7-}$ , donde  $\text{H}_2\text{pmida}$  = ácido *N*-(2-piridilmetiliminodiacético), compuesto hexacoordinado, en DMF-agua a  $T = -113\text{ }^\circ\text{C}$ .

En la tabla 4.4 se incluyen los datos de las señales representativas encontradas en el espectro de infrarrojo del compuesto 4.

**Tabla 4.4. Bandas en el espectro de IR del compuesto 4.**

Compuesto	Bandas( $\text{cm}^{-1}$ )
4	3275, 1603, 1549, 1516, 1028
	992, 782, 484 y 457



El espectro IR del compuesto  $[\text{VO}(\text{acac})_2(\text{C}_2\text{H}_7\text{ON})]$  (figuras 4.12 y 4.13) muestra las vibraciones características del acetilacetato, ( $1549\text{ cm}^{-1}$  y  $1516\text{ cm}^{-1}$ ), la vibración debida al N-H en  $3275\text{ cm}^{-1}$ , la vibración  $\nu(\text{V}=\text{O})$  en  $992\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{V}-\text{N})$  en  $457\text{ cm}^{-1}$ . Esto confirma la coordinación del ion acetilacetato y de la etanolamina. También se observa que la banda de la vibración de  $1603\text{ cm}^{-1}$ , al estar desplazada a mayor energía nos indica que está coordinada y no está desprotonada.

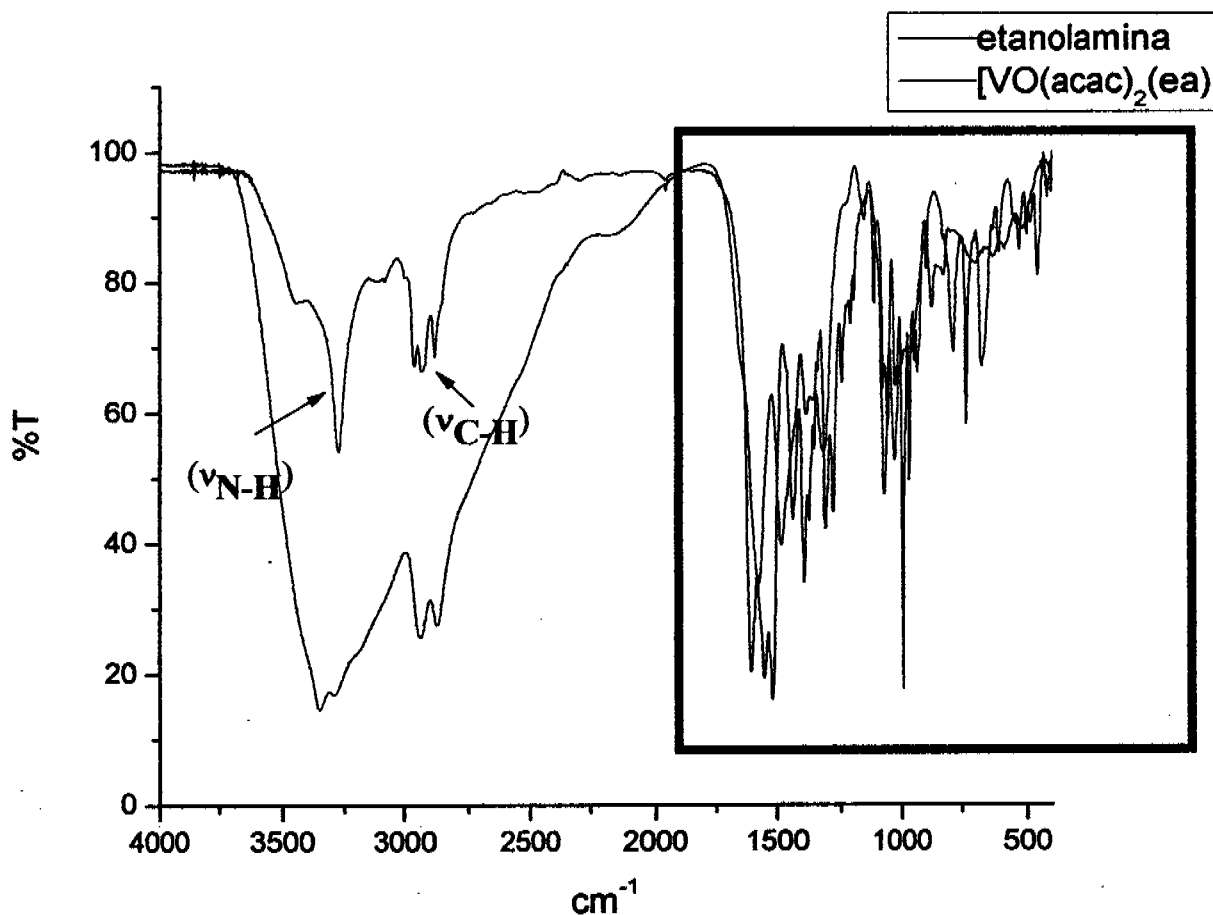


Figura 4.12. Espectro de IR del compuesto 4

La zona en el recuadro ha sido ampliada, y se observa con más detalle las bandas a menor energía.

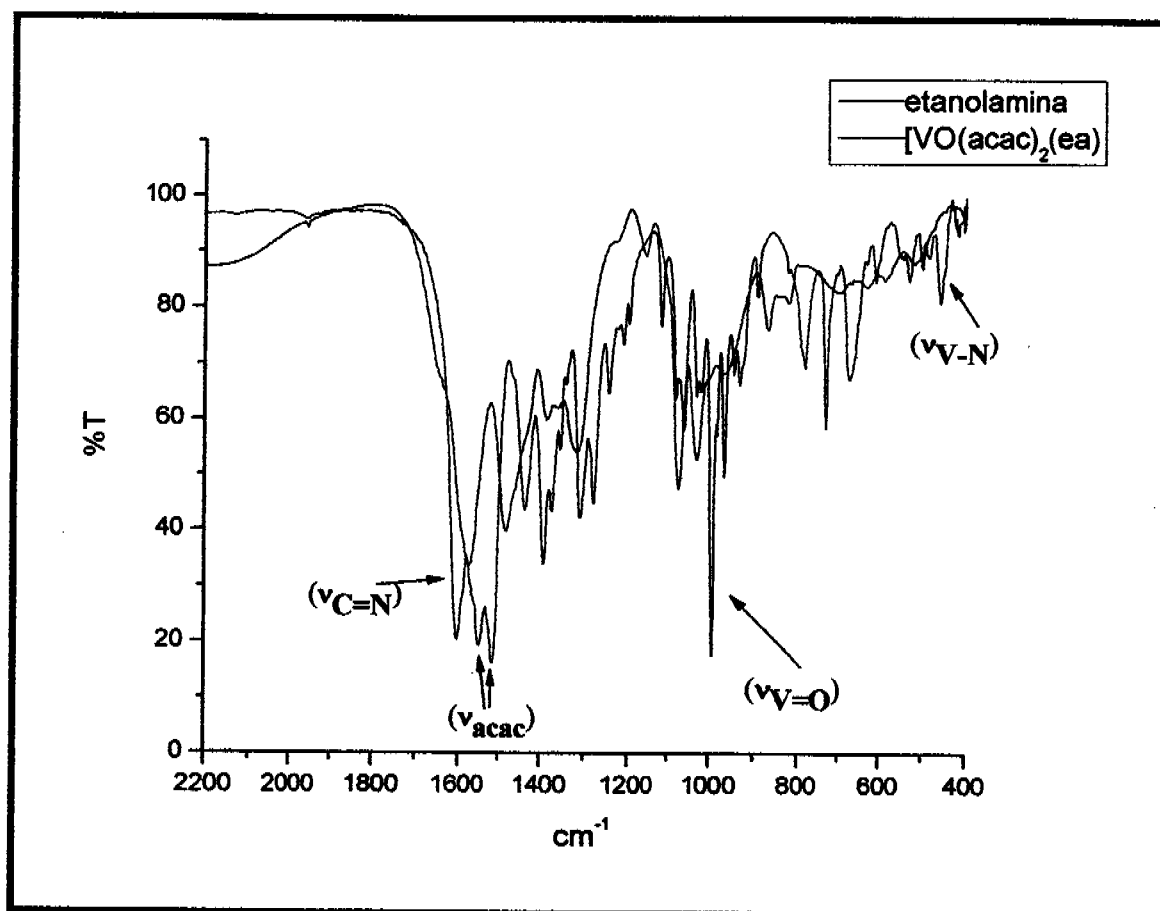
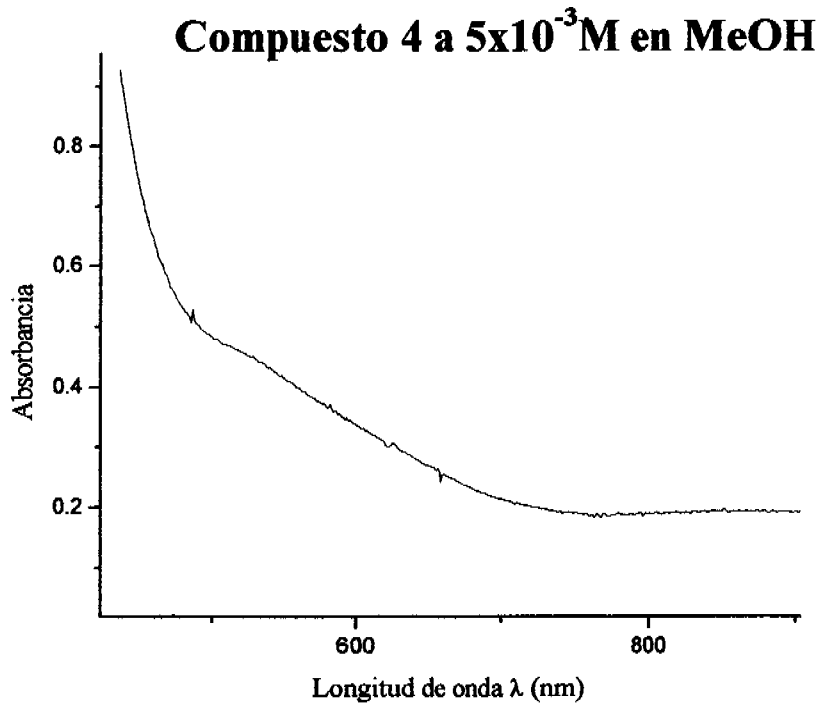


Figura 4.13. Espectro de IR ampliado del compuesto 4

En el mismo trabajo al que nos referimos anteriormente<sup>7</sup> señalan que el compuesto [VO(pmida)(H<sub>2</sub>O)] presenta una sola vibración en 983 cm<sup>-1</sup>, semejante a la observada para otros compuestos hexacoordinados.

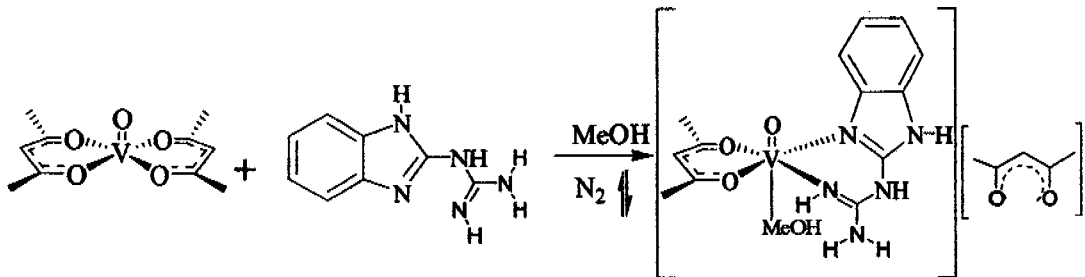
En el espectro electrónico (figura 4.14) en disolución se observa un hombro y se observa una banda a 517 nm. Ver mayor discusión en el apartado 4.3. Discusión de resultados.



**Figura 4.14.** Espectro electrónico en disolución de 4.

Con los resultados de la caracterización, se sugiere que es un compuesto de coordinación de vanadio(IV) mononuclear, hexacoordinado por dos iones acetilacetato, la etanolamina coordinada a través del  $\text{NH}_2$  en la posición *trans* al  $\text{V}=\text{O}$ , por lo que se sugiere que se tienen el isómero *trans*, con una geometría octaédrica.

#### 4.1.2.3. Estudio de la reacción de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ con 2-guanidinobencimidazo (2gb). (5)



Como los compuestos de vanadio con ligantes imidazólicos o derivados imidazólicos, pueden ser considerados modelos estructurales de la  $\text{V-HPO}^8$  se decidió usar el ligante 2gb por

sus propiedades coordinantes y de esta manera estudiar la química de coordinación de vanadio (IV) frente a un ligante nitrogenado.

La reacción entre el vanadil acetilacetato y el 2gb procede inmediatamente, con la formación de un precipitado color verde claro y con un rendimiento de 68 %.

El análisis elemental calculado para  $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5)(\text{CH}_4\text{O})]$  ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ ): C, 48.3 %; H, 5.72 %; N, 14.82%, se encontró: C, 47.25 %; H, 5.48 %; N, 15.37%, correlaciona con la estructura sugerida la cual contiene dos aniones acetilacetato (uno dentro de la esfera de coordinación y otro fuera de ésta), un grupo oxo y el 2gb coordinada. Para probar que se tenía el acac como contraión se cambió éste con una disolución de tetrafenilborato de sodio. Ver en el apéndice 1 el espectro de IR.

El momento magnético efectivo de este compuestos de coordinación fue de  $\mu_{\text{ef}} = 1.74\text{MB}$ , lo que indica que es un ion metálico de vanadio 4+.

En la tabla 4.5 se incluyen los datos de las señales representativas encontradas en el espectro de infrarrojo del compuesto 5. Y en las figuras 4.15 y 4.16 se muestra el espectro de infrarrojo.

Tabla 4.5. Bandas en el espectro de IR del compuesto 5.

Compuesto	Bandas(cm-1)
5	3472, 3225, 1637, 1552, 1524, 1530, 1024, 954, 459, 421

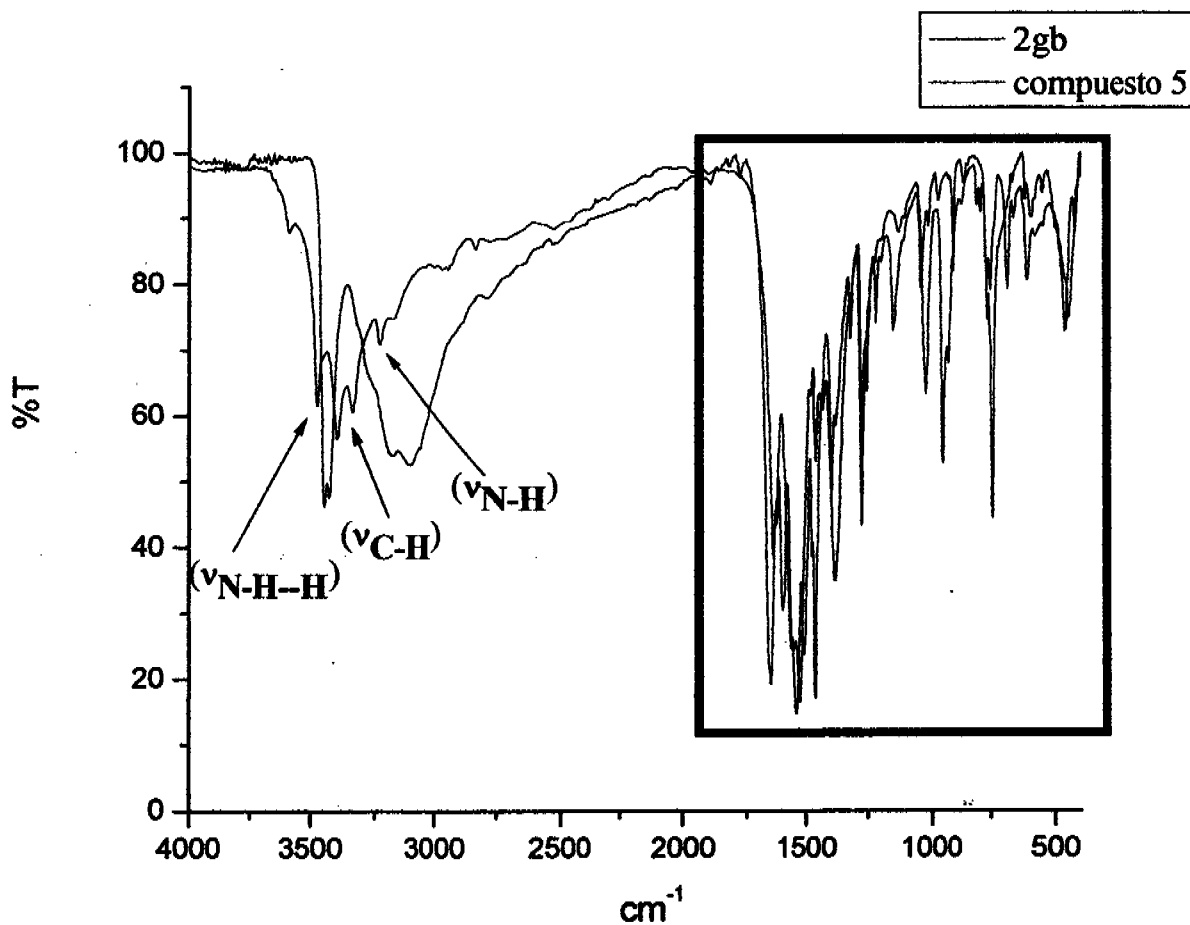


Figura 4.15. Espectro de infrarrojo del compuesto 5

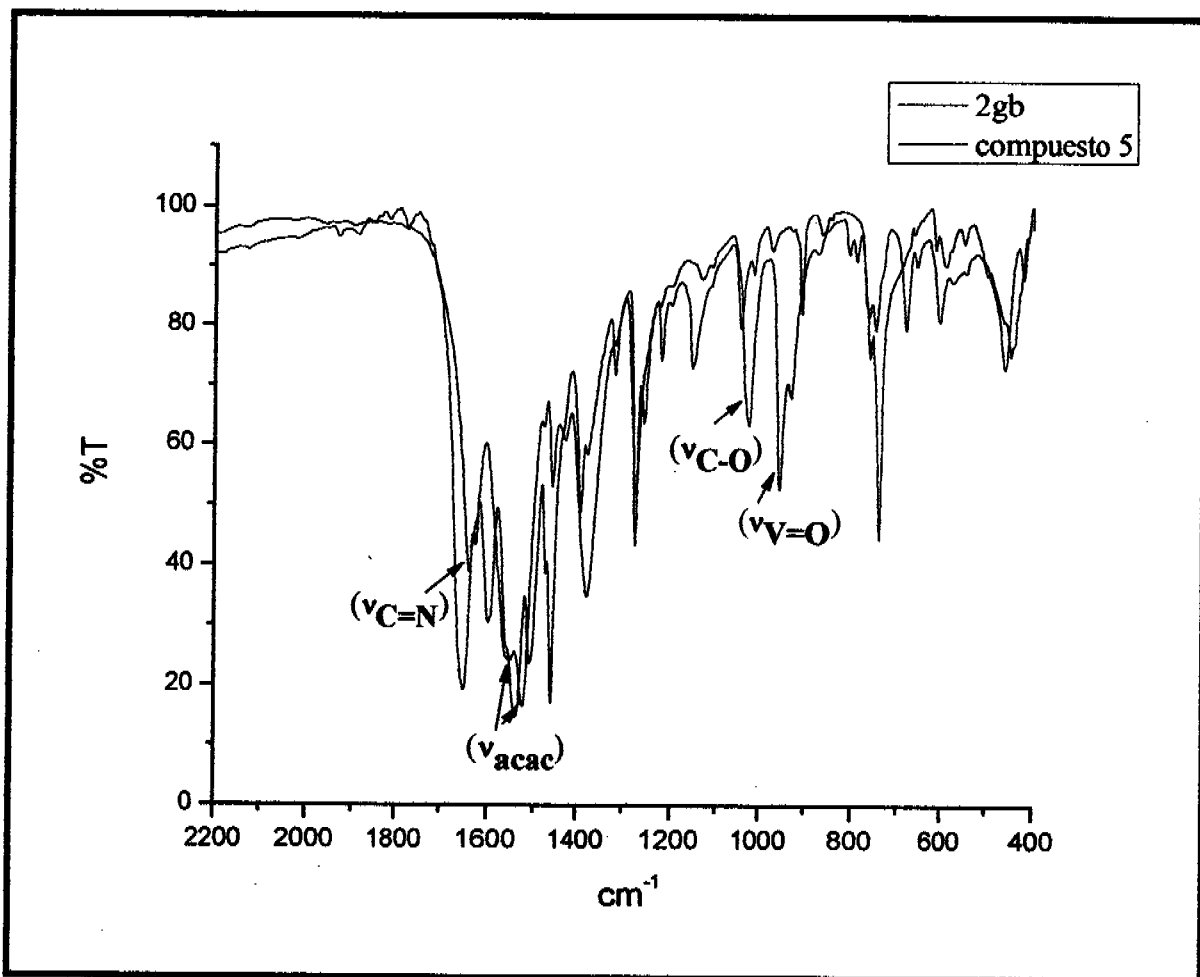


Figura 4.16. Espectro de infrarrojo ampliado del compuesto 5

La banda en  $3472\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración  $\text{NH}_2$ ,  $3225\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento N-H, la banda en  $1637\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de C=N, las bandas en  $1552$  y  $1524\text{ cm}^{-1}$  corresponden a bandas de estiramiento del enlace C-O del acetilacetato coordinado al V, debido al equilibrio ceto-enólico. La señal en  $1024\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace C-O. La señal en  $954\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento V=O. La señal en  $459\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento V-O. La señal en  $421\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento V-N.

Es importante hacer notar que la vibración de estiramiento de V=O a baja energía ( $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ ) corresponde a un compuesto de coordinación de vanadio(IV) con geometría octaédrica.<sup>5</sup> También observamos desplazamiento en la vibración C=N, lo que dice que el ligante está

coordinado por el nitrógeno. El ligante se coordina de manera bidentada a través del N imidazólico y del N del grupo guanidino, ya que la banda de vibración ( $\text{NH}\cdots\text{N}$ ) del grupo guanidino en el ligante libre disminuye en energía de  $3444\text{cm}^{-1}$  a  $3334\text{cm}^{-1}$  en el compuesto de coordinación y como desaparece el puente de hidrógeno es una prueba de la bidentación.<sup>10</sup>

La conductividad eléctrica ( $78\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ) medida en acetona, indica que es un electrólito 1:1. La conductividad eléctrica de la acetona dio de  $3.23\ \mu\text{S}/\text{cm}$ .<sup>6</sup>

El espectro de RPE en estado sólido a una temperatura de 298 K (figura 4.17), en banda X, no se observa desdoblamiento hiperfino con una  $g = 1.9842$ . El espectro de EPR se obtuvo en disolución en acetona a 77 K (figura 4.18), se obtiene un típico espectro anisotrópico axial para compuestos de coordinación hexacoordinados de vanadio. Los parámetros de este espectro son  $g_{\perp} = 2.0123$  y  $g_{\parallel} = 1.9555$ , con una  $a_{\parallel} = 178.7(\text{G})$ .

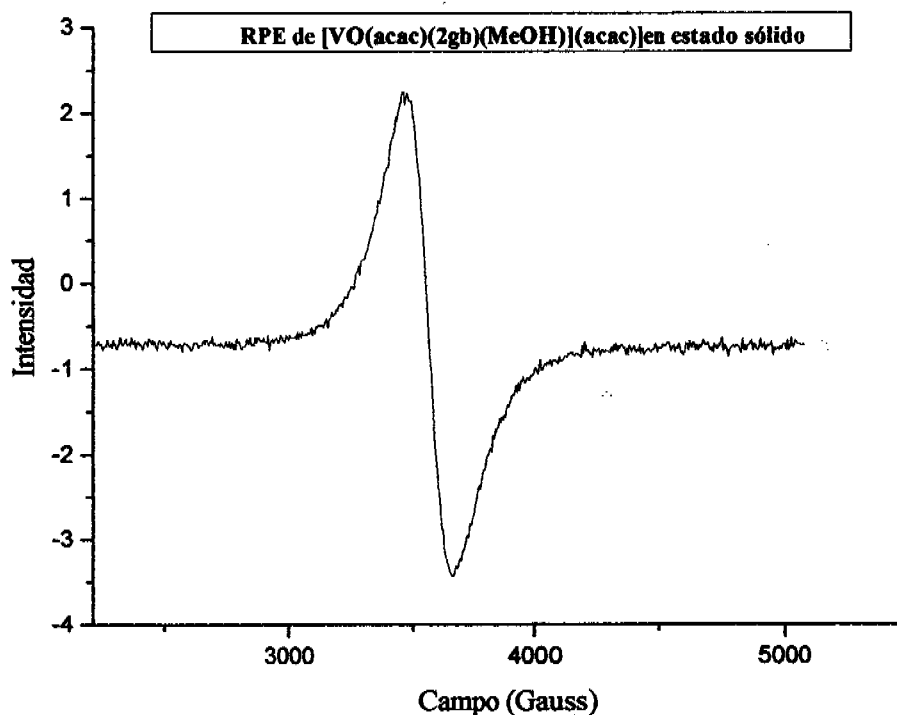
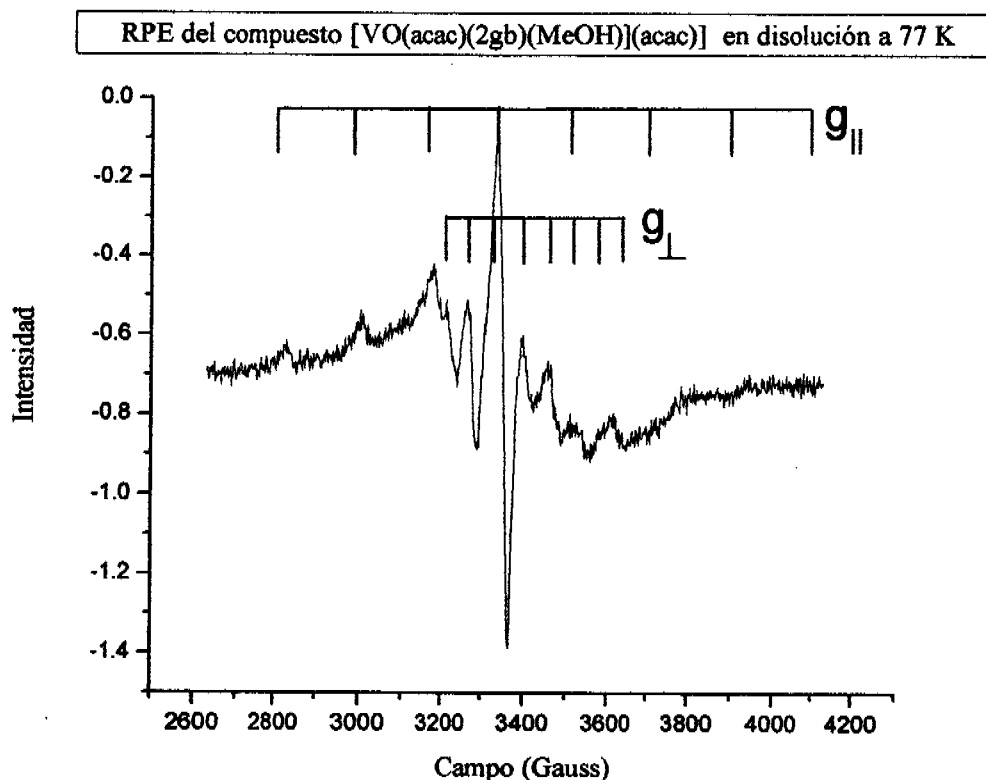


Figura 4.17. RPE de 5 en estado sólido

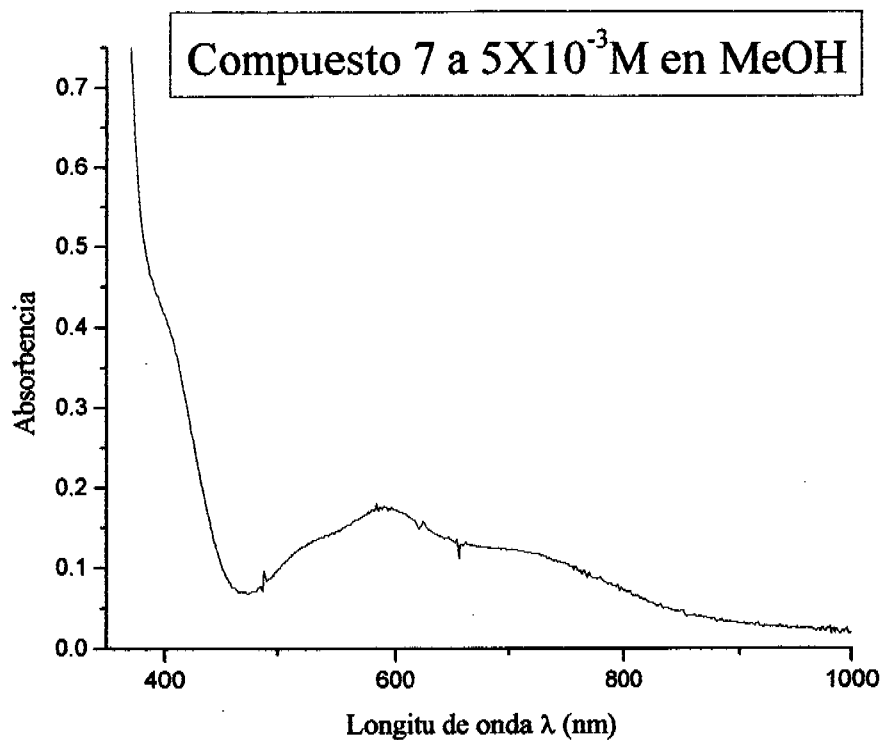


**Figura 4.18.** RPE de compuesto 5 en disolución de acetona

Se observa un espectro axial ya que el compuesto no es totalmente simétrico y la respuesta magnética es igual en dos de los tres ejes (X, Y), en Z es diferente porque tiene que ver con dónde está el electrón desapareado. Se observan ocho señales, consistente con lo esperado para una especie monomérica de vanadio(IV) y hexacoordinada, de acuerdo a lo informado en la literatura.<sup>11-15</sup>

En el espectro electrónico (figura 4.19) se observan 4 transiciones debido a la baja simetría del compuesto. En 722 nm, 588 nm, 528 nm, 406 nm. Ver apartado 4.3 para una mayor discusión.





**Figura 4.19. Espectro electrónico compuesto 5**

Dada la evidencia experimental se propone que se sintetizó un compuesto de coordinación de oxovanadio(IV) monomérico, hexacoordinado con el 2gb y el ion acac coordinados de manera bidentada y el metanol coordinado en la posición axial.

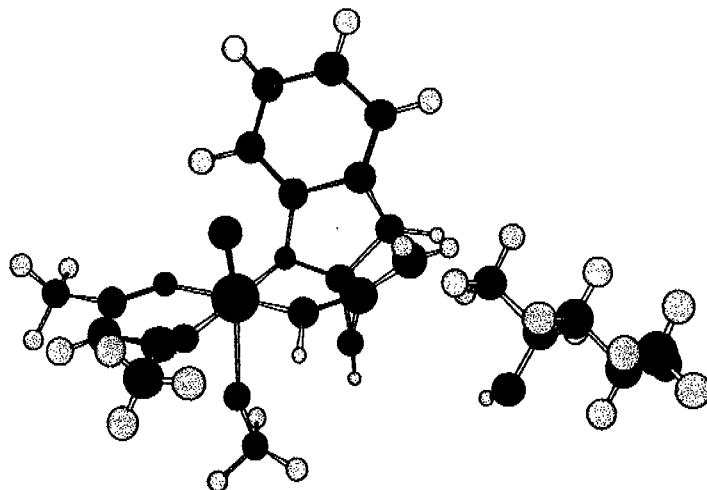


Figura 4.20. Estructura propuesta para el compuesto 5

Adicionalmente, en la reacción del  $\text{VO}(\text{acac})_2$  y el 2gb el se filtró al precipitado que se formó y la disolución madre se colocó en el refrigerador por 24 horas, se observó la formación unos cristales azul claro, muy sensibles al aire, por lo que la determinación de su estructura cristalina se llevó a cabo en nujol.

Es importante resaltar que los cristales formados no son del precipitado que se obtiene al mezclar la materia prima del vanadio con el ligante bencimidazólico, sino que se generan en la **disolución madre de la reacción.**

El cristal obtenido es monoclinico con una fórmula empírica de  $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_7\text{V}$ , un peso molecular de 504.44g/mol, tiene un grupo espacial de  $\text{P}2(1)/n$ , las unidades de la celda son<sup>1</sup>:

$$a=8.7126(9)\text{Å}$$

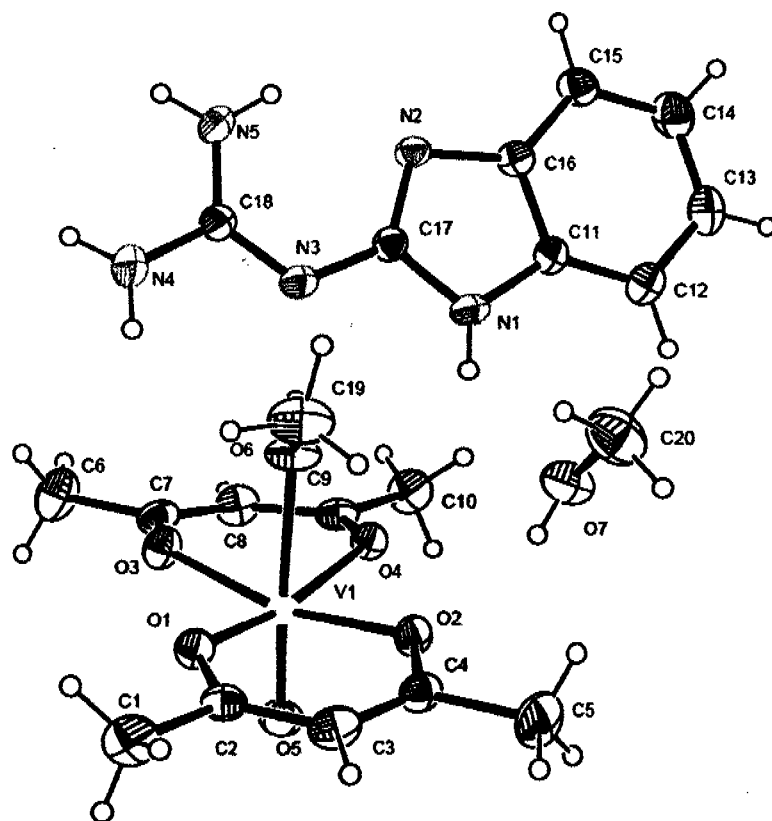
$$b=12.9229(19)\text{Å}$$

$$c=22.247(4)\text{Å}$$

Tiene una  $r$  de 0.0582

La estructura de rayos X (figura 4.21) para el compuesto monoclinico de  $[\text{VO}(\text{acac})_2(\text{MeOH})] (\text{2gb})(\text{MeOH})$  muestra que la geometría alrededor del átomo metálico es octaédrica con ángulos en el intervalo de  $164.18(10)^\circ$ ,  $176.90(11)^\circ$  y de  $88.57(9)^\circ$  a  $95.30(9)^\circ$ .

<sup>1</sup> Para más información del cristal, ver apéndice 2.



**Figura 4.21.** Estructura de rayos X de  $[\text{VO}(\text{acac})_2(\text{MeOH})] (2\text{gb})(\text{MeOH})$ .

En perspectiva se tiene que la unidad asimétrica (figura 4.22) está compuesta por dos oxalatos coordinados al vanadio por medio de los oxígenos, un átomo de oxígeno doblemente enlazado al vanadio y una molécula de metanol coordinada al metal, esto corresponde a la esfera de coordinación. Fuera de ésta, se encuentra una molécula de 2gb y una molécula de metanol como disolvente de cristalización.

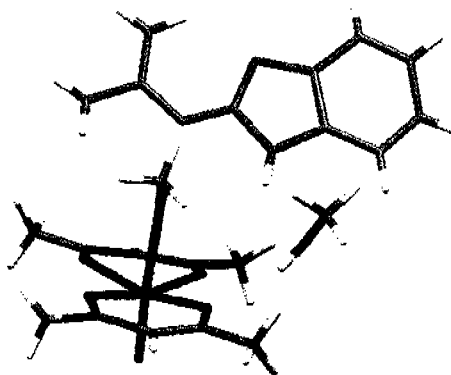


Figura 4.22. Unidad asimétrica del cristal

Las longitudes y ángulos de enlace seleccionados se muestran en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Longitudes y ángulos de enlace del compuesto 6

Logitud de enlace (Å)					
V-O1	1.992(2)	V-O4	2.015(2)	C2-O1	1.273(4)
V-O2	2.005(2)	V-O5	1.599(2)	C4-O2	1.290(4)
V-O3	1.995(2)	V-O6	2.207(2)	C7-O3	1.276(4)
Ángulos de enlace (°)					
O3-V-O4	88.57(9)	O3-V-O2	164.18(10)		
O2-V-O4	89.17(9)	O1-V-O4	166.22(9)		
O5-V-O4	95.30(11)	O5-V-O6	176.9 (11)		

Estos valores corresponden a los ya observados en algunos otros compuestos análogos.

El grupo acac presenta una distorsión en el enlace C3-C4, lo que evidencia la isomería del equilibrio ceto-enol. (Distancia C3-C4 1.37Å evidencia la deslocalización).

En la tabla 4.7 se muestran las interacciones inter e intramoleculares de tipo puente de hidrógeno que hay en el arreglo cristalino. Y en la figura 4.23 se observan con más claridad.

Tabla 4.7. Longitudes y ángulos de las interacciones intermoleculares

Átomos involucrados	Distancia (Å)	Ángulo (°)
O7-H7-O2	2.114	161.47
N1-H1-O7	2.173	140.49
N5-H5-N2	2.056	129.73
O6-H6-N3	1.809	174.49

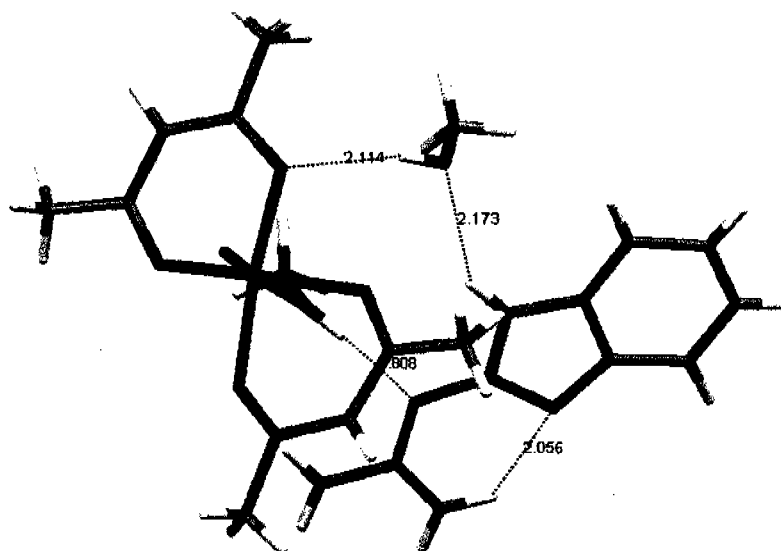
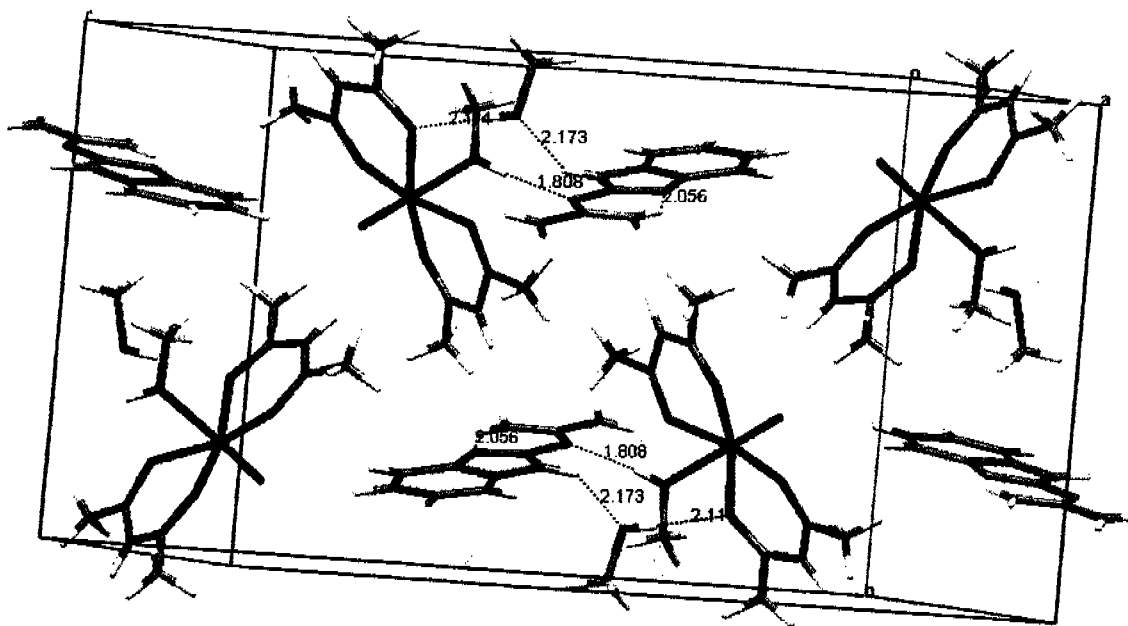


Figura 4.23. Interacciones inter e intramoleculares de tipo puente de hidrógeno

La celda unitaria (figura 4.24) se encuentra formada por cuatro unidades de  $[\text{VO}(\text{acac})_2(\text{MeOH})]$ , las cuales se encuentran acomodadas de tal manera que se favorecen interacciones intermoleculares tipo puente de hidrógeno entre éstas, las moléculas del disolvente de cristalización (MeOH) y el 2gb.

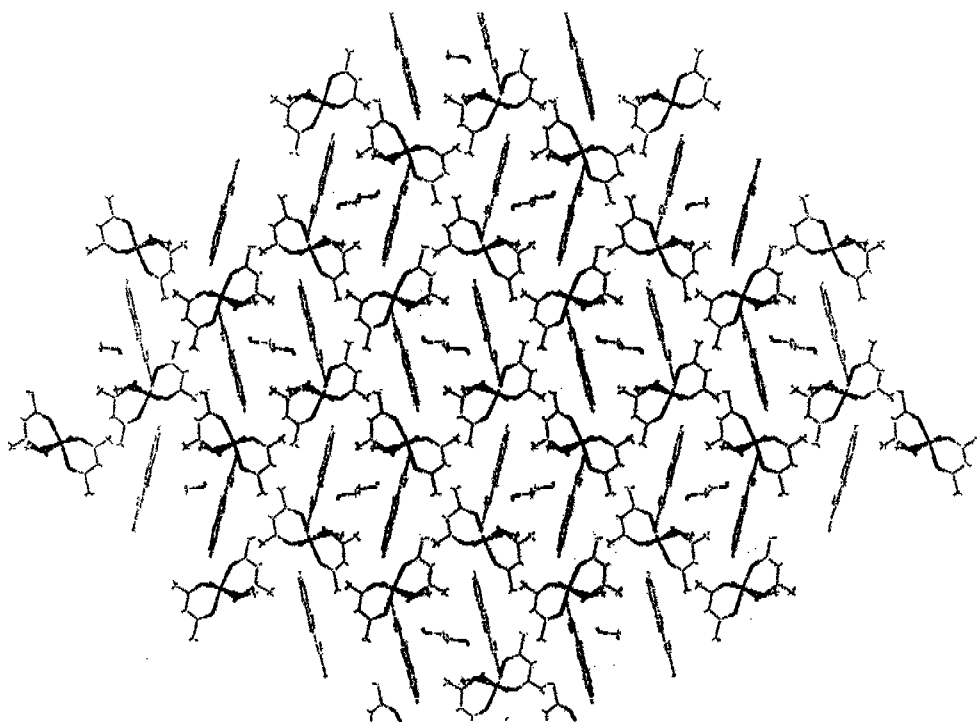


**Figura 4.24.** Celda unitaria de  $[\text{VO}(\text{acac})_2(\text{MeOH})] (2\text{gb})(\text{MeOH})$ .

Se observa un arreglo supramolecular debido a las interacciones intermoleculares de tipo de puente de hidrógeno. Estas interacciones permiten que vaya creciendo la molécula en una dirección determinada. Crece en forma de cadena con el vector base.

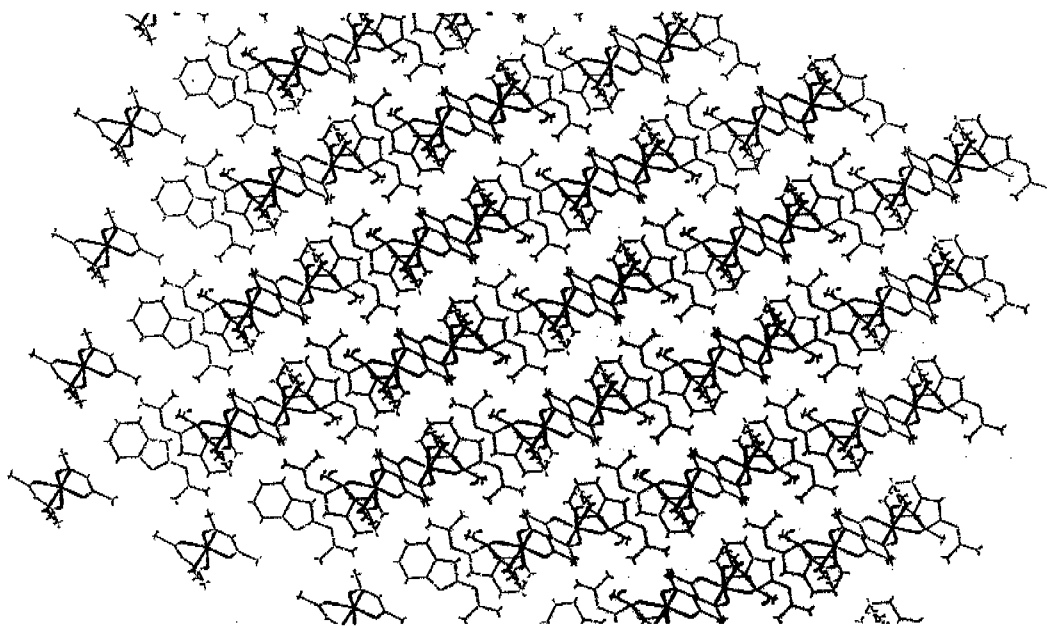
La interacción intermolecular favorece un arreglo cristalino representado por una cadena unidimensional por el vector base 1 0 0.

En una vista a lo largo del eje  $a$  se observa de frente el plano 1 0 0 y el arreglo supramolecular muestra un apilamiento del tipo zigzag debido a las interacciones intermoleculares.



**Figura 4.25. Vista del cristal a lo largo del eje a**

Mientras que a lo largo de los ejes b y c se observan el número de interacciones moleculares y de Van der Waals que terminan en un arreglo supramolecular complejo.



**Figura 4.26. Vista del cristal a lo largo del eje b**

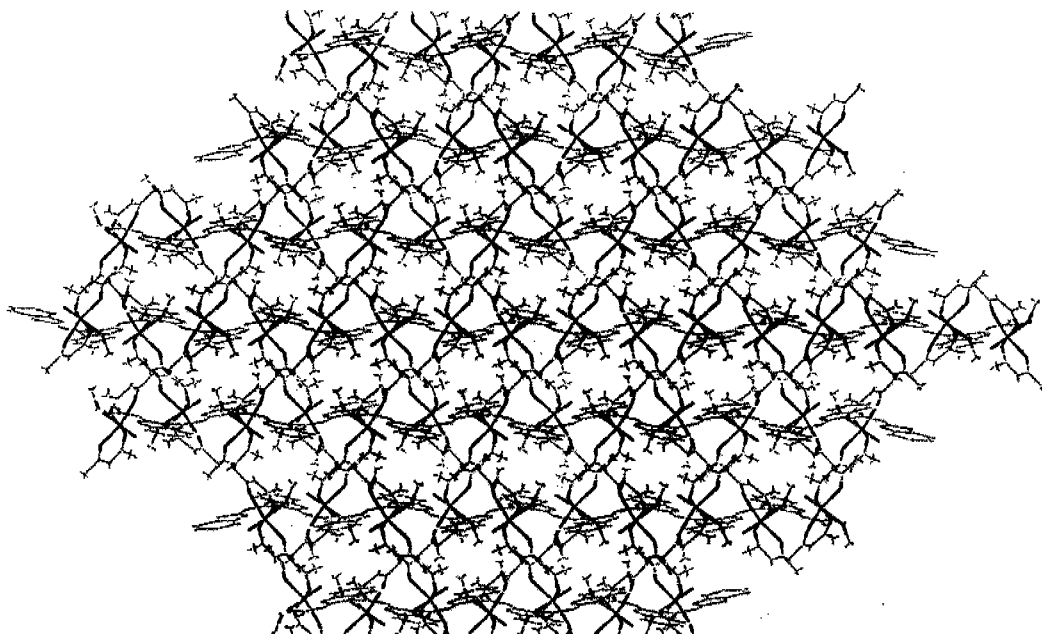


Figura 4.27. Vista del cristal a lo largo del eje *c*

Se cree que el monocristal pueda ser el intermediario del compuesto (5) obtenido, sin embargo se requiere más trabajo a este respecto, no obstante, esta observación está fundamentada en que el proceso de sustitución de ligantes en compuestos de coordinación de vanadio que contienen V=O, propuesto está basado en la labilización del ion vanadilo en la posición *trans* al enlace V=O que sugiere la coordinación de un ligante entrante en la posición axial, seguida por el movimiento del ligante a la posición ecuatorial.<sup>9</sup>

## 4.2. Estudio catalítico de los compuestos de vanadio<sup>16-19</sup>

### 4.2.1. Estudio de la oxidación de ciclohexeno.<sup>18</sup>

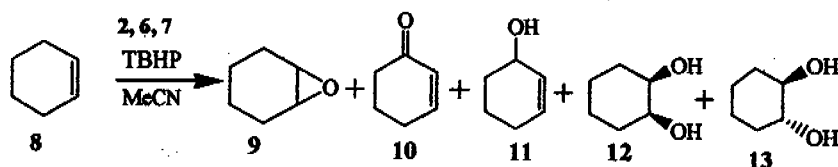




Tabla 4.8 Efecto de los catalizadores en la relación 2:1

Compuesto	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		9	10	11
1	55.32	32.3	34.74	32.07
4	39.75	27.5	40.89	30.93
5	29.02	27.27	62.01	10.79

T= 75 °C, 32 mmol de catalizador, 0.82g de ciclohexeno, [sustrato]/[V] = 312.5, 20 mL acetonitrilo, relación [oxidante] / [sustrato] = 2:1.

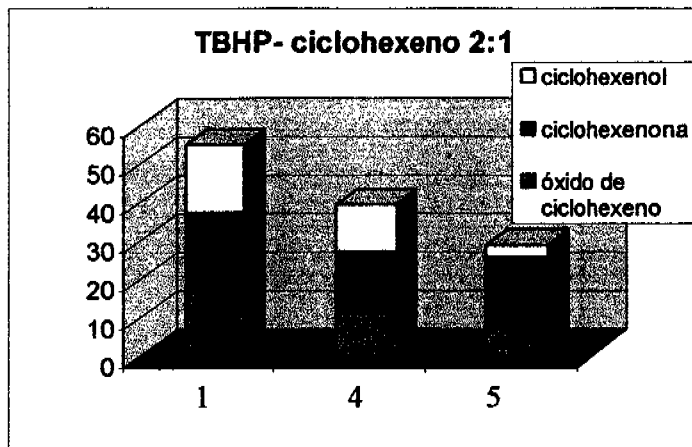


Tabla 4.9. Efecto de los catalizadores en la relación 1:1

Compuesto	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		9	10	11
1	52.23	54.27	18.09	27.60
4	23.8	41.8	40.41	17.8
5	22.63	45.24	8.08	46.65

T= 75 °C, 32 mmol de catalizador, 0.82g de ciclohexeno, [sustrato]/[V] = 312.5, 20 mL acetonitrilo, relación [oxidante] / [sustrato] = 1:1.

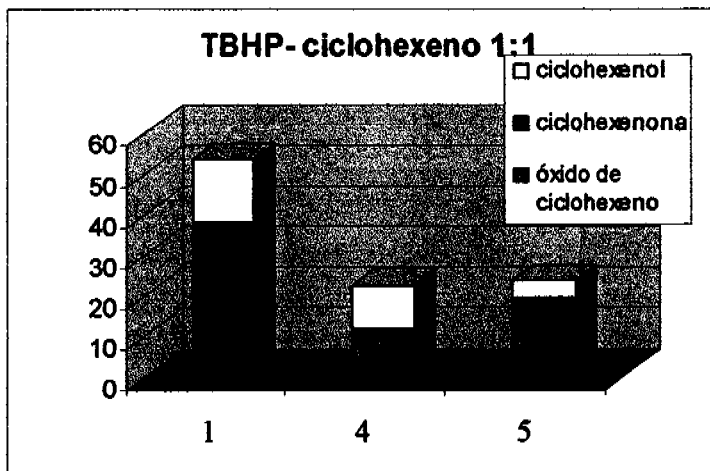
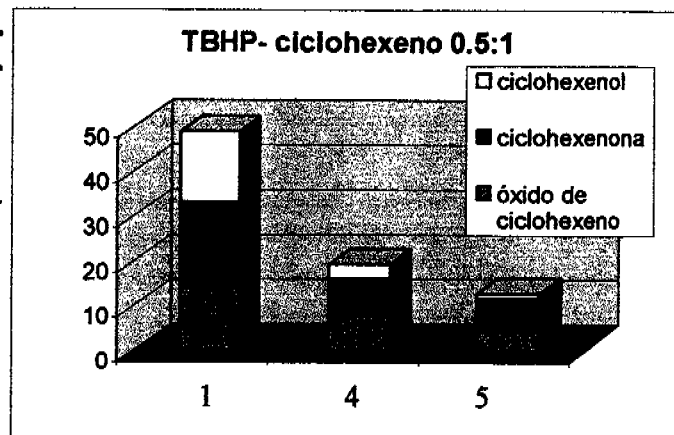


Tabla 4.10. Efecto de los catalizadores en la relación 0.5:1

Compuesto	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		9	10	11
1	48.98	28.83	39.03	32.13
4	19.36	40.03	43.38	16.52
5	12.73	33.28	59.76	6.95

T= 75 °C, 32 mmol de catalizador, 0.82g de ciclohexeno, [sustrato]/[V] = 312.5, 20 mL acetonitrilo, relación [oxidante] / [sustrato] = 0.5:1.



Cuando aumenta la proporción oxidante/sustrato, aumenta la conversión.

En cuanto a correlacionar la parte estructural y la catalítica de los catalizadores se puede observar que los 3 compuestos son activos en la reacción de oxidación, la actividad depende de la naturaleza de los ligantes coordinados al vanadio, y que ésta aumenta en presencia de átomos de oxígeno.

#### 4.2.2 Estudio de la oxidación de la PPD.<sup>20</sup>

En la oxidación de la *p*-fenilendiamina se forman radicales orgánicos (sales de Wurster) durante la oxidación, los cuales son productos de oxidación univalentes de *para*-diaminas aromáticas. Así, se forma la *p*-semiquinonadiimina (PPD<sup>+</sup>) que se deriva de la oxidación de un electrón de la *p*-fenilendiamina (PPD). La oxidación de la sal de Wurster, conduce a la pérdida de un hidrógeno y a la formación de la *p*-quinonadiimina (PQD).

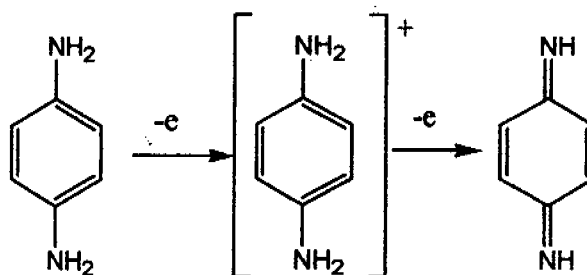


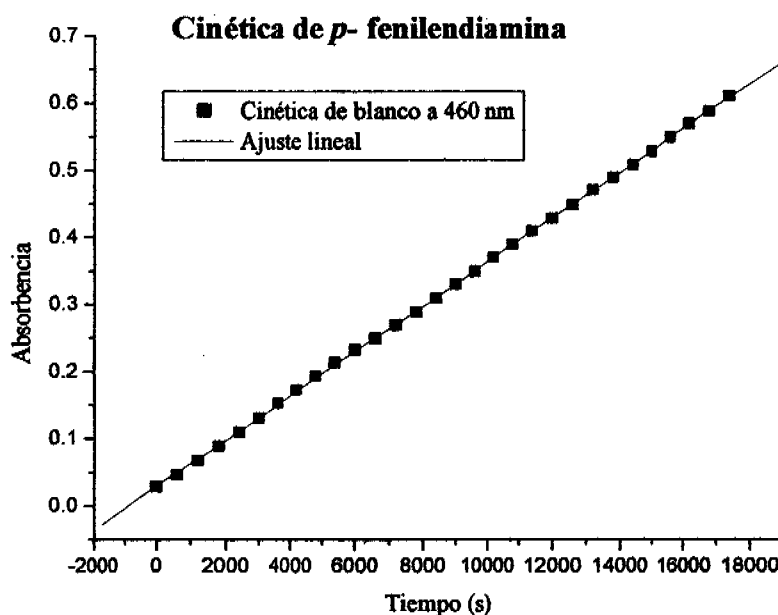
Figura 4.28. Oxidación de PPD

Se estudió la actividad catalítica de los compuestos de coordinación, 2, 5, 6 y 7, con respecto a la oxidación aeróbica de la PPD.

De los datos obtenidos se graficó absorbancia contra tiempo, para ver la cinética de la reacción y poder calcular la conversión de la diamina a la quinona con la siguiente fórmula:

$$\text{Conversión (C}_T\%) = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{\Delta_1} \times 100$$

Donde  $\Delta_1$  es el cambio en absorbancia de la muestra con el compuesto de coordinación de vanadio,  $\Delta_2$  es el cambio en absorbancia del blanco.



**Figura 4.29. Cinética del blanco**

De esta gráfica se obtiene que  $\Delta_2=0.44$

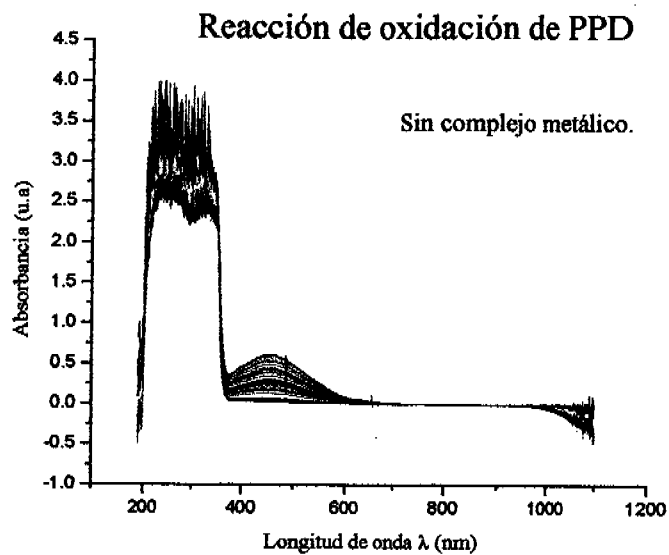


Figura 4.30. Absorciones del blanco

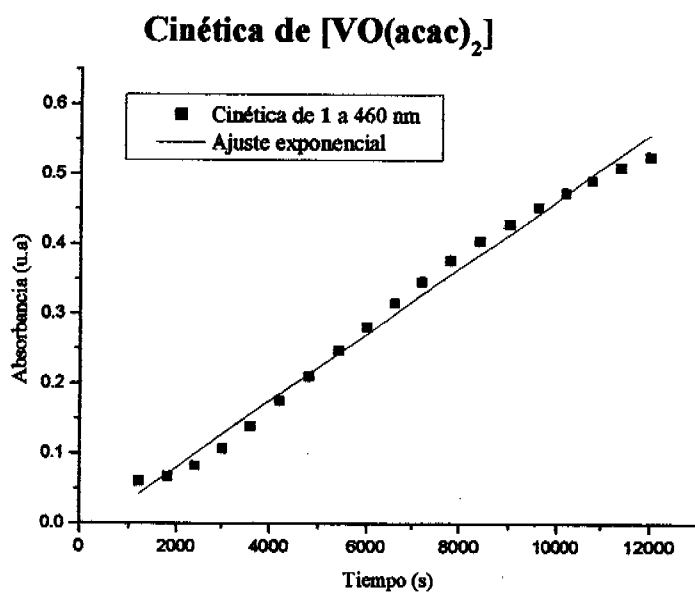


Figura 4.31. Cinética del compuesto 1

Para el compuesto 1,  $\Delta_1 = 0.47$

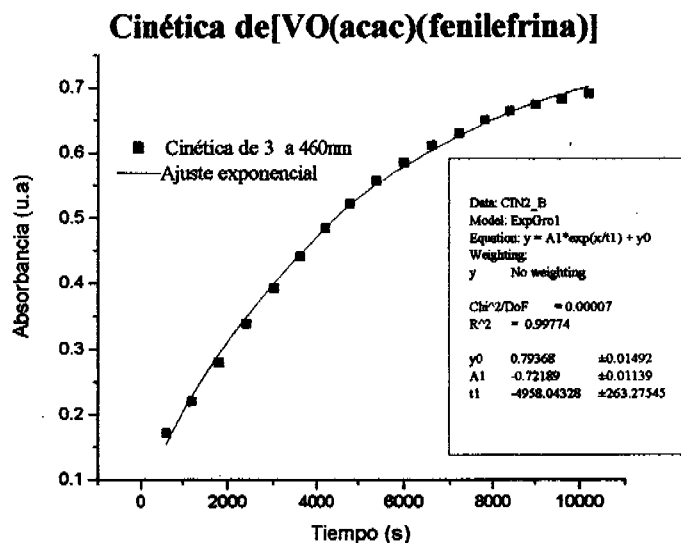


Figura 4.32. Cinética compuesto 3

Para el compuesto 3,  $\Delta_1 = 0.52$

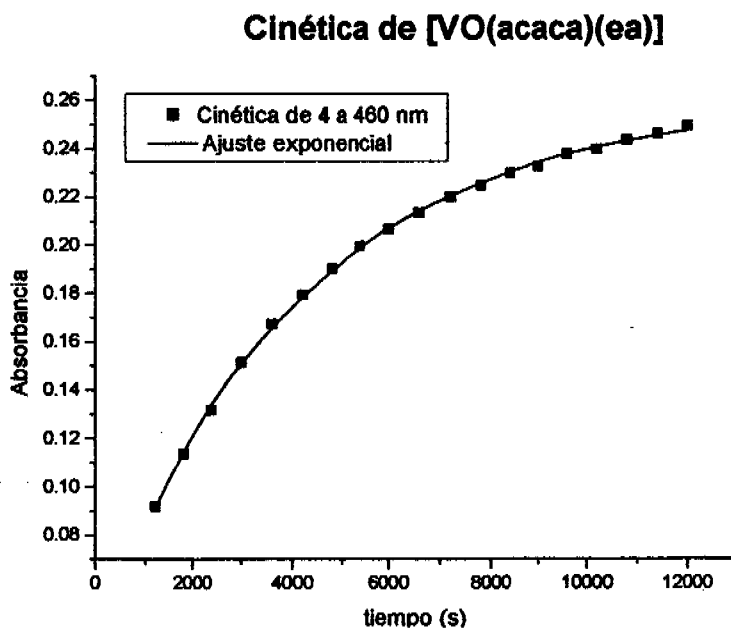
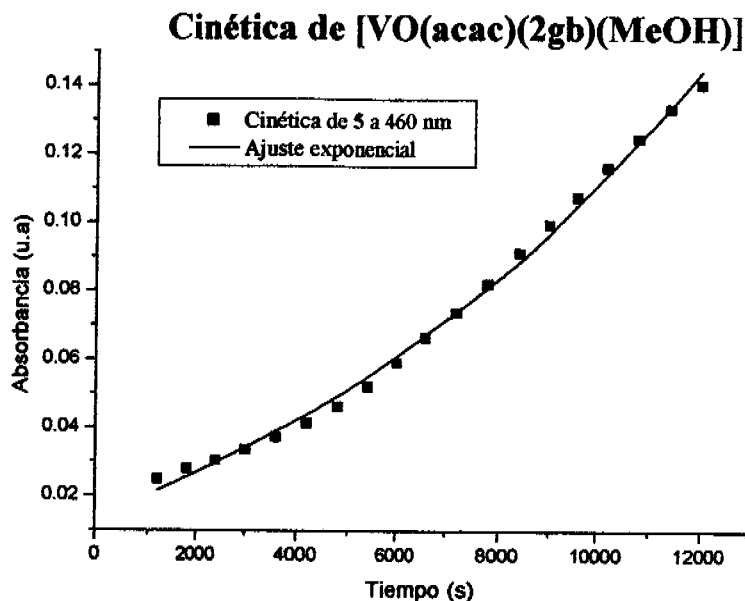


Figura 4.33. Cinética compuesto 4

Para el compuesto 4,  $\Delta_1 = 0.15$



**Figura 4.34. Cinética compuesto 5**

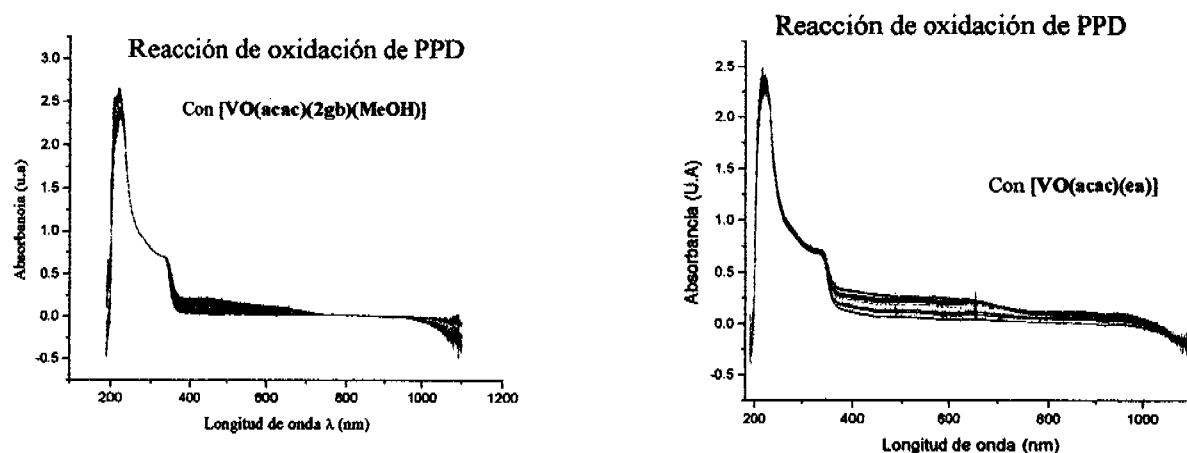
Para el compuesto 5,  $\Delta_1 = 0.12$

Así, los resultados de la actividad catalítica están en la tabla 4.11.

**Tabla 4.11. % de conversiones a PPD<sup>+</sup>**

Compuesto	% de Conversión
1	6.38
3	15.38
4	0
5	0

En los compuestos 4 y 5 al calcular la conversión es de cero por ciento y la ausencia de la banda de absorción característica de PPD<sup>+</sup> después de adicionar el PPD a los compuestos de vanadio, indica que estos compuestos de coordinación de vanadio no son activos a la oxidación de PPD. De hecho inhiben la reacción de oxidación (figura 4.35).



**Figura 4.35. Reacción de oxidación de los compuestos 4 y 5 seguida espectrofotométricamente**

Para los compuestos 1 y 3 al tomar sólo los puntos que dan una regresión lineal, se puede ver que estos compuestos van un poco más aprisa (pero muy poco), sin embargo la actividad catalítica es muy pobre. Si se toman todos los puntos, se puede ver que la gráfica se ajusta a un polinomio de segundo orden, lo que habla de un proceso complejo. Se observa que primero empieza a oxidarse y después se vuelve lenta. Hay un proceso subsecuente y entonces ya no son catalizadores ya que hay otra reacción que evita que siga la catálisis.

Es importante resaltar que la pobre actividad catalítica se puede deber al oxígeno del grupo oxo del ion vanadilo coordinado en la posición *trans*.

Y también es importante mencionar sobre la correlación entre la estructura y la actividad, pues, para los compuestos para los que se sugiere una geometría hexacoordinada (4 y 5), la actividad catalítica en esta reacción es nula, de hecho la inhiben. Mientras que para el compuesto de coordinación de vanadio que se sugiere una geometría pentacoordinada (3) así como el acetilacetonato de vanadio(IV), si existe cierta actividad catalítica, deficiente, pero no inhiben la reacción, de hecho sí se observa la banda de absorción característica del PPD<sup>+</sup> (figura 4.36).

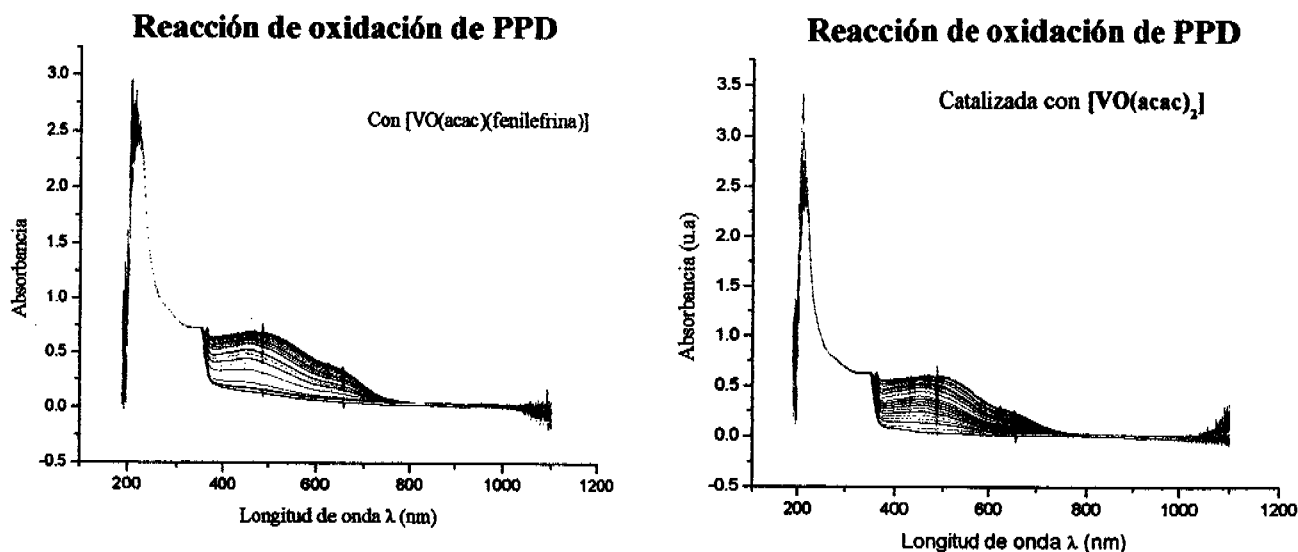


Figura 4.36. Reacción de oxidación de los compuestos 3 y 1 seguida espectrofotométricamente

El estudio en el que nos basamos para llevar a cabo estos experimentos, en donde se encuentra actividad para compuestos del tipo  $VCl_2L_3$  y en donde se discute que los compuestos de  $V=O$  son inactivos es del trabajo de Orabi y colaboradores<sup>20</sup>.

### 4.3. Discusión de resultados

#### 4.3.1 Discusión de la parte estructural.

##### 4.3.1.1. Espectro electrónico de compuestos de V(IV) que contienen $V=O$ .

El ion  $V(IV)$  tiene una configuración electrónica  $d^1$ , los compuestos que contienen  $V=O$  presentan una perturbación axial intensa. Se pueden estabilizar compuestos tanto hexacoordinados como pentacoordinados. Los complejos hexacoordinados más simétricos del tipo  $VO(L)_5$ , pueden tener una simetría  $C_{4v}$ .

Puede adicionalmente, presentarse una distorsión de la simetría  $C_{4v}$  en compuestos hexacoordinados cuando contienen ligantes bidentados, caso en que la máxima simetría sería  $C_{2v}$ , donde se pierde la degeneración de  $e$  y puede observarse una transición adicional.



En general hay tres transiciones d-d características de los compuestos de vanadilo:  $d_{xy} \rightarrow (d_{xz}, d_{yz})$ ,  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy} \rightarrow d_z^2$ , correspondientes a las transiciones  $b_2 \rightarrow e^*$  (I),  $b_2 \rightarrow b_1^*$  (II),  $b_2 \rightarrow a_1^*$  (III):

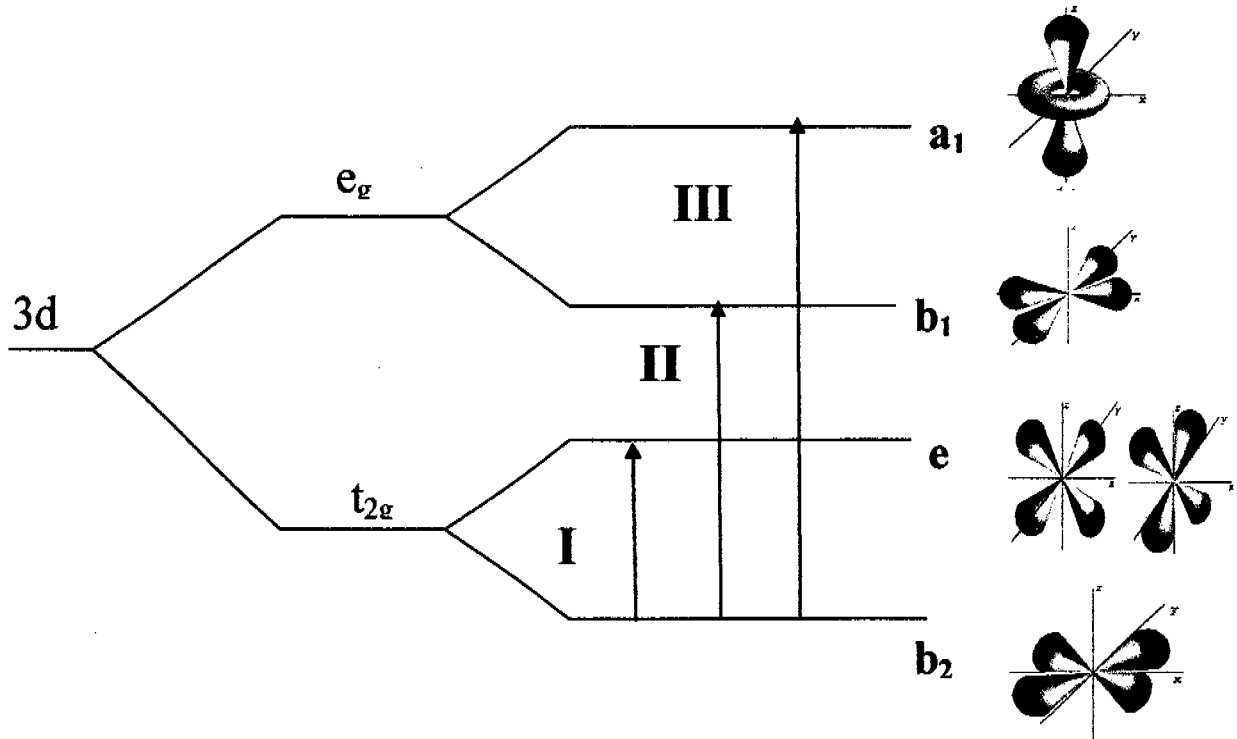


Figura 4.37. Diagrama de orbital molecular del ion vanadilo.

Sólo se observan las bandas de menor energía ( $b_2 \rightarrow e^*$  y  $b_2 \rightarrow b_1^*$ ), normalmente, porque la transición  $b_2 \rightarrow a_1^*$  se pierde por las bandas intensas de transferencia de carga metal-ligante en la región de UV del espectro.

El valor de  $10Dq$  se puede obtener directamente de la energía de la transición  $b_2 \rightarrow b_1^*$ .

Para el compuesto ( $[VO(acac)_2(ea)]$ ) las bandas I y II están resueltas de manera muy pobre, de echo, (se debería de concentrar más) aparecen en una amplia banda centrada en 517 nm. La banda III no aparece, probablemente porque está enmascarada por la banda de transferencia de carga que aparece en la región del UV.

La adición *trans* de un sexto ligante donador al enlace V=O ejerce una fuerza desestabilizadora que altera energéticamente a los múltiples orbitales.

Para el compuesto VO(acac)(2gb)(MeOH)[(acac)] en la región de menor energía del espectro electrónico en disolución se observan dos bandas en 722 nm y 588 nm, además de un hombro en 510 nm. De acuerdo a Ballhausen y Gray<sup>21</sup>, estas bandas se pueden asignar a las transiciones  $d_{xy} \rightarrow (d_{xz}, d_{yz})$ ,  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy} \rightarrow d_z^2$ , correspondientes a las transiciones  $b_2 \rightarrow e^*$  ( $\nu_1$ ),  $b_2 \rightarrow b_1^*$  ( $\nu_2$ ),  $b_2 \rightarrow a_1^*$  ( $\nu_3$ ) respectivamente (figura 4.37). Además, en la región del ultravioleta cercano aparece una banda intensa con un hombro en 406 nm, la cual pertenece a la transición  $e_\pi \rightarrow b_2$  ( $\nu_4$ ). Estos datos espectroscópicos son consistentes con los observados para compuestos de coordinación de oxovanadio en una geometría pseudo-octaédrica.<sup>20, 21</sup>

#### 4.3.1.2. Momentos magnéticos .

Los momentos magnéticos efectivos ( $\mu_{ef}$ ) de los compuestos de oxovanadio(IV) a temperatura ambiente, están en el intervalo normal de 1.57-2.1MB (valores observados; 1.73-1.75 MB), éstos valores eran de esperarse, ya que el sistema  $d^1$  tiene la contribución del orbital completamente apagada. Estos valores son consistentes para estructuras mononucleares de especies paramagnéticas con  $S = 1/2$ .

#### 4.3.1.3. E.P.R.

Los datos correspondientes a los parámetros del espín-Hamiltoniano están en la tabla 4.12. Al analizar los datos se observa que hay mucho parecido entre los parámetros obtenidos a temperatura ambiente y los obtenidos en disolución a temperatura de 77K. Esto indica que las moléculas retienen su identidad en disolución y al variarse la temperatura.

Los valores de los parámetros para los compuestos de oxovanadio(IV) son consistentes con los valores reportados para compuestos de oxovanadio(IV) análogos, con un electrón desapareado ocupando predominantemente el estado basal en el nivel  $b_2$ .

Tabla 4.12. Datos espectroscópicos de EPR

	Compuestos		
	3	4	5
$g_{\parallel}$	1.9593	1.9613	1.9555
$g_{\perp}$	2.0062	2.0079	2.0123
$a_{\parallel}$	180.6 G	179.7 G	178.7 G
$a_{\perp}$	57.82 G	60.4 G	63 G

#### 4.3.1.3. IR.

Los compuestos con una fuerte vibración  $V=O$  a  $990\text{ cm}^{-1}$  son compuestos pentacoordinados, mientras que los compuestos octaédricos presentan una banda en  $960\text{ cm}^{-1}$  esto debido al átomo de nitrógeno coordinado *trans* al grupo oxo. Esto indica el efecto *trans* del átomo de nitrógeno coordinado a los compuestos mononucleares y que conlleva a debilitar el enlace  $V=O$ .

#### Referencias de resultados y discusión:

- <sup>1</sup> Handley, D. A.; Hitchcock, P.B.; Lee, T. H.; Leigh, G. J., *J. Chem. Soc., Dalton Transactions.*, **2002**, 4720.
- <sup>2</sup> Hitchcock, P.B.; Lee, T. H.; Leigh, G. J. *Inorg. Chimica Acta.* ,**2003**, 355, 168.
- <sup>3</sup> Niedwieski, A. C.; Hitchcock, P. B.; Da Motta Neto, J. D.; Wypych, F.; Leigh, G. J. ; Nunes, F. *S. J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, 14, 5, 750.
- <sup>4</sup> Maurya M.R. ; Kumar, A. ; Ebel, M. ; Rehder, D. *Inorg. Chem*, **2006**, 45, 5924.
- <sup>5</sup> Chamizo, J.A. *Tesis de Licenciatura.*, **1976**, Facultad de Química, UNAM, p.24, 50, 62.
- <sup>6</sup> Dutta, S. K.; Tiekink, E. R. T.; Chaudhury, M.; *Polyhedron*, **1997**, 16, 11, 1863.
- <sup>7</sup> Angelici, R. J. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry.*,**1986**, 213.
- <sup>8</sup> D. C. Crans, A. D. Keramidis, S. S. Amin, O. P. Anderson, S. Miller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2799.
- <sup>9</sup> Maurya M.R. ; Kumar, A. ; Ebel, M. ; Rehder, D. *Inorg. Chem*, **2006**, 45, 5924.

- <sup>10</sup> Wilkins, R. G.; *The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 1974, Allyn and Bacon, Inc, U.S.A, p.361.
- <sup>11</sup> Ceniceros, A. E. *Tesis doctoral*, 1998, Facultad de Química, UNAM.
- <sup>12</sup> Bond, M. R.; Mokry, L. M.; Otieno, T.; Thompson, J.; Carrano, C. J. *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 1894.
- <sup>13</sup> Crans, D. C.; Jiang, F.; Anderson, A. P.; Miller, S. M. *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 6645.
- <sup>14</sup> Dutton, J. C.; Fallon, G. D.; Murray, K. S. *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 34.
- <sup>15</sup> Bhattacharyya, S.; Mukhopadhyay, S.; Samanta, S.; Weakley, T. J. R.; Chaudhury, M. *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 2433.
- <sup>16</sup> Ceccato, A. S.; Neves, A.; De Brito, M. A.; Drechsel, S. M.; Mangrich, A. S.; Werner, R.; Hasse, W.; Bortoluzzi, A. J. *Dalton, Trans.*, 2000, 1573.
- <sup>17</sup> Maurya, M.R.; Kumar, A. *J.Mol.Cat.A*, 2006, 250, 190.
- <sup>18</sup> Mohebbi, S.; Boghaei, D. M.; Sarvestani, A. H.; Salimi, A. *Applied Catalysis A: General.*, 2005, 278, 267.
- <sup>19</sup> Mohebbi, S.; Nikkpour, F.; Raiati, S. *J. Mol. Cat. A.*, 2006, 256, 265.
- <sup>20</sup> Orabi, A.S.; Ayad, M. I.; Ramadan, A. E. M. *Transition Met. Chem.*, 1998, 23, 391.
- <sup>21</sup> Ballhausen, C. J.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.*, 1962, 1, 111

## 5. Conclusiones.

De todos estos resultados y sus respectivos análisis es posible plantear las siguientes conclusiones:

### 5.1. Parte estructural

- En los compuestos de vanadio con tmmn se encontraron dificultades en la síntesis y en la caracterización.
- Hay una rápida hidrólisis del producto obtenido
- La amina se fragmenta promovida por el metal.
- Se sintetizaron tres nuevos compuestos de coordinación de vanadio (IV) con ligantes N, O dadores, que a lo mejor podrían ser buenos catalizadores en reacciones de oxidación de sustratos orgánicos.
- Se obtuvo un compuesto de coordinación mediante la reacción de vanadil acetilacetato con fenilefrina y se mejoró el rendimiento de la síntesis al cambiar la base con la que se intentaba neutralizar la sal de inicio.
- Se propone para  $[\text{VO}(\text{acac})_2(\text{ea})]$  y para  $[\text{VO}(\text{acac})(2\text{gb})(\text{MeOH})](\text{acac})$  estabilización de geometría hexacoordinada y para  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{fenilefrina})]$  pentacoordinada.

## 5.2. Parte catalítica

- Los compuestos son activos en la catálisis de la reacción de oxidación de ciclohexeno
- La actividad depende de la naturaleza de los ligantes, los que tienen mayor número de oxígenos, tienen mayor actividad catalítica.
- El catalizador  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  es el más activo frente a la oxidación de ciclohexeno.
- En la reacción de oxidación de las sales de Wurster los compuestos sintetizados en esta tesis no son buenos catalizadores, presentan nula o muy poca actividad catalítica.
- Los compuestos  $[\text{VO}(\text{acac})_2(\text{ea})]$  y  $[\text{VO}(\text{acac})(2\text{gb})(\text{MeOH})](\text{acac})]$  inhiben esta oxidación.
- El compuesto  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{fenilefrina})]$  presenta muy baja actividad catalítica.
- El oxígeno del grupo  $\text{V}=\text{O}$  puede ser la causa de la baja actividad catalítica en esta oxidación.

Table 1. Crystal data and structure refinement for mzs-35 (Dra Silvia Castillo- B; Dra Erika Martin: Sandra Z.)--25oct07

Identification code	mzs	
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> V	
Formula weight	504.44	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 8.7126(9) Å	α = 90°
	b = 12.9229(19) Å	β = 100.646(13)°
	c = 22.247(4) Å	γ = 90°
Volume	2461.7(6) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.361 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.451 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1060	
Theta range for data collection	1.83 to 27.03°	
Index ranges	-1 ≤ h ≤ 11, -1 ≤ k ≤ 16, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	6974	
Independent reflections	5348 [R(int) = 0.0349]	
Completeness to theta = 27.03°	99.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5348 / 0 / 304	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.997	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0582, wR2 = 0.1349	
R indices (all data)	R1 = 0.1087, wR2 = 0.1513	
Largest diff. peak and hole	0.375 and -0.619 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for mzs.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(20)	2414(7)	141(3)	5089(2)	88(2)
O(7)	2026(4)	1179(2)	5147(1)	72(1)
C(11)	4294(4)	1961(2)	4109(1)	38(1)
C(12)	2924(4)	1720(3)	3703(2)	47(1)
C(13)	3055(5)	1548(3)	3103(2)	57(1)
C(14)	4497(5)	1590(3)	2924(2)	56(1)
C(15)	5852(5)	1840(3)	3323(1)	49(1)
C(16)	5746(4)	2044(2)	3931(1)	38(1)
C(17)	6137(4)	2379(3)	4893(1)	38(1)
C(18)	8184(4)	2799(3)	5691(1)	44(1)
N(1)	4573(3)	2186(2)	4724(1)	42(1)
N(2)	6896(3)	2314(2)	4426(1)	38(1)
N(3)	6693(3)	2611(2)	5494(1)	42(1)
N(4)	8619(4)	3036(3)	6284(1)	72(1)
N(5)	9283(3)	2793(3)	5347(1)	55(1)
C(1)	4339(5)	1252(3)	8373(2)	62(1)
C(2)	3611(4)	1469(3)	7717(1)	42(1)
C(3)	2440(4)	822(3)	7417(2)	51(1)
C(4)	1757(4)	886(3)	6810(2)	44(1)
C(5)	574(5)	90(3)	6539(2)	73(1)
C(6)	6269(5)	5526(3)	6782(2)	67(1)
C(7)	5083(4)	4748(3)	6504(2)	44(1)
C(8)	4185(4)	4919(3)	5927(2)	50(1)
C(9)	3158(4)	4216(3)	5591(1)	40(1)
C(10)	2372(5)	4476(3)	4952(2)	61(1)
C(19)	5748(5)	996(3)	6516(2)	68(1)
O(1)	4166(3)	2247(2)	7478(1)	43(1)
O(2)	2075(3)	1580(2)	6434(1)	42(1)
O(3)	4969(3)	3952(2)	6824(1)	44(1)
O(4)	2832(3)	3329(2)	5788(1)	41(1)
O(5)	1899(3)	3522(2)	6868(1)	48(1)
O(6)	5146(3)	1989(2)	6347(1)	49(1)
V(1)	3295(1)	2879(1)	6670(1)	33(1)



Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for mzs.

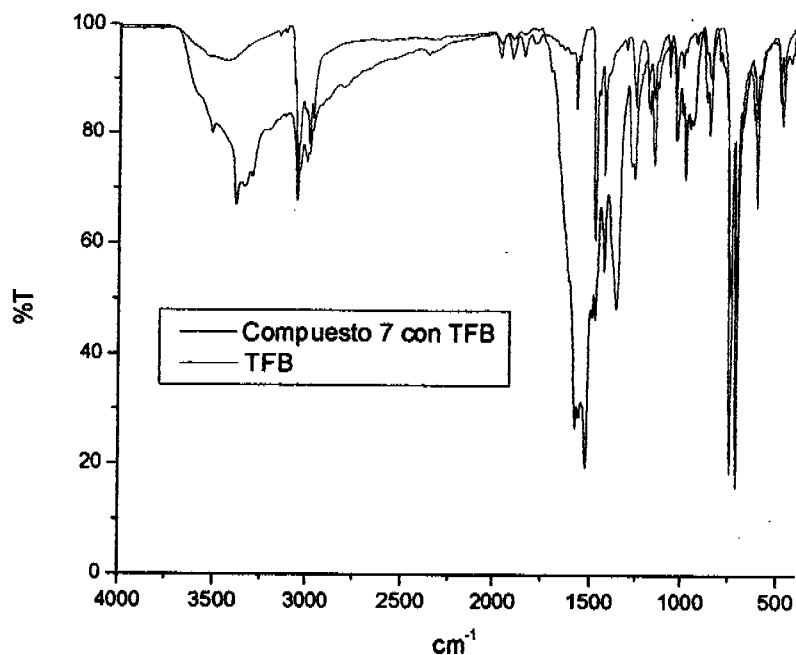
C(20)-O(7)	1.396(5)	O(3)-V(1)	1.995(2)
C(20)-H(20A)	0.9600	O(4)-V(1)	2.015(2)
C(20)-H(20B)	0.9600	O(5)-V(1)	1.599(2)
C(20)-H(20C)	0.9600	O(6)-V(1)	2.207(2)
O(7)-H(7D)	0.8200	O(6)-H(6D)	0.8422
C(11)-N(1)	1.377(4)		
C(11)-C(12)	1.392(5)	O(7)-C(20)-H(20A)	109.5
C(11)-C(16)	1.398(5)	O(7)-C(20)-H(20B)	109.5
C(12)-C(13)	1.379(5)	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(12)-H(12)	0.9300	O(7)-C(20)-H(20C)	109.5
C(13)-C(14)	1.387(6)	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
C(13)-H(13)	0.9300	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(14)-C(15)	1.378(5)	C(20)-O(7)-H(7D)	109.5
C(14)-H(14)	0.9300	N(1)-C(11)-C(12)	131.7(3)
C(15)-C(16)	1.398(4)	N(1)-C(11)-C(16)	105.2(3)
C(15)-H(15)	0.9300	C(12)-C(11)-C(16)	123.1(3)
C(16)-N(2)	1.389(4)	C(13)-C(12)-C(11)	116.8(3)
C(17)-N(2)	1.333(4)	C(13)-C(12)-H(12)	121.6
C(17)-N(1)	1.367(4)	C(11)-C(12)-H(12)	121.6
C(17)-N(3)	1.368(4)	C(12)-C(13)-C(14)	120.8(3)
C(18)-N(3)	1.315(4)	C(12)-C(13)-H(13)	119.6
C(18)-N(5)	1.333(4)	C(14)-C(13)-H(13)	119.6
C(18)-N(4)	1.339(4)	C(15)-C(14)-C(13)	122.6(3)
N(1)-H(1D)	0.8457	C(15)-C(14)-H(14)	118.7
N(4)-H(4D)	0.8537	C(13)-C(14)-H(14)	118.7
N(4)-H(4E)	0.8647	C(14)-C(15)-C(16)	117.7(3)
N(5)-H(5D)	0.8443	C(14)-C(15)-H(15)	121.1
N(5)-H(5E)	0.8830	C(16)-C(15)-H(15)	121.1
C(1)-C(2)	1.507(4)	N(2)-C(16)-C(15)	130.4(3)
C(1)-H(1A)	0.9600	N(2)-C(16)-C(11)	110.6(3)
C(1)-H(1B)	0.9600	C(15)-C(16)-C(11)	119.0(3)
C(1)-H(1C)	0.9600	N(2)-C(17)-N(1)	112.7(3)
C(2)-O(1)	1.273(4)	N(2)-C(17)-N(3)	129.6(3)
C(2)-C(3)	1.392(5)	N(1)-C(17)-N(3)	117.6(3)
C(3)-C(4)	1.373(5)	N(3)-C(18)-N(5)	125.3(3)
C(3)-H(3)	0.9300	N(3)-C(18)-N(4)	117.0(3)
C(4)-O(2)	1.290(4)	N(5)-C(18)-N(4)	117.7(3)
C(4)-C(5)	1.502(5)	C(17)-N(1)-C(11)	107.2(3)
C(5)-H(5A)	0.9600	C(17)-N(1)-H(1D)	123.4
C(5)-H(5B)	0.9600	C(11)-N(1)-H(1D)	128.7
C(5)-H(5C)	0.9600	C(17)-N(2)-C(16)	104.2(3)
C(6)-C(7)	1.492(5)	C(18)-N(3)-C(17)	121.1(3)
C(6)-H(6A)	0.9600	C(18)-N(4)-H(4D)	124.3
C(6)-H(6B)	0.9600	C(18)-N(4)-H(4E)	117.5
C(6)-H(6C)	0.9600	H(4D)-N(4)-H(4E)	118.1
C(7)-O(3)	1.267(4)	C(18)-N(5)-H(5D)	117.6
C(7)-C(8)	1.392(5)	C(18)-N(5)-H(5E)	120.1
C(8)-C(9)	1.392(5)	H(5D)-N(5)-H(5E)	122.2
C(8)-H(8)	0.9300	C(2)-C(1)-H(1A)	109.5
C(9)-O(4)	1.278(4)	C(2)-C(1)-H(1B)	109.5
C(9)-C(10)	1.497(4)	H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
C(10)-H(10A)	0.9600	C(2)-C(1)-H(1C)	109.5
C(10)-H(10B)	0.9600	H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
C(10)-H(10C)	0.9600	H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
C(19)-O(6)	1.411(4)	O(1)-C(2)-C(3)	125.2(3)
C(19)-H(19A)	0.9600	O(1)-C(2)-C(1)	115.3(3)
C(19)-H(19B)	0.9600	C(3)-C(2)-C(1)	119.5(3)
C(19)-H(19C)	0.9600	C(4)-C(3)-C(2)	125.5(3)
O(1)-V(1)	1.992(2)	C(4)-C(3)-H(3)	117.2
O(2)-V(1)	2.005(2)	C(2)-C(3)-H(3)	117.2

O(2)-C(4)-C(3)	125.0(3)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
O(2)-C(4)-C(5)	115.4(3)	O(6)-C(19)-H(19A)	109.5
C(3)-C(4)-C(5)	119.6(3)	O(6)-C(19)-H(19B)	109.5
C(4)-C(5)-H(5A)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(4)-C(5)-H(5B)	109.5	O(6)-C(19)-H(19C)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
C(4)-C(5)-H(5C)	109.5	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5	C(2)-O(1)-V(1)	126.1(2)
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5	C(4)-O(2)-V(1)	125.3(2)
C(7)-C(6)-H(6A)	109.5	C(7)-O(3)-V(1)	126.8(2)
C(7)-C(6)-H(6B)	109.5	C(9)-O(4)-V(1)	125.2(2)
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(19)-O(6)-V(1)	130.2(2)
C(7)-C(6)-H(6C)	109.5	C(19)-O(6)-H(6D)	108.2
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	V(1)-O(6)-H(6D)	121.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	O(5)-V(1)-O(1)	98.47(11)
O(3)-C(7)-C(8)	124.0(3)	O(5)-V(1)-O(3)	99.25(11)
O(3)-C(7)-C(6)	115.7(3)	O(1)-V(1)-O(3)	89.17(9)
C(8)-C(7)-C(6)	120.3(3)	O(5)-V(1)-O(2)	96.55(11)
C(7)-C(8)-C(9)	126.0(3)	O(1)-V(1)-O(2)	89.30(9)
C(7)-C(8)-H(8)	117.0	O(3)-V(1)-O(2)	164.18(10)
C(9)-C(8)-H(8)	117.0	O(5)-V(1)-O(4)	95.30(11)
O(4)-C(9)-C(8)	124.3(3)	O(1)-V(1)-O(4)	166.22(10)
O(4)-C(9)-C(10)	115.8(3)	O(3)-V(1)-O(4)	88.57(9)
C(8)-C(9)-C(10)	119.9(3)	O(2)-V(1)-O(4)	89.17(9)
C(9)-C(10)-H(10A)	109.5	O(5)-V(1)-O(6)	176.90(11)
C(9)-C(10)-H(10B)	109.5	O(1)-V(1)-O(6)	84.30(9)
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	O(3)-V(1)-O(6)	82.12(10)
C(9)-C(10)-H(10C)	109.5	O(2)-V(1)-O(6)	82.06(9)
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	O(4)-V(1)-O(6)	81.93(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for mzs. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C(20)	117(4)	62(3)	89(3)	-9(3)	31(3)	5(3)
O(7)	91(2)	57(2)	77(2)	-3(2)	42(2)	0(2)
C(11)	38(2)	37(2)	39(2)	4(1)	6(1)	-2(1)
C(12)	41(2)	49(2)	49(2)	6(2)	2(2)	-4(2)
C(13)	62(3)	55(2)	48(2)	-2(2)	-6(2)	-7(2)
C(14)	69(3)	63(2)	35(2)	4(2)	6(2)	-5(2)
C(15)	56(2)	59(2)	36(2)	7(2)	16(2)	0(2)
C(16)	40(2)	39(2)	34(2)	6(1)	7(1)	1(2)
C(17)	35(2)	43(2)	38(2)	3(1)	9(1)	-1(2)
C(18)	38(2)	53(2)	41(2)	0(2)	7(1)	2(2)
N(1)	32(1)	55(2)	40(1)	-2(1)	13(1)	-3(1)
N(2)	34(1)	47(2)	35(1)	4(1)	12(1)	0(1)
N(3)	34(1)	57(2)	36(1)	-2(1)	11(1)	-5(1)
N(4)	44(2)	124(3)	45(2)	-23(2)	3(1)	-14(2)
N(5)	33(2)	82(2)	49(2)	-4(2)	7(1)	-5(2)
C(1)	66(3)	68(3)	51(2)	26(2)	12(2)	2(2)
C(2)	45(2)	42(2)	44(2)	9(2)	18(2)	5(2)
C(3)	56(2)	45(2)	55(2)	16(2)	22(2)	-10(2)
C(4)	44(2)	32(2)	59(2)	-1(2)	18(2)	-7(2)
C(5)	79(3)	59(3)	83(3)	1(2)	20(2)	-34(2)
C(6)	66(3)	46(2)	86(3)	9(2)	5(2)	-22(2)
C(7)	39(2)	37(2)	60(2)	1(2)	19(2)	-6(2)
C(8)	58(2)	32(2)	62(2)	14(2)	17(2)	-2(2)
C(9)	41(2)	38(2)	45(2)	9(2)	17(2)	6(2)
C(10)	63(3)	68(3)	52(2)	21(2)	9(2)	2(2)
C(19)	76(3)	55(2)	81(3)	17(2)	31(2)	22(2)
O(1)	46(1)	46(1)	37(1)	9(1)	10(1)	-7(1)
O(2)	46(1)	38(1)	42(1)	2(1)	10(1)	-11(1)
O(3)	45(1)	39(1)	48(1)	9(1)	5(1)	-11(1)
O(4)	44(1)	40(1)	38(1)	7(1)	9(1)	-3(1)
O(5)	49(1)	46(1)	52(1)	-6(1)	19(1)	0(1)
O(6)	54(2)	45(1)	54(1)	14(1)	30(1)	12(1)
V(1)	35(1)	31(1)	35(1)	4(1)	10(1)	-4(1)



**Espectro de IR del compuesto 5 con TFB**

**Tabla de conductividad**

**APPENDIX 1** Approximate Concentrations of Commercial, Reagent-grade Acids and Bases

Acid or Base	% by Weight	Molarity
Acetic acid (glacial)	99.8	17.4
Ammonia (aqueous)	29	14.8
Hydrochloric acid	37	12.0
Nitric acid	70	15.9
Perchloric acid	70	11.7
Phosphoric acid	85	14.7
Sulfuric acid	96	18

**APPENDIX 2** Expected Molar Conductance ( $\Lambda_{m}^{\circ}$ ) Ranges\* for 2, 3, 4, and 5 Ion Electrolytes ( $\sim 10^{-3}$  M) in Some Common Solvents at 25°C<sup>b</sup>

Solvent	Dielectric Constant	Electrolyte Types			
		1:1	2:1	3:1	4:1
Water <sup>c</sup>	78.4	118-151	235-273	408-435	>560
Nitromethane	35.9	75-95	150-180	220-260	290-330
Nitrobenzene	34.8	30-30	30-60	70-82	90-100
Acetone	20.7	100-140	160-200		
Acetonitrile	36.2	120-160	220-300	340-420	
Dimethylformamide	36.7	65-90	130-170	200-240	
Methanol	32.6	80-115	160-220		
Ethanol	24.3	55-45	70-80		

\*Units on all molar conductances are ohm<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mole<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup>W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81 (1971).

<sup>c</sup>M. Szwed and J. Maynard, *General Inorganic Chemistry*, Van Nostrand, New York, 1942, p. 813.

Si alguna vez has jugado sudoku, esto te va a ser familiar, es lo mismo que el sudoku pero con elementos químicos.

Si nunca has jugado sudoku, se trata de poner los 9 elementos sin repetirlos en las columnas, o en las filas o en los cuadrados

¡Suerte! Y que se diviertan...

Fe			Mg	Si				
		Mg				Ne	Fe	
C				Mg		O		
	H						Mg	
		Ne		H				Fe
	Mg	Si				Fe		
				Fe	O			He
He		Fe	Ne	N		H		Si